

**Charakterisierung von NiP-Schichten und alternativen
Beschichtungssystemen als Verschleiß- und Korrosionsschutz auf
Aluminiumknetlegierungen**

Dissertation

zur Erlangung des
akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt der Fakultät für Elektrotechnik und
Informationstechnik der Technischen Universität Ilmenau

von M.Sc. Christoph Wiegmann

1.Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Andreas Bund
Technische Universität Ilmenau

2.Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Peter Schaaf
Technische Universität Ilmenau

3.Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Michael Pohl
Ruhr-Universität Bochum

Tag der Einreichung: 11.12.2017

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 23.07.2018

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2018000278

Danksagung

An dieser Stelle danke ich allen Personen, die mich bei der Fertigstellung meiner Arbeit unterstützt haben:

Besonderen Dank möchte ich Herrn Prof. Dr. Andreas Bund für die Betreuung meiner Dissertation, die zahlreichen und stets hilfreichen Diskussionen sowie der großen Hilfsbereitschaft aussprechen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Peter Schaaf für die schnelle Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Michael Pohl möchte ich für die Übernahme des Drittgutachtens sowie der sehr hilfreichen Diskussion meiner Versuchsergebnisse danken.

Meinen Vorgesetzten aus der Werkstofftechnik möchte ich für die Unterstützung, die große Diskussionsbereitschaft und der Möglichkeit meiner Dissertation danken.

Herzlichen Dank möchte ich an dieser Stelle meinem langjährigen betrieblichen Betreuer aussprechen. Ohne seine fachliche und mentale Unterstützung während meines gesamten Studiums wäre es wahrscheinlich nie zur Anfertigung dieser Dissertation gekommen.

Den Kollegen von der Firma Bosch Mahle Turbo Systems GmbH & Co. KG möchte ich für die Bereitstellung von Versuchsmaterial sowie der stets offenen Diskussionen danken.

Den Mitarbeitern der Firma AHC Oberflächentechnik GmbH danke ich ebenfalls für die Bereitstellung von Versuchsmaterial und die partnerschaftliche Zusammenarbeit.

Der Firma Meotec GmbH & Co. KG möchte ich für die hilfreiche Diskussion rund um das Thema der PEO-Beschichtungen danken.

Weiteren Dank möchte ich Herrn Mathias Fritz und den Kollegen des Fachgebiets für Elektrochemie und Galvanotechnik der TU Ilmenau für die Unterstützung bei den Eigenspannungsmessungen an NiP-Schichten aussprechen.

Ebenfalls möchte ich Frau Magali Blumenau vom Institut für Werkstoffe der Ruhr-Universität Bochum für die schnelle Durchführung der Kavitationsversuche danken.

Den Mitarbeitern aus der Betriebsfestigkeit danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Zugschwellversuche und den hilfreichen Diskussionen.

Meinem Kollegen aus der Abgasturboladerentwicklung danke ich für seine Diskussionsbereitschaft und die stets vorhandene Expertise rund um Verdichterräder in Abgasturboladern.

Weiterer Dank gilt meinen tatkräftigen Studenten Herrn Alexander Tietje, Herrn Vurgun Sayilgan, Herrn Patrick Schlote, Herrn Andreas Kempf und Herrn Fabio Santangelo für die fleißige Unterstützung bei meiner Dissertation.

An dieser Stelle möchte ich meinen Kollegen aus der Werkstofftechnik danken, besonderer für die Durchführung der Röntgendiffraktometrie und für die Durchführung der Zugversuche. Weiterhin danke ich den Mitarbeitern aus der Werkstatt für die Anfertigung meiner Proben. Meinen Kollegen aus der Unterabteilung Motor möchte noch einmal für die Kollegialität und das angenehme Arbeitsumfeld danken.

Zum Abschluss gilt mein ganz besonderer Dank meinen Eltern, meinen Schwestern, meiner gesamten Familie und allen meinen Freunden, welche mich während meines gesamten Lebenslaufes stets unterstützt, aufgefangen und vorangetrieben haben.

Kurzreferat

Verdichterräder in Abgasturboladern werden nach Stand der Technik aus der hochwarmfesten Aluminiumknetlegierung EN AW 2618A hergestellt. Bei Motoren mit Niederdruck-Abgasrückführung müssen diese aus Gründen des Verschleiß- und Korrosionsschutzes zusätzlich beschichtet werden. Die verwendeten Nickel-Phosphor-Schichten haben jedoch einen erheblichen Einfluss auf die dynamische Belastbarkeit. Ziel dieser Dissertation ist es daher, zum einen die Belastungen des Verdichterrades in geeigneten Versuchen nachzustellen und zum anderen eine vergleichbare Datenbasis für verschiedene Verdichterradgrundwerkstoffe und –beschichtungen zu erstellen.

Die Belastungen des Verdichterrades werden hierbei in Zugschwellversuchen, verschiedenen Korrosionsversuchen, mittels Kavitation und einer thermischen Alterung nachgestellt. Als untersuchte Grundwerkstoffe werden der aktuell verwendete Werkstoff EN AW 2618A und eine alternative Knetlegierung AA 2055 betrachtet. Als mögliche Beschichtungen werden Nickel-Phosphor-Schichten und plasmachemische Aluminiumoxidschichten untersucht.

Im Vergleich der beiden Grundwerkstoffe zeigt sich dabei, dass der alternative Werkstoff in Bezug auf die dynamische Belastbarkeit und die Verschleißbeständigkeit dem aktuell verwendeten Werkstoff deutlich überlegen ist. Die Korrosions- und Alterungsbeständigkeit ist jedoch geringer. Bei den beiden Beschichtungsvarianten zeigen sich die Nickel-Phosphor-Schichten in Bezug auf die Verschleiß- und die Korrosionsbeständigkeit als beste Variante. Die Lebensdauer der Schichten ist jedoch verglichen mit den plasmachemischen Aluminiumoxidschichten geringer. Durch eine geeignete Anpassung der Nickel-Phosphor-Schichten kann die Lebensdauer jedoch auf ein den plasmachemischen Aluminiumoxidschichten deutlich überlegenes Niveau angehoben werden.

Abstract

Compressor wheels in exhaust turbochargers are manufactured from the high temperature resistant aluminum forged alloy EN AW 2618A. In engine applications with a low pressure exhaust gas recirculation the wheel needs to be coated, to protect it from erosion and corrosion. However, the used electroless nickel coatings have strong influence on the fatigue properties. The aim of this thesis is to simulate the stresses of the compressor wheel and give comparable data for different compressor wheel base materials and coatings.

The stresses of the compressor wheel are simulated in tensile-tensile fatigue tests, various corrosion tests, by cavitation and with a thermal ageing. As a base material the EN AW 2618A alloy is compared to an alternative alloy AA 2055. As coatings electroless nickel is compared to plasmaelectrolytic aluminumoxide coatings.

Comparing the base materials the alternative alloy shows both a superior fatigue and erosion resistance. However, the resistance to corrosion and thermal ageing is lower. For the investigated coatings, the electroless nickel coatings have superior erosion and corrosion resistances. The fatigue properties can be optimized to a better grade, compared to the plasmaelectrolytic aluminumoxide coatings.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise ~~entgeltlich~~/unentgeltlich geholfen:

- | | |
|-----------------------|--|
| 1. Prof. Andreas Bund | Diskussion zu diversen Themen sowie wissenschaftliche Betreuung der Arbeit |
| 2. Jürgen Wolff | Diskussion zu diversen Themen rund um die Schadenanalyse |

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch bewertet wird und gemäß § 7 Abs. 10 der Promotionsordnung den Abbruch des Promotionsverfahrens zur Folge hat.

Braunschweig, 10.12.2017

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|------------|--|
| A | Bruchdehnung |
| DSC | dynamische Differenzkalorimetrie |
| E-Modul | Elastizitätsmodul |
| EDX | energiedispersive Röntgenspektroskopie |
| FIB | Focused Ion Beam |
| FVV | Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen |
| GD-OES | Glimmentladungsspektroskopie |
| IK | interkristalline Korrosion |
| MTO | metall-turn-over |
| NiP | Nickel-Phosphor |
| OES | optische Emissionsspektrometrie |
| PEO | plasmaelektrolytische Oxidation |
| PFZ | ausscheidungsfreie Zone |
| REM | Rasterelektronenmikroskop |
| $R_{p0,2}$ | Streckgrenze |
| R_m | Zugfestigkeit |
| SPK | Stromdichte-Potential-Kurven |
| SpRK | Spannungsrissskorrosion |
| SWAAT | sea water acetic acid test |

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----|
| Danksagung | I |
| Kurzreferat..... | III |
| Abstract | IV |
| Erklärung..... | V |
| Abkürzungsverzeichnis | VI |
| Inhaltsverzeichnis..... | VII |
| 1 Einleitung | 1 |
| 1.1 Schädigungsbilder des Verdichterrades..... | 3 |
| 1.2 Aufgabenstellung | 7 |
| 2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik..... | 9 |
| 2.1 Hochfeste Aluminiumknetlegierungen..... | 9 |
| 2.1.1 Ausscheidungshärtung | 9 |
| 2.1.2 Duktiler Gewaltbruch..... | 10 |
| 2.1.3 Schwingbruch | 11 |
| 2.1.4 Korrosion | 13 |
| 2.1.5 Knetlegierung EN AW 2618A..... | 14 |
| 2.1.6 Knetlegierung AA 2055 | 16 |
| 2.2 Autokatalytische Nickel-Phosphor-Schichten..... | 19 |
| 2.2.1 Badbestandteile | 19 |
| 2.2.2 Schichtherstellung..... | 20 |
| 2.2.3 Abscheidung auf Aluminium | 21 |
| 2.2.4 Schichtmorphologie und -aufbau | 22 |
| 2.2.5 Schichteigenschaften..... | 23 |
| 2.2.6 Wärmebehandlung von NiP-Schichten | 24 |
| 2.2.7 Einfluss auf die Lebensdauer..... | 25 |
| 2.2.8 Korrosionsverhalten | 26 |
| 2.3 Plasmaelektrolytische Oxidschichten..... | 27 |
| 2.3.1 Schichtherstellung..... | 27 |
| 2.3.2 Prozessparameter und deren Einfluss auf den PEO Prozess..... | 29 |
| 2.3.3 Schichtmorphologie | 31 |
| 2.3.4 Schichteigenschaften..... | 34 |

| | | |
|-------|---|----|
| 2.3.5 | Einfluss auf die Lebensdauer | 35 |
| 2.3.6 | Korrosionsverhalten | 36 |
| 3 | Experimentelle Methoden..... | 38 |
| 3.1 | Versuchsplan | 38 |
| 3.2 | Verwendete Materialien | 39 |
| 3.3 | Probengeometrien..... | 40 |
| 3.4 | Versuchsdurchführung | 42 |
| 3.4.1 | Untersuchungen zur metallographischen Charakterisierung | 42 |
| 3.4.2 | Zugversuch | 44 |
| 3.4.3 | Zugschwellversuch | 45 |
| 3.4.4 | Kavitationsversuch..... | 46 |
| 3.4.5 | Korrosionsversuche | 47 |
| 3.4.6 | Polarisationsversuche..... | 48 |
| 4 | Darstellung und Diskussion der Ergebnisse..... | 50 |
| 4.1 | Untersuchungen am Grundmaterial EN AW 2618A | 50 |
| 4.1.1 | Charakterisierung des Grundmaterials vor und nach Wärmebehandlung..... | 50 |
| 4.1.2 | Quasi-statisches Verhalten | 52 |
| 4.1.3 | Verhalten unter zugschwellender Belastung..... | 54 |
| 4.1.4 | Kavitationserosionsverhalten | 57 |
| 4.1.5 | Korrosionsverhalten | 59 |
| 4.1.6 | Kritische Faktoren des Grundmaterials EN AW 2618A..... | 62 |
| 4.2 | Untersuchungen an NiP-Schichten | 62 |
| 4.2.1 | Eigenschaften der Schichten vor und nach Wärmebehandlung | 63 |
| 4.2.2 | Quasi-statisches Verhalten | 71 |
| 4.2.3 | Einfluss auf die Lebensdauer..... | 74 |
| 4.2.4 | Weitergehende Untersuchungen an den NiP-Fehlstellen aus dem Zugschwellversuch..... | 80 |
| 4.2.5 | Optimierung des Lebensdauereinflusses durch Erhöhung des Phosphorgehaltes | 83 |
| 4.2.6 | Kavitationserosionsverhalten | 85 |
| 4.2.7 | Korrosionsverhalten | 87 |
| 4.2.8 | Polarisationsversuche..... | 91 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.2.9 | Kritische Faktoren bei der NiP-Beschichtung..... | 94 |
| 4.3 | Untersuchungen an PEO-Schichten | 95 |
| 4.3.1 | Eigenschaften der Schichten vor und nach Wärmebehandlung | 95 |
| 4.3.2 | Quasi-statisches Verhalten | 101 |
| 4.3.3 | Einfluss auf die Lebensdauer..... | 106 |
| 4.3.4 | Einfluss der Schichtdicke auf die Lebensdauer..... | 109 |
| 4.3.5 | Kavitationserosionsverhalten | 111 |
| 4.3.6 | Korrosionsverhalten | 115 |
| 4.3.7 | Kritische Faktoren bei der PEO-Beschichtung..... | 119 |
| 4.4 | Untersuchungen am Grundmaterial AA 2055 | 119 |
| 4.4.1 | Charakterisierung des Grundmaterials vor und nach Wärmebehandlung..... | 120 |
| 4.4.2 | Quasi-statisches Verhalten | 122 |
| 4.4.3 | Verhalten unter zugschwellender Belastung..... | 124 |
| 4.4.4 | Korrosionsverhalten | 127 |
| 4.4.5 | Kritische Faktoren des alternativen Grundmaterials AA 2055..... | 128 |
| 5 | Einsatz der Werkstoffe für Verdichterräder in Abgasturboladern | 129 |
| 5.1 | Verhalten unter zugschwellender Belastung | 129 |
| 5.2 | Verhalten unter verschleißender Belastung | 131 |
| 5.3 | Verhalten unter korrosiver Belastung | 133 |
| 5.4 | Verhalten unter thermischer Belastung..... | 135 |
| 6 | Zusammenfassung..... | 138 |
| 7 | Ausblick..... | 141 |
| 8 | Anhang..... | 142 |
| 8.1 | Korrosionsversuche am Grundmaterial EN AW 2618A..... | 142 |
| 8.1.1 | SWAAT-Test..... | 142 |
| 8.1.2 | Kesternich-Test..... | 143 |
| 8.1.3 | Saures Abgaskondensat..... | 144 |
| 8.1.4 | Basisches Abgaskondensat..... | 146 |
| 8.2 | Korrosionsversuche an NiP-Schichten (MTO 2) | 147 |
| 8.2.1 | SWAAT-Test..... | 147 |
| 8.2.2 | Kesternich-Test..... | 148 |
| 8.2.3 | Saures Abgaskondensat..... | 150 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 8.2.4 | Basisches Abgaskondensat..... | 151 |
| 8.3 | Korrosionsversuche an PEO-Schichten..... | 152 |
| 8.3.1 | SWAAT-Test..... | 152 |
| 8.3.2 | Kesternich-Test..... | 154 |
| 8.3.3 | Saures Abgaskondensat..... | 156 |
| 8.3.4 | Basisches Abgaskondensat..... | 158 |
| 8.4 | Korrosionsversuche am Grundmaterial AA 2055..... | 160 |
| 8.4.1 | SWAAT-Test..... | 160 |
| 8.4.2 | Kesternich-Test..... | 161 |
| 8.4.3 | Saures Abgaskondensat..... | 162 |
| 8.4.4 | Basisches Abgaskondensat..... | 164 |
| 8.5 | Angepasstes Wöhlerdiagramm für NiP-Schichten..... | 165 |
| 9 | Literaturverzeichnis..... | 166 |

1 Einleitung

Im Rahmen stetig steigender Anforderungen an die Emissionen von modernen Verbrennungsmotoren werden immer aufwendigere Verfahren zur Abgasnachbehandlung und -aufbereitung notwendig. Moderne Diesel-Aggregate verfügen daher neben immer effizienteren Technologien der Kraftstoffeinspritzung auch über Abgasturbolader und Abgasrückführungen. In Abbildung 1.1 ist schematisch der Aufbau eines solchen Aggregates gezeigt. Die Abgasrückführung bewirkt maßgeblich die Reduzierung der Stickoxidemissionen über die Reduzierung der Verbrennungstemperaturen. Der Turbolader macht ein Downsizing der Aggregate möglich, wodurch sowohl Gewicht reduziert als auch die spezifische Leistung gesteigert werden. Beide Faktoren reduzieren die Kohlendioxidemissionen.

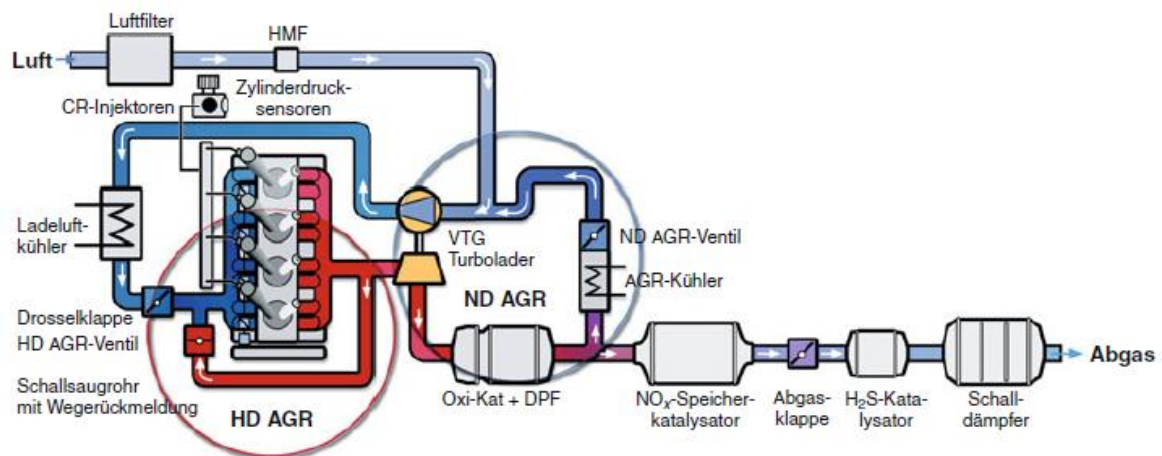


Abbildung 1.1: Darstellung eines modernen Dieselaggregates mit Hochdruck-Abgasrückführung (HD AGR) und Niederdruck-Abgasrückführung (ND AGR); die ND AGR führt für das Verdichterrad des Turboladers aufgrund des rückgeführten Abgases zu einer erhöhten Beanspruchung [1]

Die Niederdruck-Abgasrückführung leitet Abgas auf die Frischluftseite des Motors (siehe Abbildung 1.1). Hieraus ergeben sich für dortige Komponenten deutlich erhöhte Belastungen. Das rückgeführte Abgas enthält sowohl Partikel als auch Wasserdampf und eventuell korrosiv wirksame Bestandteile. Vor allem das Verdichterrad des Abgasturboladers ist daher an diese erhöhten Anforderungen anzupassen. In [2] ist gezeigt, dass Verdichterräder in Motoren mit Niederdruck-Abgasrückführung beschichtet sind. Diese Beschichtungen müssen zum einen gegen Partikel-schlag und bei Unterschreiten des Taupunktes auch gegen Tropfenschlag beständig sein, sie müssen zum anderen aber auch stabil gegen das korrosiv wirkende

Abgaskondensat sein. All diese Beanspruchungen führen sonst zu einer Reduzierung des Wirkungsgrades des Verdichterrades über die Laufzeit und im schlimmsten Fall kann sich aus den geschädigten Bereichen ein kompletter Ausfall des Verdichterrades ergeben.

Neben diesen erhöhten Anforderungen muss die Beschichtung aber auch einen weiterhin einwandfreien Betrieb des Verdichterrades ermöglichen. Verdichterräder drehen mit sehr hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten, wodurch sich sehr hohe zugschwellend wirkende Belastungen ergeben. Hinzu kommt, dass die Verdichtungsleistung zur Erwärmung der Luft und damit auch des Verdichterrades führt.

Aus all diesen Belastungen ergeben sich fünf wesentliche Belastungen für das Verdichterrad, wodurch sich auch für eine Beschichtung mehrere kritische Größen ergeben. Die Beschichtung muss sowohl die hohen thermischen (circa 200 °C) als auch die zugschwellenden Belastungen ertragen. Zusätzlich muss die Beschichtung verschleißbeständig gegen Partikel- und Tropfenschlag und korrosiv beständig sein.

Nach aktuellem Stand der Technik werden Verdichterräder aus der Legierung EN AW 2618A hergestellt [3]. Als mögliche Beschichtungen kommen autokatalytisch abgeschiedene Nickel-Phosphor-Schichten (NiP-Schichten) [2] oder plasmachemische Aluminiumoxidschichten (PEO-Schichten) [4,5] in Frage. Neue Veröffentlichungen zeigen auch den möglichen Einsatz einer alternativen Grundmetalllegierung AA 2055 [6].

Das Ziel dieser Dissertation ist es, die verschiedenen Varianten und Belastungen in möglichst einfachen Systemversuchen zu vergleichen. Die Belastungen werden dabei vergleichend zu denen des Verdichterrades gewählt. Die Untersuchungen werden jedoch nicht an Verdichterrädern, sondern an geeigneten Probekörpern durchgeführt. So soll zum einen eine Erweiterung des Wissens über die Beschichtungen, deren Beständigkeiten und Eigenschaften geschaffen und zum anderen eine geeignete Methodik zur vergleichenden Bewertung zukünftiger Verdichterradbeschichtungen entwickelt werden. Im Folgenden sollen die Schädigungsmechanismen mit den dazugehörigen Schädigungsbildern und anschließend die Aufgabenstellung dieser Dissertation im Detail vorgestellt werden.

1.1 Schädigungsbilder des Verdichterrades

Eine der wichtigsten Belastungen ist die sich aus den hohen Umfangsgeschwindigkeiten und Zentrifugalkräften ergebende zugschwellende Belastung des Verdichterrades. Die höchsten Belastungen treten meistens in der Bohrung des Rades auf. Eine weitere kritische Stelle liegt in der Nähe des Verdichterrad-Auslasses. Abbildung 1.2 zeigt ein NiP-beschichtetes Verdichterrad, das genau an dieser Stelle einen Verdichterradschaden erlitten hat. In der Detailaufnahme ist zu sehen, dass ausgehend von der Oberseite des Rades ein Schwingbruch zum Radrücken entsteht. Der Einfluss einer Beschichtung auf die dynamische Belastbarkeit ist daher eine wichtige Größe, die im Rahmen dieser Dissertation ermittelt werden soll.

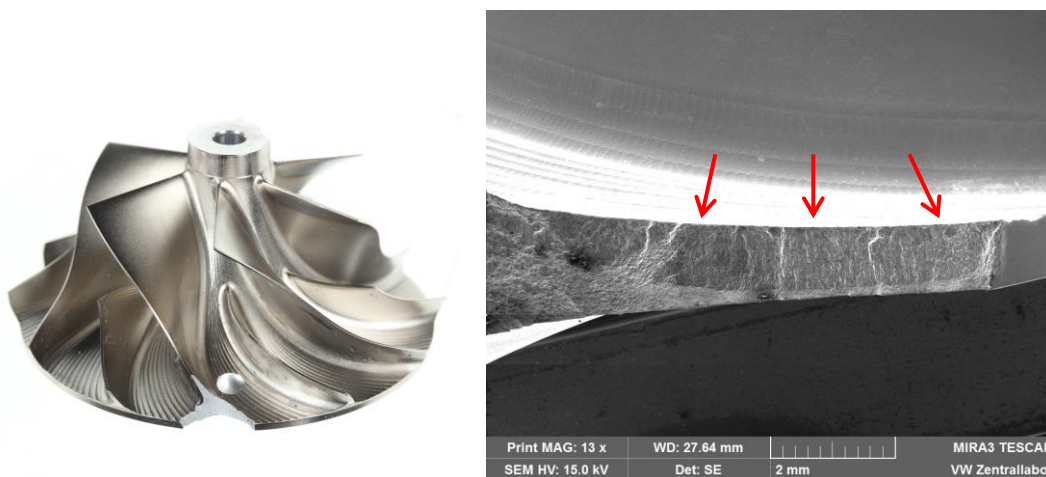


Abbildung 1.2: Infolge dynamischer Überbeanspruchung geschädigtes Verdichterrad mit NiP-Beschichtung; (links) Ausbruch aus dem Verdichterrad im Bereich der höchsten Belastungen, (rechts) Bereich des Ausbruches in vergrößerter Darstellung, der Riss verläuft ausgehend von der Beschichtung in den Grundwerkstoff

Die zweite Anforderung an Verdichterräder ist die Beständigkeit gegen Partikel-schlag. Dieser tritt in der Regel an den Schaufeleintrittskanten auf (siehe Abbildung 1.3). Sehr große Partikel, wie in dieser Aufnahme bei einem unbeschichteten Rad, führen zu einer plastischen Deformation und zum Herausbrechen größerer Bereiche der Eintrittskanten. Als erste Folge wird hierdurch der Wirkungsgrad des Verdichterrades reduziert, im weiteren Verlauf kann auch hier ein Schwingbruch entstehen.

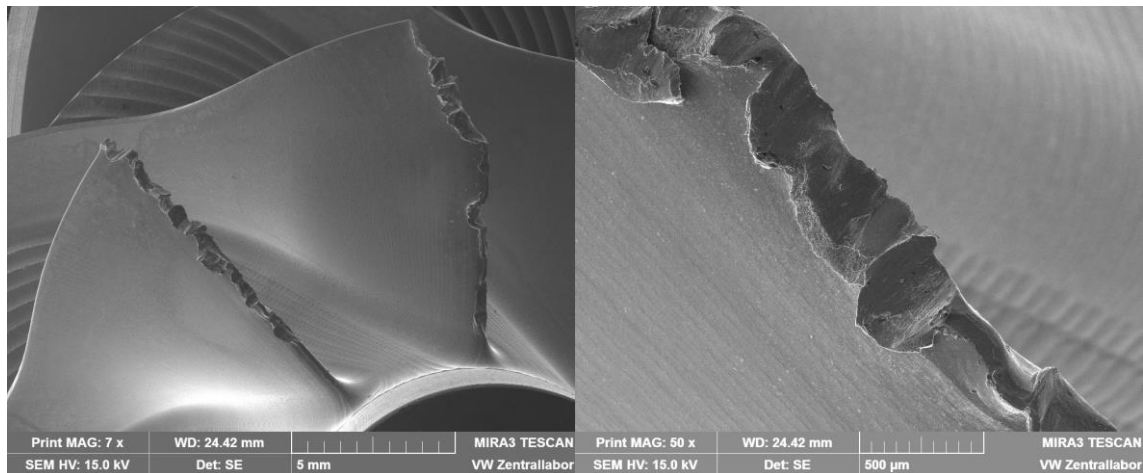


Abbildung 1.3: Infolge von Partikelschlag geschädigte Schaufeleintrittskanten (unbeschichtet); (links) Übersichtsaufnahme der Schaufeleintrittskanten mit vielen Beschädigungen, (rechts) plastische Deformationen an der Eintrittskante im Detail

Auch eine NiP-Beschichtung kann jedoch die Schädigung durch große Partikel nicht verhindern (siehe Abbildung 1.4). Die einzig wirksame Maßnahme ist daher, das Auftreten der Partikel oder deren Weiterleitung zum Verdichterrad durch geeignete Filter zu verhindern. Die Beanspruchung des Partikelschlages wird daher im Rahmen dieser Dissertation nicht weitergehend betrachtet.

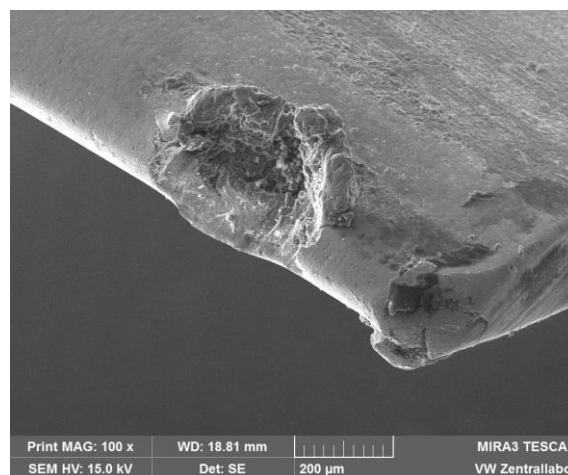


Abbildung 1.4: NiP-beschichtetes Verdichterrad mit Partikelschlag, auch bei einer Beschichtung führen große Partikel zu einer plastischen Deformation der Eintrittskanten

Eine weitere Beanspruchung ist die bei Unterschreitung des Taupunktes entstehende Tropfenschlagerosion an den Schaufelkanten. Die Unterschreitung des Taupunktes kann zwar durch geeignete Temperaturführungen reduziert, letztendlich jedoch nicht völlig vermieden werden. Der Tropfenschlag führt zum Ausfransen der

Eintrittskanten (siehe Abbildung 1.5) und damit zu einer Reduzierung des Wirkungsgrades. Im weiteren Verlauf können dadurch Schwingbrüche entstehen. Eine NiP-Beschichtung führt hierbei zu einer deutlichen Reduzierung der Schädigung (siehe Abbildung 1.6).

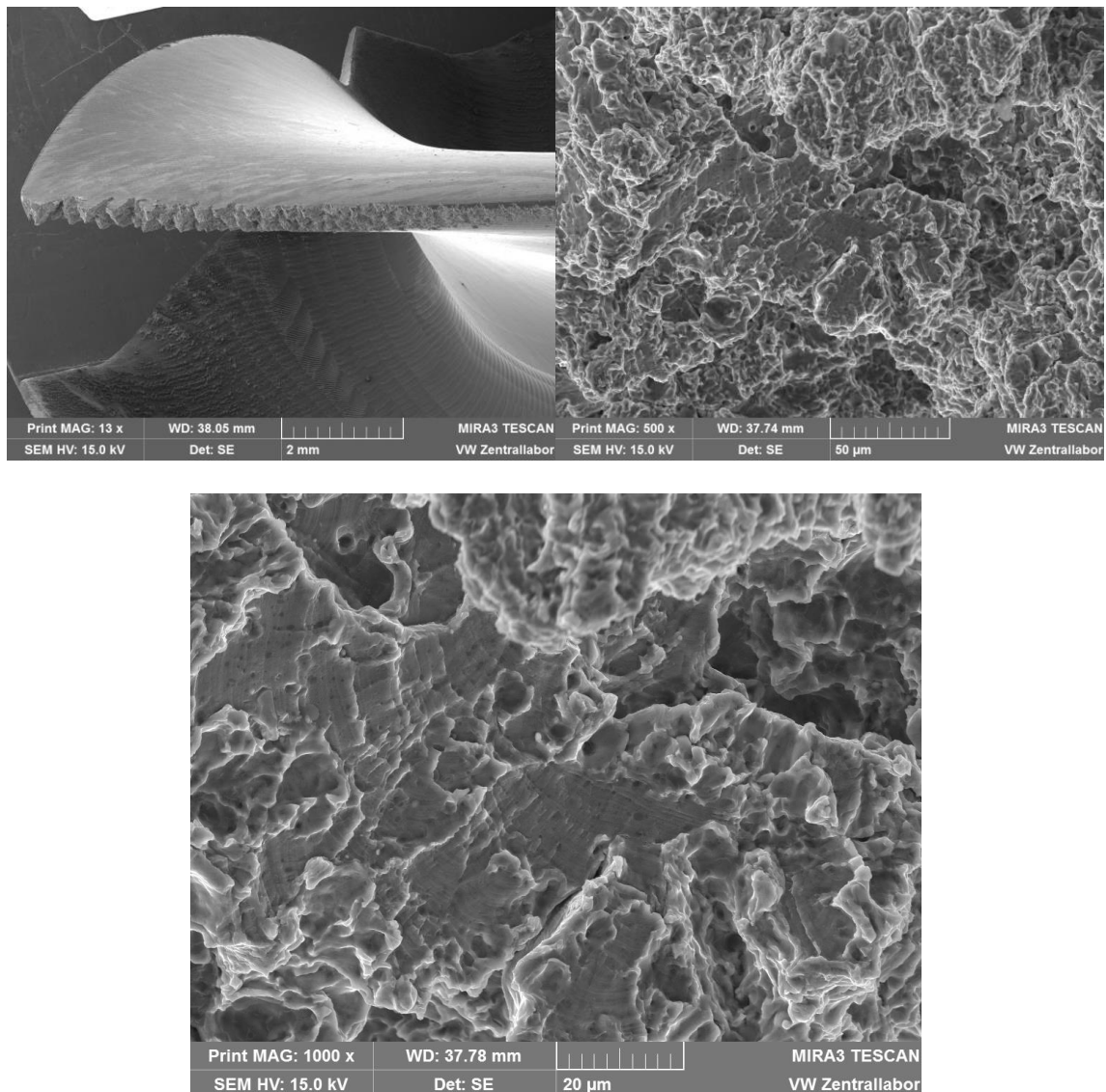


Abbildung 1.5: Schädigung eines unbeschichteten Verdichterrades aufgrund von Tropfenschlagerosion; (links) ausgefranste Schaufeleintrittskante, (rechts und Mitte) Detail der Schädigung infolge von Tropfenschlag

Das Schädigungsverhalten beim Tropfenschlag ist mit dem der Kavitationserosion zu vergleichen. Beim Tropfenschlag führt das wiederholte Auftreffen von Tröpfchen zu einer Materialermüdung. Vergleichend dazu entstehen bei der Kavitation wiederholt Gasblasen, die infolge eines Druckanstieges plötzlich implodieren und einen Jet in Richtung der Oberfläche erzeugen. Diese Jets führen zu einer vergleichbaren

Materialermüdung. Aufgrund der vergleichbaren Schädigungsmechanismen, der jedoch deutlich simpleren Erzeugung von Kavitationsschäden, werden in dieser Dissertation die Beständigkeiten der Schichten gegen Kavitationserosion betrachtet.

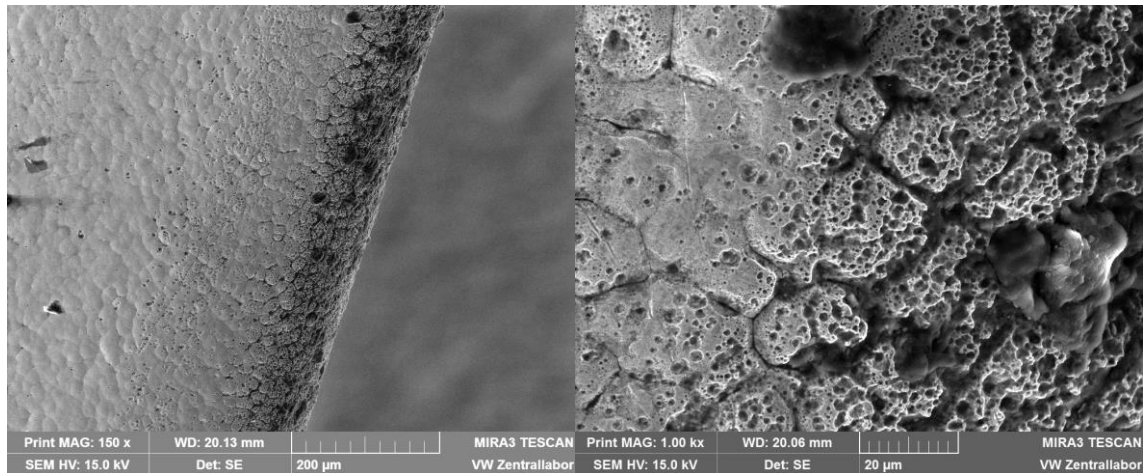


Abbildung 1.6: Tropfenschlagerosion an einem NiP-beschichteten Verdichterrad; (links) Schaufeleintrittskante mit aufgerauter Oberfläche, (rechts) Schädigung durch Tropfenschlag im Detail

Die letzte Anforderung an Verdichterräder ist die Korrosionsstabilität. Der korrosive Angriff ist dabei sehr stark von der verwendeten Kraftstoffqualität und der Region abhängig, in der das Fahrzeug betrieben wird. Schlechtkraftstoff führt durch höhere Gehalte an Schwefel und gegebenenfalls Chlor zur Bildung aggressiverer Abgaskondensate, welche tendenziell auch eine höhere korrosive Schädigung verursachen. Hinzu kommt, dass Fahrzeuge, welche in Meeresnähe oder streusalzintensiven Regionen betrieben werden, vergleichsweise mehr Chloride über die Frischluftstrecke ansaugen und so ebenfalls einer höheren korrosiven Belastung unterliegen.

Abbildung 1.7 zeigt ein am Radrücken durch interkristalline Korrosion vorgeschädigtes, unbeschichtetes Verdichterrad. Die Korrosion hat hier zu einer Reduzierung der dynamischen Belastbarkeit und damit zur Bildung eines Schwingbruches geführt. Abbildung 1.8 zeigt, dass eine NiP-Schicht einen hohen Widerstand gegenüber Korrosion aufweist.

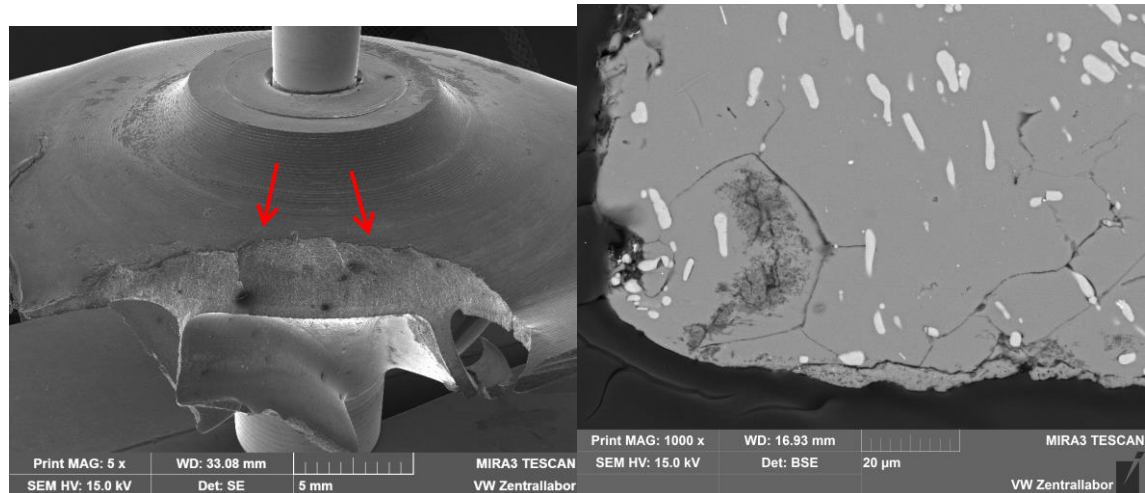


Abbildung 1.7: Schaden an einem unbeschichteten Verdichterrad aufgrund interkristalliner Korrosion; (links) Bruchausgang am Radrücken, (rechts) Schliff durch den Bruchausgangsbereich mit angegriffenen Korngrenzen

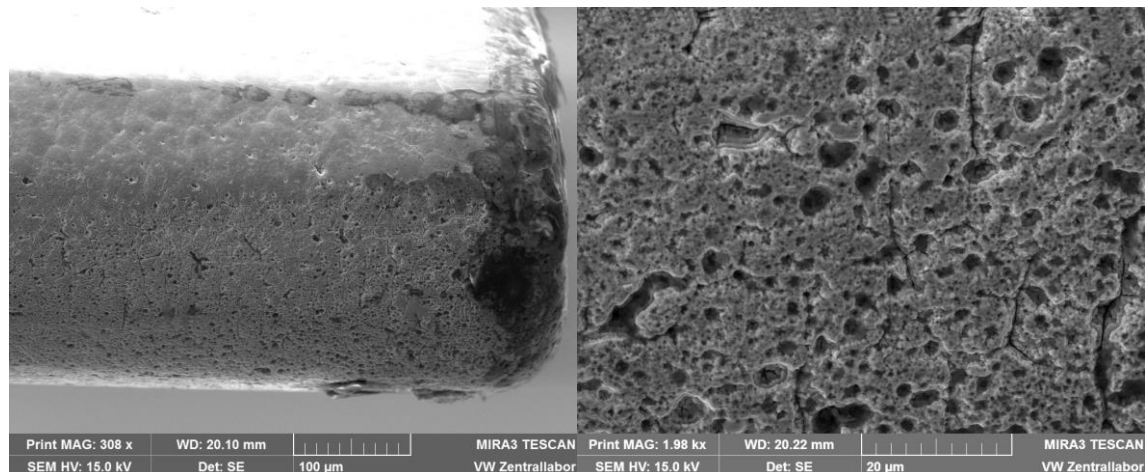


Abbildung 1.8: Schädigung eines NiP-beschichteten Verdichterrades aufgrund von Korrosion; (links) aufgeraute Schaufeleintrittskanten und (rechts) Detail der korrosiv geschädigten NiP-Schicht

1.2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Dissertation werden anhand der Belastungen des Verdichterrades entsprechende Nachstellversuche abgeleitet. Ziel der Versuche soll sein, reproduzierbare Ergebnisse und Vergleiche zwischen verschiedenen Beschichtungen und Grundmaterialien zu ermöglichen. In Tabelle 1.1 sind diese Untersuchungen zusammenfassend dargestellt. Für eine ganzheitliche Betrachtung wird zusätzlich zu den Nachstellversuchen eine ausführliche Charakterisierung der Schichten und

der Grundmaterialien durchgeführt. So soll ein Zusammenhang zwischen den Einflüssen auf die Lebensdauer sowie den Kavitations- und Korrosionsbeständigkeiten zu den metallographischen Eigenschaften hergestellt werden. In einem nächsten Schritt werden aus den Ergebnissen kritische Faktoren der Schichten und Grundmaterialien abgeleitet, sodass für zukünftige Schicht- und Grundmaterialvarianten besonders zu beachtende Aspekte herausgestellt werden.

Tabelle 1.1: Belastungen des Verdichterrades und im Rahmen dieser Dissertation abgeleiteten und durchgeführte Nachstellversuche

| Belastung des Verdichterrades | Nachstellversuch in dieser Dissertation |
|--|---|
| Zugschwellende Belastung durch hohe Umfangsgeschwindigkeiten | Zugschwellversuch am Resonanzpulsler |
| Thermische Belastung | Einfluss einer Warmauslagerung auf Eigenschaften |
| Tropfenschlag | Kavitation mittels Sonotrode |
| Korrosive Belastung | Korrosionsversuche (SWAAT-Test, Kesternich-Test, Auslagerung in Abgaskondensaten) |

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Hochfeste Aluminiumknetlegierungen

Durch zunehmende Relevanz des Leichtbaus gewinnen sowohl im Automobilbau als auch in der Luftfahrtindustrie die hochfesten Aluminiumknetlegierungen an Bedeutung. Für einen optimalen Einsatz dieser Legierungen ist es notwendig, deren Eigenschaften genau zu kennen.

Neben den Betriebslasten sind diese Legierungen häufig korrosiven, thermischen und tribologischen Beanspruchungen ausgesetzt. Dieses Anforderungsprofil gilt auch für Verdichterräder in Abgasturboladern. Das folgende Kapitel soll einen Überblick über die wesentlichen Eigenschaften von hochfesten Aluminiumknetlegierungen und deren Beanspruchbarkeit geben.

2.1.1 Ausscheidungshärtung

Die Grundlagen der Ausscheidungshärtung beruhen auf der Entstehung einer dispersen ausgeschiedenen Phase aus einem übersättigten Mischkristall [7]. Bei Aluminiumknetlegierungen werden zwei Arten der Ausscheidungshärtung unterschieden. Bei kaltaushärtenden Legierungen findet die Ausscheidungsbildung bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur statt. Bei der Warmaushärtung wird nach dem Lösungsglühen eine Auslagerung bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Je nach Legierung kann diese Warmauslagerung einstufig oder mehrstufig stattfinden. Während der Warmauslagerung bilden sich aus dem übersättigten Mischkristall zunächst kohärente intermetallische Phasen. Mit zunehmender Auslagerungsdauer vergrößern die Ausscheidungen und verlieren ihre Kohärenz zur Aluminiummatrix [8,9]. Die Bildung dieser Ausscheidungen führt zu einer Veränderung der Werkstofffestigkeit. Diese Veränderung verläuft in der Regel durch ein Maximum (siehe Abbildung 2.1). Vor dem Härtemaximum werden Legierungen als unteraltert und nach dem Härtemaximum als überaltert bezeichnet [10].

Eine ausführliche Beschreibung der Ausscheidungshärtung von Aluminiumknetlegierungen ist in [8] zu finden. In der DIN EN 515 sind die verschiedenen Wärmebehandlungszustände der Aluminiumknetlegierungen ausführlich beschrieben [11].

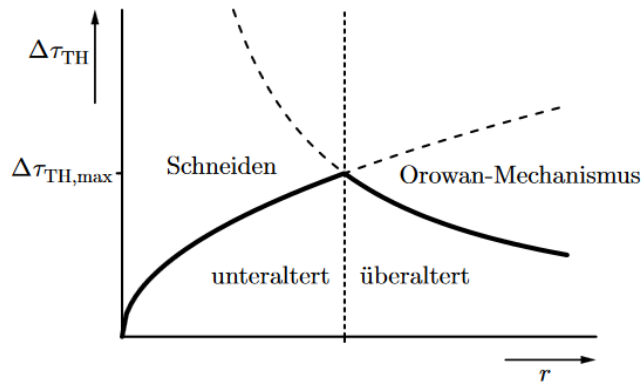


Abbildung 2.1: Einfluss des Teilchenradius auf die Festigkeitszunahme [10]; mit zunehmendem Teilchenradius werden Ausscheidungen im unteralterten Zustand geschnitten, in diesem Bereich nimmt die Festigkeit bis zum Maximum zu, ab dem Maximum werden Ausscheidungen durch den Orowan-Mechanismus umwandert und die Festigkeit nimmt wieder ab

2.1.2 Duktiler Gewaltbruch

Der Gewaltbruch von Aluminiumknetlegierungen findet durch einen duktilen Gewaltbruch statt, der auch Gleitbruch genannt wird. Hierbei tritt plastisches Fließen entlang der Ebenen maximaler Schubspannung auf. Der Gleitbruch ist daher unter 45° zur Hauptspannung orientiert. Von Rösler et al. ist die Entstehung des duktilen Gewaltbruches beschrieben [10].

Für Aluminiumknetlegierungen ist das Bruchbild vor allem durch die Verteilung, Art und Größe der intermetallischen Phasen bestimmt. Bei der plastischen Verformung werden diese entweder aufgebrochen oder aus der Matrix herausgelöst. Bei der weiteren Verformung bilden sich Hohlräume, welche durch dünne Trennwände voneinander getrennt sind. Mit zunehmender Ausscheidungsgröße findet dabei die Hohlraumbildung leichter statt und das Einreißen der Trennwände beginnt früher. Im Bruchbild sind die Hohlräume bei mikroskopischer Betrachtung als Bruchwaben zu sehen (siehe Abbildung 2.2) [8,10,12].

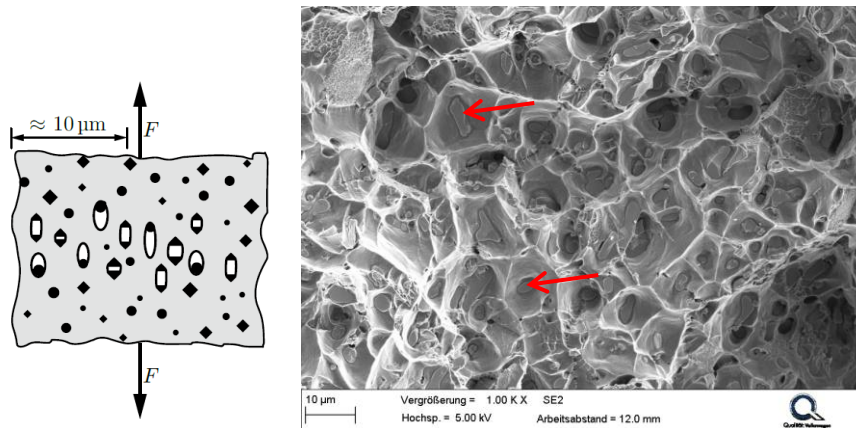


Abbildung 2.2: (links) Bildung von Hohlräumen an intermetallischen Phasen während des duktilen Gewaltbruchs nach [12]; (rechts) duktiler Gewaltbruch der Legierung EN AW 2618A, die großen Bruchwaben gehen weisen intermetallische Phasen im Zentrum auf

Weitere Gefügeschwachstellen bei Aluminiumknetlegierungen sind die Korngrenzen. Je nach Legierung und Wärmebehandlung sind diese Korngrenzen entweder mit spröden Ausscheidungsphasen belegt oder von ausscheidungsfreien Zonen (PFZ) umgeben. Für warmushärtende Aluminiumknetlegierungen sind die PFZ von besonderer Bedeutung. Die Verarmung an Ausscheidungen und Legierungselementen in diesen Zonen führt zu einer lokal verminderten Festigkeit. Hierdurch findet in diesen Bereichen eine Lokalisierung der Verformung statt. Im Extremfall kann ein duktiler Bruch entlang der Korngrenzen stattfinden. Der Energieaufwand zur Verformung und damit auch die Festigkeitseigenschaften sind als Folge stark reduziert [8].

2.1.3 Schwingbruch

In den wenigsten technischen Anwendungen werden Bauteile durch eine rein statische Last beansprucht. Zu den statischen Lasten addieren sich dynamische Beanspruchungen aus dem Betrieb. Diese können auch bei Beanspruchungen weit unter der statischen Festigkeit zu einem Bauteilversagen führen.

Von Rösler et al. und Ostermann sind die Phänomene sowie die Entstehung des Schwingbruchs ausführlich beschrieben [8,10]. Dabei entsteht nach einer Risseinleitungsphase ein sich zyklisch ausbreitender Schwingbruch. Das Bruchbild dieses

Schwingbruches ist von Schwingstreifen und Bruchbahnen geprägt (siehe Abbildung 2.3). Der Riss breitet sich solange stabil aus, bis ein kritischen Spannungsfaktor erreicht ist und der Restgewaltbruch stattfindet.

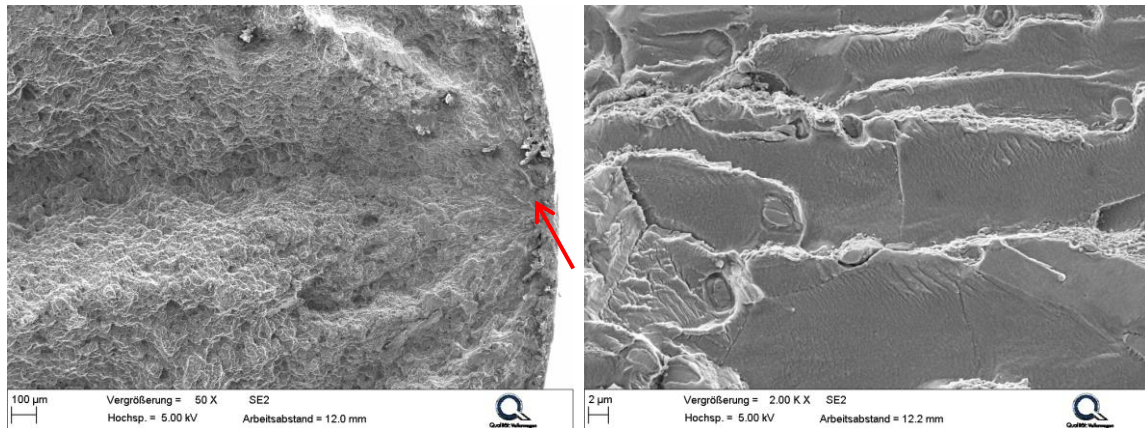


Abbildung 2.3: Schwingbruch an der Legierung EN AW 2618A; (links) ist der Bruchausgangsbereich zu sehen (Pfeil), die Bruchbahnen breiten sich von diesem Bereich aus, (rechts) Schwingstreifen als Merkmal des stabilen Rissfortschritts

Bei Aluminiumknetlegierungen ist für die Rissbildung das zyklische Ver- und Entfestigungsverhalten zu beachten. Hierbei führt die zyklische Belastung zu einer Erhöhung der Versetzungsdichte in den aktivierten Gleitbändern. Diese Gleitbänder verfestigen und lösen Gleitvorgänge in benachbarten Gleitbändern aus [8]. Die Versetzungen können dabei aber auch mit gelösten Legierungselementen in der Aluminiummatrix wechselwirken [13]. Weitere Untersuchungen zum Ver- und Entfestigungsverhalten von Al-Cu-Legierungen sind in [14,15] zu finden.

Der Wärmebehandlungszustand hat ebenfalls einen Einfluss auf das Ermüdungsverhalten von Aluminiumknetlegierungen. Bei unteralterten Legierungen werden die Ausscheidungen von Versetzungen geschnitten und so aufgelöst. Hierdurch geht deren festigkeitssteigernde Wirkung verloren. Bei überalterten Legierungen werden die Ausscheidungen von Versetzungen umwandert, wodurch sich die Versetzungsdichte zusätzlich erhöht. Dieses führt zu einem positiven Einfluss auf die Lebensdauer [8,14].

Ähnlich dem Einfluss der intermetallischen Phasen auf den duktilen Gewaltbruch haben diese auch auf das Schwingfestigkeitsverhalten einen großen Einfluss. Die Ausscheidungen führen zu einer lokalen Spannungs- und Dehnungskonzentration.

Die Rissbildung wird hierdurch beschleunigt [8]. Gerade bei hochfesten Aluminiumknetlegierungen können so an inneren Fehlstellen wie Korngrenzen oder Ausscheidungen Anrisse gebildet werden [16].

2.1.4 Korrosion

Allgemeine Grundlagen zur Korrosion sowie die Definitionen der notwendigen Begriffe sind in [17] zu finden. Im folgenden Kapitel werden nur Besonderheiten der Korrosion an Aluminiumknetlegierungen behandelt. Die Korrosionseigenschaften dieser Werkstoffe werden sehr stark von deren Herstellung und den intermetallischen Phasen beeinflusst. Die meisten Ausscheidungen weisen dabei ein edleres Potential als die sie umgebende Matrix auf und führen so zur selektiven Korrosion.

Ostermann beschreibt die wichtigsten Korrosionsmechanismen an Aluminiumknetlegierungen [8]. Zu diesen zählen Lochfraß, Schichtkorrosion, interkristalline Korrosion (IK) und Spannungsrisskorrosion (SpRK). Allen Korrosionsmechanismen ist dabei gemein, dass die natürliche Oxidschicht des Aluminiums (Passivschicht) entweder chemisch oder physikalisch zerstört werden muss und erst dann die Korrosion stattfindet. Die chemische Beständigkeit ist dabei sehr stark vom pH-Wert des Umgebungsmediums abhängig. Stark saure oder stark alkalische Medien lösen die Oxidschicht sehr schnell auf, wohingegen die Oxidschicht bei pH-Werten zwischen 4,5 und 8,5 sehr stabil ist.

An intermetallischen Phasen liegt häufig ein gestörter Aufbau der Passivschicht vor. Zudem wirkt die Potentialdifferenz zwischen den Ausscheidungen und der Matrix korrosionsbegünstigend. Die Anwesenheit von Chlorid führt zu einer stärkeren Korrosion, da es die Auflösung der Passivschicht beschleunigt. Die so entstehende Korrosion wird als Lochfraß bezeichnet. Innerhalb des Lochgrundes bildet liegt hierbei eine mangelnde Zugänglichkeit für Sauerstoff vor. Die Umwandlung von Aluminium in Aluminiumionen und die Weiterreaktion zu Aluminiumhydroxid führt in der Abwesenheit von Sauerstoff auch bei neutralen Korrosionsmedien zur Bildung eines sauren Elektrolyten im Lochgrund. Dieser saure Elektrolyt löst die intermetallischen Phasen auf, welche sich auf der Aluminiumoberfläche wieder abscheiden können und so die Korrosion weiter begünstigen (siehe Abbildung 2.4) [8,18].

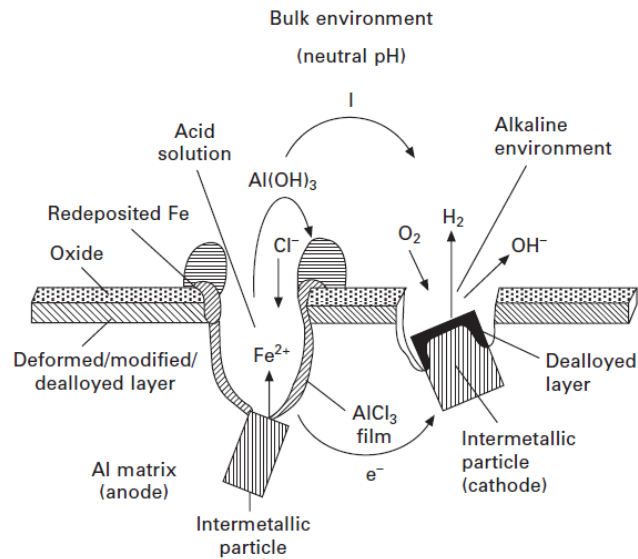


Abbildung 2.4: Korrosion von Aluminiumknetlegierungen in neutralen, chloridhaltigen Medien [18]; im Lochgrund bildet sich ein saurer Elektrolyt aus (linke Seite)

Die interkristalline Korrosion entsteht durch Ausscheidungen auf den Korngrenzen. Zum einen können unedle Ausscheidungen auf den Korngrenzen herausgelöst werden und zum anderen können die PFZ aufgrund ihrer Verarmung an gelösten Legierungselementen bevorzugt aufgelöst werden. Beide Mechanismen führen dazu, dass die Korrosion entlang der Korngrenzen sehr schnell geschieht [8].

2.1.5 Knetlegierung EN AW 2618A

Die Legierung EN AW 2618A (AlCu₂Mg_{1,5}NiFe) wurde ursprünglich für die Luftfahrtindustrie entwickelt. Hierbei kam sie unter anderem in Strukturkomponenten der Concorde-Flugzeuge zum Einsatz [19]. Ein weiteres Einsatzgebiet sind geschmiedete Kolben [20] oder Verdichterräder von Abgasturbo ladern [3]. Aufgrund der Anwendung als Standardwerkstoff für Verdichterräder sollen die Eigenschaften der Legierung im Folgenden genauer beschrieben werden.

Die chemische Zusammensetzung der Legierung ist in der DIN EN 573-3 [21] beschrieben. Die Legierungselemente Kupfer und Magnesium führen zur Ausscheidung der ternären Phase Al₂CuMg (siehe Abbildung 2.5). Die Zugabe von Magnesium begünstigt, verglichen mit binären Systemen, die Ausscheidungsbildung. Die Zugabe geringer Anteile an Silizium unterstützt die Ausscheidungsbildung ebenfalls [8]. Die Legierungselemente Eisen und Nickel bilden die intermetallische Phase

Al₉FeNi. Diese trägt entscheidend zur Steigerung der Kriech- und Warmfestigkeit bei [22,23].

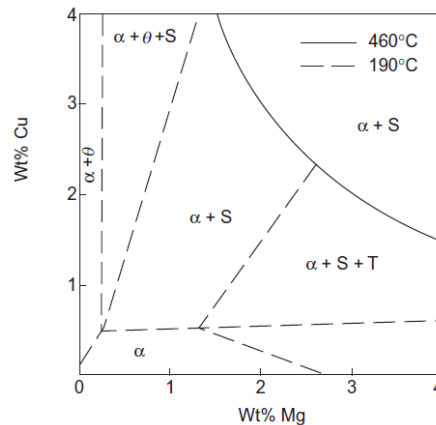


Abbildung 2.5: Legierungssystem Al-Cu-Mg mit den zugehörigen intermetallischen Ausscheidungen [24]; $\theta = \text{Al}_2\text{Cu}$, $\text{S} = \text{Al}_2\text{CuMg}$, $\text{T} = \text{Mg}_4\text{CuAl}_6$

Von Ceschini et al. wurden ausführliche Untersuchungen zum Ausscheidungsverhalten der Legierung durchgeführt [20]. Dabei wurde eine Lösungsglühtemperatur von 525 °C ermittelt. Die maximale Härte von 145 HB wird durch eine Ausscheidungshärtung bei 190 °C für 40 Stunden erreicht. Die zweithöchste Härte wird durch eine Wärmebehandlung bei 200 °C für 20 bis 25 Stunden erzielt. Aufgrund der geringeren Kosten und der kaum geringeren Härte (142 HB) wird diese Wärmebehandlung allgemein bevorzugt. Der so durchgeführte Wärmebehandlungszustand wird als T6 bezeichnet.

Ceschini et al. und Nový et al. führten Versuche zum Alterungsverhalten der Legierung durch [20,22]. Hiernach vergrößern die Ausscheidungen auf den Korngrenzen sehr stark und führen so zur Bildung von PFZ. Diese beeinflussen das Bruchbild durch die Bildung feiner Bruchwabensäume entlang der PFZ.

Khalil untersuchte ausführlich das isotherme Ermüdungsverhalten der Legierung EN AW 2618A zwischen Raumtemperatur und 180 °C [3]. Dabei wurde ein Wechsel des Ver- und Entfestigungsverhalten festgestellt. Bei Temperaturen unter 80 °C weist der Werkstoff ein neutrales Wechselverformungsverhalten auf, während bei höheren Temperaturen Entfestigung festgestellt wird. Zudem wurden stichprobenartige Untersuchungen an überalterten Proben durchgeführt. In einem aktuell laufenden Vorhaben der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen (FVV,

Projektnummer 1172) wird der Aspekt der Werkstoffalterung genauer untersucht [25].

Khalil schlägt vor, die Eigenschaften der Legierung zu verbessern, indem die großen intermetallischen Al₉FeNi-Phasen aus der Legierung entfernt werden [3]. Diese sollen zu einer schnelleren Risseinleitung führen und wirken sich daher negativ auf die Lebensdauer aus.

Von Zeng et al. wird gezeigt, dass das Zulegieren von 0,24 % Mangan und 0,16 % Zirkon sowie die Erhöhung des Kupfergehaltes um 1 % zu deutlich besseren Lebensdauereigenschaften der EN AW 2618A führen [26]. [27–29] zeigen, dass Silber ebenfalls positiven Einfluss auf die Festigkeit und die Warmfestigkeit hat. Weitere Möglichkeiten um die Eigenschaften zu verbessern, sind seltene Erden [30] oder Scandium [31,32].

Pantelakis et al. geben einen guten Überblick über mögliche Legierungssysteme für zukünftige Flugzeuge mit Überschallantrieb [33]. Die Legierung EN AW 2618A wird hierbei mit anderen Legierungen verglichen. Unter anderem werden Al-Cu-Li-Mg-Legierungen als mögliche Nachfolger genannt.

2.1.6 Knetlegierung AA 2055

Wie in Kapitel 2.1.5 beschrieben, können Aluminium-Kupfer-Lithium-Legierungen eine mögliche Alternative zur EN AW 2618A darstellen. In [6] stellt der Turboladerhersteller Borg Warner Turbo Systems GmbH zwei dieser alternativen Legierungen vor (siehe Abbildung 2.6). Diese sollen sich zum einen durch erhöhte Festigkeits- und Warmfestigkeitseigenschaften und zum anderen durch eine bessere Korrosionsbeständigkeit auszeichnen. Die Legierung 2055 (AlCu_{3,7}Li_{1,15}Zn_{0,5}Ag_{0,45}Mg_{0,4}Mn_{0,3}Zr_{0,1}) ist in der AMS 4257 [34] genormt und die 2099 in der AMS 4287 [35]. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Legierung 2055 genauer untersucht und mit der EN AW 2618A verglichen. Daher sollen im Folgenden die Eigenschaften genauer erläutert werden.

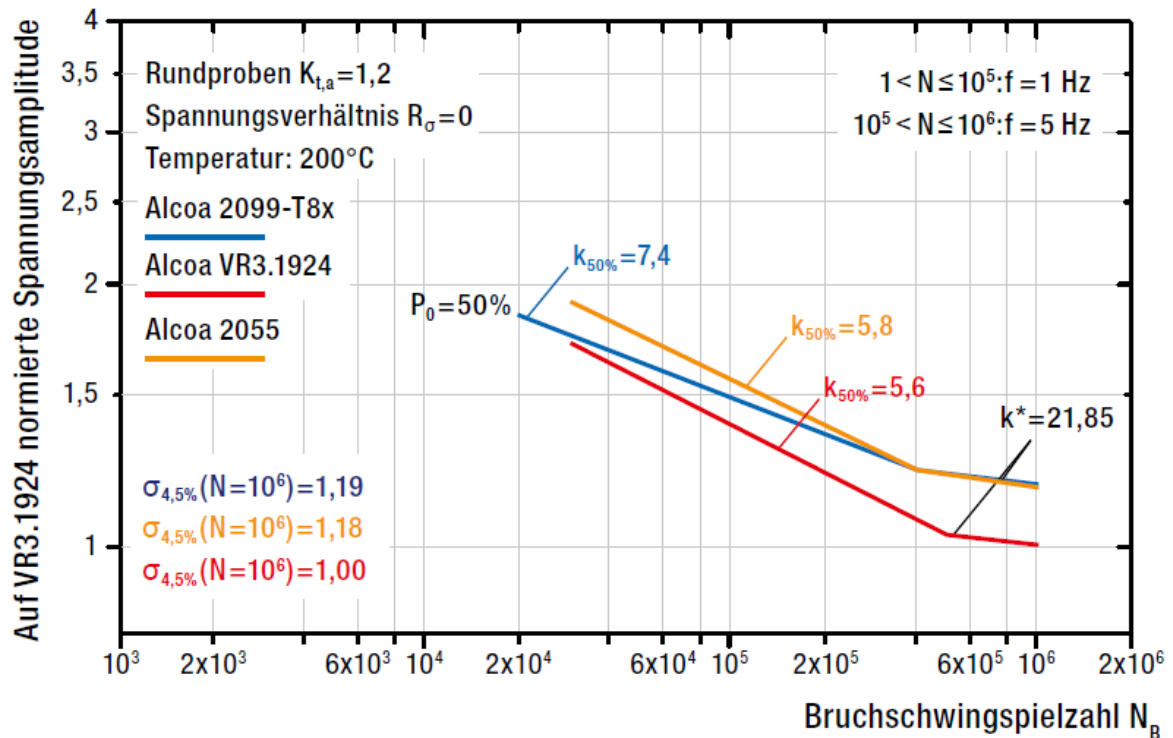


Abbildung 2.6: Wöhlerdiagramm möglicher, alternativer Verdichterradwerkstoffe - die Legierung 3.1924 entspricht der EN AW 2618A die beiden alternativen Legierungen 2055 und 2099 sind Al-Cu-Li-Legierungen [6]

Abbildung 2.7 zeigt die Entwicklungsgeschichte der Aluminium-Lithium-Legierungen. Die 2055 liegt von ihrer Zusammensetzung her in der untersten Zeile rechts. Sie zeichnet sich durch einen relativ hohen Kupfergehalt bei einem gleichzeitig niedrigen Lithiumgehalt aus. Die sich bildenden Ausscheidungen sind direkt der Abbildung zu entnehmen. Von Prasad et al. sind die Entwicklungsgeschichte sowie die Eigenschaften der Al-Li-Legierungen sehr ausführlich beschrieben [9].

Das Zulegieren von Lithium zu Aluminium führt neben einer Reduktion der Dichte zu einer Zunahme der Festigkeit und einem Ansteigen des E-Moduls. Hieraus ergeben sich große Leichtbaupotentiale. Die Festigkeitssteigerung ergibt sich zum einen aus einer Mischkristallverfestigung und zum anderen aus der ausscheidungshärtenden Wirkung der Al_3Li - und der AlLi -Phasen. Zusammen mit Kupfer bildet Lithium die T1- und T2-Phasen, welche ebenfalls ausscheidungshärtend wirken. Silber und Zink wirken festigkeitssteigernd, wobei Zink zusätzlich die Korrosionseigenschaften positiv beeinflusst. Zirkon wirkt kornfeinend [9,36,37].

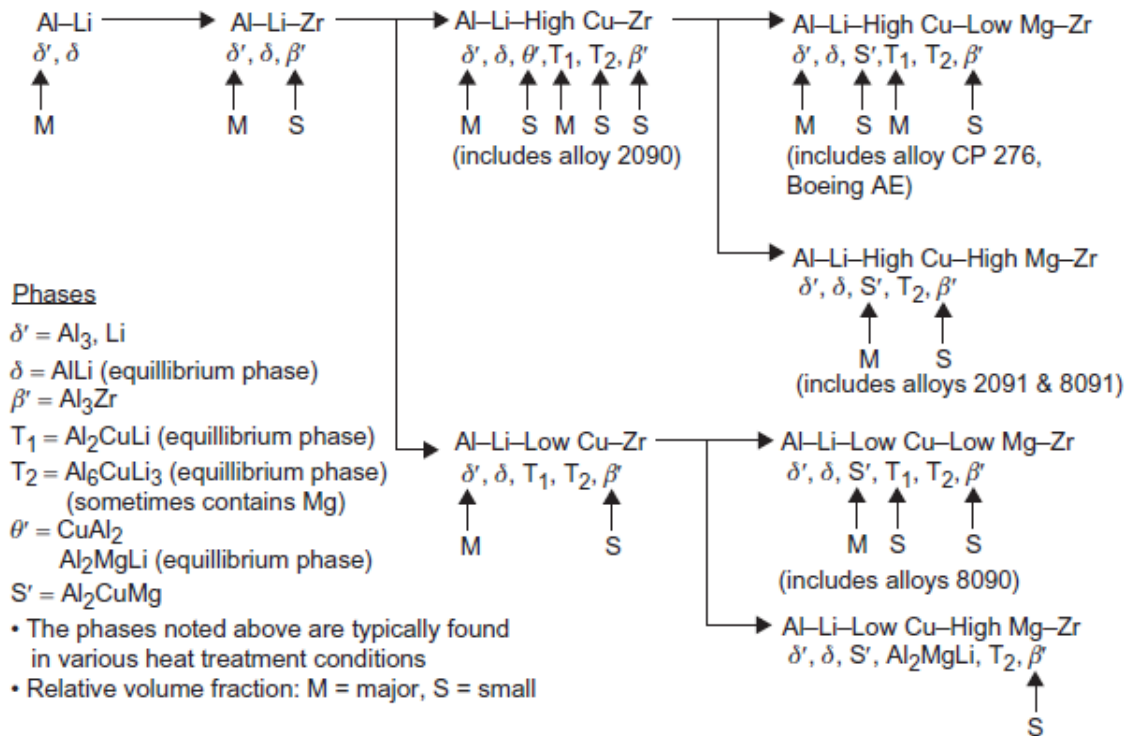


Abbildung 2.7: Entwicklung des Legierungssystems Al-Li mit den zugehörigen Ausscheidungen [9]

Untersuchungen zur Mikrostruktur der 2099 sind in der Literatur vielfach vorhanden [38–40]. Im Vergleich zur 2055 enthält diese Legierung jedoch kein Silber, was die Ausscheidungscharakteristik noch einmal deutlich beeinflusst. Silber lagert sich an den Al-Cu-Ausscheidungen an und verringert dabei deren Vergrößerungsverhalten, was zu einer Erhöhung der Alterungs- und Kriechbeständigkeit führt [41].

Die Wärmebehandlung der 2055 geschieht mehrstufig, wobei die genauen T84 Wärmebehandlungsparameter in der AMS 4257 als vertraulich eingestuft sind [34]. Die sehr ähnliche Legierung 2099 wird jedoch bei 543 °C lösungsgeglüht und anschließend im ersten Schritt bei 121 °C für 10 bis 14 Stunden und im zweiten Schritt bei 152 °C für 42 bis 54 Stunden warmausgelagert [35]. Zwischen dem Lösungs-glühen und dem Warmauslagern findet ein Kaltziehen statt. Diese Kaltverformung hat einen positiven Einfluss auf die Ausscheidungsbildung und somit auf die Festigkeitseigenschaften. Die nicht vollständige Aushärtung erhöht dabei zusätzlich die Korrosionsbeständigkeit [9].

Aufgrund der niedrigen Warmauslagerungstemperaturen der 2055 und der 2099 ist im Vergleich zur konventionellen Legierung (EN AW 2618A) von einem erhöhten

Risiko der Werkstoffalterung bei thermischer Belastung auszugehen. Balducci et al. haben die Werkstoffalterung der 2099 vergleichend zur 2618A untersucht und festgestellt, dass die 2099 eine überlegene Alterungsbeständigkeit aufweist [42]. Eine Aussage über die Alterungsbeständigkeit der deutlich hochfesteren 2055 ist in der Literatur jedoch nicht zu finden. Daher soll im Rahmen dieser Dissertation das Alterungsverhalten der 2055 weitergehend untersucht werden.

2.2 Autokatalytische Nickel-Phosphor-Schichten

Von Münz et al. wird der Einsatz von Nickel-Phosphor-Schichten (NiP-Schichten) zur Beschichtung von Verdichterrädern in Abgasturboladern vorgestellt [2]. Diese Schichten erhöhen die Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit des Verdichterrades, sodass ein Einsatz der Niederdruck-Abgasrückführung keine negativen Konsequenzen für den Verdichterbetrieb hat. NiP-Schichten können galvanisch oder autokatalytisch hergestellt werden. Im Folgenden werden nur autokatalytische Schichten aus sauren, hypophosphithaltigen Bädern beschrieben.

2.2.1 Badbestandteile

Ein wässriger Elektrolyt zur Herstellung autokatalytischer NiP-Schichten besteht aus einem Nickelsalz (meist Nickelsulfat) und einem Reduktionsmittel (Natriumhypophosphit). Theoretisch könnte die Schichtabscheidung mit beiden Substanzen erfolgen. In der Praxis wäre ein so zusammengesetzter Elektrolyt jedoch sehr instabil und besteht aus einer Vielzahl weiterer Substanzen.

Um die Elektrolytstabilität zu erhöhen, werden die Nickelionen durch Komplexbildner komplexiert. Dabei wird das Nickelion von anderen Ionen oder Molekülen (sogenannten Liganden) umgeben. Auf diese Weise ändert sich der chemische Charakter der Nickelionen. Je nach Stabilität der Komplexe findet die Dissoziation des Komplexes und damit die Freigabe des Nickels langsamer oder schneller statt. Dadurch haben die Komplexbildner einen direkten Einfluss auf die Abscheidegeschwindigkeit. Die Komplexbildner sind jedoch notwendig, um eine unkontrollierte Schichtabscheidung zu vermeiden. Häufig eingesetzte Komplexbildner sind Mono-, Dicarbonsäuren, Acetate oder Ammoniumsalze [43].

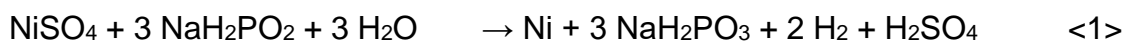
Stabilisatoren verhindern die spontane Zersetzung des Elektrolyten und maskieren katalytisch wirkende Keime (zum Beispiel Staub, Nickelpartikel) im Bad. Früher wurden dafür Blei- und Cadmiumverbindungen eingesetzt. In neuen Bädern kommen weniger toxische Stabilisatoren wie Antimon oder organische Stabilisatoren zum Einsatz. Neben der Erhöhung der Elektrolytstabilität scheiden sich die Stabilisatoren mit in der Schicht ab und können so Einfluss auf die Schichteigenschaften nehmen [43–45].

Weitere Badbestandteile sind Beschleuniger, pH-Regulatoren, pH-Puffer und Netzmittel. Ihre Wirkung ist in der Fachliteratur (zum Beispiel [43]) zusammengefasst.

2.2.2 Schichtherstellung

Autokatalytische NiP-Schichten werden in den meisten Fällen als Reduktionsabscheidung hergestellt. Bei diesem Verfahren reagieren das Reduktionsmittel Natriumhypophosphit und das Oxidationsmittel Nickelsulfat bei erhöhter Temperatur an einer katalytisch wirksamen Oberfläche und scheiden so metallisches Nickel ab. Vorteile dieses Verfahrens gegenüber galvanischen Verfahren sind die gleichmäßige Schichtdickenverteilung, sehr gut einstellbare Schichtdicken und die Gleichmäßigkeit der Schichteigenschaften über die gesamte Bauteiloberfläche [43].

Für die Nickelabscheidung aus einem Hypophosphitbad werden in der Literatur verschiedene Mechanismen beschrieben. Allen Reaktionen ist dabei gemein, dass es bei der Abscheidung von Nickel auch zur Entstehung von Wasserstoff, der Bildung von Natriumorthophosphit und einer Säure kommt (siehe <1>). Die Phosphorabscheidung beruht auf der Oxidation des Hypophosphits. Dabei kommt es zur Bildung einer Base (siehe <2>). Der in die NiP-Schichten eingebaute Phosphorgehalt ist daher stark vom pH-Wert abhängig. Dabei gilt, je niedriger der pH-Wert ist, desto höher ist der Phosphorgehalt der abgeschiedenen Schichten [43,46–48].



Mit steigender Nutzungsdauer des Elektrolyten reichern sich die Reaktionsprodukte zunehmend im Bad an. Die Standzeit eines autokatalytischen NiP-Elektrolyten ist

daher begrenzt. Das Badalter wird über den Begriff „metall-turn-over“ (MTO) beschrieben. Ein frisches Bad hat einen MTO von 0. Ist einmal die gesamte Menge an Nickelionen als Nickel abgeschieden, hat das Bad einen MTO von 1 erreicht. Wie in <1> und <2> zu sehen ist, reichern sich durch die Abscheidung sowohl Orthophosphit als auch Sulfat im Bad an. Beide Abbauprodukte haben negativen Einfluss auf die Schichteigenschaften. Zusätzlich sinkt mit steigendem MTO die Abscheidengeschwindigkeit und ungewünschte Verunreinigungen reichern sich im Bad an [43]. Aus diesem Grund ist der MTO ein sehr kritischer Faktor für die Eigenschaften von NiP-Schichten und wird im Rahmen dieser Dissertation genauer analysiert.

2.2.3 Abscheidung auf Aluminium

Wie in Kapitel 2.2.2 bereits kurz erläutert, findet die Abscheidung nur auf autokatalytischen Oberflächen statt. Aluminium bildet sehr schnell eine dichte Oxidschicht, die ein haftfestes Aufwachsen der NiP-Beschichtung verhindert. Es ist daher notwendig, das Aluminium durch eine temporäre Schutzschicht vor der Oxidation zu schützen. Dieses geschieht durch eine Zinkaktivierung. Zusätzlich werden die Oberflächen vor der Zinkaktivierung durch ein Beizen gereinigt und aufgeraut, um die Haftung zu verbessern [43].

Bei der Zinkaktivierung wird eine dünne Zinkschicht auf die Aluminiumbauteile abgeschieden. Diese bilden kleine Zinkkeime auf dem Aluminium, die eine Oxidation der Oberfläche verhindern. Im NiP-Elektrolyten gehen diese Zinkkeime in Lösung und liefern so die ersten Elektronen für die Schichtabscheidung [43].

Die Zinkaktivierung wird dabei einfach, meist doppelt, durchgeführt. Bei der doppelten Zinkaktivierung wird nach dem ersten Schritt die Zinkschicht wieder entfernt und eine neue Zinkschicht abgeschieden. Die Vorteile der doppelten Zinkaktivierung liegen in der gleichmäßigeren Verteilung der Zinkkeime auf der Aluminiumoberfläche (siehe Abbildung 2.8). Die Wirkzusammenhänge zwischen der Zinkaktivierung und dem Schichtwachstum sind in der Literatur vielfach beschrieben [49–53].

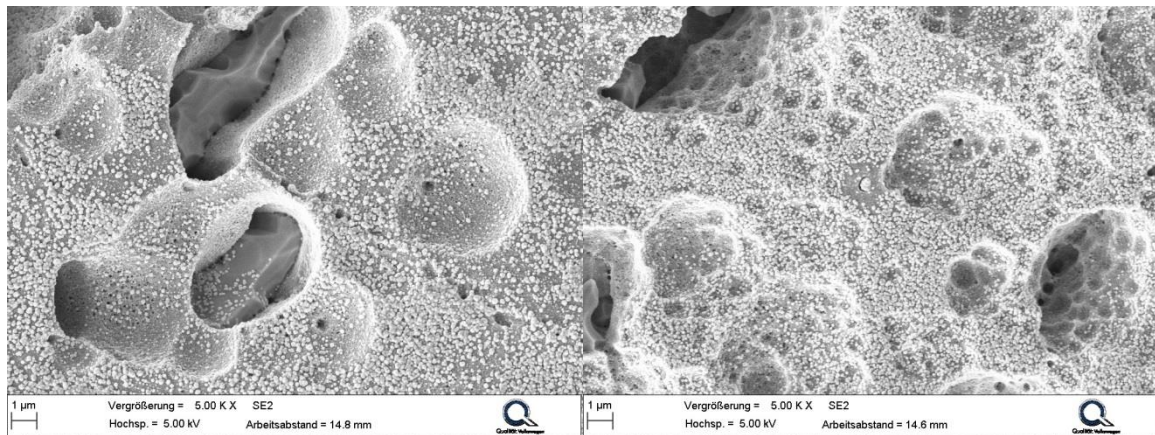


Abbildung 2.8: Links einfache und rechts doppelte Zinkaktivierung auf der Legierung EN AW 2618A; die zweite Zinkaktivierung ist im Vergleich feinkörniger und gleichmäßiger verteilt

2.2.4 Schichtmorphologie und -aufbau

Die Schichtmorphologie von NiP-Schichten hängt direkt mit der Abscheidung zusammen. Im Initialstadium der Schichtabscheidung bilden sich kleine Keime auf der Substratoberfläche, welche mit zunehmender Beschichtungsdauer zu immer größeren Keimen anwachsen (siehe Abbildung 2.9 rechts). Ausführliche Untersuchungen zum anfänglichen Schichtwachstum von NiP-Schichten wurden von Pietsch durchgeführt [54]. Bei der Beschichtung von Aluminium bilden sich die ersten Wachstumskeime der NiP-Schicht an den Keimen der Zinkaktivierung. Daher haben die Feinkörnigkeit und die gleichmäßige Verteilung der Zinkatschicht auch großen Einfluss auf die Oberflächentopographie sowie den Aufbau von NiP-Schichten. Schenzel beobachtet eine Zunahme der Knospenbildung mit steigendem Badalter [55]. Eine Begründung für dieses Phänomen wird jedoch nicht gegeben.

Senkrecht zur Wachstumsrichtung weisen NiP-Schichten einen lamellaren Aufbau auf. Im metallographischen Querschliff sind nach geeigneter Ätzung feine Lamellen im Schichtaufbau zu sehen. Die Lamellen sind dabei lokal unterschiedlichen Phosphorgehalten in der Schicht zuzuordnen. Je höher der Phosphorgehalt in der Lamelle ist, desto geringer ist der Ätzangriff bei der Schliffpräparation (siehe Abbildung 2.9 links). Die Bildung der Lamellen entsteht durch Schwankungen in der Elektrolytzusammensetzung an der Bauteiloberfläche. Vor allem pH-Schwankungen tragen zur Bildung der Lamellen bei. Die zu den Lamellen quer verlaufenden Struktu-

ren werden in der Literatur als Knospengrenzen oder Fehlstellen beschrieben. Dabei ist eine zunehmende Häufigkeit der Knospengrenzen mit steigendem MTO zu beobachten [43,56].

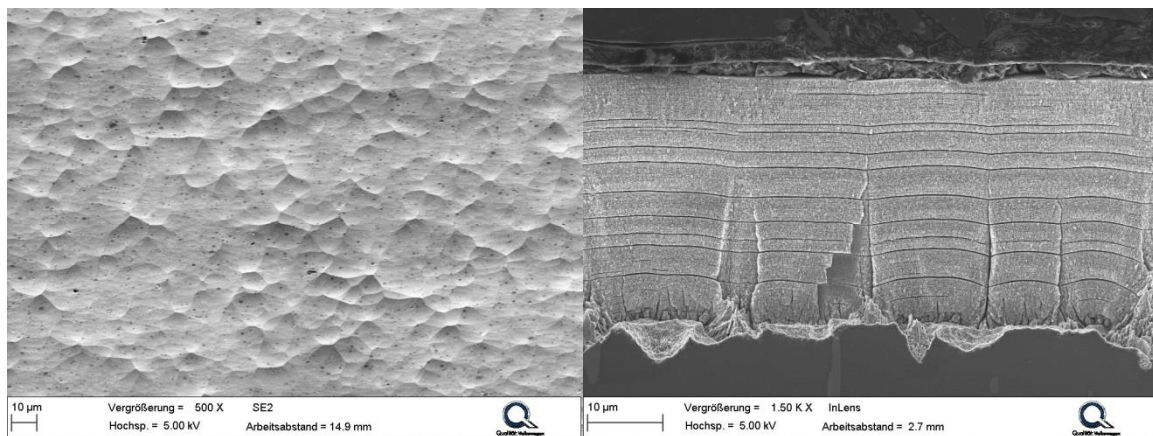


Abbildung 2.9: (links) Knospentypige Schichtoberfläche einer hochphosphorigen NiP-Schicht aus einem Elektrolyten mit MTO 6; (rechts) lamellarer Schichtaufbau im geätzten Querschliff einer mittelposphorigen Schicht (geätzt mit 1:1 Salpeter-/Essigsäure)

2.2.5 Schichteigenschaften

Die Schichteigenschaften von NiP-Schichten hängen sehr stark vom Phosphorgehalt der abgeschiedenen Schichten ab. Unter 4,5 % Phosphorgehalt werden die Schichten als niedrigphosphorig und bei über 11 % als hochphosphorig beschrieben. Dazwischen liegen die mittelposphorigen Schichten, die Eigenschaften beider Schichtarten vereinen. Mit steigendem Phosphorgehalt nehmen die Korrosionsbeständigkeit und die Duktilität der Schichten zu. Gleichzeitig sinken die Härte und die Verschleißbeständigkeit. Niedrigphosphorige Schichten weisen einen nanokristallinen Aufbau auf, wobei die hochphosphorigen röntgenamorph sind. Der Phosphorgehalt der Schichten lässt sich dabei über den pH-Wert des Bades steuern [43,55].

In dieser Arbeit werden mittelposphorige Schichten untersucht. Speziell der Einfluss des Badalters auf die Schichteigenschaften soll hierbei charakterisiert werden. Im Folgenden sollen daher einige Einflüsse des MTO auf die Schichteigenschaften erläutert werden.

Mit steigendem MTO wurde von Linka und Riedel eine Zunahme des Phosphorgehaltes der abgeschiedenen Schichten beobachtet [57]. Zugleich ist eine starke Abnahme der Bruchdehnung bei Schichten aus hohen Badaltern (> MTO 4) beschrieben.

Urlberger hat ebenfalls den Einfluss des Badalters auf den Phosphorgehalt untersucht [56]. Auch hier wurde eine Zunahme des Phosphorgehaltes mit steigendem Badalter festgestellt. Der Anstieg des Phosphorgehaltes führte jedoch weder zu einer Abnahme der Härte noch der Verschleißbeständigkeit.

Eine weitere wichtige Eigenschaft von NiP-Schichten sind die Eigenspannungen. Diese sind sowohl vom Substrat, dem Phosphorgehalt als auch vom Badalter abhängig. Hoch- bis mittelposphorige Schichten weisen leichte Druckeigenspannungen auf. Die Abscheidung auf Aluminium führt schon bei sehr geringen Phosphorgehalten zu Druckspannungen in der Schicht. Mit steigendem Badalter kommt es zu einem schlagartigen Anstieg von leichten Druckspannungen zu hohen Zugeigenspannungen [43]. Der Grenzwert ist dabei sehr stark von der Elektrolytzusammensetzung und der Badführung abhängig. In [57] entstehen die Zugeigenspannungen bei $MTO > 5$. Ursachen für die Eigenspannungsänderung sind die zunehmende Konzentration an Orthophosphit und Sulfat im Elektrolyten [58]. Bei der Aluminiumbeschichtung können auch Anreicherungen von Zink aus der Zinkaktivierung zu Zugeigenspannungen führen.

2.2.6 Wärmebehandlung von NiP-Schichten

Verdichterräder in Abgasturboladern werden durch den Verdichtungsprozess der Luft thermisch beansprucht. Die dabei erreichten Verdichteraustrittstemperaturen liegen bei bis zu 210 °C. Durch den metastabilen amorphen bis nanokristallinen Aufbau der NiP-Schichten ist davon auszugehen, dass deren Schichteigenschaften nicht über den gesamten Betriebszeitraum konstant sind. Ein weiterer Aspekt dieser Dissertation ist daher der Einfluss einer Wärmebehandlung bei 200 °C auf die Schichteigenschaften. Im folgenden Kapitel sollen die wesentlichen Eigenschaftsänderungen einer NiP-Schicht durch eine Wärmebehandlung beschrieben werden.

Übliche Wärmebehandlungen an NiP-Schichten zielen darauf ab, die Härte und die Verschleißbeständigkeit der Schichten zu erhöhen. Die dabei gewählten Temperaturen liegen oberhalb von 300 °C. Die so wärmebehandelten Schichten können Vickershärten von über 1000 HV aufweisen. Die Härtesteigerung bei diesen Temperaturen geschieht durch die Ausscheidung von intermetallischen Phasen (Ni_3P)

und der Kristallisation von Nickel aus der metastabilen Schicht [59]. Weitere Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten von NiP-Schichten mit verschiedenen Phosphorgehalten wurden in [60–62] durchgeführt.

Auch bei Temperaturen im Bereich von 200 °C weisen NiP-Schichten eine nachweisbare Änderung der Mikrostruktur auf. In der Literatur wird dieser Vorgang häufig als Relaxation beschrieben. Von Schenzel wird gezeigt, dass bei der Relaxation das freie Volumen der amorphen Matrix reduziert wird [55]. Nachgewiesen wurde dieses durch eine Änderung des linearen Ausdehnungskoeffizienten. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass bei Haltedauern über 100 Stunden erste Ausscheidungsvorgänge in der Schicht zu beobachten sind. Um Langzeiteffekte besser beschreiben zu können, werden in dieser Dissertation Haltedauern von 1000 Stunden bei 200 °C vorgesehen.

2.2.7 Einfluss auf die Lebensdauer

Der Einfluss der Beschichtung auf die Lebensdauer ist in der Literatur für Stähle sehr gut beschrieben [63–65]. In diesen Veröffentlichungen wirkt die NiP-Schicht als eine Fehlstelle und führt über ihre Kerbwirkung zu einer starken Reduzierung der Lebensdauer. Mit steigender Schichtdicke nimmt dieser Effekt zu. Von Taheri wurde der Einfluss des Phosphorgehaltes auf die Lebensdauer untersucht [66]. Hierbei wurde festgestellt, dass hochphosphorige Schichten aufgrund ihrer höheren Duktilität den mittel- und niedrigphosphorigen Schichten unter dynamischer Beanspruchung überlegen sind. Aus diesem Grund werden im Rahmen dieser Dissertation zu den mittelposphorigen Schichten auch hochphosphorige Schichten analysiert.

Zum Lebensdauerverhalten von NiP-Schichten auf Aluminiumknetlegierungen existieren teils widersprüchliche Ergebnisse. Lonyuk et al. haben den Einfluss einer hochphosphorigen NiP-Schicht auf der Legierung EN AW 2618A untersucht [67]. Hierbei wurde ein positiver Einfluss der Beschichtung auf die Lebensdauer beschrieben. Rahmat et al. und Puchicabrera et al. untersuchten den Einfluss einer hoch bis sehr hochphosphorigen Beschichtung auf EN AW 7075 [68,69]. Dabei wurde ein positiver oder neutraler Einfluss auf die Lebensdauer festgestellt. In allen

Veröffentlichungen weist die Beschichtung Fehlstellen auf, welche im Bruchausgang des Schwingbruches nachweisbar sind.

Bei den Fehlstellen kann es sich unter anderem um Fehlstellen aus der Schichtherstellung, ähnlich den Knospen aus Kapitel 2.2.4, handeln. Da der MTO einen erheblichen Beitrag zur Bildung der Fehlstellen leistet, ist von einem starken Einfluss des MTO auf die Lebensdauer auszugehen. In der Literatur ist dieser Effekt jedoch nur selten beschrieben und wenig untersucht. Daher ist ein wichtiger Aspekt dieser Dissertation den Einfluss des MTO auf die Lebensdauer zu analysieren. Hierzu werden Zugschwellversuche an beschichteten Aluminiumproben mit drei verschiedenen Badaltern durchgeführt.

2.2.8 Korrosionsverhalten

Die Korrosionsbeständigkeit von NiP-Schichten wird sehr stark vom Phosphorgehalt der Schichten beeinflusst. Hochphosphorige Schichten sind dabei die korrosionsbeständigsten. Poren oder andere Fehlstellen sind entscheidende Faktoren, die zu einer Verminderung der Korrosionsbeständigkeit führen können. Die Schichten weisen im Vergleich zu einem Aluminiumsubstrat ein edleres Potential als der Grundwerkstoff auf und können daher nur als geschlossene, dichte Schicht vor Korrosion schützen [43].

Linka und Riedel haben in ihren Untersuchungen gezeigt, dass die Korrosionsbeständigkeit der NiP-Schichten sehr stark vom MTO abhängt [57]. Ab einem Grenzwert (in diesem Fall $MTO > 5$) nimmt die Korrosionsbeständigkeit dabei schlagartig ab. Schenzel beschreibt Inhomogenitäten in der Schicht, wie die Knospengrenzen, als wichtigen Faktor für die Korrosionsbeständigkeit [55]. In diesen Bereichen liegt eine Störstelle im Schichtaufbau vor und die Korrosion kann hier bevorzugt wirken. Dabei ist ein Zusammenhang des MTO mit der zunehmenden Anzahl an Knospengrenzen ableitbar. Daher werden in dieser Dissertation Korrosionsversuche in Abhängigkeit des MTO durchgeführt.

Der Korrosionsmechanismus ohne Fehlstellen wird von Schenzel als Lochfraß bezeichnet [55]. Vor allem aggressive Ionen wie Chlorid, Sulfat und Sulfid haben einen entscheidenden Einfluss auf den Angriff. Bei Schichten mit hohen Zugeigenspannungen ist zudem eine Art der Spannungsrisskorrosion zu beobachten.

Urlberger hat das Korrosionsverhalten von NiP-Schichten durch Stromdichte-Potential-Kurven untersucht [56]. Dabei zeigten sich bei MTO 6 im Vergleich zu MTO 2 und 4 deutlich höhere Korrosionsströme in schwefelsauren Elektrolyten. Die Zugabe von 50 ppm Chlorid führte bei den Untersuchungen jedoch nicht zum Lochfraß.

2.3 Plasmaelektrolytische Oxidschichten

Im Rahmen dieser Dissertation sollen zu den NiP-Schichten alternative Beschichtungen für Verdichterräder untersucht werden. Diese Schichten müssen vergleichbare bis bessere Schichteigenschaften zu den bereits eingesetzten NiP-Schichten aufweisen. Eine mögliche Alternative können plasmachemische Aluminiumoxid-schichten (PEO-Schichten) darstellen. In mehreren Offenlegungsschriften hat der Turboladerhersteller Bosch Mahle Turbo Systems GmbH & Co. KG den Einsatz dieser Schichten für Verdichterräder beschrieben [4,5]. Aus diesem Grund werden zwei verschiedene PEO-Schichten zu den NiP-Schichten vergleichend untersucht. Im Folgenden werden die Herstellung und die Eigenschaften dieser Schichten näher beschrieben.

2.3.1 Schichtherstellung

Ähnlich dem Anodisierprozess, bei dem eine Oxidschicht auf passivschichtbildenden Metallen erzeugt wird, lassen sich Titan, Magnesium und Aluminium im PEO-Prozess beschichten. Die verwendeten Spannungen sind jedoch um ein Vielfaches höher. Die Spannungen liegen oberhalb der Durchschlagsspannung der Oxidschichten bei 400 bis 800 V. Dabei entstehen auf den Oberflächen komplexere Oxidschichten, deren Zusammensetzung sich aus dem Substrat und dem Elektrolyten ergibt [70,71]. Im Vergleich zu konventionellen Anodisierschichten besitzen PEO-Schichten bessere Korrosions- und Verschleißbeständigkeiten [72].

Abbildung 2.10 zeigt einen schematischen Spannungs-Zeit-Verlauf eines PEO Prozesses. Nach Dehnavi ist das Schichtwachstum in vier Bereiche einzuteilen [73]. Im ersten Stadium findet das konventionelle Anodisieren der Oberfläche statt. Nach

Erreichen der Durchschlagsspannung treten sehr viele Lichtbögen auf (zweites Stadium). In den Lichtbögen wird das Schichtmaterial und Teile des Substrates aufgeschmolzen und reagieren mit dem Elektrolyten. Mit zunehmender Prozessdauer nimmt die Anzahl der Lichtbögen ab, dafür steigt jedoch die Intensität an. So sind die Lichtbögen anfangs weiß bis blau und zum Ende des Prozesses gelb bis orange (viertes Stadium). Die genauen Reaktionsvorgänge sind aufgrund der extremen Kurzlebigkeit der Lichtbögen bisher nicht vollständig geklärt [70,72,74,75]. Nach Yerokhin et al. und Hussein et al. liegen die in den Lichtbögen erreichten Temperaturen im Bereich von 4.000 bis 10.000 K, wobei die Temperaturen mit zunehmender Intensität und Prozessdauer zunehmen [76,77]. Die so gebildete Oxidschicht entsteht daher aus einer Vielzahl chemischer und physikalischer Prozesse wie dem Schmelzen und Erstarren von Oxiden sowie einem Verdichtungsprozess [70,77–82].

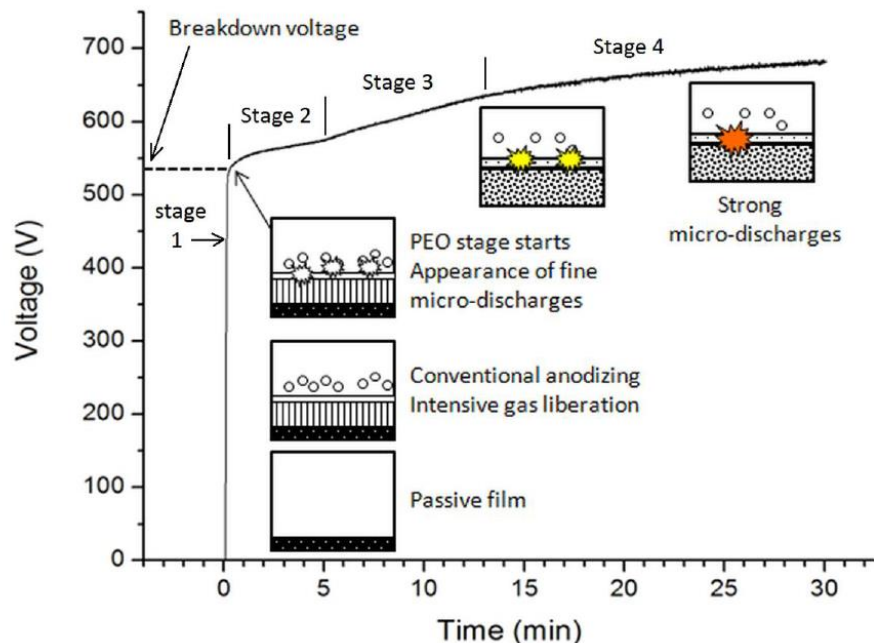
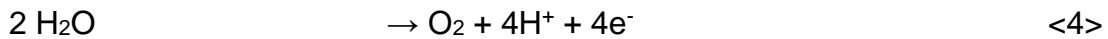
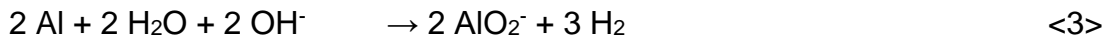


Abbildung 2.10: Schematischer PEO-Prozess, eingeteilt in die vier Bereiche des Schichtwachstums [73]

Für die plasmachemische Oxidation von Aluminium werden in der Literatur eine Vielzahl möglicher Reaktionsmechanismen angegeben. Wenn keine Spannung anliegt, findet die Auflösung des Aluminiums im alkalischen Elektrolyten statt (siehe <3>) [83,84]. Wenn das Bauteil als Anode geschaltet ist, entstehen die Lichtbögen

an der Oberfläche. Es kommt zur Sauerstoffbildung, dieser wird ionisiert, diffundiert zur Substratoberfläche und bildet mit Aluminiumionen Aluminiumoxid (<4> und <5>) [85–87]. Durch die Lichtbögen ist es ebenfalls möglich, dass Aluminium vom Substrat in den Elektrolyten gelangt und mit diesem reagiert [83,88].



2.3.2 Prozessparameter und deren Einfluss auf den PEO Prozess

Die Eigenschaften von PEO-Schichten sind von vielen Faktoren abhängig [70,72,76]. Vor allem der Herstellungsprozess, das Substrat und die verwendeten Elektrolyte haben großen Einfluss auf die Schichten (siehe Abbildung 2.11). Dehnavi stellt in seiner Dissertation eine gute Übersicht über die verschiedenen Faktoren zusammen [73]. Im nachfolgenden Kapitel sollen die wichtigsten Prozessparameter und deren Einflüsse genauer beschrieben werden.

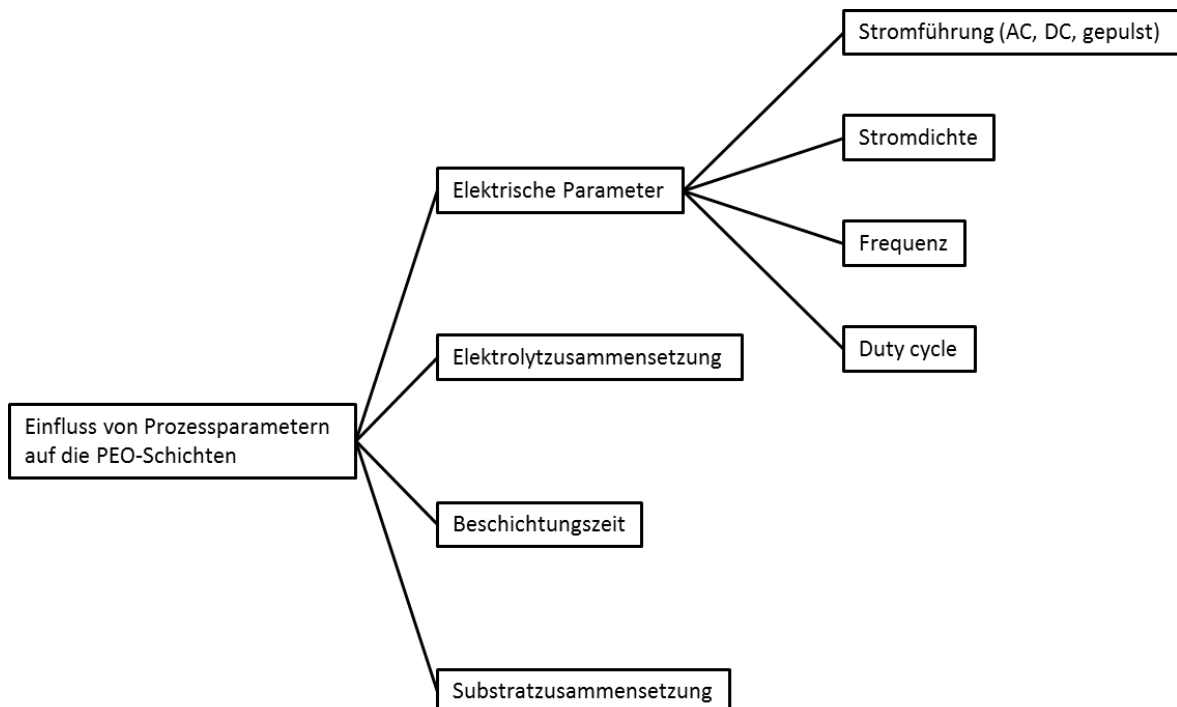


Abbildung 2.11: Einflussparameter auf der Eigenschaften von PEO-Schichten nach [73]

Die Art der Stromführung hat sehr großen Einfluss. Die einfachste Variante der Stromführung mit Gleichstrom hat den Nachteil, dass der Prozess durch auftretende Polarisierungen der Elektroden nur schwer zu kontrollieren ist, die Schichtwachstumsraten gering und die so hergestellten Schichten sehr porös sind [70,72,76]. Durch Anlegen einer Wechselspannung fällt der Polarisierungseffekt weg und der Prozess ist besser zu kontrollieren, die Dauer und die Intensität der Lichtbögen sind hierbei wichtige Faktoren. Nachteilig sind jedoch die geringen Leistungen und Frequenzen der Wechselstromgeneratoren [76].

Am vielversprechendsten sind gepulste Gleichspannungsarten. Hierbei wird zwischen stets anodischen Pulsen und bipolaren Pulsen (zusätzlich kathodische Pulse) unterschieden. Die so hergestellten Schichten sind deutlich gleichmäßiger und defektärmer [89,90]. In der Literatur wird der Effekt des kathodischen Pulsens auch als „soft sparking“ beschrieben [91–94]. Weitere Untersuchungen und vergleichende Darstellungen zum Einfluss der Stromführung sind in [95–97] zu finden.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist die verwendete Stromdichte. Diese hat Einfluss auf die Phasenzusammensetzung der Schichten, die Wachstumsrate und die Mikrostruktur [76,98,99]. Im Falle von PEO-Schichten auf Aluminium können die Schichten sowohl aus amorphem Aluminiumoxid bestehen als auch aus dem thermodynamisch stabilen α - und dem metastabilen γ -Aluminiumoxid. Dehnavi hat dabei nachgewiesen, dass mit steigender Stromdichte ein höherer Anteil an α -Aluminiumoxid in den Schichten vorhanden ist [73]. Grund hierfür ist der höhere Energieeintrag, der die Phasenumwandlung von γ - in α -Aluminiumoxid begünstigt (siehe Kapitel 2.3.4). Weitere Untersuchungen zeigen, dass die Stromdichte Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit hat [100].

Im Falle der gepulst hergestellten Schichten hat die Frequenz der Pulse und der Arbeitszyklus (Verhältnis von Impulsdauer zu Impulsperiodendauer) Einfluss auf die Schichten. Dehnavi zeigt in seiner Dissertation, dass höhere duty cycles zu stärkeren Lichtbögen führen und so die Schichtmorphologie beeinflussen [73].

Mit steigender Beschichtungsdauer nimmt die Schichtdicke zu. Gleichzeitig nehmen die Intensitäten der Lichtbögen zu, wodurch größere Poren in den Schichten entstehen [73]. Bajat et al. zeigten, dass die Korrosionsbeständigkeit über die Schichtdicke aufgetragen durch ein Maximum verläuft [101]. Grund hierfür sind die mit steigender Schichtdicke zunehmenden Poren.

Wie bereits in Kapitel 2.3.1 angedeutet, finden Reaktionen mit dem Elektrolyten statt. Hieraus entsteht ein direkter Einfluss der Elektrolytzusammensetzung auf die Schichteigenschaften. Die meisten verwendeten Elektrolyte zur Beschichtung von Aluminium enthalten Kaliumhydroxid, Natriumsilikat und eine Vielzahl weiterer Additive [70,76,102]. Natriumsilikat reagiert dabei mit dem Substratmaterial und führt zum Einbau von Mullit (ein Mischoxid aus Aluminium und Silizium) in die Schichten. Untersuchungen zum Einbau von Mullit in die Schichten sind in [73,103,104] zu finden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist das Badalter des Elektrolyten. In der Literatur ist dieser Effekt jedoch kaum untersucht und beschrieben [70,73]. Dehnavi zeigt in seiner Dissertation, dass mit steigendem Elektrolytalter die Porosität und Defektdichte der Schichten zunehmen [73].

Da die Schichten auf dem Substrat aufwachsen, hat die Zusammensetzung des Substrates ebenfalls einen Einfluss auf die Schichteigenschaften. Im Falle von Aluminium wird berichtet, dass Schichten auf Al-Cu-Legierungen einen höheren α -Anteil aufweisen und Al-Mg-Legierungen eher γ -Aluminiumoxid in den Schichten enthalten [76].

2.3.3 Schichtmorphologie

PEO-Schichten weisen einen dreischichtigen Aufbau auf (siehe Abbildung 2.12). Auf dem Substrat wächst eine sehr dünne, defektarme Sperrschicht auf. Über der Sperrschicht bildet sich die eigentliche Funktionsschicht, gefolgt von einer sehr porösen äußeren Schicht [72,89,105]. Die innere Sperrschicht wirkt dabei für die hohe Korrosionsbeständigkeit der Schichten, da korrosive Medien die porösen äußeren Schichten durchdringen können [101,106–108]. Die Funktionsschicht gewährleistet die hohe Verschleißbeständigkeit der PEO-Schichten [109].

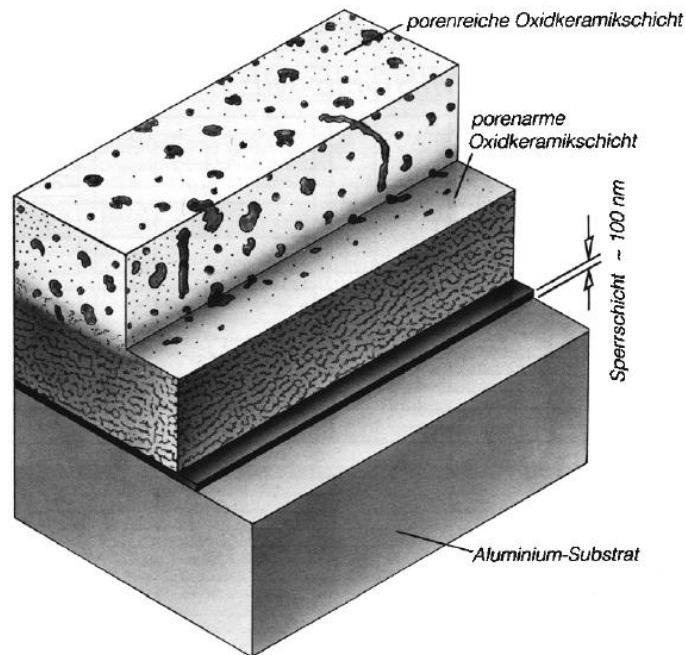


Abbildung 2.12: Schematischer, dreischichtiger Aufbau einer PEO-Schicht [110]

Im Querschliff sind viele kleine Poren in den Schichten zu sehen. Zusätzlich dazu sind die Kanäle, in denen die Lichtbögen gezündet haben, zu erkennen. Die Schichtmorphologie ist damit sehr stark vom Beschichtungsprozess abhängig. In der Literatur gibt es verschiedene Modelle, die das Schichtwachstum beschreiben [70,81,111]. Abbildung 2.13 zeigt das Schichtwachstum für eine Magnesiumlegierung. Hierbei werden verschiedene Typen von Lichtbögen (Typ A, B und C) beschrieben. Typ B kennzeichnet komplette dielektrische Durchschläge der Beschichtung. Die Typen A und C sind Gasentladungen an Mikroporen in der Schicht [81].

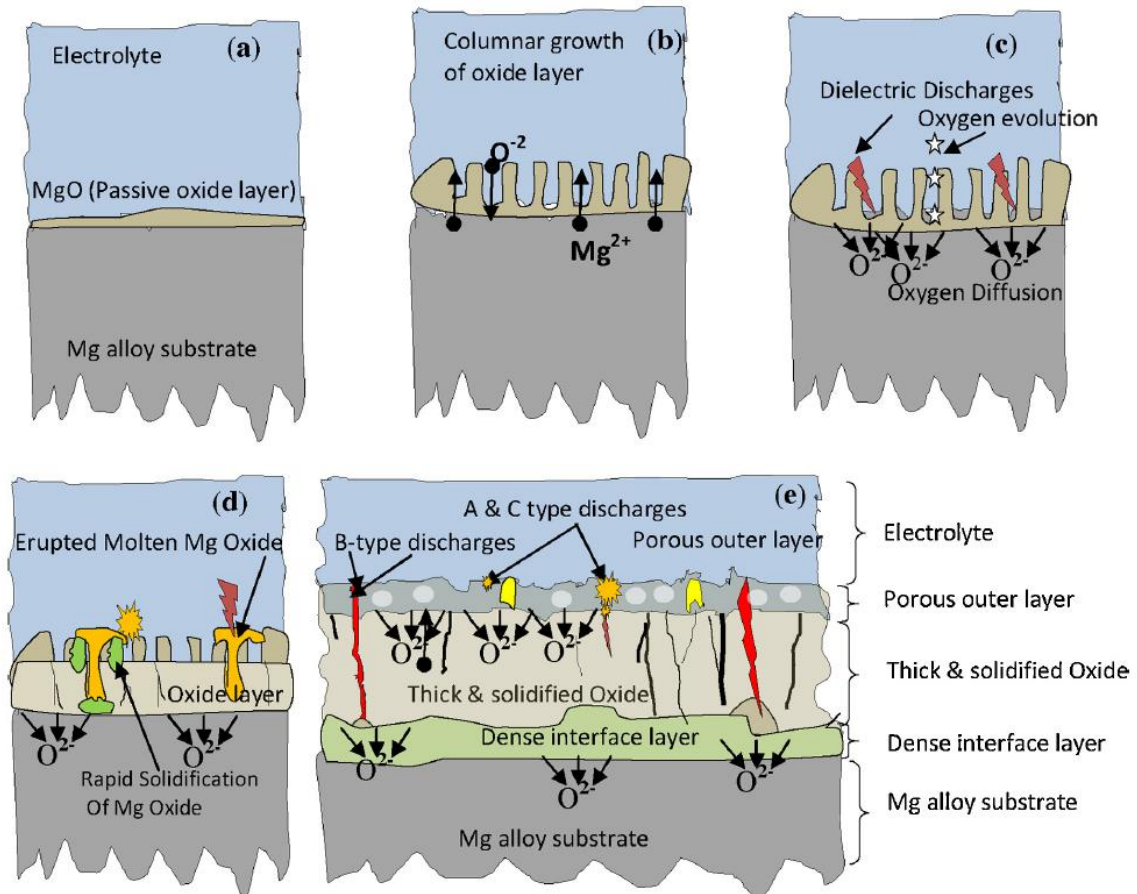


Abbildung 2.13: verallgemeinertes Schichtwachstumsmodell für eine Magnesiumlegierung [81]; im initialen Stadium (a) liegt die natürliche Passivschicht des Materials vor, beim Anlegen einer Spannung bildet sich zunächst die übliche, kolumnare Anodierschicht (b), steigt die Spannung weiter entstehen erste Lichtbögen (c), im weiteren Verlauf (d und e) kommt es zur Ausbildung des dreischichten Aufbaus

Auf der Oberfläche von PEO-Schichten sind verschiedene Strukturen zu erkennen. Die Lichtbögen transportieren umgeschmolzenes Material an die Oberfläche, welches beim Kontakt mit dem Elektrolyten sehr schnell erstarrt. Diese erzeugen große, runde Krater, die ein Loch in der Mitte haben, durch die der Lichtbogen geschlagen ist (siehe Abbildung 2.14) [112]. Weiterhin sind nodulare Bereiche auf den Oberflächen zu finden. Diese werden auf entweichende Gase beim Beschichtungsprozess zurückgeführt [76]. Dehnavi zeigt, dass die nodularen Bereiche reich an Silizium sind und daher aus einer Reaktion mit dem Elektrolyten entstehen [73]. Weitere Untersuchungen zur Schichtmorphologie sind in [77,111,113] zu finden.

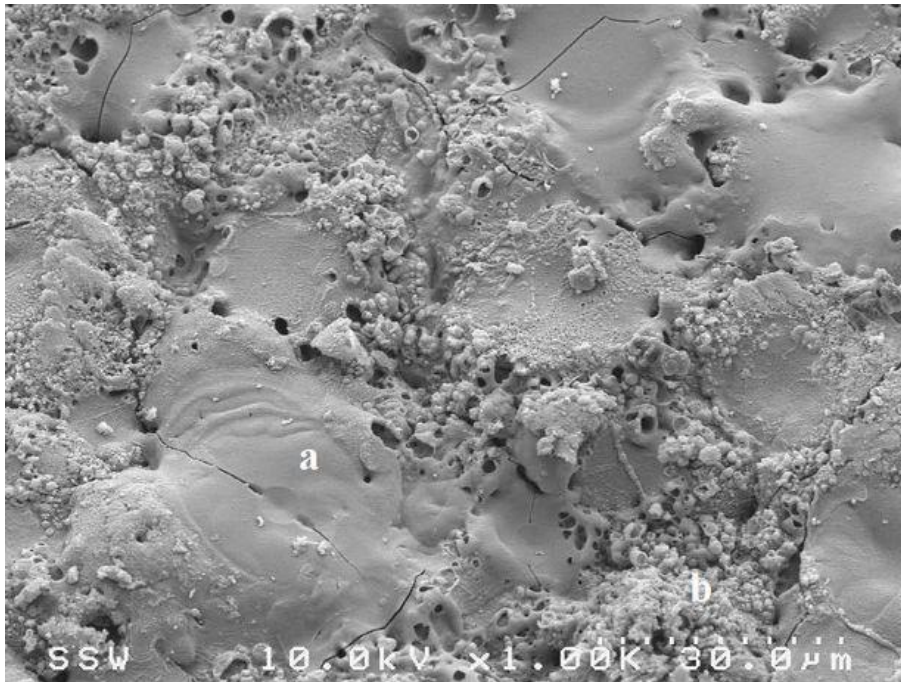


Abbildung 2.14: Oberfläche einer PEO-Schicht mit großen Aufschmelzungen (a) und nodularen Strukturen (b) [73]

2.3.4 Schichteigenschaften

Die Eigenschaften von PEO-Schichten sind direkt von der Schichtherstellung und den verwendeten Parametern abhängig (siehe Kapitel 2.3.2). Weitere Faktoren, die die Eigenschaften entscheidend beeinflussen, sind die chemische Zusammensetzung, die Phasenzusammensetzung und die Porosität. Im Folgenden werden die Eigenschaften von PEO-Schichten auf Aluminium genauer beschrieben.

Plasmachemische Aluminiumoxidschichten bestehen aus amorphem Aluminiumoxid, kristallinem α - und γ -Aluminiumoxid. Auch Mischoxide aus dem Elektrolyten, wie Mullit, können in die Schichten eingebaut werden. Aufgrund der schnellen Abkühlbedingungen der geschmolzenen Bereiche wird davon ausgegangen, dass sich zunächst γ -Aluminiumoxid aus der Schmelze bildet. Dieses weist im Vergleich zum α -Aluminiumoxid eine deutlich geringere Keimbildungsenergie auf [114,115]. Nach [114,116–118] ist eine Umwandlung von γ - in α -Aluminiumoxid bei Temperaturen über 1000 °C zu erwarten. Damit führen weitere Lichtbögen und die Erwärmung des umliegenden Materials zur Umwandlung.

Die Härte der Schichten ist eine Funktion der Phasenzusammensetzung und der Porosität. α -Aluminiumoxid hat eine Härte von 2600 HV, γ -Aluminiumoxid von

1700 HV und Mullit von 1000 HV [73,76]. Je nach Porosität und Phasenzusammensetzung kommen PEO-Schichten auf Aluminium auf Vickershärten von 700 bis 2200 HV [70,76,119,120].

Ein weiterer Kennwert von PEO-Schichten sind deren Eigenspannungen. Aufgrund der schnellen Abkühlung und der komplexen Schichtenstehung weisen PEO-Schichten auf Aluminium Druckeigenspannungen auf. In der Literatur werden Druckeigenspannungen von -100 bis zu -800 MPa mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesen [121]. Dean et al. haben mit einer Durchbiegemethode deutlich geringere Werte (-50 MPa) bestimmt [122].

2.3.5 Einfluss auf die Lebensdauer

Der Einfluss von PEO-Schichten auf die Lebensdauer ist besonders für den Einsatz als Beschichtung für Verdichterräder von Bedeutung. Im Fokus der Untersuchungen dieser Dissertation steht dabei vor allem der direkte Vergleich zum Schädigungsverhalten von NiP-Schichten. Im Folgenden wird ein Überblick über bisherige Veröffentlichungen zum Schadenmechanismus PEO-beschichteter Proben gegeben.

Yerokhin et al. und Němcová et al. untersuchten den Einfluss von PEO-Schichten auf die Lebensdauer von Magnesiumlegierungen [123,124]. Hierbei wurde festgestellt, dass PEO-Schichten die Lebensdauer reduzieren. Im Vergleich zu Anodisierungsschichten ist der negative Einfluss jedoch geringer. Als Ursache für die Reduzierung der Lebensdauer werden das frühzeitige Einreißen der Schicht sowie Schwachstellen im Interface genannt.

Für PEO-Schichten auf Titan kommen Apachitei et al. und Wang et al. zu ähnlichen Ergebnissen [125,126]. Mit steigender PEO-Schichtdicke wird der negative Einfluss zunehmend stärker. Neben dem Einreißen der Schicht und der damit entstehenden Kerbwirkung werden Druckeigenspannungen in der Schicht als weitere Schadenursache genannt. Die Druckeigenspannungen in der Schicht führen zu Zugeigenspannungen im Substrat und begünstigen eine frühzeitige Risseinleitung.

Von Dejun et al. wurden PEO-Schichten auf Aluminium analysiert [127]. Mit steigender Schichtdicke ist auch hier ein zunehmend negativer Einfluss zu beobachten. Grund hierfür ist eine steigende Defektdichte in der PEO-Schicht mit zunehmender

Schichtdicke. Wasekar et al. zeigen, dass unter korrosiver Belastung der negative Einfluss der PEO-Schicht durch die korrosive Beständigkeit kompensiert wird [128]. Lonyuk et al. und Rajasekaran et al. vergleichen das Verhalten von PEO-Schichten mit Anodisierschichten auf Aluminium [129,130]. Beide zeigen, dass PEO-Schichten einen geringeren negativen Effekt auf die Lebensdauer haben als Anodisierschichten. Ein Vorteil der PEO-Schichten gegenüber den Anodisierschichten liegt in der Schichtstruktur. Anodisierschichten weisen bereits vorhandene Kerben in der Schicht auf und führen so zu einem frühzeitigen Versagen.

Asquith et al. und Wen et al. zeigen Optimierungspotentiale für das Lebensdauerverhalten von PEO-Schichten auf Aluminium [131,132]. Ein der PEO-Beschichtung vorgeschaltetes Kugelstrahlen oder eine Oberflächenzermürbung zur Erzeugung einer sehr feinkörnigen Oberfläche führen zu einer Reduzierung des negativen Einflusses der nachfolgenden PEO-Beschichtung.

2.3.6 Korrosionsverhalten

Die Korrosionsbeständigkeit von PEO-Schichten hängt sehr stark mit der Schichtstruktur zusammen (siehe Kapitel 2.3.3). Die meisten Veröffentlichungen zur Korrosionsbeständigkeit von PEO-Schichten stellen daher einen Zusammenhang zwischen den Abscheidungsparametern und der Korrosionsbeständigkeit her.

Der wichtigste Faktor für die Korrosionsbeständigkeit von PEO-Schichten ist deren Porosität und die sperrschichtbildende Wirkung. Wenn das Korrosionsmedium das Substrat erreicht, ist auch von dessen Korrosion auszugehen. Der Einfluss der Schichtherstellungparameter auf die Porosität und die Korrosionsbeständigkeit wurde in vielen Veröffentlichungen bereits beschrieben. Dabei sind die Stromführung [90,133], die Pulsfrequenz [134], die Stromdichte [100] und die Elektrolytzusammensetzung [135] nur einige der untersuchten Parameter. In [136] ist ein ausführliches Review zu den Einflüssen auf die Korrosionsbeständigkeit von PEO-Schichten auf Magnesium gegeben.

Nach Venugopal et al. besitzen PEO-Schichten auf Aluminium eine gute Sperrschichtwirkung gegen neutrale Salzlösungen [107]. Die Schichten erhöhen ebenfalls die Beständigkeit gegen Spannungsrisskorrosion (SpRK). Guan et al. und

Dehnavi et al. beschreiben, dass mit steigender Beschichtungsdauer die Korrosionsbeständigkeit zunächst zunimmt und später durch die immer stärker werdenden Lichtbögen und die damit gebildeten größeren Poren wieder abnimmt [74,137]. Wen et al. führen einen dreistufigen Korrosionsmechanismus ein [138]. Im ersten Stadium wirkt die PEO-Schicht als Sperrschicht und verhindert, dass das Korrosionsmedium das Substrat erreicht. Im zweiten Schritt findet der lochfraßartige Korrosionsangriff des Substrates statt. Bei längerer Exposition wird die Korrosionsgeschwindigkeit durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Korrosionsprodukte bestimmt.

Um die Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen, können die porösen Eigenschaften der PEO-Schichten bewusst ausgenutzt werden. In den Poren können Imprägniermittel sehr haftfest in die Schichten eingebracht werden [139]. Mögliche Imprägniermittel sind Natriumsilikat und Polypropylen [140] oder eine Versiegelung mit einem Sol-Gel-Prozess [141]

3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die Versuchsplanung, die verwendeten Werkstoffe sowie die durchgeführten Untersuchungsmethoden dargestellt.

3.1 Versuchsplan

Der Versuchsplan dieser Dissertation gliedert sich in drei Teile (siehe Abbildung 3.1):

In der Planungsphase wurde ermittelt, welche Werkstoffe und Beschichtungen im Fokus der Untersuchungen stehen sollen (siehe hierzu Kapitel 1). Der Standardwerkstoff für Verdichterräder in Abgasturboladern ist die hochwarmfeste Aluminiumknetlegierung EN AW 2618A [3]. Bei Motoren mit Niederdruck-Abgasrückführung müssen diese Verdichterräder zum Schutz vor Korrosion, Partikelschlag und Tropfenschlag beschichtet werden. Eine der möglichen Beschichtungen sind NiP-Schichten [2]. Aufgrund des in der Literaturrecherche festgestellten Einflusses des MTO auf die Schichteigenschaften ist dieses ein wichtiger Aspekt der Untersuchungen. Eine weitere kleine Versuchsreihe soll den Einfluss des Phosphorgehaltes auf die Lebensdauer untersuchen. Alternativ zu den NiP-Schichten wird in mehreren Offenlegungsschriften [4,5] der Einsatz von PEO-Schichten vorgestellt. Diese werden im Rahmen dieser Dissertation vergleichend zu den NiP-Schichten untersucht. Aufgrund der starken Abhängigkeit der Schichteigenschaften von der Schichtherstellung werden zwei grundsätzlich verschiedene PEO-Schichten miteinander verglichen. Ein Einfluss der Schichtdicke auf die Eigenschaften wird ebenfalls analysiert. Im letzten Schritt wird eine alternative Grundmetalllegierung AA 2055 untersucht. Diese könnte ebenfalls für den Einsatz als Verdichterradwerkstoff in Frage kommen [6].

Die durchgeführten Untersuchungen teilen sich in zwei Bereiche auf. Im ersten Schritt werden der Ausgangszustand charakterisiert, die Lebensdauereigenschaften analysiert und die Korrosions- und Kavitationsbeständigkeiten untersucht. Im zweiten Schritt wird der Einfluss einer Wärmebehandlung von 200 °C für 1000 Stun-

den untersucht. Die Wärmebehandlung ergibt sich aus den thermischen Beanspruchungen des Verdichterrades während des Betriebs. Hierbei findet eine vergleichende Untersuchung der Eigenschaften und des Lebensdauerverhaltens statt.

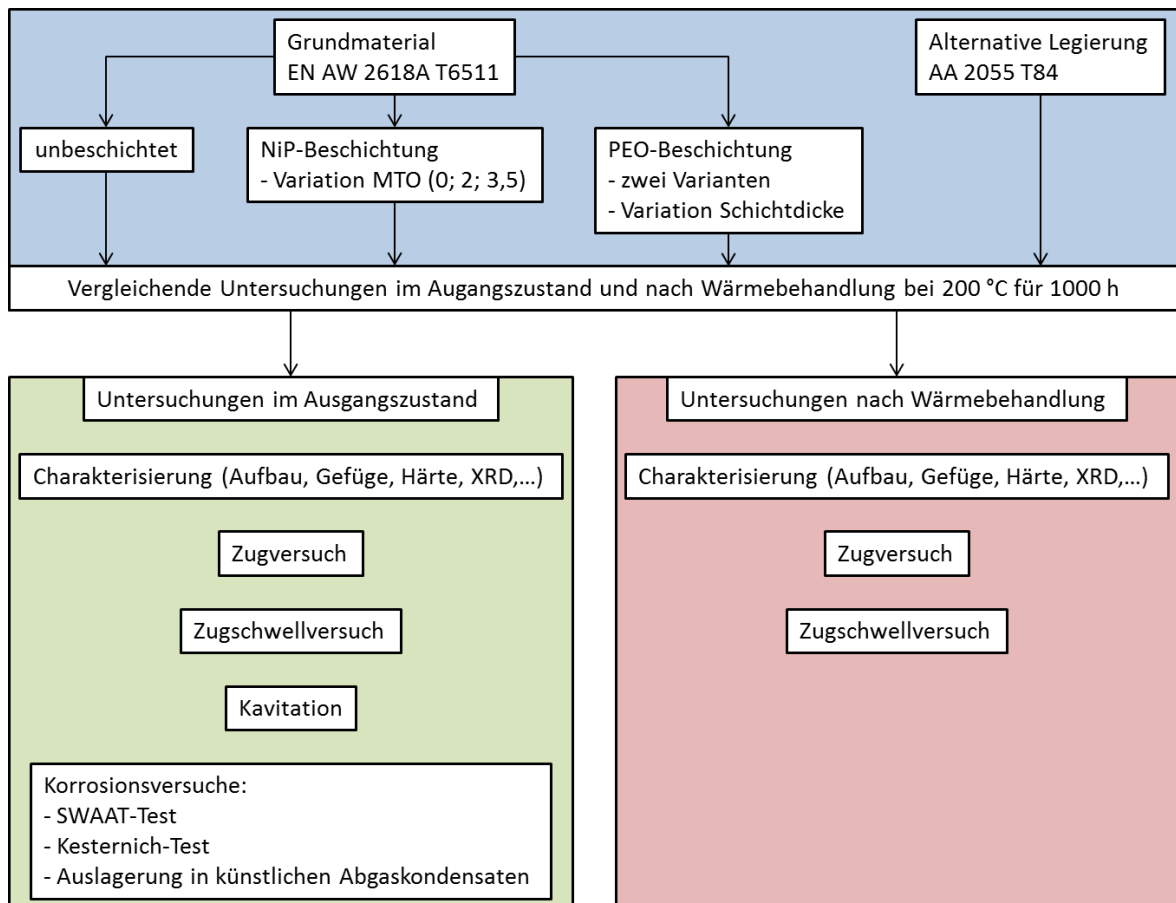


Abbildung 3.1: Versuchsplan der im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Untersuchungen – Planungsphase (blau), Untersuchungen im Ausgangszustand (grün) und nach Wärmebehandlung (rot)

3.2 Verwendete Materialien

Die verwendete Aluminiumknetlegierung EN AW 2618A wird als stranggepresste Ronde mit \varnothing 50 mm im Wärmebehandlungszustand T6511 von der Firma OTTO FUCHS KG bezogen.

Für die Untersuchungen zum Einfluss des Badalters auf die Eigenschaften von NiP-Schichten werden mittelposphorige NiP-Schichten aus drei verschiedenen Badaltern (MTO 0; 2; 3,5) untersucht. Eine weitere Versuchsreihe soll den Einfluss des Phosphorgehaltes auf die Lebensdauer untersuchen. Hierfür werden hochphosphorige Schichten mit MTO 0 untersucht. Die NiP-Schichten werden von der Firma AHC Oberflächentechnik GmbH hergestellt. Das Substrat wird vor der Beschichtung

entfettet, sauer gebeizt und durch eine doppelte Zinkaktivierung vorbehandelt. Die Sollschichtdicke liegt bei 30 μm . Um mögliche Prozessschwankungen zu vermeiden, wurden die Schichten eines MTO alle zusammen beschichtet.

Bei den beiden PEO-Schichten handelt es sich um zwei grundsätzlich verschiedene PEO-Varianten. Beide Schichten werden mittels bipolaren Gleichstroms hergestellt. Bei PEO 1 sind die Ströme im kathodischen Bereich deutlich stärker ausgeprägt als bei PEO 2. Zudem liegt die Pulsfrequenz bei PEO 1 im kHz-Bereich, während sie bei PEO 2 im Hz-Bereich liegt. PEO 1 wird aus einem silikathaltigen Elektrolyten und PEO 2 aus einem phosphathaltigen Elektrolyten hergestellt. Die Sollschichtdicke liegt bei 30 μm . In einer kleinen Versuchsreihe wird die Schichtdicke von PEO 1 auf 10 μm reduziert.

Die alternative Aluminiumknetlegierung AA 2055 wird von der Firma Arconic Inc. als Ronde mit \varnothing 70 mm im Wärmebehandlungszustand T84 zur Verfügung gestellt.

3.3 Probengeometrien

Für die Charakterisierung sowie die Kavitations- und Korrosionsversuche wird die in Abbildung 3.2 verwendete Probengeometrie genutzt. Die beiden Bohrungen werden für die Fixierung bei der Beschichtung genutzt.

Abbildung 3.3 zeigt die Geometrie der verwendeten Zugproben und Abbildung 3.4 die der Zugschwellproben. Die Innengewinde werden für die Fixierung bei der Beschichtung genutzt. Die Außengewinde werden während der Beschichtung maskiert.

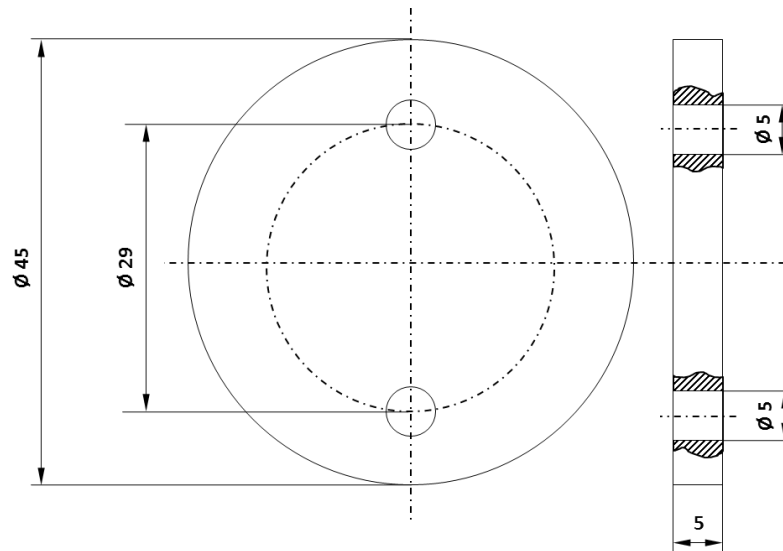


Abbildung 3.2: Metallographieprobe für die Charakterisierung sowie die Kavitations- und Korrosionsversuche

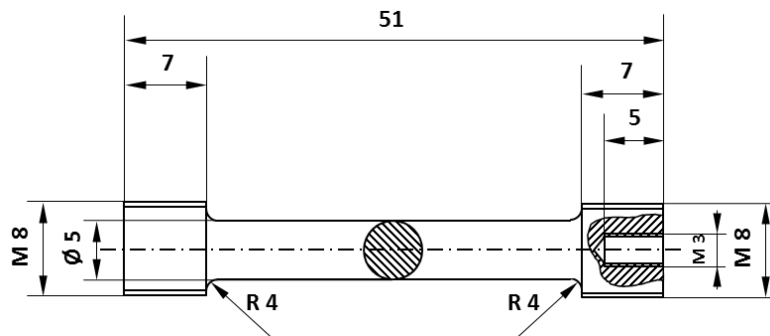


Abbildung 3.3: Verwendete Zugprobengeometrie in Anlehnung an [142], für die Beschichtung wurden die M8-Gewinde maskiert

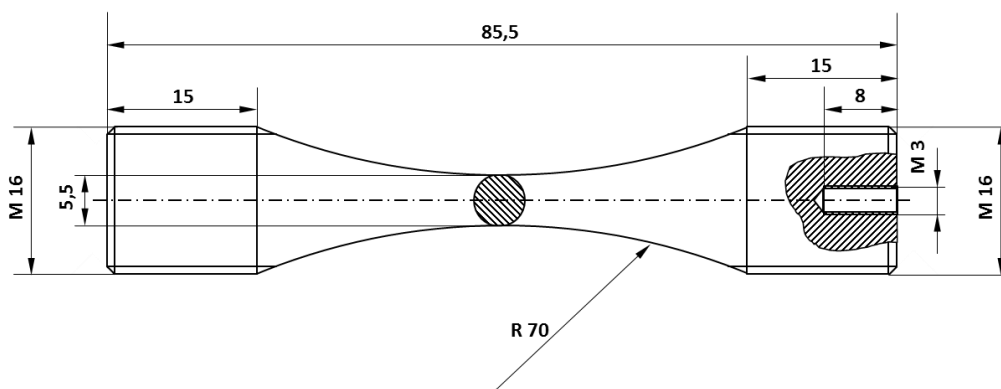


Abbildung 3.4: Verwendete Zugschwellprobengeometrie, für die Beschichtung wurden die M16-Gewinde maskiert

3.4 Versuchsdurchführung

3.4.1 Untersuchungen zur metallographischen Charakterisierung

In Tabelle 3.1 sind die zur Charakterisierung der Grundmetalllegierungen und der Beschichtungen durchgeführten Versuche zusammengefasst. Im Folgenden sollen wesentliche Versuchsparameter genauer erläutert werden.

Tabelle 3.1: Durchgeführte Untersuchungen zur Charakterisierung der Grundmetalllegierungen und Beschichtungen; mit * markierte Methoden wurden nur auf den Ausgangszustand angewendet

| | AA 2055 | EN AW 2618A | NiP | PEO |
|---------------------------|---------------------------------------|-------------|------------------------------|------|
| chemische Zusammensetzung | | | GD-OES* | EDX* |
| Oberflächentopographie | | | Weißlichtinterferometrie* | |
| Oberflächenstruktur | | | REM* | |
| Struktur/Aufbau/Gefüge | Querschliff im Lichtmikroskop und REM | | | |
| Ätzmedium | Natronlauge (20 %) | | (1:1) Essig-/Salpetersäure | |
| Phasenzusammensetzung | | | XRD | |
| Phasenstabilität | | | DSC* | |
| Härteprüfung | HB2,5/62,5 | | HV0,025 mittels Nanoindenter | |
| Eigenspannungsmessungen | | XRD | IS-Meter* | XRD* |

Die Oberflächentopographie der Proben wird mittels eines Weißlichtinterferometers der Firma FRT untersucht. Gescannt wird ein 1x1 mm² großer Bereich mit einer örtlichen Auflösung von 1 µm. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt mit dem Programm MountainsMap® von Digital Surf.

Für die REM-Analysen wird ein Rasterelektronenmikroskop vom Typ Zeiss Supra verwendet. Die Beschleunigungsspannung für Aufnahmen liegt bei 5 kV. Für EDX-

Messungen wird die Beschleunigungsspannung auf 15 kV erhöht. PEO-beschichtete Proben werden zur Erhöhung der Leitfähigkeit mit einer dünnen Goldschicht besputtert.

Die Querschliffe werden in graphithaltigem Bakelit warmeingebettet. Die Schliffe werden anschließend geschliffen und poliert. Die Gefüge der Grundmetalllegierungen werden bis zu einem gräulichen Farbumschlag mit 20 %iger Natronlauge geätzt. Die NiP-Schichten werden für 4 Minuten in einer 1:1 Lösung von Salpeter- und Essigsäure geätzt.

Die Phasenzusammensetzung wird mit einem Seifert XRD 3000 analysiert. Die verwendete Strahlung ist Cr-K α . Der 2θ -Winkel wird von 30 bis 168 ° mit einer Schrittweite von 0,1 ° variiert.

Ein DSC822 von der Firma Mettler-Toledo wird zur Bestimmung der Phasenstabilität genutzt. Die Heizrate liegt bei 40 °C pro Minute in einem Temperaturbereich von 50 bis 500 °C in Stickstoffatmosphäre. Vor der Messung werden die NiP-Schichten vom Substrat abgelöst. Hierzu werden die Proben für mehrere Tage in 20 %iger Natronlauge ausgelagert. Die Natronlauge löst das Aluminium auf, führt jedoch nicht zu einem Ätzangriff der Schicht.

Brinellhärtemessungen mit HB2,5/62,5 werden mit einem Härteprüfer Struers DuraVision 20 durchgeführt. Die Proben sind vor der Messung plangeschliffen (1000 er Körnung). Es werden jeweils 10 Eindrücke gesetzt.

Für die Nanoindentierung wird ein Fischerscope verwendet. Die Prüfkraft liegt bei 250 mN. Gemessen wird sowohl im polierten Querschliff als auch auf die polierte Oberfläche mit jeweils 15 Härteeindrücken.

Eigenspannungsmessungen am Grundmetall und den PEO-Schichten werden mit dem XRD 3000 von Seifert durchgeführt. Für das Grundmetall wird der <200>-Peak und an den PEO-Schichten der α -Aluminiumoxidpeak bei 110 ° mit der $\sin^2\Psi$ -Methode ausgewertet.

Die Eigenspannungsmessungen an NiP-Schichten werden während der Schichtabscheidung durchgeführt. Von der Firma AHC werden hierfür autokatalytische NiP-Bäder mit verschiedenen MTO (MTO 0; 0,5; 1; 1,5; 2 und 3,5) sowie eine Stahlbeize und ein Nickel-Strike-Bad zur Verfügung gestellt. Die Eigenspannungsmessungen werden mit einem IS-Meter am Institut für Werkstofftechnik (Fachgebiet

Elektrochemie und Galvanotechnik) der TU Ilmenau durchgeführt. Beschichtet werden 50 µm dicke Edelstahlstreifen. Vor der Beschichtung werden die Metallstreifen mit Aceton gereinigt. Die Beschichtungsparameter sind Tabelle 3.2 zu entnehmen. Die Längenänderung wird mit einem induktiven Wegaufnehmer bestimmt. Nach der Beschichtung wird die endgültige Schichtdicke im Querschliff ermittelt. Die Eigenspannungen werden nach folgender Formel [143] berechnet:

$$\sigma = \frac{E_{Sub} * S * X_M}{2 * L_M * d}$$

σ : innere Spannung der Schicht [N/mm²]; E_{Sub} : E-Modul des Substrates = 210.000 [N/mm²]; S: Dicke des Metallstreifens = 0,05 [mm]; X_M : Längenänderung [mm]; L_M : Länge des Metallstreifens = 20 [mm]; d: Schichtdicke [mm]

Tabelle 3.2. Versuchsparameter zur Eigenspannungsmessung mittels IS-Meter

| | Versuchsparameter | | | |
|-------------------------------|-------------------|--------|---------------------|------------------|
| Entfetten (kathodisch) | Raumtemperatur | 1 min | 4 A/dm ² | |
| Spülen (Leitungswasser) | | | | |
| Beizen | Raumtemperatur | 1 min | | |
| Spülen (Leitungswasser) | | | | |
| Spülen (destilliertes Wasser) | | | | |
| Ni-Strike | Raumtemperatur | 2 min | 3 A/dm ² | gegen Walznickel |
| Spülen (destilliertes Wasser) | | | | |
| NiP-Bad | 90 °C | 60 min | pH 4,3 – 4,4 | |

3.4.2 Zugversuch

Die Zugversuche am unbeschichteten Grundmaterial werden nach DIN EN ISO 6892-1 [144] an einer Zwick Z250 durchgeführt. Es werden jeweils 5 Proben geprüft. Für beschichtete Proben wird dieselbe Zugprüfmaschine verwendet. Die Versuche werden jedoch mit konstanter Dehngeschwindigkeit (0,004 min⁻¹) durchgeführt. Das hörbare Einreißen der Schicht führt zu einem Ausschlag in der Dehngeschwindigkeit sowie zu Unstetigkeiten im Spannungs-Dehnungs-Verlauf (siehe Abbildung

3.5). Die Gesamtdehnung, bei der die Schicht das erste Mal einreißt, wird anschließend als die Dehnung bei Schichtbruch ausgewertet. Die Bruchflächen werden anschließend im REM analysiert.

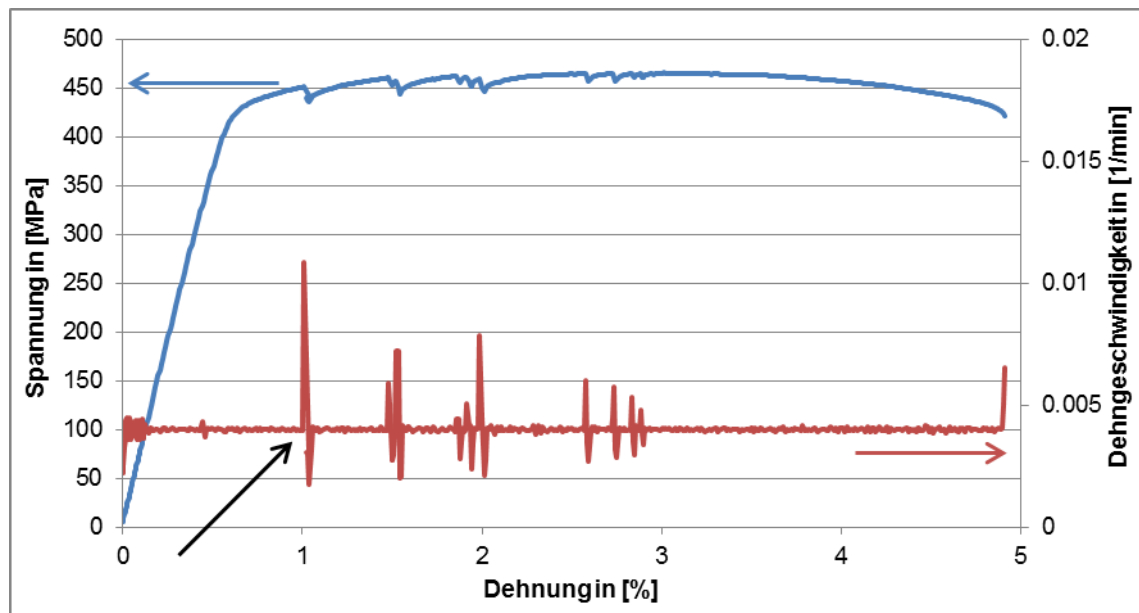


Abbildung 3.5: Exemplarisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm für eine NiP-beschichtete Probe; der schwarze Pfeil markiert das erste Einreißen der Schicht bei einer Gesamtdehnung von ca. 1 %

3.4.3 Zugschwellversuch

Die Zugschwellversuche werden im Perlschnurverfahren nach DIN 50100 [145] durchgeführt. Für die Versuche wird ein Resonanzpulsler der Russenberger Prüfmaschinen AG verwendet (siehe Abbildung 3.6). Für alle Versuche wird eine konstante Unterspannung von 2 MPa verwendet. Die Oberspannung und die Spannungsamplitude werden variiert. Die Prüffrequenz liegt bei 168 Hz. Bei 10^7 Lastwechseln werden die Versuche abgebrochen und die Proben als dauerhaft eingestuft, gekennzeichnet durch einen Pfeil im Wöhlerdiagramm. Um Schlupf zu vermeiden, werden die Gewinde durch Kontermuttern verspannt. Die statistische Versuchsauswertung wird mit dem Excel-Add-In TechGraf durchgeführt. Ausgewertet werden die Neigung der Kurve sowie die Lage der Kennlinie für eine Ausfallwahrscheinlichkeit von 10, 50 und 90 %. Die erzeugten Bruchflächen werden rasterelektronenmikroskopisch analysiert.

Für die NiP-Schichten werden zusätzlich mit einem Ionenstrahl Schnitte (FIB-Schnitte) durch den Bruchausgangsbereich gelegt. Für Untersuchungen wird ein

Versa 3D der Firma FEI verwendet. Die Schnitte werden anschließend im REM ausgewertet.

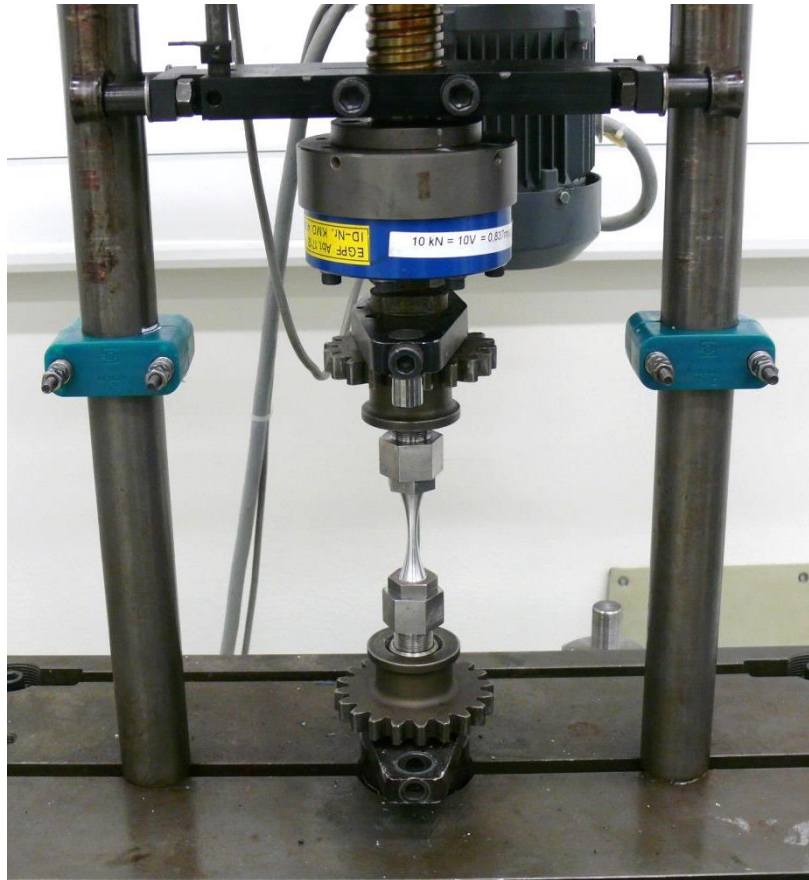


Abbildung 3.6: Eingespannte, unbeschichtete Zugschwellprobe

3.4.4 Kavitationsversuch

Die Kavitationsversuche werden am Institut für Werkstoffe der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Hierbei werden die Proben in destilliertem Wasser unter einer Sonotrode eingespannt und der Masseverlust nach festen Intervallen bestimmt (siehe Abbildung 3.7). Sobald sich ein größerer Masseverlust einstellt, werden die Versuche beendet. Die geschädigten Oberflächen werden anschließend mit dem in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Weißlichtinterferometer und im Rasterelektronenmikroskop ausgewertet.

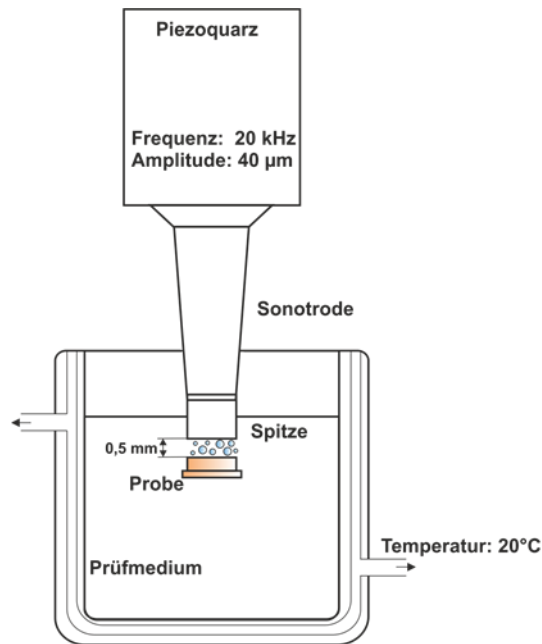


Abbildung 3.7: Schematischer Versuchsaufbau für die Durchführung der Kavitationsversuche

3.4.5 Korrosionsversuche

In Tabelle 3.3 sind die durchgeführten Korrosionsversuche sowie die ausgewerteten Testzyklen dargestellt. Die Versuche im „sea water acetic acid test“ (SWAAT-Test) sind nach ASTM G85 [146] durchgeführt. Der Kesternich-Test ist in der DIN 50018 [147] genormt. Die Versuchsbedingungen für die Auslagerung in Abgaskondensaten werden in Anlehnung an die VDA Richtlinie 230-214 [148] gewählt. Die Zusammensetzung der Kondensate ist Tabelle 3.4 zu entnehmen. Die Auslagerung in der Dampfphase ist entfallen. Die Einwirkdauer im Abgaskondensat liegt bei 8 Stunden und die Auslagerung an Umgebungsluft bei 16 Stunden.

Tabelle 3.3: Ausgewertete Testzyklen in den jeweiligen Korrosionsversuchen, im SWAAT-Test ist die Zyklenzahl auf Tage gerechnet und nicht die für einen Testzyklus definierten 2 Stunden

| | AA 2055 | EN AW 2618A | NiP | PEO |
|--|--------------------------|---|---------------------------|-----|
| SWAAT-Test | 2, 4, 7, 11, 14, 18, 21, | 2, 4, 7, 11, 14, 18, 21, 25, 28, 32, 35, 39 | 1, 2, 4, 7, 9, 11, 14, 16 | |
| Kesternich-Test | 25, 28, 32, 35, 39 | | 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 | |
| Auslagerung in saurem/basischem Abgaskondensat | 2, 4, 11, 18, 25, 35 | | 2, 4, 6, 8 | |

Tabelle 3.4: Zusammensetzung der verwendeten Abgaskondensate, Konzentrationen in [mg/l]

| | pH-Wert | HCL | HNO ₂ | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ | Essig-säure | Propion-säure | Amei-sen-säure | NH ₄ ⁺ |
|---------------------------|---------|-----|------------------|--------------------------------|------------------|-------------|---------------|----------------|------------------------------|
| Saures Abgaskonden-sat | ~2,0 | 10 | 20 | 35 | 400 | 100 | - | 10 | - |
| Basisches Abgaskonden-sat | ~9,0 | 10 | 750 | 35 | 130 | 530 | 120 | 30 | 2000 |

Für die Versuchsauswertung werden die Proben nach den Korrosionsversuchen in destilliertem Wasser und Isopropanol gereinigt. Anschließend werden die korrodierten Oberflächen im Rasterelektronenmikroskop und im Querschliff untersucht. Zur Quantifizierung des Korrosionsverhaltens wird die Korrosionstiefe über der Zyklenzahl ausgewertet. Dabei werden im Querschliff alle vorhandenen Korrosionserscheinungen betrachtet (exemplarisch für eine Korrosionserscheinung in Abbildung 3.8 gezeigt).

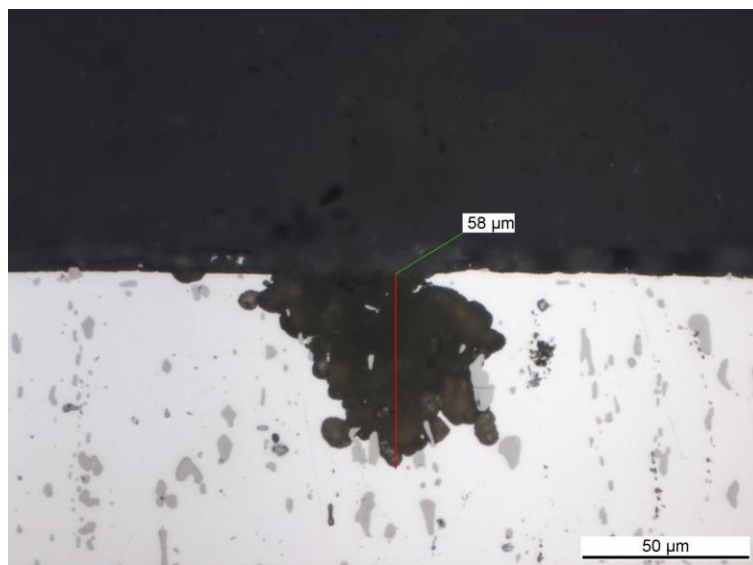


Abbildung 3.8: Beispielhafte Auswertung der Korrosionstiefe für eine unbeschichtete Probe aus EN AW 2618A im Kesternich-Test

3.4.6 Polarisationsversuche

Für unbeschichtete und NiP-beschichtete Proben werden Stromdichte-Potential-Kurven (SPK) im sauren Abgaskondensat aufgenommen (siehe Tabelle 3.4). Das Korrosionsverhalten der NiP-Schichten wird weitergehend durch Halteversuche bei

500 mV charakterisiert. Die so korrodierten Proben werden anschließend im REM und im Querschliff bewertet.

Das Ruhepotential wird bei den Messungen für 15 Minuten gegen Ag/AgCl gemessen. Die anschließenden SPK-Kurven werden mit einer Polarisationsrate von 1 mV/s aufgenommen.

4 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse gliedern sich in vier Unterkapitel. Im ersten Teil werden die Ergebnisse des unbeschichteten Grundmaterials EN AW 2618A vorgestellt. Im zweiten und dritten Teil wird der Einfluss einer NiP- und einer PEO-Beschichtung auf die Eigenschaften des Grundmaterials 2618A dargestellt. Im letzten Teil werden die Ergebnisse einer alternativen Grundmetalllegierung AA 2055 vergleichend diskutiert.

Die einzelnen Unterkapitel sind dabei in jeweils fünf verschiedene Untersuchungsbereiche aufgeteilt. Zuerst findet die Charakterisierung im Ausgangszustand und nach einer Wärmebehandlung von 200 °C für 1000 Stunden statt. Danach werden die Ergebnisse des Zug- und Zugschwellversuches diskutiert. In den letzten beiden Untersuchungsbereichen werden die Ergebnisse der Kavitations- und Korrosionsversuche ausgewertet.

4.1 Untersuchungen am Grundmaterial EN AW 2618A

Das Ziel der Untersuchungen ist eine ausführliche Charakterisierung des Grundmaterials in Bezug auf die mechanisch-technologischen Eigenschaften, die Werkstoffalterung, das dynamische Werkstoffverhalten und die Korrosionsbeständigkeit. Die Ergebnisse sind vor allem für den Vergleich mit den beschichteten Varianten und dem alternativen Grundmaterial AA 2055 wichtig.

4.1.1 Charakterisierung des Grundmaterials vor und nach Wärmebehandlung

Das Gefüge der untersuchten Legierung weist eine starke Zeiligkeit auf (siehe Abbildung 4.1). Diese resultiert aus dem Strangpressprozess. Dabei werden die großen intermetallischen Al_9FeNi -Phasen entlang der Strangpressrichtung ausgerichtet. Beim anschließenden Lösungsglühen werden diese nicht mehr aufgelöst und verbleiben daher in ihrer zeiligen Anordnung [23].

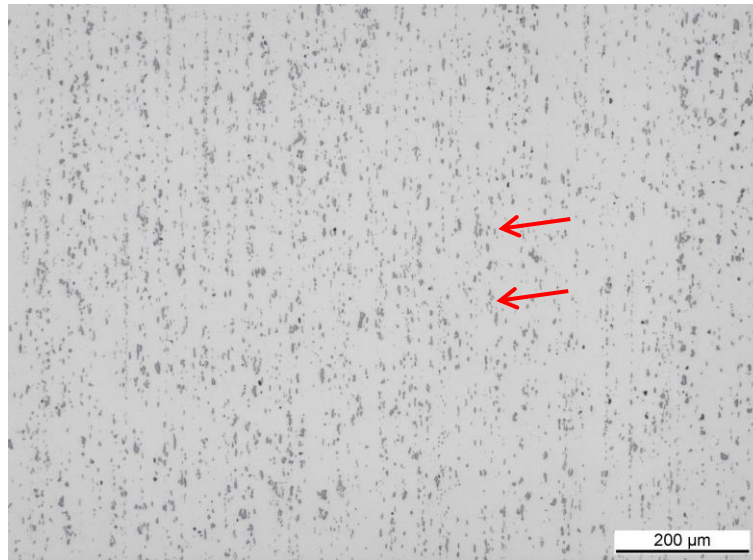


Abbildung 4.1: Ungeätzter Schliff längs zur Extrusionsrichtung der Grundmetalllegierung im Ausgangszustand; zu sehen ist eine zeilige Anordnung der intermetallischen Al_9FeNi -Ausscheidungen

Nach dem Ätzen mit Natronlauge ist sowohl im Ausgangszustand als auch nach der Alterung bei 200°C das beim Lösungsglühen rekristallisierte Korngefüge zu erkennen (siehe Abbildung 4.2). Die Alterung führt nicht zu einem Anwachsen der Körner.

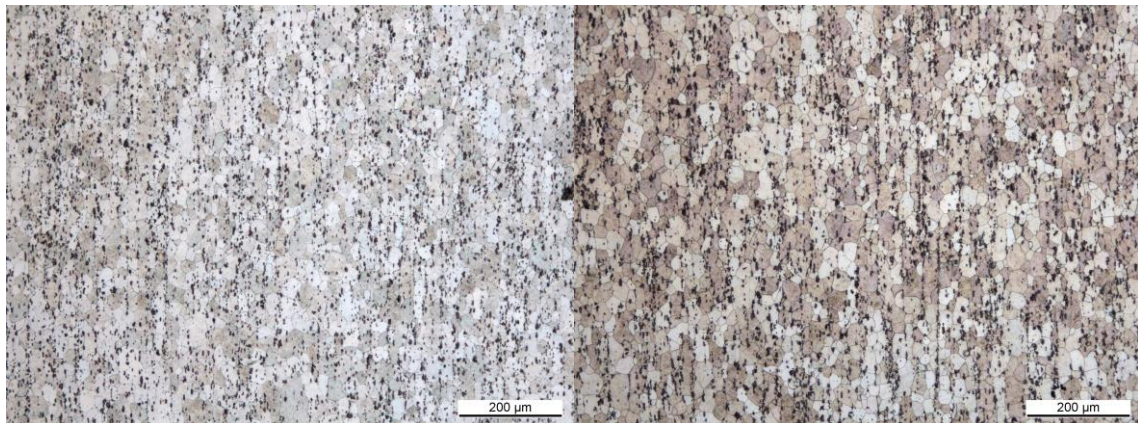


Abbildung 4.2: Mit NaOH geätzter Schliff längs zur Extrusionsrichtung im Ausgangszustand (links) und nach $200^\circ\text{C}/1000\text{h}$ (rechts); es ist kein Kornwachstum zu erkennen

Die Härte im Ausgangszustand liegt bei $151 \pm 1 \text{ HB}_{2,5/62,5}$. Nach einer Wärmebehandlung von 200°C für 1000 Stunden sinkt die Härte auf $124 \pm 2 \text{ HB}_{2,5/62,5}$. Die T6 Ausscheidungshärtung findet durch eine Wärmebehandlung bei 200°C für 20 bis 25 Stunden statt. Die Verminderung der Härte ist somit auf eine Überalterung und eine damit verbundene Vergrößerung der festigkeitssteigernden Al_2CuMg -Ausscheidungen zurückzuführen.

In Abbildung 4.3 sind die Korngrenzen im Querschliff dargestellt. Aufgrund der erhöhten Fehlstellendichte findet die Ausscheidungsbildung hier beschleunigt statt [8]. Im Ausgangszustand sind bereits vereinzelt größere Al_2CuMg -Ausscheidungen auf den Korngrenzen zu sehen. Nach der Wärmebehandlung von 200 °C für 1000 Stunden sind die Korngrenzen mit einem Ausscheidungssaum belegt. Ceschini et al. haben bei der Überalterung der Legierung EN AW 2618A eine vergleichbare Gefügeveränderung beobachtet [20].

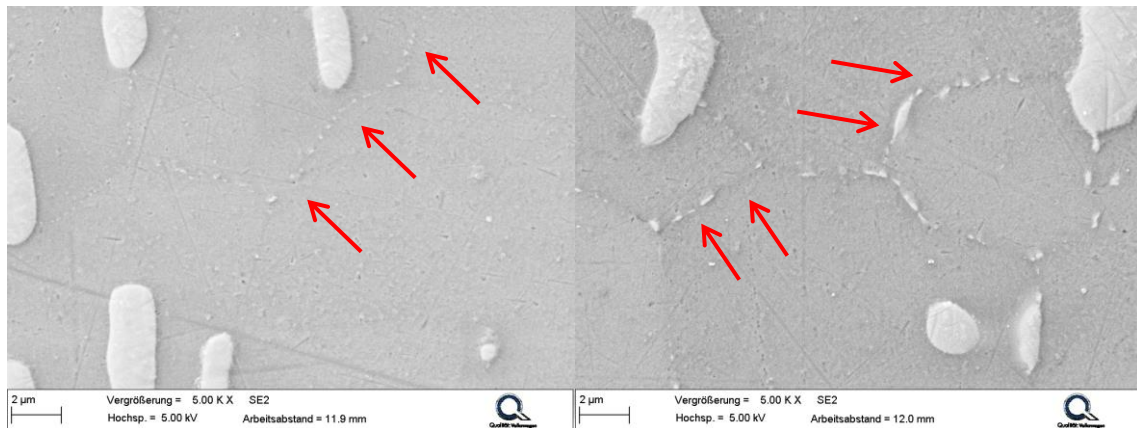


Abbildung 4.3: Korngrenzen im Ausgangszustand (links) und nach 200°C/1000h (rechts); im Ausgangszustand sind die Korngrenzen nur mit wenigen Ausscheidungen belegt, nach der Wärmebehandlung ist ein Ausscheidungssaum entlang der Korngrenzen (Pfeile) zu sehen

Die Eigenspannungsmessungen im Ausgangszustand zeigen, dass durch die spannende Bearbeitung leichte Druckeigenspannungen (-60 MPa) an den Probenoberflächen vorliegen. Die Wärmebehandlung führt tendenziell zu einer Reduzierung der Eigenspannungen auf -15 MPa. Der Abbau der Eigenspannungen ist auf einen Relaxationseffekt ähnlich einem Spannungsarmglühen zurückzuführen. Übliche Temperaturen zum Abbau von Eigenspannungen bei Aluminiumlegierungen liegen im Bereich von 150 bis 250 °C [149].

4.1.2 Quasi-statisches Verhalten

Die Wärmebehandlung von 200 °C für 1000 Stunden führt zu einer Reduzierung der Härte durch eine Überalterung (siehe Kapitel 4.1.1). Abbildung 4.4 zeigt je ein exemplarisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den Ausgangszustand und nach der Wärmebehandlung. Die Festigkeitseigenschaften werden durch die Wärmebehandlung reduziert, wobei eine Zunahme der Duktilität zu beobachten ist. Die

statistische Auswertung der Ergebnisse ist in Tabelle 4.1 zu finden. Die Werkstoffeigenschaften weisen eine sehr geringe Streuung auf.

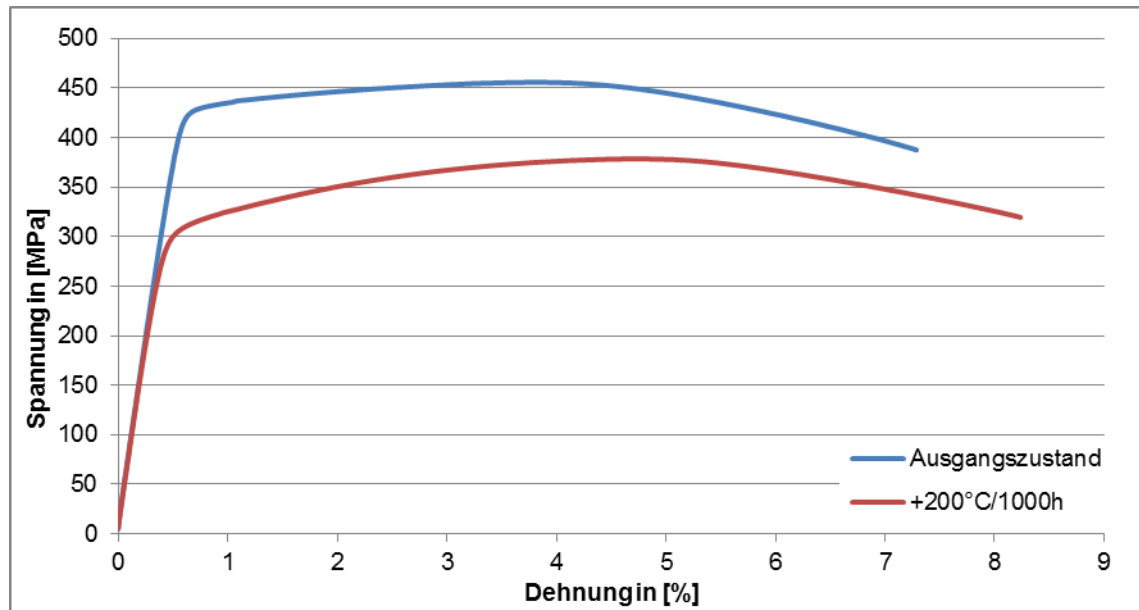


Abbildung 4.4: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den Werkstoff EN AW 2618A, Ausgangszustand T6511

Tabelle 4.1: Auswertung der quasi-statischen Kennwerte für den Werkstoff EN AW 2618A, Ausgangszustand T6511; $R_{p0,2}$ = Streckgrenze, R_m = Zugfestigkeit, A = Bruchdehnung

| | E-Modul in [GPa] | $R_{p0,2}$ in [MPa] | R_m in [MPa] | A in [%] |
|-----------------|---------------------|------------------------|-------------------|---------------|
| Ausgangszustand | $74,5 \pm 2,0$ | 430 ± 1 | 456 ± 1 | $6,8 \pm 0,1$ |
| +200°C/1000h | $75,9 \pm 0,9$ | 312 ± 2 | 381 ± 2 | $7,9 \pm 0,1$ |

Die Gewaltbruchmorphologie ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Sie entspricht im Ausgangszustand und nach der Wärmebehandlung einem duktilen Wabenbruch. Die großen Bruchwaben haben ihren Ausgang von den Al_9FeNi -Phasen. Im Ausgangszustand sind vereinzelt korngrenzennahe Brüche vorzufinden. Die Überalterung führt zu einer Zunahme dieser Bereiche. Dieses ist auf die in Abbildung 4.3 gezeigten Al_2CuMg -Ausscheidungssäume auf den Korngrenzen zurückzuführen. Ceschini et al. haben bei ihren Untersuchungen einen ähnlichen Einfluss der Werkstoffalterung auf die Bruchmorphologie festgestellt [20].

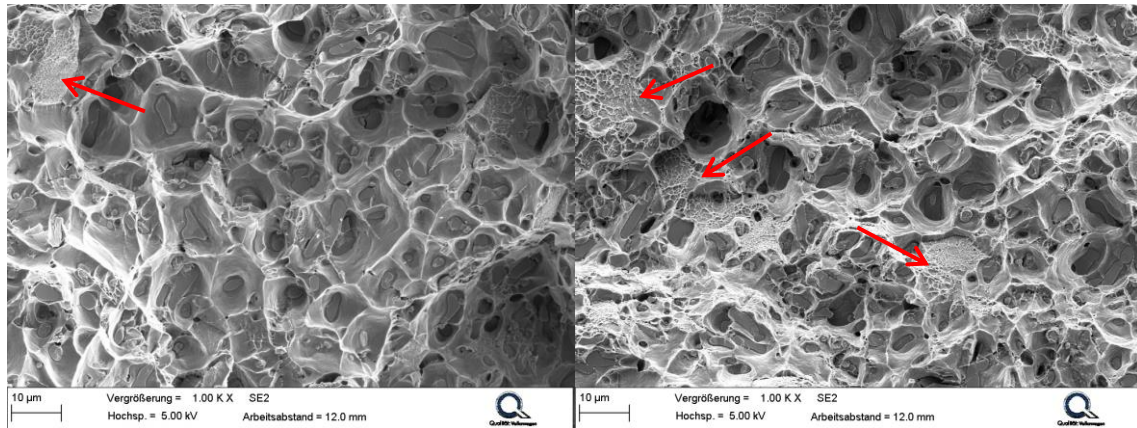


Abbildung 4.5: Gewaltbruchmorphologie im Ausgangszustand (links) und nach 200°C/1000h (rechts); es liegt ein überwiegend duktiler Wabenbruch vor, nach Wärmebehandlung sind größere Anteile an duktilen, korngrenznahen Brüchen (Pfeile) zu erkennen

4.1.3 Verhalten unter zugschwellender Belastung

Abbildung 4.6 zeigt das Wöhlerdiagramm für den Ausgangszustand und nach der Wärmebehandlung. Der wärmebehandelte Zustand besitzt dabei durch die Überalterung eine deutlich geringere Belastbarkeit als der Ausgangszustand. Weiterhin unterliegt der Ausgangszustand einer deutlich größeren Streuung als der wärmebehandelte Zustand. Ein Grund hierfür können unterschiedlich stark ausgeprägte Druckeigenspannungen an der Probenoberfläche im Ausgangszustand sein. Druckeigenspannungen führen zu einer Erhöhung der Lebensdauer und daher können unterschiedlich starke Druckeigenspannungen die Lebensdauer unterschiedlich stark positiv beeinflussen. Wie in Kapitel 4.1.1 gezeigt, liegen nach der Wärmebehandlung kaum noch Druckeigenspannungen vor, wodurch sich auch deren Einfluss auf die Lebensdauer reduziert.

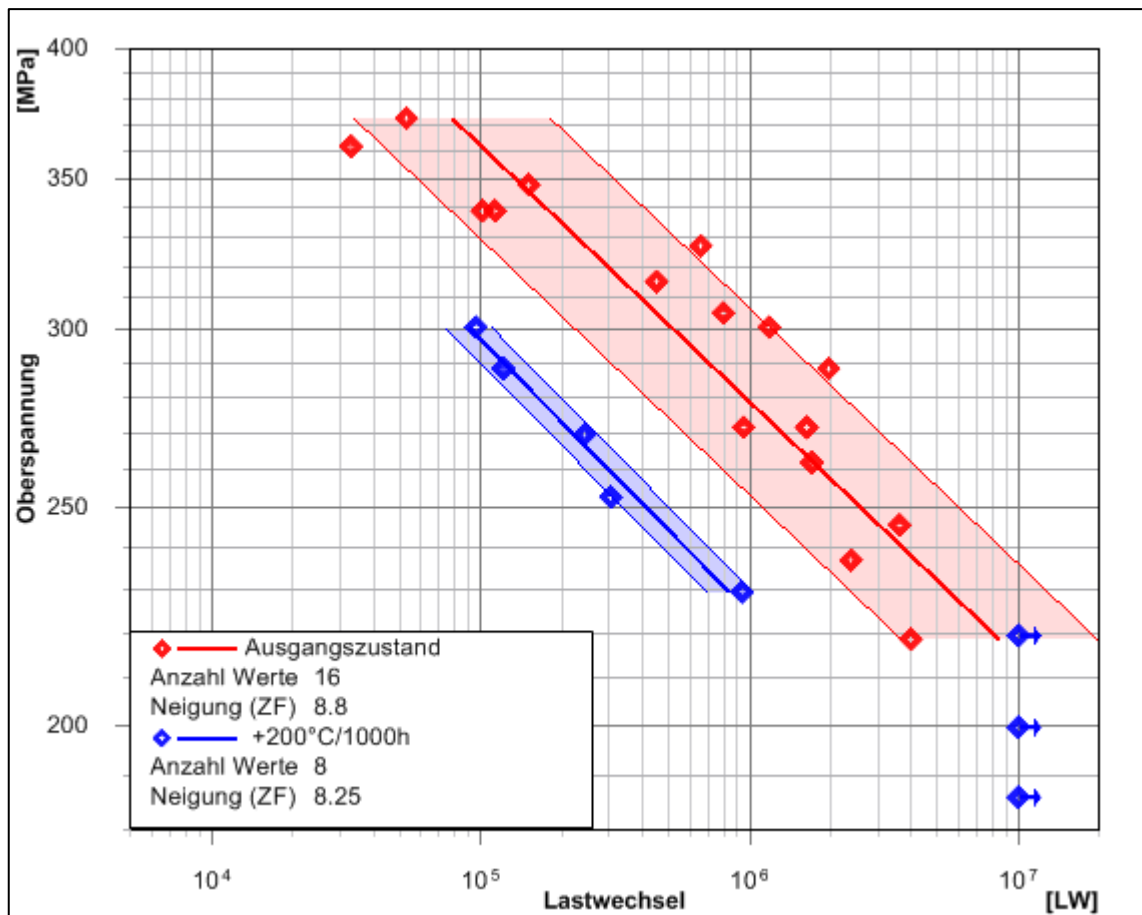


Abbildung 4.6: Wöhlerdiagramm für den Grundwerkstoff EN AW 2618A; die Wärmebehandlung von 200°C/1000h führt zu einer Abnahme der dynamischen Festigkeit

Der Schädigungsmechanismus im Ausgangszustand zeigt eine Risseinleitung unterhalb der Oberfläche (siehe Abbildung 4.7). Der Rissausgang hat dabei eine spaltflächenähnliche Morphologie. Die spaltflächenähnlichen Bereiche entstehen dabei jedoch nicht durch einen Spaltbruch, sondern durch ein wiederholtes Gleiten und eine Akkumulation von Gleitebenen in einem sehr kleinen Bereich. Diese Art der Risseinleitung ist besonders bei hochfesten Aluminiumknetlegierungen zu finden, wenn innere Fehlstellen wie Korngrenzen oder Ausscheidungen eine Gefügeschwachstelle bilden [16]. Bei der hier vorliegenden Legierung können zum einen die großen Al_9FeNi -Phasen die innere Risseinleitung begünstigen und zum anderen die in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Druckeigenstressungen an der Probenoberfläche.

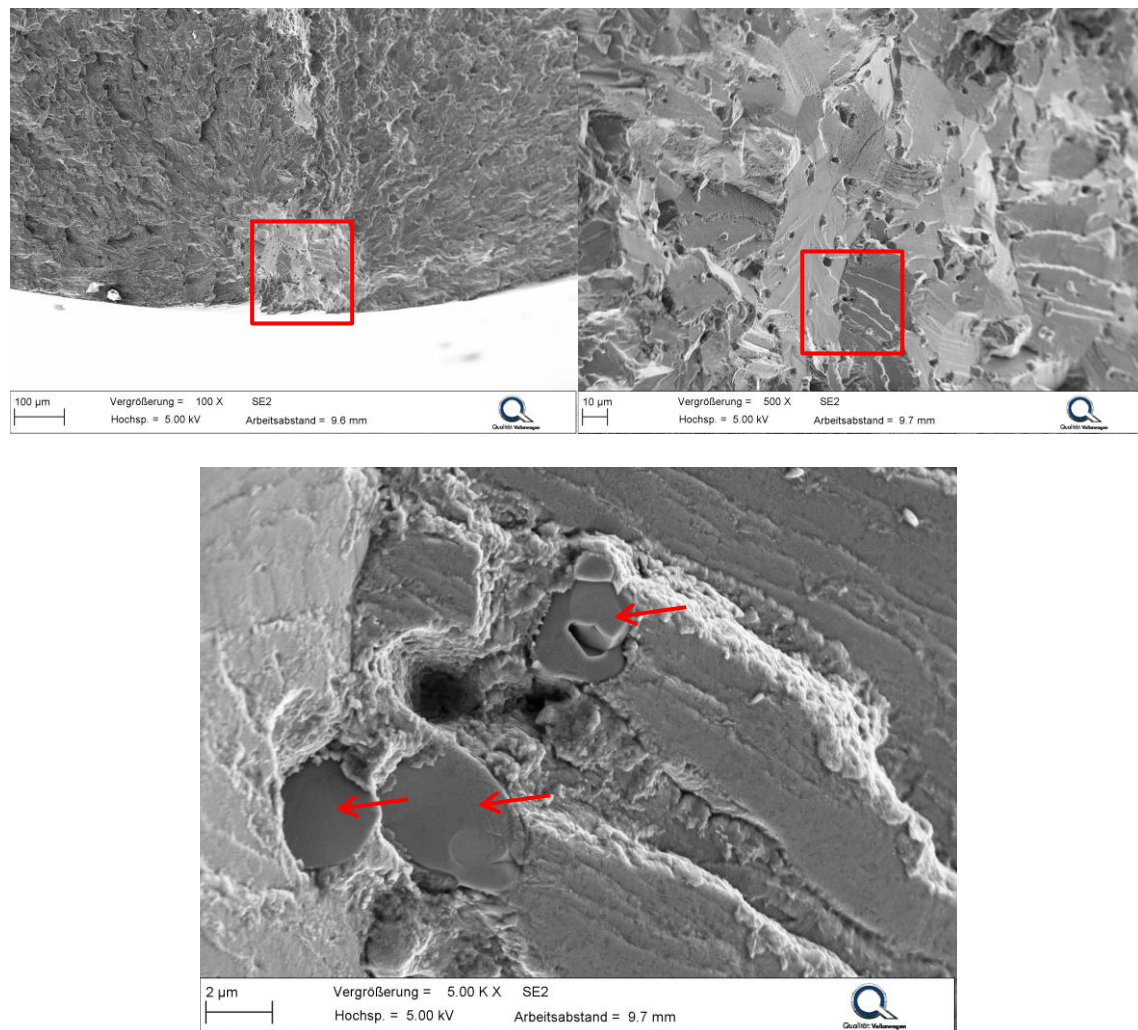


Abbildung 4.7: Bruchausgang im Zugschwellversuch für den Ausgangszustand; der Bruchausgang befindet sich unterhalb der Oberfläche (links), der Bruchausgangsbereich weist spaltflächenähnliche Strukturen auf (rechts), die Risseinleitung geht von Al_3FeNi -Phasen und Korngrenzen aus (unten); Oberspannung 218MPa mit 3.983.607LW

Nach der Wärmebehandlung liegt der Rissausgang an der Probenoberfläche (siehe Abbildung 4.8). Eine mögliche Ursache für diesen veränderten Rissausgangsort ist der Eigenspannungsabbau an der Oberfläche. Weiterhin könnten die höheren Duktilitätseigenschaften nach der Überalterung (siehe Abbildung 4.4) die innere Risseinleitung an den Fehlstellen unterbinden.

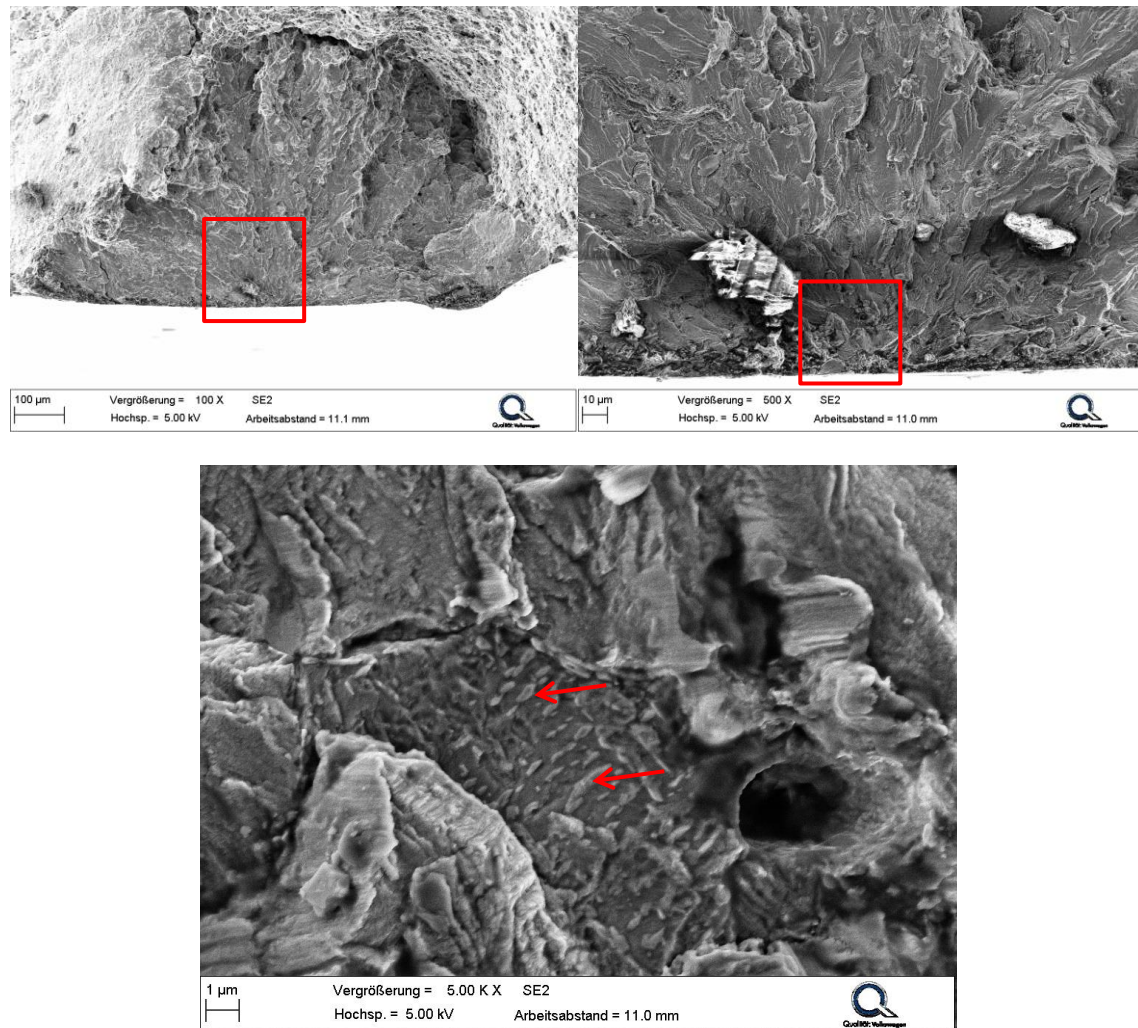


Abbildung 4.8: Bruchausgang im Zugschwellversuch nach der Wärmebehandlung; der Bruchausgang liegt an der Oberfläche (links), im Bruchbild sind die vergrößerten Al_2CuMg -Ausscheidungen zu sehen (unten); Oberspannung 288MPa mit 121.480LW

4.1.4 Kavitationserosionsverhalten

Der Masseverlust über die Einwirkdauer ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Bereits nach sehr kurzen Einwirkdauern stellt sich ein messbarer Masseverlust ein. Zu höheren Dauern ist ein nahezu linearer Anstieg des Masseverlustes über die Zeit zu beobachten. Abbildung 4.10 zeigt die analysierte Oberfläche im Weißlichtinterferometer. Die Abtragstiefe nach 60 Minuten beträgt etwa 20 µm.

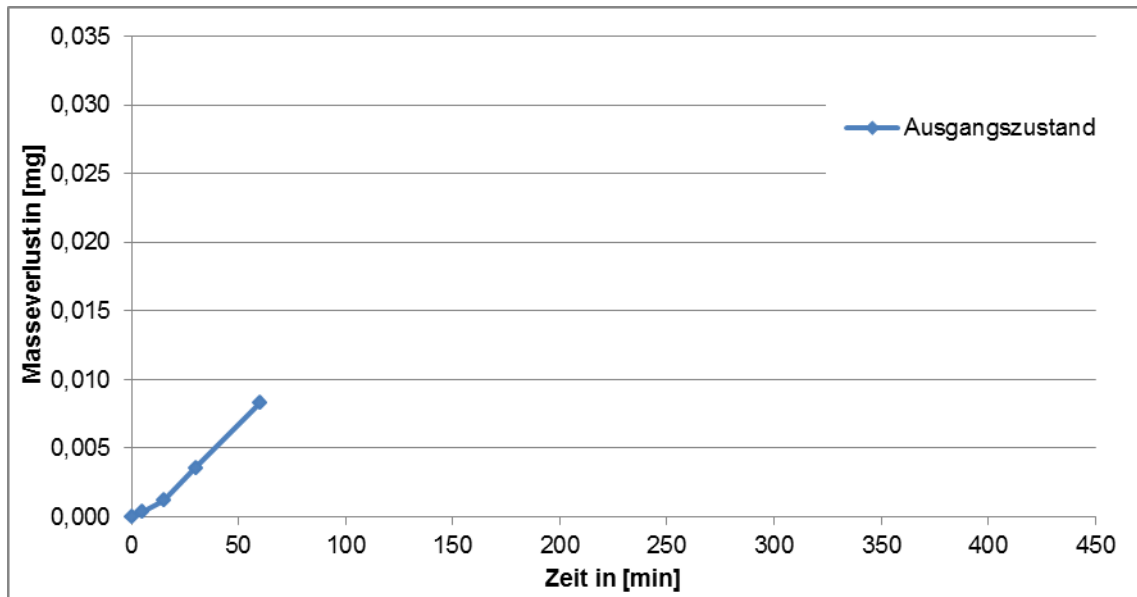


Abbildung 4.9: Masseverlust bei der Kavitation für den Ausgangszustand (Skalierung für alle Kavitationsergebnisse einheitlich angepasst)

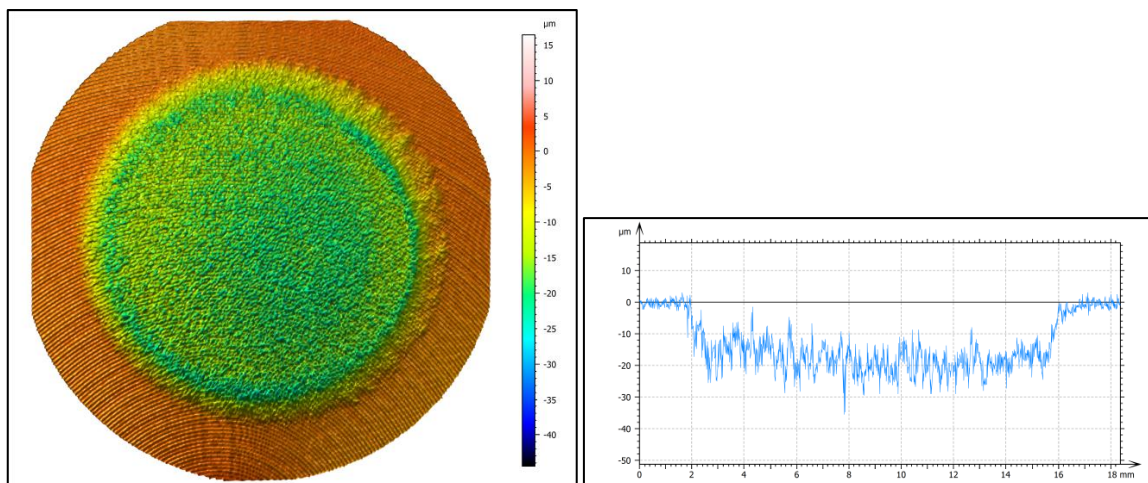


Abbildung 4.10: Weißlichtinterferometrische Aufnahme der für 60 min mit Kavitation beaufschlagten Fläche (links) und entnommener Profilschrieb (rechts)

Die geschädigte Oberfläche in der Mitte der Einwirkfläche weist eine sehr hohe Rauheit auf (siehe Abbildung 4.11). Im Detail sind Schwingstrukturen zu erkennen. Das wiederholte Implodieren der Gasblasen führt zu einer Materialermüdung unterhalb der Oberfläche. Im Randbereich ist eine plastische Deformation der Oberfläche zu erkennen (siehe Abbildung 4.12). Die plastische Deformation führt hier zu einer Materialermüdung und dem Herauslösen des Materials.

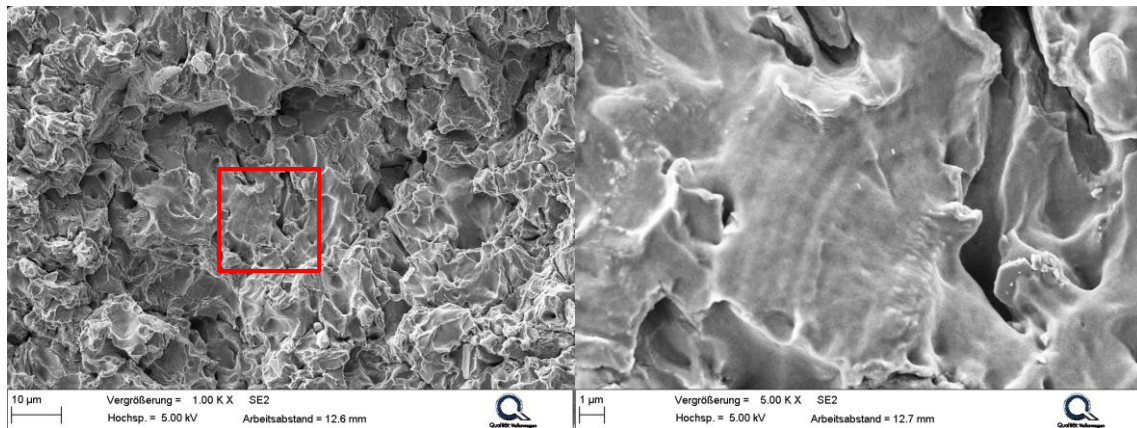


Abbildung 4.11: Oberfläche in der Mitte nach 60 min Einwirkdauer der Kavitation; hohe Rauheit der Probe (links) und Schwingstrukturen (rechts)

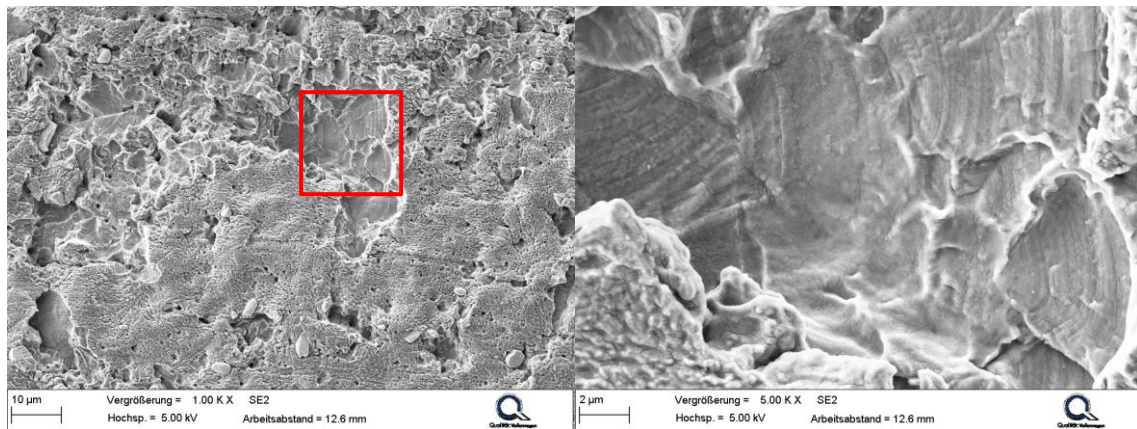


Abbildung 4.12: Oberfläche am Rand nach 60 min Einwirkdauer der Kavitation; die Kavitation erzeugt hier zunächst eine plastische Verformung der Oberfläche und führt danach zum Herauslösen des Materials durch Ermüdung

4.1.5 Korrosionsverhalten

In Anhang 8.1 sind die Aufnahmen der Proben, die Oberflächenanalyse im REM, die analysierten Querschliffe sowie die Auswertung der Korrosionstiefen (siehe Kapitel 3.4.5) dargestellt. Im folgenden Kapitel erfolgt eine zusammenfassende Darstellung und Diskussion der Einzelergebnisse.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Hiernach gibt es vier verschiedene Korrosionsmechanismen, die im weiteren Verlauf dieses Kapitels beschrieben und diskutiert werden. Von der Intensität des Korrosionsangriffes erzeugt der SWAAT-Test den stärksten Korrosionsangriff, gefolgt vom Kesternich-Test. Die Auslagerung in den beiden Abgaskondensaten bewirkt nur eine sehr leichte Korrosion ($\leq 10 \mu\text{m}$).

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der Versuchsergebnisse aus Anhang 8.1

| | Korrosionstiefe nach 35 Zyklen in [μm] | Korrosionsart nach kurzen Zyklen | Korrosionsart nach längeren Zyklen |
|--------------------------|---|-----------------------------------|--|
| SWAAT-Test | 253 ± 38 | Korrosion entlang der Zeiligkeit | Korrosion entlang der Zeiligkeit |
| Kesternich-Test | 71 ± 23 | Lochfraß | Korrosion entlang der Zeiligkeit |
| saures Abgaskondensat | 9 ± 4 | gleichmäßige Oberflächenkorrosion | vereinzelt Korrosion an Al_9FeNi -Phasen |
| basisches Abgaskondensat | 4 ± 1 | keine Korrosion | vereinzelt Korrosion an Al_9FeNi -Phasen |

Im SWAAT-Test entsteht ein Korrosionsangriff entlang der Zeiligkeit des Gefüges. Die Zeiligkeit ist parallel zur Strangpressrichtung orientiert und führt zu einer Sensibilisierung des Werkstoffes [8]. Die Ausbreitung der Korrosion entlang der Zeiligkeit findet dabei durch einen interkristallinen Korrosionsangriff statt (siehe Abbildung 4.13). Wie in Kapitel 4.1.1 gezeigt, sind diese mit feinen Al_2CuMg -Ausscheidungen belegt. Gleichzeitig verarmt die Aluminiummatrix um die Korngrenzen herum an Legierungselementen, was den interkristallinen Korrosionsmechanismus zusätzlich begünstigt.

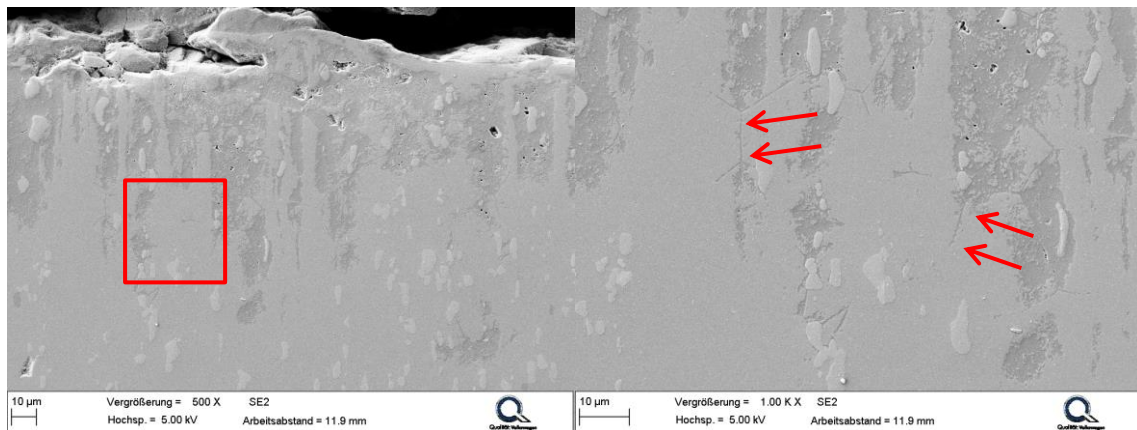


Abbildung 4.13: Korrosion entlang der Zeiligkeit im SWAAT-Test nach 2 Zyklen; die Korrosion breitet sich entlang der Zeiligkeit (links) und bevorzugt an den Korngrenzen (rechts) aus

Im Kesternich-Test entsteht anfänglich Lochfraß. Mit steigenden Zyklenzahlen wechselt der Korrosionsmechanismus in den für den SWAAT-Test beschriebenen Mechanismus. Der Lochfraß beginnt an den großen intermetallischen Al_9FeNi -Phasen. Diese haben ein edleres Potential als die sie umgebende Aluminiummatrix und führen so zu der bevorzugten Auflösung des Aluminiums. Die anodische Auflösung

des Aluminiums findet beim Lochfraß nur am Lochboden statt. Die Wände der Löcher wirken kathodisch, wodurch mit zunehmender Lochtiefe und Lochanzahl die Korrosionsgeschwindigkeit abnimmt [8,150]. Somit wechselt der Korrosionsmechanismus mit steigender Zyklenzahl vom Lochfraß in die Korrosion entlang der Zeiligkeit.

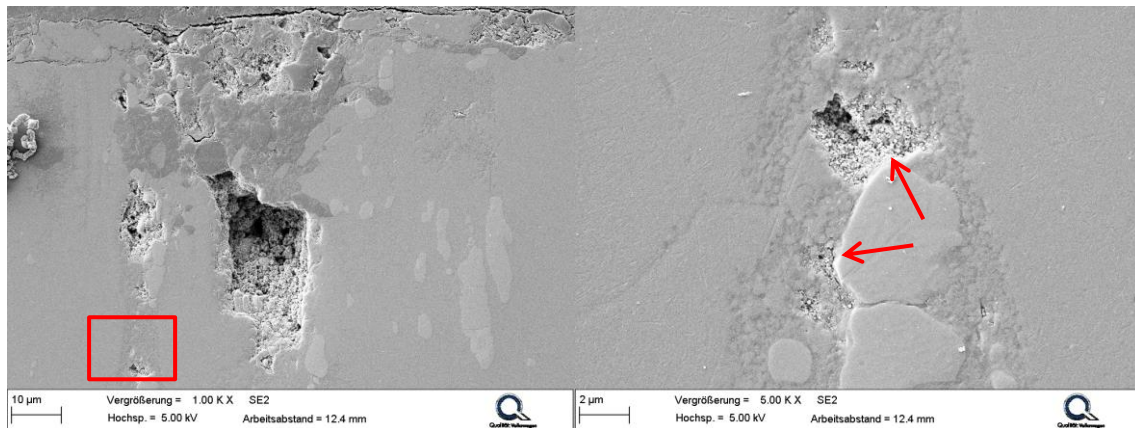


Abbildung 4.14: Lochfraß im Kesternich-Test nach 2 Zyklen; die Korrosionsprodukte sind löslich und hinterlassen ein Loch, das beim Warmeinbetten partiell mit Einbettmittel gefüllt wird (links), die Auflösung des Materials entsteht dabei bevorzugt an den intermetallischen Al_9FeNi -Phasen (rechts)

Das saure Abgaskondensat mit einem pH-Wert von 2 führt zu einer gleichmäßigen Auflösung der Passivschicht. Daraus entsteht eine gleichmäßige Korrosion der Aluminiumoberfläche (siehe Abbildung 4.15). Mit steigenden Zyklenzahlen entsteht wegen der Potentialdifferenz Lochfraß an den Al_9FeNi -Phasen.

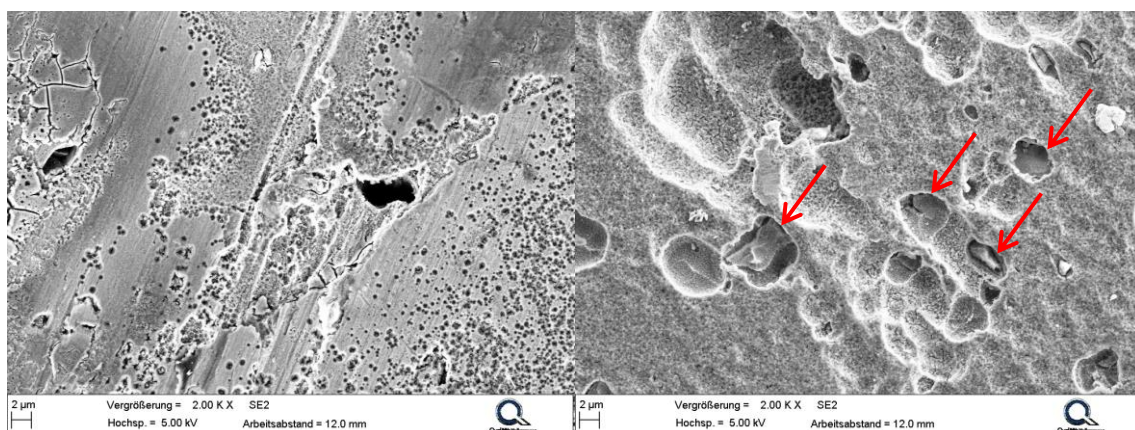


Abbildung 4.15: Korrosion im sauren Abgaskondensat, nach wenigen Zyklen ist eine gleichmäßige Korrosion der Oberfläche zu beobachten (links), mit steigender Zyklenzahl tritt Lochfraß an den Al_9FeNi -Phasen auf (rechts)

Das basische Abgaskondensat kann aufgrund des nur leicht alkalischen pH-Wertes von 9 die Oxidschicht des Aluminiums nicht auflösen. Es findet daher keine gleichmäßige Korrosion der Oberfläche statt. In der Umgebung der intermetallischen Phasen liegt jedoch ein gestörter Aufbau der Oxidschicht vor [8], sodass hier leichter Lochfraß entsteht.

4.1.6 Kritische Faktoren des Grundmaterials EN AW 2618A

Bei dem unbeschichteten Grundmaterial EN AW 2618A haben sich die großen intermetallischen Al_9FeNi -Phasen in mehreren Aspekten als Schwachstelle der Legierung herausgestellt. Die großen Ausscheidungen sorgen zum einen bei dynamischer Belastung für eine Risseinleitung im Materialinneren und bei korrosiver Beanspruchung erzeugen sie in ihrer Umgebung eine bevorzugte Auflösung der Aluminiummatrix.

Die Legierung weist zudem eine hohe Zeiligkeit auf, welche unter Korrosionsaspekten ebenfalls zu einer bevorzugten Korrosion entlang dieser führt. Die Korrosionstiefe entlang der Zeiligkeit ist allgemein viel höher als die Korrosionstiefe quer zur Zeiligkeit. Darüber hinaus könnte die Zeiligkeit auch zu einem anisotropen Materialverhalten führen. Untersuchungen zum mechanischen Verhalten in und quer zur Extrusionsrichtung bestätigen diese Vermutung jedoch nicht [3].

Unter thermischer Belastung vergrößern die Al_2CuMg -Phasen sehr stark. Vor allem auf den Korngrenzen entsteht so ein Saum an Ausscheidungen. Bei einer aus Korrosion und thermischer Alterung überlagerten Beanspruchung kann hieraus ein sehr starker interkristalliner Korrosionsangriff resultieren.

4.2 Untersuchungen an NiP-Schichten

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von NiP-beschichteten Proben vorgestellt. Dabei stehen sowohl die Charakterisierung der Schichten als auch der Einfluss der Beschichtung auf die dynamische Belastbarkeit und die Korrosionsbeständigkeit im Fokus der Untersuchungen.

4.2.1 Eigenschaften der Schichten vor und nach Wärmebehandlung

Bei den untersuchten Schichten handelt es sich um mittelposphorige Schichten. Der Phosphor- und der Antimongehalt sind in Tabelle 4.3 dargestellt. Mit steigendem MTO nimmt der Phosphorgehalt der Schichten zu. Ähnliche Ergebnisse sind in [57] zu finden. Mit steigendem Badalter reichern sich die Reaktionsprodukte zunehmend im Bad an. Aus den in Kapitel 2.2.2 gezeigten Reaktionsgleichungen geht hervor, dass bei der Nickelabscheidung deutlich mehr Orthophosphit entsteht als bei der Phosphorabscheidung. Daraus lässt sich ableiten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Nickelabscheidung stärker abnimmt als die der Phosphorabscheidung. Zudem bildet sich bei der Phosphorabscheidung eine Base, was die Abscheidung in einem sauren Elektrolyten zusätzlich begünstigt. Der Antimongehalt der Schichten ist auf den Stabilisator zurückzuführen.

Tabelle 4.3: Ergebnisse der GD-OES Messungen an NiP-Schichten; mit steigendem Badalter nimmt der Phosphorgehalt der Schichten zu

| | P-Gehalt in [Mass.-%] | Sb-Gehalt in [Mass.-%] |
|---------|--------------------------|---------------------------|
| MTO 0 | 6,3 | 1,3 |
| MTO 2 | 7,8 | 1,0 |
| MTO 3,5 | 9,5 | 0,4 |

Die Oberfläche der Schichten weist die üblichen knospenartigen Merkmale auf (siehe Abbildung 4.16). Aus den Vermessungen der Oberflächen mit dem Weißlichtinterferometer geht hervor, dass mit steigendem Badalter mehr Wachstumsgrenzen auf den Oberflächen vorhanden sind (siehe Abbildung 4.17). Die Autoren von [43,56] sind bei ihren Untersuchungen zu ähnlichen Ergebnissen gekommen.

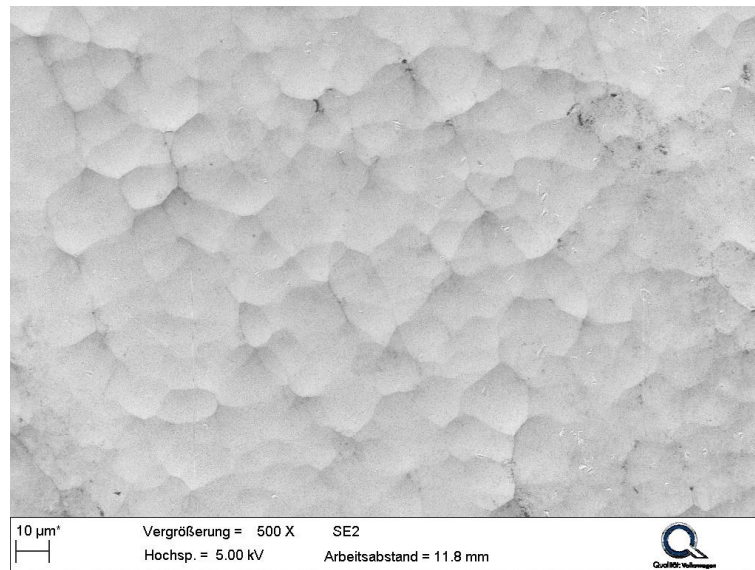


Abbildung 4.16: Oberfläche einer NiP Schicht (MTO 2) im REM; zu sehen sind Knospengrenzen auf der Oberfläche

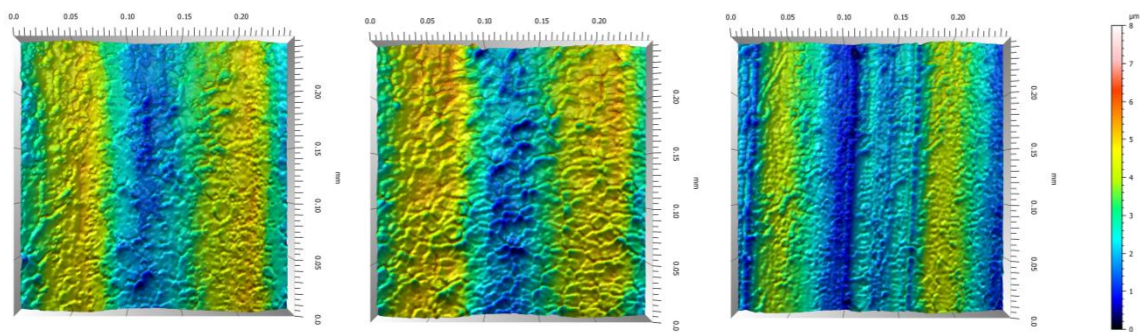


Abbildung 4.17: 3D-Oberflächenprofile von MTO 0 (links), MTO 2 (Mitte) und MTO 3,5 (rechts); mit steigendem MTO nimmt die Anzahl an Knospengrenzen zu

Im geätzten Querschliff sind die Knospengrenzen als senkrecht zur Schicht verlaufende Strukturen zu erkennen (siehe Abbildung 4.18). Auffällig ist, dass die Knospengrenzen beim Ätzen deutlich stärker angegriffen werden als die restliche Schicht. Es ist davon auszugehen, dass die Knospengrenzen ein unedleres elektrochemisches Potential aufweisen. Auf kristalline Werkstoffe bezogen, sind die Knospengrenzen mit einer Korngrenze vergleichbar. Aufgrund der höheren Fehlstellen- und Defektdichte findet an Korngrenzen ebenfalls ein stärkerer Ätzangriff statt. Zudem ist zu beobachten, dass das Auftreten der Wachstumsgrenzen mit tieferen Beizgruben im Substrat zusammenhängt.

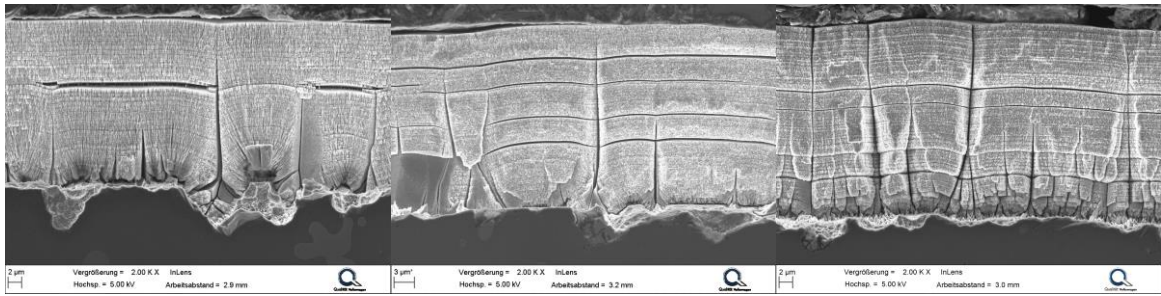


Abbildung 4.18: Geätzte Querschliffe im Ausgangszustand von MTO 0 (links), MTO 2 (Mitte) und MTO 3,5; mit steigendem MTO sind auch im Querschliff mehr Knospengrenzen zu erkennen

Bei höheren Vergrößerungen weisen die Schichten sowohl einen lamellaren Schichtaufbau parallel zum Substrat als auch einen senkrecht zum Substrat ausgerichteten kolumnaren Aufbau auf (siehe Abbildung 4.19). Die Lamellen entstehen nach Urlberger durch Schwankungen in der Elektrolytzusammensetzung bei der Schichtabscheidung, speziell dem pH-Wert, direkt an der Bauteiloberfläche [56]. Daraus resultiert die Abscheidung von Lamellen mit unterschiedlichen Phosphorgehalten. Die höherphosphorigen, edleren Bereiche werden deutlich schwächer angeätzt als die Bereiche mit niedrigeren Phosphorgehalten. Mit steigendem MTO nimmt die Abscheidengeschwindigkeit ab, sodass die Konzentrationsschwankungen durch Diffusion besser ausgeglichen werden können und die Schichten einen homogeneeren Aufbau aufweisen.

Nach der Wärmebehandlung ist deutlich zu sehen, dass die kolumnaren Strukturen anwachsen (siehe Abbildung 4.20). Dieser Effekt lässt sich zusammen mit den Ergebnissen der XRD-Messungen erklären. In Abbildung 4.21 sind verschiedenen XRD-Messungen dargestellt. Im Abscheidungsprozess lassen sich bei MTO 0 zwei sehr breite Peaks nachweisen. Die Peaks korrelieren in etwa mit der $\{111\}$ und der $\{200\}$ Ebene von Nickel. Die breite Ausprägung der Peaks lässt zudem auf eine sehr große Feinkörnigkeit schließen. Mit steigendem Badalter nimmt die Intensität des $\{200\}$ Peaks ab. Gleichzeitig nimmt im Querschliff (siehe Abbildung 4.19) die Ausprägung der kolumnaren Struktur ab. Nach der Wärmebehandlung sind im Querschliff deutlich größere kolumnare Strukturen zu sehen. Zusätzlich steigt nach der Wärmebehandlung die Intensität des $\{200\}$ Peaks an und ein neuer Peak $\{220\}$ ist nachweisbar.

Hieraus lässt sich ableiten, dass die kolumnaren Bereiche kristallinem Nickel entsprechen. Bei der Abscheidung wachsen die Schichten somit in einer Vorzugsorientierung entlang der $\{111\}$ Ebene auf. Die Wärmebehandlung führt zu einem Kornwachstum der Nickelkeime, wodurch auch andere kristallographische Ebenen mittels XRD nachweisbar werden. Von Schenzel wird nach einer Wärmebehandlung bei 200 °C ebenfalls ein anfängliches Kornwachstum nachgewiesen [55].

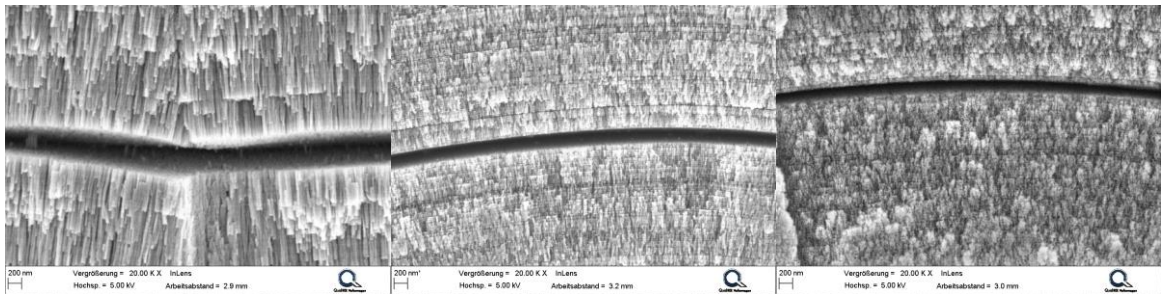


Abbildung 4.19: Geätzte Querschliffe im Ausgangszustand von MTO 0 (links), MTO 2 (Mitte) und MTO 3,5; neben der lamellaren Schichtstruktur ist eine kolumnare Struktur zu erkennen, mit steigendem MTO nimmt die Ausprägung beider Strukturen ab

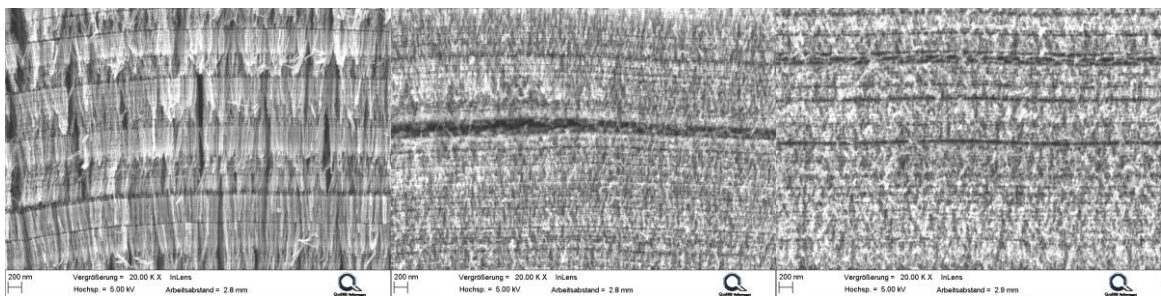


Abbildung 4.20: Geätzte Querschliffe nach 200°C/1000h von MTO 0 (links), MTO 2 (Mitte) und MTO 3,5; im Vergleich zum Ausgangszustand wachsen die kolumnaren Strukturen an, besonders deutlich bei MTO 0 zu erkennen

Zusätzlich zum kristallographischen Nachweis dieses Effektes geht aus den DSC-Messungen hervor, dass im Bereich von 150 bis 300 °C erste thermische Veränderungen der Mikrostruktur stattfinden (siehe Abbildung 4.22). In [55,151] werden diese Effekte als Relaxation bezeichnet. Die Untersuchungen dieser Dissertation zeigen, dass gleichzeitig ein Kornwachstum stattfindet. Bei Temperaturen über 360 °C ist ein zweiter Peak zu sehen. Dieser entspricht der Kristallisation von Nickel-Phosphor-Ausscheidungen (Ni_3P) aus der amorphen Matrix.

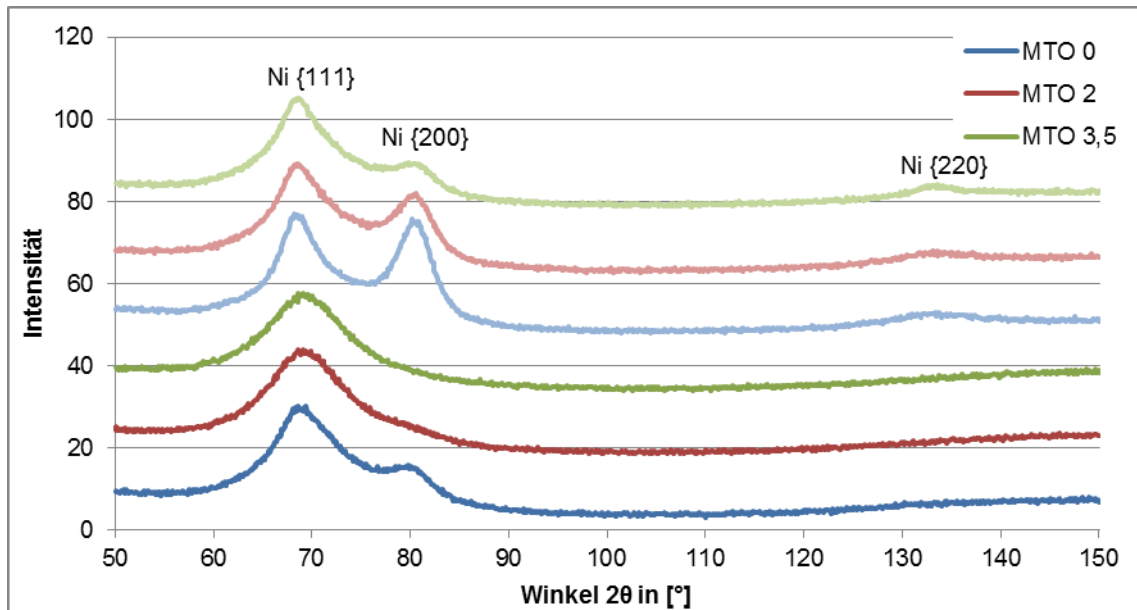


Abbildung 4.21: XRD-Messungen an NiP-Schichten für den Ausgangszustand (untere Graphen) und nach 200°C/1000h (obere Graphen)

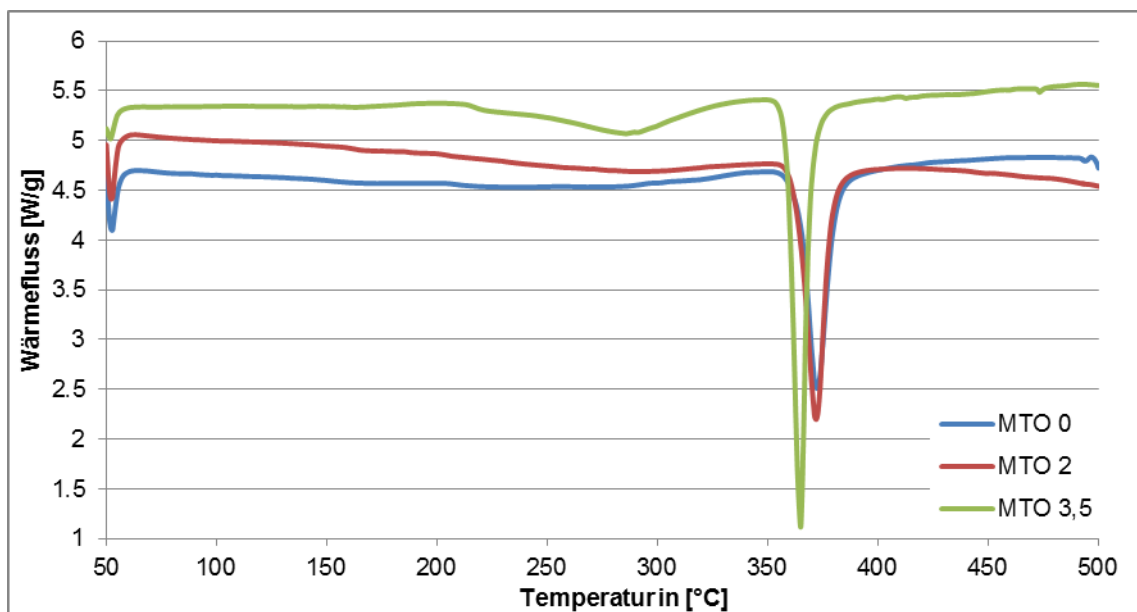


Abbildung 4.22: DSC-Messungen an NiP-Schichten; im Bereich von 150 bis 300°C liegt ein leichter Peak vor, bei 360 bis 380°C liegt ein stark ausgeprägter Peak vor

Im Ausgangszustand weisen die Schichten eine Härte von 630 bis 680 HV auf (siehe Tabelle 4.4). Die Härte nimmt dabei mit steigendem MTO ab. Die Härte von NiP-Schichten ist direkt vom Phosphorgehalt abhängig [43]. Da der Phosphorgehalt zusammen mit dem MTO zunimmt, ist die Abnahme der Härte auf das Ansteigen

des Phosphorgehaltes zurückzuführen. Der Eindringmodul ist über den untersuchten MTO-Bereich konstant.

Nach der Wärmebehandlung steigt die Härte um circa 150 HV an. Zusätzlich steigt der Eindringmodul um 20 GPa an. Beide Effekte sind durch das beschriebene Kornwachstum der Nickelkeime zu erklären.

Tabelle 4.4: Ergebnisse der Nanoindentierung an NiP-Schichten; mit zunehmendem MTO sinkt die Härte, nach der Wärmebehandlung steigen Härte und Eindringmodul an

| | Ausgangszustand | | | +200°C/1000h | | |
|---------------------|-----------------|---------|---------|--------------|---------|---------|
| | MTO 0 | MTO 2 | MTO 3,5 | MTO 0 | MTO 2 | MTO 3,5 |
| Härte [HV] | 674 ± 8 | 640 ± 4 | 632 ± 4 | 825 ± 8 | 796 ± 5 | 779 ± 6 |
| Eindringmodul [GPa] | 133 ± 1 | 131 ± 1 | 133 ± 1 | 151 ± 1 | 151 ± 1 | 148 ± 1 |

Bei den Eigenspannungsmessungen mit dem IS-Meter sind zwei charakteristische Dehnungsverläufe über der Zeit zu beobachten (siehe Abbildung 4.23). Die Dehnung steigt entweder linear über der Zeit an oder steigt zu Beginn der Messung sehr steil und danach nur noch sehr langsam an. Diese beiden unterschiedlichen Dehnungs-Zeit-Verläufe resultieren aus der thermischen Dehnung. Die Messung wird bei Raumtemperatur gestartet. Anschließend wird das Messgerät in den 90 °C warmen Elektrolyten gehängt. Dieses führt zu einer starken thermischen Ausdehnung bei der gleichzeitig beginnenden Beschichtung. Ein Ausgleich dieser thermischen Dehnung ist schwierig durchzuführen, da bereits erste, aus den Eigenspannungen der Beschichtung resultierende Längenänderungen mit entfernt werden würden.

In Tabelle 4.5 sind die im Querschliff gemessenen Schichtdicken nach 60 Minuten Beschichtungsdauer dargestellt. Die Schichtdicke liegt dabei im Mittel zwischen 11 und 14 µm. Einige Proben zeigen jedoch deutlich geringere Schichtdicken von 6 bis 7 µm. Hier ist von Störungen bei der Beschichtung, etwa durch nicht korrekte Temperaturführungen, auszugehen.

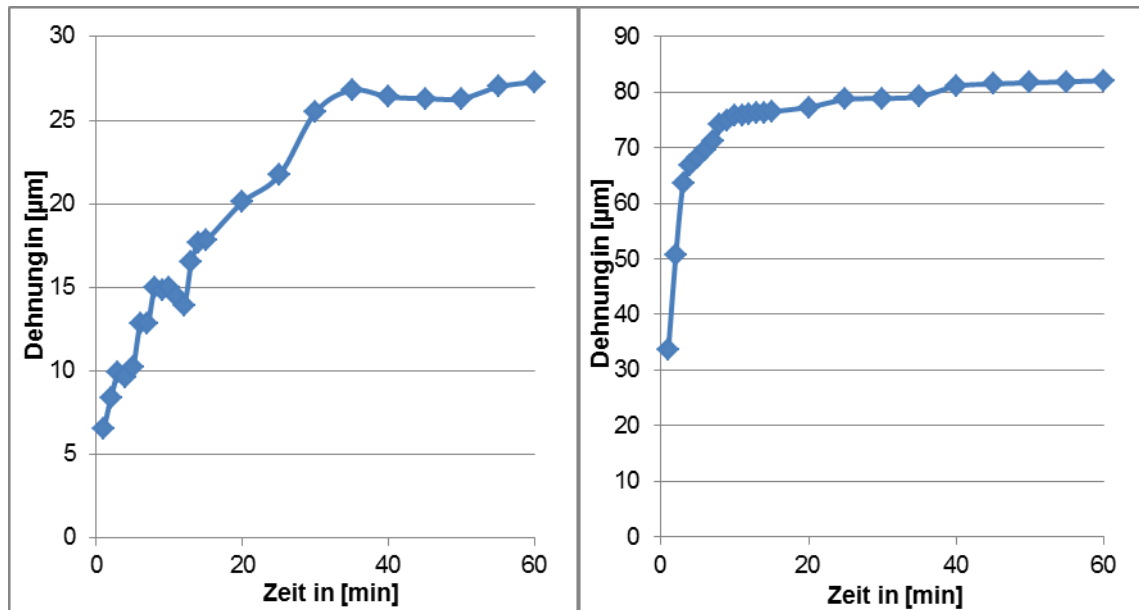


Abbildung 4.23: Typische Dehnungsverläufe bei der IS-Meter-Messung; links linearer Anstieg der Dehnung, rechts sehr steiler Anstieg zu Beginn der Messung

Tabelle 4.5: Schichtdicke nach 60min Beschichtungsdauer

| | | MTO 0 | MTO 0,5 | MTO 1 | MTO 1,5 | MTO 2 | MTO 3,5 |
|-------------------------|-----------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|
| Schichtdicke in [µm] | Versuch 1 | 13,0 | 14,5 | 10,5 | 14,5 | 17,5 | 14,0 |
| | Versuch 2 | 11,5 | 11,5 | 6,0 | 13,5 | 12,0 | 7,5 |

Aufgrund der bereits erwähnten thermischen Ausdehnung der Proben bei Beginn der Beschichtung ergeben sich unplausible Eigenspannungswerte (siehe Abbildung 4.24). Zu Beginn findet eine starke Dehnung statt, da die Schichtdicke jedoch noch sehr gering ist, ergeben sich aus der in Kapitel 3.4.1 gezeigten Formel zur Berechnung der Eigenspannungen sehr hohe Werte (<10.000 MPa). Hieraus resultiert die Notwendigkeit, einen Korrekturfaktor einzuführen. Zur reproduzierbaren Auswertung werden die erreichten Dehnungswerte nach 4 oder 10 Minuten als thermische Dehnung abgezogen (Korrektur des Nullpunktes). Die daraus resultierenden Spannungsverläufe sind in Abbildung 4.24 ebenfalls dargestellt. Durch die Korrekturfaktoren ergeben sich deutlich geringere Eigenspannungswerte.

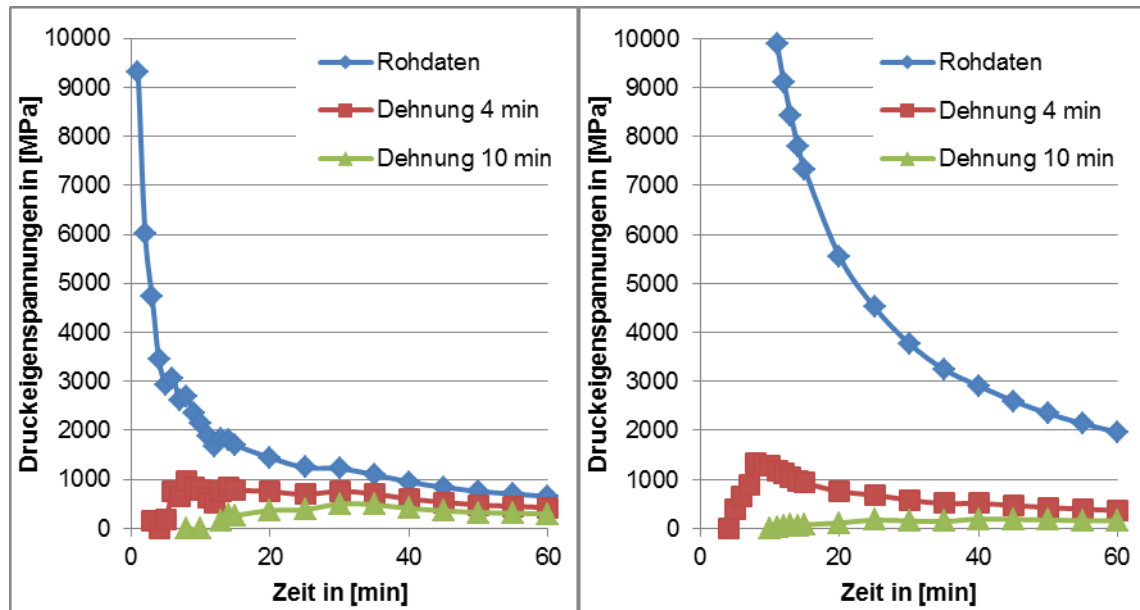


Abbildung 4.24: Aus den Dehnungsverläufen ermittelte Druckeigenspannungen in der NiP-Schicht, bei den Graphen Dehnung nach 4 und 10min wurde der jeweilige Dehnungswert als Wert der thermischen Anfangsdehnung abgezogen

Abbildung 4.25 zeigt die mit den Korrekturfaktoren ermittelten Eigenspannungen der NiP-Schichten über den MTO. Zwischen den mit den beiden Korrekturfaktoren erzielten Ergebnissen gibt es leichte Unterschiede, die generelle Tendenz ist jedoch für beide Graphen identisch. Unter Berücksichtigung der thermischen Dehnung nach 10 Minuten ergibt sich im Vergleich zu 4 Minuten eine deutlich geringere Standardabweichung. Im untersuchten MTO Bereich von 0 bis 3,5 liegen permanent leichte Druckeigenspannungen in den Schichten vor. Es ist somit nicht davon auszugehen, dass die in dieser Arbeit untersuchten NiP-Schichten Zugeigenspannungen aufweisen. Die Autoren von [57] zeigen, dass erst bei $MTO > 5$ Zugeigenspannungen entstehen. Dieser MTO-Grenzwert ist jedoch stark substrat- und elektrolyt-abhängig, wodurch nicht generelle Rückschlüsse auf NiP-Schichten gezogen werden können, sondern immer eine individuelle Betrachtung des jeweiligen Schichtsystems notwendig ist.

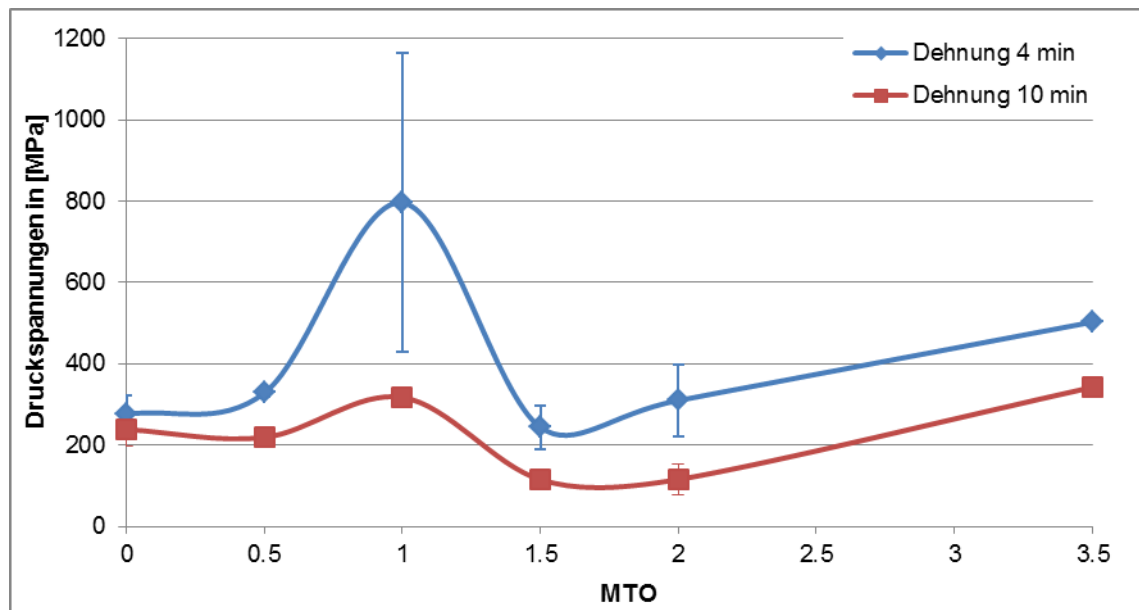


Abbildung 4.25: Eigenspannung nach 60min Beschichtungsdauer der IS-Meter-Messung mit jeweiliger korrigierter Anfangsdehnung

4.2.2 Quasi-statisches Verhalten

Die Auswertung der Bruchdehnungen der Schichten für den betrachteten MTO Bereich ergibt annähernd konstante Werte. Lediglich MTO 3,5 weist im Ausgangszustand eine leicht verminderte Dehnung auf (siehe Abbildung 4.26).

Trotz der beschriebenen Änderung der Härte und des Eindringmoduls ändert sich die Bruchdehnung nach der Wärmebehandlung nicht. Unter der Annahme, dass die Schichten ein linear-elastisches Verhalten aufweisen und sich nicht plastisch verformen, ist somit nach dem Hookeschen Gesetz ($\sigma = E * \varepsilon$) von einer Zunahme der Zugfestigkeit auszugehen. Steigt der E-Modul bei einer elastischen Bruchdehnung von 1 % von 130 auf 150 GPa, so steigt die Zugfestigkeit von 1300 auf 1500 MPa.

Abbildung 4.27 zeigt die Zugproben nach dem Zugversuch. Bei MTO 0 ist ein leichtes Abplatzen der Beschichtung festzustellen. Bei MTO 3,5 delaminiert die Schicht sehr stark. Mit steigendem MTO ist bei NiP-Schichten häufig auch eine Abnahme der Haftfestigkeiten zu beobachten. Die Delamination könnte auch ein Grund für die Abnahme der Dehnung sein.

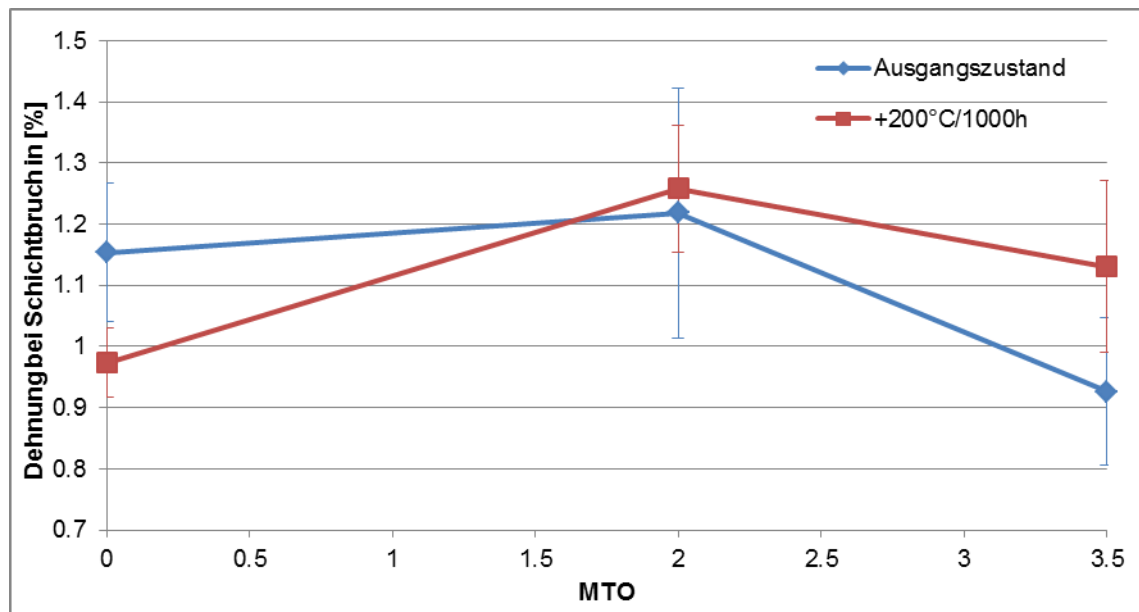


Abbildung 4.26: Dehnung bei Schichtbruch über den MTO; bei MTO 3,5 ist im Ausgangszustand eine Abnahme der Dehnung erkennbar

Nach der Wärmebehandlung zeigen alle Proben eine sehr gute Haftung, vergleichbar zu MTO 2 im Ausgangszustand. Eine Wärmebehandlung bei 180 bis 200 °C für 1 bis 2 Stunden wird häufig auch als ein Haftungstempern bei NiP-Schichten verwendet [152]. Die Wärmebehandlung von 200 °C für 1000 Stunden stellt somit neben der Gefügeveränderung ein stark verlängertes Haftungstempern dar.



Abbildung 4.27: Zugproben im Ausgangszustand von MTO 0 (links), MTO 2 (Mitte) und MTO 3,5 (rechts); leichtes Abplatzen der Schicht bei MTO 0 und starke Delamination bei MTO 3,5

Beim Zugversuch entstehen entlang der gesamten Zugprobe sowohl im Ausgangszustand als auch nach der Wärmebehandlung viele Risse in der NiP-Schicht. Diese verlaufen unter 90 ° zur Hauptspannungsebene (siehe Abbildung 4.28). Die Bildung dieser Risse geschieht im Bereich der Gleichmaßdehnung. Die Risse sind auf das lokale Überschreiten der Zugfestigkeit der Schicht zurückzuführen.

Nach der Gleichmaßdehnung beginnt die Probe sich einzuschnüren. In den Bereichen der Einschnürung entstehen zusätzlich Risse in den Ebenen maximaler

Schubspannung unter 45° in der Beschichtung. Diese Risse sind jedoch eine Folge der starken plastischen Verformung des Grundwerkstoffes und werden daher nicht weiter betrachtet.

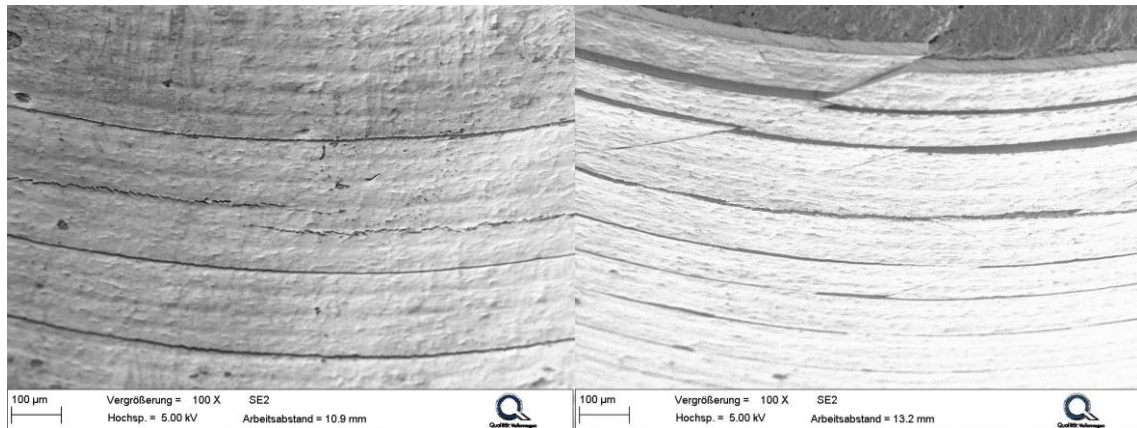


Abbildung 4.28: NiP-beschichtete Zugprobe; die Schicht reißt in vielen Ebenen unter 90° zur Hauptspannung (links), im Bereich der Brucheinschnürung treten zusätzlich Risse unter 45° auf (rechts)

In Abbildung 4.29 sind die Gewaltbruchmorphologien der NiP-Schichten für MTO 0 und 2 dargestellt. Die Wärmebehandlung hat keinen Einfluss auf die Gewaltbruchmorphologie. Die Risse unter 90° zur Beanspruchung weisen eine sehr zerklüftete Morphologie auf. Diese schollenartigen Strukturen sind in 45° zur Beanspruchung ausgerichtet. Es handelt sich somit um einen Gleitbruch. Die Bruchwaben sind sehr fein, was auf eine nur sehr geringe plastische Verformung hindeutet. Die Annahme eines linear-elastischen Versagens zur Berechnung der Zugspannung der Schicht unterliegt somit nur einem sehr geringen Fehler.

MTO 3,5 zeigt ebenfalls die beschriebene Gewaltbruchmorphologie. Zusätzlich sind Bereiche zu erkennen, in denen der Gewaltbruch sehr glatt ist (siehe Abbildung 4.30). Diese glatten Strukturen gehen vom Substrat aus in die Beschichtung hinein. Das Auftreten dieser Bereiche korreliert bevorzugt mit Beizgruben im Substrat. Bei diesen Strukturen handelt es sich demnach um Wachstumsstörungen in der Schicht. Die glatten Strukturen deuten darauf hin, dass hier weniger Energie für die Materialtrennung aufgewendet werden muss. Außerhalb der Wachstumsstörungen tritt ein feiner Wabenbruch auf.

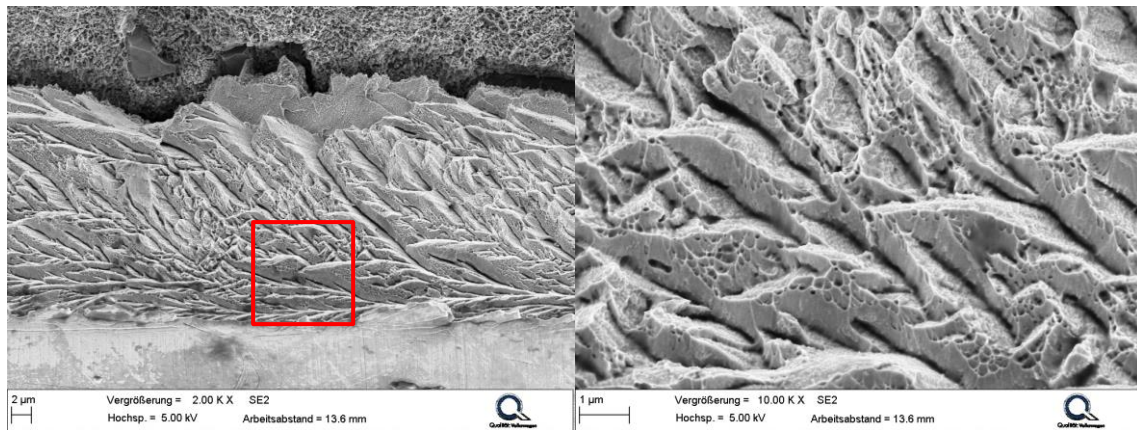


Abbildung 4.29: Gewaltbruchmorphologie der Schicht für MTO 0 und 2; der Gewaltbruch weist ein zerklüftete Morphologie mit sehr vielen feinen Waben auf

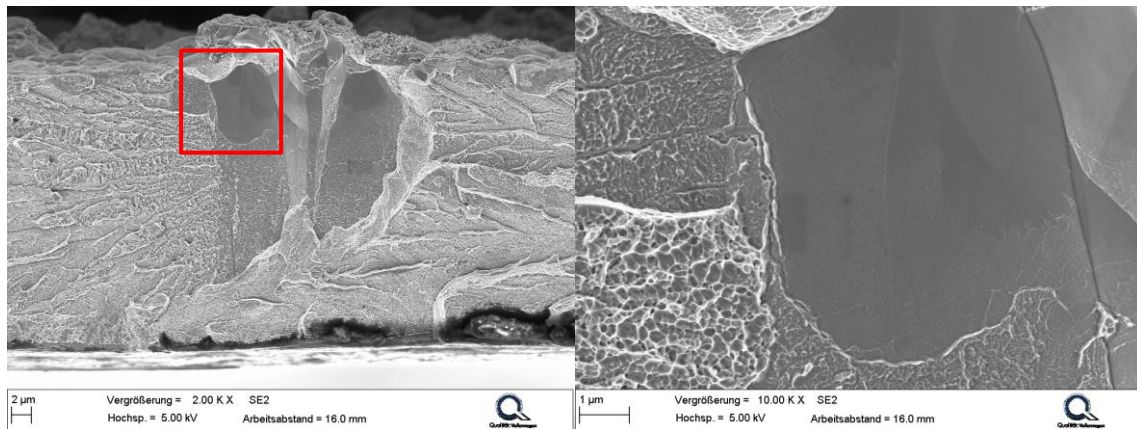


Abbildung 4.30: Gewaltbruchmorphologie für MTO 3,5; ausgehend von einer Beizgrube entsteht ein Wachstumsdefekt (links), die Bruchmorphologie im Bereich des Wachstumsdefektes ist sehr glatt und strukturarm (rechts)

4.2.3 Einfluss auf die Lebensdauer

Im Zugschwellversuch führen NiP-Schichten im Ausgangszustand entweder zu einer Reduzierung oder einer Erhöhung der Lebensdauer gegenüber dem unbeschichteten Zustand (siehe Abbildung 4.31). Für MTO 0 weisen deutlich mehr Proben einen positiven Einfluss auf die Lebensdauer auf (15 von 20 Proben) als für MTO 2 (8 von 20 Proben). MTO 3,5 führt ausschließlich zu einer Reduzierung der Lebensdauer.

Zudem streuen die Ergebnisse sehr stark. Der Bereich erhöhter Lebensdauer von MTO 0 weist beispielsweise eine fast senkrechte Steigung auf, wonach die angelegte Spannungsamplitude kaum einen Einfluss auf die erreichte Lastwechselzahl

hätte. Eine statistische Auswertung der Wöhlerkurvensteigung ist aufgrund der zwei Bereiche nur für MTO 3,5 möglich.

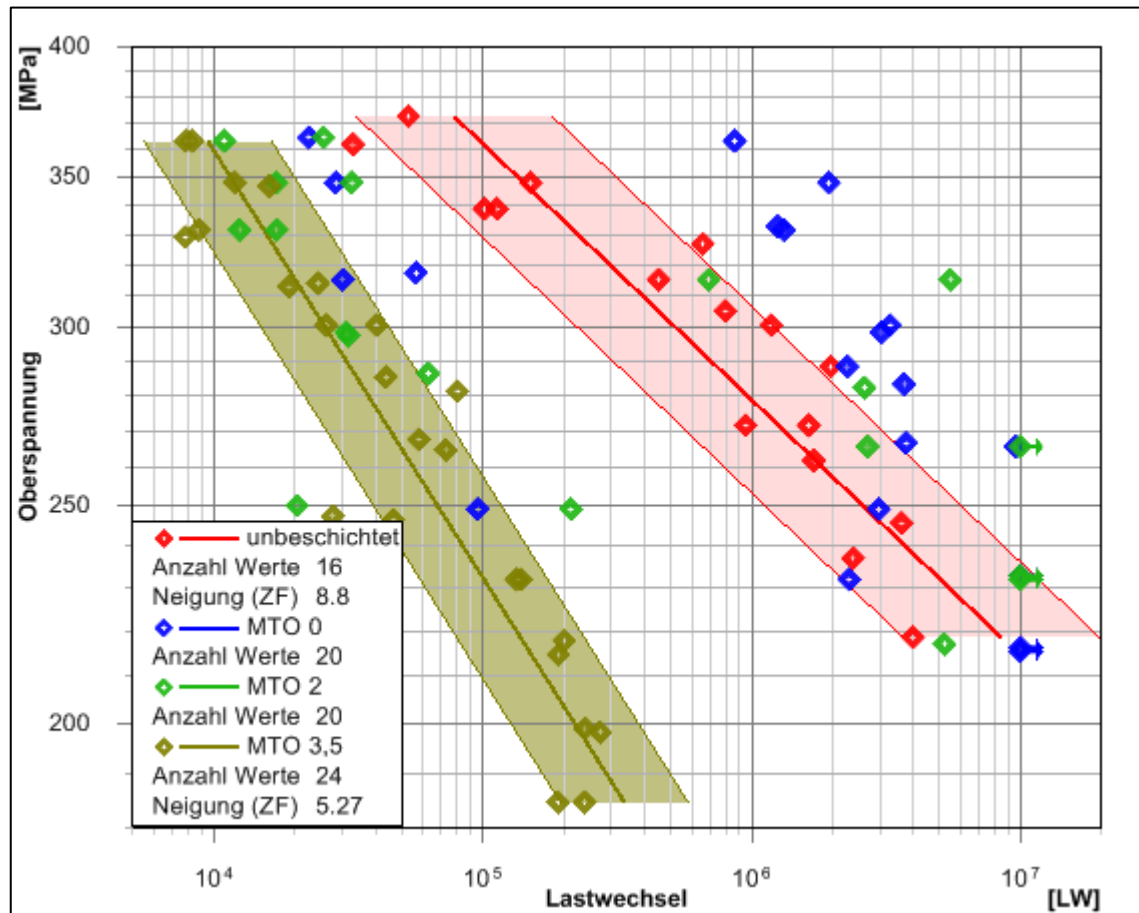


Abbildung 4.31: Wöhlerdiagramm für NiP-beschichtete Proben im Ausgangszustand; die Beschichtung führt sowohl zu einer Reduzierung als auch zu einer Erhöhung der Lebensdauer (nur für MTO 0 und 2)

Nach der Wärmebehandlung bleibt weiterhin eine Aufteilung in zwei Bereiche vorhanden (siehe Abbildung 4.32). Während beim Grundmaterial eine Abnahme der dynamischen Belastbarkeit zu beobachten ist (Kapitel 4.1.3) führt die Warmauslagerung bei beschichteten Proben zu einer weniger ausgeprägten Belastbarkeitsänderung. So liegen beispielsweise bei einer Oberspannung von 300 MPa sowohl vor als auch nach der Warmauslagerung die Lastwechselzahlen bei einer Reduzierung der Lebensdauer im Bereich 10.000 bis 30.000. Für den Bereich der erhöhten Lebensdauer ist ein ähnlicher Trend abzuleiten. Die beschriebene Härte- und Festigkeitszunahme (Kapitel 4.2.1 und 4.2.2) der Beschichtung durch die Wärmebehandlung scheint die abnehmende Festigkeit des Grundwerkstoffes kompensieren zu können.

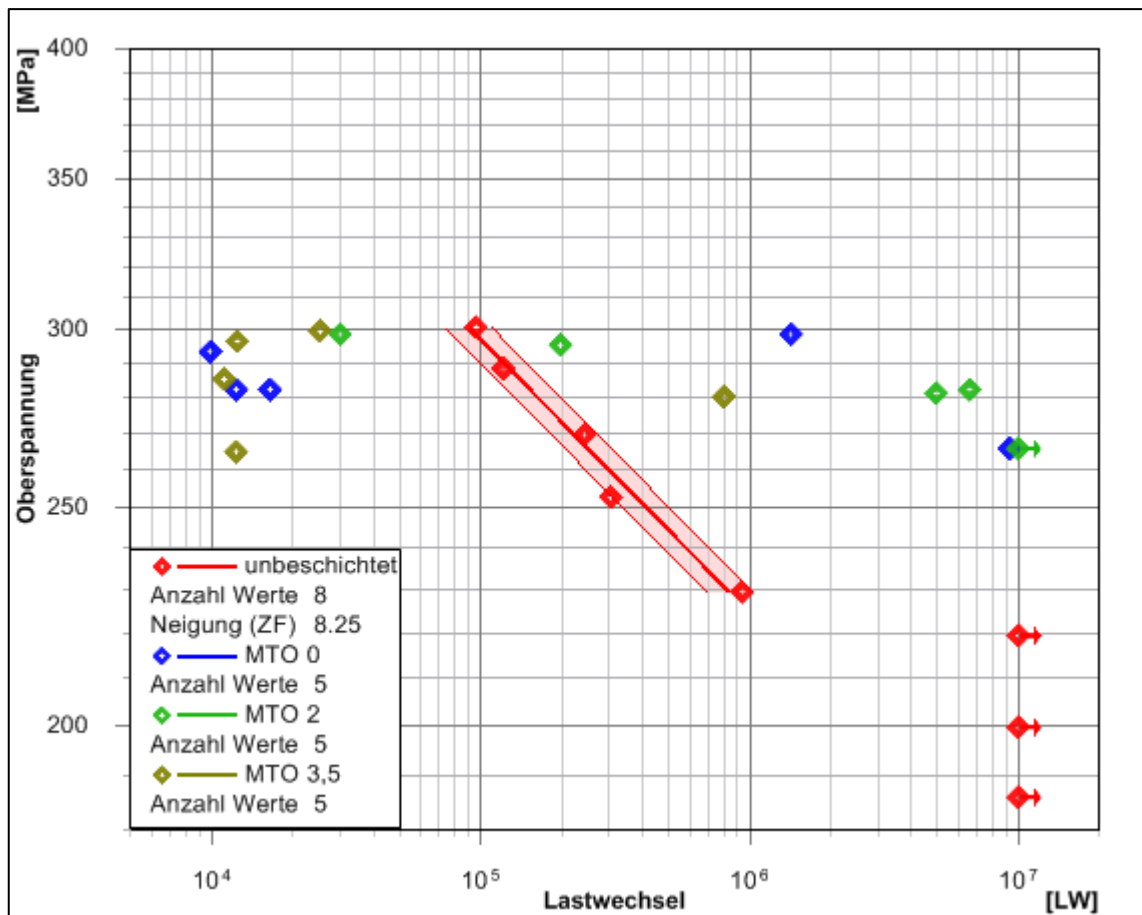


Abbildung 4.32: Wöhlerdiagramm für NiP-beschichtete Proben nach 200°C/1000h; die Beschichtung führt auch nach der Wärmebehandlung weiterhin zu einer Reduzierung oder Erhöhung der Lebensdauer

Die rasterelektronenmikroskopische Analyse der Bruchflächen liefert eine eindeutige Erklärung für die Erhöhung und die Reduzierung der Lebensdauer. Es liegen demnach zwei Schädigungsmechanismen vor:

Bei der Erhöhung der Lebensdauer findet die Rissbildung unterhalb der Oberfläche statt (siehe Abbildung 4.33). Der Versagensmechanismus ist dabei analog zu dem des unbeschichteten Grundmaterials. Die Schicht übt bei der Risseinleitung und dem Rissfortschritt eine Stützwirkung auf das Grundmaterial aus und reduziert durch ihre deutlich höhere Festigkeit und Steifigkeit die Belastung des Grundmaterials. Die Rissfortschrittsgeschwindigkeit wird folglich reduziert und die Lastwechselzahl zum Bruch nimmt zu. Erreicht der Schwingriss das Substrat-Schicht-Interface, entsteht ein kleiner Schwingriss in der Beschichtung. Aufgrund der geringen Zähigkeit der Beschichtung entsteht nach kurzen Zyklenzahlen ein Gewalttriss in der Schicht.

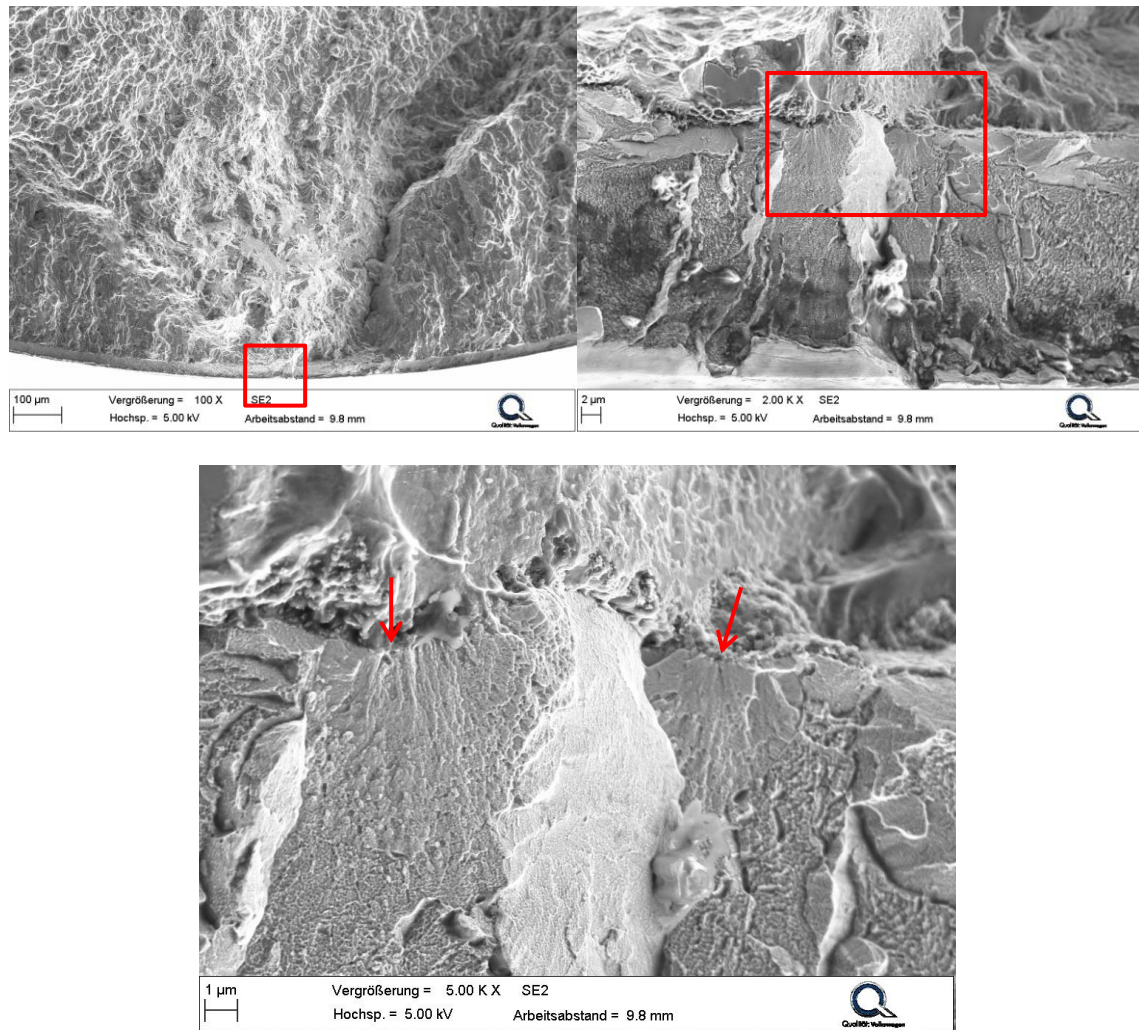


Abbildung 4.33: Zugschwellprobe mit erhöhter Lebensdauer; der Bruchausgang liegt unter der Oberfläche (links), in der Schicht ist ein kleiner Schwingriss ausgehend vom Interface zu sehen (rechts), der Schwingriss geht nach kurzer Zeit in einen Gewalttriss über (unten); MTO 0 Oberspannung 283MPa mit 3.693.825LW

Beim zweiten Schadenmechanismus liegt der Bruchausgang in der Beschichtung. Ausgehend von einer Fehlstelle in der Beschichtung entsteht zunächst ein kleiner Schwingriss, welcher nach kurzen Zyklenzahlen zu einem gewaltsamen Einreißen der Schicht führt (siehe Abbildung 4.34). Die eingerissene Schicht bewirkt eine hohe Kerbwirkung auf das verbleibende Substratmaterial und führt zu einer schnelleren Risseinleitung. Die Lastwechselzahlen zum Bruch werden durch diesen Mechanismus herabgesetzt.

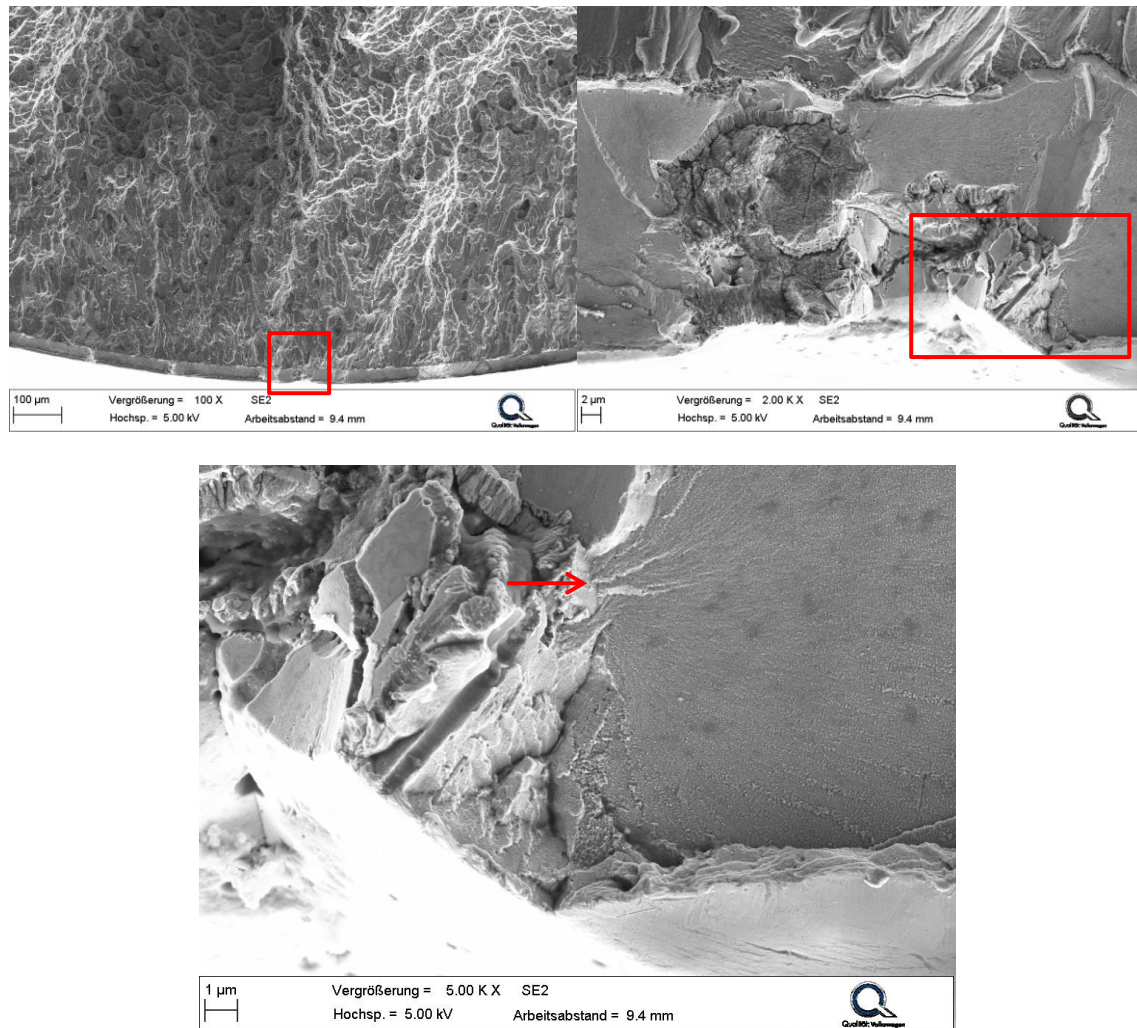


Abbildung 4.34: Zugschwellprobe mit reduzierter Lebensdauer; der Bruchausgang liegt in der Beschichtung (links) an einer Fehlstelle (rechts), ausgehend von der Fehlstelle entsteht ein sehr kleiner Schwingriss, gefolgt von einem Gewaltriss in der Schicht (unten); MTO 2 Ober-spannung 363MPa mit 10.956LW

Die starke Streuung der Messergebnisse sowie die abnehmende Wahrscheinlichkeit für einen positiven Einfluss auf die Lebensdauer mit steigendem MTO (siehe Abbildung 4.31) sind über die Fehlstellenwahrscheinlichkeit zu erklären. Bei Zugschwellproben mit MTO 0 sind häufig außermittige Brüche zu erkennen. In diesen Bereichen liegt jedoch nicht die maximale Beanspruchung der Probe vor (siehe Abbildung 4.35). Steigt der MTO auf 3,5, so liegt auch der Bruchausgang immer im Bereich der maximalen Spannung. Um einen außermittigen Bruch zu erzeugen, muss die Beschichtung in diesen Bereichen somit eine lokal reduzierte Belastbarkeit aufweisen. Beim Zugversuch hat sich bereits gezeigt, dass der Gewaltbruch an Schichtfehlstellen einen geringeren Energieaufwand benötigt.

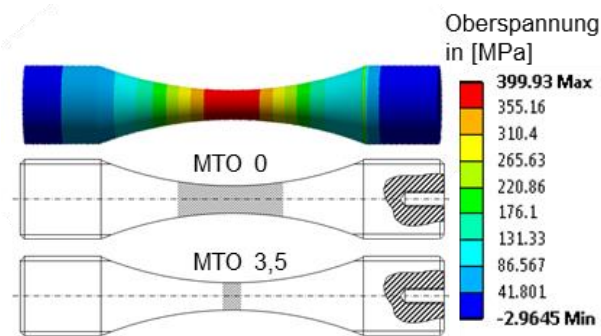


Abbildung 4.35: Mittels FEM-Rechnung ermittelte Spannungsverteilung in einer Zugschwellprobe bei einer Oberspannung von 400MPa (oben); schematische Zonen, in denen der Bruchausgang für MTO 0 und MTO 3,5 liegt

Der Einfluss von Fehlstellen auf die Belastbarkeit wurde in der Literatur stellenweise beschrieben. In [67] wurden die gleichen Schadenmechanismen an hochphosphorigen NiP-Schichten auf EN AW 2618A dokumentiert. Die Änderung der Risseinleitung im Substrat zur Risseinleitung in der Schicht hat jedoch nicht zu einer schlagartigen Veränderung der Lastwechselzahlen geführt. Ein möglicher Einfluss des Phosphorgehaltes der Schichten ist an dieser Stelle nicht auszuschließen. Die Ergebnisse dieser Dissertation lassen jedoch vermuten, dass der Phosphorgehalt nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die Schichten mit dem schlechtesten Lebensdauerverhalten (MTO 3,5) weisen mit 9,5 % den höchsten Phosphorgehalt auf. Deshalb ist davon auszugehen, dass die Art und die Entstehungsursachen der Fehlstellen einen größeren Anteil zum Lebensdauerverhalten liefern als der Phosphorgehalt. Im Folgenden werden daher die Entstehungsursachen der Fehlstellen genauer erläutert.

Die Abbildung 4.36 und Abbildung 4.37 zeigen zwei grundsätzlich unterschiedliche Arten von Schichtdefekten. Die in Abbildung 4.36 gezeigten Schichtdefekte entstehen entweder durch im Bad vagabundierende Partikel, die sich an der Oberfläche des zu beschichtenden Bauteils anlagern (linkes Bild) oder aus organischen Verunreinigungen die sich während des Beschichtungsprozesses in die Schicht einlagern (rechtes Bild). Bei den Fehlstellen aus Abbildung 4.37 handelt es sich dagegen in beiden Fällen um Fehlstellen, welche aus dem Schichtwachstum an sich entstehen. Über tiefen Beizgruben entstehen beim Schichtwachstum Knospengrenzen. Diese werden mit steigendem MTO immer ausgeprägter. Ab einem bestimmten Grenzwert führen diese Knospengrenzen auch zu einer Reduzierung der Belastbarkeit. In Kapitel 4.2.4 werden die Fehlstellen weitergehend untersucht.

Die Ursachen für die Entstehung der ersten Gruppe an Fehlstellen können bei der Beschichtung durch eine entsprechende Badpflege (Filter, Reinigung) beseitigt werden. Die zweite Art der Fehlstellen lässt sich nur durch eine Begrenzung des MTO auf einen maximalen Wert vermeiden, welcher je nach Beschichtungsbad und Substrat zu ermitteln ist.

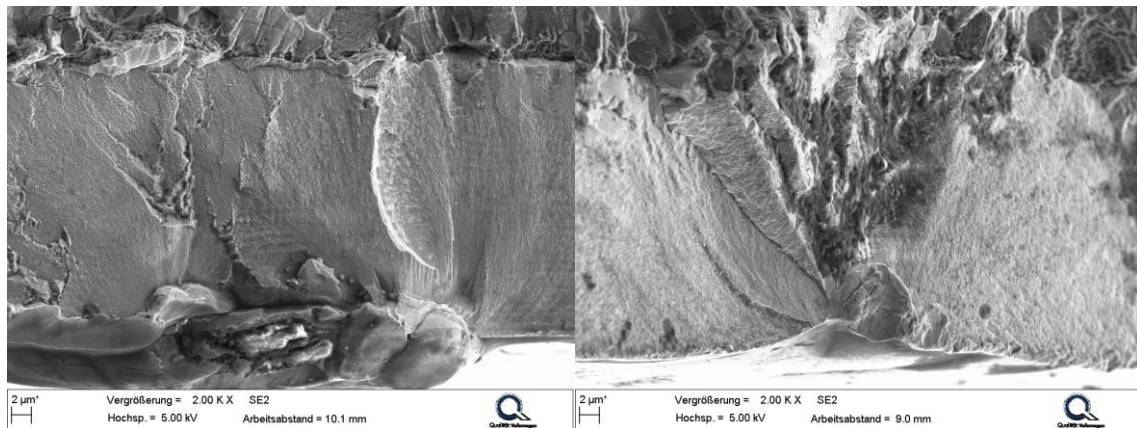


Abbildung 4.36: Fehlstellen durch Verunreinigungen im Bad in der NiP-Beschichtung, die zu einer Reduzierung der Lebensdauer führen; (links) MTO 0 Überspannung 315MPa mit 30.201LW, (rechts) MTO 2 Überspannung 299MPa mit 31.069LW

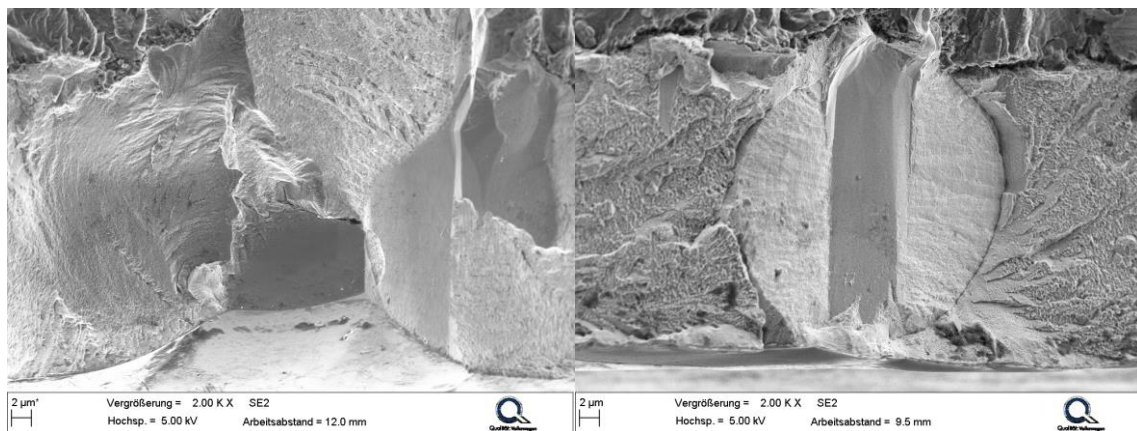


Abbildung 4.37: Fehlstellen durch fehlerhaftes Schichtwachstum in der NiP-Beschichtung, die zu einer Reduzierung der Lebensdauer führen; (links) MTO 2 Überspannung 286MPa mit 62.745LW, (rechts) MTO 3,5 Überspannung 332MPa mit 8.804LW

4.2.4 Weitergehende Untersuchungen an den NiP-Fehlstellen aus dem Zugschwellversuch

Die aufgestellte These zur Entstehung der Fehlstellen soll noch einmal bestätigt werden. Demnach entstehen Fehlstellen in NiP-Schichten entweder durch Verunreinigungen im Bad, welche sich an der Oberfläche des zu beschichtenden Bauteils

anlagern, oder aus dem Schichtwachstum an sich. Hierzu werden die Fehlstellen in den Bruchausgängen mittels FIB-Schnitten und durch Ätzen mit Salpeter-/Essigsäure weitergehend analysiert.

Abbildung 4.38 zeigt einen FIB-Schnitt durch eine Fehlstelle, welche durch organische Verunreinigungen im Bad verursacht wird. Im FIB-Schnitt ist zu sehen, dass es sich um einen 3-dimensionalen Defekt handelt. In der Tiefe sind mehrere Risse in der Schicht vorhanden, an denen ein ebenfalls gestörtes Schichtwachstum vorliegt.

Bei den Schichtdefekten, welche an tieferen Beizgruben aus dem Schichtwachstum entstehen, handelt es sich um 2-dimensionale Fehlstellen (siehe Abbildung 4.39). Erst nach dem Ätzen des FIB-Schnittes sind in der Tiefe weitere Wachstumsgrenzen zu sehen. In Kapitel 4.2.1 wurde das elektrochemisch unedlere Potential und der damit verbundene stärkere Ätzangriff bereits beschrieben.

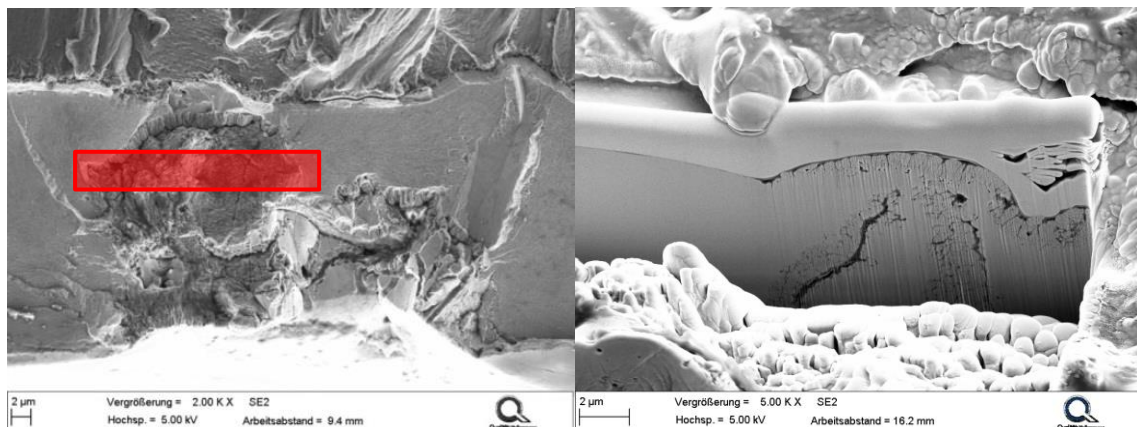


Abbildung 4.38: FIB-Schnitt durch eine Fehlstelle in einer NiP-Schicht, welche durch Verunreinigungen im Bad entstanden ist; (links) Bruchausgang der Zugschwellprobe mit Fehlstelle und dem Bereich des FIB-Schnittes, (rechts) FIB-Schnitt mit 3-dimensionalem Schichtdefekt

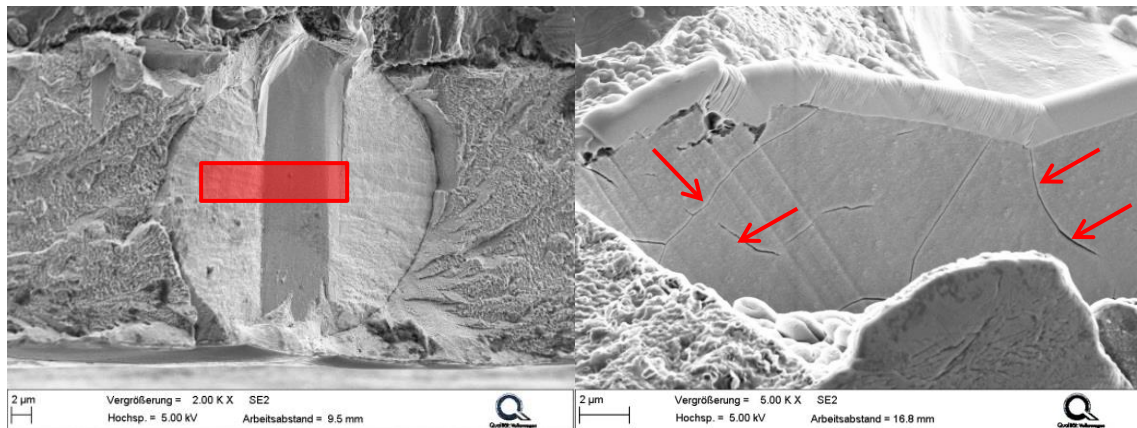


Abbildung 4.39: FIB-Schnitt durch eine Fehlstelle in einer NiP-Schicht, welche beim Schichtwachstum über tiefen Beizgruben entstanden ist; (links) Bruchausgang der Zugschwellprobe mit Fehlstelle und dem Bereich des FIB-Schnittes, (rechts) FIB-Schnitt zusätzlich für 30 s mit Salpeter-/Essigsäure geätzt, die Strukturen entsprechen den Knospengrenzen

Abbildung 4.40 und Abbildung 4.41 zeigen weitere geätzte Zugschwellproben. Außerhalb der Fehlstellen weist die Schicht einen Gewaltbruch auf, in diesen Bereichen ist nach dem Ätzen der lamellare Schichtaufbau zu sehen (vergleichbar zum Querschliff). Im Bereich der Fehlstellen ist jeweils zu sehen, dass der lamellare Aufbau der Schichten gestört ist. Wie bereits in Kapitel 4.2.2 und 4.2.3 beschrieben, führen diese Defekte zu einem energiearmen Aufreißen der Schicht. Das energiearme Aufreißen wird demnach durch einen gestörten Aufbau der Schichten auf atomarer Ebene verursacht. Möglich ist hier, dass ähnlich den kristallinen Werkstoffen eine Art der Korngrenzenversprödung vorliegt. Die Wachstumsgrenzen sind demnach ähnlich einer Korngrenze. Als mögliche versprödende Verunreinigungen könnten Einlagerungen von Fremdatomen in diesen Bereich die Schichteigenschaften negativ beeinflussen. In der Literatur ist vielfach der Einbau von Fremdatomen wie Blei, Schwefel und Zink als kritisch für NiP-Schichten beschrieben [43]. Diese führen häufig zu hohen Eigenspannungen in den Schichten, welche bei den hier untersuchten Schichten jedoch nicht vorliegen (siehe Kapitel 4.2.1). Aber auch eine versprödende Wirkung auf die Wachstumsgrenzen ist bei einer Anreicherung dieser Elemente nicht auszuschließen. Bei den hier vorliegenden Schichten kann vor allem Zink, welches aus der Zinkaktivierung stammt und sich im Elektrolyten anreichert, diesen Effekt verursachen.

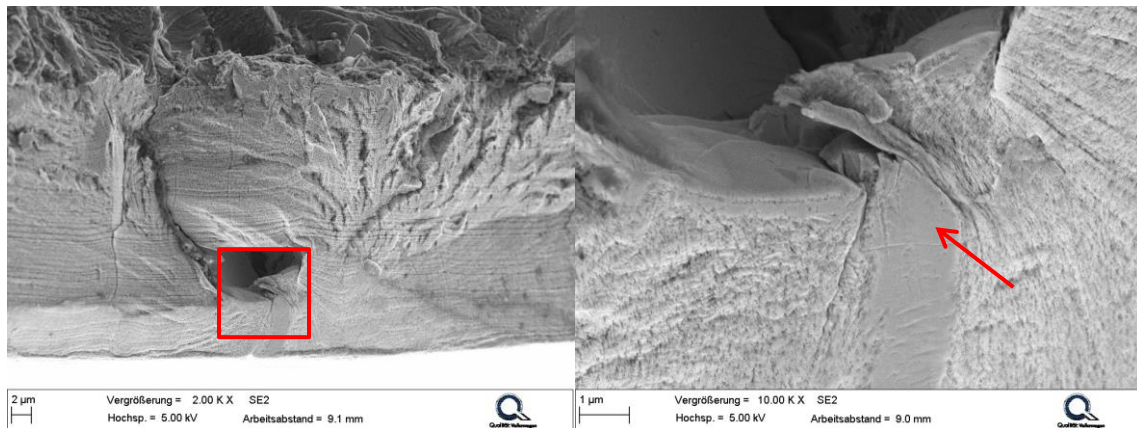


Abbildung 4.40: Bruchausgang einer Zugschwellprobe im geätzten Zustand, die Fehlstelle resultiert aus dem Schichtwachstum; (links) zum Querschliff vergleichbarer lamellarer Aufbau der NiP-Schicht, (rechts) gestörter lamellarer Aufbau im Bereich der Fehlstelle

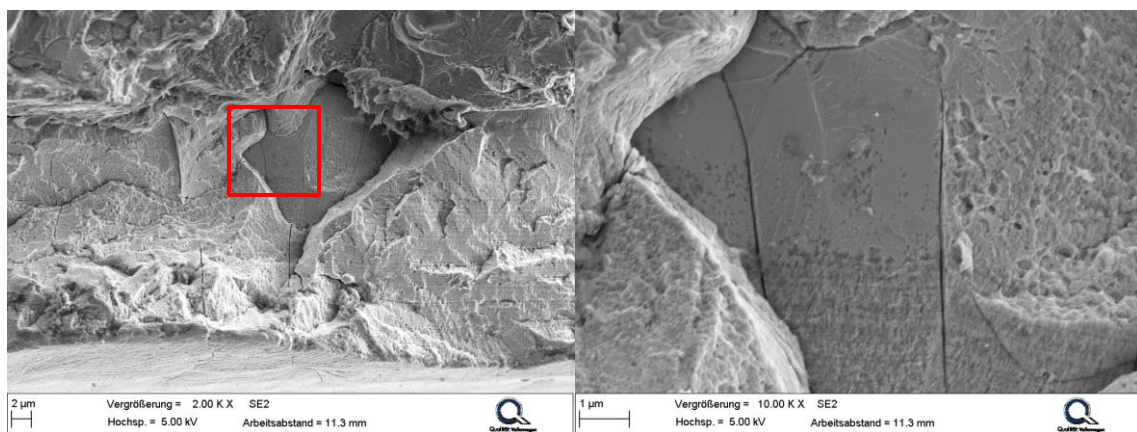


Abbildung 4.41: Bruchausgang einer Zugschwellprobe im geätzten Zustand, die Fehlstelle resultiert aus dem Schichtwachstum über einer tiefen Beizgrube; (links) zum Querschliff vergleichbarer lamellarer Aufbau der NiP-Schicht, (rechts) gestörter lamellarer Aufbau im Bereich der Fehlstelle

4.2.5 Optimierung des Lebensdauereinflusses durch Erhöhung des Phosphorgehaltes

In einer kleinen Versuchsreihe wird der Einfluss des Phosphorgehaltes auf die Lebensdauer untersucht. Aus der Literatur geht hervor, dass hochphosphorige Schichten deutlich bessere Lebensdauereigenschaften aufweisen als die mittelposphorigen (siehe Kapitel 2.2.7).

Die Erhöhung des Phosphorgehaltes führt im Vergleich zu den mittelposphorigen Schichten zu einem noch feineren, lamellaren Schichtaufbau (siehe Abbildung

4.42). Bei den mittelposphorigen Schichten war dieser Trend bereits durch die Erhöhung des Phosphorgehaltes mit steigendem MTO zu erkennen. Die kolumnaren Strukturen sind nicht mehr erkennbar.

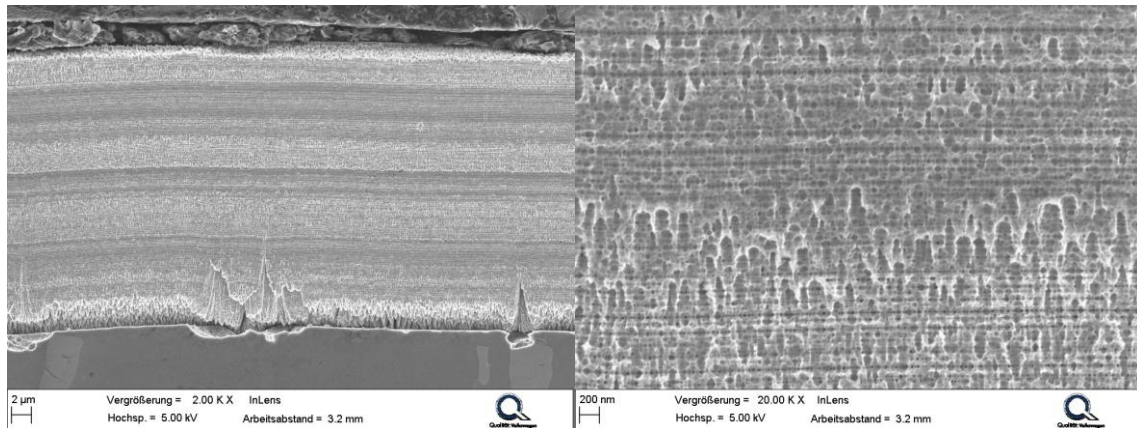


Abbildung 4.42: Geätzter Querschliff der hochphosphorigen NiP-Schicht mit MTO 0, verglichen zu den mittelposphorigen Schichten sind die lamellaren Strukturen deutlich feiner, die kolumnaren Strukturen sind nicht mehr vorhanden

Die in dieser Arbeit untersuchten hochphosphorigen Schichten bestätigen die Vermutung der besseren dynamischen Belastbarkeit nicht (siehe Abbildung 4.43). Der Lebensdauereinfluss ist vergleichbar zum MTO 3,5 der mittelposphorigen Schichten. Die Ursache hierfür liegt jedoch nicht in den Schichteigenschaften, sondern im Beschichtungsprozess. Die Analyse der Proben zeigt, dass alle hochphosphorigen Schichten Fehlstellen aus dem Beschichtungsprozess aufweisen (vergleiche Kapitel 4.2.4). Das schlechte dynamische Verhalten ist somit auf eine nicht optimale Beschichtung und nicht auf mangelnde Schichteigenschaften zurückzuführen.

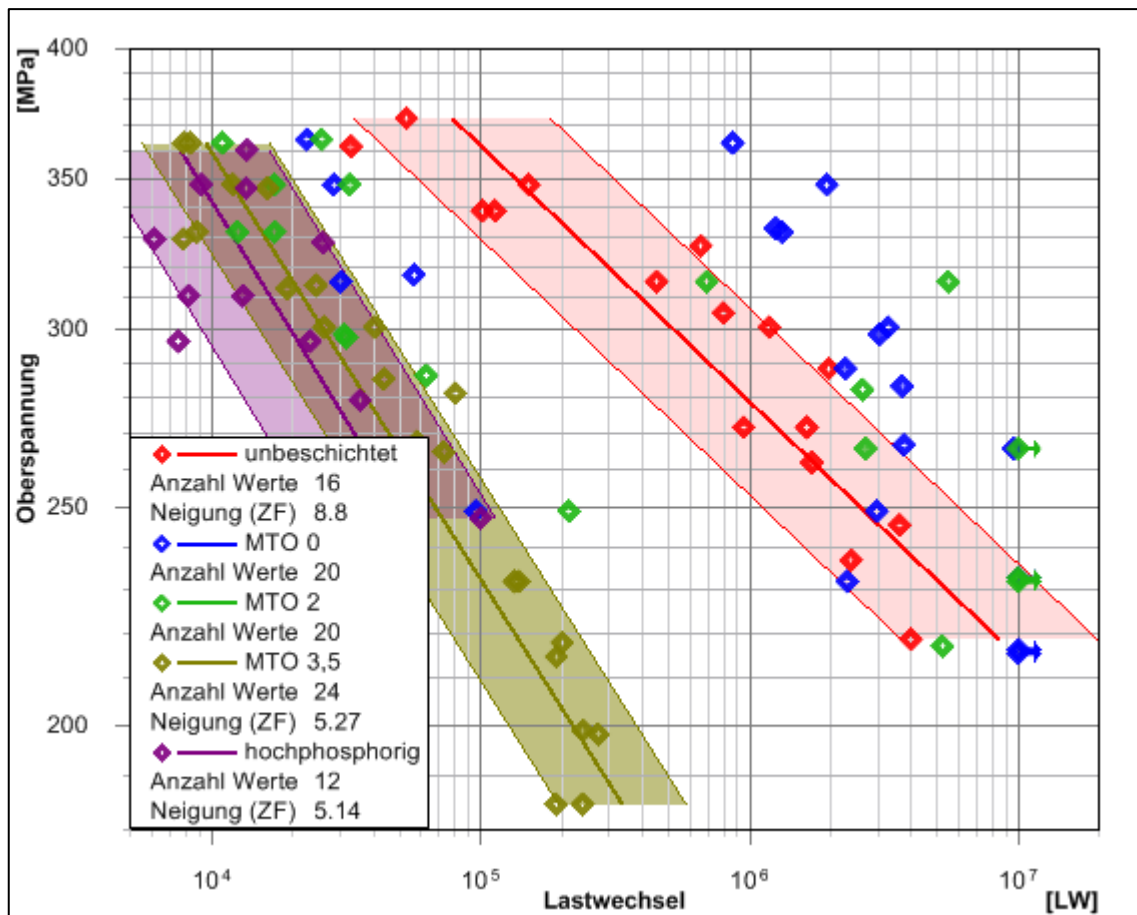


Abbildung 4.43: Wöhlerdiagramm der hochphosphorigen NiP-Schicht mit MTO 0; der Lebensdauereinfluss ist vergleichbar zu MTO 3,5

4.2.6 Kavitationserosionsverhalten

Der Masseverlust über die Einwirkdauer der Kavitation ist in Abbildung 4.44 dargestellt. Verglichen mit unbeschichteten Proben weist die NiP-Schicht eine überraschende Beständigkeit gegenüber der Kavitationserosion auf. Erst nach über 180 Minuten stellt sich ein messbarer Masseverlust ein. Die weißlichtinterferometrische Analyse der geschädigten Flächen zeigt auch nach 420 Minuten noch keinen nennenswerten Materialabtrag (siehe Abbildung 4.45). Die überlegene Beständigkeit resultiert sowohl aus der hohen Härte der NiP-Schichten als auch aus der guten Haftfestigkeit.

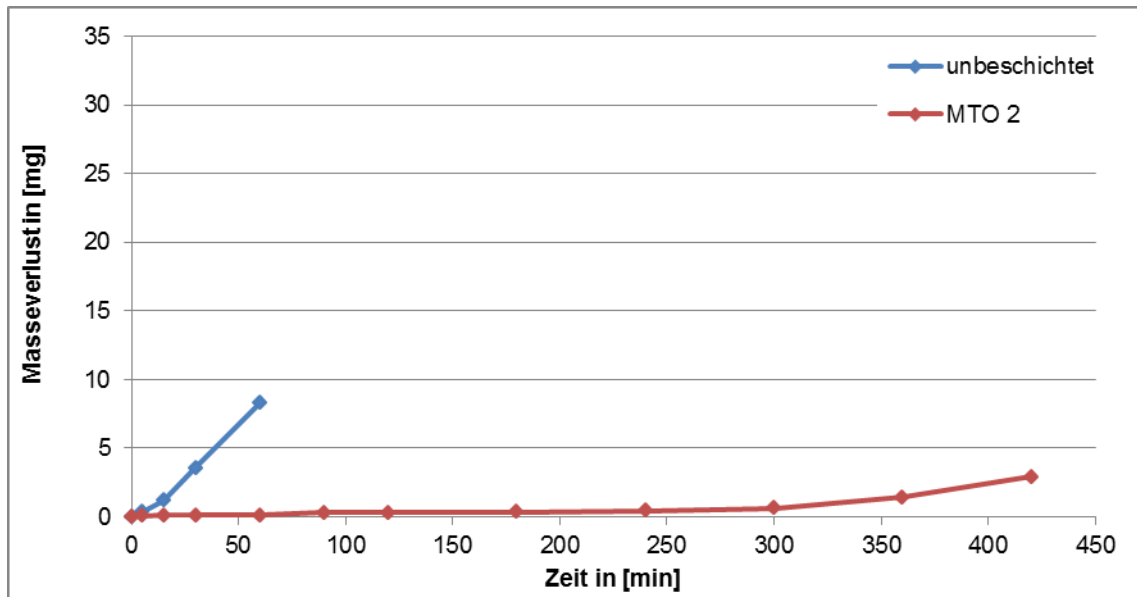


Abbildung 4.44: Masseverlust über die Einwirkdauer der Kavitation; die NiP-Schicht zeigt einen deutlich geringeren Masseverlust als das unbeschichtete Material

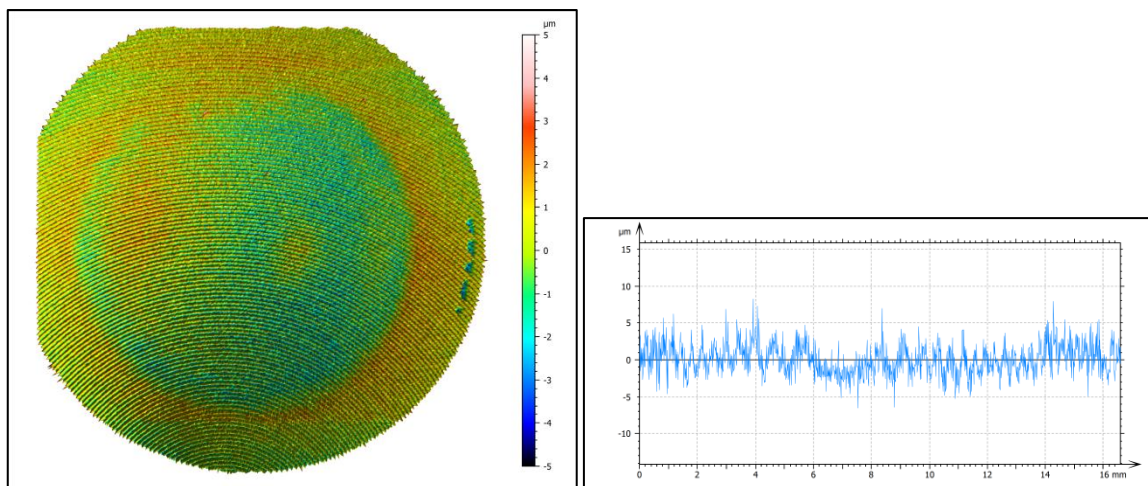


Abbildung 4.45: Weißlichtinterferometrische Aufnahme der für 420 min mit Kavitation beaufschlagten Fläche (links) und entnommener Profilschrieb (rechts)

Im mittleren Bereich der Einwirkfläche erzeugt die Kavitation eine Aufrauung der Oberfläche und führt zur Bildung von Intrusionen und Extrusionen. Ein großflächiges Abplatzen der Beschichtung liegt nicht vor (siehe Abbildung 4.46). Im Randbereich (siehe Abbildung 4.47) ist zu sehen, dass die initiale Werkstoffschädigung von den Wachstumsgrenzen der NiP-Schicht ausgeht. Wie bereits beschrieben, weisen diese eine reduzierte Festigkeit auf. Die Druckwellen der implodierenden Gasblasen führen in diesen Bereiche zu einem ersten Herauslösen von Teilen der Beschichtung.

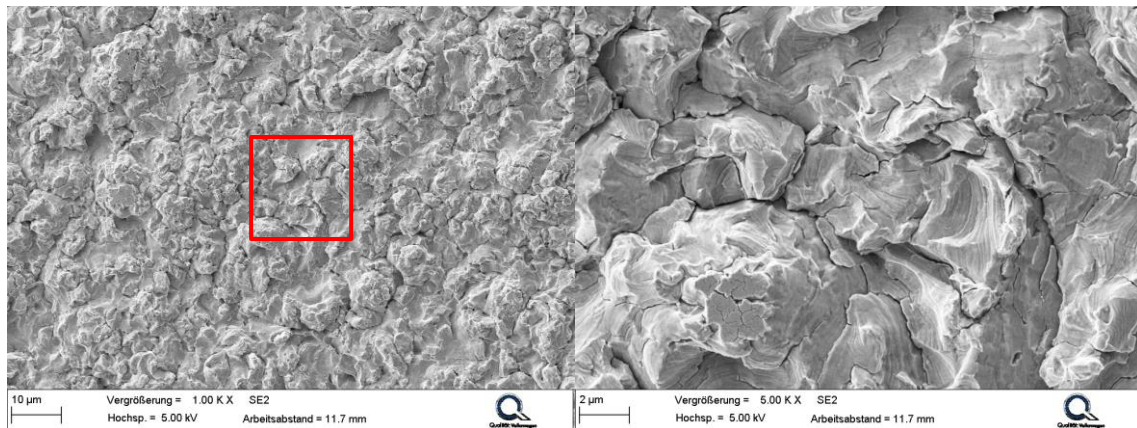


Abbildung 4.46: Oberfläche in der Mitte nach 420 min Einwirkdauer der Kavitation; hohe Rauheit der Probe (links) und plastische Deformationen der Schicht (rechts)

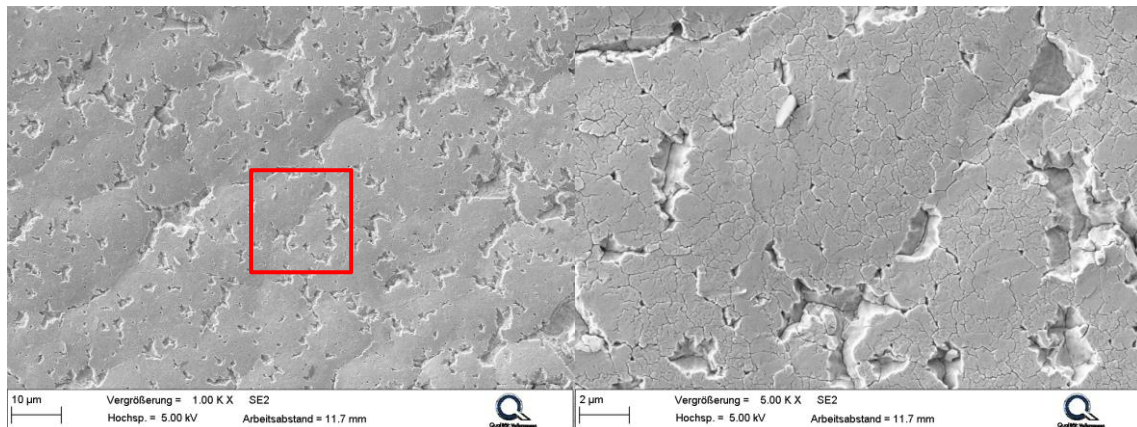


Abbildung 4.47: Oberfläche am Rand nach 420 min Einwirkdauer der Kavitation; die Materialschädigung geht von den Wachstumsgrenzen an der Oberfläche aus

4.2.7 Korrosionsverhalten

Die Einzelergebnisse der Korrosionsversuche sind für MTO 2 exemplarisch im Anhang 8.2 zu finden. MTO 0 und 3,5 zeigen bei den Untersuchungen zu MTO 2 vergleichbare Korrosionsmechanismen und sind daher nicht ausführlich dargestellt. Im folgenden Kapitel sollen die Ergebnisse zusammenfassend diskutiert werden. Auch der Einfluss des MTO auf die Korrosionseigenschaften wird vorgestellt.

In Tabelle 4.6 ist die Auswertung der Korrosionsversuche zusammengefasst. Der Korrosionsangriff nimmt über die Zyklenzahl nicht kontinuierlich zu, wodurch eine statistische Auswertung der Korrosionstiefe nicht möglich ist (vergleiche Querschliffe des Kesternich-Tests in Anhang 8.2.2). Die Korrosion an NiP-Schichten zeigt zwei verschiedene Mechanismen. Zum einen tritt eine gleichmäßige Korrosion

der Oberfläche auf und zum anderen findet ein bevorzugter Korrosionsangriff an den Wachstumsgrenzen statt. Wie bereits in Kapitel 4.2.1 beschrieben, nimmt die Anzahl an Wachstumsgrenzen mit dem MTO zu. Daher wird die Form der bevorzugten Korrosion an den Wachstumsgrenzen auch mit zunehmendem MTO ausgeprägter. Von der Korrosionsintensität ist der Kesternich-Test als kritischster Versuch einzustufen. Im diesem Versuch tritt vereinzelt Lochfraß im Grundwerkstoff auf. Die Auslagerung in saurem Abgaskondensat erzeugt ebenfalls Korrosion, jedoch deutlich schwächer. Im SWAAT-Test ist lediglich eine sehr leichte Korrosion zu erkennen. Gegen das verwendete basische Abgaskondensat sind die untersuchten NiP-Schichten resistent.

Tabelle 4.6: Zusammenfassung der Versuchsergebnisse aus Anhang 8.2, erweitert um den Einfluss des MTO

| | Korrosionsart | Einfluss des MTO |
|--------------------------|---|---|
| SWAAT-Test | sehr leichte Korrosion an den Wachstumsgrenzen | keiner |
| Kesternich-Test | starke gleichmäßige Schichtkorrosion bevorzugt an den Wachstumsgrenzen, vereinzelt Lochfraß im Grundwerkstoff | Erhöhung der Anzahl an Wachstumsgrenzen |
| saures Abgaskondensat | leichte gleichmäßige Schichtkorrosion bevorzugt an den Wachstumsgrenzen | Erhöhung der Anzahl an Wachstumsgrenzen |
| basisches Abgaskondensat | keine | keiner |

Abbildung 4.48 zeigt die gleichmäßige Oberflächenkorrosion der NiP-Schichten im sauren Abgaskondensat. Der Korrosionsangriff im Kesternich-Test zeigt vergleichbare Korrosionserscheinungen. In Abbildung 4.49 ist ein Querschliff nach dem Kesternich-Test gezeigt. In beiden Abbildungen sind sowohl die gleichmäßige Oberflächenkorrosion als auch die bevorzugte Korrosion an den Wachstumsgrenzen gezeigt. Im Folgenden soll zunächst nur die gleichmäßige Oberflächenkorrosion erläutert werden.

Die EDX-Messungen zeigen, dass die Schicht einen Phosphorgehalt von 8,5 % aufweist. Im Bereich der gleichmäßigen Oberflächenkorrosion ist der Phosphorgehalt auf 13,5 % erhöht und der Nickelgehalt sinkt um 19 %. Die untersuchten mittelphosphorigen NiP-Schichten weisen einen zweiphasigen Aufbau aus nanokristallinen und amorphen Phasen auf. Die nanokristallinen Phasen können dabei bis zu 4,5 %

4 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Phosphor lösen, während die amorphen Phasen über 11 % Phosphor enthalten. Aus der Literatur geht hervor, dass hochphosphorige, amorphe NiP-Schichten den nanokristallinen, niedrigphosphorigen Schichten deutlich überlegen im Korrosionsverhalten sind [43]. Die Zunahme des Phosphorgehaltes und die Abnahme des Nickelgehaltes im Bereich der gleichmäßigen Oberflächenkorrosion sind somit auf das selektive Herauslösen der nanokristallinen Bereiche aus der amorphen Matrix zurückzuführen.

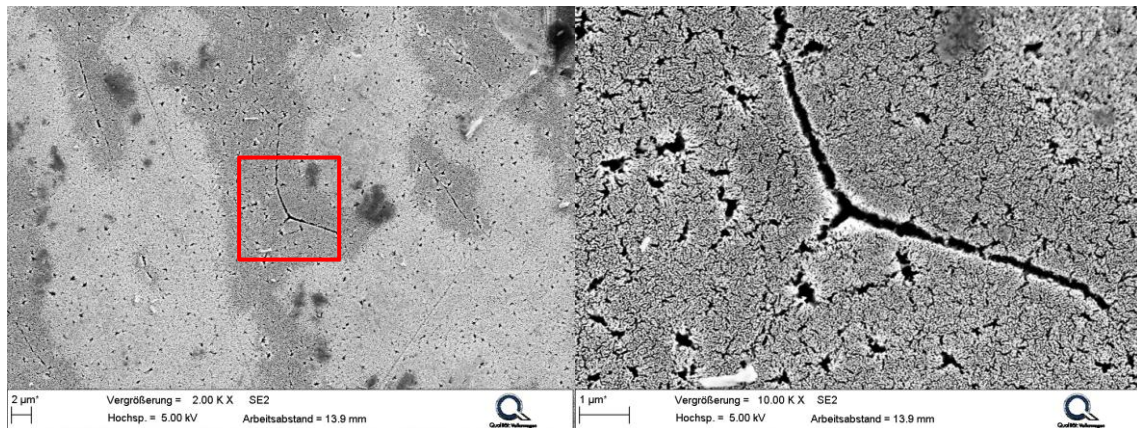


Abbildung 4.48: Gleichmäßige Oberflächenkorrosion für MTO 0 im sauren Abgaskondensat nach 8 Zyklen mit bevorzugter Korrosion an den Wachstumsgrenzen

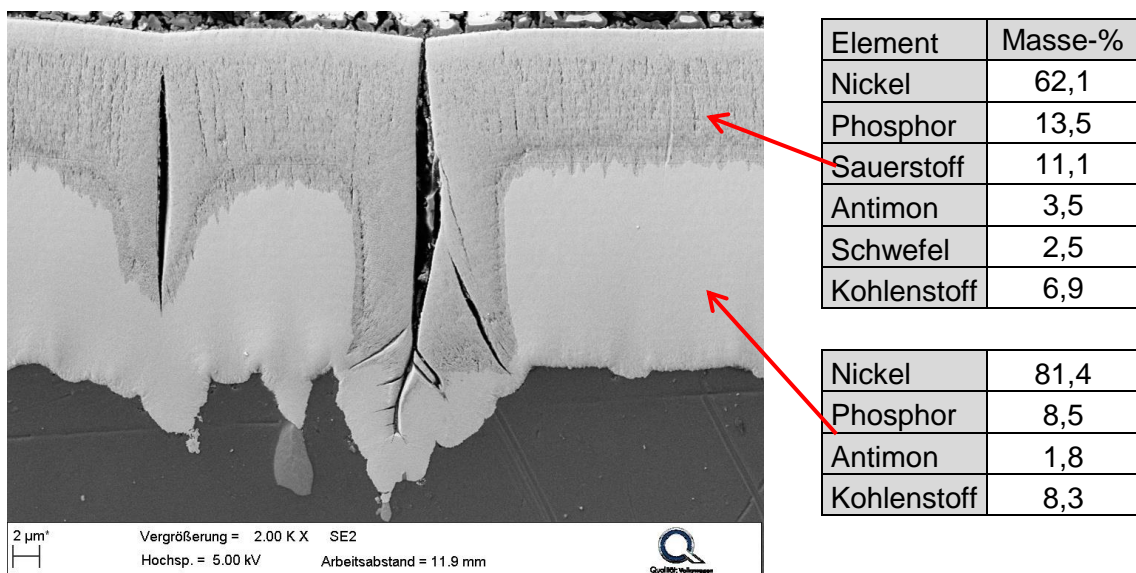


Abbildung 4.49: Korrosion im Kesternich-Test für MTO 0 nach 8 Zyklen; (links) sind die gleichmäßige Oberflächenkorrosion und die bevorzugte Korrosion entlang der Wachstumsgrenzen zu sehen, (rechts) EDX-Analyse für die gezeigten Bereiche

An einer Wachstumsgrenze liegt ein bevorzugter Korrosionsangriff vor. Das elektrochemisch unedlere Potential der Wachstumsgrenzen wurde bereits im Querschliff im Zusammenhang mit dem Ätzen erläutert. Ebenfalls wurde dort bereits die Zunahme der Wachstumsgrenzen mit steigendem MTO beschrieben (siehe Kapitel 4.2.1). Die Korrosion an den Wachstumsgrenzen nimmt demnach mit steigendem MTO ebenfalls zu (siehe Abbildung 4.50 und Abbildung 4.51).

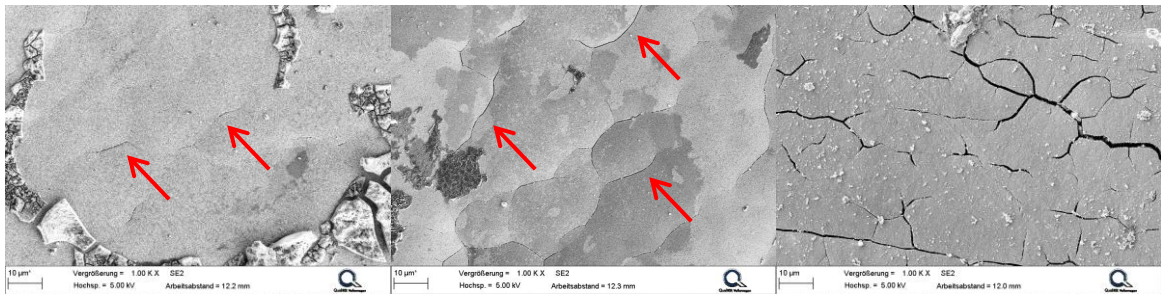


Abbildung 4.50: Einfluss des MTO auf die Korrosion an den Wachstumsgrenzen im Kesternich-Test nach 8 Zyklen; (links) MTO 0, (Mitte) MTO 2, (rechts) MTO 3,5; die Anzahl der Wachstumsgrenzen nimmt mit steigendem MTO zu

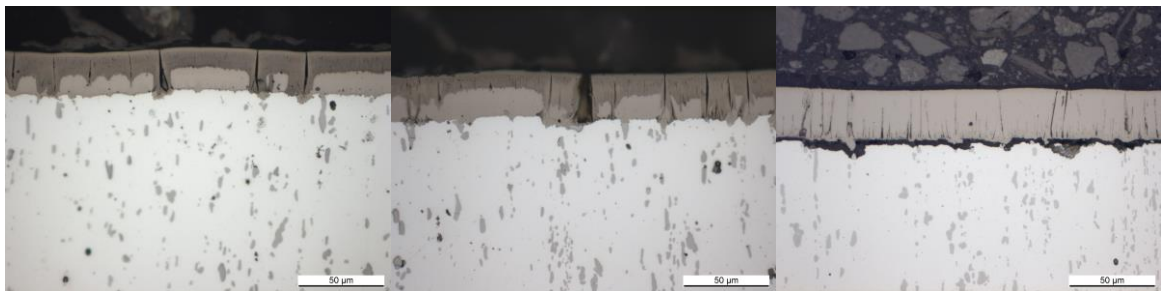


Abbildung 4.51: Einfluss des MTO auf die Korrosion an den Wachstumsgrenzen im Kesternich-Test nach 8 Zyklen; (links) MTO 0, (Mitte) MTO 2, (rechts) MTO 3,5; die Anzahl der Wachstumsgrenzen nimmt mit steigendem MTO zu

An den Wachstumsgrenzen erreicht die Korrosion sehr schnell den Grundwerkstoff. Es kommt jedoch nur sehr vereinzelt zur Grundmetallkorrosion in Form von Lochfraß (siehe Abbildung 4.52). Nach 3 Zyklen im Kesternich-Test tritt hier Grundmetallkorrosion auf. Vergleichend dazu sind in Abbildung 4.51 Querschliffe nach 8 Zyklen gezeigt. In diesen Querschliffen ist keinerlei Grundmetallkorrosion zu sehen. Mithilfe von elektrochemischen Versuchen soll geklärt werden unter welchen Umständen es zur Grundmetallkorrosion kommen kann.

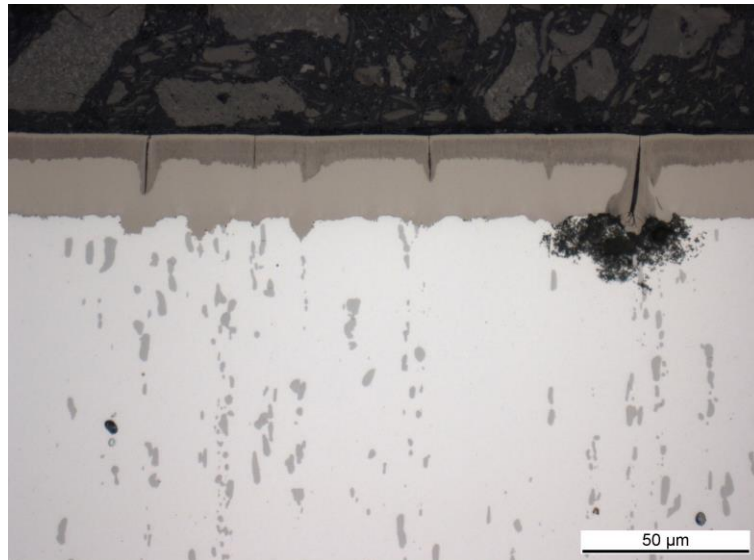


Abbildung 4.52: Korrosion im Kesternich-Test für MTO 0 nach 3 Zyklen; es tritt nur sehr vereinzelt Lochfraß auf, eine Korrelation des Ausmaßes der Korrosion zur Zyklenzahl ist nur schwer möglich

4.2.8 Polarisationsversuche

Stromdichte-Potential-Kurven an unbeschichteten und mit MTO 2 beschichteten Proben zeigen, dass die NiP-Schicht ein zum Grundmaterial deutlich edleres Ruhepotential aufweist (siehe Abbildung 4.53). Hiernach kann die NiP-Schicht nur vor Korrosion schützen, wenn sie dicht ist und der Elektrolyt nicht zum Grundmaterial gelangt [43]. Die Querschliff an korrodierten Proben zeigen, dass an Wachstumsstörungen in der NiP-Schicht ein sehr schneller Korrosionsangriff geschieht und die Korrosion das Grundmaterial erreicht. Es kommt jedoch nur in sehr vereinzelt Fällen zur Grundmetallkorrosion. Halteversuche an NiP-Schichten bei einem Potential von 500 mV erzeugen eine sehr schnelle Korrosion. Während der gesamten Korrosionsdauer ist ein Anstieg der Stromdichte zu beobachten (siehe Abbildung 4.54).

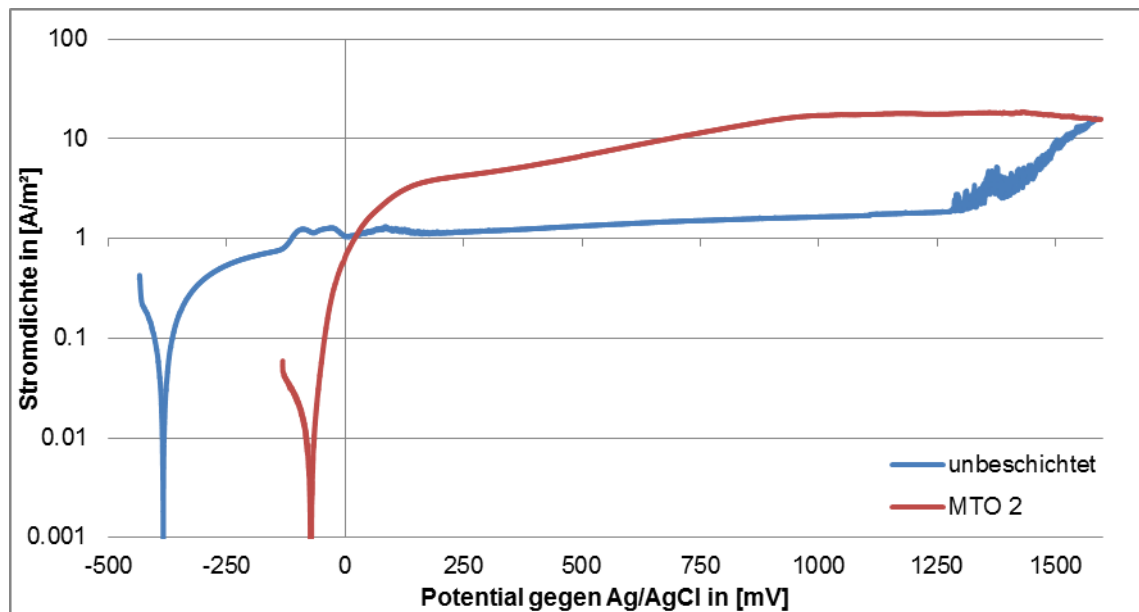


Abbildung 4.53: Stromdichte-Potential-Kurven für den unbeschichteten und NiP-beschichteten (MTO 2) Zustand im sauren Abgaskondensat; die Schicht weist ein deutlich edleres Ruhepotential als der Grundwerkstoff auf; Ruhepotential Grundwerkstoff -384mV, Ruhepotential NiP-Schicht -74mV

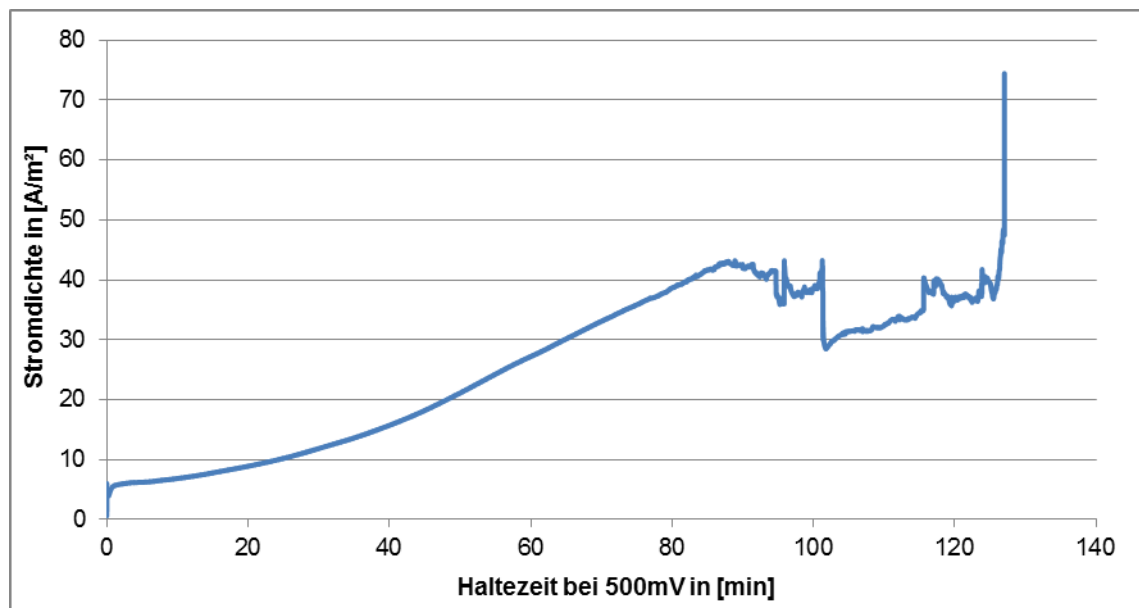


Abbildung 4.54: Halteversuch bei 500mV auf der NiP-Schicht (MTO 2); die Stromdichte nimmt über die Zeit kontinuierlich zu

Die Auswertung der im Halteversuch erzeugten korrodierten Oberfläche zeigt zum Kesternich-Test vergleichbare Strukturen (siehe Abbildung 4.55 und Abbildung 4.56). In der Querschliffaufnahme ist bei sehr hohen Vergrößerungen zu erkennen, dass eine dünne Trennschicht zwischen dem Substrat und der Schicht vorliegt.

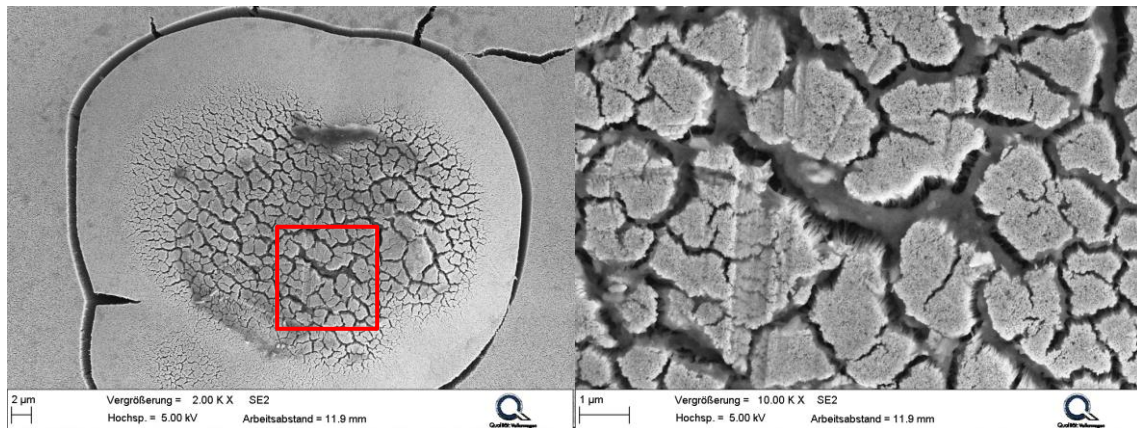


Abbildung 4.55: Oberfläche nach dem Halteversuch; die erzeugte Korrosion ähnelt der im Kesternich-Test und bei der Auslagerung im sauren Abgaskondensat erzeugten Korrosion

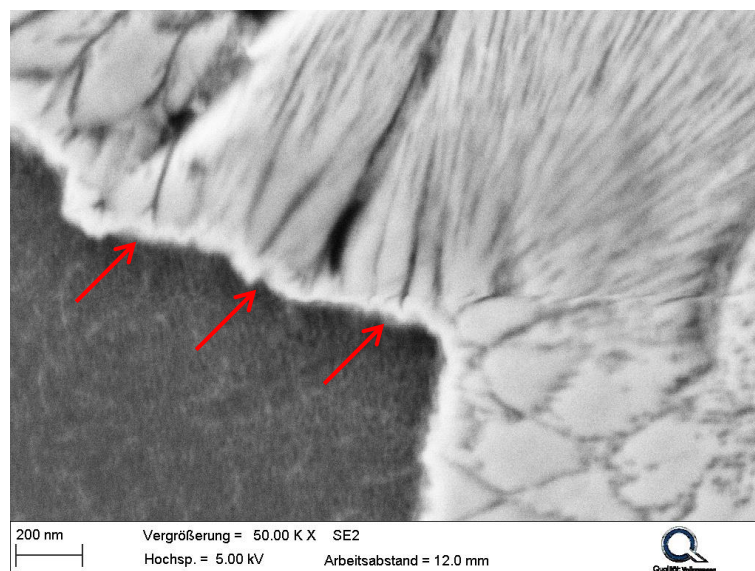
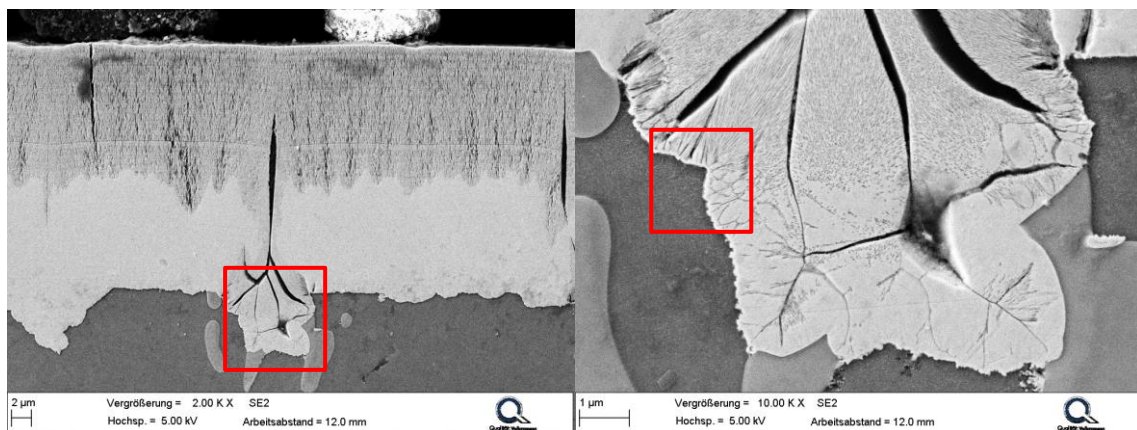


Abbildung 4.56: Korrosion nach dem Halteversuch im Querschliff (links), über einer tiefen Beizgrube liegt ein gestörter Schichtaufbau vor, an der die Korrosion sehr schnell in die Tiefe gelangt (rechts), zwischen Schicht und Grundwerkstoff liegt eine circa 50nm dicke, dichte Trennschicht vor (unten)

Wie bereits für die gleichmäßige Korrosion beschrieben, bestehen die untersuchten NiP-Schichten aus einer edlen, amorphen und einer unedleren, nanokristallinen Phase. Während des Halteversuches werden die unedlen, nanokristallinen Bereiche aufgelöst und die Oberfläche nimmt stetig zu. Durch die Oberflächenzunahme wirkt die Korrosion auf einen immer größer werdenden Bereich ein, wodurch die Stromdichte ansteigt.

Da die circa 50 nm dicke Trennschicht nicht durchbrochen wird, muss diese zumindest ein edleres Potential als die nanokristallinen Phasen der NiP-Schicht aufweisen. Möglich wäre, dass bei der initialen NiP-Abscheidung zunächst eine dünne Schicht aus reinem Nickel aufwächst. Die Auflösung der Zinkschicht liefert hierfür die notwendigen Elektronen. Diese reine Nickelschicht ist dabei deutlich korrosionsbeständiger.

4.2.9 Kritische Faktoren bei der NiP-Beschichtung

Bei den NiP-Schichten haben sich zwei Faktoren als besonders kritisch erwiesen. Zum einen wirken die an den Knospengrenzen entstehenden Wachstumsgrenzen als Fehlstellen in der Beschichtung und zum anderen entstehen mit steigendem MTO oder durch Verunreinigungen im Bad Fehlstellen in der Beschichtung, die zu einer lokalen Schwächung der Schicht führen.

Die Anzahl an Wachstumsgrenzen nimmt mit steigendem MTO zu. Ähnlich einer Korngrenze scheint hier ein gestörter Aufbau der amorphen NiP-Matrix vorzuliegen. Diese Schwachstellen werden bei Korrosion bevorzugt aufgelöst. Auch unter Erosionsaspekten findet die initiale Materialschädigung an den Wachstumsgrenzen statt.

Die zweite Art der Fehlstellen in der Beschichtung äußert sich vor allem durch einen starken negativen Einfluss auf die dynamische Belastbarkeit. Unter zugschwellender Belastung reißt hier die Schicht sehr schnell ein. Über die entstehende Kerbwirkung reißen im weiteren Verlauf große Bereiche der Schicht auf und führen zu einer schnelleren Risseinleitung in das Grundmaterial. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Frühausfall nimmt dabei mit steigendem MTO und dadurch steigender Anzahl an Fehlstellen zu.

4.3 Untersuchungen an PEO-Schichten

Die untersuchten PEO-Schichten sollen als mögliche Alternative zu den NiP-Schichten untersucht werden. Dabei steht vor allem der Einfluss auf die Lebensdauer und die Korrosionsbeständigkeit im Fokus der Untersuchungen.

4.3.1 Eigenschaften der Schichten vor und nach Wärmebehandlung

Die zwei verwendeten PEO-Schichten sind zwei grundsätzlich unterschiedliche Schichten. Der erste, direkt erkennbare Unterschied ist die Färbung der Probenoberfläche (siehe Abbildung 4.57).

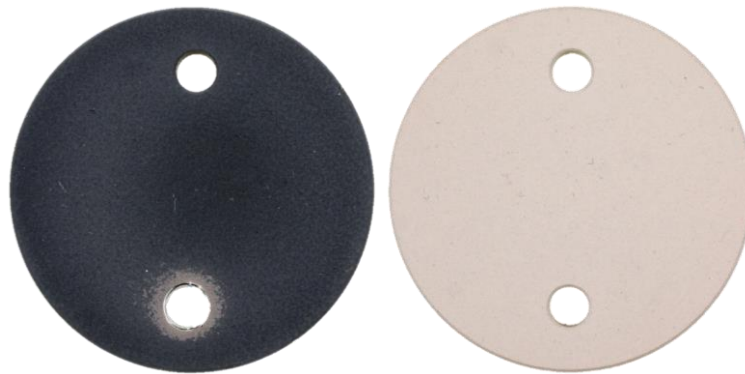


Abbildung 4.57: Probenaufnahmen von PEO 1 (links) und PEO 2 (rechts)

Die chemische Zusammensetzung der Schichten wird mittels EDX auf die Probenoberfläche ermittelt. In Tabelle 4.7 sind die Ergebnisse der chemischen Analyse gegenüber gestellt. Die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung erklären sich zum einen durch die verwendeten Elektrolyte zur Schichtherstellung, zum anderen aus den Parametern, die bei der Schichtherstellung gewählt wurden.

PEO 1 wird aus einem silikathaltigen Elektrolyten hergestellt. Daher wird bei der Schichtabscheidung Silizium mit in die Schichten eingebaut. Die Elemente Phosphor, Fluor und Natrium bei PEO 2 stammen ebenfalls aus dem Elektrolyten. Bei PEO 2 wird ein phosphathaltiger Elektrolyt genutzt, der Additive von Natriumfluorid enthält. Der Einbau der Elektrolytbestandteile an der Probenoberfläche ist im Ver-

gleich bei PEO 2 jedoch deutlich stärker. Eine homogene Verteilung dieser Elemente über die gesamte Schichtdicke muss jedoch nicht gegeben sein. Nach Kalkançi et al. findet vor allem an der Grenzfläche des Elektrolyten zur Schicht der Einbau von Elektrolytbestandteilen statt, wodurch die obersten Lagen der Schicht die höchsten Konzentrationen an Elektrolytbestandteilen aufweisen [103].

Die Elemente Nickel, Magnesium, Eisen und Kupfer stammen aus dem Grundmetall. Bei der PEO-Beschichtung kann auch ein Einbau des Grundmaterials und der Legierungselemente in die Schichten stattfinden. Dieser Einbau findet jedoch im Vergleich der beiden Schichten bei PEO 1 deutlich stärker statt.

Tabelle 4.7: Chemische Analyse mittels EDX der Oberflächen beider PEO-Schichten, in PEO 2 sind deutlich mehr Elektrolytbestandteile (Si, P, F, Na) eingebaut als in PEO 1

| Gehalte in [Mass.-%] | Al | O | Si | P | F | Na | Ni | Mg | Fe | Cu |
|----------------------|------|------|-----|-----|------|------|-----|-----|-----|-----|
| PEO 1 | 47,5 | 48,7 | 0,4 | - | - | - | 1,1 | 1,0 | 0,8 | 0,5 |
| PEO 2 | 26,9 | 38,2 | - | 6,9 | 16,2 | 11,3 | - | 0,5 | - | - |

Neben der chemischen Zusammensetzung sind auch die Oberflächenmorphologie und der Schichtaufbau der beiden Schichten sehr unterschiedlich. Im Folgenden sollen die Morphologien beider Schichten sowie die Zusammenhänge mit den Schichtherstellungsparametern diskutiert werden.

Die Oberflächenmorphologie von PEO 1 weist viele kleinere Aufschmelzungen auf, welche kolumnaren Strukturen ähneln (siehe Abbildung 4.58). Im Bereich größerer Aufschmelzungen sind Risse in der Schicht zu erkennen. Diese Risse können durch die schnelle Abkühlung des geschmolzenen Materials entstanden sein. Innerhalb der Lichtbögen wird die Schicht aufgeschmolzen und vom Substrat nach außen zum Elektrolyten befördert. An der Grenzfläche zum kalten Elektrolyten liegt demnach eine sehr hohe Abkühlgeschwindigkeit vor, die die Bildung dieser Risse begünstigt.

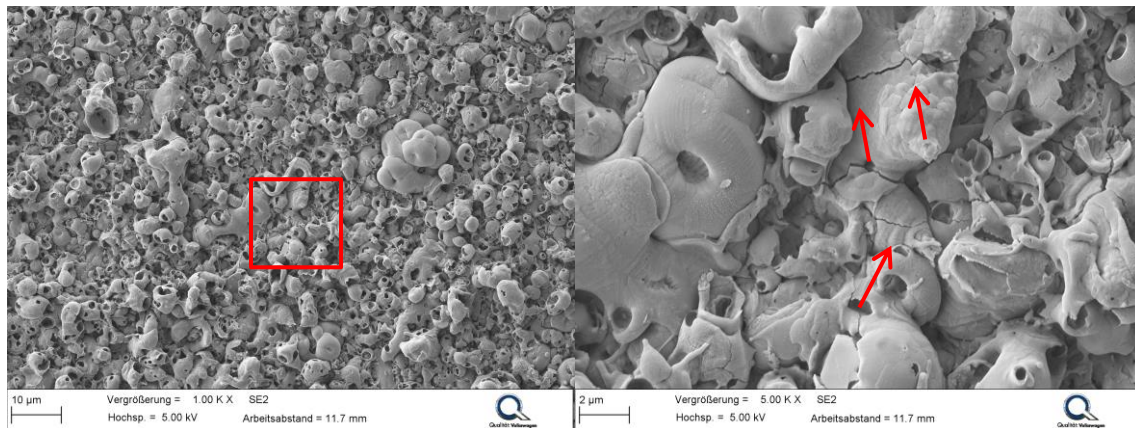


Abbildung 4.58: Oberflächenmorphologie von PEO 1; die Schicht weist teilweise nodulare Strukturen und große Aufschmelzungen auf

Im Querschliff ist zu sehen, dass die Schicht über der Schichtdicke eine sehr gleichmäßige Struktur aufweist (siehe Abbildung 4.59). Der Schichtaufbau kann als dreilagig bezeichnet werden (siehe Kapitel 2.3.3), jedoch ist der Unterschied zwischen der äußeren porösen Schicht und der inneren Funktionsschicht nicht sehr deutlich ausgeprägt. Im polierten Querschliff ist im unteren Drittel der Schicht eine andere Struktur zu erkennen als in den oberen zwei Dritteln. Die oberen zwei Drittel können demnach der porösen, äußeren Schicht zugeordnet werden. Das untere Drittel entspricht der Funktionsschicht. Im Interface ist zusätzlich eine circa 100 nm dicke Sperrschicht erkennbar.

Der sehr gleichmäßige Schichtaufbau entsteht durch das „soft sparking“. Bei der Schichtherstellung wird bipolar gepulst. In der Literatur ist vielfach beschrieben, dass diese Art der Stromführung zu sehr gleichmäßigen Schichten führt [91–94]. Die kathodischen Pulse führen nach Sah et al. zu einer zufälligen Verteilung der Lichtbögen, wodurch das wiederholte Entstehen von Lichtbögen an derselben Stelle unterbunden ist [91]. Bei genauer Betrachtung sind in dem gleichmäßigen Schichtaufbau jedoch viele kleine Risse zu sehen. Diese Risse reichen durch die gesamte Schichtdicke hindurch. Es ist davon auszugehen, dass es sich dabei um ehemalige Lichtbögendurchschläge handelt. Im Bereich des Lichtbogens wird das Material aufgeschmolzen und kühlt von dem Rand des Lichtbögendurchschlags zu seiner Mitte hin ab. Im mittleren Bereich des Lichtbogens bleibt somit eine Art Schwindungslunker übrig.

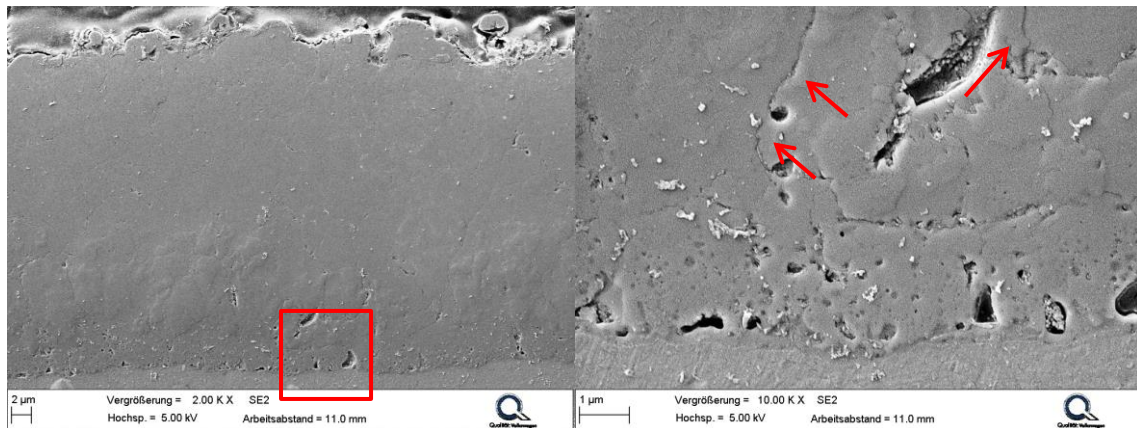


Abbildung 4.59: Querschliff durch PEO 1; die Schicht ist über die gesamte Schichtdicke sehr kompakt, im unteren Drittel ist eine etwas veränderte Morphologie zu sehen (links), (rechts) das Interface mit Poren, einer sehr dünnen Sperrschicht sowie feinen Rissen zu sehen

Die Oberflächenmorphologie von PEO 2 ist sehr ungleichmäßig (siehe Abbildung 4.60). Die Schicht weist große Poren auf, welche durch Trennstege voneinander getrennt sind. Ähnlich zu PEO 1 weisen auch die Trennstege Risse auf, welche auf die schnelle Abkühlung beim Kontakt des aufgeschmolzenen Materials mit dem Elektrolyten zurückzuführen sind. PEO 2 wird im Vergleich zu PEO 1 nicht bipolar, sondern unipolar gepulst. Die Schichtmorphologie ist daher auf das von Sha et al. beschriebene, wiederholte Entstehen von Lichtbögen an der gleichen Stelle zurückzuführen [91].

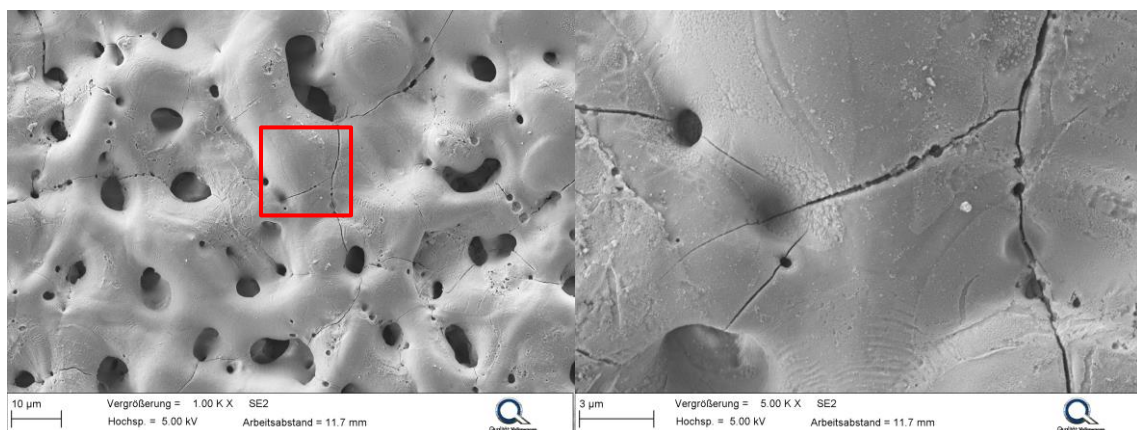


Abbildung 4.60: Oberflächenmorphologie von PEO 2, die Schicht weist eine hohe Porosität auf, zwischen den Poren liegen von Rissen überzogene Stege

Im Querschliff von PEO 2 ist zu sehen, dass die Poren von der Probenoberfläche fast bis zum Substrat reichen (siehe Abbildung 4.61). Auch der Schichtaufbau von

PEO 2 ist als dreilagig zu beschreiben. Die äußere, poröse Schicht entspricht jedoch fast der gesamten Schichtdicke. Erst bei hohen Vergrößerungen ist im Interface eine circa 100 nm dicke Sperrschicht, gefolgt von einer 1 µm dicken Funktionsschicht, zu sehen.

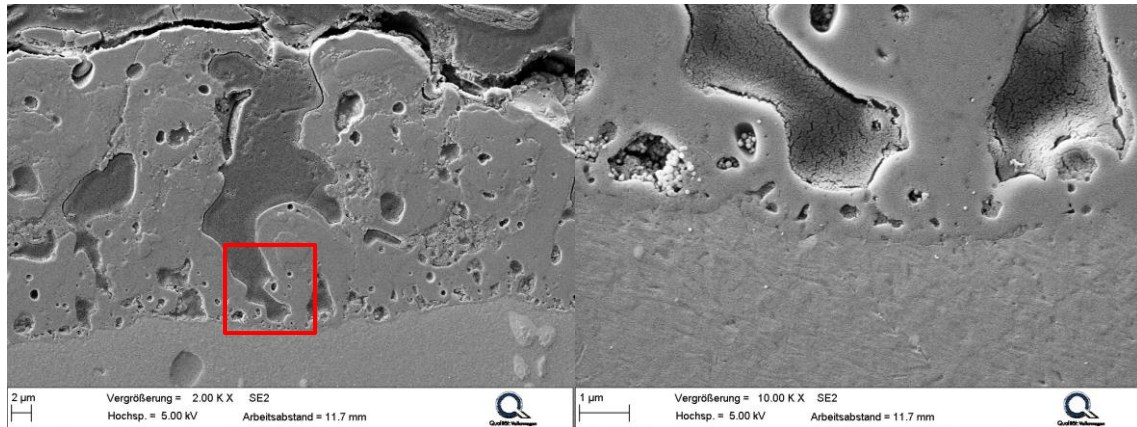


Abbildung 4.61: Querschliff durch PEO 2; die Schicht weist eine sehr inhomogene Schichtdickenverteilung auf, die großen Poren auf der Oberfläche reichen teilweise fast an das Grundmaterial heran (links), (rechts) das Interface mit Poren und einer sehr dünnen Sperrschicht

Die beiden gezeigten Oberflächentopographien führen zu grundsätzlich unterschiedlichen Oberflächenprofilen der Schichten (siehe Abbildung 4.62). Während PEO 1 eine sehr gleichmäßige und ebene Fläche erzeugt sind die PEO 2-Schichten deutlich unebener. Aus der Messung geht hervor, dass vom Inneren der Pore bis zum Trennsteg ein Höhenunterschied von circa 20 µm vorliegt.

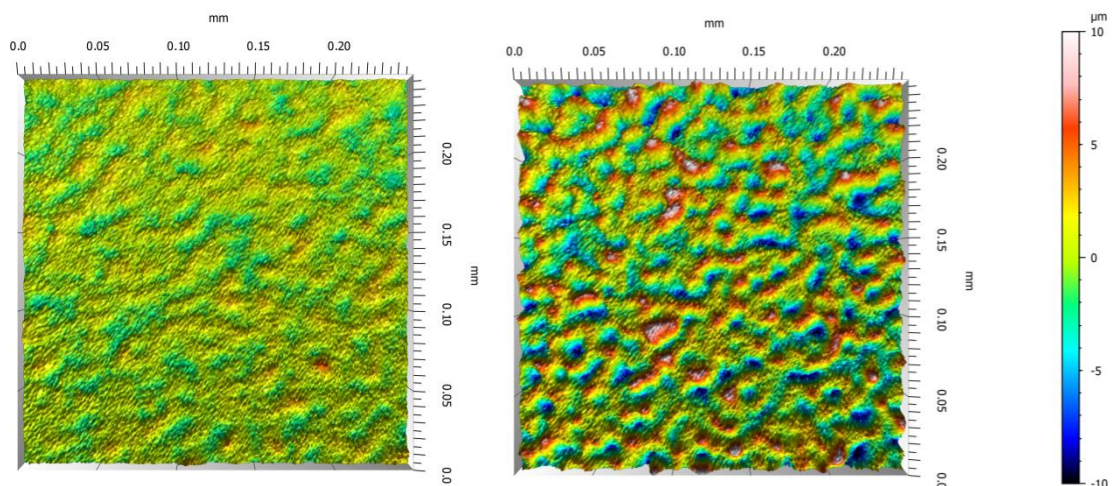


Abbildung 4.62: 3D-Oberflächenprofile von PEO 1 (links) und PEO 2 (rechts); die Oberfläche von PEO 1 ist deutlich gleichmäßiger als von PEO 2

In Abbildung 4.63 sind die Ergebnisse der Phasenanalyse für beide PEO-Schichten vor und nach der Wärmebehandlung dargestellt. Demnach besteht die PEO 1-Schicht vorrangig aus α - und γ -Aluminiumoxid. Zusätzlich sind Anteile an Mullit zu finden. Die Bildung von Mullit bei der Verwendung silikathaltiger Elektrolyte wird in der Literatur vielfach beobachtet [103,104]. PEO 2 beinhaltet dagegen ausschließlich γ -Aluminiumoxid, zusätzlich könnten Aluminiumphosphate aufgrund des verwendeten phosphathaltigen Elektrolyten vorliegen, diese konnten jedoch nicht nachgewiesen werden. Die stärkere Intensität des Aluminiumpeaks bei der PEO 2 ist auf die höhere Porosität und die damit verbundene stärkere Durchstrahlung der Schicht zurückzuführen. Die Wärmebehandlung hat keinen Einfluss auf die Phasenzusammensetzung.

Aus der Phasenanalyse geht hervor, dass der Energieeintrag bei der Beschichtung von PEO 1 deutlich höher ist als bei PEO 2. Nach [114,115] entsteht α -Aluminiumoxid bei der PEO-Beschichtung erst durch eine Umwandlung von γ -Aluminiumoxid bei Temperaturen über 1000 °C. Da PEO 2 keine Anteile an α -Aluminiumoxid aufweist, ist der Energieeintrag durch die Lichtbögen nicht groß genug, um eine Phasenumwandlung auszulösen.

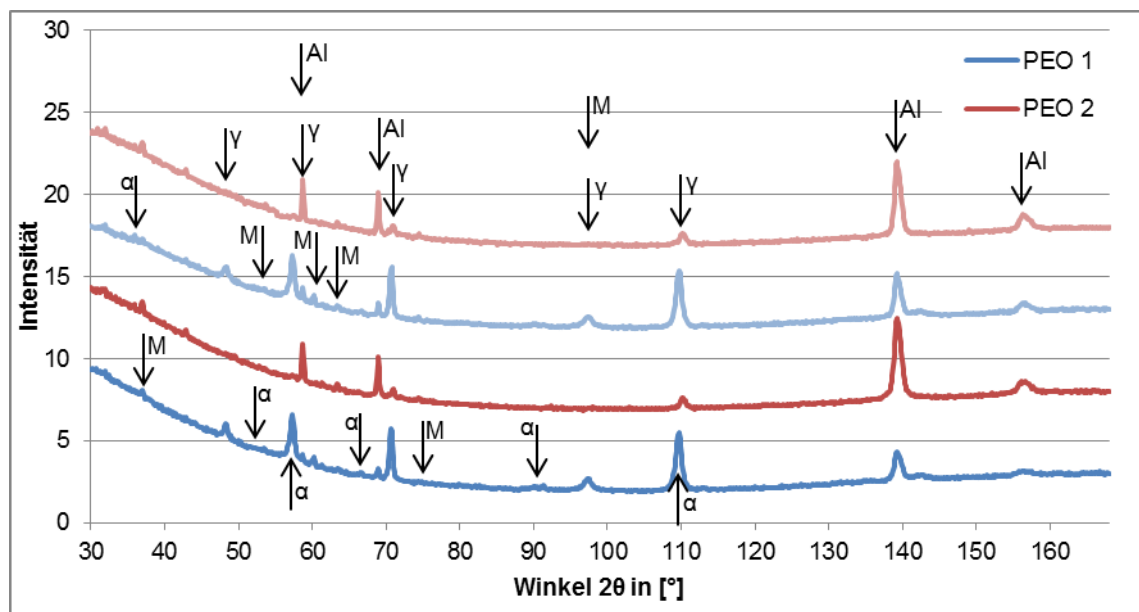


Abbildung 4.63: XRD-Messungen an den PEO-Schichten für den Ausgangszustand (untere Graphen) und nach 200°C/1000h (obere Graphen)

Die Härtemessung an den zwei PEO-Schichten zeigt, dass PEO 1 deutlich härter als PEO 2 ist (siehe Tabelle 4.8). Der Hauptgrund für die stark unterschiedlichen

Messergebnisse liegt in der hohen Porosität von PEO 2. Ein weiterer Grund für die höhere Härte von PEO 1 sind die Anteile an α -Aluminiumoxid. Aufgrund der sehr rauen und nur schlecht polierbaren Oberflächen weisen die Ergebnisse zudem eine hohe Standardabweichung auf.

Tabelle 4.8: Ergebnisse der Nanoindentierung an den PEO-Schichten; PEO 1 ist deutlich härter als PEO 2, die Wärmebehandlung hat keinen nachweisbaren Effekt auf die Härte und den Eindringmodul

| | Ausgangszustand | | +200°C/1000h | |
|---------------------|-----------------|----------|--------------|----------|
| | PEO 1 | PEO 2 | PEO 1 | PEO 2 |
| Härte [HV] | 1475 ± 123 | 292 ± 62 | 1693 ± 135 | 293 ± 37 |
| Eindringmodul [GPa] | 191 ± 10 | 64 ± 5 | 200 ± 12 | 59 ± 2 |

Eine weitere in der Literatur vielfach diskutierte Kenngröße von PEO-Schichten sind die Eigenspannungen in den abgeschiedenen Schichten. Messungen mit dem Röntgendiffraktometer haben im Rahmen dieser Dissertation gezeigt, dass weder die PEO 1 noch die PEO 2 Eigenspannungen enthalten.

4.3.2 Quasi-statisches Verhalten

Die Auswertung der Dehnung bei Schichtbruch ist für die untersuchten PEO-Schichten nicht so eindeutig möglich wie für die NiP-Schichten (siehe Kapitel 4.2.2). Die Dehngeschwindigkeit zeigt nicht für alle untersuchten Proben einen eindeutig erkennbaren Ausschlag, welcher mit dem Einreißen der Schicht gleichgesetzt werden kann (siehe Abbildung 4.64). Von den fünf untersuchten Proben kann an lediglich drei Proben ein Einreißen der Schicht dokumentiert werden.

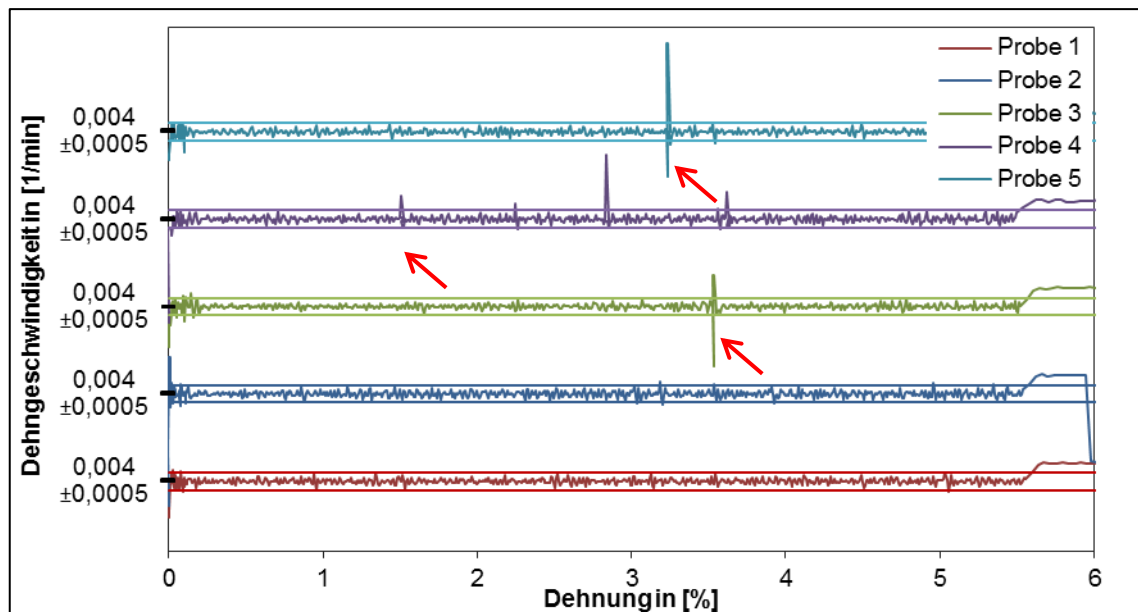


Abbildung 4.64: Dehngeschwindigkeit über der Dehnung für PEO 2 im Ausgangszustand; das Einreißen der Schicht ist nicht bei allen Proben eindeutig durch einen Anstieg der Dehngeschwindigkeit zu erkennen

Die Dehnung bei Schichtbruch ist in Abbildung 4.65 dargestellt. Die durchgeführte Wärmebehandlung führt dabei jeweils zu einer Abnahme der Dehnung. Aufgrund der geringeren Werkstofffestigkeit findet bei den ausgelagerten Proben die Einschnürung früher statt, wodurch das Messergebnis negativ beeinflusst werden könnte.

Die ermittelten Dehnungen bei Schichtbruch scheinen jedoch generell zu hoch. Die PEO-Schichten weisen einen keramischen Charakter auf. Keramiken sind jedoch unter Zugbeanspruchung sehr sensibel und weisen in der Regel nur geringe Zugfestigkeiten auf [10]. Die ermittelten Schichtdehnungen lassen auf vergleichsweise hohe Zugfestigkeiten schließen. Die Auswertung der Schichtdehnung über die gezeigte Methodik lässt sich daher nur bedingt von den NiP-Schichten auf die PEO-Schichten übertragen.

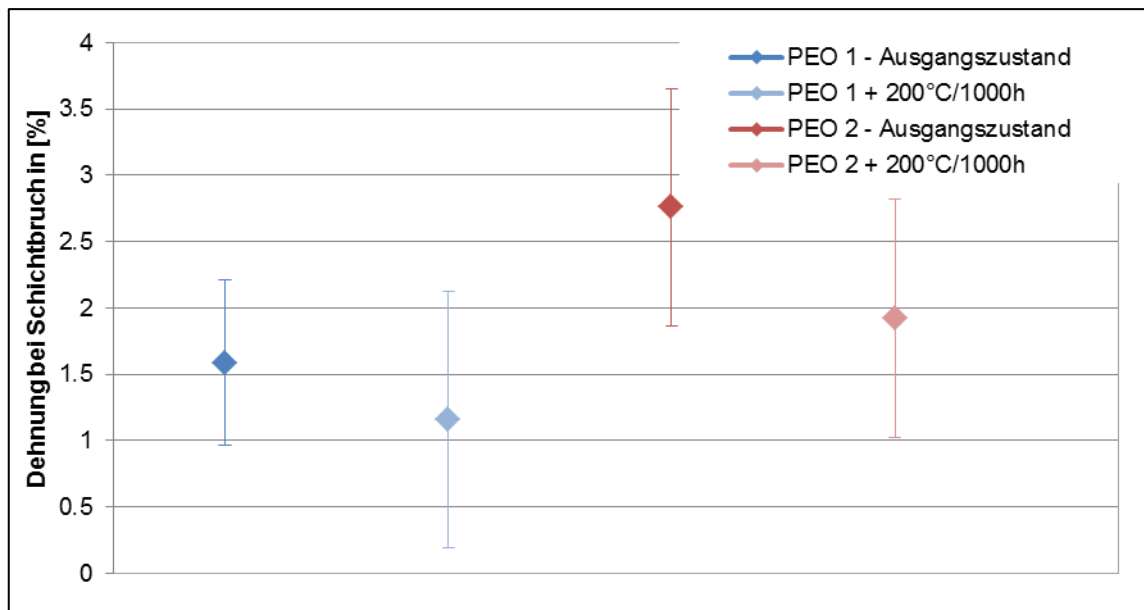


Abbildung 4.65: Ausgewertete Dehnung bei Schichtbruch für die beiden PEO-Schichten; die Dehnbarkeit der PEO 2 ist höher als die der PEO 1

Bei der Zugprüfung ist ein Abplatzen der PEO-Schichten zu beobachten (siehe Abbildung 4.66). Bei PEO 1 findet das Abplatzen vor allem im Bereich der Bruch einschnürung statt. PEO 2 zeigt ein etwas großflächigeres Abplatzen.

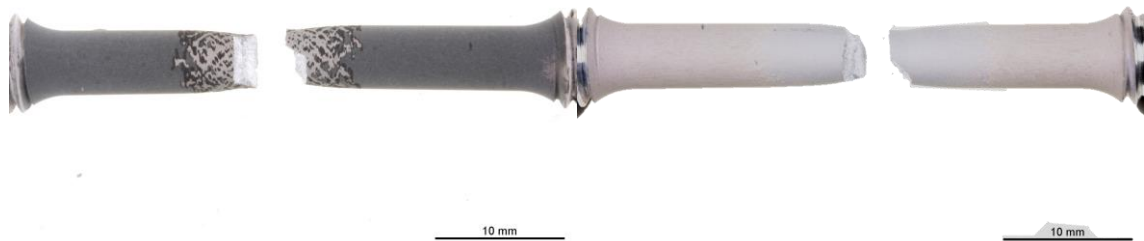


Abbildung 4.66: Makroskopische Aufnahmen der geprüften Zugproben; (links) ist PEO 1 und (rechts) PEO 2; bei beiden Schichten findet im Bereich der Bruch einschnürung ein Abplatzen der Beschichtung statt

Auf den REM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass die PEO 1-Schicht großflächig abplatzt und vergleichbar zu NiP-Schichten viele Risse unter 90 ° zur Hauptspannung aufweist. Die PEO 2-Schicht zeigt diese Risse in sehr viel feinerer Ausprägung. Die Schicht platzt hier inselförmig ab.

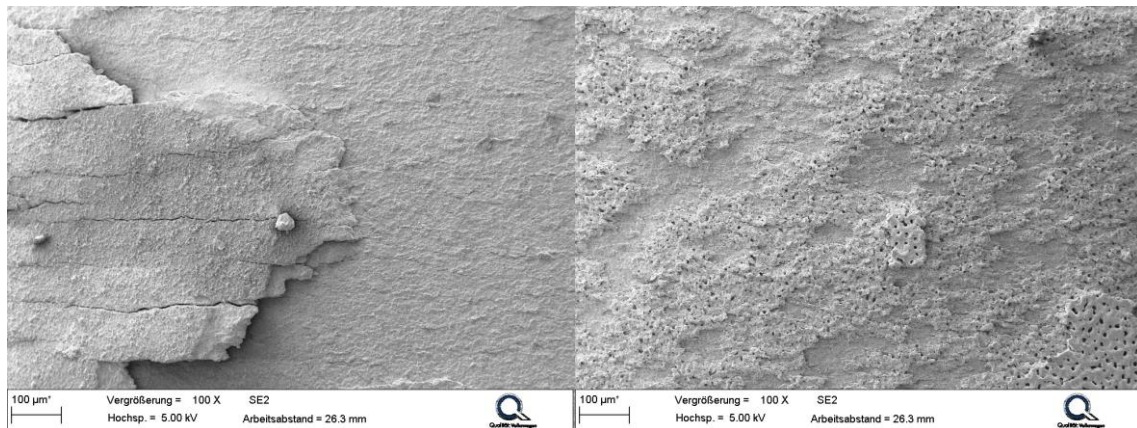


Abbildung 4.67: PEO-beschichtete Zugproben im REM; PEO 1 (links) und PEO 2 (rechts) zeigen großflächige Delaminationen der äußeren Schichten

Die in Abbildung 4.59 gezeigte Schichtmorphologie im Querschliff lässt sich auch im Bruchbild der PEO 1 wiederfinden. In Abbildung 4.68 ist die Gewaltbruchmorphologie der PEO 1 gezeigt. Die Schicht weist sowohl Spaltflächen auf als auch Risse, welche vom Substrat zur Schichtoberfläche reichen. Neben den Rissen sind jeweils stengelkristallartige Strukturen erkennbar. Das Entstehen der Risse ist auf die Lichtbögen bei der Schichtherstellung zurückzuführen. Der Riss entspricht dabei dem Lichtbogendurchschlag. Die Stengelkristalle resultieren aus dem dendritischen Erstarren des aufgeschmolzenen Materials vom äußeren Rand hin in den Kern.

Die Gewaltbruchmorphologie von PEO 2 zeigt keine dendritischen Bruchmerkmale (siehe Abbildung 4.69). Die Bruchmorphologie der Schicht weist lediglich große Spaltflächen und kleinere Poren auf.

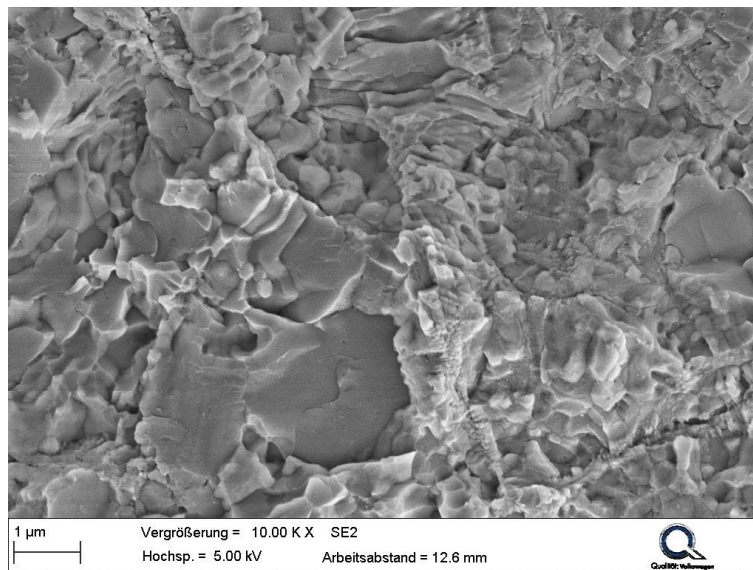
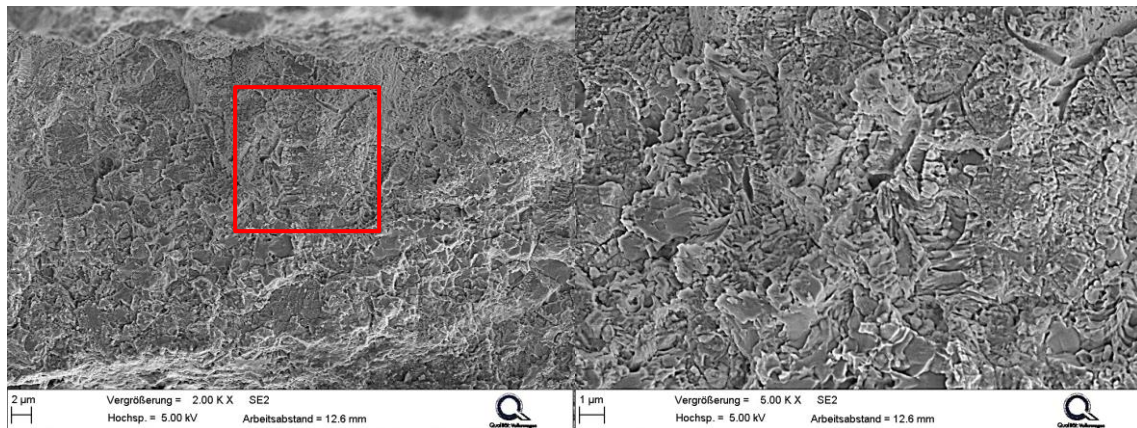


Abbildung 4.68: Gewaltbruchmorphologie von PEO 1 (links); die Morphologie des Bruches ist geprägt von vielen stängelartigen Strukturen (rechts) und Spaltflächen (unten)

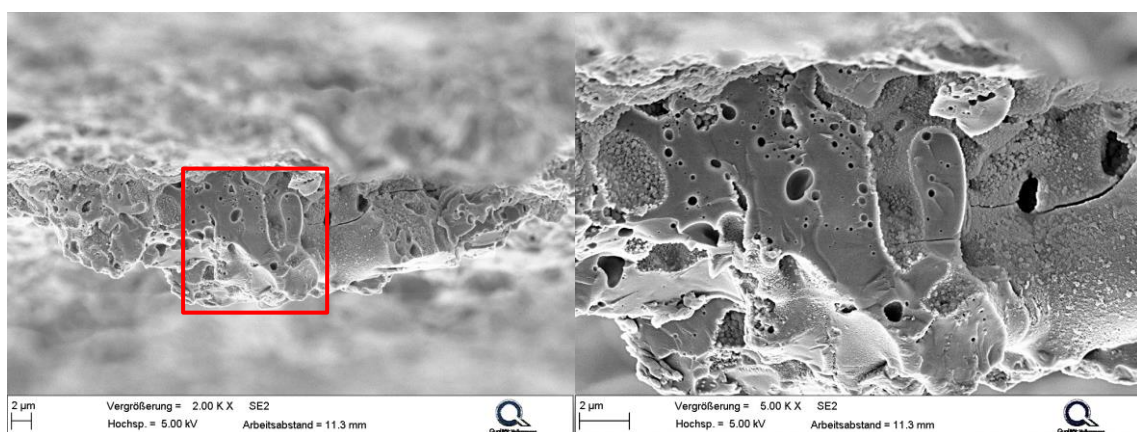


Abbildung 4.69: Gewaltbruchmorphologie von PEO 2 (links); der Schichtbruch zeigt große Spaltflächen (rechts)

4.3.3 Einfluss auf die Lebensdauer

Die beiden PEO-Schichten führen zu einer Reduzierung der Lebensdauer (siehe Abbildung 4.70). Der negative Einfluss auf die Lebensdauer ist dabei bei PEO 1 deutlich größer als bei PEO 2. Weiterhin streuen die Ergebnisse der PEO-beschichteten Proben deutlich weniger als die des unbeschichteten Zustandes. Die geringe Streuung lässt auf einen einheitlichen Versagensmechanismus der Proben schließen.

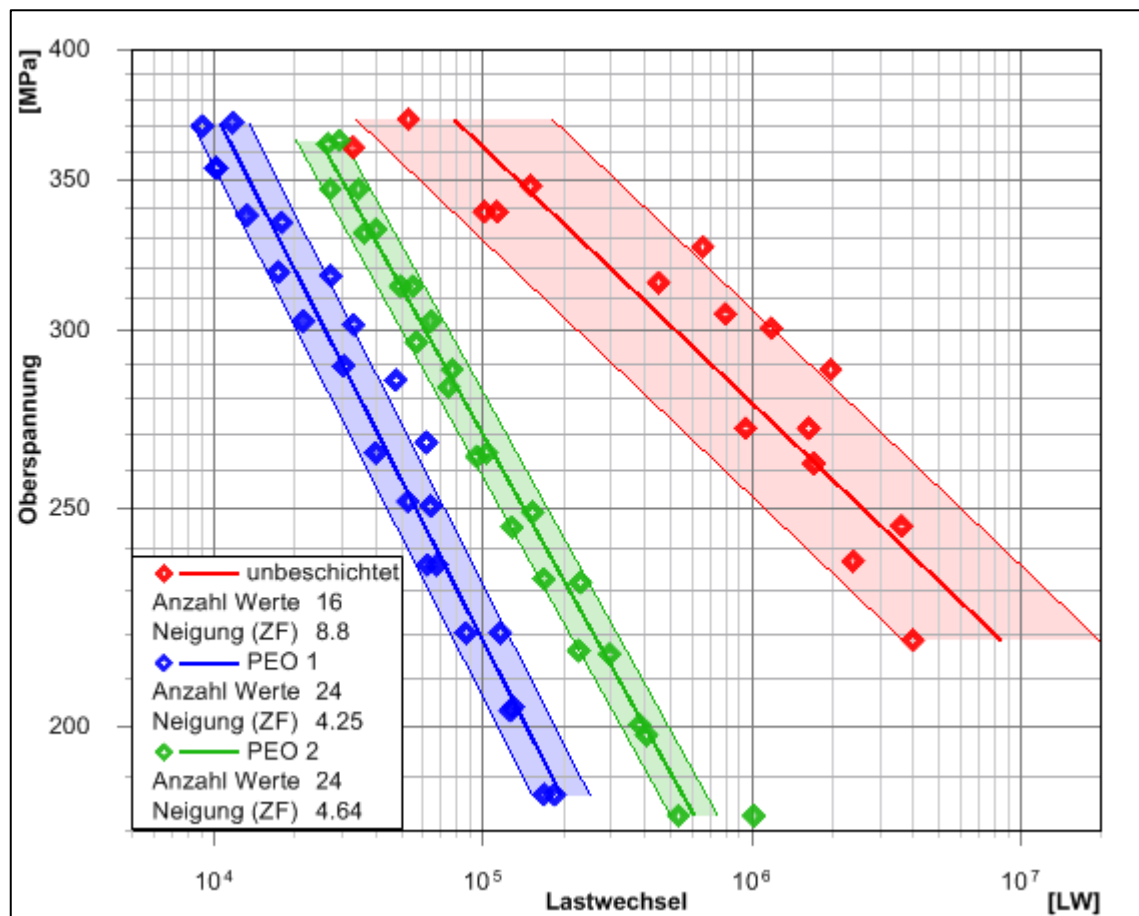


Abbildung 4.70: Wöhlerdiagramm für PEO-beschichtete Proben im Ausgangszustand; beide Schichtvarianten führen zu einer Reduzierung der Lebensdauer, die Streuung der beschichteten Proben ist sehr gering, was auf sehr einheitliche Versagensmechanismen hindeutet

Auch nach der Warmauslagerung bei 200 °C für 1000 Stunden weisen die PEO-beschichteten Proben eine zum unbeschichteten Zustand geringere Lebensdauer auf (siehe Abbildung 4.71). Die Reduzierung der Lebensdauer fällt jedoch deutlich geringer aus. Beschichtete Proben liegen nach der Warmauslagerung auf fast vergleichbaren Niveaus zum beschichteten Ausgangszustand. Bei einer Oberspannung von 300 MPa versagen PEO 1-beschichtete Proben im Mittel nach circa

28.000 Lastwechseln, die Wärmebehandlung reduziert diesen Wert nur geringfügig auf 22.000 Lastwechsel.

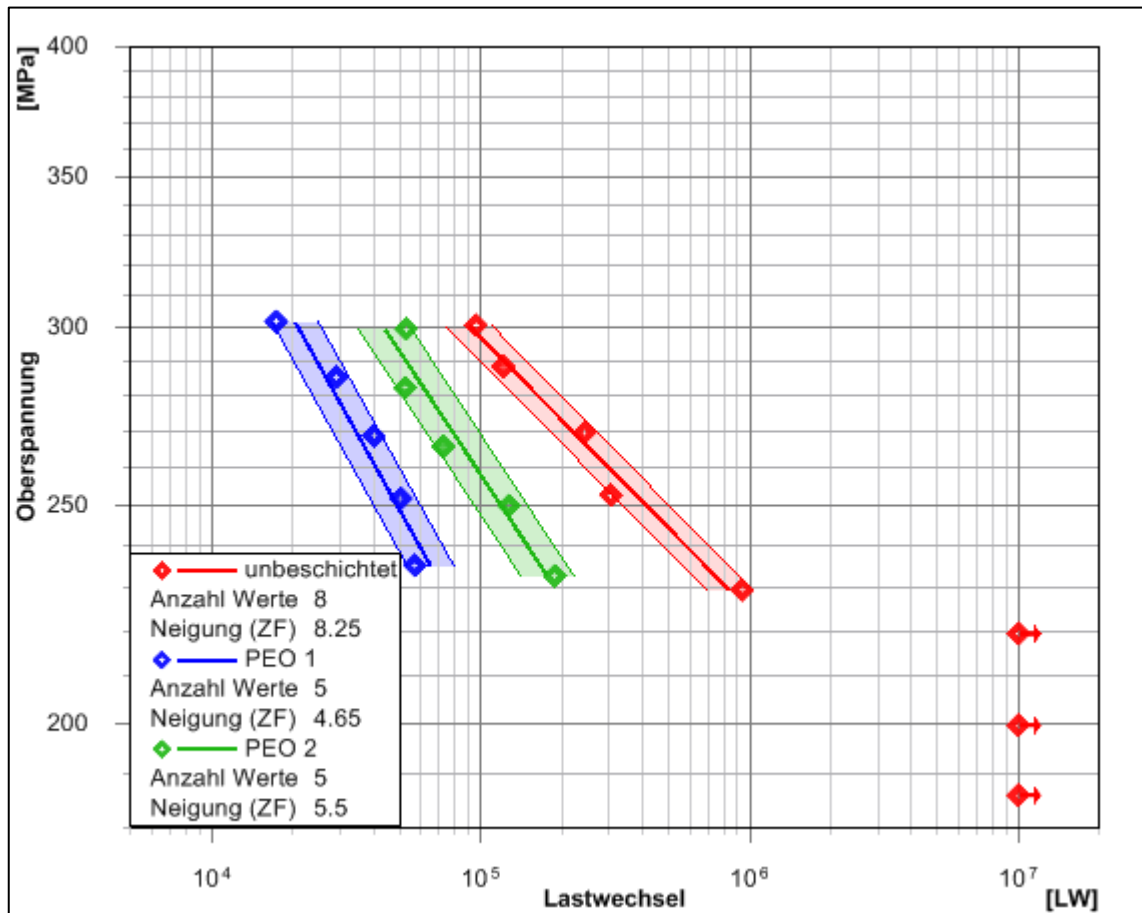


Abbildung 4.71: Wöhlerdiagramm für PEO-beschichtete Proben nach 200°C/1000h; beide Schichtvarianten führen zu einer Reduzierung der Lebensdauer, die Streuung der beschichteten Proben ist sehr gering, was auf sehr einheitliche Versagensmechanismen hindeutet

Das Versagen von PEO 1-beschichteten Zugschwellproben geht von einem gewaltsamen Einreißen der PEO-Beschichtung aus (siehe Abbildung 4.72). Nach dem gewaltsamen Einreißen der Beschichtung entstehen viele kleine Schwingrisslinien im Substrat. Der Rissausgang liegt dabei im Interface zwischen Substrat und Schicht.

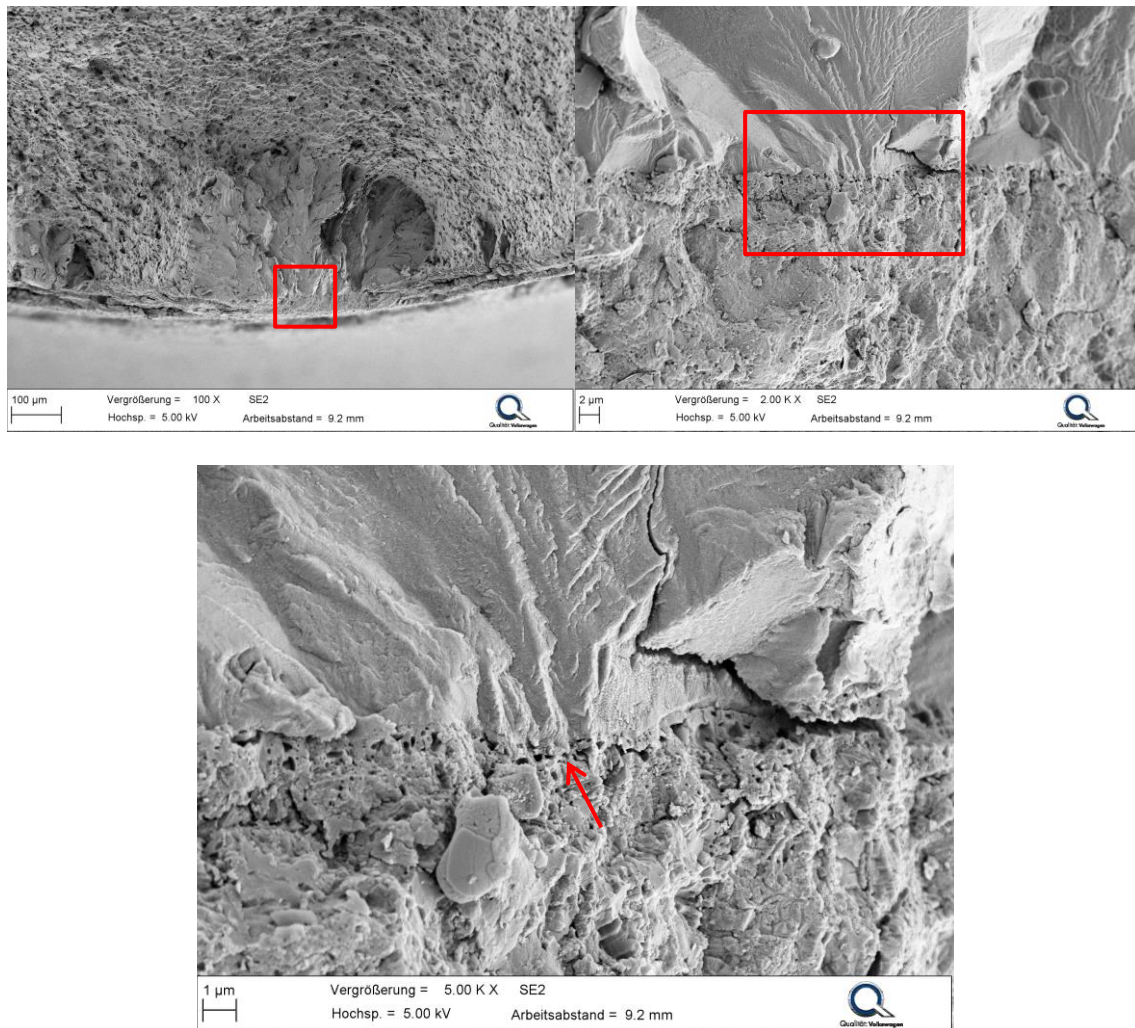


Abbildung 4.72: PEO 1-beschichtete Zugschwellprobe; die Probe weist viele kleinere Schwingrisslinien auf (links), der Bruchausgang liegt im Interface zwischen Schicht und Substrat (rechts), im Interface sind mehrere Risskeime zu erkennen (unten); Oberspannung 220MPa mit 116.330LW

Der Versagensmechanismus für PEO 2 ist identisch zu dem der PEO 1 (siehe Abbildung 4.73). Der Lebensdauereinfluss von PEO 2 ist jedoch deutlich geringer. In Kapitel 4.3.1 wurde bereits gezeigt, dass die in der Literatur vielfach diskutierten Druckeigenstressungen bei den hier gezeigten Schichten den Unterschied in den verschiedenen Lebensdauereinflüssen nicht erklären können. Der stärkere Lebensdauereinfluss der PEO 1 liegt vielmehr in der Morphologie der Schicht. Durch die sehr gleichmäßige Schichtdicke und die Schichtmorphologie mit Erstarrungsrissen und dendritischen Strukturen entsteht hier unter Zugbelastung aufgrund der Spannungsüberhöhung schneller ein Gewalttriss in der Schicht. Die ungleichmäßige

Schichtdicke der PEO 2 kann zudem die Dehnungen lokal besser abbauen. Bereiche dünnerer Schichtdicke weisen hierbei ein deutlich besseres elastisches Verhalten auf als solche mit erhöhter Schichtdicke.

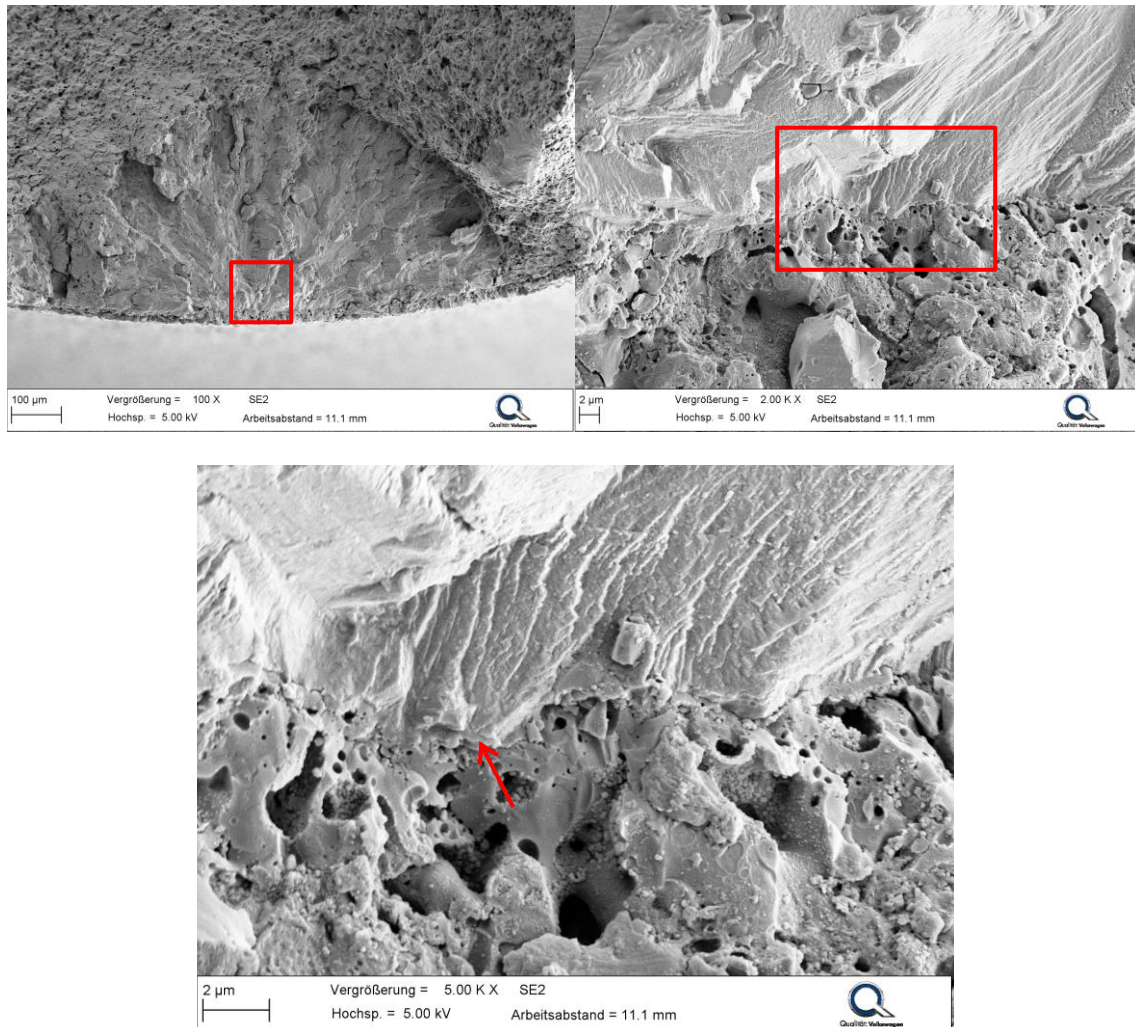


Abbildung 4.73: PEO 2-beschichtete Zugschwellprobe; die Probe weist viele kleinere Schwingrisslinsen auf (links), der Bruchausgang liegt im Interface zwischen Schicht und Substrat (rechts), im Interface sind mehrere Riskeime zu erkennen (unten); Oberspannung 215MPa mit 296.541LW

4.3.4 Einfluss der Schichtdicke auf die Lebensdauer

In einer kleinen Versuchsreihe wird der Einfluss der Schichtdicke auf die Lebensdauer untersucht. Hierbei werden Proben mit nur 10 μm der PEO 1-Schicht beschichtet. Die Reduzierung der Schichtdicke führt zu einem deutlich geringeren Einfluss auf die Lebensdauer (siehe Abbildung 4.74).

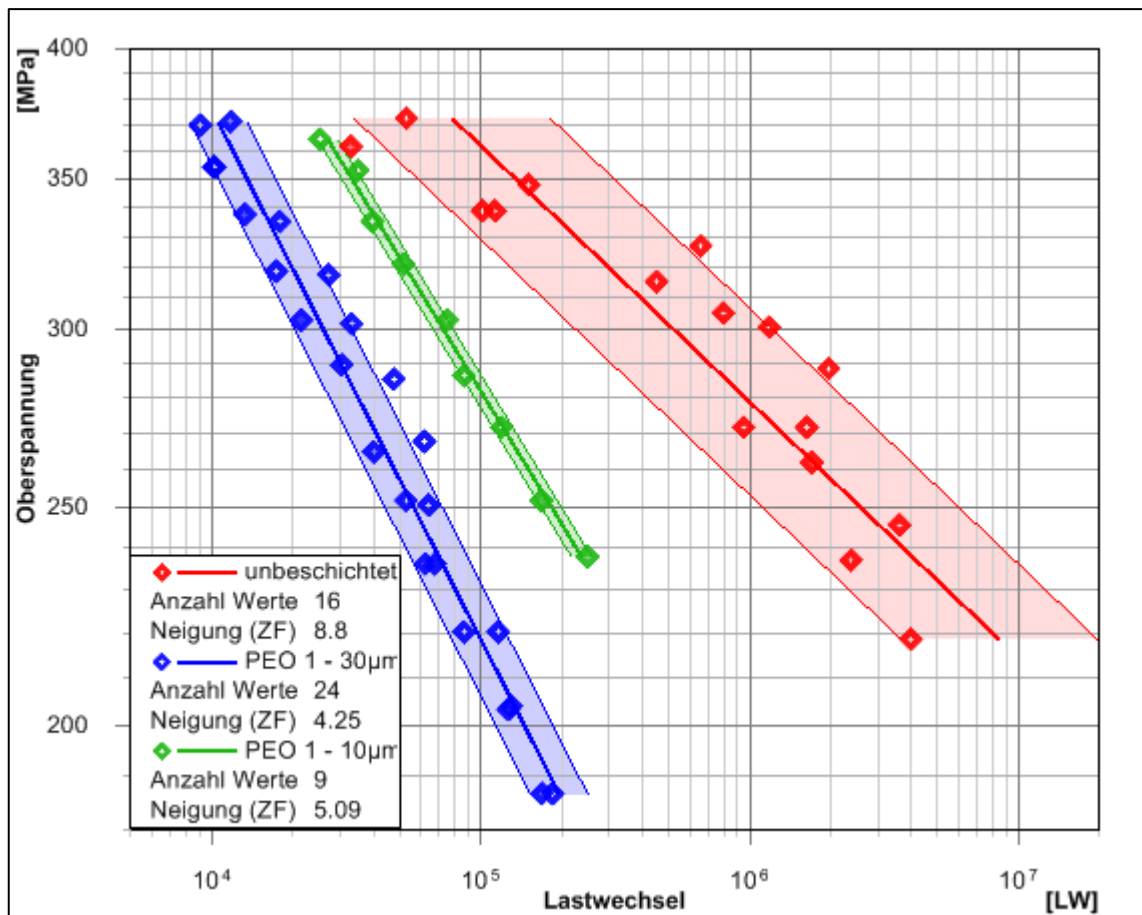


Abbildung 4.74: Wöhlerdiagramm für PEO 1-beschichtete Proben im Ausgangszustand mit 30 µm Schichtdicke und reduzierter Schichtdicke (10 µm); die Reduzierung der Schichtdicke führt zu einem geringeren negativen Einfluss auf die Lebensdauer

Der Versagensmechanismus ändert sich durch die Reduzierung der Schichtdicke nicht. Die Schicht reißt zunächst gewaltsam ein, wodurch mehrere kleine Schwingrisslinsen im Substrat entstehen (siehe Abbildung 4.75). Diese Beobachtung stützt noch einmal die These, dass eine geringere Schichtdicke ein besseres elastisches Verhalten aufweist und so zu einem verzögerten Einreißen der Schicht führt. Dieses ist in Einklang zu den Ergebnisse von Dejun et al. [127].

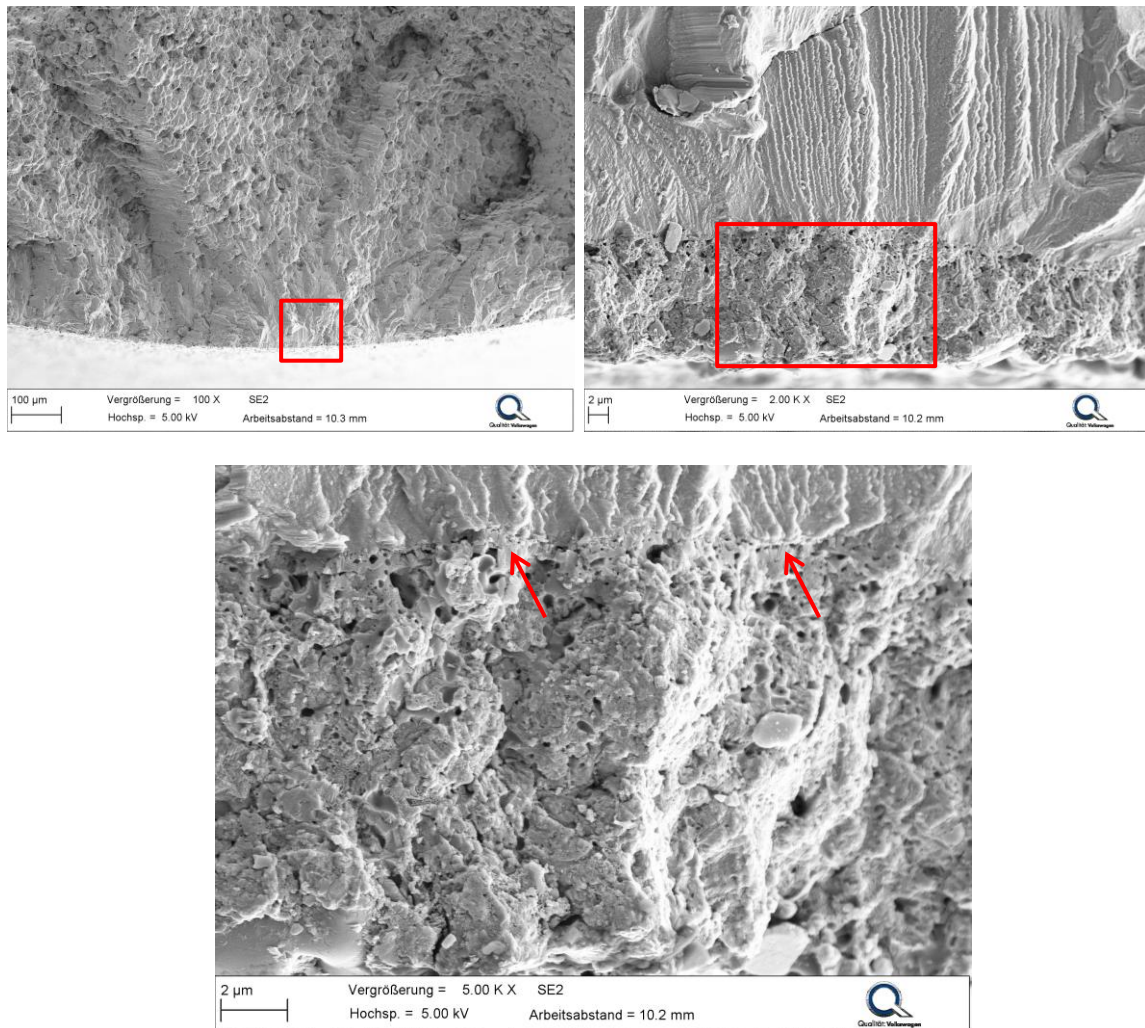


Abbildung 4.75: 10 µm PEO 1-beschichtete Zugschwellprobe; die Probe weist viele kleinere Schwingrisslinien auf (links), der Bruchausgang liegt im Interface zwischen Schicht und Substrat (rechts), im Interface sind mehrere Risskeime zu erkennen (unten); Oberspannung 335MPa mit 39.592LW

4.3.5 Kavitationserosionsverhalten

Der Masseverlust über die Einwirkdauer ist in Abbildung 4.76 dargestellt. Die PEO 1-Schicht weist hierbei verglichen mit dem unbeschichteten Material eine bessere Erosionsbeständigkeit auf. Lediglich nach 5 und 15 Minuten liegt ein etwas höherer Masseverlust vor. Bei der PEO 2 ist ein deutlich höherer Masseverlust zu beobachten.

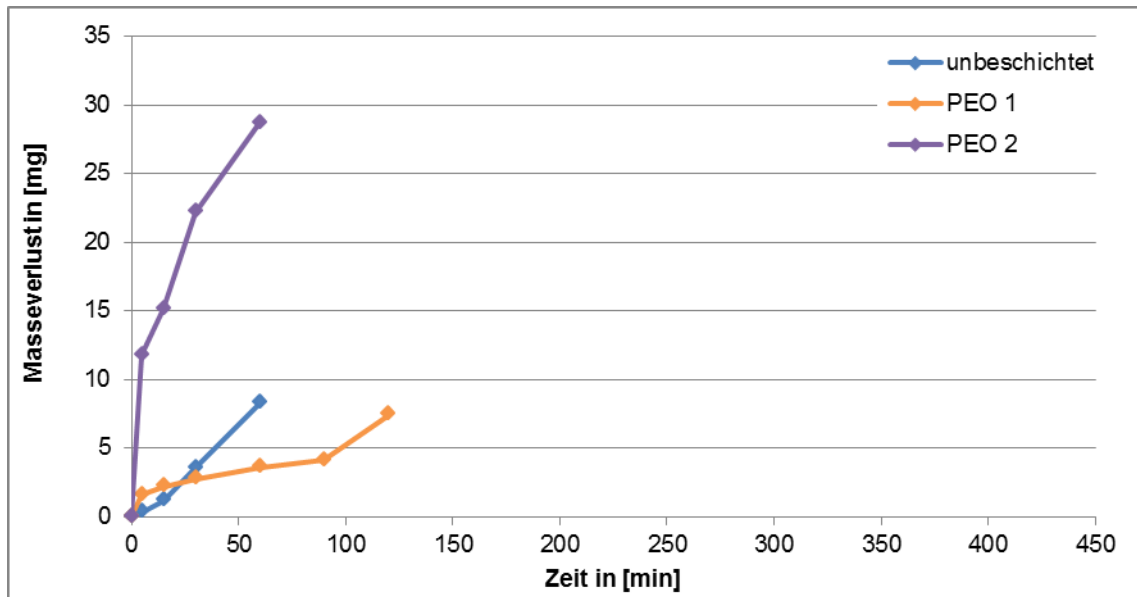


Abbildung 4.76: Masseverlust über die Einwirkdauer der Kavitation; PEO 1 zeigt eine höhere Kavitationserosionsbeständigkeit als das unbeschichtete Material, die PEO 2-Schicht hat einen höheren Masseverlust als das unbeschichtete Material

Die Auswertung der Einwirkzone zeigt, dass bei PEO 1 eine sehr lokale Schädigung im Zentrum der Probe eintritt. Hierbei liegt die Tiefe der Erosionslöcher über 100 μm (siehe Abbildung 4.77). Bei der PEO 2 hingegen, ist ein mehrstufiges Abplatzen der Beschichtung festzustellen. Die maximale Erosionstiefe liegt bei etwa 40 μm , was dem Abtrag der gesamten Schichtdicke entspricht (siehe Abbildung 4.78).

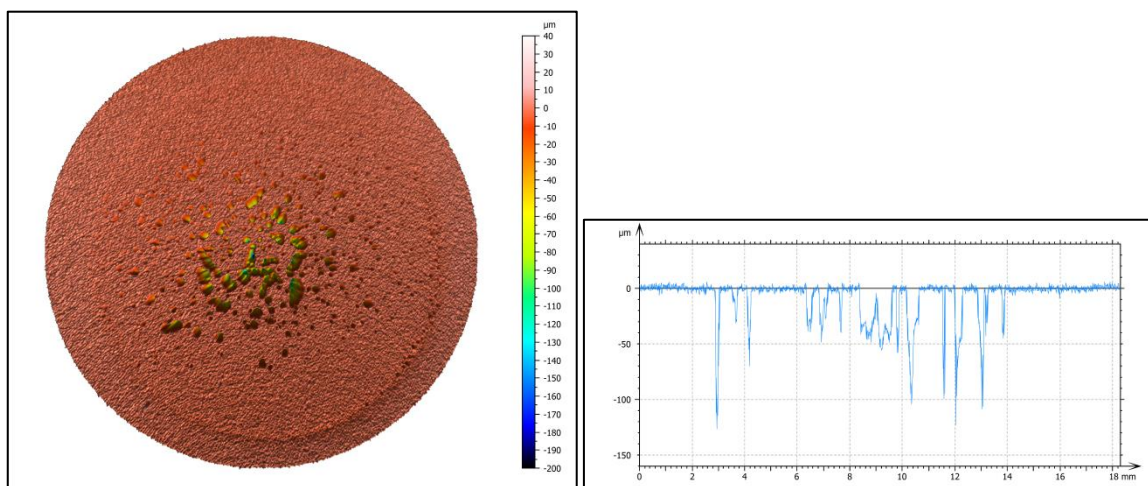


Abbildung 4.77: Weißlichtinterferometrische Aufnahme der für 120 min mit Kavitation beaufschlagten Fläche der PEO 1-Schicht (links) und entnommener Profilschrieb (rechts)

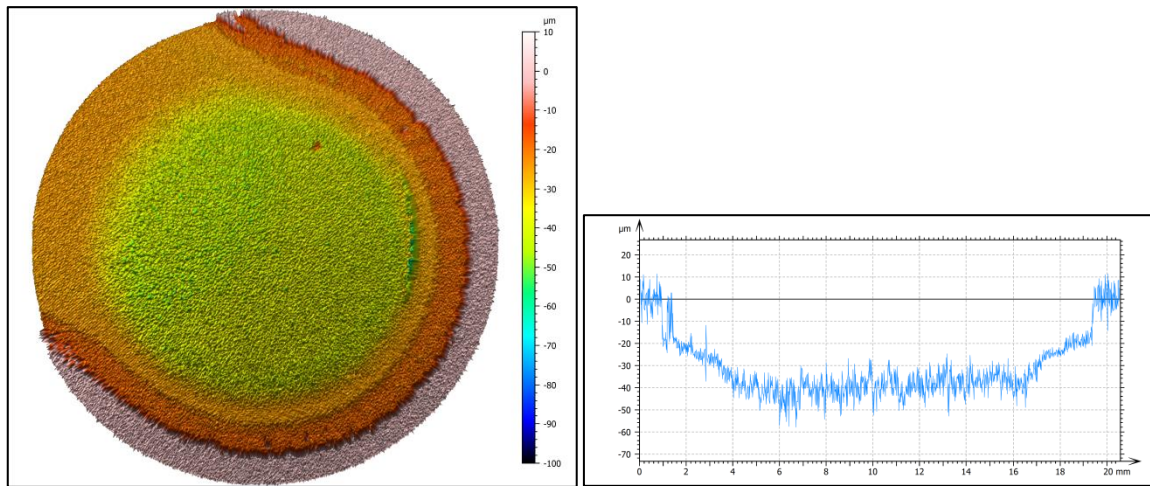


Abbildung 4.78: Weißlichtinterferometrische Aufnahme der für 60 min mit Kavitation beaufschlagten Fläche der PEO 2-Schicht (links) und entnommener Profilschrieb (rechts)

In der Mitte der mit Kavitation beaufschlagten Fläche der PEO 1 finden sich mehrere tiefe Löcher. An diesen Stellen durchbricht die Kavitation lokal die PEO-Schicht und trifft auf das deutlich weichere und damit weniger erosionsbeständige Grundmaterial. Die Folge sind ein sich selbst verstärkender Effekt und eine bevorzugte Erosion des Grundwerkstoffes (siehe Abbildung 4.79). Das Durchbrechen der PEO-Schicht geschieht durch einen Spaltbruch. Die Morphologie ist vergleichbar zu den im Zugversuch erzeugten Bruchflächen der Schicht.

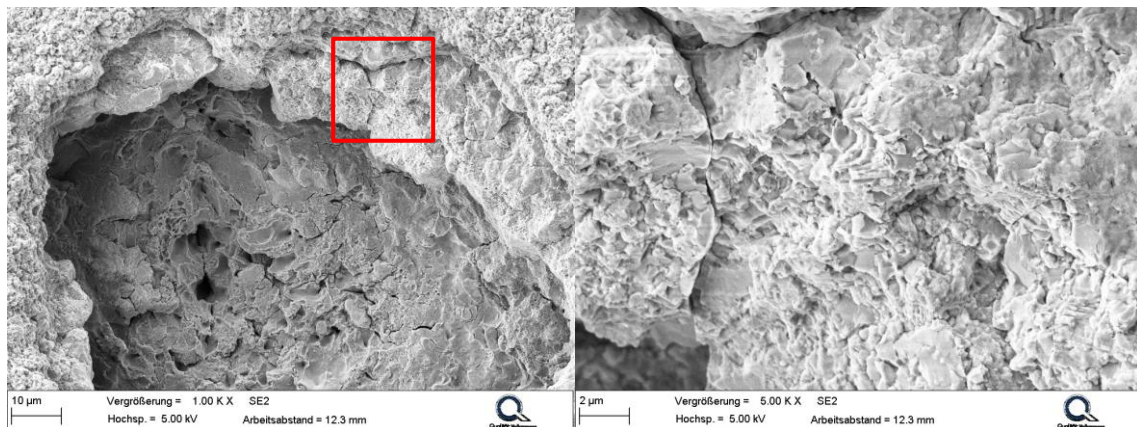


Abbildung 4.79: Oberfläche in der Mitte der PEO 1-beschichteten Probe nach 120 min Einwirkdauer der Kavitation; die Schädigung lokalisiert sich in mehreren Löchern (links), die Schicht versagt in diesen Bereichen durch Spaltbruch und zeigt dendritische Strukturen (rechts)

Am Rand der Sonotrodenfläche zeigt die PEO 1 nur eine leichte Oberflächenzerrütung. Lose Partikel werden durch die Kavitation sehr schnell von der Oberfläche

abgelöst (siehe Abbildung 4.80). Dadurch ist der initiale Masseverlust bei PEO 1 auch höher als beim unbeschichteten Grundmaterial.

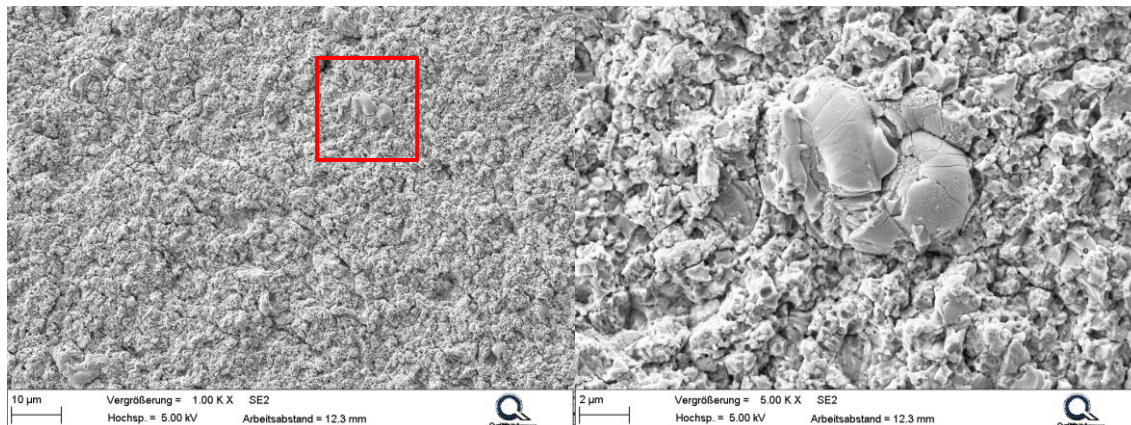


Abbildung 4.80: Oberfläche am Rand der PEO 1-beschichteten Probe nach 120 min Einwirkdauer der Kavitation; die Materialschädigung führt hier zu einer Zerrüttung der Oberfläche

Bei PEO 2 ist ein mehrstufiges Abplatzen der Schicht festzustellen. In der Mitte der Fläche ist die Schicht komplett abgeplatzt und das Grundmaterial liegt frei (siehe Abbildung 4.81). Am Rand fehlt die äußere Lage der Schicht (siehe Abbildung 4.82). Das Versagen der Schicht geschieht in beiden Fällen durch einen Spaltbruch.

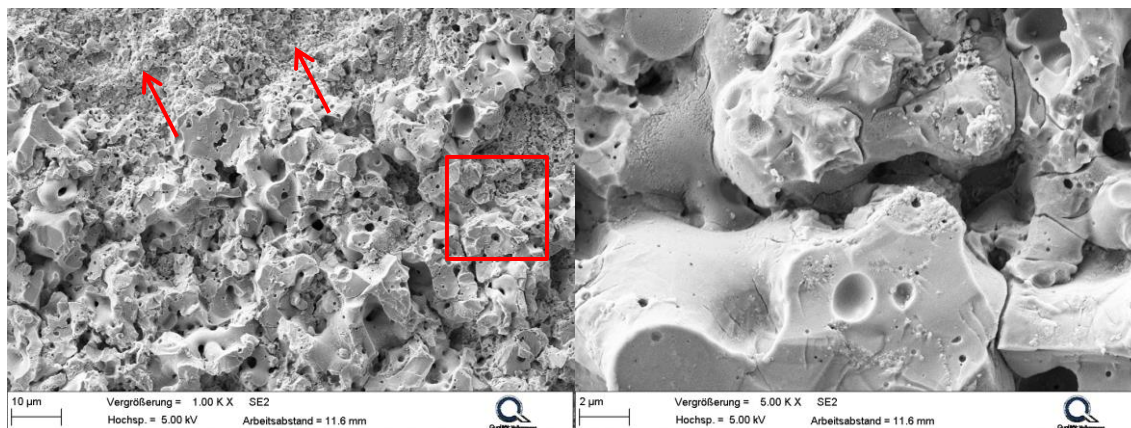


Abbildung 4.81: Oberfläche in der Mitte der PEO 2-beschichteten Probe nach 60 min Einwirkdauer der Kavitation; die Schicht ist größtenteils komplett abgeplatzt (links), das Abplatzen der Schicht geschieht durch einen Spaltbruch (rechts)

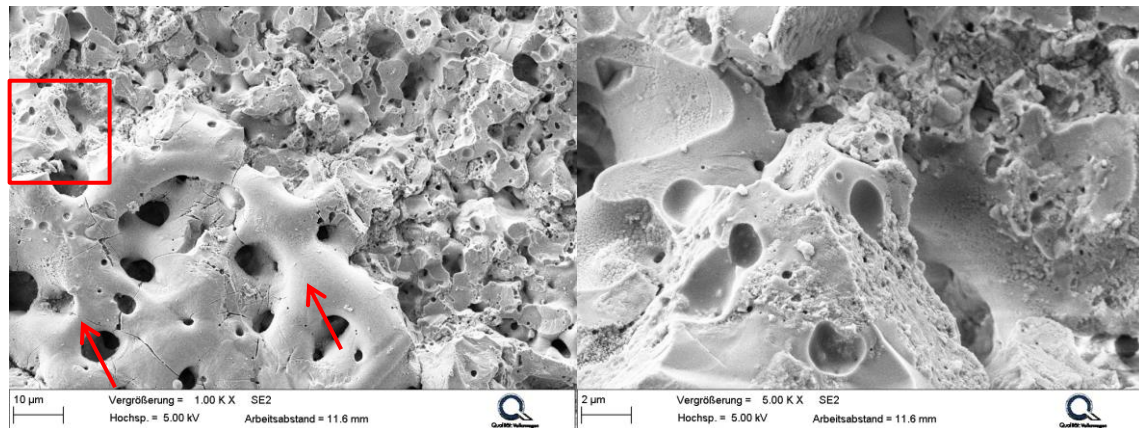


Abbildung 4.82: Oberfläche am Rand der PEO 2-beschichteten Probe nach 60 min Einwirkdauer der Kavitation; das Abplatzen der Schicht findet in mehreren Stufen statt, die Ausgangsschicht ist noch zu sehen (links), auch hier platzt die Schicht durch einen Spaltbruch ab (rechts)

Die im Vergleich deutlich schlechtere Beständigkeit gegen Kavitationserosion der PEO 2 ist auf die offenporige Morphologie zurückzuführen. Die erzeugten Druckwellen dringen in die Poren, sodass ein höherer Energieübertrag stattfindet und die Schicht von innen heraus abplatzt. Bei der PEO 1 hingegen treffen die Druckwellen auf eine geschlossene Schicht und erst wenn sich Löcher in der Schicht gebildet haben, tritt eine stärkere Erosion ein.

4.3.6 Korrosionsverhalten

Die Einzelergebnisse zu den durchgeführten Korrosionsversuchen sind im Anhang 8.3 dargestellt. Im folgenden Kapitel sollen die Korrosionsergebnisse diskutiert und die Art des korrosiven Angriffes beschrieben werden. In Tabelle 4.9 sind die Korrosionsarten zusammengefasst. Im basischen Abgaskondensat sind beide PEO-Schichten beständig und es tritt keinerlei Grundmetallkorrosion auf. Im sauren Abgaskondensat hingegen findet bei PEO 1 leichte Grundmetallkorrosion und bei PEO 2 die Zersetzung der Schicht statt. Im Kesternich-Test ist PEO 2 innerhalb des untersuchten Prüfzeitraums beständig gegen Korrosion, bei PEO 1 hingegen tritt Grundmetallkorrosion auf. Der SWAAT-Test ist für beide Schichten der kritischste Versuch mit dem höchsten Korrosionsangriff. Ähnlich wie bei den NiP-Schichten ist der Korrosionsangriff über die Probenoberfläche sehr inhomogen, wodurch keine repräsentativen Verläufe der Korrosionstiefe über die Zyklenzahl ermittelt werden konnten.

Tabelle 4.9: Zusammenfassung der Versuchsergebnisse aus Anhang 8.3

| | Korrosionsart | |
|--------------------------|--|---|
| | PEO°1 | PEO°2 |
| SWAAT-Test | Bildung kupferhaltiger Ablagerungen auf der Schicht, Abplatzen der Schicht, kaum Grundmetallkorrosion | Bildung kupferhaltiger Ablagerungen auf der Schicht, Abplatzen der Schicht, starke Grundmetallkorrosion |
| Kesternich-Test | Bildung kupferhaltiger Ablagerungen auf der Schicht, leichtes Abplatzen der Schicht, starke Grundmetallkorrosion | keine |
| saures Abgaskondensat | Bildung kupferhaltiger Ablagerungen in der Schicht, sehr leichte Grundmetallkorrosion | Auflösung der Schicht |
| basisches Abgaskondensat | keine | keine |

Die Korrosionsbeständigkeit beider Schichten kann weitestgehend über die Dichtigkeit und Beständigkeit der dünnen Sperrschicht gegenüber der Korrosion beschrieben werden. Nach Wen et al. findet der Korrosionsangriff an PEO-Schichten in drei Stufen statt [138]. Die Ergebnisse dieser Dissertation bestätigen diese Aussage, wobei die Auflösung der Sperrschicht der wichtigste Faktor in Bezug auf die Korrosionsbeständigkeit ist. Erst nach der Auflösung der Sperrschicht findet die Korrosion des darunterliegenden Grundmaterials statt, was wiederum zu einem Abplatzen der Beschichtung und damit weiterer Grundmetallkorrosion führt. Im Folgenden wird zunächst für beide Schichtvarianten das Auflösen der Sperrschicht gezeigt. Anschließend wird erläutert, wieso im SWAAT-Test bei PEO 1 kaum Grundmetallkorrosion entsteht, obwohl die Sperrschicht zerstört wurde.

Abbildung 4.83 zeigt den typischerweise bei PEO 1 stattfindenden Korrosionsangriff. Aufgrund der sehr rissigen Struktur der Schicht gelangt das Korrosionsmedium sehr schnell zur Sperrschicht. Diese wird im weiteren Verlauf chemisch aufgelöst, danach folgt interkristalline Korrosion im Grundmaterial (siehe Kapitel 4.1.5). Aufgrund des größeren Volumens der Korrosionsprodukte führt die Grundmetallkorrosion auch zum Abplatzen größerer Schichtbereiche. Der Korrosionsmechanismus für PEO 2 ist vergleichbar zu dem der PEO 1 (siehe Abbildung 4.84). Die geringere Ausprägung der Korrosion in allen Versuchen ist bei dieser Schichtvariante auf eine höhere Beständigkeit der Sperrschicht gegen Korrosion zurückzuführen. Aufgrund

der hohen Porosität erreicht das Korrosionsmedium auch bei dieser Schicht sehr schnell die Sperrschicht. Gründe hierfür können sowohl im kristallographischen Aufbau als auch in der Zusammensetzung der Sperrschicht liegen.

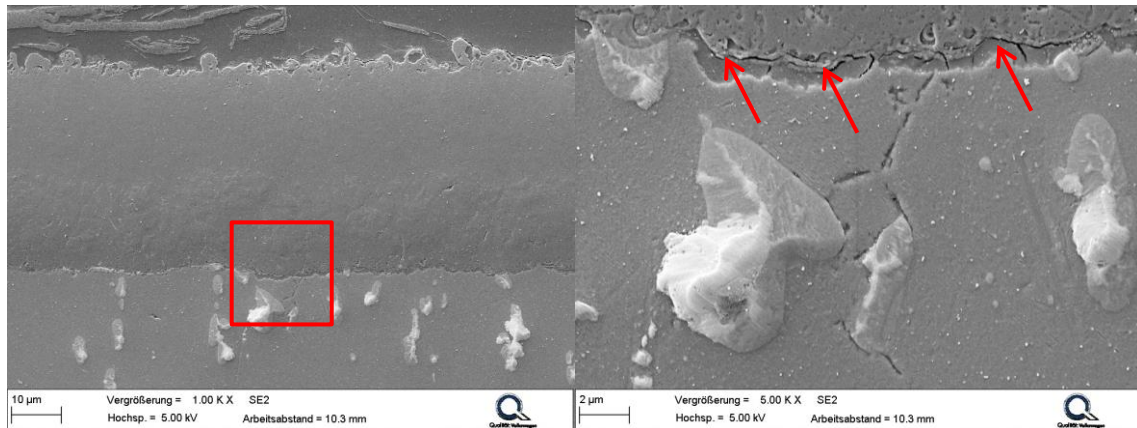


Abbildung 4.83: PEO 1 nach 2 Zyklen im Kesternich-Test; beginnende interkristalline Grundmetallkorrosion und aufgelöste Sperrschicht (rechts)

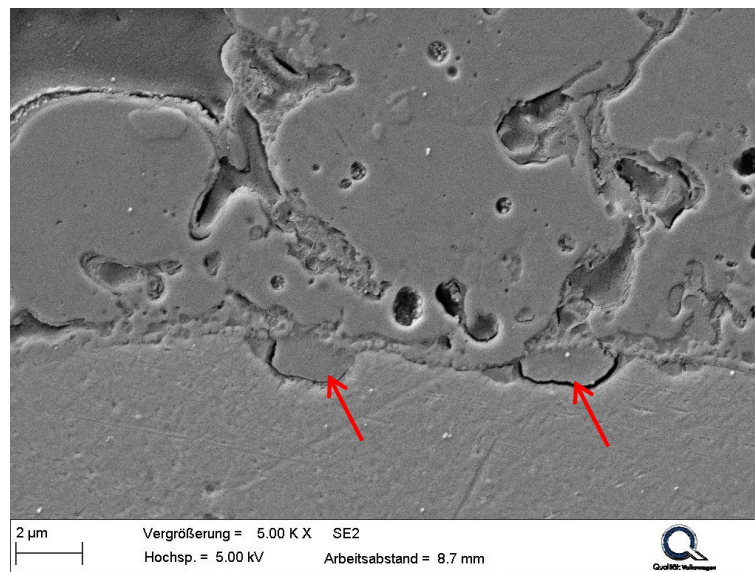


Abbildung 4.84: PEO 2 nach 3 Zyklen im Kesternich-Test; die Sperrschicht beginnt sich aufzulösen und es entsteht Grundmetallkorrosion

Bei allen Proben, die einen Korrosionsangriff aufweisen, sind kupferhaltige Ablagerungen zu finden. In Abbildung 4.85 sind diese für einen PEO 1-beschichtete Probe im Kesternich-Test gezeigt. Bei der Grundmetallkorrosion werden sowohl Aluminium als auch Kupfer durch das Korrosionsmedium aufgelöst. Aufgrund des elektrochemisch edleren Potentials von Kupfer scheidet sich dieses jedoch im Laufe der weiteren Korrosion als metallische Ausscheidung wieder auf der Oberfläche des

Substrates ab. Diese Erscheinung ist bei kupferhaltigen Aluminiumlegierungen häufiger zu beobachten. Verglichen mit dem unbeschichteten Material, bei dem dieser Effekt nicht zu beobachten war, ist die Bildung der kupferhaltigen Ablagerungen darauf zurückzuführen, dass das Korrosionsmedium schlechter vom Substrat abtransportiert wird. Demnach steht für die elektrochemische Abscheidung von Kupfer mehr Zeit zur Verfügung.

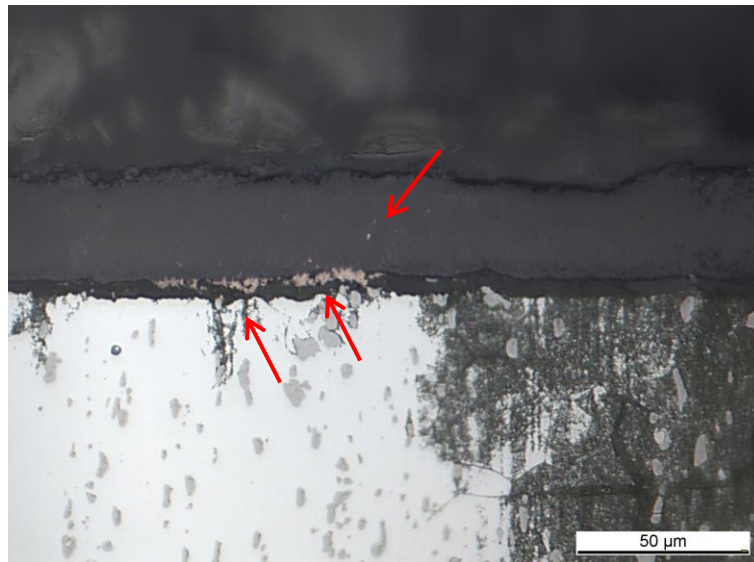


Abbildung 4.85: PEO 1 nach 5 Zyklen im Kesternich-Test, es bilden sich große kupferhaltige Ablagerungen unter der Schicht

Die Bildung der kupferhaltigen Ablagerungen erklärt auch, warum die PEO 1-Schicht nur im SWAAT-Test eine scheinbar höhere Korrosionsbeständigkeit als die PEO 2-Schicht aufweist. Abbildung 4.86 zeigt eine Probe im SWAAT-Test von PEO 1. Das Korrosionsmedium erreicht sehr schnell die Sperrschicht und löst diese auf. Es kommt zu einem geringen Korrosionsangriff, der sowohl Kupfer als auch Aluminium in das Korrosionsmedium löst. Das Kupfer scheidet sich bei diesem Korrosionsversuch jedoch auf der Oberfläche der Schicht und in den Rissen der Schicht ab. Die so verschlossene Schicht ermöglicht kein weiteres Eindringen des Korrosionsmediums in die Schicht und zum Substrat. Hieraus ergibt sich eine Selbsthemmung der Korrosion.

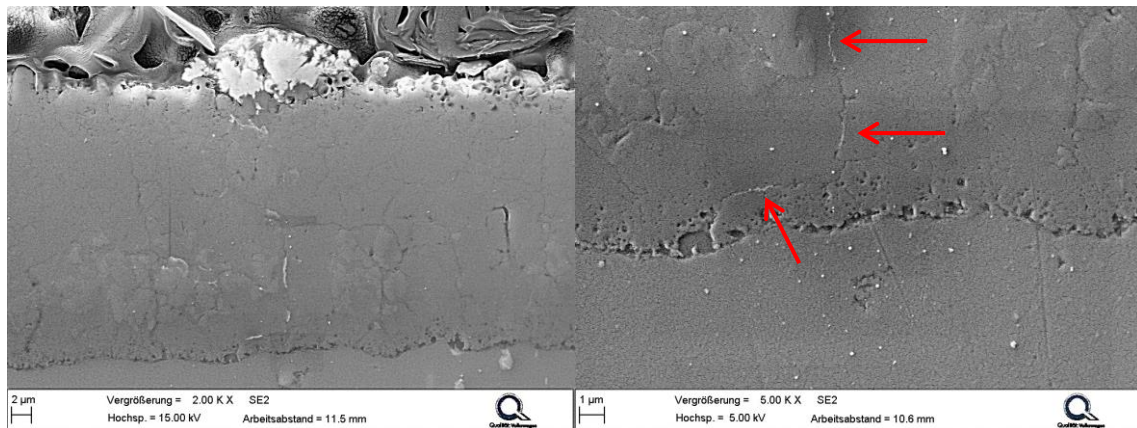


Abbildung 4.86: PEO 1-Schicht im SWAAT-Test nach 7 Zyklen; (links) kupferhaltige Ablagerung auf der Schicht, (rechts) aufgelöste Sperrschicht und mit kupferhaltigen Ablagerungen verschlossene Risse in der Schicht

4.3.7 Kritische Faktoren bei der PEO-Beschichtung

Bei den PEO-Schichten ist vor allem deren Morphologie ein wichtiger Faktor. Risse in der Beschichtung führen zu einer schnelleren Risseinleitung in das Substrat und damit zu einem stärkeren negativen Einfluss auf die Lebensdauer. Poren hingegen führen zu einer höheren Energieaufnahme bei der Kavitation, wodurch sehr schnelle große Bereiche der Beschichtung abplatzen.

In Bezug auf die Korrosionsbeständigkeit lässt sich zusammenfassen, dass der Einfluss der Morphologie nur eine untergeordnete Rolle hat. Für die Korrosionsbeständigkeit sind die Dichtigkeit und die Beständigkeit der dünnen Sperrschicht von entscheidender Bedeutung.

4.4 Untersuchungen am Grundmaterial AA 2055

Das Grundmaterial AA 2055 wird in dieser Arbeit als mögliche Alternative zum bisher eingesetzten Grundmaterial EN AW 2618A untersucht. Im Rahmen der Untersuchungen werden jedoch nur Versuche an unbeschichteten Proben durchgeführt. Im Fokus der Untersuchungen stehen daher vor allem das Alterungsverhalten und die Korrosionsbeständigkeit.

4.4.1 Charakterisierung des Grundmaterials vor und nach Wärmebehandlung

Die Mikrostruktur der AA 2055 weist wenige, größere intermetallische Phasen auf, welche in Strangpressrichtung orientiert sind (siehe Abbildung 4.87). Diese Ausscheidungen bestehen hauptsächlich aus Aluminium, Kupfer, Eisen und Mangan. Die Ausprägung der Ausscheidungen ist dabei vergleichbar zu denen der 2099 [40].

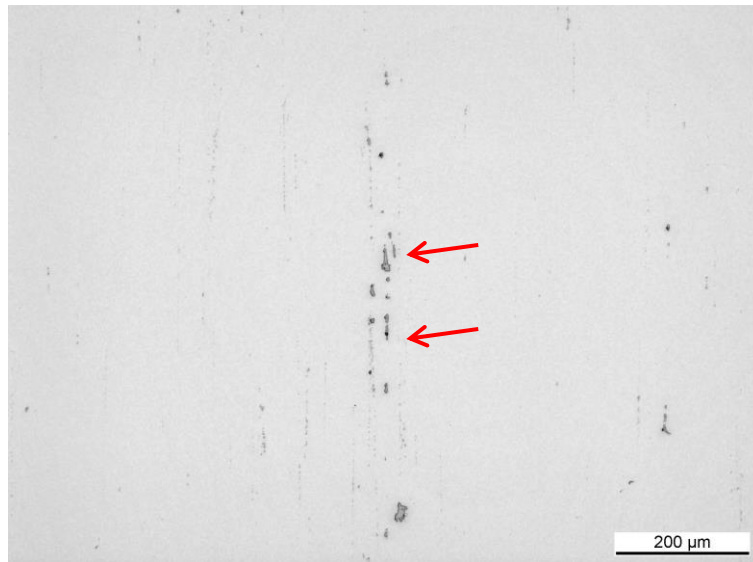


Abbildung 4.87: Ungeätzter Schliff in Extrusionsrichtung der Legierung AA 2055 im Ausgangszustand; zu sehen ist eine leichte zeilige Anordnung von großen intermetallischen Ausscheidungen

Nach dem Ätzen ist im Querschliff eine starke Zeiligkeit entlang der Strangpressrichtung zu sehen. Hierbei handelt es sich um Gefügeinhomogenitäten in Bezug auf die chemische Zusammensetzung (siehe Abbildung 4.88). Bei höheren Vergrößerungen ist zu sehen, dass die Körner eine Orientierung in Strangpressrichtung aufweisen (Abbildung 4.89).

Nach der Überalterung sind deutlich mehr Korngrenzen zu erkennen, als vor der Überalterung. Dieses ist jedoch nicht auf die Bildung neuer Korngrenzen zurückzuführen, sondern darauf, dass im Ausgangszustand nur die Großwinkelkorngrenzen der Legierung angeätzt werden. Nach der Überalterung sind auch die Kleinwinkelkorngrenzen mit Ausscheidungen belegt (siehe Abbildung 4.90), wodurch auch an diesen ein stärkerer Ätzangriff stattfindet. Diese Mikrostruktur aus Groß- und Kleinwinkelkorngrenzen ist ebenfalls vergleichbar zur 2099 [38,40].

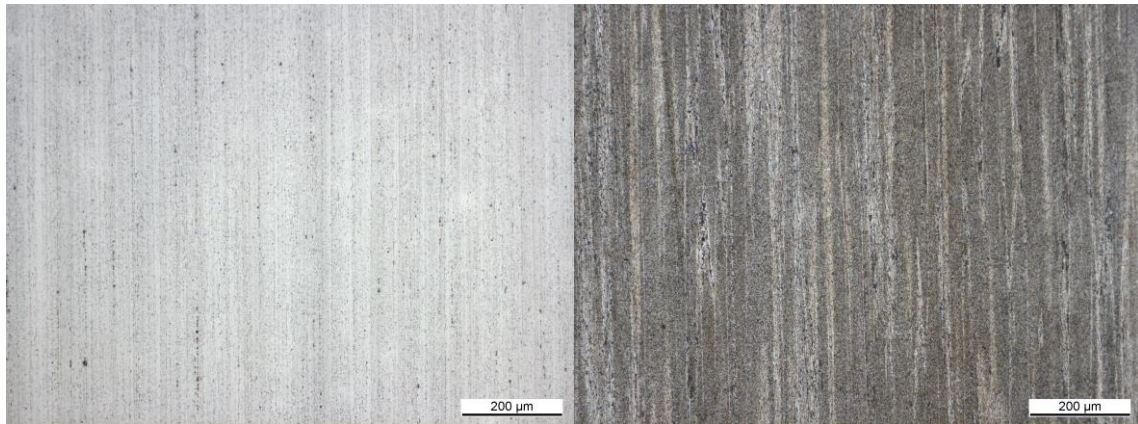


Abbildung 4.88: Geätzter Schliff in Extrusionsrichtung im Ausgangszustand (links) und nach 200°C/1000h (rechts); das Gefüge weist eine ausgeprägte Zeiligkeit aus dem Strangpressprozess auf

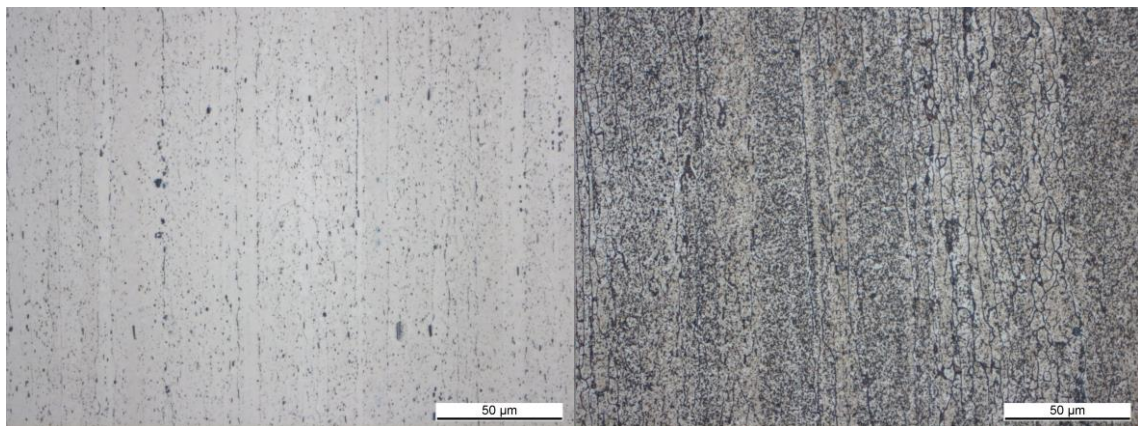


Abbildung 4.89: Geätzter Schliff in Extrusionsrichtung bei höherer Vergrößerung; die Korngrenzen sind erst nach der Wärmebehandlung zu erkennen

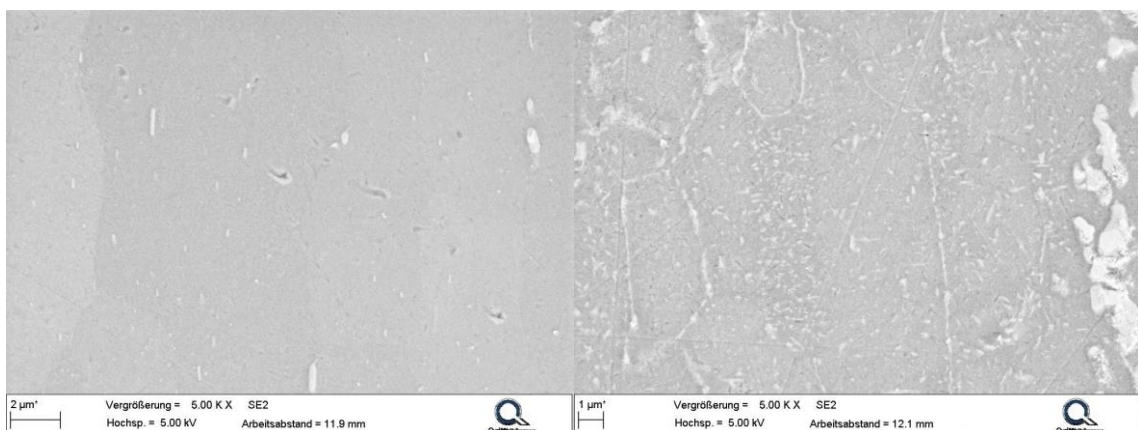


Abbildung 4.90: Schliffe im Rasterelektronenmikroskop für den Ausgangszustand (links) und nach 200°C/1000h (rechts); im Ausgangszustand liegen lediglich einige sichtbare Ausscheidungen vor, nach der Warmauslagerung sind die Korngrenzen mit Ausscheidungen belegt und die Körner mit vielen Ausscheidungen gefüllt

Die Warmauslagerung führt, vergleichbar zur 2618A (siehe Kapitel 4.1.1), zu einer Reduzierung der Härte. Im Ausgangszustand liegt die Härte der 2055 bei 193 ± 3 HB_{2,5/62,5}. Die Auslagerung bei 200 °C für 1000 Stunden führt zu einer Abnahme der Härte auf 115 ± 6 HB_{2,5/62,5}. Im Vergleich zur 2618A ist die Ausgangshärte der 2055 deutlich höher, nach der Warmauslagerung fällt sie jedoch auf eine circa 10 HB_{2,5/62,5} geringere Härte. Der höhere Anteil an Legierungselementen und die niedrigeren Warmauslagerungstemperaturen (vergleiche Kapitel 2.1.5 und 2.1.6) scheinen zu einer geringeren thermischen Alterungsbeständigkeit der 2055 zu führen.

4.4.2 Quasi-statisches Verhalten

Der Einfluss der Überalterung auf die mechanisch-technologischen Eigenschaften der Legierung ist ebenfalls im Spannungs-Dehnungs-Diagramm wiederzufinden (siehe Abbildung 4.91). Im Ausgangszustand T84 liegen die Streckgrenze und die Zugfestigkeit auf fast gleichem Niveau. Nach der Überalterung fällt die Streckgrenze im Vergleich zum Ausgangszustand sehr stark ab. Während des Zugversuches findet nun jedoch eine starke Kaltverfestigung statt, sodass die Zugfestigkeit im Vergleich zur Streckgrenze deutlich erhöht ist. Die statistische Auswertung der Kennwerte ist in Tabelle 4.10 dargestellt.

Im T84 Zustand findet nach Erreichen der Streckgrenze mit der einsetzenden Versetzungsbewegung das Schneiden der festigkeitssteigernden Ausscheidungen statt. Diese verlieren hierdurch ihre festigkeitssteigernde Wirkung, sodass die Zugfestigkeit und die Streckgrenze auf einem vergleichbaren Niveau liegen. Nach der Überalterung können die Ausscheidungen nicht mehr geschnitten werden. Der eintretende Orowan-Mechanismus führt zu einer Anreicherung der Versetzungen, sodass sich eine stärkere Kaltverfestigung während des Zugversuches ergibt [8].

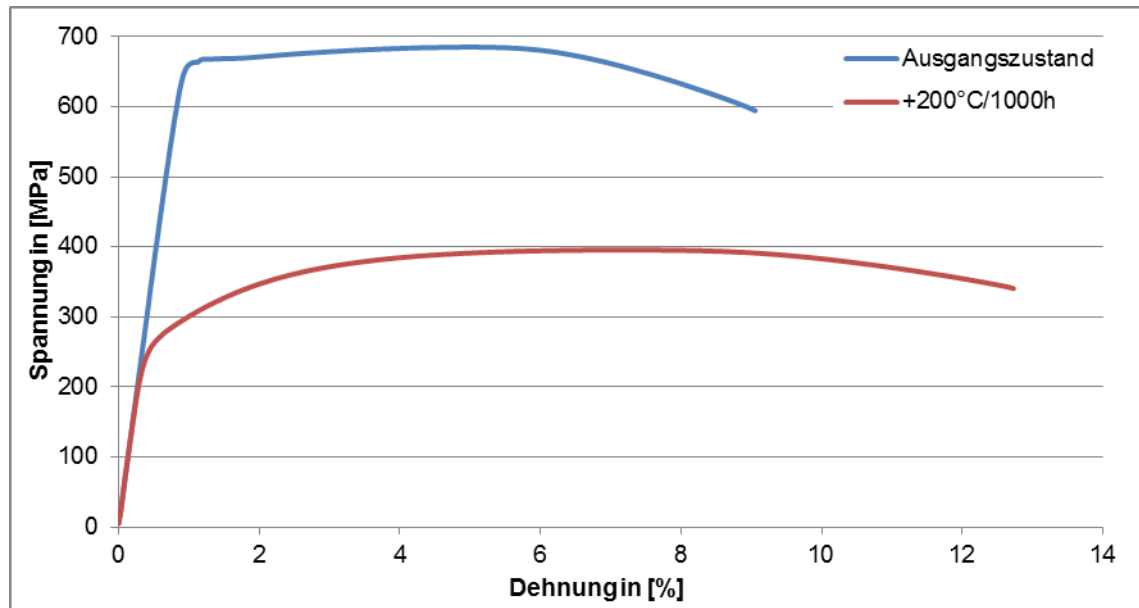


Abbildung 4.91: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den Werkstoff AA 2055, Ausgangszustand T84

Tabelle 4.10: Auswertung der quasi-statischen Kennwerte für den Werkstoff AA 2055, Ausgangszustand T84

| | E-Modul in [GPa] | $R_{p0,2}$ in [MPa] | R_m in [MPa] | A in [%] |
|-----------------|---------------------|------------------------|-------------------|----------------|
| Ausgangszustand | $75,7 \pm 1,0$ | 662 ± 16 | 684 ± 16 | $8,3 \pm 0,5$ |
| +200°C/1000h | $77,3 \pm 2,6$ | 268 ± 7 | 397 ± 6 | $11,7 \pm 1,5$ |

Im Ausgangszustand bilden die Korngrenzen der AA 2055 starke Schwachstellen. Der Gewaltbruch geschieht sowohl im Korninneren durch einen feinen Wabenbruch als auch an den Korngrenzen (siehe Abbildung 4.92). Diese sind vergleichbar zur 2618A mit Ausscheidungen belegt. In der Umgebung der Korngrenzen liegt somit eine ausscheidungsfreie Zone vor, wodurch eine Gefügeschwachstelle entsteht. Nach der Überalterung klaffen die Korngrenzen nicht mehr so stark auf und der Anteil an feinduktilem Wabenbruch im Korninneren nimmt zu. Die Überalterung führt zu einer hohen Abnahme der Matrixhärte, sodass die Schwachstelle an den Korngrenzen im Vergleich zur Festigkeit der restlichen Matrix an Bedeutung verliert. Von Balducci et al. wurden bei der Überalterung der 2099 ähnliche Änderungen der Bruchmorphologie gefunden [42].

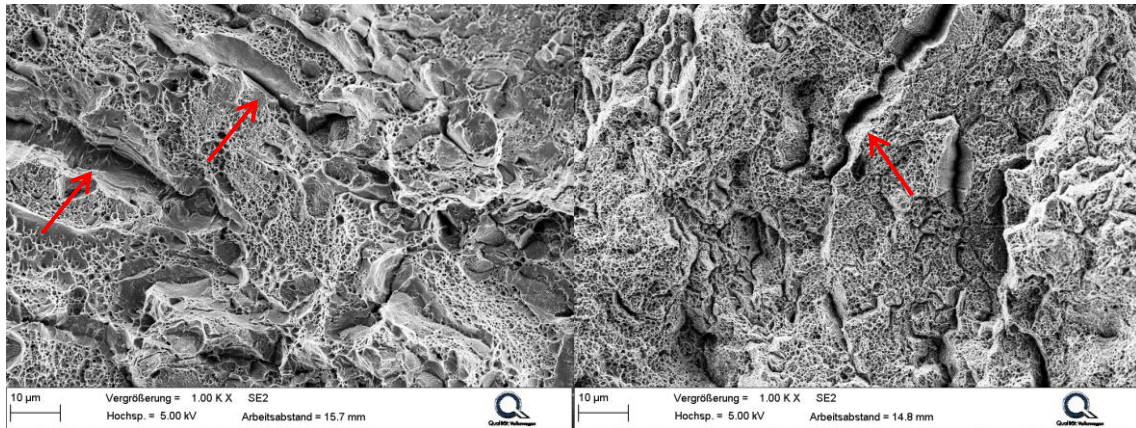


Abbildung 4.92: Gewaltbruchmorphologie im Ausgangszustand (links) und nach 200°C/1000h (rechts); der Gewaltbruch ist überwiegend ein duktiler Wabenbruch, im Ausgangszustand klaffen die Korngrenzen sehr stark auf, nach der Wärmebehandlung ist dieser Effekt nicht mehr so stark ausgeprägt

4.4.3 Verhalten unter zugschwellender Belastung

Im Zugschwellversuch zeigt das alternative Grundmaterial AA 2055 im Ausgangszustand eine deutlich höhere dynamische Belastbarkeit als der Werkstoff EN AW 2618A (siehe Abbildung 4.93). Die höhere dynamische Belastbarkeit resultiert hierbei vor allem aus der höheren Festigkeit. Die Streuung ist vergleichbar zur herkömmlichen Legierung. Die Gründe für die hohe Streuung sind bereits in Kapitel 4.1.3 erläutert. Die Proben im Ausgangszustand weisen durch die mechanische Bearbeitung unterschiedlich stark ausgeprägte Druckeigenspannungen an der Oberfläche auf. Nach der Überalterung von 200 °C für 1000 Stunden zeigt der Werkstoff AA 2055 eine vergleichbare dynamische Belastbarkeit. Der Bereich der Dauerfestigkeit scheint jedoch schon etwas früher (circa 250 MPa Oberspannung) erreicht zu werden.

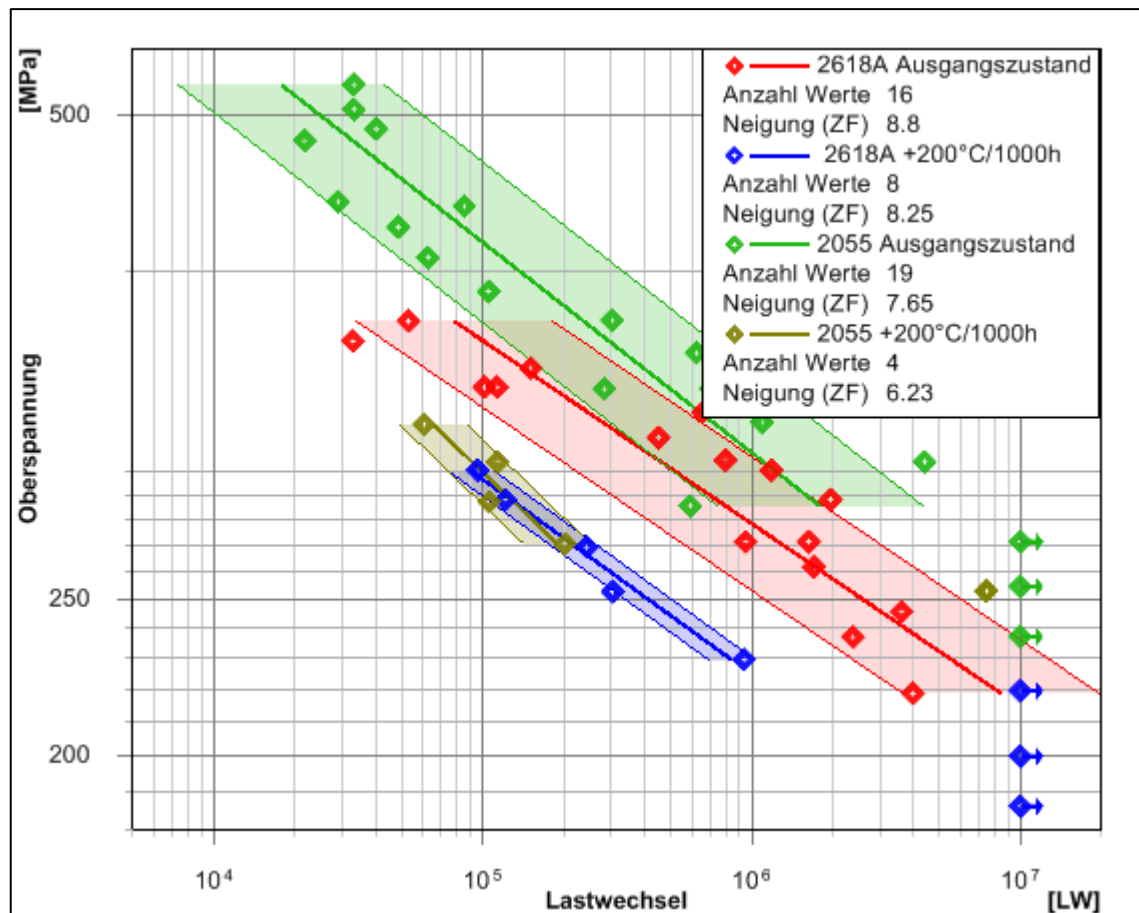


Abbildung 4.93: Wöhlerdiagramm für den alternativen Grundwerkstoff AA 2055 im Vergleich zum EN AW 2618A; im Ausgangszustand zeigt sich eine deutlich höhere dynamische Belastbarkeit, nach der Wärmebehandlung sind die Werkstoffe vergleichbar, der Werkstoff 2055 erreicht jedoch bei höheren Spannungen den Dauerfestigkeitsbereich

Die Risseinleitung findet beim Werkstoff AA 2055 unter der Oberfläche statt (siehe Abbildung 4.94). Die Ursachen für diese Art der Risseinleitung sind in Kapitel 4.1.3 für den Werkstoff 2618A bereits erläutert. Die Legierung 2055 zeigt diese Form der Risseinleitung jedoch deutlich ausgeprägter, da die Anteile an festigkeitssteigernden Phasen aufgrund der Legierungszusammensetzung deutlich höhere sind. Die Versetzungsbewegung wird dadurch zusätzlich gehemmt.

Nach der Überalterung findet die Risseinleitung an der Oberfläche statt (Abbildung 4.95). Zum einen werden die Druckeigenstressungen an der Oberfläche bei der Überalterung abgebaut und zum anderen wirken die festigkeitssteigernden Phasen aufgrund der Vergrößerung nicht mehr so stark als Hindernis für die Versetzungsbewegung.

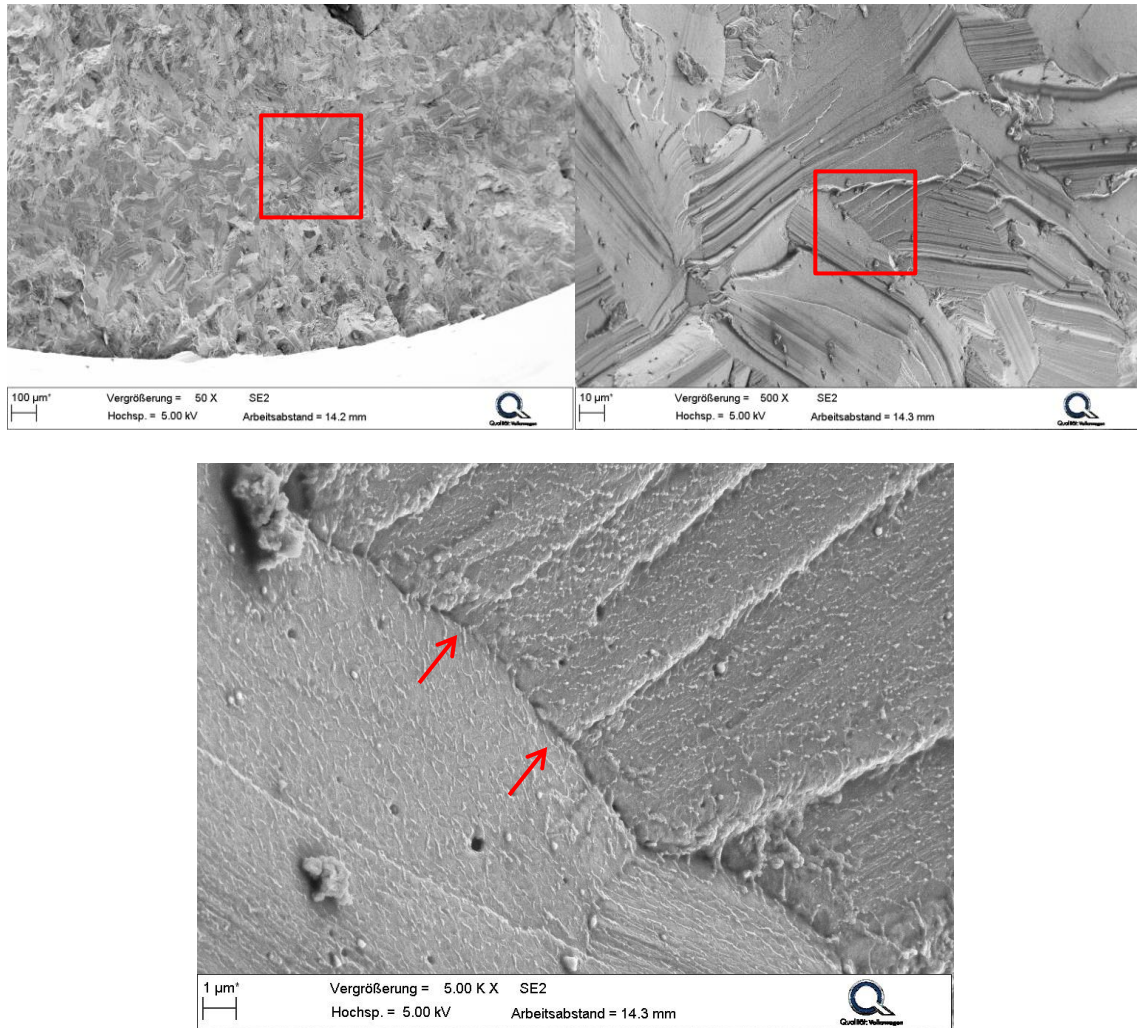


Abbildung 4.94: Bruchausgang im Zugschwellversuch für den Ausgangszustand; der Bruchausgang befindet sich unterhalb der Oberfläche (links), der Bruchausgangsbereich weist spaltflächenähnliche Strukturen auf (rechts), die Risseinleitung geht von Korngrenzen aus (unten); Oberspannung 322MPa mit 1.094.746LW

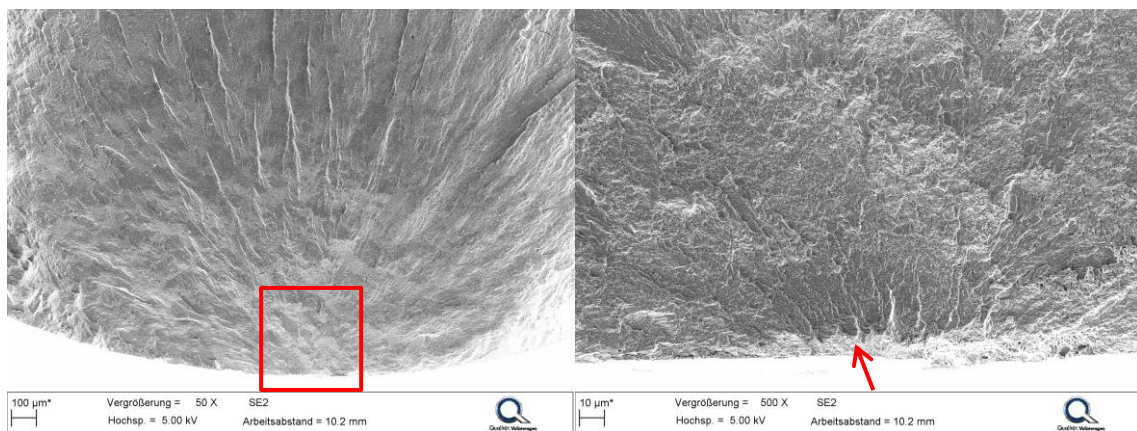


Abbildung 4.95: Bruchausgang im Zugschwellversuch nach der Wärmebehandlung; der Bruchausgang liegt an der Oberfläche, Oberspannung 253MPa mit 7.477.429LW

4.4.4 Korrosionsverhalten

Die Einzelergebnisse zum Korrosionsverhalten der 2055 sind in Anhang 8.4 dargestellt. In Tabelle 4.11 sind die Versuchsergebnisse zusammengefasst. Der stärkste Korrosionsangriff findet dabei im SWAAT-Test statt. Der Kesternicht-Test erzeugt ebenfalls starke Korrosion. Im sauren Abgaskondensat findet eine leichte, gleichmäßige Oberflächenkorrosion statt, während die Legierung im basischen Abgaskondensat keine Korrosion zeigt. Der Mechanismus der gleichmäßigen Oberflächenkorrosion im sauren Abgaskondensat ist vergleichbar zur 2618A und wird daher in diesem Unterkapitel nicht weiter erläutert (vergleiche Kapitel 4.1.5).

Tabelle 4.11: Zusammenfassung der Versuchsergebnisse aus Anhang 8.4

| | Korrosionstiefe nach 35 Zyklen in [μm] | Korrosionsart nach kurzen Zyklen | Korrosionsart nach längeren Zyklen |
|--------------------------|---|-----------------------------------|------------------------------------|
| SWAAT-Test | 473 ± 339 | Korrosion entlang der Zeiligkeit | Korrosion entlang der Zeiligkeit |
| Kesternich-Test | 94 ± 41 | Korrosion entlang der Zeiligkeit | Korrosion entlang der Zeiligkeit |
| saures Abgaskondensat | 9 ± 3 | gleichmäßige Oberflächenkorrosion | gleichmäßige Oberflächenkorrosion |
| basisches Abgaskondensat | 2 ± 1 | keine Korrosion | keine Korrosion |

Der Korrosionsangriff der 2055 zeigt im SWAAT-Test bereits nach sehr geringen Zyklenzahlen einen starken, selektiven Korrosionsangriff. Es gibt große Bereiche die aufgelöst werden, während das sie umgebende Material nicht angegriffen wird. Im Kesternich-Test entsteht ein vergleichbarer Korrosionsangriff. Die Intensität des Angriffes ist jedoch deutlich geringer.

Aufgrund der deutlich langsameren Korrosion im Kesternich-Test lässt sich der Korrosionsmechanismus an diesem Test besser erklären. Die Korrosion der 2055 orientiert sich sehr stark an der Zeiligkeit des Gefüges (siehe Kapitel 4.4.1). Der Angriff verläuft dabei immer zwischen zwei Großwinkelkorngrenzen und löst das zwischenliegende Material auf (siehe Abbildung 4.96). Nach Ma et al. liegt in diesen Bereichen eine höhere Konzentration an Versetzungen und T1-Phasen vor, wodurch diese von der Korrosion sehr selektiv aufgelöst werden [153]. Für das umliegende Material ergibt sich dadurch ein kathodischer Korrosionsschutz.

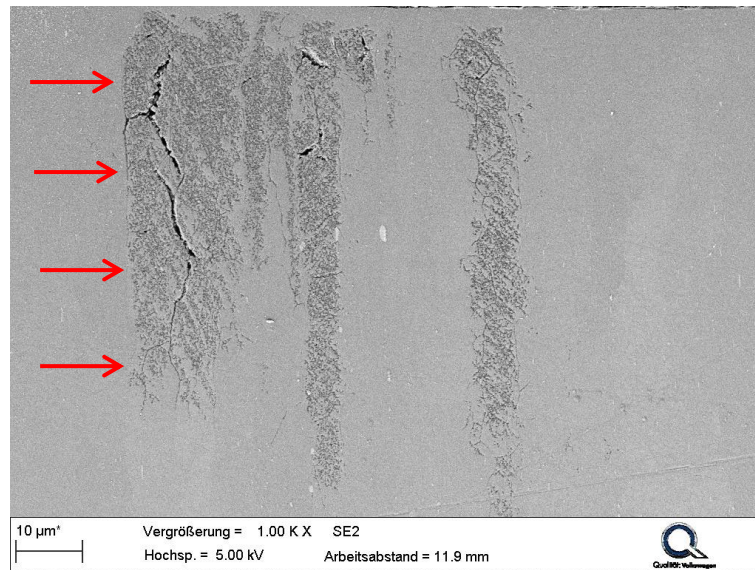


Abbildung 4.96: Probe nach 11 Zyklen im Kesternich-Test; die Pfeile markieren eine Großwinkelkorngrenze mit Orientierung in Strangpressrichtung

4.4.5 Kritische Faktoren des alternativen Grundmaterials AA 2055

Für das alternative Grundmaterial haben sich die Werkstoffalterung und das korrosive Verhalten als besonders kritisch erwiesen. Aufgrund der hohen Anteile an Legierungselementen und der niedrigen Temperaturen bei der Warmauslagerung erfährt der Werkstoff bei den gewählten Alterungsparametern eine überproportionale Überalterung.

Unter korrosiver Beanspruchung tritt im Kesternich- und im SWAAT-Test eine stark selektive Korrosion entlang der Zeiligkeit auf. Dabei werden innerhalb sehr kurzer Zeit große Gefügebereiche aus dem Material herausgelöst.

5 Einsatz der Werkstoffe für Verdichterräder in Abgasturboladern

Verdichterräder in Abgasturboladern werden einem großen Kollektiv an Beanspruchungen ausgesetzt (siehe Kapitel 1). Um einen einwandfreien Betrieb des Verdichterrades gewährleisten zu können, ist eine genaue Kenntnis der Werkstoffeigenschaften und der Belastbarkeit des Werkstoffes notwendig. In dieser Dissertation werden daher verschiedene Grundwerkstoffe und Beschichtungen vergleichend zueinander untersucht. Die Vorgehensweise und die Versuchsdurchführung sind dabei in Kapitel 3 und die einzelnen Ergebnisse in Kapitel 4 dargestellt.

Im folgenden Kapitel sollen die Ergebnisse vergleichend diskutiert und vor dem Hintergrund des Einsatzes als Verdichterradwerkstoff und –beschichtung bewertet werden. Ziel hierbei ist es, die anhand der Belastungen des Verdichterrades gewählten Nachstellversuche noch einmal zu beurteilen und das Verhalten der verschiedenen Beschichtungen und Grundwerkstoffe vergleichend darzustellen.

5.1 Verhalten unter zugschwellender Belastung

Verdichterräder unterliegen aufgrund der hohen Drehzahlen und der sich daraus ergebenden Zentrifugalkräfte einer hohen Zugspannung. Bei Drehzahlwechseln des Turboladers ergibt sich hieraus eine zugschwellende Belastung. Die maximalen Spannungen entstehen hierbei in der Bohrung des Verdichterrades. Eine weitere kritische Stelle ist der Bereich in der Nähe des Verdichterradauslasses. Infolge dynamischer Überbeanspruchung oder eines zu starken negativen Einflusses einer Beschichtung auf die Lebensdauer kann es hier zu Ausbrüchen kommen. Diese Ausbrüche führen als Folgeschaden zum Komplettausfall des Turboladers. Die Lebensdauerabschätzung von Verdichterrädern geschieht auf Basis sehr teurer und aufwändiger Schleuderversuche, bei denen ein Verdichterrad zyklisch zwischen einer hohen und einer niedrigen Drehzahl belastet wird.

Die in dieser Dissertation durchgeführten Zugschwellversuche bilden eine gute Ergänzung zu den Komponentenversuchen. Durch den Zugschwellversuch kann sehr einfach eine vergleichende Datenbasis über den Lebensdauereinfluss von Beschichtungen und die Belastbarkeit von Grundmaterialien erstellt werden. Vorteile

des Zugschwellversuches gegenüber dem Schleuderversuch sind die deutlich geringeren Kosten, die bessere Reproduzierbarkeit sowie die schnellere Durchführbarkeit. Der Schleuderversuch ist jedoch zur Überprüfung der Bauteilfestigkeit weiterhin notwendig.

Zur Bewertung der dynamischen Belastbarkeit der Grundwerkstoffe und der untersuchten Beschichtungsvarianten ist in Abbildung 5.1 die erreichte Lastwechselzahl bei einer Oberspannung von 300 MPa dargestellt. 300 MPa stellen bei den durchgeführten Zugschwellversuchen einen moderaten Belastungshorizont dar, sodass eine vergleichbare Datenbasis gegeben ist. Für die NiP-Schichten mit MTO 0 und 2 werden die Datenpunkte der Wöhlerkurven aufgeteilt. Hierbei werden die Proben mit negativem Lebensdauereinfluss und die Proben mit positivem Lebensdauereinfluss getrennt betrachtet. Das entsprechende Wöhlerdiagramm ist in Anhang 8.5 dargestellt. Diese Art der Klassierung für die NiP-Schichten ist auch vor dem Hintergrund der verschiedenen Schädigungsmechanismen sinnvoll (siehe Kapitel 4.2.3).

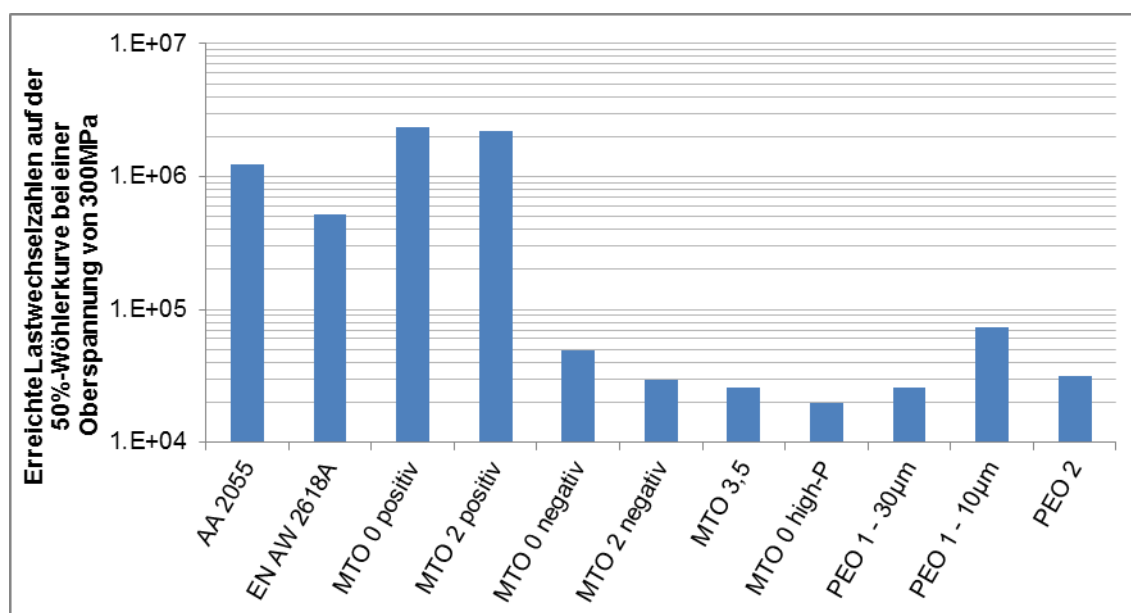


Abbildung 5.1: Erreichte Lastwechselzahlen der untersuchten Varianten bei einer Oberspannung von 300 MPa; für die beschichteten Varianten wurde der Grundwerkstoff EN AW 2618A verwendet

Im Vergleich der beiden Grundmaterialien im Ausgangszustand zeigt sich, dass der Werkstoff AA 2055 zum Werkstoff EN AW 2618A eine deutlich überlegene dynamische Belastbarkeit aufweist. Dieser Trend ist bereits von der statischen Festigkeit

abzuleiten. Aussagen über den Einfluss einer Beschichtung auf AA 2055 können anhand der Ergebnisse dieser Dissertation nicht direkt getroffen werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Ergebnisse der Beschichtung von EN AW 2618A auf den Werkstoff AA 2055 übertragbar sind.

Bei den Beschichtungsvarianten auf EN AW 2618A zeigt sich, dass NiP-Schichten die Lebensdauer sowohl erhöhen als auch verringern können. Die Erhöhung der Lebensdauer führt dabei sogar zu einer der 2055 überlegenen dynamischen Belastbarkeit. In Bezug auf den MTO lässt sich sagen, dass er zum einen die Wahrscheinlichkeit für einen negativen Lebensdauereinfluss erhöht und zum anderen die absolut ertragbare Lastwechselzahl reduziert. Der MTO ist somit einer der kritischsten Faktoren bei der NiP-Beschichtung. Die Versuchsergebnisse konnten nicht bestätigen, dass hochphosphorige Schichten zu einer besseren dynamischen Belastbarkeit führen. Grund hierfür waren bei der Beschichtung eingebaute Fremdstoffe in die Schicht. Anhand der höheren Duktilität der hochphosphorigen Schichten scheint deren Verwendung jedoch weiterhin erprobungswürdig. Für weitere Optimierungen an den NiP-Schichten ist es daher zielführend, den negativen Lebensdauereinfluss der Schichten durch eingebaute Fremdstoffe und bei höheren MTOs durch Fehlstellen in der Beschichtung gänzlich zu vermeiden. Unter der so erreichten gänzlichen Vermeidung des negativen Lebensdauereinflusses erzielen die NiP-Schichten im Vergleich zu allen anderen Ergebnissen überragende dynamische Belastbarkeiten. Die PEO-Schichten führen durchweg zu einer Reduzierung der Lebensdauer. Dabei spielen vor allem die Morphologie und die Schichtdicke eine wichtige Rolle. Mit abnehmender Schichtdicke wird der negative Lebensdauereinfluss deutlich geringer. Eine beliebige Reduzierung der Schichtdicke ist jedoch aus Verschleiß- und Korrosionsschutzgründen nicht sinnvoll, sodass dieser Weg für eine Verdichterradbeseuchung nicht beliebig ausgeschöpft werden kann.

5.2 Verhalten unter verschleißender Belastung

Aufgrund von Partikeln in der angesaugten Luft und möglicher kondensierender Luftfeuchtigkeit unterliegen Verdichterräder einer Erosion. Bei Turboladern mit Niederdruck-Abgasrückführung wird diese erosive Beanspruchung noch einmal erhöht.

Das vor den Turbolader rückgeführte Abgas hat zum einen eine höhere Luftfeuchtigkeit, zum anderen kann es Partikel enthalten, die zu einer zusätzlichen Erosion führen. Die Erosion führt zu einem Ausfransen der Schaufeleintrittskanten und verringert somit über die Laufzeit des Turboladers den Wirkungsgrad. Im schlimmsten Fall kann von solch vorgeschädigten Schaufelkanten ein Schwingbruch ausgehen, welcher zu einem Komplettausfall des Turboladers führen kann.

Die Erosionsbeständigkeit von Verdichterrädern wird sowohl über befeuerte Versuche am Motor als auch über Komponentenversuche am Heißgasprüfstand untersucht. In beiden Fällen wird das Betriebskollektiv realistisch nachgestellt und in den relevanten Drehzahlbereichen werden bewusst Partikel der angesaugten Luft zugeführt. Der Partikelschlag durch große Partikel führt (wie in Kapitel 1 gezeigt) in jedem Falle zu einer Beschädigung des Verdichterrades. Es ist daher notwendig, das Auftreffen großer Partikel zu verhindern. Das Auftreffen kleiner Partikel und Tropfen lässt sich hingegen systemseitig nicht unterdrücken. Es ist daher notwendig, reproduzierbare und einfache Aussagen über die Erosionsbeständigkeiten einzelner Grundwerkstoffe und Beschichtungen treffen zu können. Die Kavitationsbeständigkeit hat sich dabei im Rahmen dieser Dissertation als geeignetes Maß gezeigt. In einfachen Systemversuchen ist es so möglich, das Verschleißverhalten zu bestimmen.

Abbildung 5.2 zeigt den Masseverlust der untersuchten Varianten über der Einwirkzeit. Die Legierung AA 2055 wurde dabei nicht direkt untersucht. Aufgrund der höheren Werkstofffestigkeit ist jedoch von einem höheren Verschleißwiderstand im Vergleich zur EN AW 2618A auszugehen.

Die Versuchsergebnisse zeigen eindeutig, dass die NiP-Schichten eine überragende Erosionsbeständigkeit aufweisen. Auch nach mehreren Stunden ist nur ein sehr geringer Masseverlust zu beobachten. Bei den PEO-Schichten sind vor allem die Schichtmorphologie und die Porosität an der Oberfläche von entscheidender Bedeutung. Die offenporige PEO 2-Schicht hat den schlechtesten Erosionswiderstand. Die Poren führen zu einer erhöhten Energieaufnahme während der Kavitation und dadurch zu einem schnellen Abplatzen der Beschichtung. Eine Möglichkeit, um die Kavitationsbeständigkeit zu erhöhen, könnte das Imprägnieren der Schichten mit einem Kunststoff sein. So wird zum einen die Oberfläche geschlossen und

zum anderen werden duktile Phasen in die Schicht eingelagert, welche die Energie besser aufnehmen könnten.

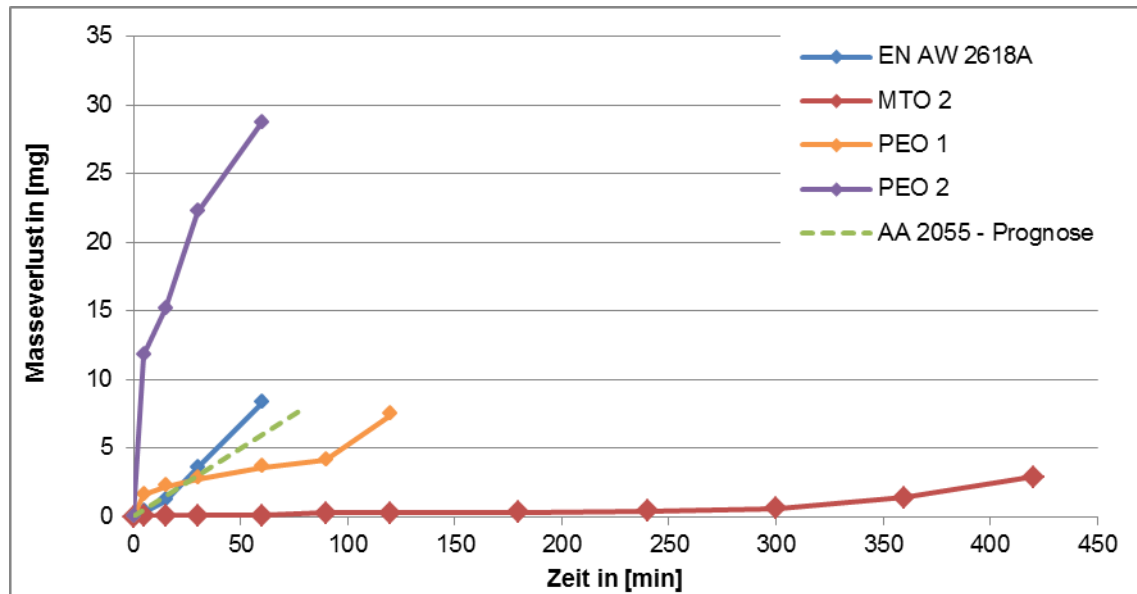


Abbildung 5.2: Zusammenfassung der Kavitationsversuche mit Prognose für den Werkstoff AA 2055

5.3 Verhalten unter korrosiver Belastung

Bei Motoren ohne Niederdruck-Abgasrückführung unterliegt das Verdichterrad nur einer geringen korrosiven Belastung. Zum einen kann angesaugte streusalzhaltige Luft und zum anderen gealtertes Öl aus der Kurbelgehäuseentlüftung eine Korrosion am Verdichterrad verursachen. Bei Dieselmotoren mit Niederdruck-Abgasrückführung entsteht eine zusätzliche korrosive Belastung. Bei der Verbrennung von Kraftstoff entstehen organische Säuren, welche über die Rückführung zum Verdichterrad gelangen. Bei kritischen Märkten in denen die Kraftstoffqualität nicht so stark reguliert wird, können zudem Schwefel und Chlor im Kraftstoff die Bildung von aggressiven Säuren im Abgas bewirken. Gelangen diese Abgase zum Verdichterrad und kondensieren auf diesem, kann Korrosion entstehen.

Die Korrosionsbeständigkeit eines Verdichterrades in einem Abgasturbolader lässt sich jedoch nur sehr schwer erfassen. Die meisten Erprobungsläufe sind darauf ausgelegt, innerhalb sehr kurzer Prüfdauern hohe Laufleistungen zu erreichen. Der Mechanismus der Korrosion ist hierzu gegenläufig. Für die Korrosion sind Stillstands- und Einwirkzeiten notwendig. Die in dieser Dissertation durchgeführten Nachstellversuche haben sich als geeignet gezeigt, eine vergleichende Bewertung

über die Korrosionsbeständigkeit zu geben. Als Schnelltest ist im SWAAT-Test und im Kesternich-Test innerhalb sehr kurzer Zeiten eine starke Korrosion zu erzeugen. Diese Art der Korrosion ist, verglichen mit der Realität im Turbolader, jedoch sehr stark überzeichnend. Für eine realistische Einschätzung der Korrosionsbeständigkeit eignet sich daher die Auslagerung im künstlichen Abgaskondensat. Diese Versuche stellen die Korrosion in moderaten Abgaskondensaten nach. Nachteilig ist bei dieser Prüfmethode jedoch, dass der Korrosionsangriff deutlich langsamer als in den Schnelltests geschieht. Für eine ganzheitliche Einstufung der Korrosionsbeständigkeit von Verdichterrädern empfiehlt sich daher eine Durchführung sowohl der Schnelltests als auch der Auslagerung in den Abgaskondensaten.

Die Korrosionsversuche zeigen, dass der aktuell verwendete Grundwerkstoff EN AW 2618A eine dem Werkstoff AA 2055 überlegene Korrosionsbeständigkeit aufweist (siehe Tabelle 5.1). Dieser Trend lässt sich in allen durchgeführten Versuchen ableiten. Der Grund für die schlechtere Korrosionsbeständigkeit der AA 2055 liegt in dem inhomogenen Gefüge. Durch die Kaltumformung zwischen dem Lösungsglücken und dem Ausscheidungshärten findet entlang bestimmter Zeilen im Werkstoff eine vermehrte Ausscheidungsbildung statt. Diese Zeilen bieten der Korrosion einen vorgegebenen Pfad, entlang dessen ein sehr schneller Korrosionsangriff in die Tiefe stattfindet. Abhilfe können an dieser Stelle jedoch geeignete Oberflächenbehandlungen oder Beschichtungen bieten.

Tabelle 5.1: Verhalten der untersuchten Varianten in den verschiedenen Korrosionsprüfungen; (++) sehr gute, (+) gute, (0) durchschnittliche, (-) schlechte, (--) sehr schlechte Beständigkeit

| | AA 2055 | EN AW 2618A | NiP | PEO 1 | PEO 2 |
|--------------------------|---------|-------------|-----|-------|-------|
| SWAAT-Test | -- | - | ++ | + | - |
| Kesternich-Test | -- | - | + | - | + |
| saures Abgaskondensat | - | 0 | ++ | + | + |
| basisches Abgaskondensat | 0 | 0 | ++ | ++ | ++ |

Im Vergleich der untersuchten Schichtvarianten sind die NiP-Schichten den PEO-Schichten deutlich überlegen. Bis auf vereinzelte Proben im Kesternich-Test entstand bei den Korrosionsversuchen keine Grundmetallkorrosion. Die mittelposphorigen NiP-Schichten haben gezeigt, dass selbst bei einer Polarisation eine Auflösung der Schicht und nicht des Grundwerkstoffes geschieht. Grund hierfür ist der zweiphasige Aufbau der Schichten aus amorphen und nanokristallinen Bereichen. Unter korrosiver Belastung werden die nanokristallinen Phasen aufgelöst und die amorphe Matrix bleibt bestehen. Vor dem Hintergrund einer möglichen Erhöhung der dynamischen Belastbarkeit durch die Verwendung hochphosphoriger Schichten (siehe Kapitel 5.1) ist dies jedoch als kritisch zu betrachten. Hochphosphorige Schichten weisen keinen zweiphasigen Schichtaufbau mehr auf, gelten jedoch allgemein als deutlich korrosionsbeständiger. Es ist daher zu klären, ob die höhere Korrosionsbeständigkeit den Wegfall der nanokristallinen Phasen und die damit verbundene bevorzugte Auflösung dieser kompensiert.

Die PEO-Schichten führen, verglichen mit dem unbeschichteten Grundmaterial, zu einer Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit. Im Vergleich zu den NiP-Schichten weisen sie jedoch eine geringere Beständigkeit auf. Bei den PEO-Schichten hat sich vor allem gezeigt, dass die Beständigkeit und die Dichtigkeit der Sperrschicht für die Korrosionsbeständigkeit die wichtigsten Faktoren sind. Die Sperrschicht von PEO 1 scheint dabei unbeständiger zu sein als die Sperrschicht von PEO 2. In allen Korrosionsversuchen schneidet die PEO 1 schlechter ab. Im SWAAT-Test entsteht bei PEO 1 eine schnelle Grundmetallkorrosion, aufgrund von Kupferabscheidungen in der Schicht ergibt sich jedoch im weiteren Verlauf eine Selbsthemmung der Korrosion, weshalb PEO 1 im SWAAT-Test eine scheinbar bessere Beständigkeit besitzt. Die in Kapitel 5.2 vorgeschlagene Imprägnierung der Schichten zur Erhöhung des Verschleißwiderstandes würde ebenfalls zu einer Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit führen.

5.4 Verhalten unter thermischer Belastung

Das Verdichterrad des Abgasturboladers verdichtet die angesaugte Luft und führt so zu einem besseren Wirkungsgrad des Motors. Abhängig von der Drehzahl des

Turboladers ist dabei die Verdichtungsleistung unterschiedlich. Bei höchsten Drehzahlen findet auch die höchste Verdichtungsleistung statt. Das Verdichten führt jedoch gleichzeitig auch zur Erwärmung der Luft und damit der Komponenten des Turboladers auf der Verdichterseite. Die so erreichten Spitzentemperaturen können für kurze Zeiten bei circa 200 °C liegen. Diese thermischen Belastungen könnten bei nicht ausreichender Berücksichtigung zu einem zu starken Abfall der Werkstofffestigkeit führen. Im schlimmsten Fall erreicht ein solches thermisch geschädigtes Verdichterrad nicht mehr die notwendige Lebensdauer.

Die tatsächliche thermische Betriebslast eines Verdichterrades lässt sich nur sehr schwer abschätzen und ist von vielen Randbedingungen abhängig. Neben der Drehzahl des Turboladers spielen die Temperatur der angesaugten Umgebungsluft und der Massestrom des rückgeführten Abgases eine wichtige Rolle. Zudem ist eine Temperaturmessung am Verdichterrad aufgrund der hohen Drehzahlen nur sehr schwer möglich. Daher lassen sich die Temperaturen nur indirekt durch Berechnungen aus der Verdichtungsleistung zurückrechnen. Die in dieser Dissertation gewählte Belastung von 200 °C für 1000 Stunden ist daher sehr stark überzeichnend. Spitzentemperaturen liegen nur für sehr kurze Zeiträume vor, es ist daher auch nicht davon auszugehen, dass das Verdichterrad in diesen kurzen Zeiträumen die Temperatur der verdichteten Luft annimmt. Für eine realistische Einschätzung der Werkstoffalterung im Betrieb ist es daher zu empfehlen, die thermischen Belastungen aus den erwähnten Berechnungsmodellen zu ermitteln. Eine starke Überzeichnung der Werkstoffalterung ist dennoch sinnvoll und gibt eine vergleichende Datenbasis über das Alterungsverhalten der untersuchten Werkstoffe.

In Tabelle 5.2 sind die Ergebnisse aus den Alterungsversuchen zusammengefasst. Die Gründe für die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften sind bereits in Kapitel 4 diskutiert. Die PEO-Schichten zeigen dabei eine komplette Alterungsbeständigkeit bei 200 °C. Bei den NiP-Schichten findet zwar eine Werkstoffalterung statt, diese hat jedoch keinen negativen Einfluss auf die Kennwerte. Im Vergleich der beiden Grundmaterialien ist festzuhalten, dass der Werkstoff EN AW 2618A eine geringere Alterung aufweist als der Werkstoff AA 2055.

Tabelle 5.2: Einfluss der thermischen Alterung auf die Eigenschaften; (+) positive, (0) keine, (-) negative Veränderung, () nicht untersucht; prozentuale Angaben beziehen sich auf Veränderung nach 200°C/1000h zum Ausgangszustand

| | AA 2055 | EN AW 2618A | NiP | PEO 1 / 2 |
|---------------------------|---------|-------------|-------------|---------------|
| Härte | - 40% | - 18% | + 23% | 0 |
| Streckgrenze | - 60% | - 27% | | |
| Zugfestigkeit | - 42% | - 16% | + 15% | 0 |
| Bruchdehnung | + 41% | + 16% | + (Haftung) | 0 |
| Lebensdauer LW bei 300MPa | - 92% | - 83% | 0 | - 19% / - 29% |
| Verschleiß-beständigkeit | - | - | + | 0 |
| Korrosions-beständigkeit | - | - | - | 0 |

Anhand der Ergebnisse lassen sich auch Abschätzungen darüber treffen, welchen Einfluss die Alterung auf die Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit haben kann. Dieses wurde im Rahmen dieser Dissertation jedoch nicht untersucht. Bei den PEO-Schichten ist davon auszugehen, dass sich weder das Verschleiß- noch das Korrosionsverhalten ändert. Grund hierfür ist die thermische Stabilität der Schichten. Da bei den NiP-Schichten die Festigkeit durch die Alterung ansteigt, ist davon auszugehen, dass deren Verschleißbeständigkeit ebenfalls zunimmt. Aufgrund der Gefügeänderung kann jedoch unter Korrosionsaspekten ein stärkerer Angriff stattfinden. Bei beiden Grundmetalllegierungen sinkt die Festigkeit durch die Überalterung. Der Verschleißwiderstand wird daher bei beiden durch die Überalterung abnehmen. Die Korrosionsbeständigkeit beider Legierungen wird ebenfalls abnehmen, da in beiden Legierungen durch die Überalterung eine Ausscheidungsbildung auf den Korngrenzen stattfindet und daher ein stärkerer interkristalliner Korrosionsangriff zu erwarten ist.

6 Zusammenfassung

Nach aktuellem Stand der Technik werden Verdichterräder in Abgasturboladern aus der hochwarmfesten Aluminiumknetlegierung EN AW 2618A hergestellt. Das Verdichterrad des Turboladers unterliegt aufgrund der hohen Drehzahlen und bei Drehzahlwechseln einer zugschwellenden Belastung. Die Verdichtung der Luft führt zu einer zusätzlichen thermischen Last. Bei modernen Diesel-Aggregaten wird durch die Niederdruck-Abgasrückführung zusätzlich zur Frischluft auch Abgas mit verdichtet. Dieses Abgas enthält Partikel, eine hohe Luftfeuchtigkeit und gegebenenfalls korrosiv wirksame Medien. Hieraus ergeben sich zusätzliche erosive und korrosive Beanspruchungen für das Verdichterrad.

Es ist daher notwendig, die Räder bei Motoren mit Niederdruck-Abgasrückführung vor Verschleiß und Korrosion durch eine Beschichtung zu schützen. Als wirksame Beschichtungen haben sich autokatalytisch abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Schichten gezeigt. Neuere Veröffentlichungen weisen aber auch auf die Verwendung plasmachemischer Aluminiumoxidschichten hin.

Die Erprobung von Grundwerkstoffen und Beschichtungen im Abgasturbolader ist zum einen von einer hohen Anzahl an Randbedingungen abhängig und zum anderen mit hohen Kosten verbunden. Ziel dieser Dissertation ist es daher, die Beanspruchungen des Turboladers in geeigneten Nachstellversuchen zu simulieren und so eine vergleichende Bewertung von verschiedenen Grundmetallen und Beschichtungen zu geben.

Die zugschwellenden Belastungen können dabei in einem Zugschwellversuch an einem Resonanzpulser nachgestellt werden (Kapitel 5.1, Seite 129 ff.). Für die thermische Alterung hat sich gezeigt, dass die gewählten Parameter von 200 °C für 1000 Stunden eine zu starke Überzeichnung der im Turbolader auftretenden Werkstoffalterung darstellen. Zur Abschätzung von Alterungseffekten ist diese Auslagerung dennoch sinnvoll (Kapitel 5.4, Seite 135 ff.). Die erosiven Beanspruchungen lassen sich durch Kavitationsversuche mit einer Sonotrode sehr schnell und kostengünstig nachstellen (Kapitel 5.2, Seite 131 ff.). In Bezug auf die Korrosion erweist sich die Kombination aus den Schnelltests und der Auslagerung in künstlichen Abgaskondensaten als geeignet (Kapitel 5.3, Seite 133 ff.).

In den erwähnten Versuchen wird das aktuell verwendete Grundmaterial EN AW 2618A mit einem alternativen Grundmaterial AA 2055 verglichen. Das alternative Grundmaterial weist dabei eine deutlich bessere dynamische Belastbarkeit und eine erhöhte Verschleißbeständigkeit auf (siehe Tabelle 6.1). Die Korrosions- und die Alterungsbeständigkeit sind jedoch schlechter. Zum Korrosionsschutz können geeignete Beschichtungen auf dem Werkstoff 2055 abgeschieden werden, sodass das schlechtere Korrosionsverhalten kompensiert wird.

Für die Beschichtungsvarianten werden nur Versuche mit dem Grundmaterial EN AW 2618A durchgeführt. Die Erkenntnisse sollten jedoch auch auf den alternativen Grundwerkstoff übertragbar sein. Bei den untersuchten NiP- und PEO-Schichten zeigt sich, dass die NiP-Schichten den PEO-Schichten überlegen sind (siehe Tabelle 6.1). In Bezug auf die Lebensdauer können die NiP-Schichten die Lebensdauer sowohl reduzieren als auch erhöhen. Hierbei haben sich Fehlstellen in den Schichten als kritischer Faktor erwiesen. Durch geeignete Optimierungen könnten so bessere dynamische Eigenschaften als im unbeschichteten Zustand erreicht werden. Die Alterungsbeständigkeit ist in der Tabelle als geringer im Vergleich zu den PEO-Schichten eingestuft. Dies liegt daran, dass sie PEO-Schichten bei der durchgeführten Alterung keine Änderung der Eigenschaften erfahren. Bei den NiP-Schichten hingegen findet eine Eigenschaftsänderung statt. Diese hat jedoch keine negativen Auswirkungen auf die Schichteigenschaften. Für die PEO-Schichten hat sich gezeigt, dass die wichtigsten Kenngrößen in der Morphologie und der Schichtdicke liegen. Offenporige Schichten haben einen geringeren Verschleißwiderstand als geschlossenenporige. Eine Reduzierung der Schichtdicke führt zu einem geringeren negativen Lebensdauereinfluss. Es ist jedoch aus Verschleißschutzgründen nicht möglich, die Schichtdicke beliebig zu reduzieren. Für die NiP-Schichten könnte jedoch eine Reduzierung der Schichtdicke ebenfalls noch einmal zu besseren dynamischen Eigenschaften führen. Vor dem Hintergrund der überragenden Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeiten der Schichten ist dieses eine geeignete Optimierungsstufe.

Tabelle 6.1: Zusammenfassende Bewertung der untersuchten Grundwerkstoffe und Beschichtungen; (++) deutlich besser, (+) besser, (0) Referenz, (-) schlechter, (--) deutlich schlechter

| | Grundwerkstoffe | | Beschichtungen | | |
|--------------------------|-----------------|---------|----------------|-------|-------|
| | EN AW 2618A | AA 2055 | NiP | PEO 1 | PEO 2 |
| Dynamische Belastbarkeit | 0 | ++ | -- (++) | -- | - |
| Kavitationsbeständigkeit | 0 | + | ++ | + | -- |
| Korrosionsbeständigkeit | 0 | - | ++ | + | + |
| Alterungsbeständigkeit | 0 | -- | + | ++ | ++ |

7 Ausblick

Die Untersuchungsergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass NiP-Schichten entscheidende Vorteile gegenüber den PEO-Schichten aufweisen. Die Schichten sind geschlossen und metallischen Charakters, wodurch sie überlegene Korrosions- und Erosionsbeständigkeiten aufweisen. Durch Fehlstellen in den Schichten wird jedoch die Lebensdauer stark reduziert. Ziel weiterer Optimierungen sollte es daher sein, die Bildung der Fehlstellen gänzlich zu vermeiden. Solch optimierte NiP-Schichten würden eine dem unbeschichteten Material überlegene dynamische Belastbarkeit aufweisen. Weiterhin könnte die Erhöhung des Phosphorgehaltes zu besseren Schichteigenschaften in Bezug auf die Duktilität und die Lebensdauer führen. Aufgrund der sehr guten Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeiten könnte auch eine Reduzierung der Schichtdicke zu noch besseren dynamischen Eigenschaften führen.

Bei den PEO-Schichten hat sich gezeigt, dass die Porosität an der Oberfläche eine entscheidende Kenngröße für die Verschleißbeständigkeit darstellt. Eine Imprägnierung der Schichten mit einem Kunststoff könnte an dieser Stelle die Poren verschließen und dadurch die Verschleißbeständigkeit erhöhen. Ein weiterer positiver Nebeneffekt der Imprägnierung wäre die Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit, da das Durchwandern des Korrosionsmediums zur Sperrschicht deutlich gehemmt wird.

Weiterhin werden im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Optimierungspotentiale abgeschätzt und nicht gänzlich untersucht. Zum einen werden keine Korrosions- und Verschleißuntersuchungen an thermisch gealterten Proben und zum anderen keine Versuche mit dem Werkstoff AA 2055 in Kombination mit einer Beschichtung durchgeführt. Eine Bestätigung der getroffenen Thesen könnte an dieser Stelle noch einmal zu einem besseren Verständnis beitragen.

8 Anhang

8.1 Korrosionsversuche am Grundmaterial EN AW 2618A

8.1.1 SWAAT-Test



Abbildung 8.1: Probe nach 2 (links) und nach 39 Zyklen (rechts); bereits nach kurzen Versuchszeiten ist die Oberfläche mit einer geschlossenen Salzschrift bedeckt

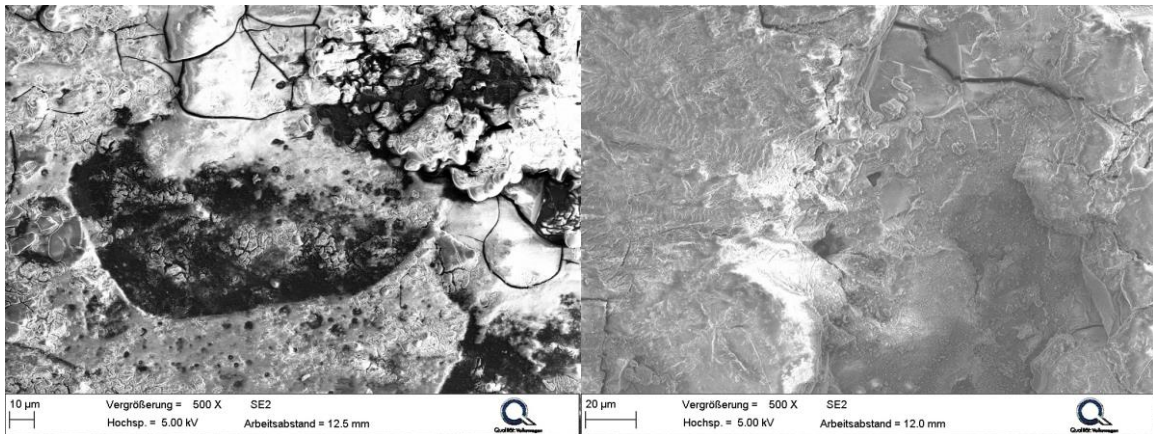


Abbildung 8.2: Oberfläche nach 2 (links) und nach 39 Zyklen (rechts); die Oberfläche ist mit Korrosionsprodukten und Ablagerungen belegt

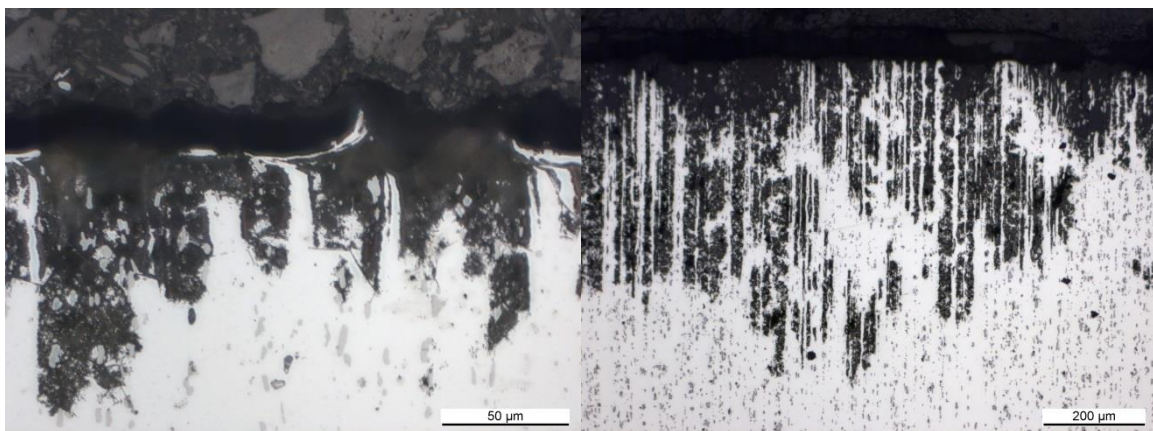


Abbildung 8.3: Querschliff nach 2 (links) und 39 Zyklen (rechts); die Korrosion orientiert sich an der Zeiligkeit des Gefüges

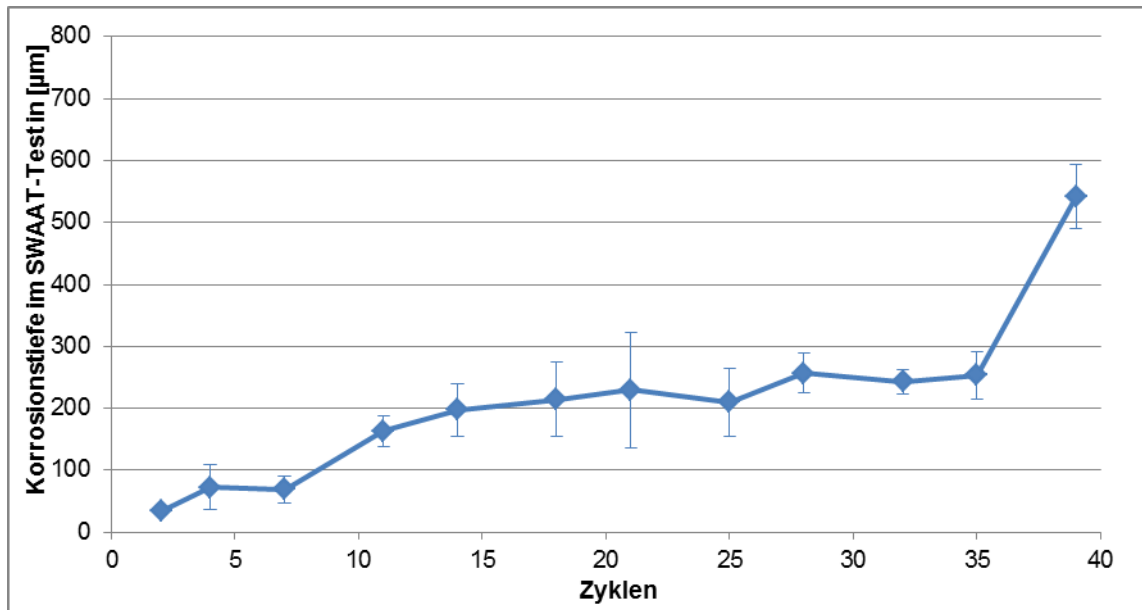


Abbildung 8.4: Korrosionstiefe über die Zyklenzahl in SWAAT-Test

8.1.2 Kesternich-Test



Abbildung 8.5: Probe nach 2 (links) und nach 39 Zyklen (rechts)

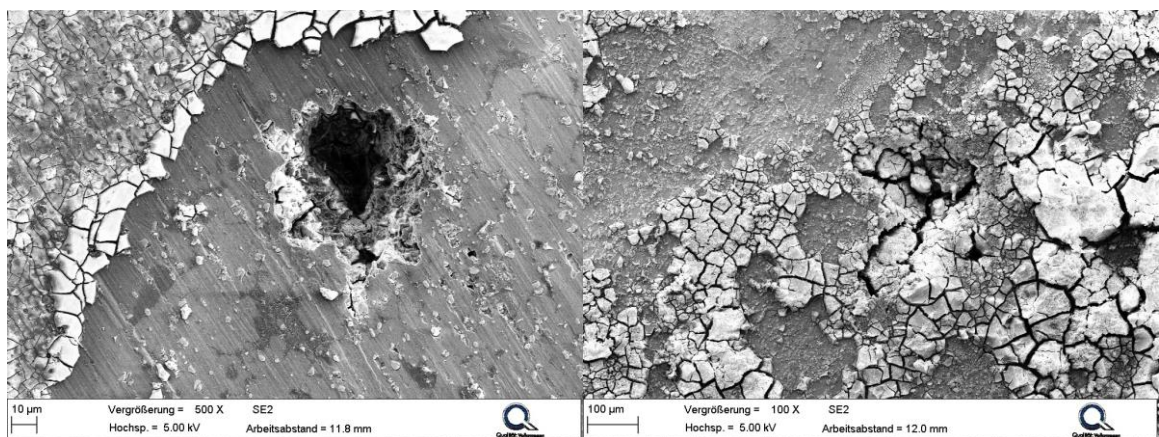


Abbildung 8.6: Korrodierte Oberfläche nach 2 (links) und nach 39 Zyklen (rechts); der Kesternich-Test erzeugt Lochfraß, die Größe der Löcher nimmt mit steigender Korrosionsdauer zu, das Loch auf der rechten Seite ist gefüllt mit Korrosionsprodukten

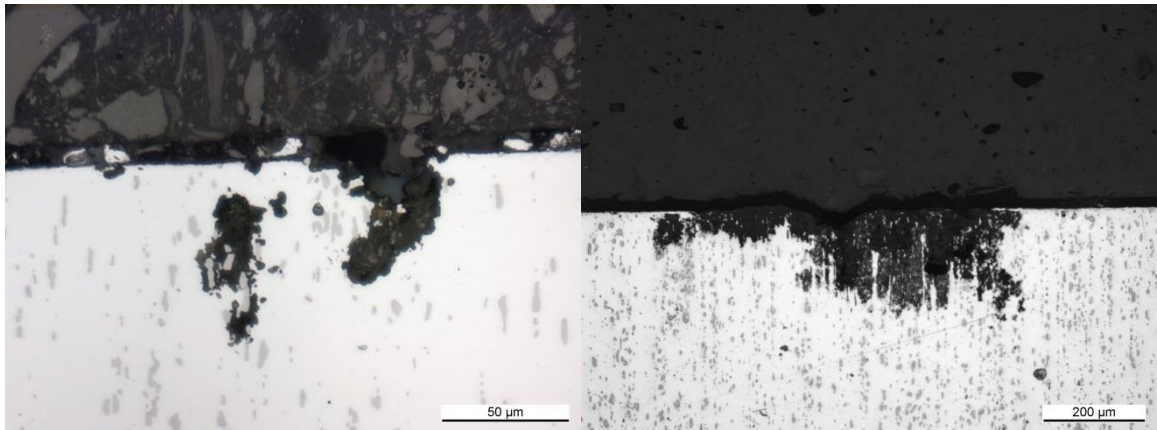


Abbildung 8.7: Querschliff nach 2 (links) und nach 39 Zyklen (rechts); der Korrosionsangriff im Kesternich-Test beginnt als Lochfraß, nach längeren Zeiten orientiert sich die Korrosion an der Zeiligkeit des Gefüges

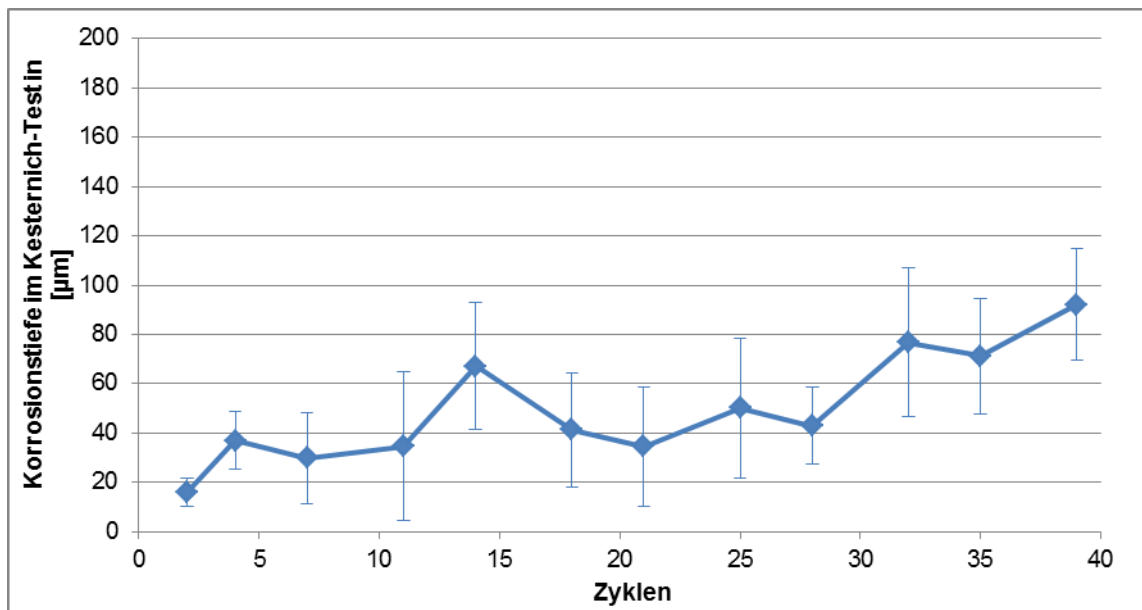


Abbildung 8.8: Korrosionstiefe über die Zyklenzahl in Kesternich-Test

8.1.3 Saures Abgaskondensat



Abbildung 8.9: Probe nach 2 (links) und nach 39 Zyklen (rechts)

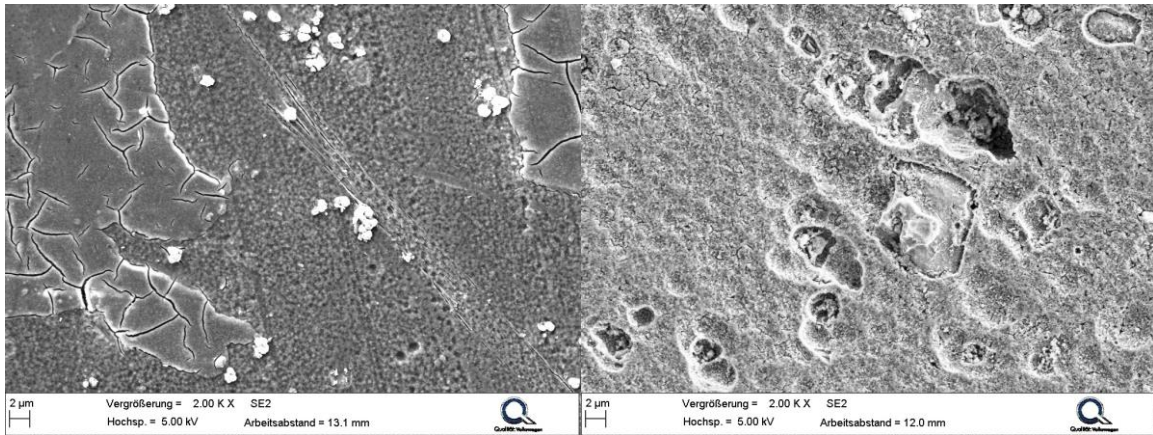


Abbildung 8.10: Oberfläche nach 2 (links) und nach 39 Zyklen (rechts); der korrosive Angriff ist nach kurzen Zyklen sehr gleichmäßig, nach längeren Zeiten entsteht Lochfraß

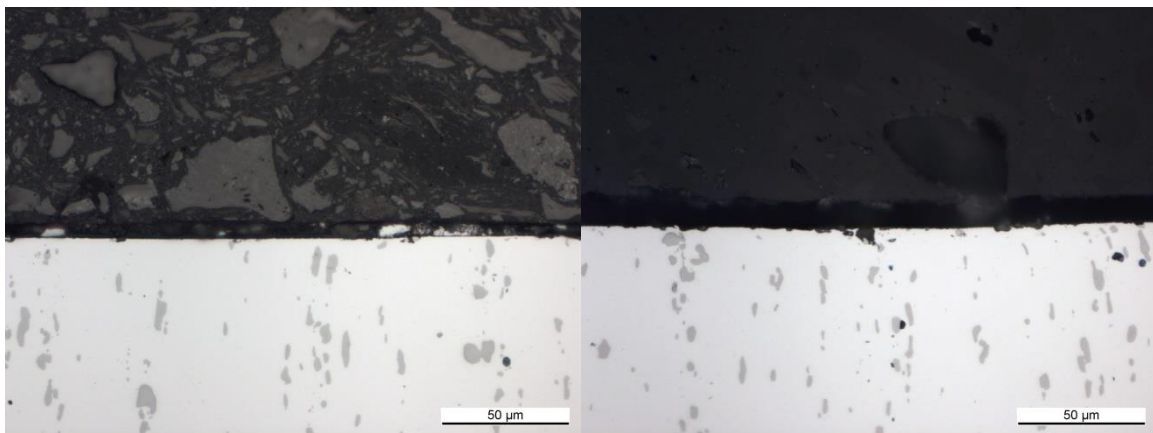


Abbildung 8.11: Querschliff nach 2 (links) und nach 39 Zyklen (rechts); anfangs ist keine Korrosion im Querschliff zu erkennen, auch nach 39 Zyklen liegt leichte Korrosion vor

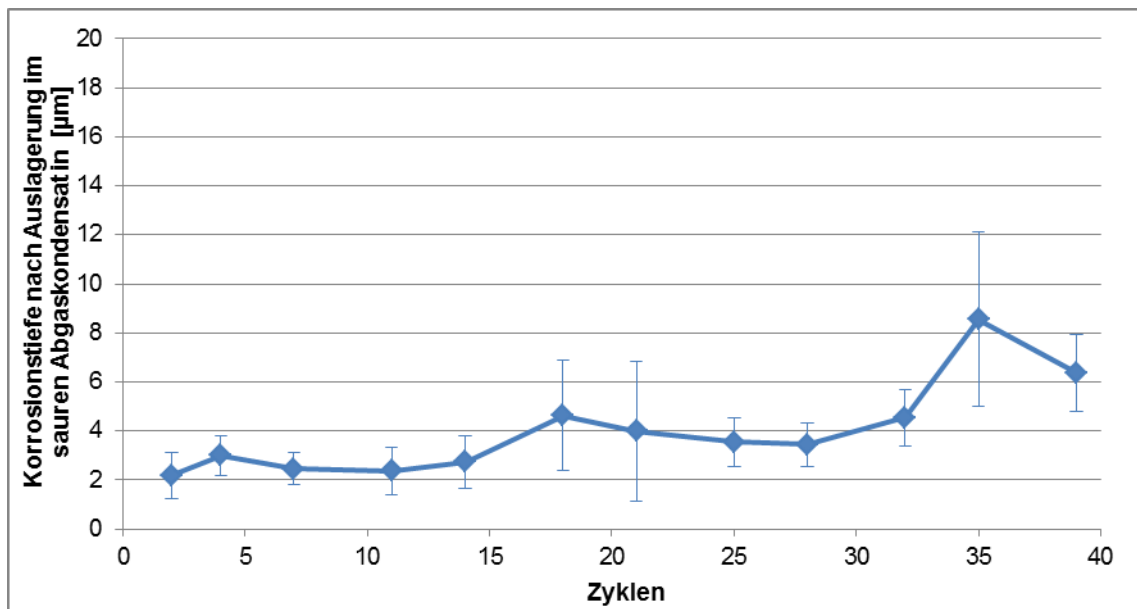


Abbildung 8.12: Korrosionstiefe über die Zyklenzahl nach Auslagerung im sauren Abgaskondensat

8.1.4 Basisches Abgaskondensat



Abbildung 8.13: Probe nach 2 (links) und nach 39 Zyklen (rechts)

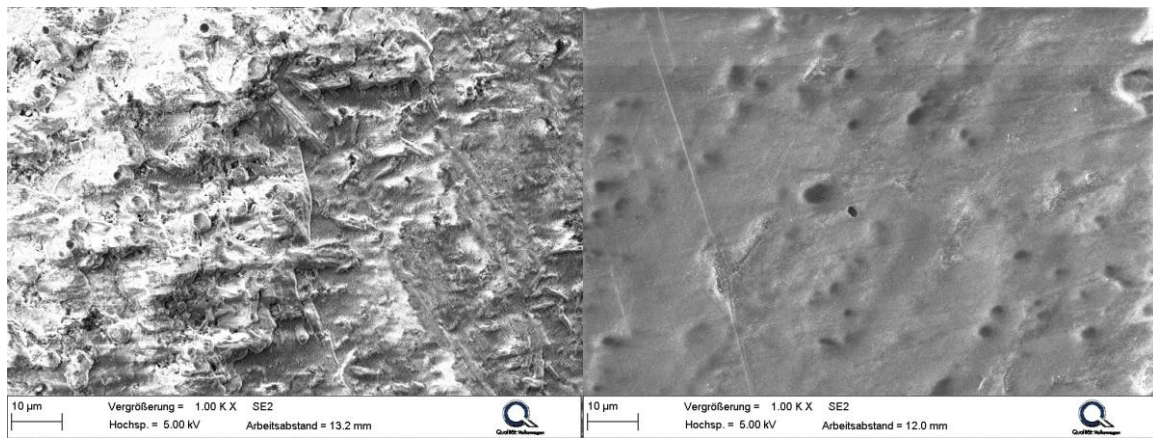


Abbildung 8.14: Oberfläche nach 2 (links) und nach 39 Zyklen (rechts); die Oberfläche ist mit Ablagerungen belegt

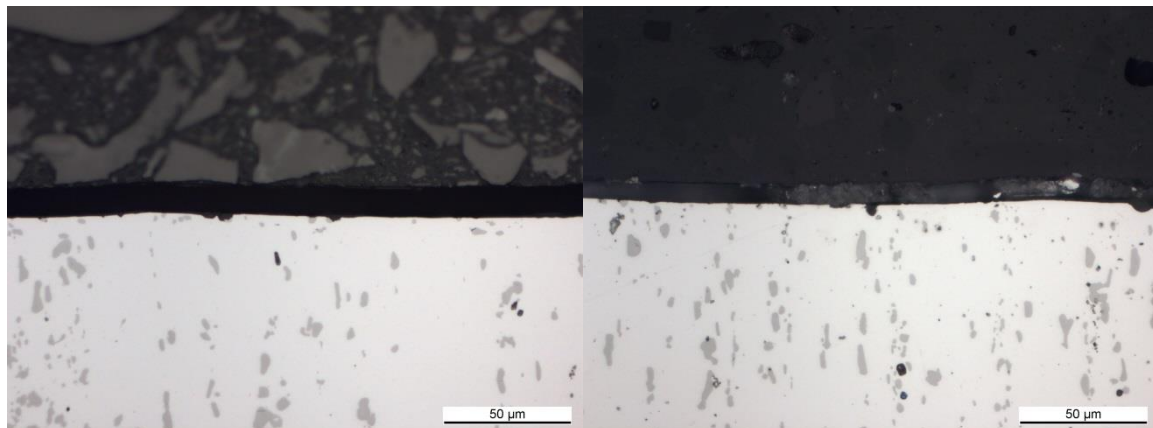


Abbildung 8.15: Querschliff nach 2 (links) und nach 39 Zyklen (rechts); in beiden Aufnahmen ist kaum Korrosion zu erkennen

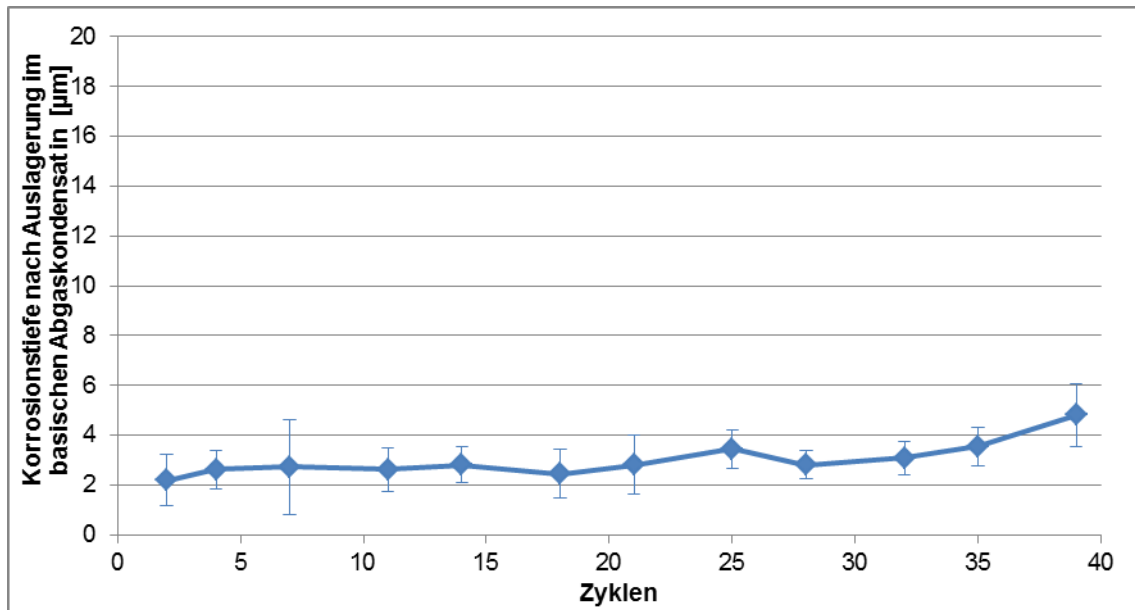


Abbildung 8.16: Korrosionstiefe über die Zyklenzahl nach Auslagerung im basischen Abgaskondensat

8.2 Korrosionsversuche an NiP-Schichten (MTO 2)

8.2.1 SWAAT-Test

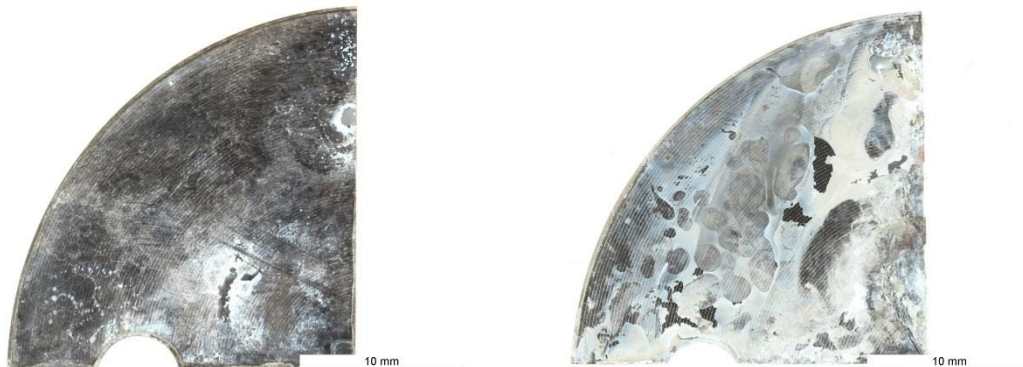


Abbildung 8.17: Probe nach 2 (links) und nach 16 Zyklen (rechts); die Ablagerungen kommen von der Korrosion an den Schnittkanten

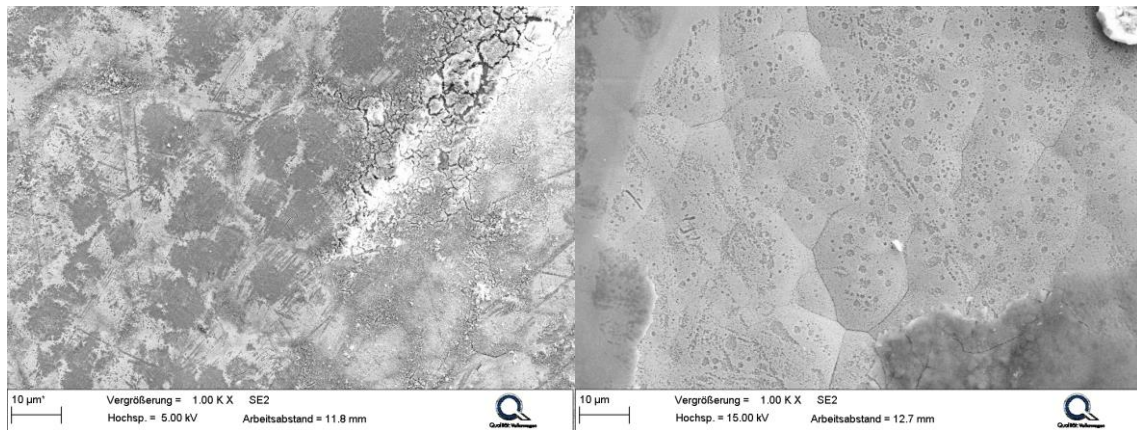


Abbildung 8.18: Oberfläche nach 2 (links) und nach 16 Zyklen (rechts); die Oberfläche ist mit Ablagerungen belegt, nach 16 Zyklen ist eine sehr leichte Korrosion zu erkennen

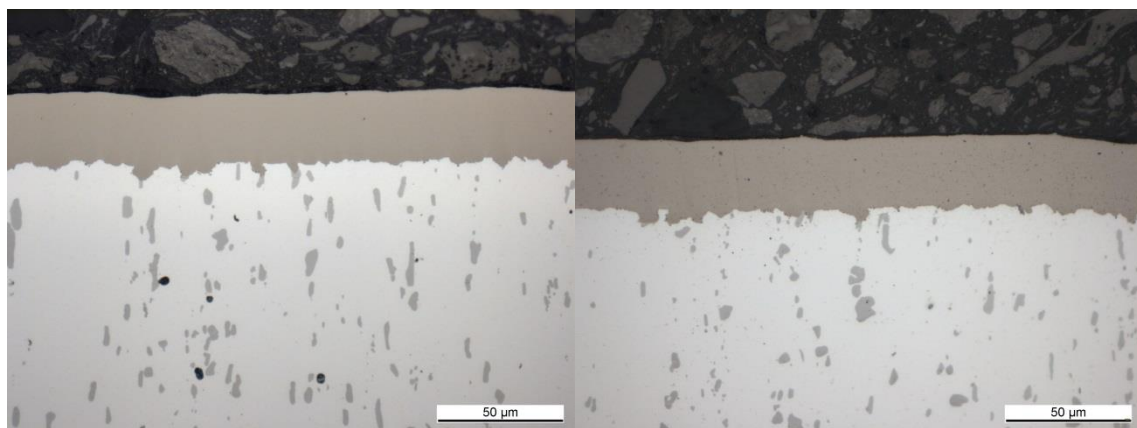


Abbildung 8.19: Querschliff nach 2 (links) und 16 Zyklen (rechts); im Querschliff ist keine Korrosion nachweisbar

8.2.2 Kesternich-Test



Abbildung 8.20: Probe nach 2 (links) und nach 8 Zyklen (rechts)

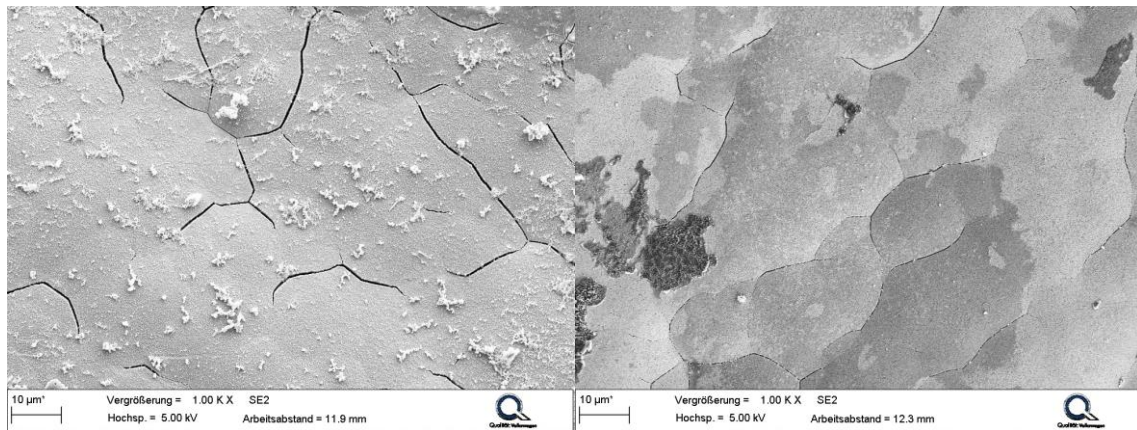


Abbildung 8.21: Oberfläche nach 2 (links) und nach 8 Zyklen (rechts); die Korrosion findet bevorzugt an den Wachstumsgrenzen statt

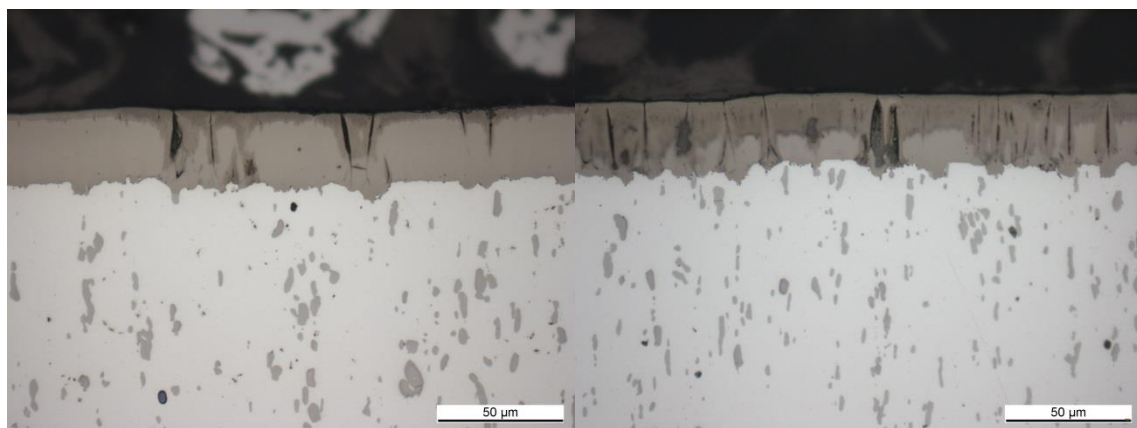


Abbildung 8.22: Querschliff nach 2 (links) und 4 Zyklen (rechts); die Korrosion findet bevorzugt an den Wachstumsgrenzen statt

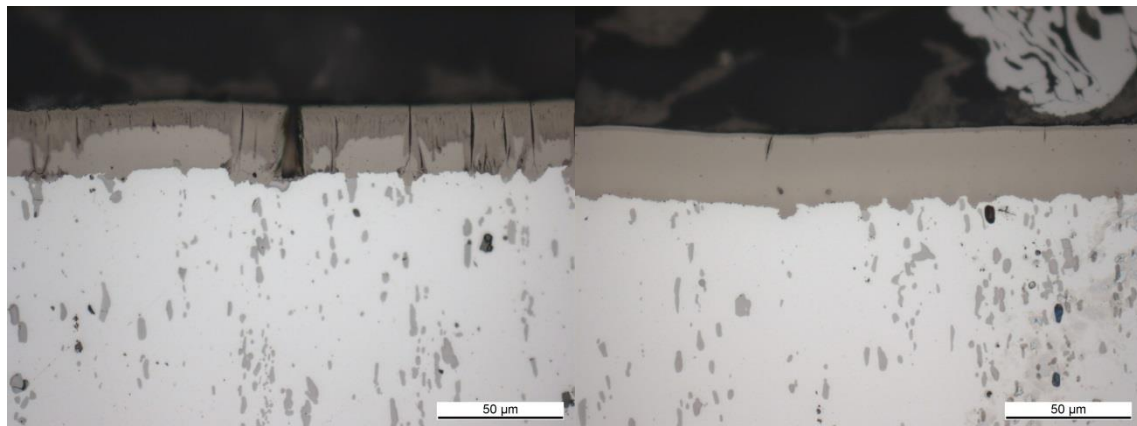


Abbildung 8.23: Querschliff nach 6 (links) und 8 Zyklen (rechts); die Korrosion findet bevorzugt an den Wachstumsgrenzen statt, nach 8 Zyklen ist in der untersuchten Querschliffebene kaum Korrosion zu erkennen

8.2.3 Saures Abgaskondensat



Abbildung 8.24: Probe nach 2 (links) und nach 8 Zyklen (rechts)

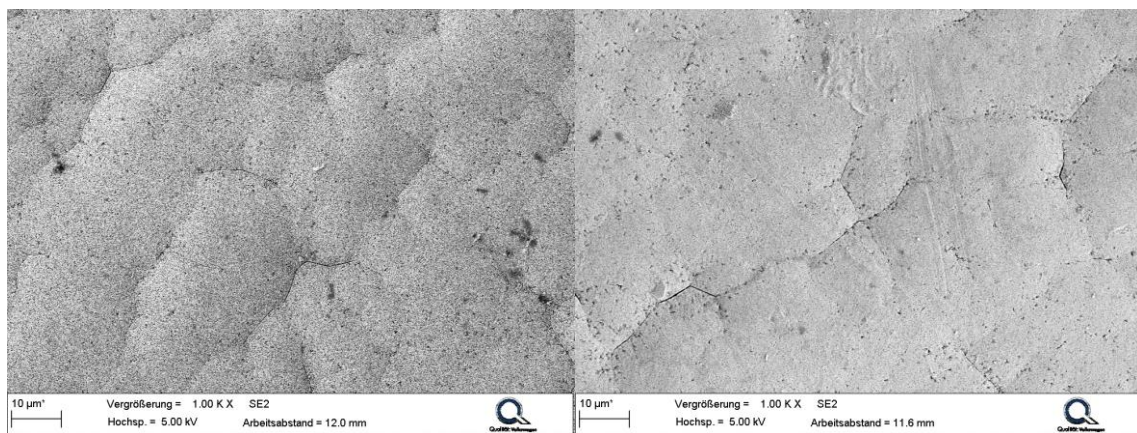


Abbildung 8.25: Oberfläche nach 2 (links) und nach 8 Zyklen (rechts); die Korrosion findet bevorzugt an den Wachstumsgrenzen statt, zusätzlich ist eine gleichmäßige Oberflächenkorrosion zu beobachten

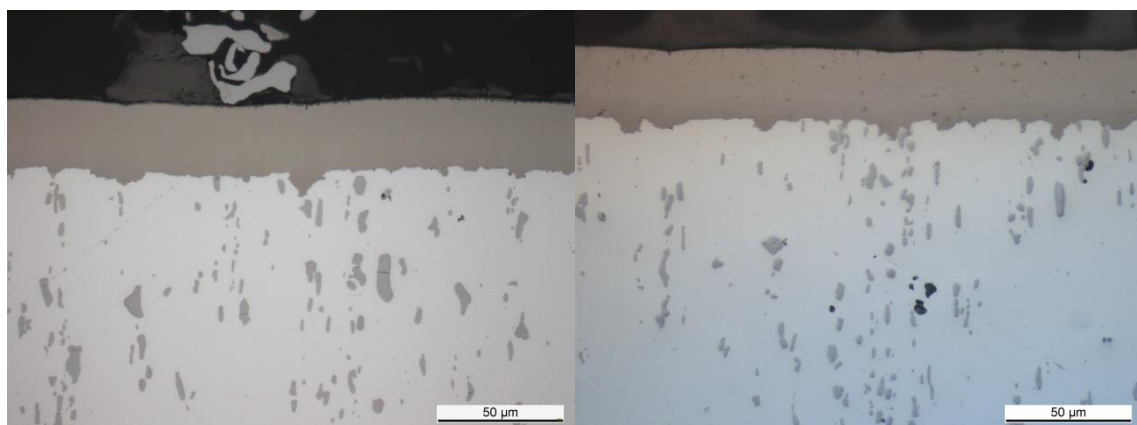


Abbildung 8.26: Querschliff nach 2 (links) und 8 Zyklen (rechts); die Korrosion ist im Querschliff kaum zu sehen

8.2.4 Basisches Abgaskondensat



Abbildung 8.27: Probe nach 2 (links) und nach 8 Zyklen (rechts)

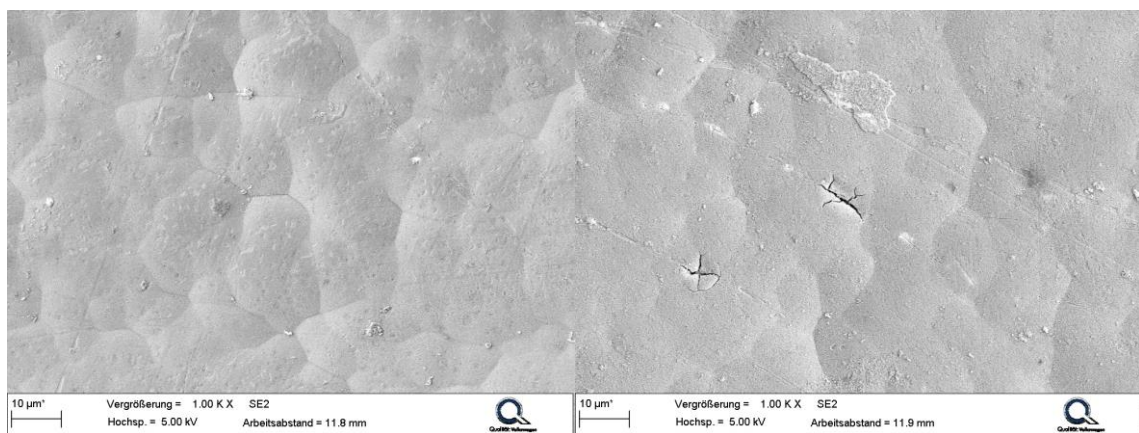


Abbildung 8.28: Oberfläche nach 2 (links) und nach 8 Zyklen (rechts); nach 8 Zyklen ist sehr vereinzelt Korrosion zu sehen

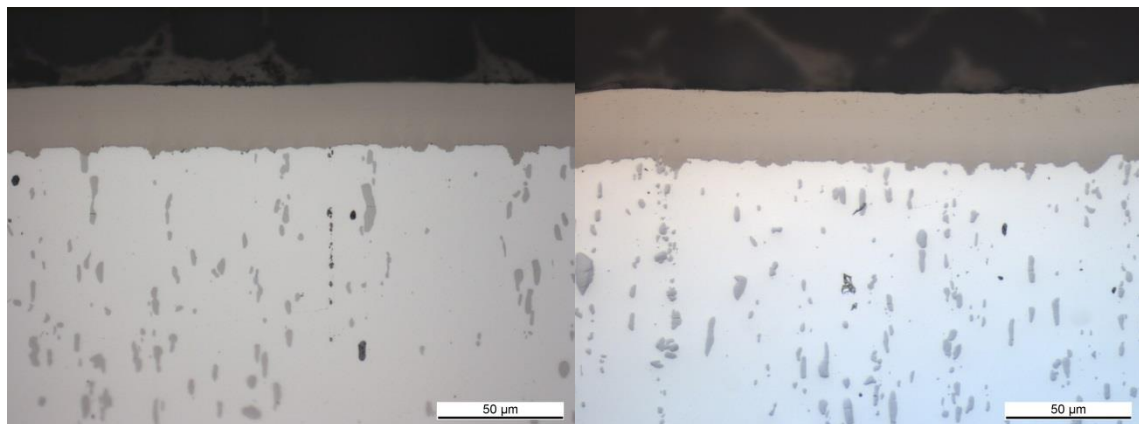


Abbildung 8.29: Querschliff nach 2 (links) und 8 Zyklen (rechts); ist im Querschliff ist keine Korrosion zu sehen

8.3 Korrosionsversuche an PEO-Schichten

8.3.1 SWAAT-Test



Abbildung 8.30: PEO 1 beschichtete Probe nach 2 (links) und nach 16 Zyklen (rechts); mit zunehmender Zyklenzahl platzen Bereiche der Beschichtung ab

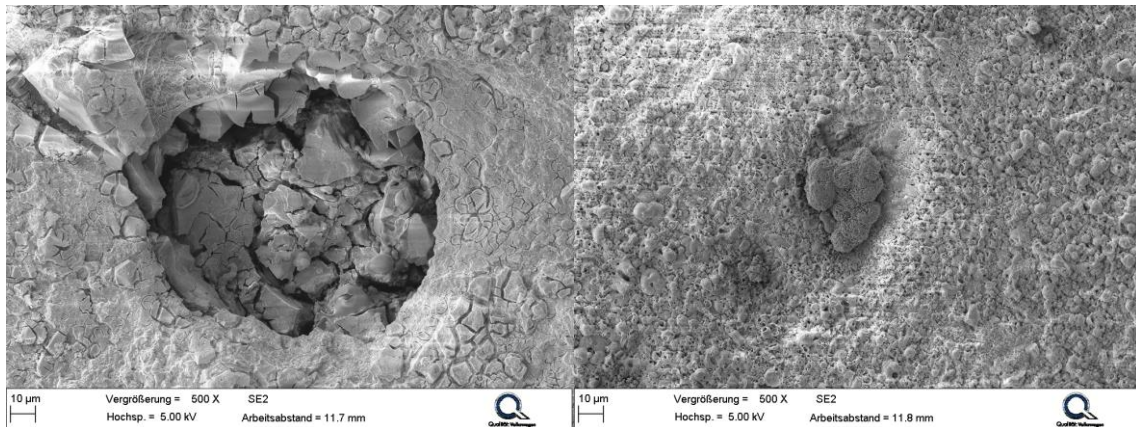


Abbildung 8.31: Oberfläche der PEO 1 beschichteten Probe nach 2 (links) und nach 16 Zyklen (rechts); die Korrosion führt zum Abplatzen der Beschichtung (links) und zum Wachstum von kupferhaltigen Ablagerungen auf der Probenoberfläche (rechts)

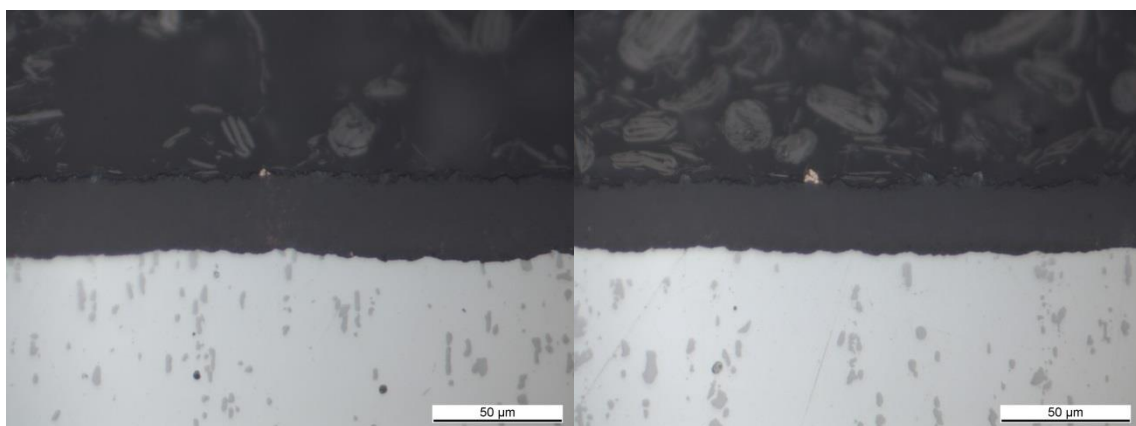


Abbildung 8.32: Querschliff der PEO 1 beschichteten Probe nach 2 (links) und 16 Zyklen (rechts); im Querschliff ist kaum Korrosion nachweisbar, lediglich die kupferhaltigen Ablagerungen auf der Probenoberfläche sind zu erkennen

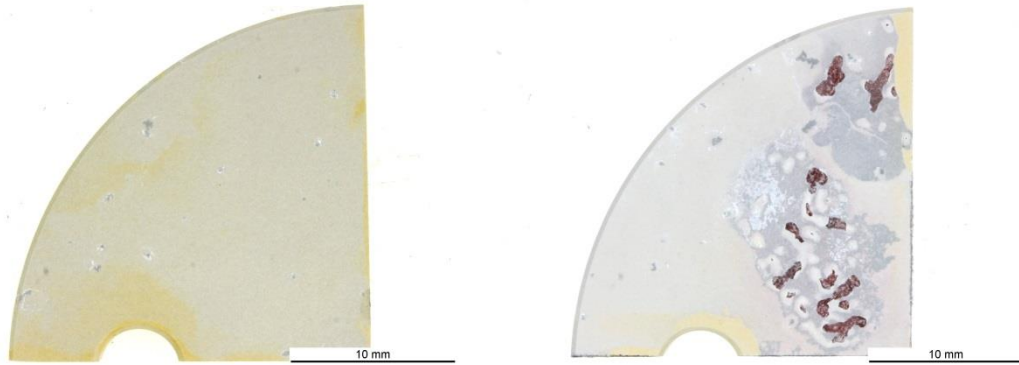


Abbildung 8.33: PEO 2 beschichtete Probe nach 2 (links) und nach 16 Zyklen (rechts); mit zunehmender Zyklenzahl platzen Bereiche der Beschichtung ab

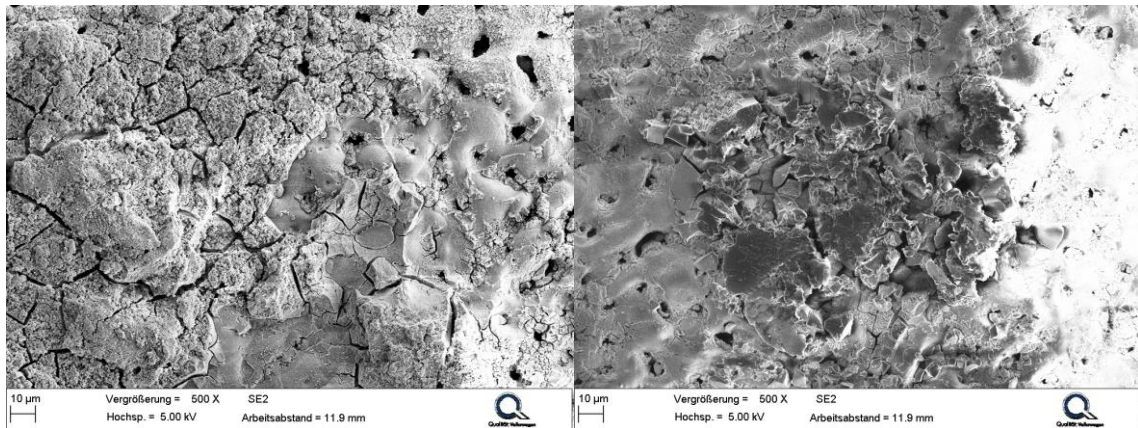


Abbildung 8.34: Oberfläche der PEO 2 beschichteten Probe nach 2 (links) und nach 16 Zyklen (rechts); die Schicht ist mit salzhaltigen Ablagerungen belegt

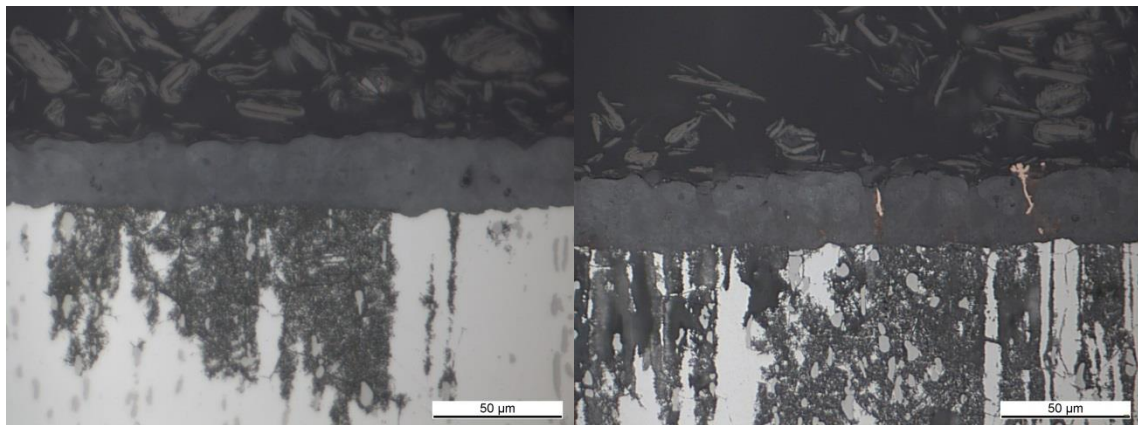


Abbildung 8.35: Querschliff der PEO 2 beschichteten Probe nach 2 (links) und 16 Zyklen (rechts); im Querschliff ist Grundmetallkorrosion zu erkennen, (rechts) sind kupferhaltige Ablagerungen in der Schicht zu erkennen

8.3.2 Kesternich-Test

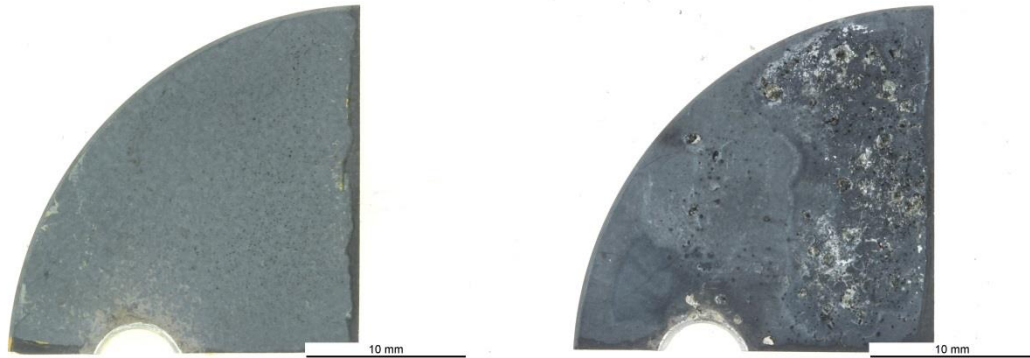


Abbildung 8.36: PEO 1 beschichtete Probe nach 2 (links) und nach 8 Zyklen (rechts)

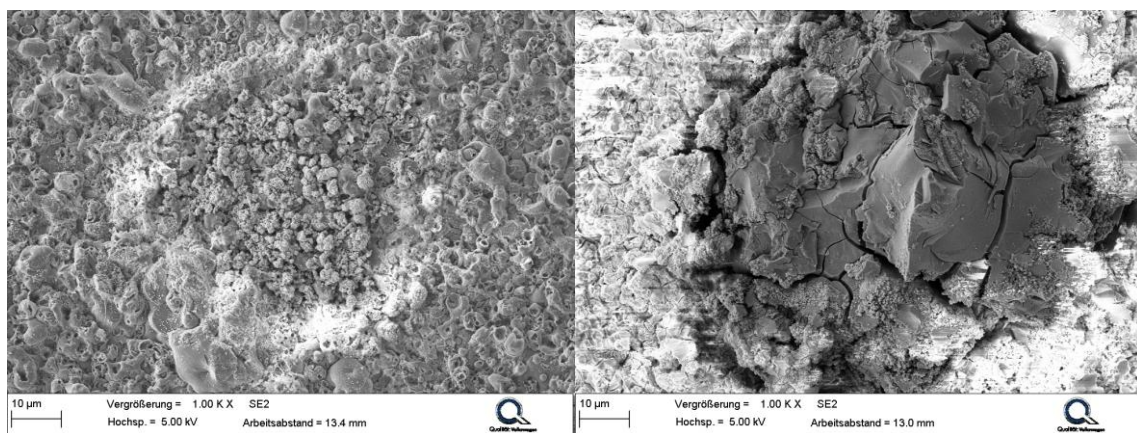


Abbildung 8.37: Oberfläche der PEO 1 beschichteten Probe nach 2 (links) und nach 8 Zyklen (rechts); nach kurzen Zeiten bilden sich kupferhaltige Ablagerungen auf der Oberfläche (links), im späteren Verlauf platzt an diesen Stellen die Beschichtung ab (rechts)

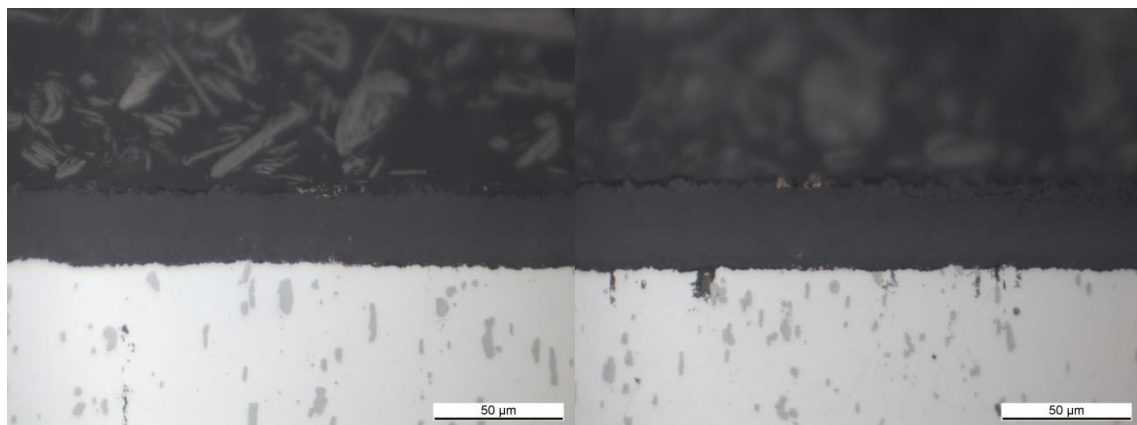


Abbildung 8.38: Querschliff der PEO 1 beschichteten Probe nach 2 (links) und 8 Zyklen (rechts); mit zunehmender Zyklenzahl nimmt die Grundmetallkorrosion zu



Abbildung 8.39: PEO 2 beschichtete Probe nach 2 (links) und nach 8 Zyklen (rechts)

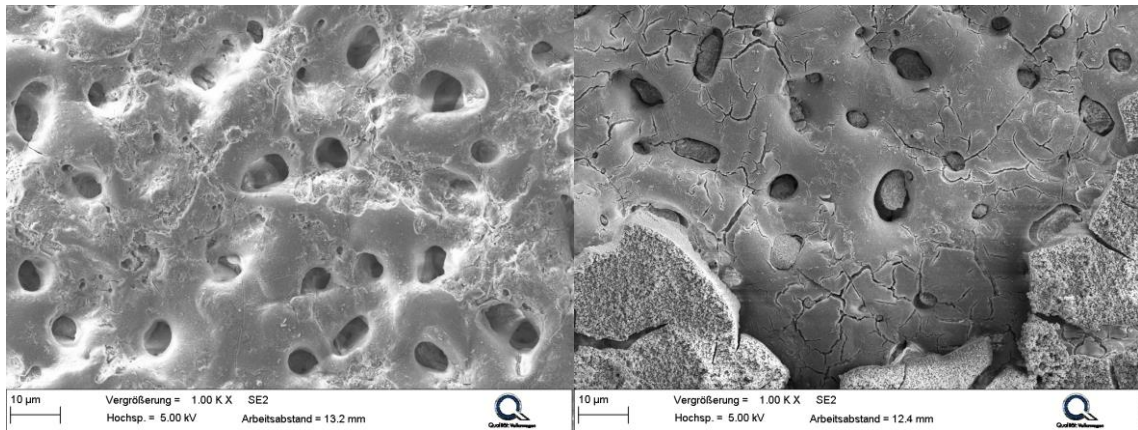


Abbildung 8.40: Oberfläche der PEO 2 beschichteten Probe nach 2 (links) und nach 8 Zyklen (rechts); die Schicht wird korrosiv nicht angegriffen, lediglich die Poren füllen sich mit Ablagerungen

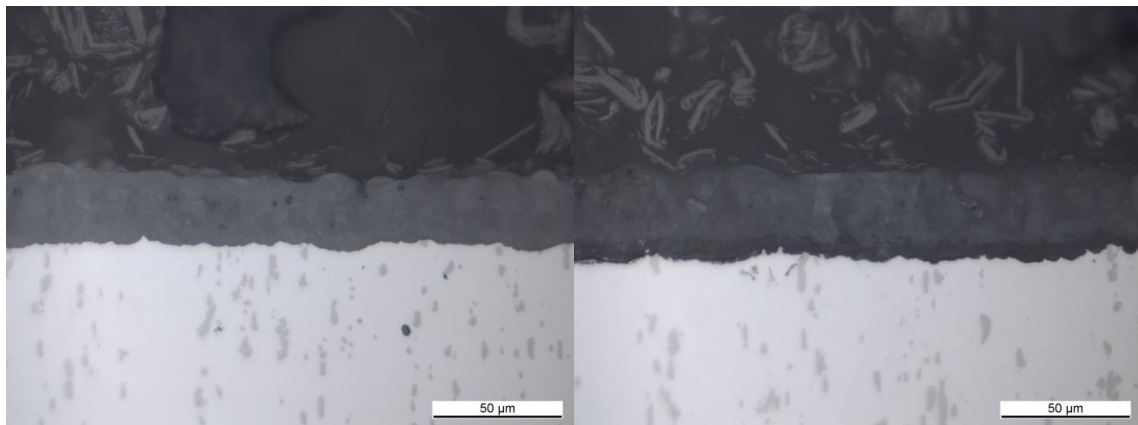


Abbildung 8.41: Querschliff der PEO 2 beschichteten Probe nach 2 (links) und 8 Zyklen (rechts); es ist keine Grundmetallkorrosion zu erkennen, (rechts) hat sich die Schicht durch die Präparation vom Substrat abgelöst

8.3.3 Saures Abgaskondensat



Abbildung 8.42: PEO 1 beschichtete Probe nach 2 (links) und nach 8 Zyklen (rechts)

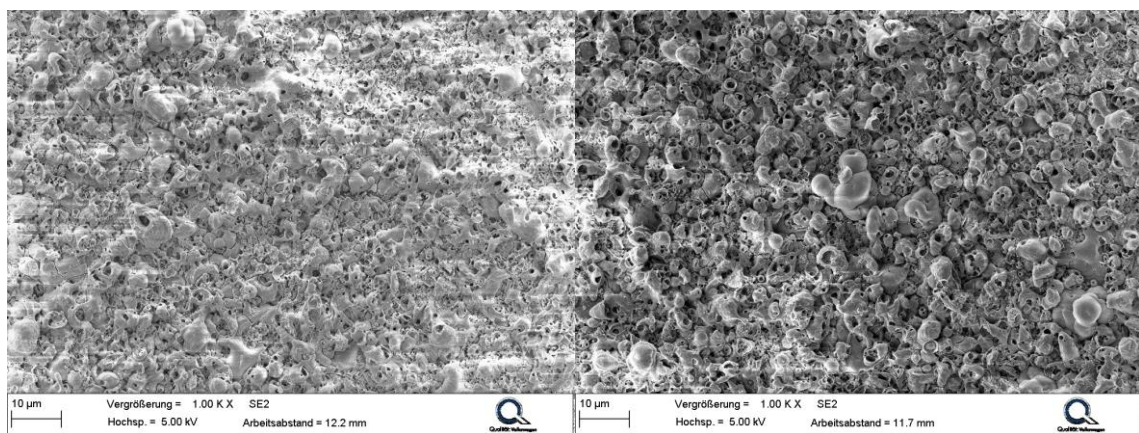


Abbildung 8.43: Oberfläche der PEO 1 beschichteten Probe nach 2 (links) und nach 8 Zyklen (rechts); es findet kein korrosiver Angriff der Schicht statt

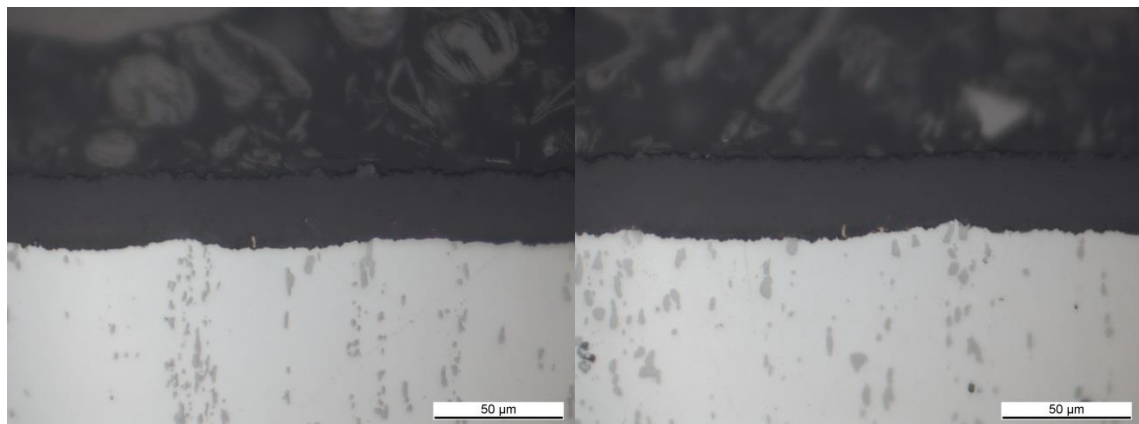


Abbildung 8.44: Querschliff der PEO 1 beschichteten Probe nach 2 (links) und 8 Zyklen (rechts); es ist keine Korrosion zu erkennen, (links) ist eine kleine kupferhaltige Ablagerung zu sehen

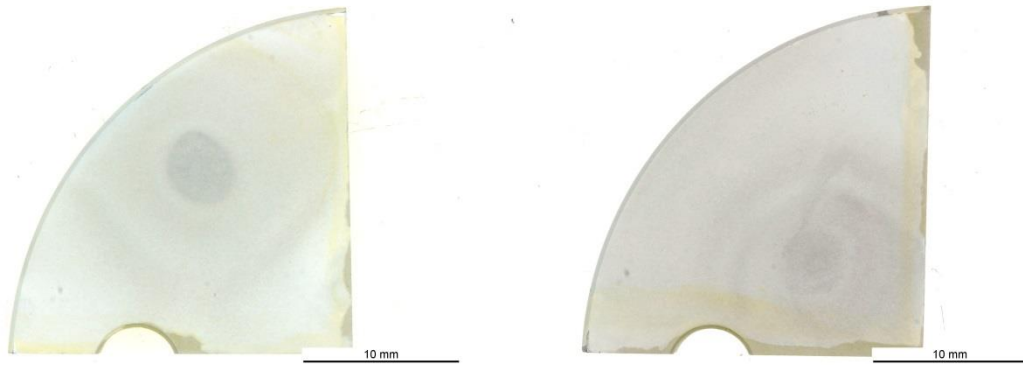


Abbildung 8.45: PEO 2 beschichtete Probe nach 2 (links) und nach 8 Zyklen (rechts)

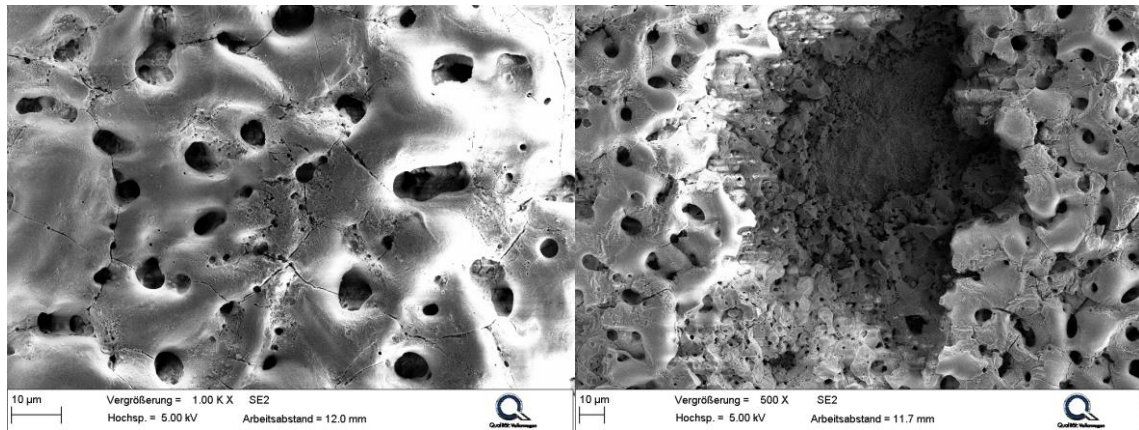


Abbildung 8.46: Oberfläche der PEO 2 beschichteten Probe nach 2 (links) und nach 8 Zyklen (rechts); die Schicht wird sehr vereinzelt angegriffen

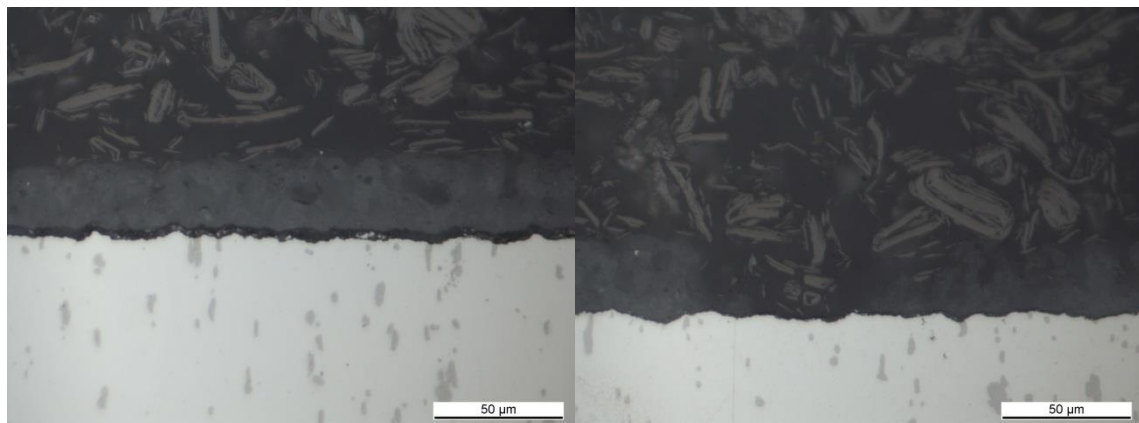


Abbildung 8.47: Querschliff der PEO 2 beschichteten Probe nach 2 (links) und 8 Zyklen (rechts); die Schicht ist abgeplatzt (rechts)

8.3.4 Basisches Abgaskondensat



Abbildung 8.48: PEO 1 beschichtete Probe nach 2 (links) und nach 8 Zyklen (rechts)

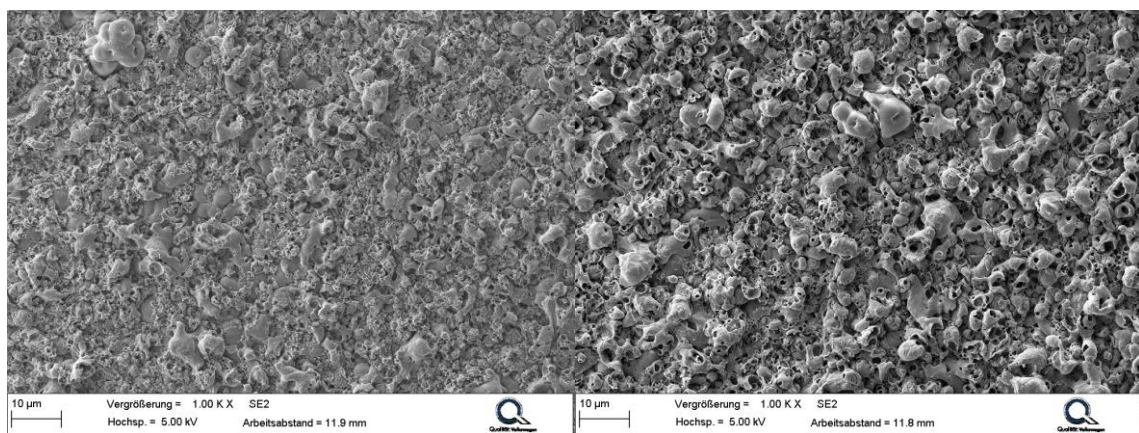


Abbildung 8.49: Oberfläche der PEO 1 beschichteten Probe nach 2 (links) und nach 8 Zyklen (rechts); es findet kein korrosiver Angriff der Schicht statt

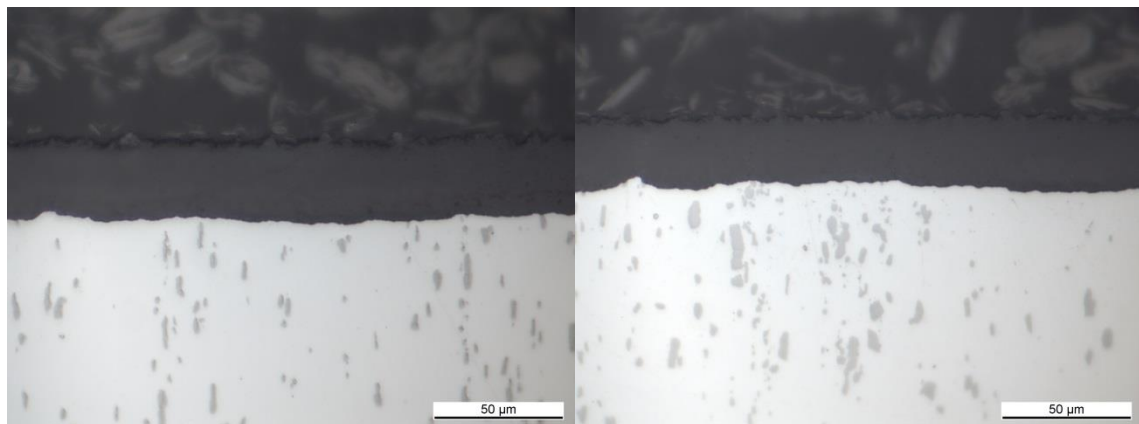


Abbildung 8.50: Querschliff der PEO 1 beschichteten Probe nach 2 (links) und 8 Zyklen (rechts); es ist keine Korrosion zu erkennen

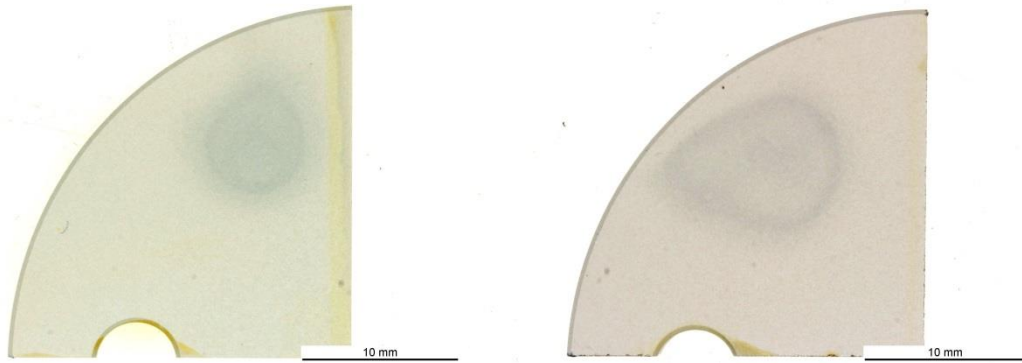


Abbildung 8.51: PEO 2 beschichtete Probe nach 2 (links) und nach 8 Zyklen (rechts)

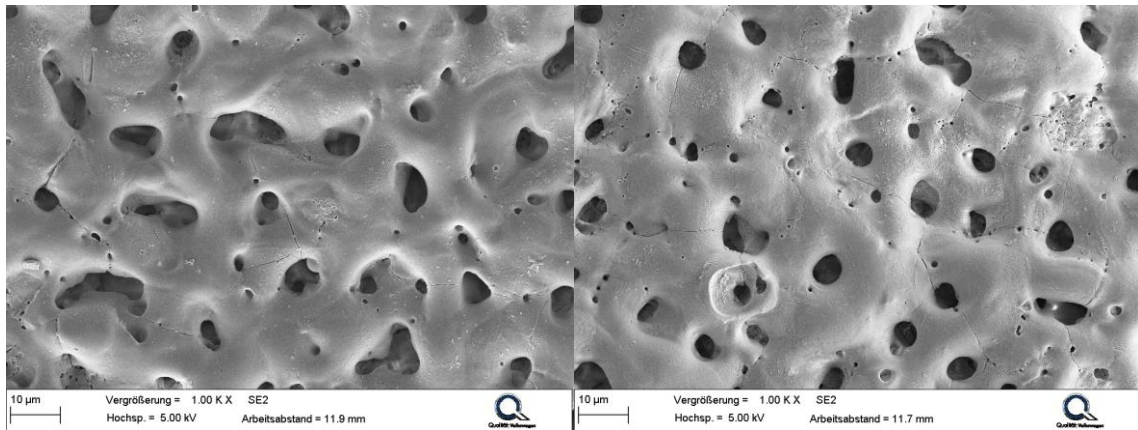


Abbildung 8.52: Oberfläche der PEO 2 beschichteten Probe nach 2 (links) und nach 8 Zyklen (rechts); es findet kein korrosiver Angriff der Schicht statt

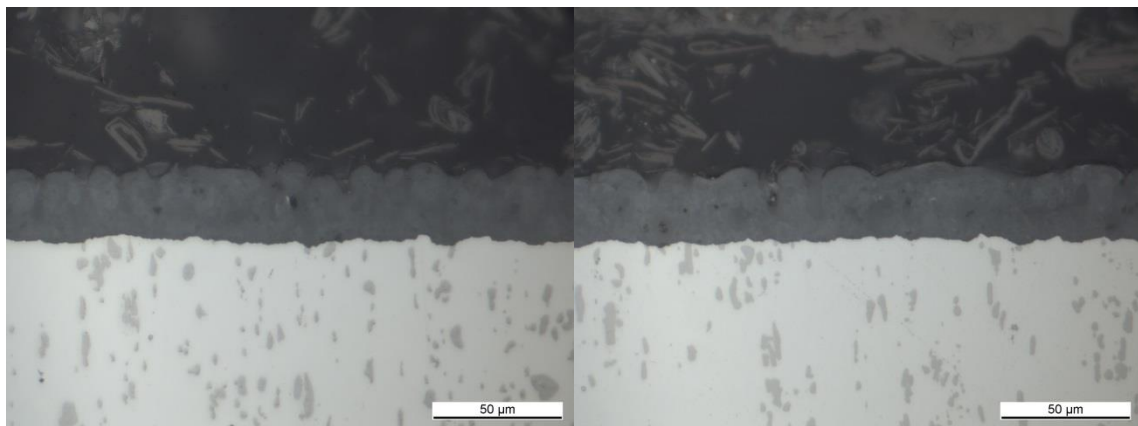


Abbildung 8.53: Querschliff der PEO 2 beschichteten Probe nach 2 (links) und 8 Zyklen (rechts); es ist keine Korrosion zu erkennen

8.4 Korrosionsversuche am Grundmaterial AA 2055

8.4.1 SWAAT-Test

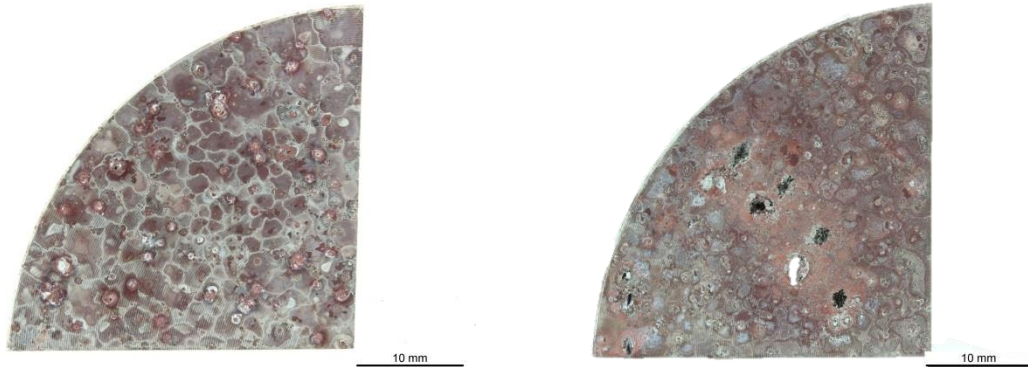


Abbildung 8.54: Probe nach 2 (links) und nach 39 Zyklen (rechts); bereits nach kurzen Versuchszeiten sind größere Löcher auf der Oberfläche zu finden

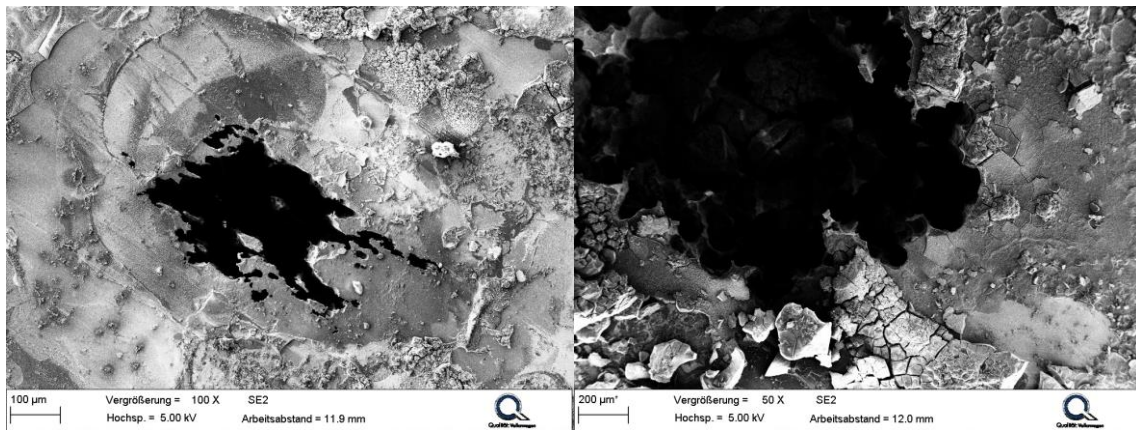


Abbildung 8.55: Oberfläche nach 2 (links) und nach 39 Zyklen (rechts); auf der Oberfläche sind große Löcher zu erkennen

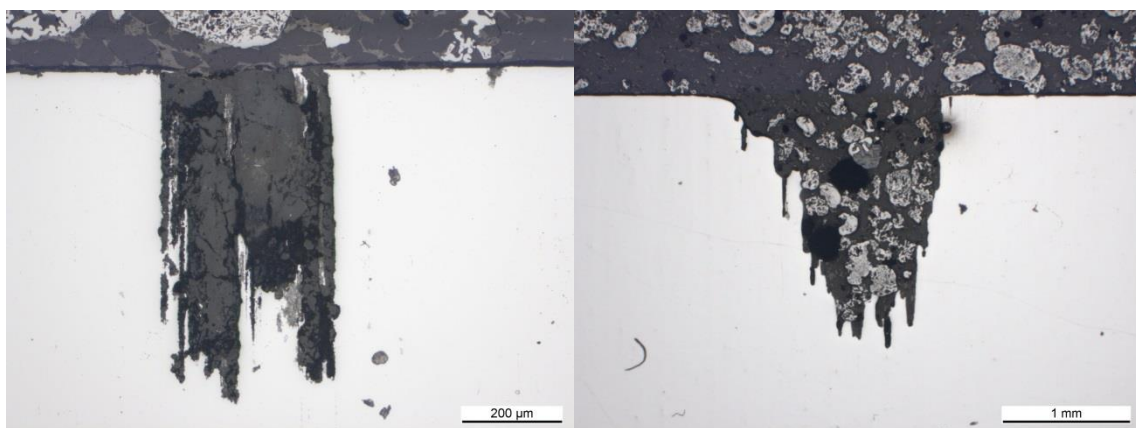


Abbildung 8.56: Querschliff nach 2 (links) und 39 Zyklen (rechts); die Korrosion orientiert sich sehr stark an der Zeiligkeit des Gefüges

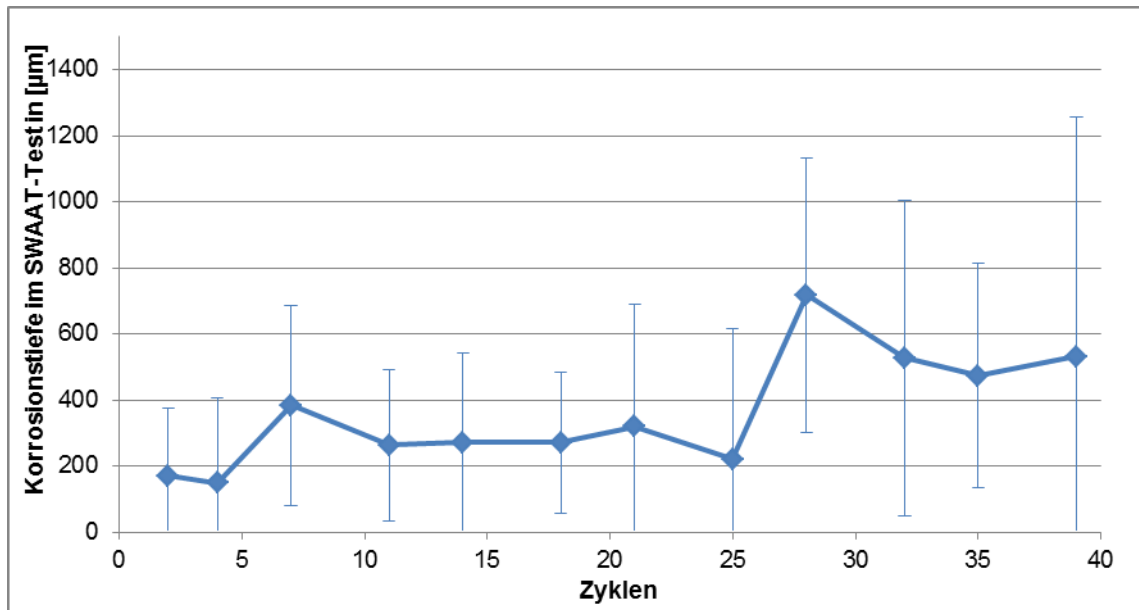


Abbildung 8.57: Korrosionstiefe über die Zyklenzahl in SWAAT-Test

8.4.2 Kesternich-Test

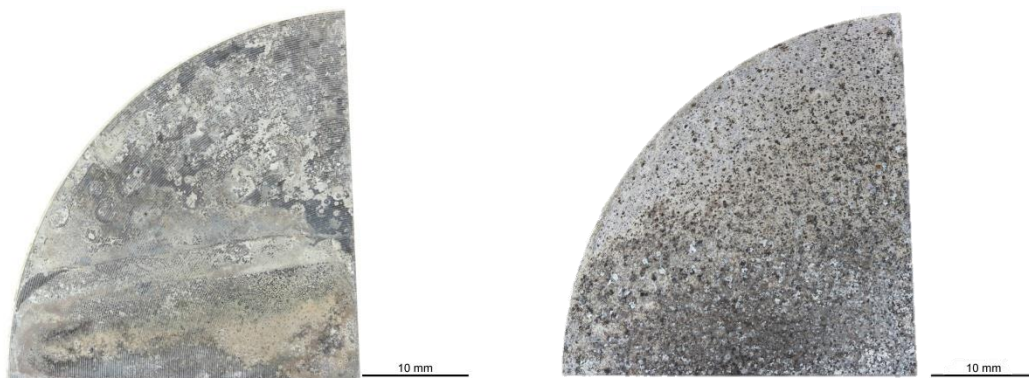


Abbildung 8.58: Probe nach 2 (links) und nach 39 Zyklen (rechts)

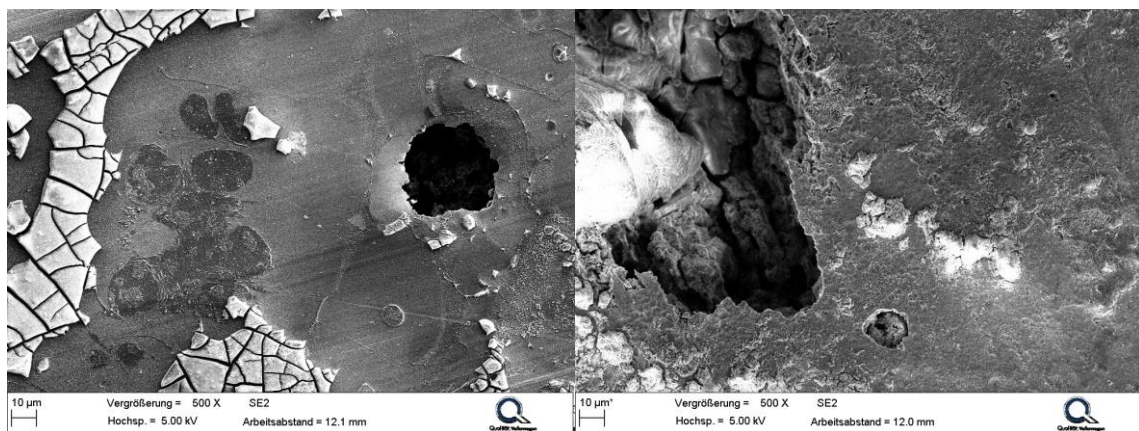


Abbildung 8.59: Oberfläche nach 2 (links) und nach 39 Zyklen (rechts); auf der Oberfläche sind große Löcher zu erkennen

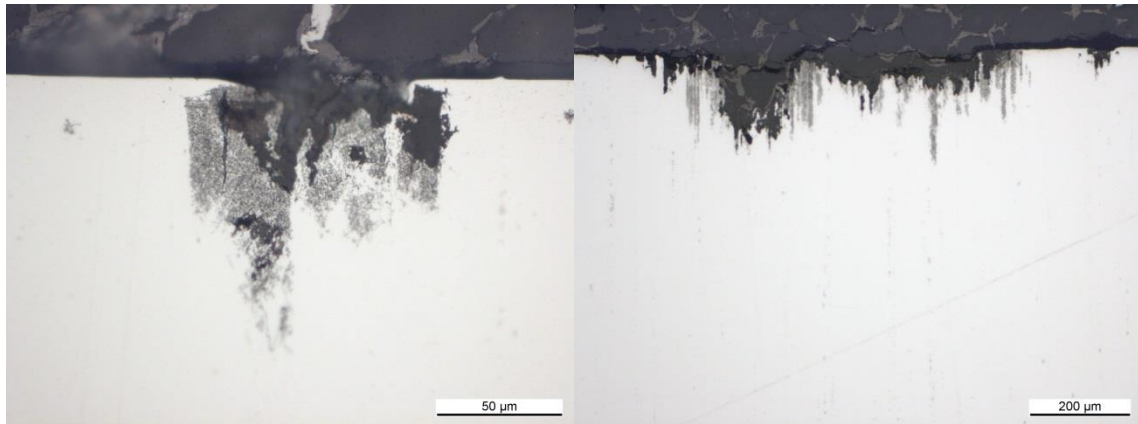


Abbildung 8.60: Querschliff nach 2 (links) und 39 Zyklen (rechts); die Korrosion orientiert sich sehr stark an der Zeiligkeit des Gefüges

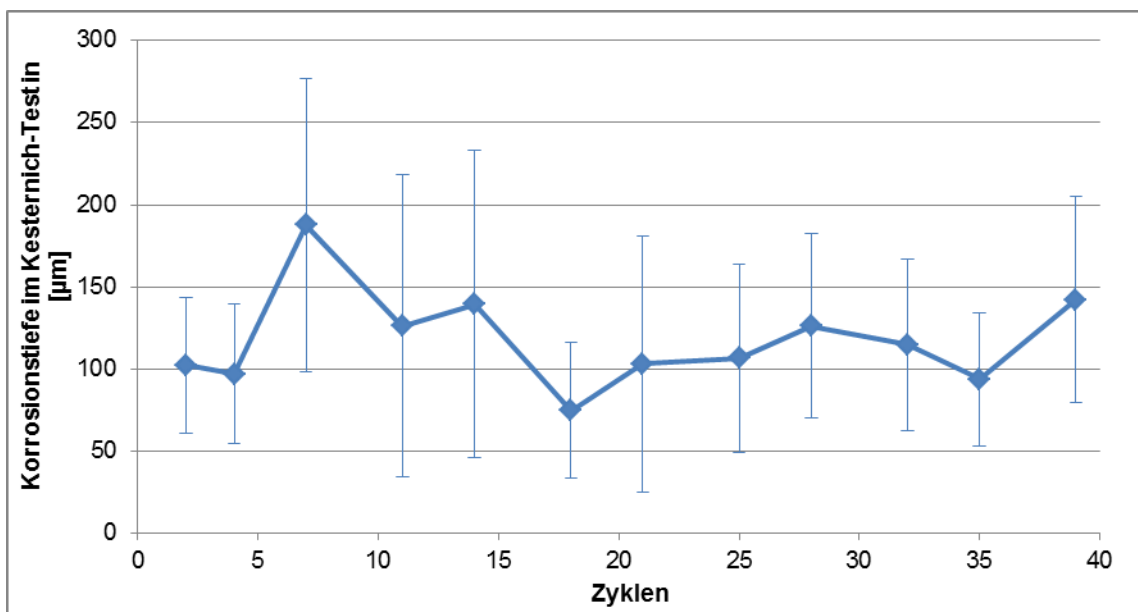


Abbildung 8.61: Korrosionstiefe über die Zyklenzahl in Kesternich-Test

8.4.3 Saures Abgaskondensat



Abbildung 8.62: Probe nach 2 (links) und nach 35 Zyklen (rechts)

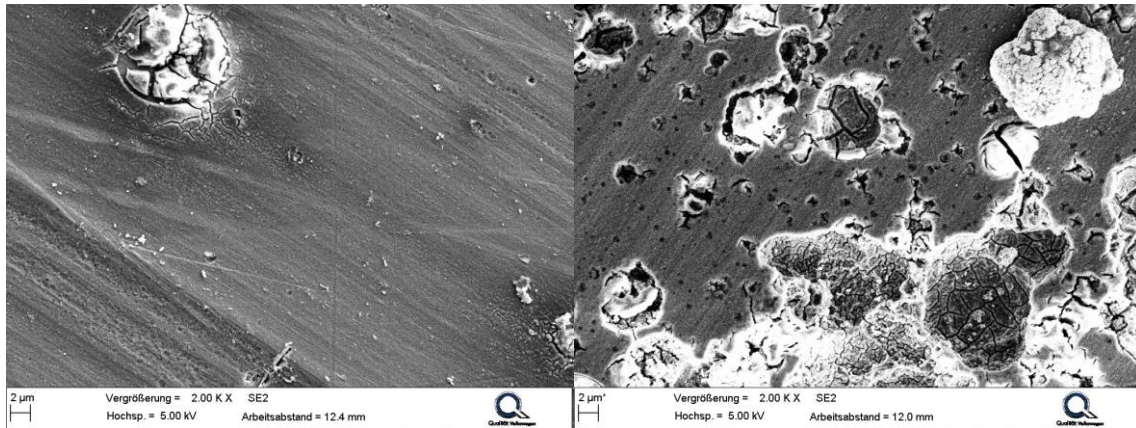


Abbildung 8.63: Oberfläche nach 2 (links) und nach 35 Zyklen (rechts); der korrosive Angriff ist nach kurzen Zyklen sehr gleichmäßig, nach längeren Zeiten entsteht Lochfraß

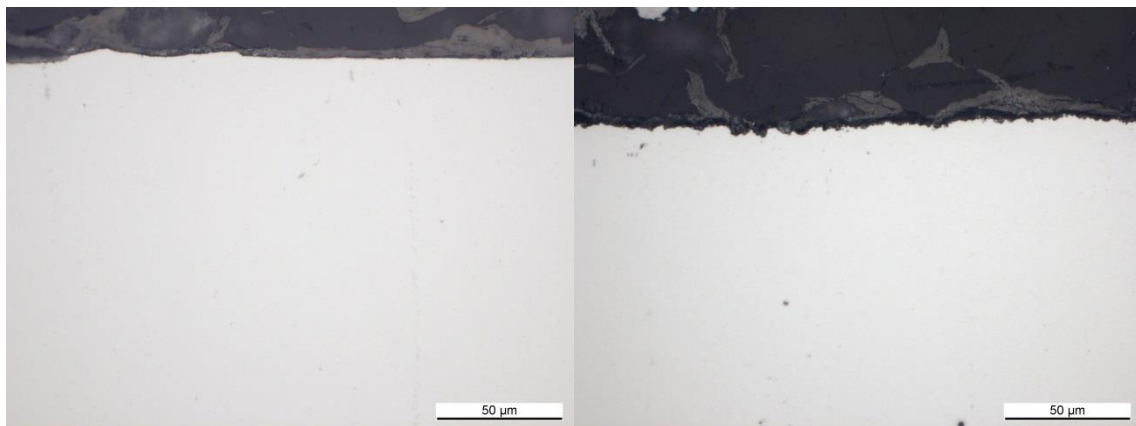


Abbildung 8.64: Querschliff nach 2 (links) und nach 35 Zyklen (rechts); anfangs ist keine Korrosion im Querschliff zu erkennen, nach 39 Zyklen liegt leichte Korrosion vor

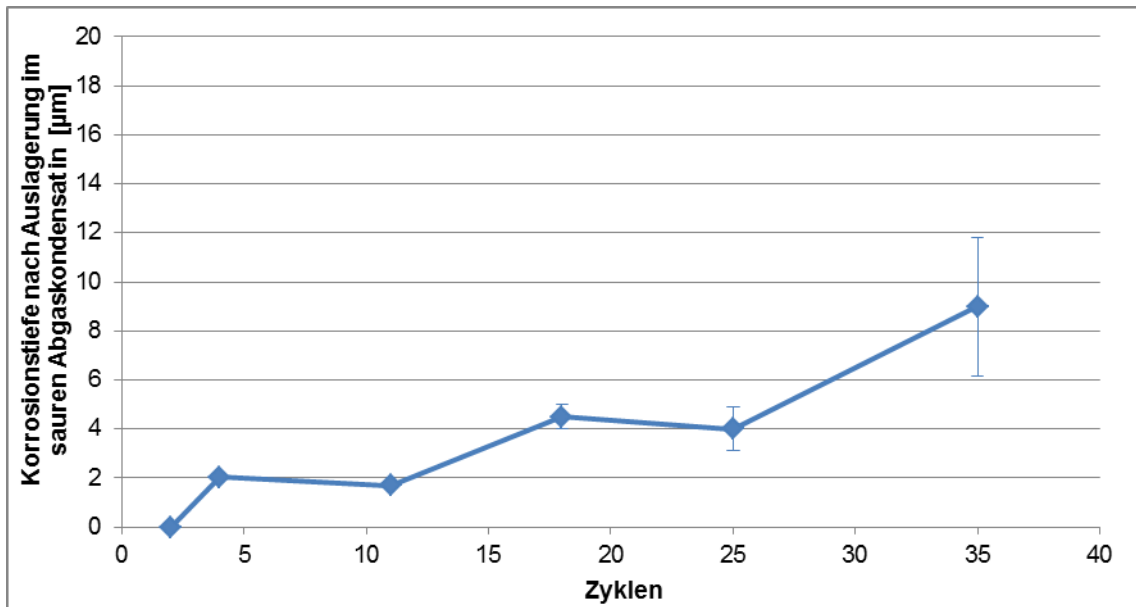


Abbildung 8.65: Korrosionstiefe über die Zyklenzahl nach Auslagerung im sauren Abgaskondensat

8.4.4 Basisches Abgaskondensat

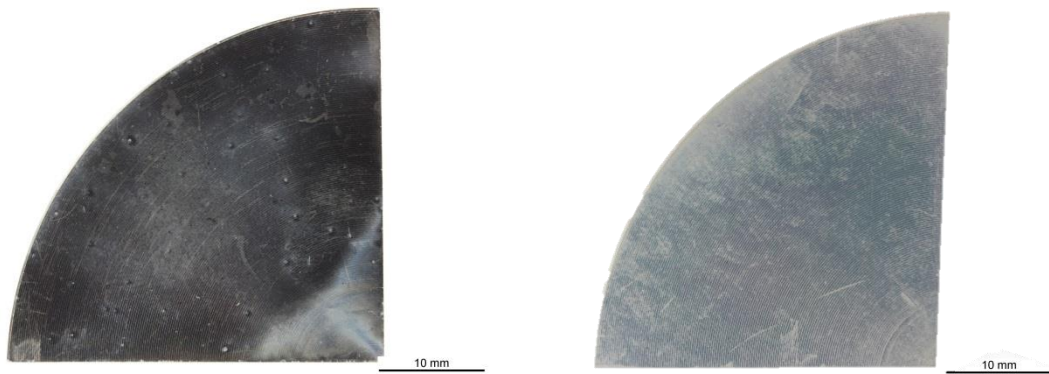


Abbildung 8.66: Probe nach 2 (links) und nach 35 Zyklen (rechts)

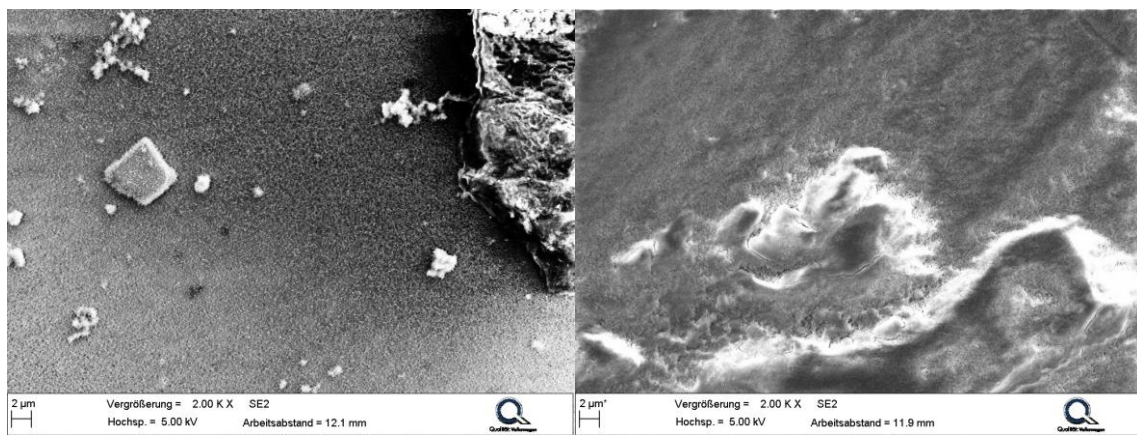


Abbildung 8.67: Oberfläche nach 2 (links) und nach 35 Zyklen (rechts); die Oberfläche ist mit Ablagerungen belegt

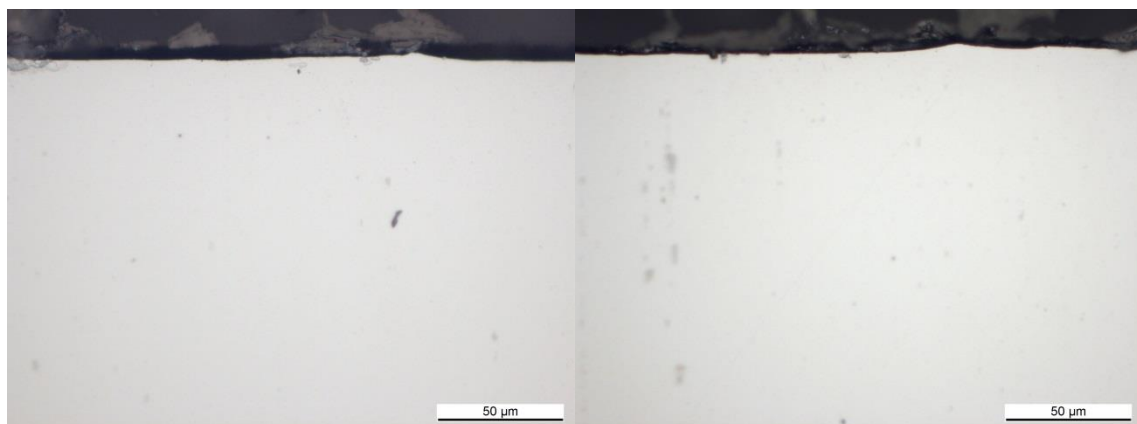


Abbildung 8.68: Querschliff nach 2 (links) und nach 39 Zyklen (rechts); in beiden Aufnahmen ist keine Korrosion zu erkennen

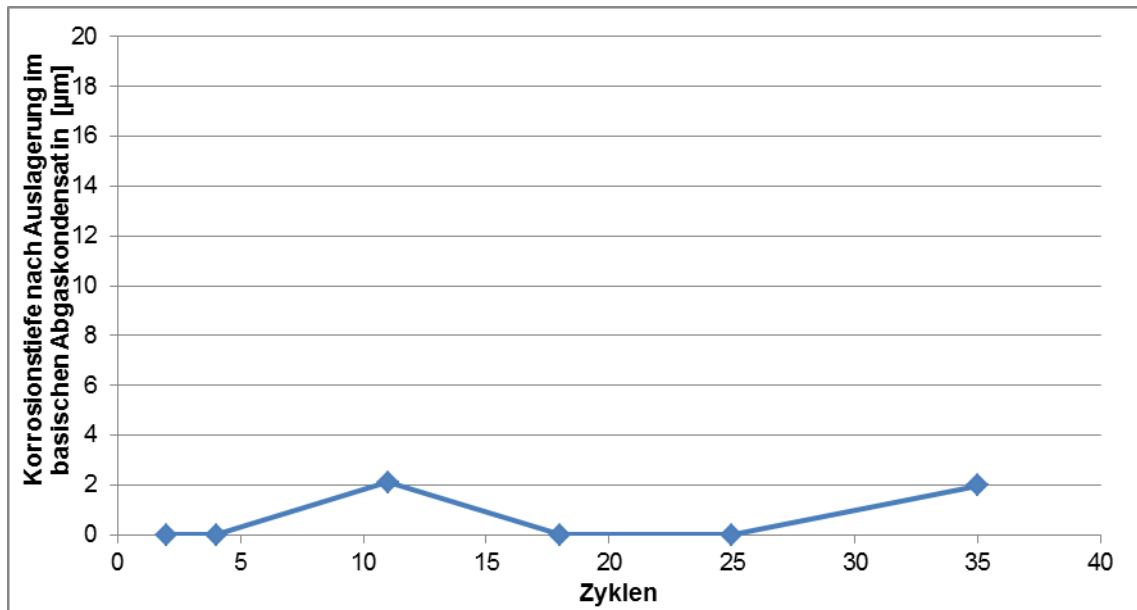


Abbildung 8.69: Korrosionstiefe über die Zyklenzahl nach Auslagerung im basischen Abgaskondensat

8.5 Angepasstes Wöhlerdiagramm für NiP-Schichten

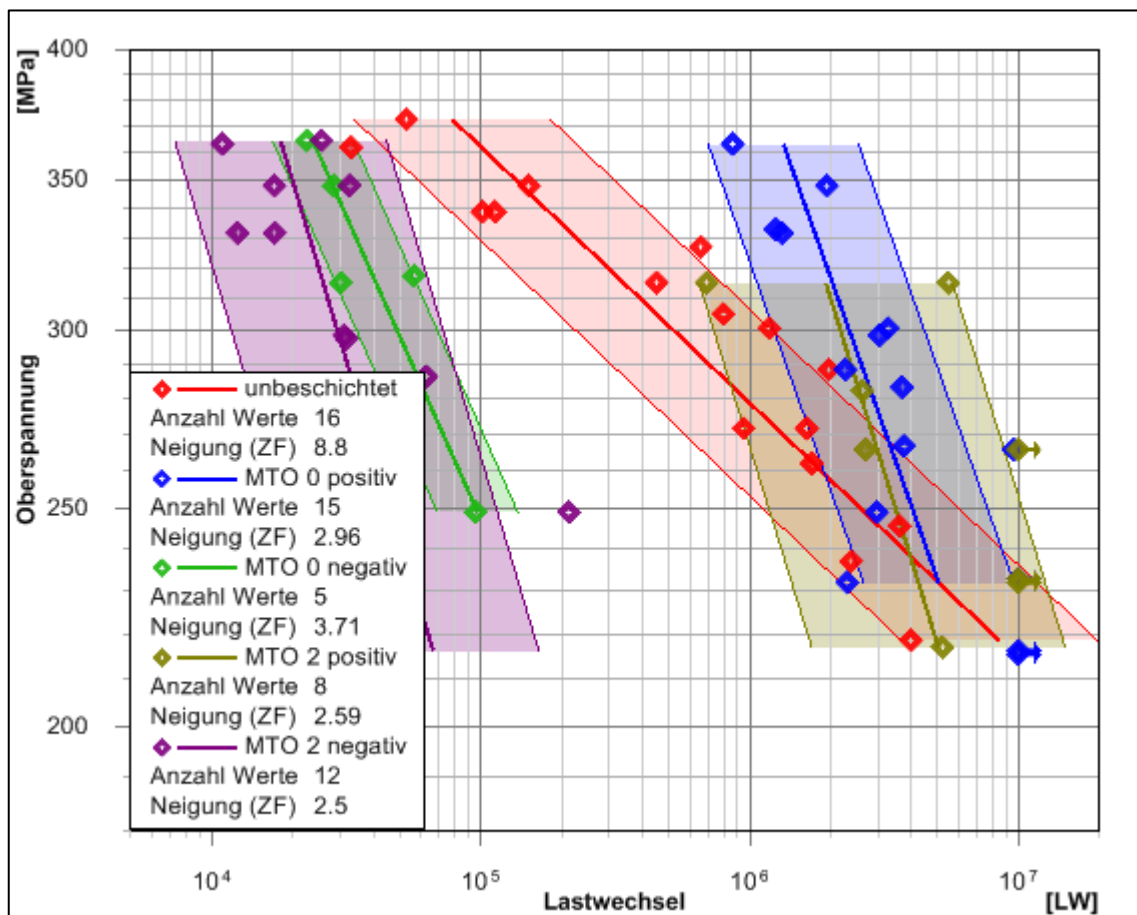


Abbildung 8.70: Wöhlerdiagramm für die NiP-Schichten mit MTO 0 und 2; die Proben mit positivem und negativem Lebensdauereinfluss wurden jeweils zusammen gruppiert

9 Literaturverzeichnis

- [1] H.-H. Braess, U. Seiffert, Vieweg Handbuch Kraftfahrzeugtechnik: Mit 122 Tabellen, 6th ed., Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2012.
- [2] S. Münz, P. Schmidt, C. Römuss, K.-H. Brune, H.-P. Schiffer, Turbolader für Emissionskonzepte mit niederdruckseitiger Abgasrückführung, Borg Warner Turbo und Emissions Systems, Borg Warner Knowledge Library, 2007.
- [3] O. Khalil, Dissertation: Isothermes Kurzzeitermüdungsverhalten der hochwarmfesten Aluminium-Knetlegierung 2618A (AlCu2Mg1,5Ni), Schriftenreihe des Instituts für Angewandte Materialien, Karlsruhe, 2014.
- [4] C. Holzschuh, DE 10 2015 212 330 A1 2017.01.19, Bosch Mahle Turbo Systems GmbH & Co. KG, 70376 Stuttgart, DE.
- [5] C. Holzschuh, A. Haas, M. Schlegl, C. Peschke, DE 10 2014 212 227 A1 2015.06.03, Bosch Mahle Turbo Systems GmbH & Co. KG, 70376 Stuttgart, DE.
- [6] Borg Warner Turbo Systems, Ready for Take-Off!, Turbo News (2015).
- [7] E. Hornbogen, H. Warlimont, Metalle: Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen, 6th ed., 2016.
- [8] F. Ostermann, Anwendungstechnologie Aluminium, Springer Berlin Heidelberg, Berlin/Heidelberg, 2014.
- [9] N.E. Prasad, A.A. Gokhale, R.J.H. Wanhill, Aluminum-lithium alloys: Processing, properties, and applications, 2014.
- [10] J. Rösler, H. Harders, M. Bäker, Mechanisches Verhalten der Werkstoffe, 5th ed., Springer Vieweg, Wiesbaden, 2016.
- [11] Deutsches Institut für Normung e.V., DIN EN 515, Aluminium und Aluminiumlegierungen; Halbzeug; Bezeichnungen der Werkstoffzustände, Beuth Verlag, Berlin, 1993.
- [12] G. Lange (Ed.), Systematische Beurteilung technischer Schadensfälle, 5th ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2011.

- [13] G.C. Kaschner, J.C. Gibeling, A study of the mechanisms of cyclic deformation in f.c.c. metals using strain rate change tests, *Materials Science and Engineering: A* 336 (2002) 170–176.
- [14] A. Abel, R. Ham, The cyclic strain behaviour of crystals of aluminum-4 wt.% copper - the bauschinger effect, *Acta Metallurgica* 14 (1966) 1489–1494.
- [15] W.L. Morris, B.N. Cox, M.R. James, Localized surface deformation of an Al-4% Cu alloy in fatigue, *Acta Metallurgica* 37 (1989) 457–464.
- [16] D. Schwerdt, *Schwingfestigkeit und Schädigungsmechanismen der Aluminiumlegierungen EN AW-6056 und EN AW-6082 sowie des Vergütungsstahls 42CrMo4 bei sehr hohen Schwingspielzahlen*, Darmstadt, 2011.
- [17] H. Kaesche, *Die Korrosion der Metalle: Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme*, 3rd ed., Springer, Heidelberg, 2011.
- [18] D. Féron (Ed.), *Corrosion behaviour and protection of copper and aluminium alloys in seawater*, Woodhead Pub, Cambridge, England, Boca Raton, FL, 2007.
- [19] I.J. Polmear, G. Pons, Y. Barbaux, H. Octor, C. Sanchez, A.J. Morton, W.E. Borbidge, S. Rogers, After Concorde Evaluation of creep resistant Al-Cu-Mg-Ag alloys, *Materials Science and Technology* 15 (2013) 861–868.
- [20] L. Ceschini, A. Morri, A. Morri, M. Di Sabatino, Effect of thermal exposure on the residual hardness and tensile properties of the EN AW-2618A piston alloy, *Materials Science and Engineering: A* 639 (2015) 288–297.
- [21] Deutsches Institut für Normung e.V., *DIN EN 573-3, Aluminium und Aluminiumlegierungen – Chemische Zusammensetzung und Form von Halbzeug – Teil 3: Chemische Zusammensetzung und Erzeugnisformen*, Beuth Verlag, Berlin, 2013.
- [22] F. Nový, M. Janeček, R. Král, Microstructure changes in a 2618 aluminium alloy during ageing and creep, *Journal of Alloys and Compounds* 487 (2009) 146–151.
- [23] I. Oguocha, S. Yannacopoulos, Precipitation and dissolution kinetics in Al-Cu-Mg-Fe-Ni alloy 2618 and Al-alumina particle metal matrix composite, *Materials Science and Engineering: A* 231 (1997) 25–33.

- [24] G. Brook, *Precipitation in Metals*, 3rd ed., Fulmer Research Institute. Special report, UK, 1963.
- [25] FVV Herbsttagung 2015, Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e. V., Würzburg.
- [26] L. Zeng, Z. Li, R. Che, T. Shikama, S. Yoshihara, T. Aiura, H. Noguchi, Mesoscopic analysis of fatigue strength property of a modified 2618 aluminum alloy, *International Journal of Fatigue* 59 (2014) 215–223.
- [27] S.M. Kazanjian, N. Wang, E.A. Starke, Creep behavior and microstructural stability of Al-Cu-Mg-Ag and Al-Cu-Li-Mg-Ag alloys, *Materials Science and Engineering: A* 234-236 (1997) 571–574.
- [28] H. Qi, X.Y. Liu, S.X. Liang, X.L. Zhang, H.X. Cui, L.Y. Zheng, F. Gao, Q.H. Chen, Mechanical properties and corrosion resistance of Al–Cu–Mg–Ag heat-resistant alloy modified by interrupted aging, *Journal of Alloys and Compounds* 657 (2016) 318–324.
- [29] Q.-K. Xia, Z.-Y. Lie, Y.-T. Li, Microstructure and properties of Al-Cu-Mg-Ag alloy exposed at 200 °C with and without stress, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 18 (2008) 789–794.
- [30] S. Bai, Z. Liu, Y. Li, Y. Hou, X. Chen, Microstructures and fatigue fracture behavior of an Al–Cu–Mg–Ag alloy with addition of rare earth Er, *Materials Science and Engineering: A* 527 (2010) 1806–1814.
- [31] M.J. Starink, N. Gao, N. Kamp, S.C. Wang, P.D. Pitcher, I. Sinclair, Relations between microstructure, precipitation, age-formability and damage tolerance of Al–Cu–Mg–Li (Mn, Zr, Sc) alloys for age forming, *Materials Science and Engineering: A* 418 (2006) 241–249.
- [32] K. Yu, W. Li, S. Li, J. Zhao, Mechanical properties and microstructure of aluminum alloy 2618 with Al₃(Sc, Zr) phases, *Materials Science and Engineering: A* 368 (2004) 88–93.
- [33] S. Pantelakis, A. Kyrsanidi, E. El-Magd, J. Dünwald, Y. Barbaux, G. Pons, Creep resistance of aluminium alloys for the next generation supersonic civil transport aircrafts, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* 31 (1999) 31–39.

- [34] Aerospace Material Specification, AMS 4257, Aluminum Alloy, Extrusion 3.7Cu - 1.15Li - 0.5Zn - 0.45Ag - 0.4Mg - 0.3Mn - 0.1Zr (2055-T84) Solution Heat Treated, Stress Relieved by Stretching 2% to 5% and Aged, SAE International, Warrendale, 2014.
- [35] Aerospace Material Specification, AMS 4287, Aluminum Alloy, Extrusion 2.7Cu - 1.8Li - 0.7Zn - 0.3Mn - 0.3Mg - 0.08Zr (2099-T83) Solution Heat Treated, Stress Relieved by Stretching 1% to 4% and Aged, SAE International, Warrendale, 2013.
- [36] R.K. Gupta, N. Nayan, G. Nagasireesha, S.C. Sharma, Development and characterization of Al–Li alloys, *Materials Science and Engineering: A* 420 (2006) 228–234.
- [37] Z.-G. Sun, P.-L. Bao, C. Ma, J. Chen, X. Guo, H.-G. Li, J. Ling, Effects of Aging on the Evolution of Microstructure and Mechanical Properties of an Al – Li – Cu – Mg Alloy with Ag, Zr, Mn, and Zn Additives, *Metal Science and Heat Treatment* 57 (2016) 673–677.
- [38] A. Bois-Brochu, C. Blais, F.A.T. Goma, D. Larouche, J. Boselli, M. Brochu, Characterization of Al-Li 2099 extrusions and the influence of fiber texture on the anisotropy of static mechanical properties, *Materials Science and Engineering: A* 597 (2014) 62–69.
- [39] A. Bois-Brochu, C. Blais, F.A. Tchitembo Goma, D. Larouche, Modelling of anisotropy for Al-Li 2099 T83 extrusions and effect of precipitate density, *Materials Science and Engineering: A* 673 (2016) 581–586.
- [40] Y. Ma, X. Zhou, G.E. Thompson, T. Hashimoto, P. Thomson, M. Fowles, Distribution of intermetallics in an AA 2099-T8 aluminium alloy extrusion, *Materials Chemistry and Physics* 126 (2011) 46–53.
- [41] S. Bai, P. Ying, Z. Liu, J. Wang, J. Li, Quantitative transmission electron microscopy and atom probe tomography study of Ag-dependent precipitation of Ω Phase in Al-Cu-Mg alloys, *Materials Science and Engineering: A* 687 (2017) 8–16.

- [42] E. Balducci, L. Ceschini, S. Messieri, S. Wenner, R. Holmestad, Thermal stability of the lightweight 2099 Al-Cu-Li alloy Tensile tests and microstructural investigations after overaging, *Materials & Design* 119 (2017) 54–64.
- [43] N. Kanani, *Chemische Vernicklung: Nickel-Phosphor-Schichten ; Herstellung - Eigenschaften - Anwendungen*, 1st ed., Leuze, Bad Saulgau, 2007.
- [44] A. Holländer, H.-P. Becker, DE 100 52 960 B4 2004.11.18, AHC-Oberflächentechnik GmbH & Co. OHG, 50171 Kerpen, DE.
- [45] M. Gugau, H.H. Urlberger, H. Speckhardt, Wirkungsmechanismen von Stabilisatoren in Chemisch-Nickel-Elektrolyten der dritten Generation, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 24 (1993) 271–280.
- [46] L.M. Abrantes, On the Mechanism of Electroless Ni-P Plating, *Journal of The Electrochemical Society* 141 (1994) 2356.
- [47] B.D. Barker, Electroless deposition of metals, *Surface Technology* 12 (1981) 77–88.
- [48] D.W. Baudrand, *Electroless Nickel Plating in ASM Handbook Volume 5 Surface Engineering*, 1994.
- [49] M. Hino, K. Murakami, Y. Mitooka, K. Muraoka, T. Kanadani, Effects of zincate treatment on adhesion of electroless Ni-P coating onto various aluminum alloys, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 19 (2009) 814–818.
- [50] E. Khan, C.F. Oduoza, T. Pearson, Surface characterization of zincated aluminium and selected alloys at the early stage of the autocatalytic electroless nickel immersion process, *Journal of Applied Electrochemistry* 37 (2007) 1375–1381.
- [51] B. Luan, T. Le, J. Nagata, An investigation on the coating of 3003 aluminum alloy, *Surface and Coatings Technology* 186 (2004) 431–443.
- [52] K. Murakami, M. Hino, M. Hiramatsu, K. Osamura, T. Kanadani, Effect of zincate treatment on adhesion of electroless nickel-phosphorus coating for commercial pure aluminum, *Journal of Japan Institute of Light Metals* 57 (2007) 125–130.

- [53] G. Qi, L.G. Fokkink, K.H. Chew, Zincating morphology of aluminum bond pad
Its influence on quality of electroless nickel bumping, *Thin Solid Films* 406
(2002) 219–223.
- [54] K.-H. Pietsch, Dissertation: Untersuchungen zum Wachstum und zur anodi-
schen Auflösung von chemisch reduktiv abgeschiedenen Nickel-Phosphor-
Schichten, Berlin, 1992.
- [55] H.-G. Schenzel, Dissertation: Mikrostruktur und Korrosionsverhalten von che-
misch abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Schichten, VDI-Verlag GmbH, Düs-
seldorf, 1990.
- [56] H.H. Urlberger, Dissertation: Über einige praxisrelevante Eigenschaften au-
ßenstromlos abgeschiedener Nickel-Phosphor-Überzüge in Abhängigkeit vom
Alter der Elektrolytlösung, Darmstadt, 1995.
- [57] G. Linka, W. Riedel, Korrosionsbeständigkeit von chemisch-reduktiv abge-
schiedenen Nickel-Phosphor-Legierungsüberzügen als Funktion des Badal-
ters, *Galvanotechnik* 77 (1986) 568–573.
- [58] R.K. Mayes, Extending the Life of Electroless Nickel Solutions, *Plating and
Surface Finishing* 86 (1999) 60–65.
- [59] I. Apachitei, Synthesis and Characterisation of Autocatalytic Nickel Composite
Coatings on Aluminium, Wateringen, 2001.
- [60] Z. Guo, K.G. Keong, W. Sha, Crystallisation and phase transformation behav-
iour of electroless nickel phosphorus platings during continuous heating, *Jour-
nal of Alloys and Compounds* 358 (2003) 112–119.
- [61] K.G. Keong, W. Sha, S. Malinov, Crystallization and phase transformation be-
haviour of electroless nickel-phosphorus deposits with low and medium phos-
phorus contents under continuous heating, *Journal of Materials Science* 37
(2002) 4445–4450.
- [62] K. Keong, W. Sha, S. Malinov, Crystallisation kinetics and phase transfor-
mation behaviour of electroless nickel–phosphorus deposits with high phos-
phorus content, *Journal of Alloys and Compounds* 334 (2002) 192–199.

- [63] Y. Garcés, H. Sánchez, J. Berríos, A. Pertuz, J. Chitty, H. Hintermann, E.S. Puchi, Fatigue behavior of a quenched and tempered AISI 4340 steel coated with an electroless Ni-P deposit, *Thin Solid Films* 355-356 (1999) 487–493.
- [64] A. Pertuz, J. Berríos, E. Puchi Cabrera, Influence of a commercial electroless Ni-P deposit on the fatigue properties of a notched and unnotched SAE 4140 steel, *Surface and Coatings Technology* 133-134 (2000) 572–582.
- [65] E.S. Puchi, M.H. Staia, H. Hintermann, A. Pertuz, J. Chitty, Influence of Ni-P electroless coating on the fatigue behavior of plain carbon steels, *Thin Solid Films* 290-291 (1996) 370–375.
- [66] R. Taheri, Dissertation: Evaluation of Electroless Nickel-Phosphorus (EN) Coatings, Saskatoon, 2003.
- [67] B. Lonyuk, I. Apachitei, J. Duszczuk, Effect of high-phosphorus electroless nickel coating on fatigue life of Al-Cu-Mg-Fe-Ni alloy, *Scripta Materialia* 57 (2007) 783–786.
- [68] M.A. Rahmat, R.H. Oskouei, R.N. Ibrahim, R.K. Singh Raman, The effect of electroless Ni-P coatings on the fatigue life of Al 7075-T6 fastener holes with symmetrical slits, *International Journal of Fatigue* 52 (2013) 30–38.
- [69] E. Puchicabrera, C. Villalobosgutierrez, I. Irausquin, J. Labarberasosa, G. Mesmacque, Fatigue behavior of a 7075-T6 aluminum alloy coated with an electroless Ni-P deposit, *International Journal of Fatigue* 28 (2006) 1854–1866.
- [70] H. Dong (Ed.), *Surface engineering of light alloys: Aluminium, magnesium and titanium alloys*, 1st ed., Woodhead, Oxford u.a., 2010.
- [71] A.L. Yerokhin, V.V. Lyubimov, R.V. Ashitkov, Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys, *Ceramics International* 24 (1998) 1–6.
- [72] F.C. Walsh, C.T.J. Low, R.J.K. Wood, K.T. Stevens, J. Archer, A.R. Poeton, A. Ryder, Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys, *Transactions of the IMF* 87 (2013) 122–135.

- [73] V. Dehnavi, Dissertation: Surface Modification of Aluminum Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation, Ontario, 2014.
- [74] Y. Guan, Y. Xia, G. Li, Growth mechanism and corrosion behavior of ceramic coatings on aluminum produced by autocontrol AC pulse PEO, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 4602–4612.
- [75] V. Dehnavi, X.Y. Liu, B.L. Luan, D.W. Shoesmith, S. Rohani, Phase transformation in plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 aluminum alloy, *Surface and Coatings Technology* 251 (2014) 106–114.
- [76] A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey, Plasma electrolysis for surface engineering, *Surface and Coatings Technology* 122 (1999) 73–93.
- [77] R.O. Hussein, X. Nie, D.O. Northwood, A. Yerokhin, A. Matthews, Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process, *Journal of Physics D: Applied Physics* 43 (2010) 105203.
- [78] H. Guo, M. An, S. Xu, H. Huo, Formation of oxygen bubbles and its influence on current efficiency in micro-arc oxidation process of AZ91D magnesium alloy, *Thin Solid Films* 485 (2005) 53–58.
- [79] W. Xue, Z. Deng, Y. Lai, R. Chen, Analysis of Phase Distribution for Ceramic Coatings Formed by Microarc Oxidation on Aluminum Alloy, *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998) 1365–1368.
- [80] G. Sundararajan, L. Rama Krishna, Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology, *Surface and Coatings Technology* 167 (2003) 269–277.
- [81] R.O. Hussein, X. Nie, D.O. Northwood, An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing, *Electrochimica Acta* 112 (2013) 111–119.
- [82] M. Treviño, R.D. Mercado-Solis, R. Colás, A. Pérez, J. Talamantes, A. Velasco, Erosive wear of plasma electrolytic oxidation layers on aluminium alloy 6061, *Wear* 301 (2013) 434–441.

- [83] M.M. Al Bosta, K.-J. Ma, H.-H. Chien, The effect of MAO processing time on surface properties and low temperature infrared emissivity of ceramic coating on aluminium 6061 alloy, *Infrared Physics & Technology* 60 (2013) 323–334.
- [84] E. Koroleva, G. Thompson, G. Hollrigl, M. Bloeck, Surface morphological changes of aluminium alloys in alkaline solution, *Corrosion Science* 41 (1999) 1475–1495.
- [85] Y.K. Pan, C.Z. Chen, D.G. Wang, X. Yu, Z.Q. Lin, Influence of additives on microstructure and property of microarc oxidized Mg–Si–O coatings, *Ceramics International* 38 (2012) 5527–5533.
- [86] K. Wang, B.H. Koo, C.G. Lee, Y.J. Kim, S. Lee, E. Byon, Effects of Hybrid Voltages on Oxide Formation on 6061 Al-alloys During Plasma Electrolytic Oxidation, *Chinese Journal of Aeronautics* 22 (2009) 564–568.
- [87] V. Rudnev, T. Yarovaya, D. Boguta, L. Tyrina, P. Nedozorov, P. Gordienko, Anodic spark deposition of P, Me(II) or Me(III) containing coatings on aluminium and titanium alloys in electrolytes with polyphosphate complexes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 497 (2001) 150–158.
- [88] H.-X. Li, R.-G. Song, Z.-G. Ji, Effects of nano-additive TiO₂ on performance of micro-arc oxidation coatings formed on 6063 aluminum alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 23 (2013) 406–411.
- [89] A.L. Yerokhin, A. Shatrov, V. Samsonov, P. Shashkov, A. Pilkington, A. Leyland, A. Matthews, Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process, *Surface and Coatings Technology* 199 (2005) 150–157.
- [90] R.O. Hussein, P. Zhang, X. Nie, Y. Xia, D.O. Northwood, The effect of current mode and discharge type on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloy AJ62, *Surface and Coatings Technology* 206 (2011) 1990–1997.
- [91] S.P. Sah, E. Tsuji, Y. Aoki, H. Habazaki, Cathodic pulse breakdown of anodic films on aluminium in alkaline silicate electrolyte – Understanding the role of cathodic half-cycle in AC plasma electrolytic oxidation, *Corrosion Science* 55 (2012) 90–96.

- [92] A.G. Rakoch, A.A. Gladkova, Z. Linn, D.M. Strekalina, The evidence of cathodic micro-discharges during plasma electrolytic oxidation of light metallic alloys and micro-discharge intensity depending on pH of the electrolyte, *Surface and Coatings Technology* 269 (2015) 138–144.
- [93] A.B. Rogov, V.R. Shayapov, The role of cathodic current in PEO of aluminum Influence of cationic electrolyte composition on the transient current-voltage curves and the discharges optical emission spectra, *Applied Surface Science* 394 (2017) 323–332.
- [94] W. Gebarowski, S. Pietrzyk, Influence of the Cathodic Pulse on the Formation and Morphology of Oxide Coatings on Aluminium Produced by Plasma Electrolytic Oxidation / Wpływ Impulsu Katodowego Na Tworzenie I Morfologie Warstw Tlenkowych Na Aluminium Otrzymywanych Na Drodze Plazmowego Utleniania Elektrolitycznego, *Archives of Metallurgy and Materials* 58 (2013).
- [95] S. Wang, Y. Xia, L. Liu, N. Si, Preparation and performance of MAO coatings obtained on AZ91D Mg alloy under unipolar and bipolar modes in a novel dual electrolyte, *Ceramics International* 40 (2014) 93–99.
- [96] R.O. Hussein, D.O. Northwood, J.F. Su, X. Nie, A study of the interactive effects of hybrid current modes on the tribological properties of a PEO (plasma electrolytic oxidation) coated AM60B Mg-alloy, *Surface and Coatings Technology* 215 (2013) 421–430.
- [97] R.O. Hussein, X. Nie, D.O. Northwood, A spectroscopic and microstructural study of oxide coatings produced on a Ti–6Al–4V alloy by plasma electrolytic oxidation, *Materials Chemistry and Physics* 134 (2012) 484–492.
- [98] Y. Guangliang, L. Xianyi, B. Yizhen, C. Haifeng, J. Zengsun, The effects of current density on the phase composition and microstructure properties of micro-arc oxidation coating, *Journal of Alloys and Compounds* 345 (2002) 196–200.
- [99] Y. Yangi, H. Wu, Effects of Current Density on Microstructure of Titania Coatings by Micro-arc Oxidation, *Journal of Materials Science & Technology* 28 (2012) 321–324.

- [100] Y. Yang, H. Wu, Effect of current density on corrosion resistance of micro-arc oxide coatings on magnesium alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 20 (2010) s688-s692.
- [101] J.B. Bajat, R. Vasilić, S. Stojadinović, V. Mišković-Stanković, Corrosion Stability of Oxide Coatings Formed by Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminum Optimization of Process Time, *Corrosion* 69 (2013) 693–702.
- [102] G. Lv, W. Gu, H. Chen, W. Feng, M.L. Khosa, L. Li, E. Niu, G. Zhang, S.-Z. Yang, Characteristic of ceramic coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation in silicate and phosphate electrolyte, *Applied Surface Science* 253 (2006) 2947–2952.
- [103] H. Kalkanç, S.C. Kurnaz, The effect of process parameters on mullite-based plasma electrolytic oxide coatings, *Surface and Coatings Technology* 203 (2008) 15–22.
- [104] J.A. Curran, H. Kalkanç, Y. Magurova, T.W. Clyne, Mullite-rich plasma electrolytic oxide coatings for thermal barrier applications, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 8683–8687.
- [105] E. Matykina, R. Arrabal, A. Mohamed, P. Skeldon, G.E. Thompson, Plasma electrolytic oxidation of pre-anodized aluminium, *Corrosion Science* 51 (2009) 2897–2905.
- [106] R.O. Hussein, D.O. Northwood, X. Nie, The effect of processing parameters and substrate composition on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloys, *Surface and Coatings Technology* 237 (2013) 357–368.
- [107] A. Venugopal, R. Panda, S. Manwatkar, K. Sreekumar, L.R. Krishna, G. Sundararajan, Effect of micro arc oxidation treatment on localized corrosion behaviour of AA7075 aluminum alloy in 3.5% NaCl solution, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 22 (2012) 700–710.
- [108] D. Krupa, J. Baszkiewicz, J. Zdunek, J.W. Sobczak, W. Lisowski, J. Smolik, Z. Słomka, Effect of plasma electrolytic oxidation in the solutions containing Ca, P, Si, Na on the properties of titanium, *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials* 100 (2012) 2156–2166.

- [109] X. Nie, E. Meletis, J. Jiang, A. Leyland, A. Yerokhin, A. Matthews, Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of Al₂O₃ coatings fabricated using plasma electrolysis, *Surface and Coatings Technology* 149 (2002) 245–251.
- [110] P. Kurze, Micro Arc/Spark Anodizing - was ist das?, *Galvanotechnik* 94 (2003) 1850–1863.
- [111] R.O. Hussein, D.O. Northwood, X. Nie, Coating growth behavior during the plasma electrolytic oxidation process, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 28 (2010) 766–773.
- [112] V. Dehnavi, B.L. Luan, D.W. Shoesmith, X.Y. Liu, S. Rohani, Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior, *Surface and Coatings Technology* 226 (2013) 100–107.
- [113] F. Jaspard-Mécuson, T. Czerwiec, G. Henrion, T. Belmonte, L. Dujardin, A. Viola, J. Beauvir, Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) process, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 8677–8682.
- [114] R. McPherson, Formation of metastable phases in flame- and plasma-prepared alumina, *Journal of Materials Science* 8 (1973) 851–858.
- [115] W. Xue, Z. Deng, R. Chen, T. Zhang, H. Ma, Microstructure and properties of ceramic coatings produced on 2024 aluminum alloy by microarc oxidation, *Journal of Materials Science* 36 (2001) 2615–2619.
- [116] H. Schaper, L.L. van Reijen, A quantitative investigation of the phase transformation of gamma to alpha alumina with high temperature DTA, *Thermochimica Acta* 77 (1984) 383–393.
- [117] C.J.-P. Steiner, D.P.H. Hasselman, R.M. Spriggs, Kinetics of the Gamma-to-Alpha Alumina Phase Transformation, *Journal of the American Ceramic Society* 54 (1971) 412–413.
- [118] R. Damani, P. Makroczy, Heat treatment induced phase and microstructural development in bulk plasma sprayed alumina, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 867–888.

- [119] H. Wu, J. Wang, B. Long, B. Long, Z. Jin, W. Naidan, F. Yu, D. Bi, Ultra-hard ceramic coatings fabricated through microarc oxidation on aluminium alloy, *Applied Surface Science* 252 (2005) 1545–1552.
- [120] L. Rama Krishna, K. Somaraju, G. Sundararajan, The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coatings obtained through microarc oxidation, *Surface and Coatings Technology* 163-164 (2003) 484–490.
- [121] R. Khan, A.L. Yerokhin, T. Pilkington, A. Leyland, A. Matthews, Residual stresses in plasma electrolytic oxidation coatings on Al alloy produced by pulsed unipolar current, *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 1580–1586.
- [122] J. Dean, T. Gu, T.W. Clyne, Evaluation of residual stress levels in plasma electrolytic oxidation coatings using a curvature method, *Surface and Coatings Technology* 269 (2015) 47–53.
- [123] A.L. Yerokhin, A. Shatrov, V. Samsonov, P. Shashkov, A. Leyland, A. Matthews, Fatigue properties of Keronite® coatings on a magnesium alloy, *Surface and Coatings Technology* 182 (2004) 78–84.
- [124] A. Němcová, P. Skeldon, G.E. Thompson, S. Morse, J. Čížek, B. Pacal, Influence of plasma electrolytic oxidation on fatigue performance of AZ61 magnesium alloy, *Corrosion Science* 82 (2014) 58–66.
- [125] I. Apachitei, B. Lonyuk, L.E. Fratila-Apachitei, J. Zhou, J. Duszczyk, Fatigue response of porous coated titanium biomedical alloys, *Scripta Materialia* 61 (2009) 113–116.
- [126] Y.M. Wang, P.F. Zhang, L.X. Guo, J.H. Ouyang, Y. Zhou, D.C. Jia, Effect of microarc oxidation coating on fatigue performance of Ti–Al–Zr alloy, *Applied Surface Science* 255 (2009) 8616–8623.
- [127] K. Dejun, L. Hao, W. Jinchun, Effects of micro arc oxidation on fatigue limits and fracture morphologies of 7475 high strength aluminum alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 650 (2015) 393–398.
- [128] N.P. Wasekar, A. Jyothirmayi, G. Sundararajan, Influence of prior corrosion on the high cycle fatigue behavior of microarc oxidation coated 6061-T6 Aluminum alloy, *International Journal of Fatigue* 33 (2011) 1268–1276.

- [129] B. Lonyuk, I. Apachitei, J. Duszczuk, The effect of oxide coatings on fatigue properties of 7475-T6 aluminium alloy, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 8688–8694.
- [130] B. Rajasekaran, S. Ganesh Sundara Raman, L. Rama Krishna, S.V. Joshi, G. Sundararajan, Influence of microarc oxidation and hard anodizing on plain fatigue and fretting fatigue behaviour of Al–Mg–Si alloy, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 1462–1469.
- [131] D.T. Asquith, A.L. Yerokhin, J.R. Yates, A. Matthews, Effect of combined shot-peening and PEO treatment on fatigue life of 2024 Al alloy, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1187–1191.
- [132] L. Wen, Y. Wang, Y. Jin, D. Sun, Design and Characterization of SMAT-MAO Composite Coating and Its Influence on the Fatigue Property of 2024 Al Alloy, *Rare Metal Materials and Engineering* 43 (2014) 1582–1587.
- [133] R.O. Hussein, D.O. Northwood, X. Nie, The influence of pulse timing and current mode on the microstructure and corrosion behaviour of a plasma electrolytic oxidation (PEO) coated AM60B magnesium alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 541 (2012) 41–48.
- [134] Y. Gu, C.-F. Chen, S. Bandopadhyay, C. Ning, Y. Zhang, Y. Guo, Corrosion mechanism and model of pulsed DC microarc oxidation treated AZ31 alloy in simulated body fluid, *Applied Surface Science* 258 (2012) 6116–6126.
- [135] C. Blawert, V. Heitmann, W. Dietzel, H.M. Nykyforchyn, M.D. Klapkiv, Influence of electrolyte on corrosion properties of plasma electrolytic conversion coated magnesium alloys, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 8709–8714.
- [136] T. Sankara Narayanan, I.S. Park, M.H. Lee, Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants Prospects and challenges, *Progress in Materials Science* 60 (2014) 1–71.
- [137] V. Dehnavi, D.W. Shoesmith, B.L. Luan, M. Yari, X.Y. Liu, S. Rohani, Corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings on an aluminium alloy

- The effect of the PEO process stage, *Materials Chemistry and Physics* 161 (2015) 49–58.
- [138] L. Wen, Y. Wang, Y. Zhou, J.-H. Ouyang, L. Guo, D. Jia, Corrosion evaluation of microarc oxidation coatings formed on 2024 aluminium alloy, *Corrosion Science* 52 (2010) 2687–2696.
- [139] C. Blawert, V. Heitmann, W. Dietzel, H.M. Nykyforchyn, M.D. Klapkiv, Influence of process parameters on the corrosion properties of electrolytic conversion plasma coated magnesium alloys, *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 68–72.
- [140] M.-A. Chen, S.-Y. Liu, J.-M. Li, N. Cheng, X.-M. Zhang, Improvement to corrosion resistance of MAO coated 2519 aluminum alloy by formation of polypropylene film on its surface, *Surface and Coatings Technology* 232 (2013) 674–679.
- [141] R.C. Barik, J.A. Wharton, R. Wood, K.R. Stokes, R.L. Jones, Corrosion, erosion and erosion–corrosion performance of plasma electrolytic oxidation (PEO) deposited Al₂O₃ coatings, *Surface and Coatings Technology* 199 (2005) 158–167.
- [142] Deutsches Institut für Normung e.V., DIN 50125, Prüfung metallischer Werkstoffe – Zugproben, Beuth Verlag, Berlin, 2016.
- [143] N. Kanani, *Moderne Mess- und Prüfverfahren für metallische und andere anorganische Überzüge*, expert-Verl., Renningen, 2007.
- [144] Deutsches Institut für Normung e.V., DIN EN ISO 6892-1, Metallische Werkstoffe – Zugversuch – Teil 1: Prüfverfahren bei Raumtemperatur, Beuth Verlag, Berlin, 2017.
- [145] Deutsches Institut für Normung e.V., DIN 50100, Durchführung und Auswertung von zyklischen Versuchen mit konstanter Lastamplitude für metallische Werkstoffproben und Bauteile, Beuth Verlag, Berlin, 2016.
- [146] ASTM International, ASTM G85, Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing, West Conshohocken, 2011.

- [147] Deutsches Institut für Normung e.V., DIN 50018, Prüfung im Kondenswasser-Wechselklima mit schwefeldioxidhaltiger Atmosphäre, Beuth Verlag, Berlin, 2013.
- [148] Verband der Automobilindustrie e. V., VDA 230-214, Beständigkeit metallischer Werkstoffe gegen Kondensat-Korrosion in abgasführenden Bauteilen - Prüfmethode, Dokumentation Kraftfahrtwesen e. V., Bietigheim-Bissingen, 2010.
- [149] J. Hoffmann, Dissertation: Entwicklung schneller röntgenographischer Spannungsmeßverfahren und ihre Anwendung bei Untersuchungen zum thermischen Eigenspannungsabbau, Karlsruhe, 1985.
- [150] H.P. Godard, The corrosion of light metals, Wiley-VCH, New York, 1967.
- [151] S. Nieland, Dissertation: Einfluss des Phosphors auf die Phasenbildung und das Phasenwachstum bei chemisch abgeschiedenen Ni/P-Bumps und schablonengedruckten Mikrokontakten, Berlin, 2002.
- [152] Deutsches Institut für Normung e.V., DIN EN ISO 4527, Autokatalytisch (außenstromlos) abgeschiedene Nickel-Phosphor-Legierungs-Überzüge, Beuth Verlag, Berlin, 2003.
- [153] Y. Ma, X. Zhou, Y. Liao, Y. Yi, H. Wu, Z. Wang, W. Huang, Localised corrosion in AA 2099-T83 aluminium-lithium alloy The role of grain orientation, Corrosion Science 107 (2016) 41–48.