



**UNIVERSITÄT PADERBORN**  
*Die Universität der Informationsgesellschaft*

**HAFTUNG UND KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT VON  
KLEBSTOFFFILMEN AUF OBERFLÄCHENMODIFIZIERTEN  
ZINKLEGIERUNGSÜBERZÜGEN**

**DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Fakultät für Naturwissenschaften  
der Universität Paderborn

vorgelegt von  
Richard Rolf Alexander Grothe  
geboren in Paderborn

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing Hans-Joachim Warnecke

Tag der Einreichung: 10.06.2020

Tag der Verteidigung: 20.08.2020

"Das Volumen des Festkörpers wurde von Gott geschaffen, seine Oberfläche aber wurde vom Teufel gemacht."

*Wolfgang Pauli*

Eidesstattliche Erklärung:

Hiermit versichere ich, dass ich die Arbeit bis auf die offizielle Betreuung durch das TMC Paderborn selbstständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen und in Zitaten kenntlich gemachten Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

R i c h a r d   G r o t h e

Paderborn, 10.06.2020



## Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier für seine motivierende und richtungsweisende Unterstützung bei der Erstellung meiner Dissertation am Lehrstuhl für Technische und Makromolekulare Chemie und für seine professionelle Betreuung. Die von ihm eröffneten Möglichkeiten, wie die Teilnahme an so vielen nationalen und internationalen Projekten und Konferenzen oder das Arbeiten mit einer unvergleichbaren labortechnischen Ausrüstung prägten mein Bild der modernen Wissenschaft. Ich möchte ihm auch für seine persönliche Unterstützung und sein entgegengebrachtes Vertrauen danken.

Ich danke all meinen Fachkollegen, die ich während der Zeit am TMC und an der Universität Paderborn kennen lernen durfte, insbesondere meiner Büro-Partnerin Chen-Ni Liu danke ich für ihre immerwährend freundliche und hilfreiche Art. Besonderer Dank gebührt zudem Martin Wiesing, Ignacio Giner, Dennis Meinderink, Steffen Knust, Alexandro Orive, Christoph Ebbert, Christian Hoppe, Ulrike Schnittker, Gisela Jünemann-Held, Mike Bobert und Markus Voigt und auch allen anderen Kollegen für ihre wertvolle Unterstützung beim experimentellen Disput, für ihre hilfreichen Tipps und ihr Mitwirken bei der Anfertigung von Forschungsberichten, Vorbereitung von Präsentationen und Erstellung von Publikationen und eine insgesamt schöne Zeit am TMC. Ein gesonderter Dank gebührt Nadine Buitkamp für die vielen vertiefenden Gespräche bei den elektronenmikroskopischen Analysen unzähliger Proben.

Für die perfekte Zusammenarbeit und permanente gegenseitige Unterstützung in den Forschungsprojekten möchte ich besonders Michael Ditz, Jan Striewe und Jannik Kowatz danken. Für die professionelle und verlässliche Durchführung vieler experimenteller Arbeiten möchte ich an dieser Stelle Jendrik Wagner als meine ehemalige studentische Hilfskraft ehren.

Während meines Studiums wurde ich besonders von Anke Hillebrand, Nikolai Sitte, Deniz Dogan, Jan Dietrich und David Wedegärtner in unzähligen Stunden gemeinsamen Lernens und Nachdenkens zu Bestleistungen angetrieben. Dafür bin ich Ihnen dankbar.

Zuletzt möchte ich meiner Frau Julia dafür danken, dass sie während meiner Zeit als Doktorand zu Hause immer für eine wohlige Atmosphäre sorgte und mir mehr Zeit als der Tag bietet zur Verfügung stellte.

Zu guter Letzt widme ich diese Arbeit meinen Eltern, Sixta Grothe und Rolf Wünsche. Danke, dass ihr mich immer unterstützt habt. Und vor allem widme ich diese Arbeit unserem gemeinsamen Nachkommen, Oscar.

**Inhaltsverzeichnis**

<b>Inhaltsverzeichnis.....</b>	<b>6</b>
<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>9</b>
<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>16</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>17</b>
<b>Symbole und Einheiten.....</b>	<b>19</b>
<b>Chemische Formeln und Trivialnamen .....</b>	<b>20</b>
<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>21</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>22</b>
1.1 Stand der Forschung und Problemstellung .....	22
1.2 Zielsetzung und Herangehensweise.....	23
<b>2 Theoretische Grundlagen .....</b>	<b>25</b>
2.1 Oberflächentechnologie und Korrosionsverhalten von verzinkten Stählen.....	25
2.1.1 Zink-Legierungsbeschichtungen.....	25
2.1.2 Oberflächenvorbehandlung.....	29
2.1.3 ZnO-Nanostrukturierung metallischer Oberflächen .....	31
2.1.4 ZnO-Sprühpyrolyse an metallischen Oberflächen .....	32
2.2 Metall-Polymer-Komposite und Hybridwerkstoffe.....	36
2.2.1 Verklebungen.....	36
2.2.2 CFK/Metall Hybridsysteme .....	39
2.3 Chemische und korrosive Enthftung von polymerbeschichteten Metallen.....	41
2.3.1 Nassenthaftungsprozesse .....	41
2.3.2 Kathodische Delamination.....	42
<b>3 Theorie der verwendeten Methoden.....</b>	<b>44</b>
3.1 Raster Kelvin Sonde .....	44
3.2 FT-IRRAS und PM-IRRAS.....	50
3.3 Raman-Mikroskopie .....	52
3.4 Elektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie.....	54
3.5 Röntgenphotoelektronen Spektroskopie .....	55
3.6 Voltammetrie .....	57
3.6.1 Quasistationäre Voltammetrie (Linear Sweep Voltametry).....	57
3.6.2 Dynamische Voltammetrie (Cyclic Voltametry) .....	58
3.7 Elektrochemische Impedanz Spektroskopie .....	59
3.8 Mechanische Prüfmethode von Metallklebungen.....	62
3.8.1 90°-Schältest .....	62
3.8.2 Beanspruchung auf Zugscherung.....	64
3.8.3 Beanspruchung nach Mode I und Mode II.....	65
3.8.4 ILS-Prüfung .....	66
<b>4 Experimenteller Teil.....</b>	<b>68</b>
4.1 Materialien.....	68
4.1.1 Klebstoffe.....	68
4.1.2 Metallische Substrate und Hybride Werkstoffe .....	71

4.2	Oberflächenanalytik.....	72
4.2.1	In-Situ Analyse von Delaminationsprozessen mittels SKP .....	72
4.2.2	Korrosionsproduktanalyse mittels Raman-Mikroskopie.....	76
4.2.3	Strukturaufklärung organischer Beschichtungen mittels IR .....	76
4.2.4	Oberflächen- und Schichtanalyse mittels REM, FIB und EDX.....	77
4.2.5	Strukturaufklärung mittels XPS .....	78
4.2.6	Bestimmung der Wasseraufnahme in Klebstoffen mittels EIS .....	79
4.2.7	Stromdichte – Potential Messungen.....	79
4.3	Prüfmethoden.....	80
4.3.1	90°-Schälversuche.....	80
4.3.2	Kurzbalkenbiegeversuch.....	82
4.3.3	Einfach überlappter Scherzugversuch.....	82
4.3.4	Risszähigkeit und Energiefreisetzungsrate .....	83
4.3.5	Klimawechseltest VDA 621-415 .....	84
<b>5</b>	<b>Molekulare Strukturierung von ZnMgAl-Klebstoff-Grenzflächen.....</b>	<b>86</b>
5.1	Oberflächencharakterisierung .....	86
5.1.1	Nasschemische alkalische Vorbehandlung .....	86
5.1.2	Beschichtung mit Organosilanen .....	92
5.2	Adhäsions- und Korrosionsanalytik.....	97
5.2.1	90°-Peeltest .....	97
5.2.2	Elektrochemisches Verhalten und Unterwanderungskinetik .....	99
5.3	Schlussfolgerungen.....	103
<b>6</b>	<b>ZnO Sprühpyrolyse auf ZnMgAl-Substraten.....</b>	<b>105</b>
6.1	Beschichtungsanlage und Prozessparameter .....	105
6.2	Oberflächencharakterisierung amorpher ZnO-Schichten .....	106
6.3	Adhäsions- und Korrosionsanalytik.....	111
6.4	Schlussfolgerungen.....	113
<b>7</b>	<b>Optimierung hybrider Verbundsysteme aus CFK und Stahl .....</b>	<b>114</b>
7.1	Verfahrenstechnik Hydrothermale ZnO-Abscheidung .....	114
7.1.1	Prozessparameteranalyse Teil I (Struktur und Eigenschaften) .....	118
7.1.2	Prozessparameteranalyse Teil II (Mehrschichtensysteme) .....	124
7.2	Oberflächencharakterisierung .....	125
7.3	Adhäsions- und Korrosionsanalytik.....	129
7.4	Delaminationskinetik.....	133
7.5	Versagensanalyse hybrider Verbundsysteme (ZnO/CFK).....	135
7.6	Schlussfolgerungen.....	146
<b>8</b>	<b>Einflussfaktoren bei der Enthftung von Klebstoff/ Metall-Grenzflächen.....</b>	<b>149</b>
8.1	SKP-Blistertest unter kontrollierter relativer Luftfeuchtigkeit .....	149
8.2	Delaminationskinetik in Abhängigkeit des Klebstoffsystems .....	157
8.3	Schlussfolgerungen.....	160
<b>9</b>	<b>Übergeordnete Schlussfolgerungen und Ausblick.....</b>	<b>161</b>
<b>Anhang</b>	<b>.....</b>	<b>167</b>

---

<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>201</b>
----------------------------------	------------

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Einfluss des Zusatzes von Al und Mg auf die Eigenschaften von Zn-Legierungen .....	25
Abbildung 2.2: Mikrostruktur von Zn-Al-Legierungen in Abhängigkeit des Al-Gehalts .....	26
Abbildung 2.3: Mikrostruktur einer ZnAlMg-Legierung [28] .....	27
Abbildung 2.4: Korrosionsmechanismen von Zn-Al-Legierungen in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Carbonat-Ionen-Konzentration für Zn-Phasen (links) bzw. Al- und Zn-Phasen (rechts) mit Bildung von LDH.....	27
Abbildung 2.5: Korrosionsmechanismen von ZnAlMg-Legierungen.....	28
Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Reinigungswirkung von organischen Lösemitteln und der alkalischen Vorbehandlung .....	29
Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Effektes einer Plasma-Behandlung von Zn-Legierungsflächen.....	30
Abbildung 2.8: Hexagonale ZnO-Stäbchen (links) aufgebaut aus einer Wurtzit-Kristallstruktur (rechts) [44–46] .....	31
Abbildung 2.9: Schema der ZnO-Abscheidung auf homogenem idealen Untergrund...	32
Abbildung 2.10: Acetanhydrid: C-CO-O-CO-C.....	33
Abbildung 2.11: Zn-Acetat-I-Cluster: $\text{Zn}(-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3)_2 (\text{H}_2\text{O})$ .....	33
Abbildung 2.12: Mechanistische Vorstellung der Gasphasenoligomerisierung von $\text{Zn}_4\text{O}$ -Tetraeder und Acetat-Anionen zum oktaedrischen Zn-Acetat-II-Komplex: $\text{Zn}_4\text{O}(-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3)_6$ .....	34
Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der pyrolytisch abgeschiedenen ZnO-Schicht auf einer ZnAlMg-Legierungsfläche .....	35
Abbildung 2.14: Versagensbilder geklebter Metall-Verbundsysteme [76] .....	37
Abbildung 2.15: Grundsätzliche Schritte bei der Carbonfaser Herstellung (links) und Carbon-Polymerisierung aus PAN als Ausgangsmonomer (rechts) [95, 96] .....	39
Abbildung 2.16: Prepreg-Press-Härtung am Beispiel eines hybriden Hutprofils.....	40
Abbildung 2.17: Schema der kathodischen Delamination polymerbeschichteter Zn-Legierungsbeschichteter Stahlsubstrate .....	42
Abbildung 3.1: Prinzip der Messung der Kontaktpotentialdifferenz zwischen Metallen ( $E_F$ = Fermi-niveau, $\Phi$ = Austrittsarbeit, CPD = Kontaktpotentialdifferenz, $q$ = geflossene Ladung von Metall 2 nach 1 .....	44
Abbildung 3.2: Funktionsschema des verwendeten SKP-Systems [115].....	47
Abbildung 3.3: Zusammensetzung der Galvani Potentialdifferenz des Systems Metall/ Elektrolyt/ Gas/ Referenzelektrode.....	47
Abbildung 3.4: Zusammensetzung der Galvani Potentialdifferenz des Systems Metall/ Polymer/ Gas/ SKP-Sonde.....	48
Abbildung 3.5: Zusammensetzung der Galvani Potentialdifferenz des Systems Metall/ Elektrolyt/ Polymer/ Gas/ SKP-Sonde mit Donnan-Potential an Elektrolyt/ Polymer-Grenzfläche [118] .....	49

Abbildung 3.6: Ausbildung des Donnan-Potentials an Metall/ Polymer - Grenzflächen bei der kathodischen Delamination .....	49
Abbildung 3.7: Allgemeiner Aufbau von IR-Spektrometern bei dispersiver und reflexiver Messtechnik .....	50
Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau des IR-Spektrometers bei der (PM)-IRRAS-Technik [124].....	51
Abbildung 3.9: Elektrisches Feld linear p-polarisierter IR-Strahlung mit streifendem (hohen) Einfallswinkel zur Oberflächennormalen; mit IR-aktiven Komponenten $E_r \parallel$ , $E_i \parallel$ und dem daraus resultierenden elektrischen Feld $E \parallel R$ (links); Oberflächen-IR-Aktivität bei senkrecht adsorbierten Molekülen auf der Oberfläche (rechts) [121] .....	51
Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Raman-Streuprozesse.....	52
Abbildung 3.11: Elementarzelle der Wurtzit Struktur von ZnO (links) und Raman-aktive optische Phononen Modi (rechts) .....	53
Abbildung 3.12: Anregungsbirne in der Elektronenmikro- und spektroskopie.....	54
Abbildung 3.13: Schema zur Entstehung charakteristischer Röntgenstrahlung .....	55
Abbildung 3.14: Energiediagramm zur Detektion von Photoelektronen .....	56
Abbildung 3.15: 3-Elektroden-Anordnung mit Messelektrode (WE), Golddraht als Gegenelektrode (CE) und Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode (RE) .....	57
Abbildung 3.16: Potentiostatisch quasistationär aufgenommene Stromdichte-Potential-Kurve zur Bestimmung der Korrosionsstromdichte und des freien Korrosionspotentials .....	58
Abbildung 3.17: Schema der Dreiecksspannungsmethode in der potentiodynamischen Cyclic Voltametry .....	59
Abbildung 3.18: Typische Voltamogramme mit a) reversibler, b) quasireversibler und c) irreversibler Elektronen-Durchtrittsreaktion.....	59
Abbildung 3.19: Ersatzschaltbild für Polymer-beschichtete Metalle .....	60
Abbildung 3.20: Beispiel für Kraft-Weg-Kurven bei 90°-Schältests .....	63
Abbildung 3.21: Auftretende Spannungen bei Zugscherbelastung einseitig verklebter Zugscherproben .....	64
Abbildung 3.22: Lastszenario für Mode I (DCB, links) und Mode II (ENF, rechts) .....	65
Abbildung 3.23: Kurzbalkenbiegeversuch zur Bestimmung der ILS .....	67
Abbildung 4.1: Sandwichverfahren zur Herstellung freistehender Polymerfilme .....	69
Abbildung 4.2: Referenzklebstoff (2K-Epoxid) mit a) DGEBA b) DGEPEG, c) Jeffamine D230; d) Polyacrylat in physikalisch selbstklebenden Haftfilmen.....	70
Abbildung 4.3: Beispiel für die Präparation von SKP-Delaminations-Proben (links) und eingeschleuste Proben in der Messkammer (rechts) mit Cu/Cu <sup>2+</sup> -Tiegel rechts im Bild	73
Abbildung 4.4: Elektrolytisch hergestellte SKP-Sonde (Cr-Ni-Draht) mit einem Durchmesser von 25 µm vor der Abflachung mittels Ion-Polisher .....	73
Abbildung 4.5: 3-D-SKP-Potentialmapping einer ZnAlMg-Legierung (RT, 50 % r.H.) .....	74
Abbildung 4.6: Beispielhaft: Methodik zur Bestimmung von Delaminationsraten .....	74
Abbildung 4.7: SKP-BT-Probengeometrie .....	75

Abbildung 4.8: SKP-BT-Zelle (links) mit 3-Elektroden-Anordnung (rechts) [135].....	76
Abbildung 4.9: Kombination aus Renishaw InVia Raman Spektroskop und Leica DM 2500 M Mikroskop .....	76
Abbildung 4.10: Bruker Optics © Vertex 70 / Hyperion 1000 Kombination .....	77
Abbildung 4.11: Neon® 40 (Zeiss), Universität Paderborn, Fachbereich CMP .....	77
Abbildung 4.12: PIA-SYS (Paderborn Integrated System) .....	78
Abbildung 4.13: Temperierbare EIS-Aufsatz-Zelle .....	79
Abbildung 4.14: Trichterzelle der elektrochemischen Analysemethoden LSV/ CV.....	80
Abbildung 4.15: Schema der Prüfstandvorrichtung im 90°-Schältest.....	81
Abbildung 4.16: 3-Punktbiegeversuch zur Bestimmung der ILS .....	82
Abbildung 4.17: Einfach überlappte hybride Scherzugprobe.....	83
Abbildung 5.1: FE-SEM (In-Lens) Aufnahmen einer lösemittelgereinigten (links) bzw. alkalisch gereinigten (rechts) ZnAlMg-Legierung .....	87
Abbildung 5.2: EDX-Mapping ZnAlMg-Legierung, lösemittelgereinigt .....	88
Abbildung 5.3: EDX-Mapping ZnAlMg-Legierung, alkalisch gereinigt.....	89
Abbildung 5.4: XPS Übersichtsspektrum ZM, lösemittelgereinigt (links) und ZM, alkalisch vorbehandelt (rechts) .....	89
Abbildung 5.5: XPS Detailspektren ZM, lösemittelgereinigt (linke Spalte), alkalisch gereinigt (rechte Spalte).....	91
Abbildung 5.6: XPS Übersichtsspektren der mit APTES beschichteten ZnAlMg-Legierung .....	93
Abbildung 5.7: C1s und Si2p-Detailspektren einer APTES-Adsorbatschicht auf der ZM-Legierungsoberfläche.....	94
Abbildung 5.8: N1s-Detailspektrum der APTES-Adsorbatschicht auf der ZM-Legierungsoberfläche.....	95
Abbildung 5.9: PM-IRRAS Spektren a) vor und b) nach der Adsorption von APTES auf lösemittelgereinigtem ZnAlMg-Substrat .....	96
Abbildung 5.10: 90°-Peeltest Ergebnisse der lösemittelgereinigten, alkalisch vorbehandelten und mit APTES beschichteten ZnAlMg-Legierung.....	98
Abbildung 5.11: 90°-Peeltest von Zink, Aluminium und Magnesium-Reinmetallen, Oberflächen poliert und lösemittelgereinigt bzw. poliert und alkalisch vorbehandelt ...	99
Abbildung 5.12: Tafelgeraden für das lösemittelgereinigte Referenzsubstrat (ZM-Legierung) und der mit APTES beschichteten Probe .....	100
Abbildung 5.13: SKP-Blistertest der halbseitig lösemittelgereinigten (linke Bildhälfte, in schwarz) und halbseitig mit APTES (rechte Bildhälfte, in rot) beschichteten ZnAlMg-Legierungsoberfläche.....	101
Abbildung 5.14: SKP-FM-Messung, Micro-Contact-Printing, 3-Aminopropyltriethoxysilan auf Si-Wafer, Profil (links) und Potential (rechts) .....	102
Abbildung 5.15: Spektren Raman-Mikroskopie nach Entfernung des Epoxids von der SKP-BT-Probe (halbseitig lösemittelgereinigt, halbseitig mit APTES modifizierte ZM-Oberfläche) .....	102
Abbildung 6.1: Sprühbeschichtungsanlage.....	105

Abbildung 6.2: REM-Aufnahmen von a) lösungsmittelgereinigtem ZnMgAl-beschichtetem Stahl und b) - e) amorphe ZnO-Filme nach: 2 s, 6 s, 12 s und 24 s Sprühdauer .....	106
Abbildung 6.3: FE-SEM der FIB-Tiefenschnitte nach unterschiedlichen Abscheidungszeiten von ZnO-Spray-Pyrolyse-beschichteten ZM-Stahlsubstraten: a) 2 s, b) 6 s, c) 12 s und d) 24 s. Die Vergrößerungen jedes mit * gekennzeichneten Rahmens und des entsprechenden Buchstabens auf der linken Seite werden rechts angezeigt ...	107
Abbildung 6.4: Lineare Regression zur Wachstums geschwindigkeit der nanokristallinen ZnO-Schicht bei der sprühpyrolytischen Abscheidung .....	108
Abbildung 6.5: XPS Übersichtsspektren für lösemittelgereinigtes und ZnO-beschichtete ZM-Legierung unterschiedlicher Prozesszeiten .....	109
Abbildung 6.6: Gegenüberstellung der C1s, O1s und Zn2p3/2 Detailspektren der ZM-Probe (a, c, e) und der 12 sec ZnO-Probe (b, d, f) .....	110
Abbildung 6.7: Raman-Mikroskopische Analyse der ZnO-Schichten im Vergleich zur unbeschichteten Referenzprobe .....	111
Abbildung 6.8: Ergebnis des 90°-Peeltests an der Referenzprobe und den modifizierten Oberflächen.....	112
Abbildung 6.9: Stromdichte-Potential-Kurven der CV Messungen an der Referenz bzw. an den modifizierten Oberflächen im Potentialbereich von +/- 300 mV vs. OCP, Boratpuffer (ohne Chloride) .....	113
Abbildung 7.1: Hydrothermale ZnO-Synthese in PP-Behälter in Vorversuchen .....	115
Abbildung 7.2: Reaktoren Auswahl bei der hydrothermalen (links) bzw. thermalen (rechts) Reaktorführung.....	116
Abbildung 7.3: Hydrothermale Abscheidung von nanokristallinen ZnO-Schichten auf verzinktem Stahlsubstrat bei T=90°C und einer Konzentration von 0,1 mol/l bei (a, b) geschlossenem bzw. (c, d) geöffnetem Reaktorgefäß mit (a, c) bzw. (b, d) ohne Umwälzung der Reaktionsmediums .....	117
Abbildung 7.4: FE-SEM Aufnahme von hydrothermal abgeschiedenen nanokristallinen ZnO-Oberflächen bei einer Prozess-temperatur von T=90°C und einer Konzentration von c=0,1 mol/l unter konstantem pH-Wert von 12 mittels Hinzugabe von 0.5 M NaOH, Weißer Kasten mit Pfeil zeigt schematisch den Vergrößerungsmaßstab für das rechte Bild .....	117
Abbildung 7.5: FE-SEM Aufnahmen von hydrothermal abgeschiedenen nanokristallinen ZnO-Schichten bei einer Prozesstemperatur von T=80°C und einer Konzentration von c=0,025 mol/l bei unterschiedlichen Prozesszeiten (Vergrößerungen der FE-SEM Aufnahmen s. Anhang 1) .....	118
Abbildung 7.6: FE-SEM Aufnahmen von hydrothermal abgeschiedenen nanokristallinen ZnO-Schichten bei einer Prozesstemperatur von T=80°C und einer Konzentration von c=0,05 mol/l bei unterschiedlichen Prozesszeiten (Vergrößerungen der FE-SEM Aufnahmen s. Anhang 2) .....	119
Abbildung 7.7: FE-SEM Aufnahmen von hydrothermal abgeschiedenen nanokristallinen ZnO-Schichten bei einer Prozesstemperatur von T=80°C und einer Konzentration von	



c=0,1 mol/l bei unterschiedlichen Prozesszeiten (Vergrößerungen der FE-SEM Aufnahmen s. Anhang 3) .....	120
Abbildung 7.8: FE-SEM Aufnahmen von hydrothermal abgeschiedenen nanokristallinen ZnO-Schichten bei einer Prozesstemperatur von T=90°C und einer Konzentration von c=0,025 mol/l bei unterschiedlichen Prozesszeiten (Vergrößerungen der FE-SEM Aufnahmen s. Anhang 4) .....	121
Abbildung 7.9: FE-SEM Aufnahmen von hydrothermal abgeschiedenen nanokristallinen ZnO-Schichten bei einer Prozesstemperatur von T=90°C und einer Konzentration von c=0,05 mol/l bei unterschiedlichen Prozesszeiten (Vergrößerungen der FE-SEM Aufnahmen s. Anhang 5) .....	122
Abbildung 7.10: FE-SEM Aufnahmen von hydrothermal abgeschiedenen nanokristallinen ZnO-Schichten bei einer Prozesstemperatur von T=90°C und einer Konzentration von c=0,1 mol/l bei unterschiedlichen Prozesszeiten (Vergrößerungen der FE-SEM Aufnahmen s. Anhang 6) .....	123
Abbildung 7.11: Ergebnis des 90°-Tapetests von Proben mit hydrothermal abgeschiedenen nanokristallinen ZnO-Oberflächen bei einer Prozesstemperatur von T=80°C (links) und T=90°C (rechts), Gestrichelte Linie steht für den Referenzwert der alkalisch gereinigten Verzinkung .....	124
Abbildung 7.12: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der verzinkten alkalisch gereinigten (links) und der mit nanokristallinem ZnO beschichteten Substratoberfläche (rechts) .....	126
Abbildung 7.13: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Querschliffs der nanokristallinem ZnO beschichteten Substratoberfläche im Verbund mit CFK .....	126
Abbildung 7.14: Raman-Spektren der ZnO- und organisch modifizierten Z-Oberflächen .....	127
Abbildung 7.15: FT-IRRAS Spektren der mit APPA (a,b) bzw. APTES (c,d) modifizierten nanokristallinen ZnO-Oberflächen .....	129
Abbildung 7.16: Ergebnisse des 90°-Peeltests .....	130
Abbildung 7.17: Tafelauftragung der Stromdichte-Potential-Kurven der verzinkten Referenz- und modifizierten Oberflächen .....	130
Abbildung 7.18: Stromdichte-Potential-Kurven (CV) der verzinkten alkalisch gereinigten Referenzoberfläche (links) bzw. der nanokristallinen ZnO-Oberfläche (rechts), 10 Zyklen, 60mV/s, Boratpuffer (NaCl-frei) .....	132
Abbildung 7.19: SKP-Delaminationstest Potential-Weg-Verläufe für die verzinkte alkalisch gereinigte Referenz-Oberfläche (Referenz), nanokristalline ZnO-Oberfläche (ZnO), modifizierte nanokristalline ZnO-Oberfläche (ZnO+APTES) und für die mit APPA modifizierte nanokristalline ZnO-Oberfläche (ZnO+APPA) .....	133
Abbildung 7.20: Entwicklung der durchschnittlichen Unterwanderungsgeschwindigkeit auf Basis des SKP-Delaminationstests des Basisepoxids auf den verschiedenen Oberflächen .....	134
Abbildung 7.21: Gegenüberstellung der Ergebnisse aus a) DCB und b) ENF zur Bestimmung der Bruchzähigkeit .....	135

Abbildung 7.22: Ergebnisse zur Bestimmung der Scherzugfestigkeit vor und nach VDA-Wechseltest .....	136
Abbildung 7.23: Ergebnisse zur Bestimmung der interlaminaren (Int.lam.) Scherfestigkeit vor und nach VDA-Wechseltest .....	137
Abbildung 7.24: REM-Aufnahmen der Querschliffe der nicht korrosiv belasteten ILS-Prüfkörper für a) alkalisch gereinigte Verzinkung (Referenz), b) ZnO, c) ZnO+APPA und d) ZnO+APTES .....	138
Abbildung 7.25: Bruchbilder der ILS-Prüfkörper nach VDA-Wechseltest mit a) Referenz, b) ZnO, c) ZnO + APPA und d) ZnO + APTES .....	140
Abbildung 7.26: Auswertung der Restbruchflächen nach VDA + ILS .....	140
Abbildung 7.27: Bestimmung der Delaminationsgeschwindigkeit mittels Vektormethode .....	141
Abbildung 7.28: Übersicht der Messpunkte der korrosiven Schadensanalyse der VDA-ILS- a) ZnO- und b) Referenzprobe .....	143
Abbildung 7.29: EDX-Punktmessungen an den VDA-ILS- a) ZnO- und b) Referenzproben zur Verifizierung der Cl <sup>-</sup> und Na <sup>+</sup> -Ionen-Migration entlang der Grenzflächen .....	143
Abbildung 7.30: Raman-Mikroskopie der VDA-ILS- a) ZnO- und b) Referenzprobe zur Verifizierung von Chlorid haltigen Korrosionsprodukten .....	144
Abbildung 7.31: FE-SEM Aufnahmen zu den Raman-Messpunkten R-A und R-B der a) Referenz- und der b) ZnO-Probe .....	145
Abbildung 7.32: SKP-Potential-Linienscan der VDA+ILS-Stichproben .....	146
Abbildung 8.1: FE-SEM, ZE-Legierung .....	149
Abbildung 8.2: Vergleich der Schälkräfte aus 90°-Peeltests des Referenzklebstoffes auf verzinktem Stahl in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit .....	150
Abbildung 8.3: Profil- und Potential-Weg-Kurven aus SKP-Blistertest bei 70% relativer Luftfeuchtigkeit und einem Druck von 100 mbar (links) bzw. 500 mbar (rechts) im Defektvolumen .....	151
Abbildung 8.4: Auswertung der Zunahme der maximalen Blisterhöhe in Abhängigkeit des Druckes im Defektvolumen bei konstanter relativer Luftfeuchtigkeit von 70% ...	152
Abbildung 8.5: Profil- und Potential-Weg-Kurven aus SKP-Blistertest bei 80% (links) bzw. 90% (rechts) relativer Luftfeuchtigkeit und einem Druck von 500 mbar im Defektvolumen .....	152
Abbildung 8.6: Entwicklung der durchschnittlichen Zunahme der maximalen Blisterhöhe auf Basis des SKP-Delaminationstests des Referenzklebstoffes auf verzinktem Stahl in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte und des Druckes im Defektvolumen .....	153
Abbildung 8.7: Entwicklung der durchschnittlichen Unterwanderungsgeschwindigkeit auf Basis des SKP-Delaminationstests des Basisepoxids auf verzinktem Stahl in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte; Separation der kathodischen Delamination und der mechanischer Klebstoffenthaftung .....	153
Abbildung 8.8: Auswertung der kathodischen Delaminationsrate und mechanischen Enthftung bei 90 % r.H. und 500 bar .....	154

Abbildung 8.9: 3D-Plots eines SKP-BT-Mappings nach 70 h (Profil links, Potential rechts).....	155
Abbildung 8.10: Ramanmikroskopie zur Bestimmung der Korrosionsprodukte nach SKP-Blistertest, Spektren (links), Mikroskopie mit Überlappung der SKP-Potentialfläche nach SKP-Blistertest mit Markierungen zu den Messpunkten der Ramanmikroskopie .....	156
Abbildung 8.11: Schälkraft eines des Referenzklebstoffes auf verzinktem Stahl in Abhängigkeit der Auslagerungszeit (40°C, >90%rh, RT).....	157
Abbildung 8.12: Finalisierte Diagramme der spezifischen Wasseraufnahmen und Schichtkapazitäten der unterschiedlichen Klebstoffsysteme, gemessen bei RT über 24 Stunden mittels EIS .....	158
Abbildung 8.13: Lichtmikroskopische Aufnahmen der getrockneten Polymeroberflächen nach EIS für a) MS939, b) RB3216 und c) Sika493 .....	158
Abbildung 8.14: SKP-Delaminationstest Potential-Weg-Verläufe für den Kleb- und Dichtstoff (RB3216), den Unterfütterungsklebstoff RB3216 und für den Strukturklebstoff Sika493 .....	159
Abbildung 8.15: Entwicklung der durchschnittlichen Unterwanderungsgeschwindigkeit auf Basis des SKP-Delaminationstests für die drei unterschiedlichen Klebstoffsysteme (Strukturklebstoff, Unterfütterungsklebstoff, Silan-modifizierter Dichtstoff) .....	159
Abbildung 8.16: Korrelation zwischen spezifischer Wasseraufnahme und Delaminationskinetik für die drei unterschiedlichen Klebstoffsysteme (Strukturklebstoff, Unterfütterungsklebstoff, Silan-modifizierter Dichtstoff).....	160
Abbildung 9.1: Wasser-Konzentrationsgradienten an Klebfugen und offenstehenden Flächen.....	161
Abbildung 9.2: Wasserkonzentrationsgradient bei Klebstoff/ Metallverbunden im Profil (Grenzflächengradient vernachlässigt) .....	162
Abbildung 9.3: Berechnete Delaminationsgeschwindigkeiten unterschiedlicher Verbundsysteme auf Basis unterschiedlicher experimenteller und theoretischer Methoden und in Abhängigkeit Einflussgrößen „relative Luftfeuchtigkeit“ und „Oberflächenchemie / Morphologie“.....	163
Abbildung 9.4: Nasshaftung in Abhängigkeit der Substratoberfläche und der relativen Luftfeuchtigkeit (blau).....	164
Abbildung 9.5: Voranschreitender Potentialabfall gg. Enthftung des Polymerfilms in der kathodischen Delamination; Messung: SKP-BT, ZE, 90% r.H. 500 mbar .....	165

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Phononen Modi von ZnO und entsprechende Ramanverschiebungen .....	53
Tabelle 4.1: Datenblattauszüge der Technischen Klebstoffe.....	68
Tabelle 4.2: Metallische Substrate und Hybridwerkstoff .....	71
Tabelle 4.3: CFK-Prepreg Firma SGL Carbon .....	72
Tabelle 4.4: Kenndaten des MTS Prüfzylinders der Scherzugeinrichtung.....	83
Tabelle 4.5: Technische Daten der Universalprüfmaschine .....	84
Tabelle 5.1: Ridoline 1570.....	86
Tabelle 5.2: Inhaltsstoffe Ridosol 1237 .....	87
Tabelle 5.3: Daten aus XPS Übersichtsspektrum ZM, lösemittelgereinigt .....	90
Tabelle 5.4: Daten aus den XPS Detailspektren für die lösemittelgereinigte (SC) und alkalisch gereinigte (AC) ZM-Legierungsoberfläche.....	92
Tabelle 5.5: XPS-Daten APTES auf ZM.....	94
Tabelle 5.6: XPS Daten berechnet aus den Detailspektren in Abbildung 5.8 .....	95
Tabelle 5.7: PM-IRRAS Bandenzuordnung .....	97
Tabelle 5.8: Raman Bandenzuordnung zu den Ramanspektren aus Abbildung 5.6.....	103
Tabelle 6.1: ZnO-Filmschichtdicken in Abhängigkeit der Prozesszeit .....	108
Tabelle 6.2: XPS-Daten berechnet aus den Übersichtsspektren von reinen und ZnO-beschichteten ZM-Substraten für unterschiedliche Sprühbeschichtungszeiten.....	109
Tabelle 7.1: Variierte Prozessparameter bei der hydrothermalen Abscheidung von nanokristallinen ZnO-Stäbchen .....	115
Tabelle 7.2: Zusammenhang zwischen Prozessführung und erhaltenen Schälkräften aus dem 90°-Tapetest .....	125
Tabelle 7.3: XPS-Daten der unterschiedlichen Oberflächenmodifikationen.....	128
Tabelle 7.4: OCP und Korrosionsstromdichten der verzinkten alkalisch gereinigten und modifizierten Substratoberflächen ermittelt über die Tafelgeraden .....	131
Tabelle 7.5: Werte zum SKP-Delaminationstest .....	134
Tabelle 7.6: Über Versagensbilder berechnete Restbruchflächen nach VDA + ILS....	142
Tabelle 7.7: Werte zu EDX-Punktmessungen an den VDA-ILS- a) ZnO- und b) Referenzprobe zur Verifizierung der Cl <sup>-</sup> und Na <sup>+</sup> -Ionen Migration entlang der Grenzflächen.....	144
Tabelle 8.1: XPS-Ergebnisse, ZE-Legierung .....	150
Tabelle 8.2: Bandenzuordnung Raman-Mikroskopie nach SKP-BT.....	156

**Abkürzungsverzeichnis**

Abkürzung	Bezeichnung
µm	Mikrometer
1K	Einkomponenten
2K	Zweikomponenten
3D	Dreidimensional
AC	Alkaline Cleaned
At	Atom
CC	Compliance Calibration
CFK	Carbon Faserverstärkter Kunststoff
CPD	Contact Potential Difference
CV	Cyclic Voltametry
CVD	Chemical Vapor Deposition
DCB	Double Cantilever Beam
DGEBA	Bisphenol-A- Diglycidylether
DGEPG	Polypropylen Glykol Diglycidylether
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
EIS	Elektrochemische Impedanz Spektroskopie
Ely	Elektrolyt
ENF	End Notched Flexure
ETFE	Ethyltetrafluorethylen
FE	Feldemission
FIB	Focussed Ion Beam
FT-IRRAS	Fourier Transformations Infrarot Reflektions Absorptions Spektroskopie
FWHM	Full Duration at Half Maximum (Halbwertsbreite)
HDG	Hot Dip Galvanized
ILS	Interlaminare Scherfestigkeit
IR	Infrarot Spektroskopie
ITO	Indiumzinnoxid (engl. indium tin oxide)
LDH	Layered Double Hydroxides
Lömi	Lösungsmittel
LSV	Linear Sweep Voltametry
MCC	Modified Compliance Calibration
OCP	Open Circuit Potential
PM-IRRAS	Polarisationsmodulierte Infrarot Reflektion-Absorption Spektroskopie
r.H.	Relative Humidity
REM	Raster Elektronen Mikroskopie
RT	Raumtemperatur
SC	Solvent Cleaned
SE	Sekundär Elektronen
SEM	Sekundär Elektronen Mikroskopie

---

SHE	Standard Hydrogen Potential
SKP-BT	Scanning Kelvin Probe Blister Test
THF	Tetra Hydro Furan
v	Geschwindigkeit
VDA	Verband der Automobilindustrie
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
Z	Zink Legierung
Z100	Zink Aluminium Legierung (100 g/m <sup>2</sup> )
ZM	Zink (Aluminium) Magnesium Legierung
ZM100	Zink Aluminium Magnesium Legierung (100 g/m <sup>2</sup> )
ZnO	Nanokristalline Zinkoxidschicht

**Symbole und Einheiten**

Symbol	Bezeichnung	Einheit
c	Lichtgeschwindigkeit ( $3 \cdot 10^8$ )	m/s
$c_n$	Stoffmengenkonzentration	mol/l
D	Diffusionskoeffizient	$m^2/s$
E	Energie	Joule
e	Elementarladung ( $1,6 \cdot 10^{-19}$ )	C
eU	Elektronenvolt	eV
F	Kraft	N
F	Elektrische Kapazität	C/V
f	Frequenz	Hz (1/s)
g	Oberflächenenergie	J/m <sup>2</sup>
G	Elektrischer Leitfähigkeit	S
G	Spezifische Wasseraufnahme	%
h	Stunde	1 Stunde
m	Minute	1 Minute
$h$	Planksches Wirkungsquantum ( $6,62 \cdot 10^{-34}$ )	Js
l	Länge	m
M	Molarität	mol/l
n	Stoffmenge	mol
p	Druck (Mechanische Spannung)	Pa (N/m <sup>2</sup> )
q	Elektrische Ladung	C
R	Elektrischer Widerstand	W
s	Sekunde	1 Sekunde
s	Oberflächenspannung	N/m
t	Zeit	varibael
T	Temperatur	°C
U	Elektrische Spannung	V

**Chemische Formeln und Trivialnamen**

Chemische Formel	Trivialname
Ag	Silber
AgCl	Silberchlorid
Al	Aluminium
APPA	3-Aminopropyl Phosphonsäure
APTES	3-Aminopropyl Triethoxysilan
C	Kohlenstoff
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
CuSO <sub>4</sub>	Kupfersulfat
Fe	Eisen
H	Wasserstoff
KOH	Kaliumhydroxid
Mg	Magnesium
N	Stickstoff
Na	Natrium
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Natriumphosphat
NaCl	Natriumchlorid
Ni	Nickel
O	Sauerstoff
OH	Hydroxid
Si	Silizium
Zn	Zink
Zn(Ac) <sub>2</sub>	Zinkacetat
Zn(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zinkcarbonat
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zinknitrat
ZnO	Zinkoxid



## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden präparative und experimentell-analytische Forschungsarbeiten zur Optimierung der adhäsiven und elektrochemischen Eigenschaften von ZnAl- und ZnAlMg-legierten Stählen angestrebt. Die Untersuchungen umfassen die nasschemische Adsorption von ultradünnen Schichten aus organischen Molekülen und die Deposition von anorganischen ZnO-Filmen mittels zweier Verfahren, der Sprühpyrolyse und der hydrothermalen Abscheidung. Die hergestellten Beschichtungen wurden als separate Oberflächen und auch im hybriden Verbund mit Polymeren und Carbonfaser verstärkten Kunststoffen (CFK) charakterisiert und in ihrem Einfluss hinsichtlich einer geänderten Grenzflächenstabilität analysiert. Es wurden hochmoderne bildgebende Methoden, wie die Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit oberflächenbearbeitenden Verfahren (FIB) kombiniert, um zu Kenntnissen über den Schichtaufbau auf mikroskopischer Ebene zu gelangen. In einer tiefergehenden Verifizierung der Oberflächen wurden adäquate physikalisch-chemische, vor allem ex situ spektroskopische Messverfahren angewendet, wie die oberflächensensitive Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), die Raman-Mikroskopie oder die Infrarot-Spektroskopie. Hinsichtlich der Prüfung der mechanischen und elektrochemischen Stabilität der hergestellten Oberflächen im hybriden Verbund standen mechanische (90°-Peel-Test, 3-Punkt-Biege-, Scherzugversuch) und elektrochemische (Voltametrie) Analysemethoden zur Verfügung. Ein Augenmerk wurde auf die Grenzflächenstabilität und die korrosiven Mechanismen bei der atmosphärischen Schädigung der Metall/ Polymer-Verbundsysteme gelegt. Mittels in-Situ Prüfmethoden, wie dem Raster Kelvin Sonde Blister Test (SKP-BT) oder dem SKP-Delaminationstest, wurden die vorherrschenden Korrosionsmechanismen weitestgehend erforscht, sodass die in der Literatur anerkannten Modellvorstellungen dieser Mechanismen validiert und erweitert werden konnten. Im Vordergrund der Arbeiten standen sowohl grundlagenorientierte, aber auch anwendungsorientierte Aspekte. So geht es zum einen darum, Erkenntnisse der Beschichtungstechnologien und der chemischen Analytik zu reproduzieren und auf noch nicht untersuchte Materialien zu übertragen. Zum anderen wurde immer der realitätsnahe Einsatz der hergestellten Oberflächen und Verbundsysteme berücksichtigt. So wurden in dieser Arbeit Beschichtungen entwickelt, die eine deutliche Verbesserung von ZnAl- und ZnAlMg-beschichteten Stählen in Verbundsystemen in ihren typischen Einsatzgebieten hervorbringen konnten, welche nicht nur im Labormaßstab reproduziert werden können, sondern auch einen Ansatz für eine Serienproduktion einschließen. Die angewandten analytischen Verfahren und Konzepte bieten für nachfolgende Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet einen wertvollen Beitrag bei der experimentellen Vorgehensweise und Weiterentwicklung etablierter Technologien im Automotivesektor der metallverarbeitenden Industrie.

## 1 Einleitung

### 1.1 Stand der Forschung und Problemstellung

Tauchschmelz verzinkte Stähle gelten nach wie vor als eines der wichtigsten metallischen Halbzeuge in der Automobilindustrie [1], seitdem der DeLorean DMC-12 im Jahr 1981 als erstes Automobil mit vollverzinkter Karosserie mit einer Haltbarkeit von > 20 Jahren auf den Markt gebracht wurde [2]. Mit einer Masse von 1350 kg und einer Leistung von 97 kW (132 PS) aus einem 2,8 Liter V6 Motor war der Sportwagen alles andere als spritsparend und umweltfreundlich.

Trotzdem haben sich die Anforderungen an den Grundkörper und die Außenhaut eines Automobils seither nicht großartig verändert. Dies sind im Wesentlichen die Festigkeit gegen mechanische Verformung und die elektrochemische Stabilität gegen korrosiven Verfall, unter dem Aspekt „Umweltbelastung“. Dies gilt auch für alle anderen Einsatzgebiete verzinkter Stähle [3].

Für das Erreichen der angestrebten Eigenschaften wie geringes Gewicht, hohe Festigkeit, chemische Stabilität etc. jedes Anwendungsgebiets und die Anpassung der Oberflächenchemie zur Entwicklung neuartiger Funktionalitäten gibt es eine Vielzahl an Entwicklungen und Forschungsansätze [4–7]. Speziell für Anwendungen in der Automobilindustrie und in der Luft- und Raumfahrt wurden ZnAlMg-Legierungen entwickelt. Die Korrosionsstabilität von metallischen Überzügen wird bestimmt durch die Elektrodenpotentialdifferenz der Legierungselemente und deren Oxide an der Oberfläche der Legierung. Die Grenzfläche Metall-Atmosphäre stellt daher immer die nach Außen wirksame Fläche einer metallischen Legierung dar. Die Oxidschichtzusammensetzung spielt für die Grenzflächeneigenschaften eine wichtige Rolle und wird von vielen sich gegenseitig beeinflussenden Faktoren bestimmt, wie z.B. der Art der Legierungselemente, der Redox-Aktivität oder den bei der Oxidation vorherrschenden Umgebungsbedingungen wie Temperatur, Druck oder Sauerstoffpartialdruck. Naturgemäß weisen solche mittels Tauchschmelz-Verfahren hergestellten Legierungsüberzüge Oberflächen-Inhomogenitäten durch die Ausbildung eutektischer Strukturen und Körner unterschiedlicher Orientierung und chemischer Zusammensetzung auf, was die Bildung galvanischer Elemente begünstigt.

In nachgelagerten Prozessschritten, wie der Weiterverarbeitung oder Beschichtung mit organischen Überzügen sind chemisch und mikrostrukturell homogene Oberflächen für die Langlebigkeit einer Metall-Polymer Verbindung unerlässlich. Ozcan et. al konnten chemisch und strukturell homogene ZnO-Schichten auf unterschiedlichen metallischen oder halbmethallischen Oberflächen aus wässriger Lösung unter milden Bedingungen reproduzierbar abscheiden und machten so weitere Vorbehandlungsschritte unnötig [8, 9].

Wapner untersuchte in seiner Dissertation Delaminationsprozesse an (an)organischen Beschichtungen auf Reineisensubstraten und konnte einen entscheidenden Beitrag zur Aufstellung der Korrosionsprozesse polymerbeschichteter Eisensubstratoberflächen unter atmosphärischen Bedingungen leisten [10].

Pohl untersuchte in jüngster Zeit den Einfluss unterschiedlicher Beschichtungsverfahren (Organisch, Plasma, Nasschemie) von ZnAl- und ZnAlMg-Beschichtungen auf das Adhäsions- und Korrosionsverhalten und die Änderung der Oberflächenchemie [11].

Aus diesen Arbeiten heraus entstanden neue Ansätze zur Verbesserung von ZnAl- und ZnAlMg-Legierungen und zur anwendungsnahen Untersuchung verklebter Strukturen aus eben diesen Legierungen mit Epoxidharzklebstoffen.

## **1.2 Zielsetzung und Herangehensweise**

Ziel ist es, ein besseres Verständnis der korrosiven Grenzflächenmechanismen von neuartigen verzinkten Stahlsubstraten zu bekommen und mit den erlangten Erkenntnissen einen Beitrag zur Verbesserung der Korrosionsstabilität von Verbundsystemen im Leichtbau zu leisten. Dies soll durch die Analyse der Anwendbarkeit unterschiedlicher Beschichtungsverfahren auf ZnAl- oder ZnAlMg-Legierungen mit amorphen oder hochkristallinen ZnO-Schichten oder ultradünnen organischen Schichten erreicht werden. Die haftvermittelnde Wirkung von Aminosilanen und Aminophosphonsäuren konnte in der Vergangenheit bereits auf ZnAl- und Fe-Substraten belegt werden [12–14]. Ziel ist es den Einfluss dieser Moleküle auch auf neuartigen Legierungen zu testen.

Es wird daher eine Herangehensweise angestrebt, die diese Inhalte nacheinander und Weise strukturiert umfasst. Bei den unterschiedlichen Vorbehandlungsmethoden liegt das Ziel auf einer optimierten Adhäsion durch Veränderung der elektronischen oder mechanischen Eigenschaften der Oberfläche. Unabhängig von den Materialien ist eine Vorbehandlung der metallischen Oberfläche vor der Verklebung zum Erzielen hoher Festigkeitswerte wichtig. Ziel ist daher den Einfluss von herkömmlichen Reinigungs- bzw. Vorbehandlungsmethoden denen der hier nachgeschalteten Oberflächenmodifikationen gegenüberzustellen, um einen qualitativen Vergleich zu erhalten.

Ein weiterer Schwerpunkt liegt in einem besseren Verständnis von anorganischen Beschichtungsprozessen auf herkömmlichen Zinküberzügen. Eine Prozessparameterstudie soll hier Aufschluss über eine bestmögliche Verfahrensweise geben, um Arbeitsroutinen ableiten zu können. Die Ergebnisse des SKP-BT und SKP-Delaminationstest sollen mit DIN-Norm geführten Korrosionstest verglichen werden, um die Methode für die Grenzflächenanalyse bei Korrosionsprozessen als wertvolle Ergänzung zu etablieren.

Wie die meisten naturwissenschaftlichen, auf empirischen Beweisen beruhenden, Arbeiten ist auch die vorliegende Arbeit in Theorie und Experiment eingeteilt worden. Im Theorieteil werden nach einer kurzen Einordnung des Forschungsgegenstands in den wissen-

schaftlich-literarischen Kontext und einer Abhandlung der mit ihr einhergehenden theoretischen Grundlagen die verwendeten experimentellen Analysemethoden (Geräte) beschrieben. Im experimentellen Teil werden Materialien und experimentelle Verfahrenswesen erläutert.

Die Kapitel 5 - 8 stellen jeweils einzelne Forschungsansätze dar, deren Ergebnisse in jedem dieser Kapitel in Materialcharakterisierung und Analyse der elektrochemischen und adhäsiven Eigenschaftsänderungen aufgeteilt sind. Am Ende jedes Kapitels werden die wesentlichen Erkenntnisse im Teil „Schlussfolgerungen“ reflektiert.

Der Kern der vier Forschungsansätze wird im Kapitel „Übergeordnete Schlussfolgerungen“ nochmals aufgegriffen, um Korrelationen und Zusammenhänge über die Eigenschaften von Verbundsystemen aus Klebstoffen und modifizierten, verzinkten Stählen abzuleiten.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Oberflächentechnologie und Korrosionsverhalten von verzinkten Stählen

#### 2.1.1 Zink-Legierungsbeschichtungen

Zink-Legierungsbeschichtungen zählen zu den mikrolegierten metallischen Beschichtungen und sollen in erster Linie die Korrosionsbeständigkeit von ungeschützten schnell oxidierenden Stahlsubstraten in korrosiven Umgebungsmedien erhöhen. Es gibt unterschiedliche Verfahren zur Herstellung von Zn-Legierungsüberzügen. Die in dieser Arbeit untersuchten Legierungsüberzüge werden über Galvanisierung (ZE, DIN EN 10152) oder über Feuerverzinkung (Z, ZM, DIN EN 10143 und DIN EN 10146) im kontinuierlichen Verfahren (Bandverzinken) hergestellt.

Elektrolytisch abgeschiedenes Zink hat den Vorteil, dass die Schichtdicken über die Abscheidungsrate und angelegte elektrische Spannung sehr genau einstellbar sind. Auch bestehen die erzeugten Zn-Beschichtungen aus einer homogenen kristallinen Zn-Phase. Es besteht nicht das Problem der Schmelztauschlackenbildung wie bei der Feuerverzinkung. Reine über Feuerverzinkung abgeschiedene Zinküberzüge haben aufgrund der geringen Duktilität von Zink zwar gute Umformeigenschaften, weisen jedoch im Gegenzug eine hohe Anfälligkeit gegenüber mechanischen Beschädigungen auf, wodurch Defekte bis auf das Grundmaterial entstehen können.

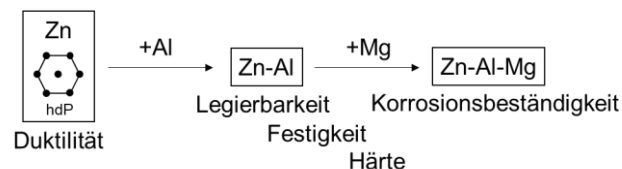


Abbildung 2.1: Einfluss des Zusatzes von Al und Mg auf die Eigenschaften von Zn-Legierungen

Zur Umgehung dieses Problems können auf der Zn-Beschichtung abgeschiedene metallische Passivierungsschichten mechanische Defekte selbstheilend schließen. Als Passivierung wurden bis Ende des 19. Jahrhunderts vor allem Chromverbindungen eingesetzt [15]. Aufgrund der hohen Toxizität von Chromverbindungen und der Anforderungen im Automobilbereich, bspw. hohe mechanische Stabilität, gute Verarbeitbarkeit und Gewichtsreduktion wurden Misch-Legierungen aus Zn, Al und Mg entwickelt. Ein Zusatz von Al führt vor allem zu einer verbesserten Legierbarkeit, Festigkeit und Härte. Mg führt zu einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit, aber auch zu einer verbesserten Oberflächenhärte [16–18].

Bei reinen Zinklegierungen wird dem Schmelzbad grundsätzlich Al in geringen Konzentrationen bis zu 0,2 Gew.-% hinzugefügt, um unkontrollierte Reaktionen des Stahlsubstrats mit Zn zu regulieren (Schlackenregulierung). An der Grenzfläche Stahl/Verzinkung bildet sich daher immer eine „Hemmschicht“ aus  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  aus [19, 20].

Die Menge an Al im Schmelzbad ist auch entscheidend für die Verteilung von Al in der Zn-Beschichtung und für die eutektische Phasenbildung. Aufgrund der Sauerstoffaffinität von Al befindet sich an der Oberfläche von Zn-Legierungen grundsätzlich eine definierte Oxidschicht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Der Gefügebau mehrphasiger Legierungen im Querschnitt ist vor allem abhängig von unterschiedlichen Diffusionseigenschaften der jeweiligen Legierungskomponenten in der Schmelze und ihren Sauerstoffaffinitäten beim Abkühlprozess. Aufheizrate, Temperatur und Abkühlraten wurden in der Vergangenheit ausgiebig untersucht, um den Einfluss auf Mikrostruktur-Eigenschafts-Beziehungen zu charakterisieren [21, 22].

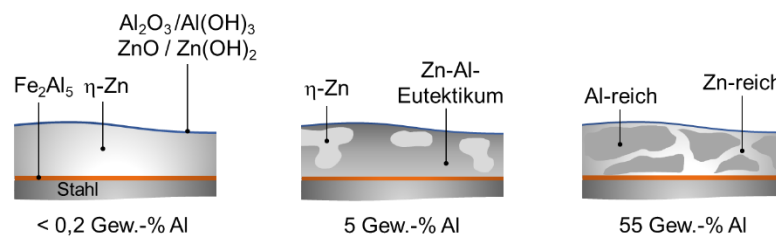


Abbildung 2.2: Mikrostruktur von Zn-Al-Legierungen in Abhängigkeit des Al-Gehalts

Die mikroskopische Struktur von Zn-Legierungen in Abhängigkeit des Zusatzes von Al ist schematisch in Abbildung 2.2 gezeigt. Typische bandverzinkte Schmelztauchlegierungsüberzüge aus Zn und Al sind Galfan®, Galvalume® oder Galvanneal® [23, 24]. Galfan® besitzt einen Anteil von 5 Gew.-% Aluminium. Der erhöhte Al-Anteil führt zu verbesserten Umformeigenschaften des Überzugs, der zudem erhöhte Korrosionsbeständigkeit aufweist. Galvalume® ist eine Legierung, die zu 55 Gew.-% aus Al besteht. Entwickelt wurde die Legierung wegen ihrer verbesserten Korrosionseigenschaften und thermischen Beständigkeit.

Galvanneal®-Beschichtungen werden auch als Diffusionsbeschichtungen bezeichnet, da bei der Hochtemperaturbehandlung eines verzinkten Stahls bei ca. 500 °C eine Interdiffusion von Fe- und Zn-Ionen stattfindet und zu einer intermetallischen Zn-Fe-Phase führt. Mittels Prozessführung kann hier eine gewünschte Struktur-Eigenschaft eingestellt werden [22]. Die Mikrostruktur von ZnAlMg-Legierungen besteht hauptsächlich aus Mg angereicherten binären eutektischen Phasen aus  $\text{MgZn}_2$  – Zn, ternären eutektischen Phasen aus  $\text{MgZn}_2$  – Zn – Al und verhältnismäßig großen Zn-Dendriten (vgl. Abbildung 2.3) [21, 22].

Weitere vielversprechende Methoden zur Herstellung von anorganischen Beschichtungen sind PVD (Physical Vapour Deposition) oder CVD (Chemical Vapour Deposition). Mar et al. konnten mittels CVD hochgradig orientierte kristalline ZnO-Schichten auf Si-wafern abscheiden [25]. Heut zu Tage sind solche hochkristallinen reinen ZnO-Oberflächen vor allem in der Sensorik und Halbleiteranwendung interessant [26, 27].

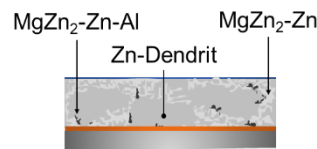


Abbildung 2.3: Mikrostruktur einer ZnAlMg-Legierung [28]

Das elektrochemische Verhalten von Zn-Legierungsbeschichtungen wird von unterschiedlichen Faktoren bestimmt, basierend auf den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Umgebungsmediums und auf zwei grundlegend verschiedenen Lastfällen, der Korrosion in korrosiver Atmosphäre (atmosphärische Korrosion) und der Korrosion unter Vollimmersion. Die in dieser Arbeit untersuchten korrosiven Bedingungen basieren auf beiden Lastszenarien.

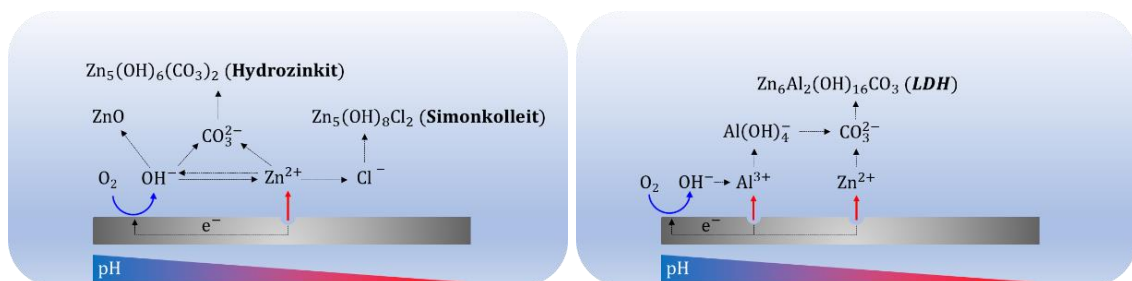


Abbildung 2.4: Korrosionsmechanismen von Zn-Al-Legierungen in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Carbonat-Ionen-Konzentration für Zn-Phasen (links) bzw. Al- und Zn-Phasen (rechts) mit Bildung von LDH

Bei der atmosphärischen Korrosion von Zn-Al-Legierungen bilden gelöste Zn-Ionen bei geringer  $\text{CO}_2$ -Konzentration und alkalischem pH-Wert des Elektrolyten ZnO oder Hydrozinkit. LeBozec et al. konnten unter diesen Bedingungen erhöhte Korrosionsraten feststellen, wobei auch ein höherer Gehalt von Al die Korrosionsrate ansteigen ließ [23]. Simonkolleit wird bei Anwesenheit von Cl-Ionen im Elektrolyten gebildet. (vgl. Abbildung 2.4 links). Ab einem pH-Wert von 11 geht auch das relativ inerte Al-Oxid in Lösung und kann bei Anwesenheit von Zn-Kationen und unterschiedlichen anionischen Spezies LDH-Strukturen bilden [23, 29, 30].

Selektive Auflösung von Zn- und Al-reichen Phasen in Abhängigkeit des pH-Wertes aus Zn-Al5-Legierungen in 30mM NaCl konnten von Vu et al. auch unter Vollimmersion beobachtet werden, wobei die An- bzw. Abwesenheit von Sauerstoff keinen Einfluss auf die selektive Oxidation hatte [31]. Sie konnten aus ihren Ergebnissen weiterhin eine Inhibition der Al-Auflösung durch abgeschiedene Zn-Korrosionsprodukte ableiten, welche zusätzlich zu einer Neutralisation des pH-Wertes führten. ZnAlMg-Legierungen hingegen zeigen im Gegensatz zu ZnAl-Legierungen eine nochmals erhöhte Korrosionsstabilität.

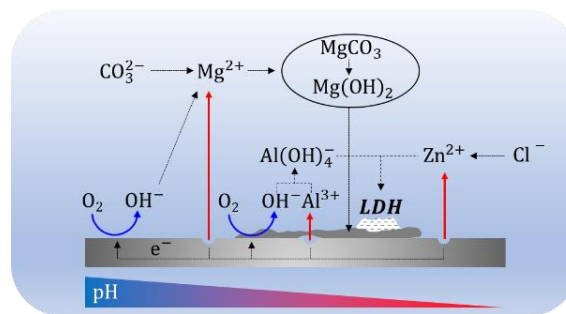


Abbildung 2.5: Korrosionsmechanismen von ZnAlMg-Legierungen

Diler et al. untersuchten das korrosive Verhalten von Zn- und ZnAlMg-Legierungen unter Freibewitterung an Meeresatmosphäre und korrelierten eine bessere Korrosionsbeständigkeit mit der Bildung von Mg-Korrosionsprodukten, die die aktiven Zn-Legierungszentren blockieren und infolgedessen die Teilstromdichte der Sauerstoffreduktion herabgesetzt wird [32]. Auch in zyklischen Salzsprüh-Nebeltests konnten Hosking et al. eine Verbesserung der Beständigkeit von ZM-Legierungen gegenüber Z-Legierungen feststellen. Eine verminderte Sauerstoffreduktion konnten sie mit der Bildung von alkalisch stabilem und damit schützendem  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und Simonkolleit erklären [33]. Die Gruppe um Schuerz et al. berichtet von der Umwandlung der ZM-Beschichtung in eine stabile Al-reiche Oxidschicht der Form  $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}$  [33, 34], welche auch schon von LeBozec et al. bei ZnAl-Legierungen bei höheren pH-Werten beobachtet werden konnte, und als maßgebend für die verbesserte Korrosionsstabilität von ZnAlMg-Legierungen angesehen wird. Der korrosionsinhibierende Effekt von Mg in ZnAlMg-Legierungen wurde von Salgueiro et al. näher untersucht. Die Gruppe berichtet von einem kinetischen Effekt von Mg-Ionen und der Unterdrückung von weiteren Auflösungsreaktionen von basischen Zinksalzen zu  $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$  durch eine Barrierschicht aus  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bei hohem alkalischem pH-Wert [35, 36] (vgl. Abbildung 2.5), auf der im weiteren Verlauf der korrosiven Prozesse Sauerstoffreduktion unter Auflösung darunter liegender Al-Oxide stattfinden kann. Freiwerdende  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen können durch die  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Schicht diffundieren und werden an ihrer Oberfläche zu  $\text{Al}(\text{OH})^-$  reduziert. Bei Anwesenheit von Chlorid-Ionen



bilden Zn-Ionen und  $\text{Al}(\text{OH})^-$  auf dem  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  LDH-Strukturen aus, die den Korrosionsprozess zusätzlich hemmen.

### 2.1.2 Oberflächenvorbehandlung

Eine der Voraussetzungen für eine erfolgreiche Klebverbindung ist die angemessene Oberflächenvorbehandlung. Unabhängig von den zu verklebenden Materialien ist in den meisten Fällen eine Vorbehandlung der Oberfläche zum Erzielen hoher Festigkeiten unabdingbar. Bei der Oberflächenvorbehandlung liegt das Hauptaugenmerk auf der Adhäsion sowie der Einstellung der elektronischen Eigenschaften der gebildeten Deckschicht.

Atmosphärische Adsorbate wie Kohlenwasserstoffe, sowie Carboxylate können quantitativ entfernt werden. Zudem können sowohl die Verhältnisse der Mg, Zn und Al-Konzentrationen in der Passivschicht verändert als auch die Hydroxyldichte der Oberfläche eingestellt werden [37, 38]. Dies führt zu der Möglichkeit, verschiedene Zustände von komplexen ZnMgAl-Legierungsüberzügen reproduzierbar einzustellen, um die adhäsiven sowie elektronischen Eigenschaften der Überzugsoberflächen positiv zu verändern, was sich insbesondere auf das Enthaftungsverhalten von polymeren Schichten auswirken sollte.

Die Reinigung mit organischen Lösungsmitteln kann der alkalischen Vorbehandlung vorgeschaltet sein oder als separate Reinigungsmethode angewendet werden. Dies ist anwendungsspezifisch. Gelagerte verzinkte Stähle bspw. werden von vielen Herstellern mit hochviskosen Ölen benetzt, um eine hohe Standzeit bei geringer bis gar keiner Abtragsrate zu gewährleisten. Viele Strukturklebstoffe können ohne Entfernung dieser Ölschicht aufgetragen und ausgehärtet werden, da das Öl in das Klebstoffgefüge eingebaut wird.

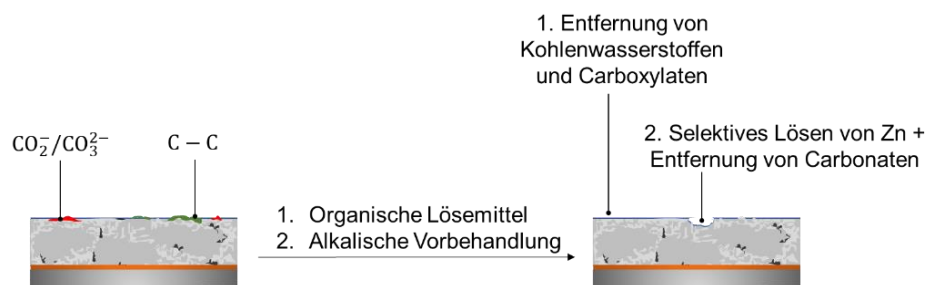


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Reinigungswirkung von organischen Lösemitteln und der alkalischen Vorbehandlung

In vielen Fällen werden noch alte Systeme und Verfahren verwendet, die eine Reinigung mit organischen Lösungsmitteln als Vorstufe der Weiterverarbeitung bedingen. Die alkalische Vorbehandlung ist ein gängiges kommerzielles Reinigungsverfahren mit wässrigen

Lösungen aus Metallhydroxiden. Durch den Kontakt der oxidischen Metalloberfläche mit Hydroxidionen werden diese je nach Löslichkeit aus der Oberfläche herausgelöst, sodass eine in ihrer chemischen Zusammensetzung veränderte und zunächst rein metallische Oberfläche zurückbleibt, die an Luft direkt wieder oxidiert.

Die Löslichkeit bzw. Stabilität kann für eine chemische Verbindung grob mittels des Pourbaix-Diagramms abgeschätzt werden. Das Pourbaix-Diagramm ist ein Phasendiagramm, welches den Zustand einer metallischen Verbindung in Abhängigkeit des anliegenden Potentials und des vorherrschenden pH-Wertes des umgebenden Elektrolyten wiedergibt. Jede metallische Verbindung hat einen Potential-pH-Wert-Bereich, in welchem sie als stabiles Oxid. Oxide können mittels eines äußeren elektrischen Potentials oder durch Veränderung des pH-Wertes in gelöste Ionen überführt werden. [39]

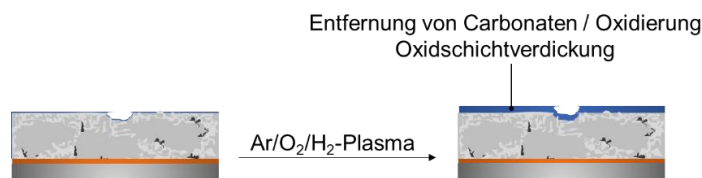


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Effektes einer Plasma-Behandlung von Zn-Legierungsflächen

Grundmeier et al. konnten zeigen, dass mittels der Plasmatechnologie eine gezielte Einstellung der Oxidschichtstruktur von ZnAl- und ZnMgAl-Legierungsflächen [40] und von Eisen- und Zinkoberflächen erreicht werden kann [41]. Sie konnten weiterhin eine Abnahme des Oberflächenpotentials und damit eine Verbesserung der korrosiven Eigenschaften feststellen [40]. Diese Effekte wurden auch von Pohl et al. auf ZnMgAl-Legierungen bestätigt [42].

In jüngster Zeit konnten Knust und Grundmeier zeigen, dass unterschiedliche oxidative und reduktive Plasmabehandlungen auf ZnMgAl-Legierungen neben einer Inhibition von elektrochemischen Auflösungsprozessen zu einer Zunahme der adhäsiven Eigenschaften von Epoxidharzen führen können [43]. Sie führen dies vor allem auf eine Konversion von Carboxylate in Carbonate zurück, also auf die Zunahme von Valenzen. Eine Umwandlung von Hydroxiden zu Oxiden, sowie eine Oxidschichtverdickung scheint Adhäsion zusätzlich zu verbessern.

Die Reinheit der metalloxidischen Oberfläche, sowie eine hohe Konzentration aktiver Zentren für die Bindung funktioneller Gruppen von Polymeren stellen somit die Grundlage einer gut präparierten metallischen Oberfläche für Verklebungen dar.

### 2.1.3 ZnO-Nanostrukturierung metallischer Oberflächen

Grundlage für die ZnO-Nano-Beschichtungen sind vor allem die experimentellen Untersuchungen von Lionel Vayssieres aus dem Jahr 2001 und 2003. In seinen Veröffentlichungen wird ZnO aus einer wässrigen Lösung aus  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und Methylenamin autoklav auf verschiedenen Substratoberflächen abgeschieden, um eine sehr kristalline und homogene Schicht aus ZnO zu bilden.

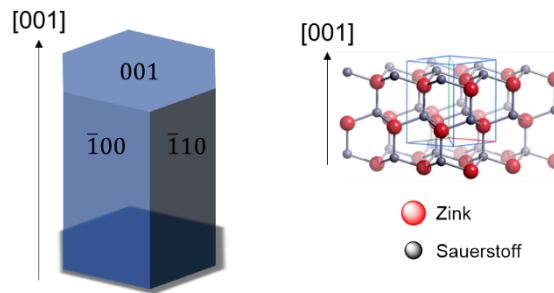


Abbildung 2.8: Hexagonale ZnO-Stäbchen (links) aufgebaut aus einer Wurtzit-Kristallstruktur (rechts) [44–46]

Er konnte mit diesem Verfahren ein Wachstum hochreiner, einkristalliner und hexagonaler ZnO-Kristalle mit planen 001-Flächen erreichen [45, 47]. In der ZnO-Wurtzit-Kristallstruktur sind die Sauerstoffatome in einer hexagonal dichtesten Packung (hdp) angeordnet. Die Zinkatome besetzen die tetraedrischen Leerstellen. Die 001-Ebene besteht somit aus Sauerstoffatomen mit etwas tiefer gelegenen Zinkatomen. Entlang der c-Achse ist die Stapelfolge ABAB vorzufinden, wodurch die Struktur kein Inversionszentrum besitzt. Dies führt zu einem anisotropen Kristallwachstum entlang der c-Achse. Richtungsabhängige Wachstumsgeschwindigkeiten führen zur Ausbildung von Stäbchen mit einer hexagonalen Grundfläche (vgl. Abbildung 2.8). In Abschnitt 7 werden Prozessparameterkombinationen analysiert, die das Kristallwachstum gezielt kontrollierbar machen.

Da Halbleitermaterialien in den letzten Jahren in einem breiten Anwendungsbereich an Bedeutung gewonnen haben, haben viele Forscher diesen Ansatz sorgfältig untersucht. Insbesondere ZnO lieferte vielversprechende Ergebnisse, nicht zuletzt, weil es umweltfreundlich, gleichzeitig kostengünstig und einfach zu synthetisieren ist [44, 48–51]. Zahlreiche Publikationen wurden veröffentlicht, wobei der Schwerpunkt auf den elektronischen und photokatalytischen Eigenschaften der ZnO-Nanobeschichtungen lag [52–54].

Die Gruppe um Dan Tan [54] konnte das Auftreten piezoelektrischer Potentiale beim Biegen eines ZnO-Nanodrahts mittels molekulardynamischer Simulation sehr genau simulieren.

Sun et. al. fanden bei dem hydrothermalen Abscheidungsprozesses von ZnO auf Si-Wafern einen Zusammenhang zwischen Struktur und der Präkursor-Konzentration, der Reaktionstemperatur und der Dauer des Prozesses mit der ZnO-Kristallstruktur [51]. Bei all diesen Untersuchungen wurden ZnO-Kristalle nur auf perfekten homogenen Modell-Substrat-Oberflächen, wie z.B. Si-Wafer, Glas, einkristallinem Saphir oder ITO abgeschieden. Wenige Teams berichten von konstantem ZnO-Wachstum auf inhomogenen Oberflächen nach einem zusätzlichen Seeding-Schritt der Oberfläche [55] oder unter dem Einfluss unterschiedlicher Additive in der Lösung [56]. Das Vorkeimen bestand meistens aus einer amorphen ZnO-Schicht [57]. Im Umkehrschluss konnte nur auf chemisch und strukturell homogenen Untergründen kontrolliertes Kristallwachstum erreicht werden (vgl. Abbildung 2.9).

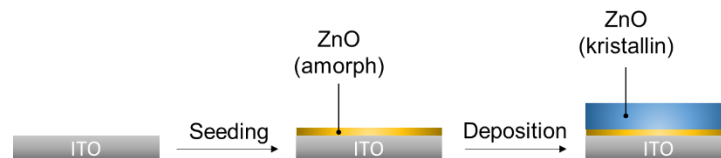


Abbildung 2.9: Schema der ZnO-Abscheidung auf homogenem idealen Untergrund

Obwohl die elektrischen und optischen Eigenschaften sehr genau untersucht wurden, findet man in der Literatur nur wenige Studien über die adhäsiven Eigenschaften von ZnO-Nanobeschichtungen zu Epoxiden oder Polymeren. Ozcan et al. konnten erfolgreich ZnO-Nanorods auf kommerziell verzinkten Stahloberflächen abscheiden, was zu einer Verbesserung der Haftungseigenschaften führte [6]. Sie untersuchten auch den Einfluss einer nachgeschalteten Behandlung mit Wasserstoff- oder Sauerstoffplasmae [11]. Dieser Ansatz könnte wiederum sehr interessant für die Herstellung von korrosionsbeständigen halbleitenden Oberflächen in Außenanwendungen wie Solarzellen sein.

Insgesamt ist es von großer Bedeutung, Untersuchungen der ZnO-Abscheidung auf nicht-idealen Untergründen weiter voranzutreiben. In dieser Arbeit erfolgte die Abscheidung daher auf technischen, kommerziell erhältlichen schmelztauchverzinkten Stahlsubstraten mit heterogener Oberflächenstruktur und -chemie ohne nachgeschaltete Aufbereitungsschritte.

#### 2.1.4 ZnO-Sprühpyrolyse an metallischen Oberflächen

Von einer sprühpyrolytischen Deposition anorganischer Verbindungen spricht man, wenn es zu einer Abscheidung von chemischen Verbindungen aus einem flüssigen Medium auf einer temperierten Oberfläche kommt, bei deren Prozess in der Gasphase über

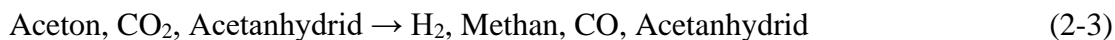
dem beschichteten Substrat eine Mischung der gelösten und auch ionisierten Komponenten als Aerosol vorliegt und in dieser prepyrolysierten Form in einem sehr geringen Zeitvolumen auf der Oberfläche abgeschieden werden.

Eine Oxidation wird nicht zu Pyrolyseprozessen gezählt. In der organischen Chemie ist die Pyrolyse eine thermochemische Umwandlung von Stoffen, die normalerweise unter Sauerstoffausschluss bspw. bei Verkohlungsprozessen angewendet wird. Die Spaltung von C-H-Bindungen in organischen Molekülen und anschließender Bildung von C-C-Doppelbindungen erfolgt oftmals schon bei geringen Temperaturen, wird als „kalte Pyrolyse“ bezeichnet und zur Pyrolyse gezählt [58]. Die thermische Zersetzung von  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  und Bildung von Übergangs-Chelatkomplexen wurde bereits 1970 von Djega-Mariadassou et al. beschrieben [59]:

1. Primärreaktionen:



2. Sekundärreaktionen: ZnO-katalysiert



mit

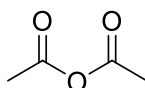


Abbildung 2.10: Acetanhydrid: C-CO-O-CO-C

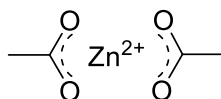


Abbildung 2.11: Zn-Acetat-I-Cluster:  $\text{Zn}(-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3)_2 (\text{H}_2\text{O})$

In der  $\text{ZnAc}_2$ -Lösung werden die Zn-Kationen von jeweils zwei Acetat-Anionen stabilisiert, so dass sich tetraedrische Chelat-Cluster (Zn-Acetat-I) bilden (vgl. Abbildung 2.11) [60, 61]. Bei der Primärreaktion wird der Zn-Acetat-I-Cluster in sauerstoffhaltiger Atmosphäre zu dem Zn-Acetat-II-Komplex, Aceton und  $\text{CO}_2$  wahrscheinlich in einem sehr kurzen Zeitintervall umgewandelt, bevor dieser zu ZnO, Aceton,  $\text{CO}_2$  und Acetanhydrid zerfällt und ZnO auf der heißen Substratoberfläche abgeschieden wird.

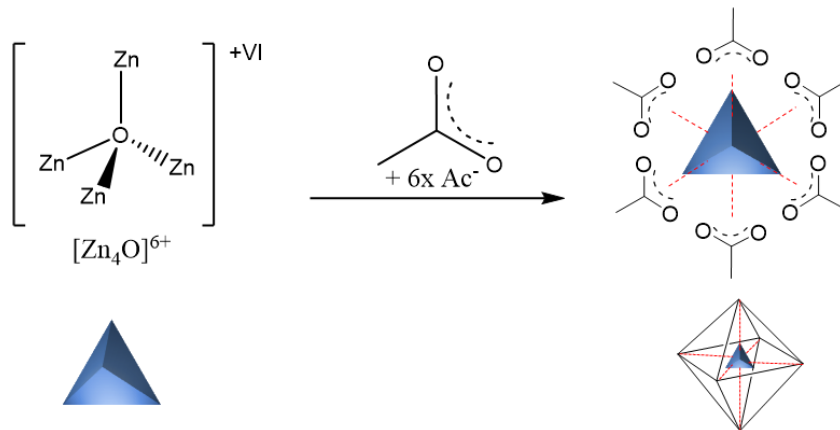


Abbildung 2.12: Mechanistische Vorstellung der Gasphasenoligomerisierung von  $\text{Zn}_4\text{O}$ -Tetraeder und Acetat-Anionen zum oktaedrischen Zn-Acetat-II-Komplex:  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{-O-CO-CH}_3)_6$

Der Zn-Acetat-II-Komplex wurde auch schon von Mar et al. bei der CVD-Abscheidung von ZnO auf Silizium-Wafern mit  $\text{ZnAc}_2$  als Präkursor in Betracht gezogen [25]. Sie erklärten die Entstehung des Komplexes mechanistisch mit der bei der Sublimation von  $\text{ZnAc}_2$  ablaufenden Gasphasenoligomerisierung und interpretierten die Bindungsstruktur von Zn- und O-Atomen des Zn-Acetat-II-Komplexes als Vorstufe der sich daraus entwickelnden Wurtzitstruktur abgeschiedener ZnO-Kristalle.

Der Zn-Acetat-II-Komplex besteht aus vier Zn-Kationen, die ein zentrales Sauerstoffatom umgeben, sodass sich daraus ein tetraedrischer  $\text{Zn}_4\text{O}$ -Cluster bildet, der über die 6 Tetraederkanten mit sechs Acetat-Anionen zu einem oktaedrischen Komplex verbunden ist (vgl. Abbildung 2.12). Diese Art von Komplex tritt auch in der SBU (Secondary Building Unit) von MOF-5 auf, einem Komplex aus  $\text{Zn}_4\text{O}$ -Clustern und Terephthalsäure, welche analog zu einem oktaedrischen Komplexen verknüpft sind [62]. Tatsächlich ähneln diese Kristallstrukturen der Wurtzitstruktur in hohem Maße. In der ZnO-katalysierten Sekundärreaktion entstehen aus den Nebenprodukten Aceton,  $\text{CO}_2$  und Acetanhydrid weiterhin CO,  $\text{H}_2$  und Methan. Eine vollständige Pyrolyse kann demnach analytisch über das Fehlen von Aceton, Acetanhydrid und natürlich Acetat verifiziert werden.

In den anfänglichen wissenschaftlichen Berichten werden pyrolytische Reaktionen nicht im Zusammenhang mit dem Prozess der Sprühbeschichtung temperierter Oberflächen, sondern hauptsächlich in Autoklaven beschrieben. Das in dieser Arbeit untersuchte Verfahren zur Abscheidung nanokristalliner ZnO-Schichten mittels Sprühpyrolyse (vgl. Abbildung 2.13) rückte erst seit den 90er Jahren mit steigender Produktion verzinkter Stähle wieder vermehrt in den Fokus [63–65]).

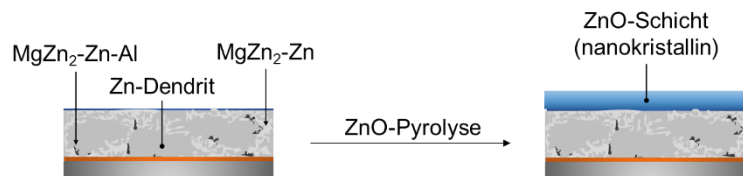


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der pyrolytisch abgeschiedenen ZnO-Schicht auf einer ZnAlMg-Legierungsoberfläche

Fiddes et al. untersuchten den Einfluss des Sauerstoffausschlusses und An- bzw. Abwesenheit von Wasser bei der sprühpyrolytischen Abscheidung von ZnO aus ethanolischer Lösung auf Si-Wafern [66]. Neuere Arbeiten befassen sich mit dem Einfluss der Substratoberfläche [67] oder der Abscheidungsrate [68] auf die elektronischen und strukturellen Eigenschaften der ZnO-Schichten, oftmals mit dem Ziel verbesserter korrosiver Eigenschaften von Solarpanelen. In der Literatur gibt es keine Arbeiten zu den Haftungseigenschaften von sprühpyrolytisch abgeschiedenen ZnO-Schichten oder zum Verhalten in korrosiven Medien, wenn auch in einigen Veröffentlichungen von einer Zunahme des elektrischen Widerstands durch ZnO-Schichten berichtet wird [69, 70].

Für die Integration der Sprühbeschichtung in eine Fließbandanlage, bevor das Band zum Coil aufgerollt wird, ist zu berücksichtigen, dass für einen kontinuierlichen Prozess nur ein sehr kleiner Zeitrahmen von wenigen Sekunden zur Verfügung steht. Aus diesem Grund sind kurze Depositionszeiten wie bei einer Sprühbeschichtung vorteilhaft. Aufgrund der hohen Substratoberflächentemperatur des aus der Legierungsschmelze geförderten Bandes ( $\sim 300\text{ °C}$ ) liegt es nahe einen Sprühprozess direkt nachzuschalten. Im Labormaßstab sollte man die Temperatur des Substrats an die herkömmlichen Temperaturen von Zinkschmelztauchbädern anlehnen.

In jüngsten Forschungsarbeiten von Ozcan et al. wurde gezeigt, dass Zinkoxid-Nanokristallschichten die Korrosions- und Hafteigenschaften Zn-legierten Stählen nachweislich verbessern. Epoxidklebstoffe zeigten auch nach längerer Feuchtigkeitseinwirkung eine ausgezeichnete Haftung [6]. Dies trifft für hochkristalline ZnO-Schichten zu. Bei der Sprühpyrolyse ist ein langsames Wachstum perfekter ZnO-Einkristalle eher nicht zu erwarten. In der Literatur gibt es einige Arbeiten zur sprühpyrolytischen ZnO-Abscheidung,

in denen von amorphen ZnO-Schichten mit hohen Konzentrationen von Fremdatomeinschlüssen und Fehlstellen im ZnO-Kristallgitter berichtet wird [71–73]. Zahedi et al. konnten bspw. Zusammenhänge zwischen der Substrattemperatur und der amorphen Kristallgröße feststellen, bei denen sie höhere Temperaturen mit einer Zunahme der Kristallinität korrelierten [74].

In dieser Arbeit wird die ZnO-Pyrolyse erstmals auf kommerziellen ZnAlMg-Legierungsoberflächen angewendet, um Effekte auf das korrosive und adhäsive Verhalten der Legierungsoberfläche zu analysieren. Es wird eine Verbesserung der Eigenschaften durch die Homogenisierung der Oberfläche erwartet.

## **2.2 Metall-Polymer-Komposite und Hybridwerkstoffe**

### **2.2.1 Verklebungen**

Als Verklebung gilt nach DIN EN 16920 „Das Fügen gleicher oder ungleicher Werkstoffe unter Verwendung eines Klebstoffes, wobei ein Klebstoff ein nichtmetallischer Werkstoff ist, der Füge Teile durch Adhäsion und Kohäsion miteinander verbindet.“

Klebstoffe bestehen aus Polymeren. Polymere mit guten Klebeigenschaften werden eingeteilt in physikalische, chemische und reversibel haftende Klebstoffe. In dieser Arbeit werden physikalisch haftende Polyacrylate und chemisch härtende Klebstoffe untersucht, wovon letztere nach der Art der Vernetzungsreaktion eingeteilt werden können. Dies sind die drei bekannten Polymerisationsreaktionen: Polykondensation, Polyaddition und radikalische Polymerisation.

Etablierte chemisch härtende Polymere mit guten Klebeigenschaften sind z.B. Polyurethane oder Epoxidharze, die beide durch Polyaddition aushärten. Eine weitere wichtige Einteilung ist jene, die sich auf die im ausgehärteten oder für die jeweilige Anwendung geforderten Zustand vorliegenden physikalischen Eigenschaften des Polymers bezieht, wie z.B. die Plastizität oder die thermischen Eigenschaften. Dies ist die Einteilung in Duro-, Thermoplaste und Elastomere. Es gibt noch einen weiteren Typ in dieser Kategorie, die thermoplastischen Elastomere, welche beide Eigenschaften besitzen.

Die molekulare Grundlage des Klebens beruht auf Adhäsion und Kohäsion. Adhäsion beschreibt die Wechselwirkungen des Klebstoffes mit der zu verbindenden Oberfläche. Kohäsion bezieht sich auf die inneren Bindungskräfte der ausgehärteten polymeren Phase. [75, 76] Bei Epoxidharzklebstoffen bspw. polymerisieren die Epoxidgruppen mittels eines Initiator-Moleküls (Amin) über eine ionische Ringöffnungspolymerisation. Die erhaltenen Etherbrücken (C-O-C) bilden im Wesentlichen die kohäsiven Kräfte des Klebstoffvolumens aus. Adhäsive Kräfte hingegen werden überwiegend über die funktionelle  $\text{NH}_2$ -Gruppe des Amins geschaffen. So konnten Comyn et al. zeigen, dass die Aushärtung von Epoxid-Amin-Klebstoffen auf Aluminiumoxiden nicht im Bulk des Klebstoffes, son-



dern an der Grenzfläche Al-Oxid/ Amin [77] beginnt, was auch Aussagen über die Orientierung und Bewegung von Molekülen unterschiedlicher Funktionalität in einer im Aushärtungsprozess befindlichen fluiden polymeren Phase bereitstellt.

Grundsätzlich können heutzutage die Vorgänge von Klebprozessen, die auf Adhäsions- und Adsorptionsprozessen beruhen, bis hin zu den Wechselwirkungen auf molekularer Ebene aufgelöst werden. Moderne Technologien, wie die Rasterkraftmikroskopie (AFM), ermöglichen das Messen von Bindungskräften einzelner Moleküle an Oberflächen. So konnte die Gruppe um Mosebach et al. mittels Aufnahme von Einmolekül-Kraftabstandskurven beim Adsorptionsprozess von Molekülen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberflächen in Abhängigkeit der funktionellen Gruppen die vorherrschenden Kräfte im Bereich von pN ( $10^{-12}$  Newton) messen und den funktionellen Gruppen zuordnen [78]. Auf makroskopischer Ebene zeichnen sich Bindungskräfte an Grenzflächen durch leichter erfassbare Größen ab. So stehen Messungen zur Ermittlung der Klebeigenschaften, wie bspw. der Zugscherfestigkeit, eine der wichtigsten Prüfmethoden in der mechanischen Prüfmethodik verklebter Verbindungen, immer vor dem Hintergrund molekularer Phänomene. Mikro- und Makroskalen in einem gemeinsamen Modell in Einklang zu bringen gestaltet sich dabei oft als schwierig. Eine einheitliche allumfassende Theorie wurde bisher nicht aufgestellt, was auch mit der Unvereinbarkeit von Quanten- und Makromechanik einhergeht.

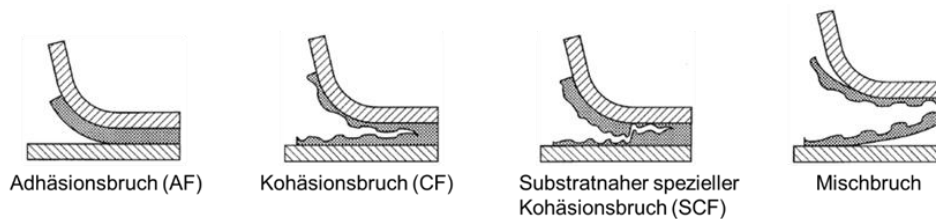


Abbildung 2.14: Versagensbilder geklebter Metall-Verbundsysteme [76]

Wichtig bei der Verklebung von Metallen sind im Wesentlichen die Morphologie und die chemische Struktur der metallischen Oberfläche. Beide Parameter lassen sich mittlerweile sehr gut kontrollieren. Morphologische und elektronische Änderungen können mit neuen Eigenschaften korreliert werden [38, 43, 79–82]. Eine der wichtigen Oberflächeneigenschaften der zu klebenden Oberfläche stellt die Benetzbarkeit dar, die abhängig ist von der spezifischen Oberflächenenergie und der Viskosität des Klebstoffes. Bajat et al. konnten strukturelle Oberflächeneffekte bei elektrolytisch abgeschiedenen Epoxidharzen auf phosphatierten verzinkten Oberflächen feststellen und korrelierten eine durch den Phosphatierungsprozess erhöhte Rauheit und Verkleinerung des gemessenen Kontaktwinkels der polymeren Lösung auf der vorbehandelten Substratoberfläche mit einer Zunahme der adhäsiven Eigenschaften [83].

Zur Beurteilung der Festigkeit von geklebten Verbindungen werden vier wesentliche Brucharten in der Versagensanalyse unterschieden. Dies sind der Adhäsionsbruch (AF = Adhesive Failure), Kohäsionsbruch (CF = Cohesive Failure), substratnaher spezieller Kohäsionsbruch (SCF = Special Cohesive Failure) und der Mischbruch (vgl. Abbildung 2.14). Ein Adhäsionsbruch liegt vor, wenn auf den Fügeiteiloberflächen keine Reste der Klebschicht nachweisbar vorhanden sind. Bei kohäsivem Bruch werden Klebstoffreste auf die Fügeiteiloberflächen übertragen. Die Rissausbreitungslinie verläuft durchgehend entlang der Klebstoffphase. Bei dem speziellen substratnahen Kohäsionsbruch kann diese Linie zwischen den beiden substratnahen Grenzschichten hin- und herwandern. Bei einem Mischbruch liegen sowohl adhäsive als auch kohäsive Versagensanteile vor. Das Bruchverhalten wird maßgeblich von den Bindungskräften an den Grenzflächen Metall/Klebstoff bestimmt und ermöglicht Rückschlüsse auf die lokalen adhäsiven Eigenschaften modifizierter Oberflächen.

Aluminiumverbindungen spielen bei verzinkten Stählen eine große Rolle, da eine Oxidschicht aus Aluminium immer an der Oberfläche der Verzinkung existiert. Katalytische Eigenschaften bei der grenzflächennahen Vernetzungsreaktion von Klebstoffen an der Oberfläche von HDG-Stählen konnten Brandstätter et al.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasen zuordnen [84].

Eine weitere entscheidende Einflussgröße, die auch die Morphologie der metallischen Oberfläche betrifft, ist die Korngrößenverteilung und Kristallorientierung der Legierung, von denen die Struktur der ausgehärteten Klebstoffgrenzschicht wesentlich beeinflusst wird. Mit einer homogenen Verteilung langer fadenförmiger Strukturen in dieser Grenzschicht gehen verbesserte Verbundeigenschaften einher. Ein solches Wachstum wird vor allem durch eine einheitliche Kristallorientierung und kleine Korngrößenverteilung begünstigt. In jüngster Zeit wurde der Einfluss des Lösungsmittels auf das Fadenwachstum untersucht. So konnte die Gruppe um Ferreira et al. Effekte von ethanolischen und wässrigen Lösungsmitteln auf die Morphologie der Klebstoffgrenzschicht beobachten [85]. Aus diesen Ergebnissen wird klar, dass die Struktur der Grenzschicht Metall/ Klebstoff auf molekular strukturellem Synergismus basiert.

Als sehr entscheidende Eigenschaft bei korrosiver Beanspruchung von verklebten Metallen stehen die spezifische Wasseraufnahme und die Diffusionseigenschaften des polymeren Netzwerks im Bulk bzw. entlang der Grenzfläche des Klebstoffes im Vordergrund. Wapner und Grundmeier konnten mittels Transmissions-FTIR-Mikroskopie die Diffusionskoeffizienten von Wasser entlang der polymeren Phase des untersuchten Epoxidharzes durch geschickte Hinzugabe von IR-aktivem- und im Spektrum unterscheidbarem  $\text{D}_2\text{O}$  bestimmen und stellten dabei Zusammenhänge fest, die auch im 2. Gesetz von Fick enthalten sind [86]. Eine weitere Messmethode zur Bestimmung von Diffusionseigenschaften, die auch in dieser Arbeit zum Einsatz kommt, ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), bei der kleinste Änderungen der elektrischen Kapazität des Klebstoffvolumens gemessen und aus dem sich einstellenden Sättigungsgleichgewicht wichtige Kenngrößen für Polymere, wie die spezifische Wasseraufnahme und Diffusionskoeffizienten, bestimmt werden können [87].

### 2.2.2 CFK/Metall Hybridsysteme

Faserverstärkte Kunststoffe (FVK), speziell kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe (KFK, engl. CFK) sind ein Verbund aus einer polymeren Matrix und einem festigkeitsverbesserndem Geflecht aus organischen Fasern, z.B. Glas-, Aramid- oder Kohlenstofffasern. Als Matrix dienen in vielen Fällen Duroplaste wie Epoxidharze. Der daraus hervorgehende Verbundwerkstoff hat vor allem ein hohes Potenzial an Gewichtseinsparung bei gleichzeitig geringen Festigkeitseinbußen [88–92]. Hergestellt werden Carbonfasern über eine kontrollierte Pyrolyse fibrillier Materialien auf Kohlenstoffbasis. Typische Präkursoren zur Herstellung von Carbonfasern sind Polyacrylnitril (PAN) oder die in Pech enthaltenen Monomere [93–95] (vgl. Abbildung 2.15).

Die hohe mechanische Zugfestigkeit beruht auf der kovalenten Bindungsstruktur des Kohlenstoffs auf molekularer Ebene, einer 1-atomigen Lagenstruktur vernetzter  $C_6$ -Ringe, die zudem auch lagenübergreifend durch delokalisierte Elektronen der  $C_6$ -Ringe senkrecht zur Faserlängsachse stabilisiert sind. Insgesamt werden Fasern mit hoher kohäsiver Stabilität entlang der Lagennormalen erhalten, was sich makroskopisch in Form der im Vergleich zu metallischen Werkstoffen bis zu 7-mal höheren Zugfestigkeit zeigt. Gleichzeitig hat CFK eine 8-mal geringere Dichte. Dies bietet ein enormes Potenzial für den Einsatz im Leichtbau.

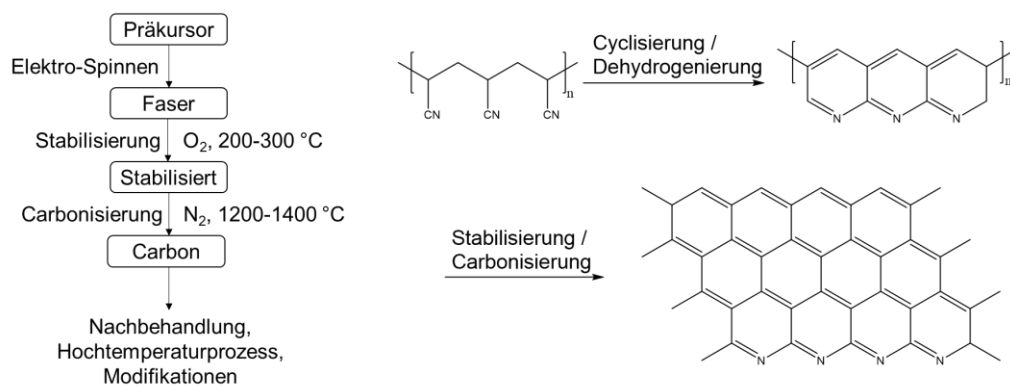


Abbildung 2.15: Grundsätzliche Schritte bei der Carbonfaser Herstellung (links) und Carbon-Polymerisierung aus PAN als Ausgangsmonomer (rechts) [95, 96]

Die mittels Elektrosponnen gewonnen Fasern können z.B. bei dem Herstellungsverfahren mit Pech als Ausgangsmaterial über die Viskosität der Präkursor-Lösung in ihrer Makrostruktur kontrolliert werden [95]. Der innere Aufbau der Faser (radial, zufällig verteilt, geschichtet) hat starken Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften einer einzelnen Faser. Aufgrund des molekularen Aufbaus tritt bei Carbonfasern Anisotropie auf. Dies kann durch Bündelung von mehreren Fasern zu Filamenten kompensiert werden. Die Art der

Bündelung wird eingeteilt in Unidirektional (UD), Bidirektional (BD) und Multidirektional (MD). Weiterhin können z.B. UD-CFK-Matten in einem 90°-Winkel geschichtet werden, um die Festigkeit in alle Richtungen einer Ebene zu verbessern. Dieses Verfahren wird z.B. bei CFK-Patches in hybriden Verstärkungen von metallischen Komponenten im Fahrzeugbau angewendet [92], im hybriden Verbund mechanisch stark beanspruchter Bereiche tragender Stahlkonstruktionen [97] oder in den stark beanspruchten Teilen einer Automobilkarosserie wie in den tragenden Säulen einer Dachkonstruktion oder einem Stoßfängerquerträger [98].

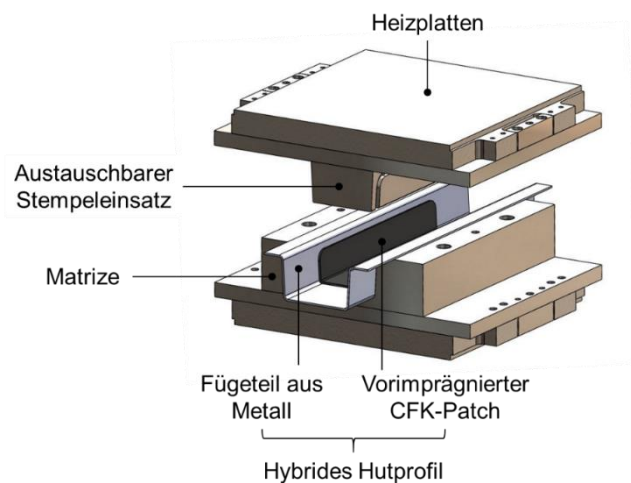


Abbildung 2.16: Prepreg-Press-Härtung am Beispiel eines hybriden Hutprofils

Das Fügen der metallischen und der CFK-Komponente geschieht bei vielen Konstruktionen mittels Prepreg-Pressverfahren (vgl. Abbildung 2.16).

Dies bietet den Vorteil einer Aushärtung der Fasermatrix und gleichzeitiger Verklebung mit der anderen Hybridkomponente unter Wegfall der Auftragung des Klebstoffes. Prepregs sind vorimprägnierte Faserhalbzeuge, die zu einem Laminat mit unterschiedlicher Dicke gestapelt und für die thermische Verpressung vorbereitet werden [99].

Die Verpressung erfolgt in einem an die Fügeteil-Geometrie angepassten und temperierbaren Werkzeug. Üblicherweise wird bei Drücken um 1 - 8 bar und an die CFK-Matrix angepasste Temperaturen verpresst. Das Pressverfahren bietet aufgrund kurzer Fügezeiten einen hohen Automatisierungsgrad.

## 2.3 Chemische und korrosive Enthftung von polymerbeschichteten Metallen

### 2.3.1 Nassenthftungsprozesse

Enthftungsprozesse polymerer Phasen von metallischen Oberflchen knnen aus unterschiedlichen wissenschaftlichen Standpunkten betrachtet werden. Allgemein ist bei Nassenthftungsprozessen die Anwesenheit von Elektrolyten oder einfach von Wasser an der Grenzflche Substrat/Klebstoff die Grundursache der initialen Bindungsschwchung zwischen den beiden Phasen. Wasser tritt bei geklebten Verbunden stets durch die Klebefuge in das polymere Material ein und diffundiert dann durch den Bulk bis an die Grenzflche. Bei offenstehenden Polymerfilmen ist daher auch das flchige Eindringen von Wasser der Fall [34, 100–102]. Wassermolekule wirken in der Polymermatrix und besonders an der Grenzflche wegen ihres Dipolcharakters wie ein Konkurrenzmkul. Wassereintritt kann generell auf zwei Arten auftreten. Zum einen kann es aufgrund eines Konzentrationsunterschieds zwischen der polymeren und der atmosphrischen Phase zu einer Diffusion kommen, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. In diesem Fall gelten die Fickschen Gesetze, die allgemein beschrieben werden knnen als eine ber den Weg  $x$  abnehmende Konzentration  $c$ :

$$j = -D \left( \frac{dc}{dx} \right) \quad (2-4)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$ . Daher kann ein mit Wasser gesstigtes Polymer gleichgesetzt werden mit einer stark verdnnnten Elektrolytlsung, in der die gelsten Ionen mit verringerter Geschwindigkeit diffundieren. Weiterhin werden die kohäsiven Bindungen innerhalb des Polymers durch den ionischen Charakter der Wassermolekule geschwcht, was zu einer Reduktion der mechanischen Festigkeit fhrt. Der Elektrolyt kann auch zu chemischen Reaktionen im Polymer fhren. Makroskopisch wird eine Quellung und Volumenzunahme der Klebstoffphase beobachtet [103–105].

Eine Enthftung des Klebstoffes von der metallischen Oberflche geht in vielen Fllen mit Korrosionsprozessen einher. So treten die Metallionen nach oxidativer Auflsung in den gesstigten Polymerfilm ein und knnen dort zu chemischen Folgereaktionen fhren. In Folge einer fortschreitenden Enthftung bildet sich an der Grenzflche Metall/ Polymer eine flssige Grenzschicht aus Elektrolyt, die eine Ionenwanderung entlang der Grenzflche begnstigt [102, 106, 107]. In diesem Stadium der Nassenthftung kommt es zu einer in Richtung der Oberflchnormalen fortschreitenden elektrochemischen Grenzflchenreaktion.

### 2.3.2 Kathodische Delamination

Wie in Abbildung 2.17 schematisch dargestellt besteht die kathodische Delamination aus den Teilelektrodenreaktionen eines galvanischen Elements, wobei die kathodische Sauerstoffreduktion der anodischen Metallauflösung örtlich vorangeht. Dieser Typ von Korrosionsmechanismus trat schon bei den Messungen von Stratmann et al. bei der atmosphärischen Korrosion von Eisensubstraten auf, ohne dass das Substrat mit einem Polymerfilm beschichtet wurde, sondern mittels Luggin-Kapillare nur ein ca. 1  $\mu\text{m}$  dicker Elektrolytfilm auf der Oberfläche aufrechterhalten wurde. Während Feucht-Trocken-Zyklen wurde eine Ab- bzw. Zunahme des mittels Kelvinsonde gemessenen Oberflächenpotentials beobachtet [108]. Ein Jahrzehnt später wurden ähnliche Experimente mit polymerer Beschichtung auf verzinkten und reinen Stahlsubstraten durchgeführt [109].

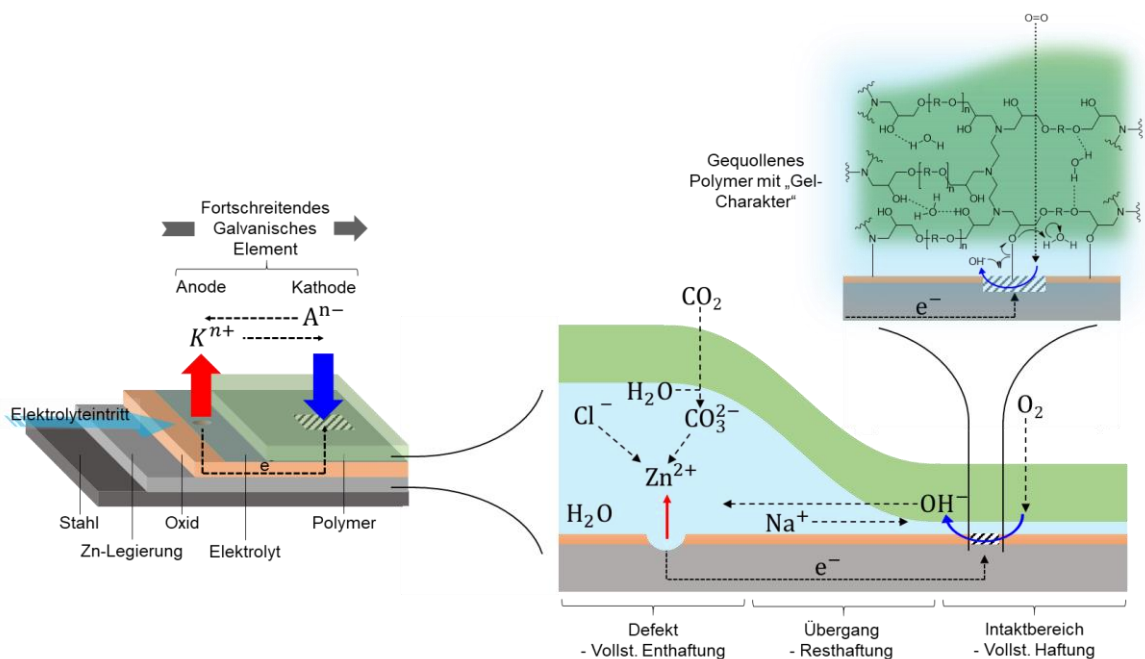


Abbildung 2.17: Schema der kathodischen Delamination polymerbeschichteter Zn-Legierungsbeschichteter Stahlsubstrate

Bei polymeren Beschichtungen auf Metallsubstraten herrscht eine Art Immersionsgefälle an der Metall/Polymer – Grenzfläche, ausgehend vom Defekt mit hoher, bis hin zu intakten Bereichen des Polymers mit verringerter Elektrolytkonzentration. Die Potentialdifferenz führt dann zu einer galvanischen Kopplung der beiden Bereiche mit anschließenden chemischen Reaktionen an der Grenzfläche. Dort wo Sauerstoff zu Hydroxidionen umgewandelt wird, nimmt der pH-Wert zu, wodurch der Verbund durch den Elektronenzug des Hydroxid-Ions zerstört wird (vgl. Abbildung 2.17 oben rechts, Reaktionsmechanismen). Die Delamination schreitet auf diese Weise fort, indem frisch enthaftende Stellen

zur Metallauflösung bereitstehen. Die Kathode zieht die Anode hinterher und wird gleichzeitig von ihr „genährt“. Die Mechanismen der kathodischen Delamination wurden von Grundmeier et al. detailliert beschrieben [110].

Die treibende Kraft, nachdem in einem elektrolytgefüllten Defekt simultan die anodische Auflösung der Legierungselemente und die kathodische Sauerstoffreduktion abläuft, ist der Potentialunterschied zwischen Anode und Kathode des wandernden galvanischen Lokalelements. Die Diffusion von Sauerstoff ist durch die polymere Barriere gehemmt. Im intakten Bereich, wo der Elektrolytfilm dünner wird, ist die Sauerstoffreduktion kinetisch begünstigt. Demnach wird sich im intakten Bereich eine kathodische Delaminationsfront ausbilden.

Im Laufe der korrosiven Unterwanderung ergibt sich als geschwindigkeitsbestimmender Schritt immer mehr, zum Ladungsausgleich und Aufrechterhalten des galvanischen Elements, die Migration von Kationen entlang der Grenzfläche hinzu Bereichen, an denen noch vollständige Haftung der polymeren Phase zur oxidischen Metalloberfläche vorliegt [111]. Die Mobilität von Ionen nimmt tendenziell mit den spezifischen Migrationseigenschaften von Ionen (Ionenradius, Ladung, Hydratation) ähnlich wie in freien Elektrolyten ab bzw. zu, ist jedoch aufgrund des polymeren Netzwerkes im intakten Bereich stark eingeschränkt [112].

Leng et. al bezeichneten das mit Elektrolyt gesättigte Polymervolumen als Struktur mit gelartigem Charakter, in der Ionen eingeschränkt beweglich sind, abhängig von Ladung und polaren funktionellen Gruppen des Polymergerüsts, welche durch elektrostatische Wechselwirkung Ionen binden und an der Migration hindern können.

### 3 Theorie der verwendeten Methoden

#### 3.1 Raster Kelvin Sonde

Die Raster Kelvin Sonde (engl. Scanning Kelvin Probe = SKP) ist eine Methode zur Messung von Kontaktpotentialdifferenzen elektrisch leitender Materialien. Die mögliche Detektion einer Kontaktpotentialdifferenz mittels SKP beruht auf unterschiedlichen Austrittsarbeiten und des bei Kontakt sich ausbildenden Gleichgewichts zwischen den elektrochemischen Potentialen der Elektronen innerhalb elektrischer Leiter. Der Effekt von Austrittsarbeitdifferenzen wurde erstmals 1898 von Lord Kelvin zwischen Kupfer und Zink unter Verwendung eines Goldblatt-Elektrometers im Vakuum in einer statischen, manuell betriebenen Apparatur beschrieben [113].

In Abbildung 3.1 ist der Sachverhalt der Austrittsarbeiten und der Messung der Kontaktpotentialdifferenzen durch von außen angelegtes Ausgleichspotential schematisch abgebildet.

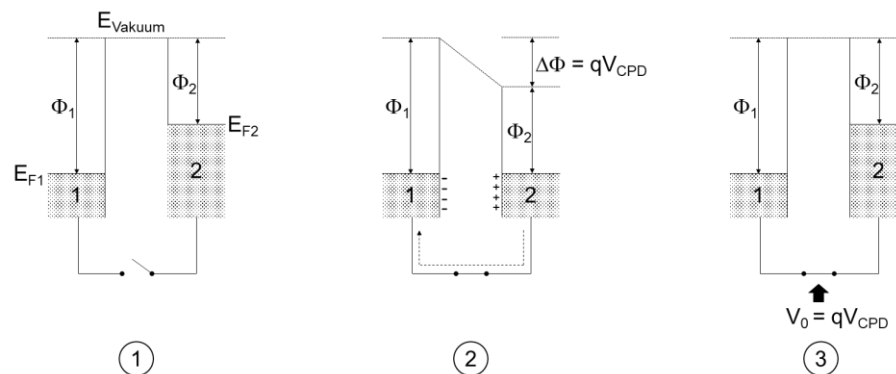


Abbildung 3.1: Prinzip der Messung der Kontaktpotentialdifferenz zwischen Metallen ( $E_F$  = Fermi-niveau,  $\Phi$  = Austrittsarbeit, CPD = Kontaktpotentialdifferenz,  $q$  = geflossene Ladung von Metall 2 nach 1)

Das elektrochemische Potential eines Leiters setzt sich zusammen aus der Austrittsarbeit (Energie, die nötig ist, um ein oberflächennahes Elektron am Fermi-Niveau in das Vakuum zu befördern) und aus einem weiteren Term, der von den chemisch-atomaren Eigenschaften des Leitermaterialinneren abhängt, auch chemisches Potential genannt (Abbildung 3.1-1).

Werden zwei Metalle unterschiedlichen Fermi-Niveaus (elektrochemischen Potentialen) bei thermischen Gleichgewichtsbedingungen in Kontakt gebracht, fließen Elektronen vom Metall mit höherem Fermi-Niveau immer in Richtung des Metalls mit niedrigerem



Fermi-Niveau bis sich ein elektrochemisches Gleichgewicht eingestellt hat (Volta-Effekt) (Abbildung 3.1-2).

In diesem Zustand kann der Energieausgleich (Differenz der Austrittsarbeiten) als eine von „Außen“ kompensierende Kontaktpotentialdifferenz (Engl. Contact Potential Difference = CPD) bzw. Voltapentialdifferenz ( $\Delta\Psi$ ) gemessen werden (Abbildung 3.1-3).

Experimentell wird der Abstand zwischen zwei Kondensatorplatten (Probe /Messsonde) verändert, wodurch sich die Ladungen  $Q$  auf den Kondensatorplatten umverteilen und eine Änderung der Kapazität  $\Delta C$  folgt. In der elektrischen Leitung entspricht die auftretende Spannung der Voltapentialdifferenz und kann mit einer von außen angelegten DC-Kompensationsspannung  $-U_0$  und einem Elektrometer auf „Null“ geregelt werden. Die DC-Kompensationsspannung entspricht dann dem Voltapential:

$$\Delta Q = \Delta\Psi \cdot \Delta C \quad (\text{mit } \Delta\Psi = -U_{0,DC}) \quad (3-1)$$

Wird der Plattenabstand  $d$  über eine periodische Schwingung moduliert [114], wird neben der Kapazitätsänderung an den Kondensatorflächen  $A$  ein Wechselstrom  $i$  induziert. Gl. 3-1 ergibt sich dann zu:

$$i = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(U \cdot C)}{dt} = \frac{dU}{dt} \cdot C + U \cdot \frac{dC}{dt} \quad (3-2)$$

Mit der dielektrischen Konstanten  $\epsilon$ , der Permittivität im Vakuum  $\epsilon_0$ , der Sonden Grundfläche  $A$ , dem mittleren Abstand  $d_0$  und der Distanz der Schwingungsamplitude  $\Delta d$ , der AC-Spannung zur Abstandsregulation  $U_{AC} \cdot \sin(\omega_2 t)$  mit  $\omega_2 = 10 \text{ Hz}$ , der Voltapentialdifferenz  $\Delta\Psi$ , der mittleren Kapazität  $C_0$  und der Anregungsfrequenz  $\omega_1 = 942 \text{ Hz}$  gilt bei

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d} = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d_0 + \Delta d \cdot \sin(\omega_1 t)} \quad (3-3)$$

und

$$U = U_{AC} \cdot \sin(\omega_2 t) + \Delta\Psi \quad (3-4)$$

$$i = C U_{AC} \omega_2 \cos(\omega_2 t) + (U_{AC} \cdot \sin(\omega_2 t) + \Delta\Psi) \cdot \left( C_0 \omega_1 \frac{\Delta d}{d_0} \cos(\omega_1 t) \right) \quad (3-5)$$

Mit  $\frac{\Delta d}{d_0} \cdot \omega_1 \gg \omega_2$  resultieren die Gleichungen für den Wechselstrom (zur Bestimmung des Voltapentials) bzw. die Wechselspannung (zur Höhenregulierung und Bestimmung des Höhenprofils) unter Verwendung eines hochohmigen Widerstandes  $R$ :

$$i = C_0 \cdot (U_{AC} \cdot \sin(\omega_2 t) + \Delta\Psi) \cdot \frac{\Delta d}{d_0} \cdot \omega_1 \cdot \cos(\omega_1 t) \quad (3-6)$$

und

$$U = R C_0 \cdot (U_{AC} \cdot \sin(\omega_2 t) + \Delta\Psi) \cdot \frac{\Delta d}{d_0} \cdot \omega_1 \cdot \cos(\omega_1 t) \quad (3-7)$$

Aufgrund der in konstantem Abstand zur Oberfläche oszillierenden Sonde (SKP-Nadel) bieten SKP-Messungen eine zerstörungsfreie Untersuchung der Potentialverteilung der Probenoberfläche. Das Material der Sonde ist frei wählbar, da zur Bestimmung der absoluten Potentialdifferenz zusätzlich eine Referenzmessung einer Probe mit bekanntem Potential durchgeführt wird (Referenz-Methode). Dennoch wird ein inertes Material wie eine Cr-Ni-Legierung für das Messen in korrosiver Umgebungsatmosphäre bevorzugt, damit die Sondenoberfläche chemisch nicht verändert wird und Korrosionsanalysen reproduzierbar werden. Wichtig ist, dass die zur Probenoberfläche zugewandte Seite der Sonde senkrecht zur Oberflächen-Normalen steht und glattgeschliffen ist, so dass sich ein bestmöglicher Plattenkondensator aus Sonden- und Probenoberfläche ergibt. Die lokale Auflösung einer SKP-Messung wird durch den Sonden-Durchmesser bestimmt, erreicht jedoch wegen auftretenden Streukapazitäten an der Sondenspitze bestenfalls einen Wert von  $1 \mu\text{m}$  [108].

Für die in dieser Arbeit gezeigten SKP-Messungen verwendete Kelvin-Sonde erfolgt die Schwingungsanregung nicht wie bei den Sonden der 1. Generation über eine metallische Membran, sondern direkt über einen Permanentmagneten, welcher unter Verwendung einer Doppelspule mit einer festen Frequenz von 942 Hz betrieben wird [115]. Der Permanentmagnet hat den Vorteil einer mechanischen Entkopplung von Sonde und Anregungsmaterial, wodurch die Messung weniger von thermischen und konstruktionsbedingten Vibrationen und elektrischen Feldern beeinflusst wird. Die Abbildung 3.2 zeigt das Funktionsprinzip und den groben Schaltkreis des verwendeten Systems.

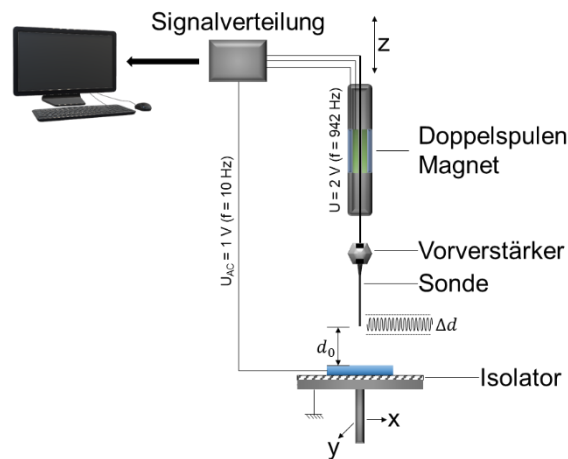


Abbildung 3.2: Funktionsschema des verwendeten SKP-Systems [115]

Grundsätzlich lassen sich gemessene Voltapentialdifferenzen über Prozesse an den metallischen Oberflächen erklären, bei denen Elektronenverschiebungen stattfinden, was auf einen Zusammenhang zwischen  $\Delta\Psi$  und  $E_{Corr}$  hinweist, da auch bei Korrosionsprozessen bzw. elektrochemischen Elektrodenprozessen Elektronen aus dem Elektrodeninnern an die Grenzfläche Metall/ Elektrolyt bewegt werden und weiterhin bei Redoxprozessen ein Elektronentransfer von der Elektrode in den Elektrolyten stattfinden kann [116].

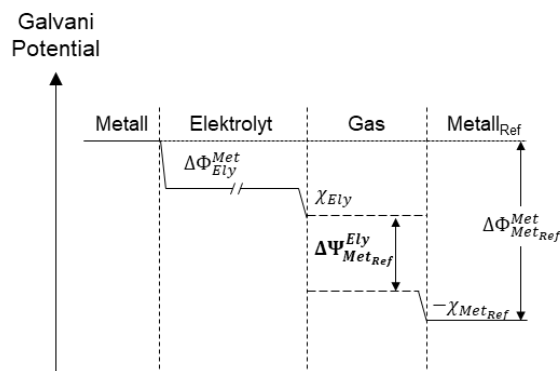


Abbildung 3.3: Zusammensetzung der Galvani Potentialdifferenz des Systems Metall/ Elektrolyt/ Gas/ Referenzelektrode

Bei Korrosionsprozessen von Metallen in Vollimmersion mit einem Elektrolyten werden unterschiedliche Potentiale in bestimmten Phasen betrachtet, wie in Abbildung 3.3 abgebildet. Das Galvani Potential  $\Delta\Phi_{Ely}^{Met}$  oder auch inneres Potential genannt, bezeichnet die Potentialdifferenz zwischen der Elektrode (Met) und dem Elektrolyten (Ely).

Es beschreibt das nicht messbare absolute Halbzellenpotential einer galvanischen Zelle. Das Oberflächenpotential des Elektrolyten  $\chi_{Ely}$  wird durch die Ausrichtung von oberflächennahen Wassermolekülen bestimmt, genauso wie das Oberflächenpotential der Referenzelektrode  $-\chi_{MetRef}$ , welches bei Vollimmersion am besten durch Elektroden mit einer inerten Schicht stabilisiert wird. Die Voltapentialdifferenz  $\Delta\Psi_{MetRef}^{Ely}$  ist das Potential, was letztendlich prinzipiell mit einer SKP-Sonde gemessen wird und dem Korrosionspotential der gemessenen Probe entspräche.

Allerdings finden SKP-Messungen nicht unter Vollimmersion, sondern in feuchter Atmosphäre statt. Unter diesen Bedingungen sind auf einer unbeschichteten metallischen Oberfläche nur Multilagen adsorbierten Wassers vorhanden, was die Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht und damit auch die oxidative Auflösung und den Transfer von Metallionen in den Elektrolyten verlangsamt oder gar unterbindet.

Im Gegensatz dazu kann bei SKP-Messungen von polymerbeschichteten metallischen Proben in feuchter Atmosphäre die wassergesättigte polymere Phase als ein stark verdünnter Elektrolyt betrachtet werden. Daraus resultiert eine Potentialverteilung ähnlich wie bei einer Elektrode unter Vollimmersion und sieht wie folgt aus:

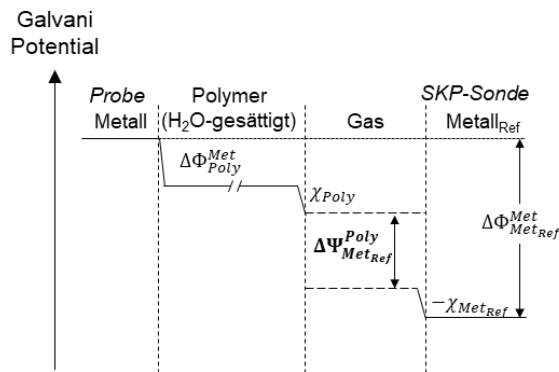


Abbildung 3.4: Zusammensetzung der Galvani Potentialdifferenz des Systems Metall/ Polymer/ Gas/ SKP-Sonde

Das Elektrodenpotential in dieser Betrachtung wird nicht nur von dem Oberflächenpotential der polymeren Phase, sondern auch von dipolaren funktionellen Gruppen innerhalb des Polymers bestimmt. Das Voltapential gibt in diesem Fall den Oxidationszustand der metallischen Oberfläche an der Grenzfläche Metall/ Polymer wieder [41]. Im Verlauf von Delaminationsprozessen enthaftet das Polymer von der metallischen Oberfläche. Es bildet sich eine Grenzschicht adsorbierter Wassermoleküle aus, wodurch eine neue Grenzfläche zwischen der Wasserschicht und der Unterseite des enthafteten Polymers entsteht. Das sich ausbildende Potential wird durch Ionen bestimmt, die in die polymere Matrix migrieren und wird Donnan Potential genannt [117] (vgl. Abbildung 3.5).

Das Donnan Potential wird auch als Membranpotential bezeichnet und tritt z.B. auf bei semipermeablen Membranen oder Polyelektrolyten, die eine hohe Dichte an gebundenen geladenen funktionellen Gruppen besitzen [118, 119].

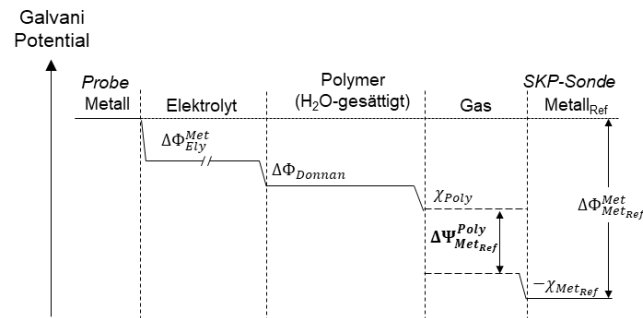


Abbildung 3.5: Zusammensetzung der Galvani Potentialdifferenz des Systems Metall/ Elektrolyt/ Polymer/ Gas/ SKP-Sonde mit Donnan-Potential an Elektrolyt/ Polymer-Grenzfläche [118]

Das polymere Netzwerk eines Epoxidharzklebstoffes kann auch als eine Art selektive Austauschmembran angesehen werden, in der durch die Dichte des Netzwerks und die erhöhte Konzentration von partial negativ geladenen OH-Gruppen die Wanderung von voluminösen Anionen im Gegensatz zu kleinen mobilen Kationen eher gehemmt ist, was zu einer Ladungstrennung führt (vgl. Abbildung 3.6).

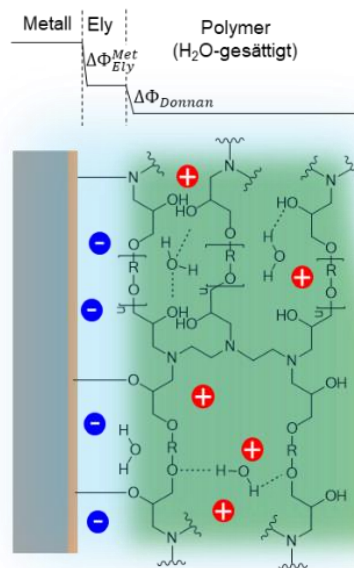


Abbildung 3.6: Ausbildung des Donnan-Potentials an Metall/ Polymer - Grenzflächen bei der kathodischen Delamination

### 3.2 FT-IRRAS und PM-IRRAS

In der IR-Spektroskopie wird zur Anregung von molekularen Schwingungsübergängen Licht aus dem IR-Wellenlängenbereich (750 nm – 1 mm) des elektromagnetischen Spektrums genutzt, was dem reziproken Wellenzahlbereich von 13000 cm<sup>-1</sup> bis ca. 10 cm<sup>-1</sup> entspricht. Standardmäßig werden IR-Spektren in einem Wellenzahlbereich von 4000 – 400 cm<sup>-1</sup> gemessen. Da elektromagnetische Wellen mit der Frequenz  $\nu$  über den Quotienten der Lichtgeschwindigkeit und ihrer Wellenlänge  $\frac{c}{\lambda}$  definiert sind, ist in diesem Zusammenhang die reziproke Wellenlänge direkt proportional mit der absorbierten diskreten Energie eines Lichtquants:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \propto E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = c \cdot \tilde{\nu} \quad (3-8)$$

Das Elementarphänomen der IR-Spektroskopie ist demnach die Absorption bzw. die Umwandlung der diskreten Energie der Lichtquanten in energetisch angeregte Schwingungs- und Rotationszustände von Molekülen. Auf Basis der Theorie des harmonischen Oszillators ergeben sich Auswahlregeln für IR-aktive Schwingungen, die eine Veränderung der Ladungsverteilung eines Moleküls bzw. eine Veränderung des Bindungs- bzw. Dipolmoments voraussetzen [120].

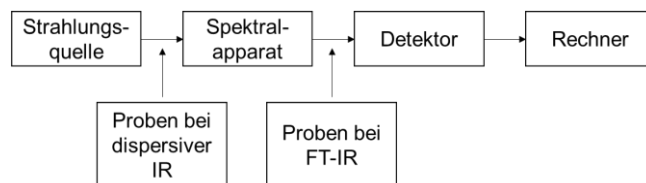


Abbildung 3.7: Allgemeiner Aufbau von IR-Spektrometern bei dispersiver und reflexiver Messtechnik

Der prinzipielle Aufbau eines Spektrometers ist schematisch in Abbildung 3.8 zu sehen. Mit Entwicklung des Interferometers konnten alle Wellenlängen bzw. Wellenzahlen eines Spektrums in kurzer Zeit automatisiert gemessen werden. Herzstück des Interferometers ist ein in Strahlrichtung beweglicher Spiegel, der eine Modulation der Wellenlänge ermöglicht. Erhalten werden mit dieser Methode Interferogramme, die die Intensitätsverteilung des bei einer bestimmten Wellenlänge nach Passieren der Probe auf dem Detektor ankommenden Strahls wiedergeben.

Mittels rechnergestützter Fourier-Transformation (FT) wird aus allen erhaltenen zeitabhängigen Interferogrammen ein einzelnes frequenzabhängiges Einkanalspektrum generiert. Nach Bildung des Quotienten eines Proben- und eines Referenz-Einkanalspektrums wird ein normales IR-Spektrum erhalten [120]. Eine Strukturaufklärung von sehr dünnen organischen Schichten (SAMs, Langmuir Blodget) auf metallischen Substratoberflächen kann über IR-Reflexionsmessungen erhalten werden [121–123].

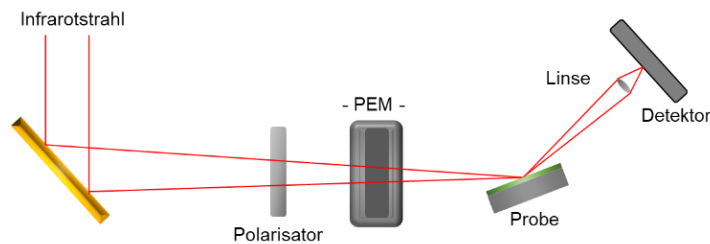


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau des IR-Spektrometers bei der (PM)-IRRAS-Technik [124]

Dabei wird ein Teil der Strahlung an der metallischen Oberfläche reflektiert und der andere Teil an der äußeren Grenzfläche der organischen Beschichtung absorbiert (IRRAS). Eine erfolgreiche Untersuchung solch dünner Schichten auf Metallen ist vor allem abhängig von dem Einstrahlwinkel und der Polarisationsrichtung des Strahls (Polarisations-Modulation = PM) [125, 126], was technisch über einen Polarisator und einen photoelastischen Modulator realisiert wird (PEM, vgl. Abbildung 3.8) [127]. Dieser Umstand beruht auf Tatsache, dass der elektrische Anteil der elektromagnetischen Strahlung (E-Feld) mit Ladungen auf der Oberfläche wechselwirkt.

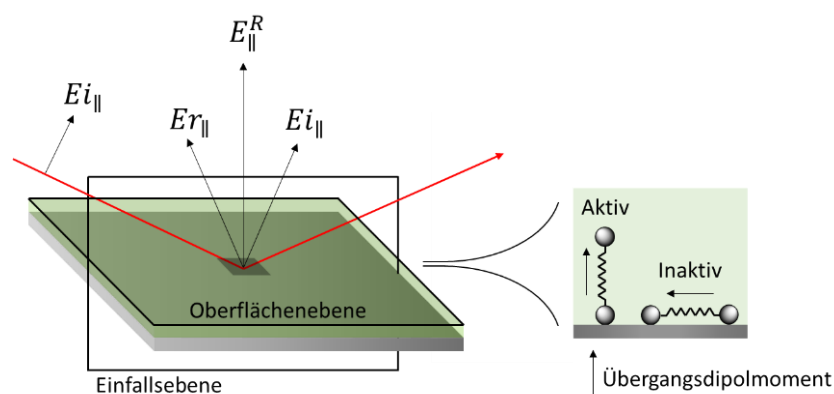


Abbildung 3.9: Elektrisches Feld linear p-polarisierter IR-Strahlung mit streifendem (hohen) Einfallswinkel zur Oberflächennormalen; mit IR-aktiven Komponenten  $E_{\parallel}$ ,  $E_{\perp}$  und dem daraus resultierenden elektrischen Feld  $E_{\parallel}^R$  (links); Oberflächen-IR-Aktivität bei senkrecht adsorbierten Molekülen auf der Oberfläche (rechts) [121]

Dabei wird in senkrecht (s) und parallel (p) zur Einfallsebene polarisierte Strahlung unterschieden (vgl. Abbildung 3.9). Vor allem bei p-polarisiertem Strahl wird eine starke Abhängigkeit des Einfallswinkels beobachtet. Molekülschwingungen mit Dipolmomentänderungen senkrecht zur Probenoberfläche werden durch p-polarisierte Strahlung stark angeregt, was eine Quantifizierung und Aussagen über die Konformation der Moleküle dünner organischer Beschichtung durch Variation des Einstrahlwinkels ermöglicht.

### 3.3 Raman-Mikroskopie

Die Raman-Mikroskopie kombiniert die Raman-Spektroskopie mit einem bildgebenden Mikroskop. Der monochromatische kohärente Lichtstrahl aus einer Laser-Lichtquelle wird dabei durch das Objektiv des Mikroskops geführt, was eine konfokale Arbeitsweise

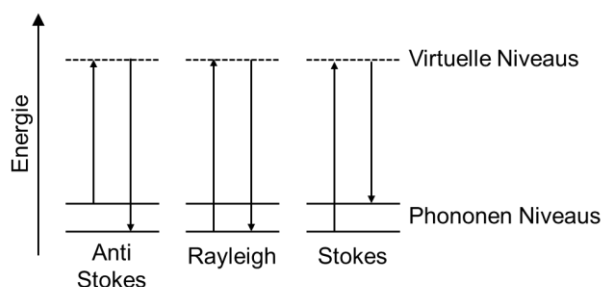


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Raman-Streuprozesse

und Raman-Aufnahmen von 3D-Tiefenscans ermöglicht. In der Raman-Spektroskopie werden Photonen aus monochromatischem Licht elastisch und unelastisch an Materialoberflächen gestreut (Absorption, gefolgt von Emission), d.h. die aufgenommene Energie führt zu einer Anhebung der Schwingungs- oder Rotationszustände des Moleküls oder des Feststoffs auf virtuelle, nicht elektronische, Energieniveaus. Die eingestrahlte und detektierte Welle ist um einen Energiebeitrag in ihrer Frequenz verschoben (Ramanverschiebung). Rayleigh-Streuung bezeichnet einen um den Energiebetrag 0 verschobenen detektierten Strahl (vollständige elastische Streuung), während bei Stokes- und Anti-Stokes-Linien Energie vom Material absorbiert bzw. emittiert werden (vgl. Abbildung 3.10). Ramanaktivität wird anders als in der IR-Spektroskopie nur bei einer Änderung der Polarisierbarkeit einer chemischen Verbindung erhalten. Bei Feststoffen mit kristallinem Gitter können nicht nur Schwingungen adsorbierter Moleküle an der Feststoffoberfläche, sondern auch Gitterschwingungen innerhalb des Feststoffs (Phononen) angeregt werden. Dies macht die Raman-Mikroskopie zu einem hilfreichen Instrument in der Aufklärung von Kristallstrukturen von Festkörperoberflächen.



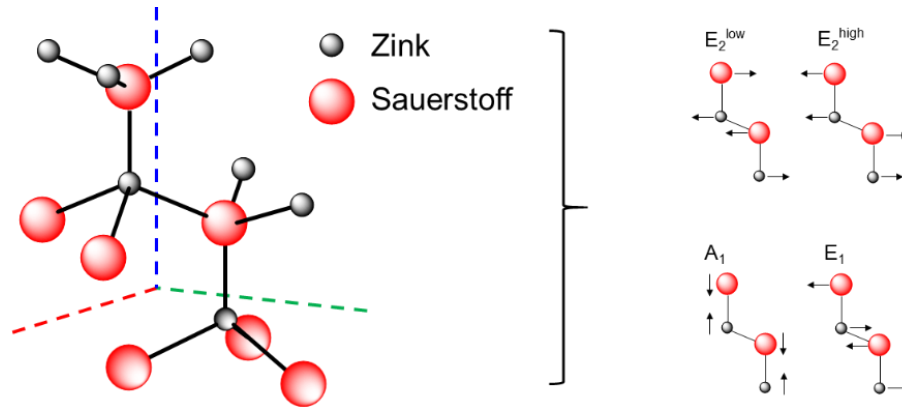


Abbildung 3.11: Elementarzelle der Wurtzit Struktur von ZnO (links) und Raman-aktive optische Phononen Modi (rechts)

Bei der Anregungen von Schwingungen der Gitteratome von ZnO werden insgesamt 12 Phononen betrachtet, 3 akustische und 9 optische Phononen, von denen bei den optischen 3 longitudinale (LO) und sechs transversale (TO) Moden auftreten, welche aus der Elementarzelle der Wurtzitstruktur des ZnO-Einkristalls hervorgehen. Wurtzit gehört zur Raumgruppe  $C_{6v}^4$  [128] und die Phononenmodi am  $\Gamma$ -Punkt der Brillouin-Zone können durch folgende irreduzible Darstellung beschrieben werden:

$$\Gamma = 2A_1 + 2B + 2E_1 + 2E_2 \quad (3-9)$$

Die  $A_1$ -,  $E_1$ - und  $E_2$ -Moden sind Raman-aktiv und im Ramanspektrum als Banden nachweisbar (vgl. Abbildung 3.11) [129]. Die Ramanverschiebungen der optischen Phononen können der Tabelle 3.1 entnommen werden.

Tabelle 3.1: Phononen Modi von ZnO und entsprechende Ramanverschiebungen

Phononen Mode	$\Delta\tilde{\nu}$ nach Russo/cm <sup>-1</sup> [130]	$\Delta\tilde{\nu}$ nach Friedrich/cm <sup>-1</sup> [44]	Polarisations-Konfiguration [44]
$A_1(\text{TO})$	378 – 380	380	$y(xx)\bar{y}, y(zz)\bar{y}$
$E_1(\text{TO})$	409 – 413	407	$y(zx)\bar{y}$
$A_1\text{-LO}$	574 – 579	574	$z(xx)\bar{z}$
$E_1\text{-LO}$	583 – 591	583	Verboten (still)
$E_2^{\text{high}}$	437 – 438	437	$y(xx)\bar{y}, z(xy)\bar{z}, z(xx)\bar{z}$
$E_2^{\text{low}}$	99 – 101	101	$y(xx)\bar{y}, z(xy)\bar{z}, z(xx)\bar{z}$

### 3.4 Elektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie

In der Raster Elektronen Mikroskopie (REM) bzw. Sekundär Elektronen Mikroskopie (SEM) werden in einem starken elektrischen Feld von einer negativ aufgeladenen Emissionsquelle durch elektrostatische Linsen fokussierte Elektronen in Richtung der positiv geladenen Probenoberfläche beschleunigt. Für eine Darstellung der Oberfläche rastert der Elektronenstrahl über die Oberfläche. Die Elektronen treffen in einem oberflächennahen Bereich auf und gehen unterschiedliche Wechselwirkungen mit den Energieniveaus der Atomorbitale der Substratoberflächenatome ein.

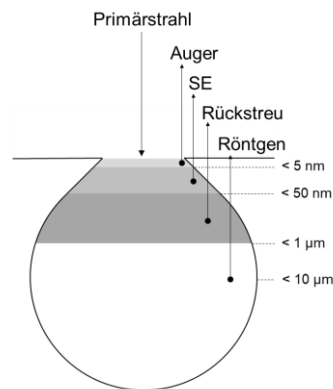


Abbildung 3.12: Anregungsbirne in der Elektronenmikro- und spektroskopie

In einer Anregungsbirne (vgl. Abbildung 3.12) wird gezeigt, aus welcher Tiefe gestreute Elektronen stammen. Sekundär- (SE) und Rückstreuelektronen werden am häufigsten bei REM detektiert. Der SE-Detektor ermöglicht dadurch, dass er oftmals seitlich über der Probe positioniert ist, ein plastisches Bild. Ein In-Lens-Detektor ist auch ein SE-Detektor und ermöglicht durch seine ringförmige Bauart und eine kurze Distanz zur Probe höhere Auflösungen.

Die Eindringtiefe hängt vor allem von der Beschleunigungsspannung und dem Einfallswinkel zwischen emittierender Elektrode und leitender Probenoberfläche ab. Bei der FE-SEM (Feldemission-SEM) ist das Auflösungsvermögen begrenzt durch die verwendete Feldemissionskathode (FE-Kathode), die aus einem Wolframkristall besteht. Die FE-Elektroden haben den Vorteil, dass sie größere Stromstärken durchsetzen können, wodurch ein definierter Elektronenstrahl entsteht, der eine sehr hohe Auflösung zur Folge hat ( $d = 1 - 2 \text{ nm}$ ).

Mit der für jede atomare Verbindung charakteristischen emittierten Röntgenstrahlung können je nach Beschleunigungsspannung aus minimal  $1 \mu\text{m}$  tiefen Regionen der Anregungsbirne chemische Materialeigenschaften bestimmt werden. Das Schema in Abbildung 3.13 zeigt, wie es zur Entstehung von charakteristischen Röntgenstrahlen kommt.

Durch den Beschuss der Atome der Materialoberfläche mit dem Primärelektronenstrahl werden Elektronen aus Schalen herausgelöst, die u.a. in der Röntgenphotoelektronen Spektroskopie (XPS) genutzt werden (s.u.). Aufgrund eines fehlenden Elektrons ist der energetische Zustand des Atoms instabil und wird durch Elektronen höherer Energieniveaus unter Abgabe von Energie in Form von Röntgenstrahlung kompensiert, indem diese die Fehlstellen besetzen.

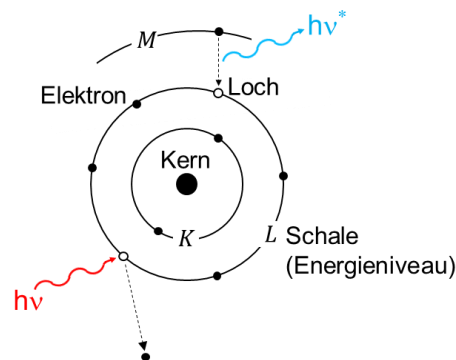


Abbildung 3.13: Schema zur Entstehung charakteristischer Röntgenstrahlung

Die Energie der abgegebenen Strahlung ist in jeden Fall n-diskret und entspricht der n-Energiedifferenz der beiden involvierten Atomorbitale. Die detektierte kinetische Energie des Röntgenquants wird in einem Energiedispersiven Röntgenspektroskopie Spektrum (EDX-Spektrum) als spektrale Linie dargestellt. Die Intensität der Linie wird mit der Konzentration des jeweilig identifizierten Atoms korreliert.

### 3.5 Röntgenphotoelektronen Spektroskopie

Die Röntgenphotoelektronen Spektroskopie (engl. X-Ray Photoelectron Spectroscopy = XPS) zählt zu den auf dem Photoeffekt beruhenden Analysemethoden. Bei XPS-Messungen werden hochenergetische Röntgenstrahlen bzw. hochfrequente elektromagnetische Wellen ( $10^{18}$  Hz) auf die Probenoberfläche fokussiert. Anders als bei EDX-Messungen werden jedoch nicht die indirekt resultierenden Röntgenquanten, sondern direkt die kinetischen Energien der gestreuten Elektronen als gemessener Wert verwendet, um den elektronischen Zustand eines Atoms bzw. einer Verbindung noch höher aufzulösen [131].

Es kann unterschieden werden, aus welchem Orbital das gemessene Elektron stammt, da die Bindungsenergien des Elektrons abhängig von seiner chemischen Umgebung sind (Chemische Verschiebung). Die Bindungs-Energie eines Elektrons am Fermi-niveau kann beschrieben werden durch:

$$E_B^F = h\nu - (E_{kin} + \phi_{Probe}) \quad (3-10)$$

Durch elektrischen Kontakt befinden sich das Fermi-niveau des Spektrometers und der Probe im Gleichgewicht. Die Austrittsarbeiten des Spektrometers und der Elektrons bleiben jedoch verschieden (vgl. Abbildung 3.1 und Abbildung 3.14).

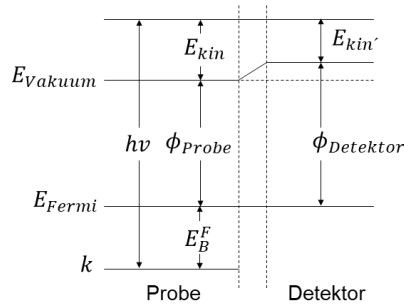


Abbildung 3.14: Energiediagramm zur Detektion von Photoelektronen

Die kinetische Energie des herausgeschlagenen Elektrons ergibt sich somit zu:

$$E_{kin} = h\nu - E_B^F - \phi_{Detektor} \quad (3-11)$$

Vor allem winkelaufgelöste XPS-Messungen ermöglichen die Detektion der Bindungsenergien oberflächennaher Atome (Auger-Elektronen, vgl. Abbildung 3.12) und ermöglichen dadurch eine quantitative Bestimmung der Zusammensetzung der obersten Materialschichten (< 5 nm) und in extremen Fällen deren Bandstruktur. Gerade bei der Untersuchung von metallischen Substraten wird die Bestimmung metallischer und oxidischer Anteile möglich.

In dieser Arbeit wurde XPS hauptsächlich zur Analyse der elementaren Zusammensetzung korrodierten metallischer Oberflächen und zur Quantifizierung des Oxid / Hydroxid – Verhältnisses metallischer Elemente angewendet.

### 3.6 Voltammetrie

#### 3.6.1 Quasistationäre Voltammetrie (Linear Sweep Voltametry)

Die Voltammetrie gehört zu den elektrochemischen Messmethoden, die im 3-Elektroden-aufbau (vgl. Abbildung 3.15) unter Vollimmersion durchgeführt werden. Der Aufbau umfasst eine Arbeitselektrode (engl. Working Electrode = WE, Probe), eine Referenz- oder Bezugselektrode (engl. Reference Electrode = RE, z.B. Ag/AgCl, Kalomel, Standard Wasserstoff etc.) und eine Gegenelektrode (engl. Counter Electrode = CE, z.B. Gold, Platin). An der Arbeitselektrode finden die elektrochemischen Redoxreaktionen statt.

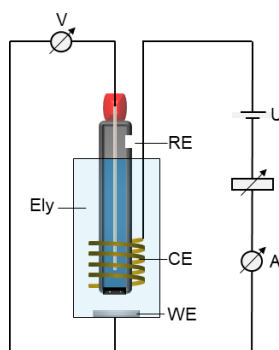


Abbildung 3.15: 3-Elektroden-Anordnung mit Messelektrode (WE), Golddraht als Gegenelektrode (CE) und Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode (RE)

Die Referenzelektrode dient zur unverfälschten Messung des Elektrodenpotentials, welches tatsächlich an der Arbeitselektrode vorliegt. Die RE muss daher stromlos geschaltet sein und ein konstantes Potential haben. Zur Vermeidung eines Ohm'schen Spannungsabfalls an der RE, wird diese mit einem hochohmigen Widerstand geschaltet und so nah wie möglich an die Oberfläche der WE gebracht. Die CE muss chemisch inert sein (Gold- oder Platindraht). In den Messungen dieser Arbeit wurde über den Potentiostaten die Zellspannung quasistatisch variiert (Vorschubgeschwindigkeiten  $< 2 \text{ mV/s}$ ) und der zwischen WE und CE fließende Strom gemessen (potentiostatisches Verfahren). Unter quasistatischen Bedingungen wird eine Stromdichte-Potential-Kurve erhalten, die für jedes untersuchte System charakteristisch ist. Bei logarithmischer Auftragung kann durch Anlegen von Tangenten an die linearen Bereiche der anodischen und kathodischen Äste die Korrosionsstromdichte und das freie Korrosionspotential (Mischpotential) der Probe ermittelt werden (vgl. Abbildung 3.16). Jeder Ast setzt sich dabei zusammen aus der Gesamtstromdichte am Gleichgewichtspotential der einzelnen Elektroden. Im Fall einer Zn-Legierung sind dies die Redox-Reaktionen von Zn:



Aus den anodischen und kathodischen Teilstromdichten ergibt sich die Gesamtstromdichte, welche am Gleichgewichtspotential eine Gesamtstromdichte von 0 A/cm<sup>2</sup> hat. Der Zusammenhang des Austauschstromdichten am Gleichgewichtspotential wird beschrieben durch die Butler-Volmer-Gleichung [119]. Bei Korrosionsprozessen tritt als kathodische Teilreaktion Sauerstoffreduktion oder bei Wasserstoffreduktion auf. In den in dieser Arbeit betrachteten Korrosionsprozessen und -analysen wird im Bereich der Sauerstoffreduktion gemessen. Die Redox-Reaktion der Sauerstoffreduktion sind:



Aus den beiden Gesamtstromdichten der Teilreaktionen ergibt sich der Summenstrom der Mischelektrode, welche prinzipiell in quasistationären Stromdichte-Potential-Kurven abgebildet wird. Der anodische Ast in Abbildung 3.16 entspricht in diesem Fall der Auflösung von Zn, während der kathodische Ast der Sauerstoffreduktion entspricht.

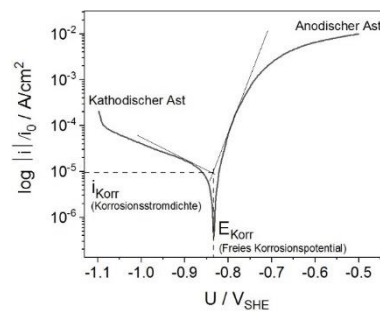


Abbildung 3.16: Potentiostatisch quasistationär aufgenommene Stromdichte-Potential-Kurve zur Bestimmung der Korrosionsstromdichte und des freien Korrosionspotentials

### 3.6.2 Dynamische Voltammetrie (Cyclic Voltametry)

In der Cyclovoltammetrie (CV) wird potentiodynamisch verfahren. Dabei werden geeignete Potentialgrenzen gewählt und mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit ( $> 20$  mV/s) periodisch zwischen den beiden Potentialgrenzen, meist um das freie Korrosionspotential, polarisiert. Das negative und positive Umkehrpotential wird in den meisten Fällen so gewählt, dass zwischen Sauerstoff- und Wasserstoffentwicklung polarisiert wird.

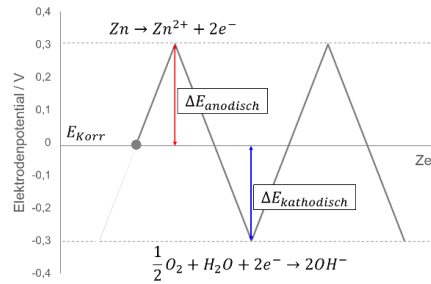


Abbildung 3.17: Schema der Dreiecksspannungsmethode in der potentiodynamischen Cyclic Voltammetry

Für ideale Systeme mit reversiblen Elektrodenprozessen sind die anodischen und kathodischen Teilstromdichten gleich groß und die Peakpotentiale liegen nur wenige V voneinander entfernt. Auch die Form der Peaks ähneln sich im Fall idealer Systeme. Bei irreversiblen Elektrodenreaktionen sind neben betragsmäßig unterschiedlich hohen Teilstromdichten die Peakpotentiale weiter voneinander entfernt und mit zunehmenden Zyklen nehmen die Teilstromdichten zu.

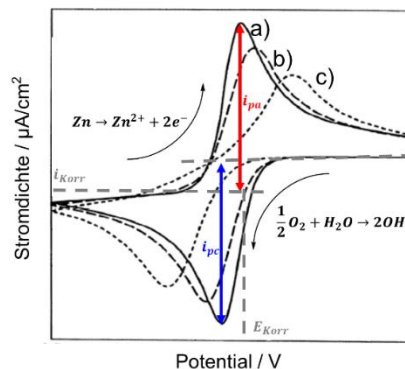


Abbildung 3.18: Typische Voltamogramme mit a) reversibler, b) quasireversibler und c) irreversibler Elektronen-Durchtrittsreaktion

### 3.7 Elektrochemische Impedanz Spektroskopie

Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) wird die Impedanz eines elektrochemischen Systems (Elektrode/ Elektrolyt/ Elektrode) ermittelt. Als Impedanz bezeichnet man den Wechselstromwiderstand, der infolge einer von außen angelegte hochfrequenten Wechselspannung (potentiodynamisch) bzw. eines hochfrequenten Wechselstroms (potentiostatisch) um ein Ruhepotential (meist OCP) bzw. einen Ruhestrom, auftritt. Meist wird die Impedanz potentiodynamisch ermittelt, bei dem um das freie Korrosionspotential (OCP) in festen Potentialabständen über einen längeren Zeitraum Cyclovoltammogramme aufgenommen werden. In diesem Fall ergibt sich die angelegte Wechselspannung zu:

$$U = U_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \phi_U) \quad (3-14)$$

mit der Spannung  $U$ , der Spannungsamplitude  $U_0$ , der Kreisfrequenz  $\omega$  und dem Phasenwinkel  $\phi_U$ . Der Wert des erhaltenen Wechselstroms ist dann um den Phasenwinkel  $\phi_i$  verschoben. Die Verschiebung ist abhängig von den unterschiedlichen Widerständen und Kondensatoren, die in einem betrachteten System auftauchen (vgl. Abbildung 3.19).

Bei beschichteten Elektroden treten folgende Elemente auf: die Doppelschichtkapazität  $C_d$ , welche sich durch die An- und Abreicherung von Ionen aus dem Elektrolyten in die elektrochemische Nernstsche Doppelschicht oder von der Doppelschicht in den Elektrolyten ergibt. Ein weiterer Widerstand ergibt sich aus den Redoxreaktionen an der Substratoberfläche, hervorgerufen durch Oxidation und Reduktion des jeweiligen Redoxpaares  $M/M^{n+}$ .

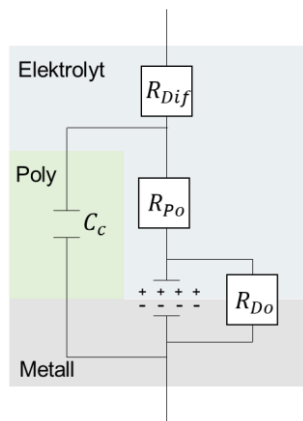


Abbildung 3.19: Ersatzschaltbild für Polymer-beschichtete Metalle

Die Redoxreaktionen (Elektronentransferreaktion an der Phasengrenzfläche Elektrode/Doppelschicht) werden im Durchtrittswiderstand  $R_d$  zusammengefasst. Als weitere wichtige Größe gilt der Diffusionswiderstand  $R_{Diff}$ , der vor allem durch die Bewegung von Ionen durch den Elektrolyten bestimmt wird, weswegen dieser Widerstand auch Elektrolytwiderstand genannt wird. Dieser Widerstand kann mit einem ohmschen Widerstand (lineare Abhängigkeit) beschrieben werden. Ein weiterer bedeutender Widerstand ergibt sich aus den sich ändernden Ionenkonzentrationen an den Elektroden, welche sich wellenartig in den Elektrolytraum ausbreiten kann. Dieser Widerstand wird in dem Modell der Warburg Impedanz zusammengefasst. Bei organischen Beschichtungen kommen



noch die Schichtkapazität  $C_c$  der Beschichtung und der parallel geschaltete Porenwiderstand  $R_{po}$  hinzu.

Aus den Bode-Diagrammen wurden die jeweiligen Widerstände (Impedanzen,  $|Z|$ ) bei größter Phasenverschiebung über der Software bestimmt (Simplex Fit, Model: Paint, 150 Iterationen), um die Kapazität  $C_p$  des Systems zu berechnen nach:

$$C_p = \frac{1}{2\pi f |Z|} \quad (3-15)$$

Die Kapazität wurde zur Berechnung der spezifischen Wasseraufnahme  $\Gamma$  zum jeweiligen Zeitpunkt der Messung verwendet. Es ergibt sich

$$\Gamma = \frac{\log\left(\frac{C_p}{C_0}\right)}{\log(\epsilon_w)} \quad (3-16)$$

mit der Ausgangskapazität  $C_0$  zum Zeitpunkt  $t = 0$  und der temperaturabhängigen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_w$  für Wasser bei  $T = 20^\circ\text{C}$  [132]. Der Diffusionskoeffizient konnte berechnet werden, indem  $C_p$  logarithmisch gegen die Quadratwurzel der Zeit  $\sqrt{t}$  aufgetragen wurde. Anhang einer angelegten Ursprungsgeraden:

$$\log(C_p) = D \cdot t + \log(C_p)_0 \quad (3-17)$$

ergibt sich aus der Steigung der Geraden der Diffusionskoeffizient zu:

$$D = \left( \frac{B}{\log C_s - A} \right) \cdot \frac{d^2 \pi}{4} \quad (3-18)$$

mit der Polymerschichtdicke  $d$  und der Sättigungskapazität  $C_s$ . Die Sättigungskapazität kann bei ideal asymptotisch verlaufenden Kurven an der steigungslosen Tangente gut am geschnittenen Wert von  $C_p$  abgelesen werden. Bei den hier untersuchten Polymeren jedoch verliefen die Kurven nicht immer ideal asymptotisch, so dass entsprechende nicht-lineare Fits angewendet werden mussten.

### 3.8 Mechanische Prüfmethoden von Metallklebungen

Für das Versagensverhalten von geklebten Verbindungen stehen eine Reihe mechanischer Prüfmethoden zur Verfügung, die je nach Anwendung und Einsatz eines Systems auf unterschiedlichen Krafteintrag abzielen und somit die auch in realen Situationen erforderlichen Gegenkräfte zum Aufrechterhalt der Klebverbindung forcieren und systematisch bestimmen.

Bei Metallklebungen handelt es sich um Verbundsysteme, bei denen die mechanischen Eigenschaften nicht wie bei artgleichen Aufbauten homogen verteilt und deren Ergebnisse auf andere homogene Systeme übertragbar sind, sondern sich aus jeder einzelner Komponente zusammensetzen. Die Komponenten einer Metallklebung sind die beiden Fügeteile, die Klebstoffschicht und die beiden zwischen diesen drei Komponenten zu berücksichtigen Grenzschichten. Für reproduzierbare Ergebnisse und eine umfassende Beurteilung einer Klebung müssen daher immer mehrere spezielle mechanische Belastungsszenarien angewendet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier unterschiedliche zerstörende mechanische Prüfmethoden erwogen, um die adhäsiven Eigenschaften und den Einfluss der Oberflächenmodifikationen auf das Versagen der geklebten modularen Systeme für die Anwendung in Karosserieteilen eines Automobils umfassend zu untersuchen.

#### 3.8.1 90°-Schältest

Der 90°-Schältest wurde in erster Linie in Vorversuchen zur Charakterisierung der betrachteten Oberflächen eingesetzt. Er wurde mit physikalisch haftenden Klebfilm (Tape test) und mit einem additivfreien Modellsystem auf Epoxidharzbasis (Peel test) durchgeführt. Im letzteren Fall wird nicht trocken, sondern nass geprüft, weswegen hier die Nasshaftung an der Front der Schälfläche (Linienbelastung) untersucht wurde.

Grundsätzlich werden aufgrund der chemischen Unterschiede des Acrylats (elektrostatische Wechselwirkung über deprotonierte Carboxylgruppen) und des Epoxids (kovalente Amin-Metall-Bindung) vor allem auf chemisch vorbehandelten metallischen Oberflächen unterschiedliche Schälkräfte erhalten. Für einen Klebstoff-Typ-übergreifenden Vergleich kann der 90°-Schältest daher nicht angewendet werden. Vergleicht man jedoch die adhäsiven Eigenschaften unterschiedlicher Probenoberflächen mit der gleichen Methode, dann kann der 90°-Schältest zur Oberflächencharakterisierung angewendet werden. Die Differenzierung in kovalente und physikalische Kräfte sollte bei der Vorgehensweise jedoch berücksichtigt werden. Für jede betrachtete Oberfläche empfiehlt es sich, die Adhäsionsmechanismen theoretisch zu verstehen.

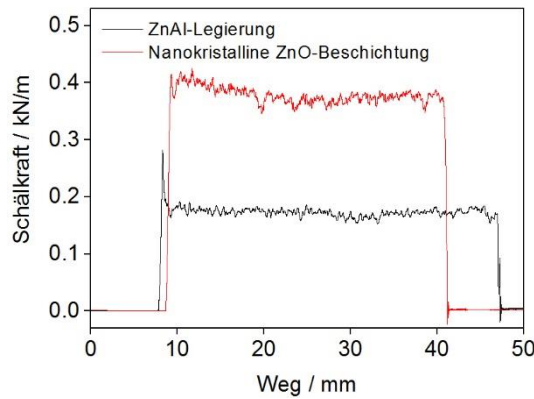


Abbildung 3.20: Beispiel für Kraft-Weg-Kurven bei 90°-Schältests

Bei Schältests ergeben sich Schälspannungen an der Schällinie, die senkrecht zur Oberflächennormalen verlaufen als Folge der elastischen Verformung des Klebstofffilms. Solche Schälspannungen treten auch bei Scherzugbelastung auf und bilden an den Überlappungsgrenzen sehr hohe Spannungsspitzen aufgrund der kleinen belasteten Fläche. Daher stellt der 90°-Schältest als ergänzende Prüfung dar. Es gibt keine DIN-Norm dieses Tests, jedoch kann er aus einem ähnlichen Versuch abgeleitet werden, der der DIN EN 1464 zugrunde liegt (Winkelschälversuch/ Rollschälversuch). Allerdings wird hier kein freistehender Klebstofffilm, sondern ein gefügter Prüfkörper betrachtet.

In Abbildung 3.20 ist ein Beispiel für die in einem 90°-Peeltest gemessenen Kraft-Weg-Kurven gezeigt. Als maßgebend bei der Bewertung der Schälkraft werden zwei Werte betrachtet. Der der beim Anriss zu erhöhter Schälkraft führende absolute Schälwiderstand  $p_A$  ergibt sich zu:

$$p_A = \frac{F_A}{b} \quad (3-19)$$

mit der Anrisskraft  $F_A$  und der Probenbreite  $b$ . Die absolute Schälkraft ist vor allem bei schlagartiger und rissöffnender Belastung von Interesse. In den Kraft-Weg-Kurven erkennt man dies an Peak zu Beginn der Kurve (vgl. Abbildung 3.20). Für die 90°-Schältests steht der relative Schälwiderstand  $p_s$  bei fortlaufender quasistatischer Abschälung eines Klebstofffilms von der Oberfläche im Vordergrund. Er ist der Quotient aus über einen homogenen Kraft-Weg-Bereich der Kurve gemittelten Kraftwert  $\bar{F}$  und der Probenbreite  $b$ :

$$p_s = \frac{\bar{F}}{b} \quad (3-20)$$

### 3.8.2 Beanspruchung auf Zugscherung

Zugscherfestigkeitsmessungen erfolgen nach DIN EN 1465 zur „Bestimmung der Zugscherfestigkeit hochfester Überlappungsklebung“. Für die Beschreibung einer Klebung tritt im Allgemeinen die Größe  $\tau_B$  in Erscheinung. Die Einheit dieser Größe ist  $\text{N/m}^2$  und entspricht damit der Größe einer Spannung (oder eines Druckes) bzw. der maximalen Kraft  $F_{Max}$ , die auf einer Klebstofffläche  $A$  lastet, bei welcher ein Versagen der Verklebung eintritt. Sie wird als Klebfestigkeit bezeichnet und kann über folgende Formel beschrieben werden:

$$\tau_B = \frac{F_{Max}}{A} \quad (3-21)$$

Mit dem Zugscherversuch können unterschiedliche Klebstoffsysteme experimentell beurteilt und verglichen werden. Darüber hinaus ermöglicht die Messung Aussagen über das Verformungsverhalten der Klebstoffschicht. Das Verformungsverhalten wird durch unterschiedliche Spannungsarten beeinflusst.

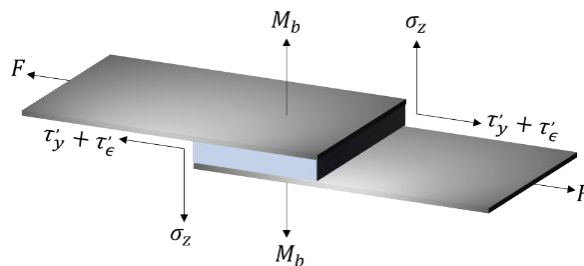


Abbildung 3.21: Auftretende Spannungen bei Zugscherbelastung einseitig verklebter Zugscherproben

Wie in Abbildung 3.21 gezeigt treten parallel zur Klebfläche in der Klebefuge Schubspannungen auf, die der angreifenden Kraft  $F$  entgegengesetzt sind ( $\tau'_y$ ). Gleichzeitig entstehen aufgrund der Dehnung des Fügeteils zusätzliche auch parallel verlaufende Schub- und Zugspannungen ( $\tau'_\epsilon$ ). Als dritte Größe treten aufgrund des auftretenden Biegemoments  $M_b$  Zugspannungen senkrecht für Oberflächennormalen auf ( $\sigma_z$ ), die zu einer Verformung der Fügeteile nahe der Klebfuge führen können und zu minimieren sind. Ein Bruch tritt als Folge der Überlagerung dieser drei Spannungen ausgehend von den Überlappungsenden ein. Eine Ermittlung von reinen Schubspannungen verklebter Substrate ist nicht möglich, da immer Schub- und Scherspannungen überlagern. Vor Eintreten eines Bruches werden die maximale Zugscherspannung an den Überlappungsgren-

zen ( $\tau_{Max}$ ) und die über die gesamte Klebfläche gemittelte Zugscherspannung ( $\tau_m$ ) betrachtet. Bei Eintreten des Bruches wird der Wert  $\tau_m$  zu  $\tau_{Bm}$ , welcher der im Zugscher-versuch ermittelten Klebfestigkeit  $\tau_B$  entspricht.

### 3.8.3 Beanspruchung nach Mode I und Mode II

Risse sind eine Folge innerer Spannungen in der Klebschicht, die sich aus Mikrorissen innerhalb des Klebstoffvolumens ergeben. [76] Bei Verklebungen sind Defekte nie auszuschließen. Als ein Maß für die Beschreibung eines Risses können diese in Abhängigkeit der von außen eingetragenen Last eingeteilt werden in direkte senkrechte Rissöffnungen (Mode I) und durch Abgleiten der Risshälften an einem Rissufer durch Längsscherung (Mode II). Mode III kommt in den verwendeten Prüfungen nicht zum Tragen, weshalb hier nicht näher darauf eingegangen werden soll. Der Mode I Grundfall bekommt vor allem bei DCB (Double Cantilever Beam) Versuchen Geltung. Der Mode II Grundfall kann mit einem ENF (End Notched Flexure) Versuch gut abgebildet werden. Die beiden Methoden sind in Abbildung 3.22 dargestellt.

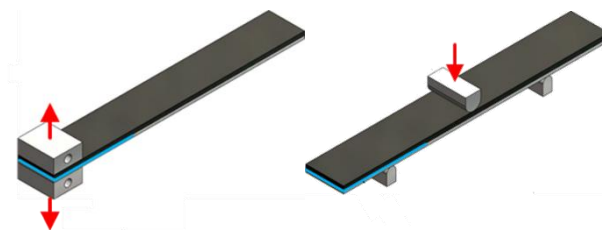


Abbildung 3.22: Lastszenario für Mode I (DCB, links) und Mode II (ENF, rechts)

Bei technischen Rissen kann eine energetische Größe herangezogen werden, die beschreibt, wieviel Energie  $U$  pro Fläche  $A$  bei einem fortschreitenden Riss frei wird und gleichzeitig zum Fortschreiten des Risses „aufgezehrt“ wird. Dies ist die Energiefreisetzungsrate  $G_I$  und kann beschrieben werden durch:

$$G_I = \frac{\partial U_e}{\partial (2a)} = \frac{\sigma_\infty^2 \pi \alpha}{E} \cdot (1 - \nu^2) \quad (3-22)$$

mit

$\partial a$  = partielle Risslängenzunahme

$E$  = E-Modul

$\nu^2$  = Querkontraktion

$U_\theta$  = Energie zu elastischen Formveränderung

$\sigma_\infty$  = Eingetragene Spannung

Neben den variablen Einflussgrößen, ist  $G_I$  auch abhängig von der Metall/ Klebstoff-Grenzfläche, da hier die adhäsive Bindungsenergie zum Zusammenhalt des Verbunds enthalten ist und dazu beiträgt, dass der Riss, besonders an der Grenzfläche, nicht fortschreitet. Daher erscheint die Ermittlung dieses Wertes angesichts einer Modifikation der metallseitigen Klebstoffgrenzfläche als wertvolle Kenngröße bei der Bruchbildanalyse in Abschnitt 7.5.

Im DCB-Versuch stellt sich bei hinreichender Adhäsion zwischen den Werkstoffen eine kontinuierliche Rissöffnung ein. Die ENF-Prüfkörper hingegen werden im Dreipunktbiegeversuch mit einseitig forcierter Rissöffnung belastet, bis ein schlagartiges Risswachstum einsetzt.

Zur Berechnung der Energiefreisetzungsraten im DCB- bzw. ENF-Versuch musste die allgemeine Form der Gleichung bezüglich der jeweiligen Prüfkörpergeometrie angepasst werden. Für den DCB-Versuch wird diese berechnet zu:

$$G_{DCB} = \frac{\eta F^2 C^{2/3}}{2A_1 b h} \quad (3-23)$$

Für die Berechnung der Energiefreisetzungsrate im ENF-Versuch gilt folgende Gleichung:

$$G_{ENF} = \frac{3mF^2 a_0^2}{2b} \quad (3-24)$$

### 3.8.4 ILS-Prüfung

Eine weitere mechanische zerstörende Prüfmethode ist der Kurzbalkenbiegeversuch und ist der ENF-Prüfung ähnlich. Allerdings wird keine einseitige Rissöffnung präpariert. (vgl. Abbildung 3.23). Dies erhöht die Krafteinwirkung durch Scherung und soll zu Erkenntnissen des Rissfortschritts in der Klebschicht führen. Mit der ILS-Prüfung wird die interlaminae Scherfestigkeit (ILS) untersucht.

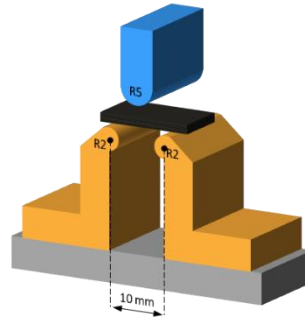


Abbildung 3.23: Kurzbalkenbiegeversuch zur Bestimmung der ILS

Zur Bestimmung der interlaminaren Scherfestigkeit im 3-Punkt-Biegeversuch wird folgende Gleichung verwendet werden:

$$\tau_{ILS} = \frac{3}{4} \cdot \frac{F}{bh} \quad (3-25)$$

mit

$F$  = angelegte Kraft

$b$  = Prüfkörperbreite

$h$  = Prüfkörperhöhe

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Materialien

#### 4.1.1 Klebstoffe

##### 4.1.1.1 Technische Klebstoffe

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei kommerzielle technische Klebstoffe hinsichtlich ihrer spezifischen Wasseraufnahme und ihres Delaminationsverhaltens im Verbund mit verzinktem Stahl untersucht. Ausgewählt wurden Klebstoffsysteme, die im Automotivbereich an Stellen mit unterschiedlichen mechanischen und korrosiven Anforderungen zum Einsatz kommen. Weitere wichtige charakteristische Eigenschaften, sowie die verwendeten Aushärtungsparameter der Systeme wurden den technischen Datenblättern entnommen und sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

*Tabelle 4.1:* Datenblattauszüge der Technischen Klebstoffe

	Sika-Power®-493	Teroson RB3216	Terostat MS939
Hersteller	Sika Automotive GmbH	Henkel AG & Co. KGaA	Henkel AG & Co. KGaA
Typ	1K-Duroplast	1K-Elastomer	1K-Elastomer
Einsatz	Strukturklebung, Rohbau	Unterbodenschutz, Nahtabdichtung	Elastische Verklebung, Dichtung
Basis	Epoxid	Kautschuk	Silan-mod. Polymer
Härtung	Thermisch (175 °C / 20 min)	Thermisch (175 °C / 25 min)	Chemisch (Wasser, 23 °C, 125 µm/h)
$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	1,3	1,5	1,45
$\mu$ [Pa·s]	700 (50°C)	300 (45°C)	k.A.
A [%]	10	k.A.	250
$\tau$ [MPa]	28	1,7	k.A.
$R_m$ [MPa]	29	k.A.	3 MPa
$T_G$ [°C]	105	-17	k.A.
$T_{Gebr}$ [°C]	k.A.	-40 bis 80 (kurzfristig bis 200)	-40 bis 100 (kurzfristig: 120)
Shore-A	k.A.	60	55



Dies waren ein Strukturklebstoff auf Epoxidbasis, ein Unterfütterungsklebstoff auf Kautschukbasis und ein Kleb- und Dichtstoff mit silanmodifizierter unbekannter Polymermischung. Bei dem eingesetzten Strukturklebstoff SikaPower®-493 handelt es sich um einen einkomponentigen, warmaushärtenden Strukturklebstoff auf Epoxidharz-Basis. Er wird im Rohbau oder an mechanisch stark beanspruchten Karosserieteilen eingesetzt. Der Klebstoff Teroson RB3216 ist ein warmaushärtender Unterfütterungsklebstoff auf Kautschukbasis mit guten Dämpfungseigenschaften und hohem Toleranzausgleich. Terostat MS939 ist ein einkomponentiger, feuchtigkeitsvernetzender, elastischer Klebstoff aus Silan-modifiziertem Polymer und weist im ausgehärteten Zustand eine hohe Elastizität und gute Haftung auf den meisten Untergründen auf.

Zur Herstellung freistehender Polymerfilme wurde wie in Abbildung 4.1 gezeigt eine Sandwichkonstruktion verwendet, die es ermöglicht über klebbares Teflonband bekannter Schichtdicke eine einheitliche und reproduzierbare Filmschichtdicke einzustellen.

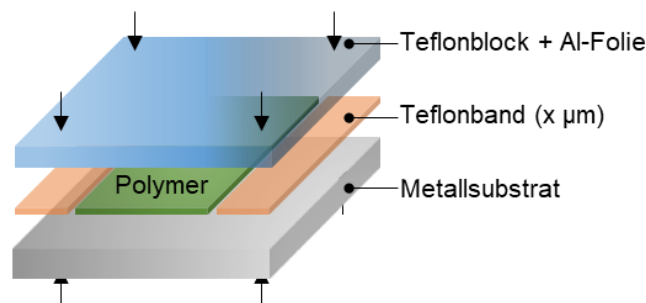


Abbildung 4.1: Sandwichverfahren zur Herstellung freistehender Polymerfilme

Zur Fixierung wurden Metallklammern definierter Auflagekraft am seitlichen Überlappungsbereich der Konstruktion angebracht. Nach Aushärtung im Trockenofen konnte die Aluminiumfolie vom Teflonblock entfernt und rückstandsfrei von der festen Klebstoffoberfläche abgeschält werden. Mit diesem Verfahren konnten von den technischen Klebstoffen freistehende Filme mit einer Schichtdicke von 150 µm hergestellt werden.

#### 4.1.1.2 Modellklebstoff (Referenzklebstoff auf Epoxidharzbasis) und selbstklebender physikalischer Haftfilm auf Polyacrylatbasis

Als Referenzsystem wurde ein additivfreier, heiß härtender 2K-Klebstoff auf Epoxidharz-Klebstoff ausgewählt. Als Epoxidkomponenten wurden Bisphenol-A- Diglycidylether (DGEBA, D.E.R. 332, Dow Chemical (Midland, USA)) und Polypropylen Glykol Diglycidylether (DGEPEG, D.E.R. 736, Dow Chemical (Midland, USA)) verwendet. Als Härter wurde Jeffamine D230 genutzt (Huntsman Corporation (Woodloch Forest Drive / USA)). Auf Basis der Arbeiten von Geiss et al. [133] wurde zur Herstellung von polymeren Filmen mit hohen elastischen Eigenschaften ein Epoxid-Mischungsverhältnis von 1: 3

(DGEBA : DGEPG) genommen. Die chemischen Strukturen aller Komponenten sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Aufgrund der Phenylringe, die delokalisierte Elektronen aufweisen, können reversible Wechselwirkungen zu polaren Gruppen anderer Ketten ausgebildet werden. Dies führt im ausgehärteten Zustand zu einer einstellbaren Flexibilität.

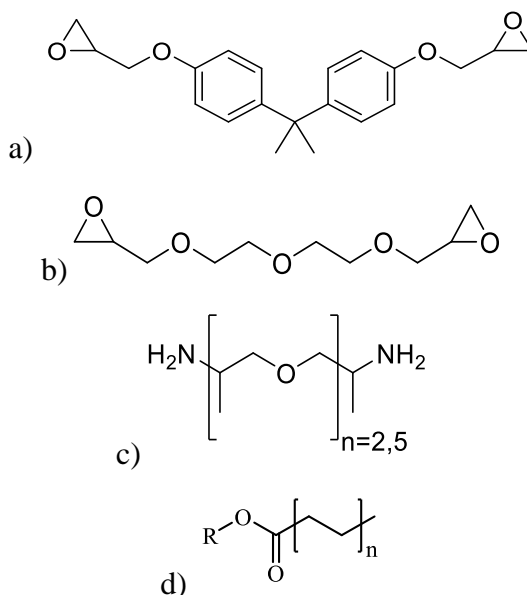


Abbildung 4.2: Referenzklebstoff (2K-Epoxid) mit a) DGEBA b) DGEPG, c) Jeffamine D230; d) Polyacrylat in physikalisch selbstklebenden Haftfilmen

Die drei Komponenten wurden im Becherglas vorgelegt, für 2 min bei vermindertem Druck (400 mbar) gerührt und für weitere 2 h bei 50 mbar entgast, um Luft- und Wassereinschlüsse zu entfernen. Zur Beschichtung wurde in einer Glovebox in trockener Atmosphäre ( $< 8,0 \text{ \% r.H.}$ ) gearbeitet, um den Einfluss einer Adsorbatschicht aus Wassermolekülen auf die grenzflächennahe Vernetzung zu minimieren. Das Herstellen freistehender Filme definierter Schichte erfolgte auch nach dem Verfahren in Abbildung 4.1. Die Schichtdicke wurde auf  $150 \text{ }\mu\text{m}$  eingestellt. Aushärtung erfolgte bei  $130 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (120 min). Für den  $90^{\circ}$ -Tapetest wurde die Haftung eines selbsthaftenden Klebfilms (3M, Magictape, Kamen, Germany) untersucht. Die Klebfilmmatrix besteht aus Cellulose. Die Klebschicht ist ein Klebstoff auf Polyacrylatbasis (vgl. Abbildung 4.2d)

### 4.1.2 Metallische Substrate und Hybride Werkstoffe

#### 4.1.2.1 Metalle

Die verwendeten metallischen und hybriden Werkstoffe sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Die Legierungszusammensetzungen sind anhand entsprechender Datenblätter unvollständig oder betriebsgeheim. Auf eine quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung jeder Legierung wird jedoch in den Ergebnis-Kapiteln eingegangen. Die letzte Spalte der folgenden Tabelle gibt an, welchem Kapitel der experimentellen Untersuchungen das jeweilige Substrat zugeordnet ist.

Tabelle 4.2: Metallische Substrate und Hybridwerkstoff

Bezeichnung	Stärke	Materialgruppe	Hersteller	Kap.
DC04+ZE	0,6 mm	Tiefziehstahl	Salzgitter	8.1
DX54D+ZM100	0,8 mm	Tiefziehstahl	TataSteel	5, 6
HX340LAD+Z100	1,0 mm	Tiefziehstahl	Voestalpine	8.2
HCT780XD+Z100	1,8-2,0 mm	Dualphasenstahl	Salzgitter	7
Rein-Zn / -Al / -Mg	0,1-0,3 mm	Reinmetalle	Goodfellow	7

Bei dem DC04 handelt es sich um einen kaltumformbaren Stahl. Die Zinkauflage ZE ist eine elektrogalvanisch abgeschiedene Schicht mit wenig Verunreinigungen ( $< 0,22\%$ ). Der Stahl DX54D ist ein Tiefziehstahl mit ZM100-Schmelztauchlegierungsüberzug ( $\text{ZM100} = 100 \text{ g/m}^2$ ) aus Zn und jeweils 1,6 Gew.-% Al und Mg. Der HX340LAD ist ein höherfester Tiefziehstahl mit Z100-Schmelztauchverzinkung. Der HCT780XD ist ein Dualphasenstahl für hochbeanspruchende Karosserie Elemente mit einem Z100-Schmelztauchüberzug. Die Schichtdicke aller Legierungen liegt bei 5-10  $\mu\text{m}$ . Bei den Reinmetallen von Zn, Al und Mg handelt es sich jeweils um Reinmetallfolien ( $d = 0,3 \text{ mm}$ ) mit einer Reinheit von  $> 99,9 \%$ .

#### 4.1.2.2 Vorimprägniertes Kohlenstofffasergelege

Als CFK wurde von der Firma SGL CARBON das Material „SIGRAPREG C U300-0/NF-E420/38%“ verwendet. Dabei handelt es sich um ein mit Epoxidharz vorimprägniertes CFK-Gelege.

Bei dem CF-Gelege „SIGRAPREG C U300-0/NF“ sind die Kohlenstofffasern (50000 Stück) unidirektional angeordnet und haben ein Faserflächengewicht von  $300 \text{ g/cm}^2$ . Die Aushärtung kann bei Temperaturen zwischen  $80^\circ\text{C}$  und  $160^\circ\text{C}$  erfolgen. In dieser Arbeit wurde für alle hergestellten Hybride im CFK eine Stapelung mehrerer Lamine verwendet. Die Stapelung erfolgte bidirektional mit der Reihenfolge ( $0_2/90_2/0_2$ ) gestapelt. Es

wurde eine abwechselnde um 90° gedrehte Doppelstapelung der unidirektionalen CF-Lamine verwendet, da so in Simulations-basierten Vorversuchen die besten Ergebnisse erzielt wurden, unter Berücksichtigung auftretender Kräfte in einem hybriden Stoßfängerquerträger.

Das Epoxid „E420/38%“ besitzt einen Harzanteil von 38 %. Das System kennzeichnet eine für das Prepreg-Pressverfahren erforderliche schnelle Aushärtung. Die Aushärtungsdauer mittels thermischem Pressverfahren lag für eine Temperatur von 150 °C zwischen 3 und 5 Minuten, bei einem Anpressdruck von 3 bar.

Die hybriden Versuchskörper wurden alle hergestellt am Institut für Leichtbau im Automobil (LIA), Universität Paderborn, unter der Aufsicht von Jan Striewe.

*Tabelle 4.3: CFK-Prepreg Firma SGL Carbon*

Bezeichnung	Materialdicke	Materialgruppe	Hersteller	Kap.
SIGRAPREG® CU300-0/NF	6 mm	CF-Gelege	SGL Carbon	7
E420/38%	300 µm	Epoxidharz	SGL Carbon	7

## 4.2 Oberflächenanalytik

In diesem Kapitel werden die verwendeten Geräte, geräte- sowie versuchsspezifischen Parameter, die analytische Vorgehensweise und die für jede Art einer Messung angewandte Probenpräparation kurz beschrieben.

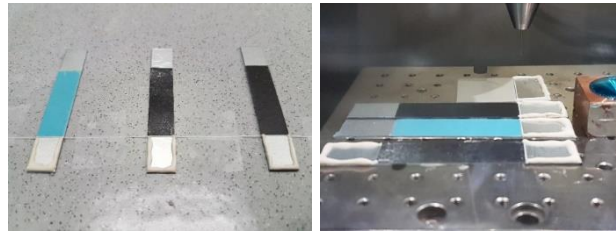
### 4.2.1 In-Situ Analyse von Delaminationsprozessen mittels SKP

#### 4.2.1.1 SKP-Delaminationstest

Für den SKP-Delaminationstest wurden Proben mit freistehendem Klebstofffilm und einem Elektrolytreservoir angefertigt auf Basis der vorliegenden Arbeiten in der Literatur [102, 108, 134]. Ein Beispiel fertiger Proben ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Alle SKP-Delaminations-Proben hatten ein Maß von 1 x 4 cm. So konnten auf dem Probentisch bis zu 10 Proben gleichzeitig montiert werden. Die Proben wurden im Sandwichverfahren mit Klebstofffilmen von 150 µm Dicke beschichtet (vgl. Abbildung 4.1). Das Elektrolytreservoir an einem Ende der Probe wurde mit einem schnellhärtenden 2K-Klebstoff auf PMMA-Basis präpariert (X60-A + X60-B, Marks GmbH, Eisenberg, Deutschland).

Am Übergang Metall/ Klebstoff wurde ein Nylonfaden als Überlaufschutz von Elektrolyt auf den freistehenden Klebstofffilm angebracht. Über den Nylonfaden wurde gleichzeitig

ein gleichmäßiger Eintritt von Elektrolyt in die Metall / Polymer- Grenzfläche gewährleistet. Für alle SKP-Messungen wurden Cr-Ni-Nadeln als Sonde mit einem horizontalen Durchmesser von 20  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$  am Messkopf der Sonde angefertigt.



*Abbildung 4.3:* Beispiel für die Präparation von SKP-Delaminations-Proben (links) und eingeschleuste Proben in der Messkammer (rechts) mit Cu/Cu<sup>2+</sup>-Tiegel rechts im Bild

Abbildung 4.4 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des Messkopfes einer verwendeten Sonde. Für die Herstellung von dünnen Sonden wurden die Cr-Ni-Nadeln in einer Elektrolysezelle gegen eine Platinelektrode anodisch oxidiert. Für eine Abflachung des Nadelkopfes wurde anschließend eine mechanische (Sonde > 50  $\mu\text{m}$ ) oder eine Ionenpolitur (Sonde < 50  $\mu\text{m}$ ) durchgeführt. Vor dem Einschleusen der Proben wurde die Kammer mittels automatisierter Luftfeuchterege lung auf die nötige relative Luftfeuchtigkeit gebracht. Zur Herstellung einer feuchten Atmosphäre wurde ein 3-Wege-Mischer und ein softwaregesteuerter Feuchte-Trockenluft-Mischer (HyGrow RH-Generator, GrowControl, Deutschland) verwendet.



*Abbildung 4.4:* Elektrolytisch hergestellte SKP-Sonde (Cr-Ni-Draht) mit einem Durchmesser von 25  $\mu\text{m}$  vor der Abflachung mittels Ion-Polisher

Für die Reproduzierbarkeit wurden alle SKP-Proben vor dem Einschleusen für 24 h bei 40 °C und > 90 % r.H. ausgelagert. Auf diese Weise wurde für alle Proben ein vergleichbarer Ausgangszustand geschaffen. Die Sättigung der Klebstofffilme mit Wasser minierte zudem das Auftreten von störenden elektrischen Feldern durch elektrostatisch aufgeladene Flächen. Als Referenzprobe diente ein Kupfertiegel, gefüllt mit gesättigter CuCO<sub>4</sub>-Lösung, der so das Redoxpaar Cu/ Cu<sup>2+</sup> in der elektrochemischen Spannungsreihe simulieren sollte. (vgl. Abbildung 4.3, rechts).

Eine Auswertung des Absolutpotentials konnte so durch Addieren des SHE dieses Redoxsystems reproduziert werden. Bei allen SKP-Messungen wurden Schrittweiten von  $10\text{ }\mu\text{m}$  als Standardvorschubgeschwindigkeit gewählt.

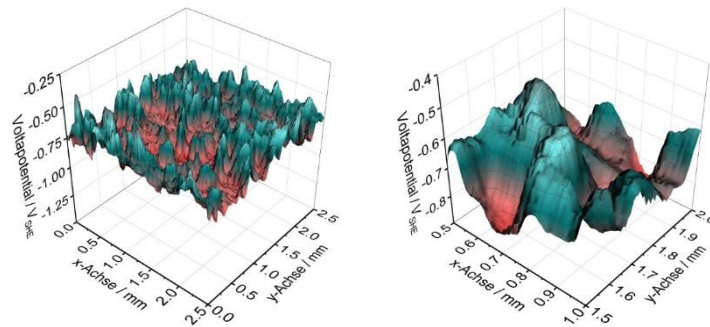


Abbildung 4.5: 3-D-SKP-Potentialmapping einer ZnAlMg-Legierung (RT, 50 % r.H.)

Dies erhöhte gerade bei der Verfolgung von korrosiver Unterwanderung die Auflösung anodischer und kathodischer Bereiche oder Übergangspotentialkanten. Eine hochauflösende Beispielmessung mit  $20\text{ }\mu\text{m}$  Sonde zur 3D-Abbildung der Potentialverteilung einer ZnAlMg-Beschichtung ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Die Verteilung anodischer und kathodischer Bereiche kann bei einem entsprechenden mikroskopischen Bild mit der jeweiligen metallischen Phase an der Oberfläche korreliert werden.

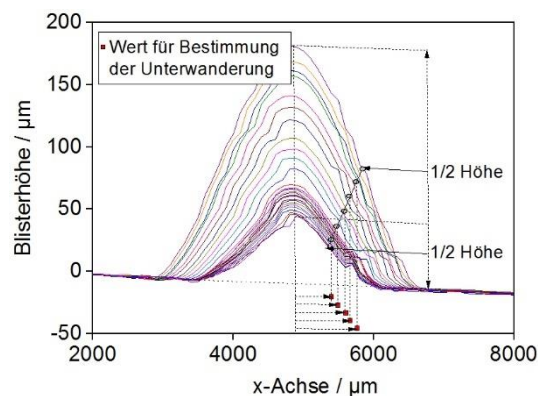


Abbildung 4.6: Beispielhaft: Methodik zur Bestimmung von Delaminationsraten

Die Auswertungen der durchschnittlichen Delaminations- bzw. Enthftungsgeschwindigkeiten beruhen auf einer Halbwertsanalyse der durchschnittlichen Potential- bzw. Höhendifferenz. Die abgelesenen Werte lagen somit immer im Wendepunkt der Potential-Weg-Kurven bzw. Profil-Weg-Kurven. Die Methodik der Auswertung ist in Abbildung 4.6 für

das Ablesen der Halbwertshöhen in Abhängigkeit der Zeit schematisch dargestellt. Jede Profil-Weg-Kurve stellt eine Messung zu einer gegebenen Zeit dar.

#### 4.2.1.2 SKP-BT

Mittels des SKP-BT können gleichzeitig Daten über forcierte mechanische und korrosive Enthftung eines Polymerfilms von festen Substratoberflächen in-Situ erhalten werden. Der Sinn des SKP-BT ist, eine Blase unterhalb der Klebstoffschicht zu simulieren, um die chemischen und mechanischen Mechanismen aufzulösen, die vor allem das radiale Wachstum des Defektbereichs bestimmen. Für den SKP-BT war das Anfertigen gesonderter Proben notwendig. Vor der Klebstoffapplikation wurde in der Mitte des Bleches eine 1 mm breite Bohrung angesetzt ohne das Material vollständig zu durchbrochen.

Anschließend erfolgte die Beschichtung mit dem Modellklebstoff wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben. Der Ausstand der Bohrung konnte im Nachgang mit verdünnter Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ , 5%) entfernt werden. Die Probengeometrie ist in Abbildung 4.7 dargestellt und zeigt eine halbentfernte Klebstoffschicht (grün) auf der Substratoberfläche.

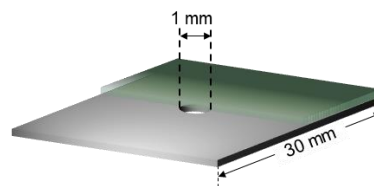


Abbildung 4.7: SKP-BT-Probengeometrie

Als Messeinrichtung wurde eine von Posner et al. selbst entwickelte Messzelle (vgl. Abbildung 4.8) verwendet [135]. Der Defekt wurde vor dem Einbau in die Messzelle mit einer Pipette mit 0,5 M NaCl-Lösung gefüllt. So wurden Lufteinschlüsse bei Druckauftrag und Elektrolytbefüllung verhindert. Der Elektrolyt wurde über einen Druckbehälter, fixiert auf einem senkrecht beweglichen Stativ, außerhalb der Messkammer auf den Flüssigkeitsspiegel des Blisters gebracht. So wurde ein mechanisch unbelasteter ( $p = 0$ ) Ausgangszustand hergestellt.

Die Druckregelung erfolgte über ein automatisches Regler-System (Bronkhorst E-7500-AAA) mit einem 2-Ventil-Druckmessgerät (Bronkhorst-Mättig GmbH, Kamen, Deutschland). Für eine konstante Polarisation des Defektbereichs wurde an den ZnAl-Legierungen auf  $U_{\text{SHE}}(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V}_{\text{SHE}}$  bzw. für ZnAlMg-Legierungen auf das Mischpotential  $U_{\text{Mix}}(\text{ZM}/\text{ZM}^{n+}) = -1,0 \text{ V}_{\text{SHE}}$  in einer 3-Elektroden-Anordnung polarisiert (vgl. Abbildung 4.8 rechts). Für die Polarisation wurde der Potentiostat Typ „PGU-10V-200mA-OEM“ (Elektronik Labor Peter Schrems, Münster, Deutschland) verwendet. Spezifische

Messparameter, die der jeweiligen Messung angepasst waren, sind in den entsprechenden Kapiteln berücksichtigt.

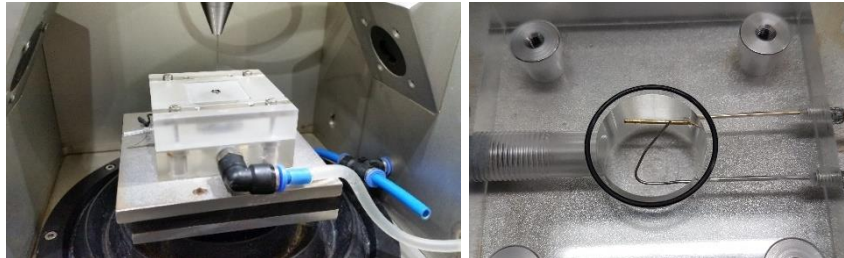


Abbildung 4.8: SKP-BT-Zelle (links) mit 3-Elektroden-Anordnung (rechts) [135]

#### 4.2.2 Korrosionsproduktanalyse mittels Raman-Mikroskopie

Das in dieser Arbeit verwendete Raman-Spektroskop Renishaw In Via Raman Spektroskop ist gekoppelt mit dem Lichtmikroskop Leica DM 2500 M (vgl. Abbildung 4.9), woraus die Messmethode Raman-Mikroskopie resultiert. Alle Ramanspektren wurden nicht-konfokal mit einem RL633-nm-HeNe-Laser mit einer Leistung von 8,8 mW und einem 50xLD-Objektiv (Long Distance) für Korrosionsanalysen und mit einem N PLAN 100xObjektiv für die Charakterisierung von Substratoberflächen vor Korrosion aufgenommen. Die Aufnahmezeit für jeden Messpunkt wurde auf 10 s eingestellt. Jeder Messpunkt wurde iterativ 3x gemessen. Zur Datenaufzeichnung und -verarbeitung wurde das Programm „Wire 5.0“ (Renishaw, Gloucestershire, UK) verwendet.



Abbildung 4.9: Kombination aus Renishaw InVia Raman Spektroskop und Leica DM 2500 M Mikroskop

#### 4.2.3 Strukturaufklärung organischer Beschichtungen mittels IR

Analysen der organischen Beschichtungen wurden unter Verwendung eines Vertex 70 & PMA 50 (Bruker Optik GmbH, Deutschland) durchgeführt (s. Abbildung 4.10). Es wurde



sowohl mit und ohne Polarisationsmodulation (PM) des monochromatischen Lichts gemessen. Der Einfallswinkel bei jeder Messung wurde auf  $76^\circ$  gesetzt (Streifender Einfall). Als Detektor wurde der Quecksilber-Cadmiumtellurid (MCT) Detektor ausgewählt, da er einen breiten Wellenlängenbereich abdeckt und die für die Messungen notwendigen Banden sicher abbilden kann. Sowohl PM-IRRAS als auch FT-IRRAS Spektren wurden mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  und einer Iteration von 256 Einzelspektren aufgenommen. Bei FT-IRRAS-Messungen waren teilweise 512 Iterationen notwendig, um genügend Intensität für die Auswertung zu erhalten. Die Auswertung erfolgte mit der Software Opus 7.0 (OPUS Instruments, Norwich, UK). Zur Subtraktion auftretender Wasserbanden wurde ein Si-Wafer über CVD mit Gold (200 nm) beschichtet und als Referenzprobe verwendet.



Abbildung 4.10: Bruker Optics © Vertex 70 / Hyperion 1000 Kombination

#### 4.2.4 Oberflächen- und Schichtanalyse mittels REM, FIB und EDX

Untersuchungen der Oberflächenstrukturen wurden mit dem REM NEON®40 (Zeiss, Germany) durchgeführt (s. Abbildung 4.11). Die Analysen erfolgten bei vermindertem Druck von  $10^{-9}$  bar.

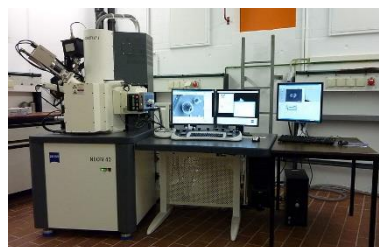


Abbildung 4.11: Neon® 40 (Zeiss), Universität Paderborn, Fachbereich CMP

Das verwendete REM arbeitet mit einer Feldemissionskathode (FE) und kann ein breites Spektrum an Elektronen aus der Anregungsbirne detektieren, da sowohl ein SE2- als auch

ein In-Lens Detektor vorhanden ist. Für die Untersuchungen wurden beide Detektoren nach Bedarf eingesetzt. Für die REM-Aufnahmen wurde bei geringer Beschleunigungsspannung von 2 kV gearbeitet. Zur Analyse des Schichtaufbaus der anorganischen ZnO-Schichten wurden FIB-Schnitte unter Verwendung einer Ga-Flüssigmetallionenquelle (LMIS) mit 6 kV auf die Oberflächen beschleunigt.

Für die Aufnahme der EDX-Spektren wurde bei höheren Beschleunigungsspannungen (20 kV) gearbeitet. Die Detektion erfolgte mittels des integrierten Ultra Dry EDX-Detektor (Thermo Fisher Scientific, Massachusetts, USA). Die EDX-Spektren wurden alle mit der Point&Shoot-Methode gemessen, bei der REM und EDX auf derselben betrachteten Region aufgenommen werden konnten. So wurden hochauflösende Aufnahmen mit der Information über die chemische Zusammensetzung kombiniert.

#### 4.2.5 Strukturaufklärung mittels XPS

Die XPS-Spektren wurden unter Verwendung eines Quantum 2000 ESCA + UHV-Systems (Scienta Omicron, Taunusstein, Deutschland) bei einem Basisdruck von  $< 2 \cdot 10^{-10}$  bar durchgeführt (s. Abbildung 4.12). Als Strahlungsquelle diente monochromatische Röntgenstrahlung, emittiert aus einer Al-K $\alpha$ -Quelle bei 1486,7 eV. Die Strahlgröße betrug 100 x 100  $\mu\text{m}$ . Die spektrale Auflösung lag bei 0,77 (Kernspektren) oder 2,2 eV (Weitbereichsspektren), bestimmt aus der Breite des Kernpegelübergangs des Ag 3d<sup>3/2</sup> Orbitals.



Abbildung 4.12: PIA-SYS (Paderborn Integrated System)

Bei allen Messungen wurde bei einem Emissionswinkel von 46 - 60° zur Normalen der Substratoberfläche gemessen, was im Mittel einer Tiefenauflösung von 3 - 5 nm entspricht. Alle Spektren wurden mit der Software CasaXPS (Casa Software Ltd, Version 2.3.17dev6.2r) ausgewertet und vor jeder Auswertung wurden die Übersichts- und Detailspektren relativ zur C-C-Komponente des C1s-Signal (284,8 eV) korrigiert.

#### 4.2.6 Bestimmung der Wasseraufnahme in Klebstoffen mittels EIS

Für die EIS-Messungen wurden maßgeschneiderte, temperierbare, doppelwandige Aufsatz-Zellen verwendet (vgl. Abbildung 4.13).

Zur Temperierung auf konstant 20 °C wurde ein Wärmetauscher (Lauda RE 1225 Eco Silver, Lauda DR. R. WOBSE GmbH & Co.KG, Lauda-Königshofen, Deutschland) eingesetzt. Es wurde im 3-Elektrodenaufbau verfahren mit einem Graphitstab als CE. Als RE wurde eine Ag/AgCl-Elektrode (3M, DriRef, WPI) verwendet.



Abbildung 4.13: Temperierbare EIS-Aufsatz-Zelle

Die drei Klebstoffsysteme wurden parallel untersucht, indem separierte Potentiostaten (Interface 1000E, Gamry Instruments, Warminster, USA) parallel angeschlossen waren. Zur Vermeidung von elektrischen Störquellen wurden die Messungen in einem Faraday-Käfig durchgeführt (Gamry VistaShield, Gamry Instruments, Warminster, USA). Gemessen wurde in einem Frequenzbereich von 0,1 Hz bis  $10^5$  Hz mit einer Auflösung von 10 Messpunkten/ Dekade. Der Potentialbereich wurde auf 30 mV ( $\pm 15$  mV vs. OCP) gesetzt. Der Zellenradius betrug 2,2 cm, was einer Fläche von  $3,8 \text{ cm}^2$  entspricht. Als Elektrolyt wurde 0,05 M NaCl-Lösung verwendet. Die Auswertung erfolgte mit der Software „Gamry Echem Analyst“ (Version 6.25, Gamry Instruments Inc., USA). Die Messzeit jeder Einzelmessung betrug 24 h. Vor jeder EIS-Messung wurde für 2 min das OCP gemessen.

#### 4.2.7 Stromdichte – Potential Messungen

Voltammetrische Untersuchungen (LSV und CV) wurden alle mit dem gleichen Potentiostat (Referenz 3000, Gamry Instruments, Warminster, USA) aufgenommen. Die 3-Elektroden-Anordnung und die verwendete Trichterzelle sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Als RE wurde eine Ag/AgCl-Elektrode (3M, DriRef, WPI), als CE ein Golddraht

verwendet. In allen Fällen wurde Chlorid-freier Boratpuffer als Elektrolyt genutzt (pH 8,4, 19,1 g/l Natriumtetraborat Decahydrat, 12,4 g/l Borsäure und 7,1 g/l Natriumsulfat) verwendet.

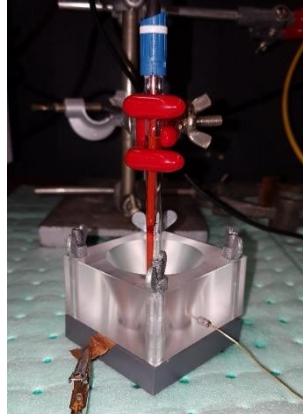


Abbildung 4.14: Trichterzelle der elektrochemischen Analysemethoden LSV/ CV

Die Messfläche betrug mit  $d = 1 \text{ cm}$   $3,14 \text{ cm}^2$ . Bei LSV-Messungen wurde eine Vorschubgeschwindigkeit von  $v = 1 \text{ mV/s}$  (quasistatisch), bei CV-Messungen  $v = 60 \text{ mV/s}$  gewählt. Alle Messungen wurden bei offenem Elektrolyten (an atmosphärischer Luft) bei RT durchgeführt. Vor jeder LSV-Messung wurde eine OCP-Messung (120 s) aufgenommen. Für die CV-Messungen wurden jeweils 5-10 Zyklen in einem festen Potentialbereich (vs. OCP) aufgenommen. Die Potentialgrenzen werden in den jeweiligen Ergebnissen aufgeführt und erläutert.

### 4.3 Prüfmethoden

#### 4.3.1 90°-Schälversuche

Zur Untersuchung adhäsiver Schälkräfte des  $150 \mu\text{m}$  dünnen Films aus Modellklebstoff bzw. der physikalischen Haftfilme aus Polyacrylat wurden in einer geeigneten Prüfvorrichtung im konstanten Winkel von  $90^\circ$  zur Oberflächen-Normalen Messungen zur Bestimmung des mittleren Schälwiderstands gemacht.

Die Vorrichtung besteht aus einem motorisierten, horizontal beweglichen Tisch „P90-200N“ (Hans Schmidt & Co GmbH, Waldkraiburg, Germany) und einem vertikal zur Oberflächen-Normalen beweglichen Schälprüfstand „MV-220“ (IMADA, Tokyo, Japan) (vgl. Schema Abbildung 4.15). Die Systeme wurden gekoppelt, sodass beide Bewegungen simultan ablaufen, was bei dem abgeschälten Polymerfilm zu einem konstanten Schäl-Biegungswinkel von  $90^\circ$  führt.

Als Kraftmessdose diente ein digitales Newtonmeter „ZP-5“ ( $F_{\text{Max}} = 10 \text{ N}$ ,  $\sigma = 0,01 \text{ N}$ , IMADA, Tokyo, Japan). Die Auswertung der durchschnittlichen Schälkraft erfolgte im Plateau-Bereich der Kraft-Abstands-Kurven. Die Auswertung erfolgte mit der Datenerfassungssoftware „ZP-Rekorder“ (Version 1.2, IMADA, Tokyo, Japan). Die Software detektiert 1000 Messwerte/s. Durch Fixierung der Vorschubgeschwindigkeit des Probentisches auf  $1 \text{ mm/s}$  konnten die Messwerte uniform durch 1000 dividiert werden, wodurch der Mittelwert mit der Einheit  $\text{N}$  aus 1000 Messwerte/s bzw. 1000 Messwerten/mm erhalten wurde. Durch Division dieses Mittelwertes durch die vorliegende Filmbreite erhält die Schälkraft die normierte Einheit  $\text{N/m}$ . Zur Reproduzierbarkeit wurden jeweils fünf Wiederholungen ausgeführt. Die Mittelwerte daraus wurden in Balkendiagrammen graphisch dargestellt.

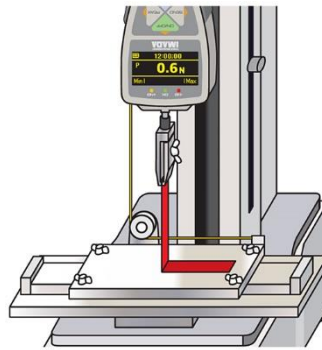


Abbildung 4.15: Schema der Prüfstandvorrichtung im 90°-Schältest

Im 90°-Tapetest wurden die Polyacrylat-Klebfilme mit einer Druckauftragsrolle bei konstanter Auftragskraft ( $2 \text{ N}$ ) und konstanter Geschwindigkeit von  $10 \text{ mm/s}$  an die Probenoberfläche gepresst. Die Proben wurden anschließend für  $24 \text{ h}$  bei RT stabilisiert. Versuche von Nadlinger zeigten, dass mit dieser Prozedur reproduzierbare Kräfte gemessen werden und vergleichbare Studien an Oberflächen erhalten werden können [136]. Die anschließende Prüfung fand unter atmosphärischen Bedingungen statt.

Zur Prüfung der Nasshaftung im 90°-Peeltest wurden die mit dem Model-Epoxidharzklebstoff beschichteten Substrate für  $24 \text{ h}$  bei  $40 \text{ °C}$  und  $> 90 \text{ \% r.H.}$  vorgealtert. Die Prüfung selbst fand auch unter hoher relativer Luftfeuchtigkeit statt. Der Prüfstand war hierzu mit einer PVC-Box ausgerüstet, in der die relative Luftfeuchtigkeit von  $> 90 \text{ \% r.H.}$  permanent durch einen gleichförmigen Gasvolumenstrom (Laborluft) und drei mit Reinstwasser gefüllte Gaswaschflaschen aufrechterhalten wurde. Der Polymerfilm wurde unter diesen Bedingungen mit einem Skalpell in mehrere Schälbahnen aufgeteilt. Die Prüfung erfolgte immer direkt im Anschluss. Ausgewertet wurden nur die Kraft-Abstandskurven der innen liegenden Schälbahnen, um Randeffekte auszuschließen. Die Auswertung erfolgte analog zu der im 90°-Tapetest.

### 4.3.2 Kurzbalkenbiegeversuch

In Anlehnung an DIN EN ISO 14130 wurden Prüfungen an Metall-CFK-Hybriden zur Bestimmung der interlaminaren Scherfestigkeit (ILS) durchgeführt. Normalerweise gilt diese Norm allgemein für Faserverstärkte Kunststoffe. Eine Übertragbarkeit des Versuchs sollte Kenntnisse über die Stabilität des 2-Grenzschichtsystems Metall / Epoxid / CFK ermöglichen.

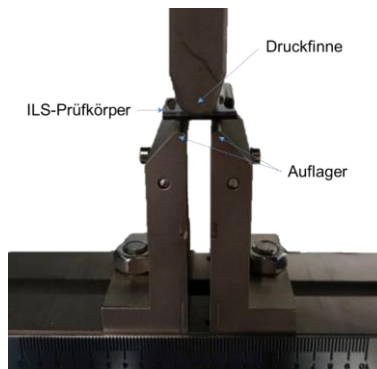


Abbildung 4.16: 3-Punktbiegeversuch zur Bestimmung der ILS

Eine Initiation des Schubversagens der Grenzschicht wird nur erreicht, wenn die verklebten Komponenten gleichgroße Biegesteifigkeiten besitzen. Aus diesem Grund wurde bei der Probenanfertigung die asymmetrische Materialauswahl durch die jeweilige Dicke kompensiert. Es wurden Proben mit einem Gesamtmaß von  $1 \times 2$  cm, einer CFK-Dicke von 1,2 mm und einer Metaldicke von 1,0 mm hergestellt. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 1 mm/min.

### 4.3.3 Einfach überlappter Scherzugversuch

Auch zur Charakterisierung der hybriden Verbunde wurden mit einfach überlappten Versuchskörpern die Zugscherfestigkeiten in Abhängigkeit der metallseitigen Oberflächenmodifikation ermittelt. Angelehnt an die DIN 1465 wurden Versuchskörper mit angepassten Maßen von  $13 \times 2,5$  cm und einem Überlappungsbereich von 1,25 cm Länge angefertigt (vgl. Abbildung 4.17). Es wurde ein Abstand von mindestens 5 cm zwischen Einspannung und Überlappung eingehalten. Anstelle einer vollflächigen Verbindung wurden die äußeren Bereiche mit einer wärmebeständigen ETFE-Folie ( $d = 12,5 \mu\text{m}$ ) entkoppelt. Die genannten Maßnahmen inhibierten eine Schälbelastung durch Verkipfung als Folge unterschiedlicher Steifigkeiten von Metall- und CFK-Komponente.

Die Probenpräparation und die Durchführung der Versuche erfolgte am Lehrstuhl für Leichtbau im Automobil (LIA), Universität Paderborn, unter der Aufsicht von Jan Striewe. Verwendet wurde eine Universalprüfmaschine MTS Criterion vom Typ C45. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 0,2 mm/min. Weitere Kenndaten der Scherzugprüfung sind der Tabelle 4.4 zu entnehmen.

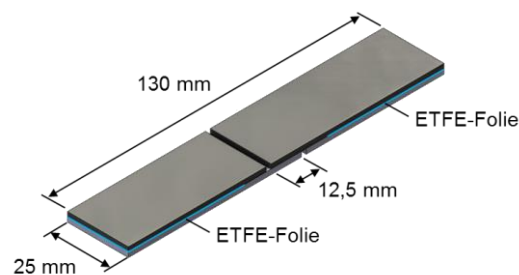


Abbildung 4.17: Einfach überlappte hybride Scherzugprobe

Tabelle 4.4: Kenndaten des MTS Prüfzylinders der Scherzugeinrichtung

Kraftmesseinrichtung	MTS 810 250 kN
Dynamische Nennkraft	250 kN / 20 kN Zug oder Druck
Fehler	$\leq 0,2 \%$
Wegbereich (Kolben)	$\pm 250$ mm
Messdistanz FDM	5 mm $\pm$ 2,5 mm

#### 4.3.4 Risszähigkeit und Energiefreisetzungsrate

Um die hybriden Verbundsysteme hinsichtlich ihrer Risszähigkeit und Energiefreisetzungsrate zu untersuchen wurden Lastszenarien nach Mode I (DCB) und Mode II (ENF) untersucht. Die Prüfkörper haben in beiden Fällen eine Abmessung von 17,5 x 2,5 cm. Die Prüfkörperdicke lag bei maximal bei 1,8 mm. Bei den DCB-Proben wurde ein definierter Anriss ( $a = 5$  cm,  $d = 12,5$   $\mu$ m) mittels temperaturstabiler Teflon Folie hergestellt. Die Vorschubgeschwindigkeiten lagen für die DCB-Proben bei 2 mm/min und für die ENF-Proben bei 0,5 mm/min.

Zur Auswertung der DCB-Versuche wurde der Rissfortschritt in Abhängigkeit der Kraft und der Distanz zwischen den beiden Biegebalken detektiert. Zur Detektion wurde ein optisches Messsystem mit einer Aufnahmefrequenz von 1 Hz genutzt. Als Maßstab wurde eine angepasste Skala (mm) angebracht. Die statistische Auswertung wurde nach der „Modified Compliance Calibration“ (MCC) Methode durchgeführt. Zur Berechnung der



Energiefreisetzungsrate  $G_{DCB}$  (vgl. Abschnitt 3.8.3) musste die Variable  $A$  berechnet werden, die aus der Ausgleichgeraden im Diagramm „Risslänge gegen Prüfkörperdicke“ hervorgeht.

Die ENF-Versuchsauswertung erfolgte auf Basis der aufgetragenen Kraft und dem extensometrisch aufgenommenen Traversenweg. Bei der Auswertung wurde das vorzeitige initiale Risswachstum in Abhängigkeit der Maximalkraft berücksichtigt. Die Bestimmung der Kraft-Rissfortschritts-Kurve wurde analog zur DCB-Prüfung über ein optisches System erhalten. Die Berechnung der Energiefreisetzungsrate  $G_{ENF}$  (vgl. Abschnitt 3.8.3) wurde mittels „Compliance Calibration“ (CC) ermittelt.

Die Prüfungen wurden durchgeführt an der Universalprüfmaschine „Typ MTS Criterion C45“. Die maximale Kraft der Anlage liegt bei 100 kN. Weitere Kenndaten zur Prüfeinrichtung sind in Tabelle 4.5 aufgeführt.

Tabelle 4.5: Technische Daten der Universalprüfmaschine

Typ	MTS Criterion C45
Nennkraft:	100 kN
Min. Prüfgeschwindigkeit	0,005 mm/min
Max. Prüfgeschwindigkeit	750 mm/min

#### 4.3.5 Klimawechseltest VDA 621-415

An den mechanisch DIN-Norm geprüften Proben wurde als korrosive Auslagerung der VDA 621-415 Klimakammer-Wechseltest angewendet. Dabei handelt es sich um ein standardisiertes Verfahren, welches im Automotivebereich verwendet wird, um in kurzen korrosiven und thermischen Belastungszyklen realitätsnahe Szenarien zu simulieren. Der Klimawechseltest wurde durchgeführt am Lehrstuhl für Werkstofftechnik (LWF) der Universität Paderborn unter der Aufsicht von Jannik Kowatz. Der Klimawechseltest wurde durchgeführt über einen Zeitraum von 10 Zyklen. Ein Zyklus entsprach 7 Tagen und setzte sich zusammen aus:

- 24 h Salzsprühnebelprüfung, 35 °C und 100 % r. H. (DIN EN ISO 9227)
- 4 Zyklen Kondenswasser Wechselklima (DIN EN ISO 6270-2):
- 8 h Kondenswasser-Konstant Klima, 40 °C und > 95 % r. H.
- 16 h Belüftung Normklima, 23 °C und 50 % r. H.
- 48 h RT, 23 °C und 50 % r. H.



Als Alternative wurde der PV 1210 (Volkswagen AG) eingesetzt. Hier wurde über eine Prüfdauer von 5 Zyklen ausgelagert. Bei diesem Test entsprach 1 Zyklus 1 Tag. Der Zyklus dieses Tests setzte sich zusammen aus:

- 4 h Salzsprühnebelprüfung, 35 °C und 100 % r. H. (DIN EN ISO 9227)
- 4 h Belüftung Normklima, 23 °C und 50 % r. H.
- 16 h Kondenswasser Wechselklima, 40 °C und >95 % r. H. (DIN EN ISO 6270-2)

Nach dem letzten Zyklus wurden die Proben für 48 h bei Normalklima gelagert. Für die Durchführung der Klimakammerwechseltests wurde die Kammer „SKBWF 1000 A-TR-CF15“ (Liebisch Labortechnik GmbH & Co. KG, Bielefeld, Germany) verwendet. Die Prüfkörper wurden zu Verhinderung von Kondenswasser in einem Winkel von 70° zur Normalen hochkant aufgestellt.

## 5 Molekulare Strukturierung von ZnMgAl-Klebstoff-Grenzflächen

In diesem Kapitel werden Ergebnisse präsentiert, die sich auf das korrosive und adhäsive Verhalten von ZnAlMg-Legierungen im Verbund mit additivfreien Epoxidharzklebstoffen beziehen. Vor allem die Heterogenität von ZnAlMg-Legierungen wirkt sich negativ auf das adhäsive Verhalten und begünstigend auf die Bildung von Lokalelementen in korrosiven Medien aus. Daher werden zwei unterschiedliche Prinzipien der Oberflächenmodifikationen angewandt, um positive Effekte auf das Gesamtverhalten zu bestimmen. Zum einen wird eine nasschemische Vorbehandlung in alkalischem Medium und zum anderen die molekulare Oberflächenmodifikation durch Organosilane angewendet. Der Ausgangs- und die modifizierten Oberflächenzustände werden mittels XPS und FT-IR-RAS charakterisiert. Elektrochemische Stromdichte-Potential-Kurven und 90°-Peeltests zeigen die Auswirkungen der Modifikationen auf die Verbundeigenschaften. Ein Fokus wird auf das Delaminationsverhalten des Epoxidharzklebstoffes auf den modifizierten Legierungsoberflächen unter Einfluss eines korrosiven Mediums und in feuchter sauerstoffhaltiger Atmosphäre gelegt, gemessen mittels in-Situ SKP-BT. Eine nachfolgende Korrosionsanalyse mittels Raman-Mikroskopie soll die korrosiven Mechanismen aufdecken. Das Ziel dieser Teilarbeit liegt in der Optimierung der Verbundeigenschaften. Die Ergebnisse werden denen unbehandelter ZnAlMg-Legierungen gegenübergestellt und in dem Kapitel Zusammenfassung erläutert.

### 5.1 Oberflächencharakterisierung

#### 5.1.1 Nasschemische alkalische Vorbehandlung

Die alkalische Reinigung wurde durchgeführt mit alkalischen Standardreinigern der Firma Henkel. Die Lösung setzt sich zusammen aus Ridoline 1570 (30g/l) und Ridosol 1237 (3g/l). Der pH-Wert der Lösung lag bei dem verwendeten Mischungsverhältnis bei 12. Die Zusammensetzungen der einzelnen Lösungen können den folgenden beiden Tabellen entnommen werden.

Tabelle 5.1: Zusammensetzung Ridoline 1570

Inhaltsstoff	Konzentration / %
KOH	10-20
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5-10

Tabelle 5.2: Zusammensetzung Ridosol 1237

Inhaltsstoff	c / %
Alkohol alkoxyliert	> 20
Fettalkoholether	10-20
Fettalkoholethoxylat	7-25

Die Mischung wurde vor dem Reinigungsprozess mittels Magnetrührheizplatte auf 55 °C aufgeheizt. Alle alkalisch vorbehandelten Probenbleche wurden für 30 s in die Trombe der umgewälzten Lösung gehalten. Die Umwälzgeschwindigkeit betrug 150 U/min. Nach der Reinigung wurden die Probenbleche mit Reinstwasser ( $< 5 \mu\text{S/m}$ ) gespült und im Stickstoffgasstrom getrocknet. Um eine reproduzierbare chemische Analyse zu gewähren wurden die gereinigten Substrate entweder sofort in die Vakuumkammer des XP-Spektroskops eingeschleust oder in einem Exsikkator für höchstens 4 Wochen bei  $< 50 \text{ mbar}$  gelagert.

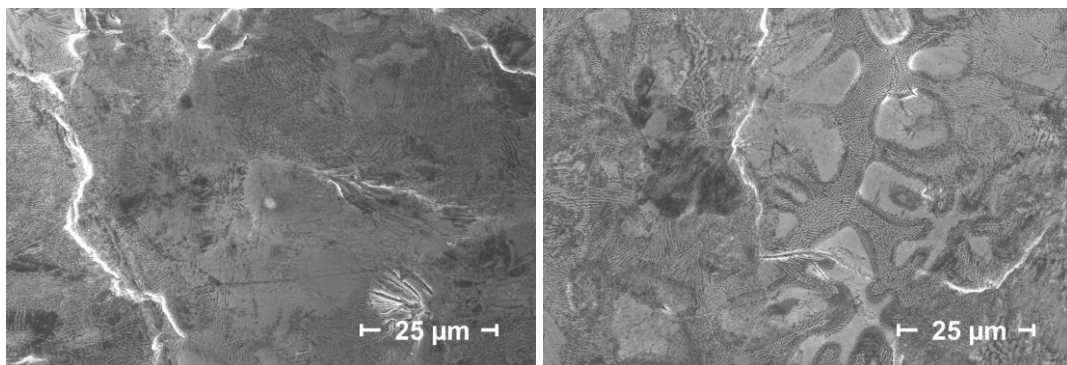


Abbildung 5.1: FE-SEM (In-Lens) Aufnahmen einer lösemittelgereinigten (links) bzw. alkalisch gereinigten (rechts) ZnAlMg-Legierung

In Abbildung 5.1 sind FE-SEM Aufnahmen (In-Lens Detektor) der ZnAlMg-Legierung vor (links) und nach (rechts) der alkalischen Reinigung gezeigt. Die Oberflächenstrukturen im rechten Bild weisen nun Korngrenzen mit Durchmessern von ca.  $20 \mu\text{m}$  auf. Dies entspricht dem Durchmesser für dendritische Phasen aus überwiegend Zink, wie sie auch von Commenda et al. [21] und später von Arndt et al. [28] in Querschliffen von ZnAlMg-Legierungen beobachtet werden konnten. Sie fanden heraus, dass ZnAlMg-Legierungen aus binären eutektischen Phasen aus  $\text{MgZn}_2\text{-Zn}$ , ternären eutektischen Phasen aus  $\text{MgZn}_2\text{-Zn-Al}$  und reinen Zn-Phasen, sogenannten Dendriten bestehen. Die Dendrite entstehen während der Aushärtung der Legierungsschmelze durch die Bildung von Agglomeraten gemäß des Phasendiagramms für eutektische metallische Phasen. [137, 138] Die

feineren Strukturen bestehen aus überwiegend Magnesium. Aluminiumreiche Phasen lagern sich an den Rändern der Zn-Dendrite an. Die Phasenverteilung und chemische Zusammensetzung der Oberfläche wurde zusätzlich mittels EDX-Spektroskopie untersucht und ist für die lösemittelgereinigte Probe in Abbildung 5.2 und für die alkalisch vorbehandelte Probe in Abbildung 5.3 zu sehen. Die Dichte der Farbpigmente korreliert hierbei mit der Konzentration des chemischen Elements in der Oberfläche der Probe und kann der Farbskala am oberen rechten Rand jedes Bildes entnommen werden. Für eine bessere Interpretation der einzelnen Elementkonzentrationen wurde auf eine normierte Farbskala verzichtet.

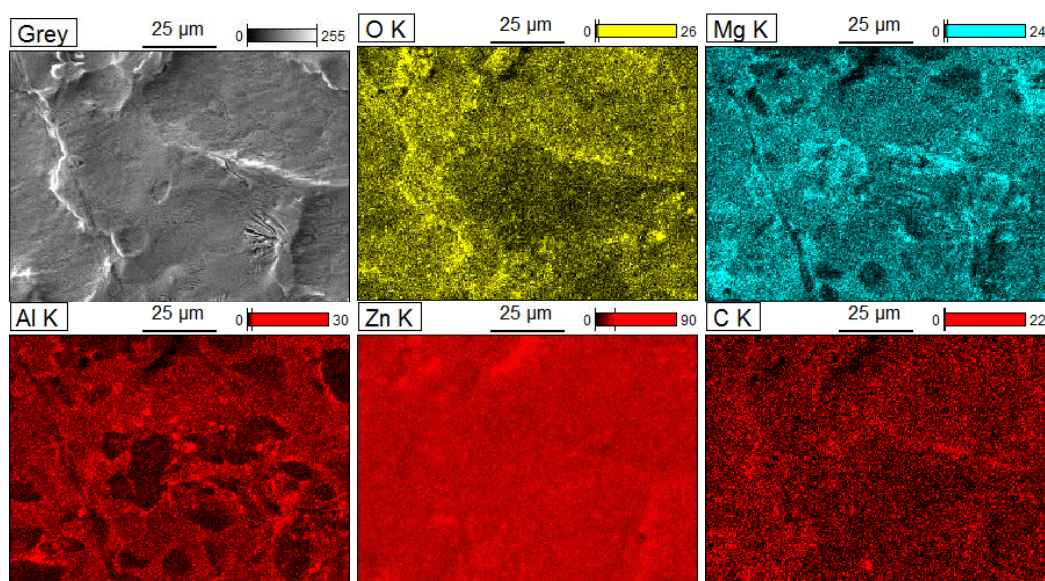


Abbildung 5.2: EDX-Mapping ZnAlMg-Legierung, lösemittelgereinigt

Die Auflösung des Detektors ermöglicht hier eine klare Zuteilung angereicherter metallischer Phasen. Wie z.B. die Abbildung für Aluminium (Al K-Linie, rot) zeigt, kann eine Anreicherung an den Zn-Dendriten beobachtet werden. Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen für eine Detektion reicht bis 1 µm tief in den Bulk des Materials. Daher erscheint die Verteilung von Zink (Zn K-Linie, rot) auf der gesamten Oberfläche, nur an wenigen Stellen erreicht die Konzentration weniger als 10%. Dies zeigt, dass die Deckschicht, welche nach Arndt et al. wenige Mikrometer beträgt, nur stellenweise dicker als die Eindringtiefe des Elektronenstrahls bzw. Austrittstiefe der Röntgenstrahlen beträgt. Klarer wird die Verteilung der drei Hauptbestandteile der Legierung, wenn man die farblichen Bilder übereinanderlegt. Dunkle Stellen in den Bildern für Al oder Mg sind komplementär mit Zn angereichert. An diesen Stellen ist die Deckschicht dünner als die Eindringtiefe oder besteht überwiegend aus Zink.

Die alkalisch vorbehandelte Probe beeinflusst direkt die Konzentration Mg-reicher und Al-reicher Phasen in der Oberfläche, sowie passiv die Zn-Konzentration durch eine Zunahme des Durchmessers der oberflächlichen Zn-Dendrite. Die hellen Bereiche des FE-SEM-Bild aus Abbildung 5.1 können nun auch eindeutig Zn-Dendriten zugewiesen werden.

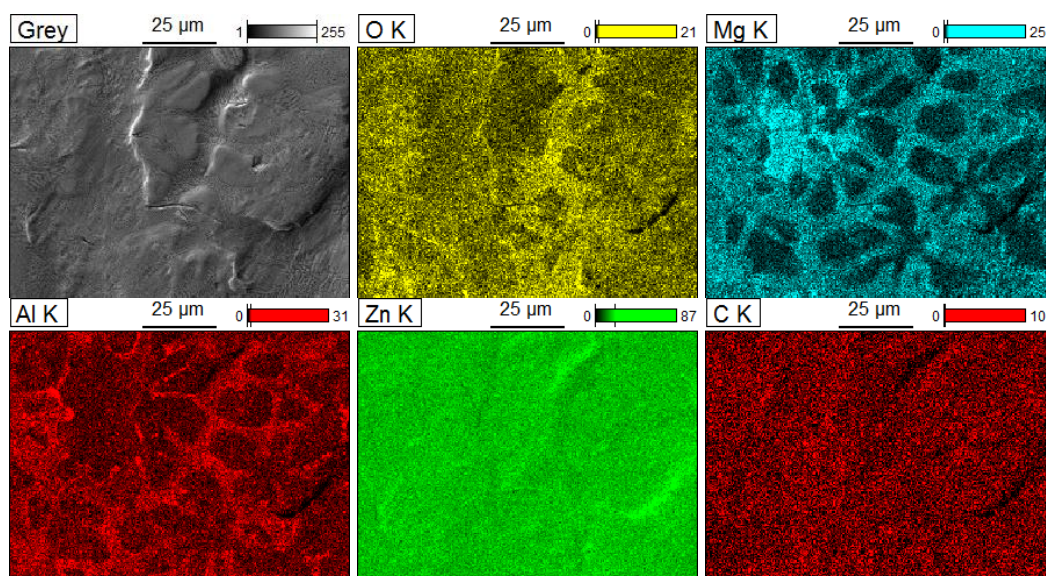


Abbildung 5.3: EDX-Mapping ZnAlMg-Legierung, alkalisch gereinigt

Die chemische Struktur und das Verhältnis der chemischen Bestandteile werden durch die alkalische Vorbehandlung verändert. Eine genauere elementare Analyse wurde mittels XPS durchgeführt und wird ab Abbildung 5.4 erläutert. Die XPS-Übersichtsspektren für die lösemittelgereinigte und alkalisch vorbehandelte ZM-Probe sind in Abbildung 5.4 gezeigt. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

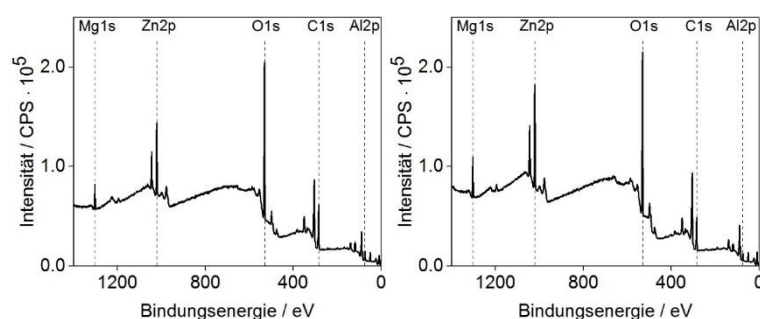


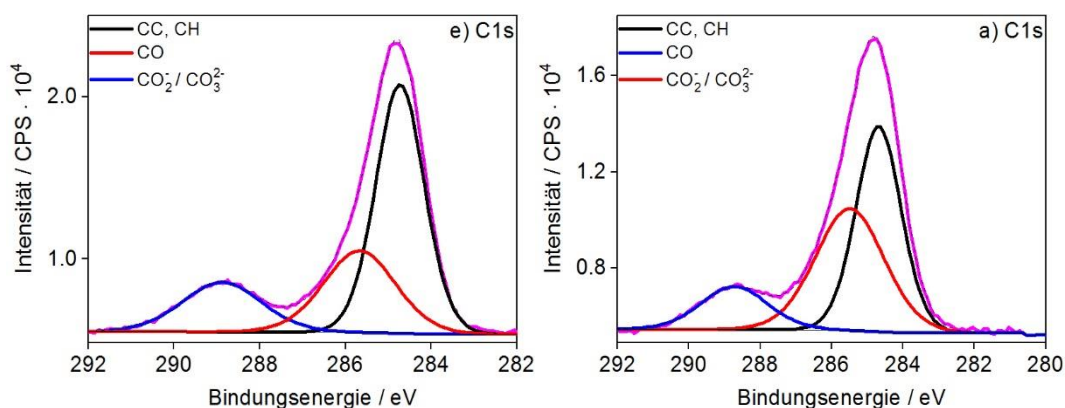
Abbildung 5.4: XPS Übersichtsspektrum ZM, lösemittelgereinigt (links) und ZM, alkalisch vorbehandelt (rechts)

Die atomare Konzentration (At-%) in der letzten Spalte der folgenden Tabelle belegt eine Zunahme der Zn-Anteile um 2,2 At-%, eine Abnahme der Al-Konzentration um 2,3 At-% und eine Zunahme der Mg-Konzentration um 3,3 At-%. Die Konzentration an Kohlenstoffverbindungen nimmt um 7 % ab. Der Anteil an Sauerstoff steigt um 4,5 At-%. Die hohe Konzentration von Mg und Al im Verhältnis zu Zn ist typisch für ZnAlMg-Legierungen [28] und bleibt auch nach der alkalischen Vorbehandlung erhalten. Das aufgerundete Mengenverhältnis Zn:Al:Mg ändert sich jedoch von 1:4:1 zu 1:2:3. Es folgt noch eine tiefere Analyse der chemischen Zusammensetzung der einzelnen XPS-Signale über hochauflösende Detailspektren der einzelnen chemischen Komponenten.

Tabelle 5.3: Daten aus XPS Übersichtsspektrum ZM, lösemittelgereinigt

Atomorbital	Position/ eV		FWHM/ eV		At-%	
	SC	AC	SC	AC	SC	AC
C1s	284.7	284.7	2.31	2.57	32.4	25.4
O1s	531.1	531.1	2.92	3.06	47.1	51.6
Mg1s	1303.1	1303.1	2.44	2.69	4.5	8.2
Al2p	73.5	73.5	2.27	2.44	12.7	9.4
Zn2p	1021.5	1021.5	2.45	2.96	3.3	5.4

In Abbildung 5.5 sind die C1s-, O1s-, Zn2p<sub>3/2</sub>-, Al2p- und Mg2p-Detailspektren für die lösemittelgereinigte (jeweils links) bzw. die alkalisch vorbehandelte (jeweils rechts) ZM-Probe paarweise gegenübergestellt. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 5.4 aufgeführt.





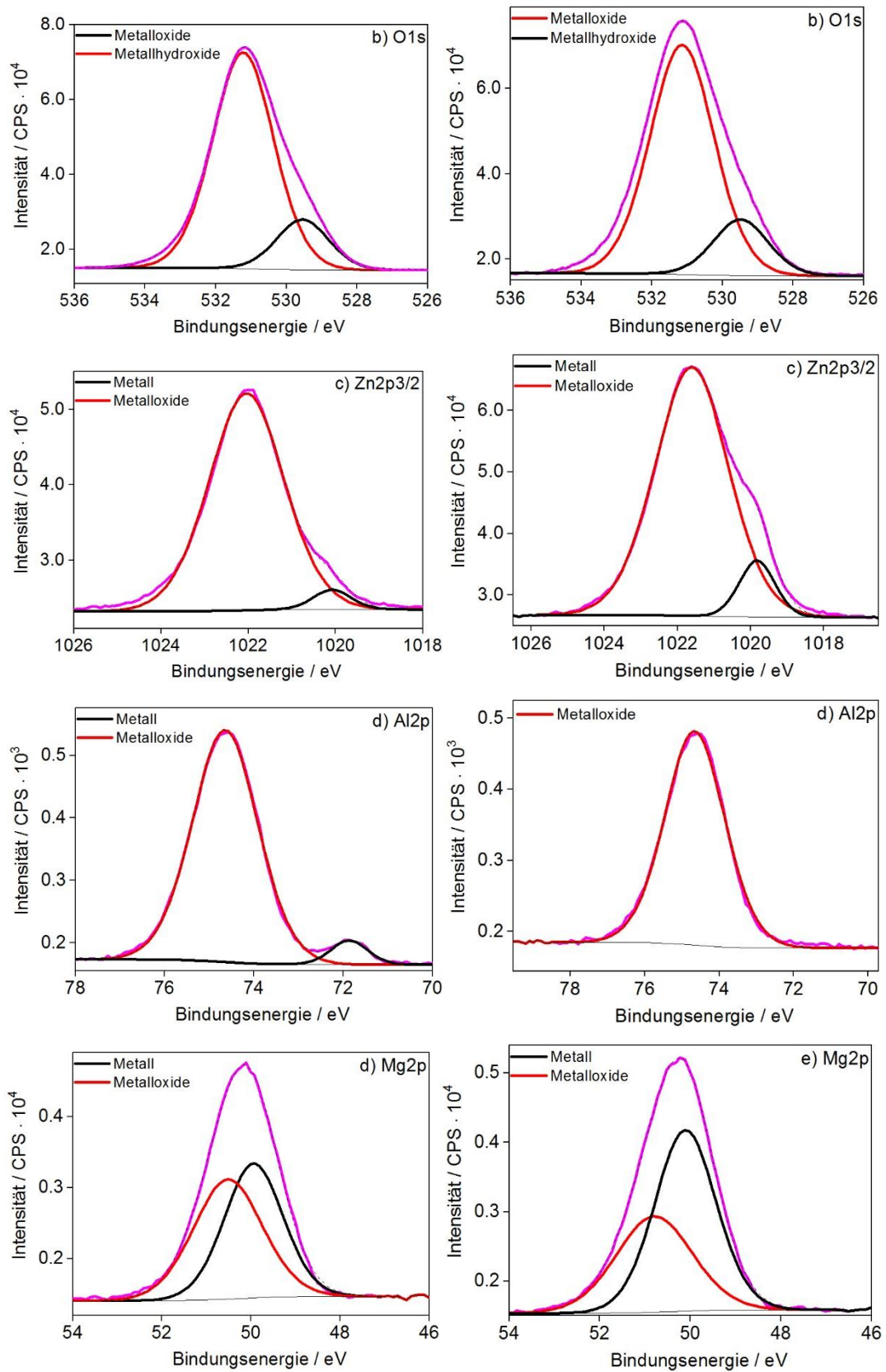


Abbildung 5.5: XPS Detailspektren ZM, lösemittelgereinigt (linke Spalte), alkalisch gereinigt (rechte Spalte)

Die alkalische Vorbehandlung hat auf die Zusammensetzung der jeweiligen Komponenten folgenden Einfluss: aus den Daten der beiden C1s-Detailpektren geht eine Abnahme von flüchtigen Kohlenstoffverbindungen (Verunreinigungen) um 16,9 At-%, eine Zunahme von C-O-Bindungen um 20,8 At-% und eine dazu verhältnismäßig vernachlässigbare Änderung der C=O-Bindungen hervor. Aus den Daten der beiden O1s-Detailpektren kann eine Zunahme von Metallhydroxiden bei gleichzeitiger Abnahme von Metalloxiden um jeweils 4 At-% beobachtet werden. In den Detailspektren der metallischen Elemente wird eine auffällig hohe Zunahme an metallischem Magnesium ( $\text{Mg}^0$ ) um 37,1 At-%, eine Verdoppelung an metallischem Zink ( $\text{Zn}^0$ ) und eine Abnahme an metallischem Aluminium ( $\text{Al}^0$ ) bis 0 At-% ersichtlich. Auf Al-reichen Phasen findet daher eine Oxidschichtverdickung statt, während die Oxidschichtdicken von Zn und vor allem von Mg verkleinert werden. Zusammen mit den Ergebnissen aus den Übersichtsspektren kann ein selektives Herauslösen von Aluminium aus der Oberfläche und eine Verringerung der Oxidschichtdicke von Mg- und Zn-reichen Phasen beobachtet werden, was sich auch an dem Anteil der metallischen Komponenten des Zn2p- und Mg2p-Signals zeigt.

*Tabelle 5.4:* Daten aus den XPS Detailspektren für die lösemittelgereinigte (SC) und alkalisch gereinigte (AC) ZM-Legierungsoberfläche

Atomorbital/ Spezies		Position/ eV		FWHM/ eV		At-%	
		SC	AC	SC	AC	SC	AC
C1s	C-C	284.7	284.7	1.33	1.48	55.1	38.0
	C-O-C	285.7	285.5	1.98	2.25	27.1	47.9
	O-C=O	288.9	288.7	2.17	2.20	17.8	14.1
O1s	$\text{O}^{2-}$	529.2	529.2	1.5	1.4	10.8	6.8
	$\text{OH}^-$	531.0	531.1	2.2	2.4	89.2	93.2
Zn2p3/2	$\text{Zn}^0$	1020.0	1020.1	1.0	1.1	4.5	9.9
	$\text{Zn}^{2+}$	1021.9	1021.9	2.0	2.4	95.5	90.1
Al2p	$\text{Al}^0$	71.2	-	0.9	-	5.1	0.0
	$\text{Al}^{3+}$	73.9	73.9	1.7	1.9	94.9	100.0
Mg2p	$\text{Mg}^0$	49.2	49.6	1.4	1.6	21.0	58.1
	$\text{Mg}^{2+}$	49.8	50.3	1.8	2.0	79.0	41.9

### 5.1.2 Beschichtung mit Organosilanen

Die Proben wurden vor dem Beschichten mit Organosilanen einer 3-stufigen Reinigung mit organischen Lösemitteln unterzogen. Als organische Lösemittel wurden in Reihenfolge Tetrahydrofuran (THF), *iso*-Propanol und Ethanol (EtOH) verwendet. Die Lösemittel hatten p.A. Qualität. Jeder Reinigungsschritt dauerte 10 min im Ultraschallbad (RT,



Stufe 9). Nach jedem Reinigungsschritt wurden die Probenoberflächen im Stickstoffgasstrom getrocknet und der nächsten Reinigungslösung zugeführt. Für jede Lösung wurde ein anderes Becherglas verwendet.

Nach dem Reinigungsverfahren wurden Probenbleche in eine ethanolische Lösung aus 1 Vol.-% 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES, > 98%, Sigma-Aldrich) und 1 Vol.-% ultrareinem Wasser (< 5  $\mu$ S) eingetaucht. Die Proben wurden für 1 h in der Lösung liegend gelagert. Das Becherglas wurde mit Parafilm verschlossen. Nach dem Adsorptionsvorgang wurden die Probenoberflächen vorsichtig mit EtOH gespült, um nicht adsorbierte Moleküle zu entfernen. Nach dem Spülvorgang wurden die Proben im Stickstoffgasstrom bei geringem Volumenstrom vorsichtig getrocknet.

In Abbildung 5.6 ist das XPS-Übersichtsspektrum der mit APTES beschichteten ZM-Oberfläche zu sehen. Die dazugehörigen Daten sind in Tabelle 5.5 aufgeführt. Man erkennt direkt N1s und Si2p Signale. Eine genaue Analyse der atomaren Konzentration und chemischen Zusammensetzung der Oberfläche ergibt eine Si-Konzentration von 5,8 At-% und eine N-Konzentration von 1,6 At-%.

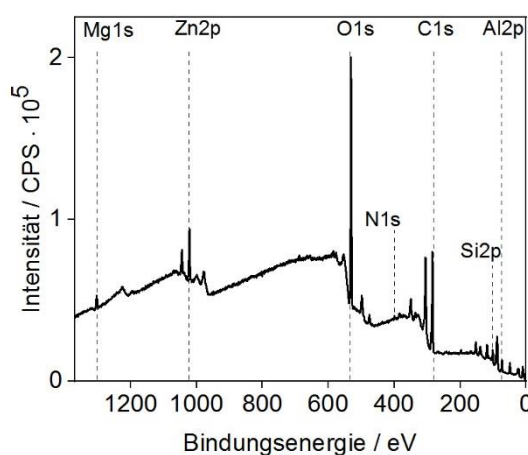


Abbildung 5.6: XPS Übersichtsspektren der mit APTES beschichteten ZnAlMg-Legierung

Auffällig ist, dass der Anteil von C-Verbindungen mit 45,0 At-% im Vergleich zur lösemittelgereinigten um 12,6 At-% bzw. zur alkalisch vorbehandelten Probe um 19,6 At-% erhöht ist. Der Grund für die erhöhte C-Konzentration liegt an der *iso*-Propylkette des APTES-Moleküls. Die O-Konzentration liegt bei 38,3 At-% und damit um 8,8 At-% niedriger als bei der lösemittelgereinigten ZM-Oberfläche. Die Anteile aller metallischen Spezies sind bei der mit APTES beschichteten ZM-Oberfläche stark verringert, jedoch nicht gänzlich verschwunden. Dies weist auf eine Deckschicht hin, die dünner ist als die Austrittstiefe von Elektronen aus darunter liegenden Verbindungen aus Zn, Al oder Mg.

Tabelle 5.5: XPS-Daten APTES auf ZM

Atomorbital	Pos. / eV	FWHM / eV	At-%	At-% (SC)	At-% (AC)
C1s	284.7	2.46	45.0	32.4	25.4
O1s	531.7	2.84	38.3	47.1	51.6
Mg1s	1304.2	2.7	1.0	4.5	8.2
Al2p	74.2	2.49	6.8	12.7	9.4
Zn2p	1022.2	2.87	1.6	3.3	5.4
Si 2p	102.2	2.38	5.8	-	-
N1s	400.2	2.97	1.6	-	-

In Abbildung 5.8 sind die C1s-, und Si2p-Detailspektren der mit APTES beschichteten ZM-Oberfläche abgebildet. In Tabelle 5.6 sind die dazugehörigen Daten aufgeführt. Das Si2p-Detailspektrum gibt Aufschluss über die Bindungsart der Trisilanolgruppe. Der asymmetrische Peak kann in äquiprozentuale Anteile an  $\text{Si}^{\text{+III}}$  bzw.  $\text{Si}^{\text{+II}}$  – Spezies aufgespalten werden.

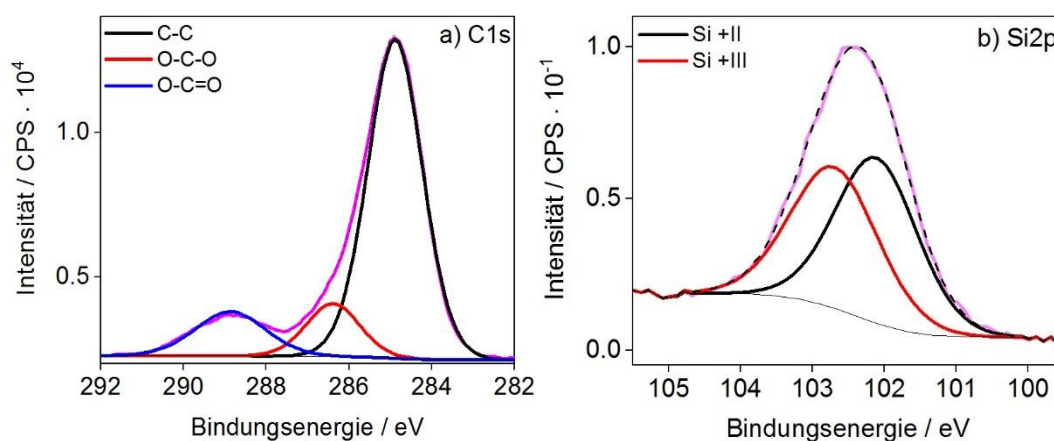


Abbildung 5.7: C1s und Si2p-Detailspektren einer APTES-Adsorbatschicht auf der ZM-Legierungsoberfläche

Somit liegen an der Grenzfläche mono- und bidentate Bindungen der Silanolgruppe zur metallischen Oberfläche vor. Wapner et al. konnten bei ihren abgeschiedenen Organosilanschichten größtenteils bidentate Bindungen nachweisen [139]. Die Schichten, die in dieser Arbeit beschrieben werden, wurden nach dem Adsorptionsprozess nicht bei 60 °C temperiert, was den erhöhten Anteil monodentater Bindungen erklären könnte. In beiden Fällen besteht die Möglichkeit einer Quervernetzung der Silanolgruppen unter Bildung von Si-O-Si Brücken, wie auch von Torun et al. berichtet werden konnte. [140]

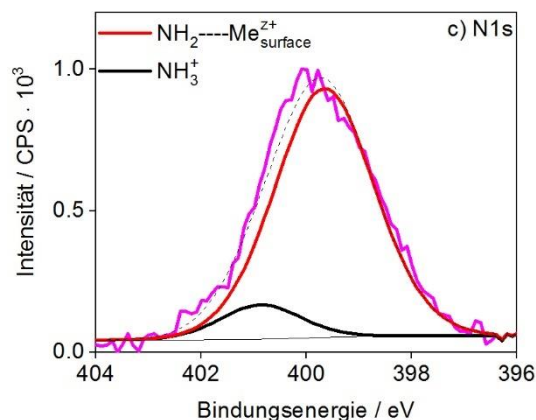


Abbildung 5.8: N1s-Detailspektrum der APTES-Adsorbatschicht auf der ZM-Legierungs Oberfläche

Aus dem N1s-Detailspektrum in Abbildung 5.8: N1s-Detailspektrum der geht hervor, dass die Aminogruppe zu 93,6 At-% aus Stickstoff in Form von neutralem  $\text{NH}_2$  und zu einem geringen Anteil von 6,4 At-% aus einfach positivem  $\text{NH}_3^+$  besteht. Im ersten Fall kann von einem von einem kovalent gebundenem Stickstoffatom über das freie Elektronenpaar ausgegangen werden. Im letzten Fall liegt eine ionische Bindung des protonierten Amins zur metallischen Oberfläche vor [141].

Tabelle 5.6: XPS Daten berechnet aus den Detailspektren in Abbildung 5.8

Atomorbital / Spezies		Pos. / eV	FWHM / eV	At- %	At-% (SC)	At-% (AC)
C1s	C-C	284.9	1.55	74.5	55.1	38.0
	C-O-C	286.4	1.51	12.1	27.1	47.9
	O-C=O	288.9	1.99	13.3	17.8	14.1
O1s	Metalloxide	531.9	2.01	12.7	10.8	6.8
	Metallhydroxide	530.1	1.67	87.3	89.2	93.2
Zn2p3/2	Metall	1021.8	1.57	25.0	4.5	9.9
	Oxid	1022.4	1.86	75.0	95.5	90.1
Al2p	Metall	70.8	1.17	2.5	5.1	0.0
	Oxid	73.5	1.70	97.5	94.9	100.0
Mg2p	Metall	49.7	1.54	29.6	21.0	58.1
	Oxid	50.4	1.78	70.4	79.0	41.9
Si2p	$\text{Si}^{2+}$	102.1	1.34	52.3	-	-
	$\text{Si}^{3+}$	102.7	1.43	47.7	-	-
N1s	$\text{NH}_3^+$	401.0	0.96	6.4	-	-
	$\text{NH}_2$	399.1	2.53	93.6	-	-

Die Bindungsart wird in der Literatur auch anhand des Lewis- oder Bronsted-Säure-Base Modells beschrieben. [142] Ähnliche Ergebnisse konnten auch von Barthés et al. [143] bei der Wechselwirkung von Ethylendiamin mit Oberflächenhydroxiden oder von Wapner [10] bei der Adsorption von Silanen auf Eisensubstraten beobachtet werden. Die Adsorption von APTES wurde auch mittels oberflächensensitiver PM-IRRAS untersucht. Die Ergebnisse vor und nach der APTES-Adsorption sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Die lösemittelgereinigte ZM-Oberfläche (a) weist eine breite Bande bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  auf, die den Rotations- und Schwingungsmodi freier Wassermoleküle über H-Brückenbindungen an die metallische Oberfläche zugeordnet werden können [144]. Die Intensität ist jedoch gering.

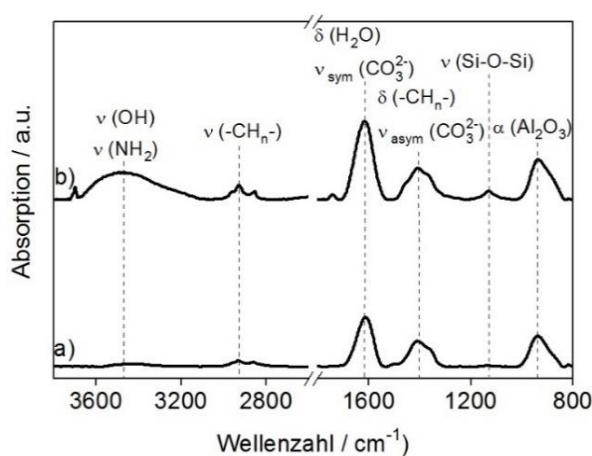


Abbildung 5.9: PM-IRRAS Spektren a) vor und b) nach der Adsorption von APTES auf lösemittelgereinigtem ZnAlMg-Substrat

Es tritt eine signifikant Menge an zufälligen Kohlenstoffverbindungen bei  $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$  auf, erklärbar mit Kontaminationen. Das Signal bei  $1615\text{ cm}^{-1}$  tritt bei adsorbiertem Wasser und Carbonatverbindungen auf. Ein breites Signal bei  $1400\text{ cm}^{-1}$  steht für Deformationsschwingungsbanden von Methylengruppen und symmetrischen Valenzschwingungen von Carbonaten. Der Peak bei  $950\text{ cm}^{-1}$  kann Aluminiumoxid Schwingungsbanden zugewiesen werden. Nach der Beschichtung mit APTES konnten in dem IR-Spektrum weitere Banden beobachtet werden, die eine erfolgreiche Adsorption der Aminosilan-Moleküle auf der ZM-Oberfläche belegen. Die breite Bande im Bereich der Schwingungsadsorptionsbanden von Wasser reicht von  $3600\text{ cm}^{-1}$  bis  $3000\text{ cm}^{-1}$  und ist im Vergleich zur unbeschichteten ZM-Oberfläche noch breiter, was durch eine molekulare Konformationsänderung der über Wasserstoffbrückenbindungen adsorbierten Hydroxylgruppen und eine Kompositionsänderung durch adsorbierte Aminmoleküle zu erklären ist. Dies korreliert mit den XPS-Ergebnissen aus Abbildung 5.8. Das Signal bei  $3967\text{ cm}^{-1}$  kann freien Hydroxylgruppen zugeordnet werden. Im Adsorptionsbandenbereich der  $\text{CH}_n$ -Gruppen ist eine Intensitätszunahme zu verzeichnen, was auch auf die Adsorption

des Aminosilans hinweist, speziell auf die Methylengruppen der Propylkette von APTES. Im Fingerprintbereich erscheint das Signal bei  $1120\text{ cm}^{-1}$ , zuordbar der Si-O-Si Streck-schwingung. Dies untermauert die These, dass die Silangruppen quervernetzt sind und wie im XPS-Spektrum in Abbildung 5.7 gezeigt, sowohl mono- als auch bidentate Bindungen vorliegen.

Tabelle 5.7: PM-IRRAS Bandenzuordnung

Probe	Gemessene Bande / $\text{cm}^{-1}$	Zuordnung	Literaturbande / $\text{cm}^{-1}$	Referenz
ZM lösemittel- gereinigt	3550-3300	$\nu_{s,as}$ (OH)	3620-2950, 3700-3000	[144, 145]
	3000-2800	Si-O, $\nu(\text{CH}_n)$	3020-2800	[146, 147]
	1615	$\nu_{s,as}(\text{H}_2\text{O})_{\text{sci}}$ $\text{NH}_2$ , $\nu_{as}(\text{CO}_3^{2-})$	1627-1590	[139]
	1400	$\nu_{s,as}(\text{CH}_n)$ , Si- CH <sub>2</sub> -R	1410	[139]
	950	$\alpha(\text{Al}_2\text{O}_3)$		[148]
ZM+APTES	3697	$\nu(\text{OH})$ , $\nu(\text{NH}_2)$	3600-3200 3398-3381	[139]
	3600-3000	$\nu(\text{CH}_n)$	2936-2843	[139]
	3000-2800	Si-O, $\nu(\text{CH}_n)$	3000-2800	[140]
	1120	$\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$	1150-1000	[139, 140, 147]

## 5.2 Adhäsions- und Korrosionsanalytik

### 5.2.1 90°-Peeltest

In Abbildung 5.10 sind die Ergebnisse des 90°-Peeltest vor und nach der APTES-Modifikation auf ZM gezeigt. Zum Vergleich wurde auch die lösemittelgereinigte ZM-Oberfläche geprüft. Man erkennt einen signifikanten Anstieg der Schälkraft. Die APTES Beschichtung führt zu einem Zuwachs der Schälkraft von ca. 50 N/m auf > 200 N/m. Auch die alkalische Vorbehandlung erhöht die erreichbaren Schälkräfte um > 100 %. Damit erreicht die ZM-Legierung durch beide Oberflächenmodifikationen verbesserte Nasshaftungseigenschaften.

Dies zeigt, dass die Schicht aus APTES den Eintritt von Feuchtigkeit und Wasser an die Grenzfläche und möglichen Hydrolyse Reaktionen standhält, zumal die Dicke der abge-

schiedenen Schicht  $< 1 \mu\text{m}$  beträgt. Eine Erklärung für die erhöhten Schälkräfte der alkalisch vorbehandelten ZM-Oberfläche ist schwierig, zumal Pohl et al. andere Ergebnisse beobachten konnten [149].

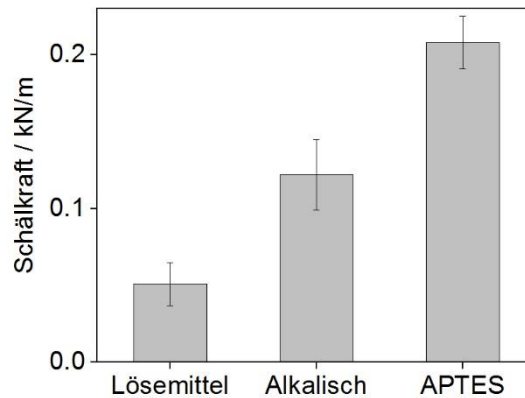


Abbildung 5.10: 90°-Peeltest Ergebnisse der lösemittelgereinigten, alkalisch vorbehandelten und mit APTES beschichteten ZnAlMg-Legierung

Es muss erwähnt werden, dass sich die Gehalte von Al und Mg der hier betrachteten ZM-Legierungen stark unterscheiden und es daher zu differenzierten Ergebnissen kommen kann. Aufgrund des Einsatzgebietes derartiger Legierungen steht zum einen die Inhibition von Korrosionsprozessen im Vordergrund. Hierzu gibt es zahlreiche Publikationen, die den Einfluss des Gehalts der einzelnen Legierungselemente untersuchen, von denen Prosek et al. in Feld- und Laborversuchen eindrucksvoll diesen Einfluss untersucht hat [150]. Weiterhin spielt der Einfluss von Mg in diesem Zusammenhang eine wichtige Rolle als Inhibitor bestimmter Prozesse während der Korrosion von ZM-Legierungen [151]. Zum anderen gibt es keine ähnliche Studie hinsichtlich des Nasshaftungsverhaltens unter Variation der Legierungszusammensetzung.

Aus diesem Grund wurden 90°-Peeltests mit den reinen Legierungsbestandteilen Zink, Aluminium und Magnesium durchgeführt, um mögliche Einflüsse der Einzelkomponenten daraus ableiten zu können. Die Oberflächen der Reinmetallsubstrate wurden zur Vergleichbarkeit stufenweise mechanisch vorbereitet. In letzter Instanz wurden die Oberflächen mit Diamantpoliermittel ( $\varnothing = 3 \mu\text{m}$ ) poliert. Anschließend wurden die Proben mit dem Referenzklebstoff beschichtet und im 90°-Peeltest geprüft.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.11 zu sehen. Man erkennt, dass im lösemittelgereinigten Ausgangszustand sowohl Al als auch Zn im Vergleich zu Mg bis zu dreimal so hohe Nasshaftungskräfte erzielen können. Im alkalisch vorbehandelten Zustand hingegen erreicht Mg im Vergleich zu Zn doppelt und im Vergleich zu Al eineinhalb so hohe Nasshaftungswerte. Eine Übertragbarkeit auf tauchschmelzlegierte ZM-Legierungen kann mit

dieser Studie nicht erreicht werden. Tendenziell ergibt sich durch diese Beobachtung jedoch ein Ansatz, Legierungskomponenten partielle Einflussgrößen zuzuordnen.

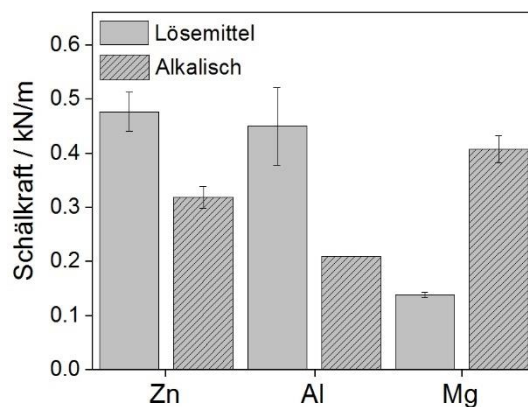


Abbildung 5.11: 90°-Peeltest von Zink, Aluminium und Magnesium-Reinmetallen, Oberflächen poliert und lösemittelgereinigt bzw. poliert und alkalisch vorbehandelt

### 5.2.2 Elektrochemisches Verhalten und Unterwanderungskinetik

Zur Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens der Oberflächenmodifikationen wurden Stromdichte-Potential-Kurven in quasistatischer Prozessführung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.12 in Form von logarithmisch aufgetragenen Tafelgeraden dargestellt. Das Potential ist gegen Normalwasserstoffelektrode aufgetragen. Aufgetragen ist die flächenbezogene Korrosionsstromdichte. Das freie Korrosionspotential wird durch die APTES-Beschichtung von  $-0,85 \text{ V}_{\text{SHE}}$  zu  $-0,675 \text{ V}_{\text{SHE}}$  verschoben. Man erkennt, dass bei der unbeschichteten ZM-Oberfläche eine anodische Teilstromdichte von ca.  $10 \text{ A/cm}^2$  im Grenzbereich von  $+0,3 \text{ V}$  vs. OCP erreicht wird. Im Fall der APTES-Beschichtung wird eine anodische Teilstromdichte von ca.  $10 \text{ mA/cm}^2$  erreicht. Die kathodische Teilstromdichte hingegen liegt bei beiden Proben bei ca.  $100 - 200 \text{ mA/cm}^2$ . Es ist zu erwarten, dass anodische die Auflösung von Metalloxiden zu Metallionen in den Elektrolyten durch die organische Grenzschicht aus APTES gehemmt werden. Ähnliche Inhibitionsprozesse und eine Verschiebung des OCP hin zu anodischen Bereichen wurden auch von Wapner auf Reineisen beobachtet [10].

In Abbildung 5.13 ist das Ergebnis des SKP-BT einer halbseitig lösemittelgereinigten (schwarze Kurven) bzw. APTES-beschichteten (rote Kurven) ZM-Oberfläche abgebildet. Gemessen wurde bei  $> 90 \% \text{ r.H.}$  und einem Druck von  $500 \text{ mbar}$  im Defektvolumen in feuchter sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei RT. Der Test ermöglicht mit dieser Art der Probenpräparation eine in-Situ Analyse der Unterwanderungskinetik in Grenz- oder Defektbereichen der APTES-Beschichtung. Das Diagramm ist in einen oberen Bereich für die Abbildung der Profilebene der Klebstoffoberfläche und in einen unteren Bereich für



das an der Grenzfläche Metall/ Polymer gemessene Voltapotentiale eingeteilt. Man erkennt im oberen Bereich, dass der Klebstoff einseitig auf der Seite der lösemittelgereinigten Oberfläche enthaftet.

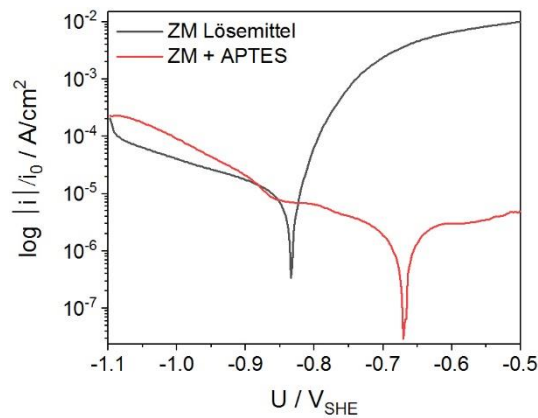


Abbildung 5.12: Tafelgeraden für das lösemittelgereinigte Referenzsubstrat (ZM-Legierung) und der mit APTES beschichteten Probe

Nach 50 h Belastungszeit ist die maximale Blisterhöhe von ca. 50  $\mu\text{m}$  auf ca. 150  $\mu\text{m}$  gestiegen. Der Fortschritt der Enthaftung des Polymerfilms in x-Richtung liegt bei ca. 700  $\mu\text{m}$ , umgerechnet 14  $\mu\text{m}/\text{h}$ . Diese Ergebnisse korrelieren hinsichtlich der Kinetik der mechanischen Enthaftung gut mit denen von Pohl et al. [149]. Wapner et al. erhielten tendenziell ähnliche Ergebnisse bei der Beschichtung von Reineisen mit Organosilanen. [139] Dieses Ergebnis belegt, dass ZM-Legierungen nicht nur gegen Korrosion stabil sind, sondern auch eine deutlich verringerte Unterwanderungsgeschwindigkeit im Vergleich zu verzinkten HDG-Stählen aufweisen [106, 152].

Die Potential-Abstands-Kurven der lösemittelgereinigten ZM-Oberfläche zeigen, dass nicht die typische Wanderung einer einzigen Übergangszone von niedrigem Potential (Sauerstoffreduktion) zu hohem Potential (Metallauflösung) stattfindet, sondern die Potentialverteilung während der gesamten Dauer in etwa gleichbleibt. Im intakten Bereich von 0 mm bis ca. 0,48 mm liegt eine Potentialdifferenz von -0,28  $V_{\text{SHE}}$  vor, gekennzeichnet mit P2. Im ersten Übergangsbereich von 0,48 mm bis 1,47 mm fällt das Potential auf ca. -0,38  $V_{\text{SHE}}$  ab (Ü2). Es liegt ein Potentialplateau bis ca. 2 mm vor (P1), von wo das Potential im zweiten Übergangsbereich auf -0,65  $V_{\text{SHE}}$  bei 3 mm im Zentrum des Defekts abfällt (Ü1). Beide Plateaus haben eine Länge von ca. 5 mm. Die beiden Übergangsbereiche haben eine Länge von ca. 1 cm. Im Defektbereich ist nach der Gesamtmesszeit ein Abfall des Potentials von -0,65  $V_{\text{SHE}}$  auf -0,9  $V_{\text{SHE}}$  zu sehen. Dies stimmt gut mit dem Korrosionspotential der lösemittelgereinigten ZM-Oberfläche aus Abbildung 5.12 überein. Jedenfalls sind die beiden Potentialstufen mit Differenzen von 0,1 V bzw. 0,25 V als kritisch und als separate galvanische Elemente anzusehen. Auch erscheint der Aspekt,



dass galvanische Kopplung über eine Distanz von 1 mm stattfindet, als plausibel. Diese Art von mehrstufigen Potentialübergängen konnte auch schon von Fürbeth et al. bei der Delamination von Polymeren auf verzinkten Stählen mit Defekten in der Zinklegierung bis zum Grundmaterial beobachtet werden [153]. Angenommen wurde eine Kopplung aus einer anodischen Delamination und einer davor stattfindenden kathodischen Delamination. Auf diese Weise entstehen die typischen ringartigen Strukturen bei Kontaktkorrosion.

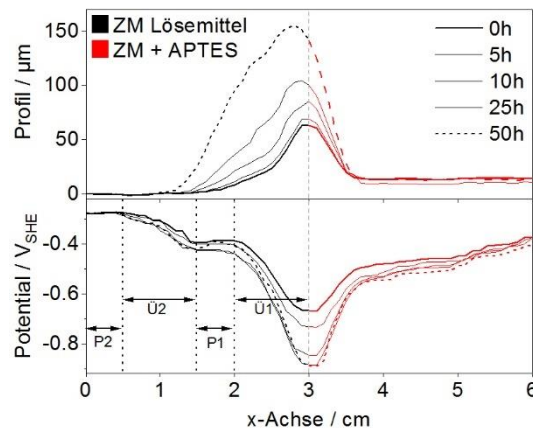


Abbildung 5.13: SKP-Blistertest der halbseitig lösemittelgereinigten (linke Bildhälfte, in schwarz) und halbseitig mit APTES (rechte Bildhälfte, in rot) beschichteten ZnAlMg-Legierungsoberfläche

Auf der APTES-beschichteten Seite wird hingegen keine mechanische Enthftung beobachtet. Es liegen keine kritischen Übergangsbereiche im Potential vor. Vom intakten Bereich bis zum Rand des Defekts ist ein Potentialunterschied von ca. 100 mV ablesbar. Über die Distanz von 3 cm wäre jedoch eine galvanische Kopplung nicht möglich, da bei ca. 1 cm ein Zusammenbruch der galvanischen Kopplung zu verzeichnen ist. Im Durchschnitt liegt das Potential der APTES-Seite um ca. 100 mV tiefer als das der lösemittelgereinigten Seite. Eine galvanische Kopplung der beiden Seiten im Bereich des Defekts wäre denkbar, mit einer Distanz von  $\geq 1$  mm jedoch im Grenzbereich. Würde eine Kopplung vorliegen, dann wäre die APTES-Seite in jedem Fall die Kathode. Anodische Oxidation fände auf der lösemittelgereinigten Seite statt. Eine solche Annahme wird durch die Stromdichte-Potential-Charakteristik der Einzelproben untermauert. Eine Messung der Potentialdifferenz, die durch eine nur 100 nm dicke APTES-Beschichtung hervorgerufen wird, konnte mittels SKP-FM ermittelt werden (vgl. Abbildung 5.14). Zu sehen sind hier das Höhenprofil (links) und die normierte absolute Potentialdifferenz von APTES-Adsorbaten, die mittels Micro-Contact-Printing (MCP) auf einem Si-Wafer abgeschieden wurden. Durch MCP können Moleküle in festen Abständen zu einander (hier: 10  $\mu\text{m}$ ) kontrolliert adsorbiert werden. Man erkennt deutlich, dass dort, wo Moleküle vorhanden sind, das Potential um bis zu 150 mV in verschoben ist. Dieser Wert korreliert

betragsmäßig mit der Potentialdifferenz die in Abbildung 5.13 beobachtet werden konnte. Aus dieser Messung geht hervor, dass die APTES-Beschichtung selbst wie ein Dielektrikum wirkt und von Ionen zusätzlich Energie aufgebracht werden muss, um diese Potentialbarriere überwinden zu können. Dies könnte einen weiteren möglichen Grund für die Inhibition der kathodischen Delamination APTES-beschichteter Oberflächen darstellen.

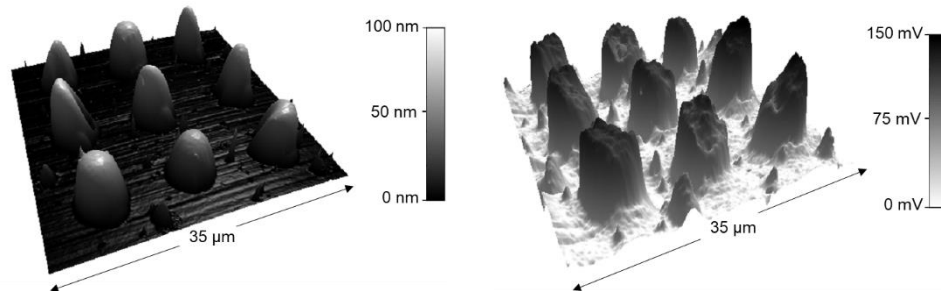


Abbildung 5.14: SKP-FM-Messung, Micro-Contact-Printing, 3-Aminopropyltriethoxysilan auf Si-Wafer, Profil (links) und Potential (rechts)

In der folgenden gezeigten Raman-mikroskopischen Korrosionsanalyse wird auf diesen Sachverhalt explizit eingegangen. In Abbildung 5.15 sind die Spektren der Raman-Mikroskopischen Korrosionsanalyse der SKP-BT aus Abbildung 5.13 zu sehen.

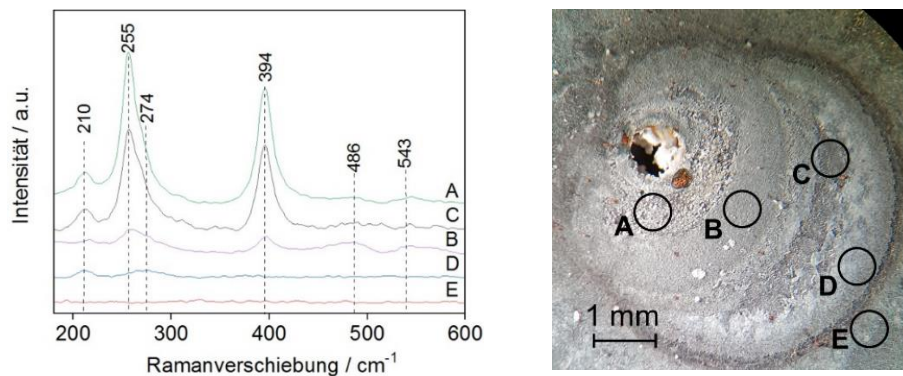


Abbildung 5.15: Spektren Raman-Mikroskopie nach Entfernung des Epoxids von der SKP-BT-Probe (halbseitig lösemittelgereinigt, halbseitig mit APTES modifizierte ZM-Oberfläche)

Die dazugehörigen Messpunkte können aus der mikroskopischen Aufnahme entnommen werden. In Tabelle 5.8 sind die entsprechenden Bandenzuordnungen aufgeführt. In dem Bild erkennt man gut, dass die korrosive Unterwanderung ausgehend vom Defektzentrum hauptsächlich zu einer Seite stattgefunden hat. Auf der korrodierten Fläche sind ringartige Strukturen zu erkennen. Die Abstände zwischen den Ringen passen in etwa zu den zuvor beschriebenen Abständen der beiden Potentialübergänge (Ü1, Ü2) und Plateaus (P1, P2)

aus Abbildung 5.13. Dies untermauert weiterhin die These eines zweistufigen Korrosionsmechanismus.

*Tabelle 5.8: Raman Bandenzuordnung zu den Ramanspektren aus Abbildung 5.6*

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Zuordnung	Literaturbande	Referenz
210	$\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ , $4\text{Zn(OH)}_2$ , $\text{ZnCl}_2$	208	[154]
255	Simonkolleit [ $4\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ]	252, 255.1	[154, 155]
394	Simonkolleit	397, 394.4	[154, 155]
486	$\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ , $\text{ZnO}$	480, 483	[154, 156]
543	$\text{Zn}_{1+x}\text{O}$ , (Zinkoxid, nicht-stöchiometrisch)	550, 543, 552.8	[154, 156]

Messpunkt A befindet sich im Bereich Ü1. Im entsprechenden Ramanspektrum treten markante Banden bei  $210\text{ cm}^{-1}$ ,  $255\text{ cm}^{-1}$  und  $394\text{ cm}^{-1}$  auf, genauso wie bei Messpunkt C, der sich im Bereich Ü2 befindet und ähnlich hohe Intensitäten derselben Spezies aufweist. Die Banden sind charakteristisch für Verbindungen aus  $\text{Zn(OH)}_2$  und  $\text{ZnCl}_2$  oder Mischungen aus diesen Komponenten. Messpunkt B befindet sich im Bereich P1 und weist verringerte Intensitäten in diesen Banden auf.

Man kann zusätzlich Banden bei  $486\text{ cm}^{-1}$  und  $543\text{ cm}^{-1}$  beobachten, die nahe bei den charakteristischen Banden für  $\text{ZnO}$  und  $\text{Zn(OH)}_2$  liegen. Messpunkt D befindet sich Bereich P2 und weist im Spektrum nur noch Spuren der zuvor beschriebenen Banden, sowie eine breite Bande um  $274\text{ cm}^{-1}$  auf, die möglicherweise durch eine Verschiebung der Bande bei  $255\text{ cm}^{-1}$  hervorgerufen wird. Messpunkt E befindet sich im vollständig intakten Bereich und enthält keine der genannten Signale im Spektrum. In den Übergangsbereichen können somit Chlorid haltige Korrosionsprodukte vorgefunden werden. In den Plateauregionen hingegen erscheinen weniger Chlorid haltige Zn-Verbindungen.

### 5.3 Schlussfolgerungen

Die schlechten adhäsiven Eigenschaften von ZM-Legierungen beruhen auf der Heterogenität der Legierungsoberfläche, bestehend aus Zn-Dendriten und eutektischen Phasen aus Zn und Mg, sowie Zn, Al und Mg. Die XPS-Messungen zeigten nicht nur eine Zunahme an Zink mit einer zeitgleichen Abnahme an Al und Mg, sondern auch eine Zunahme der Oxidschichtdicke von Al-Verbindungen bei einer Oxidschichtverdünnung von Zn und Mg. Der Anteil an Hydroxiden nahm leicht zu, was für eine verbesserte Haftung von Epoxiden als weiterer möglicher Grund genannt werden könnte. Mittels Ermittlung der Nasshaftung auf den Reinmetallen wurde die Verbesserung der adhäsiven Eigenschaften von Mg nach der alkalischen Vorbehandlung festgestellt. Für die Reinmetalle Zn und Al

verringerten sich die Nasshaftungskräfte, blieben jedoch in einem vergleichbar hohen Bereich. Hinsichtlich der Beschichtung mit APTES wurden kovalente Bindungsanteile, mono- und bidentat gebundene Silangruppen, als auch kovalent und ionisch gebundene Aminogruppen vorgefunden. Beide Fälle können als Ursache für die merklich gesteigerten Adhäsionskräfte bei Feuchteinwirkung angenommen werden. Die Stromdichte-Potential-Charakteristik konnte Aufschluss über die Inhibition von anodischen Oxidationsreaktionen durch die dünne organische Schicht aus Organosilanen geben, die auch im in-Situ SKP-BT vorgefunden werden konnte. Hier zeigte sich eine vollständige Inhibition der Enthftung durch APTES. Im Gesamtbild zeigte sich ein asymmetrisches Degradationsverhalten. Auf der lösemittelgereinigten Seite konnte ein zweistufiger Delaminationsprozess identifiziert werden, der in ähnlicher Weise schon von anderen Gruppen beobachtet wurde. Die Korrosionsanalyse mittels Raman-Mikroskopie deckte sich mit diesem Modell. Die Untersuchungen zeigen, dass ZM-Legierungen durch eine alkalische Vorbehandlung und durch molekulare Strukturierung mit Organosilanen in ihrer Gesamtperformance durchaus verbessert werden können.

## 6 ZnO Sprühpyrolyse auf ZnMgAl-Substraten

In diesem Kapitel geht es um nanokristalline ZnO-Schichten, die mittels Sprühpyrolyse auf ZM-Legierungsoberflächen abgeschieden werden. Der Fokus der Untersuchungen liegt einerseits auf der Variation des Prozessparameters Zeit bei konstanter Temperatur der beschichteten Oberfläche und konstanter Konzentration der  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ -Lösung und Sprühparametern wie Druck und Strahlgeometrie. Der andere Fokus wird auf die Auswirkungen der ZnO-Schichten auf die Korrosionsbeständigkeit, die adhäsiven Eigenschaften und das Verhalten im Verbund mit Epoxidharzklebstoffen bei korrosiver Delamination auf ZM-beschichteten Stahlsubstrate gelegt. Die abgeschiedenen Schichten werden mittels XPS und Raman-Mikroskopie, sowie elektrochemischer Messmethoden wie LSV und CV charakterisiert. Anhand von FE-SEM Aufnahmen von FIB-Schnitten in die ZnO-Schichten wird die Änderung der ZnO-Schichtdicke und Struktur untersucht. Die Veränderungen der adhäsiven Eigenschaften werden mittels Prüfung der Nasshaftung von Epoxiden im 90°-Peeltest untersucht.

### 6.1 Beschichtungsanlage und Prozessparameter

In Abbildung 6.1 ist die verwendete Sprühbeschichtungsanlage abgebildet. Die Anlage wurde von Hr. Dr. M. Leimkühler entworfen und gebaut. Die Anlage wurde mit dem Ziel entworfen, einen Beschichtungsprozess in die Fertigungsstraße einer Fließbandanlage für schmelztauchlegierte Stähle zu integrieren.



Abbildung 6.1: Sprühbeschichtungsanlage

Um eine Temperatur des aus der Schmelze kommenden Stahlbands zu imitieren, wurde für die Aufheizphase eine Heizstation aus thermisch isolierenden Schamottesteinen und Heizplatten errichtet (rechts im Bild). Als Thermometer wurde ein Platindraht PT80 so fixiert, dass die Temperatur immer an direkt an der Probenoberfläche gemessen wurde. Das Steuerelement der Heizregelung konnte so die Temperatur an der Substratoberfläche konstant halten. Der weitere Aufbau besteht aus einem pneumatisch bewegbaren Proben-

halter und einer Einheit aus drei im Abstand von 12 cm übereinander angeordneten Unterdruck-Zerstäubern (Pneumatischer Zerstäuber M 5 (IG), Landefeld, Kassel, Deutschland). Es wurde bei einem konstanten Druck von 6 bar mit reinem Stickstoff als Trägergas gearbeitet, gemessen mit separaten Manometern für jeden Zerstäuber (Landefeld). Dies ergab ein reproduktiv und fein zerstäubtes Aerosol mit geringem Tröpfchen Durchmesser und einem konstanten Volumenstrom von  $45 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Der Abstand zur Probennormalen betrug 20 cm. In dieser Anordnung wurde eine möglichst geringe Überlappung der Aerosol-Kegel erreicht. Drei Probenleche der Maße  $10 \times 20 \text{ cm}$  konnten gleichzeitig an dem Probenhalter senkrecht nebeneinander montiert werden. Nach der Aufheizphase der Heizstation wurden die Bleche in die Station gefahren und auf  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  vortemperiert. Als Beschichtungsmedium wurde eine Zinkacetat-Lösung ( $c = 250 \text{ g/l}$ ) verwendet. Es wurde kontinuierlich gesprüht, während der Probenhalter durch das Aerosol hin- und zurück in die Heizstation gefahren wurde. Auf diese Weise ergab sich als minimale Beschichtungszeit 2 s, da der Probenhalter genau 1 s benötigte, um die Aerosolkegel 1x zu passieren. Vor jedem nächsten Pass gab es eine kurze Heizphase (ca. 2-5 s) für das erneute Erreichen einer Oberflächentemperatur von  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Oberflächentemperatur wurde mit einem Pass um ca.  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  abgesenkt. Es wurden vier unterschiedliche Prozesszeiten gewählt, um den Einfluss um strukturelle Unterschiede der ZnO-Beschichtung zu untersuchen (2 s, 6 s, 12 s, 24 s).

## 6.2 Oberflächencharakterisierung amorpher ZnO-Schichten

In Abbildung 6.2 sind topographische REM-Aufnahmen der Oberflächenmikrostruktur in Abhängigkeit der Prozesszeit zu sehen.

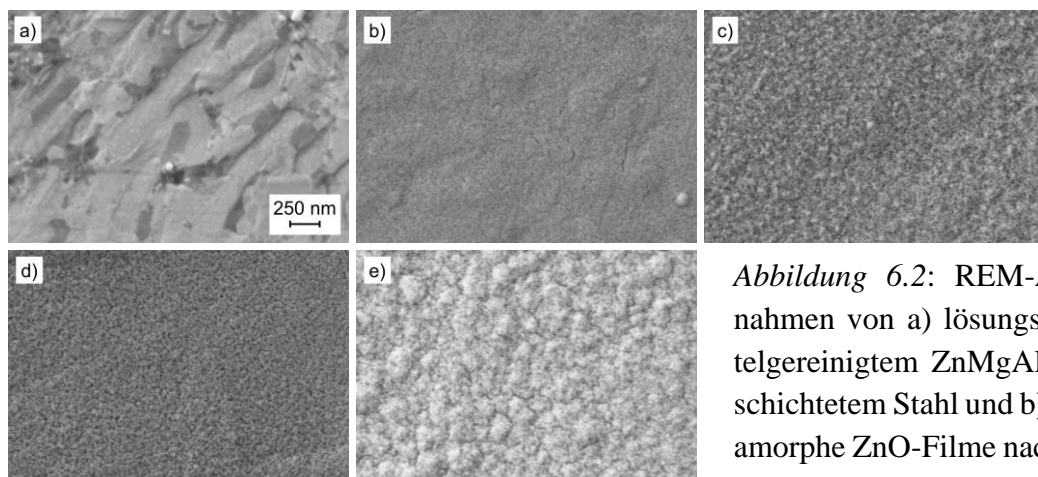
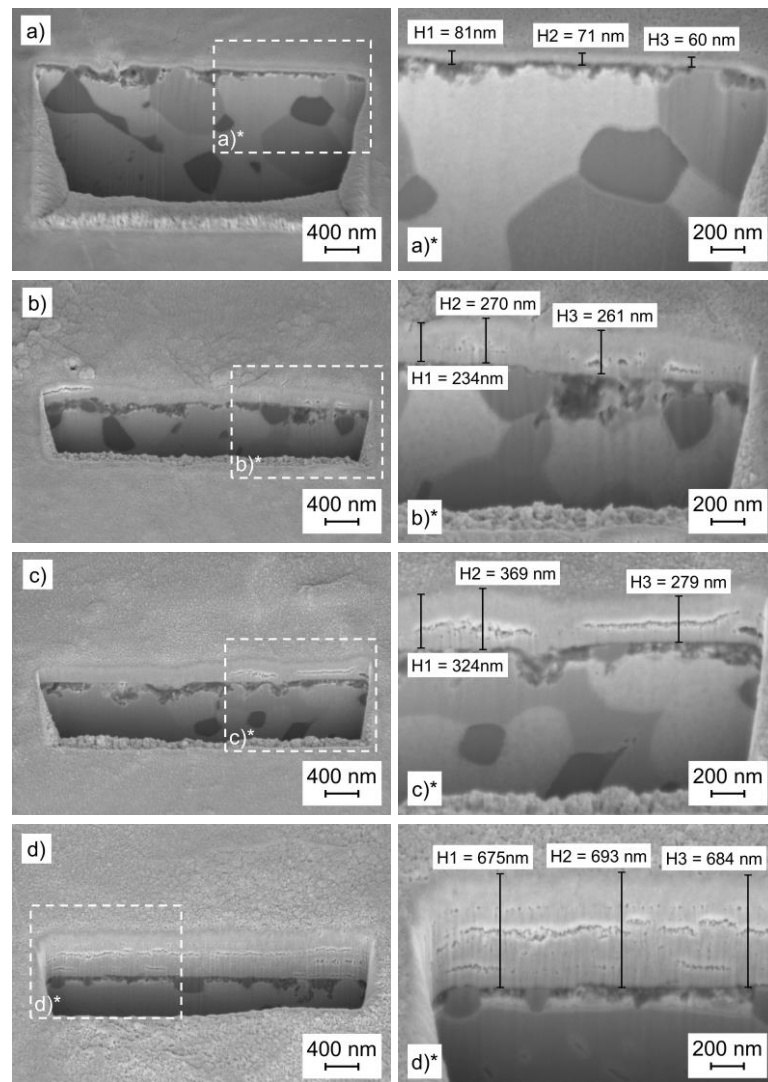


Abbildung 6.2: REM-Aufnahmen von a) lösungsmittelgereinigtem ZnMgAl-beschichtetem Stahl und b) - e) amorphe ZnO-Filme nach: 2 s, 6 s, 12 s und 24 s Sprühdauer

Die Oberfläche der Referenzprobe (ZM-Stahl, lösemittelgereinigt) in Abbildung 6.2a zeigt die typische heterogene Struktur der eutektischen Phasen, wie sie schon in Kapitel

4.3.5 beschrieben wurde. Bereits nach einer Prozesszeit von 2 s ist diese heterogene Struktur nicht mehr zu sehen und wird von einer amorphen kristallinen Schicht aus ZnO bedeckt. Durch jeweilige Verdopplung der Prozesszeit auf 6 s, 12 s bzw. 24 s kann eine Veränderung der Kornstruktur der amorphen Kristallite an der Oberfläche festgestellt werden. Die nanokristallinen ZnO-Schichten weisen eine geringe Anzahl an Poren und anderen Defekten auf. In Bild b erkennt man vereinzelt Risse an der Oberfläche mit Längen bis ca. 200 nm.



**Abbildung 6.3:** FE-SEM der FIB-Tiefenschnitte nach unterschiedlichen Abscheidungszeiten von ZnO-Spray-Pyrolyse-beschichteten ZM-Stahls substraten: a) 2 s, b) 6 s, c) 12 s und d) 24 s. Die Vergrößerungen jedes mit \* gekennzeichneten Rahmens und des entsprechenden Buchstabens auf der linken Seite werden rechts angezeigt

In Abbildung 6.3 sind die FE-SEM Aufnahmen von FIB-Schnitten in die jeweilige ZnO-Schicht bis tief in das Grundmaterial der ZM-Legierung abgebildet. Im Grundmaterial kann die Zusammensetzung anhand der Graustufen gut unterschieden werden. Helle Bereiche sind mit Zn angereichert.

Tabelle 6.1: ZnO-Filmschichtdicken in Abhängigkeit der Prozesszeit

$t_{\text{Sprüh}} / \text{s}$	H1/ nm	H2/ nm	H3/ nm	d / nm	$\vec{v}_d / \text{nm/s}$
2	81	71	60	$\sim 70 \pm 7$	$\sim 35$
6	234	270	261	$\sim 255 \pm 14$	$\sim 43$
12	324	369	279	$\sim 324 \pm 30$	$\sim 27$
24	675	694	684	$\sim 684 \pm 6$	$\sim 29$

Dunkle mit Al und der mittlere Grauton korreliert mit Mg-reichen Phasen. Die ZnO-Schicht nach 2 s Prozesszeit (Abbildung 6.3a, a\*) zeigt keine Risse oder Poren bis an die Grenzfläche ZM/ ZnO und ergibt eine dicht gepackte amorphe ZnO-Schicht. Nach 6 s Prozesszeit (Abbildung 6.3 b, b\*) erkennt man horizontale Risse und kleinere Defektvolumen in der gesamten ZnO-Schicht.

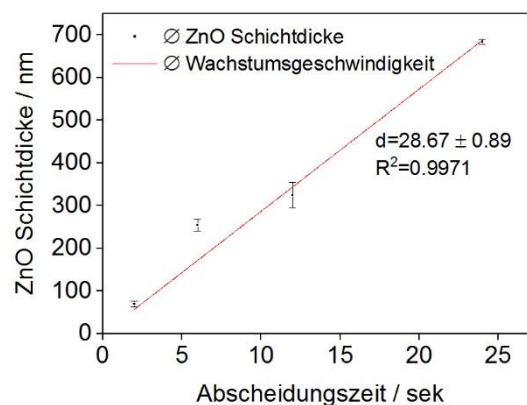


Abbildung 6.4: Lineare Regression zur Wachstumsgeschwindigkeit der nanokristallinen ZnO-Schicht bei der sprühpyrolytischen Abscheidung

Betrachtet man die Abstände zwischen den horizontalen Rissen zur ZM-Oberfläche, kann als Ursache dafür die geänderte Oberflächenstruktur nach jeder Aufheizphase in Betracht kommen. Auch ist schnellere Abkühlrate beim Zurückfahren des Probenstisches in die Heizstation denkbar, die mit einer geänderten Wärmekapazität jeder neuen Schicht einhergeht. Ein anderer Grund könnten innere Spannungen darstellen, die sich zwischen Aufheizphase und schnellem Abkühlen in dem Aerosol ergeben. Hinsichtlich des Durchtritts von Wasser oder Ionen eines korrosiven Mediums stellen diese Art von Defekten



keine Problematik dar, da die Defekte nicht von der Oberfläche bis an die Grenzfläche ZM/ZnO reichen.

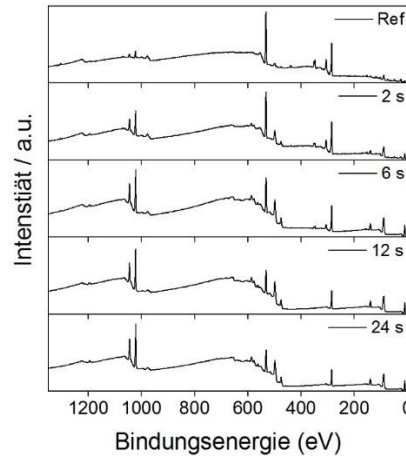


Abbildung 6.5: XPS Übersichtsspektren für lösemittelgereinigtes und ZnO-beschichtete ZM-Legierung unterschiedlicher Prozesszeiten

Tabelle 6.1 zeigt die abgeschiedenen ZnO-Film Schichtdicken, sowie den daraus berechneten Mittelwert. Aus diesen wurde eine mittlere Wachstumsgeschwindigkeit berechnet. Der Graph in Abbildung 6.4 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Prozesszeit und Wachstum.

Tabelle 6.2: XPS-Daten berechnet aus den Übersichtsspektren von reinen und ZnO-beschichteten ZM-Substraten für unterschiedliche Sprühbeschichtungszeiten

Probe	Oberflächenanteil / At-%				
	Bindungsenergie / eV				
	Zn2p	Al2p	Mg1s	C1s	O1s
ZM	<b>0.8</b>	<b>4.6</b>	<b>5.8</b>	<b>54.4</b>	<b>34.4</b>
	1022.3	73.8	1303.8	284.8	531.8
2 s ZnO	<b>3.2</b>	<b>2.5</b>	<b>5.3</b>	<b>56.1</b>	<b>32.8</b>
	1022.0	74.5	1304.0	285.0	532.0
6 s ZnO	<b>6.8</b>	<b>0.0</b>	<b>4.1</b>	<b>54.8</b>	<b>34.3</b>
	1021.4	-	1303.9	284.9	531.4
12 s	<b>9.7</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>	<b>55.1</b>	<b>35.3</b>
	1021.6	-	-	284.6	531.1
24 s	<b>10.8</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>	<b>52.3</b>	<b>36.9</b>
	1021.3	-	-	284.8	530.8

Es wird ein lineares Wachstum beobachtet mit einer durchschnittlichen Wachstumsgeschwindigkeit von 29 nm/s. In Tabelle 6.2 sind die atomaren Konzentrationen, berechnet aus den XPS-Übersichtsspektren aus Abbildung 6.5 der Referenzprobe und den mit amorphem ZnO unterschiedlicher Prozesszeit beschichteten Proben, von Zn, Mg, Al, O und C aufgeführt. Es kann eine nahezu analog zur Wachstumsrate stetige Abnahme der Al- und Mg-Gehalte bei parallelem Anstieg des Zn-Gehalts beobachtet werden. Auffällig ist, dass Al bis 6 s und Mg bis 12 s Prozesszeit immer noch im XPS-Spektrum detektierbar sind, wobei die Eindringtiefe bei ca. 8 nm liegt.

Dies hängt mit der Mobilität von Metallionen, insbesondere Mg-Ionen, während des Abscheidungsprozesses der Pyrolyse zusammen. Ähnliche Prozesse erscheinen auch während des Zink-Schmelztauchprozesses. [157] Das O1s-Detailspektrum für die 12 s ZnO-Schicht in Abbildung 6.6 zeigt einen hohen Anteil an Metalloxiden mit einem schmalen Peak bei 529 eV.

Der Vergleich der C1s-Detailspektren vor und nach ZnO-Beschichtung zeigt eine in etwa ähnliche Verteilung.

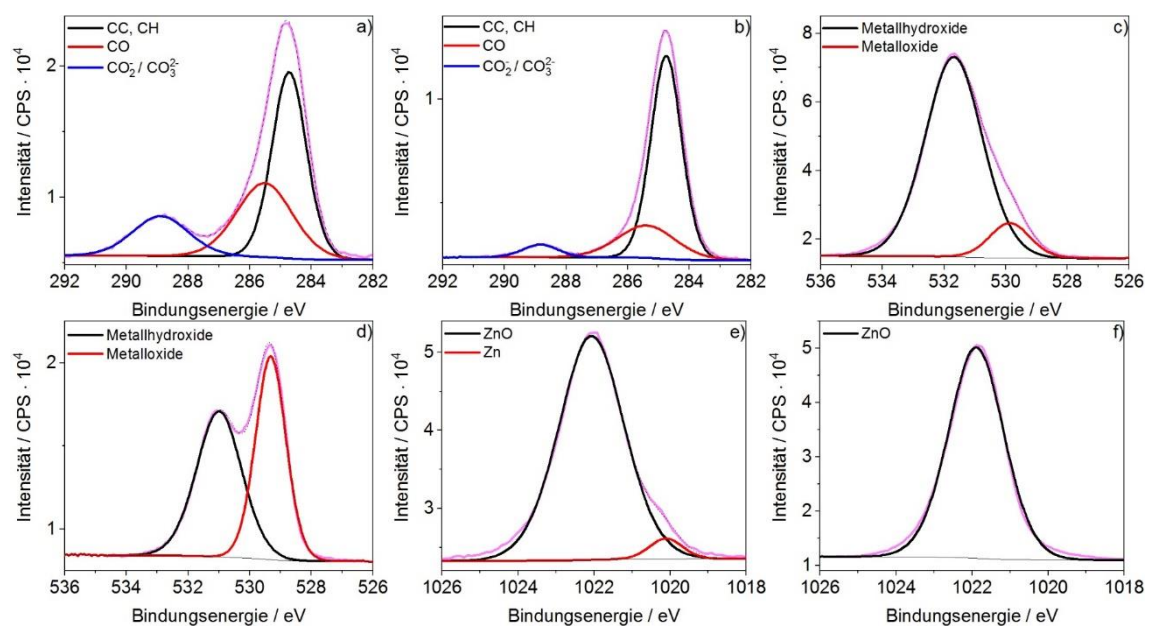


Abbildung 6.6: Gegenüberstellung der C1s, O1s und Zn2p<sub>3/2</sub> Detailspektren der ZM-Probe (a, c, e) und der 12 sec ZnO-Probe (b, d, f)

So liegen weiterhin die für metallische oxidierte Oberflächen, obgleich Zn, Al und Mg oder nur eine ZnO-Oberfläche vorliegen, atmosphärische Adsorbate aus Carbonaten und Kohlenstoffverbindungen vor. Aus den Zn2p-Detailpektren geht hervor, dass eine Ver-

dickung der nativen Oxidschicht hervor. Vor ZnO-Pyrolyse kann metallisches Zn detektiert werden. Nach der Beschichtung ist die Oxidschicht für das Austreten von kernnahen Elektronen zu dick.

Die ZnO-Schichten wurden zum besseren Verständnis des Abscheidungsprozesses mittels Raman-Mikroskopie untersucht. Die Ergebnisse sind Abbildung 6.7 dargestellt. Die Spektren wurden zur besseren Darstellbarkeit grundlinienkorrigiert und in y-Richtung angepasst. Für alle Oberflächen wurden Peaks bei  $76\text{ cm}^{-1}$  und  $116\text{ cm}^{-1}$  gefunden werden. In der Literatur werden diese Peaks Verbindungen aus  $\text{ZnCO}_3$  und  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  zugeordnet [156].

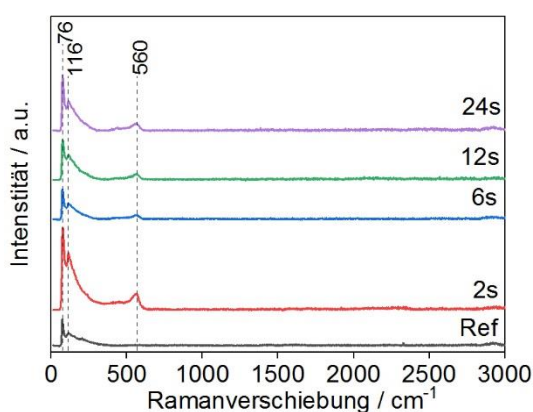


Abbildung 6.7: Raman-Mikroskopische Analyse der ZnO-Schichten im Vergleich zur unbeschichteten Referenzprobe

Dies deckt sich mit den XPS-Ergebnissen. Eine eindeutige Verifizierung ist an dieser Stelle schwierig, da die in der Literatur angegebenen Spektren starke Banden aufweisen, die in den hier gemessenen Spektren nicht vorhanden sind. Eindeutig ist die Zuweisung der Bande bei  $560\text{ cm}^{-1}$ , welche zu ZnO-Kristalldefekten gezählt wird [158]. Dieser Peak ist bereits ab 2 s Prozesszeit vorhanden und ändert seine Intensität und Form bei längeren Prozesszeiten nicht mehr. Auf das Fehlen von Banden bei  $100\text{ cm}^{-1}$ ,  $380\text{ cm}^{-1}$ ,  $409\text{ cm}^{-1}$  und  $435\text{ cm}^{-1}$  soll an dieser Stelle hingewiesen werden, da diese die bei der pyrolytischen Abscheidung von ZnO aus  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  entstehenden Nebenprodukte und nicht reagierten Edukte darstellen, wie in den Formeln 6.1 - 6.3 aufgezeigt worden ist. [159] Dies gibt Nachweis darüber, dass der Beschichtungsprozess vollständig abgelaufen ist.

### 6.3 Adhäsions- und Korrosionsanalytik

Die Ergebnisse des  $90^\circ$ -Peeltests zur Ermittlung der Nasshaftung eines additivfreien Epoxidharzklebstoffs von den ZnO-Beschichtungen im Vergleich zur unbeschichteten ZM-Oberfläche sind in Abbildung 6.8 dargestellt. Die Referenzprobe zeigte Schälkräfte, die

typisch für ZM-Legierungen sind, und schon im vorangegangenen Kapitel erläutert wurden. Schon nach 2 s Prozesszeit wies die 70 nm dicke ZnO-Schicht bzw. ZnO-Oberfläche eine Zunahme der Nasshaftung um den Faktor 3,5 auf. Längere Beschichtungszeiten ergaben wie zu erwarten keine auffällig höheren Nasshaftungskräfte. Dies belegt auch, dass die in den FE-SEM Bildern beobachteten horizontalen Risse keine negativen Auswirkungen auf das adhäsive Verhalten der ZnO-Schichten haben. Ausschließlich die Oberfläche scheint hier ausschlaggebend für die adhäsiven Bindungen zu sein. Auf Basis der XPS- und Raman-Mikroskopie Ergebnisse kann eine Adsorption der Amino-Funktion (Lewis-Base) zu sauren Zn-Verbindungen (Lewis-Säure) wie  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  oder  $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2$  prognostiziert werden, wie es in anderen Arbeiten schon berichtet werden konnte. [77, 160–162]. Der leichte Anstieg der Schälkräfte bei höheren Prozesszeiten könnte mit einer Zunahme der Rauheit erklärt werden, also mechanischer Natur aufgrund der Erhöhung der effektiven Haftoberfläche zugrunde liegen. In der Gesamtbetrachtung werden höhere Nasshaftungskräfte durch die Homogenität der Oberfläche, starke Säure-Base-Wechselwirkungen und durch mechanische Hinterschneidungen hervorgerufen.

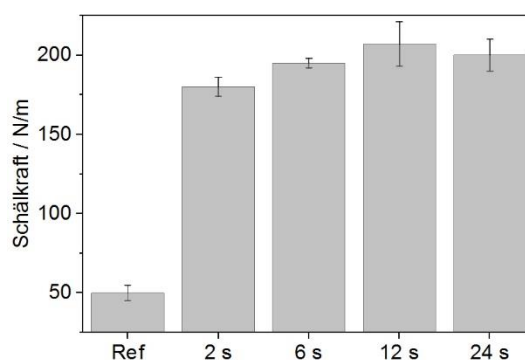


Abbildung 6.8: Ergebnis des 90°-Peeltests an der Referenzprobe und den modifizierten Oberflächen

Zur Untersuchung der elektrochemischen Stabilität und der Redoxaktivität der unbehandelten ZM-Oberfläche im Vergleich zu den abgeschiedenen ZnO-Schichten wurden CV-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.9 in Form von CV-Kurven dargestellt, aufgetragen gegen Normalwasserstoffelektrode. Es wurden je Probe 10 Zyklen im Bereich von  $\pm 0,3$  V vs. OCP gemessen, von denen für eine bessere Übersicht jeweils nur der 5. Zyklus im Diagramm zu sehen ist. In der CV-Kurve der lösemittelgereinigten ZM-Probe tauchen zwei markante Peaks auf, charakteristisch für das Redoxpaar  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$ , bei  $-0,7$  V<sub>SHE</sub> für die Oxidation und Lösen von Zn-Ionen in den Elektrolyten, und bei  $-0,9$  V<sub>SHE</sub>, der charakteristisch ist für die Reduktion und Abscheidung von Zn-Ionen zu reduzierten Spezies an die Metalloberfläche. Der Reduktionspeak überlagert jedoch auch mit der Reduktion von Sauerstoff zu Hydroxid-Ionen. Bereits Pohl et al. konnten auf ZnAlMg-legierten Oberflächen vergleichbare CV-Kurven messen. [42] Die CV-

Kurven der ZnO-Schichten zeigen bereits bei der dünnen 70 nm dicken ZnO-Schicht (2 s) eine Inhibition der Redoxreaktionen an der Oberfläche. Eine Zunahme des elektrischen Widerstands mit der Filmschichtdicke konnten bereits Aoun et al. bei ihren dünnen ZnO-Schichten nachweisen [67].

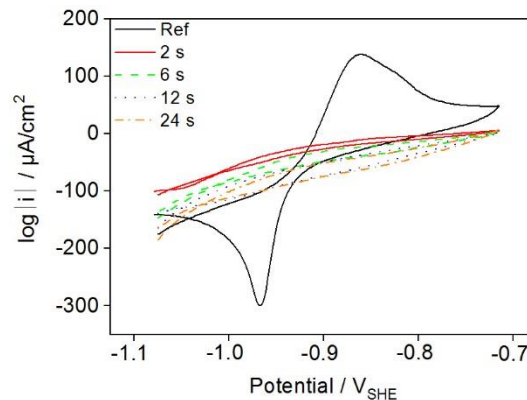


Abbildung 6.9: Stromdichte-Potential-Kurven der CV Messungen an der Referenz bzw. an den modifizierten Oberflächen im Potentialbereich von  $\pm 300$  mV vs. OCP, Boratpuffer (ohne Chloride)

#### 6.4 Schlussfolgerungen

Eine Homogenisierung der heterogenen ZM-Legierungsoberflächen Struktur mittels der Abscheidung von ultradünnen nanokristallinen ZnO-Schichten per Sprühpyrolyse führt zu einer dichtgepackten Deckschicht aus chemisch inertem ZnO. Eine Steigerung der Adhäsionseigenschaften konnte mit einer Zunahme der Dichte mechanischer Hinterschneidungen und einer optimierten Oberflächenchemie erklärt werden, die es Epoxidaminklebstoffen ermöglicht starke Säure-Base-Wechselwirkungen mit der ZnO-Oberfläche einzugehen. Eine Abnahme der Redoxaktivität und damit verbesserten Barriereigenschaften gegen korrosive Medien und Folgereaktionen steht im Zusammenhang mit einem erhöhten ohmschen Widerstand von chemisch stabilem ZnO.

## 7 Optimierung hybrider Verbundsysteme aus CFK und Stahl

In diesem Kapitel wird der Prozess der Abscheidung von hochkristallinen ZnO-Nanostäbchen mittels hydrothormaler bzw. nasschemischer Tauchbeschichtung im Batchreaktor auf verzinkten Stahlsubstraten eingehend untersucht und hinsichtlich des Einflusses auf das elektrochemische, adhäsive und das Delaminationsverhalten untersucht. Anders als im vorangegangenen Kapitel werden drei Kernparameter des Prozesses variiert, dies sind die Prozesstemperatur, die Konzentration der Reaktionslösung sowie die Beschichtungsdauer. Außerdem wird untersucht, welche Änderungen sich in der Morphologie ergeben, wenn die Reaktion nicht hydrothermal, sondern im offenen Reaktor durchgeführt wird, wobei zusätzlich der Einfluss der Umwälzung der Reaktionslösung betrachtet wird.

Von den generierten ZnO-Oberflächen werden in einem umfangreichen Maß morphologische Unterschiede mittels FE-SEM identifiziert. In einem iterativen Verfahren wird aus den erhaltenen ZnO-Schichten eine Performance-Studie hinsichtlich der adhäsiven Eigenschaften im Tapetest untersucht. Diejenigen Oberflächen mit den besten Ergebnissen werden weiterhin mittels elektrochemischer Methoden (LSV, CV) und in einem SKP-Delaminationstest auf ihre Resistivität in korrosiven Umgebungsmedien geprüft. Außerdem wird die selektierte ZnO-Schicht mit CFK-Prepregs zu einem hybriden Verbundwerkstoff verbunden. Eine Prüfung der Zugscherbelastbarkeit von ILS-Proben im 3-Punkt-Biegeversuch vor und nach Vorschädigung im genormten VDA-Wechseltests soll Aufschluss über die hybriden Verbundeigenschaften geben.

Als weitere Oberflächenbehandlung wird geprüft, ob auf den ZnO-Nanostäbchen organische Haftvermittler wie APTES und APPA einen zusätzlichen Faktor zur Verbesserung der Gesamtperformance geben können. Um tiefergehende Erkenntnisse den Versagensprozessen an der Grenzfläche zu erlangen, wird eine bruchmechanische Analyse mittels Betrachtung des Defektbereichs der trocken geprüften ILS Proben mittels hochauflösender FE-SEM-Querschliffe erarbeitet. Zum Schluss soll in Korrelation mit der Untersuchung der Delaminations- und Unterwanderungskinetik eine allumfassende anwendungsbezogene Bewertung hydrothermal oder thermal abgeschiedener ZnO-Nanobeschichtungen in Verbundsystemen erreicht werden.

### 7.1 Verfahrenstechnik Hydrothermale ZnO-Abscheidung

Für die Synthese der nanoskaligen ZnO-Beschichtung der feuerverzinkten verzinkten Stahlbleche wurde eine äquimolare Lösung aus  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und Hexamethylentetramin ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ) verwendet [1,2]. Zur Vorbehandlung wurde die alkalische Reinigung aus Abschnitt 2.1.2 verwendet. Der Beschichtungsprozess erfolgte in verschließbaren druckfesten Behältern. Die Lösungen wurden separat auf die gewünschte Temperatur vorgewärmt und dann mit den Proben in den Behälter zusammengeführt. Der Behälter wurde in einem temperierten Wasserbad abgelegt. Die Beschichtungszeit betrug 30 min. Die oberflächenaktivierten Reinformen wurden sofort in das Reaktionsgefäß gegeben. Nach dem Prozess wurden sie mit Reinstwasser gespült und in Stickstoff getrocknet. Zur

weiteren Modifikation Vakuum bei 50 mbar Druck aufbewahren, falls nicht verwendet. Die verwendete Lösung enthält Trinatriumphosphat, welches durch Komplexbildung gelöste Metallionen bindet und zusätzlich den pH-Wert puffert. Das Kaliumhydroxid liefert die Hydroxidionen. Die organischen chemischen Verbindungen fungieren als Tensid und sorgen für das Lösen von Kohlenstoffverbindungen und den Abtransport von der Oberfläche. Der pH-Wert dieser Lösung liegt bei 12 im alkalischen Bereich. Amphotere Aluminiumoxide (hydroxide) sind in diesem pH-Bereich lösbar, wie auch Zinkoxide (hydroxide). Für die Beschichtung der verzinkten Stahlsubstrate mit ZnO-Nanostäbchen wurde die Synthese hinsichtlich der Konzentration der Edukte, Prozesstemperatur und -dauer variiert. Die Variationen können der folgenden Tabelle entnommen werden:

*Tabelle 7.1:* Variierte Prozessparameter bei der hydrothermalen Abscheidung von nanokristallinen ZnO-Stäbchen

Temperatur/ °C	80, 90
Konzentration/ mol/l	0,025, 0,05, 0,1
Prozesszeit/ min	15, 30, 60

Es wurde bei 80 °C und 90 °C abgeschieden. Es wurden drei unterschiedliche Konzentrationen untersucht, um den Einfluss auf die generierten Schichten besser einordnen zu können. Prozesstechnisch musste berücksichtigt werden, dass die Konzentrationen der separaten Ansätze von Zn-Salz und des Komplexbildners/ pH-Puffers HMTA beim Zusammenführen auf die Hälfte verdünnt werden, weshalb separat mit doppelter Konzentration angesetzt wird. Die Prozesszeiten wurden auf 15 min, 30 min und 60 min gesetzt.



*Abbildung 7.1:* Hydrothermale ZnO-Synthese in PP-Behälter in Vorversuchen

Für die Vorversuche zur Ermittlung der adhäsiven Eigenschaften wurden Proben Geometrien von 1 x 4 cm gewählt im Labormaßstab viele Einzelproben gleichzeitig herzustellen. Für die Kleinproben wurden Probenbehälter aus PP (500 ml) mit Rollranddeckeln verwendet, die während der Synthese mit wasserstabilen Strukturklebeband befestigt wurden (Abbildung 7.1). Die Behälter wurden in einem Wasserbad temperiert.



Im weiteren experimentellen Verlauf wurden auch größere druckstabile Reaktoren aus Glas, sowie der Einfluss bei offener Reaktorführung untersucht (Abbildung 7.2). Das Problem bei der Reaktorauswahl bestand in einer gleichmäßigen Temperierung der Reaktionsbehälter und in der Vermeidung von Temperaturgradienten. In geschlossenen Reaktorgefäßen wird die Reaktionslösung durch die thermische Bewegung des Elektrolyten gewährleistet, was vor allem von der Prozesstemperatur abhängig ist. In den unten abgebildeten Reaktoren wurde das Problem umgangen, indem z.B. mittels Wärmetauscher und Wärmeübertragung durch eine ummantelnde Schlauchleitung eine konstante Temperatur erreicht werden konnte oder die Reaktionslösung zusätzlich umgewälzt wurde (150 U/min).



Abbildung 7.2: Reaktoren Auswahl bei der hydrothermalen (links) bzw. thermalen (rechts) Reaktorführung

In Abbildung 7.3 sind FE-SEM Aufnahmen zu sehen, die den Einfluss geschlossener bzw. offener Reaktorführung mit und ohne Umwälzung des Elektrolyten bei Abscheidung von ZnO-Nanokristallen bei einer Temperatur von 90 °C und einer Konzentration 0,1 m/l zeigen. Bei geschlossener Reaktorführung und Umwälzung des Elektrolyten entstanden hexagonale Plättchen mit einem maximalen Durchmesser von ca. 400 nm. Ohne Umwälzung wurden hexagonale Stäbchen mit einem Durchmesser von ca. 200 - 300 nm und Längen von ca. 1 µm in z-Richtung beobachtet (s. Abbildung 7.13). Ein anderes Wachstum wurde bei offener Reaktorführung vorgefunden. Mit Umwälzung entstanden hexagonale Kristalle mit einem Durchmesser von ca. 100 - 200 nm und Kristalllängen von maximal 500 nm. Ohne Umwälzung, also im Prinzip wie im Dip-Coating-Verfahren, entstanden hexagonale bis kreisförmige Plättchen mit Durchmessern bis 600 nm und Defekten in der Oberflächenstruktur.

Daher wurde im weiteren Verlauf bei geschlossener Reaktorführung ohne Umwälzung gearbeitet. In der Literatur wird unter anderem der Einfluss von Additiven und unterschiedlichen Komplexbildnern untersucht. [163] In dieser Arbeit wurden keine Additive



wie Zitronensäure in der Reaktionslösung verwendet, um die Einflussgrößen besser mit den Änderungen korrelieren zu können.

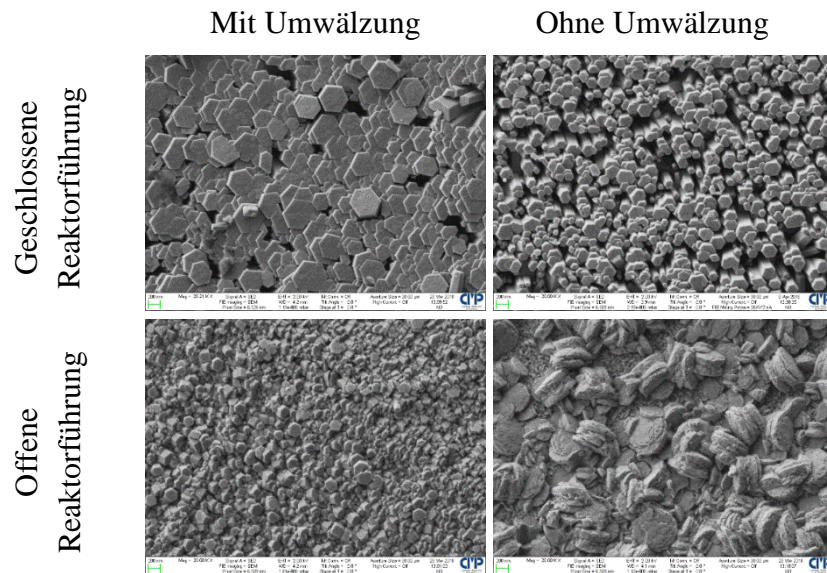


Abbildung 7.3: Hydrothermale Abscheidung von nanokristallinen ZnO-Schichten auf verzinktem Stahlsubstrat bei  $T=90^{\circ}\text{C}$  und einer Konzentration von  $0,1 \text{ mol/l}$  bei (a, b) geschlossenem bzw. (c, d) geöffnetem Reaktorgefäß mit (a, c) bzw. (b, d) ohne Umwälzung der Reaktionsmediums

Als Beispiel des Einflusses des pH-Wertes der Reaktionslösung wurde der pH-Wert mit NaOH auf 12 eingestellt. In Abbildung 7.4 sind FE-SEM Aufnahmen der vergleichsweise offenporigen und höchstens als amorph kristallin zu bezeichnender ZnO-Oberfläche zu sehen. Die Kristalle sind zwar in der Vergrößerung rechts zu erkennen, jedoch ist die Form nicht hexagonal und die Oberfläche der Kristalle ist nicht glatt.

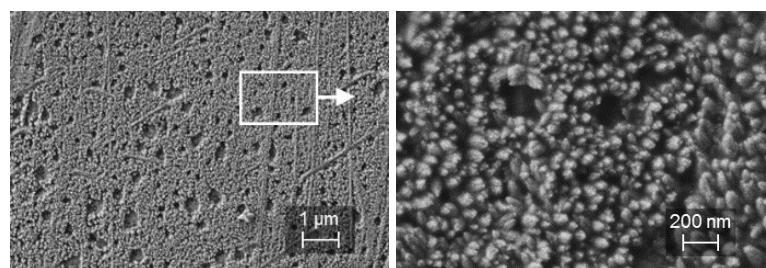


Abbildung 7.4: FE-SEM Aufnahme von hydrothermal abgeschiedenen nanokristallinen ZnO-Oberflächen bei einer Prozess-temperatur von  $T=90^{\circ}\text{C}$  und einer Konzentration von  $c=0,1 \text{ mol/l}$  unter konstantem pH-Wert von 12 mittels Hinzugabe von  $0,5 \text{ M NaOH}$ , Weißer Kasten mit Pfeil zeigt schematisch den Vergrößerungsmaßstab für das rechte Bild

### 7.1.1 Prozessparameteranalyse Teil I (Struktur und Eigenschaften)

Im Vordergrund bei der hydrothermalen Abscheidung auf verzinktem Stahlsubstrat steht die Generierung chemisch und morphologisch homogener ZnO-Kristalle und deckender Schichten. Wir haben im vorangegangenen Kapitel gesehen, dass defektfreie anorganische Beschichtungen unerlässlich für die Stabilität in korrosiven Medien und gute Verbundeigenschaften sind. Die Analyse wird zur besseren Übersicht die beiden Temperaturen separiert behandelt. Alle FE-SEM Aufnahmen können zur genaueren Ansicht im Anhang wiedergefunden werden.

#### 7.1.1.1 Hydrothermale ZnO Abscheidung auf verzinkten Stahlsubstraten bei $T = 80^\circ\text{C}$

In den Abbildung 7.5 bis Abbildung 7.7 sind für jeweilig generierte Oberfläche repräsentative FE-SEM-Aufnahmen tabellarisch angeordnet. Die Variation der Prozesszeit ist tabellarisch über die Spalten ausgehend von 15 min (linke Spalte) bis 60 min (rechte Spalte) enthalten. Die Variation der Konzentration von Reihe zu Reihe ausgehend von 0,025 mol/l erhöht.

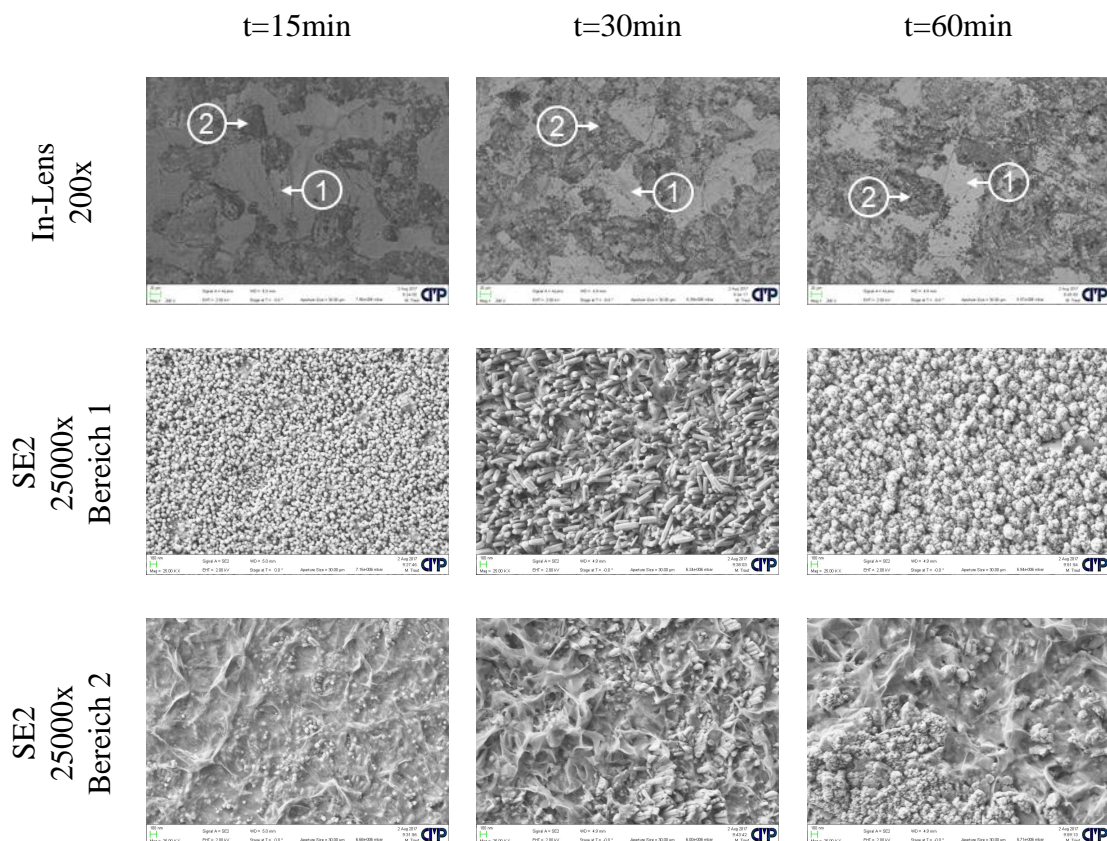
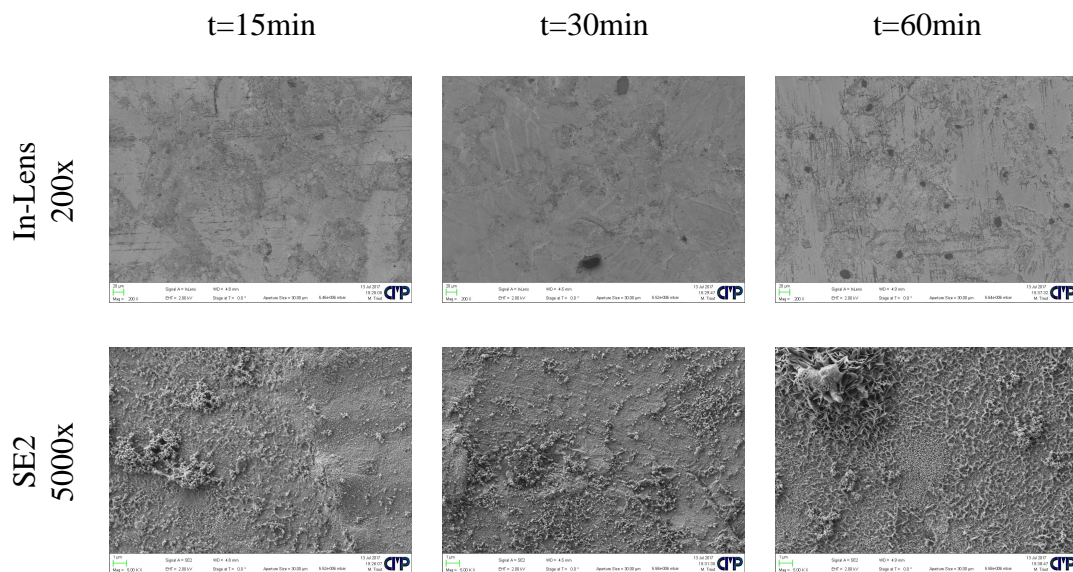


Abbildung 7.5: FE-SEM Aufnahmen von hydrothermal abgeschiedenen nanokristallinen ZnO-Schichten bei einer Prozesstemperatur von  $T=80^\circ\text{C}$  und einer Konzentration von  $c=0,025\text{ mol/l}$  bei unterschiedlichen Prozesszeiten (Vergrößerungen der FE-SEM Aufnahmen s. Anhang 1)

Bei einer Prozesstemperatur von 80 °C und einer Konzentration von 0,025 mol/l beobachtet man, dass auch nach 60 min Prozesszeit keine geschlossenen Schichten erhalten werden. Die 200-fachen FE-SEM Vergrößerungen zeigen im In-Lens detektierten Bild eine inkonsistente Schichtbildung. Es sind 2 Graustufen zu erkennen, die schon im Übersichtsbild auf chemisch und strukturelle Unterschiede der Oberflächen hinweisen. Die 25.000-fachen Vergrößerungen in Reihe 2 und 3 zeigen jeweils den hellen bzw. dunklen Bereich (markiert mit Zahlen im Übersichtsbild). Helle Bereiche korrelieren demnach mit einer homogenen Abscheidung von Kristallen, während in dunklen Bereichen kaum Abscheidung stattgefunden hat. Dies gilt für alle drei Prozesszeiten, wobei mit längeren Prozesszeiten längere Kristalle bei gleichem Durchmesser, letztendlich jedoch an Dichte verlieren und in amorphe Agglomerate umgewandelt werden.

Bei einer Konzentration von 0,5 mol/l (Abbildung 7.6) erkennt man in den Übersichtsbildern auch Graustufen, jedoch scheint hier die chemische Inhomogenität nicht so stark wie bei einer Konzentration von 0,025 mol/l ausgebildet zu sein. Es kann jedoch ebenfalls von einer nicht flächendeckenden Abscheidung ausgegangen werden. In den 5000-fachen Vergrößerungen wird ersichtlich, dass Mehrschichtenwachstum erfolgt.

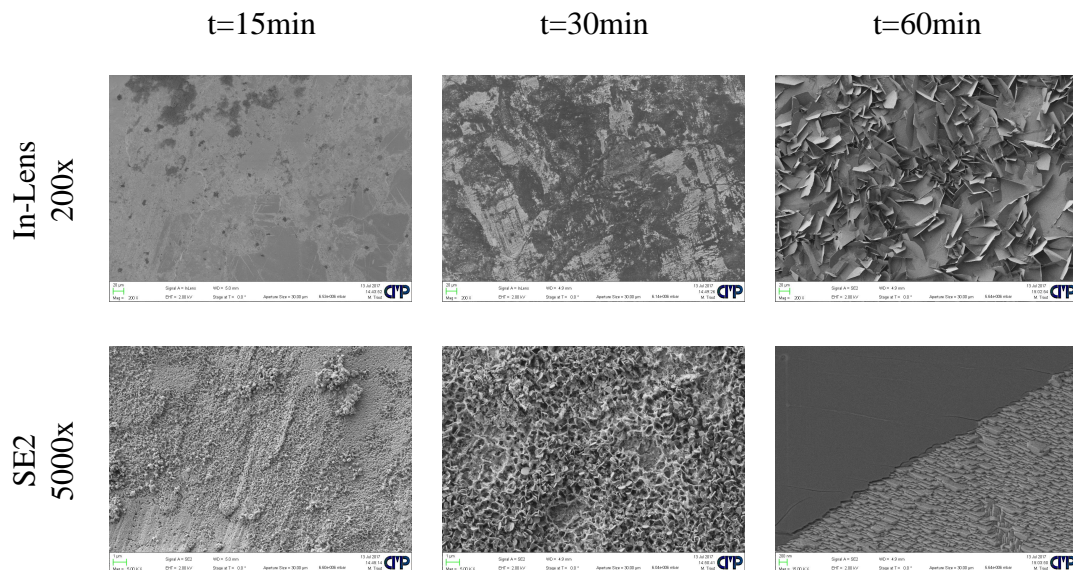


**Abbildung 7.6:** FE-SEM Aufnahmen von hydrothermal abgeschiedenen nanokristallinen ZnO-Schichten bei einer Prozesstemperatur von  $T=80^{\circ}\text{C}$  und einer Konzentration von  $c=0,05$  mol/l bei unterschiedlichen Prozesszeiten (Vergrößerungen der FE-SEM Aufnahmen s. Anhang 2)

Bei einer Konzentration von 0,1 mol/l können ähnliche Prozesszeit-abhängige Tendenzen beobachtet werden. Auffällig sind die Strukturen, die sich mit zunehmender Prozesszeit bilden. Solche blattartigen makroskopischen Kristalle weisen auf die Bildung von LDHs



Layer Double Hydroxides) hin und wurden schon von anderen Forschergruppen untersucht [164]. In der Literatur wird berichtet, dass LDHs unter bestimmten Mengenverhältnissen von  $\text{Zn}^{2+}$  zu  $\text{Zn}^{2+} + \text{Al}^{3+}$  und anderen 2- zu 2+3-wertigen Kationen-Verhältnissen bei Anwesenheit von einer Reihe von Anionen ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) die thermodynamisch stabilste Form von Kristallen ergeben. Dies scheint in bei den hier gegebenen Bedingungen der Fall zu sein.



*Abbildung 7.7:* FE-SEM Aufnahmen von hydrothermal abgeschiedenen nanokristallinen ZnO-Schichten bei einer Prozesstemperatur von  $T=80^\circ\text{C}$  und einer Konzentration von  $c=0,1\text{ mol/l}$  bei unterschiedlichen Prozesszeiten (Vergrößerungen der FE-SEM Aufnahmen s. Anhang 3)

Insgesamt kann konstatiert werden, dass die hydrothermale Abscheidung von ZnO auf verzinkten Stahlsubstraten bei Temperaturen von  $80^\circ\text{C}$ , Konzentration von  $0,025\text{ mol/l}$  bis  $0,1\text{ mol/l}$  und Prozesszeiten von  $15\text{ min}$  bis  $60\text{ min}$  zu inhomogenem Schichtwachstum mit unerwünschter defektbehafteter Kristallform führt. Die besten Schichten wurden bei niedriger Konzentration ( $0,025\text{ mol/l}$ ) bis mittlerer Konzentration ( $0,5\text{ mol/l}$ ) und niedrigen Prozesszeiten ( $15\text{ min}$ ) beobachtet.

### 7.1.1.2 Hydrothermale ZnO Abscheidung auf verzinkten Stahlsubstraten bei $T = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$

Bei einer Temperatur von  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden andere Zusammenhänge zwischen Konzentration bzw. Prozesszeit und Kristall- und Schichtwachstum erzielt. Eine Zunahme der Konzentration bewirkte nicht die Bildung von makroskopischen Schichten. Die Morphologie der sowohl bei der Konzentration von  $0,025\text{ mol/l}$  als auch von  $0,05\text{ mol/l}$  abgeschiedenen Schichten ähnelt sich, auch hinsichtlich der Prozesszeit-Abhängigkeit. Hier korreliert der Zuwachs der Konzentration mit einer Zunahme der Dichte an Agglomeraten.

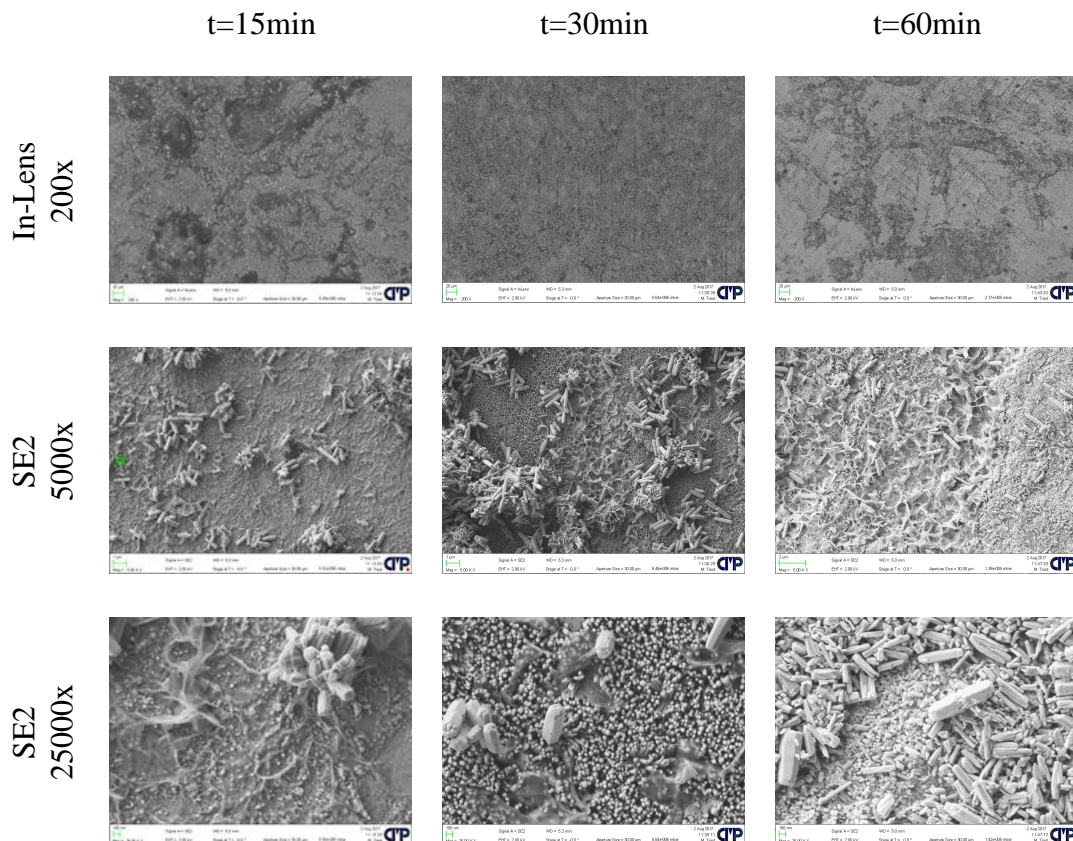


Abbildung 7.8: FE-SEM Aufnahmen von hydrothermal abgeschiedenen nanokristallinen ZnO-Schichten bei einer Prozesstemperatur von  $T=90^{\circ}\text{C}$  und einer Konzentration von  $c=0,025\text{ mol/l}$  bei unterschiedlichen Prozesszeiten (Vergrößerungen der FE-SEM Aufnahmen s. Anhang 4)

Eine Zunahme der Prozesszeit erhöht wie normalerweise zu erwarten zum einen die Kristalllänge und zum anderen das gesamte Schichtwachstum, also die Schichtdicke. Allerdings scheinen die generierten ZnO-Kristalle nicht geordnet in z-Richtung zu wachsen, sondern Agglomerate zu bilden, die zudem nur locker auf der Oberfläche liegen. Die besten Ergebnisse bei Prozesstemperaturen von  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  werden mit einer hohen Konzentration

von 0,1 mol/l und geringer bis mittlerer Prozesszeit erzielt werden. Hier gibt es sehr geordnetes Kristallwachstum in z-Richtung mit gleichförmigen hexagonalen Kristallen mit einem Durchmesser von 200 nm, sowie flächendeckende chemisch homogene Schichtbildung.

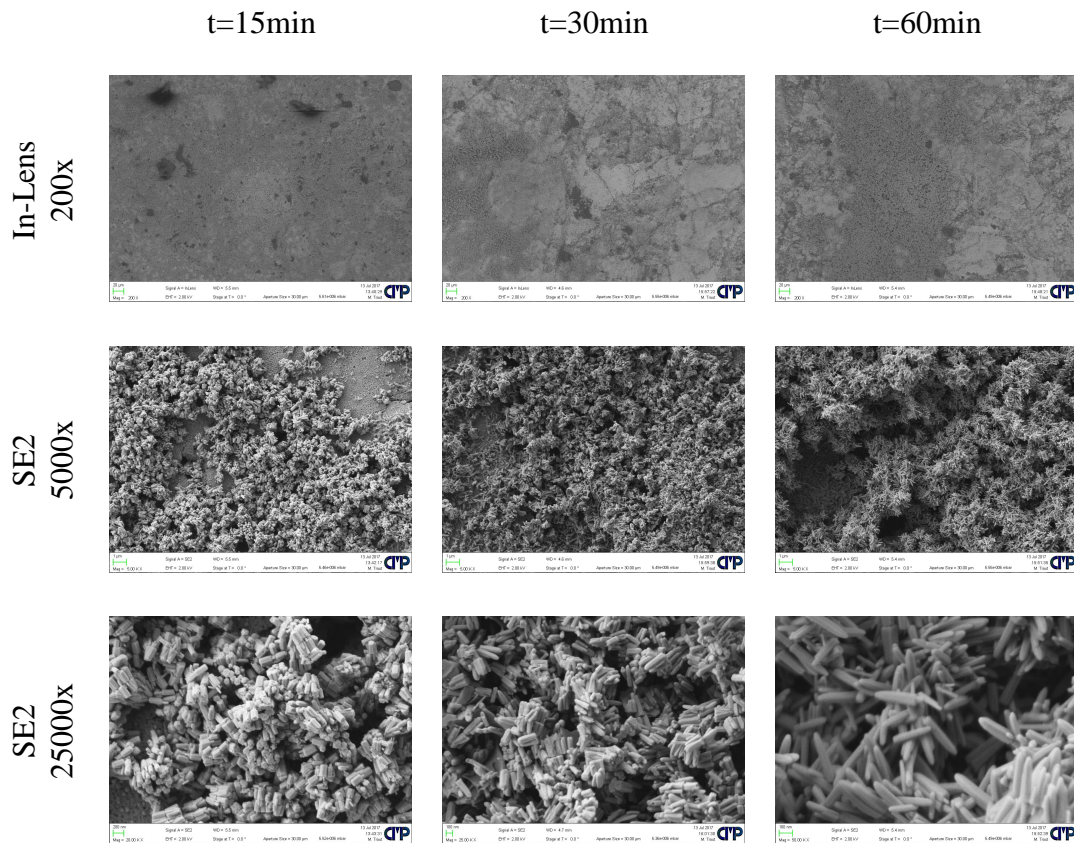


Abbildung 7.9: FE-SEM Aufnahmen von hydrothermal abgeschiedenen nanokristallinen ZnO-Schichten bei einer Prozesstemperatur von  $T=90^{\circ}\text{C}$  und einer Konzentration von  $c=0,05$  mol/l bei unterschiedlichen Prozesszeiten (Vergrößerungen der FE-SEM Aufnahmen s. Anhang 5)



Abschließend kann aus der morphologischen Betrachtung abgeleitet werden, dass bei der hydrothermalen Abscheidung von ZnO mittels wässriger Lösung aus  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  und HMTA auf verzinkten Stahlsubstratoberflächen eine Temperatur von  $90^\circ\text{C}$  in Kombination mit einer Konzentration von  $0,1\text{ mol/l}$  und kurzer bis mittlerer Prozesszeit von  $15\text{ min}$  bis  $30\text{ min}$  zu geordnetem und flächendeckendem Kristallwachstum führt.

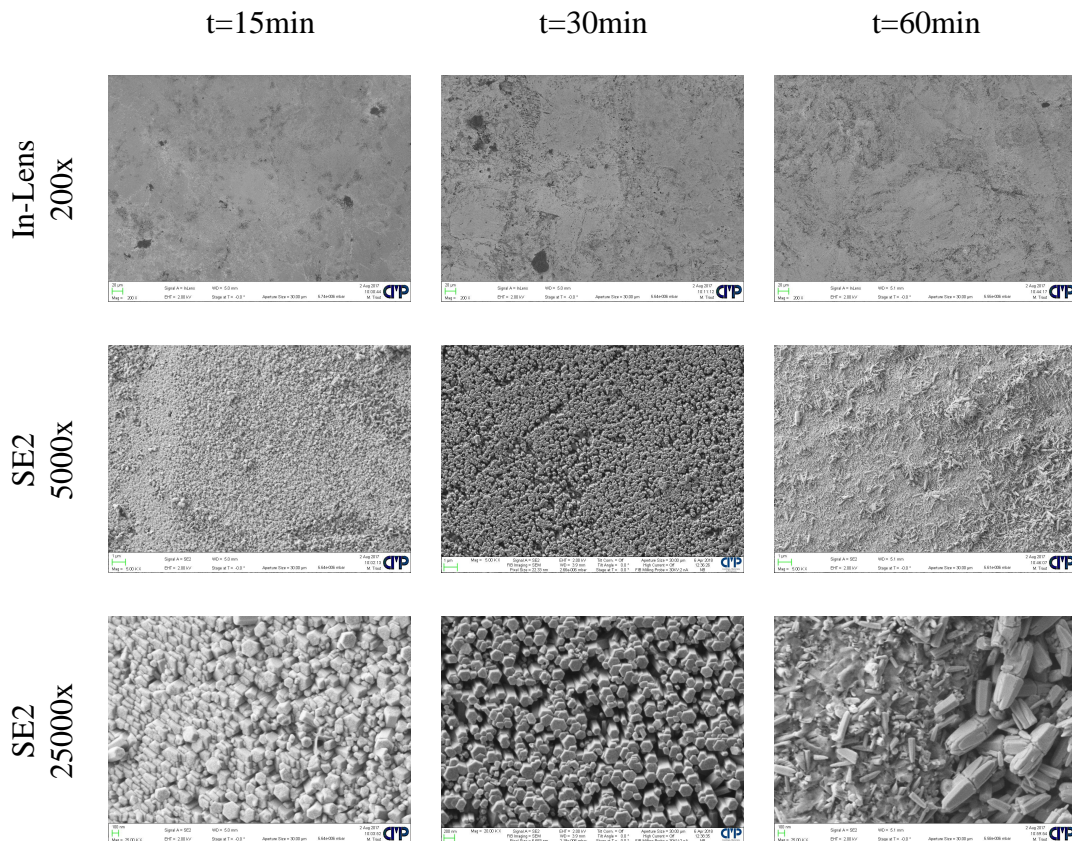


Abbildung 7.10: FE-SEM Aufnahmen von hydrothermal abgeschiedenen nanokristallinen ZnO-Schichten bei einer Prozesstemperatur von  $T=90^\circ\text{C}$  und einer Konzentration von  $c=0,1\text{ mol/l}$  bei unterschiedlichen Prozesszeiten (Vergrößerungen der FE-SEM Aufnahmen s. Anhang 6)

### 7.1.2 Prozessparameteranalyse Teil II (Mehrschichtensysteme)

Zur Bewertung der adhäsiven Eigenschaften der unterschiedlichen ZnO-Oberflächen aus 0 wurden an allen Proben der 90°-Tapetest durchgeführt. Die Ergebnisse sind für die ZnO-Schichten abgeschieden bei  $T = 80\text{ °C}$  und  $90\text{ °C}$  in Abbildung 7.11 in Form von Balkendiagrammen dargestellt. Die Werte wurden nach Höhe der durchschnittlichen Schälkraft geordnet. Die gestrichelte Linie gibt den Referenzwert ( $167\text{ N/m}$ ) für die alkalisch vorbehandelte ZnAl-Legierung an.

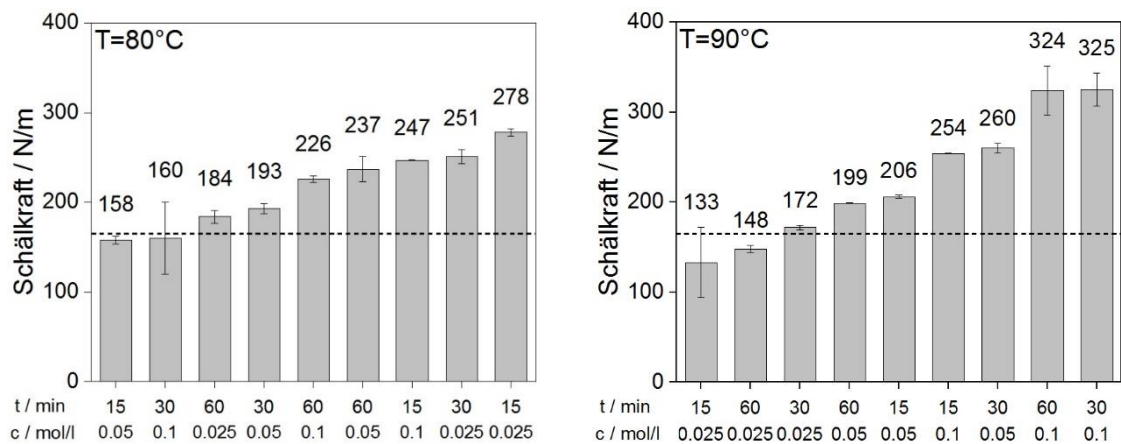


Abbildung 7.11: Ergebnis des 90°-Tapetests von Proben mit hydrothermal abgeschiedenen nanokristallinen ZnO-Oberflächen bei einer Prozesstemperatur von  $T=80\text{ °C}$  (links) und  $T=90\text{ °C}$  (rechts), Gestrichelte Linie steht für den Referenzwert der alkalisch gereinigten Verzinkung


Die Verteilung der Schälkraftwerte der bei  $T = 80\text{ °C}$  abgeschiedenen ZnO-Schichten korreliert tendenziell mit der jeweilig festgestellten morphologischen Güte. ZnO-Schichten mit relativ geringer Defektdichte und homogenem Kristallwachstum ( $c = 0,025\text{ mol/l}$ ,  $t = 15\text{ min} - 30\text{ min}$ ) haben die besten Verbundeigenschaften. Als markanten Ausreißer in dieser Argumentation fällt der gemessene Schälkraftwert der mit einer Konzentration von  $0,1\text{ mol/l}$  und einer Prozesszeit von  $60\text{ min}$  abgeschiedenen Schicht (Abbildung 7.7, 3.Spalte). Im FE-SEM wurden makroskopische Strukturen beobachtet. Die 5000-fache Vergrößerung hingegen zeigt auf mikroskopischer Ebene eine relativ homogene kristalline Oberfläche, die Grund für die guten Verbundeigenschaften sein könnte.

Auch im Fall der bei  $90\text{ °C}$  abgeschiedenen ZnO-Schichten kann eine direkt proportionale Korrelation zwischen Oberflächengüte und erzielter Trockenhaftung abgeleitet werden. Die bei einer Konzentration von  $0,1\text{ mol/l}$  und Prozesszeiten zwischen  $30\text{ min}$  und  $60\text{ min}$  erzeugten ZnO-Oberflächen konnten im Vergleich zur Referenz eine Erhöhung der Schälkräfte um  $100\%$  erzielen.



In Tabelle 7.2 sind die eben abgeleiteten Zusammenhänge in einer Bewertungstabelle zusammengefasst. Man erkennt, dass sich das Bewertungsmuster der Morphologie mit dem des adhäsiven Verhaltens größtenteils deckt. Es wurden pro Prozesstemperatur zwei Parametersätze gefunden, die zu morphologisch und gleichzeitig adhäsiv guten ZnO-Oberflächen geführt haben. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde diejenige ZnO-Oberfläche ausgewählt, die insgesamt die beste Performance zeigte, hergestellt bei  $T = 95\text{ °C}$ ,  $c = 0,1\text{ mol/l}$  und  $t = 30\text{ min}$  (Parametersatz farblich markiert).

*Tabelle 7.2:* Zusammenhang zwischen Prozessführung und erhaltenen Schälkräften aus dem 90°-Tapetest

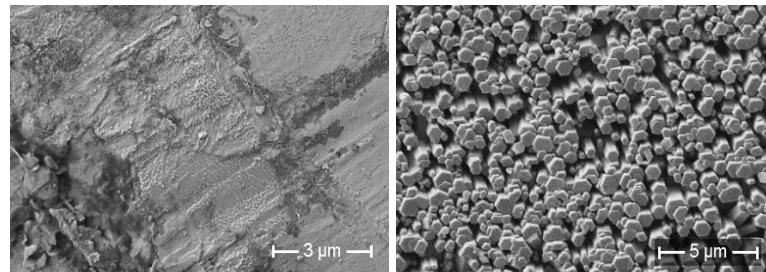
	c (mol/l)	15 min	30 min	60 min	
$T = 80\text{ °C}$	0,025	↑↑	↑↑	↓↓	= o. Effekt
	0,05	↓↓	↑↑	↑↑	↑↓ Adhäsion
	0,1	↑↓	=↓	↑↓	↑↓ Morphologie
$T = 90\text{ °C}$	0,025	↓↓	↓↓	↓↓	 Selektion
	0,05	=↓	↑↓	=↓	
	0,1	↑↑	↑↑	↑↑	

## 7.2 Oberflächencharakterisierung

Die in Abschnitt 0 selektierte ZnO-Schicht wird in diesem Abschnitt in einer Materialcharakterisierung mittels FE-SEM, FIB und anschließend in Abschnitt 7.3 auch mittels elektrochemischer und adhäsiver Messmethoden eingehend untersucht. In Abbildung 7.12 sind nochmals die reine alkalisch vorbehandelte ZnAl-Legierungsoberfläche und die nanokristalline ZnO-Oberfläche gegenübergestellt. Für eine Verifizierung der Schichtdicke der abgeschiedenen ZnO-Schicht und der Bindungssituation im Verbund mit dem vorimprägnierten CF-Kunststoff wurde ein vertikaler FIB-Schnitt durchgeführt und mittels FE-SEM hochauflösend untersucht. Das Ergebnis kann in Abbildung 7.13 gesehen werden.

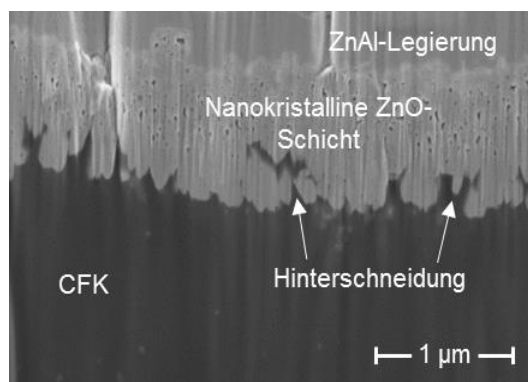
Die nanokristalline ZnO-Schicht hat eine dicke von ca.  $1\text{ }\mu\text{m}$ , was die Länge der hexagonalen ZnO-Stäbchen darstellt. Die Grenzfläche Verzinkung/ ZnO-Nanokristallschicht weist keine schwerwiegenden Defekte auf, die zu einer leichten Trennung der beiden metallischen Phasen führen könnten. Es kann dennoch eine Trennlinie in der REM-Auf-

nahme erkannt werden, die beide Phasen exakt unterscheidbar macht. Hier wäre interessant, ob während der relativ milden hydrothermalen Bedingungen eine Interdiffusion Metallionen stattfindet und welche Verteilung letztendlich vorliegt.



*Abbildung 7.12:* Elektronenmikroskopische Aufnahmen der verzinkten alkalisch gereinigten (links) und der mit nanokristallinem ZnO beschichteten Substratoberfläche (rechts)

Die Forschergruppe um Kim et al. konnten bei der Synthese von Bi-Te-Nanodrähten unter hydrothermalen Bedingungen mit Temperaturen von 200 °C Interdiffusionsprozesse feststellen [165]. Wie dem auch sei, bei den zuvor erörterten Prozessbedingungen ergibt sich eine Wachstumsgeschwindigkeit in z-Richtung von ca. 33 nm/min. Man erkennt, dass das Epoxidharz des CFK-Geleges in die Hohlräume der ZnO-Hexagone eintritt und sich somit einen starken Verbund durch mechanische Hinterschneidung bildet.



*Abbildung 7.13:* Elektronenmikroskopische Aufnahme des Querschliffs der nanokristallinen ZnO beschichteten Substratoberfläche im Verbund mit CFK

In Abbildung 7.14 sind Ergebnisse aus Raman-mikroskopischen Messungen auf den hergestellten Oberflächen zu sehen. Der Peak bei  $432\text{ cm}^{-1}$  kann dem Phononen Modi  $E_2^{\text{high}}$  erscheint aufgrund der hochkristallinen Form von ZnO [5], während der der Peak bei 560

$\text{cm}^{-1}$  dem  $A_1$ -LO Modus bei amorpher Struktur von ZnO beobachtet wird. Eine Rotverschiebung wird Sauerstofffehlstellen und anderen Defekten in der Kristallstruktur von Wurtzit zugeordnet [166].

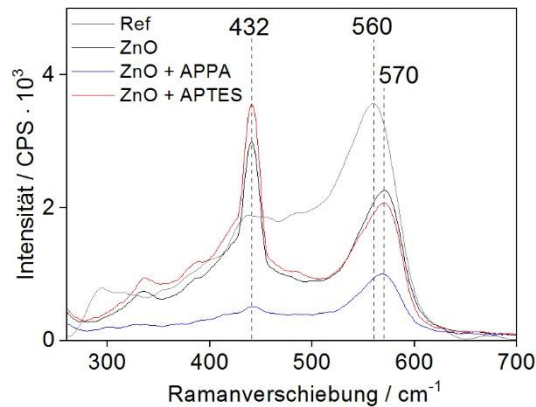


Abbildung 7.14: Raman-Spektren der ZnO- und organisch modifizierten Z-Oberflächen

Um die Festigkeit der ZnO-Schicht im Verbund mit Epoxiden weiter zu erhöhen, wurde der Einfluss der Adsorption zweier molekularer Haftvermittler untersucht. Als Haftvermittler wurden APTES und APPA verwendet. Die generierten Oberflächen wurden zunächst mittels XPS im oberflächennahen Bereich analysiert.

Die Ergebnisse der XPS-Detailspektren des C1s, O1s und Zn2p<sub>3/2</sub> sind zur besseren Übersicht in Anhang 7-9 verschoben. Die entsprechenden Daten der atomaren Oberflächenkonzentrationen der jeweiligen chemischen Spezies sind in Tabelle 7.3 aufgeführt. An der Entwicklung des Zn2p-Signals erkennt man eine Zunahme von oberflächlichem Zn.

Durch die Zunahme der Oxidschichtdicke wird keine metallisches Zink mehr detektiert. Dies korreliert mit der ermittelten Schichtdicke des abgeschiedenen ZnO von 1  $\mu\text{m}$ . Signifikante Mengen an Al auf der ZnO-Schicht weisen auf einen Interdiffusionsprozess während der hydrothermalen Abscheidung hin oder Al wird nur in den Zwischenräumen der ZnO-Kristalle gemessen.

Die kann an dieser Stellen nicht aufgeklärt werden. Hinsichtlich des O1s-Signals kann eine zu erwartende Zunahme des oberflächlichen Sauerstoffgehalts, sowie eine Zunahme an metalloxidischen Komponenten beobachtet werden.

Aus den Werten für die zusätzlich mit APTES bzw. APPA beschichteten ZnO-Oberfläche gehen eine Zunahme von Kohlenstoffverbindungen, sowie die für die jeweiligen funktionellen Gruppen identifizierenden Signale von Si, P und N hervor.

Tabelle 7.3: XPS-Daten der unterschiedlichen Oberflächenmodifikationen

Atomorbital	SC	AC	ZnO	ZnO + APTES	ZnO + APPA
Zn2p	1	4.8	11.2	6.5	11.6
Zn-Oxid	93.7	94.3	100	100	100
Zn-Metall	6.3	5.7	0.0	0.0	0.0
Al2p	15.3	12.7	0.9	-	-
O1s	31.9	37.6	47.2	30.4	40.5
Metallhydroxid	97.4	86.4	72.3	70.7	72.5
Metalloxid	2.6	13.6	27.1	29.3	27.5
C1s	51.8	44.9	40.7	57.8	46.8
CC	78.7	84.4	74.6	83.0	86.7
CO	12.8	6.8	14.6	9.7	5.9
CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	8.5	8.8	10.8	7.3	7.4
P2p	-	-	-	-	0.8
Si2p	-	-	-	3.4	-
N1s	-	-	-	2.1	0.3

Die geringen Mengen an Si, P und N nach molekularer Adsorption von APTES bzw. APPA an die ZnO-Oberfläche deuten auf sehr dünne organische Schichten hin. Um ein besseres Verständnis der Bindungen an der Oberfläche zu gewinnen wurden FT-IRRAS Messungen durchgeführt. In Abbildung 7.15 sind die entsprechenden Spektren für die Adsorption von a, b) APPA bzw. c, d) APTES zur besseren Übersicht in Fingerprint- und Kohlenstoff- bzw. Wasserbandenbereich separiert.

Das Spektrum der APPA-Adsorptionsschicht auf ZnO zeigt die typischen Banden für die Streckschwingungen von OH- und NH-Gruppen im Wellenzahlbereich von 3100 cm<sup>-1</sup> bis 3600 cm<sup>-1</sup>. Im Wellenzahlbereich von 2800 cm<sup>-1</sup> bis 3000 cm<sup>-1</sup> treten die für CH<sub>n</sub>-Gruppen charakteristischen Banden auf. Auch im Spektrum der APTES-Adsorptionsschicht auf ZnO können diese Banden beobachtet werden, wobei bei APPA die Peakbreite typisch für die P-OH-Streckschwingung ist.

Es treten weiterhin die für Phosphonsäuren charakteristischen Banden bei 1660 cm<sup>-1</sup> für die P=O Deformationsschwingung, sowie weitere Banden im Fingerprintbereich [10]. Die intensive Bande bei 1050 cm<sup>-1</sup> wird PO<sub>3</sub><sup>2-</sup> zugeordnet und belegt einen ionischen Bindungsmechanismus der Phosphonsäuregruppe an die ZnO-Oberfläche. Im Fall der AP-

TES-Adsorptionsschicht werden im Fingerprintbereich eine breite Bande für die Streck-schwingungsmodi von Si-O-Si und Si-OH gemessen [140, 147]. Das Auftreten der NH<sub>2</sub>-Scherschwingungsbande bei 1600 cm<sup>-1</sup> deutet auf eine teilweise Bindung über die Aminogruppe an die ZnO-Oberfläche hin [139].

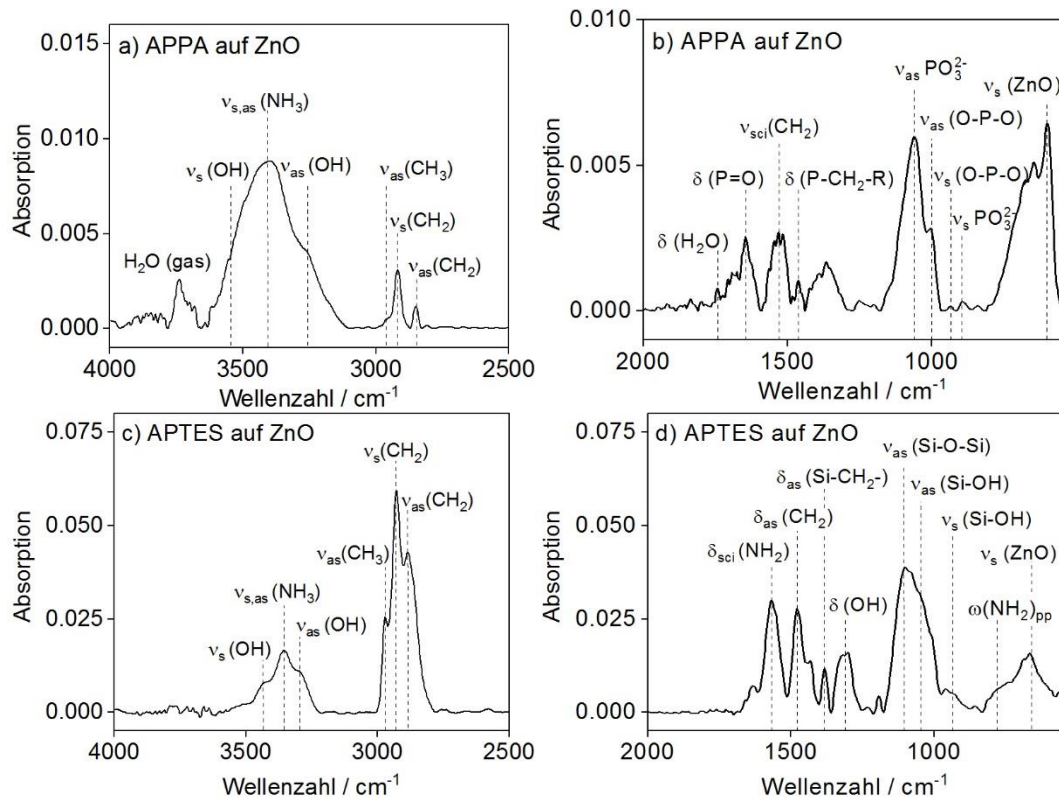


Abbildung 7.15: FT-IRRAS Spektren der mit APPA (a,b) bzw. APTES (c,d) modifizierten nanokristallinen ZnO-Oberflächen

### 7.3 Adhäsions- und Korrosionsanalytik

Die Ergebnisse der 90°-Peeltests zur Prüfung der Nasshaftung eines Epoxidklebstoffes auf den drei unterschiedlich modifizierten Oberflächen sind in Abbildung 7.16 dargestellt. Im Vergleich zum Tapetest mit einem Acrylat-Klebfilm werden prinzipiell höhere Schälkräfte gemessen, was mit geringeren Viskositäten bei der Aushärtung des Polymerfilm bei 120 °C und einer besseren Benetzung der Substratoberfläche erklärbar ist.

Aus den Werten geht hervor, dass vor allem der Haftvermittler APPA (e) zu vergleichsweise hohen Schälkräften führt (613 N/m). Auch die anderen modifizierten Oberflächen (ZnO, ZnO + APTES) konnten die Nasshaftung der verzinkten Legierung steigern. Aufgrund der Schichtstruktur werden nur Zinkatome (0001) oder Sauerstoffatome (000 $\bar{1}$ ) auf der horizontalen Oberfläche des Kristalls vorgefunden. Aufgrund der unterschiedlichen

Elektronegativität (Zn: 1,6, O: 3,5) ist die Oberfläche ionischer. Dies bietet eine gute Grundlage für die Verbindung zwischen dem aktiven Zentrum und funktionellen organischen Molekülgruppen wie APPA oder APTES, was auch schon von Ozcan et al. beobachtet werden konnte [6].

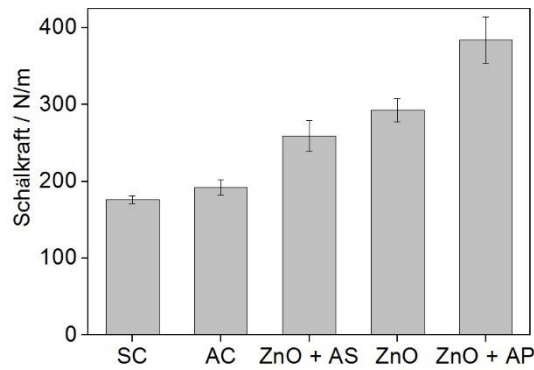


Abbildung 7.16: Ergebnisse des 90°-Peeltests

In Abbildung 7.17 sind Ergebnisse aus LSV-Messungen der Oberflächenmodifikationen zu sehen. Die Tafelgeraden sind gegen Normalwasserstoffelektrode korrigiert. Die aus den Kurven berechneten OCP und Korrosionsströme sind in Tabelle 7.4 aufgeführt.

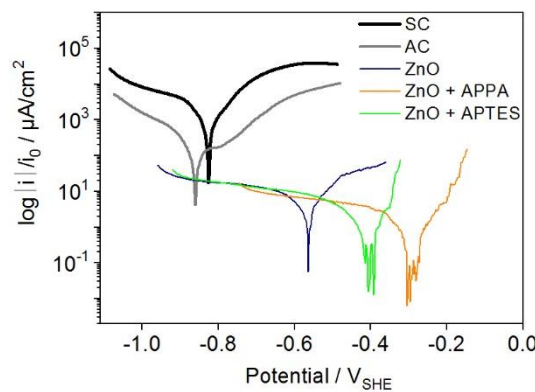


Abbildung 7.17: Tafelauftragung der Stromdichte-Potential-Kurven der verzinkten Referenz- und modifizierten Oberflächen

Der Korrosionsstrom der alkalisch vorbehandelten Referenzprobe liegt bei  $33 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  mit einem OCP bei  $-0,86 \text{ V}_{\text{SHE}}$ . Die lösemittelgereinigte ZnAl-Legierungsoberfläche wurde zum Vergleich mit in die Messung aufgenommen. Sie hat ein OCP von  $-0,81 \text{ V}_{\text{SHE}}$  bei einem Korrosionsstrom von  $52 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Dies liegt sehr nah an den Werten des Redoxpaares  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$ . Durch die nanokristalline ZnO-Struktur wird das OCP um 200 mV

verschoben. Der Korrosionsstrom beträgt nur  $2,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Dies kann mit der chemischen Struktur der ZnO-Kristalle erklärt werden. Die Oberfläche der ZnO-Hexagone verfügt bei defektfreien Kristallen keine freien Valenzen. Aus diesem Grund war es so wichtig, sehr homogene und strukturell einheitlich ZnO-Kristalle hydrothermal abzuscheiden.

*Tabelle 7.4:* OCP und Korrosionsstromdichten der verzinkten alkalisch gereinigten und modifizierten Substratoberflächen ermittelt über die Tafelgeraden

Oberfläche	OCP / Volt vs. SHE	$i / \mu\text{A}/\text{cm}^2$
SC (Lösemittel)	-0,81	52
AC (Alkalisch)	-0,86	33
ZnO	-0,57	2,5
ZnO + APTES	-0,4	0,44
ZnO + APPA	-0,29	0,38

Auf der Oberfläche des mit den Adhäsionspromotormolekülen adsorbierten ZnO sind diese aktiven Zentren bedeckt, wodurch der Transport reaktiver Moleküle ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ ) durch den Elektrolyten an die Grenzfläche verhindert wird, was zur Inhibition der oxidativen Auflösung von Zn zu Zn-Ionen führen kann. Dies gilt auch für den Transport von  $\text{O}_2$ -Molekülen zur Oberfläche von Zinkoxid. Bei der heterogenen Katalyse kann Sauerstoff auf der ZnO-Kathode zu  $\text{OH}^-$ -Ionen reduziert werden.

Die Elektronentransferreaktion bei der Reduktion von Sauerstoff zu Hydroxid wird jedoch im Wesentlichen durch die Halbleitereigenschaften von Zinkoxid unterdrückt. Elektronen müssen eine große Anzahl von ZnO-Kristallen von der Z100 / ZnO-Grenzfläche passieren.

Der Durchgang von Elektronen kann auch durch die Potentialbarriere von der Zinklegierung zur Grenzschicht und von der Grenzschicht zur Unterseite der ZnO-Schicht bestimmt werden. Dies wird für die beiden Haftvermittler APTES und APPA anhand der ermittelten Korrosionspotentiale und -ströme ersichtlich. Die kathodische und auch anodische Teilstromdichte wird durch die ZnO-Schicht um ca. 2-3 Zehnerpotenzen verringert.

Der Unterschied im OCP zwischen APPA- und APTES-beschichteten ZnO-Oberflächen hängt wahrscheinlich mit der höheren Stabilität der Phosphonsäure-Zinkoxid-Bindung zusammen, die auf die Säure-Base-Wechselwirkung zurückzuführen ist, die stabil gegen die Hydrolyse ist. Silane haben basische Eigenschaften, was bedeutet, dass die Stabilität des Kontakts mit polaren Molekülen oder Ionen durch Hydrolyse oder Substitution schnell verloren geht.

Für das Verständnis der elektrochemischen Kinetik der Oberflächen wurden zusätzlich CV-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse für die Referenz- (links) und die nanostrukturierte ZnO-Oberfläche (rechts) sind in Abbildung 7.18 dargestellt.

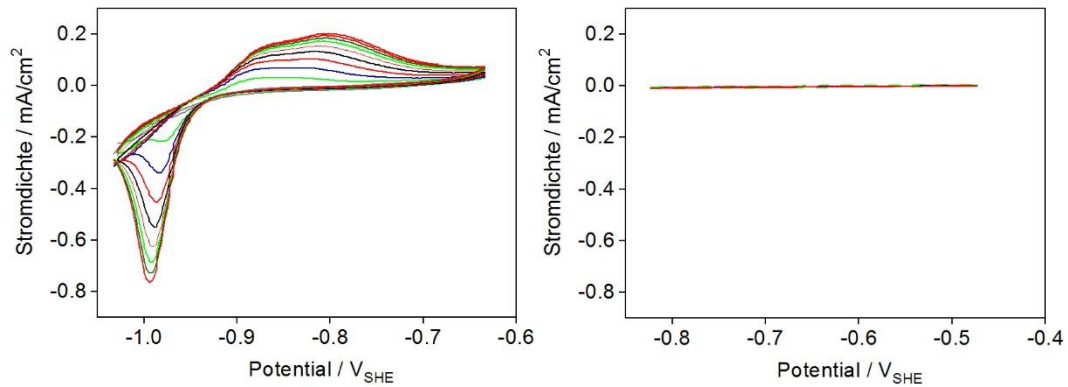


Abbildung 7.18: Stromdichte-Potential-Kurven (CV) der verzinkten alkalisch gereinigten Referenzoberfläche (links) bzw. der nanokristallinen ZnO-Oberfläche (rechts), 10 Zyklen, 60mV/s, Boratpuffer (NaCl-frei)

Zu erkennen sind zwei Oxidationspeaks bei ca.  $0,99 \text{ V}_{\text{SHE}}$  bzw.  $-1,07 \text{ V}_{\text{SHE}}$  sowie ein einzelner Reduktionspeak bei ca.  $-1,19 \text{ V}_{\text{SHE}}$ . Der Oxidationspeak bei  $0,99 \text{ V}_{\text{SHE}}$  wird auf vergleichbaren Oberflächen in der Literatur nicht beobachtet [167], daher wird im weiteren Verlauf nur der Oxidationspeak bei  $-1,07 \text{ V}_{\text{SHE}}$  berücksichtigt. Die Peak Positionen bleiben bis zur annähernden Stationarität relativ konstant mit einer Abweichung von ca. 25 mV, was zunächst auf einen quasi-reversiblen Oxidationsprozess hinweist. Die anodische Teilstromdichte nimmt während der von ca.  $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  auf ca.  $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Bei dem Reduktionspeak beträgt die Potentialdifferenz auch ca. 20 mV. Die kathodische Teilstromdichte liegt im ersten Zyklus bei ca.  $120 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , im letzten Zyklus bei ca.  $763 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Die hohen Stromdichten führen zu der Annahme, dass Mehrelektronen-Transferreaktionen ablaufen, da normalerweise nur bis zu einer Stromdichte von ca.  $70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  immer noch von 1-Elektronentransferreaktionen ausgegangen wird. [119]

Die beiden Redoxpeaks liegen 200 mV auseinander. Die sind zwei Kriterien, die auf einen irreversiblen Prozess hindeuten, nämlich die Differenz der anodischen und kathodischen Teilstromdichten und der Peakpotentiale. Eine Analyse der Abhängigkeit der Peakpositionen von der Vorschubgeschwindigkeit kann daher vernachlässigt werden. Da bei offenem Elektrolyten gearbeitet wurde, kommt es daher wahrscheinlich zu einer schnellen Alkalisierung des Elektrolyten. Infolgedessen kann das Redoxverhalten der verzinkten Oberfläche mit einer stetig zunehmenden Auflösung und Abscheidung von  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  erklärt werden. Sauerstoff wird weiterhin durch die amorphe Hydroxidschicht an die metallische Oberfläche diffundieren können, was zu einem kontinuierlichen Anstieg der kathodischen Teilstromdichte führt. Die anodische Oxidation von Zn zu  $\text{Zn}^{2+}$



Ionen erfährt ein Gleichgewicht. Es wurde absichtlich bei offenem Elektrolyten gearbeitet, um die im Vergleich hohe Stabilität der ZnO-Beschichtung unter verschärften Umgebungsbedingungen zu prüfen.

#### 7.4 Delaminationskinetik

Die Ergebnisse zur Unterwanderungskinetik mittels SKP-Delaminationstest sind in Abbildung 7.19 als Potential-Weg-Kurven und zur Übersichtlichkeit in Abbildung 7.20 als lineare Regressionsgeraden dargestellt. Da in der Literatur keine vergleichbaren Studien existieren, soll an dieser Stelle nur eine qualitative Analyse durchgeführt werden. Es wurde insgesamt 216 h. bei konstant hoher relativer Luftfeuchtigkeit in der Umgebung gemessen. Für jede Probe wurde ein Linienscan jeweils in der Mitte jeder Probe aufgenommen. Es wurde jede Stunde ein Linienscan aufgezeichnet. Da der Unterwanderungsprozess sehr langsam fortschritt sind in der Auswertung nur Linienscans nach 24 h, 72 h, 120 h und 216 h gezeigt.

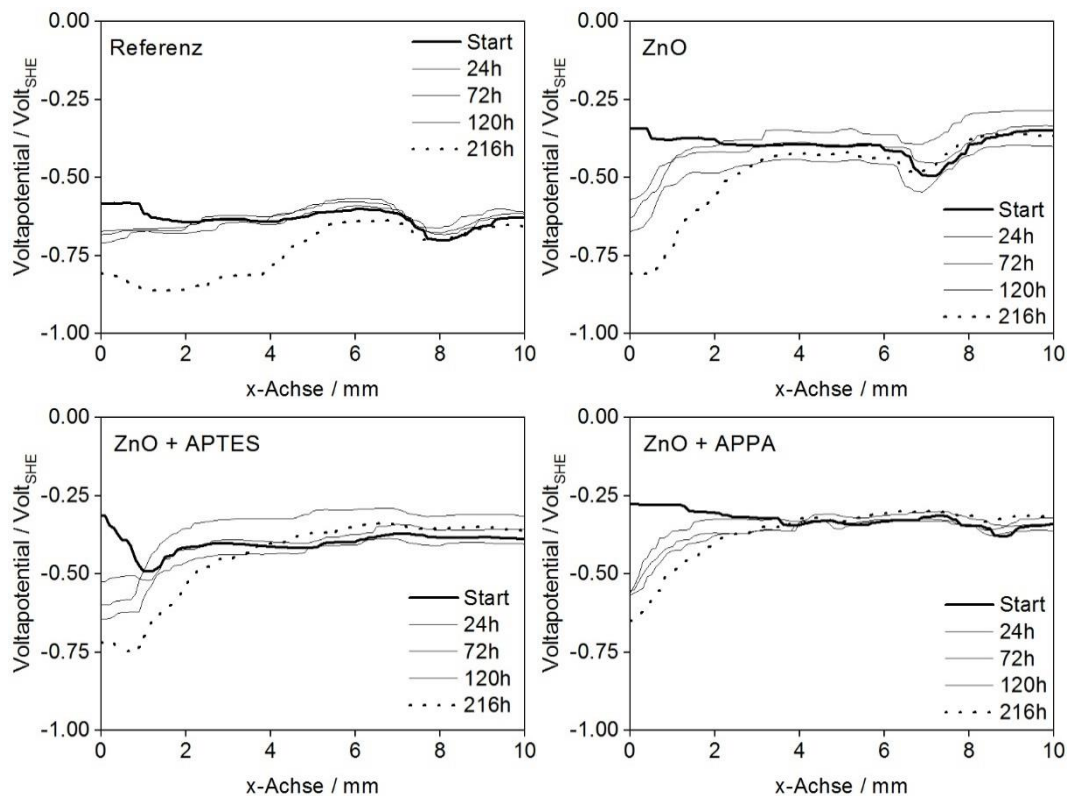


Abbildung 7.19: SKP-Delaminationstest Potential-Weg-Verläufe für die verzinkte alkalisch gereinigte Referenz-Oberfläche (Referenz), nanokristalline ZnO-Oberfläche (ZnO), modifizierte nanokristalline ZnO-Oberfläche (ZnO+APTES) und für die mit APPA modifizierte nanokristalline ZnO-Oberfläche (ZnO+APPA)

Bei der Referenzprobe kann nach dieser Zeit eine durchschnittliche Delaminationsgeschwindigkeit von  $20,3 \mu\text{m/h}$  berechnet werden. Die ZnO-Beschichtung führt zu einer Halbierung der Delaminationsrate.

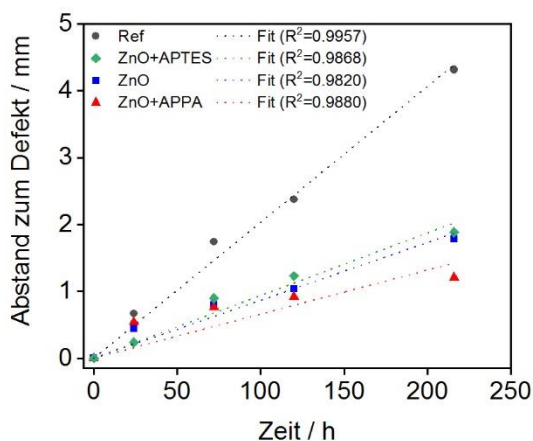


Abbildung 7.20: Entwicklung der durchschnittlichen Unterwanderungsgeschwindigkeit auf Basis des SKP-Delaminationstests des Basisepoxids auf den verschiedenen Oberflächen

Die organische Beschichtung aus APPA auf der nanokristallinen ZnO-Schicht führte zu einer weiteren Abnahme der Delaminationsgeschwindigkeit. Die Ergebnisse stimmen mit denen der LSV-Messungen gut überein. Gründe für eine verbesserte Unterwanderungskinetik können die guten Säure-Base-Wechselwirkungen der Phosphonsäuregruppe sein. Die APTES-Beschichtung scheint zu keiner verbesserten Kinetik zu führen. In der Literatur wird Silanmodifizierten Metalloberflächen verbesserte Korrosionseigenschaften [168]. Subramanian et al. hingegen beobachteten keine Verbesserung der Korrosionseigenschaften von Eisen in Chlorid-haltigen Korrosionsmedien und begründeten dies mit der schnellen Hydrolyse von  $\text{NH}_2$ -Gruppen und der Anziehung von  $\text{Cl}^-$ -Ionen durch protonierte  $\text{NH}_3^+$ -Gruppen [169].

Tabelle 7.5: Werte zum SKP-Delaminationstest

Zeitpunkt	0h	24h	72h	120h	216h	Rate / $\mu\text{m/h}$
Referenz	0	646	1731	2355	4384	20,3
ZnO	0	415	823	1040	1800	8,3
ZnO + APTES	0	212	891	1217	1894	8,8
ZnO + APPA	0	537	740	904	1188	5,5

Beide Spezies konnten mittels FT-IRRAS nachgewiesen werden. Die Mechanismen gelten jedoch für Eisensubstrate. Torun et al. prognostizierten, dass sich bei auf ZnO adsorbierten Methylsilanen bei feuchter Auslagerung (80 % r.H.) eine Wasserschicht zwischen Silan und ZnO bildet [140], die natürlich den Eintritt von Sauerstoff an die Grenzfläche und die Ionen-Migration begünstigt, und letztendlich zu einer Abnahme der Haftungseigenschaften von Epoxiden auf ZnO führen kann. Die Werte zum SKP-Delaminationstest sind in Tabelle 7.5 aufgeführt und im entsprechenden Diagramm in Abbildung 7.20 dargestellt.

## 7.5 Versagensanalyse hybrider Verbundsysteme (ZnO/CFK)

Vorweg soll darauf hingewiesen werden, dass die folgenden Ergebnisse in enger interdisziplinärer Zusammenarbeit mit Forschergruppen aus dem Fachbereich Maschinenbau der Universität Paderborn, dem LIA und dem LWF, im Rahmen eines Forschungsprojektes erarbeitet wurden. Der Teil der Probenpräparation lag auf Seiten des TMC und der Teil der mechanisch-korrosiven Prüfungen wurde in den Fachbereichen des Maschinenbaus durchgeführt. Die anschließenden experimentellen Analysen zur Bestimmung der Bruchmechanik und Korrosionsmechanismen wurden wiederum am TMC durchgeführt.

In diesem Abschnitt werden die zuvor durch chemische Labormessungen qualifizierten Beschichtungen im hybriden Verbund mit CFK mechanisch und korrosiv DIN-Norm geprüft. Es werden insgesamt drei unterschiedliche Methodiken gezeigt zur Bestimmung der interlaminaren Bruchzähigkeit, der Scherzugfestigkeit und der interlaminaren Scherfestigkeit. Proben aus der letzteren Prüfmethode werden im Abschnitt 7.5 in der Schadensanalyse näher betrachtet.

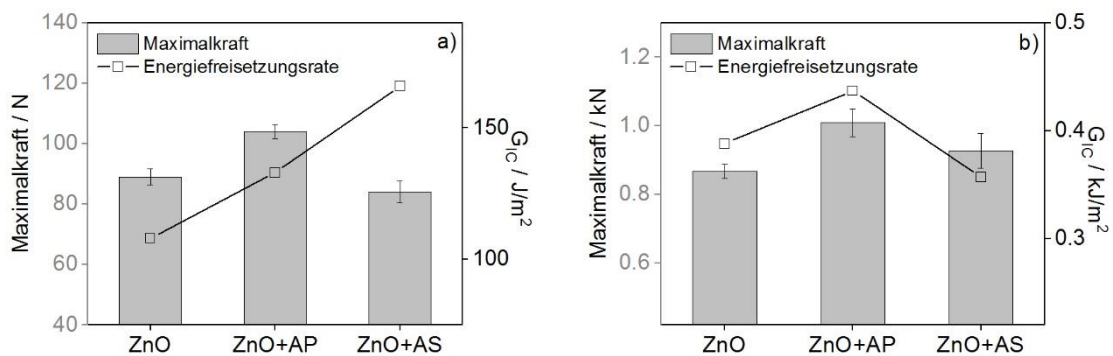


Abbildung 7.21: Gegenüberstellung der Ergebnisse aus a) DCB und b) ENF zur Bestimmung der Bruchzähigkeit

Die in Abbildung 7.21 gezeigten Balkendiagramme zeigen die Ergebnisse des a) DCB und des b) ENF-Tests. Diese Prüfungen wurden nur trocken, d.h. ohne vorgeschalteter

korrosiven Lastzyklen, durchgeführt. Da die Prüfungen an der alkalisch gereinigten Referenzprobe zu keinen reproduzierbaren Ergebnissen führten, wird diese Probe nicht in den Ergebnisdiagrammen aufgeführt. Es kann daraus eine unzureichende Haftfestigkeit abgeleitet werden. Die mittlere Maximalkraft der ZnO-modifizierten Prüfkörper lag im rissöffnenden DCB-Versuch bei 89 N. Die APPA-Beschichtung konnte diesen Wert auf 104 N verbessern. Die APTES-Beschichtung führte zu keiner Verbesserung, mit einer Maximalkraft von 84 N. Entgegen dieser Tendenz wurde hier die höchste Energie-Freisetzungsrates von  $166 \text{ J/mm}^2$  berechnet. Dies bedeutet, dass die quervernetzte ultradünne Aminosilan-Grenzschicht an der Grenzschicht ZnO/ Epoxid (CFK) zwar eine hohe energetische Dichte besitzt, die bei der Rissöffnung frei wird, welche jedoch in dem Fall der DCB-Prüfung nicht zur Grenzflächenstabilität beiträgt. Diese Vorstellung korreliert mit der Annahme der in Kapitel 5.1.2 aufgedeckten Bindungsmechanismen von APTES eines nicht vollständig über seine drei potenziellen Silangruppen adsorbierten Moleküls.

Bei den ENF-Versuchen wurden die höchsten Maximalkräfte bei der zusätzlich mit APPA beschichteten nanokristallinen ZnO-Oberfläche vorgefunden (ca. 1kN). Dies zeigt eine Zunahme von 14 % gegenüber der unbeschichteten nanokristallinen ZnO-Oberfläche (867 N) und kann als signifikante Verbesserung angesehen werden. Auch die Aminosilanbeschichtung führte im Vergleich zur unbehandelten ZnO-Oberfläche zu einer Erhöhung der maximalen Kraft (927 N), jedoch nur um 7 %. Die berechneten Energie-Freisetzungsrates korrelieren im ENF-Versuch mit den erreichten Maximalkräften. Bei APPA lag diese bei  $437 \text{ J/m}^2$ . Die unbehandelten ZnO-Probe lag bei  $388 \text{ J/m}^2$ , und damit höher als die APTES-Probe mit  $357 \text{ J/m}^2$ .

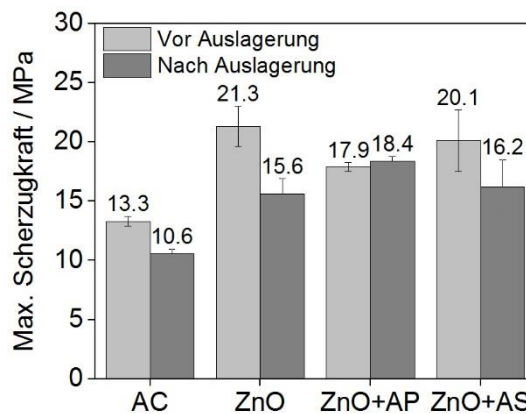


Abbildung 7.22: Ergebnisse zur Bestimmung der Scherzugfestigkeit vor und nach VDA-Wechseltest

In Abbildung 7.22 sind die Ergebnisse der Scherzugprüfungen vor und nach korrosiver Auslagerung (VDA 621-415) dargestellt. Bei den trocken geprüften Proben wurde durch die ZnO-beschichtung eine Verbesserung der Scherzugfestigkeit um 60 % ermittelt. Auch

die Werte der zusätzlich mit Haftvermittlern bedeckten ZnO-Schichten wiesen erhöhte Festigkeiten auf, im Vergleich jedoch keine zu erwartende Steigerung aufgrund der molekularen Haftvermittlung. Gründe dafür konnten in dieser Arbeit nicht ermittelt werden. Die korrosive Auslagerungen führte bei allen Proben, außer der APPA-Probe zu einer Abnahme der Scherzugfestigkeit, wobei bei allen modifizierten Proben verbleibende Restscherzugfestigkeiten oberhalb der im trockenen Zustand erreichten Festigkeiten der Referenzprobe beobachtet werden konnten. Die gute korrosive Beständigkeit der APTES-Beschichtung konnte schon in SKP-BT nachgewiesen werden. Eine Separation des Einflusses der ZnO- und der organischen Beschichtungen ist für diesen Versuch nicht verifizierbar.

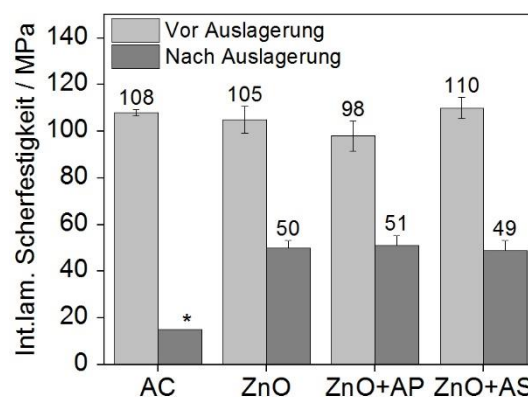


Abbildung 7.23: Ergebnisse zur Bestimmung der interlaminaren (Int.lam.) Scherfestigkeit vor und nach VDA-Wechseltest

Die ILS-Messergebnisse vor und nach VDA-Wechseltest sind in Abbildung 7.23 dargestellt. Die Werte wurden alle aus den Biegekraft-Biegeverformungs-Kurven der Kurzbalkenprüfkörper im 3-Punkt-Biegeversuch ermittelt. Die geringen Abweichungen weisen auf eine gute Reproduzierbarkeit dieser Versuchsmethode hin. Im trocken geprüften Fall weisen alle Probenvariationen ungefähr gleichgroße Scherfestigkeiten auf. Aus den Biegeverformungen, die hier gezeigt werden, gehen leicht erhöhte Verformungen der ZnO- und APTES-Probe hervor. Besonders die APTES-Probe zeigte höhere Kräfte bei größerer Durchbiegung. Als Grund dafür kann schon die in den ähnlich verlaufenden DCB- und ENF-Versuchen ermittelten hohen Energiefreisetzungsraten aufgegriffen werden, beruhend auf einem hohen Grad an quervernetzten Molekülen. Anders als in den Prüfungen zuvor, wird im ILS-Versuch vermehrt Schubspannung simuliert. Die APPA-Probe zeigte in diesem Fall eine im Vergleich zu den anderen Prüfmethode geringe maximale Maximalkraft. Makroskopisch trat bei allen Proben ein Versagen in der Grenzschicht auf. Die folgende mikroskopische Bruchbildanalyse gibt Aufschluss über den tatsächlichen Verlauf des Rissfortschrittes in der Grenzschicht.

Von den je fünf pro Probenart trocken geprüften ILS-Proben wurde jeweils eine Stichprobe entnommen und hinsichtlich ihrer Bruchmechanik näher untersucht. Die hochauflösenden FE-SEM Aufnahmen von Querschliffen sind in Abbildung 7.24 für die a) die Referenz-, b) die ZnO-, c) die APPA- und d) die APTES-beschichtete Probe gezeigt.

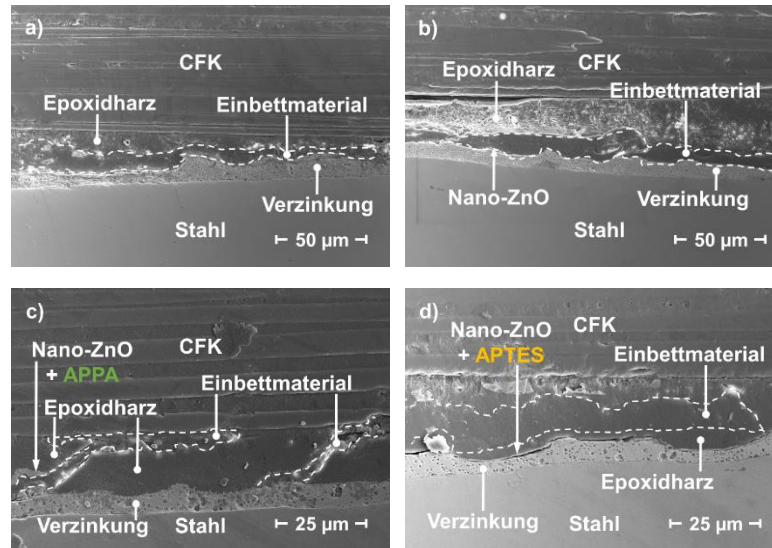


Abbildung 7.24: REM-Aufnahmen der Querschliffe der nicht korrosiv belasteten ILS-Prüfkörper für a) alkalisch gereinigte Verzinkung (Referenz), b) ZnO, c) ZnO+APPA und d) ZnO+APTES

Bei der Referenzprobe in Abbildung 7.24a tritt eindeutig und nur adhäsives Versagen auf, da die Verzinkung bzw. die Polymerphase des CFK beinahe perfekt, d.h. ohne Materialübertrag, im fortschreitenden Riss (links nach rechts) voneinander getrennt werden. Aus dieser Betrachtung wird deutlich, dass die alkalische Vorbehandlung für gepresste hybride Verbunde unzureichenden Haftuntergrund bietet. Weiterhin wird deutlich, dass Interpretationen einer makroskopischen Betrachtung begrenzt sind. Nach DIN ISO 10365 wäre dieser Bruch als Adhäsionsbruch (AF) zu bezeichnen.

Die nano-ZnO-Beschichtung (Abbildung 7.24b) weist Anteile kohäsiven, als auch adhäsiven Versagens auf. Es konnte teilweise ein Übertrag der ZnO-Schicht auf das Epoxid beobachtet werden. Ein Initialriss an der Grenzfläche Epoxid/CFK (oben links im Bild) weist auf die vergleichbar höhere Stabilität der Grenzfläche Epoxid/ZnO hin. Zusammen mit den erreichten Festigkeiten trägt die ZnO-Schicht zu einer deutlichen Verbesserung des hybriden Verbunds und seiner mechanischen Eigenschaften bei. Nach DIN ISO 10365 kommt eine Mischung aus substratnaheem spezieller Kohäsionsbruch (SCF) und der Mischbruch (ACFP) als eine Beurteilung am nächsten, wobei ein Bruch innerhalb eines Fügeteils (hier CFK) nicht berücksichtigt wird.

Bei den beiden Proben mit Haftvermittlern tritt in gesamter Länge des Risses kohäsives Versagen auf. In Abbildung 7.24c wird deutlich, wie APPA das Risswachstum beeinflusst. Die Initiation scheint nicht als kontinuierlicher Riss entlang einer Grenzfläche zu laufen, sondern mit Fortschreiten des Risses immer wieder neu initiiert zu werden, wodurch es zu abrupter Energiefreisetzung kommt und der Riss sowohl durch die polymere Phase selbst als auch durch die angrenzenden Grenzfläche von ZnO/Epoxid oder Epoxid/CFK hindurch verlaufen. Ein solches sprunghaftes Abreißen ist bei organisch beschichteten verklebten Strukturen bekannt [170].

Ähnliche kohäsive Versagensmechanismen wurden für die APTES-Probe beobachtet, wobei in der Betrachtung des Rissfortschrittes im Querschliff weniger Interphasenrisse gesichtet werden konnten als flächiger Übertrag der ZnO-Beschichtung auf die Epoxidseite. Offen bleibt an dieser Stelle, wie hoch der Beitrag der Stabilität der Grenzfläche Verzinkung/ ZnO-Beschichtung zum Gesamtversagen ist und ob mit ihr auch die unterwartet geringe Festigkeit im DCB-Test erklärt werden kann. Nach DIN EN ISO 10365 kommt diesem Bruch eine Mischung aus Kohäsionsbruch (CF) und substratnahe speziellen Kohäsionsbruch (SCF) nah.

Nach korrosiver Auslagerung sank die interlaminare Scherfestigkeit bei allen Modifikationen um ca. 50 %. Bereits 4 von 5 der alkalisch vorbehandelten Proben überstanden den VDA-Test nicht. Der hybride Verbund lag entweder schon getrennt vor oder fiel beim Einspannen in die Halterung der Prüfmaschine in zwei Teile. Daher ist der angezeigte Balken im Diagramm nur exemplarisch und mit einem Sternchen versehen.

Dies zeigt schon im Voraus die verbesserte Alterungsbeständigkeit der oberflächenmodifizierten Hybridsysteme, die in der nachfolgenden tieferen Korrosionsanalyse am Beispiel der nanokristallinen ZnO-Beschichtung ohne Haftvermittler verifiziert werden soll. Nach DIN EN 10365 kommt diesem Bruch auch eine Mischung aus Kohäsionsbruch (CF) und substratnahe speziellen Kohäsionsbruch (SCF) nah.

In Abbildung 7.25 sind die Bruchbilder der ILS-Proben nach VDA-Wechseltest dargestellt. Die Hybride wurden für die oberflächenspezifischen Analysen wieder in CFK und Metall getrennt. Bei den meisten Proben waren hohe Kräfte notwendig, um dies zu bewerkstelligen. Bei zwei der APPA-Proben (d, obere Reihe rechts) war dies dennoch nicht möglich. Wie schon erwähnt, konnte bei den Referenzproben (a) keine Restfestigkeit geprüft werden. Das Bruchbild zeigt eindeutig eine vollständige Unterwanderung mit Auflösung der Verzinkung bis auf das Grundmaterial und nachgeschalteter Eisenkorrosion, was insgesamt eine Totalschädigung des Verbunds darstellt.



Bei b) – d) sind Restbruchflächen erkennbar, sowie Übertrag von metallischem Material auf die CFK-Seite im Bereich der Restbruchflächen. Auch konnte bei näherer Betrachtung ein Übertrag von CFK auf die metallische Seite beobachtet werden, was kohäsives Versagensverhalten auch nach korrosiver Auslagerung bestätigt.

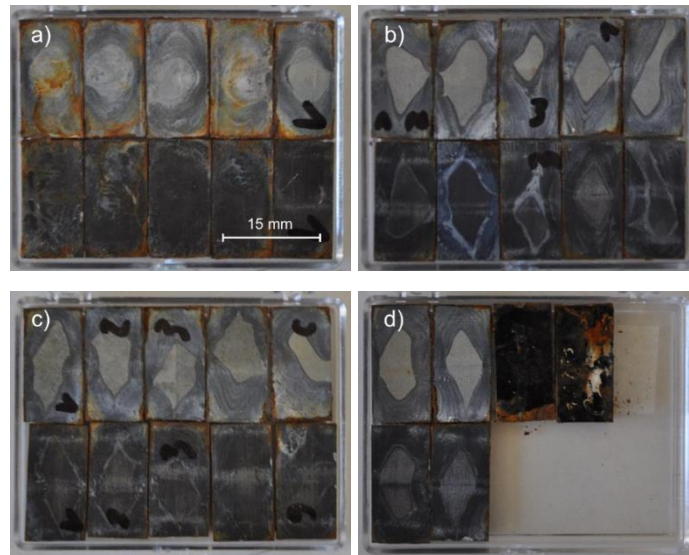


Abbildung 7.25: Bruchbilder der ILS-Prüfkörper nach VDA-Wechseltest mit a) Referenz, b) ZnO, c) ZnO + APPA und d) ZnO + APTES

Zur Verifizierung der Restbruchflächen und einer möglich Korrelation zur Restfestigkeit wurde mittels RGB-Farbcode eine Berechnung der intakten, unbeschädigten Bereiche vorgenommen (Ausgeführt am Laboratorium für Werkstoffwissenschaften (LWF), Universität Paderborn, Jannik Kowatz). In Abbildung 7.26 ist dies exemplarisch für eine der ZnO-Proben gezeigt. Die ermittelten Werte für alle Proben sind in Tabelle 7.6

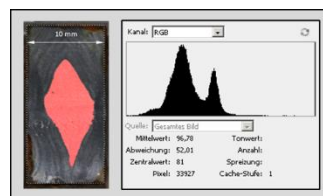


Abbildung 7.26: Auswertung der Restbruchflächen nach VDA + ILS

aufgeführt. Ein Vergleich mit den jeweiligen Restfestigkeiten zeigt, dass tendenziell ein grober Zusammenhang zwischen den beiden Größen besteht. Es gibt jedoch zu viele Einflussgrößen auf makro- und mikroskopischer Ebene, die mit dieser einfachen



Betrachtung vernachlässigt werden, da bspw. auch Restkräfte auf den Flächen vorhanden sind, die nicht von der Bildbearbeitung erfasst werden. Dennoch kann diese Methode einen schnellen Blick auf die Restbruchfläche bieten und vereinfacht die Darstellung von Bruchbildern. Die Restfestigkeit bei der Referenzprobe konnte zudem nur bei 1 Probe festgestellt werden. Dies macht einen Bruchteil von 1/5 aus. Dies wurde neben dem Wert für die Einzelprobe berücksichtigt und ist in der Tabelle aufgeführt als Wert  $\times 0,2$ .

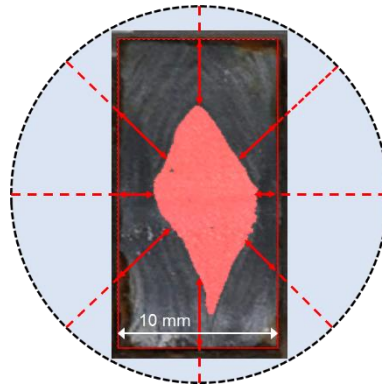


Abbildung 7.27: Bestimmung der Delaminationsgeschwindigkeit mittels Vektormethode

Eine Methode, die so noch nicht existiert, soll hier vorgestellt werden. Mit ihr ist es möglich, auf Basis der Geometrie der Probe und der aus der Bildbearbeitung hervorgehenden Restbruchflächen eine mittlere Delaminationsgeschwindigkeit zu ermitteln. Dazu wird ein Kreis um die Probenmaße gezogen, wobei die Ecken der Probe den Kreis schneiden. Dann werden Distanzlinien von den Probenkanten bis an die Kanten der Restbruchflächen gezogen. Prinzipiell entsteht so auch das Bild der Restbruchfläche. Jedoch werden die Beträge der Vektorlinien genutzt, um den Mittelwert aller Eindringtiefen jedes Vektors zu berechnen. Die Anzahl der Vektoren bestimmt dabei letztendlich die Genauigkeit dieser Analyseverfahren. Da noch keine Software auf dieser Basis entwickelt wurde, wurden zur ersten Näherung jeweils 8 Vektorbeträge in Abständen von  $45^\circ$  visuell mit Hilfe des Maßstabs ermittelt (vgl. Abbildung 7.27). Auf diese Weise erhält man für jede Probe 8 Werte. Bei insgesamt 5 artgleichen Proben werden 40 Werte für die Berechnung des Mittelwerts genutzt. Mit dieser Methodik wird eine symmetrische Delaminationskontur simuliert, welche für Vergleichszwecke nutzvoll sein könnte.

Voraussetzung für die Auswertung ist eine frei einsehbare Restbruchfläche. Bei der APPA-Probe konnten daher nur 2 Proben für die Bestimmung der Delaminationsrate herangezogen werden. Bei der Referenzprobe erscheinen die Restbruchflächen größtenteils diffus mit mehreren Kanten, weswegen hier die Vektorbeträge um den Faktor 1,5 (in Tabelle 7.6 als  $F_{1,5}$ ) erhöht wurden. Die Vorgehenswerte dieser Auswertung ist Abbildung 7.27 schematisch dargestellt. Problematisch ist jedoch nach wie vor, dass die Restkräfte auf den Bereichen, die nicht durch die Kontur abgedeckt werden, nicht

berücksichtigt werden. Jedoch stellt die Methode einen wertvollen Ansatz zur Weiterentwicklung dar. Für eine vollständige Bestimmung wäre es nötig die Restkräfte an jedem Punkt der Oberfläche zu kennen, auf dessen Grundlage die Vektormethode dann angepasst wird. Eine solche Auswertung ist zu diesem Zeitpunkt der Forschung noch nicht entwickelt worden. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass die Delamination unter Bedingungen des VDA-Wechseltest initiiert wurden, weshalb ein Vergleich zu anderen korrosiven Prüfmethoden nur qualitativ ist und nur tendenzielle Aussagen über gleichartige Prüfkörper unter anderen Bedingungen ermöglicht. Weiterhin könnten aus dieser Methode Probengeometrien für eine bessere Nachanalytik entwickelt werden. Bei kreisrunden Proben würde möglicherweise auch kreisrunde Delaminationsformen auftreten, was die Auswertung genauer machen würde. Die Werte der durchschnittlichen Delamination sind in Tabelle 7.6 aufgeführt. Die Raten wurden auf Basis des 7-tägigen VDA-Wechseltest berechnet und sind in der Tabelle als Vektor-Rate bezeichnet. Die Rohdaten können dem Anhang 9 entnommen werden.

Tabelle 7.6: Über Versagensbilder berechnete Restbruchflächen nach VDA + ILS

Probe	Restbruchfläche / %	Rest ILS / %	Vektor-Rate / $\mu\text{m/h}$
Referenz (1/5)	23 (4x0) = 5%	51 (4x) = 10,2	(F1,5) $29,7 \pm 15$
ZnO	21	48	$16,7 \pm 7,5$
ZnO + APPA	24	52	$15,0 \pm 8,6$
ZnO + APTES	24	44	$14,6 \pm 5,2$

Anhand der vektoriell bestimmten Delaminationsrate erkennt man, dass die ZnO-beschichteten Substrate langsamer unterwandern. Die hohen Fehlerindikatoren geben in allen Fällen den unsymmetrischen Eintritt von Wasser aufgrund der Probengeometrie (Rechteck) gut wieder. Man erkennt auch, dass bei den zusätzlich organisch beschichteten Proben etwas kleinere Delaminationsraten zu beobachten sind.

Abbildung 7.28 zeigt eine Übersicht der Messpunkte für die nachfolgende Korrosionsanalyse der ILS-Proben des a) ZnO/CFK-Hybrides und b) des Referenz-Hybrides. In der jeweiligen lichtmikroskopischen Aufnahme (links) ist die FE-SEM-Vergrößerung (rechts) mit einem weißen Kasten umrahmt. In der unteren Hälfte der beiden LM-Aufnahmen befindet sich jeweils in Form eines roten Pfeils der Weg der Linienscans der in Abbildung 7.32 gezeigten SKP-Potentialmessungen. In den FE-SEM-Vergrößerungen wurden alle Messpunkte zu den EDX-Messungen in Abbildung 7.29 mit Kreisen/ Buchstaben und zu den in Abbildung 7.30 gezeigten Raman-Spektren mit gekreuzten Kästchen/ Buchstaben (R-A = Raman-Messpunkt A) markiert. Die zu den FE-SEM-Vergrößerungen aufgenommenen EDX-Mappings wurden zur Übersichtlichkeit in den Anhang 11 verschoben. Die an dieser Stelle ausgewerteten Daten reichen für das Verständnis der

Zusammenhänge aus. Die farblichen EDX-Mappings unterstreichen die hier aufgestellten Thesen indes.

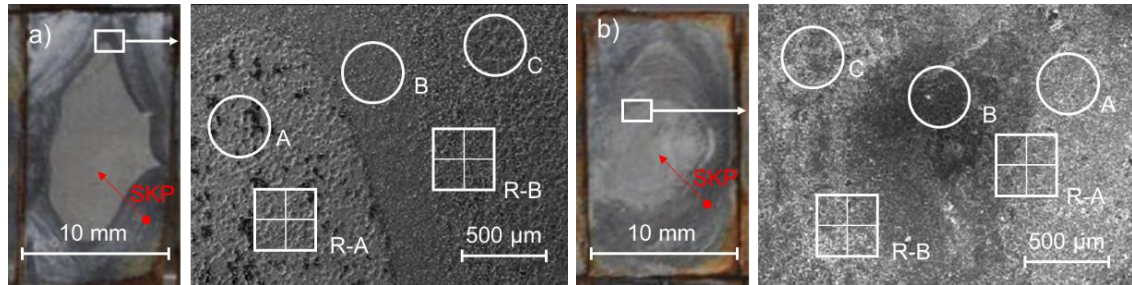


Abbildung 7.28: Übersicht der Messpunkte der korrosiven Schadensanalyse der VDA-ILS- a) ZnO- und b) Referenzprobe

Durch den von außen eintretenden Elektrolyten ergibt sich, wie in den Lichtmikroskopieaufnahmen zu erkennen, ein nach innen schwächer werdendes Schadensbild. Bei der ZnO-Probe wird dies am deutlichsten erkennbar an dem scharfen Übergang von der korrosiv geschädigten Zone hin zur Restbruchfläche. Bei der Referenzprobe hingegen erscheint dieser Übergang eher in diffuser Abstufung aufgrund der vollständig korrosiven Schädigung der Oberfläche.

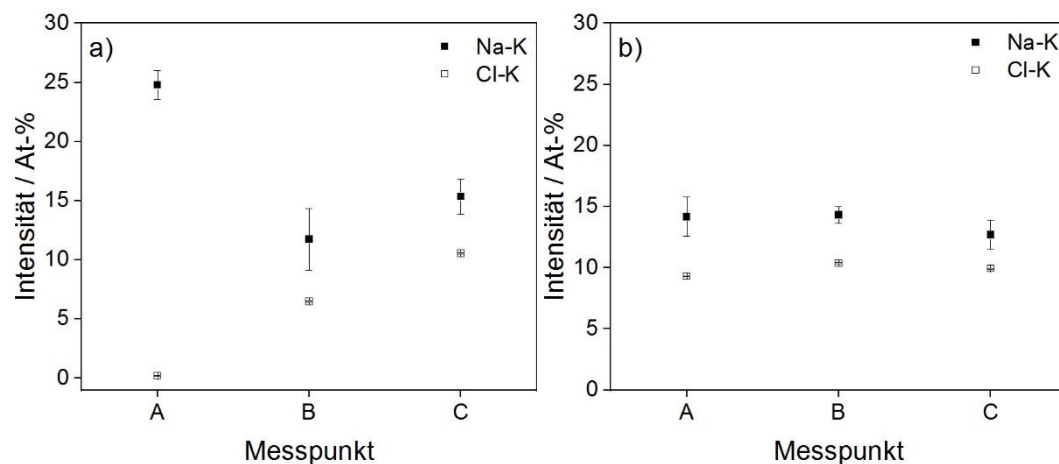


Abbildung 7.29: EDX-Punktmessungen an den VDA-ILS- a) ZnO- und b) Referenzproben zur Verifizierung der  $\text{Cl}^-$ - und  $\text{Na}^+$ -Ionen-Migration entlang der Grenzflächen

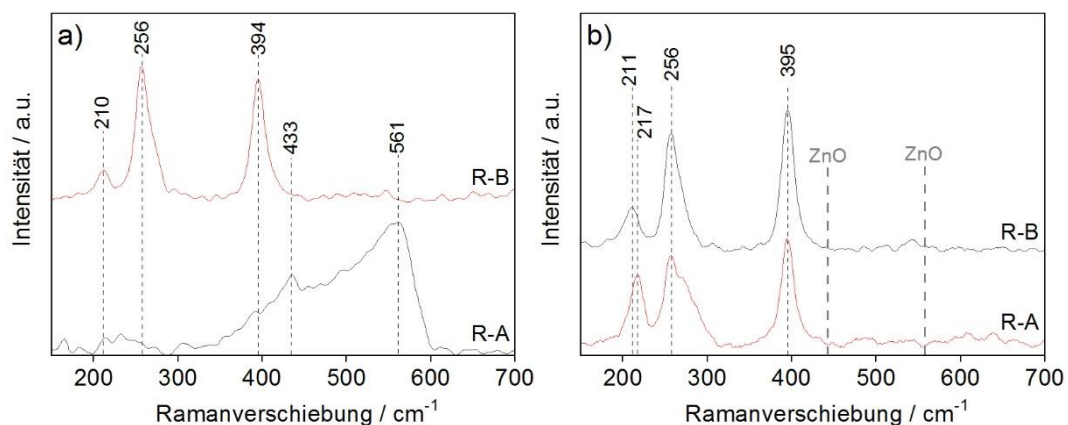
In der Mitte scheint noch Rest der Verzinkung in Takt zu sein, jedoch geht aus den EDX- und Raman-Messungen hervor, dass die gesamte Grenzfläche mit dem korrosiven Medium in Kontakt gewesen sein muss. Auf allen drei EDX-Messstellen kann Na und Cl

nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 7.29), während bei der ZnO-Probe die nachweisbaren Mengen an Cl bis auf 0 At-% abnehmen. (vgl. Abbildung 7.29a). Im EDX-Messpunkt B der ZnO-Probe wird nur halb so viel Cl gemessen als in Messpunkt C. Dies deutet auf den schon in 5.2.2 beobachteten kathodischen Delaminationsmechanismus hin.

*Tabelle 7.7:* Werte zu EDX-Punktmessungen an den VDA-ILS- a) ZnO- und b) Referenzprobe zur Verifizierung der Cl<sup>-</sup>- und Na<sup>+</sup>-Ionen Migration entlang der Grenzflächen

Punkt	Probe	C-K	O-K	Na-K	Al-K	Cl-K	Fe-K	Zn-K
A	ZnO	26.16	3.92	4.78	1.07	0.19	0.57	31.91
	Ref	0.00	42.59	14.17	2.17	9.30	2.24	28.62
B	ZnO	0.00	29.78	11.74	6.42	6.47	27.99	16.84
	Ref	0.46	44.37	14.31	1.06	10.36	2.04	26.22
C	ZnO	0.00	39.21	15.35	1.15	10.53	1.87	31.24
	Ref	0.85	45.23	12.70	1.33	9.92	2.48	26.46

Der unter anderem gemessene hohe Kohlenstoffgehalt 22,6 At-% im EDX-Messpunkt A der ZnO-Restbruchfläche untermauert die These des Übertrags von organischem Material aus dem CFK-Gelege auf die metallische Komponente.



*Abbildung 7.30:* Raman-Mikroskopie der VDA-ILS- a) ZnO- und b) Referenzprobe zur Verifizierung von Chlorid haltigen Korrosionsprodukten

Die Raman-Spektren wurden jeweils im inneren Bereich (Messpunkte R-A) und im äußeren Bereich (R-B) aufgenommen. Die Ergebnisse zeigen die Bildung von Simonkolleit im unterwanderten Bereich beider Proben. Bei der ZnO-Probe wird analog zur EDX-Messung kein Cl-haltiges Produkt im inneren Bereich gefunden. Jedoch kann eine Abnahme der Kristallinität der ZnO-Beschichtung identifiziert werden, da der Peak bei 433

$\text{cm}^{-1}$  nicht mehr so stark ausgeprägt ist wie noch bei der Oberflächencharakterisierung (vgl. Abbildung 7.14).

Dies belegen auch die hochauflösten FE-SEM-Aufnahmen der Raman-Messpunkte in Abbildung 7.31. Die gesamte Oberfläche der Referenzprobe konnte als vollständig korrosiv unterwandert identifiziert werden. Die Mikrostruktur der Kristalle in den FE-SEM-Aufnahmen in Abbildung 7.31b) R-A und R-B ähneln untereinander sehr. Korrosionsprodukte mit ähnlicher Kristallstruktur wurden von Hammouda et al. bei der Korrosion von Zink-Epoxid-Schutzlackierungen entdeckt [171]. Die Raman-Spektren enthielten sehr scharfe Peaks bei  $240,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $391,1 \text{ cm}^{-1}$  und  $409,7 \text{ cm}^{-1}$  und wurden Simonkolleit zugeordnet. Initial werden diese Kristallstrukturen auch in dem FE-SEM Aufnahme in Abbildung 7.31a) R-B und in dem entsprechenden Raman-Spektrum gefunden. Der innere Bereich der ZnO-Probe weist keine dieser Strukturen auf. Die dünnen Plättchenartigen Strukturen könnten LDH-Strukturen sein [164].

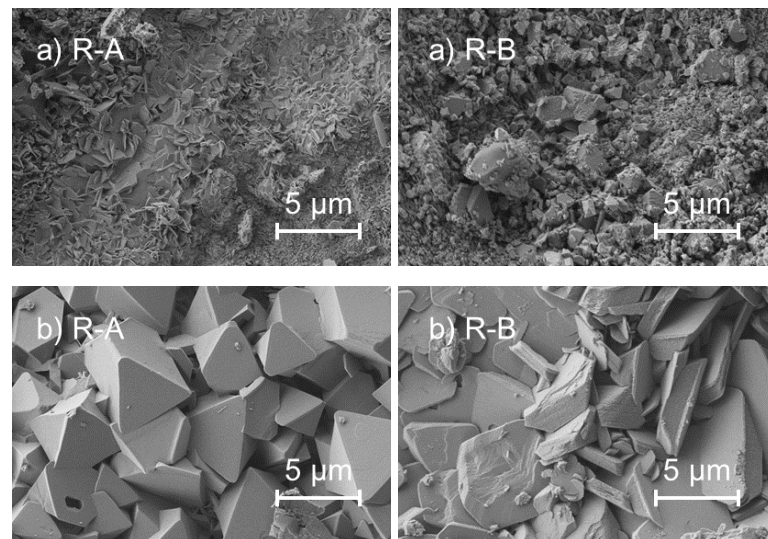


Abbildung 7.31: FE-SEM Aufnahmen zu den Raman-Messpunkten R-A und R-B der a) ZnO- und b) Referenz-Probe

Als Abschluss der Korrosions- und Schadensanalyse wurde ein SKP-Linienscan entlang der gedachten Eintrittslinie des Elektrolyten auf der metallischen Seite der Hybriden gemessen (vgl. Abbildung 7.32). Ziel der Messung sollte die Abbildung der Übergangspotentiale von korrosiv unterwanderten zu intakten Bereichen in der Probenmitte sein. Die Messung wurde bei atmosphärischen Bedingungen (RT, Luft, 50 % r.H.) durchgeführt. Man erkennt, dass allein die Potentialdifferenz zwischen unterwandertem und intaktem Bereich der ZnO-Probe ca. fünfmal kleiner ist als jene der Referenzprobe. Dies untermauert die These einer schnelleren Unterwanderungskinetik für nicht modifizierte Hybride aus verzinktem Stahl und CFK. Die Absolutpotentiale zeigen in Einklang mit den

elektrochemischen Messungen im korrosiven Medium (vgl. Abbildung 7.17 Abbildung 7.18), dass die ZnO-Beschichtung auch an freier Atmosphäre ein in anodische Richtung verschobenes Potential aufweist. Ähnliche Tendenzen können auch im Initial den Delaminationsprüfungen klebstoff-beschichteter ZnO-Oberflächen (vgl. Abbildung 7.19)

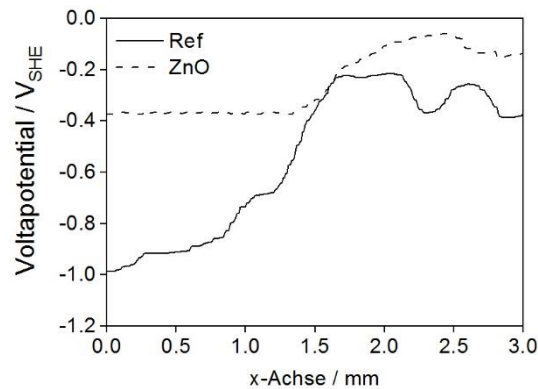


Abbildung 7.32: SKP-Potential-Linienscan der VDA+ILS-Stichproben

## 7.6 Schlussfolgerungen

Im ersten Teil dieses Kapitels wurde die hydrothermale Abscheidung von ZnO auf ZnAl-Legierungsoberflächen einer Prozessparameteranalyse unterzogen. Die Beschichtung von ZnAl-Legierungsoberflächen mit einer definierten nanokristallinen ZnO-Schicht konnte erfolgreich durchgeführt werden. In den Vorversuchen konnte mittels einer Prozessparametermatrix aus Temperatur, Konzentration und Prozesszeit eine für die heterogene Legierungsoberfläche ideale Kombination erarbeitet werden, die es erlaubt flächendeckend homogene ZnO-Kristallite aus wässriger Lösung abzuscheiden. Die mechanische Oberflächencharakterisierung mittels 90°-Tapetest zeigte, dass auch bei den weniger homogen strukturierter ZnO-Nanoschichten dennoch im Vergleich zur unbeschichteten ZnAl-Oberfläche eine Zunahme des mittleren Schälwiderstands erreicht werden konnte. Im 90°-Peeltest konnten mit dem Modell-Epoxid noch höhere Schälwiderstände erreicht werden, selbst bei vorheriger feuchter Auslagerung (Nasshaftung). Adsorbatschichten aus APTES und APPA führten zu einer weiteren signifikanten Erhöhung der Nasshaftung. Gerade das Grenzschicht-System Nano-ZnO/ APPA führte zu einer Vervierfachung der mittleren Nassschälkraft. Eine Querschliffanalyse der Grenzschicht ZnO/Epoxid gab Aufschluss über die vorherrschende Verzahnung der Klebstoffphase mit der mikrorauen ZnO-Kristallstruktur. Eine von außen angelegte anodische Überspannung von +0,3 V<sub>SHE</sub> führte bei quasistatischer Vorschubgeschwindigkeit bei organischen Adsorbatschichten zwar zu einem Anstieg der anodischen Teilstromdichte, jedoch lag der Maximalwert immer noch 3 Dekaden unterhalb der Ströme, die auf der unbehandelten ZnAl-Legierung

gemessen wurden. Dies gibt den Aufschluss darüber, dass die organischen Adsorbatschichten in elektrochemischer Hinsicht als Konduktor Schicht fungieren können. In den dynamisch-cyclischen Voltamogrammen hingegen wurde eine vollständige Inhibition der kathodischen und anodischen Reaktionen beobachtet. Zusammen mit den Ergebnissen aus den Delaminationsversuchen kann festgehalten werden, dass ZnO-Nanoschichten ohne und mit organischen Adsorptionsschichten die kathodische Delamination hemmen.

Im zweiten Teil wurde die ZnO-Beschichtung im hybriden Verbund mit CFK in DIN-Norm Prüfungen untersucht. Die Scherzugversuche zeigten eine deutliche Zunahme der Zugscherfestigkeit, die mit 60 % auch nach dem VDA-Wechseltest noch vorhanden war. Die DCB- und ENF-Versuche gaben Aufschluss darüber, wie die organischen Adsorbate die interlaminae Scherfestigkeit beeinflussen. Bei direkter Rissausbreitung mit senkrecht wirkenden Spannungen im DCB-Versuch scheinen die Kräfte von der APPA-Schicht sehr gut aufnehmen und an die ZnO-Oberfläche weiterleiten zu können. Die hohe Energiefreisetzungsrate bei der mit APTES beschichteten ZnO-Oberfläche zeigte, dass viel Energie an der Grenzfläche vorhanden ist, jedoch nicht zur Aufnahme der Rissausbreitungsspannungen genutzt wird. Bei Mode II Belastung konnte APTES die Kräfte horizontal entlang der Grenzfläche in die Klebstoffgrenzschicht übertragen. Ähnliches wurde für die mit APPA beschichtete ZnO-Oberfläche beobachtet.

Die Ermittlung der interlaminaren Scherfestigkeit mittels Kurzbalken-Prüfkörper nach korrosiver Auslagerung zeigte, dass eine hohe korrosive Stabilität, vor allem durch die ZnO-Grenzschicht erreicht wird. Eine mikroskopische Bruchbildanalyse untermauerte die These, dass vor allem kohäsive Mischbrüche entlang der multiplen Grenzflächen zu erhöhten Scherfestigkeiten führen. Vor allem bei den organisch beschichteten ZnO-Oberflächen konnte die Rissausbreitungslinie deutlich in die Epoxidgrenzschicht verschoben werden, was letztendlich auf die hohen adhäsiven Kräfte der Haftvermittler zum ZnO widerspiegeln.

Die Korrosionsanalyse an der metallischen Komponente des Hybrids belegte, dass ein kathodischer Unterwanderungsmechanismus entlang der Klebstoff/ZnO-Grenzschicht verlangsamt wird. Es wurden Restbruchflächen von mindestens 21 % ermittelt. Die Restbruchflächenanalyse berücksichtigte jedoch nur den intakten Bereich der unterwanderten Fläche. Bei Hinzunahme des Übergangsbereichs könnten auch höhere Restbruchflächen erwartet werden, zumal auch im Übergangsbereich Resthaftung zu erwarten ist. Demnach korreliert die Restbruchfläche tendenziell mit den gemessenen Restfestigkeiten, nach korrosivem VDA-Wechseltest. Eine Messung des Potentialübergangs der korrosiv belasteten und ILS-geprüften ZnO-Oberflächen belegte, dass die Unterwanderungsinhibition nicht nur bei freistehenden Klebstofffilmen, sondern auch im hybriden Verbund mit CFK, die Degradation des hybriden Systems enorm vermindert. Daraus kann entnommen werden, dass die Bestimmung der Delamination mittels SKP durchaus die Mechanismus eines Verbundsystems qualitativ abbilden kann. Dies konnte auch durch die vektorielle Bestimmung der Delaminationsgeschwindigkeit belegt werden. Hier zeigte sich, dass generell

tendenzielle Korrelation zwischen der Kinetik der Delamination freistehender Polymerfilme und von Klebstoffschichten im hybriden Verbund besteht.



## 8 Einflussfaktoren bei der Enthftung von Klebstoff/ Metall-Grenzflächen

Im letzten Kapitel werden zwei wesentliche Einflussfaktoren bei der korrosiven Unterwanderung von Metall/ Polymer – Grenzschichten untersucht. Zum einen wird die relative Luftfeuchtigkeit in der Umgebungsatmosphäre eingegangen. Der andere wesentliche Faktor ist das Klebstoffsystem, das direkt die Wasseraufnahme und damit Diffusionsprozesse durch das Klebstoffvolumen an die Grenzfläche bedingt. Dazu wird im ersten Teil die Delaminationskinetik mittels SKP-BT des Systems ZE/ Epoxidharz bei Variation der relativen Luftfeuchtigkeit, sowie des Druckes im Defektvolumen des Blisters analysiert. Die Messungen werden begleitet von Schälkraftversuchen zur Bestimmung der Nasshaftung ebenfalls unter Variation der Luftfeuchtigkeit, sowie der Belastungsdauer bei konstanter relativer Luftfeuchtigkeit. Zur Verifizierung des Korrosionsmechanismus an der Grenzfläche wird nach dem SKP-BT eine Korrosionsanalyse mittels Raman-Spektroskopie in Verbindung mit der Vermessung des Voltapentials der gesamten korrodierten Fläche. Im zweiten Teil werden drei unterschiedliche Klebstoffsysteme hinsichtlich ihrer spezifischen Wasseraufnahme mittels EIS charakterisiert. Um Korrelationen und vergleichbare Zusammenhänge zum ersten Teil ableiten zu können, werden auch diese Systeme hinsichtlich ihrer Delaminationskinetik auf verzinkten Stahlsubstratoberflächen geprüft.

### 8.1 SKP-Blistertest unter kontrollierter relativer Luftfeuchtigkeit

Ergebnisse aus FE-SEM- und XPS-Messungen an der in diesem Abschnitt verwendeten ZE-Legierung sind in Abbildung 8.1 und Tabelle 8.1 aufgeführt. In der FE-SEM-Aufnahme (SE2) erkennt man die freikristalline Struktur der elektrogalvanischen Verzinkung an der Oberfläche.

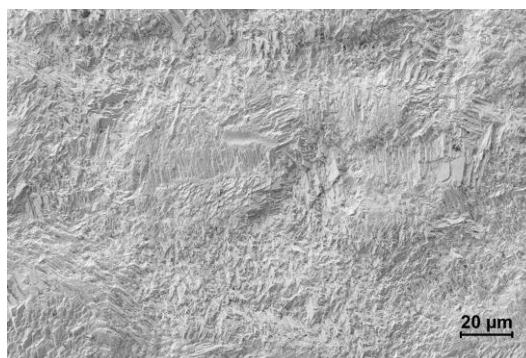


Abbildung 8.1: FE-SEM, ZE-Legierung

Die Oberfläche setzt chemisch zusammen aus 54,3 At-% O, 30,6 At-% C und 15,1 At-% Zn. Das O1s-Detailspektrum zeigte eine Zusammensetzung aus 57,1 At-% Oxid und 42,9 At-% Hydroxid.

Die Oxidschicht setzt sich zusammen aus 66,3 At-% ZnO und einem metallischen Zn-Anteil von 33,7 At-%. Daraus geht hervor, dass eine sehr dünne Oxidschicht ( $\ll 5$  nm) vorliegen muss, die zudem aus einem vergleichsweise geringen Anteil an Zinkcarbonat besteht. Die Ergebnisse spiegeln die sehr kristalline und homogene chemische Struktur der elektrogalvanischen Verzinkung wider.

Tabelle 8.1: XPS-Ergebnisse, ZE-Legierung

Orbital	Pos / eV	FHWM / eV	Gehalt / At-%
C1s	284.8	2.1	30.6
C-C	284.9	1.4	62.7
O-C-O	285.8	1.9	29.5
C-O-C	289.1	1.9	7.8
O1s	531.6	2.4	54.3
O <sup>2-</sup>	531.4	1.6	57.1
OH <sup>-</sup>	532.3	1.6	42.9
Zn2p	1022.1	2.6	15.1
Zn <sup>0</sup>	1021.7	1.4	33.7
Zn <sup>2+</sup>	1022.6	1.4	66.3

Zur Bestimmung der Nasshaftung unter Variation der Luftfeuchtigkeit wurde ein 90°-Peeltest in der dafür angefertigten Klimakammer bei konstanten 70 %, 80 % und 90 % r.H. durchgeführt. Wie in Abbildung 8.2 zu sehen nimmt die Nasshaftung mit zunehmender relativer Luftfeuchtigkeit ab. Diese Abnahme kann mit dem an der Grenzfläche vorherrschenden Gleichgewicht von Wasser aus dem Umgebungsmedium an die Grenzfläche erklärt werden.

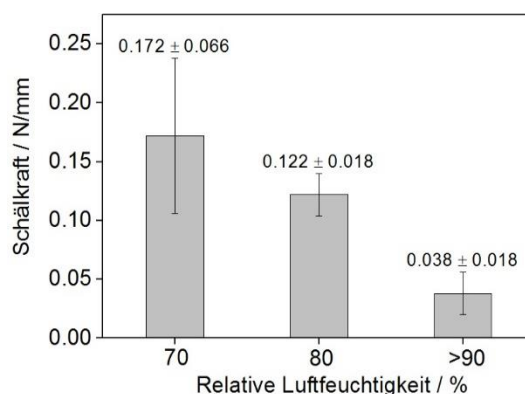
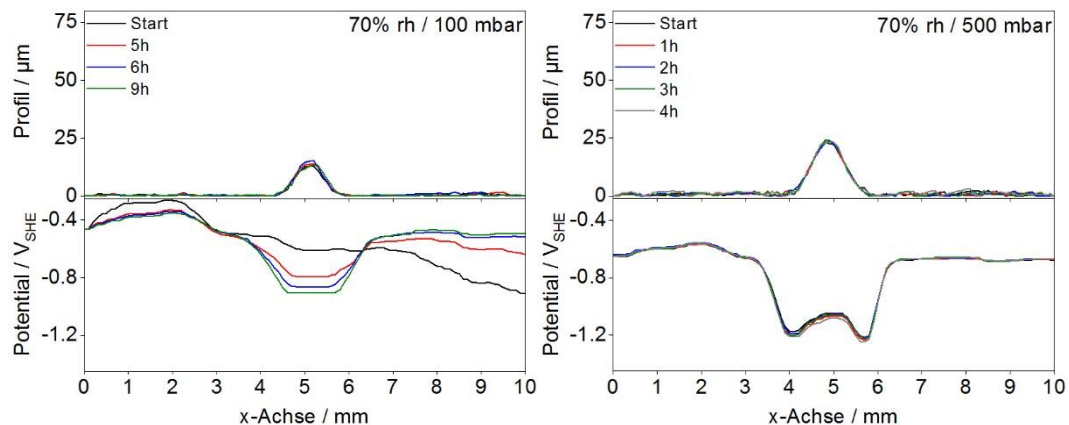


Abbildung 8.2: Vergleich der Schälkräfte aus 90°-Peeltests des Referenzklebstoffes auf verzinktem Stahl in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit

Als Umgebungsmedium wird in diesem Fall jedoch das polymere Gerüst des Epoxids angesehen. Hier stellt sich zunächst ein Gleichgewicht zwischen äußerem Umgebungsmedium (Feuchte Luft) und dem Polymer ein, welches dann, bestimmt durch den Diffusionskoeffizienten des Polymers, allmählich zu einem Gleichgewicht zwischen Polymer und Metalloberfläche führt. Stellt sich zwischen allen drei Phasen nach ein Gleichgewicht ein, dann kann die Konzentration von Wasser an der Metall/ Polymer Grenzfläche direkt mit dem Wasserpartialdruck in der Gasphase über dem Klebstoff gleichgesetzt werden.

In Abbildung 8.3 sind die Ergebnisse des SKP-BT-Tests für Partialdrücke innerhalb des Defektvolumens von 100 mbar (links) und 500 mbar (rechts) bei konstanten 70 % r.H. in der Messkammer abgebildet. Die Profillinien wurden grundlinienkorrigiert, da die Proben materialbedingt 20-50  $\mu\text{m}$  Höhenunterschiede von Kante zu Kante aufwiesen. Es handelt sich bei beiden Messungen in Abbildung 8.3 um die gleiche Probe. Nach 9 h Messdauer im ersten Belastungsszenario (100 mbar, 70 % r.H.) war keine Änderung in der Blisterhöhe bzw. -breite festzustellen. Das Potential an der Grenzfläche nimmt den typischen Abfall im Defektbereich an, der mit der Wassersättigung des Polymerbulks einhergeht. Im Bereich des Defekts liegt das Potential nach 9 h Belastungsdauer bei ca.  $-0,9 V_{\text{SHE}}$ . Das Intaktbereichspotential liegt bei ca.  $-0,5 V_{\text{SHE}}$ . Nach Steigerung des Blisterdrucks auf 500 mbar erkennt man, dass die Blisterhöhe von 14  $\mu\text{m}$  auf 23  $\mu\text{m}$  angestiegen ist. An den Potential-Weg-Kurven erkennt man eine Änderung der Verteilung und des Wertes im Defektbereich.



**Abbildung 8.3:** Profil- und Potential-Weg-Kurven aus SKP-Blistertest bei 70% relativer Luftfeuchtigkeit und einem Druck von 100 mbar (links) bzw. 500 mbar (rechts) im Defektvolumen

An den Rändern des Defekts sind Übergangsbereiche mit niedrigeren Potentialen als in der Mitte des Defekts zu erkennen. Dies weist auf die Bildung von galvanischer Kopplung hin. Dennoch wurde auch nach weiteren 4 h Belastung keine Delamination des Polymerfilms aufgezeichnet. Der Anstieg der maximalen Höhe des Blisters gegen die Änderung

des Partialdruckes bei 70 % r.H. kann der Abbildung 8.4 entnommen werden. Der Druck wurde über 100 mbar Abstufungen angehoben. Nach jeweils 60 min wurde der Druck gesteigert, da keine signifikanten Änderungen festzustellen waren. Die Werte mit entsprechenden Minimal- und Maximalwerten der Blisterhöhe sind in dem Diagramm als Punkte mit Fehlerbalken enthalten. Mittels Regression wird ein linearer Zusammenhang zwischen Blisterhöhe und -druck erhalten. Präparationsbedingt lag die Ausgangsblisterhöhe bei 11  $\mu\text{m}$ , es wird keine Ursprungsgerade erhalten. Die Änderung liegt mit 25 nm/mbar vernachlässigbar gering.

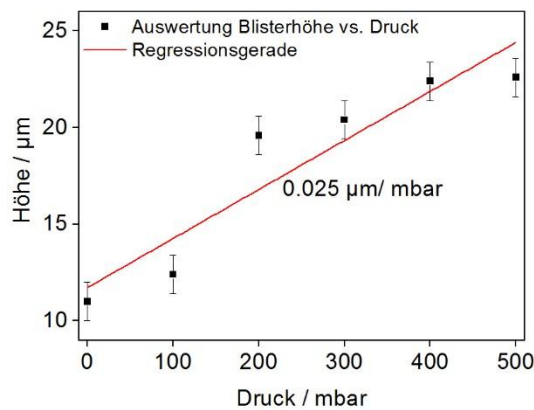


Abbildung 8.4: Auswertung der Zunahme der maximalen Blisterhöhe in Abhängigkeit des Druckes im Defektvolumen bei konstanter relativer Luftfeuchtigkeit von 70%

In Abbildung 8.5 sind die Ergebnisse der Belastungsszenarien bei 80 % r.H. (links) und 90 % r.H. (rechts), beide bei einem Partialdruck von 500 bar, dargestellt. Beides, Profil und Potential, erfahren eine mit der Zeit lineare Änderung.

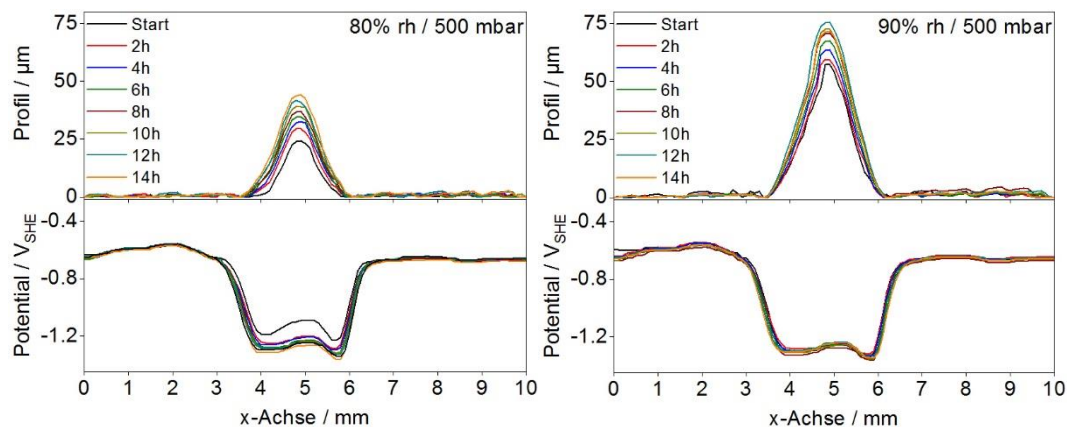


Abbildung 8.5: Profil- und Potential-Weg-Kurven aus SKP-Blistertest bei 80% (links) bzw. 90% (rechts) relativer Luftfeuchtigkeit und einem Druck von 500 mbar im Defektvolumen

Die Änderung der maximalen Blisterhöhe unter Variation der relativen Luftfeuchtigkeit bei gleichem Partialdruck im Blister von 500 mbar in Abhängigkeit der Zeit ist in einem gemeinsamen Diagramm in Abbildung 8.6 dargestellt. Die Höhenwachstumsrate wird beim Anstieg von 70 % r.H. auf 80 % r.H. von 0,3  $\mu\text{m/h}$  auf 1,3  $\mu\text{m/h}$  ungefähr vervierfacht. Bei Erhöhung auf 90 % r.H. nimmt die Rate von 1,3  $\mu\text{m/h}$  auf 2,0  $\mu\text{m/h}$  zu. Dies zeigt den markanten Einfluss von Feuchtigkeit gegenüber dem geringfügigen Einfluss des Partialdruckes im Blister auf die mechanische Deformation des Polymers.

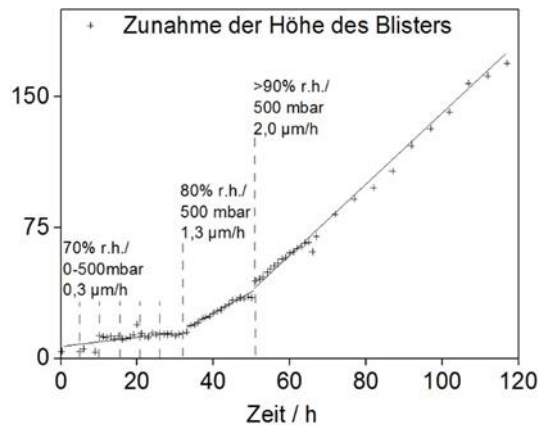


Abbildung 8.6: Entwicklung der durchschnittlichen Zunahme der maximalen Blisterhöhe auf Basis des SKP-Delaminationstests des Referenzklebstoffes auf verzinktem Stahl in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte und des Druckes im Defektvolumen

Anders muss die Enthftung des Polymerfilms an der Delaminierungsfront betrachtet werden, da der Eintritt von Wasser bis zur Sättigung die Flexibilität des Polymers zwar erhöht, die Kraftübertragung und damit der Energieübertrag zur Delamination komplementär vergrößert wird.

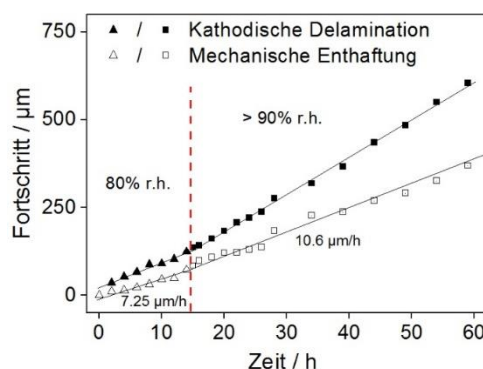


Abbildung 8.7: Entwicklung der durchschnittlichen Unterwanderungsgeschwindigkeit auf Basis des SKP-Delaminationstests des Basisepoxids auf verzinktem Stahl in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte; Separation der kathodischen Delamination und der mechanischen Klebstoffenthaftung

Hier spielt vor allem die Elektrochemie an der Grenzfläche eine entscheidende Rolle. Für die Szenarien bei 80 % r.H. und 90 % r.H. kann ein stetiges Voranschreiten des Übergangspotentials (1/2 Defektpotential im Übergangsbereich von Defekt zum freien Oberflächenpotential), als auch des topographischen Profils beobachtet werden. Der Fortschritt des Potentialtransienten liegt immer vor dem der Kante der mechanischen Enthftung, was bereits von anderen Gruppen vielfach während kathodischer Delamination und mechanischer Enthftung von Klebstofffilmen auf metallischen Substratoberflächen beobachtet werden konnte [109, 172–174].

Das Diagramm in Abbildung 8.7 verdeutlicht, dass mit steigender Luftfeuchtigkeit auch der Fortschritt des Übergangspotentials mit einer höheren Rate einhergeht. Die Rate der kathodischen Delamination ist bei 90 % r.H. zudem höher als die mechanische Unterwanderung, so dass die Distanz zwischen den beiden Fronten stetig wächst und zwischen 25  $\mu\text{m}$  und nach 60 h Belastungsdauer bis 250  $\mu\text{m}$  beträgt.

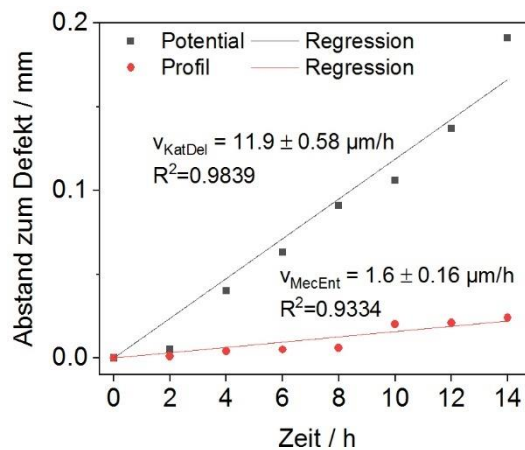


Abbildung 8.8: Auswertung der kathodischen Delaminationsrate und mechanischen Enthftung bei 90 % r.H. und 500 bar

Abbildung 8.8 zeigt ein Diagramm zur Berechnung der kathodischen Delaminationsrate  $V_{KatDel}$  und der durchschnittlichen Geschwindigkeit der mechanischen Enthftung  $V_{MecEnt}$  für die Messung bei 90 % r.h. und 500 mbar Blisterdruck. Für beide Berechnung wurde entweder das Halbhöhenpotential oder die halbe maximale Profilhöhe des Blisters verwendet. Aus den Steigungen geht hervor, dass die kathodische Delamination nicht nur der mechanischen Enthftung vorausgeht, sondern die Fortschrittsgeschwindigkeiten demnach auch stark unterschiedlich sind.

Der ungleichförmige Fortschritt korrosiver und mechanischer Unterwanderung geht sehr gut aus den 3D-Plots des SKP-Mappings nach 70 h Belastungszeit hervor (vgl. Abbildung 8.9). Die farbkodierte x-y-Konturfläche des Blisterprofils (links) weist in der Mitte der Fläche einen insgesamt viel kleineren Radius des symmetrisch enthaftenden Blisters auf als bei der x-y-Potential-Kontur (rechts). Die Kanten der farblichen Abstufung befinden bei beiden 3D-Plots auf dem Halbhöhenprofil bzw. Halbhöhenpotential. Die Differenz der Radien entspricht nach 70 h Belastung im SKP-BT einer Distanz von ca. 1 mm.

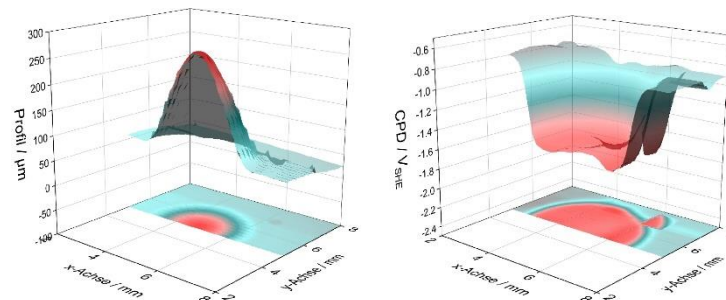


Abbildung 8.9: 3D-Plots eines SKP-BT-Mappings nach 70 h (Profil links, Potential rechts)

Für ein besseres Verständnis und als weiteren analytischen Beleg der kathodischen Delamination wurden der korrosiv unterwanderte Bereich nach dem SKP-BT vom Polymerfilm getrennt, mit Reinstwasser gespült, im Stickstoffgasstrom getrocknet und mittels Raman-Mikroskopie analysiert. Die Ramanspektren und entsprechenden Messpunkte sind in Abbildung 8.10 (links bzw. rechts) und Daten in Tabelle 8.2 aufgeführt.

Analog zur Raman-mikroskopischen Korrosionsanalyse in Abschnitt 5.2.2 sind auch nach diesem SKP-BT Test markante Bereiche vorzufinden, die radial ausgehend vom Defekt angeordnet sind. Das hier gezeigte mikroskopische Bild wurde mit einem 2-D-Potentialscan des korrodierten Bereichs überlappt. In dieser Darstellung werden drei Bereiche sichtbar. Der Defektbereich (rot), der dünne, ca. 300 µm – 500 µm breite, Übergangsbereich (blau) und der intakte, nicht delaminierte Bereich (grün).

Die Breite des Übergangsbereichs kann dem Übergangspotential der Potential-Weg-Kurven zugeordnet werden. Der Polymerfilm ist in diesem Bereich immer noch an der Metalloberfläche gebunden, weist jedoch eine verminderte Haftung auf. Fürbeth et al. konnten mittels XPS durch die Messung einer abnehmenden Cl-Konzentration die Migration von Chlorid-Anionen bis an den Rand des intakten Bereichs nachweisen. Nahe der Delaminationsfront konnten Natrium-Kationen nachgewiesen werden [153, 175].

Dies bedeutet, dass die kathodische Delamination durch anodische Aktivität der  $M/M^{n+}$ -Elektroden im Defekt- und Übergangsbereich bis an den Rand des intakten Bereichs und



der Sauerstoffreduktion ( $\text{O}_2/2\text{OH}^-$ ) nahe des intakten Bereichs aufrechterhalten wird. Raman-Spektren wurden an 5 Orten aufgenommen.

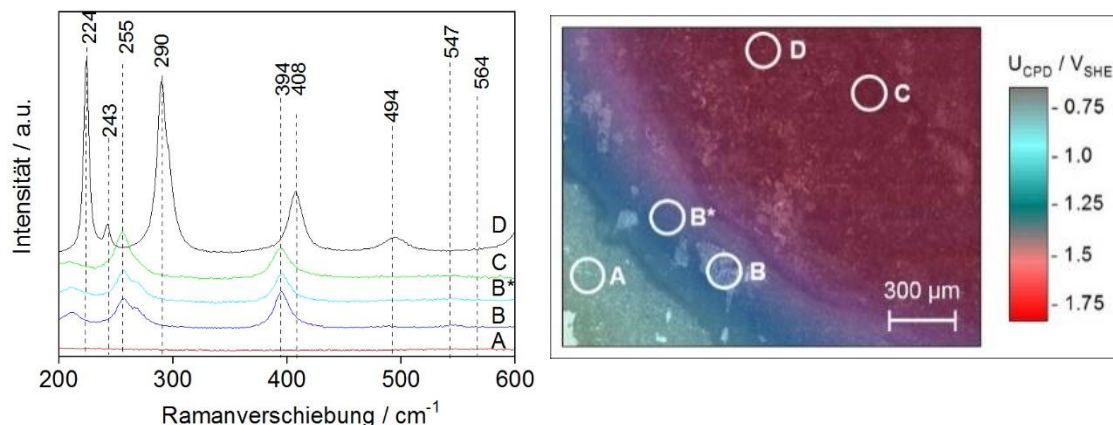


Abbildung 8.10: Ramanmikroskopie zur Bestimmung der Korrosionsprodukte nach SKP-Blistertest, Spektren (links), Mikroskopie mit Überlappung der SKP-Potentialfläche nach SKP-Blistertest mit Markierungen zu den Messpunkten der Ramanmikroskopie

Das Ramanspektrum von Messpunkt A (intakter Bereich) zeigt keine Banden. Die Spektren B und B\* (Übergangsbereich) haben Banden bei  $255\text{ cm}^{-1}$  und  $394\text{ cm}^{-1}$ , beides charakteristische Banden für Simonkolleit. Bei dem Messpunkt C (Defektbereich) wurde auch Simonkolleit mit etwas größerer Konzentration gefunden. Der Messpunkt D (Defektbereich) zeigt Banden bei  $224\text{ cm}^{-1}$ ,  $243\text{ cm}^{-1}$ ,  $290\text{ cm}^{-1}$ ,  $408\text{ cm}^{-1}$  und  $494\text{ cm}^{-1}$ , die Eisenkorrosionsprodukten zugewiesen werden können. Die Verteilung der Korrosionsprodukte korreliert mit den mechanistischen Annahmen der kathodischen Delamination.

Tabelle 8.2: Bandenzuordnung Raman-Mikroskopie nach SKP-BT

Bande/ $\text{cm}^{-1}$	Chemische Verbindung	Literaturbande/ $\text{cm}^{-1}$	Referenzen
224	Hämatit	223/ 224/ 227	[176]
243	Hämatit	245	[176]
255	Simonkolleit	255/ 257	[155, 177]
290	Hämatit	293/ 291	[176]
394	Simonkolleit	393/ 394.4	[155, 177]
408	Simonkolleit/ Hämatit	409.7/ 406/ 414	[176]
494	Hämatit	501	[176]
547	Simonkolleit, $\text{Fe}(\text{OH})_2$	543, 552.8	[155, 176]
564	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	560	[176]



## 8.2 Delaminationskinetik in Abhängigkeit des Klebstoffsystems

In Abbildung 8.11 sind die Ergebnisse des 90°-Peeltests unter Variation der Auslagerungszeit in feuchter Atmosphäre ( $> 90\%$  r.H.) bei RT abgebildet. Man erkennt einen linearen Zusammenhang zwischen der Abnahme der Nasshaftung mit steigender Auslagerungszeit. Indirekt geht aus diesem Experiment hervor, dass eine Schädigung der Grenzfläche und damit eine Abnahme der Nasshaftung durch den Eintritt von Wasser durch die polymere Barriere an die Grenzfläche bestimmt wird. In der Literatur gibt es Arbeiten über die Diffusion von Sauerstoff [178] als auch die Diffusion von Wasser durch polymere Schichten [86]. In letzterer Arbeit wird eine Bewegung von Wassermolekülen nach dem 2.Fick'schen Gesetz angenommen. Ein starker Einfluss der Temperatur spielt erst eine Rolle, wenn die Glasübergangstemperatur des Polymers erreicht wird, wobei die Diffusion dann nicht mehr so einfach kalkuliert werden kann. Die Auslagerung der Peeltest-Proben wurde generell bei  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Ein Temperatureinfluss wäre für weitergehende Untersuchungen denkenswert.

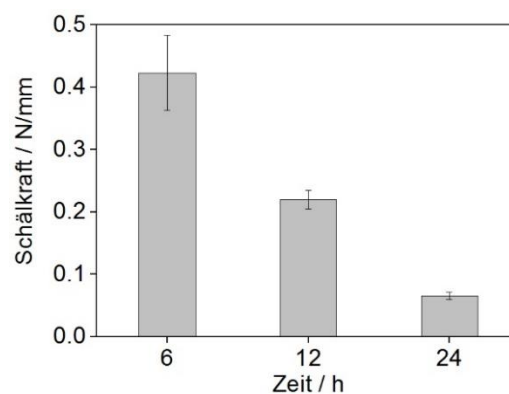


Abbildung 8.11: Schalkraft eines des Referenzklebstoffes auf verzinktem Stahl in Abhängigkeit der Auslagerungszeit ( $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $>90\%$ rh, RT)

Für die EIS-Messungen im Folgenden wurden zwar auch Messungen zum Einfluss der Temperatur durchgeführt (RT,  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), für eine Korrelation zur Unterwanderungskinetik sind an dieser Stelle höhere Temperaturen als RT jedoch unbrauchbar, da in der Kammer der SKP gerätebedingt nicht bei höheren Temperaturen gemessen werden konnte oder noch keine Messzelle zu dem Zeitpunkt der Arbeiten vorlag. Daher sind in Abbildung 8.12 nur EIS-Ergebnisse zur Wasseraufnahme bei RT dargestellt.

Wie in der folgenden Abbildung zu erkennen, unterscheiden sich die spezifische Wasseraufnahmen stark unter den untersuchten Klebstoffen. Der Strukturklebstoff, der vor allem im Automotivebereich an mechanisch und auch atmosphärisch stark beanspruchten Stellen der Karosserie eingesetzt wird, hat bei RT nach 24 h ca. 2,5 % Wasser aufgenommen. Der Unterfütterungsklebstoff nimmt etwas mehr Wasser auf, ca. 6,5 %.

Am meisten Wasser nimmt der silanmodifizierte Kleb- und Fugendichtstoff auf, ca. 27,5 %. Dementsprechend liegt der Wert für die spezifische Schichtkapazität bei letzterem System eine Zehnerpotenz höher als bei den beiden anderen Systemen.

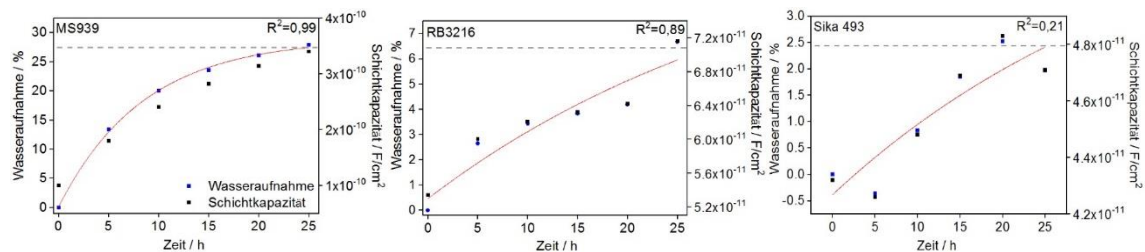


Abbildung 8.12: Finalisierte Diagramme der spezifischen Wasseraufnahmen und Schichtkapazitäten der unterschiedlichen Klebstoffsysteme, gemessen bei RT über 24 Stunden mittels EIS

Der Diffusionskoeffizient lag bei  $1,38 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Bei dem Strukturklebstoff wurde ein Diffusionskoeffizient von  $4,38 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  berechnet.

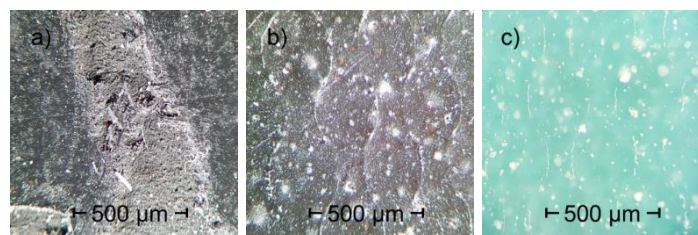


Abbildung 8.13: Lichtmikroskopische Aufnahmen der getrockneten Polymeroberflächen nach EIS für a) MS939, b) RB3216 und c) Sika493

Der Koeffizient des Unterfütterungsklebstoffs lag bei  $1,24 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ . In Abbildung 8.13 sind Lichtmikroskopie-Aufnahmen der gemessenen Oberflächen für das jeweilige Klebstoffsystem abgebildet. Vor allem die in Abbildung a) gezeigte Oberfläche des Dichtstoffes zeigt starke strukturelle Veränderungen. Teilweise ist die Oberfläche vollständig enthftet. Im mittleren Bild, des Unterfütterungsklebstoffes, sind weiße und braune Punkte zu erkennen, die möglicherweise Additiven zugeordnet werden können. Die Oberfläche des Strukturklebstoffes weist auch helle Punkte auf, die nicht zuordbar sind.

Im nächsten Schritt wurden Delaminationsmessungen der drei Klebstoffen auf verzinktem Stahlsubstrat durchgeführt. Die Potential-Weg-Kurven sind in Abbildung 8.14 zu sehen. Die Dauer der Messung musste aufgrund der geringen Delaminationsgeschwindigkeiten des Struktur- und auch Unterfütterungsklebstoffs auf insgesamt 27 Tage gesetzt,

um eine reproduzierbare Vergleichbarkeit der Messung zu erhalten, und um überhaupt Unterwanderung messen zu können. Bei den Potential-Weg-Kurven des Dichtstoffs fällt eine starke Zunahme zwischen Messtag 20 und Messende auf. Die bedeutet, dass möglicherweise Inhibition zunächst stattfand, dann schlagartig eine Unterwanderung erfolgt ist. Eine Erklärung für diesen explosionsartigen Anstieg der Unterwanderung konnte nicht ermittelt werden.

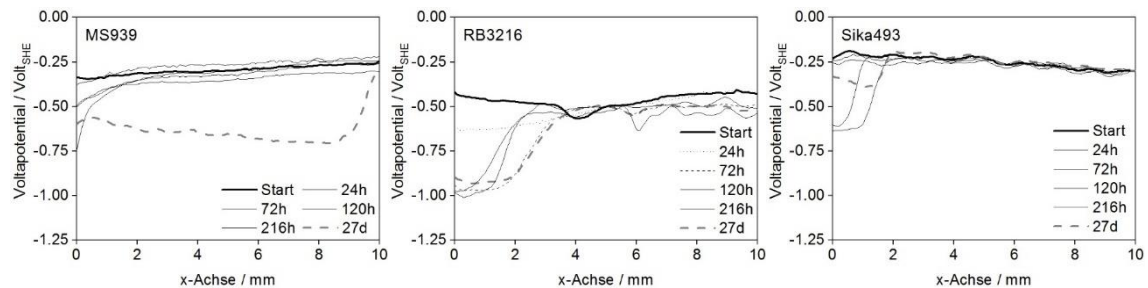


Abbildung 8.14: SKP-Delaminationstest Potential-Weg-Verläufe für den Kleb- und Dichtstoff (RB3216), den Unterfütterungsklebstoff RB3216 und für den Strukturklebstoff Sika493

In Abbildung 8.15 sind die Regressionsgeraden zur Bestimmung der durchschnittlichen Delaminationsgeschwindigkeit abgebildet, wobei das  $R^2$  jeder Geraden zeigt, dass die Prozesse keines Falls linear ablaufen. Hier kann nicht näher auf den Einfluss von Inhaltsstoffen eingegangen werden. Eine umfangreiche Studie zum Einfluss von Zusätzen auf die korrosive Unterwanderung wäre jedoch ein sehr interessanter Ansatz. Der Strukturklebstoff wies die geringste Rate mit  $2,7 \mu\text{m/h}$  auf. Der Unterfütterungsklebstoff delamierte mit einer Geschwindigkeit  $5,2 \mu\text{m/h}$ . Die höchste Degradationsrate wurde bei dem Dichtstoff ermittelt,  $13,3 \mu\text{m/h}$ .

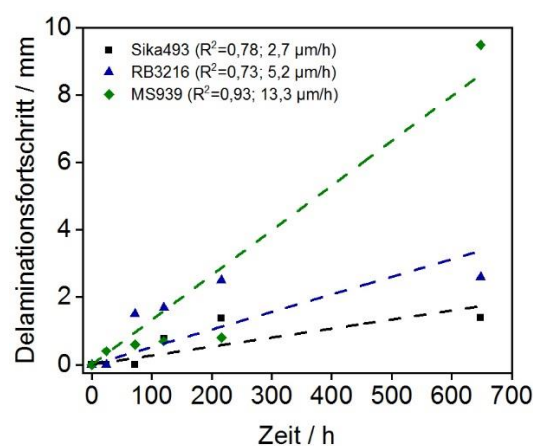


Abbildung 8.15: Entwicklung der durchschnittlichen Unterwanderungsgeschwindigkeit auf Basis des SKP-Delaminationstests für die drei unterschiedlichen Klebstoffsysteme (Strukturklebstoff, Unterfütterungsklebstoff, Silan-modifizierter Dichtstoff)

### 8.3 Schlussfolgerungen

Die relative Luftfeuchtigkeit in der Umgebungsatmosphäre nimmt indirekt Einfluss auf die Delaminations- und Enthftungsprozesse an der Polymer/ Metall-Grenzfläche. In Abbildung 8.16 sind die Delaminationsraten aus dem vorigen Diagramm überlagert mit der in Abbildung 8.12 ermittelten spezifischen Wasseraufnahme. Aus dem zweiachsigen Diagramm wird eine direkt proportionale Abhängigkeit der Delaminationsrate von der Wasseraufnahme und der ersichtlich.

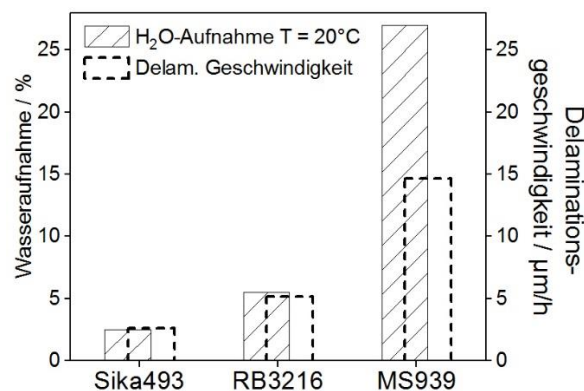


Abbildung 8.16: Korrelation zwischen spezifischer Wasseraufnahme und Delaminationskinetik für die drei unterschiedlichen Klebstoffsysteme (Strukturklebstoff, Unterfütterungsklebstoff, Silan-modifizierter Dichtstoff)

So wurde beobachtet, dass erst ab einem kritischen Wert, der irgendwo zwischen 70 % und 80 % liegt, kathodische Delamination stattfinden kann, da ein stabiles Wassergleichgewicht der Phasen Luft/ Polymer/ Metall die Wasseraktivität an der Grenzfläche bestimmt. Eine Enthftung des Polymers erfolgt immer erst nach korrosiver Schädigung. Die Zusammensetzung der polymeren Phase ist entscheidend für die Wassersättigung und bestimmt auch dann die Geschwindigkeit der Delamination.

So können Additive, Inhibitoren oder allgemein die molekulare Struktur der polymeren Phase dazu führen, dass die Geschwindigkeit der Delamination nicht mehr linear verlaufen. Es konnte ein direkt proportionaler Zusammenhang zwischen der spezifischen Wasseraufnahme und der Unterwanderungsgeschwindigkeit abgeleitet werden.

## 9 Übergeordnete Schlussfolgerungen und Ausblick

Bei modularen geklebten Konstruktionen sind die Grenzflächen entscheidend für die Stabilität in korrosiver feuchter Umgebungsatmosphäre. Dies betrifft zunächst offenstehende Schnittkanten, an denen sich Feuchtigkeit sammeln kann und direkten Zugang zur Klebfuge hat. Der Eintritt von Wassermolekülen in das Gewebe des Klebstoffes folgt dem natürlichen Konzentrationsgradienten von hoher äußerer relativer Luftfeuchtigkeit in Richtung des trockenen Bulks (vgl. Abbildung 9.1).

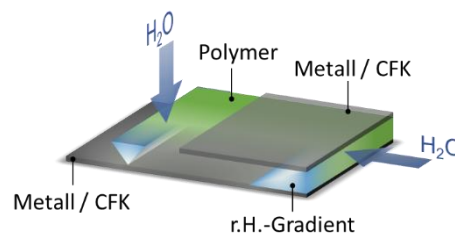
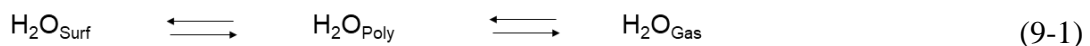


Abbildung 9.1: Wasser-Konzentrationsgradienten an Klebfugen und offenstehenden Flächen

Zwischen der umgebenden Atmosphäre, dem Polymer und dem Wasser an der Grenzfläche stellt sich mit der Zeit ein sensibles Gleichgewicht ein:



Zu Beginn des Wassereintritts liegt ein Gradient wie in Abbildung 9.2 (1) vor. Über die Zeit diffundieren immer mehr Wassermoleküle durch die Klebstoffphase an die Grenzfläche, bis sich ein Gleichgewicht einstellt (2).

Die Form des Konzentrationsprofils wird dabei von der äußeren relativen Luftfeuchtigkeit beeinflusst. Die Ergebnisse aus Abschnitt 8.1 haben gezeigt, dass eine kontrollierte relative Luftfeuchtigkeit in der Atmosphäre direkt (anti)proportional auf die erhaltene Delaminationsgeschwindigkeit (vgl. Abbildung 9.3) als auch auf die adhäsiven Kräfte (vgl. Abbildung 9.4) einwirkt.

Der Zusammenhang zwischen Kraftabfall und relativer Luftfeuchtigkeit erscheint dabei fast antiproportional linear. Der Zusammenhang mit der Delamination folgt eher nicht-linearen Gesetzen. Die Rate der Delamination scheint genauso wie die Wassersättigung asymptotisch gegen einen Grenzwert zu laufen. Jedoch geht aus den Messungen auch ein Wert für eine kritische relative Luftfeuchtigkeit hervor, der zwischen 70 % und 80 % r.H. liegt.

Die Menge an Wasser, die eine Klebfläche passiert wird durch den Diffusionsstrom gegeben. Er ist von dem Konzentrationsunterschied (Gradient), der Größe der Fläche und von materiellen Eigenschaften abhängig. Der Eintritt von Wasser in die Grenzfläche Klebstoff/ Metall (CFK) ist materialabhängig.

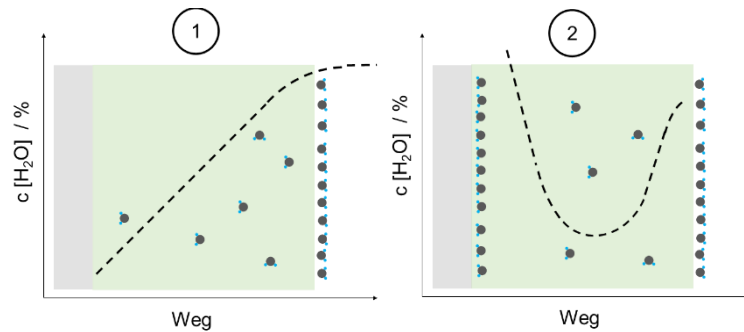


Abbildung 9.2: Wasser Konzentrationsgradient bei Klebstoff/ Metallverbunden im Profil (Grenzflächengradient vernachlässigt)

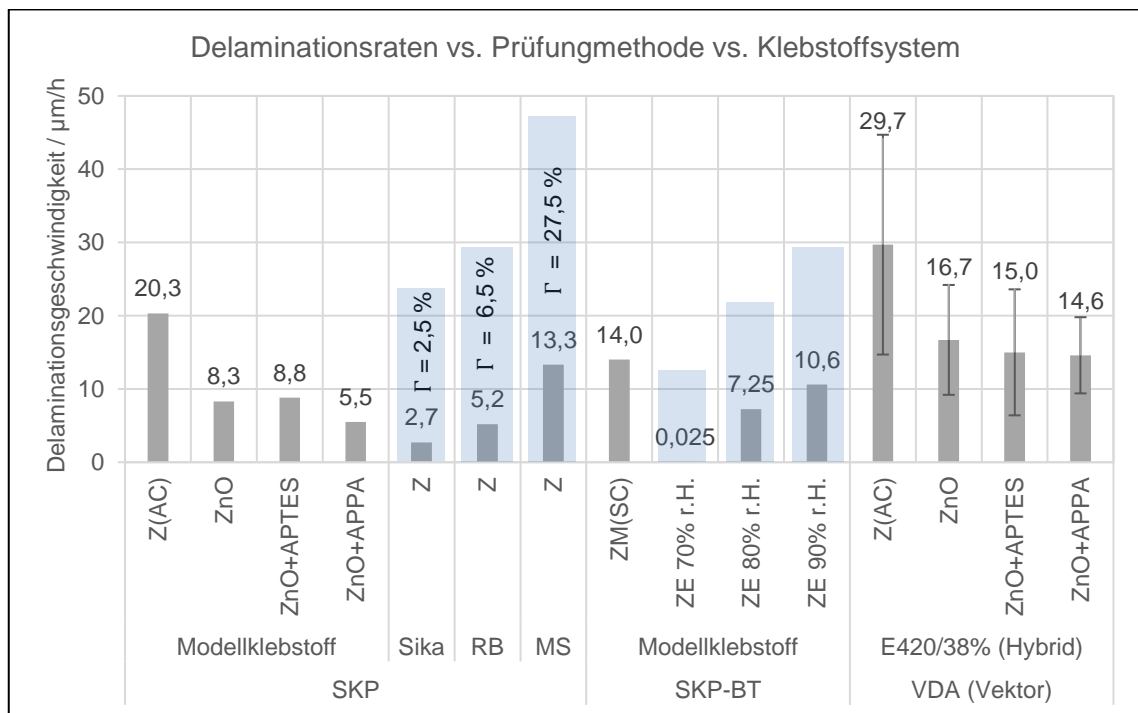
In den meisten Fällen muss von den Wassermolekülen mehr Energie aufgewendet werden, um entlang der Grenzfläche diffundieren zu können. Der dreieckige Gradient an der Klebstofffuge in Abbildung 9.1 müsste daher eher wie ein laminares Strömungsprofil aussehen.

Der Einfluss der Flächengeometrie geht bspw. aus einem Vergleich der experimentell über SKP-Messungen beobachteten Delaminationsgeschwindigkeit an offenen Klebstofffilmen und den über die Restbruchflächen vektoriell bestimmten Geschwindigkeiten an den hybriden Verbunden hervor (vgl. Abbildung 9.3). Der Eintritt über die offene Klebstoffgrenzfläche führt zu einer schnelleren Sättigung des Klebstoffvolumens mit Wasser und begünstigt die kathodische Delamination.

Bei dem gefügten Bauteil, das unter den harschen Bedingungen des VDA-Wechseltests belastet wurde, werden langsamere Raten festgestellt, da der Eintritt von Elektrolyt nur über die Klebfugen stattfindet. Allerdings könnten hier auch Trockenzeiten und Temperaturwechsel großen Einfluss auf die Rate haben. Die beiden Verfahren sind daher nicht absolut miteinander vergleichbar. Dennoch zeigt sich eine vergleichbare Tendenz hinsichtlich der betrachteten artgleichen Oberflächen. Die nanostrukturierten ZnO-Oberflächen führen bei „offen geführter“ genauso wie bei der Delamination im hybriden Verbund zu einer Verlangsamung des Prozesses. Dies macht SKP-Delaminations-Messungen zu einer brauchbaren Korrosionsprüfung von Klebstoffverbundsystemen.

Der Einfluss der Klebstoffart auf die Delaminationsgeschwindigkeit wurde anhand drei artverschiedener technischer Klebstoffe untersucht: einem Strukturklebstoff (Epoxid), ei-

nem Unterfütterungsklebstoff (Kautschuk) und einem Kleb- und Dichtstoff (Silan-modifiziertes Polymer). Da nicht als klassifizierende Eigenschaft auf Datenblättern von Klebstoffen angegeben, wurden als Einflussgröße die spezifischen Wasseraufnahmen mittels EIS experimentell bestimmt. Zusammen mit den Ergebnissen aus dem Delaminationstest konnte eine direkt proportionale Korrelation zwischen dem Wasser-Sättigungsgrad im Klebstoffvolumen und der dadurch implizierten Delaminationsrate vorgefunden werden. Dies kann mit der unterschiedlichen polymeren Struktur der Klebstoffsysteme erklärt werden. Die Diffusion von Wasser (Dipol) wird bestimmt vom seinem Teilchendurchmesser und seiner Bipolarität. Der Strukturklebstoff besteht im ausgehärteten Zustand aus Etherbrücken und an der Grenzfläche kovalent gebundenen Aminogruppen. Das polymere Netzwerk eines Epoxids wird zudem über Nebenvalezen elektrostatisch quervernetzt.



**Abbildung 9.3:** Berechnete Delaminationsgeschwindigkeiten unterschiedlicher Verbundsysteme auf Basis unterschiedlicher experimenteller und theoretischer Methoden und in Abhängigkeit Einflussgrößen „relative Luftfeuchtigkeit“ und „Oberflächenchemie / Morphologie“

Wassermoleküle werden durch die polaren Etherbrücken und die Dichte des Netzwerks zurückgehalten und an einer Diffusion gehindert, was auch erklärt, dass Strukturklebstoffe nicht zur Quellung neigen. Bei dem Kautschuk sind im ausgehärteten Zustand überwiegend C-C-Bindungen vorzufinden. Eine geringe Anzahl schwach ausgeprägter Ne-



benvalenzen machen Kautschuk flexibel und bilden allgemein die Grundlage für Elastizität von Polymeren. Für Wasser ist ein solches polymeres Netzwerk leichter zu durchdringen. Eine Quellung ist aufgrund der geringen kohäsiven Kräfte wahrscheinlich. Im Fall des Silan-modifizierten Dichtstoffs ist die Zusammensetzung nicht weiter bekannt. Die hohe Wasseraufnahme und die Delaminationsgeschwindigkeit sprechen für eine (im ausgehärteten Zustand) poröse Innenstruktur und geringe adhäsive Kräfte an der Grenzfläche zum Metall. Auch neigen Silangruppen bei Kontakt mit Wasser zur Hydrolyse.

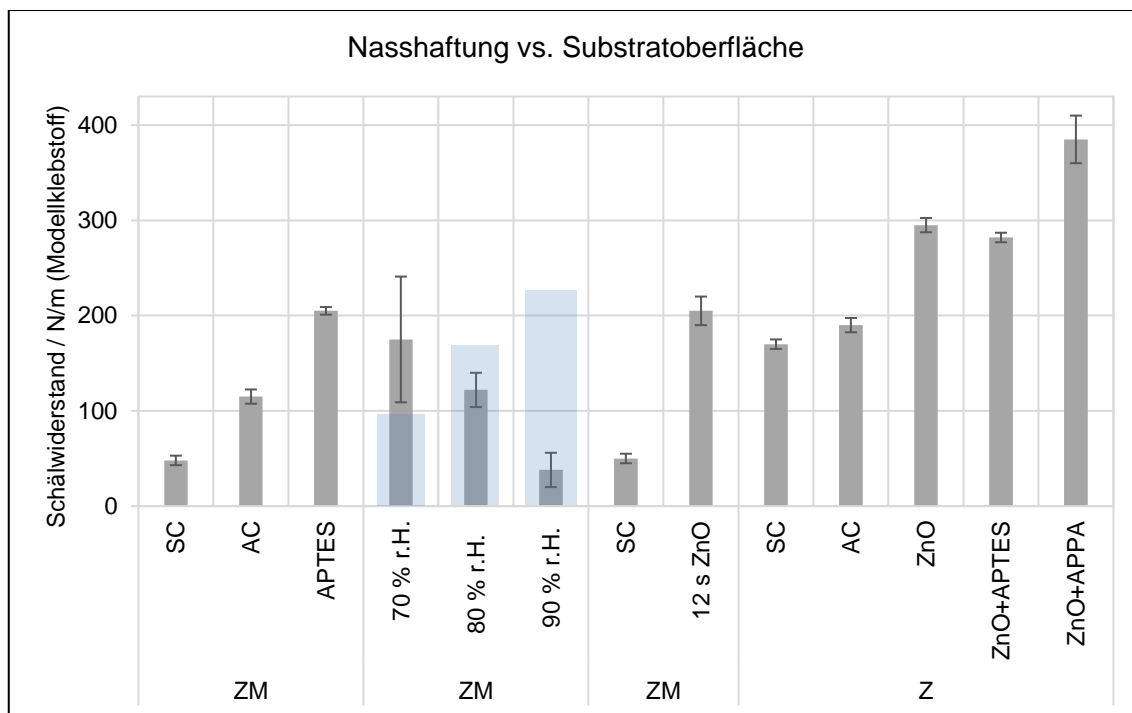


Abbildung 9.4: Nasshaftung in Abhängigkeit der Substratoberfläche und der relativen Luftfeuchtigkeit (blau)

Im Hinblick auf die durch APTES und APPA erhaltene verbesserte Nasshaftung (vgl. Abbildung 9.4) sind beide Moleküle in der Lage Haftkräfte auch bei Eintritt von Wasser in die Grenzfläche aufrecht zu erhalten. Dies gilt für die Prüfungen mit dem Modellklebstoff, als auch für die mechanischen DIN-Norm-Messmethoden (ILS, Zug Scherzug) geprüften hybriden Verbunde nach korrosiver Auslagerung im VDA-Wechseltest. Vorhandene Restkräfte können hier im Wesentlichen der nanokristallinen ZnO-Oberfläche zugewiesen werden. In beiden Fällen, der über Sprühpyrolyse und über hydrothermale Abscheidung hergestellten ZnO-Filme werden gesteigerte adhäsive Eigenschaften der ZnAl- bzw. ZnAlMg-Oberflächen erzielt, die mit einer chemischen Homogenisierung und einer Rauigkeitszunahme der Oberfläche zu erklären sind. Eine mechanische Verankerung und Hinterschneidung des Epoxids in die ZnO-Oberflächenstruktur konnte in den Querschlif-



fen mikroskopisch nachgewiesen werden. Auf dieser Grundlage können positive Struktur-Eigenschafts-Beziehungen abgeleitet werden. In den DIN-Norm-Prüfungen wurde eine Verschiebung des Bruchverhaltens von adhäsiv zu kohäsiv (ZnO) bzw. speziell substratnah kohäsiv (APPA, APTES) vorgefunden. Letztere Ergebnisse gehen auch auf die hohen Energiefreisetzungsraten zurück, die in den Tests zur Ermittlung der interlamina- ren Scherfestigkeit beobachtet werden konnten. Insgesamt wurden mit den Messungen nachweislich die makroskopischen adhäsiven Eigenschaften verbessert und mikrosko- pisch erklärt.

Mittels einer Kombination aus Raman-Mikroskopie, REM/EDX und über die SKP-Po- tential-Weg-Kurven konnte bei den korrosiv unterwanderten Proben insgesamt ein katho- discher Delaminationsmechanismus identifiziert werden. In Abbildung 9.5 ist eine Mes- sung nach 70 h korrosiver und mechanischer Last des ZE/ Modellklebstoff-Verbunds ge- zeigt. Wie auch in den EDX und Raman-Messungen zu erkennen war, kann mit diesem Bild die kathodische Delamination in drei wesentliche Bereiche eingeteilt werden, die bei allen Klebstoffarten, Oberflächen und Prüfgeometrien generell zum Vorschein kamen. Dies sind der intakte, der Übergangs- und der Defektbereich. Im Übergangsbereich sind immer noch Resthaftkräfte vorhanden. Im Defektbereich werden vor allem Chlorid-hal- tige Korrosionsprodukte vorgefunden, deren Konzentration mit Abstand zum Defektzent- rum abnimmt. Im intakten Bereich ist vollständige Haftung vorhanden, die bei Analysen der ILS-Proben als Restbruchfläche gekennzeichnet wurde. Der Übergangsbereich scheint bei allen Delaminationsversuchen immer die gleiche Länge zu haben (ca. 500  $\mu\text{m}$  – max. 1000  $\mu\text{m}$ ). Der Potentialübergang ist ein quasistatischer Bereich, der durch die Kopplung von anodischen und kathodischen Flächen definiert wird und stetig fortschrei- tet. Darüber hinaus wird immer ein der mechanischen Enthaftung vorangehender Poten- tiallabfall vorgefunden. Die Distanz beträgt im Mittel 1 mm.

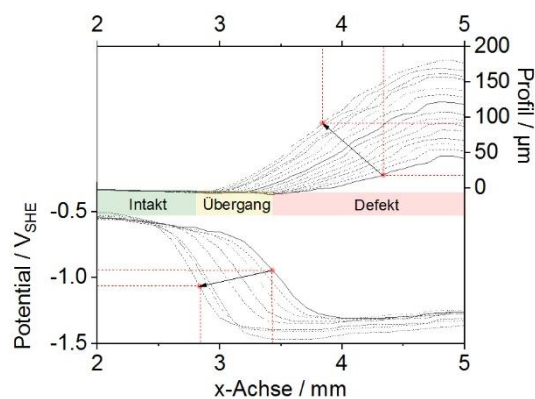


Abbildung 9.5: Voranschreitender Potentialabfall gg. Enthftung des Polymerfilms in der kathodischen Delamination; Messung: SKP-BT, ZE, 90% r.H. 500 mbar

Eine elektrochemische Inhibition anodisch oxidativer Prozesse kann mit den ergänzenden Ergebnissen aus LSV und CV-Messungen vor allem den ZnO-Filmen zugeschrieben werden, die schon bei einer Dicke von nur 70 nm den Auflösungsprozess von M zu  $M^{n+}$  blockieren. Die ZnO-Schichten stellen daher eine elektronische Barriere dar und sorgen gleichzeitig für einen guten Haftuntergrund für Klebstoffe. Der Einfluss von organischen Haftmittlern konnte die korrosive Stabilität zusätzlich erhöhen.

Aus all den Daten geht hervor, dass eine kristalline, chemisch homogene und mechanisch raue Mikrostruktur auf metallischen Oberflächen einen synergetischen Effekt auf die Grenzflächenstabilität mit Epoxiden aufweisen. Mit dieser Arbeit konnte in breitgefächerten Experimenten ein solches Verhalten nachgewiesen werden. Es wurden Studien zur Herstellung von ZnO-Filmen auf kommerziellen verzinkten Stählen gezeigt, die für die Anwendung im Automotive-Bereich ein hohes Potential an Optimierung aufzeigen. Die Korrosionsmechanismen der ZnO-Schichten scheinen grundsätzlich denen unbehandelter Zinklegierungen gleich zu sein, weisen jedoch eine deutlich gehemmte Kinetik auf. Mit den Ergebnissen ergibt sich eine gute Grundlage für weitere Forschungsarbeiten und für die Weiterentwicklung von hybriden und nicht hybriden Verbundsystemen.

Vor allem die Implikation der sprühpyrolytischen ZnO-Abscheidung als ein der Schmelztauchverzinkung nachgeschalteter Prozess erweist ein hohes Potential an weiteren Forschungsarbeiten. Dies betrifft sowohl die technische Realisierung des Verfahrens als auch weitere Grundlagen-orientierte Experimente. So stellt sich bei solch dünnen nanokristallinen ZnO-Schichten z.B. die Frage nach der mechanischen Stabilität bei Kalt- und Warmumformungsprozessen.

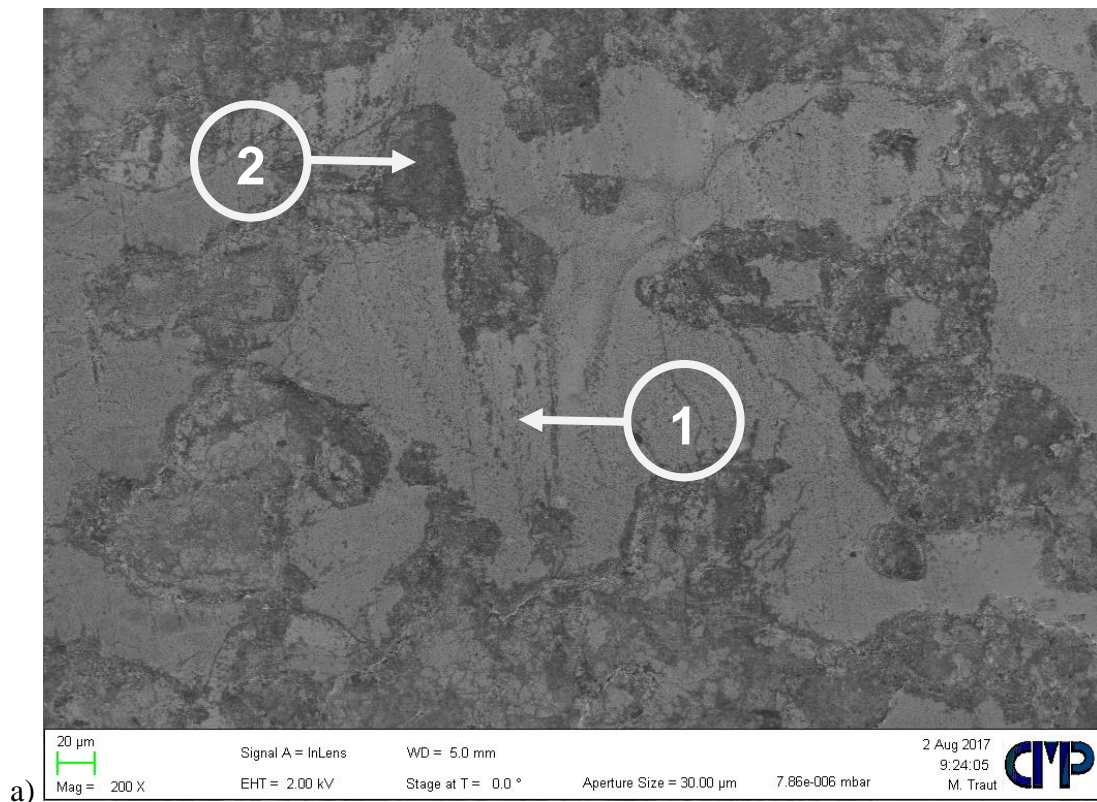
Ein weiterer Ansatz weiterführender Untersuchungen stellt die Weiterentwicklung theoretischer Abhandlung von Delaminationsprozessen organisch beschichteter heterogener und komplexer ZnAlMg-Legierungen dar. In dieser Arbeit wurden neue Ergebnisse hinsichtlich der Korrosionsstabilität von ZnAlMg-Legierungen denen herkömmlicher ZnAl-Legierungen gegenübergestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die korrosionsinhibierenden Einflüsse von Mg auch bei beschichteten Probenoberflächen zutreffen. Die mechanistischen Zusammenhänge könnten hier jedoch noch weiter verifiziert werden, wie es schon für Eisen- und verzinkte Stähle in der Vergangenheit durchgeführt wurde.

Als weiterer Ausblick soll die Untersuchung anorganischer Beschichtungen der metallseitigen Komponente hybrider Verbundsysteme genannt werden. Die stromlose hydrothermale Abscheidung von ZnO aus wässrigem Medium bietet hier vor allem in Anbetracht schärfer werdender Umweltbelastungsgrenzen enormes Potential zur herkömmlichen Abscheidung von metallischen Überzügen aus der Schmelze.

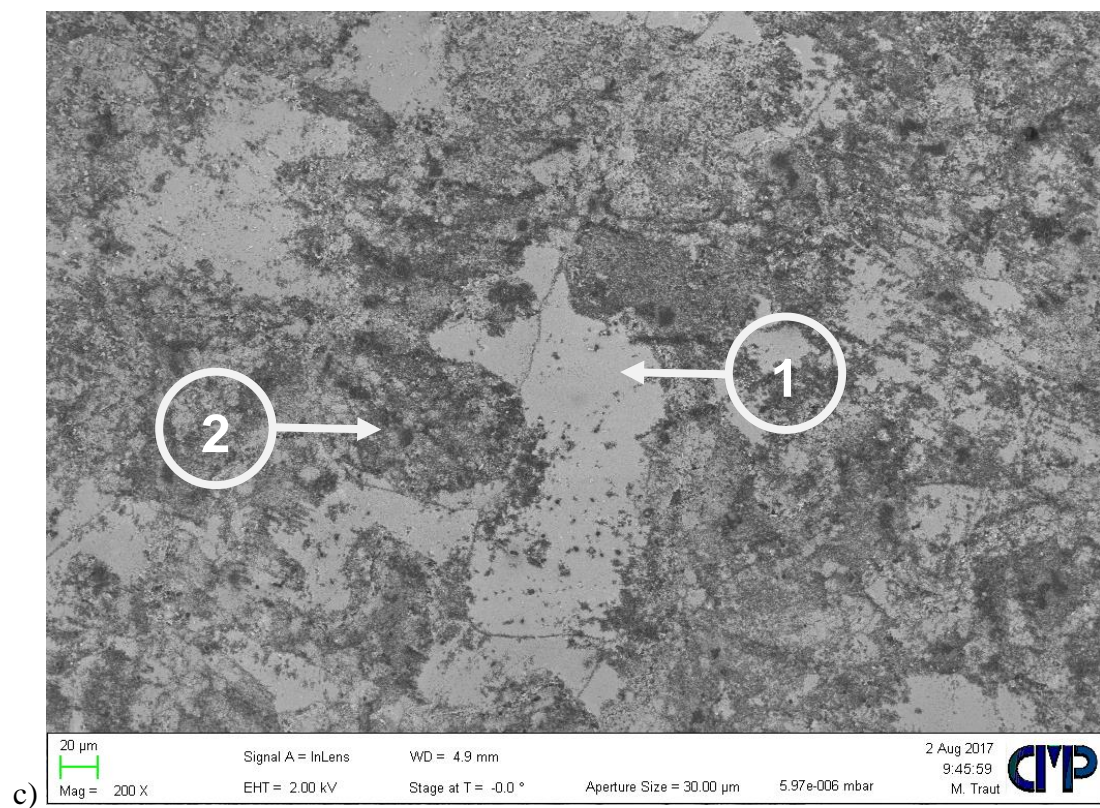
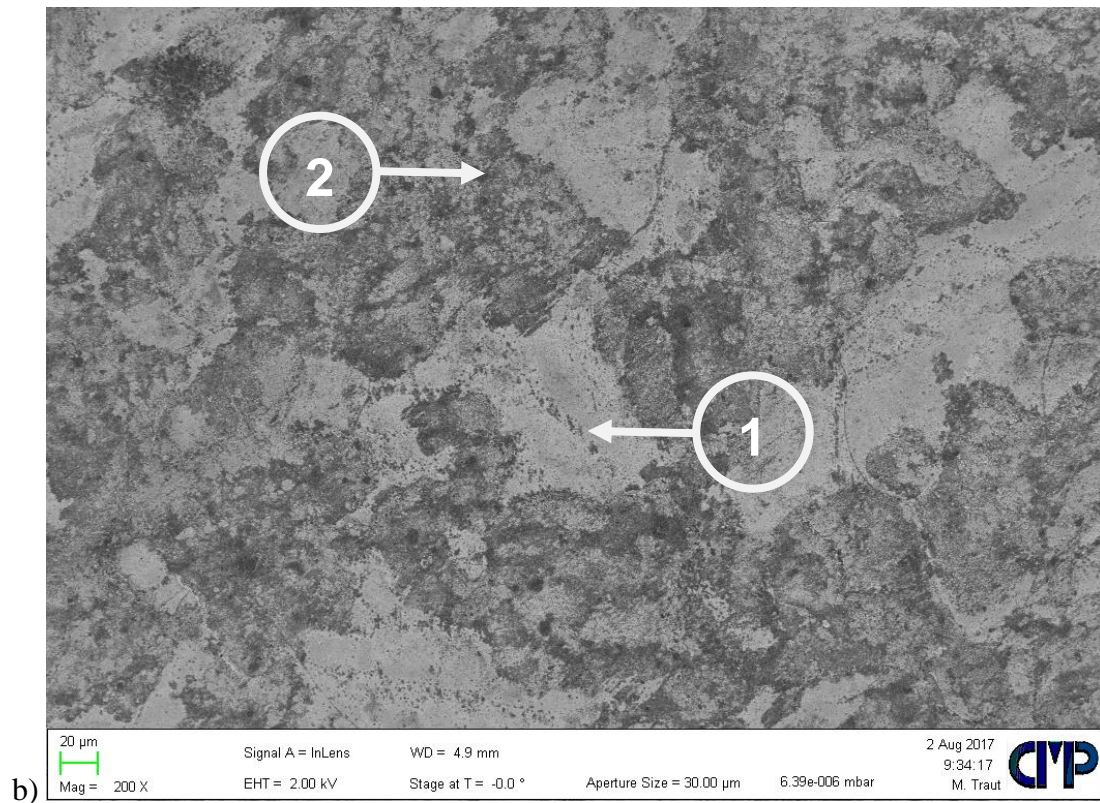
## Anhang

*Anhang 1:* Vergrößerung der Fe-SEM Aufnahmen aus Abbildung 7.5, FE-SEM Aufnahmen der nanokristallinen ZnO-Oberflächen, generiert mittels hydrothormaler Abscheidung auf alkalisch gereinigten verzinkten Stahlsubstratoberflächen unter Variation der Prozessdauer bei  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  und einer Konzentration von  $c = 0,025\text{ mol/l}$ , Zuordnung mittels nachfolgender Tabelle:

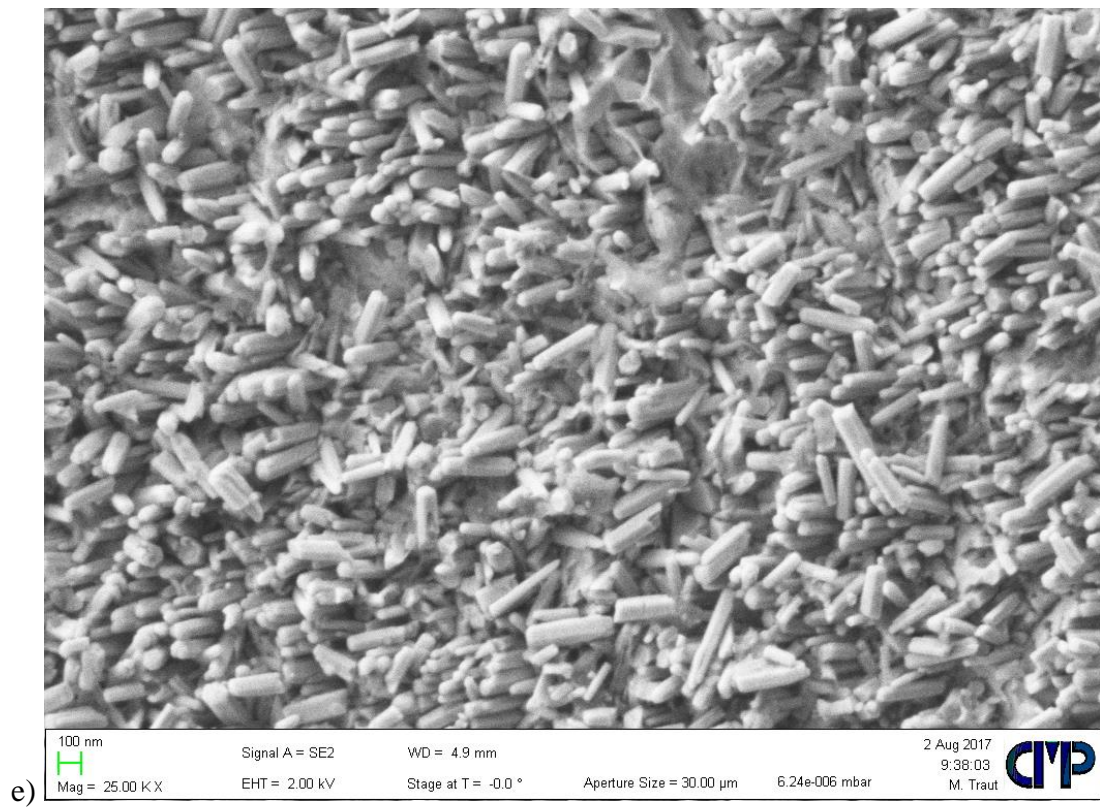
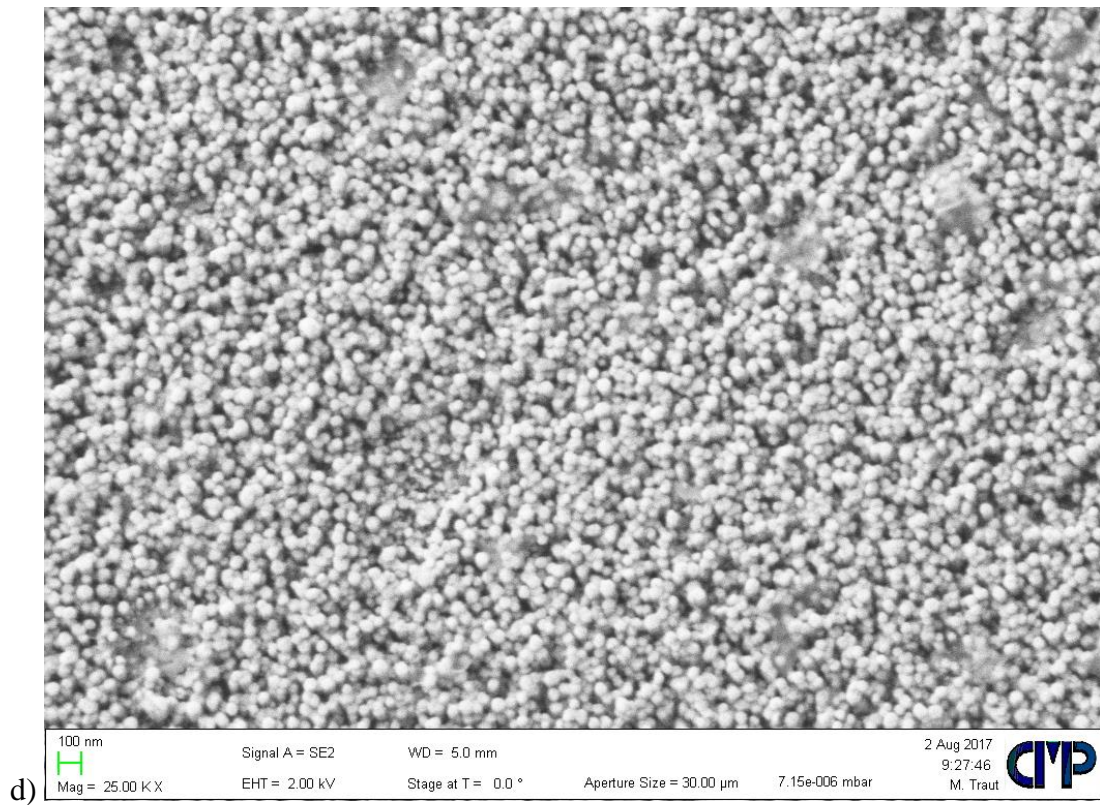
FE-SEM Aufnah.	Prozessdauer / min	Vergrößerung	Detektor
a), b), c)	15, 30, 60	200x	In-Lens
d), e), f)	15, 30, 60	25000x	SE2 (Bereich 1)
g), h), i)	15, 30, 60	25000x	SE2 (Bereich 2)

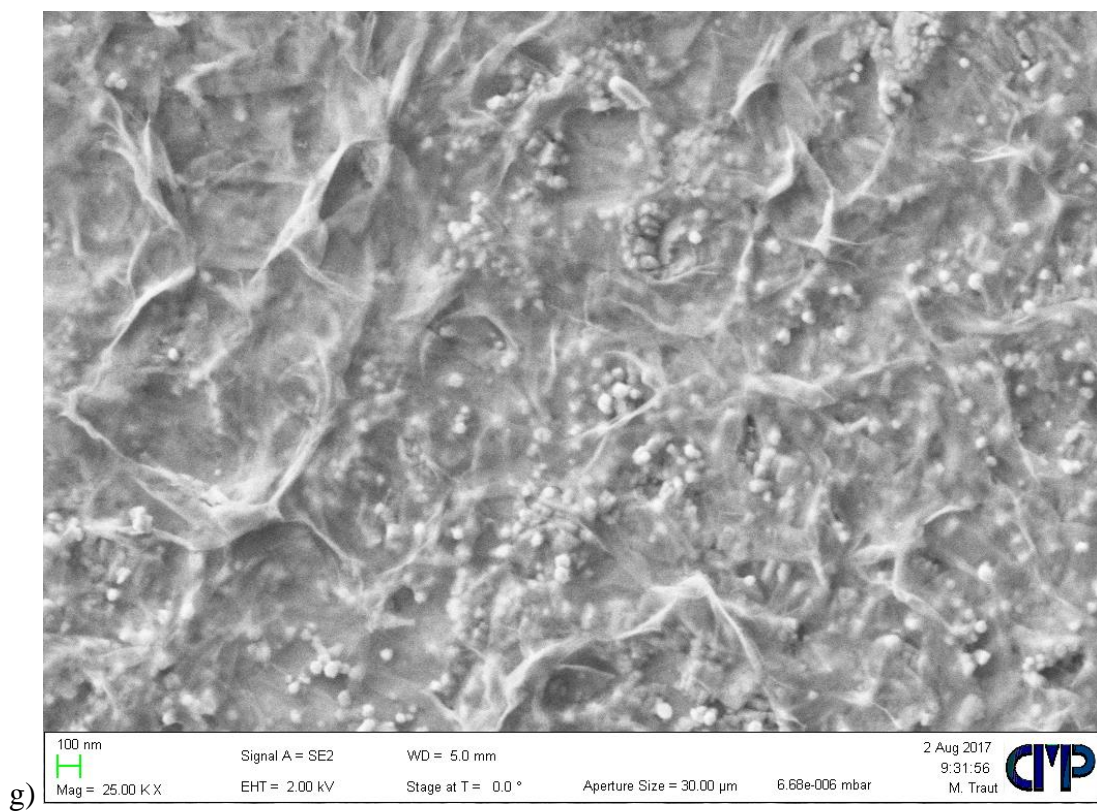
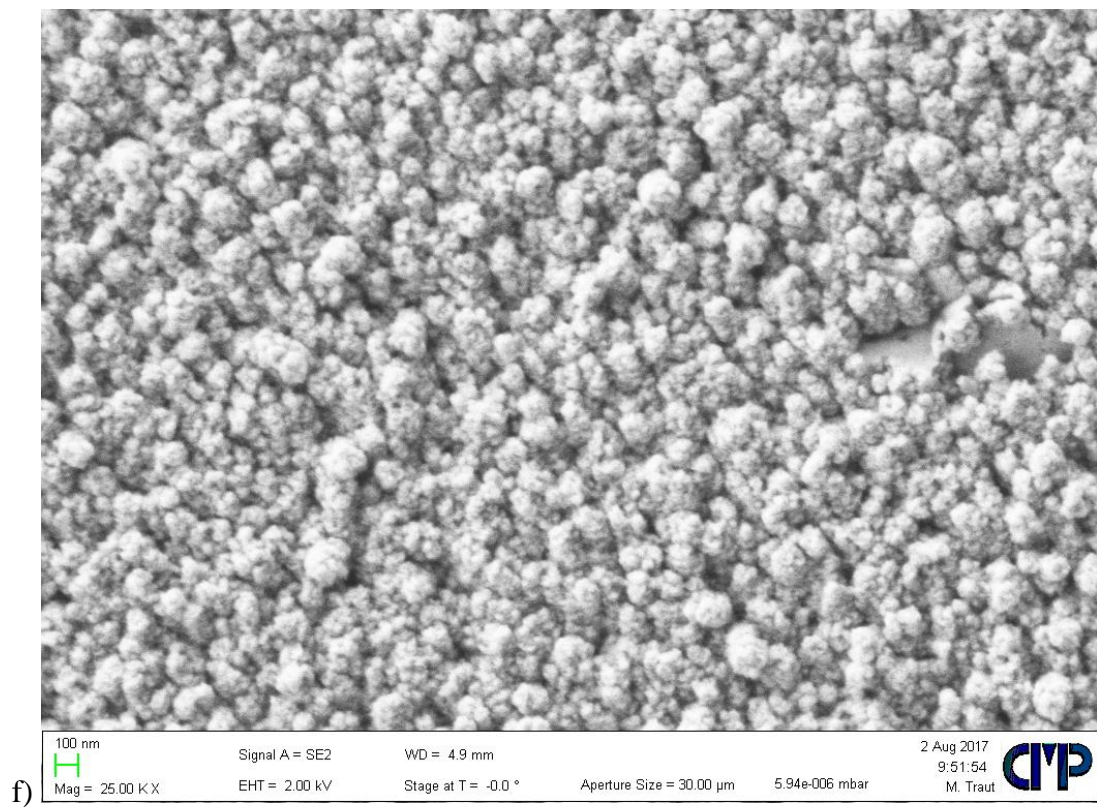




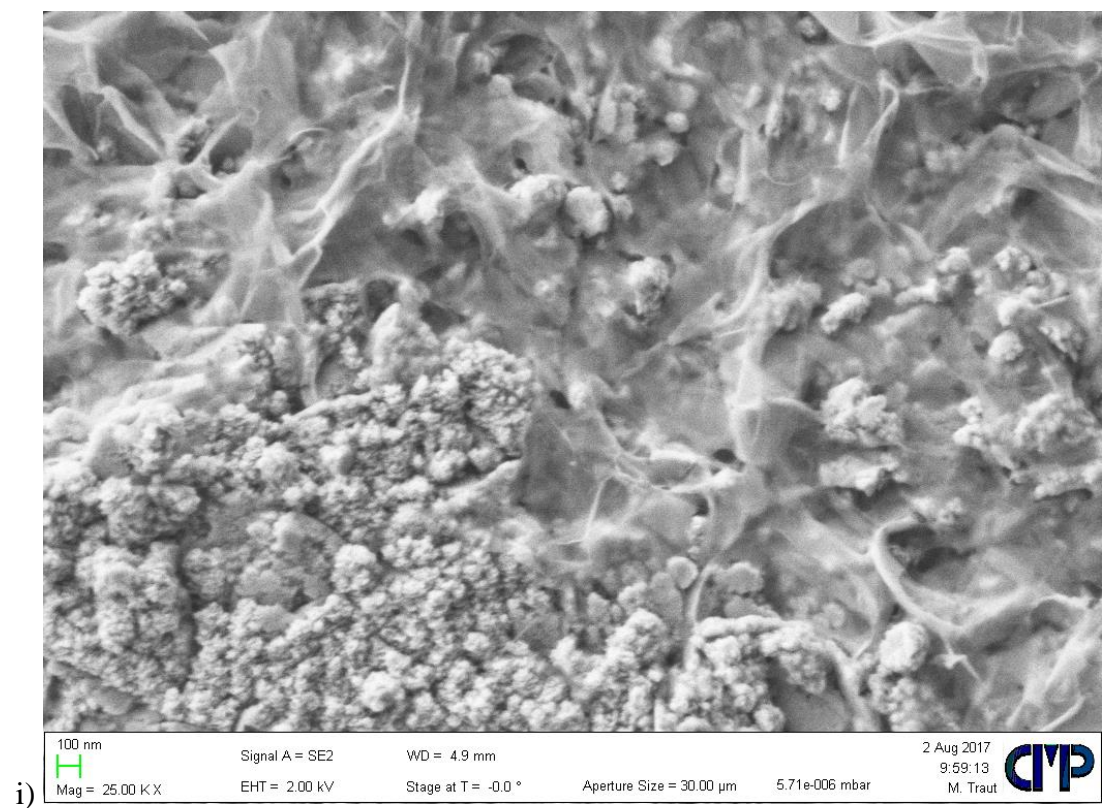
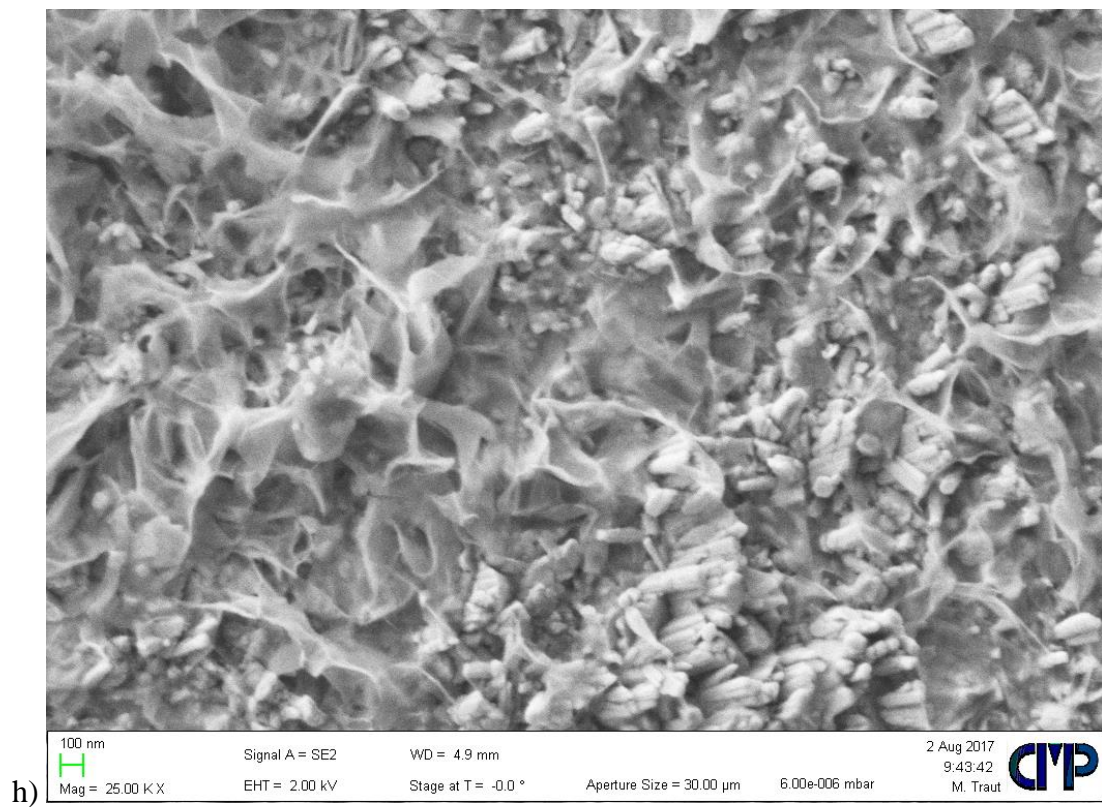






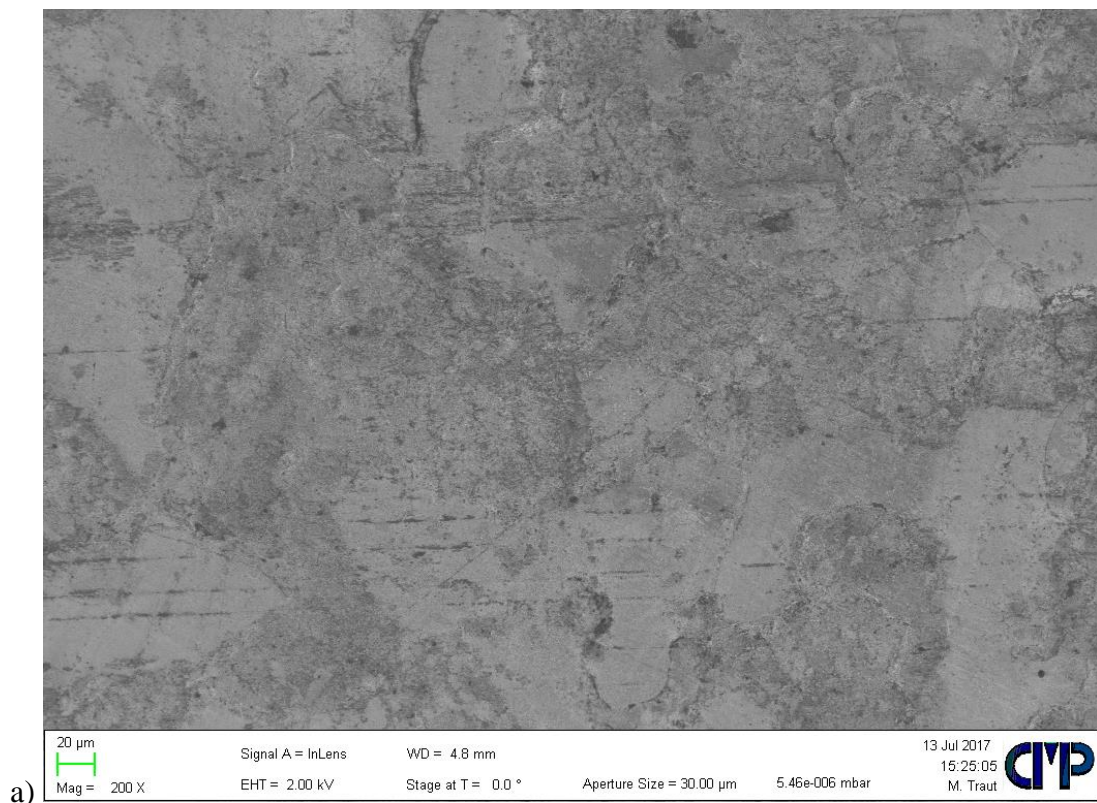




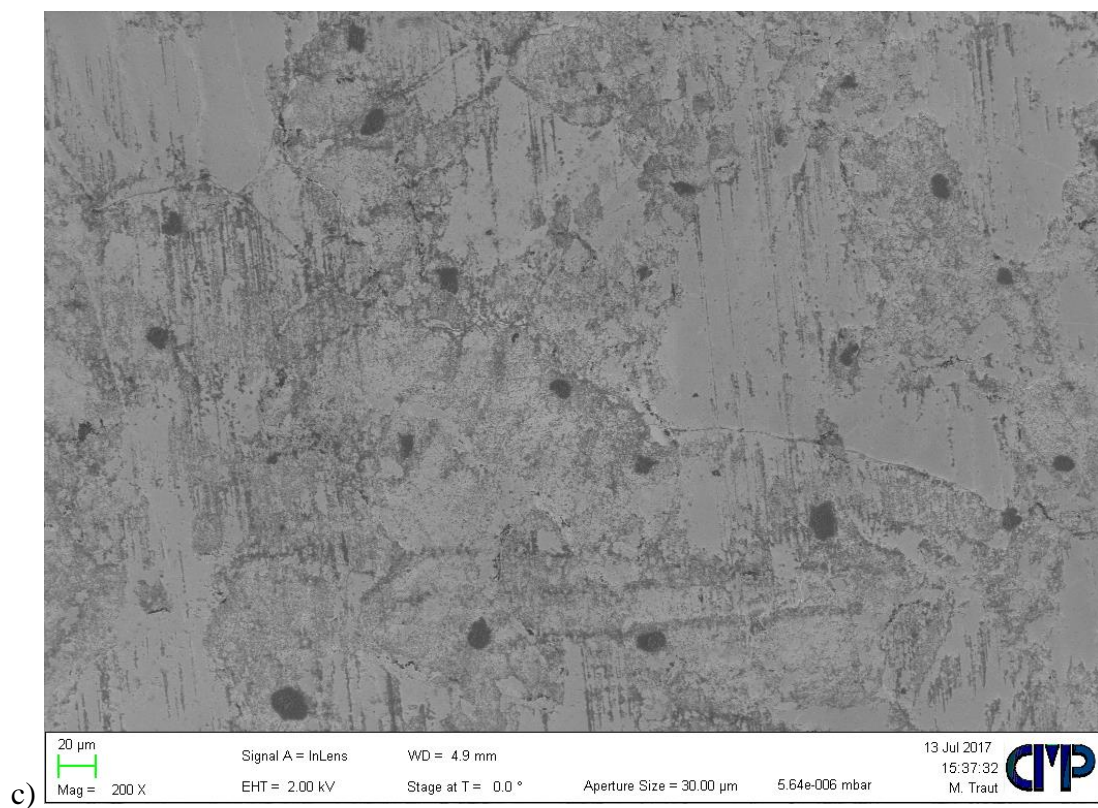
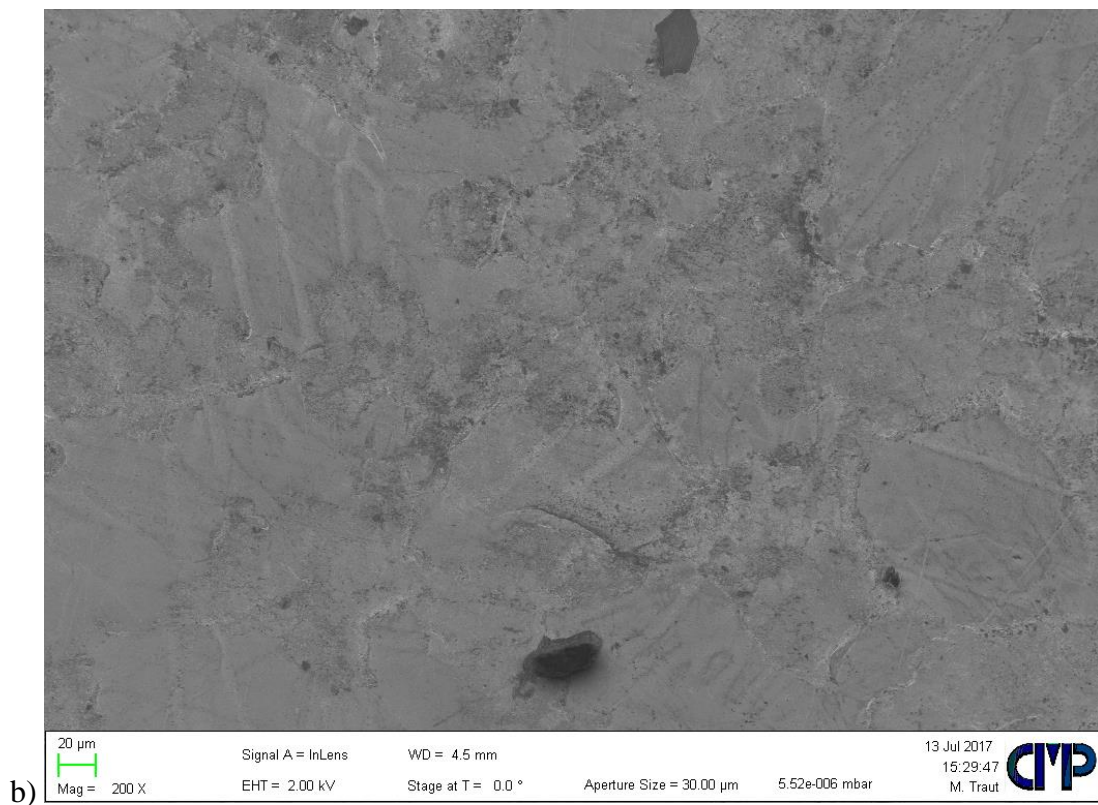


*Anhang 2:* Vergrößerung der Fe-SEM Aufnahmen aus Abbildung 7.6, FE-SEM Aufnahmen der nanokristallinen ZnO-Oberflächen, generiert mittels hydrothormaler Abscheidung auf alkalisch gereinigten verzinkten Stahlsubstratoberflächen unter Variation der Prozessdauer bei  $T = 80^{\circ}\text{C}$  und einer Konzentration von  $c = 0,05 \text{ mol/l}$ , Zuordnung mittels nachfolgender Tabelle:

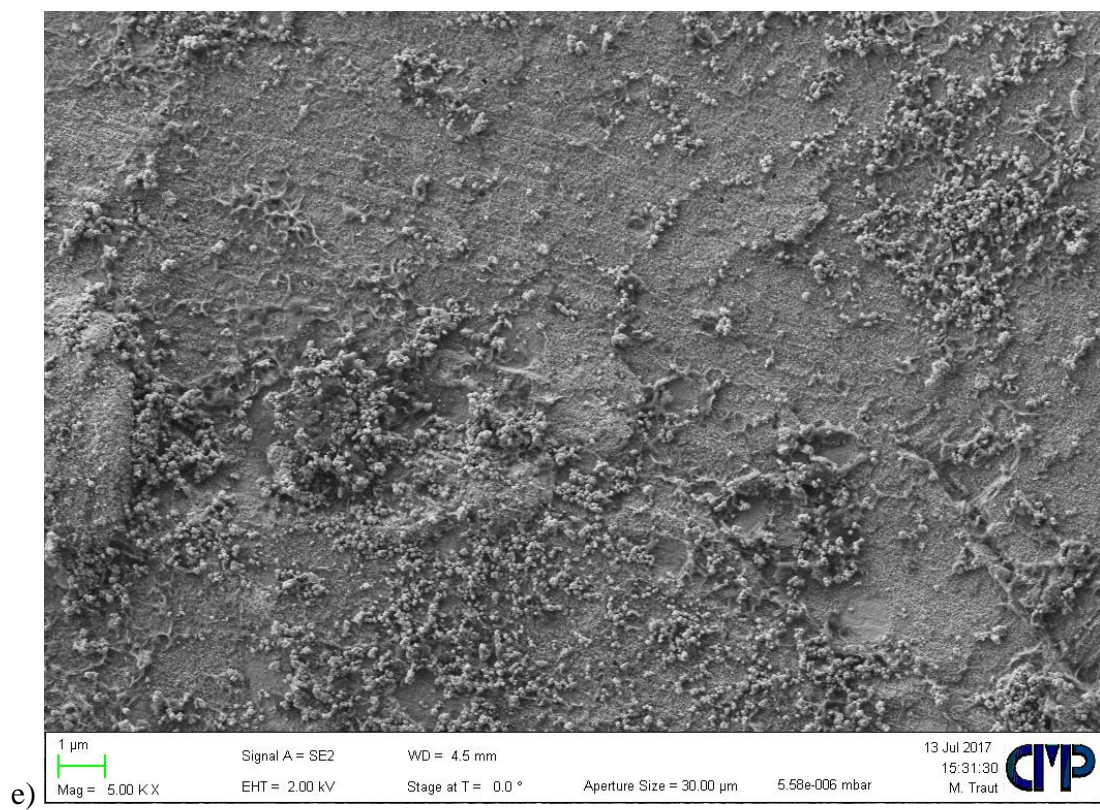
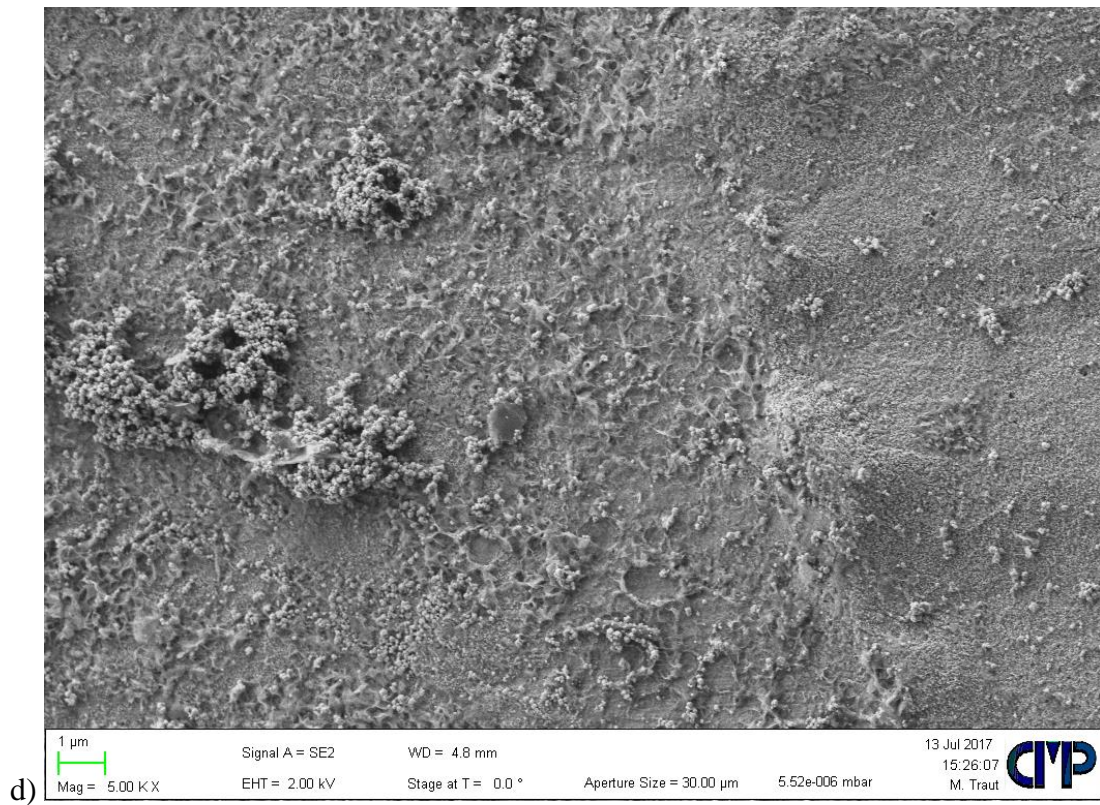
FE-SEM Aufnah.	Prozessdauer / min	Vergrößerung	Detektor
a), b), c)	15, 30, 60	200x	In-Lens
d), e), f)	15, 30, 60	5000x	SE2

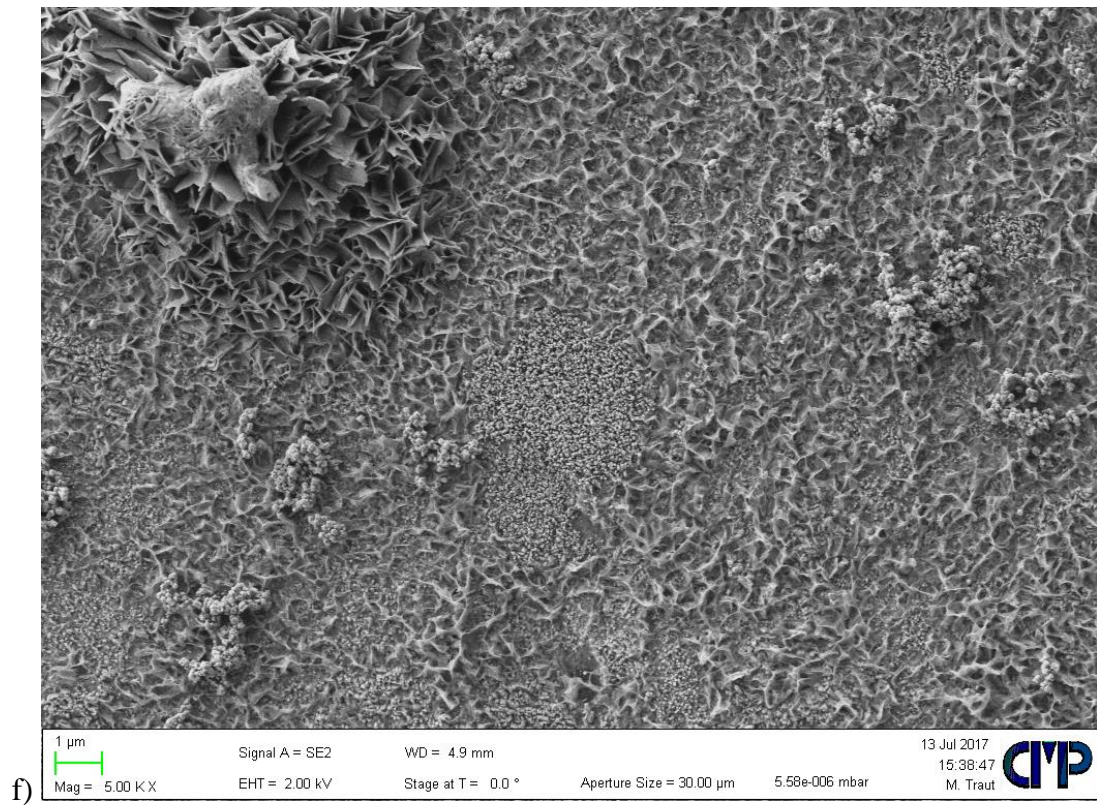








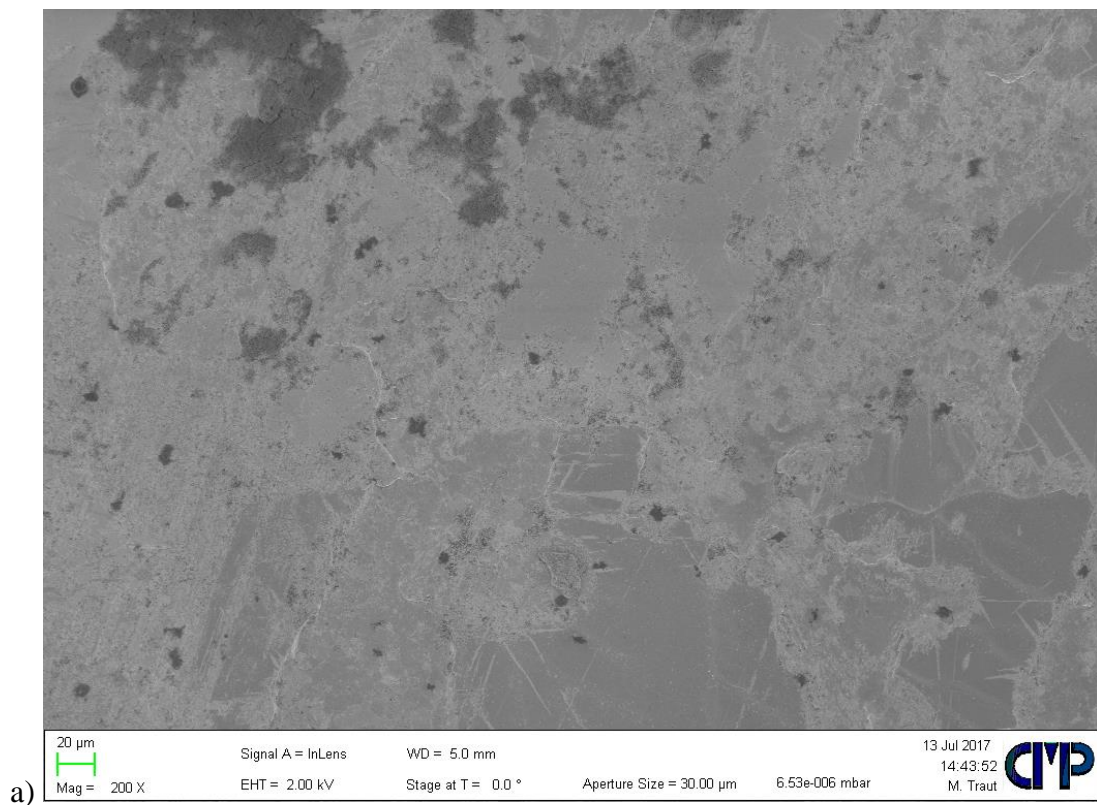


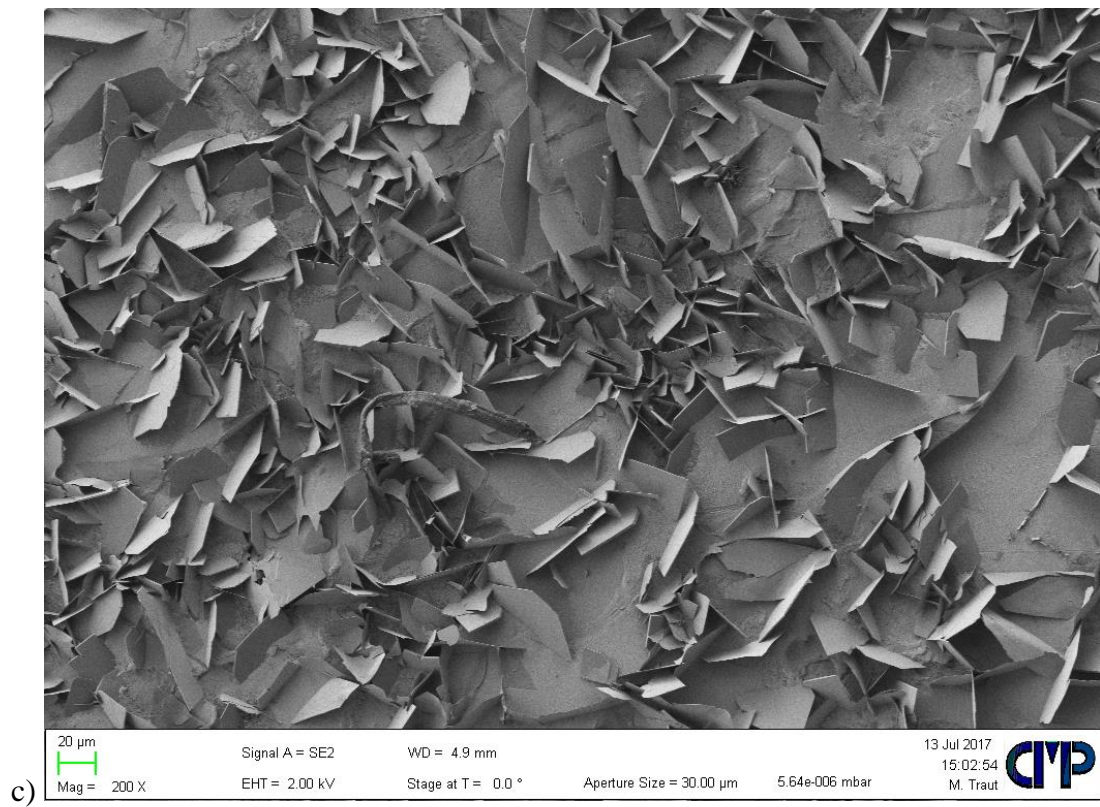
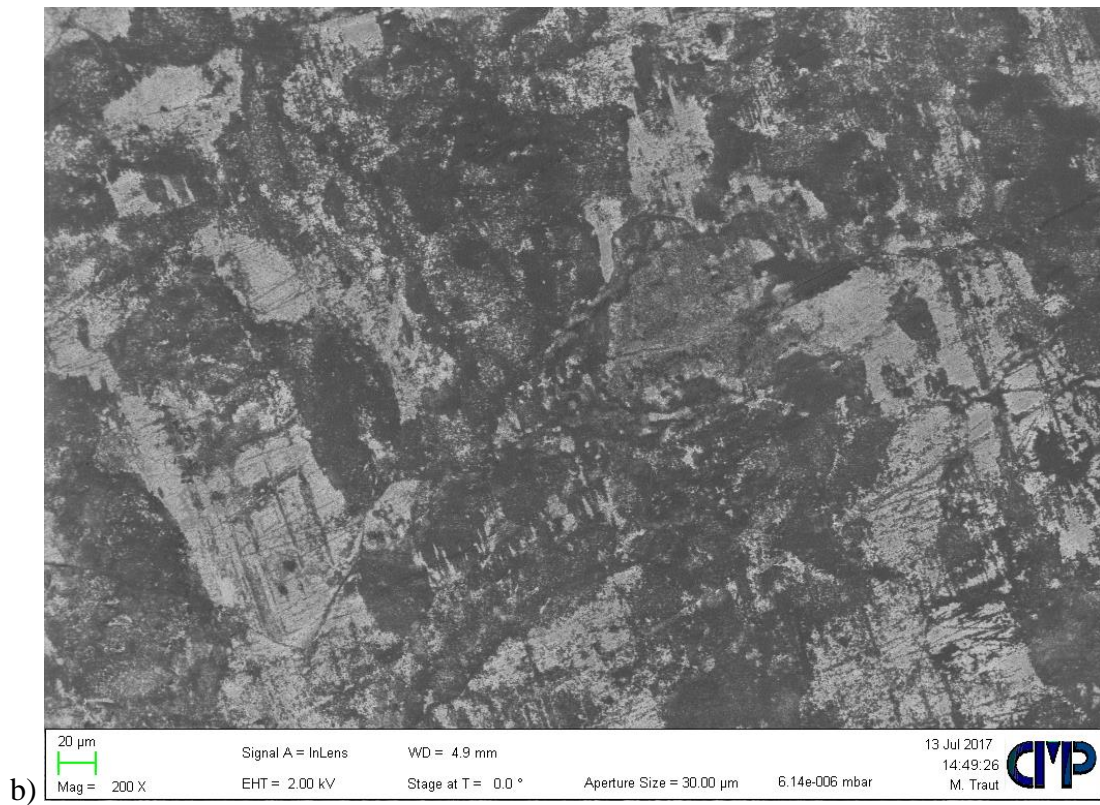




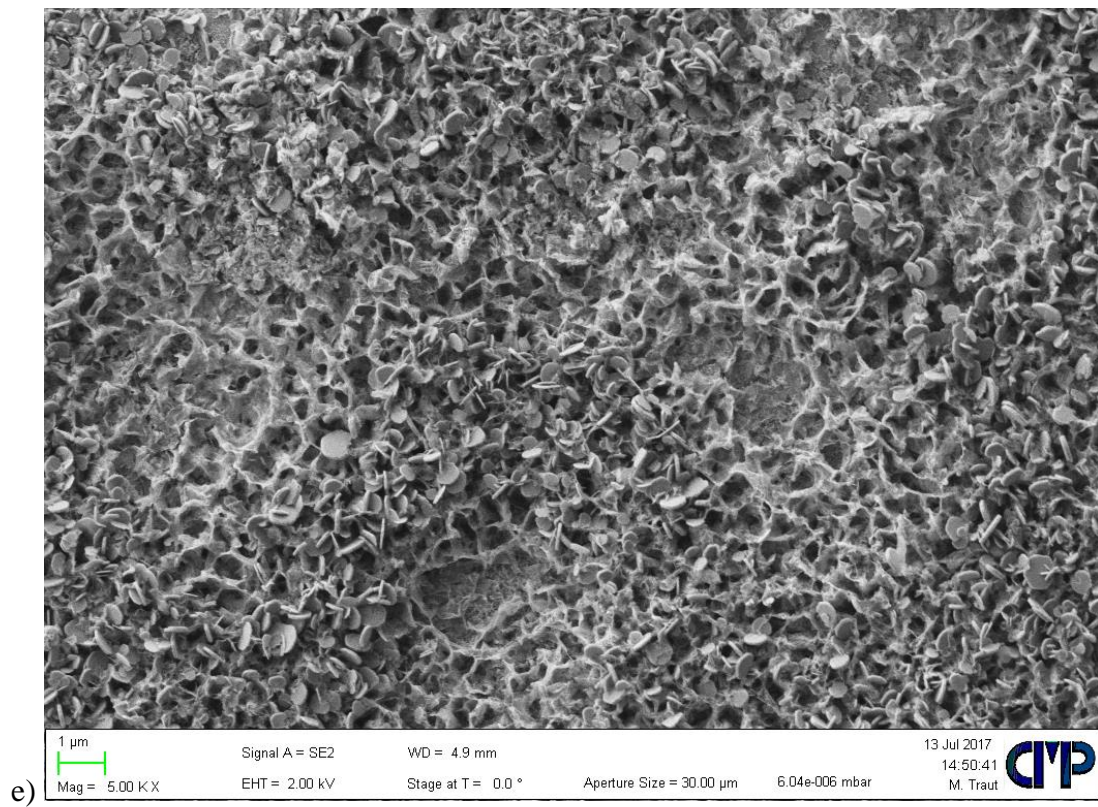
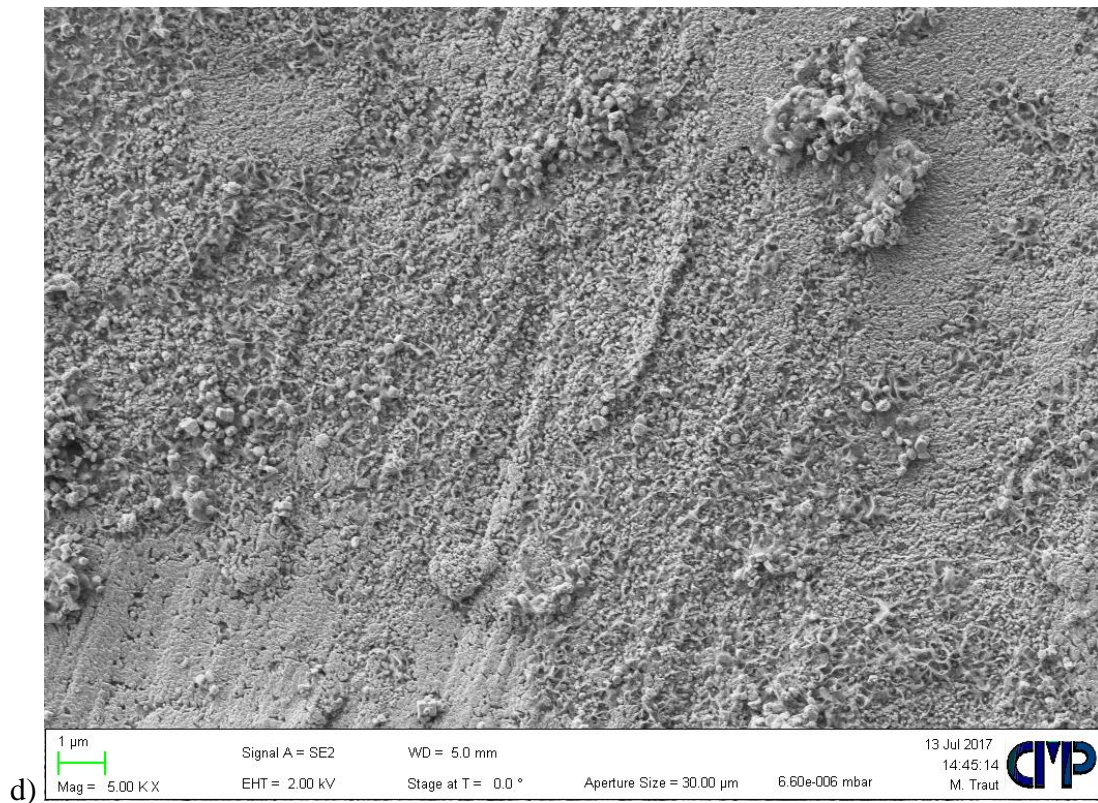
*Anhang 3:* Vergrößerung der Fe-SEM Aufnahmen aus Abbildung 7.7, FE-SEM Aufnahmen der nanokristallinen ZnO-Oberflächen, generiert mittels hydrothermaler Abscheidung auf alkalisch gereinigten verzinkten Stahlsubstratoberflächen unter Variation der Prozessdauer bei  $T = 80^{\circ}\text{C}$  und einer Konzentration von  $c = 0,1 \text{ mol/l}$ , Zuordnung mittels nachfolgender Tabelle:

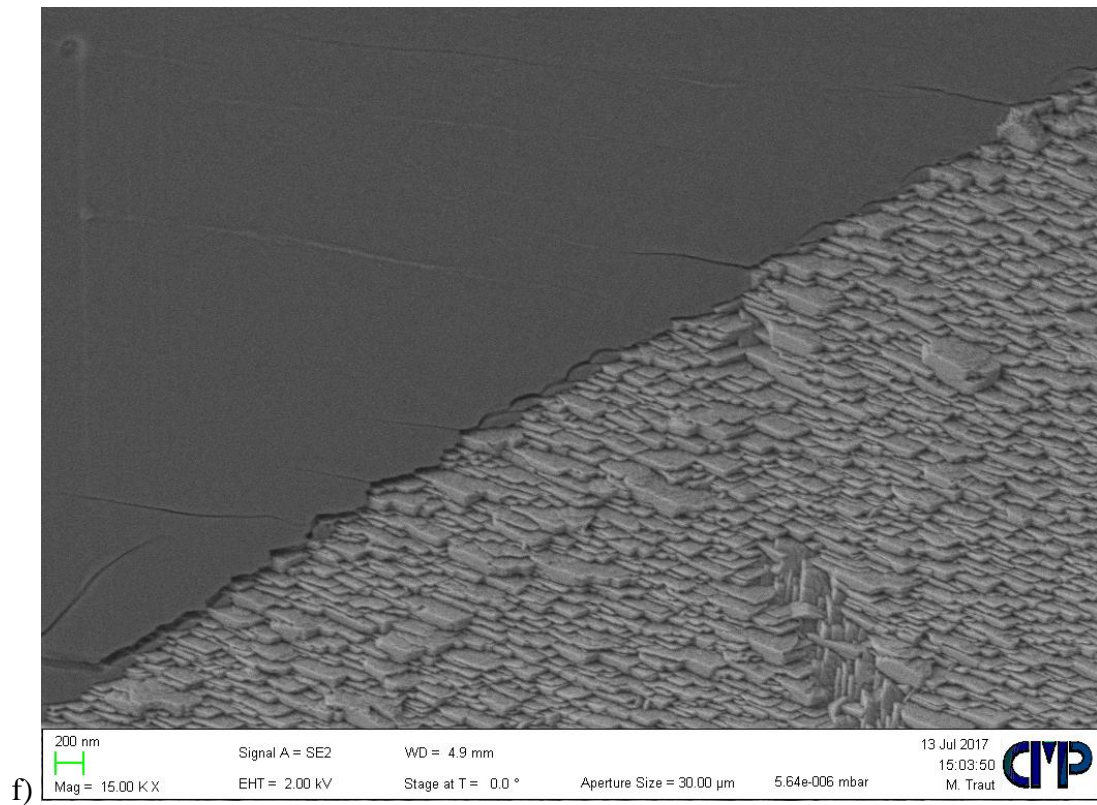
FE-SEM Aufnah.	Prozessdauer / min	Vergrößerung	Detektor
a), b), c)	15, 30, 60	200x	In-Lens
d), e), f)	15, 30, 60	5000x	SE2







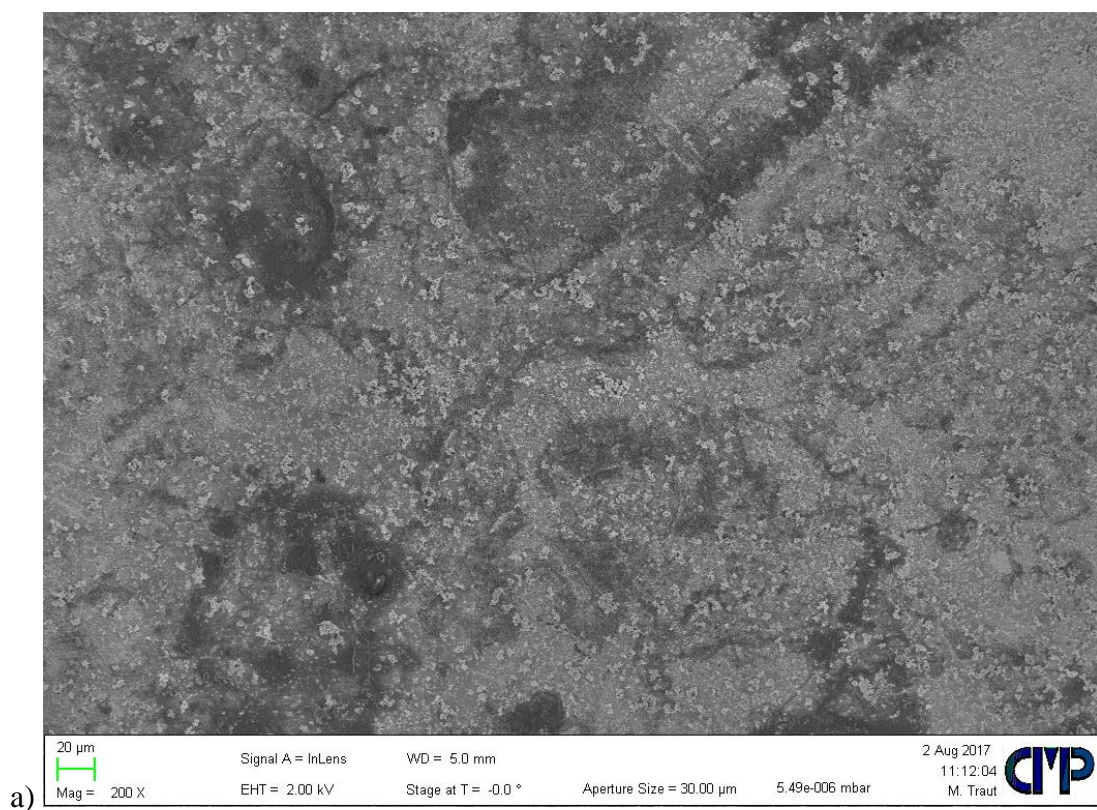




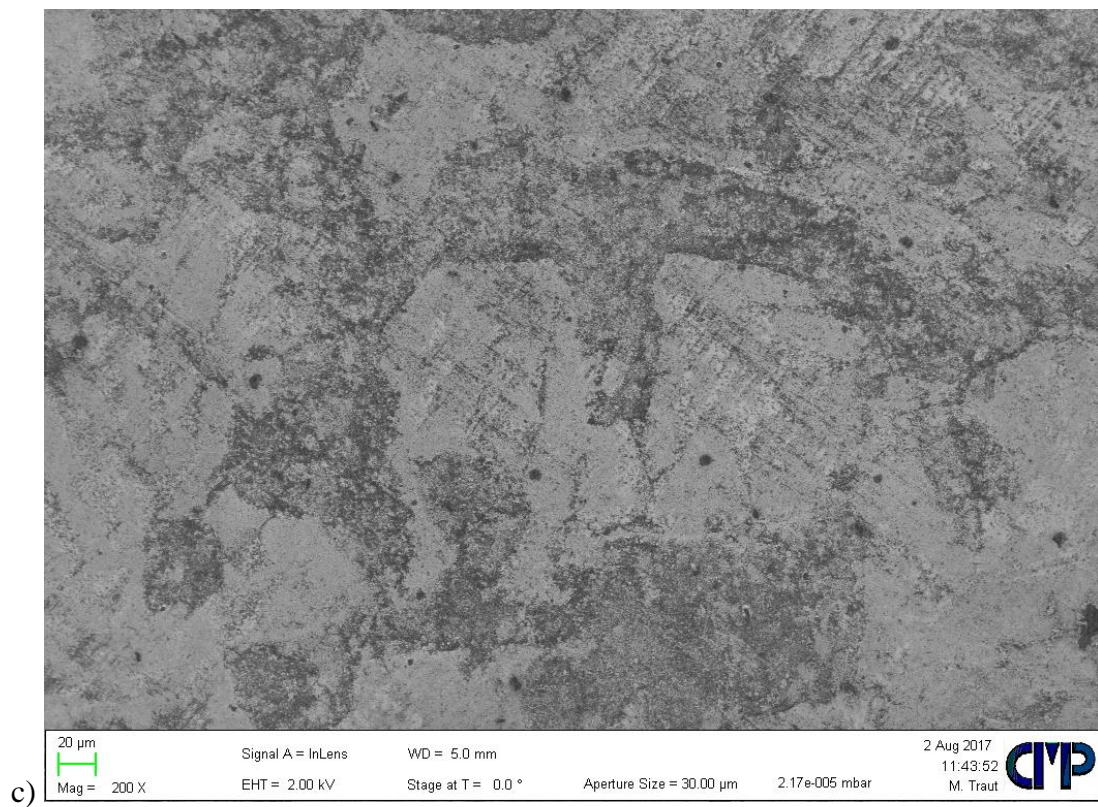
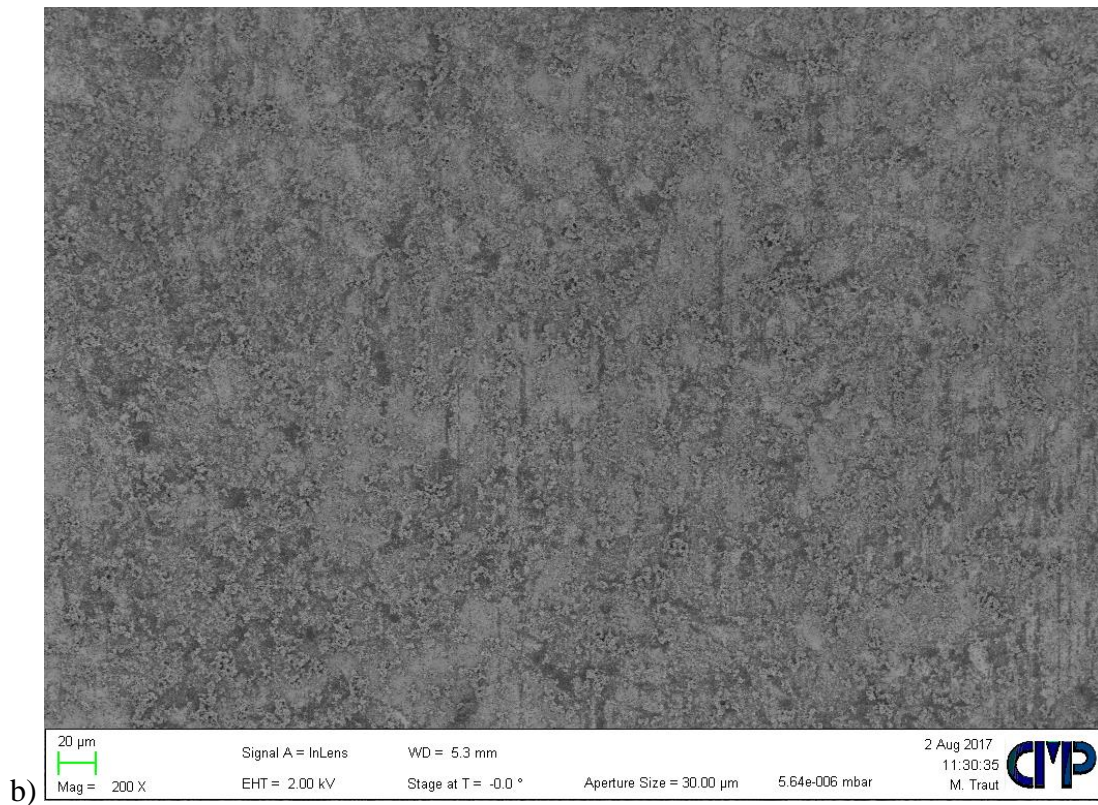


*Anhang 4:* Vergrößerung der Fe-SEM Aufnahmen aus Abbildung 7.8, FE-SEM Aufnahmen der nanokristallinen ZnO-Oberflächen, generiert mittels hydrothormaler Abscheidung auf alkalisch gereinigten verzinkten Stahlsubstratoberflächen unter Variation der Prozessdauer bei  $T = 90^{\circ}\text{C}$  und einer Konzentration von  $c = 0,025 \text{ mol/l}$ , Zuordnung mittels nachfolgender Tabelle:

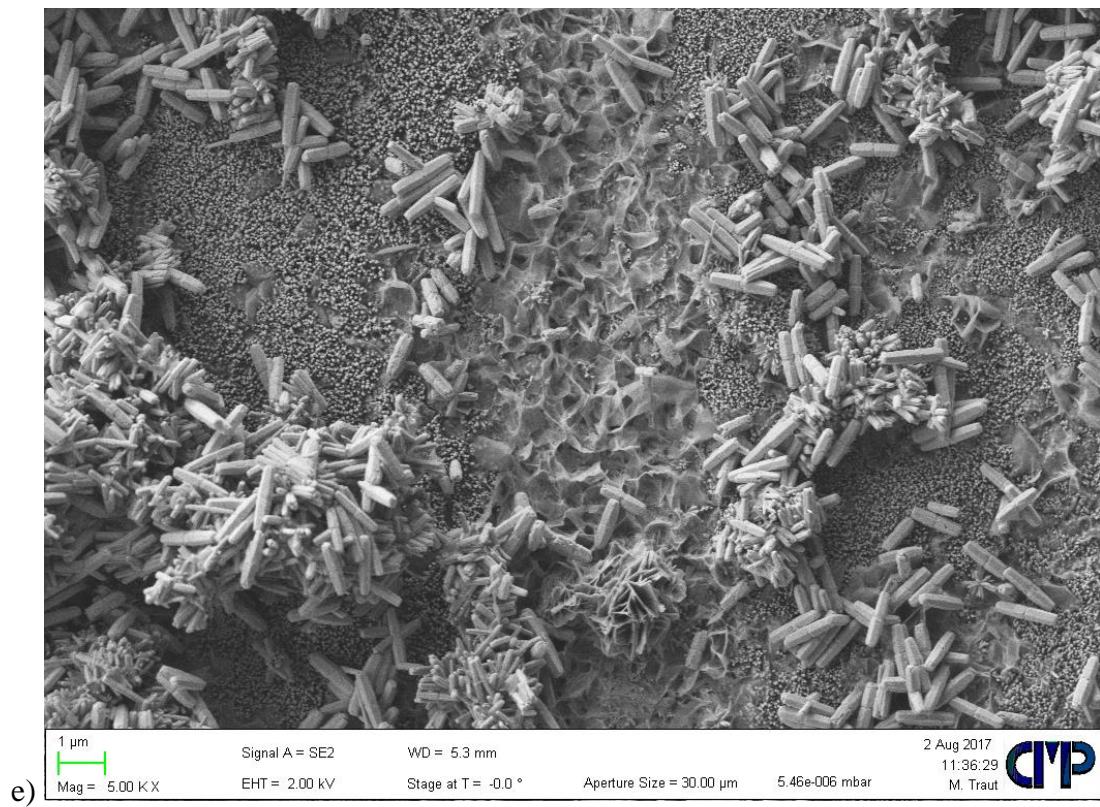
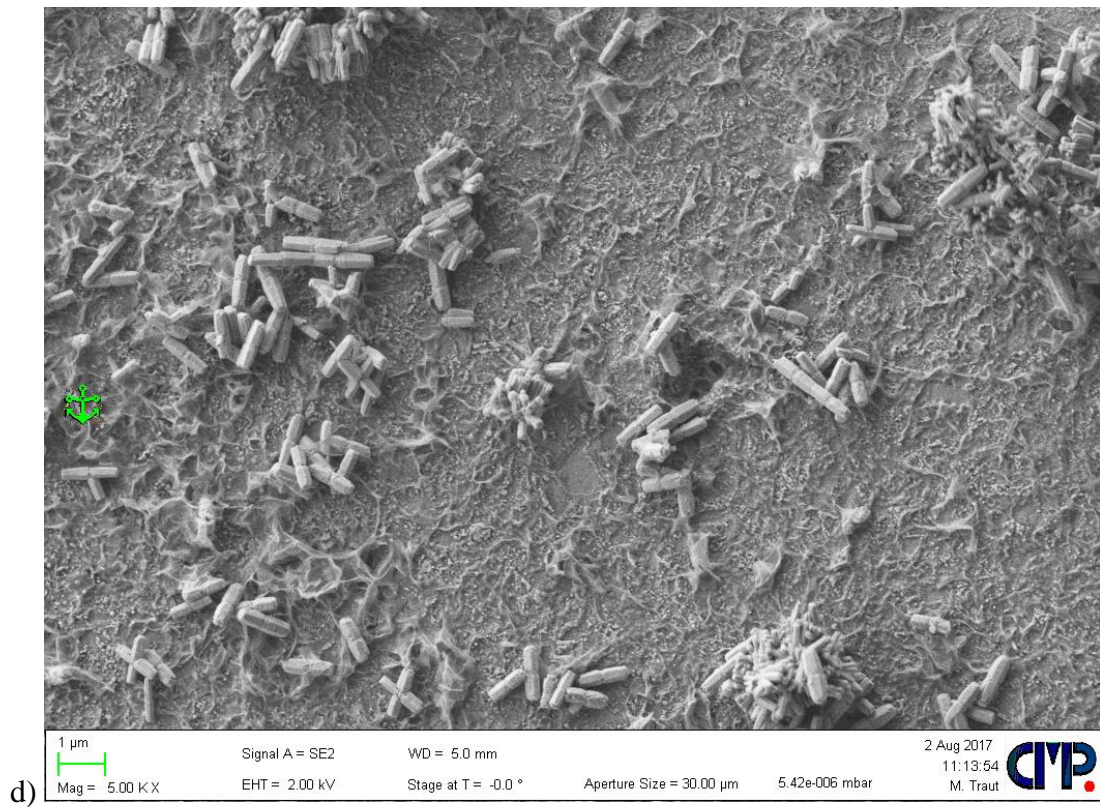
FE-SEM Aufnah.	Prozessdauer / min	Vergrößerung	Detektor
a), b), c)	15, 30, 60	200x	In-Lens
d), e), f)	15, 30, 60	5000x	SE2
g), h), i)	15, 30, 60	25000x	SE2



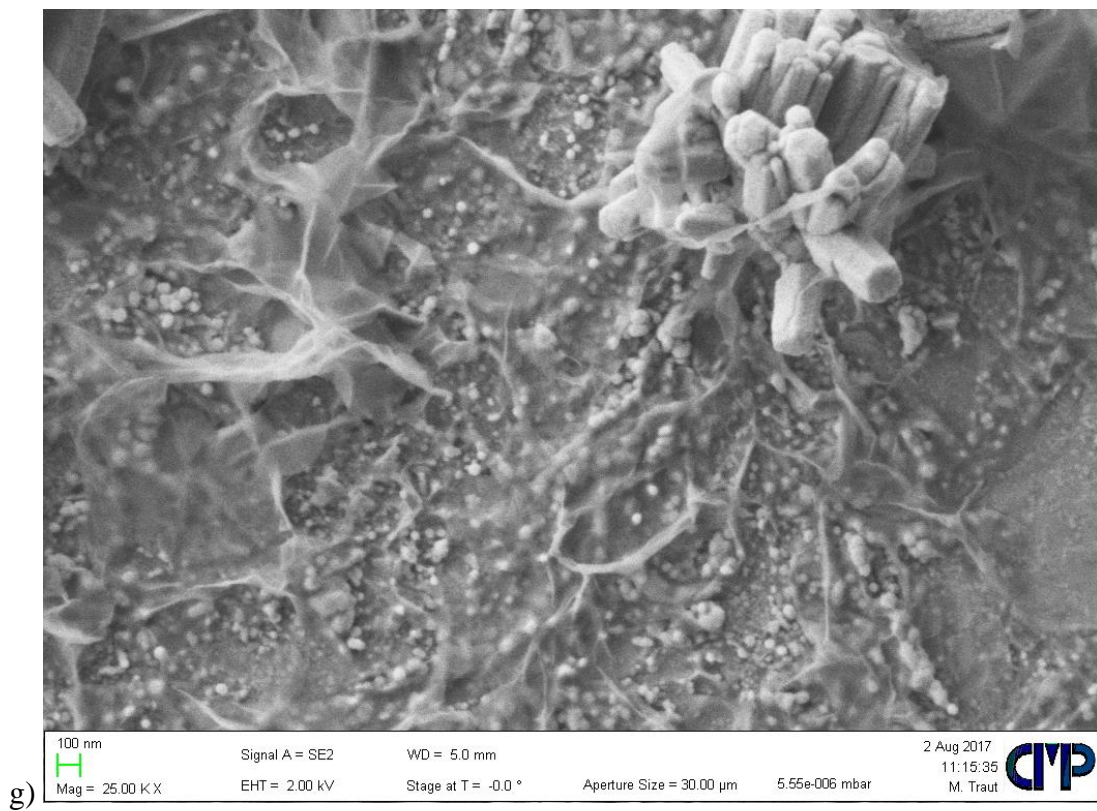
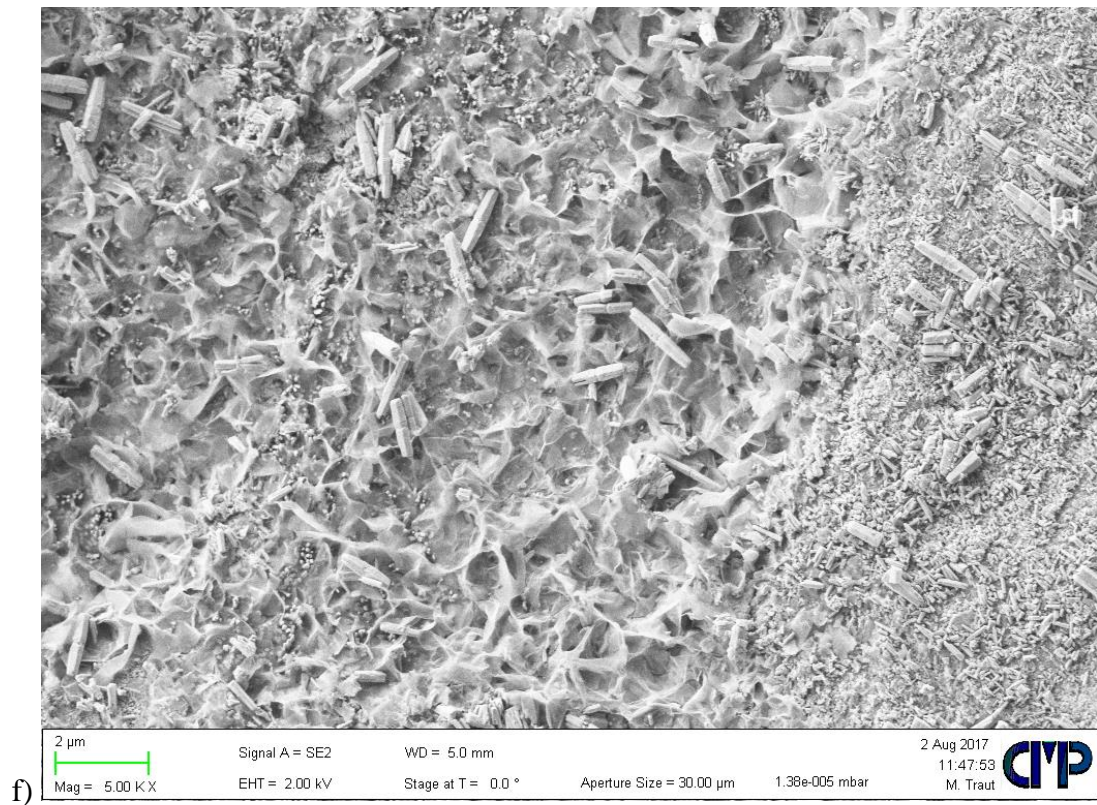


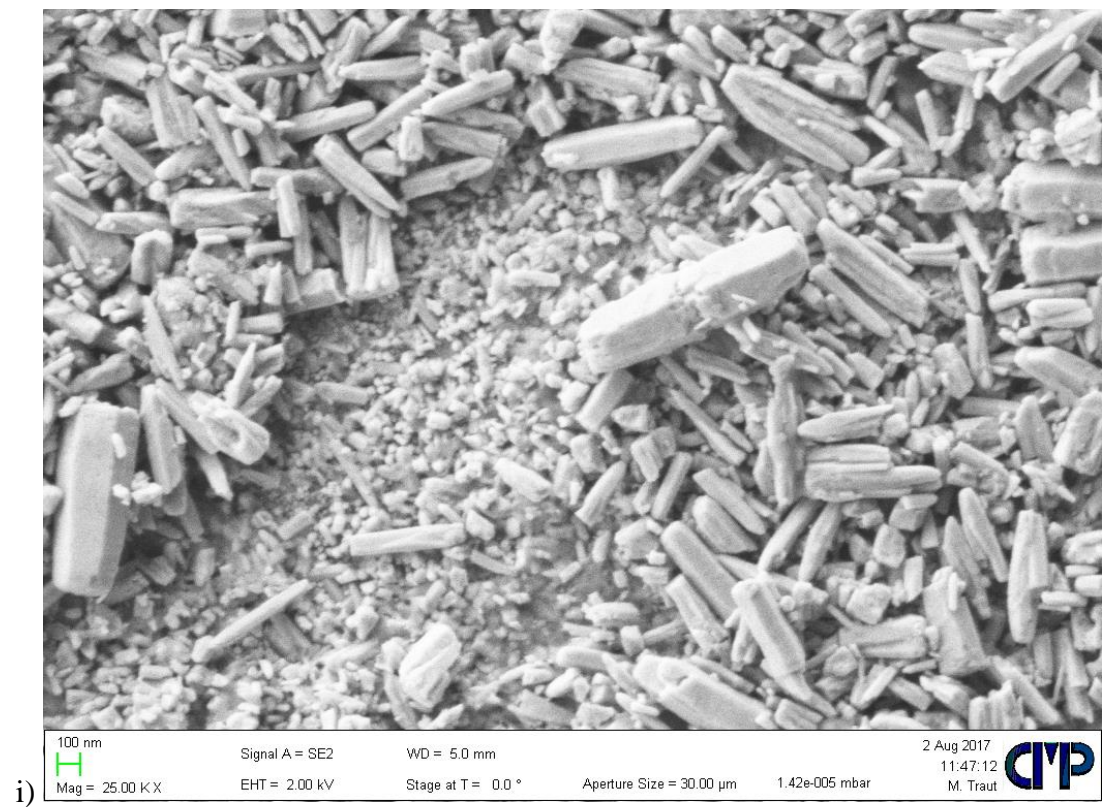
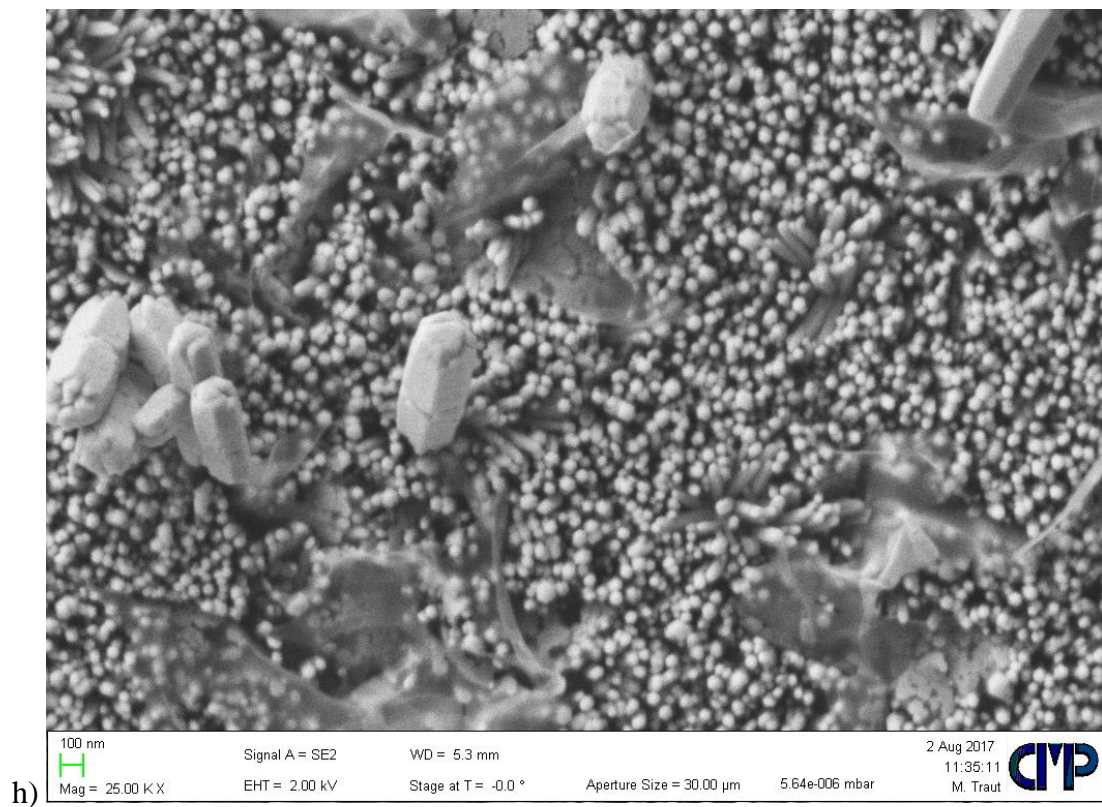








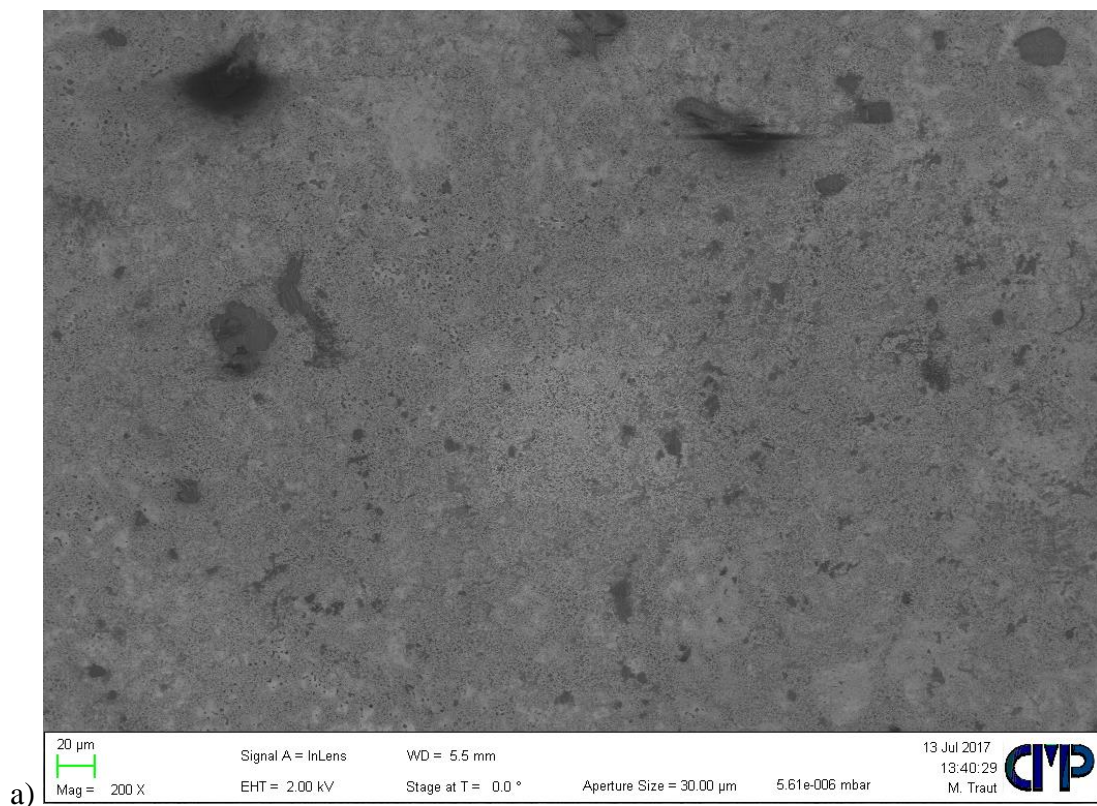


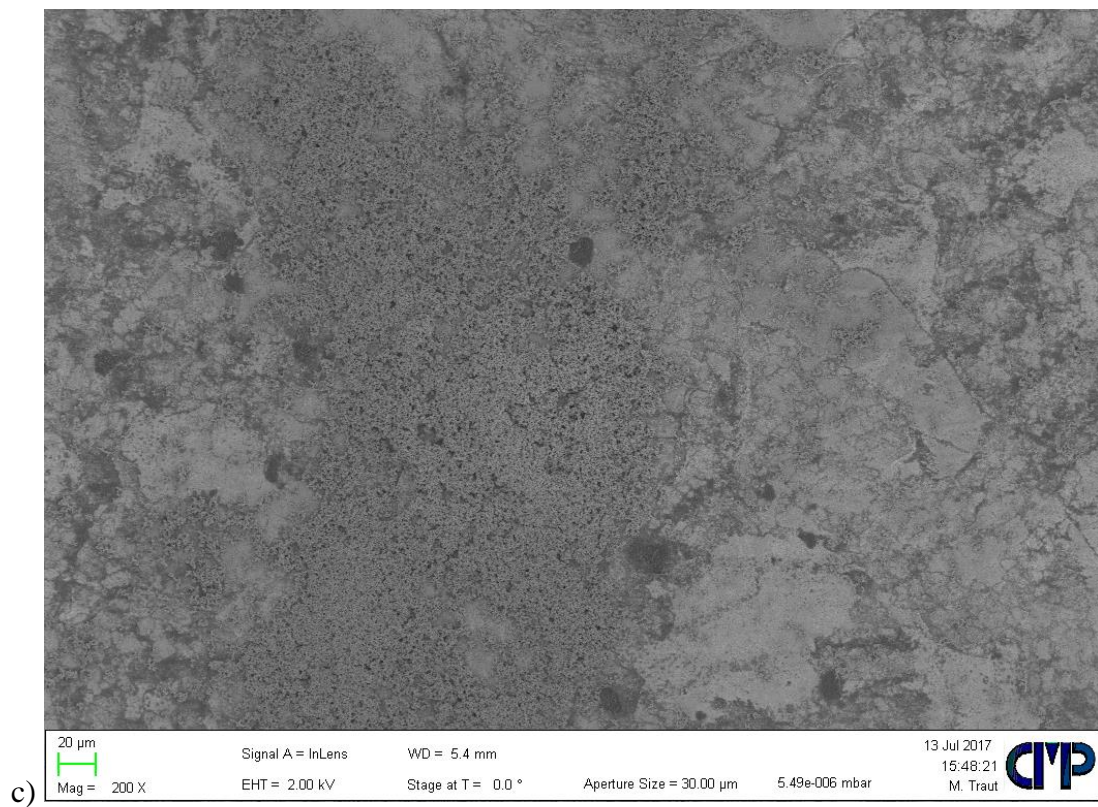
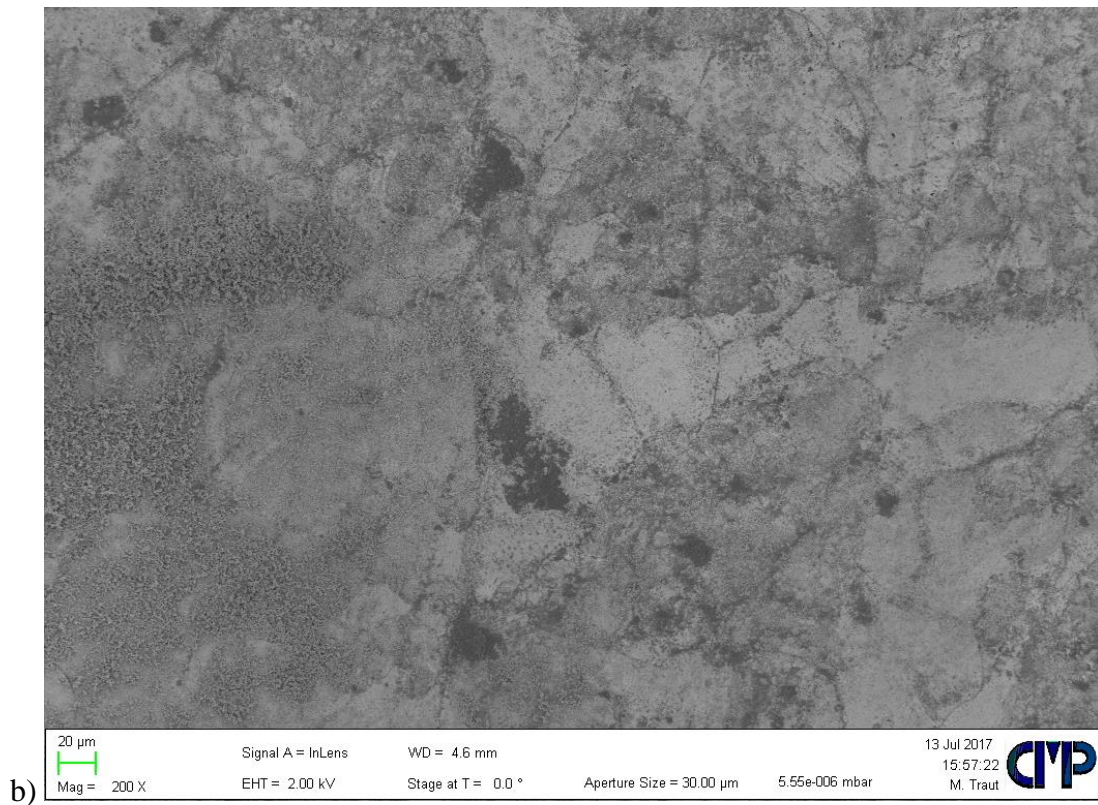




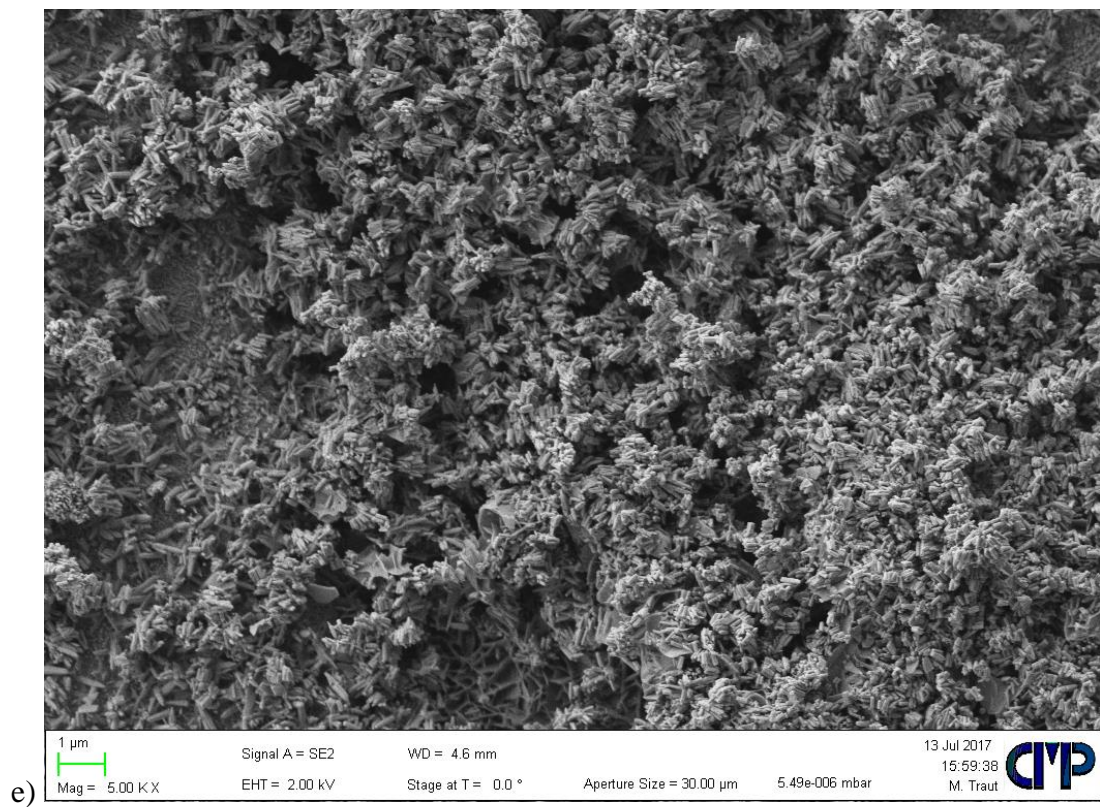
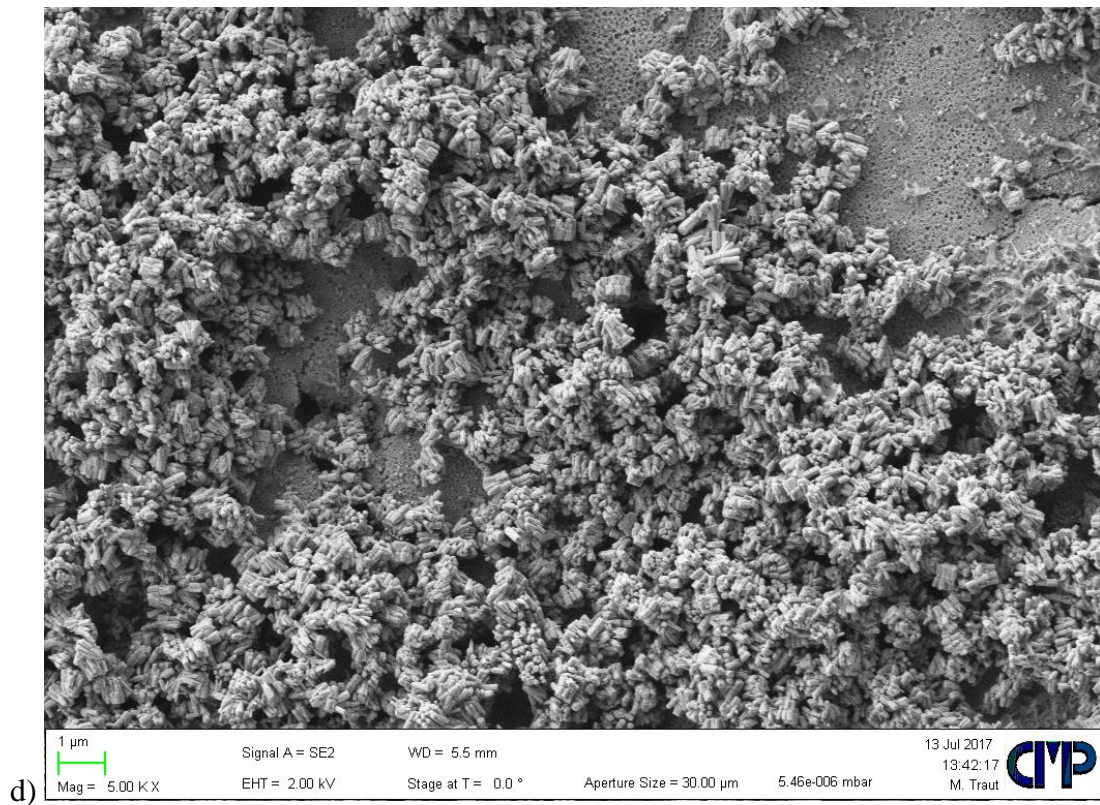
*Anhang 5:* Vergrößerung der Fe-SEM Aufnahmen aus Abbildung 7.9 , FE-SEM Aufnahmen der nanokristallinen ZnO-Oberflächen, generiert mittels hydrothormaler Abscheidung auf alkalisch gereinigten verzinkten Stahlsubstratoberflächen unter Variation der Prozessdauer bei  $T = 90^{\circ}\text{C}$  und einer Konzentration von  $c = 0,05 \text{ mol/l}$ , Zuordnung mittels nachfolgender Tabelle:

FE-SEM Aufnah.	Prozessdauer / min	Vergrößerung	Detektor
a), b), c)	15, 30, 60	200x	In-Lens
d), e), f)	15, 30, 60	5000x	SE2
g), h), i)	15, 30, 60	25000x	SE2

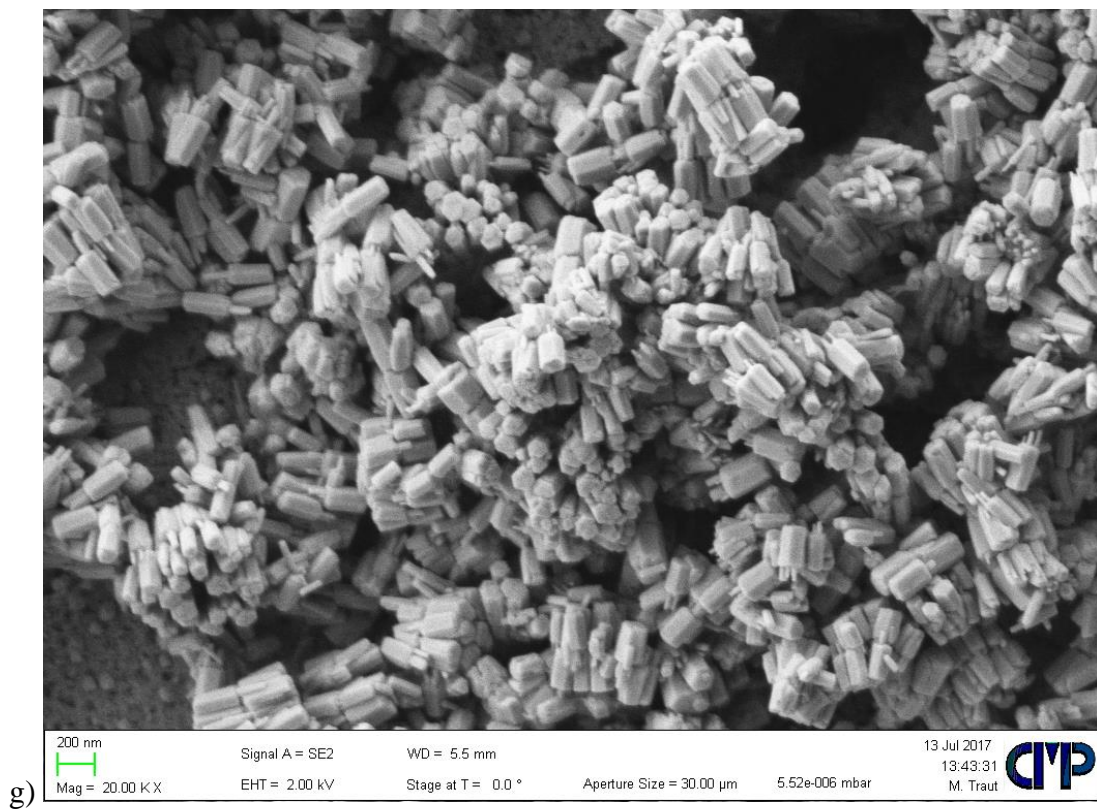
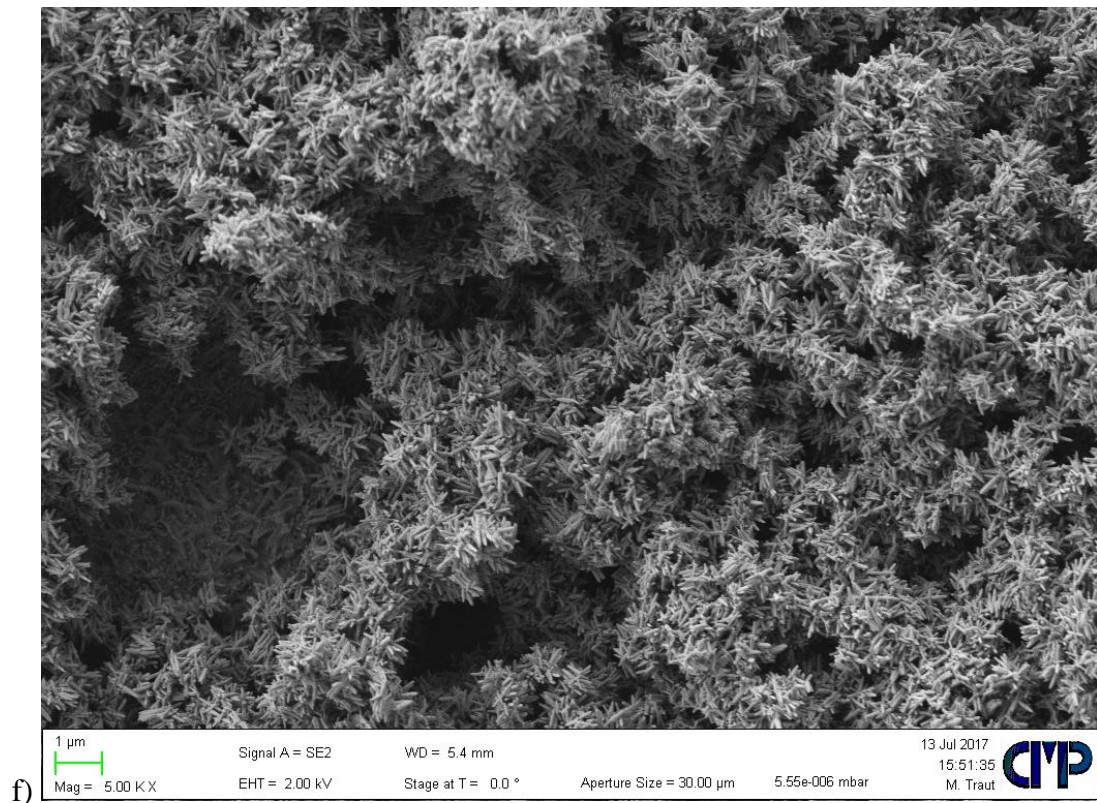


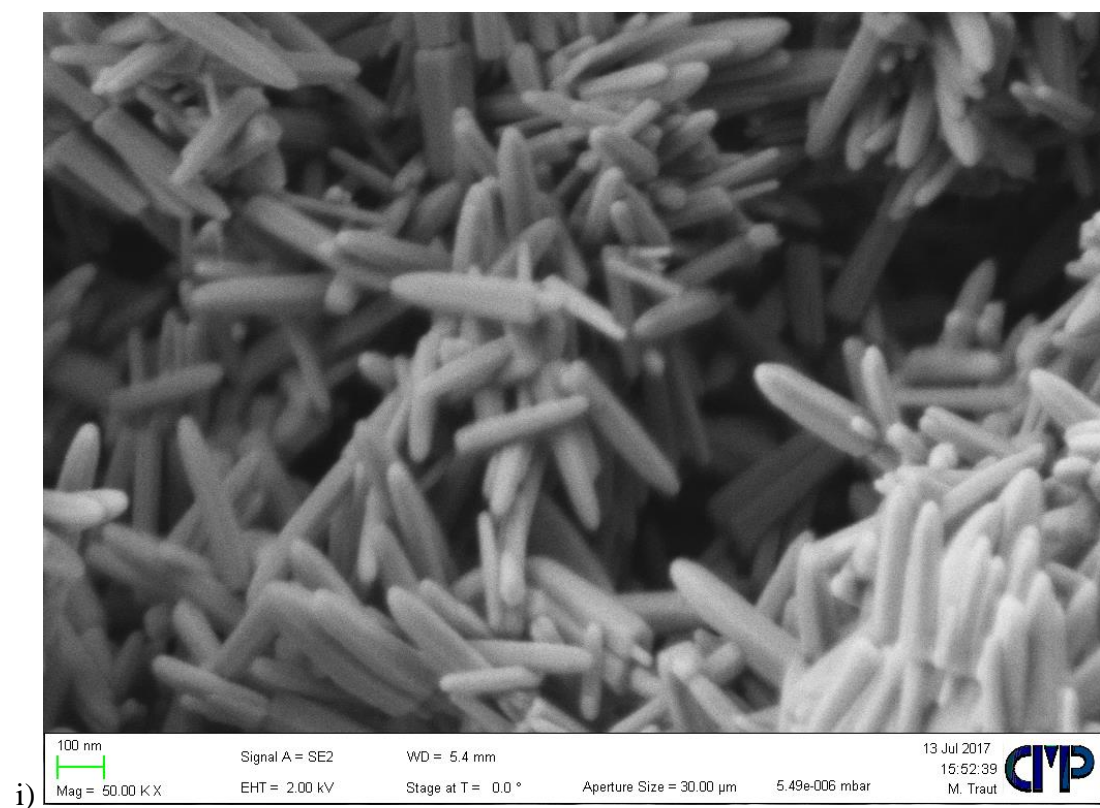
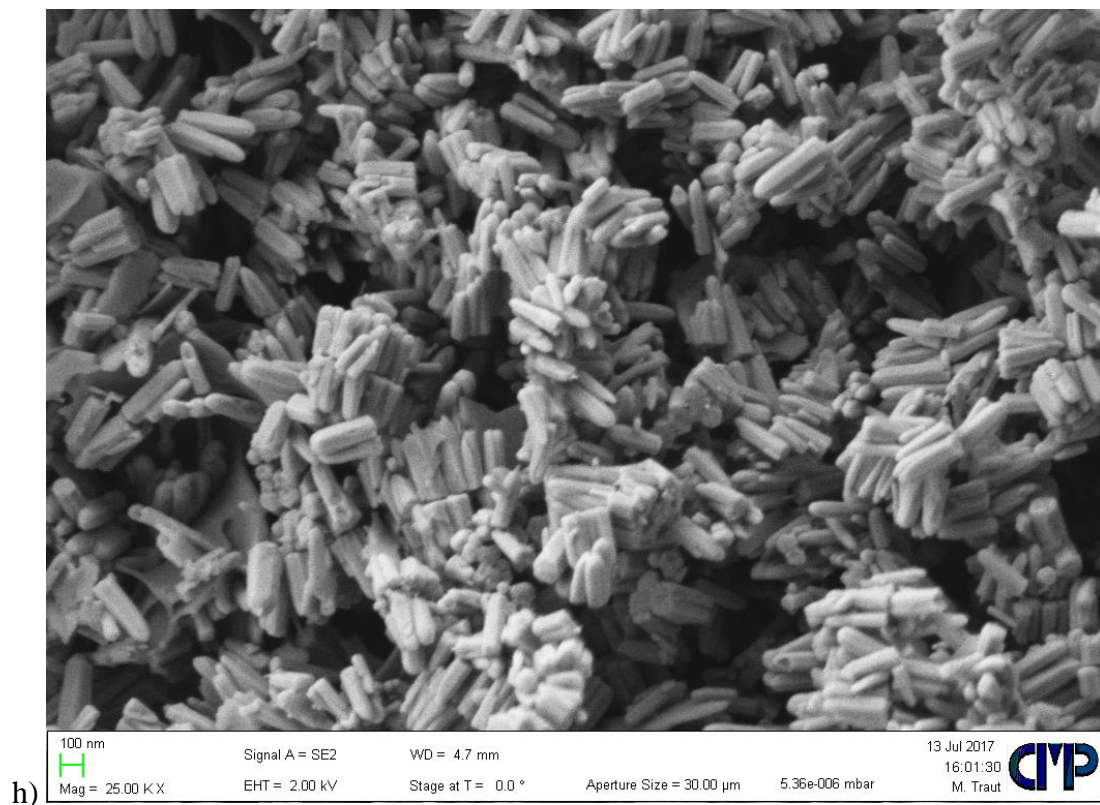








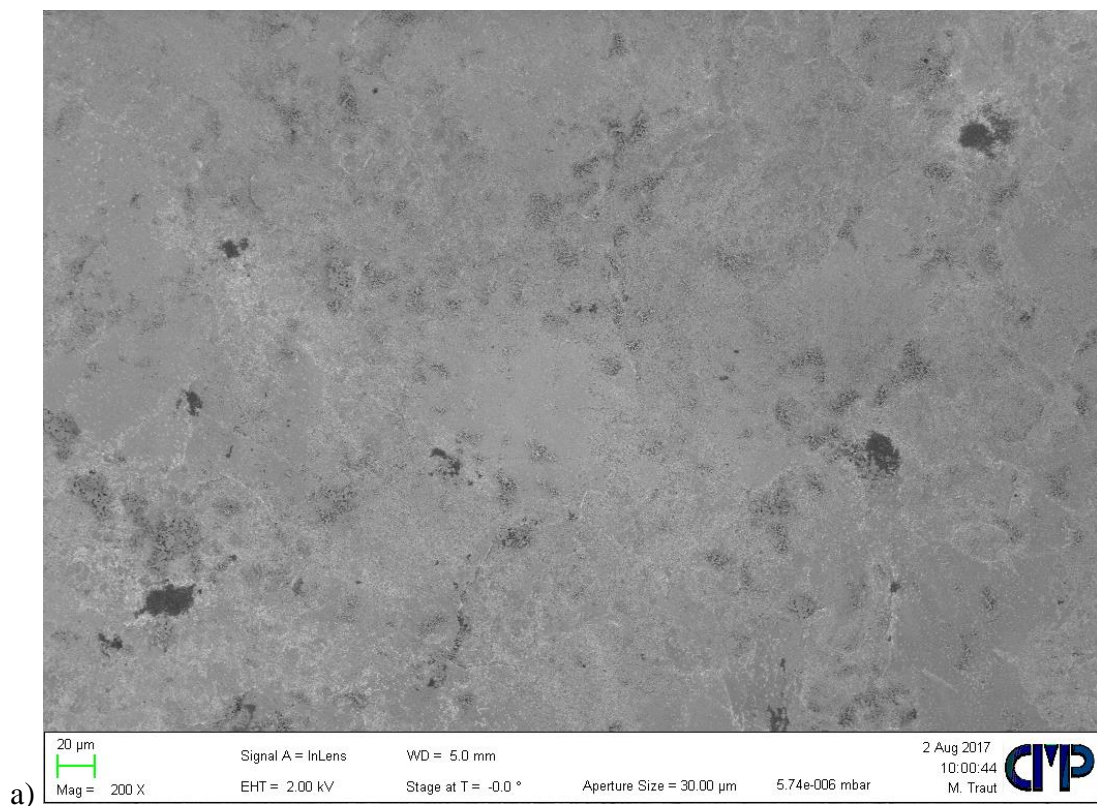


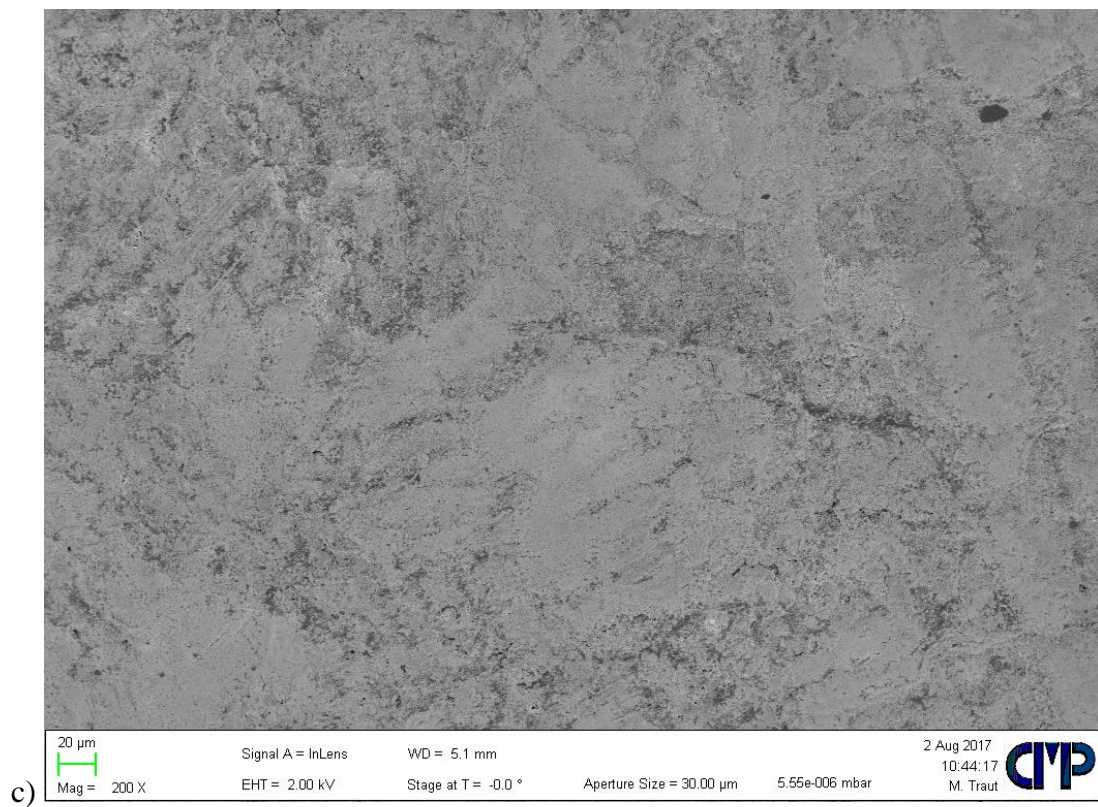
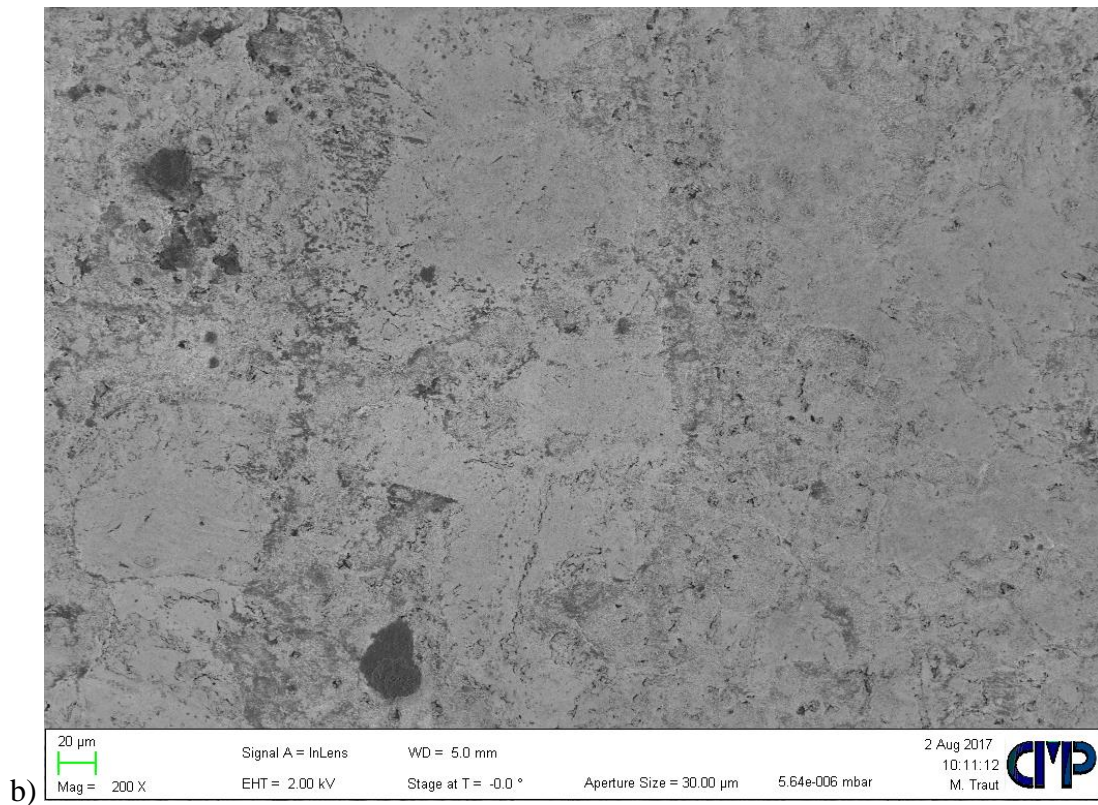




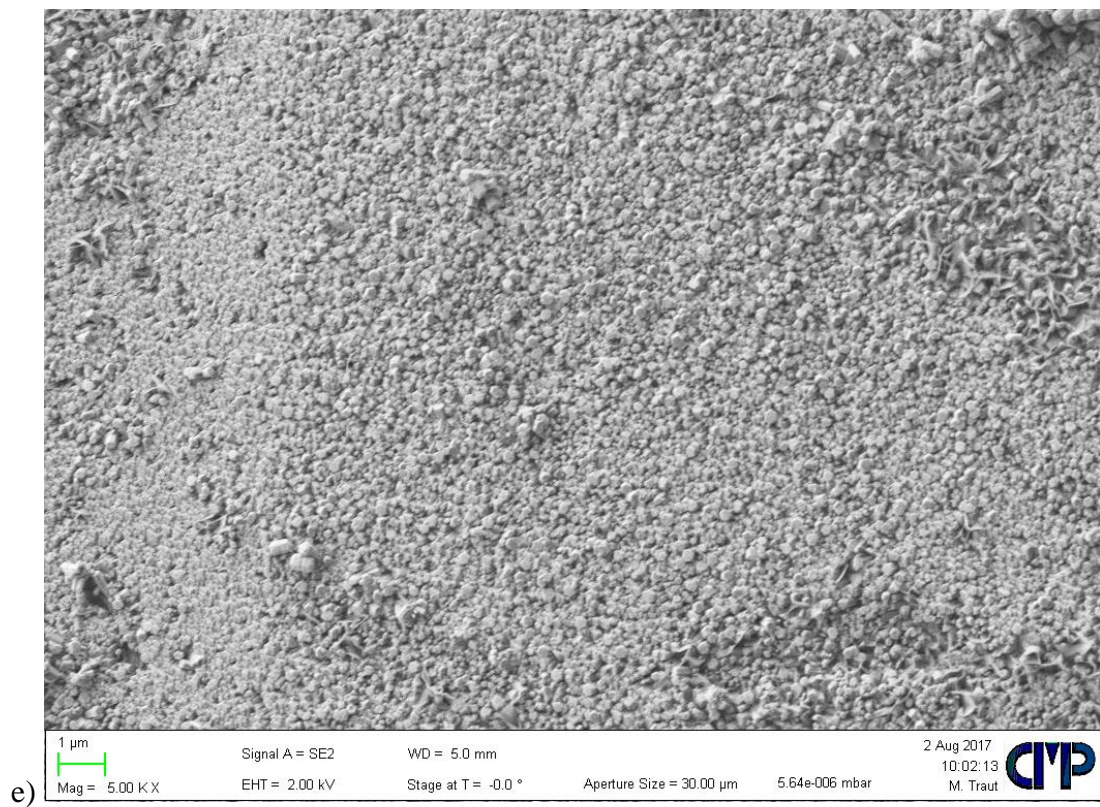
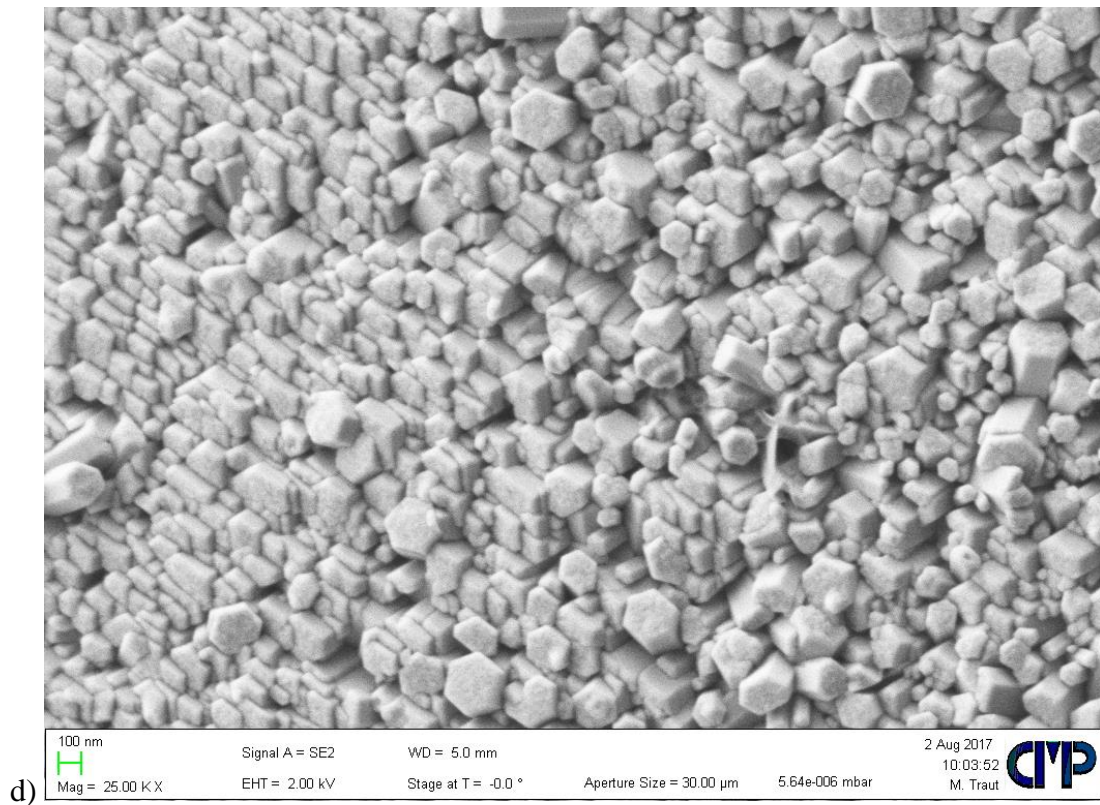
Anhang 6: Vergrößerung der Fe-SEM Aufnahmen aus Abbildung 7.10, FE-SEM Aufnahmen der nanokristallinen ZnO-Oberflächen, generiert mittels hydrothormaler Abscheidung auf alkalisch gereinigten verzinkten Stahlsubstratoberflächen unter Variation der Prozessdauer bei  $T = 90^{\circ}\text{C}$  und einer Konzentration von  $c = 0,1 \text{ mol/l}$ , Zuordnung mittels nachfolgender Tabelle:

FE-SEM Bild	Prozessdauer / min	Vergrößerung	Detektor
a), b), c)	15, 30, 60	200x	In-Lens
d), e), f)	15, 30, 60	5000x	SE2
g), h), i)	15, 30, 60	25000x	SE2

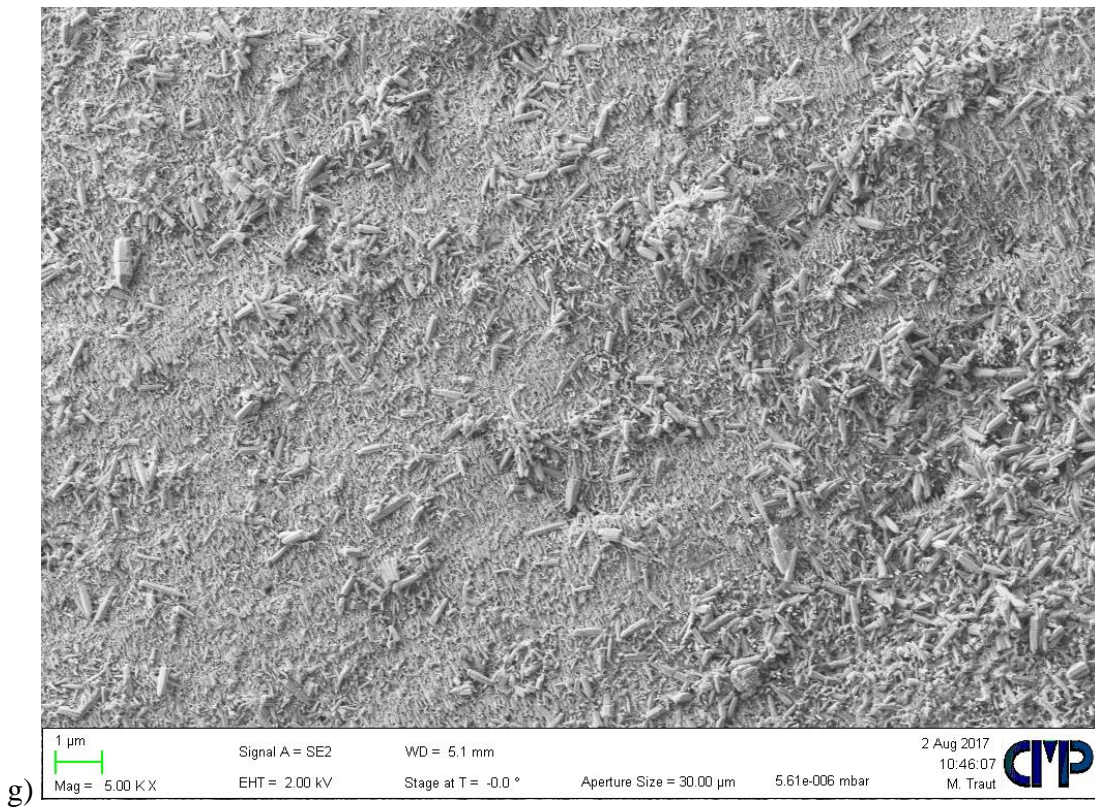
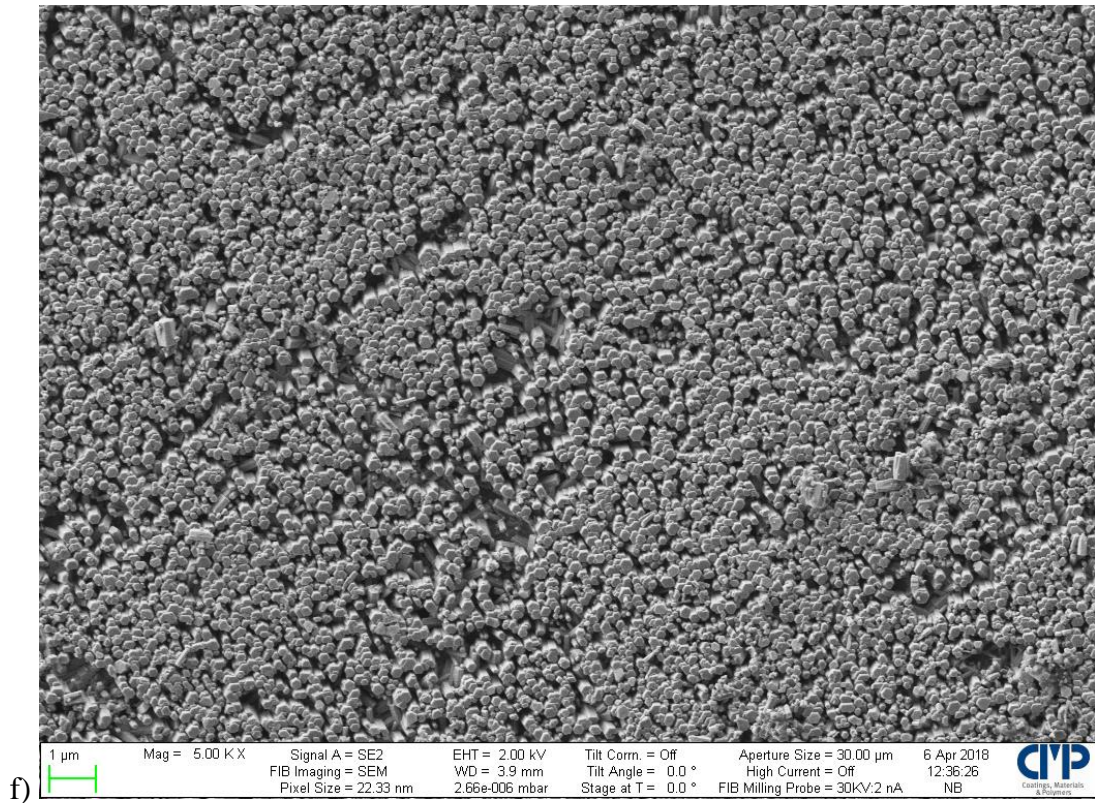




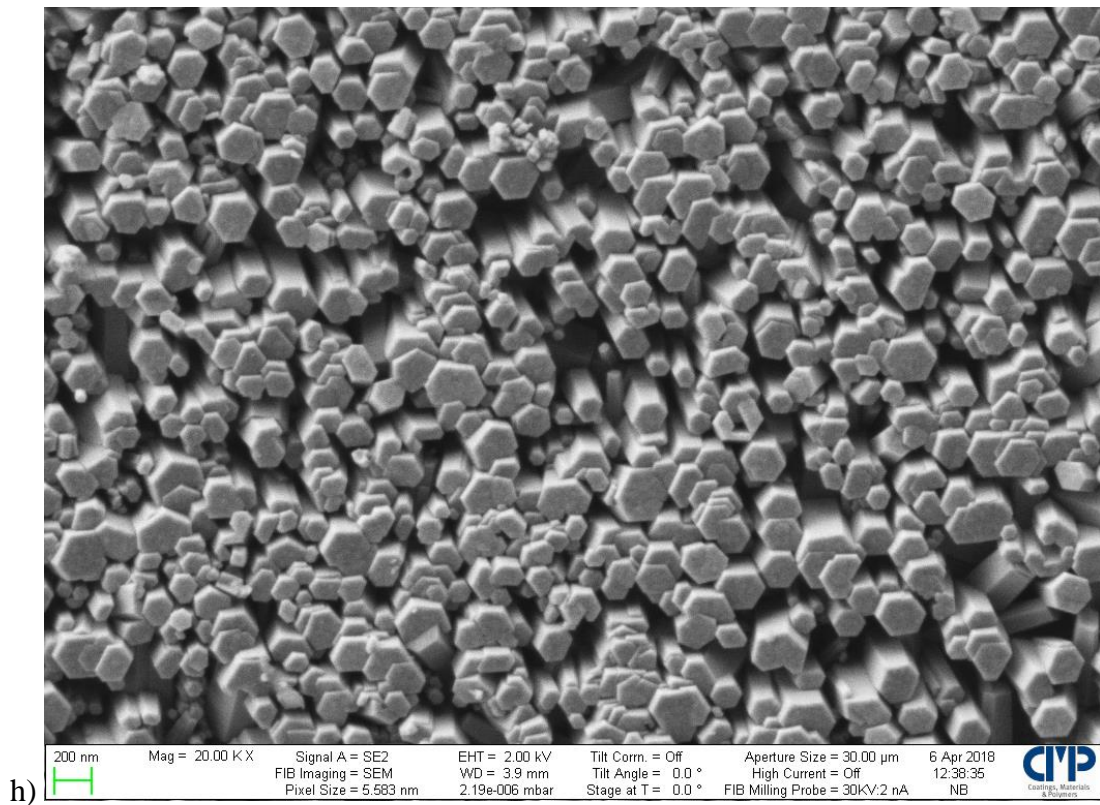




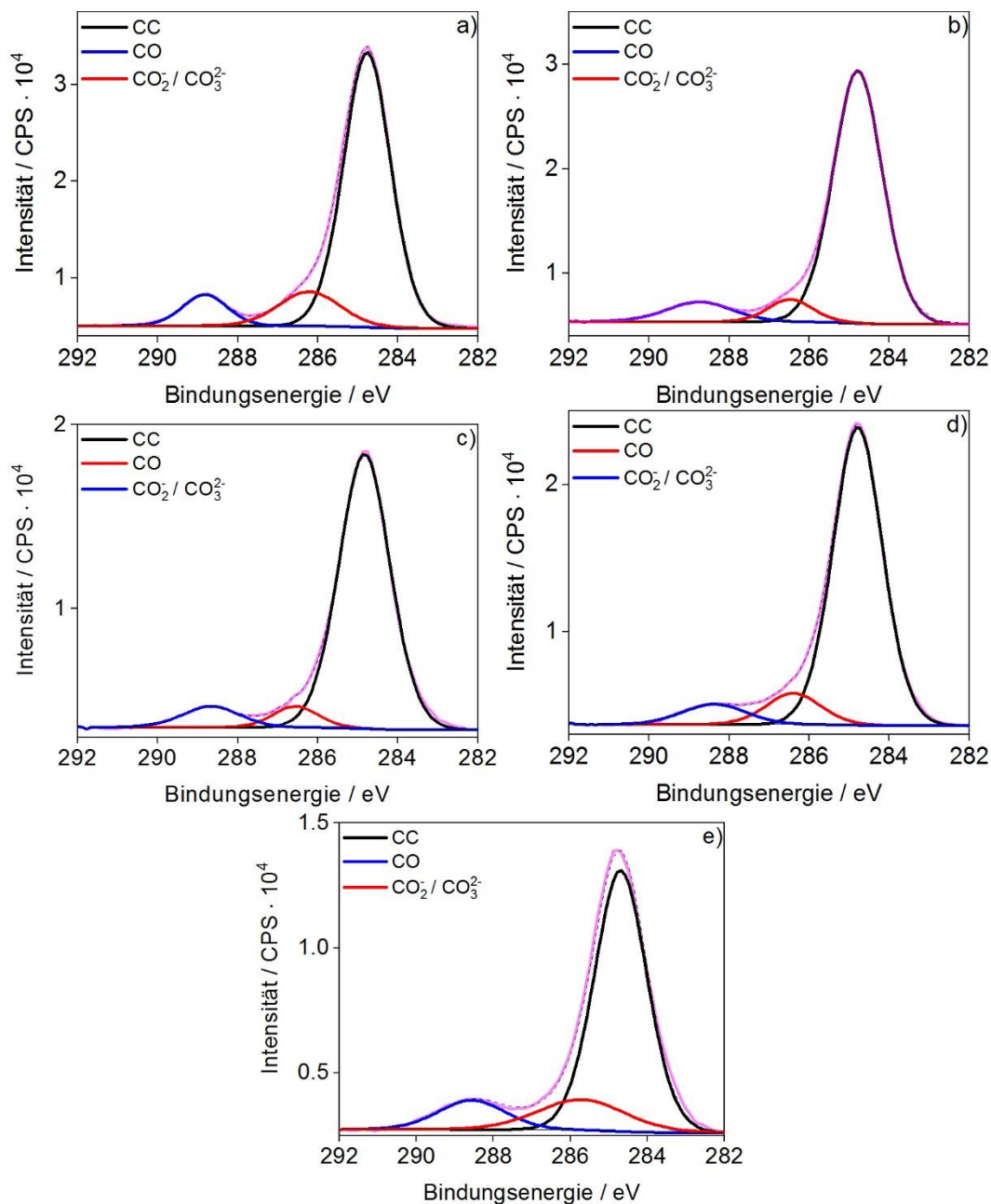




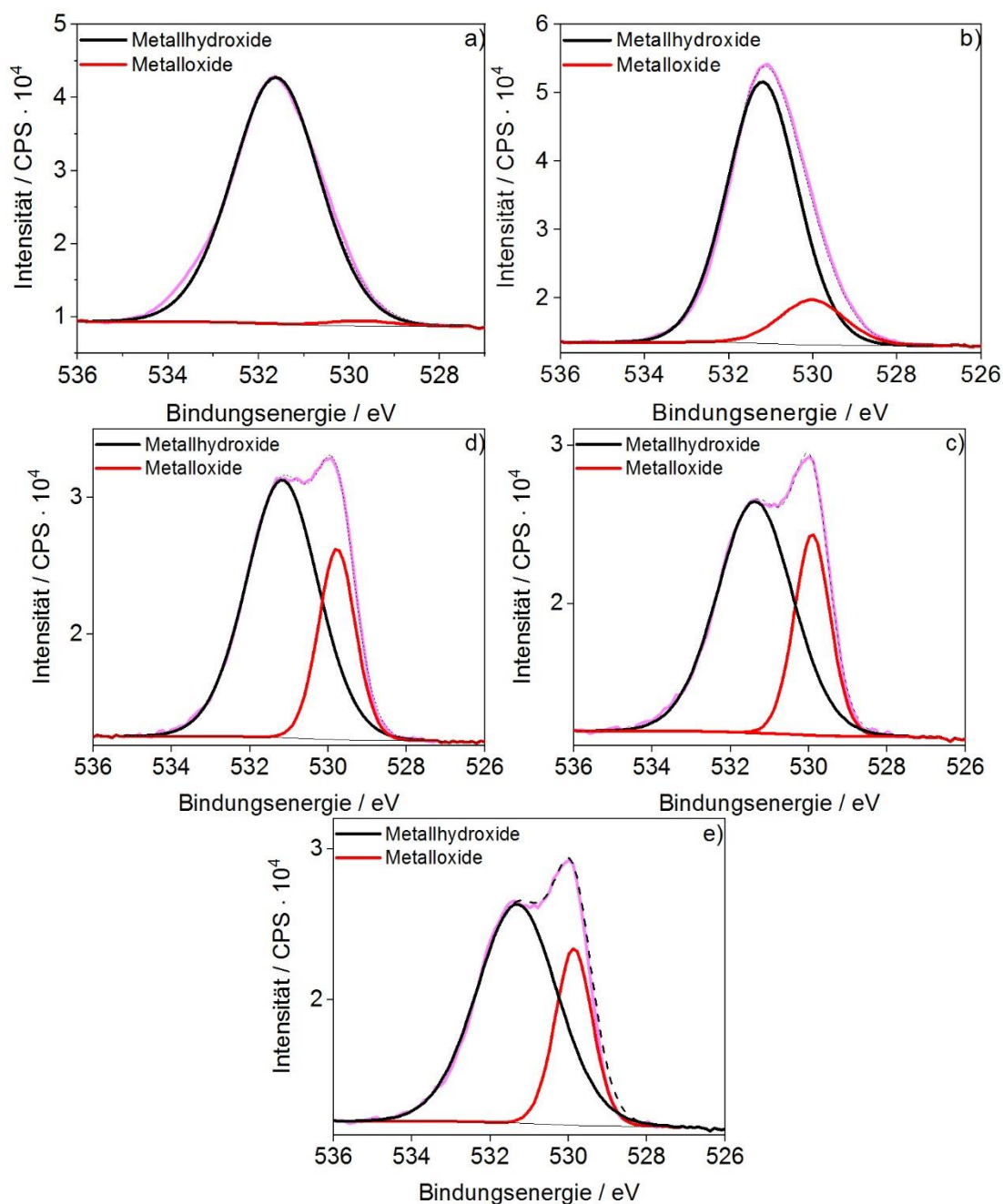




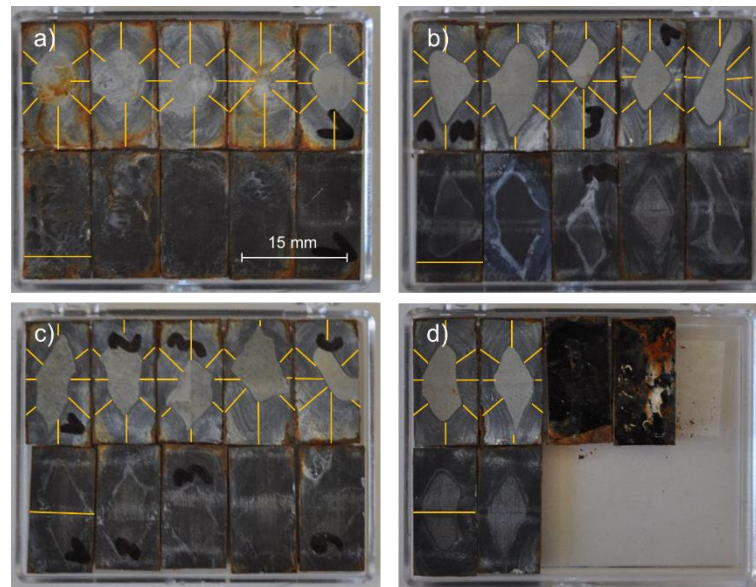
Anhang 7: XPS-C1s Detailspektren aus Abschnitt 7.2 unterschiedlich der vorbehandelten verzinkten Substratoberflächen: lösemittelgereinigt (a), alkalisch vorbehandelten (b), mit nanokristallinem ZnO beschichtet (c), zusätzlich mit APPA (d) bzw. APTES (e) modifiziert



Anhang 8: XPS-O1s Detailspektren aus Abschnitt 7.2 unterschiedlich der vorbehandelten verzinkten Substratoberflächen: lösemittelgereinigt (a), alkalisch vorbehandelten (b), mit nanokristallinem ZnO beschichtet (c), zusätzlich mit APPA (d) bzw. APTES (e) modifiziert



Anhang 9: Auswertung der vektoriellen Delaminationsgeschwindigkeit der ILS-Proben nach VDA-Wechselstest, graphische Einzeichnung der Vektoren; Entsprechende Werte der 8 Vektoren ( $\mu\text{m/h}$ ) (Vektorzuordnung: im Uhrzeigersinn beginnend bei 12 Uhr) in den Tabellen darunter:

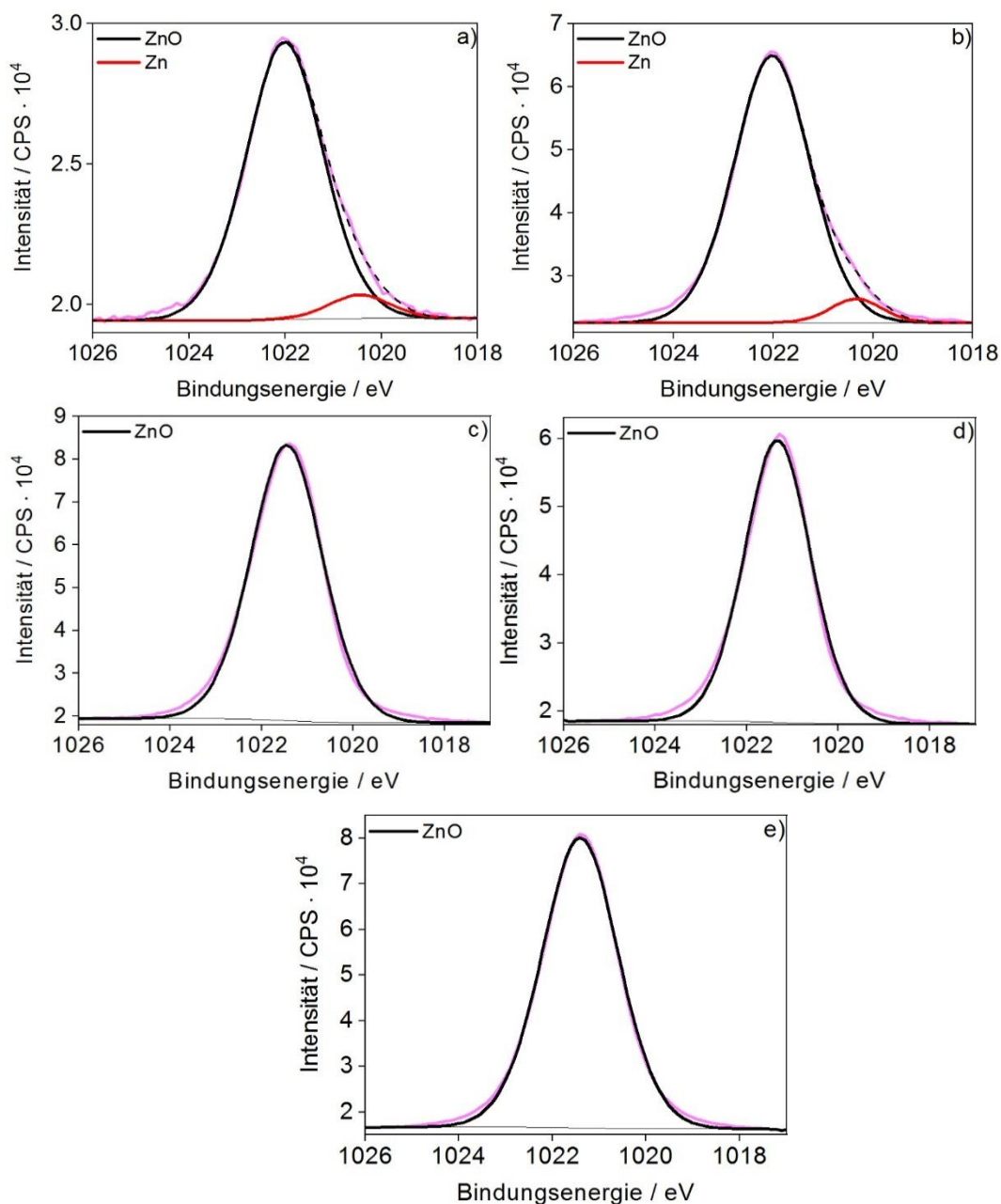


Vektor	a) Referenz					b) ZnO				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	36,3	58,9	56,6	58,0	39,3	24,6	17,1	15,3	28,5	24,6
2	16,9	20,1	22,8	29,1	19,4	10,6	6,6	14,3	18,3	20,8
3	25,8	16,5	15,0	29,3	13,1	2,6	9,3	21,6	4,7	23,1
4	25,1	20,1	20,7	30,0	18,6	11,0	11,6	24,1	16,1	18,6
5	57,6	58,9	53,4	72,4	50,7	22,1	11,3	54,1	31,8	22,1
6	21,1	20,1	17,7	32,7	23,9	17,4	10,3	27,0	10,8	5,1
7	15,0	0,0	18,4	36,1	20,7	13,0	3,7	14,6	13,0	13,0
8	19,6	16,9	25,3	31,9	25,3	12,6	14,3	15,3	14,6	17,8

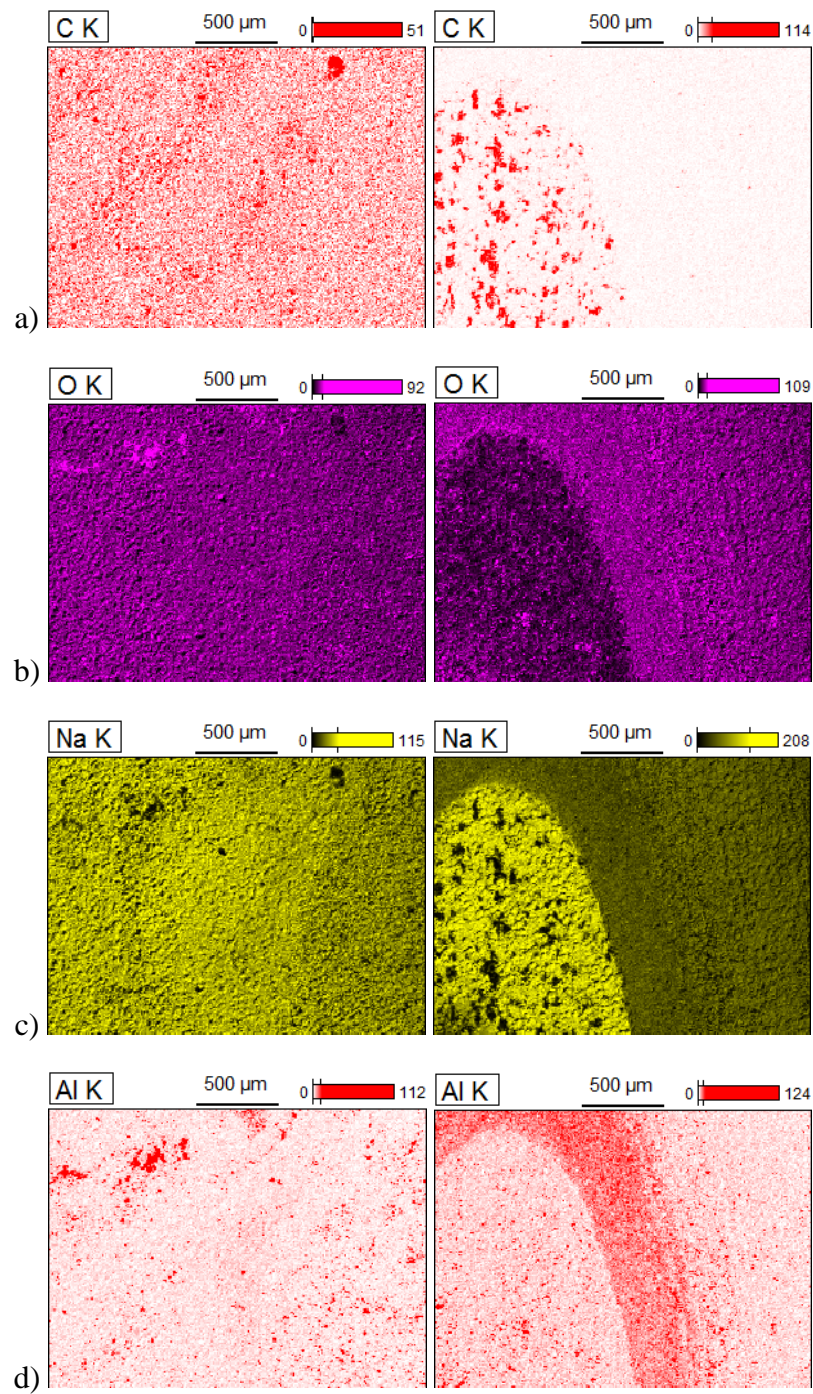
Vektor	c) APPA					d) APTES	
	1	2	3	4	5	1	2
1	10,8	11,9	36,4	4,7	17,5	22,6	26,4
2	9,2	10,8	17,5	12,7	14,6	13,1	14,1
3	18,8	13,8	7,3	5,2	0,0	21,6	6,8
4	19,2	13,5	9,3	13,8	6,7	13,1	10,3
5	22,6	26,1	12,2	37,8	46,6	21,3	8,2
6	7,4	13,7	8,0	21,8	26,2	11,1	15,9
7	9,2	12,1	19,2	10,0	16,3	13,1	12,6
8	14,6	7,0	21,4	8,9	7,0	11,1	13,1



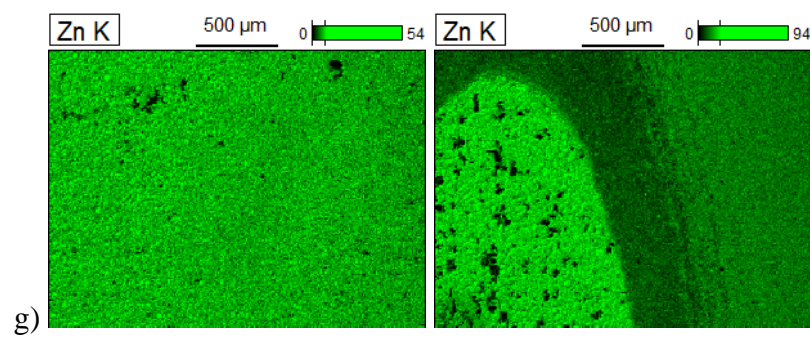
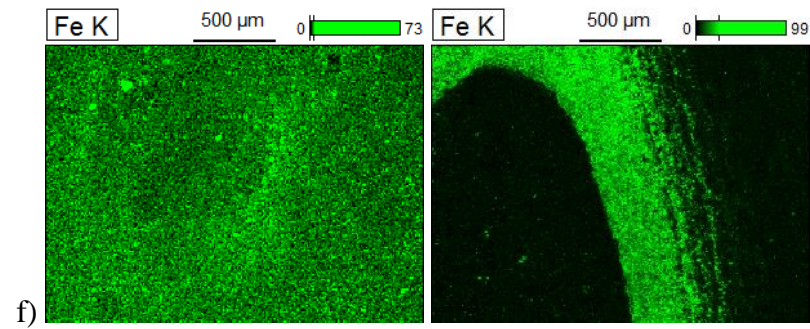
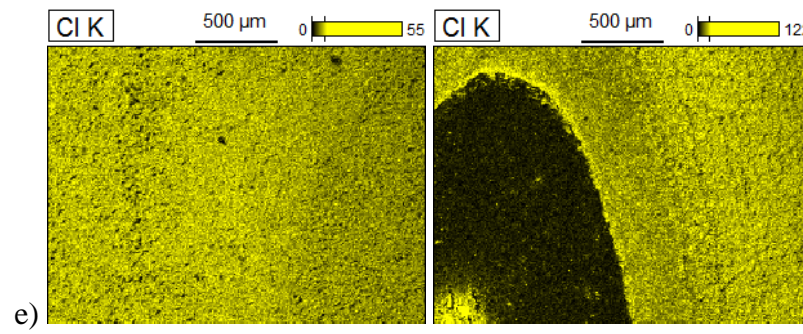
Anhang 10: XPS-Zn2p3/2 Detailspektren aus Abschnitt 7.2 unterschiedlich der vorbehandelten verzinkten Substratoberflächen: lösemittelgereinigt (a), alkalisch vorbehandelt (b), mit nanokristallinem ZnO beschichtet (c), zusätzlich mit APPA (d) bzw. APTES (e) modifiziert



*Anhang 11:* Gegenüberstellung der EDX Mappings für die alkalisch gereinigte Verzinkung (linke Spalte) und die hydrothermal abgeschiedene nanokristalline ZnO-Beschichtung nach korrosivem VDA-Wechselstest nachgeschalteter mechanischer Prüfung der ILS für a) C-K, b) O-K, c) Na-K, d) Al-K, e) Cl-K, f) Fe-K, g) Zn-K







**Literaturverzeichnis**

- [1] Dorner, U. *Rohstoffrisikobewertung - Zink*, 2014<sup>th</sup> ed.; DERA: Berlin, **2015**.
- [2] Wills, B. *John Z, the Delorean and me: ... tales from an insider*; DeLorean Garage: Houston, Texas, USA, **2015**.
- [3] Deutsche Rohstoffagentur (DERA) in der Bundesanstalt für Geowissenschaften. Ursachen von Preispeaks, -einbrüchen und -trends bei mineralischen Rohstoffen »Auftragsstudie«.
- [4] Wang, R.; Song, D.; Liu, W.; He, X. Effect of arc spraying power on the microstructure and mechanical properties of Zn–Al coating deposited onto carbon fiber reinforced epoxy composites. *Applied Surface Science*, **2010**, 257, 203–209.
- [5] Ozcan, O.; Kielar, C.; Pohl, K.; Grundmeier, G. Semiconducting properties and surface chemistry of zinc oxide nanorod films on zinc. *Materials and Corrosion*, **2014**, 65, 376–382.
- [6] Ozcan, O.; Pohl, K.; Ozkaya, B.; Grundmeier, G. Molecular Studies of Adhesion and De-Adhesion on ZnO Nanorod Film-Covered Metals. *The Journal of Adhesion*, **2013**, 89, 128–139.
- [7] Pomorska, A.; Grundmeier, G.; Ozcan, O. Effect of Zn<sup>2+</sup> Concentration on the Adsorption of Organophosphonic Acids on Nanocrystalline ZnO Surfaces. *Colloids and Interface Science Communications*, **2014**, 2, 11–14.
- [8] Özcan; Özlem. Synthesis, characterisation and functionalisation of ZnO Nanorods on metals. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum: Bochum, **2011**.
- [9] Ozcan, O.; Pohl, K.; Ozkaya, B.; Grundmeier, G. Molecular Studies of Adhesion and De-Adhesion on ZnO Nanorod Film-Covered Metals. *The Journal of Adhesion*, **2013**, 89, 128–139.
- [10] Wapner, K. Dissertation: Grenzflächenchemische und elektrochemische Untersuchungen zur Haftung und Enthftung an modifizierten Klebstoff/Metall-Grenzflächen.
- [11] Ozcan, O.; Pohl, K.; Keil, P.; Grundmeier, G. Effect of hydrogen and oxygen plasma treatments on the electrical and electrochemical properties of zinc oxide nanorod films on zinc substrates. *Electrochemistry Communications*, **2011**, 13, 837–839.
- [12] Wapner, K.; Stratmann, M.; Grundmeier, G. Structure and stability of adhesion promoting aminopropyl phosphonate layers at polymer/aluminium oxide interfaces. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **2008**, 28, 59–70.
- [13] Richard Grothe; Martin Wiesing; Ignacio Giner; Dennis Meinderink; Guido Grundmeier. Scanning Kelvin Probe Blister Studies of the Delamination of Epoxy Films on Organosilane Modified ZnMgAl Alloy Coated Steel. *Materials and Corrosion*, **2017**, 12–21.

- [14] Ferreira, M.G.S.; Duarte, R.G.; Montemor, M.F.; Simões, A.M.P. Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanised steel. *Electrochimica Acta*, **2004**, *49*, 2927–2935.
- [15] Oetken, M.; Röttgen, C.; Jansen, W. Die Passivität der Metalle. *Praxis der Naturwissenschaften. Chemie*, *45* 5, **1996**, 15–20.
- [16] Duchoslav, J.; Steinberger, R.; Arndt, M.; Keppert, T.; Luckeneder, G.; Stellnberger, K.H.; Hagler, J.; Angeli, G.; Riener, C.K.; Stifter, D. Evolution of the surface chemistry of hot dip galvanized Zn–Mg–Al and Zn coatings on steel during short term exposure to sodium chloride containing environments. *Corrosion Science*, **2015**, *91*, 311–320.
- [17] Hosking, N.C.; Ström, M.A.; Shipway, P.H.; Rudd, C.D. Corrosion resistance of zinc–magnesium coated steel. *Corrosion Science*, **2007**, *49*, 3669–3695.
- [18] Dutta, M.; Halder, A.K.; Singh, S.B. Morphology and properties of hot dip Zn–Mg and Zn–Mg–Al alloy coatings on steel sheet. *Surface and Coatings Technology*, **2010**, *205*, 2578–2584.
- [19] Konetschnik, S. Entwicklung von Zn–Al–Mg–Legierungen für das kontinuierliche Feuerverzinken von Warmband mittels CVGL®-Technologie. Dissertation, Montanuniversität Leoben: Leoben, **2010**.
- [20] E. Baril, H.L. Studies of the morphology of the Al-Rich interfacial layer formed during the hot dip galvanizing of steel sheet. *Metall and Mat Trans A*, **1997**.
- [21] Commenda, C.; Pühringer, J. Microstructural characterization and quantification of Zn–Al–Mg surface coatings. *Materials Characterization*, **2010**, *61*, 943–951.
- [22] Marder, A.R. The metallurgy of zinc-coated steel. *Progress in Materials Science*, **2000**, *45*, 191–271.
- [23] LeBozec, N.; Thierry, D.; Persson, D.; Stoullil, J. Atmospheric Corrosion of Zinc–Aluminum Alloyed Coated Steel in Depleted Carbon Dioxide Environments. *J. Electrochem. Soc.*, **2018**, *165*, C343–C353.
- [24] Feliu, S.; Barranco, V. XPS study of the surface chemistry of conventional hot-dip galvanised pure Zn, galvanneal and Zn–Al alloy coatings on steel. *Acta Materialia*, **2003**, *51*, 5413–5424.
- [25] G. L. Mar/P. Y. Timbrell/R. N. Lamb. Factors influencing the chemical vapor deposition of oriented ZnO films using zinc acetate.
- [26] Terasako, T.; Ochi, Y.; Yagi, M.; Nomoto, J.; Yamamoto, T. Structural and optical properties of ZnO films grown on ion-plated Ga doped ZnO buffer layers by atmospheric-pressure chemical vapor deposition using Zn and H<sub>2</sub>O as source materials. *Thin Solid Films*, **2018**, *663*, 79–84.

- [27] Ding, J.; Chen, S.; Han, N.; Shi, Y.; Hu, P.; Li, H.; Wang, J. Aerosol assisted chemical vapour deposition of nanostructured ZnO thin films for NO<sub>2</sub> and ethanol monitoring. *Ceramics International*, **2020**, *46*, 15152–15158.
- [28] Arndt, M.; Duchoslav, J.; Itani, H.; Hesser, G.; Riener, C.K.; Angeli, G.; Preis, K.; Stifter, D.; Hingerl, K. Nanoscale analysis of surface oxides on ZnMgAl hot-dip-coated steel sheets. *Analytical and bioanalytical chemistry*, **2012**, *403*, 651–661.
- [29] Salgueiro Azevedo, M.; Allély, C.; Ogle, K.; Volovitch, P. Corrosion mechanisms of Zn(Mg,Al) coated steel: The effect of HCO<sub>3</sub><sup>–</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ions on the intrinsic reactivity of the coating. *Electrochimica Acta*, **2015**, *153*, 159–169.
- [30] Vicente Rives, Ed. *Layered Double Hydroxides: Present and Future: Chapter 1: Layered Double Hydroxides: Synthesis and post-synthesis modification* (A. de Roy, C. Forano, J.P. Besse); Nova Science Publishers: Aubiere Cedex, F, **2006**.
- [31] Vu, T.N.; Volovitch, P.; Ogle, K. The effect of pH on the selective dissolution of Zn and Al from Zn–Al coatings on steel. *Corrosion Science*, **2013**, *67*, 42–49.
- [32] Diler, E.; Rouvellou, B.; Rioual, S.; Lescop, B.; Nguyen Vien, G.; Thierry, D. Characterization of corrosion products of Zn and Zn–Mg–Al coated steel in a marine atmosphere. *Corrosion Science*, **2014**, *87*, 111–117.
- [33] Schuerz, S.; Fleischanderl, M.; Luckeneder, G.H.; Preis, K.; Haunschmied, T.; Mori, G.; Kneissl, A.C. Corrosion behaviour of Zn–Al–Mg coated steel sheet in sodium chloride-containing environment. *Corrosion Science*, **2009**, *51*, 2355–2363.
- [34] Schürz, S.; Luckeneder, G.H.; Fleischanderl, M.; Mack, P.; Gsaller, H.; Kneissl, A.C.; Mori, G. Chemistry of corrosion products on Zn–Al–Mg alloy coated steel. *Corrosion Science*, **2010**, *52*, 3271–3279.
- [35] Salgueiro Azevedo, M.; Allély, C.; Ogle, K.; Volovitch, P. Corrosion mechanisms of Zn(Mg, Al) coated steel in accelerated tests and natural exposure: 1. The role of electrolyte composition in the nature of corrosion products and relative corrosion rate. *Corrosion Science*, **2015**, *90*, 472–481.
- [36] Salgueiro Azevedo, M.; Allély, C.; Ogle, K.; Volovitch, P. Corrosion mechanisms of Zn(Mg,Al) coated steel: 2. The effect of Mg and Al alloying on the formation and properties of corrosion products in different electrolytes. *Corrosion Science*, **2015**, *90*, 482–490.
- [37] Stromberg, C.; Thissen, P.; Klueppel, I.; Fink, N.; Grundmeier, G. Synthesis and characterisation of surface gradient thin conversion films on zinc coated steel. *Electrochimica Acta*, **2006**, *52*, 804–815.
- [38] Fink, N.; Wilson, B.; Grundmeier, G. Formation of ultra-thin amorphous conversion films on zinc alloy coatings. *Electrochimica Acta*, **2006**, *51*, 2956–2963.
- [39] Pelz, R.; Gläser, W.; Wiesener, K. Das verhalten der magnesiumelektrode in alkalischen elektrolyten. *Journal of Power Sources*, **1976**, *1*, 221–236.

- [40] Giza, M.; Grundmeier, G. Combination of FTIR Reflection Absorption Spectroscopy and Work Function Measurements for In Situ Studies of Plasma Modified Passive Films on MgZn<sub>2</sub>. *Plasma Processes Polym.*, **2011**, *8*, 607–616.
- [41] Grundmeier, G.; Stratmann, M. Influence of oxygen and argon plasma treatments on the chemical structure and redox state of oxide covered iron. *Applied Surface Science*, **1999**, *141*, 43–56.
- [42] Pohl, K.; Otte, J.; Thissen, P.; Giza, M.; Maxisch, M.; Schuhmacher, B.; Grundmeier, G. Adsorption and stability of self-assembled organophosphonic acid monolayers on plasma modified Zn–Mg–Al alloy surfaces. *Surface and Coatings Technology*, **2013**, *218*, 99–107.
- [43] Knust, S.; Kuhlmann, A.; Arcos, T.d.l.; Grundmeier, G. Surface modification of ZnMgAl-coated steel by dielectric-barrier discharge plasma. *RSC Adv.*, **2019**, *9*, 35077–35088.
- [44] Felice Friedrich. Struktur und Gitterdynamik von Gruppe-V-Elementen in ZnO. Dissertation: Berlin, **2010**.
- [45] Vayssieres, L.; Keis, K.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E. Three-Dimensional Array of Highly Oriented Crystalline ZnO Microtubes. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 4395–4398.
- [46] Allgemeine und Anorganische Chemie. [https://www.cup.uni-muenchen.de/ac/kluefers/homepage/L\\_ac1.html](https://www.cup.uni-muenchen.de/ac/kluefers/homepage/L_ac1.html) (Accessed May 28, 2020).
- [47] Vayssieres, L. Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions. *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 464–466.
- [48] Ma, X.; Gao, M.; Zheng, J.; Xu, H.; Li, G. Conversion of large-scale oriented ZnO rod array into nanotube array under hydrothermal etching condition via one-step synthesis approach. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **2010**, *42*, 2237–2241.
- [49] Bajat, J.B.; Mišković-Stanković, V.B.; Bibić, N.; Dražić, D.M. The influence of zinc surface pretreatment on the adhesion of epoxy coating electrodeposited on hot-dip galvanized steel. *Progress in Organic Coatings*, **2007**, *58*, 323–330.
- [50] Cheng, C.-L.; Lin, J.-S.; Chen, Y.-F. A simple approach for the growth of highly ordered ZnO nanotube arrays. *Journal of Alloys and Compounds*, **2009**, *476*, 903–907.
- [51] Sun, Y.; Fox, N.A.; Riley, D.J.; Ashfold, M.N.R. Hydrothermal Growth of ZnO Nanorods Aligned Parallel to the Substrate Surface. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 9234–9239.
- [52] Michael H. Huang; Samuel Mao; Henning Feick; Haoquan Yan. Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers. *Science*, **2001**, *292*, 1897–1899.

- [53] Skompska, M.; Zarębska, K. Electrodeposition of ZnO Nanorod Arrays on Transparent Conducting Substrates—a Review. *Electrochimica Acta*, **2014**, *127*, 467–488.
- [54] Tan, D.; Xiang, Y.; Leng, Y.; Leng, Y. On the metal/ZnO contacts in a sliding-bending piezoelectric nanogenerator. *Nano Energy*, **2018**, *50*, 291–297.
- [55] Liu, Z.; Ya, J.; E, L. Effects of substrates and seed layers on solution growing ZnO nanorods. *J Solid State Electrochem*, **2010**, *14*, 957–963.
- [56] Gromyko, I.; Dedova, T.; Polivtseva, S.; Kojs, J.; Puust, L.; Sildos, I.; Mere, A.; Krunk, M. Electrodeposited ZnO morphology transformations under the influence of SeO<sub>2</sub> additive: Rods, disks, nanosheets network. *Thin Solid Films*, **2018**, *652*, 10–15.
- [57] Sugunan, A.; Warad, H.C.; Boman, M.; Dutta, J. Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: Role of hexamine. *J Sol-Gel Sci Technol*, **2006**, *39*, 49–56.
- [58] Capon, B.; Rees, C.W. *Organic Reaction Mechanisms, 1968: International Symposium*; John Wiley & Sons: Chichester, **1969**.
- [59] DJEGA-MARIADASSOU; GERALD. ChemInform Abstract: ZERS. UNTER GASENTWICKLUNG 3. MITT. PYROLYSE VON ZINKACETAT. *Chemischer Informationsdienst*, **1970**, *1970*.
- [60] Riedel, E.; Janiak, C. *Anorganische Chemie*, 8<sup>th</sup> ed.; de Gruyter: Berlin, New York, **2011** +.
- [61] Holleman, A.F.; Wiberg, E.; Wiberg, N. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102<sup>nd</sup> ed.; de Gruyter: Berlin, **2007**.
- [62] Anna Katharina Ott. Novel Linkerdesign und neuartige Metal-Organic Frameworks Eigenschaften und Anwendungen. Dissertation, Technische Universität: München, **October 30, 2008**.
- [63] Milošević, O.; Gagić, V.; Vodnik, J.; Mitrović, A.; Karanović, L.; Stojanović, B.; Fivković, L. Synthesis and deposition of ZnO based particles by aerosol spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, **1997**, *296*, 44–48.
- [64] Stambolova, I.; Konstantinov, K.; Kovacheva, D.; Peshev, P.; Donchev, T. Spray Pyrolysis Preparation and Humidity Sensing Characteristics of Spinel Zinc Stannate Thin Films. *Journal of Solid State Chemistry*, **1997**, *128*, 305–309.
- [65] Christiansen, J.V.; Feldthus, A.; Carlsen, L. Flash pyrolysis of coals. Temperature-dependent product distribution. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **1995**, *32*, 51–63.
- [66] Fiddes, A.J.C.; Durose, K.; Brinkman, A.W.; Woods, J.; Coates, P.D.; Banister, A.J. Preparation of ZnO films by spray pyrolysis. *Journal of Crystal Growth*, **1996**, *159*, 210–213.



- [67] Aoun, Y.; Benhaoua, B.; Benramache, S.; Gasmi, B. Effect of deposition rate on the structural, optical and electrical properties of Zinc oxide (ZnO) thin films prepared by spray pyrolysis technique. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, **2015**, *126*, 2481–2484.
- [68] Dedova, T.; Krunks, M.; Oja Acik, I.; Klauson, D.; Volobujeva, O.; Mere, A. Hierarchical nanostructures of ZnO obtained by spray pyrolysis. *Materials Chemistry and Physics*, **2013**, *141*, 69–75.
- [69] Alver, U.; Kılınç, T.; Bacaksız, E.; Küçükömeroğlu, T.; Nezir, S.; Mutlu, İ.H.; Aslan, F. Synthesis and characterization of spray pyrolysis Zinc Oxide microrods. *Thin Solid Films*, **2007**, *515*, 3448–3451.
- [70] Acosta, D.; López-Suárez, A.; Magaña, C.; Hernández, F. Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films produced by chemical spray using ethanol in different amounts of the sprayed solution. *Thin Solid Films*, **2018**, *653*, 309–316.
- [71] Gültekin, D.; Akbulut, H. Raman Studies of ZnO Products Synthesized by Solution Based Methods. *Acta Phys. Pol. A*, **2016**, *129*, 803–805.
- [72] Bacaksiz, E.; Parlak, M.; Tomakin, M.; Özçelik, A.; Karakız, M.; Altunbaş, M. The effects of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, **2008**, *466*, 447–450.
- [73] Tarwal, N.L.; Khot, V.M.; Harale, N.S.; Pawar, S.A.; Pawar, S.B.; Patil, V.B.; Patil, P.S. Spray deposited superhydrophobic ZnO coatings via seed assisted growth. *Surface and Coatings Technology*, **2011**, *206*, 1336–1341.
- [74] Zahedi, F.; Dariani, R.S.; Rozati, S.M. Effect of substrate temperature on the properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **2013**, *16*, 245–249.
- [75] Kinloch, A.J. *Adhesion and Adhesives: Science and Technology*; Springer Netherlands: Dordrecht, s.l., **1987**.
- [76] Habenicht, G. *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen*, 6<sup>th</sup> ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2009**.
- [77] Comyn, J.; Horley, C.C.; Oxley, D.P.; Pritchard, R.G.; Tegg, J.L. The Application of Inelastic Electron Tunnelling Spectroscopy to Epoxide Adhesives. *The Journal of Adhesion*, **2006**, *12*, 171–188.
- [78] Mosebach, B.; Ozkaya, B.; Giner, I.; Keller, A.; Grundmeier, G. Analysis of acid-base interactions at Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11-20) interfaces by means of single molecule force spectroscopy. *Applied Surface Science*, **2017**, *420*, 296–302.
- [79] Grundmeier, G.; Keudell, A. von; los Arcos, T. de. Fundamentals and Applications of Reflection FTIR Spectroscopy for the Analysis of Plasma Processes at Materials Interfaces. *Plasma Process. Polym.*, **2015**, *12*, 926–940.

- [80] Chvedov, D.; Logan, E.L.B. Surface charge properties of oxides and hydroxides formed on metal substrates determined by contact angle titration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2004**, 240, 211–223.
- [81] Klimow, G.; Fink, N.; Grundmeier, G. Electrochemical studies of the inhibition of the cathodic delamination of organically coated galvanised steel by thin conversion films. *Electrochimica Acta*, **2007**, 53, 1290–1299.
- [82] Katharina Pohl, Ozlem Ozcan, Markus Voigt, Guido Grundmeier. Adhesion and corrosion resistance of chemically modified ZnMgAl-alloys.
- [83] Bajat, J.B.; Mišković-Stanković, V.B.; Popić, J.P.; Dražić, D.M. Adhesion characteristics and corrosion stability of epoxy coatings electrodeposited on phosphated hot-dip galvanized steel. *Progress in Organic Coatings*, **2008**, 63, 201–208.
- [84] W. Brandstätter, J. Faderl, M. Fleischanderl, S. Kolnberger, G. Landl, A.E. Raab, R. Vehof, W. Stall. METHOD FOR PRODUCING HARDENED PARTS FROM SHEET STEEL. US 8,181,331 B2.
- [85] Ferreira, J.C.; Pires, P.T.; Azevedo, Á.F. de; Arantes-Oliveira, S.; Silva, M.J.; Melo, P.R. de. Morphology of the Dentin-resin Interface yielded by Two-step Etch-and-rinse Adhesives with Different Solvents. *The journal of contemporary dental practice*, **2017**, 18, 947–958.
- [86] Wapner, K.; Grundmeier, G. Spatially resolved measurements of the diffusion of water in a model adhesive/silicon lap joint using FTIR-transmission-microscopy. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **2004**, 24, 193–200.
- [87] Yuan, S.; Bai, J.; Chua, C.K.; Wei, J.; Zhou, K. Highly enhanced thermal conductivity of thermoplastic nanocomposites with a low mass fraction of MWCNTs by a facilitated latex approach. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2016**, 90, 699–710.
- [88] Stewart, R. Rebounding automotive industry welcome news for FRP. *Reinforced Plastics*, **2011**, 55, 38–44.
- [89] Fink, A.; Camanho, P.P.; Andrés, J.M.; Pfeiffer, E.; Obst, A. Hybrid CFRP/titanium bolted joints: Performance assessment and application to a spacecraft payload adaptor. *Composites Science and Technology*, **2010**, 70, 305–317.
- [90] Ma, X.; Scarpa, F.; Peng, H.-X.; Allegri, G.; Yuan, J.; Ciobanu, R. Design of a hybrid carbon fibre/carbon nanotube composite for enhanced lightning strike resistance. *Aerospace Science and Technology*, **2015**, 47, 367–377.
- [91] Pan, Y.; Wu, G.; Huang, Z.; Wu, X.; Liu, Y.; Ye, H. Corrosion behaviour of carbon fibre reinforced polymer/magnesium alloy hybrid laminates. *Corrosion Science*, **2017**, 115, 152–158.
- [92] Weißbach, W.; Dahms, M.; Jaroschek, C. *Werkstoffe und ihre Anwendungen*; Springer Fachmedien Wiesbaden: Wiesbaden, **2018**.

- [93] INAGAKI, M., Ed. *New carbons: Control of structure and functions*; Elsevier: Amsterdam, **2000**.
- [94] Baker, R.T.K. Carbon Nanofibers. In: *Reference module in materials science and materials engineering*. Hashmi, S., Ed.; Elsevier: [Amsterdam], **2015**.
- [95] Manocha, L.M. Carbon Fibers. In: *Encyclopedia of materials: Science and technology*. Buschow, K.H.J., Ed.; Elsevier: Amsterdam, **2001**; pp. 906–916.
- [96] INAGAKI, M. Carbon Fibers. In: *New carbons: Control of structure and functions*. INAGAKI, M., Ed., 1<sup>st</sup> ed.; Elsevier: Amsterdam, **2000**; pp. 82–123.
- [97] Selvaraj, S.; Madhavan, M. CFRP strengthened steel beams: Improvement in failure modes and performance analysis. *Structures*, **2017**, *12*, 120–131.
- [98] Muflikhun, M.A.; Yokozeki, T.; Aoki, T. The strain performance of thin CFRP-SPCC hybrid laminates for automobile structures. *Composite Structures*, **2019**, *220*, 11–18.
- [99] Hubert, P.; Centea, T.; Grunefelder, L.; Nutt, S.; Kratz, J.; Levy, A. 2.4 Out-of-Autoclave Prepreg Processing. In: *Comprehensive composite materials II*. Beaumont, P.W., Zweben, C.H., Eds.; Elsevier: Amsterdam, Boston, Heidelberg, **2017**]; pp. 63–94.
- [100] Wapner, K.; Grundmeier, G. Scanning Kelvin Probe Measurements of the Stability of Adhesive/Metal Interfaces in Corrosive Environments. *Adv. Eng. Mater.*, **2004**, *6*, 163–167.
- [101] Leng, A.; Streckel, H.; Hofmann, K.; Stratmann, M. The delamination of polymeric coatings from steel Part 3: Effect of the oxygen partial pressure on the delamination reaction and current distribution at the metal/polymer interface. *Corrosion Science*, **1998**, *41*, 599–620.
- [102] Posner, R.; Wapner, K.; Stratmann, M.; Grundmeier, G. Transport processes of hydrated ions at polymer/oxide/metal interfaces. *Electrochimica Acta*, **2009**, *54*, 891–899.
- [103] Feser, R.; Stratmann, M. Neue Erkenntnisse zum Korrosionsschutz von organischen Beschichtungen auf Eisen. *Materials and Corrosion*, **1991**, *42*, 187–195.
- [104] Posner, R.; Wapner, K.; Amthor, S.; Roschmann, K.J.; Grundmeier, G. Electrochemical investigation of the coating/substrate interface stability for styrene/acrylate copolymer films applied on iron. *Corrosion Science*, **2010**, *52*, 37–44.
- [105] Wapner, K.; Stratmann, M.; Grundmeier, G. In situ infrared spectroscopic and scanning Kelvin probe measurements of water and ion transport at polymer/metal interfaces. *Electrochimica Acta*, **2006**, *51*, 3303–3315.

- [106] Posner, R.; Fink, N.; Giza, G.; Grundmeier, G. Corrosive delamination and ion transport along stretch-formed thin conversion films on galvanized steel. *Surface and Coatings Technology*, **2014**, 253, 227–233.
- [107] Reichinger, M.; Bremser, W.; Dornbusch, M. Interface and volume transport on technical cathaphoretic painting: A comparison of steel, hot-dip galvanised steel and aluminium alloy. *Electrochimica Acta*, **2017**, 231, 135–152.
- [108] Stratmann, M.; Streckel, H. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers—I. Verification of the experimental technique. *Corrosion Science*, **1990**, 30, 681–696.
- [109] Fürbeth, W.; Stratmann, M. Scanning Kelvinprobe investigations on the delamination of polymeric coatings from metallic surfaces. *Progress in Organic Coatings*, **2000**, 39, 23–29.
- [110] Grundmeier, G. Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation. *Electrochimica Acta*, **2000**, 2515–2533.
- [111] Stratmann, M.; Leng, A.; Feser, R. Corrosion protection by organic films. *Electrochimica Acta*, **1994**, 1207–1214.
- [112] Leng, A.; Streckel, H.; Stratmann, M. The delamination of polymeric coatings from steel. Part 2: First stage of delamination, effect of type and concentration of cations on delamination, chemical analysis of the interface. *Corrosion Science*, **1998**, 41, 579–597.
- [113] A. Subrahmanyam, C. Suresh Kumar. *Kelvin Probe for Surface Engineering: Fundamentals and Design*, 1<sup>st</sup> ed.; Ane Books Pvt. Ltd.: Neu Delhi, **2009**.
- [114] Zisman, W.A. A NEW METHOD OF MEASURING CONTACT POTENTIAL DIFFERENCES IN METALS. *Rev. Sci. Instrum.*, **1932**, 3, 367.
- [115] Frankel, G.S.; Stratmann, M.; Rohwerder, M.; Michalik, A.; Maier, B.; Dora, J.; Wicinski, M. Potential control under thin aqueous layers using a Kelvin Probe. *Corrosion Science*, **2007**, 49, 2021–2036.
- [116] R. Hausbrand, M. Stratmann, M. Rohwerder. The Physical Meaning of Electrode Potentials at Metal Surfaces and Polymer/Metal Interfaces: Consequences for Delamination. *Journal of The Electrochemical Society*, **2008**, C369–C379.
- [117] Kar Dobhoter and Mikhail Vorotyntsev. *The Membrane Properties of Electroactive Polymer Films*; Plenum Press: New York, **1994**.
- [118] Grundmeier, G.; Jttner, K.-M.; Stratmann, M. Novel Electrochemical Techniques in Corrosion Research. In: *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*. Cahn, R.W., Haasen, P., Kramer, E.J., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, **2000**; pp. 285–381.

- [119] Hamann, C.H.; Vielstich, W. *Elektrochemie*, 4<sup>th</sup> ed.; Wiley-VCH-Verl.: Weinheim, **2005**.
- [120] Günzler, H.; Gremlich, H.-U. *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, 4<sup>th</sup> ed.; Wiley; Wiley-VCH: Hoboken, NJ, Weinheim, **2003**.
- [121] B. Liedberg, B. Ivarsson and I. Lundström. Fourier Transform Infrared Reflection Absorption Spectroscopy (FT-IRAS) of fibrinogen adsorbed on metal and metal oxide surfaces. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, **1984**, 233–243.
- [122] Mitschker, F.; Dietrich, J.; Ozkaya, B.; los Arcos, T. de; Giner, I.; Awakowicz, P.; Grundmeier, G. *Spectroscopic and Microscopic Investigations of Degradation Processes in Polymer Surface-Near Regions During the Deposition of SiO<sub>x</sub> Films*, **2015**.
- [123] Gregorio, V.G.; Rodman, S.E. Quantitative depth profile analysis of micrometer-thick multilayered thin coatings using step-scan FT-IR photoacoustic spectroscopy. *Analytical chemistry*, **2002**, 74, 2361–2369.
- [124] Murthy, N.S.; Damodaran, V.B.; Lee, S.H.; Hwang, A.S.; Sung, H.-J. Characterization of thin films for biomedical applications. In: *Thin film coatings for biomaterials and biomedical applications*. Griesser, H.J., Ed.; Woodhead Publishing: Duxford, UK, **2016**; pp. 81–115.
- [125] Vanderah, D.J.; Gates, R.S.; Silin, V.; Zeiger, D.N.; Woodward, J.T.; Meuse, C.W.; Valincius, G.; Nickel, B. Isostructural Self-Assembled Monolayers. 1. Octadecyl 1-Thiaoligo(ethylene oxides). *Langmuir*, **2003**, 19, 2612–2620.
- [126] Meiners, F.; Plettenberg, I.; Witt, J.; Vaske, B.; Lesch, A.; Brand, I.; Wittstock, G. Local control of protein binding and cell adhesion by patterned organic thin films. *Analytical and bioanalytical chemistry*, **2013**, 405, 3673–3691.
- [127] Shaw, J.A.; Tyo, J.S., Eds. *Polarization Science and Remote Sensing IV*; SPIE, **2009**.
- [128] Kettle, S.F.A. *Symmetry and structure: (readable group theory for chemists)*, 2<sup>nd</sup> ed.; Wiley: Chichester, **2002**.
- [129] Gadret, E.G.; Lima, M.M. de; Madureira, J.R.; Chiaramonte, T.; Cotta, M.A.; Iikawa, F.; Cantarero, A. *Optical phonon modes of wurtzite InP*, **2013**.
- [130] Russo, V. *ZnO crystal has a wurtzite structure with C<sub>6v</sub> symmetry*.
- [131] Hofmann, S. *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science: A User-Oriented Guide*; Springer: Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [132] Atkins, P.W.; Höpfner, A., Eds. *Physikalische Chemie*; Wiley-VCH: Weinheim, **2004**.
- [133] Geiss, P.L.; Schumann, M. Investigation of the Mechanical Properties of Interphases in Adhesively Bonded Epoxy-Aluminum Joints by Localized Micro Extensometry. *The Journal of Adhesion*, **2012**, 88, 941–955.

- [134] Wapner, K.; Schoenberger, B.; Stratmann, M.; Grundmeier, G. Height-Regulating Scanning Kelvin Probe for Simultaneous Measurement of Surface Topology and Electrode Potentials at Buried Polymer/Metal Interfaces. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, *152*, E114.
- [135] Posner, R.; Giza, G.; Vlasak, R.; Grundmeier, G. In situ electrochemical Scanning Kelvin Probe Blister-Test studies of the de-adhesion kinetics at polymer/zinc oxide/zinc interfaces. *Electrochimica Acta*, **2009**, *54*, 4837–4843.
- [136] M. Nadlinger. Dissertation: Hochfeste Epoxidklebungen verzinkter Stahlfeinbleche: Adhäsions- und Korrosionsmechanismen. Dissertation, Johannes Kepler Universität: Linz, **2018**.
- [137] Bruycker, E. de. Zn-Al-Mg alloy coatings : thermodynamic analysis and microstructure-related properties / Evy De Bruycker, Ghent University.
- [138] Zywitzki, O.; Modes, T.; Scheffel, B.; Metzner, C. Examination of the Mg-Zn Phase Formation in Hot-Dip Galvanized Steel Sheet. *PM*, **2012**, *49*, 210–220.
- [139] Wapner, K.; Stratmann, M.; Grundmeier, G. Application of the Scanning Kelvin Probe for the study of the corrosion resistance of interfacial thin organosilane films at adhesive/metal interfaces. *Silicon Chem*, **2005**, *2*, 235–245.
- [140] Torun, B.; Giner, I.; Grundmeier, G.; Ozcan, O. In situ PM-IRRAS studies of organothiols and organosilane monolayers-ZnO interfaces at high water activities. *Surf. Interface Anal.*, **2017**, *49*, 71–74.
- [141] Horner, M.R.; Boerio, F.J.; Clearfield, H.M. An XPS investigation of the adsorption of aminosilanes onto metal substrates. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **1992**, *6*, 1–22.
- [142] Ballerini, G.; Ogle, K.; Barthés-Labrousse, M.-G. The acid–base properties of the surface of native zinc oxide layers: An XPS study of adsorption of 1,2-diaminoethane. *Applied Surface Science*, **2007**, *253*, 6860–6867.
- [143] M.-G. Barthés-Labrousse. Acid–base characterisation of flat oxide-covered metal surfaces. *Vacuum*, **2002**, 385–392.
- [144] Winiarski, J.; Tylus, W.; Winiarska, K.; Szczygieł, I.; Szczygieł, B. XPS and FT-IR Characterization of Selected Synthetic Corrosion Products of Zinc Expected in Neutral Environment Containing Chloride Ions. *Journal of Spectroscopy*, **2018**, *2018*, 1–14.
- [145] Persson, D.; Thierry, D.; LeBozec, N.; Prosek, T. In situ infrared reflection spectroscopy studies of the initial atmospheric corrosion of Zn–Al–Mg coated steel. *Corrosion Science*, **2013**, *72*, 54–63.
- [146] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.; Bienz, S.; Bigler, L.; Fox, T. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie: 114 Tabellen*, 8<sup>th</sup> ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, New York, **2012**.



- [147] Lostak, T.; Timma, C.; Krebs, S.; Flock, J.; Schulz, S. Organosilane modified Zr-based conversion layer on Zn–Al alloy coated steel sheets. *Surface and Coatings Technology*, **2016**, 305, 223–230.
- [148] Giza, M.; Thissen, P.; Grundmeier, G. Adsorption kinetics of organophosphonic acids on plasma-modified oxide-covered aluminum surfaces. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, **2008**, 24, 8688–8694.
- [149] Pohl, K.; Ozcan, O.; Voigt, M.; Grundmeier, G. Adhesion and corrosive delamination of epoxy films on chemically etched ZnMgAl-alloy coatings. *Materials and Corrosion*, **2016**, 67, 1020–1026.
- [150] Prosek, T.; Nazarov, A.; Goodwin, F.; Šerák, J.; Thierry, D. Improving corrosion stability of ZnAlMg by alloying for protection of car bodies. *Surface and Coatings Technology*, **2016**, 306, 439–447.
- [151] Salgueiro Azevedo, M.; Allély, C.; Ogle, K.; Volovitch, P. Corrosion mechanisms of Zn(Mg,Al) coated steel: 2. The effect of Mg and Al alloying on the formation and properties of corrosion products in different electrolytes. *Corrosion Science*, **2015**, 90, 482–490.
- [152] Posner, R.; Fink, N.; Wolpers, M.; Grundmeier, G. Electrochemical electrolyte spreading studies of the protective properties of ultra-thin films on zinc galvanized steel. *Surface and Coatings Technology*, **2013**, 228, 286–295.
- [153] Fürbeth, W.; Stratmann, M. The delamination of polymeric coatings from electrogalvanized steel – a mechanistic approach. Part 2: delamination from a defect down to steel. *Corrosion Science*, **2001**, 43, 229–241.
- [154] Le Hugot Goff, A.; Bernard, M.C.; Phillips, N.; Takenouti, H. Contributions of Raman Spectroscopy and Electrochemical Impedance to the Understanding of the Underpaint Corrosion Process of Zinc-Coated Steel Sheets. *MSF*, **1995**, 192-194, 779–788.
- [155] Keppert, T.A.; Mori, G.; Luckenender, G.H.; Stellnberger, K.-H. Einfluss des pH Wertes auf die Korrosion von Zn-Al-Mg feuerverzinkten Stahlbändern in Chlorid enthaltenden Umgebungen. *Berg Huettenmaenn Monatsh*, **2013**, 158, 355–363.
- [156] Bouchard, M.; Smith, D.C. Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2003**, 59, 2247–2266.
- [157] Lai, C.-T.; Lai, H.-H.; Su, Y.-H.; Huang, F.-Y.; Lin, C.-K.; Kuo, J.-C.; Lee, H.-T. The Influence of Mg-Based Inclusions on the Grain Boundary Mobility of Austenite in SS400 Steel. *Metals*, **2019**, 9, 370.

- [158] Gromyko, I.; Krunks, M.; Dedova, T.; Katerski, A.; Klauson, D.; Oja Acik, I. Surface properties of sprayed and electrodeposited ZnO rod layers. *Applied Surface Science*, **2017**, *405*, 521–528.
- [159] Colomban, P.; Cherifi, S.; Despert, G. Raman identification of corrosion products on automotive galvanized steel sheets. *J. Raman Spectrosc.*, **2008**, *39*, 881–886.
- [160] Ballerini, G.; Ogle, K.; Barthés-Labrousse, M.-G. The acid–base properties of the surface of native zinc oxide layers: An XPS study of adsorption of 1,2-diaminoethane. *Applied Surface Science*, **2007**, *253*, 6860–6867.
- [161] Busca, G. Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts. *Catalysis Today*, **1998**, *41*, 191–206.
- [162] Lavalley, J.C. Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catalysis Today*, **1996**, *27*, 377–401.
- [163] Yamabi, S.; Imai, H. Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions. *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 3773–3778.
- [164] Richetta, M. Characteristics, Preparation Routes and Metallurgical Applications of LDHs: An Overview. *J Material Sci Eng*, **2017**, *06*.
- [165] Kim, J.-J.; Kim, S.-H.; Suh, S.-W.; Choe, D.-U.; Park, B.-K.; Lee, J.-R.; Lee, Y.-S. Hydrothermal synthesis of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanowires through the solid-state interdiffusion of Bi and Te atoms on the surface of Te nanowires. *Journal of Crystal Growth*, **2010**, *312*, 3410–3415.
- [166] Sieber, B.; Addad, A.; Szunerits, S.; Boukherroub, R. Stacking Faults-Induced Quenching of the UV Luminescence in ZnO. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 3033–3038.
- [167] Dafydd, H.; Worsley, D.A.; McMurray, H.N. The kinetics and mechanism of cathodic oxygen reduction on zinc and zinc–aluminium alloy galvanized coatings. *Corrosion Science*, **2005**, *47*, 3006–3018.
- [168] Ramezanzadeh, B.; Raeisi, E.; Mahdavian, M. Studying various mixtures of 3-aminopropyltriethoxysilane (APS) and tetraethylorthosilicate (TEOS) silanes on the corrosion resistance of mild steel and adhesion properties of epoxy coating. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **2015**, *63*, 166–176.
- [169] Subramanian, V.; van Ooij, W.J. Effect of the Amine Functional Group on Corrosion Rate of Iron Coated with Films of Organofunctional Silanes. *Corrosion*, **1998**, *54*, 204–215.
- [170] Baldan, A. Adhesion phenomena in bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **2012**, *38*, 95–116.
- [171] Hammouda, N.; Chadli, H.; Guillemot, G.; Belmokre, K. The Corrosion Protection Behaviour of Zinc Rich Epoxy Paint in 3% NaCl Solution. *ACES*, **2011**, *01*, 51–60.

- [172] Posner, R.; Titz, T.; Wapner, K.; Stratmann, M.; Grundmeier, G. Transport processes of hydrated ions at polymer/oxide/metal interfaces. *Electrochimica Acta*, **2009**, *54*, 900–908.
- [173] Fürbeth, W.; Stratmann, M. The delamination of polymeric coatings from electro-galvanized steel – a mechanistic approach. Part 3: delamination kinetics and influence of CO<sub>2</sub>. *Corrosion Science*, **2001**, *43*, 243–254.
- [174] Leng, A.; Streckel, H.; Stratmann, M. The delamination of polymeric coatings from steel. Part 1: Calibration of the Kelvinprobe and basic delamination mechanism. *Corrosion Science*, **1998**, *41*, 547–578.
- [175] Fürbeth, W.; Stratmann, M. The delamination of polymeric coatings from electro-galvanised steel – a mechanistic approach. Part 1: delamination from a defect with intact zinc layer. *Corrosion Science*, **2001**, *43*, 207–227.
- [176] Larroumet, D.; Greenfield, D.; Akid, R.; Yarwood, J. Raman spectroscopic studies of the corrosion of model iron electrodes in sodium chloride solution. *J. Raman Spectrosc.*, **2007**, *38*, 1577–1585.
- [177] Marchebois, H.; Joiret, S.; Savall, C.; Bernard, J.; Touzain, S. Characterization of zinc-rich powder coatings by EIS and Raman spectroscopy. *Surface and Coatings Technology*, **2002**, *157*, 151–161.
- [178] Rharbi, Y.; Yekta, A.; Winnik, M.A. A Method for Measuring Oxygen Diffusion and Oxygen Permeation in Polymer Films Based on Fluorescence Quenching. *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 5045–5053.