

# Zusammenfassung

Die vorliegende Studie verfolgte einen umfassenden experimentellen Ansatz zur mechanistischen Untersuchung von Ionentransportprozessen entlang Polymer/Oxid/ Metall-Grenzflächen, zur Ermittlung bestimmender Parameter für den Fortschritt korrosiver Enthaftung und Nutzung dieser zur gezielten Adressierung der sogenannten 'Elektrolytfront'. Für die Sondierung der Grenzflächenstabilität wurden kathodische oder kombiniert kathodisch/anodische Unterwanderungsprozesse induziert und deren zeitlicher Verlauf insbesondere mit einer höhengeregelten Raster-Kelvinsonde verfolgt. Das Polymer/Substrat-Grenzflächendesign konnte der wissenschaftlichen Fragestellung entsprechend gezielt angepasst werden. Hierzu wurden verschiedene Substratmaterialien, insbesondere Zink- und Eisenproben, sowie Stahlbleche mit spezifischen Eisen-passivschichten eingesetzt. Ein weiterer Fokus lag auf einer gezielten Variation des Grenzflächenkontakts zwischen Klebstoffschicht und nano-rauer Oxidoberfläche. Eingeschlossen war dabei die Untersuchung der Barriereigenschaften von Latex-Copolymerschichten gegenüber einer Wasseraufnahme mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie. Die Evaluation resultierender Effekte aus verschiedenen Glasübergangstemperaturen und Polymernetzwerkdichten vervollständigte das erhaltene Bild. Polymer/Substrat-Grenzflächenpotentiale wurden mit Ionenverteilungen an der Grenzfläche verglichen, die sich aus entsprechend initiierten Ionentransportprozessen ergaben. Methodisch bewährten sich hierbei die Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Sekundärionen-Flugzeitmassenspektrometrie. Es konnte nachgewiesen werden, dass keine makroskopisch relevante Ionendiffusion entlang verdeckter Grenzflächen stattfindet, sondern Ionentransportprozesse sogar in extrem sauerstoffarmer, feuchter Atmosphäre elektrostatisch determiniert sind. Reaktives Elektrolytspreiten entlang unbeschichteter Metallsubstrate kann zur Simulation korrosiver Unterwanderungsprozesse genutzt werden, sodass komplexe Polymer/Substrat-Grenzflächenstrukturen für grundlegende Untersuchungen nicht zwingend erforderlich sind. Es gelang der Nachweis, dass eine elektrochemisch induzierte Grenzflächenschädigung einer makroskopischen Polymerenanthaftung voraussetzt. Der Unterwanderungsfortschritt, so zeigte sich, ist in hohem Maße von der effektiven Wasseraktivität an der Grenzfläche abhängig. Ein erhöhter hydrostatischer Elektrolytdruck beschleunigte den Ionentransport, jedoch stellte insbesondere die elektrochemische Stimulation einen besonders effektiven Steuerungsparameter für korrosive Enthaftungskinetiken dar. Eine Reduzierung der Luftfeuchte in der umgebenden Atmosphäre kann in diesem Sinne bis zur Selbstinhibierung der entsprechenden Prozesse führen, wobei die relevante laterale Ausdehnung der Elektrolytfront unter diesen Umständen weniger als 250 µm beträgt. Die polare Komponente der Oberflächenenergie stellte sich als geeigneter Parameter zur Einschätzung möglicher Polymer/Eisenoxid-Adhäsionskräfte heraus. Im Gegensatz dazu werden die Kinetiken des reaktiven Elektrolytspreitens entlang unbeschichteter Eisenpassivschichten nicht durch entsprechend bestimmte Wasserkontaktwinkel oder Oberflächenenergien wiedergegeben. Viskoelastische Polymere mit einer Glas-temperatur unterhalb der Raumtemperatur besitzen nicht nur eine verringerte Porendichte, sondern sind offensichtlich auch in der Lage, freie Volumina nahe der Grenzfläche zum Substrat zu verschließen und damit korrosive Enthaftungsprozesse wirkungsvoll zu inhibieren. Der vorteilhafte Effekt reduzierter mittlerer Polymerkettenlängen konnte dabei mit einer gesteigerten Mobilität der Makromoleküle erklärt werden, die eine optimierte Interdiffusion von Latexpartikeln ermöglichen und dabei zu ihrer vollständigeren Koaleszenz beitragen. Mit der vorliegenden Arbeit konnte ein vertieftes Verständnis von elektrochemischen Prozessen an Polymer/Oxid/Metall-Grenzflächen erzielt werden, welches für zukünftige Strategien zur Steigerung der Grenzflächenstabilität gegenüber korrosiven Einflüssen Verwendung finden wird.