

Wasserstoffeinlagerung an Ermüdungsrissen
der Aluminiumlegierung 6013 unter
korrosiver Umgebung

Dissertation

zur
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von
Christian Alexander Lenk
aus
Neumarkt in der Oberpfalz

Bonn 2009

Angefertigt mit Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. K. Maier
2. Gutachter: PD Dr. R. Vianden

Tag der Promotion: 13.08.2009

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn unter http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert, Erscheinungsjahr 2009

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Risse	6
2.1.1	Klassifikation von Defekten	6
	Nulldimensionale Defekte	6
	Eindimensionale Defekte	8
	Zweidimensionale Defekte	12
	Dreidimensionale Defekte	13
2.1.2	Mechanische Verformung	14
	Der Zugversuch	14
	Das Wechselverformungsexperiment	18
2.1.3	Ermüdungsbruch	20
2.2	Ausscheidungshärtung	22
2.3	Wasserstoff in Metallen	28
2.3.1	Chemische Reaktionen	28
2.3.2	Diffusion	30
	Klassische Diffusion	31
	Inkohärentes Tunneln	32
	Kohärentes Tunneln	33
2.3.3	Wasserstoff, Deuterium und Tritium	33
2.3.4	Abschätzung der Diffusionslänge	35
3	Experimentelle Grundlagen	37
3.1	Der Forschungsstand	38
3.2	Alternative Nachweismethoden	40
3.2.1	Nachweis mit Kernreaktionen	40
3.2.2	ERDA	42
3.2.3	SIMS	42
3.3	Der experimentelle Aufbau „HSaw“	43
3.3.1	Das Funktionsprinzip von HSaw	43
3.3.2	Antrieb des Sägeblatts	46
3.3.3	Der Probenvorschub	47
	Die Hardware des Probenvorschubs	47

	Die Software des Probenvorschubs	48
3.3.4	Das Trichtersystem	49
3.3.5	Die Tiegelheizung	50
3.3.6	Das Kühlsystem	50
3.3.7	Das Schmetterlingsventil	51
3.3.8	Das Massenspektrometer	52
3.4	Die Wechselverformungsmaschine	53
3.5	Der Probenstandard	54
3.5.1	Das Probenmaterial AA6013	54
3.5.2	Die Probenpräparation	55
4	Messungen	57
4.1	Schnitt quer zum Riss	58
4.1.1	Das Masse-2-Signal	63
4.2	Schnitt längs zum Riss	64
5	Diskussion	69
5.1	Ausdehnung der beladenen Zone	70
5.2	Vergleich mit Positronenmessungen	70
5.3	Abschätzung der Deuteriumkonzentration	71
5.4	Deuteriumeinfluss auf mechanische Parameter	72
6	Zusammenfassung	73

1 Einleitung

Die Anwesenheit von Wasserstoff in Festkörpern bringt viele Vor- und Nachteile mit sich. So gewinnt Wasserstoff als zukünftiger Energieträger eine immer größer werdende Bedeutung und wird im Transportwesen und speziell im Automobilbau eine bedeutende Rolle spielen. Ein wichtiger Aspekt besteht in der Speicherung des Wasserstoffs als Energieträger. Zur Speicherung größerer Mengen wird Wasserstoff als komprimiertes Gas oder als tiefkalte Flüssigkeit gelagert. Die Lagerung als Flüssigkeit bringt den Vorteil der höchsten erreichbaren Energiedichte mit sich, erfordert aber gleichzeitig einen gewissen Energieaufwand zur Verflüssigung und eine etwas umständlichere Handhabung.

Wasserstoff kann auch als Metallhydrid in Festkörpern gespeichert werden. Für mobile Anwendungen ist diese Form der Speicherung sicherer, jedoch werden diese Hydridtanks mit steigendem Volumen schnell zu schwer.

Neben diesem Vorteil, der Wasserstoffspeicherung, kann die Anwesenheit von Wasserstoff in einem Festkörper auch zu erheblichen Nachteilen führen. Als eines der bekanntesten Beispiele sei hier auf die sogenannte Wasserstoffversprödung und die damit eng verbundene Spannungsrisskorrosion hingewiesen. Beide Effekte können zu einem immer noch sehr schwer vorhersehbaren und dramatischen Materialversagen führen, welches erhebliche wirtschaftliche Kosten und Folgen mit sich bringt.

Die vorliegende Arbeit ordnet sich ebenfalls im Forschungsgebiet der Wasserstoffversprödung ein und untersucht das Verhalten von Rissen in der im Flugzeugbau verwendeten Aluminiumlegierung AA6013 unter dem Einfluss eines korrosiven Mediums.

Seit etwa 40 Jahren wird im Flugzeugbau die Aluminiumlegierung AA2024 verwendet. Aufgrund dieser langen Einsatzzeit existiert ein breiter Erfahrungsschatz über die einzelnen Kennwerte und über das Ermüdungsverhalten dieser Legierung.

Der Vorteil der neuen Aluminiumlegierung AA6013 besteht darin, dass sie in einem Laserschweißverfahren verarbeitet werden kann. Dies führt im Vergleich zur Niet- und Klebbauweise, welche bei der Legierung AA2024 verwendet wurde, zu einer erheblichen Gewichts- und Fertigungskostenreduktion.

Um den bedenkenlosen Einsatz der neuen Legierung zu garantieren, sind ausgiebige Tests und Modellversuche, in denen die Legierung einer zyklischen Wechselbelastung ausgesetzt wird, durchzuführen. Auf diese Weise lassen sich das Rissbildungs- und das Rissausbreitungsverhalten näher studieren und wertvolle Erkenntnisse für den Umgang und Einsatz der Legierung gewinnen.

Bei jedem Start- und Landevorgang eines Flugzeugs wird dessen Außenhaut aufgrund des Druckunterschiedes einem Verformungszyklus ausgesetzt. An besonders belasteten Stellen kann dies zur Materialermüdung und letztlich zur Rissbildung führen.

In der Arbeit von Zamponi [Zam02] wurde das Rissbildungs- und das Rissausbreitungsverhalten sowohl unter normaler als auch unter korrosiver Atmosphäre in den Legierungen AA2024 und AA6013 miteinander verglichen. Es konnte der eindeutige Nachweis geliefert werden, dass sowohl die Rissausbreitungsgeschwindigkeit und auch das Ausheilen der Leerstellen in der plastischen Zone davon abhängen, ob die Wechselverformung in Luft oder in einer korrosiven Umgebung (3,5%ige NaCl-Lösung) stattgefunden hat.

Eine mögliche und naheliegende Erklärung für das beobachtete Verhalten besteht in der Annahme, dass Wasserstoff aus der NaCl-Lösung über die neu erzeugten Rissoberflächen in die Probe eindiffundiert und sich dann bevorzugt in die Fehlstellen im plastisch deformierten Bereich setzt.

Wenn diese Annahme richtig ist, sollte im plastischen Bereich der Probe eine erhöhte Wasserstoffkonzentration vorhanden sein.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht im orts aufgelösten Nachweis dieser erhöhten Wasserstoffkonzentration im plastisch deformierten Bereich des Ermüdungsrisses.

Bisher bekannte und etablierte Methoden für den Nachweis von Wasserstoff in Festkörpern würden für diese Zielstellung nur unbefriedigende Resultate bezüglich der Ortsauflösung beziehungsweise der Empfindlichkeit liefern.

Aus diesem Grund wurde, um das Ziel zu erreichen, ein speziell dafür entwickeltes Gerät, die Wasserstoffsäge („HSaw“) konstruiert und gebaut.

Der experimentelle Aufbau nutzt die Methode der thermischen Desorption. Zunächst werden unter Ultrahochvakuumbedingungen aus der Probe Späne mit einer Dicke von ca. $20\mu m$ ausgesägt. Die Späne fallen in einen heißen Tiegel und es kommt zu einem schlagartigen Ausdampfen des Wasserstoffs aus den Spänen. Die resultierende Druckerhöhung wird von einem Massenspektrometer aufgenommen, und durch die Zuordnung der zu diesem Signal zugehörigen Spanposition erhält man ein Wasserstoffprofil der Probe.

Für das korrosive Medium, die NaCl-Lösung, welches die Probe während der Risserzeugung umgibt, wurde Schwerwasser verwendet. Die Verwendung von Schwerwasser macht es möglich, zwischen dem von Natur aus in der Probe vorhandenen Wasserstoff und dem während der Wechselverformung eindiffundierten Deuterium zu unterscheiden.

Das eindiffundierte Deuterium wird ausschließlich nur im Probenvolumen im plastischen Bereich um den Ermüdungsriss nachgewiesen.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen und Zusammenhänge, die für ein tiefgehendes Verständnis der vorliegenden Arbeit benötigt werden, vorgestellt. Der erste Abschnitt behandelt das Thema „**Risse**“ (Kap. 2.1). Im zweiten Abschnitt wird auf den in der technischen Anwendung wichtigen Prozess der „**Ausscheidungshärtung**“ eingegangen (Kap. 2.2). Der dritte Abschnitt „**Wasserstoff in Metallen**“ handelt von Wasserstoff und dessen Verhalten in einem Kristall (Kap. 2.3).

2.1 Risse

Zunächst werden im Abschnitt „Klassifikation von Defekten“ die elementaren Gitterdefekte eines Kristalls erläutert. Im Anschluss daran wird im Abschnitt „Mechanische Verformung“ auf die grundlegenden Größen des Einfachzugversuchs und auf das Wechselverformungsexperiment eingegangen. Im Abschnitt „Ermüdungsbruch“ werden verschiedene Typen von Brüchen und der für diese Arbeit besonders interessante Ermüdungsbruch vorgestellt.

2.1.1 Klassifikation von Defekten

Ein idealer Kristall ist durch seine perfekte Translationssymmetrie ausgezeichnet. Ein realer Kristall besitzt im Gegensatz zu einem idealen Kristall immer Defekte. Eine mögliche und sehr treffende Definition von Defekten sei hier angegeben:

Falls um ein beliebig herausgegriffenes Atom die unmittelbare Umgebung (im zeitlichen Mittel) eine andere prinzipielle Symmetrie hat als die Umgebung eines Referenzatoms in einem perfekten Teil des Kristalls, haben wir am Aufpunkt einen Defekt [Foe09].

Entsprechend dieser Definition stellt bereits die Oberfläche eines Kristalls einen Defekt dar. In den meisten Fällen entstehen Baufehler durch äußere Einwirkungen, so z.B. beim Wachsen der Kristalle aus dem flüssigen oder gasförmigen Zustand, während Bestrahlung oder bei der plastischen Verformung [Hor08].

Für die Eigenschaften der Werkstoffe sind Gitterbaufehler von grundlegender Bedeutung. Zu den Eigenschaften, die durch Gitterbaufehler stark beeinflusst werden, gehören z.B. Plastizität und Festigkeit von Metallen, die Hochtemperaturfestigkeit, die elektrische Leitfähigkeit von Halbleitern, die magnetische Hysterese von Dauermagneten und Supraleitern und die Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen von kristallinen keramischen Stoffen [Hor08].

Die für diese Arbeit besonders relevanten Gitterfehler sind die Leerstellen, da diese ein attraktives Potential für den Wasserstoff darstellen. Der Wasserstoff kann seinerseits von einer Leerstelle eingefangen werden und sorgt somit für eine verminderte Beweglichkeit dieser Leerstelle.

Im Folgenden wird nun auf die einzelnen Defekttypen näher eingegangen, wobei sich eine Klassifikation nach ihrer Dimensionalität anbietet.

Nulldimensionale Defekte

Nulldimensionale Defekte werden häufig auch als Punktdefekte, Punktfehler oder atomare Defekte bezeichnet. Diese Defekte stellen eine Symmetrieverletzung des Kristallgitters in atomarer Ausdehnung dar. Man unterscheidet prinzipiell zwei Arten von Punktdefekten, die intrinsischen und die extrinsischen Defekte.

Intrinsische Defekte sind Leerstellen und Eigenzwischengitteratome. Bei einem Eigenzwischengitteratom neben einer Leerstelle, liegt ein Frenkel-Defekt (s. Abb. 2.1) vor.

Extrinsische Defekte hingegen werden mit Hilfe von Fremdatomen gebildet (s. Abb. 2.1). Man unterscheidet hierbei die sogenannten substitutionellen Fremdatome, die auf einem Gitterplatz liegen, und die interstitiellen Fremdatome, welche sich im Zwischengitter aufhalten.

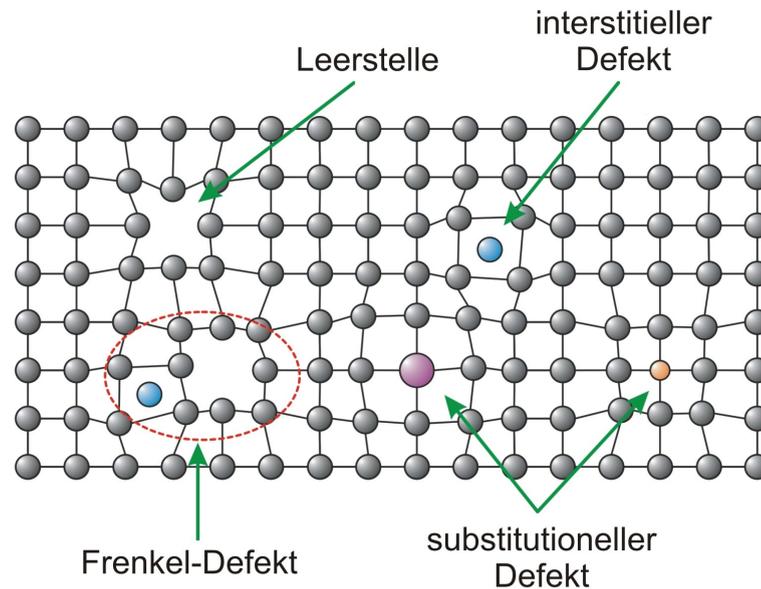


Abbildung 2.1: Die Abbildung zeigt einen zweidimensionalen Ausschnitt aus einem Kristallgitter, zusammen mit den elementaren Gitterdefekten. Man erkennt im rechten Bereich die extrinsischen Defekte wie das substitutionelle und das interstitielle Fremdatom. Außerdem ist die daraus resultierende Gitterverzerrung angedeutet. Im linken Teil der Abbildung ist eine Leerstelle und ein Frenkel-Defekt skizziert [Sve08].

In der Umgebung eines Punktdefekts verschieben sich die Atome etwas, um sich der Fehlstelle anzupassen. Ein Zwischengitteratom tritt praktisch nicht als einzelnes Atom auf einem Zwischengitterplatz auf, sondern zumeist teilen sich zwei Atome einen Gitterplatz, was als „Zwischengitterhantel“ bezeichnet wird [Got07]. Jeder Kristall, der sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, besitzt immer eine gewisse Mindestanzahl an intrinsischen Defekten. Zum Beispiel lässt sich die Leerstellenkonzentration c_L^a im thermodynamischen Gleichgewicht nach folgender Formel berechnen:

$$c_L^a = \exp\left(\frac{S_v^L}{k}\right) \exp\left(-\frac{H_B^L}{kT}\right) \quad (2.1)$$

Hierbei bedeutet H_B^L die Enthalpie für die Bildung einer Leerstelle, S_v^L die Änderung der Schwingungsentropie pro Leerstelle, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur [Got07].

Die Leerstellendichte beträgt bei Raumtemperatur ca. 10^{-12} , das heißt von einer Billion Gitterplätzen, das entspricht etwa einer 1mm^2 großen Gitterebene, ist ein Platz nicht

besetzt. Bis zum Schmelzpunkt der Metalle nimmt die Leerstellendichte auf ca. 10^{-4} zu, das entspricht ca. 100 Millionen Leerstellen je 1mm^2 [Bar04].

Nichtgleichgewichtsleerstellen können z.B. durch schnelles Abschrecken von höheren auf tiefere Temperaturen erzeugt werden. Hierbei wird sozusagen ein Teil der Leerstellen *eingefroren* und der Kristall befindet sich dann in einem übersättigten Zustand. Diese Leerstellen sind dann für den Ablauf von Selbst- und Fremddiffusionsvorgängen und damit für fast alle wichtigen Vorgänge in Werkstoffen von außerordentlicher Bedeutung [Ber00]. Punktdefekte lassen sich experimentell nachweisen. Sie stören den idealen Kristallaufbau und verursachen damit eine Änderung der physikalischen Eigenschaften. Am einfachsten ist ihr Einfluss auf den elektrischen Widerstand zu messen. Schreckt man eine Probe von einer hohen Temperatur ab und friert damit die Gitterfehler ein, so kann man ihren Widerstandsbeitrag als Erhöhung des Restwiderstandes leicht messen. Eine ausführlichere Beschreibung findet sich in [Got07].

Eine andere Möglichkeit zur sehr genauen Bestimmung der Änderung der Leerstellenkonzentration ist das Verfahren der Positronenvernichtung. Trifft ein Positron auf ein Elektron, so zerstrahlen beide in Gammaquanten. Die Wechselwirkung der Leerstelle mit einem Positron führt zu einer Verlängerung der Lebensdauer des Positrons. Diese Lebensdauererlängerung lässt sich in der emittierten Gammastrahlung sehr genau nachweisen, so dass die Leerstellenkonzentration exakt bestimmt werden kann [Got07].

Eindimensionale Defekte

Versetzungen sind die einzigen linienförmigen und damit eindimensionalen Gitterfehler eines Kristalls. Man kann sich eine Versetzung als eine in einen idealen Kristall eingeschobene Halbebene vorstellen. Eine Versetzung wird durch ihre Versetzungslinie und den sogenannten Burgersvektor beschrieben. Den Burgersvektor kann man durch den Burgersumlauf um einen Versetzungskern konstruieren.

Man unterscheidet zwei elementare Grundtypen von Versetzungen, die Stufen- und die Schraubenversetzung. Bei der Stufenversetzung stehen der Versetzungslinienvektor und der Burgersvektor senkrecht aufeinander, bei der Schraubenversetzung sind diese beiden parallel zueinander ausgerichtet. In einem realen Kristall tritt meistens ein Mischtyp aus den beiden Grundtypen auf, wie in Abbildung 2.2 zu sehen ist. Eine Versetzung kann aufgrund von geometrischen Bedingungen nicht einfach innerhalb eines Kristalls enden. Sie endet entweder an anderen Fehlern des Kristalls oder an Kristallgrenzflächen wie zum Beispiel den Korngrenzen oder der Kristalloberfläche. Außerdem können Versetzungen auch im Kristallinneren geschlossene Versetzungsringe bilden.

Als Maß für die in einem Kristall enthaltenen Versetzungen dient die sogenannte *Versetzungsdichte*, die man auf zwei Arten definieren kann:

1. Als Gesamtlänge aller Versetzungslinien pro Volumeneinheit mit der Einheit $\frac{\text{cm}}{\text{cm}^3}$
2. Als Anzahl der Durchstoßpunkte von Versetzungen pro Flächeneinheit mit $\frac{1}{\text{cm}^2}$

Beide Definitionen besitzen somit die Dimension einer reziproken Fläche, und die betreffenden Werte stimmen in der Größenordnung überein [Kle90].

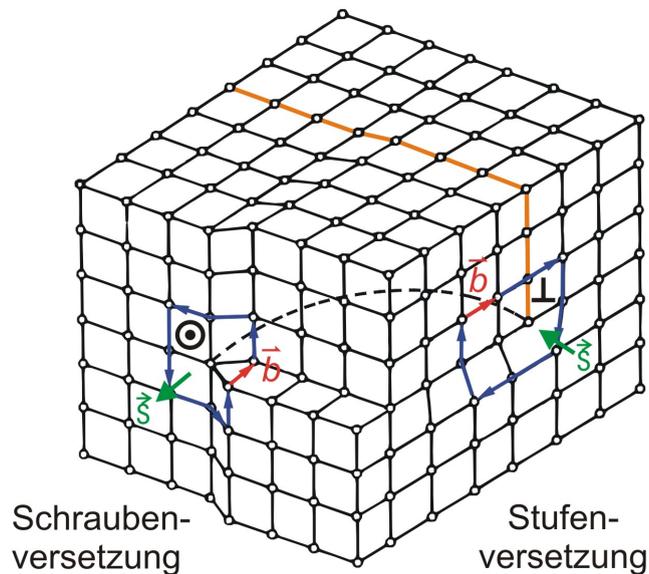


Abbildung 2.2: Die Abbildung zeigt eine dreidimensionale Darstellung eines Kristallgitters. An der linken Frontfläche ist eine reine Schraubenversetzung und auf der rechten Frontseite eine reine Stufenversetzung zu erkennen. Die gestrichelte Linie stellt den Mischtyp beider Versetzungsarten dar. Farblich hervorgehoben ist die in den Kristall eingeschobene Halbebene ([Mue06] nach [Joh92]).

In einem weichgeglühten Metall beträgt die Versetzungsdichte ca. 10^8cm^{-2} , d.h., in einem Volumen von 1mm^3 sind Versetzungslinien mit einer Gesamtlänge von 1km vorhanden. Durch Kaltverformen kann diese Linienlänge bis auf 10.000km anwachsen, d.h., die Versetzungsdichte steigt auf 10^{12}cm^{-2} [Bar04].

Versetzungen haben eine herausragende Bedeutung für die plastische Verformung eines Kristalls. Ohne Versetzungen und deren Bewegung gäbe es keine plastische Verformung und ein Kristall wäre im höchsten Maße spröde. (Eine Ausnahme bilden Formgedächtnislegierungen.)

Die Versetzungsbewegung findet auf den sogenannten Gleitebenen im Peierlspotential statt (s. Abb. 2.3). Die Gleichgewichtslagen der Versetzungslinie in der Gleitebene heißen Peierlstäler. Die Gleitebene wird vom Burgersvektor und von der Versetzungslinie aufgespannt. Gleitebenen sind vorzugsweise solche Gitterebenen, welche eine dichte Atombelegung aufweisen, also innerhalb der Ebene geringe Atomabstände und gleichzeitig große Abstände zur nächsten parallelen Nachbarebene. Diese Ebenen sind deshalb für die Versetzungsbewegung bevorzugt, weil die kritische Schubspannung dann den niedrigsten Wert aufweist [Ber00].

Schraubenversetzungen besitzen keine definierte Gleitebene, weil der Burgersvektor parallel zur Versetzungslinie liegt. Mit Hilfe des Mechanismus des Quergleitens kann eine

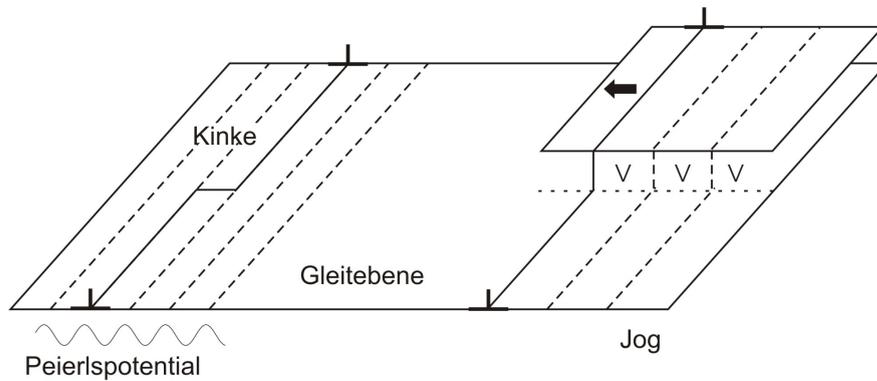


Abbildung 2.3: In dieser Abbildung sind Gleitebenen zusammen mit dem Peierlspotential und Versetzungen mit ihren Fehlern dargestellt. Links sieht man eine Stufenversetzung, die sich durch ungleichmäßiges Gleiten mit einer sogenannten Kinke im Peierlspotential weiterbewegt. Rechts erkennt man eine Versetzung, die mit Hilfe von Leerstellen (V) auf eine andere Gleitebene geklettert ist (nach [Haa03]).

Schraubenversetzung auch Hindernisse umgehen. Sie wechselt dann mit Hilfe einer zur ursprünglichen Gleitebene quer liegenden Gleitebene das Gleitsystem und kann dann in diesem in ihrer ursprünglichen Richtung weitergleiten [Ber00].

Stufenversetzungen und gemischte Versetzungen besitzen hingegen eine definierte Gleitebene. Sie können die Gleitebene nur durch Anlagern von Punktdefekten wie z.B. Leerstellen verlassen (klettern). Die angelagerten Leerstellen werden somit dem Kristallvolumen entzogen und die Versetzungen stellen somit Senken für Leerstellen dar. Allerdings kann dieser Prozess auch umgekehrt erfolgen und es können Leerstellen an Versetzungen erzeugt werden [Got07].

Das Versetzungsklettern ist aufgrund der Emission bzw. Absorption von Punktdefekten ein thermisch aktivierter Vorgang und tritt erst bei höheren Temperaturen deutlich hervor. Gleitbewegungen von Versetzungen bezeichnet man oft als konservativ, das Versetzungsklettern hingegen als nicht konservativ.

Versetzungen können Hindernisse, die in ihrer Gleitebene liegen, mit Hilfe des Prozesses des Quergleitens und des Kletterns umgehen.

Durch eine Versetzung kommt es zu Verspannungen und Verzerrungen des Kristallgitters. Es entsteht ein Spannungsfeld um den Versetzungskern, welches mit $\left(\frac{1}{r}\right)$ abfällt, wobei r der Abstand zu der Versetzungslinie ist. Aufgrund dieses Spannungsfeldes können sich Versetzungen gegenseitig beeinflussen, sie können sich voneinander abstoßen oder sich gegenseitig anziehen.

Versetzungen, die eine Gleitebene durchstoßen, bilden für eine in der Ebene gleitende Versetzung ein Bewegungshindernis, man spricht von Waldversetzungen [Ber00].

Ein besonders stabiles Hindernis stellt die sogenannte *Lomer-Cottrell-Versetzung* dar, bei der sich zwei aufgespaltene Versetzungen auf zwei zueinander geneigten Gleitebenen treffen und eine neue Versetzung bilden, deren Burgersvektor nicht mehr in einer der beiden Gleitebenen liegt [Ber00].

Bei der plastischen Verformung eines Kristalls nimmt in aller Regel die Versetzungsdichte stark zu. Diesen Sachverhalt kann man nicht mehr einfach durch die Bewegung von Versetzungen allein beschreiben. Die Dichte der im undeformierten Kristall enthaltenen Versetzungen ist viel zu klein, als dass sie die beobachteten Versetzungsdichten erklären könnte. Es muss also einen Mechanismus geben, der neue Versetzungen erzeugt. Der bekannteste Mechanismus ist die sogenannte *Frank-Read-Quelle*, und diese soll hier kurz vorgestellt werden (s. Abb. 2.4).

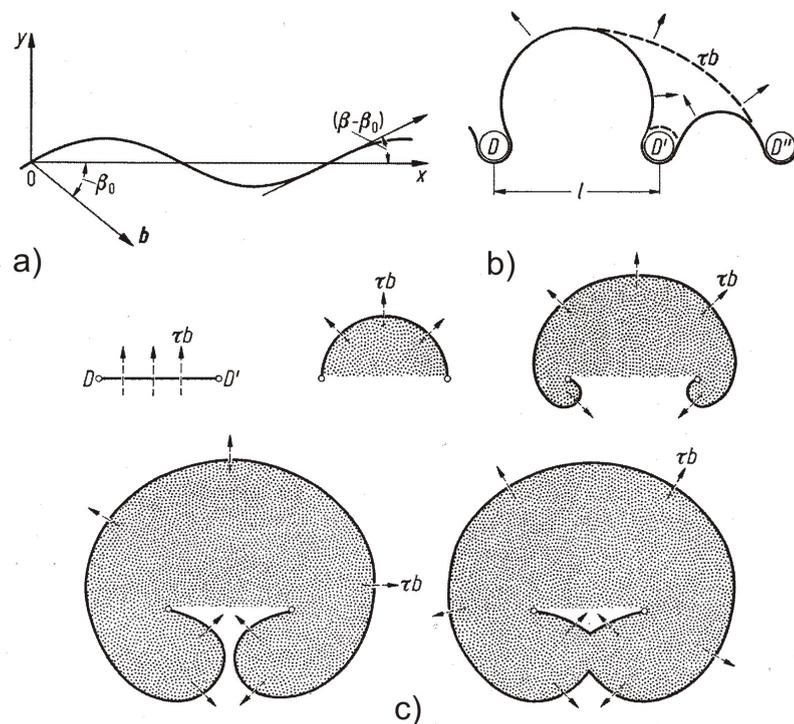


Abbildung 2.4: a) Gekrümmte Versetzungslinie; b) Versetzungssegment $\overline{DD'}$ wird unter der Kraft τb instabil und vereinigt sich mit $\overline{D'D''}$ unter Zurücklassen eines Rings um $\overline{D'}$; c) Frank-Read-Quelle der Länge $l = DD'$ erzeugt einen Versetzungsring und reproduziert sich [Haa74].

Ein Teil einer Versetzungslinie sei an zwei Punkten *festgepinnt*. Auf eine von außen angelegte Schubspannung reagiert diese Versetzungslinie mit einem Ausbauchen zwischen den beiden Fixpunkten, wobei der Krümmungsradius zunächst kleiner wird und bei halbkreisförmiger Ausbuchtung den minimalen Wert erreicht [Kop07]. Bei weiterer Bewegung der Ausbuchtung wird der Krümmungsradius wieder größer. Nach Durchlaufen eines Zwischenstadiums schließt sich die Versetzung wieder und es entsteht zusätzlich ein geschlossener Versetzungsring. Der ganze Prozess kann sich nun von vorne wiederholen.

Zweidimensionale Defekte

Als zweidimensionale und damit flächenhafte Defekte werden Korngrenzen, Phasengrenzen und Stapelfehler bezeichnet.

Bei den Korngrenzen unterscheidet man zwischen Kleinwinkel- und Großwinkelkorngrenzen sowie zwischen Kippkorn- und Drehkorngrenzen und einem Spezialfall, den sogenannten Zwillingskorngrenzen.

Kristalline Werkstoffe bestehen meistens nicht aus einem einzigen Kristall, sondern aus vielen einzelnen Kristallkörnern. Welche Art von Korngrenze zwischen zwei aneinandergrenzenden Kristallkörnern vorliegt, hängt von der Art und Weise ab, in welcher Beziehung die beiden Kristallgitter zueinander stehen.

Eine Großwinkelkorngrenze trennt zwei Körner, deren Kristallgitter einen Orientierungsunterschied von mehr als 4° aufweisen [Kle90]. Die Grenzschicht ist mehrere Atomlagen dick. Für Versetzungen sind diese Großwinkelkorngrenzen unpassierbar.

Im Gegensatz dazu sind Kleinwinkelkorngrenzen sehr viel dünner (s. Abb. 2.5). Eine Kleinwinkelkorngrenze kann man sich aus mehreren in einer Reihe übereinander angeordneten Stufenversetzungen aufgebaut vorstellen [See65]. Der Orientierungsunterschied der beiden Kristallgitter ist kleiner als 4° . Versetzungen können diese Art von Korngrenzen passieren, indem sie zunächst in diese eingebaut und dann auf der anderen Seite wieder ausgebaut werden [Vol89].

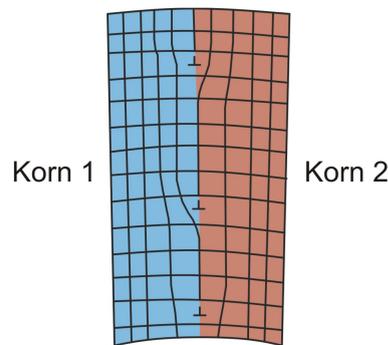


Abbildung 2.5: Die Abbildung zeigt zwei Kristallkörner zusammen mit ihrem Gitter. Der Orientierungsunterschied ist sehr klein und die Korngrenze wird von vielen übereinander angeordneten Stufenversetzungen aufgebaut [Klo07].

Es werden außerdem noch die Dreh- und Kippgrenzen unterschieden, je nachdem ob die angrenzenden Körner durch eine Drehung oder eine Verkipfung in ein einziges Korn überführt werden können. Drehgrenzen werden aus Netzwerken von Schraubenversetzungen und Kippgrenzen aus Stufenversetzungen aufgebaut. Die meisten Korngrenzen sind jedoch aus einer Mischung aus diesen beiden Typen aufgebaut [Vol89].

Bei einer Zwillingskorngrenze sind die beiden Kristalle spiegelsymmetrisch zur Korngrenze angeordnet und bilden damit eine verzerrungsfreie Korngrenze.

Phasengrenzen trennen Bereiche, die eine unterschiedliche Gitterstruktur bzw. eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung aufweisen. Sind sich die beiden Phasen ähnlich, so können sie kohärente bzw. teilkohärente Grenzflächen bilden, wobei ein definierter Zusammenhang zwischen den Orientierungen der beiden Gitter bestehen muss. Sind die beiden Phasenstrukturen zu unterschiedlich, so bildet sich eine inkohärente Phasengrenze aus (s. Abb. 2.6).

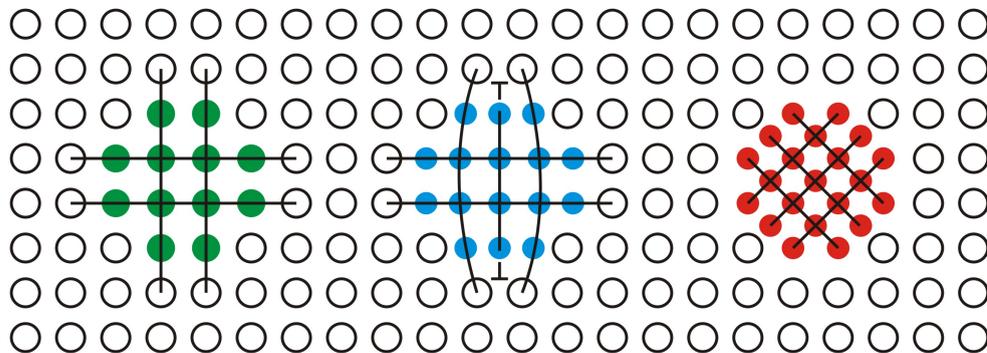


Abbildung 2.6: Bei der kohärenten Ausscheidung links setzen sich die Gitterebenen der Matrix stetig in der Ausscheidung fort. Im mittleren Bild, der teilkohärenten Ausscheidung, kommt es zur Bildung von Anpassversetzungen. Bei der inkohärenten Ausscheidung im rechten Bild sind die Kristallstrukturen der beiden Phasen unterschiedlich (nach [Klo07]).

Ein Stapelfehler ist ein weiterer zweidimensionaler Defekt, der zu Unregelmäßigkeiten im Kristallgitter führt. Als Beispiel kann bei einem kubisch flächenzentrierten Kristall mit der Stapelfolge ABCABC eine aufgespaltene Versetzung die Atome so gegeneinander verschieben, dass die C-Schicht zur A-Schicht wird. Dann ist die Schichtfolge ABABCA und es liegt ein Stapelfehler vor [Vol89].

Im Gegensatz zu Korngrenzen weisen die Kristallbereiche beiderseits des Stapelfehlers keinen Unterschied in der Orientierung ihrer Gitter auf. Bereits eine parallele Verschiebung um einen bestimmten Vektor bringt beide Gitter miteinander zur Deckung [Kle90].

Dreidimensionale Defekte

Unter dreidimensionalen Defekten versteht man beispielsweise Leerstellencluster und Ausscheidungen. Sind Leerstellen in einer höheren Konzentration vorhanden, als es dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht, können sie sich zu Leerstellenagglomeraten mit einer typischen Größe von 5 – 50 Leerstellen zusammenlagern. Sind diese Agglomerate größer als ein Nanometer, spricht man auch von Mikroporen [Zam02].

Ausscheidungen können, wie in Abbildung 2.6 zu sehen ist, in kohärenter, teilkohärenter oder inkohärenter Form vorliegen. Ihnen kommt bei der in Kapitel 2.2 behandelten Ausscheidungshärtung eine besondere Rolle zu.

2.1.2 Mechanische Verformung

Nachdem im vorhergehenden Kapitel die möglichen Defekte eines realen Kristalls beschrieben wurden, interessiert uns im folgenden Kapitel die Art und Weise, wie ein Kristall reagiert, wenn auf ihn von außen Kräfte ausgeübt werden. Es werden nun die zwei wichtigsten Experimente zur Charakterisierung eines Werkstoffes vorgestellt: der Zugversuch und das Wechselverformungsexperiment.

Allgemein kann man sagen, dass die mechanische Verformung eines metallischen Werkstoffes makroskopisch gesehen aus einem reversiblen elastischen und einem irreversiblen plastischen Anteil besteht. Die elastische Reversibilität bedeutet, dass nach Wegnahme der Last die Verformung vollständig zurückgeht. Bei der plastischen Verformung hingegen bleibt nach Wegnahme der äußeren Kraft eine Deformation zurück. Selbst wenn sich im elastischen Bereich die Verformung makroskopisch betrachtet vollständig zurückbildet, kommt es mikroskopisch gesehen zu Veränderungen im Material. Diese mikroskopischen Veränderungen spielen bei der sogenannten Materialermüdung eine besondere Rolle.

Bei der Beurteilung der mechanischen Eigenschaften eines gegebenen Werkstoffes spielen folgende Arten der Beanspruchung eine Rolle: die Höhe der Spannung, die Belastungsgeschwindigkeit, die Dauer der Belastung, die Anzahl und die Frequenz periodischer Lastwechsel, die Temperatur sowie die chemische Umgebung [Hor08].

Der Zugversuch

Der Zugversuch liefert Informationen über das Werkstoffverhalten bei einachsiger gleichmäßiger Zugbelastung. Die Abbildung 2.7 zeigt exemplarisch den Sachverhalt und die dabei auftretenden Größen. Der Stab mit der Anfangslänge L_0 und dem Querschnitt A_0 wird einer äußeren Zugkraft F ausgesetzt. Als Folge davon wird der Stab etwas länger und wächst auf die Länge L an, während gleichzeitig sein Querschnitt auf die Größe A schrumpft.

Zur besseren Beschreibung des Versuchs und um unabhängig von der Anfangslänge und dem Anfangsquerschnitt zu sein, benutzt man zur Charakterisierung eines Materials die Größen „Spannung“ und „Dehnung“.

Die technische Dehnung „ ϵ_t “ beschreibt die relative Längenänderung und ist definiert als:

$$\epsilon_t = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (2.2)$$

Die technische Spannung „ σ_t “ ist stets auf die Anfangsquerschnittsfläche A_0 bezogen und definiert als:

$$\sigma_t = \frac{F}{A_0} \quad (2.3)$$

Des Weiteren kann man noch die sogenannte wahre Dehnung und die wahre Spannung definieren als:

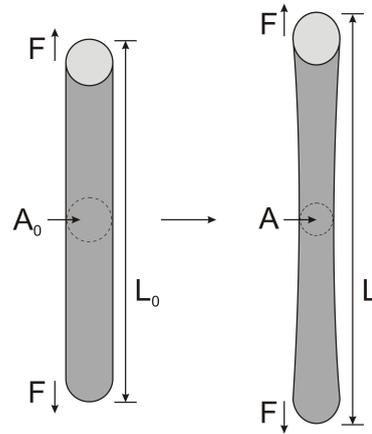


Abbildung 2.7: Beim Zugversuch wird ein Stab einer axial wirkenden Kraft ausgesetzt. Der Stab reagiert mit einer Dehnung von der Anfangslänge L_0 auf die aktuelle Länge L . Aufgrund der Volumenkonstanz nimmt der Anfangsquerschnitt von A_0 auf A ab (nach [Loe08]).

$$\epsilon_w = \ln(1 + \epsilon_t) \quad (2.4)$$

$$\sigma_w = \frac{F}{A} = \sigma_t(1 + \epsilon_t) \quad (2.5)$$

Der Zugversuch kann dehnungs- bzw. spannungskontrolliert durchgeführt werden. Beim dehnungskontrollierten Versuch wird die Dehnrate $\dot{\epsilon}$ konstant gehalten, Entsprechendes gilt für die spannungskontrollierte Durchführung:

$$\dot{\epsilon} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta L}{L} \right) \quad (2.6)$$

Trägt man die gemessene Spannung über der dazugehörigen Dehnung auf, erhält man die für ein bestimmtes Material typische Spannungs-Dehnungskurve (s. Abb. 2.8).

Zu Beginn des Zugversuchs im sogenannten elastischen Bereich erkennt man zwischen der Spannung und der Dehnung einen linearen Zusammenhang. Dieser Bereich wird durch das Hook'sche Gesetz beschrieben:

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (2.7)$$

Die Proportionalitätskonstante ist hier der Elastizitätsmodul E . Im elastischen Bereich bildet sich makroskopisch gesehen die Verformung nach Wegnahme der Last vollständig zurück. An den elastischen Bereich schließt sich der plastische Bereich an, wobei der Übergang zwischen beiden Bereichen nicht klar zu trennen ist. Man definiert deshalb die sogenannte „Streckgrenze“. Das ist die Spannung, bei der nach Entlastung eine Verformung von 0,2% in der Probe zurückbleibt. Diese Grenze ist groß genug, um relativ leicht gemessen zu werden, und gleichzeitig klein genug, um den Übergang „elastisch-plastisch“ ausreichend gut zu kennzeichnen [Ber00].

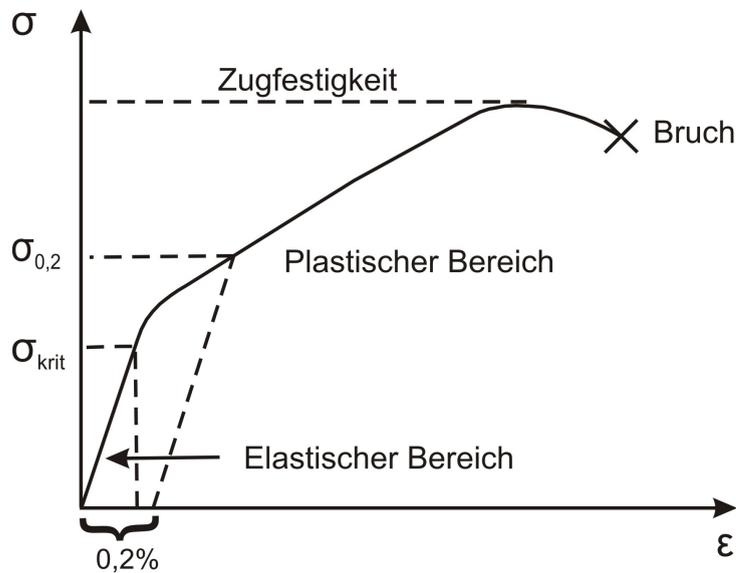


Abbildung 2.8: Die Abbildung zeigt eine für einen metallischen Werkstoff typische, technische Spannungs-Dehnungskurve. Bis zur kritischen Spannung σ_{krit} liegt ein linear elastisches Verhalten vor, und es gilt das Hook'sche Gesetz. Nach Überschreiten der Streckgrenze $\sigma_{0,2}$ schließt sich der Bereich der plastischen Verformung an. Schließlich wird bei weiterer Belastung die Zugfestigkeit des Materials erreicht, und es kommt nach einem Abfall der technischen Spannung aufgrund der Einschnürung zum finalen Bruch des Werkstücks [Zam02].

Im plastischen Bereich kommt es zu einer Verfestigung der Probe, und die Spannung steigt mit weiterer Dehnung an. Die Ursache der Verfestigung liegt in der Natur der mikroskopischen Mechanismen der plastischen Verformung [Vol89].

Aufgrund der Volumenkonstanz geht mit der Verlängerung der Probe eine Querschnittsverminderung einher. Diese Querschnittsverminderung verteilt sich bis zu einem gewissen Verformungsgrad gleichmäßig über die gesamte Probe. Den Verformungsgrad, bis zu dem diese gleichmäßige Verjüngung gegeben ist, nennt man Gleichmaßdehnung und die entsprechende Spannung bezeichnet man als Zugfestigkeit. Erhöht man die Spannung über diese Zugfestigkeit hinaus, kommt es an einer zufälligen Stelle zu einer Einschnürung der Probe und damit zu einer starken lokalen Querschnittsverminderung. Die wahre Spannung steigt an der Einschnürstelle stark an, während die technische Spannung, welche die Querschnittsverminderung nicht berücksichtigt, wieder abfällt. Schließlich kommt es im verjüngten Bereich zum Bruch der Probe.

Bei der bisherigen Darstellung der plastischen Verformung wurde die Probe wie ein Kontinuum behandelt. Allgemein besteht ein metallischer Werkstoff jedoch aus einer Vielzahl von Kristallkörnern. Das hat zur Folge, dass sich der gesamte Werkstoff nicht durch eine kontinuierliche Querschnittsverminderung verformt, sondern durch ein Abgleiten entlang bestimmter kristallographischer Ebenen in bestimmte kristallographische Richtungen. Beim Abgleiten werden Gleitsysteme mit dichtest gepackter Ebene und dichtest ge-

packter Richtung bevorzugt. Die Abgleitung findet nicht in einer einzelnen Ebene, sondern in einer Schar von parallelen Ebenen statt [Vol89]. Man spricht dann von sogenannten Gleitbändern.

Für das Abgleiten ist nicht die von außen angelegte Normalspannung entscheidend, sondern vielmehr die in einem Gleitsystem wirkende Schubspannung. Den Zusammenhang zwischen Normalspannung und Schubspannung zeigt die folgende Abbildung 2.9:

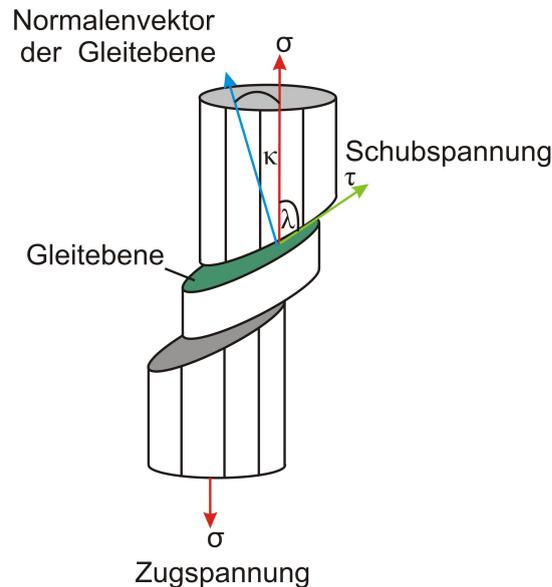


Abbildung 2.9: Die Abbildung zeigt den Zusammenhang zwischen der äußeren Normalspannung σ und der in der Gleitfläche wirkenden Schubspannung τ (nach [Wid97]).

Hierbei ist „ κ “ der Winkel zwischen Normalspannung und der Gleitflächennormalen und „ λ “ der Winkel zwischen Normalspannung und der Gleitrichtung. Die in der Gleitfläche wirkende Schubspannung „ τ “ ergibt sich dann zu:

$$\tau = \sigma \cdot \cos \lambda \cdot \cos \kappa \quad (2.8)$$

Diese Formel ist auch unter dem Namen „Schmidtsches Schubspannungsgesetz“ bekannt [Vol89]. Für einen Winkel von „ $\kappa = \lambda = 45^\circ$ “ wird die Schubspannung maximal und entspricht gleich der halben äußeren Normalspannung.

Geht man davon aus, dass die Verformung durch „starres“ Abgleiten zweier Ebenen stattfindet, kann man einen theoretischen Wert für die notwendige Schubspannung herleiten. Vergleicht man diesen theoretischen Wert mit experimentell gemessenen Werten, stellt man fest, dass die realen Schubspannungen um drei bis vier Größenordnungen kleiner sind als die theoretisch hergeleiteten Werte. Der Grund dafür liegt in der falschen Annahme des starren Abgleitens. Mit Hilfe der Entdeckung der Versetzungen und der Versetzungsbewegung konnte dieser scheinbare Widerspruch gelöst werden.

Beim starren Abgleiten müssten sämtliche Atombindungen zwischen zwei benachbarten Ebenen gleichzeitig gelöst werden. Bei der Versetzungsbewegung hingegen werden lokal

immer nur die atomaren Bindungen entlang der Versetzungslinie gelöst. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2.10 anschaulich dargestellt.

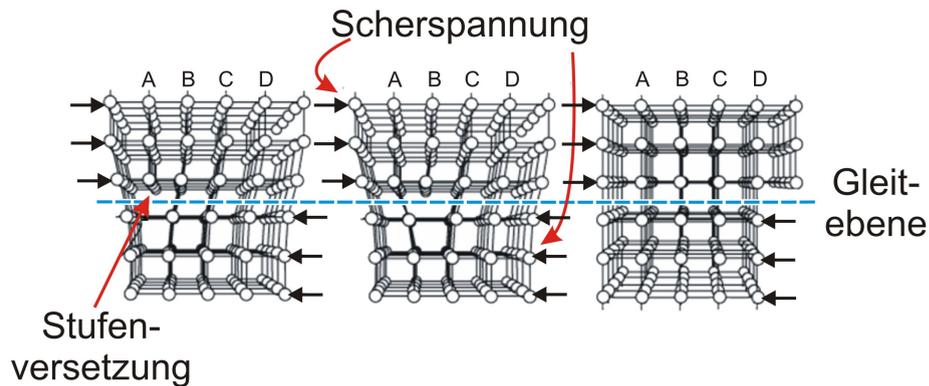


Abbildung 2.10: Unter einer von außen wirkenden Schubspannung auf einen Kristall beginnt eine Versetzung zu wandern. Hierbei werden nur die atomaren Bindungen entlang der Versetzungslinie gelöst und unmittelbar wieder neu geknüpft. Als Ergebnis wurde der Kristall um eine Gitterkonstante entlang der Gleitebene abgeschert ([Ort07] nach [Föl07]).

Das Wechselverformungsexperiment

Dieses Experiment simuliert, im Gegensatz zum oben beschriebenen Zugversuch, Belastungen, wie sie an Bauteilen auftreten, die einer periodisch wirkenden Kraft ausgesetzt sind. Bereits um 1850 hat August Wöhler Wechselbeanspruchungsexperimente an Eisenbahnachsen durchgeführt und deren Bruchverhalten näher untersucht [Brg05]. Im Wöhlerdiagramm ist die Belastung der Probe über der Anzahl der Lastwechsel aufgetragen. Die Probe wird dabei häufig solange einer sinusförmigen Schwingbeanspruchung ausgesetzt, bis sie schließlich bricht. Man trägt dann im Wöhlerdiagramm an der entsprechenden Stelle einen Punkt ein, der stellvertretend für die Probe steht (s. Abb. 2.11). Führt man dieses Experiment für eine entsprechend große Anzahl an Proben durch, so lässt sich eine Wahrscheinlichkeit für das Bauteilversagen bei festgelegter Spannung und Zyklenzahl angeben.

Beim dehnungskontrollierten Wechselverformungsexperiment wird die Probe mit einer fest vorgegebenen Dehnungsamplitude verformt. Im Spannungs-Dehnungsdiagramm erhält man eine mechanische Hystereseschleife (s. Abb. 2.12). Mit steigender Zyklenzahl nimmt die maximale Spannung, die notwendig ist, um die vorgegebene Dehnung zu erreichen, zu. Dieser Prozess wird Verfestigung genannt und tritt meistens bei Metallen auf [Bar04]. Durch die Verfestigung erreicht die maximale Spannung einen Sättigungswert. Je nach Werkstoff wie zum Beispiel bei Stählen kann nach der Verfestigung eine Entfestigung erfolgen.

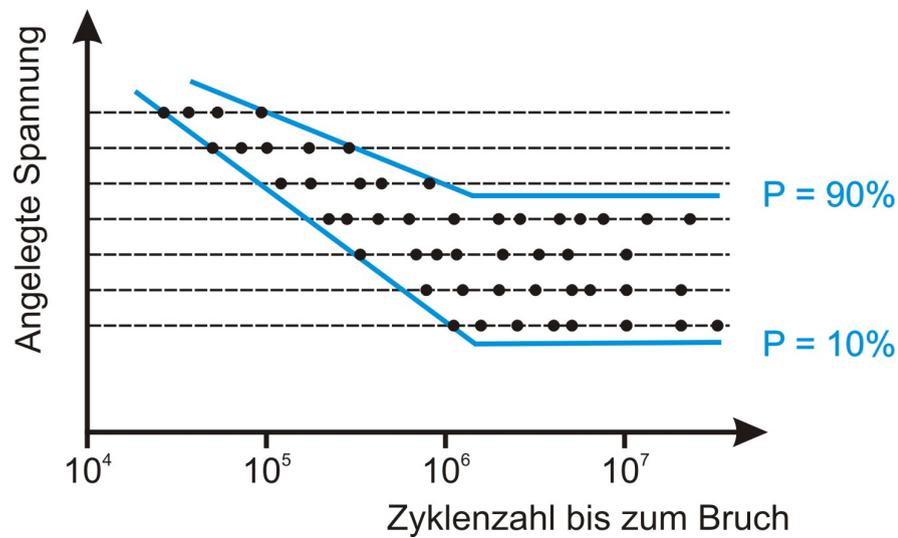


Abbildung 2.11: Schematisches Wöhlerdiagramm. Die Punkte im Diagramm entsprechen Proben, die bei einer bestimmten Zyklenzahl und einer gewissen Spannung gebrochen sind. Falls es nicht zum Bruch der Probe innerhalb einer gewissen Lastwechselzahl kommt, spricht man auch von sogenannten „Durchläufern“ (nach [Mue06]).

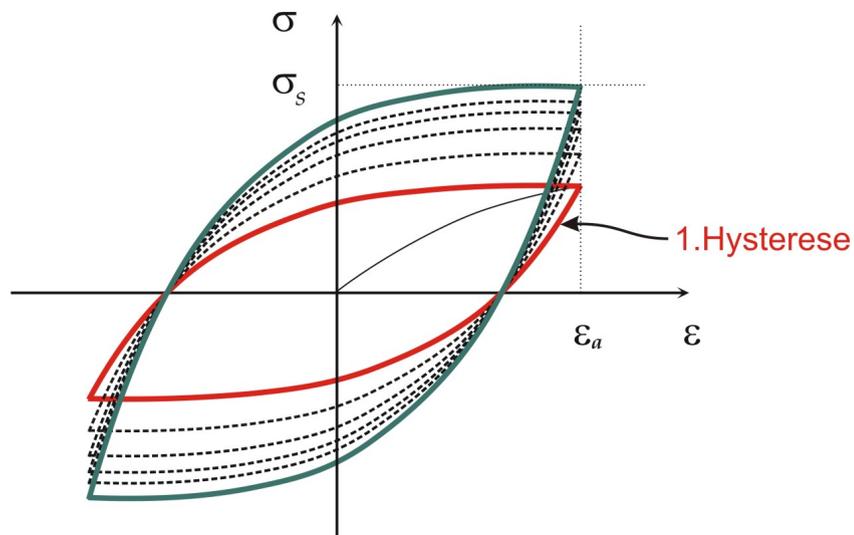


Abbildung 2.12: Das Spannungs-Dehnungsdiagramm zeigt idealisierte Hysteresekurven bei einem dehnungskontrollierten Wechselverformungsversuch. Die erste Hysteresekurve ist zur Verdeutlichung in rot dargestellt. Des Weiteren ist die Verfestigung der Probe angedeutet zusammen mit dem Sättigungswert für die maximale Spannung σ_s (nach [Haa03]).

2.1.3 Ermüdungsbruch

Sind die mechanischen Belastungen auf ein Bauteil zu groß, oder wird dieses Bauteil zu lange einer Wechselbelastung ausgesetzt, kann es zum Bruch und damit zum Bauteilversagen bzw. Materialversagen kommen. Je nach Art und Dauer der Belastung unterscheidet man verschiedene Arten von Brüchen.

Um einen **Spröbruch** hervorzurufen, reichen schon kurzzeitige Belastungen aus. Es kommt zu keiner oder nur zu einer sehr geringen plastischen Verformung. Typische Materialien für diese Sorte von Bruch sind Keramiken oder gehärtete Stähle.

Auch der **Duktilbruch** wird durch eine kurzzeitige Belastung hervorgerufen. Jedoch kommt es im Gegensatz zum Spröbruch zu einer merklichen plastischen Verformung vor dem Bruch.

Der **Kriechbruch** setzt bei lang anhaltender Belastung bei höheren Temperaturen ein.

Auf den für diese Arbeit interessanten **Ermüdungsbruch**, dem eine lang andauernde Wechselbelastung vorausgeht, soll im Folgenden näher eingegangen werden.

Die Gesamtlebensdauer eines bis zum Bruch belasteten Bauteils teilt sich auf in die Zeit, die es zur Rissbildung braucht, und die Zeit zur Rissausbreitung. Gemessen an der Gesamtlebensdauer kann die Zeitspanne der Rissbildung einen Anteil von 10% oder 90% betragen, je nach Art der Rissbildungsmechanismen [Vol89].

Zur Rissentstehung hat P. Neumann ein Modell vorgeschlagen, das die Rissbildung und -ausbreitung durch Grobgleiten und die Bildung von Extrusionen und Intrusionen vorher sagt (s. Abb. 2.13).

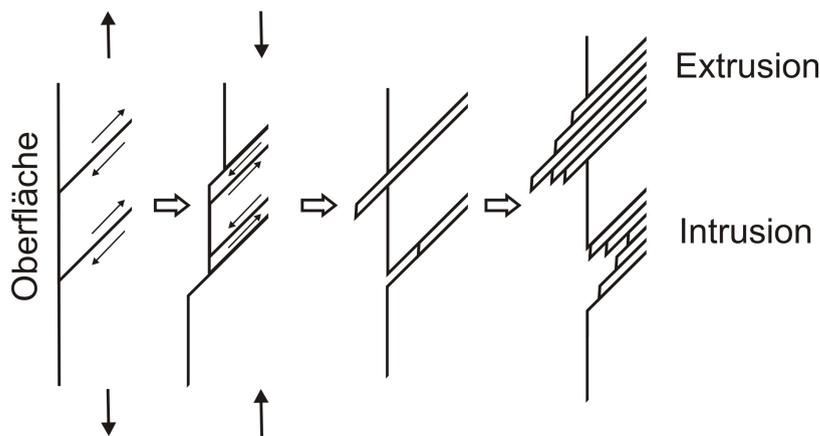


Abbildung 2.13: Durch Abgleitung können an der Oberfläche Ex- und Intrusionen entstehen. Diese stellen Keime für die Rissbildung dar (nach [Loe08]).

Es sei in Abbildung 2.14 die Gleitebene (1) unter der Gleitstufe verfestigt. Dann hat in der nächsten Zugphase die Gleitebene (2) an einer scharfen Oberflächenkante eine große

Schubspannung und gleitet ab (Skizze b). Bei der nachfolgenden Entlastung (Skizze c) gleiten die Ebenen (1) und (2) nicht notwendig in der umgekehrten Reihenfolge zurück. Der Grund dafür kann z.B. in einer Oxidation der Oberfläche liegen. Dann wird in der nächsten Zugphase der Zustand in der Skizze (d) erreicht und der Vorgang wiederholt sich entsprechend [Haa74].

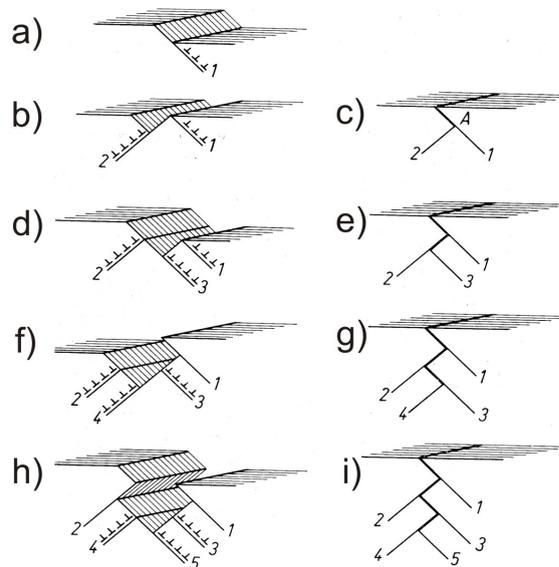


Abbildung 2.14: Modell von P. Neumann für die Bildung eines Risses an groben Oberflächenstufen bei symmetrischen Zug-Druck-Wechseln. Zugphasen links, Entlastung rechts (nach [Haa74]).

Forsyth hat die Rissbildung und Rissausbreitung in Aluminium beobachtet und in zwei Bereiche eingeteilt. Im ersten Bereich breitet sich der Riss entlang einer günstig orientierten Gleitebene unter 45° zur Oberfläche aus. Durch Gleitung setzt in einem einzigen Gleitsystem die Rissbildung ein. In einem persistenten Gleitband kommt es wiederum zur Bildung von Ex- und Intrusionen. Jedoch ist zu beachten, dass technische Oberflächen genügend Fehler besitzen und somit die Ausbildung von Ermüdungsrissen nicht an die Bildung der Ex- und Intrusionen gebunden ist.

Im Normalfall breitet sich der Riss unter 45° zur Zugrichtung aus. Nun kommt es mit wachsender Risslänge zu einem Anstieg der Spannungsintensität und der Versetzungsdichte in der plastischen Zone vor der Rissspitze (s. Abb. 2.15). Dies führt dazu, dass sich der Riss als Spaltbruch senkrecht zur Zugrichtung weiter ausbreitet und sich nun im zweiten Stadium der Rissausbreitung befindet.

Hat sich der Riss in diesem Stadium so weit vergrößert, dass die Spannungsintensität im Zugspannungsmaximum die Bruchzähigkeit erreicht, setzt der Restbruch als Spaltbruch ein [Vol89].

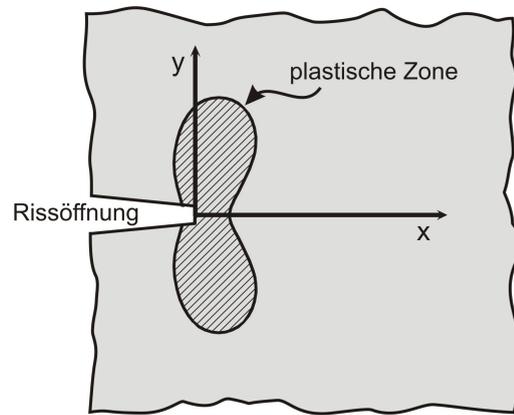


Abbildung 2.15: Plastische Zone nach Dugdale. In der plastischen Zone kommt es durch eine erhöhte Versetzungsdichte zu einer Verfestigung des Materials ([Hoe04] nach [Dug60]).

2.2 Ausscheidungshärtung

Für die Härtung eines metallischen Werkstoffes, also für die Erhöhung seiner mechanischen Festigkeit, gibt es mehrere Verfahren, die auf verschiedenen Mechanismen beruhen. Es soll ein kurzer Überblick über diese Mechanismen gegeben werden, wobei die sogenannte Ausscheidungshärtung in den Vordergrund gestellt wird.

Allgemein lässt sich sagen, dass die Härte eines Werkstoffes in engem Zusammenhang mit seiner plastischen Verformbarkeit und somit der Bewegung von Versetzungen steht. Je besser sich Versetzungen im Material bewegen können, umso plastischer und duktiler verhält sich der Werkstoff. Möchte man eine höhere mechanische Festigkeit erreichen, muss man die Versetzungsbewegung wirkungsvoll durch „eingebaute“ Hindernisse unterdrücken oder zumindest reduzieren. Die Aufgabe dieser Hindernisse besteht darin, den Kristall durch lokale Verzerrungsfelder zu stören, und somit ein Abgleiten der Versetzungen zu behindern.

Die sogenannte **Verformungsverfestigung** durch plastische Verformung beruht allein auf der Verfestigung durch Zunahme der Versetzungsdichte im Werkstoff. Der Verfestigungseffekt ist auf die mit ansteigender Versetzungsdichte zunehmende Entstehung bewegungshindernder und -blockierender Versetzungsanordnungen zurückzuführen. Eine Bewegungshinderung für Versetzungen besteht z.B. durch den Schneidprozess mit Waldversetzungen. Auch Lomer-Cottrell-Versetzungen stellen wirksame Versetzungshindernisse dar, an denen nachfolgende Versetzungen aufgestaut werden. Den Festigkeitsanstieg ΔR_v durch Verformungsverfestigung kann man für Metalle recht gut durch die Quadratwurzel der Versetzungsdichte ρ beschreiben [Ber00]:

$$\Delta R_v \sim \sqrt{\rho} \quad (2.9)$$

Die **Feinkornhärtung** ist auf eine Verfestigung durch die Korngrenzen zurückzuführen. Die Korngrenzen stellen in aller Regel für Versetzungen ein unüberwindbares Hindernis dar, weil die Gleitebenen dort enden. In einem grobkörnigen Werkstoff steht den Versetzungen eine längere Wegstrecke bis zur aufstauenden Korngrenze zur Verfügung. Außerdem erhöht sich die Anzahl der an einem Aufstau beteiligten Versetzungen und damit auch die von ihnen erzeugten Spannungen. Im groben Korn entstehen deshalb an den Korngrenzen höhere lokale Spannungen, so dass die Gleitung leichter auf die benachbarten Körner übertragen werden kann.

Der durch Korngrenzen verursachte Festigkeitsanstieg ΔR_{KG} ist der Quadratwurzel des Korndurchmessers d umgekehrt proportional [Ber00]:

$$\Delta R_{KG} \sim 1/\sqrt{d} \quad (2.10)$$

Die **Mischkristallhärtung** ist eine weitere Möglichkeit, die mechanische Festigkeit eines Werkstoffes zu steigern. Im Kristallgitter existieren zwischen den zulegierten Fremdatomen und den Versetzungen anziehende und abstoßende Kräfte, welche zu einer Behinderung der Versetzungsbewegung führen können. Fremdatome, die größer als die Matrixatome sind, befinden sich vorzugsweise im Zugspannungsbereich einer Versetzung. Sind die Fremdatome kleiner, so befinden sie sich eher im Druckspannungsbereich. Die Versetzung wird somit von einer Art Fremdatomwolke umgeben.

Eine Versetzung muss demzufolge diese Wolke bei ihrer Bewegung mitschleppen oder sich von ihr lösen, und beide Mechanismen sind mit einem erhöhten Energieaufwand verbunden. Für den Festigkeitsanstieg ΔR_{MK} durch Mischkristallbildung wurde ein Wachstum mit der Quadratwurzel der Menge der gelösten Fremdatome c gefunden [Ber00]:

$$\Delta R_{MK} \sim \sqrt{c} \quad (2.11)$$

Erhöht man die Konzentration der Fremdatome in einer gegebenen Matrix, so kommt es zur Bildung von Teilchen einer zweiten Phase bzw. zu sogenannten Ausscheidungen.

Mithilfe dieser Ausscheidungen besteht die Möglichkeit der sogenannten **Ausscheidungshärtung** eines Werkstoffes. Wie bereits in Kapitel 2.1.1 angedeutet, können Ausscheidungen in kohärenter, teilkohärenter oder inkohärenter Form vorliegen, je nach der dazugehörigen Phasengrenzfläche. Unabhängig von der Form stellen alle Ausscheidungen Hindernisse für die Versetzungsbewegung dar.

Die Festigkeitssteigerung durch Ausscheidungen hängt vor allem von der Teilchenfestigkeit, der Teilchengröße und dem mittleren Abstand der Teilchen voneinander ab [Bar04]. Im Allgemeinen erreicht man eine höhere Festigkeit durch harte Teilchen, die im Gefüge feindispersiv verteilt sind. Sind die Ausscheidungsteilchen zu groß und mit ihnen auch der mittlere Teilchenabstand, kommt es nur zu einer relativ geringen Festigkeitssteigerung. Grund dafür ist, dass die Versetzungsbewegung nicht effektiv behindert werden kann. Erst wenn der Teilchenabstand die passende Größenordnung erreicht, kann die Bewegung von Versetzungen durch direkte Wechselwirkung mit den Teilchen behindert werden. Stößt eine Versetzung bei ihrer Bewegung in der dazugehörigen Gleitebene auf eine Ausscheidung, so kann sie mit dieser auf zwei unterschiedliche Arten wechselwirken (s. Abb. 2.16). Zum einen kann es im Falle einer kohärenten Ausscheidung zum sogenannten Versetzungs-

schneiden kommen, falls die Ausscheidung klein genug ist. Das Teilchen wird dann um den Burgersvektor auf der Gleitebene abgeschert. Aufgrund der dabei neu entstehenden Phasengrenzfläche ist bei diesem Prozess die entsprechende Grenzflächenenergie von der Versetzung aufzubringen. Inkohärente Ausscheidungen wirken hingegen wie Korngrenzen auf die Versetzungen und können nicht durch den Mechanismus des Versetzungsschneidens umgangen werden.

Eine weitere Möglichkeit, um Ausscheidungen zu umgehen, stellt der sogenannte Orowan-Mechanismus dar. Hierbei baucht sich eine Versetzung unter Einwirkung einer äußeren Spannung um ein Ausscheidungsteilchen aus. Bei weiterer Spannungserhöhung kommt es hinter der Ausscheidung zu einem Zusammenschluss der antiparallelen Versetzungsstücke, und es bleibt ein Versetzungsring um die Ausscheidung zurück. Der zurückgelassene Versetzungsring wirkt auf nachfolgende Versetzungen abstoßend und vergrößert somit den effektiven Teilchendurchmesser [Ber00].

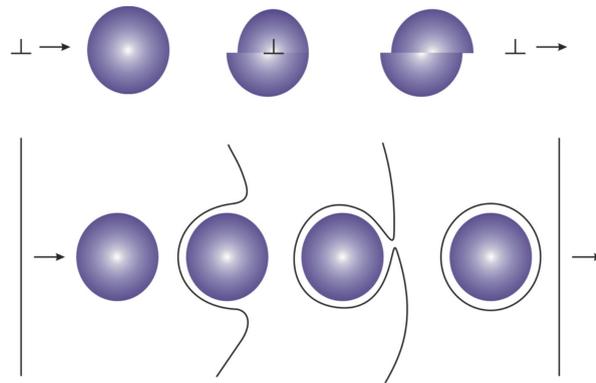


Abbildung 2.16: Der obere Teil der Abbildung zeigt den Mechanismus des Versetzungsschneidens. Eine Versetzung trifft auf eine Ausscheidung und schert die obere gegen die untere Hälfte um einen Burgersvektor ab. Darunter ist der Orowan-Mechanismus dargestellt. Die Versetzung baucht um die Ausscheidung herum aus und hinterlässt beim Umgehen einen Versetzungsring [Loe08].

Je nach Teilchengröße wird entweder der Mechanismus des Teilchenschneidens oder der Orowan-Mechanismus bevorzugt. Es existiert ein optimaler Teilchenradius r_0 , bei dem ein maximaler Härtungseffekt erzielt wird. Die Spannung zum Teilchenschneiden wächst mit der Quadratwurzel des Teilchenradius. Die Spannung beim Orowan-Mechanismus verhält sich hingegen antiproportional zum Teilchenradius (s. Abb. 2.17). Es ist das Ziel einer jeden Wärmebehandlung eines Werkstoffs, diesen optimalen Teilchenradius einzustellen. Die Ausscheidungshärtung ist eines der wichtigsten Verfahren zur Festigkeitssteigerung und somit von entscheidender Bedeutung für den Einsatz vieler Werkstoffe in der metallverarbeitenden Industrie. Die in dieser Arbeit verwendete Aluminiumlegierung AA6013 wird zur Steigerung der Festigkeit ebenfalls einer entsprechenden Wärmebehandlung unterworfen.

Am Beispiel des binären Systems einer Aluminium-Kupferlegierung „Al–Cu“ soll die Ausscheidungshärtung näher untersucht werden.

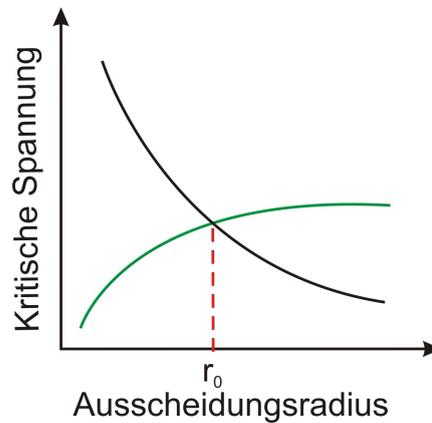


Abbildung 2.17: Besitzt die Ausscheidung einen Radius unterhalb von r_0 , so kommt es eher zum Versetzungsschneiden. Ist der Ausscheidungsradius hingegen größer als r_0 , wird der Orowan-Mechanismus bevorzugt (nach [Klo07]).

Das in Abbildung 2.18 dargestellte Phasendiagramm ist die Grundlage zum Verständnis der Ausscheidungsbildung im System Al–Cu. Die Al–reiche Seite des Phasendiagramms ist rein eutektisch und die maximale Löslichkeit von Cu in Al beträgt bei einer Temperatur von 548° ca. 5,65Gew.% [Got07].

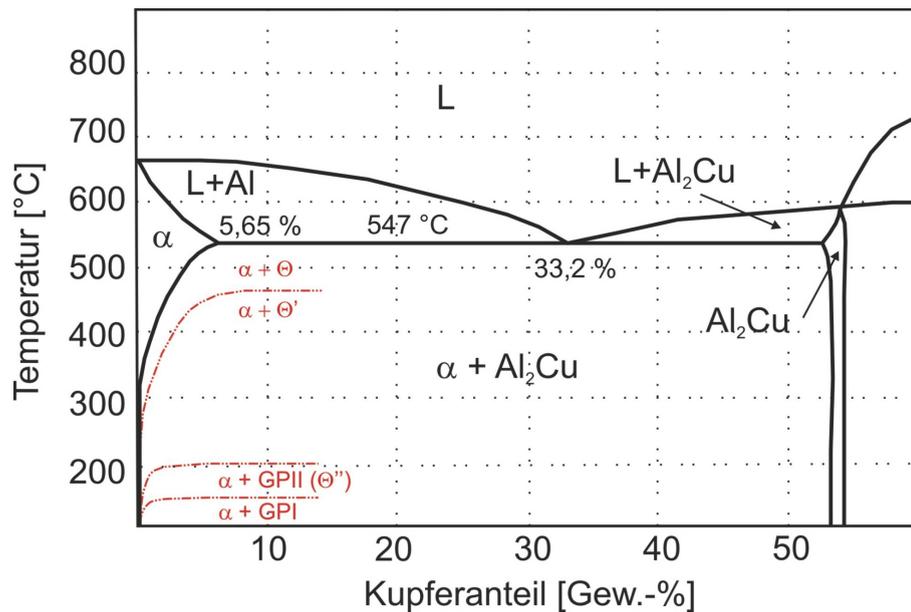


Abbildung 2.18: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des Legierungssystems Aluminium–Kupfer. Die unterschiedlichen metastabilen Ausscheidungen sind in rot dargestellt ([Klo07] nach [Ost07]).

Zum Aushärten der Aluminiumlegierung wird eine Zusammensetzung verwendet, die bei hohen Temperaturen als Mischkristall α und bei tieferen Temperaturen als Phasengemenge $\alpha + \theta$ vorliegt. Die im Gleichgewicht stabile Ausscheidungsphase θ besteht aus der

Phase Al_2Cu . Diese Phase ist tetragonal und zu dem Mischkristall α völlig inkohärent. Aufgrund der hohen Grenzflächenenergie der θ -Phase und der damit verbundenen hohen Keimbildungsenergie kommt es zur Bildung von einer Reihe von metastabilen und kupferreichen Zwischenphasen.

Zunächst wird bei der Ausscheidungshärtung die vorliegende Legierung lösungsgeglüht, wodurch es zur Bildung eines homogenen Mischkristalls α kommt. Anschließend wird der Mischkristall auf Raumtemperatur abgeschreckt, und es liegt dann ein übersättigter Mischkristall vor. Wird dieser nun bei etwas höheren Temperaturen ausgelagert, so werden die verschiedenen Stadien der Ausscheidungsbildung durchlaufen.

Zunächst bilden sich sogenannte GP-1-Zonen. Dabei handelt es sich um einschichtige Atomlagen von Cu auf $\{100\}$ -Ebenen (s. Abb. 2.19). Aufgrund des kleineren Atomdurchmessers von Cu verglichen mit Al entstehen im Kristallgitter erhebliche Verzerrungen.

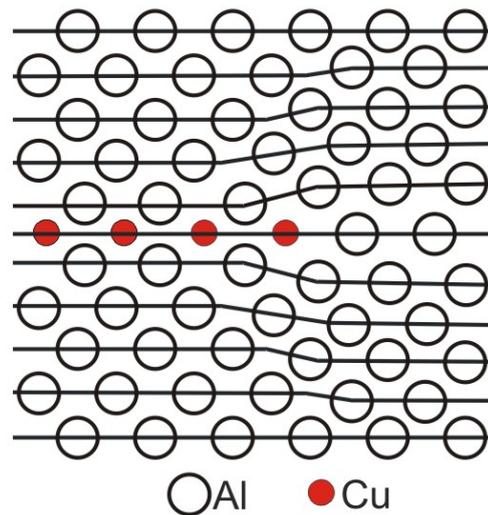


Abbildung 2.19: Schnitt durch eine GP-1-Zone. Die Kupferatome sind rot dargestellt ([Hoe04] nach [Got07]).

Im Anschluss an die GP-1-Zonen bilden sich die GP-2-Zonen (s. Abb. 2.20). Diese bestehen in einer Anhäufung von parallelen Cu-Schichten und liegen ebenfalls in den $\{100\}$ -Ebenen. Sie stellen eine Überstruktur zu den GP-1-Zonen dar und werden auch als θ'' -Phase bezeichnet.

GP-1-Zonen haben einen Durchmesser von ca. 2 bis 5nm und GP-2-Zonen besitzen ungefähr eine Dicke von 10nm bei einer Ausdehnung von ca. 150nm [Ost07].

Durch Vergrößerung der Ausscheidungen wird als nächstes die θ' -Phase gebildet, die sich im Flussspatgitter manifestiert.

Schließlich kommt es zur Bildung der θ -Phase, welche sich bevorzugt an Korngrenzen ausscheidet [Haa74].

Beim Durchlaufen dieser Ausscheidungssequenz wird die Teilchendispersion immer größer. Dies wirkt sich unmittelbar auf die Härte des Legierungssystems aus (s. Abb. 2.21).

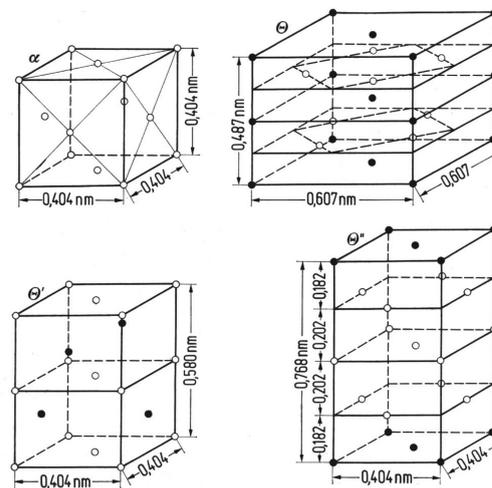


Abbildung 2.20: Kristallstrukturen des Mischkristalls α , der Gleichgewichtsphase θ und der metastabilen Phasen θ' und θ'' im System Al–Cu. Die weißen Punkte stellen Al-Atome und die schwarzen Punkte die Cu-Atome dar [Got07].

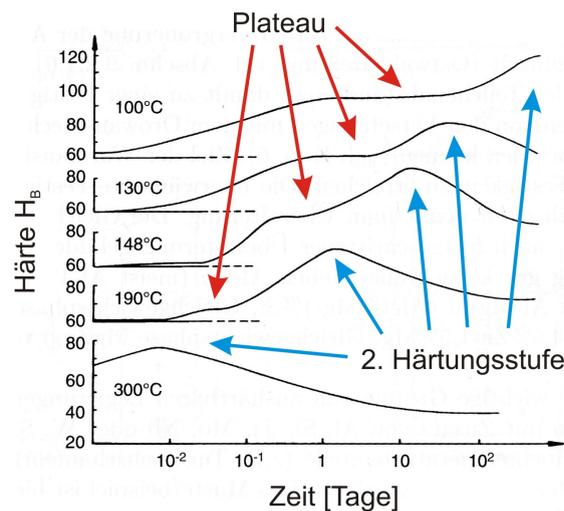


Abbildung 2.21: Aushärtungskurven von Al – 4%Cu – 1%Mg. Mit steigender Auslagerungstemperatur wird das Maximum der Festigkeit immer schneller erreicht. Jedoch kommt es bei zu langer Auslagerung aufgrund der Überalterung zu einer Abnahme der Härte ([Zam02] nach [Got07]).

Bei relativ geringen Auslagerungstemperaturen von ca. 100°C steigt die Härte langsam auf einen Plateauwert an. Bei etwas höheren Temperaturen kommt es nach Erreichen des Plateauwerts zu einem weiteren Festigkeitsanstieg, der ein Maximum durchläuft. Erhöht man die Auslagerungstemperatur weiter, werden der Plateauwert und das Maximum immer schneller erreicht. Bei ca. 300°C wird kein Plateauwert mehr durchlaufen, stattdessen

kommt es zur direkten Bildung der zweiten Härtungsstufe. Die erste Härtungsstufe wird durch die GP-Zonen erklärt. Mit zunehmender Zeit und Temperatur werden die Ausscheidungen immer größer und der mittlere Teilchenabstand nimmt zu. Dieser wachsende Teilchenabstand ist auch für die nach Durchlaufen des Maximums beobachtete Festigkeitsabnahme verantwortlich. Es tritt dann zunehmend der Orowan-Mechanismus in Erscheinung. Die meist unerwünschte Festigkeitsabnahme bei langen Glühzeiten wird auch als Überalterung bezeichnet.

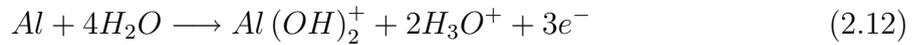
2.3 Wasserstoff in Metallen

In diesem Kapitel wird das Verhalten von Wasserstoff in einem Metall näher beschrieben. In Abschnitt 2.3.1 werden die chemischen Reaktionen erläutert, die bei der Eindiffusion von Wasserstoff in eine Aluminiumoberfläche stattfinden. Anschließend wird in Abschnitt 2.3.2 auf die Diffusion im „klassischen Sinne“ und auf die quantenmechanische Diffusion durch Tunneln bei tiefen Temperaturen eingegangen. Abschnitt 2.3.3 zeigt dann die große Ähnlichkeit für die Diffusion von Wasserstoff, Deuterium und Tritium. Schließlich findet in Kapitel 2.3.4 eine Abschätzung der Diffusionslänge von Wasserstoff in Aluminium statt. Aluminium bildet sehr schnell unter normaler Umgebungsatmosphäre eine Oxidschicht auf der Oberfläche aus, welche sehr beständig gegen chemische Korrosion ist. Kommt es im Werkstoff Aluminium jedoch zu einer Rissbildung unter einem aggressiven Umgebungsmedium wie z.B. einer NaCl-Lösung, so kann Wasserstoff in atomarer Form in das Material eindiffundieren. Befindet sich das Wasserstoffatom bereits im Metallgitter, gibt es sein Elektron an das im Metall vorhandene Elektronengas ab. Das Proton diffundiert seinerseits auf Zwischengitterplätzen. Es wird aufgrund seiner positiven Ladung von einer Wolke von Leitungselektronen umgeben, die es teilweise abschirmt. Insgesamt kommt es zu einer Veränderung der elektronischen Bandstruktur des Metalls und zur sogenannten „Selbstlokalisierung“. Unter der Selbstlokalisierung versteht man, dass sich das Metallgitter aufgrund von elektrostatischer Wechselwirkung mit dem Wasserstoff lokal aufweitet und dadurch die potentielle Energie des Wasserstoffs abgesenkt wird [Sch92].

2.3.1 Chemische Reaktionen

In dieser Arbeit wird die in eine Aluminiumprobe (AA6013) eingebrachte Wasserstoffmenge im plastischen Bereich um einen Ermüdungsriss untersucht. Während der Risszeugung wird mit jedem Wechselverformungszyklus eine neue metallische Rissoberfläche erzeugt. Es dauert eine gewisse Zeit, bis diese neu gebildete Oberfläche von einer Passivierungsschicht umgeben wird. Innerhalb dieser kurzen Zeit kann Wasserstoff aus dem Korrosionsmedium mit Hilfe der unten angegebenen chemischen Reaktionen in das Material eindiffundieren und somit in den plastischen Bereich um den Ermüdungsriss gelangen. Das Korrosionsmedium besteht aus einer simulierten Meerwasserlösung, einer 3,5%igen Natriumchloridlösung. Dieser Lösung wurden sogenannte Korrosionsinhibitoren beigegeben, die eine zu starke Korrosion während der Verformung verhindern sollen (0,2% $Na_2Cr_2O_7$ und 0,2% Na_2CrO_4 mit pH-Wert ≈ 6) [Son02].

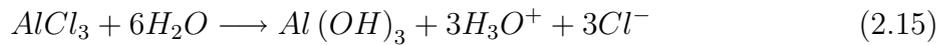
In sauren Elektrolytlösungen folgt die Aluminiumauflösung den bekannten Gleichungen [Zam02]:



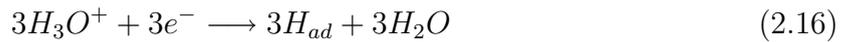
In chloridhaltigen Medien ist in stark sauren Lösungen eine Auflösung nach folgender Gleichung möglich:



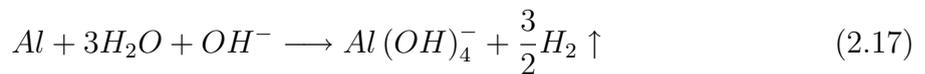
Das Korrosionsprodukt ($AlCl_3$) wird aufgrund seiner leichten Löslichkeit unter Bildung von $Al(OH)_3$ umgesetzt:



Die entstehenden Wasserstoffionen stehen in direktem Kontakt mit dem Metall und erhalten von ihm die Elektronen für die Bildung von atomarem Wasserstoff:



Die Chloridionen stellen bei diesem Prozess die Brücken zum Wasserstoffeintritt in die Aluminiumlegierung dar. An den Rissflanken kommt es zu einer Alkalisierung, bei der sich die Aluminiumlegierung entsprechend folgender Bruttogleichung auflöst:



Wird die Passivierungsschicht durchbrochen, so kann es aufgrund der Ausscheidungen in der Aluminiummatrix zu einer weiteren Reaktion kommen:



Durch diese Reaktion wird ein zusätzlicher Beitrag zur pH-Wert-Änderung der Risspitze im Sinne der Spaltkorrosion geleistet. Da die elektrochemischen Korrosionsreaktionen an der Risspitze vom pH-Wert der Elektrolytlösung abhängig sind, ergibt sich eine Diffusions- und damit Zeitabhängigkeit für die Wasserstoffaufnahme in die Aluminiumlegierung [Zam02].

Die Wasserstoffaufnahme hängt somit von der Belastungsfrequenz ab. Bei einer Frequenz von ca. 0,1 Hz dominiert die Auflösung des Aluminiums unter Bildung von vorrangig Aluminiumhydroxid und es entsteht hauptsächlich molekularer Wasserstoff. Bei einer Frequenz um ca. 1 Hz wird, aufgrund des schlechten Elektrolytaustauschs, eher atomarer Wasserstoff gebildet, der dann in die Aluminiumlegierung eindringen kann ([Zam02] nach [Haa01]).

2.3.2 Diffusion

Wasserstoff besetzt in einem Metallgitter die Zwischengitterplätze. Die Diffusionskonstanten von Wasserstoff in Metallen sind um Größenordnungen höher als in substitutionellen Metall-Metallsystemen und erreichen bei Raumtemperatur Werte über $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ [Kel05]. Bei der Diffusion von Wasserstoff in Metallen wird zunächst zwischen zwei Diffusionstypen unterschieden, der chemischen Diffusion und der Selbstdiffusion [Wip97]. Die chemische Diffusion wird in Anwesenheit eines Konzentrationsgradienten durch das erste „Fick’sche Gesetz“ beschrieben:

$$\vec{J} = -D\nabla c \quad (2.19)$$

Hierbei ist \vec{J} die Diffusionsstromdichte, „ D “ die Diffusionskonstante und „ c “ die Teilchendichte. Die Größe der Diffusionskonstanten bestimmt also bei gegebenem Konzentrationsgradienten die Diffusionsstromdichte. Das negative Vorzeichen berücksichtigt, dass der Strom von hoher zu niedriger Konzentration, also dem Konzentrationsgradienten entgegenfließt [Got07].

Oft ist aber statt des Teilchenflusses die eigentliche Konzentrationsänderung in Abhängigkeit von Ort und Zeit von Interesse. Zusammen mit der Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div}\vec{J} = 0 \quad (2.20)$$

erhält man das zweite Fick’sche Gesetz:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(D\nabla c) \quad (2.21)$$

und falls die Diffusionskonstante nicht vom Ort abhängt, erhält man:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c \quad (2.22)$$

Der Selbstdiffusionskoeffizient D_S beschreibt die zufällige Bewegung eines einzelnen Wasserstoffatoms im Gleichgewicht. Das zweite Fick’sche Gesetz beschreibt dann nicht die Änderung des Konzentrationsgradienten, sondern die Änderung der Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen zu einer bestimmten Zeit innerhalb eines bestimmten Volumens anzutreffen. Die nachfolgende Gleichung, die eine Lösung der zeitabhängigen Diffusionsgleichung darstellt, beschreibt, nach welcher Zeit 99% der diffundierenden Teilchen eine Strecke „ X “ zurückgelegt haben [Got07] [Kel05]:

$$\frac{X}{2\sqrt{D_S \cdot t}} \cong \sqrt{1,5} \quad (2.23)$$

bzw.:

$$X^2 = 6 \cdot D_S \cdot t \quad (2.24)$$

Für beliebige Konzentrationen sind beide Diffusionskoeffizienten durch den thermodynamischen Faktor f_{therm} und das „Haven-Verhältnis“ H_R verbunden:

$$\frac{D}{D_S} = \frac{f_{therm}}{H_R} \quad (2.25)$$

Der thermodynamische Faktor berücksichtigt die Wechselwirkung der diffundierenden Teilchen untereinander und kann experimentell bestimmt werden. Für kleine Konzentrationen der Wasserstoffatome sind die Wechselwirkungen untereinander und Korrelations-effekte, die durch das Haven-Verhältnis beschrieben werden, vernachlässigbar. In diesem Fall ist f_{therm} und $H_R = 1$ und der chemische Diffusionskoeffizient entspricht dem Selbstdiffusionskoeffizienten [Kel05].

Klassische Diffusion

Eine passende Vorstellung über das Diffusionsverhalten von Wasserstoff in einem Metallgitter ist durch die Diffusion eines interstitiellen Teilchens im Zwischengitter gegeben. Dies ist in der hohen Beweglichkeit des Wasserstoffs im dazu relativ unbeweglichen Metallgitter begründet. Die Abbildung 2.22 zeigt schematisch den Vorgang der klassischen Diffusion.

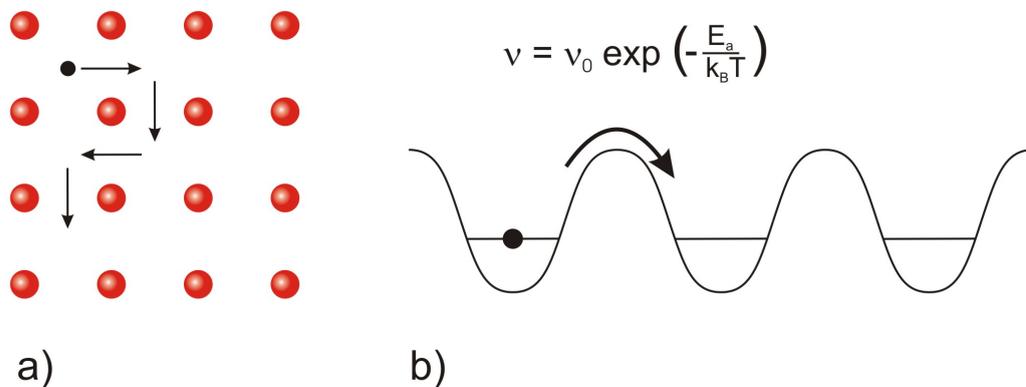


Abbildung 2.22: a) Diffusion von Wasserstoff als interstitielles Teilchen im Metallgitter. b) Bei der klassischen Modellvorstellung beschreibt man die Diffusion als Sprünge über eine Potentialbarriere der Energie E_a . Als Maß für die Diffusion gibt man die Sprungfrequenz ν an ([Hoe04] nach [Sch92]).

Befindet sich das Wasserstoffatom auf einem Zwischengitterplatz, so ist es dort einem bestimmten Potentialfeld ausgesetzt, welches durch das Metallgitter und die Elektronen hervorgerufen wird. Auf einem Zwischengitterplatz sitzt der Wasserstoff in einem Potentialminimum. Um von dort aus auf einen benachbarten Zwischengitterplatz zu wandern, muss der Wasserstoff über einen Potentialberg der Höhe E_a gelangen. Die Wahrscheinlichkeit, dass der Wasserstoff die dafür erforderliche Energie besitzt, wird durch die Boltzmann-

Verteilung beschrieben. Für die Sprungfrequenz ν und für den Diffusionskoeffizienten D erhält man ein Arrhenius-Gesetz [Sch92]:

$$\nu = \nu_0 \exp(-E_a/k_B T) \quad (2.26)$$

$$D = D_0 \exp(-E_a/k_B T) \quad (2.27)$$

Hierbei bezeichnet ν_0 die Versuchsfrequenz mit einem Wert in der Größenordnung der Debye-Frequenz ($\nu_0 \approx 10^{13} \text{s}^{-1}$).

Inkohärentes Tunneln

In den später vorgestellten Experimenten werden die zu untersuchenden Aluminiumproben während der laufenden Messung gekühlt. Durch die Kühlung auf $T = -20^\circ\text{C}$ sollte die Diffusion des Wasserstoffs im Aluminium verhindert werden. Bei tiefen Temperaturen (in vielen Fällen ab Zimmertemperatur oder etwas tiefer) wird die Sprungfrequenz nach obiger Gleichung so klein, dass praktisch keine Diffusion mehr stattfinden sollte [Sch92]. Bei tiefen bis hin zu sehr tiefen Temperaturen wird die Diffusion aber nicht vollständig einfrieren. Die Diffusion wird dann nicht mehr klassisch, sondern quantenmechanisch durch den Tunnelprozess beschrieben.

Die Gesamtwahrscheinlichkeit für den Tunnelprozess setzt sich aus der Wahrscheinlichkeit der sogenannten Koinzidenzkonfiguration W_K und der Tunnelwahrscheinlichkeit W_T zusammen. Der Sachverhalt wird durch Abbildung 2.23 veranschaulicht.

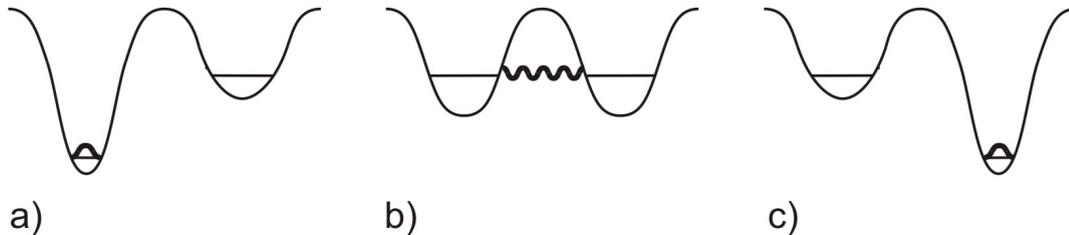


Abbildung 2.23: Schematische Darstellung des inkohärenten Tunnelprozesses. In Teil (a) ist die Absenkung des Potentials aufgrund der Selbstlokalisierung zu erkennen. Dadurch ist das direkte Tunneln unterdrückt. In Teil (b) wurden durch thermische Energie die benachbarten Potentiale auf gleiche Höhe gebracht. In diesem Fall wird das Tunnelmatrixelement J wirksam ([Hoe04] nach [Sch92]).

Für die Wahrscheinlichkeit der Koinzidenzkonfiguration muss man die lokale Gitteraufweitung bei Anwesenheit eines Teilchens (Wasserstoffatoms) betrachten. Durch diese Gitteraufweitung kommt es zu einer Absenkung der Energie des Teilchens. Das bedeutet, dass das besetzte Niveau gegenüber einem benachbarten unbesetzten Niveau abgesenkt wird. Bevor es zu einem Tunnelprozess kommen kann, müssen die beiden Niveaus durch thermische Energie auf die gleiche Höhe gebracht werden. Wenn sich beide Niveaus auf gleicher

Höhe befinden, ist die sogenannte Koinzidenzkonfiguration erreicht. Die Wahrscheinlichkeit für die gleiche Niveaulage wird bei nicht zu kleinen Temperaturen im Wesentlichen durch ein Arrhenius-Gesetz gegeben [Sch92]:

$$W_K \propto \exp\left(-E'_a/k_B T\right) \quad (2.28)$$

Die Aktivierungsenergie E'_a ist jedoch wesentlich kleiner als für Sprünge über die Barriere (E_a).

Die Tunnelwahrscheinlichkeit ist nach der Störungsrechnung durch das Quadrat des Tunnelmatrixelements J gegeben:

$$W_T \propto J^2 \quad (2.29)$$

Sind beide Wahrscheinlichkeiten klein, so erhält man die Gesamtwahrscheinlichkeit, die der Sprungrate ν entspricht, als Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten:

$$\nu \propto W_T \cdot W_K \quad (2.30)$$

Kohärentes Tunneln

Kohärentes Tunneln findet erst bei sehr tiefen Temperaturen statt. Phononen sind bei dieser Art von Diffusionsprozess nicht involviert. Die Wasserstoffatome können sich in Wellenform über viele Atomabstände ausbreiten [Leu06]. Die theoretische Beschreibung eines interstitiellen Teilchens in einem idealen periodischen Potential liefert als Lösungen für die Schrödinger-Gleichung Bandzustände. In einem realen Kristall kann jedoch kein ideal periodisches Potential vorausgesetzt werden. Aufgrund von Verunreinigungen oder Kristallbaufehlern kommt es zu Störungen des idealen Potentialverlaufs. Eine notwendige Bedingung für das Auftreten von Bandzuständen besteht darin, dass diese Störungen im Vergleich zum Tunnelmatrixelement klein sein müssen. Bandzustände sind somit nur für möglichst reine und defektfreie Kristalle zu erwarten [Sch92].

Der Diffusionskoeffizient ist für diesen Tunnelprozess umgekehrt proportional der Temperatur. Man erwartet insgesamt ein Diffusionsverhalten, das im Bereich der klassischen Diffusion und des inkohärenten Tunnelns mit abnehmender Temperatur abnimmt, und dann ab einer bestimmten Temperatur wieder zunimmt. Dieses Verhalten scheint zumindest für die Myondiffusion in Aluminium gefunden worden zu sein ([Sch92] nach [Keh84]).

2.3.3 Wasserstoff, Deuterium und Tritium

In dieser Arbeit wird für den Nachweis einer erhöhten Wasserstoffkonzentration im plastischen Bereich eines Risses das Wasserstoffisotop Deuterium verwendet. Das Umgebungsmedium, die 3,5%-NaCl-Lösung, besteht aus schwerem Wasser, also D_2O . Es stellt sich die Frage, inwiefern das Diffusionsverhalten von Wasserstoff mit dem von Deuterium übereinstimmt. In beiden Fällen ist der Atomkern einfach positiv geladen, und beide Kerne

sollten somit das gleiche elektrische Potential im Metallgitter sehen. Der Unterschied besteht nur in ihrer Masse, welche bei Deuterium etwa doppelt so hoch ist. Abbildung 2.24 zeigt das Diffusionsverhalten für Wasserstoff und seine Isotope zumindest für Palladium.

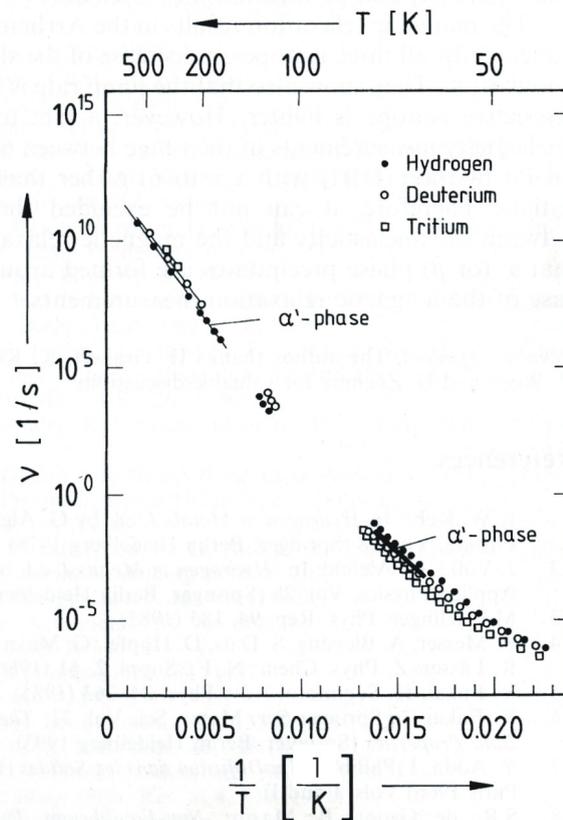


Abbildung 2.24: Die Sprungraten sind über den kompletten Temperaturbereich für alle drei Isotope fast identisch. Die kleine Aufspaltung im Bereich kleiner Temperaturen lässt sich durch die unterschiedlichen Massen erklären [Wip97].

In der Abbildung sind die Sprungraten für Wasserstoff, Deuterium und Tritium in Abhängigkeit der Temperatur zu sehen. Über den gesamten Temperaturbereich ist fast eine identische Sprungrate für alle drei Isotope zu erkennen. Im Bereich kleiner Temperaturen ist die Sprungrate für Deuterium und Tritium aufgrund ihrer höheren Masse etwas kleiner als die von Wasserstoff. Bei Raumtemperatur und für höhere Temperaturen ist der Unterschied vernachlässigbar klein. Es liegt nahe, dass sich die Sprungraten der Isotope auch in Aluminium eher wenig unterscheiden sollten.

Die Sprungraten von Wasserstoff und Deuterium sollten sich bei der klassischen Diffusion bei Raumtemperatur maximal um einen Faktor $\propto 1/\sqrt{m}$ unterscheiden, wobei m die Masse darstellt. Dies wird ersichtlich, wenn das Wasserstoffatom in einem Potentialminimum des periodischen Potentials betrachtet wird. Dort verhält es sich wie ein harmonischer Oszillator und deshalb ist die Sprungrate von der Masse abhängig. Aus diesem Grund unterscheiden sich Wasserstoff und Deuterium geringfügig in ihrem Diffusionsverhalten.

Angesichts der großen Unsicherheit in der Messung der Diffusionskonstanten von Wasserstoff in Aluminium, wie es Abbildung 2.25 zeigt, ist der Diffusionsunterschied beider Isotope aufgrund ihrer unterschiedlichen Masse vernachlässigbar.

2.3.4 Abschätzung der Diffusionslänge

In diesem Abschnitt soll mit Hilfe der experimentell gewonnenen Daten in Abbildung 2.25 eine Abschätzung der Diffusionslänge von Wasserstoff in Aluminium durchgeführt werden. Die Abbildung zeigt die Diffusionskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur. Man erkennt, dass die meisten Messungen im Bereich hoher Temperaturen durchgeführt wurden und sich die gemessenen Diffusionskonstanten für eine bestimmte Temperatur um zwei bis drei Größenordnungen voneinander unterscheiden.

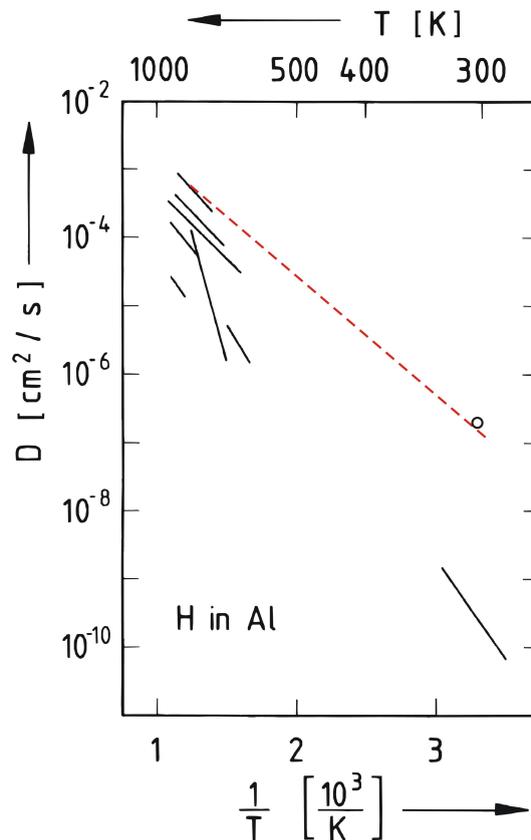


Abbildung 2.25: Diffusionskonstante für Wasserstoff in Aluminium. Die unterschiedlichen Messungen zeigen einen großen Streubereich von zwei bis drei Größenordnungen. Die gestrichelte rote Linie wurde von Hand in den Graphen gelegt, um einen möglichen Verlauf der Diffusionskonstante über den gesamten Temperaturbereich anzudeuten [Wip97].

Von besonderem Interesse ist die Diffusionskonstante im Bereich der Raumtemperatur. In diesem Bereich liegen zwei unterschiedliche Messungen vor, die eine Diffusionskonstante

von ca. $D = 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ bzw. von $D = 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ angeben. Für beide Konstanten wurde in Abbildung 2.26 die Diffusionslänge „ L “ in Abhängigkeit von der Diffusionszeit „ t “ aufgetragen. Es wurde die schon weiter oben beschriebene Gleichung benutzt:

$$L = \sqrt{6 \cdot D \cdot t} \quad (2.31)$$

Weil die Diffusionslänge eine Wurzelfunktion der Diffusionskonstanten ist, werden die großen Unterschiede in den Diffusionskonstanten für die resultierende Diffusionslänge abgeschwächt.

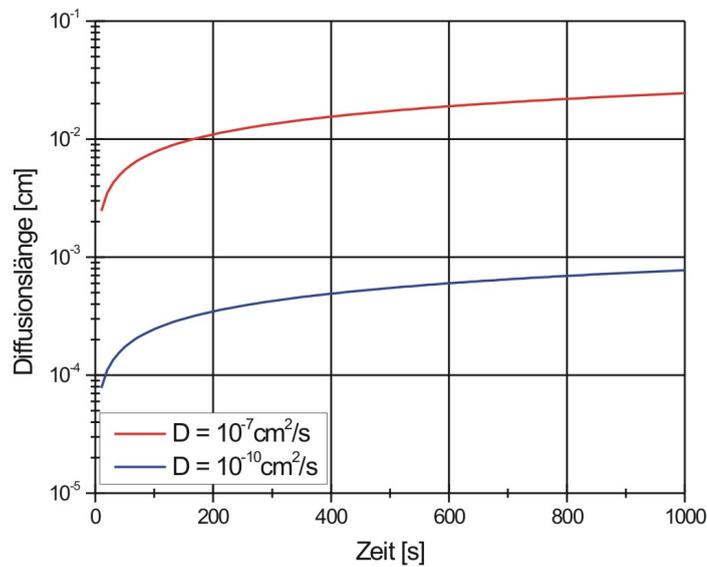


Abbildung 2.26: Es wurde die Diffusionslänge in Abhängigkeit der Diffusionszeit für zwei verschiedene Diffusionskonstanten bei Raumtemperatur aufgetragen.

3 Experimentelle Grundlagen

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird der Forschungsstand dieser Arbeit vorgestellt und darauf aufbauend die Zielstellung formuliert. Im Abschnitt 3.2 werden alternative Methoden für den Wasserstoffnachweis in Festkörpern erläutert. Diese Methoden sind jedoch für die Untersuchung der Festkörperoberfläche ausgelegt und für die in dieser Arbeit verwendeten Proben nicht sinnvoll anwendbar. Aus diesem Grund wurde der in Abschnitt 3.3 vorgestellte experimentelle Aufbau „HSaw“ konzipiert und entwickelt. Zur kontrollierten Risserzeugung wird die in Abschnitt 3.4 beschriebene Wechselverformungsmaschine verwendet. Schließlich wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels auf die Eigenschaften des verwendeten Probenmaterials, der Aluminiumlegierung AA6013, eingegangen und die durchgeführte Probenpräparation beschrieben.

3.1 Der Forschungsstand

Die Zielsetzung dieser Arbeit besteht im **ortsaufgelösten** Wasserstoffnachweis im plastisch deformierten Bereich eines Ermüdungsrisses in der Aluminiumlegierung AA6013. Anlass zur Untersuchung dieses Themenkomplexes waren Messungen und Ergebnisse, die in der Dissertation von Zamponi ([Zam02]) und der Diplomarbeit von Sonneberger ([Son02]) veröffentlicht wurden.

Zamponi hat unter anderem das Rissausbreitungs- und das Ausheilverhalten der Aluminiumlegierung AA6013 bei einer Risserzeugung unter normaler bzw. korrosiver Umgebungsatmosphäre untersucht. In Abhängigkeit der Umgebungsatmosphäre konnte ein unterschiedliches Verhalten der AA6013-Legierung festgestellt werden. In Abbildung 3.1 ist das Ausheilverhalten dieser Legierung bei vorheriger zyklischer Wechselverformung in einer korrosiven NaCl-Lösung dargestellt.

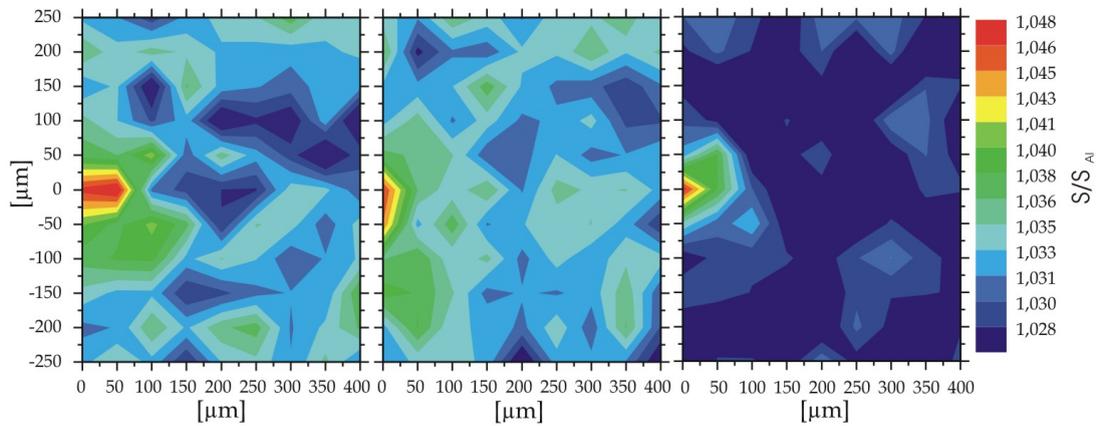


Abbildung 3.1: Zeitabhängige Falschfarbendarstellung des relativen S -Parameters im Risspitzengebiet eines Ermüdungsrisses. Die Wechselverformung fand in korrosiver NaCl-Lösung statt. Selbst nach neun Wochen (Bild rechts) ist eine stark erhöhte Fehlstellenkonzentration (rot) zu erkennen [Zam02].

Die Abbildung zeigt in einer Falschfarbendarstellung die ortsaufgelöste Messung des sogenannten „relativen S -Parameters“ in einem Bereich der Probe exakt vor der Risspitze. Der relative S -Parameter ist ein Maß für die im Material vorhandene Fehlstellendichte. Die Farbe blau steht für einen niedrigen S -Parameter und somit für eine niedrige Fehlstellendichte, während die Farbe rot einen hohen S -Parameter und eine hohe Fehlstellendichte darstellt. Die Risspitze liegt exakt an der Position $x = y = 0\mu m$. Der Bereich um die Risspitze wurde direkt nach der Ermüdung (Bild links), im zeitlichen Abstand von drei Wochen (Bild Mitte) und nach neun Wochen (Bild rechts) auf Fehlstellen untersucht. Es ist deutlich zu erkennen, dass im Zeitverlauf der Bereich einer hohen Fehlstellendichte abnimmt und ausheilt. Allerdings ist selbst nach neun Wochen der Bereich einer stark erhöhten Fehlstellendichte noch nicht ganz verschwunden. Eine Probe, die in normaler Umgebungsatmosphäre zyklisch wechselverformt wurde, zeigt ein deutlich schnelleres Ausheilverhalten. Es liegt die Vermutung nahe, dass für dieses verzögerte Ausheilverhalten

der in die Probe eindiffundierte Wasserstoff verantwortlich ist. In der Probe setzt sich dieser in die Leerstellen. Dies führt zu einer verminderten Diffusion der Leerstellen und somit zu dem verzögerten Ausheilverhalten.

Demzufolge sollte im plastischen Bereich des Ermüdungsrisses eine erhöhte Wasserstoffkonzentration vorliegen.

Auch die in Abbildung 3.2 dargestellte erhöhte Rissausbreitungsgeschwindigkeit sollte auf eine erhöhte Wasserstoffkonzentration zurückzuführen sein.

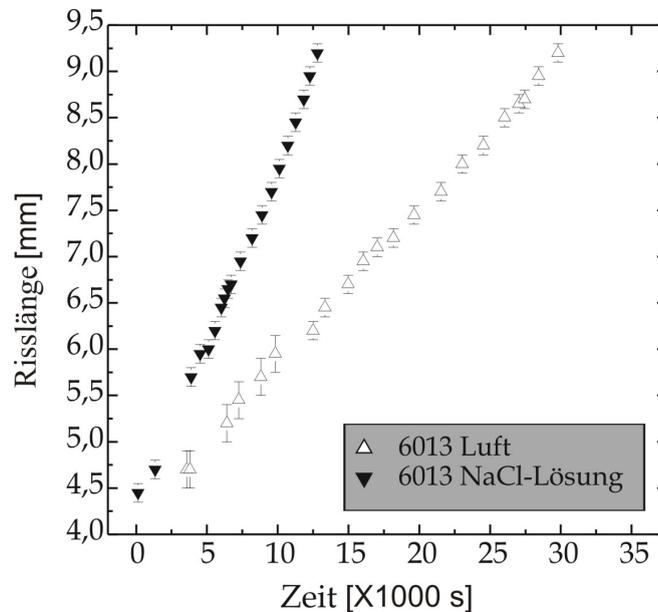


Abbildung 3.2: Rissfortschrittsgeschwindigkeit der AA6013-Legierung. Bei Wechselverformung in Luft beträgt sie $1,66 \cdot 10^{-7} \text{m/Zyklus}$ und in der NaCl-Lösung $3,76 \cdot 10^{-7} \text{m/Zyklus}$ (nach [Son02]).

In dem Artikel [Noc00] wurde unter anderem der Wasserstoffgehalt der gesamten plastischen Zone im Risspitzengebiet eines Ermüdungsrisses in der AA6013-Legierung untersucht. Das Ergebnis in Abbildung 3.3 zeigt eine Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration von der Wechselverformungsfrequenz. Der Wasserstoffgehalt im Risspitzengebiet konnte bei der verwendeten Methode (s. [Noc00]) jedoch nicht ortsaufgelöst untersucht werden.

Die ortsaufgelösten Messungen von Zamponi konnten nur einen indirekten Hinweis auf eine erhöhte Wasserstoffkonzentration in der plastischen Zone liefern.

In der Diplomarbeit von Lenk (s. [Len06]) konnte mithilfe der in Kapitel 3.3 vorgestellten „HSaw“ in ersten Versuchsansätzen in einer NiCu-Modelllegierung eine erhöhte Wasserstoffkonzentration im plastisch deformierten Risspitzenbereich nachgewiesen werden. Bei der Analyse der Messergebnisse wurde festgestellt, dass mit dem zum derzeitigen Zeitpunkt vorhandenen Versuchsaufbau eine klar definierte Ortsauflösung nicht möglich war. Um eine ausreichend gute Ortsauflösung zu erhalten, mussten Teile des Aufbaus wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben neu konzipiert werden.

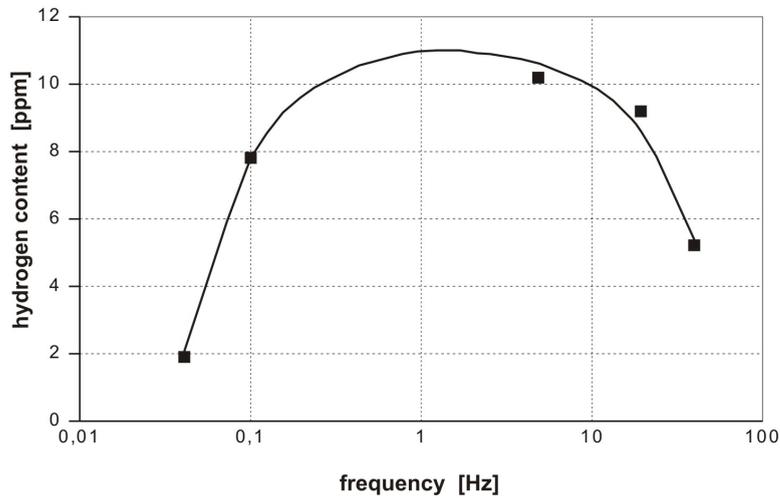


Abbildung 3.3: Die Kurve zeigt ein breites Maximum über einen Frequenzbereich von ca. 0,2 Hz bis 20 Hz. Sind die Wechselverformungsfrequenzen außerhalb dieses Bereichs, sinkt der Wasserstoffgehalt ab. Im Maximum beträgt der Wasserstoffgehalt ca. 11 ppm, was eine Größenordnung über dem Wasserstoffgehalt im Material „ab Werk“ liegt (nach [Noc00]).

Aufbauend auf diesem Forschungsstand wurde die Zielstellung dieser Arbeit formuliert und, wie später in Kapitel 5 erläutert, wurde das Ziel eines orts aufgelösten Wasserstoffnachweises im plastisch deformierten Bereich eines Ermüdungsrisses in der Aluminiumlegierung AA6013 erreicht.

3.2 Alternative Nachweismethoden

In diesem Kapitel werden ganz allgemein Nachweismethoden für Wasserstoff in Festkörpern vorgestellt. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um Methoden der Ionenstrahlanalytik. Jedoch sind all diese Methoden für einen orts aufgelösten Wasserstoffnachweis im plastischen Bereich eines Ermüdungsrisses für die in dieser Arbeit verwendeten Proben nicht geeignet. Die Ursache dafür liegt darin, dass die Methoden der Ionenstrahlanalytik hauptsächlich zur Untersuchung von Festkörperoberflächen ausgelegt und anwendbar sind. Die zu untersuchenden Oberflächenschichten haben hierbei eine typische Dicke von einigen Nanometern bis hin zu maximal wenigen Mikrometern.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben besitzen jedoch eine Dicke von 1,6 mm und somit sind die hier vorgestellten alternativen Nachweismethoden für Wasserstoff nicht sinnvoll einsetzbar.

3.2.1 Nachweis mit Kernreaktionen

Bei der Materialanalyse durch Kernreaktionen werden speziell ausgewählte Projektilteilchen beschleunigt und auf die zu untersuchende Probe geschossen. Die Projektile dringen

bis zu einer bestimmten Tiefe in die Probe ein und können dort mit entsprechenden Targetatomen Kernreaktionen auslösen. Je nachdem, welches Element in der Probe nachgewiesen werden soll, wird ein entsprechendes Projektilatom ausgewählt. Es kommt zu einer für das Targetelement charakteristischen Kernreaktion. Die dazugehörige charakteristische Strahlung wird mit Detektoren registriert, und aus der Intensität der Strahlung kann auf die Konzentration der jeweiligen Atomsorte in der Probe geschlossen werden. Das Prinzip ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt.

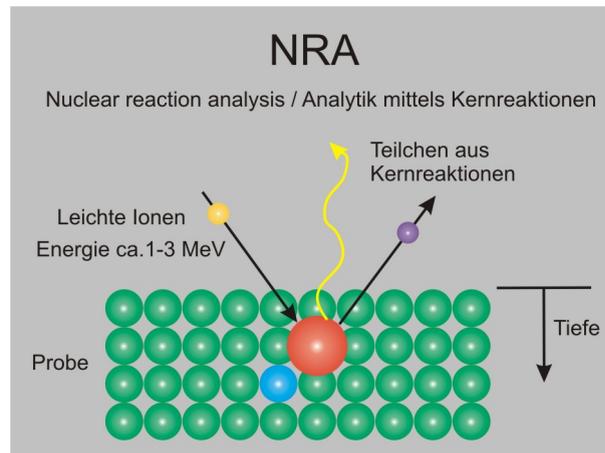


Abbildung 3.4: Leichte Ionen mit einer Energie von 1 – 3MeV werden auf die Probe geschossen. Beim Zusammenstoß mit einem Targetatom kommt es zur Kernreaktion. Die Reaktionsprodukte wie Gammaquanten oder bspw. Alphateilchen werden nachgewiesen (nach [fzd09]).

Bei der „Nuclear Reaction Analysis“ **NRA** werden Gammaquanten oder beispielsweise Alphateilchen nachgewiesen.

Die **NRA** teilt sich auf in die Methode der resonanten **NRRA** und der nicht-resonanten **NRA** [Sch92]. Beide Methoden unterscheiden sich in der Art und Weise, in der das Konzentrationsprofil in Abhängigkeit von der Tiefe gewonnen wird.

Im Fall der **NRRA** besitzt die Kernreaktion als Funktion der Energie der einfallenden Teilchen eine ausgeprägte Resonanz. Somit findet die Kernreaktion nur in der Tiefe statt, in der die Projektile auf die Resonanzenergie abgebremst worden sind. Ein Tiefenprofil erhält man schließlich durch Variation der Einschussenergie der Projektile.

Die andere Möglichkeit, ein Tiefenprofil zu gewinnen, besteht darin, dass die ein- und aus-tretenden Teilchen beim Durchgang durch Materie einen Energieverlust erleiden. Wenn die Teilchen aus einem tieferen Bereich der Probe kommen, verlieren sie auf dem Weg zur Oberfläche mehr Energie als oberflächennahe Teilchen. Aus der Energieverteilung der detektierten Teilchen kann somit auf das Tiefenprofil geschlossen werden.

Um mittels der **NRA** Wasserstoff nachzuweisen, wird ein ^{15}N -Ionenstrahl verwendet. Bei der Reaktion mit einem Proton wird ein Gammaquant mit 4,43MeV emittiert.



Diese Kernreaktion besitzt eine scharfe Resonanz bei $E(^{15}\text{N}) = 6,385\text{MeV}$. Der Wirkungsquerschnitt ist in der Resonanz um vier Größenordnungen höher als außerhalb der Resonanz [Sch92].

3.2.2 ERDA

Die Abkürzung **ERDA** steht für „Elastic Recoil Detection Analysis“. Bei dieser Nachweismethode werden schwere Ionen als Projektile verwendet. Sie werden unter relativ flachem Winkel auf die zu untersuchende Probe geschossen (s. Abb. 3.5). Die schweren Projektile übertragen ihre Energie auf die Atome im Probenmaterial und schleudern diese aus dem Material in Vorwärtsrichtung heraus. Die herausgeschleuderten Atome können direkt mit einem Detektor nachgewiesen werden und durch Messung der kinetischen Energie der Atome kann auf die Tiefe, aus welcher sie kommen, zurückgeschlossen werden. Auf diese Weise erhält man wieder ein Konzentrationstiefenprofil.

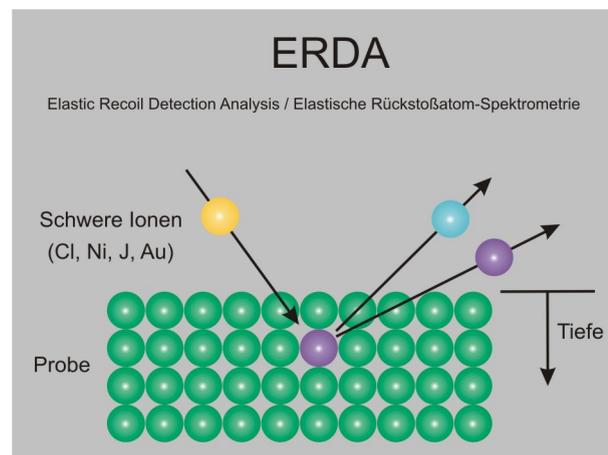


Abbildung 3.5: Schwere Ionen werden unter flachem Winkel auf die zu untersuchende Probe geschossen. Detektiert werden die aus der Probe herausgeschlagenen Teilchen. Aus der Messung der kinetischen Energie dieser Teilchen kann auf ein Tiefenprofil geschlossen werden (nach [fzd09]).

3.2.3 SIMS

Eine weitere Methode zum Nachweis kleiner Wasserstoffkonzentrationen ist die Sekundärionenmassenspektroskopie, abgekürzt **SIMS**. Diese Methode erreicht eine sehr hohe Nachweisempfindlichkeit, ist aber auch weitestgehend auf den Einsatz für oberflächenphysikalische Untersuchungen beschränkt.

Bei dieser Methode wird ein fokussierter Ionenstrahl über einen definierten Bereich der Probe gescannt. Die Primärionen treffen mit einigen „keV“ auf die Probe auf und lösen dort in einer Stoßkaskade Sekundärionen aus dem Probenmaterial heraus. Die Sekundärionen werden mit einem Massenspektrometer nachgewiesen und aus dem gewonnenen Signal

lässt sich die ursprüngliche Konzentration der Ionen innerhalb der Probe berechnen. Durch schrittweisen Abtrag der Probenoberfläche ist es möglich, ein Konzentrationstiefenprofil zu gewinnen.

3.3 Der experimentelle Aufbau „HSaw“

In diesem Kapitel wird der experimentelle Aufbau der sogenannten HSaw vorgestellt. Bevor die einzelnen Komponenten des Aufbaus im Detail vorgestellt werden, soll zunächst ein grober Überblick über den prinzipiellen Aufbau der HSaw gegeben werden. Der aktuelle Zustand der HSaw ist im Photo in Abbildung 3.6 dargestellt.

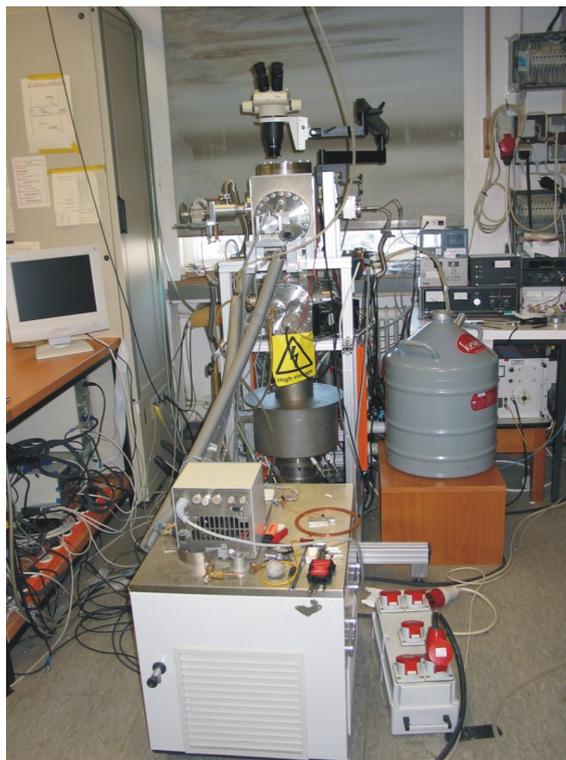


Abbildung 3.6: Photo des aktuellen Versuchsaufbaus „HSaw“.

3.3.1 Das Funktionsprinzip von HSaw

Die schematische Abbildung 3.7 veranschaulicht das Prinzip, nach dem die HSaw funktioniert.

Im Wesentlichen besteht die HSaw aus zwei Vakuumrezipienten, welche über ein Zwischenventil miteinander verbunden sind. Der Druck im oberen Rezipienten beträgt ca. 10^{-7} mbar , während im unteren Rezipienten ein Druck von ca. 10^{-9} mbar herrscht. Im

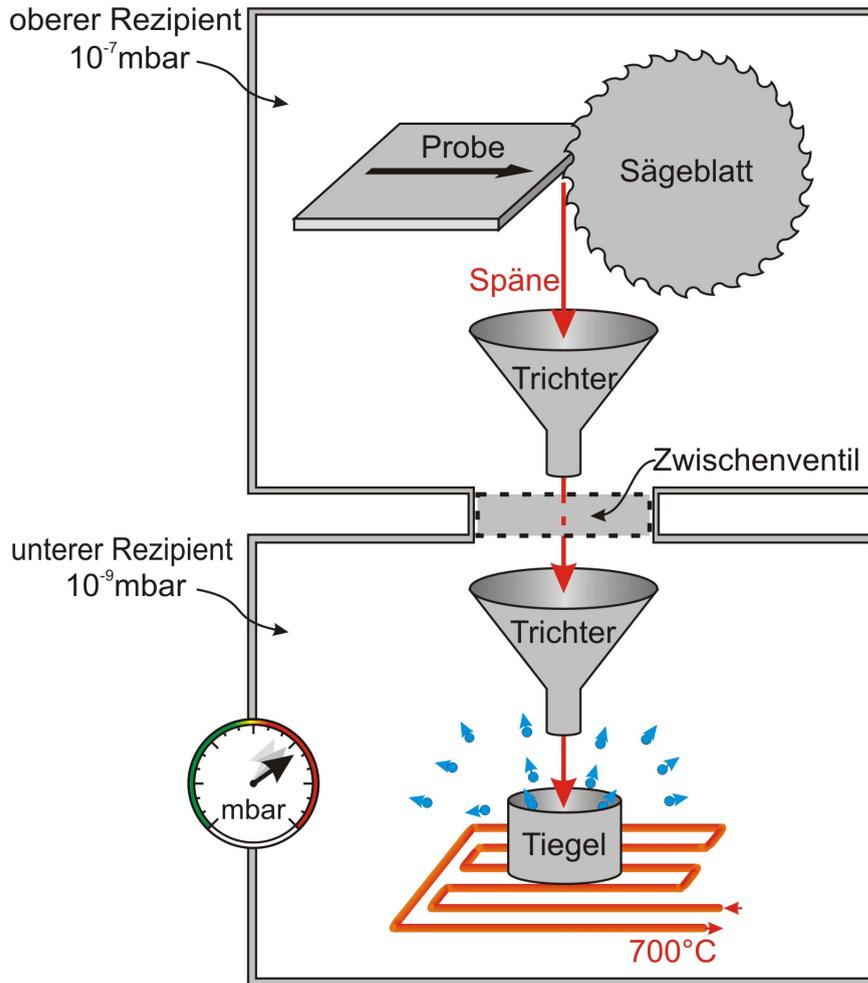


Abbildung 3.7: Die im oberen Rezipienten aus der Probe herausgesägten Späne fallen durch das Trichtersystem in den beheizbaren Tiegel. Aufgrund der hohen Tiegelttemperatur dampft der Wasserstoff schlagartig aus den Spänen aus und führt zu einer messbaren Druckerhöhung im unteren Rezipienten. Die Druckerhöhung wird unter anderem mit einem Massenspektrometer aufgenommen und zusammen mit dem Probenvorschub kann ein Wasserstoffprofil des Sägeschlitzes der Probe erstellt werden [Hoe04].

oberen Rezipienten befindet sich die zu untersuchende Probe. Die Probe kann schrittweise mit einer Schrittweite, die im μm -Bereich liegt, auf das Sägeblatt zugeschoben werden. Das Sägeblatt hackt kleine Späne aus der Probe heraus. Die Späne fallen durch die beiden Trichter und durch das geöffnete Zwischenventil in den beheizbaren Tiegel. Bei genügend hoher Temperatur des Tiegels kommt es zu einem schlagartigen Ausdampfen des in den Spänen enthaltenen Wasserstoffs. Die daraus resultierende Druckerhöhung im unteren Rezipienten wird von einem Ionisationsvakuummeter und einem Massenspektrometer aufgenommen.

Durch die Zuordnung von der jeweiligen Spanposition in der Probe zum entsprechenden Drucksignal des Spans kann ein ortsabhängiges Wasserstoffprofil der Probe erstellt werden.

In der Abbildung 3.8 sind zur besseren Veranschaulichung die einzelnen Details der HSaw dargestellt.

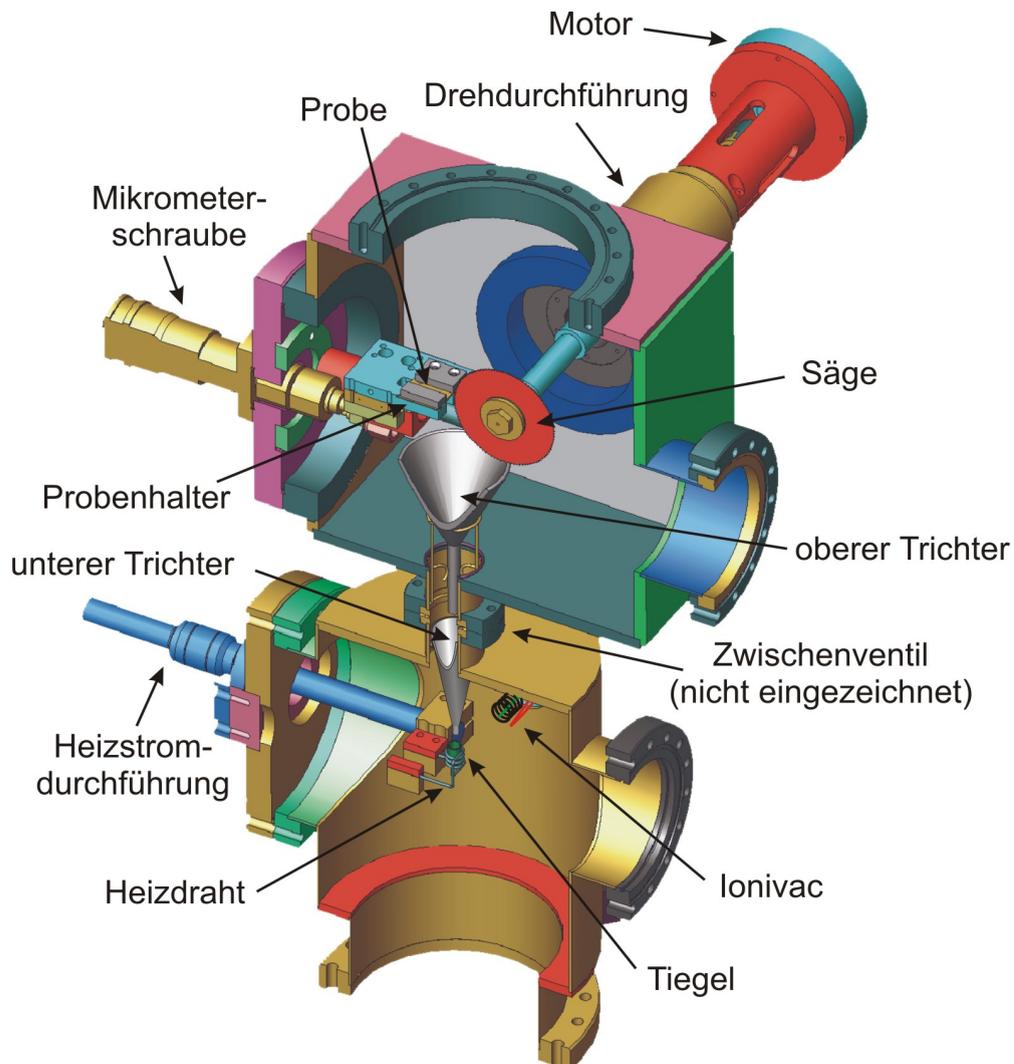


Abbildung 3.8: Der Proben Tisch kann zusammen mit der Probe von außen über eine Mikrometerschraube schrittweise auf das Sägeblatt zugefahren werden. Das Trichtersystem lenkt die herausgesägten Späne in den beheizbaren Tiegel. Im aktuellen Aufbau ist die Tiegelheizung etwas modifiziert worden, d.h., die Heizspule wurde durch eine Elektronenstrahlheizung ersetzt. Nicht eingezeichnet sind die Titanverdampferpumpe und ein darin eingebautes Schmetterlingsventil. Beides befindet sich unterhalb des unteren Rezipienten [Hoe04].

3.3.2 Antrieb des Sägeblatts

In Abbildung 3.9 ist die Bauteilgruppe für den Probentischvorschub und für das Sägeblatt dargestellt. Auf die Hardware und Software des Probenvorschubs wird im Kapitel 3.3.3 eingegangen, während hier der Antrieb des Sägeblatts beschrieben wird.

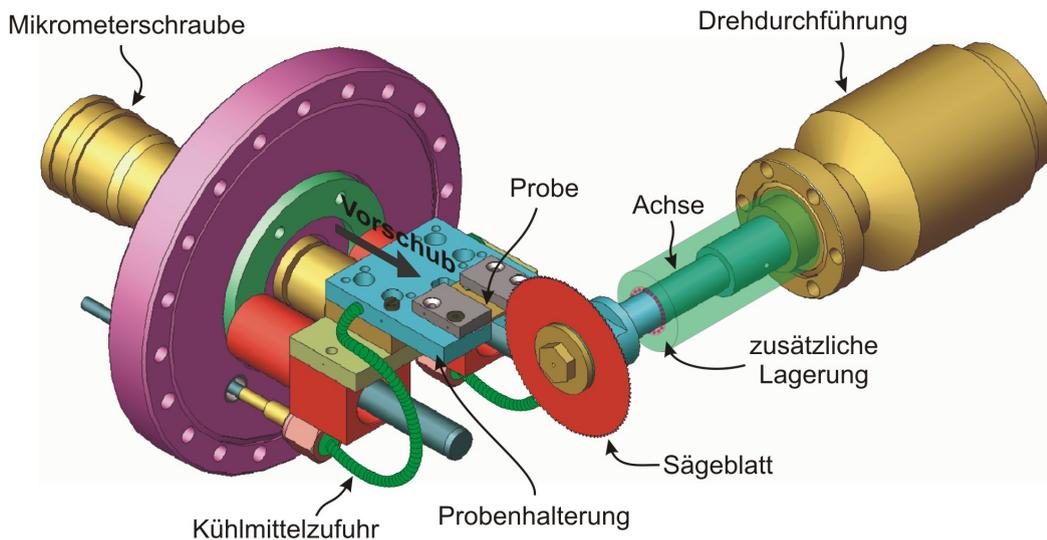


Abbildung 3.9: Im linken Bereich erkennt man die Einbauposition der Probe und den gesamten Probentisch zusammen mit dessen Kühlmittelzufuhr. Der Probentisch wird auf das Sägeblatt zugeschoben. Eine spezielle Vakuumdrehdurchführung verbindet den hier nicht eingezeichneten Nockenwellenantrieb mit der Sägeblattachse [Hoe04].

Eine der wichtigsten und erfolgreichsten Aufgaben dieser Arbeit bestand in der konstruktiven Umstellung des Sägeblattantriebs von einem rotierenden Sägeblatt hin zu einem stanzenden Sägeblatt. Das rotierende Sägeblatt hatte den großen Nachteil, dass die herausgesägten Späne keine definierte Größe besaßen. In der Praxis zeigte sich während des Sägeprozesses als Resultat des Probenvorschubs eine Art Spanwolle bis hin zu größeren Spanbrocken. Eine einheitliche Spandicke war mit diesem rotierenden Sägeblatt nicht zu verwirklichen. Des Weiteren wurden herausgesägte Späne durch die Drehbewegung des Sägeblattes teilweise in eine beliebige Richtung innerhalb des oberen Rezipienten geschleudert und waren somit einer Messung unzugänglich.

Die Lösung dieses Problems bestand darin, das Sägeblatt mit Hilfe eines „Nockenwellenantriebs“ Späne aus der Probe herausstanzen zu lassen. Statt zu rotieren bewegt sich das Sägeblatt in einer Pendelbewegung nur um kleine Winkel hin und her. Durch diese Veränderung des Antriebs und dem damit andersartigen Abspanverhalten konnte eine nahezu einheitliche Spangröße von ca. $20\mu m$ erreicht werden.

Die Abbildung 3.10 zeigt ein Photo des Sägeblattantriebs zusammen mit der Nockenwelle. Die Drehung der Nockenwelle kann stufenlos über eine Versorgungsspannung eingestellt werden. Das Sägeblatt hackt im Messbetrieb mit einer Frequenz von ca. $1,5\text{Hz}$. Bei dieser Frequenz ist das Abspanverhalten optimal eingestellt und somit eine einheitliche Spangröße möglich.

Das Sägeblatt besteht aus Vollhartmetall und besitzt einen seitlichen Hohlschliff. Der Durchmesser beträgt 80mm bei einer Sägeblattdicke von $0,5\text{mm}$. Insgesamt besitzt das Sägeblatt 64 Zähne, von denen im stanzenden Betrieb effektiv nur einer genutzt wird.

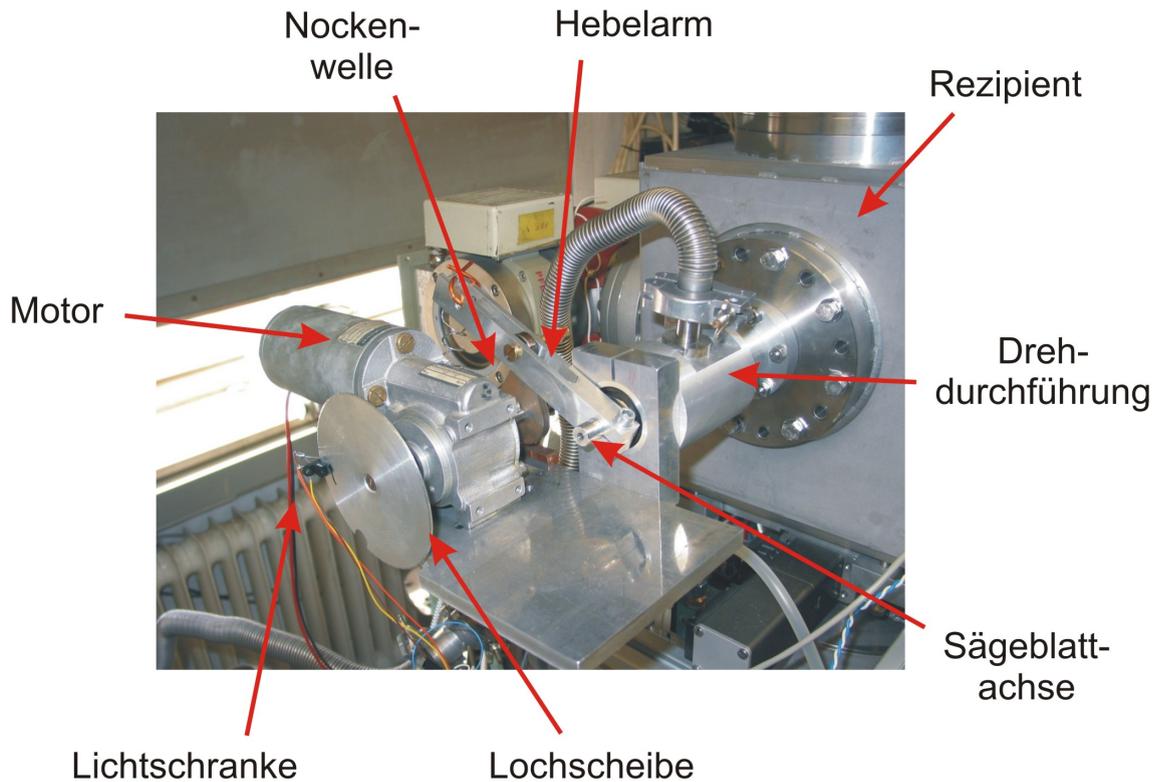


Abbildung 3.10: Der Motor treibt die Nockenwelle und die darauf fest montierte Lochscheibe an. Über einen Hebelarm wird die Drehbewegung der Nockenwelle in eine Pendelbewegung der Sägeblattachse umgesetzt. Die Sägeblattachse ist über eine Vakuumdrehdurchführung mit dem oberen Rezipienten verbunden.

3.3.3 Der Probenvorschub

Der Vorschub der Probe erfolgt mechanisch mit Hilfe einer Mikrometerschraube und wird elektronisch über eine spezielle Software mit einem Schrittmotor gesteuert.

Die Hardware des Probenvorschubs

Die zu untersuchende Probe wird mithilfe zweier Klemmbacken auf dem Probentisch fest fixiert. Der Probentisch verfügt über einen eigenständigen Kühlkreislauf und wird im laufenden Betrieb auf eine Temperatur von $T = -20^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Dadurch wird die Diffusion des Wasserstoffs in der Probe während der laufenden Messung weitgehend unterdrückt.

Der Probenstisch kann auf zwei Schienen gelagert mittels einer linearen Vakuumdurchführung auf das Sägeblatt zugeschoben werden. Die lineare Durchführung besitzt atmosphärenseitig eine Mikrometerschraube. Diese arbeitet nach dem Prinzip eines Differenzgewindes. An diese Mikrometerschraube fest angeschlossen ist ein Schrittmotor. Dieser bewegt sich wie ein Schlitten in einem U-Profil (s. Abb. 3.11).

Der Schrittmotor arbeitet mit einer 8:1-Getriebe-Untersetzung und kann für den Probenstisch eine minimale Schrittweite von $0,125\mu m$ erzeugen.

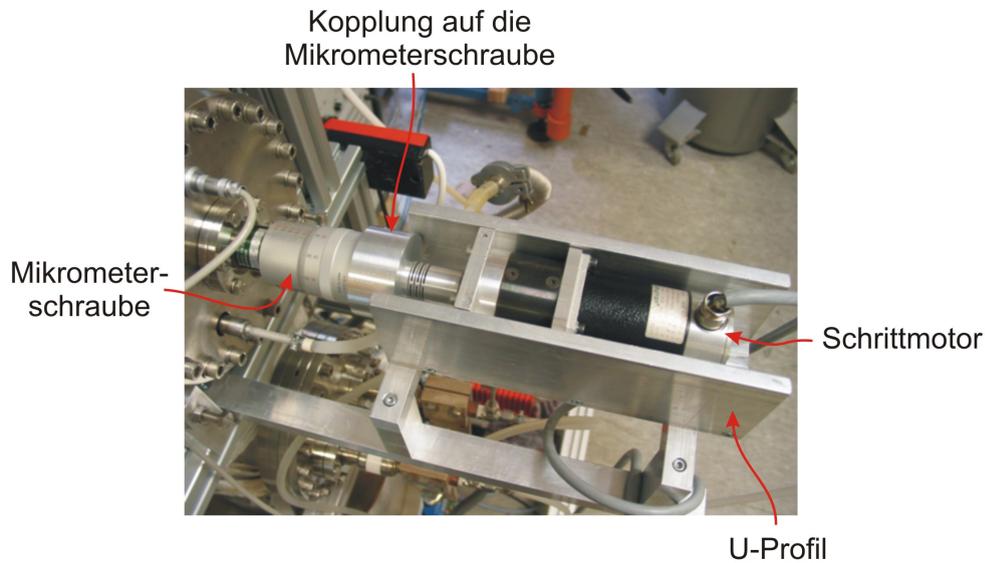


Abbildung 3.11: Der Schrittmotor bewegt sich in einem U-Profil und ist fest an die Mikrometerschraube gekoppelt [Hoe04].

Die Software des Probenvorschubs

Der Probenvorschub, welcher über den Schrittmotor erfolgt, ist über ein spezielles Steuerprogramm mit dem Motor, der die Nockenwelle und somit das Sägeblatt antreibt, elektronisch verbunden. Die softwaremäßigen Zusammenhänge der einzelnen Bauteilgruppen untereinander sind in Abbildung 3.12 dargestellt.

Der Motor im rechten Teil der Abbildung treibt über eine Nockenwelle das Sägeblatt an. An dieser Nockenwelle ist zusätzlich eine Lochscheibe, welche durch eine Gabellichtschranke läuft, fest montiert (s. Abb. 3.10). Dreht sich die Lochscheibe einmal um 360° , so sendet die Lichtschranke ein einziges Signal an den Computer. Nachdem der Computer dieses Signal erhalten hat, sendet er seinerseits einen Impuls an den Schrittmotor. Der Schrittmotor geht daraufhin um exakt einen Schritt nach vorne. Das heißt, dass die zu untersuchende Probe um einen Schritt auf das Sägeblatt zugeschoben wird. Typischerweise wird eine Schrittweite von $20\mu m$ gewählt. Aus der Probe wird ein Span entsprechender Dicke ausgestanzt. Der Span fällt in den Tiegel, und es kommt aufgrund des schnellen

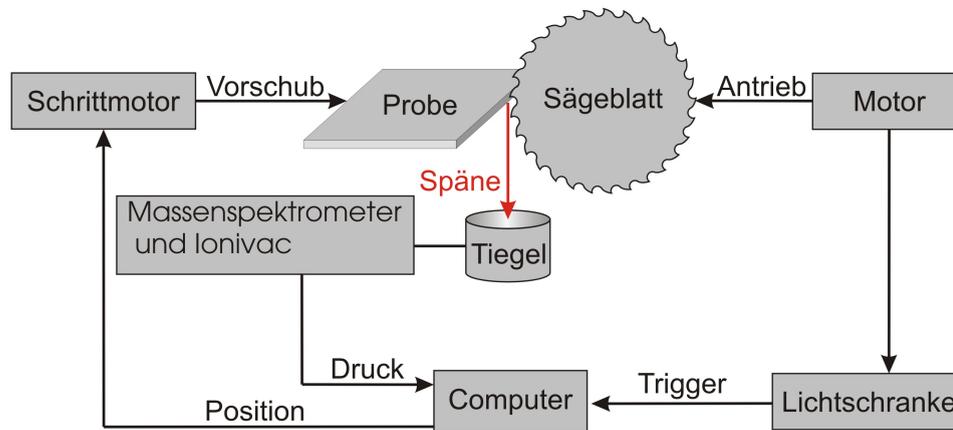


Abbildung 3.12: Der Computer übernimmt die Steuerung zwischen dem Schrittmotor und dem Sägeblattantrieb. Außerdem werden auf ihm die Messdaten des Ionisationsvakuummeters und des Massenspektrometers gespeichert [Hoe04].

Ausdampfens des Wasserstoffs aus dem Span zu einer kurzzeitigen Druckerhöhung im unteren Rezipienten. Diese Druckerhöhung wird von einem Ionisationsvakuummeter und einem Massenspektrometer registriert. Die Daten der beiden Messgeräte werden auf dem Computer gespeichert.

Während einer Messung rotiert die Lochscheibe mit einer konstanten Geschwindigkeit und die Lichtschranke sendet in regelmäßigen Abschnitten Signale an den Computer. Der Schrittmotor bewegt sich demzufolge Schritt für Schritt vorwärts. Die jeweilige Position, in der sich die Probe befindet, wird ebenfalls von dem Steuerprogramm abgespeichert. Somit lassen sich die gemessenen Druckerhöhungen der entsprechenden Probenposition zuordnen. Als Resultat erhält man ein Wasserstoffprofil der Probe in Sägerichtung.

3.3.4 Das Trichtersystem

In Abbildung 3.13 ist das Trichtersystem der HSaw dargestellt. Sowohl im oberen als auch im unteren Rezipienten befindet sich ein Trichter. Die aus der Probe herausgestanzten Späne fallen zunächst in den oberen Trichter. Dieser besitzt eine sehr weite Öffnung, damit er möglichst alle Späne, die ausgestanzt werden, auffangen kann. Die Späne werden durch das Zwischenventil in den zweiten, etwas schmaler ausgelegten Trichter weitergeleitet. Schließlich fallen sie in den Tiegel. Die Spanausbeute bei diesem System liegt bei nahezu 100%, d.h., fast alle Späne, die oben ausgestanzt werden, landen im unteren Tiegel.

Der Vorteil dieses Trichtersystems im Vergleich zu nur einem einzigen Trichter besteht darin, dass die obere Probenkammer von der unteren durch das Zwischenventil abgetrennt und beim Probeneinbau belüftet werden kann. Somit bleibt das Ultra-Hoch-Vakuum im unteren Rezipienten erhalten.

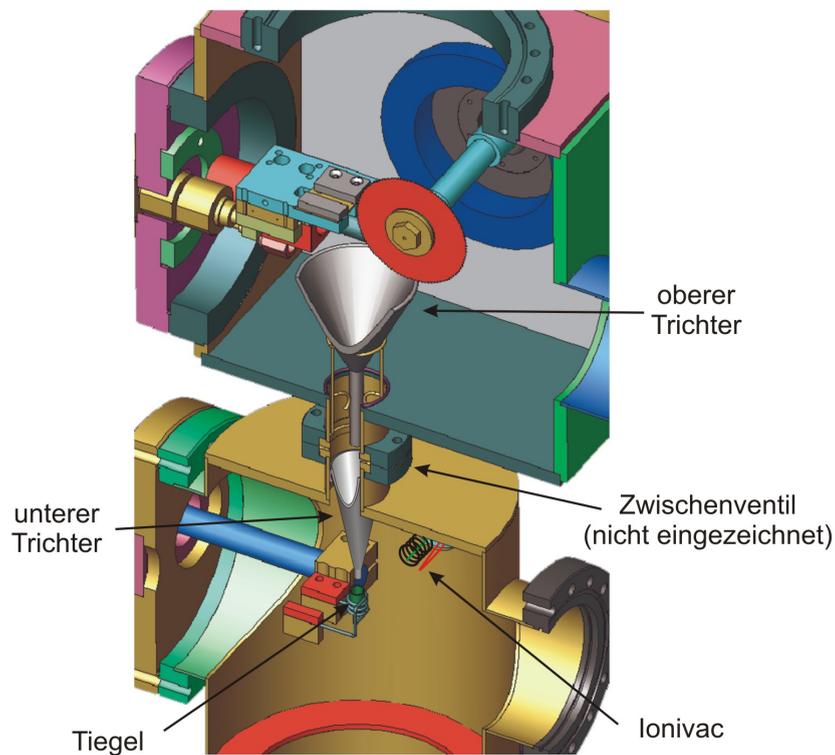


Abbildung 3.13: Die aus der Probe ausgestanzten Späne fallen durch das Trichtersystem in den beheizbaren Tiegel [Hoe04].

3.3.5 Die Tiegelheizung

Der untere Trichter des Trichtersystems endet direkt im beheizbaren Tiegel. Somit ist garantiert, dass alle Späne, die den unteren Trichter verlassen, tatsächlich im Tiegel landen. Der Tiegel besteht aus Graphit und wird mit einer Elektronenstrahlheizung auf die entsprechende Betriebstemperatur gebracht. Als Material für die Glühkathode wurde Wolfram gewählt. Während einer laufenden Messung wird der Tiegel mit einer Heizleistung von typischerweise 40Watt betrieben, welches einer Tiegeltemperatur von ca. 550°C entspricht.

3.3.6 Das Kühlsystem

Im oberen Rezipienten der HSaw befindet sich neben der Probenstückkühlung, welche eine Diffusion des Wasserstoffs in der Probe während einer laufenden Messung weitgehend unterdrückt, ein weiteres Kühlsystem. Dieses Kühlsystem besteht aus einer Kupferkapillare, welche zu einer Spirale aufgewickelt ist (s. Abb. 3.14).

Die Kupferkapillare kann von flüssigem Stickstoff durchflossen werden. Der Stickstoff wird von einem Dewar aus mithilfe einer Vakuumpumpe durch die Kapillare gesaugt. Die Kühlschleife bringt zwei Vorteile mit sich. Zum einen erreicht das Vakuum im oberen Rezipienten einen tieferen Enddruck, und zum anderen wird, nachdem beim Probeneinbau in die HSaw diese belüftet wurde, ein gutes Vakuum sehr viel schneller erreicht.



Abbildung 3.14: Die Kühlspirale besteht aus Kupfer und wird von flüssigem Stickstoff durchflossen. Der Endwert des Vakuums wird dadurch schneller erreicht und zusätzlich verbessert [Hoe04].

3.3.7 Das Schmetterlingsventil

Das Schmetterlingsventil ist in dem Verbindungsflansch vom unteren Rezipienten hin zur Turbo-Molekular-Vakuumpumpe eingebaut und kann somit beide Bauteile voneinander trennen (s. Abb. 3.15). Wird das Ventil während einer laufenden Messung geschlossen, so führt dies zu höheren Drucksignalen der ausdampfenden Späne innerhalb des Rezipienten. Grund hierfür ist zum einen ein kleineres Volumen, in dem sich die ausgedampften Wasserstoffatome aufhalten, und zum anderen wird die Abpumpleistung der Vakuumpumpe herabgesetzt. Mithilfe des Ventils ist es möglich, während einer laufenden Messung, durch kurzzeitiges Öffnen und Schließen eine Markierung in den Messdaten zu setzen. Dies wird in einer später vorgestellten Messung genutzt, um die Position der Risspitze zu markieren.

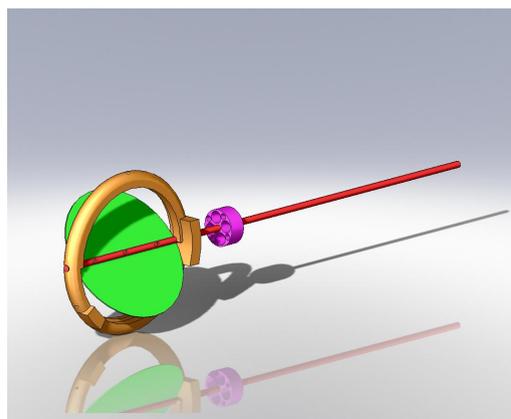


Abbildung 3.15: Dreidimensionale Darstellung der Bauteilgruppe für das Schmetterlingsventil. Die Drehachse (rot) des Schmetterlingsventils ist in dem Befestigungsring (gold) gelagert. Die Ventilklappe (grün) schließt bündig mit dem Befestigungsring ab. In Magenta ist eine zusätzliche Lagerhalterung für die Drehachse eingezeichnet.

3.3.8 Das Massenspektrometer

Im unteren Rezipienten sind zwei Messgeräte zum Nachweis von Druckerhöhungen des Vakuums eingebaut, ein Ionisationsvakuummeter (Ionivac) und ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS). Das Ionivac kann nur den Totaldruck im Rezipienten messen und dient deshalb nur zur Überwachung der Güte des Vakuums. Es ist nicht möglich, mit dem Ionivac eine erhöhte Wasserstoffkonzentration in den ausgesägten Spänen nachzuweisen. Diese Aufgabe wird von dem Massenspektrometer übernommen, welches die elementspezifischen Partialdrücke im unteren Rezipienten messen kann. Mithilfe der schematischen Abbildung 3.16 soll das Funktionsprinzip des QMS vorgestellt werden.

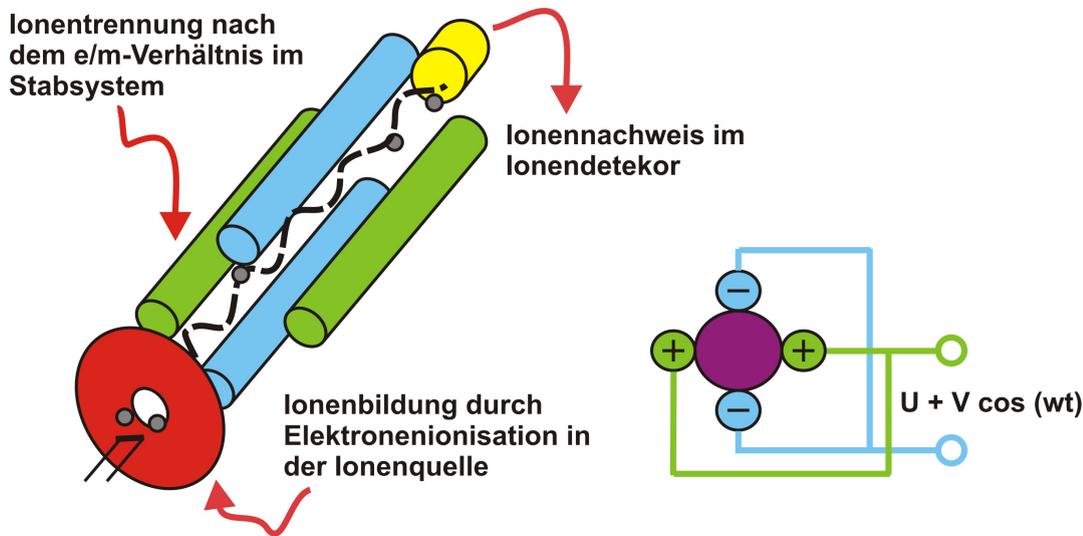


Abbildung 3.16: Die ionisierten Gasatome werden in Richtung Stabsystem beschleunigt. Dieses lässt nur Ionen mit einem bestimmten (m/e) -Verhältnis passieren. Schließlich werden die durchgelassenen Ionen von einem Detektor registriert. Im rechten Teil der Abbildung ist zu erkennen, dass die jeweils gegenüberliegende Stäbe auf gleichem Potential liegen (nach [PVac02]).

Das QMS besteht im Wesentlichen aus drei Bauteilgruppen, der Ionenquelle, dem Stabsystem und dem Detektor. In der Ionenquelle werden Elektronen, die durch Thermoemission aus einer Glühkathode austreten, durch ein statisches elektrisches Feld so stark beschleunigt, dass sie die Gasatome im Vakuum ionisieren. Die ionisierten Gasatome fliegen durch ein Blendensystem in Richtung Stabsystem. Im Stabsystem erfolgt die eigentliche Trennung der Ionen nach ihrer Masse bzw. nach ihrem (m/e) -Verhältnis. Dazu wird ein hochfrequentes elektrisches Quadrupolfeld verwendet. Die sich jeweils gegenüberliegenden Stäbe liegen auf gleichem Potential. Die Spannung zwischen den Stäben setzt sich hierbei aus einer hochfrequenten Wechselspannung $V \cos(\omega t)$ und einer überlagerten Gleichspannung U zusammen.

Werden die Ionen in Richtung der Feldachse in das Stabsystem geschossen, so führen sie unter dem Einfluss des Hochfrequenzfelds Schwingungen senkrecht zur Feldachse aus. Bei bestimmten Werten von U , V , ω und r_0 („ r_0 “ ist hierbei der Feldradius der Stabelektroden) können nur Ionen mit einem bestimmten Verhältnis von (m/e) das Trennfeld

passieren und anschließend vom Ionendetektor registriert werden. Besitzen die Ionen ein anderes (m/e) -Verhältnis, werden sie vom Quadrupolfeld ausselektiert und erreichen den Detektor nicht.

Der Massendurchlauf wird entweder durch die Variation der Frequenz ($m/e \propto 1/\omega^2$) oder durch die Veränderung der Spannung ($m/e \propto V$) verwirklicht [PVac02].

3.4 Die Wechselverformungsmaschine

Mit Hilfe der in Abbildung 3.17 dargestellten Wechselverformungsmaschine, der sogenannten „Rupfe“, können Ermüdungsrisse unter verschiedenen Verformungsbedingungen und unterschiedlicher Umgebungsatmosphäre erzeugt werden. Die Rupfe soll in diesem Abschnitt nur steckbriefartig vorgestellt werden, eine ausführliche Darstellung findet sich in den Diplomarbeiten von Wider [Wid97] und Loewenhoff [Loe08].

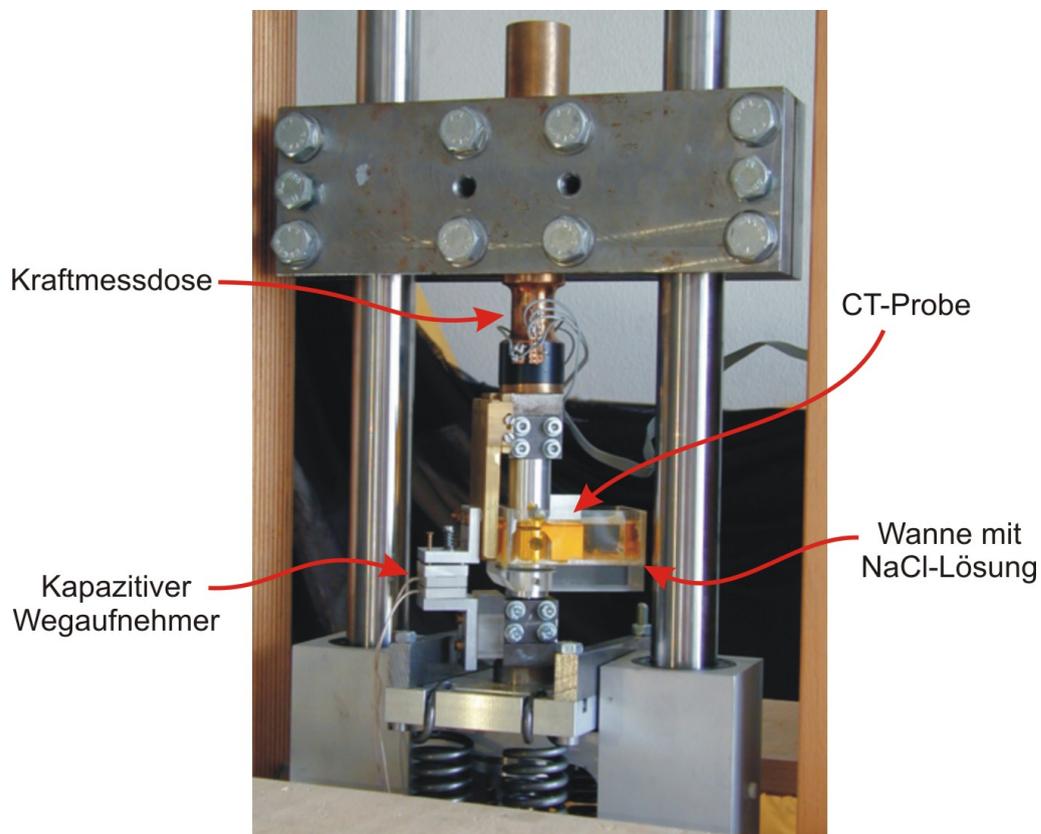


Abbildung 3.17: Das Photo zeigt eine in die Rupfe eingebaute CT-Probe, die von einem korrosiven Medium, einer NaCl-Lösung, umgeben ist. Im oberen Bereich ist die Verkabelung der Kraftmessdose zu erkennen. Links befindet sich ein Kondensator, der als kapazitiver Wegaufnahme fungiert. Im unteren Bereich sind außerdem zwei der insgesamt vier Stahlfedern zu erkennen, die für die notwendige rückstellende Kraft sorgen ([Hoe04] nach [Zam02]).

Der Benutzer kann eine Vielzahl von unterschiedlichen Parametern für die Wechselverformung einstellen. Als Sollfunktion für eine dehnungskontrollierte Verformung kann zwischen einem sinus-, einem dreiecks-, einem rechteck- oder einem trapezförmigen Verlauf ausgewählt werden.

Die mögliche Verformungsfrequenz deckt einen Bereich von $0,1\text{Hz} - 50\text{Hz}$ ab. Die Verformungsamplitude beträgt maximal $80\mu\text{m}$ mit einer maximalen Kraft von $\pm 2000\text{N}$. Die Software erlaubt ein Abspeichern der für den Versuch eingestellten Parameter und schreibt außerdem die Messdaten der Kraftmessdose und des kapazitiven Wegaufnehmers mit.

Die Wechselverformung an sich wird mit Hilfe eines „Piezostellelements“ ermöglicht, welches letztlich von der Software und der damit verbundenen Sollfunktion angesteuert wird. Die zu untersuchende CT-Probe wird mit Hilfe zweier Glasstifte, die durch Aluminiumbolzen führen, fixiert. Zusammen mit diesen Bolzen wird die Probe in die Rupfe eingebaut. Eine Wegänderung des Piezostellelements und die dafür aufzuwendende Kraft wird über einen der Aluminiumbolzen auf die Probe übertragen. Aufgrund der Tatsache, dass das Piezostellelement nur in einer Richtung Kraft entfalten kann, wurde die notwendige rücktreibende Kraft für die Verformung durch vier Stahlfedern, die am „Piezo“ angebracht sind, verwirklicht.

Für diese Arbeit von besonderem Interesse ist die Wechselverformung in Anwesenheit eines korrosiven Mediums. Zu diesem Zweck kann zusätzlich zur Probe eine kleine Plexiglaswanne in die Rupfe eingebaut werden, welche das korrosive Medium aufnimmt. Das korrosive Medium, eine simulierte Meerwasserlösung, ist in der Abbildung als gelbe Flüssigkeit innerhalb der Plexiglaswanne zu erkennen.

3.5 Der Probenstandard

Nachdem die Aluminiumlegierung AA6013 in den 80er Jahren ursprünglich für den Automobil- und Motorradbau entwickelt wurde, findet sie nach und nach auch im Flugzeugbau Verwendung. Dort ersetzt sie aufgrund ihrer guten Schweißbarkeit die altbewährte Aluminiumlegierung AA2024. Die Möglichkeit des Schweißens führt zu einer erheblichen Gewichts- und Fertigungskostenreduktion, da auf eine Niet- und Klebbauweise verzichtet werden kann. Zusätzlich besitzt die neue Legierung eine um 3% geringere Dichte im Vergleich zur AA2024-Legierung, was sie für den Einsatz im Flugzeugbau besonders attraktiv macht.

3.5.1 Das Probenmaterial AA6013

Der Werkstoff AA6013 besitzt als Legierungszusätze die Elemente Kupfer (0,9 Gew.% bzw. 0,38 At.%), Magnesium (1 Gew.% bzw. 1,1 At.%) und Silizium (0,8 Gew.% bzw. 0,77 At.%). Die Legierung wird im Zustand höchster Festigkeit, das entspricht dem Zustand T6, verarbeitet. Die minimale Streckgrenze quer zur Walzrichtung liegt bei 340MPa und längs zur Walzrichtung bei 360MPa . Die minimalen Zugfestigkeiten betragen 395MPa (quer)

und 400MPa (längs). Die maximale Dehnung des Werkstoffes liegt bei 15%. Der Zustand T6 wird folgendermaßen in der Legierung eingestellt: Zunächst entsteht durch Lösungsglühen bei einer Temperatur von 560°C ein homogener Mischkristall. Dieser wird anschließend auf Raumtemperatur abgeschreckt und es bildet sich ein übersättigter Mischkristall. Um den Zustand maximaler Härte T6 zu erreichen, wird die Legierung anschließend für vier Stunden bei einer Temperatur von 190°C ausgelagert [Tem01]. In Abbildung 3.18 ist ganz allgemein die komplette Ausscheidungssequenz einer Al-Mg-Si-Legierung (6XXX-Werkstoff) dargestellt.

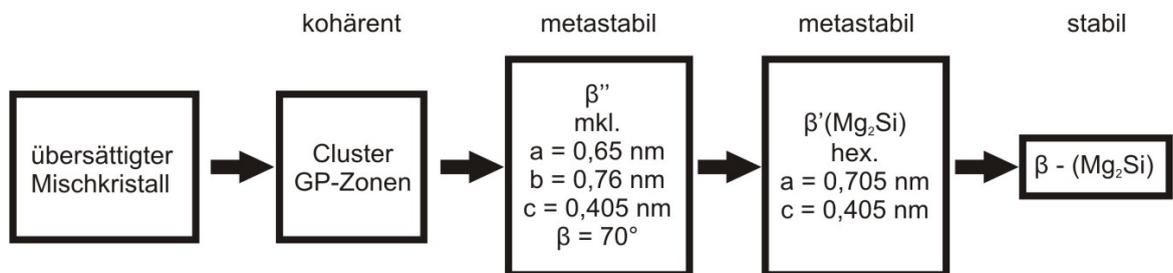


Abbildung 3.18: Ausscheidungssequenz einer Al-Mg-Si-Legierung (nach [Zam02]).

Im übersättigten Mischkristall bilden sich zunächst nadelförmige GP-Zonen (β''), die in $\langle 100 \rangle$ -Richtung der Matrix liegen und kohärent zum Wirtsgitter sind. Im Anschluss daran bilden sich metastabile, stäbchenförmige β' -Ausscheidungen, die ebenfalls in $\langle 100 \rangle$ -Richtung orientiert sind. Zuletzt bilden sich die stabilen β -Ausscheidungen (Mg_2Si). Die β' -Ausscheidungen sind semikohärent zum Al-Gitter, während die β -Ausscheidungen inkohärent zur Matrix sind ([Zam02] nach [Sag94]). Der maximale Härtegrad wird durch Herstellung der (β'')-Phase erreicht.

3.5.2 Die Probenpräparation

Den Ausgangspunkt der Probenpräparation stellen die „ab Werk“ gelieferten Aluminiumbleche dar. Im ersten Arbeitsschritt wurden aus diesen Blechen die Proben mit einer CT-Geometrie gefräst, wie sie in Abbildung 3.19 zu sehen ist.

Um den Vorgang der Rissbildung zu beschleunigen, wurden die Proben von Hand mit einer spitzen Feile an der entsprechenden Stelle eingekerbt. Im Anschluss daran wurden, um mikroskopische Unebenheiten zu minimieren, die Oberflächen der Proben glattpoliert. Dazu wurde zunächst Schleifpapier bis hin zu einer Körnung von 4000 verwendet und zum Abschluss wurde ein Diamantschleifmittel mit der Partikelgröße von $1\mu\text{m}$ benutzt.

Um einen definierten Probenstandard zu erhalten, wurden die Proben anschließend unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre bei einer Temperatur von $T = 560^\circ\text{C}$ lösungsgeglüht. Durch Abschrecken in einem Wasserbad auf Raumtemperatur wurde das Lösungsglühen beendet. Die anschließende Auslagerung fand wie oben beschrieben für vier Stunden bei $T = 190^\circ\text{C}$ statt. Für die Zeitspanne, die es bis zum Einbau der Proben in die Rупfe

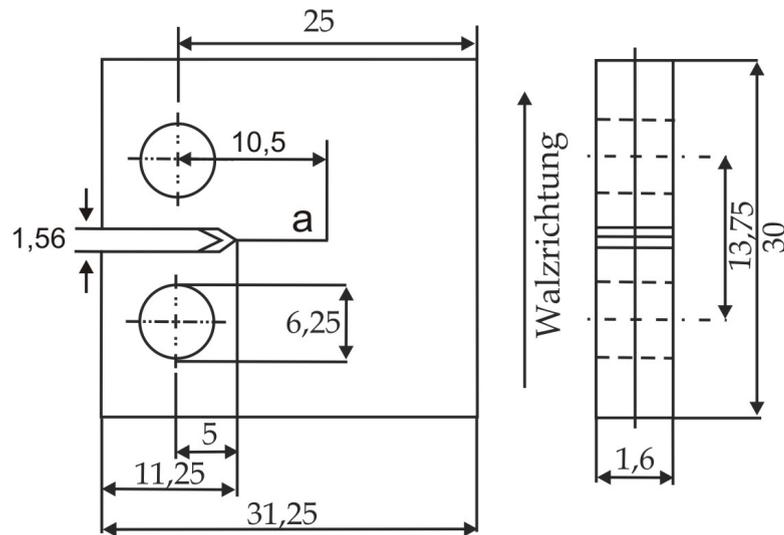


Abbildung 3.19: CT-Probengeometrie. Die Maße sind in Millimetern angegeben. Die Risslänge wird mit „ a “ bezeichnet (nach [Hoe04]).

zu überbrücken galt, wurden die Proben in flüssigem Stickstoff gelagert. Durch die Lagerung in flüssigem Stickstoff wird eine Diffusion der Aluminium- bzw. der Legierungsatome weitgehend unterdrückt.

4 Messungen

In diesem Kapitel werden, aufbauend auf dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Forschungsstand, die Messungen zum Nachweis einer erhöhten Wasserstoffkonzentration im plastisch deformierten Bereich eines Ermüdungsrisses vorgestellt.

Nachdem in den zu untersuchenden und entsprechend Abschnitt 3.5.2 präparierten Proben ein Ermüdungsriss mit Hilfe der Wechselverformungsmaschine erzeugt wurde, wurden sie unmittelbar in die HSaw eingebaut. Im ersten Experiment wurde der Wasserstoffkonzentrationsverlauf in 90° -Richtung quer zum Riss untersucht. Auf der Grundlage der in diesem Experiment gewonnenen Messergebnisse wird in Kapitel 5.3 eine Abschätzung der Wasserstoffkonzentration im plastisch deformierten Bereich durchgeführt.

In einem zweiten Experiment wurde in Richtung entlang des Ermüdungsrisses durch den Bereich der plastischen Zone direkt vor der Rissspitze gesägt. Das Ziel dieser Messung bestand darin zu untersuchen, wie die Wasserstoffkonzentration von der Rissspitze aus in das ungeschädigte Material ausläuft.

Von nun an wird explizit zwischen den Begriffen Wasserstoffkonzentration und Deuteriumkonzentration unterschieden.

4.1 Schnitt quer zum Riss

In diesem Versuchsteil wurde quer zum Ermüdungsriss gesägt und das dazugehörige Konzentrationsprofil des Wasserstoffs bzw. Deuteriums mit dem Quadrupolmassenspektrometer (QMS) aufgenommen.

Zunächst wurde die CT-Probe, nachdem sie den entsprechenden Präparationszyklus durchlaufen hat, in die Rupfe eingebaut. Bei einer dehnungskontrollierten, sinusförmigen Wechselverformung mit einer Frequenz von 1 Hz , einer Verformungsamplitude von $30\mu\text{m}$ und unter korrosiven Bedingungen (einer Schwerwasser-NaCl-Lösung) wurde ein Ermüdungsriss in der Probe erzeugt. Die angelegte Vorspannung zu Beginn des Versuchs entspricht einer Zugkraft von 450 N . Nach 156.000 Zyklen wurde die Wechselverformung beendet. Im Anschluss daran wurde die Probe in der Weise in die HSaw eingebaut, dass der Ermüdungsriss quer zur Sägerichtung lag.

Falls im plastischen Bereich des Ermüdungsrisses durch die Wechselverformung tatsächlich Deuterium eingelagert wurde, sollte das QMS in den aus diesem Bereich ausgesägten Spänen ein Signal in den Deuterium-Massenkanälen registrieren. Im Gesamtverlauf des Sägeschnitts sollte somit nur im Rissbereich ein Deuteriumsignal zu erkennen sein.

Der gesamte Sägeschnitt besitzt eine Länge von $3560\mu\text{m}$ und die zugehörigen Messdaten des QMS sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

In der Abbildung ist der Ionenstrom, welcher ein Maß für die Anzahl der detektierten Teilchen und somit ein Maß für den Druck im unteren Rezipienten ist, über der Zeit, die seit dem Start der Messung vergangen ist, aufgetragen. Die Messzeit ist linear mit dem Probenvorschub verbunden und die dazugehörige Probenposition ist auf der oberen x-Achse aufgetragen. In den verschiedenen Farben sind die unterschiedlichen Massenkanäle des QMS dargestellt. Die schwarze Linie zeigt die **Masse 1** und entspricht atomarem Wasserstoff. Die rote Linie ist **Masse 2** und steht für ein H_2 -Molekül bzw. für Deuterium. Die **Masse 3** wird durch die blaue Linie dargestellt und zeigt ein H-D-Molekül. In grün ist die **Masse 4** zu sehen, welche das D_2 -Molekül darstellt.

Die zahlreichen Peaks in den Messdaten stellen jeweils das Ausdampfen eines einzelnen Spans dar. Jedes Mal, wenn ein Span in den heißen Tiegel fällt, kommt es zu einem schlagartigen Ausdampfen des Wasserstoffs bzw. des Deuteriums und damit zu einem plötzlichen Druckanstieg im Rezipienten. Der Druck erreicht einen Maximalwert und fällt dann exponentiell ab (s. Abb. 4.2 bzw. 4.4). Der Probenvorschub und die damit verbundene Spandicke wurden auf $20\mu\text{m}$ eingestellt. Der Ermüdungsriss wurde nach einer Messzeit von ca. 6100 s bei der Probenposition von $1900\mu\text{m}$ erreicht.

An dieser Stelle ist in der Masse 3 ein deutlicher Anstieg des Signals zu erkennen, was besonders in der herausgezoomten Darstellung in Abbildung 4.2 sichtbar wird. Schließlich sieht man in der noch stärker herausgezoomten Abbildung 4.4, dass Masse 4 ebenfalls in diesem Bereich ein Spansignal registriert. Bei Masse 4 beschränkt sich jedoch das registrierte Signal **ausschließlich** auf den Bereich direkt um den Ermüdungsriss. Masse 3

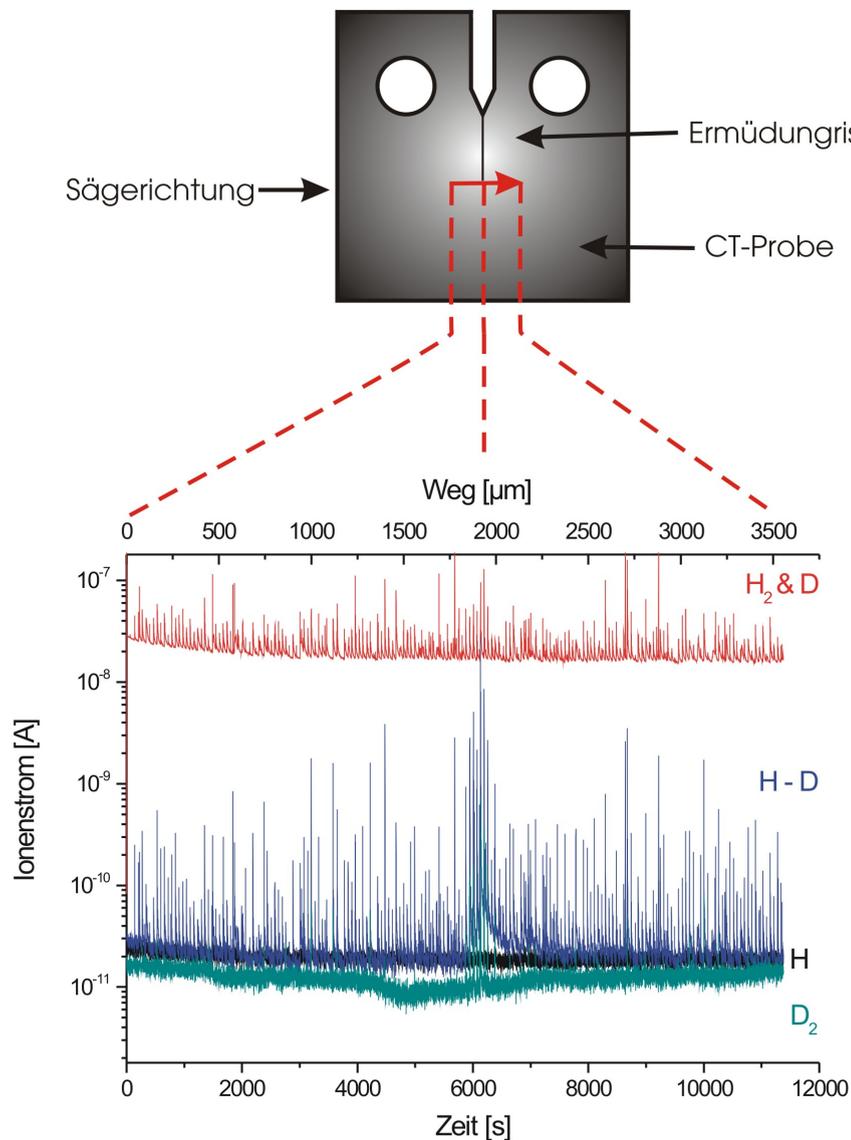


Abbildung 4.1: Verlauf des Ionenstroms für die Massen 1 bis 4 in logarithmischer Darstellung über den gesamten Sägeschnitt der Länge 3560 μm. Bereits in dieser Darstellung ist ein stark erhöhtes Signal in Masse 3 (blaue Linie) im Rissbereich zu erkennen. Auch in der Masse 4 (grüne Linie) ist im Rissbereich (ca. 1900 μm) ein eindeutiges Signal vorhanden, welches aber in den folgenden herausgezoomten Abbildungen deutlicher abgebildet ist. Die Massen 1 (schwarze Linie) und 2 (rote Linie) zeigen im Rissbereich kein erhöhtes Signal im Vergleich zum umgebenden Material an.

zeigt über den gesamten Sägeschnitt hinweg eine gewisse Peakhöhe an (untere, rot gestrichelte Linie in Abb. 4.2), welche durch ein Übersprechen des Massenkanals 2 erklärt wird. Jedoch ist auch im Masse-3-Kanal das Signal im Rissbereich signifikant um ca. eine Größenordnung (obere, rot gestrichelte Linie in Abb. 4.2) höher als im übrigen Bereich.

Das Masse-1-Signal ist praktisch über den gesamten Bereich konstant. Die Masse 2 zeigt im Rahmen der Schwankungen der Peakhöhen keine Signalerhöhung im Rissbereich. Masse 3 und insbesondere Masse 4 zeigen die Signalerhöhung im Rissbereich und damit auch den in dieser Messung erwarteten Verlauf. Somit konnte das Ziel dieser Messung, der ortsaufgelöste Nachweis von Deuterium im plastisch deformierten Bereich eines Ermüdungsrisses, erreicht werden.

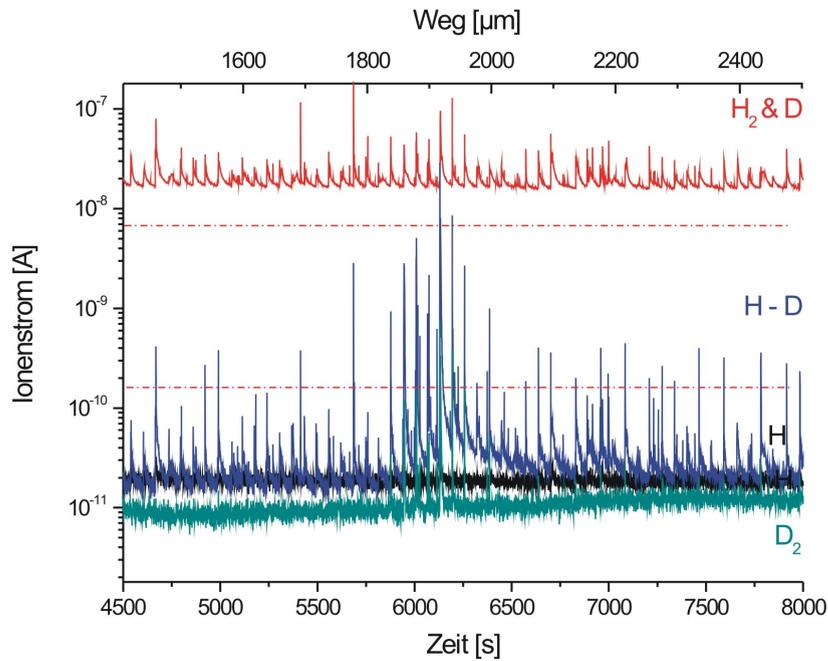


Abbildung 4.2: In dieser herausgezoomten Darstellung ist die Signalerhöhung in Masse 3 (blaue Linie) deutlich zu erkennen. Die Erhöhung in der Masse-4-Linie ist jedoch erst in der folgenden Einzeldarstellung der Massen gut abgebildet. Die beiden gestrichelten Linien wurden zur Verdeutlichung der durchschnittlichen Peakhöhen der Masse 3 im ungeschädigten Bereich (untere Linie) und im Rissbereich (obere Linie) eingezeichnet.

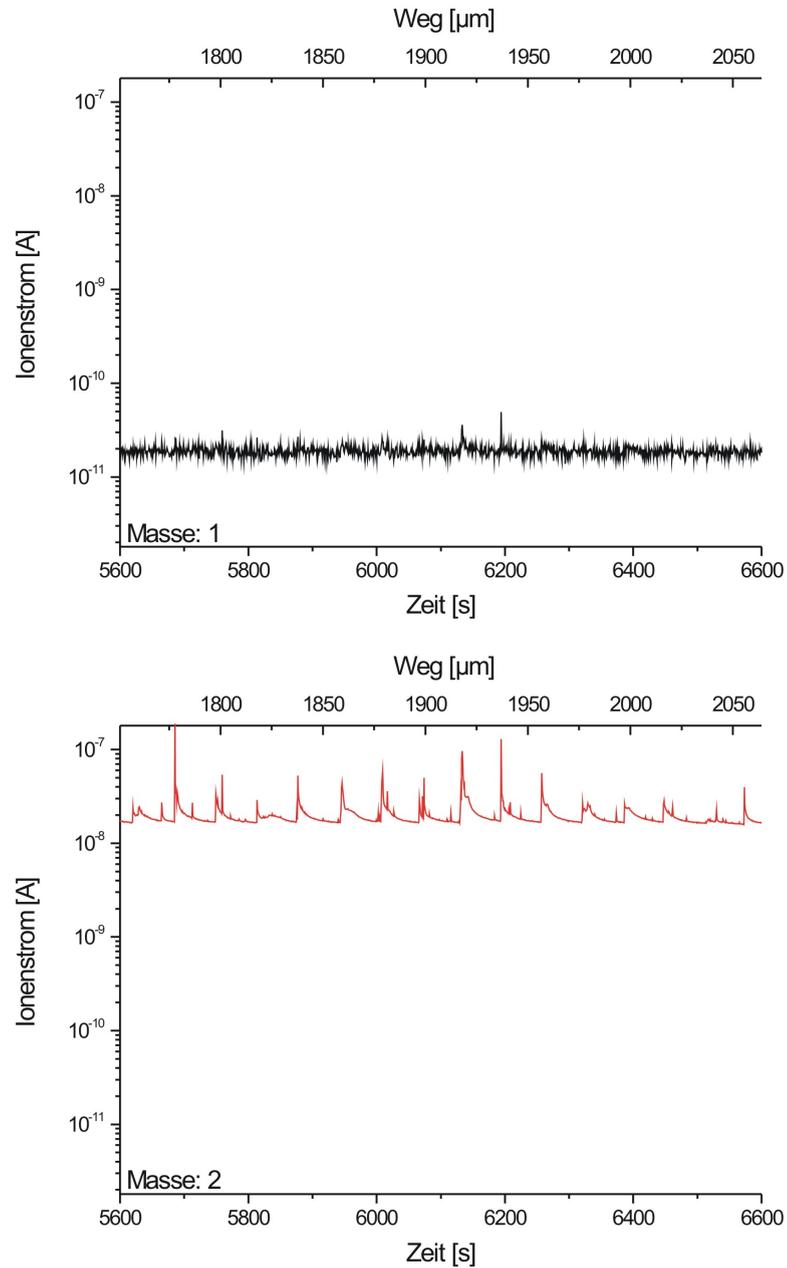


Abbildung 4.3: Die Abbildung zeigt das Masse-1-Signal (schwarz) und das Masse-2-Signal (rot) im herausgezogenen Bereich um den Ermüdungsriss. Die Masse 1 ist über den gesamten Sägeschnitt und auch im Rissbereich konstant. Masse 2 zeigt bei jedem Ausdampfen eines Spans ein Signal an. Jedoch ist im Rissbereich keine signifikante Signal-erhöhung zu erkennen.

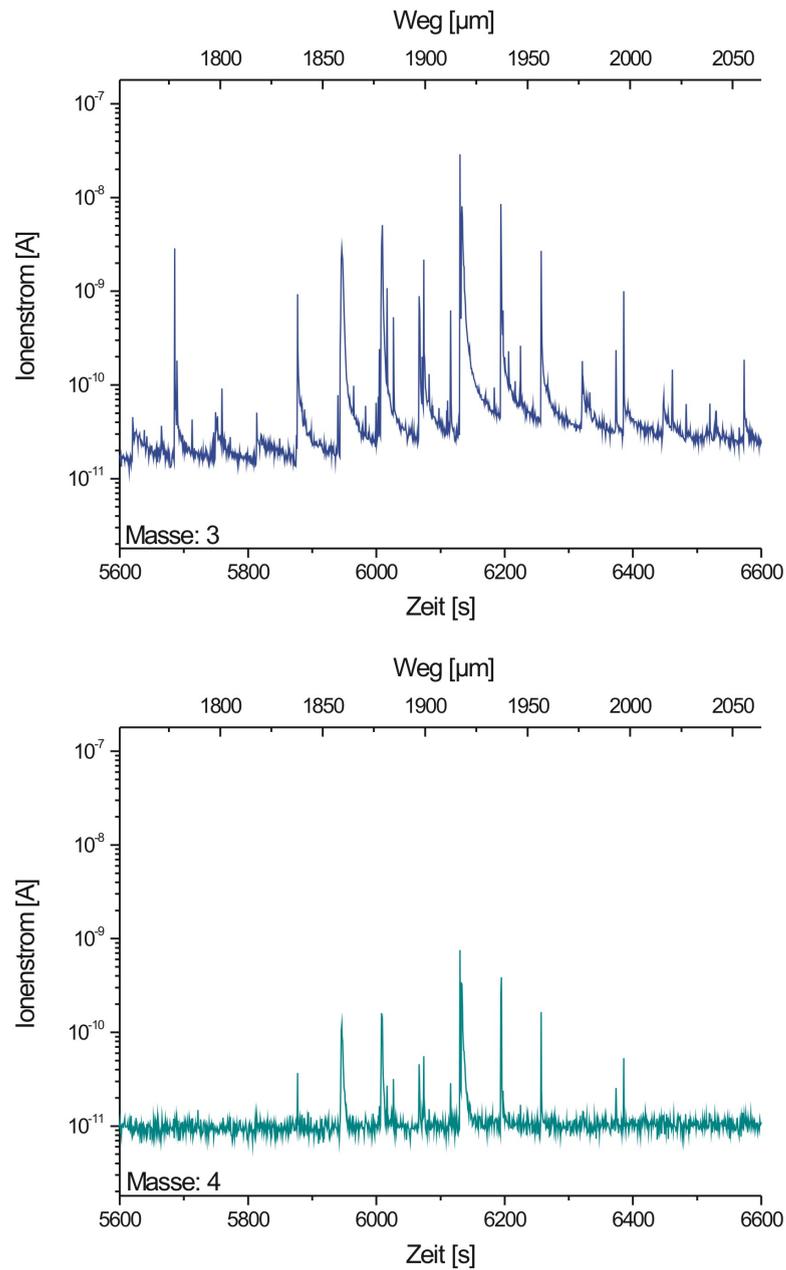


Abbildung 4.4: Im Rissbereich ist in der Masse-3-Linie (blau) ein deutlich erhöhtes Signal zu erkennen. Die Masse-4-Linie (grün) zeigt sogar ausschließlich nur im Rissbereich ein Deuteriumsignal an. Der Bereich dieser erhöhten Deuteriumkonzentration erstreckt sich über ca. $180\mu\text{m}$.

4.1.1 Das Masse-2-Signal

In diesem Abschnitt wird mit Hilfe einer Datenglättung gezeigt, warum zum Nachweis einer erhöhten Wasserstoffkonzentration auf das Isotop **Deuterium** zurückgegriffen wurde. Die Messdaten in Abbildung 4.4 zeigen in den Massenkanälen 3 und 4 eine deutliche Signalerhöhung im Rissbereich an. Der Massenkanal 2, in dem atomares Deuterium registriert werden müsste, zeigt zunächst kein erhöhtes Signal an (s. Abb. 4.1).

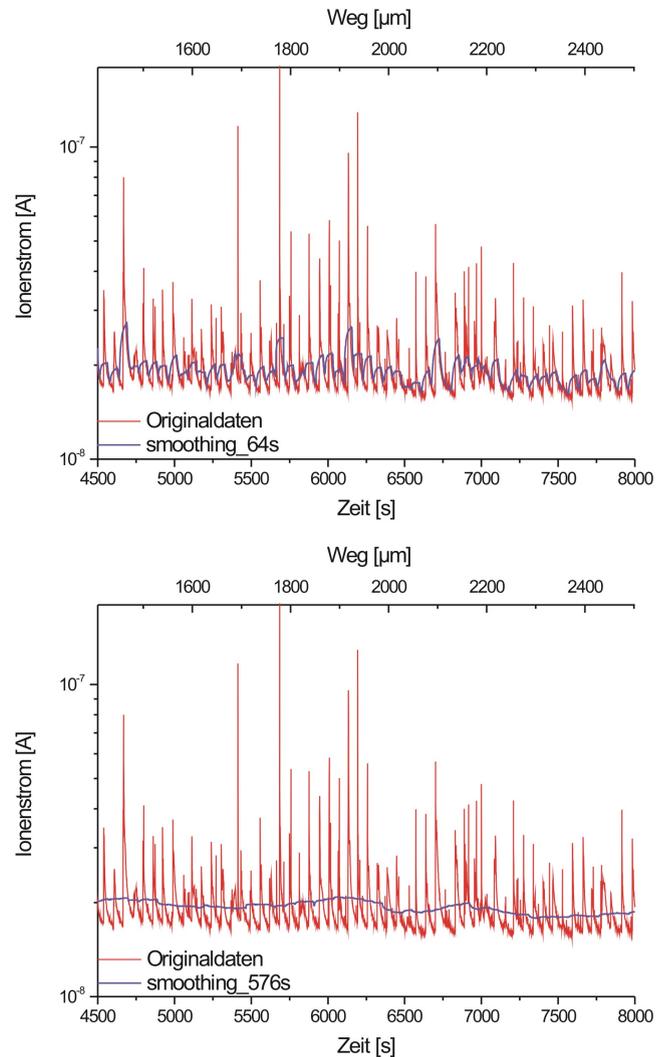


Abbildung 4.5: Bei obiger Abbildung wurde eine Intervallbreite von 64s für die Mittelung gewählt. Im Rissbereich ist keine signifikante Signalerhöhung zu erkennen. Das größere Mittelungsintervall der unteren Abbildung liefert ebenfalls keinen nachweisbaren Anstieg des Masse-2-Signals durch Deuterium.

Auch eine genauere Auswertung durch eine Datenglättung nach der „Adjacent-Averaging-Methode“, bei welcher ein Mittelwert über einen einstellbaren Fensterbereich gebildet wird, liefert keine Signalerhöhung durch Deuterium im Rissbereich.

Die Fensterbreite für die Mittelwertbildung beträgt im oberen Teil der Abbildung 4.5 64s. Dies entspricht dem Zeitintervall, in dem die Späne ausgestanzt werden. An der Stelle von 6100s ist zwar eine kleine Erhöhung zu erkennen, jedoch lässt sich diese nicht auf das Deuterium zurückführen, weil auch an anderen Positionen ebenfalls eine derartige Erhöhung zu erkennen ist. Der Beitrag im Masse-2-Kanal durch Deuterium geht in den Schwankungen der Späne und im eventuell zu hohen Untergrund verloren.

Dies wird auch im unteren Teil der Abbildung 4.5 durch den insgesamt flachen Signalverlauf deutlich. In diesem Teil wurde eine Fensterbreite von 576s gewählt, was insgesamt dem Signal von 9 Spänen entspricht. Die Deuteriumkonzentration im plastisch deformierten Bereich ist insgesamt zu klein, um im Masse-2-Kanal eine entsprechende Signalerhöhung zu erzeugen.

Würde statt schwerem Wasser (D_2O) normales H_2O für die korrosive NaCl-Lösung verwendet werden, so würde eine dementsprechend kleine Menge Wasserstoff in die Probe eindringen. Die dadurch hervorgerufene erhöhte Wasserstoffkonzentration in der Probe würde somit ebenfalls im Masse-2-Kanal untergehen und nicht nachweisbar sein.

4.2 Schnitt längs zum Riss

In diesem Experiment soll untersucht werden, wie die Deuteriumkonzentration von der Rissspitze aus über die plastische Zone ins ungeschädigte Material ausläuft.

Die Probe wurde zur schnelleren Risserzeugung bei einer Frequenz von 20Hz, mit einer Amplitude von $40\mu m$ unter korrosiven Bedingungen wechselverformt. Die Zugkraft, mit der die Probe vorgespannt wurde, betrug 700N. Nach 33.000 Zyklen wurde die Wechselverformung beendet.

Um den gesamten Sägeschnitt möglichst kurz zu halten, wurde die Probe soweit abgefräst, dass ein Riss mit einer Länge von 1mm übrig blieb. Die Probe wurde nun derart in die HSaw eingebaut, dass der zu untersuchende Riss entlang der Sägrichtung lag.

Es wird erwartet, dass über den gesamten Sägeschnitt hinweg im Rissbereich das QMS für jeden einzelnen Span ein Signal in den Deuteriumkanälen registriert. Wird das Rissende erreicht, so kann dies mit Hilfe des Schmetterlingsventils durch mehrmaliges kurzes Öffnen und Schließen direkt in den Messdaten des QMS markiert werden (s. Kap. 3.3.7). Nach Erreichen der Rissspitze sollte das Deuteriumsignal innerhalb weniger Späne abnehmen und schließlich komplett verschwinden.

Der gesamte Sägeschnitt besitzt eine Länge von $1500\mu m$ und reicht damit weit über den Bereich der Rissspitze hinweg. Das Rissende wurde, inklusive dem Heranfahren der Probe an das Sägeblatt, an der Position $1050\mu m$ erreicht und entsprechend mit dem Schmetterlingsventil markiert, wie in Abbildung 4.6 zu sehen ist. Zu Beginn der Messung bei einer

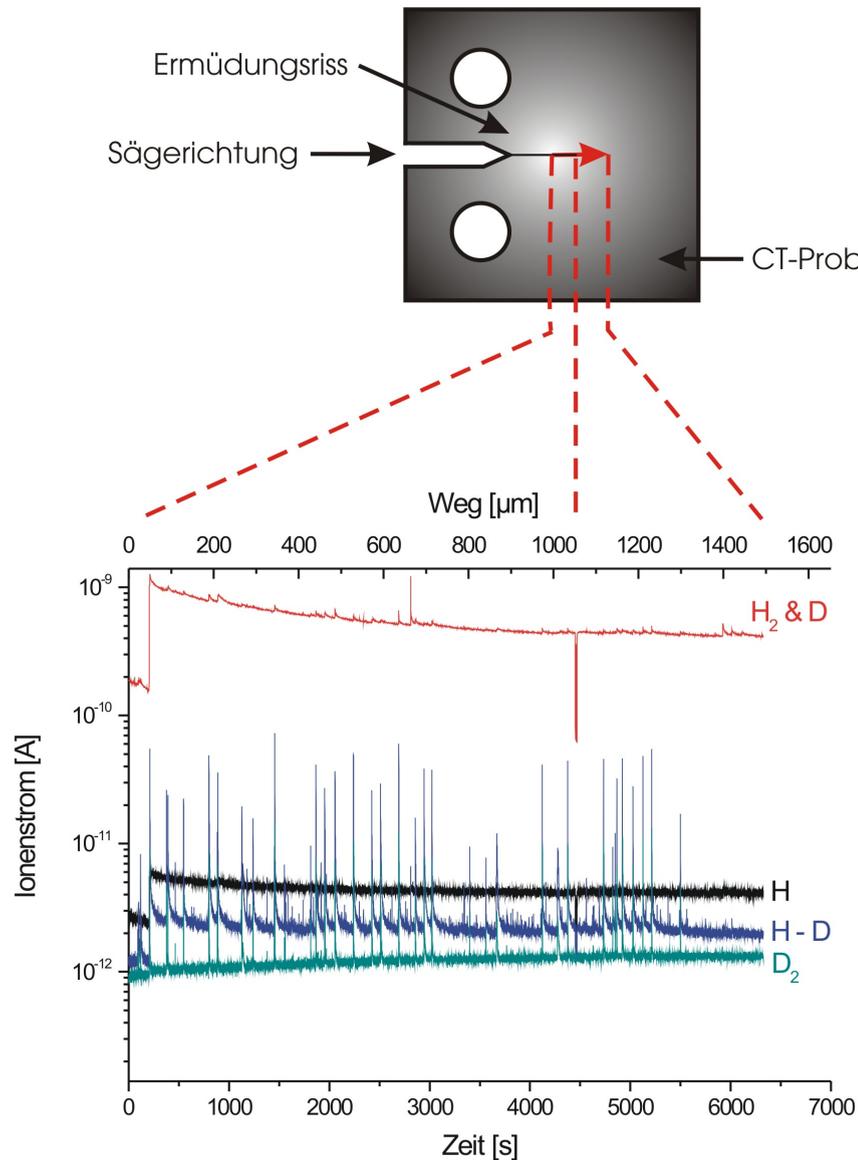


Abbildung 4.6: Sägeschnitt längs zum Riss. Über den gesamten Sägeweg hinweg werden Spansignale in der Masse 3 und Masse 4 registriert. Das Erreichen der Risspitze wurde an der Position $1050\mu\text{m}$ mit Hilfe des Schmetterlingsventils im Masse-2-Kanal markiert. Es werden noch weit über den Rissbereich hinaus Späne mit eingelagertem Deuterium detektiert.

Position von ca. $50\mu\text{m}$ wurde das Schmetterlingsventil geschlossen, wodurch der erhöhte Untergrund der verschiedenen Linien erklärt wird.

Der Gesamtverlauf der Messung in Abbildung 4.6 stimmt mit dem erwarteten Verlauf überein. Das Masse-1-Signal ist wieder über die gesamte Messung hin konstant. Das Masse-2-Signal zeigt keine Auffälligkeiten und dient in diesem Experiment nur zum Markieren der Risspitze. Die Masse-3- und Masse-4-Kanäle registrieren wie erwartet entlang des

gesamten Risses ein Spansignal und sogar über den Rissbereich hinaus, weit nach Erreichen der Rissspitze, zeigt sich in diesen Kanälen ein Signal. Dies wird besonders in den Abbildungen 4.7 bis 4.9 deutlich. Mit dieser Messung konnte somit auch im plastischen Bereich vor der Rissspitze eine Einlagerung von Deuterium nachgewiesen werden.

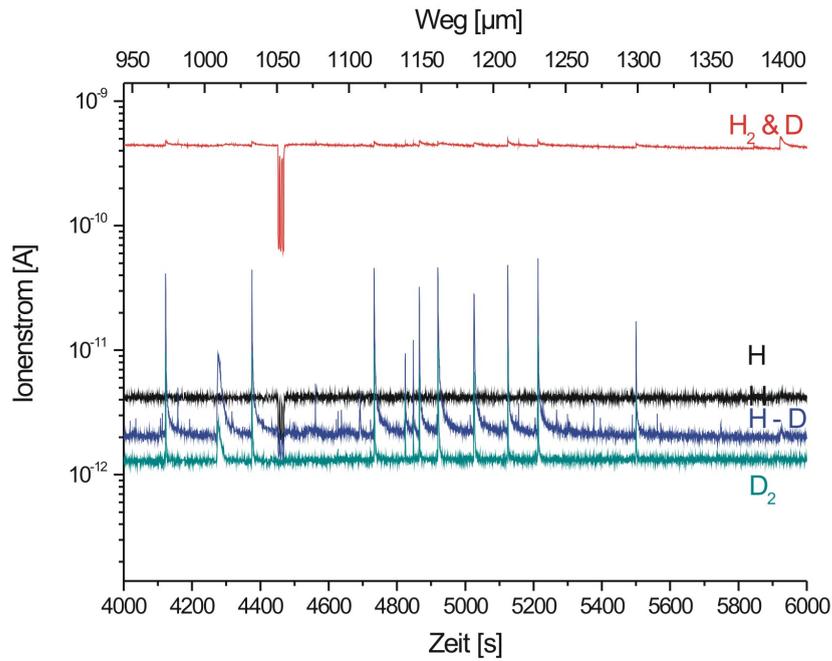


Abbildung 4.7: Herausgezoomte Darstellung des Rissspitzenbereichs.

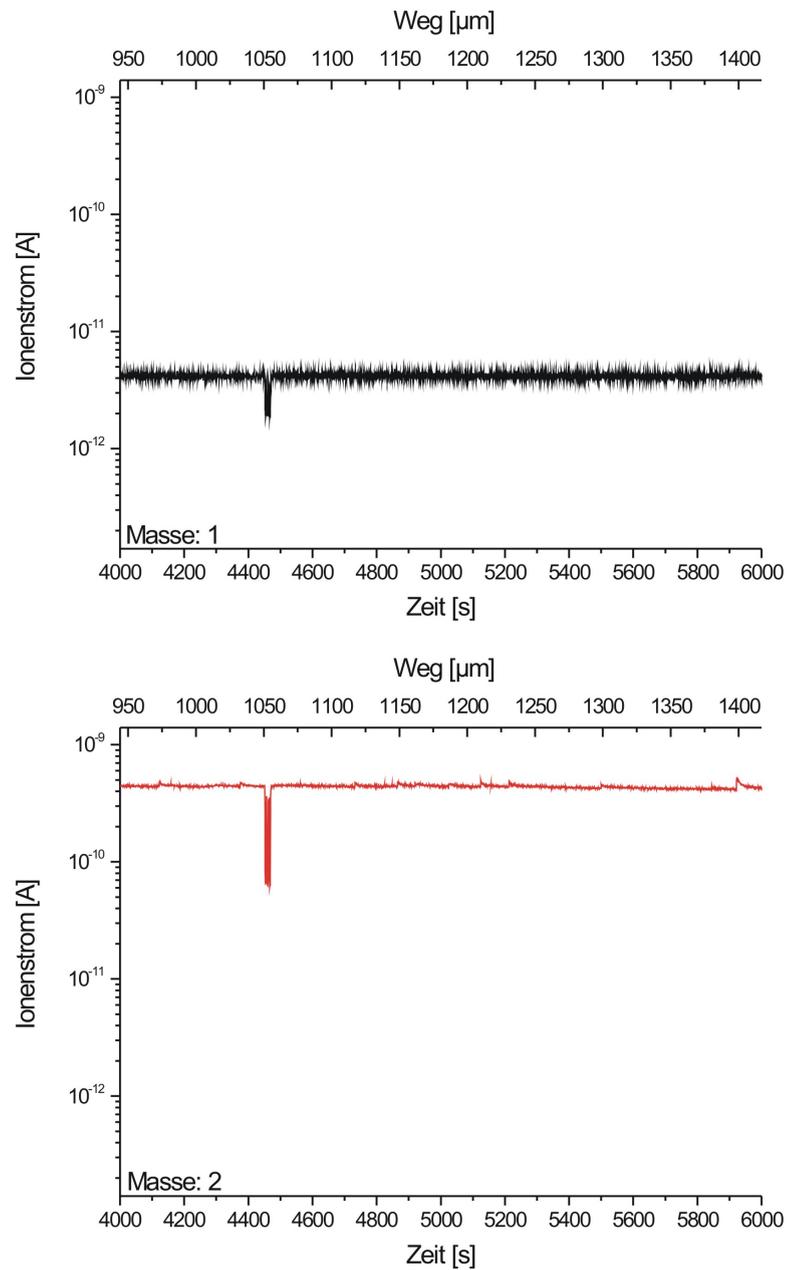


Abbildung 4.8: Beide Linien zeigen die Markierung, die durch das mehrmalige Öffnen und Schließen des Schmetterlingventils zustande kommen.

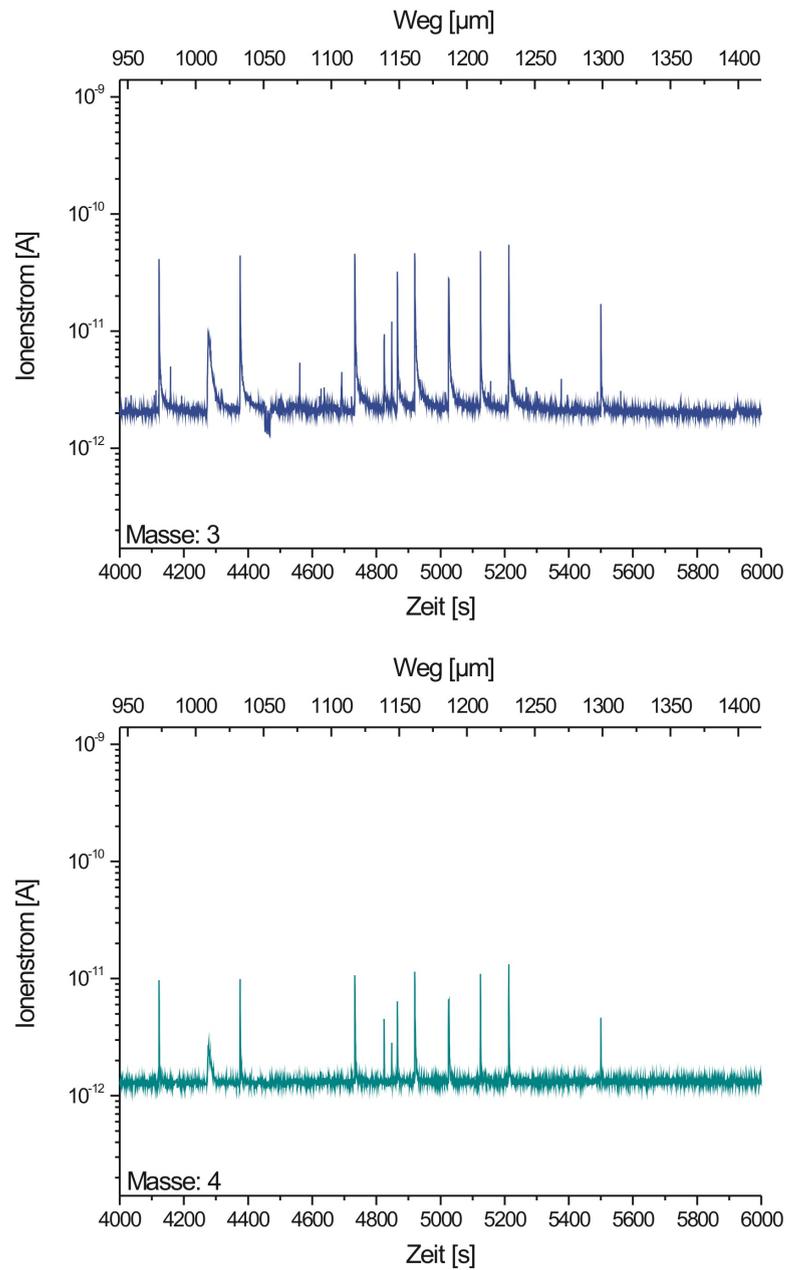


Abbildung 4.9: Die Masse-3- und die Masse-4-Linie zeigen weit über den Bereich der Risspitze hinaus ein Deuteriumsignal an. In Masse 3 ist ebenfalls die Markierung durch das Schmetterlingventil zu erkennen.

5 Diskussion

In den in Kapitel 4 vorgestellten Messungen konnte eine erhöhte Deuteriumkonzentration im plastisch deformierten Bereich des Ermüdungsrisses nachgewiesen werden.

Um diesen Nachweis führen zu können, wurde statt Wasserstoff das Isotop Deuterium verwendet. Deuterium besitzt gegenüber Wasserstoff den Vorteil, dass es in den Massenzuständen 3 und 4 des Massenspektrometers nachgewiesen werden kann. Die Deuteriumkonzentration im Span ist jedoch, wie in Abschnitt 4.1.1 gezeigt wurde, zu klein, um im Massenzustand 2 im Untergrund der H_2^+ -Linie nachgewiesen zu werden. Eine entsprechende Wasserstoffkonzentration im Span wäre somit unsichtbar.

Wie in Kapitel 2.3.3 gezeigt wurde, ist der Unterschied im Diffusionsverhalten zwischen Wasserstoff und Deuterium vernachlässigbar klein. Die Effekte, die Deuterium auf die unter korrosiver Umgebung wechselverformten Proben ausübt, sind somit analog auf Wasserstoff übertragbar. Allerdings kann der Einfluss des korrosiven Mediums auf die Änderung der mechanischen Parameter der Probe nur mit Hilfe des Deuteriums nachgewiesen werden.

Des Weiteren ist es nur durch Deuterium möglich, zwischen dem während der Verformung in die Probe eindiffundierten „Wasserstoff“ und dem von Natur aus in der Probe vorhandenen Wasserstoff zu unterscheiden. Diese Unterscheidung war in der Arbeit von [Noc00], in welcher kein Deuterium verwendet wurde, nicht möglich.

Im Folgenden wird eine quantitative Auswertung der Messdaten vorgestellt.

5.1 Ausdehnung der beladenen Zone

In diesem Abschnitt wird ein Vergleich der gemessenen Ausdehnung des mit Deuterium beladenen Bereichs der Proben mit der theoretisch möglichen Diffusionslänge angestellt. Die Messdaten des QMS zeigen in Abbildung 4.4 im Rissbereich acht bzw. neun (ein Spansignal an der Stelle von ca. 6310 Sekunden fehlt) Späne in der Masse-4-Linie an. Bei einer Spandicke von jeweils $20\mu\text{m}$ entspricht dies einem Gesamtbereich von ca. $180\mu\text{m}$.

Im Experiment, in dem längs zum Riss gesägt wurde, ist der letzte Span, in dem Deuterium nachgewiesen werden konnte, $250\mu\text{m}$ von der Risspitze entfernt.

Die Diffusionskonstante für Wasserstoff in Aluminium ist nicht genau bekannt und schwankt um bis zu drei Größenordnungen, wie Abbildung 2.25 zeigt. Für eine Temperatur von 300K sollen die theoretisch möglichen Diffusionslängen mit der bekannten Formel abgeschätzt werden:

$$L = \sqrt{6 \cdot D \cdot t} \quad (5.1)$$

Als Diffusionszeit wird eine Zeitspanne von *4Stunden* benutzt. Dies entspricht in etwa der Zeit, die benötigt wird, um den Ermüdungsriss um $500\mu\text{m}$ zu verlängern. Wird mit einer Diffusionskonstante von $10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$ gerechnet, erhält man einen Diffusionsweg von ca. $30\mu\text{m}$. Bei einer Diffusionskonstante von $10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$ beträgt der Diffusionsweg ca. 1mm . Diese Rechnung macht die gemessene Ausdehnung der mit Deuterium beladenen Zone plausibel.

Des Weiteren zeigen beide Messungen, dass Deuterium nur über die frisch erzeugten Rissoberflächen in die Probe eindiffundiert, da es nur in der Umgebung des Risses nachweisbar ist. Es konnte gezeigt werden, dass Deuterium nicht in der Lage ist, durch die passivierte Oberflächenschicht der Probe einzudiffundieren.

5.2 Vergleich mit Positronenmessungen

Ein Vergleich der aus den beiden Experimenten gewonnenen Messdaten mit den in Abbildung 3.1 vorgestellten Positronenmessungen zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung bezüglich der Ausdehnung der plastischen Zone.

Der für die Positronen „sichtbare“ Bereich der plastischen Zone erstreckt sich, wenn der grüne Bereich des relativen S-Parameters als Maß benutzt wird, in x-Richtung über ca. $100 - 150\mu\text{m}$ und in y-Richtung über $200 - 250\mu\text{m}$.

Obwohl beide Messmethoden auf unterschiedlichen Prinzipien aufbauen, stimmen sie bezüglich der Aussage über die Ausdehnung der plastischen Zone gut überein. Dieses Ergebnis bestätigt die Vorstellung, dass das eindiffundierte Deuterium in den Fehlstellen der plastischen Zone eingefangen wird.

5.3 Abschätzung der Deuteriumkonzentration

Im Folgenden soll eine Abschätzung der Deuteriumkonzentration im plastisch deformierten Bereich durchgeführt werden. Für diese Abschätzung wird nur das Masse-3-Signal aus Abbildung 4.2 verwendet. Das Masse-4-Signal wird aufgrund der relativ geringen Signalamplitude für diese Abschätzung vernachlässigt.

Aufgrund der Tatsache, dass der Deuteriumeintrag im Masse-2-Kanal nicht genau verifiziert werden kann, kann die durchgeführte Abschätzung nur eine **Untergrenze** für die Deuteriumkonzentration in einem Span angeben.

Die durchschnittliche Peakhöhe außerhalb des plastisch deformierten Bereichs beträgt: $1,6 \cdot 10^{-10} A$ (siehe untere gestrichelte Linie in Abb. 4.2). Im Rissbereich liegt die durchschnittliche Peakhöhe bei: $6,69 \cdot 10^{-9} A$. Insgesamt ergibt dies eine Signalerhöhung aufgrund des Deuteriums von: $6,53 \cdot 10^{-9} A$. Diese Signaländerung lässt sich in eine Druckänderung im unteren Rezipienten der HSaw umrechnen.

Zur Umrechnung der Größe „Ionenstrom [A]“ in „Druck [bar]“ sei auf die in [PVac02] angegebene Konstante von $200 A/mbar$ hingewiesen. Diese Konstante beschreibt die Empfindlichkeit des QMS für Argon. Bei der Umrechnung des Masse-3-Signals (H-D-Signal) in eine Druckänderung muss deshalb zunächst der gemessene Ionenstrom um die sogenannte „relative Ionisierungswahrscheinlichkeit“ für das (H-D)-Molekül korrigiert werden. In [PVac02] sind nur Ionisierungswahrscheinlichkeiten (bezogen auf Stickstoff) für $D_2 = 0,35$ und für $H_2 = 0,44$ angegeben. Für die Abschätzung wird mit einem Wert von (H-D) = $0,4$ weitergerechnet. Die relative Ionisierungswahrscheinlichkeit für Argon bezogen auf Stickstoff ist mit $Ar = 1,2$ angegeben. Unter Berücksichtigung dieser Werte beträgt die Druckänderung im unteren Rezipienten ca. $1 \cdot 10^{-13} bar$.

Die Druckänderung kann mit der **idealen Gasgleichung** in eine Teilchenzahländerung, die durch das Ausdampfen von Wasserstoff und Deuterium aus dem Span zustande kommt, umgerechnet werden. Das Rezipientenvolumen beträgt ca. $V = 28,7 L$. Als Temperatur für das „ideale Gas“ wird $T = 293 K$ angenommen, weil die ausgedampften Teilchen mit der Wand des Rezipienten wechselwirken und somit schnell auf Raumtemperatur abkühlen sollten. Das Ergebnis dieser Rechnung liefert für die Teilchenzahländerung einen Wert von ca. $1 \cdot 10^{11}$ Teilchen.

Um die Deuteriumkonzentration im Span zu bestimmen, muss noch die Anzahl der Aluminiumatome in einem Span berechnet werden. Bei einem Span mit der typischen Größe von $20 \mu m \cdot 500 \mu m \cdot 1600 \mu m$ erhält man eine Anzahl von ca. $1 \cdot 10^{18}$ Atomen.

Die **Deuteriumkonzentration** „c“ in einem Span beträgt somit ca.: $c = 1 \cdot 10^{-7}$.

Der Vergleich mit der in Abbildung 3.3 angegebenen Wasserstoffkonzentration zeigt einen Unterschied von etwa zwei Größenordnungen. Eine mögliche Erklärung dafür besteht darin, dass mit der HSaw aufgrund des Abpumpens des Deuteriums während des Ausdampf- und Messprozesses nur eine Untergrenze angegeben werden kann. Es ist zu erwarten, dass ein erheblicher Teil (wahrscheinlich über 90%) des Deuteriums nach dem Ausdampfen aus dem Span im Masse-2-Kanal landet, dort aber in dem zu starken „Rauschen“ untergeht.

5.4 Deuteriumeinfluss auf mechanische Parameter

In diesem Abschnitt wird eine Abschätzung für die Anzahl der Ausscheidungen in einem Span vorgestellt und das Ergebnis in Bezug zur Deuteriumkonzentration gesetzt.

Die Abschätzung geht von nadelförmigen Ausscheidungen aus mit einem mittleren Durchmesser von $2,4nm$ und einer Länge von $30nm$ [Klo07]. In einem $20\mu m$ dicken Span befinden sich, wie oben ausgerechnet wurde, ca. $1 \cdot 10^{18}$ Atome. Mit Hilfe der in Abschnitt 3.5.1 gegebenen Werte der Legierungszusammensetzung kann die Anzahl aller zulegierten Fremdatome in einem Span berechnet werden. In einem Span befinden sich demnach ca. $2 \cdot 10^{16}$ Fremdatome. Für die Gitterkonstante der Ausscheidung wird ein Wert von $0,4nm$ benutzt, welcher dem Aluminiumgitter entspricht. Die Ausscheidung besteht somit aus ca. 2200 Atomen. Insgesamt besitzt ein Span ca. $1 \cdot 10^{13}$ Ausscheidungen.

Die Anzahl der Ausscheidungen lässt sich in Bezug zur Anzahl der Deuteriumatome in einem Span, ca. $1 \cdot 10^{11}$, setzen. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass in einem realen Span ein bestimmter Teil der Fremdatome in Lösung ist und somit die Zahl aller Ausscheidungen geringer sein dürfte als die hier abgeschätzte Zahl. Des Weiteren gibt die abgeschätzte Zahl der Deuteriumatome nur eine Untergrenze an. Somit ist es vorstellbar, dass die Deuteriumkonzentration im Span in die Größenordnung der Konzentration der Ausscheidungen kommt. Als Folge dessen kann davon ausgegangen werden, dass die Deuteriumatome in Wechselwirkung mit den Ausscheidungen treten und somit die mechanischen Parameter wie beispielsweise die Risswachstumsgeschwindigkeit messbar beeinflussen.

6 Zusammenfassung

Die Zielstellung dieser Arbeit bestand im ortsaufgelösten Nachweis von Deuterium im plastisch deformierten Bereich eines Ermüdungsrisses in der Aluminiumlegierung AA6013.

Für diesen Nachweis wurden zunächst Proben mit einer speziellen Compact-Tension(CT)-Probengeometrie aus den „ab Werk“ gelieferten Aluminiumblechen hergestellt. Nachdem die Proben den entsprechenden Präparationszyklus durchlaufen hatten, wurden sie in eine Wechselverformungsmaschine eingebaut und einer kontrollierten Verformung unter korrosiver Atmosphäre (künstlichem Seewasser aus Schwerwasser) ausgesetzt. Für die Seewasserlösung wurde Schwerwasser verwendet, um den eindiffundierten „Wasserstoff“ von der natürlich vorhandenen Wasserstoffverunreinigung zu trennen. Um die auf diese Weise erzeugten Risse zu untersuchen, wurden die Proben in die speziell für diesen Zweck geeignete Wasserstoffsäge (HSaw) eingebaut.

Im ersten Experiment wurden die Proben in der Weise eingebaut, dass der Riss quer zur Sägerichtung ausgerichtet war. In einem zweiten Experiment wurde längs zum Riss gesägt. Der eigentliche Nachweis des während der Wechselverformung in die Probe eindiffundierten Deuteriums erfolgte durch die Methode der thermischen Desorption.

Späne, die aus der Probe herausgesägt werden, fallen unter Ultrahochvakuumbedingungen in einen heißen Tiegel und führen aufgrund des ausdampfenden Deuteriums zu einer kurzzeitigen Druckerhöhung im Rezipienten. Diese Druckerhöhung wird von einem Massenspektrometer registriert und aufgenommen. Durch die Zuordnung der Druckerhöhung zur entsprechenden Position, an welcher der Span ausgesägt wurde, erhält man ein Konzentrationsprofil des Deuteriums im Sägeschnitt.

Im ersten Experiment konnte im plastisch deformierten Bereich um den Ermüdungsriss ein erhöhtes Deuteriumsignal und damit eine erhöhte Deuteriumkonzentration vom Massenspektrometer nachgewiesen werden.

Auch das zweite Experiment, in welchem längs zum Riss über die Rissspitze hinweg ins ungeschädigte Material gesägt wurde, zeigt eine Einlagerung von Deuterium im plastisch deformierten Bereich.

Mit Hilfe dieser beiden Messungen konnte die mit der Wasserstoffsäge nachweisbare Ausdehnung des mit Deuterium beladenen Bereichs bestimmt werden. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit Positronenmessungen (s. [Zam02]) zeigt eine gute Übereinstimmung bezüglich der Ausdehnung des plastisch deformierten Bereichs.

Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass das an der „frisch“ erzeugten, nicht passivierten Oberfläche des Risses eindiffundierte Deuterium von den Fehlstellen der plastischen Zone eingefangen wird.

Entscheidend für das Experiment war die Verwendung von Schwerwasser für das korrosive Medium. Die während der Wechselverformung in die Probe eindiffundierte Menge an Deuterium ist so klein, dass ihr Signal im Wasserstoffkanal des Massenspektrometers untergeht. Würde das Deuterium durch Wasserstoff ersetzt werden, so würde auch in diesem Fall die geringe Konzentrationserhöhung im Wasserstoffkanal nicht nachweisbar sein.

Schließlich wurde mit den im ersten Experiment gewonnenen Messdaten eine Abschätzung der Deuteriumkonzentration im plastisch deformierten Bereich durchgeführt. Diese Abschätzung kann jedoch nur eine Untergrenze für die Konzentration liefern.

Für die Zukunft wären frequenzabhängige Messungen der Deuteriumkonzentration, bei denen die Probe im Frequenzbereich zwischen $0,1\text{Hz} - 50\text{Hz}$ wechselverformt wird, vorstellbar.

Dabei ist zu erwarten, dass sich das Deuterium genauso verhält wie der Wasserstoff in den Experimenten mit der normalen künstlichen Seewasserlösung (s. [Noc00]).

Literaturverzeichnis

- [Bar04] H. Bargel, G. Schulze, „Werkstoffkunde“, 8. Auflage, Springer (2004)
- [Ber00] W. Bergmann, „Werkstofftechnik, Teil 1 Grundlagen“, 3. Auflage, Carl Hanser Verlag München Wien (2000)
- [Brg05] R. Kassing, Bergmann-Schaefer, „Lehrbuch der Experimentalphysik – Band 6 – Festkörper“, Walter de Gruyter (2005)
- [Dug60] D. Dugdale, Jour. Mech. Phys. Soc. A, 8 (1960) 100
- [Foe09] Internet, http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/index.html (2009-02-10)
- [Föl07] H. Föll, „Defekte in Kristallen“, Lehrstuhl für Allgemeine Materialwissenschaften, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Juni 2007. <http://www.techfak.unikiel.de/matwis/amat/defge/makeindex.html>
- [fzd09] Forschungszentrum Dresden Rossendorf, <http://www.fzd.de/db/Cms?p0id=13560&pNid=0>, März 2009
- [Got07] G. Gottstein, „Physikalische Grundlagen der Materialkunde“, 3. Auflage, Springer (2007)
- [Haa01] I. Haase, K. Nocke, H. Worch, G. Zouhar, G. Tempus, „Praktische Metallographie“, 38 (2001), 119
- [Haa03] M. Haaks, „Positronenspektroskopie an Ermüdungsrissen und Spanwurzeln“, Dissertation, Universität Bonn (2003)
- [Haa74] P. Haasen, „Physikalische Metallkunde“, Springer Verlag Berlin Heidelberg (1974)
- [Hoe04] M. Hoevel, „Ortsaufgelöster Wasserstoffnachweis in technischen Legierungen“, Diplomarbeit, Universität Bonn (2004)
- [Hor08] E. Hornbogen, G. Eggeler, E. Werner, „Werkstoffe Aufbau und Eigenschaften“ 9. Auflage, Springer (2008)
- [Joh92] V. John, „Introduction to Engineering Materials“, 3rd ed., MacMillian Press (1992)

- [Keh84] K. Kehr, „Hyperfine Interactions“ 17-19 (1984), 63
- [Kel05] T. Keller, „Verhalten von Wasserstoff in Titanlegierungen: Absorption, Diffusion und Phasenumwandlung“, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2005)
- [Kle90] W. Kleber, H.-J. Bausch, J. Bohm, I. Kleber, „Einführung in die Kristallographie“, Verlag Technik GmbH Berlin, (1990)
- [Klo07] B. Klobes, „Untersuchung zu Frühstadien der Ausscheidungsbildung in AlMgSi-Legierungen“, Diplomarbeit, Universität Bonn (2007)
- [Kop07] K. Kopitzki, P. Herzog, „Einführung in die Festkörperphysik“, 6. Auflage, Teubner Verlag (2007)
- [Len06] C. Lenk, „Ortsaufgelöster Deuteriumnachweis in metallischen Werkstoffen“, Diplomarbeit, Universität Bonn (2006)
- [Leu06] B. Leu, „Experimentelle Untersuchung zur Diffusion von Wasserstoff und Deuterium in $Nb_{0,8}Mo_{0,2}$ und Hafnium“, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2006)
- [Loe08] T. Loewenhoff, „Mechanische Relaxation der plastischen Zone vor Rissspitzen in technischen Al-Legierungen“, Diplomarbeit, Universität Bonn (2008)
- [Mue06] I. Müller, „Vergleich ortsaufgelöster zerstörungsfreier Methoden zur Plastizitätsuntersuchung“, Dissertation, Universität Bonn (2006)
- [Noc00] K. Nocke, F. Bergner, H. Bersch, I. Haase, H. Worch, G. Tempus, E. Loechelt, „Materials and Corrosion“ 51 (2000), 628
- [Ort07] A. Orth, „Aufbau der Härte in Aluminiumlegierungen“, Diplomarbeit, Universität Bonn (2007)
- [Ost07] F. Ostermann, „Anwendungstechnologie Aluminium“, Springer-Verlag (2007)
- [PVac02] „Handbuch für das Massenspektrometer“ (2002–2004) Pfeiffer Vacuum, Bestellnr.: PK 0065 PD (August 2002)
- [Sag94] L. Sagalowicz et al., The 4th „International Conference on Aluminium Alloys“, (1994), 636
- [Sch92] G. Schatz, A. Weidinger, „Nukleare Festkörperphysik“, B.G. Teubner Stuttgart (1992)
- [See65] A. Seeger, „Moderne Probleme der Metallphysik“, Springer (1965)
- [Son02] S. Sonneberger, „Verformungsverhalten von technischen Aluminiumlegierungen“, Diplomarbeit, Universität Bonn (2002)

- [Sve08] S. Hühne, „Einzelfehlstellennachweis mit einem Positronen-Mikrostrahl“, Diplomarbeit, Universität Bonn (2008)
- [Tem01] G. Tempus, Persönliche Mitteilung an Ch. Zamponi aus [Zam02]
- [Vol89] F. Vollertsen, S. Vogler, „Werkstoffeigenschaften und Mikrostruktur“, Carl Hanser Verlag (1989)
- [Wid97] T. Wider, „In situ Positronenspektroskopie an ermüdetem Kupfer“, Diplomarbeit, Universität Bonn (1997)
- [Wip97] H. Wipf [Ed.], „Hydrogen in Metals III Properties and Applications, topics in Applied Physics“ Vol. 73, Springer (1997)
- [Zam02] Ch. Zamponi, „Positronenspektroskopie an plastischen Zonen in Al-Legierungen und GaAs-Wafern“, Dissertation, Universität Bonn (2002)