

*Korrosionsanalytische
Untersuchungen von CFK
basierten Hybridwerkstoffen*

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)
der Fakultät für Maschinenbau
der Universität Paderborn

genehmigte
DISSERTATION

von
M.Sc., Andreas Bauer
aus Wörth an der Donau

Tag des Kolloquiums: 12.02.2016
Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier
Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Gerson Meschut

Danksagung

Die vorliegende Doktorarbeit wurde als kooperative Promotion zwischen der Universität Paderborn (Lehrstuhl für Technische und Makromolekulare Chemie) und der BMW Group (Chemische Analytik und Prozessmateriallabor Regensburg) von Oktober 2012 bis September 2015 durchgeführt.

Allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen, insbesondere

Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier, Leiter des Lehrstuhls Technische und Makromolekulare Chemie (TMC) der Universität Paderborn. Prof. Grundmeier danke ich in besonderem Maße für die hervorragende fachliche Betreuung der Promotion, für sein stetes Interesse an ihrem Fortgang sowie für seine konstruktiven Kritiken, Anregungen und persönlichen Gespräche.

Prof. Dr.-Ing. Gerson Meschut danke ich für die freundliche Bereitschaft, das Koreferat zu übernehmen.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen beiden Betreuern seitens der BMW Group, **Dr. Johann Weitzl** und **Dr. Helmut Steger**, bedanken. Dr. Weitzl gilt mein Dank für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Industriepromotion sowie für die organisatorische und fachliche Unterstützung. Dr. Steger danke ich sehr herzlich für die intensiven und konstruktiven Diskussionsrunden sowie für seine zahlreichen Hilfestellungen. Für beide gilt, dass sie immer ein offenes Ohr für Fragen hatten und mir das »Laufen« im Großunternehmen beibrachten.

Mein herzlicher Dank gilt allen wissenschaftlichen und technischen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls Technische und Makromolekulare Chemie, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere möchte ich mich an dieser Stelle bei **Dr. Ignacio Giner**, **Christoph Ebbert**, **Richard Grothe**, **Dennis Meinderink**, **Ulrike Schnittker**, **Chen-Ni Liu** und **Thomas Arens** bedanken. Sie alle haben mich nicht nur fachlich großartig unterstützt, sondern mir auch das gesellschaftliche Leben in Paderborn näher gebracht. Allen weiteren, die hier keine Erwähnung finden, sei auch im größten Maße gedankt, denn ohne sie wäre eine derartige Arbeit nicht zu realisieren gewesen.

Danke sagen möchte ich natürlich auch den »**Regensburger und Dingolfinger Laborkollegen**«. Ihre einzigartige Hilfsbereitschaft sowie ihre höfliche Umgangsweise ließen meine dreijährige Promotionszeit im Fluge vergehen.

Zum Schluss möchte ich einen besonderen Dank an **meine Frau** sowie an **meine ganze Familie** aussprechen. Sie alle haben mich in den vielen Jahren meiner Ausbildungszeit stets unterstützt und sind immer bedingungslos hinter mir gestanden. Durch sie wurde diese Arbeit erst möglich. Herzlichen Dank dafür!

Zusammenfassung

Diese Dissertation beschäftigt sich mit der grundlegenden Untersuchung des Korrosionsverhaltens von CFK-Metall-Hybridstrukturen. Sowohl elektrochemische Messungen in Immersion als auch Potentialmessungen unter atmosphärischen Bedingungen mittels der Raster-Kelvinsonde bestätigen die ausgeprägten Potentialdifferenzen zwischen kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff und Fe und Al-basierten Metallen. Die detektierten Differenzen im Potential führen bei den Kontaktelementen CFK-S235JR und CFK-AlMgSi_{0,5} zur Ausbildung von galvanischen Strömen. Kontaktkorrosionsstrommessungen in Immersion belegen die Abhängigkeit der Kontaktelementaktivität vom gelösten Sauerstoff in der Lösung. Zum Vergleich werden die Korrosionsströme der galvanischen Elemente auch unter atmosphärischen Bedingungen (Salzsprühnebel) erfasst. Hier sind insbesondere die Auswirkungen des Probenneigungswinkels sowie der Probenorientierung zu beobachten.

Da kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff bei galvanischer Kopplung in der Regel den edleren Werkstoff repräsentiert, werden die Folgen einer kathodischen Polarisation geprüft. Nach der Belastung sind an der CFK-Oberfläche ein Ausbrechen der Glasfasern sowie eine C-Faser-Matrix-Delamination zu erkennen. Die Verifizierung dieser Schädigungseffekte erfolgte mit Hilfe von Hybridprobekörpern in diversen Klimatests.

Die Arbeit behandelt darüber hinaus eine elektrochemische und spektroskopische Differenzierung von unbehandelten und beschichteten Kohlenstofffasern. Aufbauend auf dem Grundlagenverständnis wurden verschiedene Untersuchungen zur Elektropolymerisation von Acrylsäure auf Graphit und CFK durchgeführt.

Summary

This dissertation deals with the fundamental investigation of the corrosion behavior of CFRP-metal-hybrid structures. Both electrochemical measurements in immersion and potential measurements under atmospheric conditions by means of the Scanning Kelvin Probe confirm the pronounced potential differences between carbon fiber reinforced plastic and Fe and Al-based metals. The detected potential differences result in the formation of galvanic currents at the contact elements CFRP-S235JR and CFRP-AlMgSi_{0.5}. Contact corrosion current measurements in immersion reveal the dependence of the contact element activity on dissolved oxygen within the solution. For comparison the corrosion currents of the galvanic elements under atmospheric conditions (salt spray) are also recorded. A particular influence of specimen inclination and specimen orientation are observed.

Carbon fiber reinforced plastic shows the behavior of a noble material during galvanic coupling. Therefore, the effect of a cathodic polarization is investigated. After the exposure on the CFRP surface a breaking of the glass fibers as well as a C-fiber-matrix delamination can be recognized. The verification of these damage effects was carried out by exposure of hybrid specimens to various climate tests.

In addition the work is focused to an electrochemical and spectroscopic differentiation of untreated and sized carbon fibers. Based on the primary understanding several studies of the electropolymerization of acrylic acid on graphite and CFRP were executed.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Zusammenfassung/Summary	III
Inhaltsverzeichnis	IV
1 Einführung und Ziel der Arbeit	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Faserverbundwerkstoffe	3
2.1.1 Einführung	3
2.1.2 Werkstoffkomponenten.....	4
2.1.2.1 Verstärkungsfasern	4
2.1.2.2 Polymere Matrixsysteme	10
2.1.2.3 Faser-Matrix-Grenzfläche.....	14
2.1.3 Textile Halbzeuge.....	16
2.1.3.1 Textile Faserhalbzeuge	16
2.1.3.2 Preforms.....	17
2.1.3.3 Faser-Matrix-Halbzeuge.....	17
2.1.4 Verarbeitungsprozesse.....	18
2.2 Prozesse zur Aktivierung von Kohlenstofffasern.....	21
2.2.1 Arten der Oberflächenbehandlung.....	21
2.2.2 Anodische Oxidation.....	23
2.2.3 Analyse von Oberflächenoxiden mittels Zyklovoltammetrie.....	27
2.2.4 Elektropolymerisation von Acrylsäure.....	29
2.3 Elektrochemische Lokalelementbildung in der Hybridbauweise	32
2.3.1 Mechanismus	32
2.3.2 Potentialdifferenz.....	33
2.3.3 Auswirkungen der Polarisation auf CFK.....	38
2.4 Elektrochemische Analysemethoden	41
2.4.1 Linear Sweep Voltammetrie (LSV)	41
2.4.2 Null-Widerstand Amperemeter (ZRA).....	41
2.4.3 Zyklovoltammetrie (CV)	42
2.4.4 Rotierende Scheibenelektrode (RDE)	43
2.4.5 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	46
2.4.6 Raster-Kelvinsonde (SKP).....	47
2.5 Spektroskopische und mikroskopische Analysemethoden	50
2.5.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	50
2.5.2 Infrarotspektroskopie (IR)	51

2.5.3	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	52
3	Experimentelles	53
3.1	Versuchsmaterialien	53
3.2	Probenpräparation, Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	55
3.2.1	Messung von Potentialen in Immersion und unter atmosphärischen Bedingungen	55
3.2.2	Messung von galvanischen Strömen in Immersion und unter atmosphärischen Bedingungen	58
3.2.3	Charakterisierung von Kohlenstofffasern	60
3.2.4	Delaminationskinetik	61
3.2.5	Hybridproben	63
3.2.6	Kathodische Polarisation	64
3.2.7	Elektropolymerisation von Acrylsäure	66
3.3	Spektroskopie und Mikroskopie	69
4	Ergebnisse und Diskussion	70
4.1	Potentialmessungen	70
4.1.1	Immersion	70
4.1.2	Atmosphärische Bedingungen	77
4.2	Kontaktkorrosionsstrommessungen	84
4.2.1	Immersion	84
4.2.2	Atmosphärische Bedingungen	90
4.3	Charakterisierung und Aktivierung von C-Fasern	97
4.3.1	Differenzierung von unbehandelten und beschichteten C-Fasern	97
4.3.2	Faseraktivierung mittels Zyklovoltammetrie	99
4.4	Delaminationsversuche	106
4.4.1	Enthaftung von C-Fasern	106
4.4.2	Unterwanderung einer Klebstoffschicht	112
4.5	CFK-Metall-Hybridproben unter Korrosionsbelastung	116
4.5.1	Effekte am Metall	116
4.5.2	Effekte am CFK	118
4.5.3	Ursachen der CFK-Schädigung	121
4.6	Auswirkungen einer kathodischen Polarisation auf CFK	125
4.6.1	Nachbildung der CFK-Phänomene aus den Klimatests	125
4.6.2	Querzugfestigkeit	126
4.6.3	Klarlackbeschichtungen	129
4.7	Elektropolymerisation von Acrylsäure	131
4.7.1	PAA-Abscheidung auf Graphit	131

4.7.2	Chemische und thermische Stabilität der PAA-Schicht	133
4.7.3	PAA-Abscheidung auf CFK – Einfluss von Versuchsparametern	136
4.7.4	Polymerisationsmechanismus	142
4.7.5	Haftungsverbesserung durch PAA-Abscheidung.....	144
5	Übergreifende Diskussion.....	146
5.1	Korrelation von Elektrochemie und Hybridproben.....	146
5.2	PAA als alternative C-Faser-Beschichtung zur Haftungsverbesserung im Composite.....	148
	Literaturverzeichnis	150
	Abkürzungen & Formelsymbole.....	165

1 Einführung und Ziel der Arbeit

Für die Entwicklungsgeschichte der Menschheit spielen Werkstoffe und Werkstofftechniken eine entscheidende Rolle. Schon die »frühen Ingenieure« haben mit den damals zur Verfügung stehenden Materialien sinnvolle Konstruktionen und Bauweisen konzipiert. Nach Abbildung 1-1 wird deutlich, dass sich Werkstoffe und insbesondere deren Bedeutung bzw. Wichtigkeit im zeitlichen Verlauf signifikant ändern. Seit Mitte des vorigen Jahrhunderts ist eine erhebliche Zunahme der metallischen Materialien zu beobachten. Neben Stahl und Eisen sind dies vorzugsweise Leichtmetalle und Superlegierungen, angetrieben durch Innovationen in Luft- und Raumfahrt sowie im Automobilbau. In den letzten 30 Jahren fand vor allem eine relative Zunahme von Kunststoffen, Verbundwerkstoffen sowie keramischen Materialien statt. Diese Entwicklungen sind mit einer stets steigenden Werkstoffvielfalt im Sinne des »Multi-Material-Design« kombiniert. [1,2]

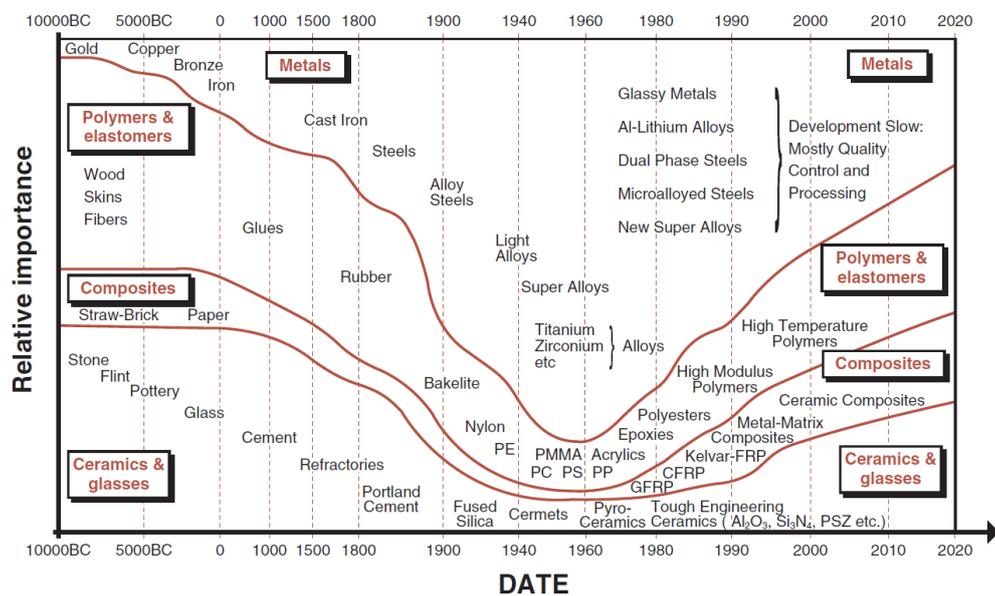


Abbildung 1-1: Entwicklung der Werkstoffe im zeitlichen Verlauf [2].

Der Ausstoß von Klimagasen kann als Hauptgrund für die Erderwärmung angesehen werden. Weltweit sind etwa 20% der CO₂-Emissionen auf den gesamten Verkehrssektor zurückzuführen. Mittlerweile wächst der politische Einfluss zur Reduzierung der CO₂-Emission. Nach EU-Verordnung sind gegenwärtig 130 g CO₂ pro gefahrenen Kilometer akzeptiert. Bis 2020 soll der CO₂-Ausstoß weiter auf 95 g/km gesenkt werden. Aus diesem Grund stellen die Verbrauchs- und Emissionseinsparung die größte technologische Herausforderung für die Automobilindustrie dar. [3,4]

Neben kontinuierlichen Verbesserungen im Antriebsstrang lässt sich eine Verbrauchsreduzierung primär durch das Absenken des Fahrzeuggewichts erreichen. 100 kg Gewichtsreduktion bewirken je nach Motorisierung eine Kraftstoffeinsparung von 0,3 l/100 km bis 0,5 l/100 km bzw. eine CO₂-Absenkung von bis zu 10 g/km. Außerdem führt eine geringere Fahrzeugmasse zu einem agileren und sicheren Fahrverhalten. Demzufolge hat die Gewichtsoptimierung aller Fahrzeugkomponenten eine herausragende Signifikanz. [1,2]

Heutzutage umfasst der Leichtbau nicht nur die Auswahl eines Werkstoffs sondern auch angepasste Fertigungstechnologien und Konstruktionsprinzipien. Als Lösungsansatz zu leichteren Fahrzeugkonzepten steht hier die Mischbauweise (Multi-Material-Design) im Fokus. Diese beinhaltet die Kombination mehrerer Werkstoffe (Al, Mg, Stahl, Verbundwerkstoffe, ...) und Fertigungsverfahren (Umformen, Gießen, Pressen, ...). Neben der Gewichtsreduzierung können darüber hinaus die positiven Eigenschaften der jeweiligen Materialien bestmöglich genutzt werden. [1,5]

In den letzten Jahren ist innerhalb der Automobilindustrie ein verstärkter Einsatz von Verbundwerkstoffen, speziell von kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen (CFK), wahrzunehmen [5,6]. Innerhalb der BMW Group wird CFK häufig im Verbund mit metallischen Legierungen eingesetzt. Sowohl in aktuellen (z. B. i3 und i8, siehe Abbildung 1-2) als auch in zukünftigen Modellerivaten ist die Hybridbauweise anzutreffen.



Abbildung 1-2: Die Modelle i3 und i8 der BMW Group – Beispiele für die Hybridbauweise [7].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist eine grundlegende Untersuchung des Korrosionsverhaltens von CFK-Metall-Hybridstrukturen. Zunächst wird mittels verschiedener elektrochemischer Messmethoden das Korrosionsverhalten der Materialkombinationen analysiert. Hierzu zählen Potential- und Kontaktkorrosionsstrommessungen sowohl in Immersion als auch unter atmosphärischen Bedingungen. Ebenso werden die Auswirkungen einer kathodischen Polarisation am CFK geprüft. Auftretende Schädigungseffekte (Blister, C-Faser-Matrix-Ablösung) und deren Ursachen sowie kinetische Delaminationsversuche stehen diesbezüglich im Fokus. Die aus der Elektrochemie gewonnenen Erkenntnisse werden mit Hilfe von Verbundprobekörpern in diversen Klimatests verifiziert.

Die Arbeit behandelt darüber hinaus die elektrochemische Differenzierung von Kohlenstofffasern in verschiedenen Modifikationen. Gleichzeitig wird versucht, die bei der Faseraktivierung auftretenden Prozesse zu charakterisieren und zu identifizieren. Des Weiteren werden die Grundlagen zur Elektropolymerisation von Acrylsäure, als Alternative zur klassisch anodischen Faseraktivierung mit nachfolgender Beschichtung, auf Graphit bzw. CFK erarbeitet. Gestützt werden sämtliche Versuche durch spektroskopische und mikroskopische Analysemethoden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Faserverbundwerkstoffe

2.1.1 Einführung

Die Kombination unterschiedlicher Materialien zu einem heterogenen Werkstoff wird als Verbundwerkstoff bezeichnet. Faserverbundkunststoffe (FVK) und faserverstärkte Kunststoffe bzw. Composites stellen eine Untergruppe dieser Werkstoffkategorie dar. Ziele der Verbundwerkstoffe sind Eigenschaften zu verbessern, Synergieeffekte zu nutzen sowie einen optimal zugeschnittenen Werkstoff für diverse Anwendungsgebiete herzustellen. [8,9]

Faserverbunde sind jedoch keine Erfindung des modernen Menschen, sondern stellen das Baukastenprinzip der Natur dar. Über Jahrmillionen hat die Evolution die Methode, Kräfte durch hochfeste Fasern aufzunehmen, als bestmöglichstes Leichtbauprinzip herausgearbeitet. Solch natürliche Faserverbundstrukturen sind u. a. in Tragstrukturen von Pflanzen und Pflanzenstängel bekannt. Ebenso kann der Knochenbau, die Muskulatur sowie diverse Schichtstrukturen als natürliche Faserverbundkonstruktionen angesehen werden. Außerdem zählt der älteste Konstruktionswerkstoff des Menschen, das Holz, zu dieser Werkstoffgruppe. Kennzeichen der Natur sind die anisotropen Materialien, d. h. Faserwerkstoffe mit gerichteten Eigenschaften. Die Faserrichtungen der natürlichen Konstruktionen entsprechen dem Kraftfluss und somit exakt den Richtungen der Hauptspannungen. [6,9,10-12]

Das Prinzip der Verstärkungswirkung von Fasern, wie von Flachs, Hanf, Seide, Wolle, usw., nutzten schon die Ägypter vor etwa 3000 Jahren. Ton und Lehmziegel wurden mit Stroh oder anderen Pflanzenfasern verstärkt. Eine weitere Anwendung des Verbundprinzips ist im Bauwesen anzutreffen. Seit ca. 170 Jahren werden Stahldrähte zur Verstärkung in Beton eingearbeitet. [6,11]

In den letzten Jahrzehnten ist ein permanent steigender Einsatz von FVK in verschiedenen Industriesektoren zu beobachten. Als Ursachen können ökonomische und ökologische Erfordernisse, wie z. B. technologische und wirtschaftliche Wettbewerbsfähigkeit, Ressourcenschonung sowie Reduktion von Schadstoffemissionen, genannt werden. Außerdem ist die Ausbreitung moderner Composites im 20. Jahrhundert eng mit der Entwicklung von Kunststoffen, insbesondere von Kunstharzen, verknüpft. Erhebliches Innovations- und Substitutionspotential gegenüber anderen Materialien führen zu positiven spezifischen Werkstoffeigenschaften. Kunststoffe repräsentieren einen idealen Klebstoff für Faserkonstruktionen, sind leicht, führen zu einer bemerkenswerten Haftung auf Fasern, sind korrosionsbeständig sowie einfach zu verarbeiten. Als Verstärkungsmaterialien für die Kunststoffmatrix werden derzeit vorwiegend Glasfasern eingesetzt. Alternativ können aber auch Kohlenstofffasern, Aramidfasern und Naturfasern verwendet werden. [6,8,13-15]

Die Einsatzgebiete der Faserverbundkunststoffe umfassen im Wesentlichen die Bereiche Luft- und Raumfahrt, Fahrzeugbau, Boots- und Schiffbau, Elektroindustrie, Maschinen- und Apparatebau, Chemie, Bauwesen, Energietechnik sowie Sport und Freizeit. [6,14,16-20]

FVK weisen gegenüber klassischen metallischen Werkstoffen zahlreiche herausragende Vorteile auf. Erhebliches Leichtbaupotential wird vorzugsweise durch hohe Festigkeiten und hohe

Steifigkeiten bei gleichzeitig niedriger Dichte erreicht. Elastisches Verformungsverhalten, hohes Energieabsorptionsverhalten, niedrige thermische Ausdehnungskoeffizienten, Korrosionsbeständigkeit sowie dynamische Belastbarkeit sind weitere positive Merkmale. Daneben können durch die Ausnutzung anisotroper Materialeigenschaften und diverser Kombinationsmöglichkeiten von Matrizen und Fasern maßgeschneiderte Werkstoffe konzipiert werden. [6,9,17,18]

Die Realisierung faserverstärkter Kunststoffe ist jedoch auch mit Herausforderungen verbunden. Aufgrund inhomogener und in der Regel anisotroper Eigenschaften des Composites ist die Auslegung und Dimensionierung von Strukturen komplex und anspruchsvoll. Zudem sind ein mögliches katastrophales Versagen, schwere Schadensdetektion, spezifische Materialeigenschaften und Verarbeitungsverfahren, geringe Zugfestigkeit senkrecht zur Faser sowie hohe Material- und Herstellkosten zu berücksichtigen. [6,9]

2.1.2 Werkstoffkomponenten

2.1.2.1 Verstärkungsfasern

Die Aufgabe von Fasern in einem Faserverbundkunststoff ist die Aufnahme von anliegenden Lasten. Durch starke atomare Bindungen können die benötigten hohen Steifigkeiten und Festigkeiten bei gleichzeitig möglichst geringer Dichte erreicht werden. Diese Forderungen können beispielsweise durch die Elemente B, C oder Si aus den ersten beiden Reihen des Periodensystems erfüllt werden. Die meisten Werkstoffe bilden in Faserform höhere Festigkeiten als in kompakter Form. Dies gilt auch für Kohlenstoff- und Glasfasern. Entscheidend für diese besonderen Eigenschaften sind folgende Mechanismen: [6,9]

- *Einfluss des Größeneffekts*
Statistisch beinhaltet ein kleines Werkstoffvolumen weniger festigkeitsreduzierende Fehlstellen bzw. Defekte.
- *Einfluss von Orientierungen*
Fertigungsverfahren wie Ziehen oder Spinnen führen zu verbesserten Eigenschaften in Faserlängsrichtung.
- *Verminderung von Kerben*
Die Kerbwirkung führt zu Spannungsüberhöhungen.
- *Auswirkung der Faserform auf den Versagensfortschritt*
Der Versagensverlauf wird durch Lastumverteilung erheblich verlangsamt.

Nach [6] ist eine Einteilung der lasttragenden Fasern wie folgt möglich:

- *Naturfasern*
z. B. Haare, Wolle, Seide, Flachs, Sisal, Hanf, Jute
- *Organische Fasern*
aus z. B. Polyethylen, Polyamid, Polyacrylnitril, Kohlenstoff
- *Anorganische Fasern*
aus z. B. Glas, Basalt, Quarz, Bor, Asbest
- *Metallfasern*
aus z. B. Stahl, Aluminium, Kupfer, Nickel, Wolfram

Einen bedeutsamen Marktanteil bei hoch beanspruchten Faserverbundkunststoffen haben vorzugsweise Glas-, Kohlenstoff- und Aramidfasern. Naturfasern werden primär für Innenverkleidungen eingesetzt, mit dem Ziel nachwachsende Rohstoffe zu integrieren. Für spezielle Anforderungen können alle weiteren Faserarten eingesetzt werden.

Glasfasern

Die wahrscheinlich erste von Menschenhand künstlich hergestellte Faser ist die Glasfaser. In Ägypten wurden vor etwa 3500 Jahren erstmals Glasfäden gezogen. Die industrielle Fertigung von Endlos-Textilglas fand aber erst im Jahre 1935 in den USA statt. [8,21]

Die Glasfaser gehört zur Gruppe der anorganischen Fasern. Die hohen Festigkeiten basieren auf stark kovalenten Bindungen zwischen Silizium und Sauerstoff (SiO_2). Als Resultat der dreidimensionalen Netzwerkstruktur bilden die Glasfasern isotrope Eigenschaften aus. Die SiO_2 -Ketten brechen durch zugesetzte Metalloxide, wie z. B. Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium, auf, blockieren somit die Ausbildung einer Ordnung und beeinflussen die Netzwerkstruktur sowie die Stärke der einzelnen Bindungen, siehe Abbildung 2-1. [6,9,22,23]

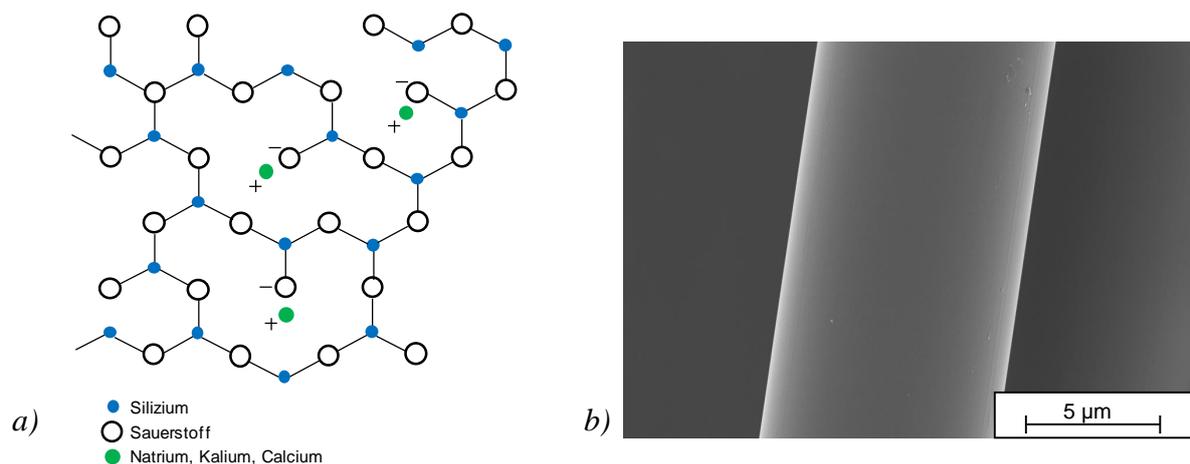


Abbildung 2-1: a) Netzwerkstruktur einer Glasfaser, nach [6,9,21-23].
b) REM-Aufnahme einer Einzelglasfaser.

Glas besitzt die Eigenschaft sehr langsam über einen großen Temperaturbereich vom flüssigen in den festen Zustand überzugehen. Aus diesem Grund lässt es sich sehr einfach zu dünnen Fasern umformen. Als Herstellungsprozess wird vorwiegend das sog. Düsenziehverfahren (Abbildung 2-2) eingesetzt. In einem mit hochfeuerfesten Steinen ausgemauerten Ofen werden Quarzsand, Kalkstein, Kaolin, Dolomit, Borsäure und Flussspat von einem Mischer kommend bei circa 1400 °C aufgeschmolzen, mehrere Tage geläutert und in flüssiger Phase über den sog. Vorherd zu den Spinddüsen (Bushings) geleitet. Die Spinddüsen sind so temperiert, dass das Glas aus bis zu 4000 düsenartigen Einzelöffnungen kontrolliert herausfließen kann und dabei fadenförmig erstarrt. Die Glasfäden haben beim Austritt aus der Düse noch einen Durchmesser von etwa 2 mm. Mit Hilfe schnell rotierender Aufwickelvorrichtungen werden die zähflüssigen Fäden verstreckt und ein angestrebter Durchmesser zwischen 5 µm und 24 µm erreicht. Während des Ziehprozesses erhalten die Fasern einen sehr feinen Überzug (0,5% bis 1%), die sog. Schlichte. Sie verklebt die einzelnen Filamente, schützt die empfindliche, spröde Glasoberfläche und verbessert die Haftung zur Matrix. [6,8,9,13,21,22]

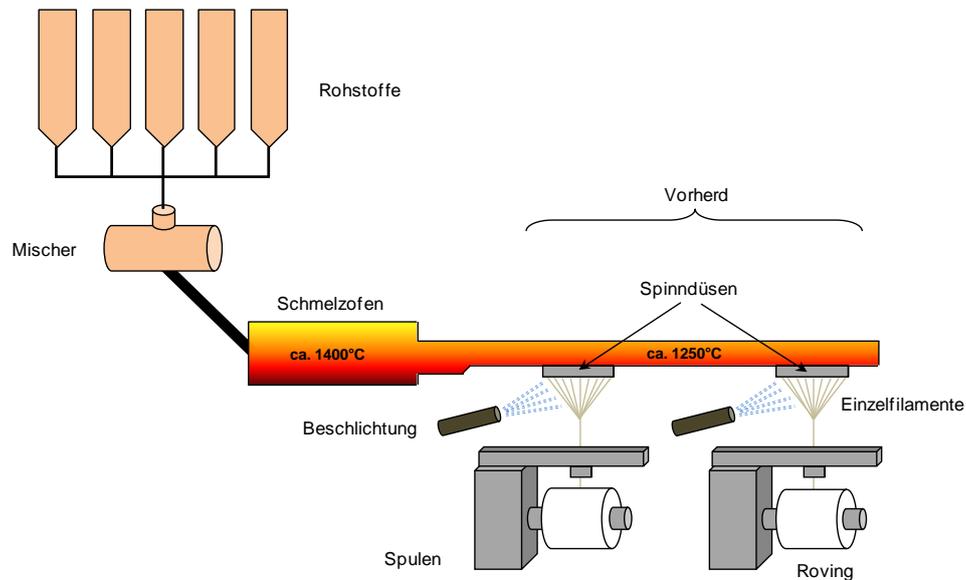


Abbildung 2-2: Herstellung von Textilglasfasern nach dem Düsenziehverfahren, nach [8,9,13].

Glasfasern besitzen viele positive Eigenschaften, u. a. einen niedrigen Preis, hohe Zug- und Druckfestigkeit, gute Drapierbarkeit, ausgezeichnete thermische und elektrische Isolationsfähigkeit, vollkommene Unbrennbarkeit, geringe Feuchtaufnahme, gute chemische und mikrobiologische Widerstandsfähigkeit sowie eine einfache Schadensdetektion. Der Hauptnachteil der Glasfasern ist der für viele Strukturbauteile zu niedrige Elastizitätsmodul. [6,8]

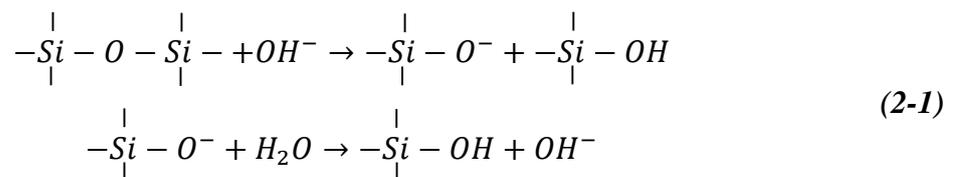
Tabelle 2-1: Richtwerte der chemischen Zusammensetzung und wichtige Eigenschaften verschiedener Glastypen, nach [6,8,9,13,21-23].

	polyvalentes Glas		säurebeständiges Glas		alkaliresistentes Glas	hochfestes Glas	
	E	ECR	C	AR	R	S	
Chemische Zusammensetzung [Gew.-%]							
SiO ₂	53 - 55	54 - 62	60 - 65	62	60	62 - 65	
Al ₂ O ₃	14 - 15	9 - 15	2 - 6	< 1	25	20 - 25	
CaO	20 - 24	17 - 25	14	5,3 - 5,5	6 - 9	--	
MgO	< 1	0 - 5	1 - 3	9	10 - 15	< 1	
B ₂ O ₃	6 - 9	--	2 - 7	--	--	0 - 1,2	
Na ₂ O	< 1	0 - 2	8 - 10	12 - 15	< 1	0 - 1,1	
ZrO ₂	--	--	--	16,7 - 17,3	--	--	
Eigenschaften							
Dichte [g/cm ³]	2,60	2,72	2,52	2,68	2,53	2,48	
Zugfestigkeit [N/mm ²]	3400	3400	2400	3000	4400	4400	
E-Modul [GPa]	73	73	70	73	86	87	
Bruchdehnung [%]	4,8	4,8	4,8	4,4	4,6	4,6	
therm. Ausdehnungskoeffizient [K ⁻¹] × 10 ⁻⁶	5,0	5,9	6,3	6,5	4,0	5,6	
Erweichungspunkt [°C]	850	880	750	770	980	1050	

Je nach chemischer Zusammensetzung der Glasfasern lassen sich verschiedene Festigkeitswerte, Elastizitätsmodule sowie Eigenschaftsspektren erzielen, siehe Tabelle 2-1. Anzumerken ist, dass die Werte aus verschiedenen Literaturquellen teils differieren [6,8,9,13,21-23]. Bei der Electrical-Glasfaser (E-Glasfaser) handelt es sich um eine Standardglasfaser mit einem Marktanteil von mehr als 90%. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Fasertyp im untersuchten kohlenstofffaserverstärkten Kunststoff als Ablagegewebe eingesetzt.

Standardglasfasern vom Typ E sind weder für den Einsatz in stark saurer noch in stark alkalischer Umgebung geeignet. Nach [6] ist in beiden Fällen mit einer Minderung der Zugfestigkeit zu rechnen, siehe Abbildung 2-3 a). Durch Diffusion, vorwiegend aber auch durch Mikrorisse innerhalb der Polymermatrix, können korrosive Medien zur Glasfaser gelangen. Der Säureangriff beruht auf einem selektiven Auslaugprozess der Netzwerkwandler und -bildner, bei dem nur noch ein Siliziumoxid-Gerüst zurückbleibt. Dieser Vorgang verläuft mit steigenden Temperaturen schneller und ist in der Randzone der Fasern effektiver. Aufgrund des Materialverlusts und der Schwächung des Netzwerks kommt es zur Bildung spiralförmiger und axialer Risse. [6,9,22,24]

Eine alkalische Belastung ist über hundertmal stärker als ein Säureangriff. Bei einem Laugenangriff spalten die OH⁻-Ionen die Sauerstoffbrückenverbindungen auf und führen zur Auflösung des Glasnetzwerks. Die glatten Glasfaseroberflächen werden rau und porös, siehe Abbildung 2-3 b). Die chemischen Reaktionen nach Gl. (2-1) beschreiben den Degradationsprozess. [22,25-27]



Der basische Angriff ist erheblich von der Art des alkalischen Milieus sowie vom pH-Wert abhängig. Die alkalische Schädigung bildet sich mit zunehmenden pH-Wert stärker aus. Die Beständigkeit gegenüber Basen ist im Vergleich zur Wasser- und Säurebeständigkeit äußerst gering. Glasfasern mit einem erhöhten Zirkonoxidanteil weisen eine gute Laugenbeständigkeit auf. Dies lässt sich damit erklären, dass auf der Glasoberfläche eine schwer lösliche, undurchlässige Schicht aus Zirkonhydroxid bzw. hydratisiertem ZrO₂ gebildet wird. Diese passivierende Schicht stellt eine Barriere dar, die den Diffusionsprozess erheblich hemmt. [22,25,28]

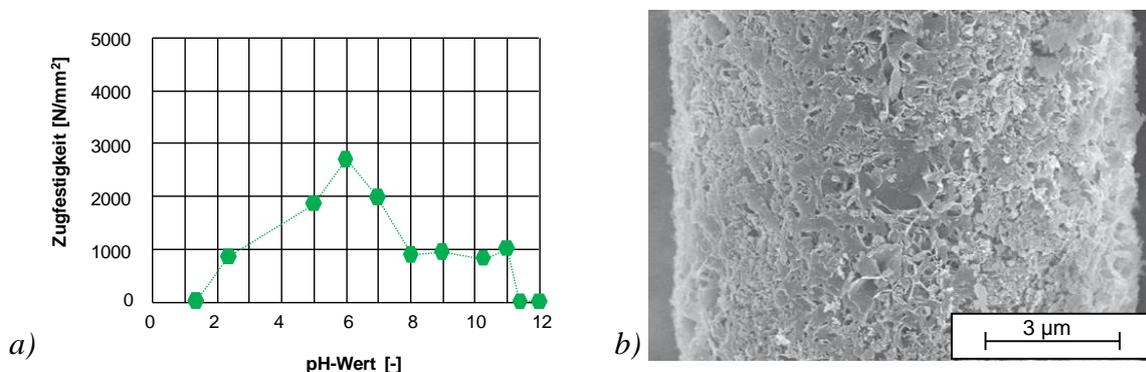


Abbildung 2-3: Chemikalienbeständigkeit von E-Glasfasern

a) Zugfestigkeitsabfall infolge saurer oder alkalischer Umgebung, nach [6].

b) REM-Aufnahme einer Glasfaser Typ E nach alkalischer Belastung [27].

Ebenso kann durch diverse Glasfaserschichten, sog. Liner [6], oder auch durch Schutzlaminaten mit Vliesen und Matten aus chemikalienbeständigem C- bzw. ECR-Glas der Widerstand gegen basischen Angriff erhöht werden.

Einzelglasfasern werden nur in Ausnahmefällen verwendet. Häufig erfolgt aus verarbeitungstechnischen Gründen eine textiltechnische Aufbereitung. Vorwiegend kommen Rovings, Matten, Garne sowie geschnittenes Textilglas zum Einsatz. [6,8]

Kohlenstofffasern

Aufgrund der Tatsache, dass Glasfasern einen relativ geringen E-Modul besitzen, begab man sich in den 50er Jahren auf die Suche nach Alternativen. Die Kohlenstofffasern, auch Carbon- oder C-Fasern genannt, repräsentieren ein herausragendes Eigenschaftsbild und sind aus heutiger Sicht die interessantesten Verstärkungsfasern innerhalb der Verbundwerkstoffe. [8,21]

Die Graphitschicht ist das grundlegende Strukturelement der Kohlenstofffaser. Die Elementarzelle des Graphitkristalls ist in Abbildung 2-4 a) gezeigt. Die Ausrichtung dieser Schichtstruktur ist entscheidend für die Festigkeit und den Modul der Faser in Faserrichtung. Der theoretische Modul in Faserrichtung beträgt 1050 GPa (starke kovalente Bindungen), quer zur Faserrichtung lediglich nur 35,7 GPa (schwache van der Waal'sche Bindungen). Dies verdeutlicht das stark ausgeprägte anisotrope Verhalten dieses Fasertyps. Aus den Bindungsenergien lassen sich diese theoretischen Werte errechnen. Sie können allerdings nur erreicht werden, wenn das Gitter komplett besetzt ist, also keine Fehlstellen enthält. [9,12,21,29-31]

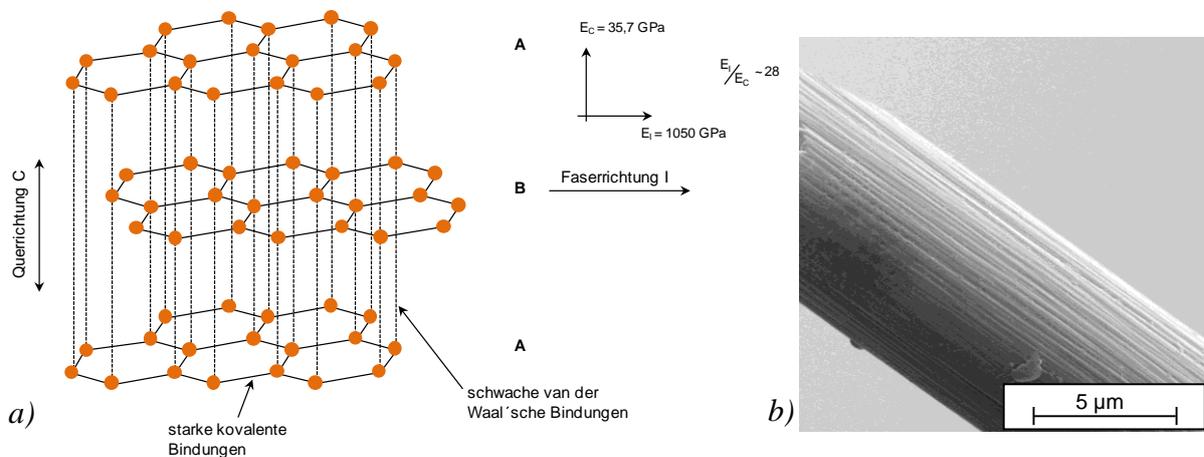


Abbildung 2-4: a) Ideale hexagonale Graphitstruktur einer Kohlenstofffaser, nach [6,9,21,29].
b) REM-Aufnahme einer C-Faser.

Kohlenstofffasern können aus verschiedenen Ausgangsstoffen, sog. Precursor, hergestellt werden. Nach [8] basieren nahezu 90% der 2012 hergestellten C-Fasern auf der Textilfaser Polyacrylnitril (PAN). Daneben können als Precursor das aus Steinkohleteer und Petroleum gewonnene Mesophasenpech (MPP), Zellulose oder auch Polyamide eingesetzt werden. [6,21,23] Prinzipiell sind die unterschiedlichen Wege zur Carbonfaser vergleichbar. Aus organischen Ausgangsmaterialien wird über eine unschmelzbare Zwischenstufe unter Formerhalt karbonisiert und alle Elemente bis auf den Kohlenstoff abgespalten. Mit steigender Temperatur und damit zunehmender Graphitisierung ist eine Eigenschaftverbesserung verbunden. Am Ende des Prozesses bestehen die Kohlenstofffasern zu über 90% aus C-Atomen.

Beim technisch wichtigsten Verfahren zur Herstellung von C-Fasern wird als Ausgangsprodukt Polyacrylnitril verwendet. Als Standardprodukt der Textilindustrie ist PAN preisgünstig und verfügbar. Der Precursor wird in einem Lösungsmittelspinnprozess produziert. [8,13] Die Umwandlung der PAN-Faser in eine Kohlenstofffaser ist zeit- und energieaufwändig und läuft in folgenden Prozessschritten nacheinander ab, siehe Abbildung 2-5: [6,8,9,16,21,32]

- Stabilisierung
- Karbonisierung
- Graphitisierung
- Oberflächenbehandlung
- Aufbringen des Sizing

In einer ersten Stufe findet die Stabilisierungsreaktion für 60 min bis 120 min bei 200 °C bis 300 °C in einem oxidierenden Milieu statt. Hierbei erfolgt eine Abspaltung des Wasserstoffs (Dehydrierung der C/C-Kette) sowie eine Zyklisierung der Nitrilgruppe in ein sogenanntes Leiterpolymer. Die so entstandene unschmelzbare Faser ist Voraussetzung für die anschließende Karbonisierung. Dieser Prozessschritt wird häufig etwas unpräzise als »Oxidation« bezeichnet.

Unter Stickstoffatmosphäre wird die Karbonisierung bei hohen Aufheizgeschwindigkeiten und Temperaturen von 800 °C bis 1800 °C durchgeführt. Die Faser wird innerhalb dieses Prozesses thermisch abgebaut, d. h. Nicht-Kohlenstoffatome werden abgespalten, und es kommt zur Ausbildung von Kohlenstoffringen. Ein Masseverlust von etwa 50% ist zu verzeichnen.

Die erhaltenen Festigkeiten und Zugmodule werden entscheidend von der Behandlungstemperatur beeinflusst. Bei Temperaturen oberhalb 2500 °C erfolgt in Schutzgasatmosphäre die Graphitisierung, bei der die Orientierung der Graphitebenen parallel zur Faserachse erhöht wird und die Fehlstellen ausheilen. Je nach Endtemperatur werden die Faserklassen hochfeste Fasern (HT, 1200 °C bis 1500 °C), Zwischenmodulfasern (IM, 1500 °C bis 1800 °C) sowie Hochmodulfasern bzw. Ultrahochmodulfasern (HM, UHM, bis 3000 °C) differenziert.

Der vierte Prozessschritt beinhaltet die Oberflächenbehandlung der Kohlenstofffasern, um die Haftung zwischen Matrix und Carbonfasern zu verbessern und somit die mechanischen Eigenschaften von C-Faser-Verbunden zu optimieren. [23,16,43] Hierzu stehen eine Vielzahl von Oberflächenmodifikationsmethoden zur Verfügung, die in Kapitel 2.2 näher beschrieben werden.

Abschließend werden, ähnlich wie bei Glasfasern, dünne Polymerschichten zum Schutz der Fasern, zur Benetzbarkeitserhöhung sowie zur Haftungssteigerung aufgetragen. [33,34] Nach [23,35] variiert die Menge der Schlichte zwischen 0,5 Gew.-% und 1,5 Gew.-% je nach Typ und Anwendung der Fasern. Vorzugweise kommen modifizierte Epoxidharze als Schlichte bzw. Sizing zum Einsatz.

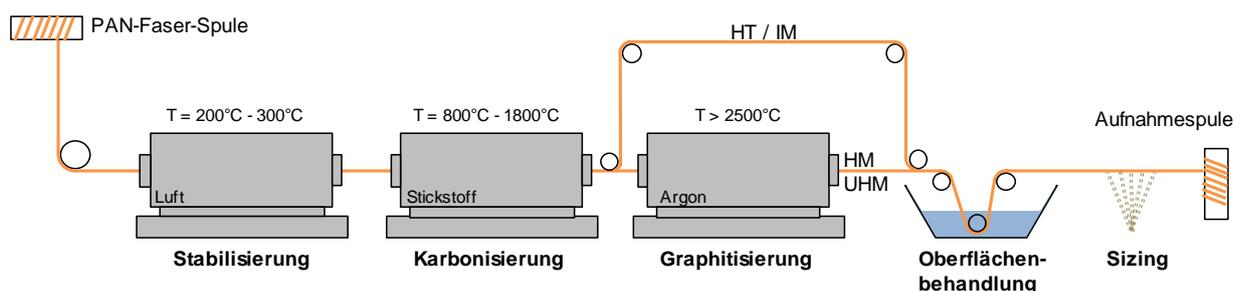


Abbildung 2-5: Herstellungsprozess von C-Fasern auf PAN-Basis, nach [8,9,21].

Kohlenstofffasern besitzen zahlreiche Vorteile, u. a. eine geringe Dichte, extrem hohe Festigkeiten und Elastizitätsmodule in Faserrichtung, exzellentes Ermüdungsverhalten, nahezu linear-elastisches Verhalten, Beständigkeit gegenüber den meisten Säuren und Basen, Durchlässigkeit für Röntgenstrahlung sowie eine elektrisch und thermisch gute Leitfähigkeit. Als Nachteile sind insbesondere der hohe Faserpreis, die geringe faserparallele Druckfestigkeit sowie das spröde Materialverhalten zu nennen. [6,9]

Die wichtigsten Eigenschaften der vier Standard-C-Faser-Typen auf PAN-Basis sind in Tabelle 2-2 zusammengefasst. Zu berücksichtigen ist, dass die Literaturquellen zum Teil deutlich voneinander abweichen und unvollständig sind. [6,17,19,21,23]

Die Lieferform von Carbon-Fasern ist in der Regel ein endloses, auf eine Spule aufgewickeltes Tow bzw. Roving. Diese Tows setzen sich aus vielen Einzelfilamenten zusammen, wobei die Anzahl der Filamente mit der K-Zahl (1 K = 1000 Filamente pro Tow) spezifiziert wird. [6,21]

Tabelle 2-2: Physikalische Kennwerte von Kohlenstofffaser-Typen auf PAN-Basis, nach [6,17,19,21,23].

	Kohlenstofffasern auf PAN-Basis			
	<i>hochfest</i>	<i>intermediär</i>	<i>hochsteif</i>	<i>hochsteif/ hochfest</i>
	HT	IM	HM	HMS
Eigenschaften				
Dichte [g/cm ³]	1,74	1,80	1,83	1,85
Zugfestigkeit längs [N/mm ²]	3500	5600	2400	3600
E-Modul längs [GPa]	235	292	400	550
E-Modul quer [GPa]	28	--	15	--
therm. Ausdehnungskoeffizient längs [K ⁻¹] × 10 ⁻⁶	-0,46	--	-1,1	--
therm. Ausdehnungskoeffizient quer [K ⁻¹] × 10 ⁻⁶	12,5	--	31	--
Faserdurchmesser [µm]	~ 7	~ 5	~ 6,5	~ 5

2.1.2.2 Polymere Matrixsysteme

Um ein formstabiles Bauteil zu erhalten werden die Verstärkungsfasern mit einem Kunststoff, der Matrix, imprägniert. Der so aufgebaute Werkstoff wird Faserverbundkunststoff genannt. Dem Matrixsystem kommen folgende, bedeutende Aufgaben zu: [6,9,18,32]

- Krafteinleitung in die Faser
- Kraftüberleitung von Faser zu Faser
- Schutz der Fasern vor Umgebungseinflüssen (Chemikalien, UV-Strahlung)
- Sicherung der geometrischen Lage der Fasern und der äußeren Bauteilgestalt
- Aufnahme von mechanischen Lasten vorwiegend bei Beanspruchungen quer zur Faser und bei Schubbelastung
- Schutz der Fasern bei Druckbeanspruchung gegen Schubknicken

Dementsprechend werden sämtliche Eigenschaften des Verbunds von der Matrix maßgeblich beeinflusst. Hierzu zählen u. a. Dichte, Steifigkeit, Festigkeit, Kriech- und Relaxationsverhalten, Ausdehnungskoeffizient, Leitfähigkeit, Chemikalienbeständigkeit sowie Witterungs- und Alterungsbeständigkeit. [6]

Von besonderer Bedeutung für die Qualität eines FVK ist die Grenzflächenhaftung, das sog. Interface, zwischen Matrix und Faser. Es wird durch explizite Behandlung der Faseroberfläche und/oder Applizierung einer Schlichte bzw. Sizing beeinflusst. [21] Prinzipiell können als polymere Matrixsysteme Duroplaste, Thermoplaste oder auch Elastomere zum Einsatz kommen.

Duroplaste

Die in der Faserverbundtechnik meist verwendeten Matrixsysteme sind Duroplaste. Aufgrund der chemischen Vernetzungsreaktion, der sog. Härtung, werden die Duroplaste auch als Reaktionsharze deklariert. Durch die Zugabe eines Härters werden die flüssigen oder schmelzbaren Harze ohne Abspaltung flüchtiger Komponenten durch eine Polyaddition bzw. Polymerisation räumlich engmaschig zu amorphen, hochmolekularen Stoffen vernetzt. Die Reaktion kann durch Wärme, Strahlung oder Katalysatoren beschleunigt werden. Wesentlich für den Einsatz dieses Kunststofftyps ist eine ausgeprägte niedrige Viskosität innerhalb des Verarbeitungsfensters, die eine einfache Benetzung der Fasern ermöglicht. Daneben sind noch Vorteile wie hoher Elastizitätsmodul, geringe Kriechneigung sowie gute thermische und chemische Beständigkeit kennzeichnend. [6,16,18]

Primär werden in der Faserverbundtechnik folgende Reaktionsharztypen verwendet: [8,9,16,18,19]

- Ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze)
- Vinylesterharze (VE-Harze)
- Epoxidharze (EP-Harze)
- Phenolharze (PF-Harze)
- Methacrylatharze (MA-Harze)

Epoxidharze werden als polymere Matrixsysteme für hochbeanspruchte Bauteile in Luft- und Raumfahrt, im Automobil- und Elektrobereich sowie für Hochleistungs-Sportgeräte eingesetzt. Die Polyaddition stellt bei diesem Harztyp den Härtungsmechanismus dar. Epoxidharz- und Härtermoleküle reagieren exotherm miteinander und müssen dementsprechend in einem streng stöchiometrischen Verhältnis gemischt werden. Kennzeichnend für die Epoxidharze sind die äußerst reaktionsfähigen, endständigen Epoxidgruppen, bestehend aus einem Dreiring zwischen zwei C-Atomen und einem O-Atom. Dieser ist stark gespannt und neigt unter dem Angriff von aktiven Wasserstoffatomen zum Öffnen. Das Wasserstoffatom des Härters wird dabei an das Sauerstoffatom der Epoxidgruppe gebunden. Die entstehende polare OH-Gruppe ist Ursache für die erwiesene gute Haftung der EP-Harze. Das Stickstoffatom aus der Aminogruppe reagiert mit dem endständigen C-Atom. Auf diese Art und Weise bilden mehrfunktionelle Epoxide mit mehrfunktionellen Härtern ein dreidimensionales Netzwerk aus. Eine Polyadditionsreaktion zwischen einem Epoxidharz und einem Diamin als Härter ist beispielhaft in Abbildung 2-6 gezeigt. [8,9,16,21,36,37]

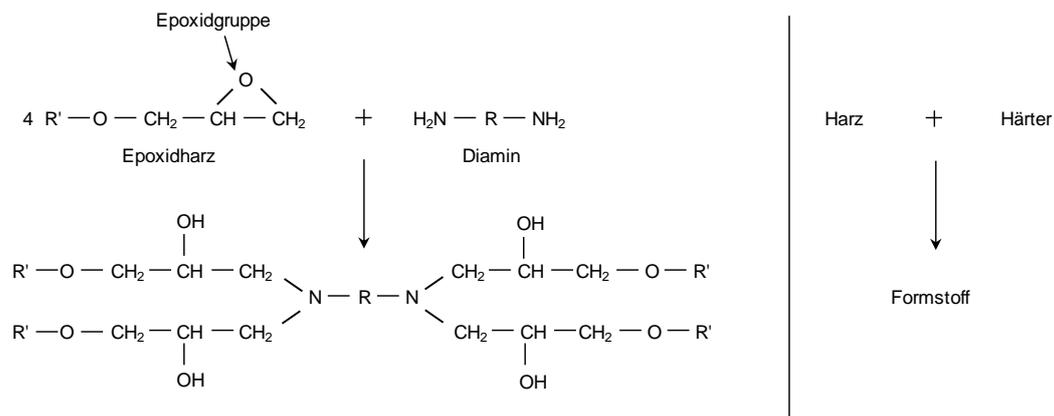


Abbildung 2-6: Polyadditionsreaktion zwischen Epoxidharz und Diamin, nach [9,21].

Als Härterkomponenten stehen prinzipiell drei Arten zur Auswahl, die aliphatischen Polyamine, beispielsweise Ethylendiamin, Diethylentriamin oder Triethyltetramin, die cycloaliphatischen Amine, vorzugsweise Isophorondiamin, sowie die aromatischen Aminhärter, u. a. m-Phenylendiamin, Methylendianilin und Dicarbonsäureanhydride. Insbesondere können durch die Variantenvielfalt des Härter die End Eigenschaften variiert und auf spezielle Anwendungen zugeschnitten werden. [8]

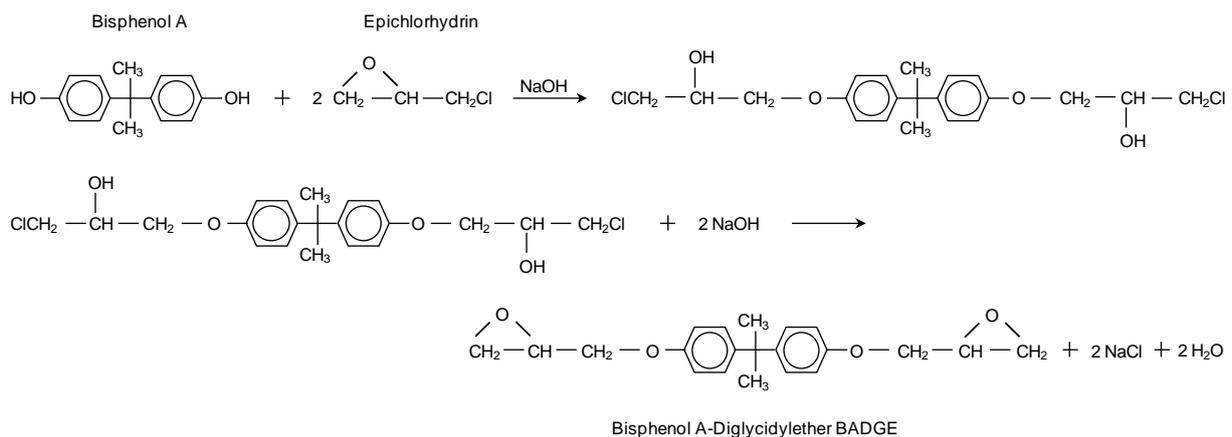


Abbildung 2-7: Herstellung von Epoxidharzen auf Basis von Bisphenol A und Epichlorhydrin, nach [8,21].

Die Molekülketten der Epoxidharze sind heutzutage nahezu ausschließlich Umsetzungsprodukte von Bisphenol A und Epichlorhydrin, siehe Abbildung 2-7. Die Kondensationsreaktion findet im alkalischen Milieu statt und führt in zwei Schritten unter Bildung von Natriumchlorid und Wasser zu Diglycidylethern (Bisphenol A-Diglycidylether – BADGE). [8,21]

Nach [38] ist zu beachten, dass BADGE mit noch im Reaktionsgemisch enthaltenem Bisphenol A zu höhermolekularen linearen Polyethern weiterreagieren kann. Die Reaktion lässt sich jedoch durch gezielten Überschuss an Epichlorhydrin beeinflussen, sodass Epoxidharze mit endständigen Epoxid- und mittelständigen Hydroxylgruppen gebildet werden, siehe Abbildung 2-8. Die Größe n repräsentiert dabei ein Maß für die Molekülkettenlänge und somit auch für das Molekulargewicht.

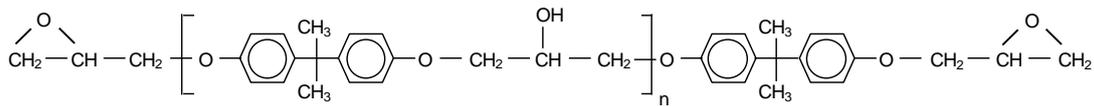


Abbildung 2-8: Linearer Polyether mit endständigen Epoxid- und mittelständigen Hydroxylgruppen, nach [21,38-41].

Zur Viskositätsreduzierung und zur Verbesserung der UV-Stabilität finden cycloaliphatische, wie z. B. Butylglycidylether, und aliphatische Epoxidharze, u. a. Vinylcyclohexandioxid oder Hexahydrophthalsäure-Diglycidylester, Anwendung. [8]

Um die Härtingszeiten in einem vertretbaren Rahmen zu halten werden Temperaturerhöhungen und diverse Beschleuniger eingesetzt.

Thermoplaste

Der Nachteil des spröden Werkstoffverhaltens duroplastischer Matrixsysteme führt zur Verwendung thermoplastischer Polymere im Bereich Faserverbundkunststoffe. Thermoplaste sind aus linearen oder verzweigten Makromolekülen aufgebaut, die räumlich bzw. chemisch nicht miteinander vernetzen, sondern durch physikalische Bindungen zusammengehalten werden. Damit resultiert bei erhöhten Temperaturen eine verstärkte Kriechneigung. Thermoplaste sind bei Raumtemperatur fest und werden erst durch Erwärmung auf Temperaturen vorwiegend über 200 °C in den Schmelzzustand überführt. In diesem Temperaturbereich sind sie um- bzw. umformbar und hochviskos. Durch Abkühlung erstarrt das thermoplastische Polymer wieder zu einem harten und zähen Werkstoff. Da die Moleküle sich chemisch nicht verändern, ist dieser Prozess reversibel und kann beliebig oft wiederholt werden. Demzufolge sind Thermoplaste verschweißbar und durch das Aufschmelzen einfach und kostengünstig zu recyceln. Außerdem ist die kurze Verarbeitungszykluszeit von großer Bedeutung. Der Hauptnachteil beim Einsatz dieses Matrixtyps ist das rheologische Verhalten. Thermoplastschmelzen sind hochviskos und erschweren dadurch Imprägnierung, Konsolidierung sowie fehlerfreie Verarbeitung der FVK. Mechanische Eigenschaften, wie E-Modul, Härte sowie Zugfestigkeit, werden durch teilkristalline oder amorphe Bereiche beeinflusst. Zusammenfassend können die Differenzen hinsichtlich Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften zwischen duroplastischen Harzsystemen und Thermoplasten in [9] nachgelesen werden. [6,18,21]

Folgende thermoplastische Matrixsysteme werden vorzugsweise in faserverstärkten Kunststoffen eingesetzt: [8,18,19,21]

- Polypropylen (PP)
- Polyethylenterephthalat (PET)
- Polyamid (PA)
- Polysulfone und -sulfid (PSU, PES, PPS)

Elastomere

Im Gegensatz zu den Duroplasten weisen die Molekülketten der Elastomere räumlich schwach vernetzte Strukturen auf. Ein hoher Grad an reversibler Verformbarkeit bzw. Dehnbarkeit ist die Folge. Außerdem ist dieser Matrixtyp weder schmelzbar noch schweißbar. Bei hoch belasteten Strukturbauteilen werden Elastomere aufgrund zu geringer Steifigkeit nur selten berücksichtigt. [6]

2.1.2.3 Faser-Matrix-Grenzfläche

Bestmögliche Eigenschaften kann ein Faserverbundkunststoff nur dann erzielen, wenn die auftretenden Kräfte in die Verstärkungsfasern eingeleitet werden können. Eine optimale Haftung zwischen Faser und Matrix ist hierfür Grundvoraussetzung. Die meisten polymeren Matrixsysteme weisen jedoch nur eine geringe chemische Affinität zu den Fasern auf. Demzufolge werden Substanzen verwendet, die die Anbindung der beiden Komponenten verbessern. Matrixseitig werden dem Kunststoff spezielle funktionelle Gruppen zu dosiert, um die Haftung an die Verstärkungsfasern zu erhöhen. Generell wird jedoch vorwiegend die Faseroberfläche behandelt bzw. mit einem dünnen Überzug von etwa 200 nm (Schlichte, Sizing) versehen, siehe Kapitel 2.1.2.1. [6,9,18,32]

Textil weiterzuverarbeitende Glasfasern erhalten direkt nach ihrem Herstellungsprozess eine haftmittelfreie Textilschlichte, die aus Weichmachern, Filmbildnern und Gleitmitteln zusammengesetzt ist. Dadurch werden die Garne geschmeidig, der Reibwiderstand reduziert und ein mechanischer Schutz für die Verstärkungsfasern generiert. Nach dem Verarbeitungsprozess wird die Textilschlichte im Temperaturbereich zwischen 400 °C bis 600 °C häufig abgebrannt. Anschließend wird die sog. Kunststoffschlichte, auch Finish genannt, auf die Verstärkungstextilien oder auf die Glasfasern, die direkt ins Laminat eingearbeitet werden, appliziert. Das Finish enthält neben Additiven und Filmbildnern vor allem haftvermittelnde Substanzen, die auf Silanbasis aufgebaut sind. [6]

Die Anbindung des Organosilans an die Glasfaser sowie an das Polymer kann folgendermaßen beschrieben werden: Zunächst werden die Alkoxygruppen (OR) der funktionellen Silane mit Wasser hydrolysiert. Die OH-Gruppen der dabei entstehenden organischen Silanole binden mittels Polykondensation an die OH-Gruppen der Glasoberfläche kovalent an oder bilden Wasserstoffbrücken aus. Die Silanolgruppen reagieren untereinander ebenfalls durch eine Polykondensationsreaktion, wodurch ein Siloxannetzwerk ausgebildet wird. Mit Hilfe ausgewählter funktioneller Gruppen des Organosilans (möglichst hohe Reaktivität gegenüber Polymer) kann eine Anbindung zur Matrix erfolgen. Abbildung 2-9 zeigt schematisch den Reaktionsverlauf zwischen Glasfaser, Haftvermittler γ -Aminopropyltriethoxysilan sowie Epoxidharz. [9,16,18,23]

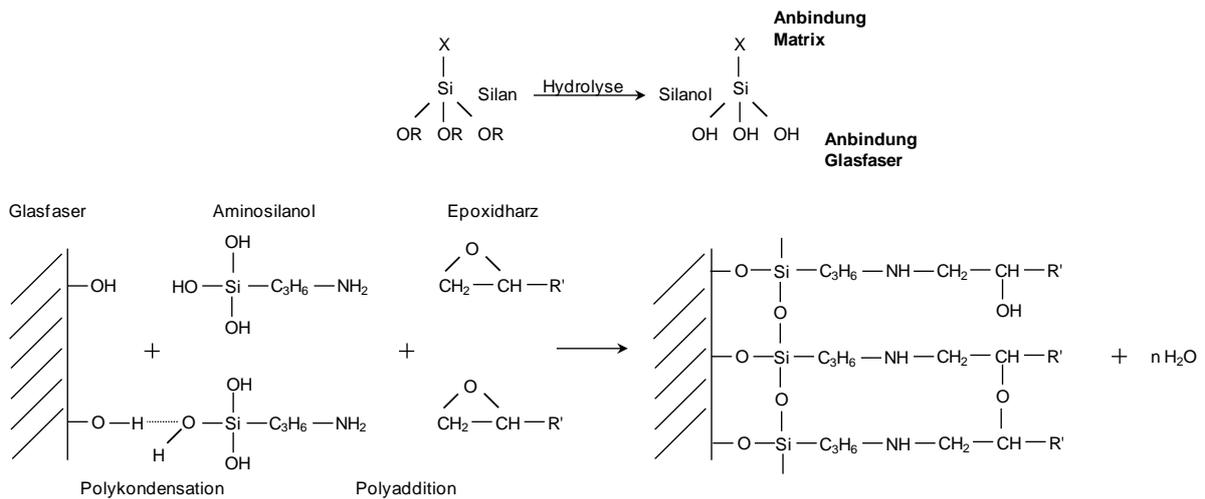


Abbildung 2-9: Reaktionsverlauf eines Glasfaser-Haftvermittler-Verbunds, nach [9,16].

Bei Kohlenstofffasern wird eine verbesserte Haftfestigkeit zur Matrix in erster Linie durch die Erzeugung funktioneller bzw. polarer Gruppen, beispielsweise Carboxyl- und Carbonylgruppen, auf der Faseroberfläche erreicht. Nach [30,42,43] können diese mit den reaktiven Gruppen des Polymers kovalente Bindungen erzeugen oder zumindest Dipol-Dipol Wechselwirkungen generieren, entsprechend Abbildung 2-10. Reaktive Oberflächengruppen werden industriell vor allem durch oxidative Verfahren gebildet. Eine detaillierte Betrachtung verschiedener Faseraktivierungsprozesse und deren Auswirkungen erfolgt in Kapitel 2.2. Eine anschließend applizierte Schichte auf Epoxidharzbasis oder anderen Harzmischungen wird ergänzend als Schutzschicht der Einzelfilamente während der Weiterverarbeitung sowie als kovalent vernetzender Haftvermittler eingesetzt. [6,16,31-33,37,44-46]

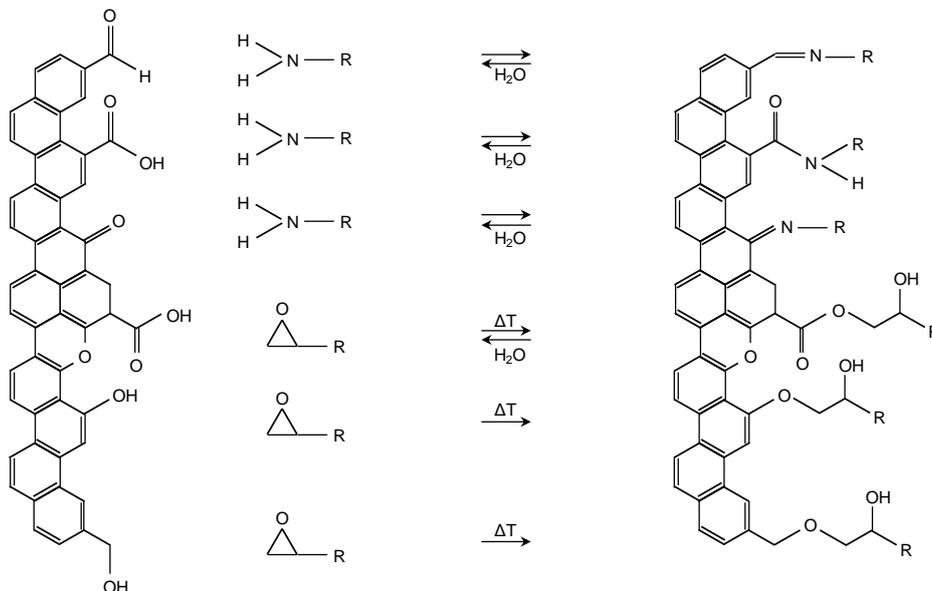


Abbildung 2-10: Mögliche Reaktionen zwischen funktionellen Gruppen auf C-Faseroberflächen und Epoxidharz bzw. Aminhärtter, nach [30,42,43].

2.1.3 Textile Halbzeuge

2.1.3.1 Textile Faserhalbzeuge

Bei Faserverbundkunststoffen werden nahezu ausschließlich Endlosfasern verwendet. Neben dem direkten Einsatz von Verstärkungsfasern in Form von Garnen oder Rovings in der Prepregtechnologie, der Wickeltechnik oder der Pultrusion werden vor allem für anspruchsvolle Anwendungen textile Halbzeuge als Zwischenstufe gebraucht. Da im Leichtbau vorwiegend dünnwandige Lamine gefordert werden, handelt es sich meist um flächige textile Halbzeuge. Die Unterteilung erfolgt im Wesentlichen durch die Art der Faserfixierung, z. B. durch Verweben, Vernähen, Verkleben oder Nadeln. Eine Einteilung der textiltechnischen Halbzeuge für FVK ist in Abbildung 2-11 gezeigt. [6,9,14,16,32]

Das Fasergewebe ist ein vielfach eingesetztes textiles Halbzeug. In der Regel verlaufen die Rovings in zwei zueinander orthogonal orientierte Faserrichtungen und werden als Kett- und Schussfaden bezeichnet. Dadurch entsteht eine bidirektionale Verstärkungswirkung im Composite. Je nach Anordnung der Kreuzungspunkte werden das Drapierverhalten, die Permeabilitätscharakteristik sowie die mechanischen Eigenschaften bestimmt und die Webarten Atlasbindung, Kreuzkörperbindung sowie Leinwandbindung unterschieden. Um die teils starken Krümmungen des Rovings beim Umschlingen der Fasern in einem Gewebe (Ondulation) zu vermeiden und somit das gesamte Potential der mechanischen Eigenschaften abrufen zu können, werden Gelege bzw. Multiaxialgelege angefertigt. Bei unidirektionalen Gelegen sind die Rovings bzw. Filamente alle parallel verlaufend. Multiaxialgelege sind hingegen aus mehreren, in verschiedene Richtungen übereinandergelegte Lagen aufgebaut. Außerdem kann bei Gelegen die große Zeitersparnis beim Drapieren als weiterer Benefit genannt werden. Bei niedriger Bauteilbeanspruchung, wie z. B. für Verkleidungsteile, werden vorzugsweise Fasermatten eingesetzt. Die drei wichtigsten Matten-Konfigurationen sind die Endlos-, Schnitt- und vernadelte Fasermatte. Die Fasern liegen bei allen Varianten flächig und wirt vor, so dass die Lamine isotrope Eigenschaften aufweisen. Mattenähnlich, jedoch deutlich feiner strukturiert, sind die Vliese. Sie werden in erster Linie zur Verbesserung der Laminatoberfläche verwendet. Maschenware, wie Gestricke und Gewirke, werden für komplexe, zum Teil auch räumliche Textilgeometrien gefertigt. [6,8,9,12,14-16,18,19,32,47]

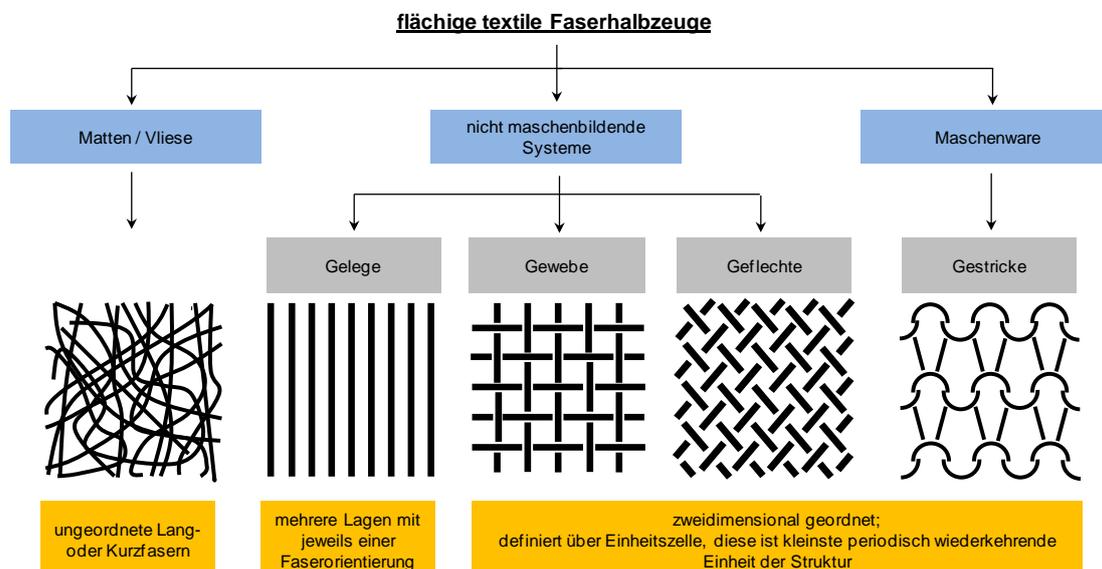


Abbildung 2-11: Einteilung der zweidimensionalen textilen Halbzeuge, nach [6,9,14,16,32].

2.1.3.2 Preforms

Eine Preform, auch textiler Vorformling genannt, ist eine komplexe zwei- oder dreidimensionale endkonturnahe Faserverstärkungsstruktur, die in einem anschließenden Verarbeitungsverfahren zu imprägnieren und in einen konsolidierten Faserverbundkunststoff zu überführen ist. Hinsichtlich Kosten und Eigenschaften ist die Preform ein ausschlaggebender Bestandteil der Produktionskette. Prinzipiell soll mit dem Vorformling sowohl die äußere Geometrie als auch die mechanisch belastbare Verstärkungsstruktur des später hergestellten Bauteils bestmöglich abgebildet werden. Zur Fixierung der Faserstruktur wird bei vielen Preformprozessen ein polymerer Binder verwendet. Der Binderanteil ist im Bereich zwischen drei bis sieben Gewichtsprozent des Verstärkungsmaterials anzusetzen und wirkt in direkter Form oder durch Erwärmung als Haftvermittler bzw. »Klebstoff«. Der Vorformling wird dadurch ausreichend stabil und robust, um nachfolgende Arbeitsschritte, wie beispielsweise Einlegen in ein Injektionswerkzeug, zu ermöglichen. Daneben ist mit einer optimal angepassten Preform eine Verringerung der Prozesszykluszeiten umsetzbar. Nach [16] gibt es eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung von Preformen, die aber generell in zwei Bereiche differenziert werden können, siehe Abbildung 2-12. Bei den direkten Preformverfahren werden 3D-Preformgeometrien direkt aus Fasern und möglichen Hilfsstoffen (Binder) aufgebaut. Bei der sequentiellen Preformherstellung werden im Gegensatz dazu einige Prozessschritte zur Herstellung einer dreidimensionalen Gesamtpreform benötigt. [8,16]

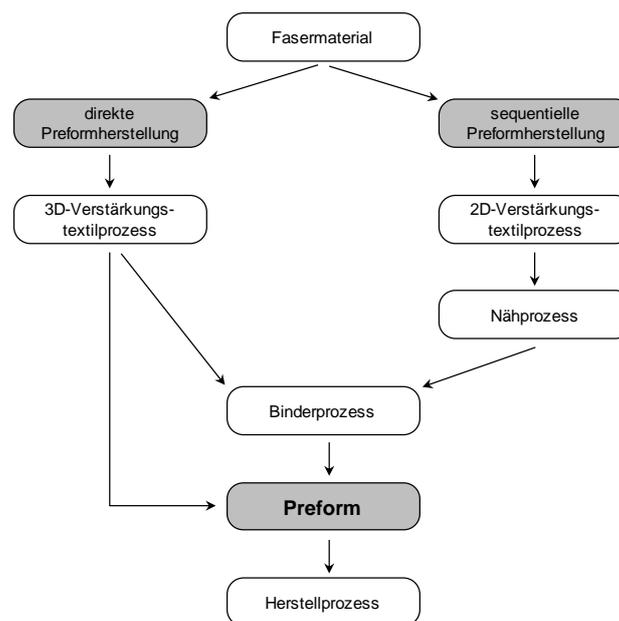


Abbildung 2-12: Direkte und sequentielle Prozesskette zur Herstellung von Preforms, nach [16].

2.1.3.3 Faser-Matrix-Halbzeuge

Nur bei wenigen Herstellungsverfahren, wie der Wickeltechnik, Pultrusion oder verschiedenen Injektionstechniken, erfolgt die Imprägnierung mit der polymeren Matrix ausschließlich im Fertigungsprozess. Zumeist erfolgt die Fasertränkung in einer Vorstufe, die mit einer deutlichen Steigerung der Produktqualität, Verringerung des Luftblasenanteils, Reproduzierbarkeit der Faserverteilung sowie Einstellung eines eng tolerierbaren Faser-Matrix-Verhältnisses verbunden ist. Nach [16] kann der Matrixanteil in einem vorimprägnierten Halbzeug zwischen

15 Gew.-% und 85 Gew.-% betragen. Vorimprägnierte Faser-Matrix-Halbzeuge können entsprechend der Matrix, duroplastisch oder thermoplastisch, und der Faserlänge, Kurzfasern (0,1 mm bis 1 mm), Langfasern (1 mm bis 50 mm) sowie Endlosfasern (> 50 mm), unterteilt werden, siehe Abbildung 2-13. [6,18,38]

Eine detaillierte Beschreibung der verschiedenen Faser-Matrix-Halbzeuge hinsichtlich Eigenschaften, Herstellung, Verarbeitung, Einsatzgebiet sowie Vor- und Nachteile ist in der Literatur [6,9,14,16,38] vorhanden.

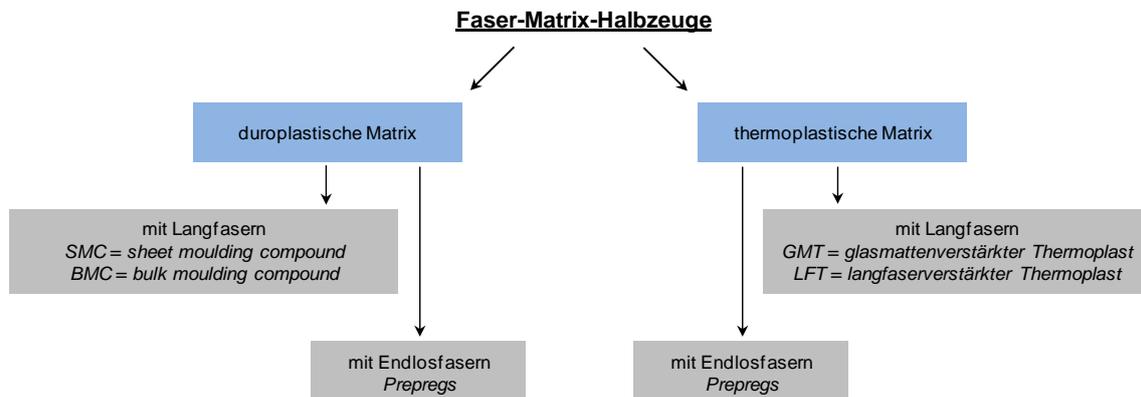


Abbildung 2-13: Unterteilung vorimprägnierter Faser-Matrix-Halbzeuge nach polymerem Matrixsystem und Faserlänge, nach [6,14].

2.1.4 Verarbeitungsprozesse

Für die Fertigung von Faserverbundkunststoffen stehen zahlreiche Verarbeitungsverfahren zur Auswahl. Die entscheidenden Einflussparameter für eine optimale Verfahrensauswahl sind in Abbildung 2-14 zusammengefasst. Wesentliche Kriterien des Verarbeitungsprozesses sind Bauteilgröße und -komplexität. Hinsichtlich Formkomplexität können u. a. rotationssymmetrische und schalenförmige Geometrien sowie Strukturbauteile differenziert werden. Benötigte Festigkeiten und Steifigkeiten werden vorwiegend durch geeignete Materialien erreicht. Neben der technologischen Betrachtungsweise sind aber auch die erreichbaren Bauteilqualitäten sowie die Stückzahlen des Verarbeitungsverfahrens entscheidend. [16]

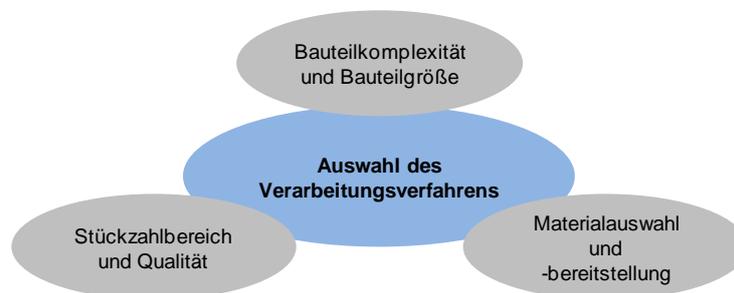


Abbildung 2-14: Einflussgrößen auf die Verfahrensauswahl, nach [16].

FVK werden immer durch die verfahrenstechnische Zusammenführung von Verstärkungsfasern und der Polymermatrix aufgebaut. Verarbeitungsrelevante Eigenschaften, wie beispielsweise die Fließfähigkeit der Matrix oder das Tränkverhalten der Faserstruktur, sind von essentieller Bedeutung und werden durch die Prozessparameter Temperatur, Druck sowie Zeit beeinflusst. [16]

Jeder Herstellungsprozess von faserverstärkten Kunststoffen lässt sich prinzipiell in die drei Phasen Imprägnierung, Konsolidierung und Solidifikation unterteilen. Das Benetzen der Einzelfilamente sowie das Ausfüllen der Filamentzwischenräume mit dem Matrixwerkstoff finden in der Imprägnierungsphase statt. Die Konsolidierung beschreibt den meist parallel ablaufenden Prozess der Luftverdrängung aus der Verstärkungsstruktur. Das fertige Bauteil bzw. Halbzeug entsteht durch das Erstarren der Matrix (Solidifikation), durch Abkühlung oder durch chemische Vernetzungsreaktion. Generell können die Verarbeitungsverfahren in direkte Herstellverfahren und solche, die einen Zwischenschritt ein sogenanntes Faser-Matrix-Halbzeug benötigen, unterteilt werden. Die prinzipiellen Verfahrensabläufe zur Bauteilherstellung von FVK sind in Abbildung 2-15 zusammengefasst. [16]

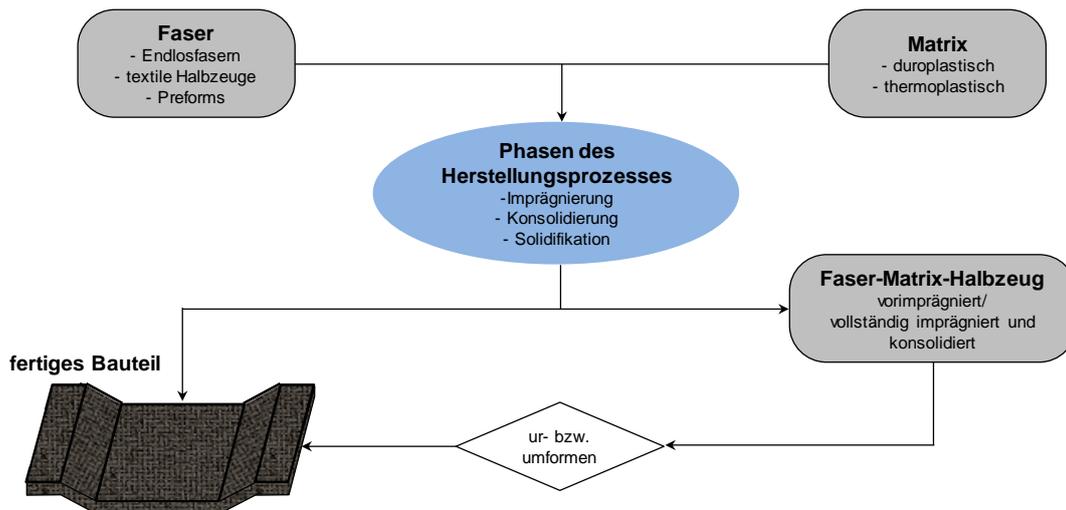


Abbildung 2-15: Verfahrensabläufe zur Bauteilherstellung von FVK, nach [16].

Eine Auswahl wichtiger Verarbeitungsverfahren für Faserverbundkunststoffe ist nachfolgend zusammengestellt. Anzumerken ist, dass die aufgeführten Herstellungsprozesse zum Teil noch diverse Fertigungsvariationen enthalten.

- Handlaminieren/Faserspritzen
- Harzinjektionsverfahren
- Wickel- und Legetechnik
- Autoklavtechnik
- Pultrusion/Strangziehverfahren
- Pressverfahren (Heiß-, Kalt-, Nass- und Prepregverfahren)
- Schleuderverfahren

Eine detaillierte Beschreibung sämtlicher Verarbeitungsverfahren ist in [8,9,14,16,18,19,32] vorzufinden.

Harzinjektionsverfahren

Das Harzinjektionsverfahren oder Liquide Composite Molding (LCM) hat sich in den letzten Jahren aufgrund des geringen Investitionsaufwands und der hohen Prozessvariabilität als favorisierendes Herstellungsverfahren von faserverstärkten Kunststoffbauteilen im Bereich des Transportsektors etablieren können. Neben dem klassischen Resin Transfer Molding (RTM) gibt es eine Reihe von verschiedenen Verfahrensvarianten, u. a. Vakuuminjektionsverfahren

(VI), Vacuum Assisted Resin Transfer Molding (VARTM) oder Schlauchblas-RTM. Bei sämtlichen Produktionsverfahren werden zunächst die trockenen Fasern bzw. die Faserhalbzeuge in ein Werkzeug eingelegt und anschließend wird das Harz durch eine angelegte Druckdifferenz injiziert. Imprägnierung und Konsolidierung finden dementsprechend simultan mit der Formgebung statt (in situ). [8,9,16]

Der Ablauf des RTM-Prozesses ist in Abbildung 2-16 schematisch dargestellt und lässt sich in folgende Schritte unterteilen. Zunächst wird die aus den trockenen Verstärkungsfasern hergestellte Preform in ein zweiteiliges und vorbereitetes Werkzeug eingelegt. Nach dem Schließen des Werkzeugs wird das Harzgemisch bestehend aus Harz, Härter und diversen Zusatzstoffen über den Anguss druckregelt (Überdruck) in die Kavität injiziert. Bei vollständiger Durchtränkung tritt das Harzsystem an den Entlüftungen aus (Steigern). Anschließend findet die Aushärtung, eventuell unter Nachdruck, im Werkzeug statt. Im letzten Schritt wird das Bauteil entformt und nachbearbeitet sowie das Werkzeug vor dem nächsten Fertigungszyklus gesäubert. [8,13,16,18]

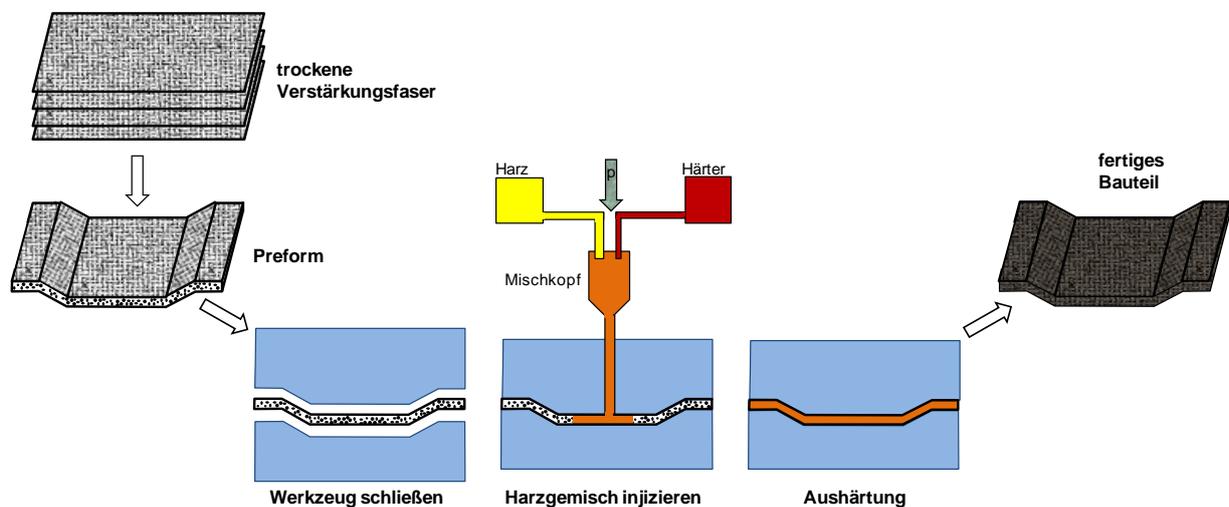


Abbildung 2-16: Verfahrensablauf des Resin Transfer Molding (RTM), nach [8,13,16].

Das RTM-Verfahren zeichnet sich durch eine Vielzahl von positiven Eigenschaften, wie z. B. hohe Laminat- und Oberflächenqualität, geringer Porengehalt, Fertigung komplexer Bauteile, Integration von Inserts und Schaumkernen sowie hoher Automatisierungsgrad, aus und wird daher vermehrt in der Automobilindustrie für hohe Stückzahlen eingesetzt. Die Zykluszeiten sind relativ kurz und liegen im Bereich zwischen 5 min und 20 min, wobei der Aushärtevorgang des Harzsystems den größten Zeitraum in Anspruch nimmt. [8,18,19]

2.2 Prozesse zur Aktivierung von Kohlenstofffasern

2.2.1 Arten der Oberflächenbehandlung

Optimale Eigenschaften des Faser-Matrix-Interface werden bei C-Fasern nur durch eine geeignete Oberflächenbehandlung erreicht. Wie bereits in Kapitel 2.1.2.3 gezeigt, wird die Haftung durch kovalente Bindungen zwischen Faser/Matrix bzw. Faser/Schlichte/Matrix, durch intermolekulare Kräfte, wie van der Waals-, Dipol-Dipol-, Wasserstoffbrücken- und ionische Bindungen, sowie durch mechanische Verankerung, infolge Vergrößerung der benetzten Oberfläche, bestimmt. [32,40,42,48-52]

Prinzipiell entfernen die Behandlungsverfahren schwache äußere Faserschichten und steigern die Anzahl diverser funktioneller Gruppen wie Hydroxy-, Carboxy-, Ether-, Ester- und Keto-Gruppen. Die funktionellen Gruppen entstehen immer an Unterbrechungen der hexagonalen Graphitstruktur (Deformation der Ebenen, Lücken im Graphitgitter) [53]. Einen Überblick über die verschiedenen Oberflächenmodifikationsmethoden gibt Abbildung 2-17. Grundsätzlich können die Verfahren in nicht-oxidative, wie z. B. Whiskerbildung, Elektropolymerisation oder Grafting, und oxidative Verfahren, u. a. Nassoxidation, Plasmaoxidation sowie trockene Oxidation in Gegenwart von Gasen, eingeteilt werden. [23,36,39,42,45,54-63]

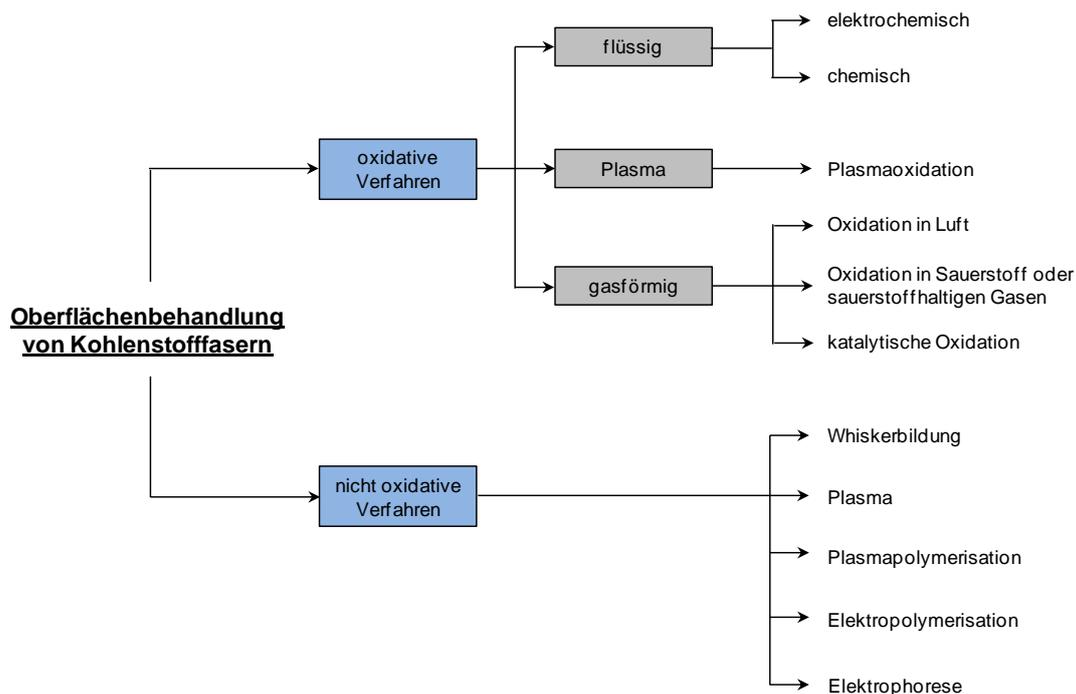


Abbildung 2-17: Oberflächenmodifikationsmethoden von Kohlenstofffasern, nach [23,42,45].

Die trockene, gasförmige Oxidation von Kohlenstofffasern wird in Luft, Sauerstoff oder verschiedenen sauerstoffhaltigen Gasen, wie beispielsweise Ozon oder CO₂, bei niedrigen oder erhöhten Temperaturen durchgeführt. Besonders effizient hinsichtlich Erhöhung der spezifischen Faseroberfläche und Verbesserung der interlaminalen Scherfestigkeit (ILSS) ist das Verfahren bei Temperaturen zwischen 350 °C und 600 °C. Innerhalb dieses Temperaturbereichs sind drastische Veränderungen, häufig ausgeprägter Lochfraß (Pitting), an der Kohlenstofffaseroberfläche zu beobachten, die mit einer Reduzierung des Durchmessers sowie der Zugfestigkeit der Faser verbunden sind. Die entstandenen Risse bzw. Vertiefungen können sich zu

diversen Kanälen verbinden und vergrößern dadurch die Rauheit der Oberfläche. Resultierend ist eine verbesserte Faser-Matrix-Haftung zu verzeichnen. Geringe Mengen an metallischen Verunreinigungen, u. a. Kupfer- oder Bleioxide bzw. Übergangsmetalle, erhöhen die Degradationsrate bei deutlich niedrigeren Temperaturen (katalytische Oxidation). [23,42,45,54]

Als weitere Behandlungstechnik kann die Nassoxidation genannt werden [60,64]. Sie ist im Vergleich zur gasförmigen Oxidation deutlich schonender, hat keine ausgeprägte Degradation der C-Fasern zur Folge und vermeidet starken Lochfraß. Kohlenstofffasern werden meist mit der elektrochemisch anodischen Oxidation modifiziert. Dieses Verfahren ist schnell, gleichmäßig und bestgeeignet für die Massenproduktion. [23,42,45] Eine detaillierte Beschreibung dieser Technik sowie die Auswirkungen auf die Fasereigenschaften erfolgt in Kapitel 2.2.2.

Die Plasmabehandlung von C-Fasern ist ebenso eine Möglichkeit die Adhäsion zwischen Faser und Matrix zu steigern. Vorzugsweise wird kaltes Plasma aus NH_3 , F_2 , CF_4 , Ar oder Luft verwendet. Das Plasmamedium enthält hochenergetische Spezies wie Elektronen, Ionen, Radikale, ionisierte Atome und Moleküle sowie ultraviolette Strahlung, die beim Auftreffen auf die Faseroberfläche zu starken Interaktionen bzw. Reaktionen führen. Die Bildung aktiver Gruppen erfolgt bei Plasma-Festkörperkontakt unter hocheffizientem Energietransfer und resultiert in verschiedenen Effekten, wie Oberflächenreinigung, trockenes Mikro-Ätzen, diverse Vernetzungsreaktionen sowie Oberflächenaktivierung, die abhängig von den gewählten Prozessparametern sind. Insbesondere die Faserstruktur von C-Fasern und die Plasmaart beeinflussen die Reaktivität an der Oberfläche. Zu berücksichtigen ist, dass die Plasmabehandlung nur die äußeren molekularen Schichten (ca. 10 nm) betrifft und somit keine negativen Einflüsse auf das Bulkmaterial der Faser zu verzeichnen sind. Außerdem sind plasmabehandelte Fasern trocken und sauber. Demzufolge ist eine Nachbehandlung oder ein Reinigungsprozess nicht nötig. Nach dem Plasmaverfahren hat sich sowohl die physikalische als auch die chemische Charakteristik der Faseroberfläche signifikant verändert. Ein Anstieg in der Oberflächenrauheit sowie eine Verbesserung der Benetzungseigenschaften sind zu detektieren. In diesem Zusammenhang kann auch noch die Technik des Plasmaätzens genannt werden, die als vielversprechende Methodik innerhalb der Oberflächenbehandlung von Kohlenstofffasern Anwendung findet. [23,36,37,42,45,54,65]

Ebenso ist eine Reihe von nicht-oxidierenden Techniken, wie Whiskerbildung, Grafting, Plasma- und Elektropolymerisation, zu nennen. Die Whiskerbildung umfasst den Keimbildungsprozess sowie das Wachstum sehr dünner und hochfester Einkristalle aus Siliziumkarbid (SiC), Titandioxid (TiO_2) und Siliziumnitrid (Si_3N_4). Das Wachstum auf den Einzelfasern startet vorzugsweise an Defekten, Heterogenitäten, metallischen Einschlüssen oder Strukturabweichungen. Die Erhöhung der interlaminaeren Schubfestigkeit ist auf ein mechanisches Interlock zurückzuführen. [42] Faseroberflächen können zur Haftungsverbesserung aber auch mit dünnen, elektrochemisch erzeugten Polymerfilmen versehen werden, siehe Kapitel 2.2.4. Die Elektrophorese umfasst die Abscheidung chemisch funktionalisierter Nanopartikel durch ein angelegtes elektrisches Feld. Die Applikation auf Kohlenstofffasern sowie die damit verbundenen Auswirkungen auf das Adhäsionsverhalten von Faser-Matrix werden in [66,67] diskutiert.

2.2.2 Anodische Oxidation

Wie bereits in Kapitel 2.2.1 und in der Literatur [36,37,41,44,58,61,62,68-72] genannt, stellt die elektrochemisch anodische Oxidation in wässrigen Elektrolyten das effizienteste und einfachste Oberflächenmodifikationsverfahren für Kohlenstofffasern dar. Die Fasern durchlaufen hierbei eine wässrige Elektrolytlösung und werden als Anode geschaltet [54]. Nach [42] wird entweder die Stromdichte zwischen $0,15 \text{ A/m}^2$ und 10 A/m^2 gewählt oder das Potential im Bereich von 2 V bis 20 V eingestellt. Die Behandlungszeit dauert in der Regel 1 min bis 20 min. Darüber hinaus haben Elektrolytart und -konzentration, Temperatur, Ausgangsstruktur der C-Fasern sowie Kathodenmaterial Auswirkungen auf das Behandlungsergebnis bzw. die Oberflächengruppen. [61]

Die elektrochemischen Behandlungen werden in einem Elektrolytbad aus verdünnten Säuren, Basen oder Salzlösungen durchgeführt. Als Elektrolytlösungen kommen insbesondere Ammoniumhydrogencarbonat (NH_4HCO_3) [36,44,55,59,71,73], Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) [61,74,75], Kaliumnitrat (KNO_3) [43,56,76], Natriumhydroxid (NaOH) [77-79], Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) [41], Phosphorsäure (H_3PO_4) [39,40,54,59], Salpetersäure (HNO_3) [36,69,80] oder Schwefelsäure (H_2SO_4) [59,62,81] zum Einsatz. Nach Fitzer et al. [68] und Weitzsacker et al. [79] stellt der Elektrolyt den Haupteinflussparameter bei der elektrochemischen Oxidation dar. Ein umfassender Überblick über die Auswirkungen einer elektrochemischen Oxidation in Abhängigkeit von Elektrolytart sowie -konzentration auf funktionelle Gruppen und ILSS ist in [61,62,82] gegeben. Im Vergleich zu sauren Elektrolyten zeigen anodisch behandelte C-Fasern sowohl in neutralen als auch in basischen Lösungen eine sehr gute Faser-Matrix-Haftung. Zudem werden durch Säurelösungen Geräte sowie Behandlungsanlagen relativ schnell geschädigt bzw. erodiert. Dementsprechend finden gegenwärtig vor allem Ammonium-Salzlösungen Einsatz [45,55,68].

In Abhängigkeit von den Behandlungsparametern beeinflusst die anodische Oxidation die Fasereigenschaften von Kohlenstofffasern.

Rauheit der Faseroberfläche

Eine elektrochemische Oxidation zeigt deutlichen Einfluss auf die Beschaffenheit der Faseroberfläche. Der Ausgangszustand der C-Faseroberfläche ist nach Qian et al. [55] und Zhang et al. [77] zum Teil mit erheblichen Verunreinigungen bzw. Kontaminationen durch den Herstellungsprozess gekennzeichnet. Infolge des Behandlungsverfahrens ist ein reinigender Effekt zu beobachten. Darüber hinaus ist in basischen Elektrolyten ein deutlicher Anstieg der Rauheit durch Ausbildung von starken Längsrillen zu verzeichnen. Nach [55] nimmt der Effektivwert (RMS) der Oberflächenrauheit von 4,6 nm auf 15,7 nm zu. Liu et al. [44] berichten von einem Anstieg des Mittenrauwerts (R_a) von 2,58 nm auf 6,88 nm. Vergleichbare Aussagen sind in [43,49,54,59,61,77,79,83,84] zu finden, wobei teilweise signifikante Unterschiede in Abhängigkeit von den gewählten Parametern, u. a. Elektrolyt, Potential oder Behandlungszeit, zu berücksichtigen sind. Die charakteristische Mikrostruktur (Rauheit) wird sehr häufig über optische Verfahren, wie Rasterelektronenmikroskopie (REM) oder Rasterkraftmikroskopie (AFM), nachgewiesen.

Konzentration funktioneller Gruppen

Durch anodische Oxidation wird die Konzentration sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen an der Faseroberfläche in Abhängigkeit von Elektrolytart und -konzentration sowie angelegtem Potential erhöht [61,85]. Zur Charakterisierung dieser funktionellen Gruppen stehen verschiedene Analysemethoden, wie beispielsweise Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Infrarotspektroskopie (IR), Temperatur-programmierte Desorption (TPD), Titrationstechnik oder Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES), zur Verfügung. [32,86] Die Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden sind in [87] beschrieben. Zur Identifikation und Quantifizierung von Oberflächengruppen wird häufig die XPS eingesetzt. Mit ihrer Hilfe lässt sich die Elementkonzentration an der Faseroberfläche nachweisen sowie eine Einteilung der verschiedenen funktionellen Gruppen durch die Erfassung der chemischen Bindungsverhältnisse durchführen [54]. Nach [31,50,55,56,59,71,79,88,89] ist für den Kohlenstoff- und Sauerstoff-Peak die in Tabelle 2-3 aufgelistete Unterteilung gebräuchlich. Jedoch ist anzumerken, dass in der Literatur teils Abweichungen hinsichtlich der gefitteten Peakanzahl und -zuordnung anzutreffen sind.

Tabelle 2-3: Unterteilung des Summensignals beim Kohlenstoff(C 1s)- und Sauerstoff(O 1s)-Peak, nach [31,50,55,56,59,71,79,88,89].

	Bindungsenergie [eV]	Struktur	Bezeichnung
C 1s			
Peak I	284,6	C–C / C=C	Graphit
Peak II	285,6-286,2	C–OH / C–O–C / C=N	Alkohole, Phenole / Ether / Imine
Peak III	287,4-287,9	C=O	Carbonyl / Chinin
Peak IV	288,8-289,2	COOH / COOR	Carboxy / Ester
Peak V	290,4-290,7	CO / CO ₂	adsorbiertes CO und CO ₂
O 1s			
Peak I	531,2-531,6	O=C	Carbonyl, Lactone
Peak II	532,4-532,7	C–OH / C–O–C / COOH	Alkohole, Phenole / Ether / Carboxy
Peak III	534,3-535,2	O ₂ / H ₂ O	chemisorbierter Sauerstoff / adsorbiertes Wasser

Mittels XPS lässt sich nach einer anodischen Oxidation ein erheblicher Anstieg der Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche nachweisen. Ebenso steigt die Atomkonzentration des Stickstoffs an. [39,44,55,68,69,71,79] Innerhalb des C 1s Spektrums ist eine Erhöhung der Carbonyl- bzw. Chinin- sowie ein signifikanter Anstieg der Carboxy- bzw. Ester-Gruppen (Ausbildung eines asymmetrischen Peaks) in der Literatur bekannt. [43,44,50,56,61,72,74,83,90] Diese Gruppen können, wie in Kapitel 2.1.2.3 gezeigt, mit Epoxidfunktionen bzw. Aminen reagieren und somit kovalente Bindungen zwischen Fasern und Harz ausbilden. Pittman et al. [76], Yue et al. [56], Fukunaga et al. [58] und Mahy et al. [74] zeigen, dass mit zunehmendem Ladungstransport ein Anstieg der funktionellen Gruppen (vorzugsweise Peak III und IV des C 1s) erfolgt. Weitere XPS-Analysen bezüglich Ausbildung funktioneller Gruppen an Kohlenstofffaser-oberflächen nach oxidativer Behandlung in Abhängigkeit vom Elektrolyt [59,78,82,91] oder von einer variierenden elektrochemischen Belastungsart (Pulstechnik, anodisch oder kathodisch) [36,59,73,92] sind in der Literatur ausführlich beschrieben.

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie als Standardanalyse-Methode bei C-Faseroberflächen stößt jedoch auch in gewissen Bereichen an Grenzen. So kann die Menge bzw. Konzentration der Elemente durch Peak-Überlappungen und Interferenzen sowie zum Teil durch willkürliche Festlegung von Peakposition, -form und -breite bei der Fitauswertung beeinflusst werden. [37,86,93,94] Die in der Literatur teils streuenden quantitativen Ergebnisse funktioneller chemischer Gruppen können aber auch durch den Winkel der Probe bezüglich Detektor erklärt werden. Nach [36,37] beträgt bei einem Einfallswinkel von $\alpha = 10^\circ$ die Eindringtiefe 1,2 nm bis 1,5 nm. Das Signal ist also sehr oberflächensensitiv. Bei einem Einfallswinkel von $\alpha = 80^\circ$ wird eine Eindringtiefe von etwa 6 nm angenommen. Hierbei ist mit einem erhöhten Signalanteil aus der Bulkphase zu rechnen, da sich die funktionellen Gruppen vorzugsweise nur an den äußeren Atomschichten befinden.

Zur Identifikation von sauerstoffreichen Oberflächengruppen nach einer elektrochemischen Behandlung findet ebenso die Infrarotspektroskopie Anwendung. [39,41,61,62,69,82,94,95] Neben den spektroskopischen Analyseverfahren liefern aber auch Titrationsverfahren ihren Beitrag zum Nachweis funktioneller Gruppen [96]. Bei der NaOH-Neutralisation kann infolge der sauren Oberflächengruppen eine Veränderung des pH-Werts im basischen Elektrolyten beobachtet werden. [43,97]

Faserdurchmesser

Bei intensiver anodischer Oxidation werden die äußeren Faserschichten entfernt, woraus eine Abnahme des Faserdurchmessers bzw. -gewichts resultiert. [32,71] Von Yue et al. [56] wird gezeigt, dass mit zunehmender elektrochemischer Oxidation ein progressiver Gewichtsverlust verbunden ist, der auf eine CO_2 -Bildung zurückzuführen ist. Diese schrittweise Oxidation von C-OH, C=O, COOH bis schließlich CO_2 ist nach [55,77,90,98] umfassend untersucht und vereinfacht in Abbildung 2-18 dargestellt.

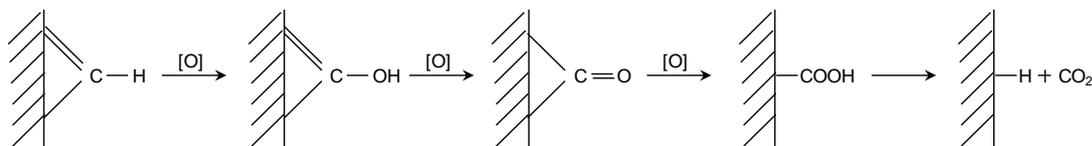


Abbildung 2-18: Schrittweiser Oxidationsprozess bei einer elektrochemischen Oxidationsbehandlung, nach [55,56,77,90,98].

Dieser Ablauf erklärt darüber hinaus die Erkenntnisse aus den XPS-Analysen. Wie im vorherigen Abschnitt dargestellt reduziert sich der C-C Anteil durch die Bildung sauerstoffhaltiger Gruppen. Der damit verbundene C-Faserabbau resultiert in Kombination mit chemischen Ätzungen an der Faseroberfläche in einem Abfall der mechanischen Zugfestigkeit der Kohlenstofffasern [30,43,44,49,55,68,71].

Oberflächenenergie

Damit eine bestmögliche Adhäsion an der Grenzfläche Faser/Matrix infolge chemischer und/oder physikalischer Bindungen entstehen kann, ist eine optimale Benetzung zwischen flüssigem Polymer und Faser nötig [45,51,52,99]. Kohlenstofffasern besitzen aufgrund ihres Hochtemperaturherstellungsprozesses (Graphitisierung $>2500^\circ\text{C}$) extrem hydrophobe Eigenschaften. Die meisten polymeren Matrixsysteme, wie beispielsweise Epoxidharze, weisen hingegen leicht

hydrophiles Verhalten auf. In [40,41,68,71,73,78,83,100] wird gezeigt, dass durch eine anodische Oxidation die Natur der C-Faser (hydrophob → hydrophil) sowie deren Oberflächenenergie verändert werden kann, um passende Benetzungseigenschaften für das Composite zu generieren.

Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche wird durch die Porosität bestimmt. Die Poren sind bei Kohlenstofffasern typischerweise sehr klein und mit konventionellen Methoden, wie BET-Messungen (Stickstoffadsorption) oder Quecksilberporosimetrie, nur schwierig zu erfassen. [101] Als alternatives Analyseverfahren kann die CO₂-Adsorption aufgeführt werden. Hierbei handelt es sich um eine schnelle, sensitive Methode insbesondere für Ultramikroporen. [97] In der Literatur [56,76,97] werden diese diversen Analysemethoden nach einer elektrochemischen Behandlung eingesetzt, um Struktur, Topografieänderungen sowie Porengröße und -verteilung besser charakterisieren zu können.

Zusammenfassung zur anodischen Oxidation

Die anodische Oxidation beeinflusst verschiedene Eigenschaften der Fasern bzw. deren Oberflächen. Was den entscheidenden Einflussfaktor bei der Verbesserung der Grenzflächenhaftung zwischen Fasern und Matrix darstellt, wird in der Literatur teils kontrovers diskutiert.

Auf der einen Seite wird das mechanische Interlock, hervorgerufen durch die Erhöhung der Oberflächenrauheit und einem damit verbundenen Kontaktflächenanstieg, als Hauptursache zur Adhäsionsverbesserung gesehen [36,37,45,49]. Jones [36] vergleicht beispielsweise die interlaminae Scherfestigkeit von anodisch polarisierten C-Fasern vor und nach einer Glühbehandlung unter Vakuum bei 1000 °C für 1 h. Mit Hilfe von XPS-Analysen kann bei den thermisch nachbehandelten Proben der Abbau sauerstoffhaltiger Oberflächengruppen nachgewiesen werden. Nach [56] lässt sich dieser Abbau auch gravimetrisch erfassen. Aufgrund unterschiedlicher Zersetzungstemperaturen der funktionellen Gruppen ist eine nahezu lineare Korrelation zwischen Glühtemperatur und Gewichtsverlust der Fasern ersichtlich. Resultierend publiziert Jones [36], dass beide Varianten eine vergleichbare ILSS aufweisen und somit das mechanische Interlock entscheidend ist.

Auf der anderen Seite wird die steigende chemische Aktivität durch Bildung sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen als primärer Einflussparameter angesehen. [30,41,58,85] Der Beitrag der Oberflächenoxide zur Haftungssteigerung wird nach Fitzer et al. [30] über chemische Blockierung ermittelt. Dazu können Alkohole oder Diazomethan eingesetzt werden. Die Haftungsergebnisse zeigen, dass durch den Blockierungsmechanismus die ILSS auf die ursprünglichen Werte der unbehandelten Faser zurückfällt. Des Weiteren sehen Fitzer et al. [30] eine nachgeschaltete Glühbehandlungen bis 1000 °C zur Eliminierung von Oberflächenoxiden kritisch, da sich die Oberflächenverhältnisse durch Rekrystallisation bzw. Ausheilen von Gitterfehlern ändern können.

Für die Mehrheit der Autoren [33,39,44,46,50,51,56,69,73,84,100] ist jedoch eine Kombination aus mechanischem Interlock und chemischen Bindungen für die Erhöhung der Grenzflächenhaftung verantwortlich.

2.2.3 Analyse von Oberflächenoxiden mittels Zyklovoltammetrie

Die elektrochemisch anodische Oxidation von Kohlenstofffasern in wässrigen Elektrolyten erzeugt Oberflächenoxide. Die Zusammensetzung der Oxide wird u. a. durch das Strom- bzw. Potentialprofil, durch die Elektrolytart und -konzentration sowie durch den pH-Wert bestimmt. Funktionelle Gruppen können neben den in Kapitel 2.2.2 vorgestellten klassischen Detektionsmethoden (XPS, IR,...) auch durch elektrochemische Verfahren, insbesondere durch Zyklovoltammetrie (CV), charakterisiert werden. [62,92,102] Ein besonderer Vorteil dieser Methodik ist die ausgesprochen hohe Sensitivität [85]. Neben der Analyse von chemischen Reaktionen ist mit Hilfe der CV auch eine Aktivierung der Moleküle durch Elektronentransfer möglich. Die erhaltenen Kurven bzw. Ergebnisse bieten hilfreiche Informationen in Bezug auf Reaktionsmechanismen, Kinetik, Thermodynamik, Auswirkungen des Elektronentransfers (Bildung funktioneller Gruppen) sowie Identifikation von Zwischen- und Endprodukten elektrochemischer Reaktionen. [50] Die sich ausbildenden anodischen Peaks repräsentieren diverse Oxidationsphänomene, wohingegen die kathodischen Maxima Reduktionsprozesse beschreiben. Die Höhe des Hintergrund- und des Peakstroms lassen Rückschlüsse auf die Oberflächenqualität der Fasern und die Intensität der elektrochemischen Prozesse zu (Peakstrom ist proportional zur Anzahl funktioneller Gruppen). Das Peakpotential wird hingegen entscheidend durch den Reaktionstyp beeinflusst. [62]

Die in der Literatur anzutreffenden Resultate der Zyklovoltammetrie hinsichtlich Peakausbildung und -form unbehandelter sowie aktivierter C-Fasern korrelieren nicht immer. Ebenso ist die Interpretation der auftretenden Phänomene teils inkonsistent. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass die Ergebnisse der CV-Messungen stark von Elektrolytart und -konzentration, pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Temperatur, Potentialbereich, Startpotential, Abtastgeschwindigkeit sowie vorgeschalteten Behandlungsverfahren beeinflusst werden.

In [92] wird die Ausbildung eines kathodischen Peaks in Abhängigkeit vom Aktivierungsverfahren (anodisch, Pulstechnik) näher untersucht sowie Korrelationen zu anderen Analyseverfahren (Massespektrometer, EDX) aufgezeigt. Gefolgert wird, dass enge Reduktionspeaks bei negativeren Potentialen vorwiegend auf COOH-Gruppen verweisen und breite Reduktionspeaks bei positiveren Potentialen eher auf OH-Gruppen zurückzuführen sind. Mit zunehmender Vorbehandlung (höherer Anteil an funktionellen Gruppen) sind ein höherer Hintergrundstrom sowie ein steigender Peakstrom zu verzeichnen [85,90,103]. Die Abhängigkeit der Peakpotentiale vom pH-Wert wird in [84,104] ausführlich beschrieben. Veränderungen des zykvoltammetrischen Verhaltens in Hinblick auf die Elektrolytkonzentration sind in [105] aufgeführt. Die Auswirkungen des gewählten Potentialbereichs bei der Zyklovoltammtrie auf die Peakausbildung werden in [50,78] gezeigt. Nach Bismarck et al. [78] sind bei einem großen Abtastbereich (-2,7 V bis 2,7 V) keine Maxima zu beobachten. Durch Wasserstoffbildung werden die Oberflächenoxide entfernt bzw. die gebildeten Oberflächenoxide während des kathodischen Durchlaufs vollständig elektrochemisch reduziert. Wird der Potentialbereich verringert, so werden diverse Oxidations- und Reduktionspeaks beobachtet. An aktivierten Kohlenstofffasern erhält Basova et al. [98] in sauerstoffhaltiger NaCl-Lösung einen Reduktionspeak bei etwa -0,5 V vs. Ag/AgCl, siehe Abbildung 2-19 a). Der kathodische Peakstrom ist proportional der Wurzel der Abtastgeschwindigkeit. Die elektrochemische Reaktion wird demzufolge durch die Sauerstoffmigration an die C-Faseroberfläche bestimmt. Es handelt sich also um einen diffusionslimitierenden Prozess. Diese Annahme wird durch CV-Messungen in einem sauerstofffreien Elektrolyten bestätigt, da es hier zu keiner Peakausbildung kommt. Guenbour et al. [106] detektieren

bei CV-Messungen in Phosphorsäure einen anodischen Peak bei etwa 0 V vs. SCE. Die Sauerstoffadsorption und die nachfolgende Kohlenstoff-Oxidation (Chemisorption) an der Oberfläche werden auch hier als Ursache gesehen. CV-Messungen in sauerstofffreier Lösung reduzieren das Peaksignal deutlich und untermauern die Hypothese, vergleiche Abbildung 2-19 b). Bei Georgiou et al. [50] tritt bei ca. 0,4 V vs. SCE ein anodischer und bei etwa 0,2 V vs. SCE ein kathodischer Peak auf, siehe Abbildung 2-19 c). Für das anodische Maximum werden ebenso die Adsorption des Sauerstoffs aus dem Elektrolyten an die Faseroberfläche und die verbundene Oxidation des Kohlenstoffs im nächsten Zyklus als Ursache gesehen. Der Shift des Peaks mit zunehmender Zyklenzahl wird auf die Bildung von funktionellen Gruppen zurückgeführt. Die Formation von Chinon-ähnlichen Gruppen wird bei den vorhandenen Bedingungen bei etwa 0,4 V erwartet. Der kathodische Peak lässt auf die Reduzierung der Chinon-Gruppen zu Hydrochinon-Strukturen schließen. Weiterführende Erkenntnisse hinsichtlich der genannten Redoxreaktion sind in [84,85,103,104,107] zu finden.

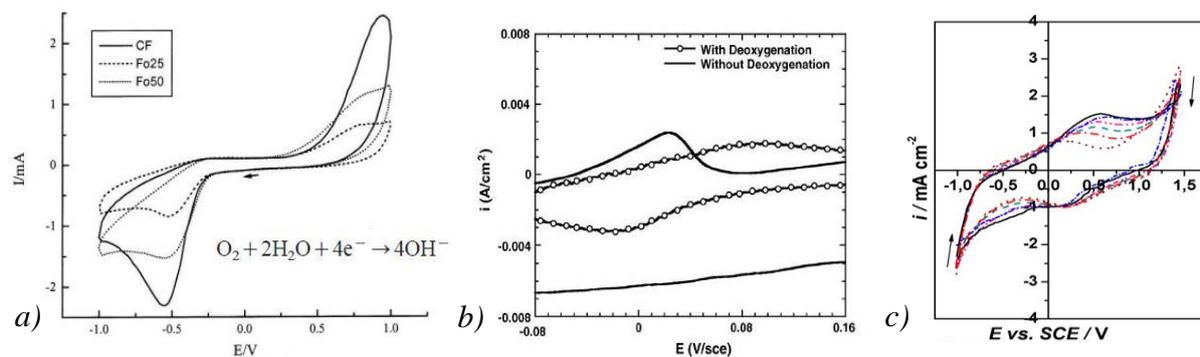


Abbildung 2-19: a) Ausbildung eines Reduktionspeaks bei ca. -0,5 V [98].
 b) Detektion eines Oxidationspeaks bei etwa 0 V [106].
 c) Entwicklung eines anodischen und kathodischen Peaks [50].

Einen scharfen Oxidationspeak bei ca. 0,1 V vs. Ag/AgCl erklären Strojek et al. [108] über mögliche Ag-Verunreinigungen in einer Stickstoff gespülten KCl-Lösung hervorgerufen durch die Referenzelektrode. Nach [107] sind die auftretenden Oxidationspeaks Reaktionen von OH-Gruppen an verschiedenen Potentialen. In [102] sind weitere mögliche Reaktionen von elektroaktiven funktionellen Oberflächengruppen zusammengestellt. Eine Anion-Adsorption an der Elektrode oder eine Gasentwicklung im betrachteten Potentialbereich werden als eher unwahrscheinlich angesehen. Die Bildung von Sauerstoff wird größer 1,5 V [90,109] und von Wasser unter -1,2 V [110,111] erwartet. Anzumerken ist die Abhängigkeit des Gasentwicklungspotentials u. a. von Temperatur, pH-Wert und Elektrolytart. Des Weiteren wird von verschiedenen Autoren [62,109,110] das zykelvoltammetrische Verhalten einer elektroaktiven Substanz, z. B. Kaliumhexacyanoferrat, auf elektrochemisch vorbehandelte C-Fasern untersucht. Aus dem Peakverhalten (Position, Höhe, ...) des elektroaktiven Stoffs werden Rückschlüsse bzw. Korrelationen auf gebildete Oberflächenoxide gezogen und mit ILSS-Werten verbunden.

2.2.4 Elektropolymerisation von Acrylsäure

Gute Adhäsionseigenschaften zwischen Kohlenstofffasern und Matrixpolymer werden vorzugsweise über die klassisch oxidativen Oberflächenbehandlungen erreicht. Zur Haftungsverbesserung gewinnt gegenwärtig die Modifikation von C-Fasern mittels Elektropolymerisation zunehmend an Bedeutung. [99,112-114] Dieses vielversprechende Verfahren zeichnet sich durch zahlreiche attraktive Eigenschaften aus, wie beispielsweise direkte Applizierung eines organischen Polymerfilms auf der anorganischen Faseroberfläche (Schlichteersatz), Verbesserung der Benetzungseigenschaften, Kontrolle von Struktur und Eigenschaften der Beschichtung über Prozessparameter, einfache Implementierung des elektrochemischen Prozesses in Laboreinrichtungen oder auch im industriellen Maßstab, relativ geringe Prozesskosten, häufig verwendete bzw. leicht zugängliche Monomere, maßgeschneiderte Technik für gleichmäßige, homogene und dickenkontrollierte Abscheidung sowie das Erreichen von maximaler Schlag- und Bruchzähigkeit unter Beibehaltung eines optimalen Niveaus anderer mechanischer Eigenschaften. [112,115-119]

Ursprünglich wird die Elektropolymerisation vorzugsweise zur Polymerabscheidung auf Metallen und Halbleitern eingesetzt. Die applizierten Filme verbessern die Korrosionsbeständigkeit, erhöhen die Adhäsion und sind für biomedizinische oder antibakterielle Anwendungen geeignet. [115,116,120]

Zur Abscheidung dünner Polymerfilme startet die Elektropolymerisation durch eine elektrochemische Initiierung, resultierend aus einem direkten oder indirekten Elektronentransfer (mittels Initiator) an der Elektrode, und wird gefolgt von der Interaktion mit dem Monomer. [121] Die Reaktionen können sowohl anodisch als auch kathodisch ablaufen. [122]

Die anodische Elektropolymerisation auf Kohlenstofffasern ist in der Literatur schon in einigen Ansätzen beschrieben. Insbesondere ist hier die elektrochemische Polymerisation von Polyanilin (PANI) zu nennen. PANI ist aufgrund der einfach zu kontrollierenden Reaktionsbedingungen sowie der Möglichkeit verschiedene Strukturen und Eigenschaften zu erhalten weit verbreitet. Aykanat et al. [116] untersuchen den Einfluss verschiedener Prozessparameter, wie Scanrate, Monomer- und Elektrolytkonzentration sowie Reaktionszeit, auf die Abscheidung von Anilin. Diese findet in wässrigen Elektrolyten statt. Neben dem Monomer Anilin enthält die Lösung noch weitere Komponenten, wie p-Toluolsulfonsäure [116,123], Schwefelsäure [124] oder Methanol [125]. Die Polymerabscheidung erfolgt mittels eines konstant angelegten anodischen Potentials oder zykl voltammeterisch. Neben Anilin kommen noch weitere Monomerarten, wie Pyrrol [112,114,126] oder Phenol [127], für die Elektrooxidation an C-Fasern zum Einsatz. Da die Oxidationspotentiale der aufgeführten Monomere bei Werten unter 1,4 V vs. SHE liegen, kann die anodische Abscheidung in Wasser erfolgen. Ansonsten wäre durch die Sauerstoffentwicklung an der Anode mit einem Haftungsverlust sowie einem Einbau von Gasblasen in den Polymerfilm zu rechnen. [128] Ebenso sind in der Literatur auch diverse Monomer-Kombinationen bekannt. Rajagopalan et al. [123] untersuchen die elektrochemisch anodische Polymerisation von Polyanilin-Polypyrrol-Filmen auf Kohlenstofffasern. Hier wird insbesondere die Struktur bzw. Morphologie der Beschichtung in Abhängigkeit vom Monomerverhältnis (PANI-PP) sowie vom angelegten anodischen Potential analysiert. Darüber hinaus ist eine Copolymerisation zwischen Anilin und Acrylsäure auf metallischen Substraten in [129,130] anzutreffen.

Die anodische Elektropolymerisation von verschiedenen aromatischen Monomeren ist eine klassische Technik dünne Polymerfilme zu applizieren. Hauptnachteile dieser Methodik sind jedoch die geringe Adhäsion zwischen Beschichtung und Substrat sowie die teils umweltgefährdenden Elektrolytkomponenten. [115]

Aus diesen Gründen wird versucht verschiedene kathodische Elektropolymerisations-Techniken einzusetzen. Eine relativ gut untersuchte Methodik zur Erzeugung stark haftender Polymerbeschichtungen ist das sog. Elektrografting. Dieses Verfahren beschreibt die Chemisorption von zumeist Acryl-Derivaten auf leitfähigen Oberflächen in wasser- und sauerstofffreien Monomerlösungen. Dementsprechend wird organisches Lösungsmittel, mit einem Leitsalz versehen, unter trockener und inerte Atmosphäre eingesetzt. [111,115,131]

Der Mechanismus des Elektrograftings wird in der Literatur teils kontrovers diskutiert. Nach [115,121,122,132,133] können zwei Mechanismen differenziert werden:

- Elektroitiierte anionische Polymerisation

Von der Kathode wird ein freies Elektron auf die Doppelbindung des Monomers übertragen. Dieser Reaktionsschritt führt zur Bildung einer radikal-anionischen Spezies. Im nachfolgenden Prozess koppeln zwei Radikal-Anionen zu einem Dianion, das an beiden Enden mit weiteren Monomeren reagieren kann und somit die Kettenfortpflanzungsreaktion einleitet.

- Elektroitiierte radikal-anionische Polymerisation

Die aus dem Initiationsschritt gebildete radikal-anionische Spezies kann aber auch direkt mit einem Monomermolekül reagieren. Dadurch bleibt die radikal-anionische Funktionalität an den Kettenenden erhalten und es setzt ebenfalls das Kettenwachstum ein. In beiden Fällen startet die Reaktion mit der Reduktion des Monomers, gefolgt vom entsprechenden Kettenwachstum. Nach [121] gibt es zahlreiche Faktoren, die den Mechanismus beeinflussen können. Die Reaktionsabfolge ist in Abbildung 2-20 nochmals zusammenfassend wiedergegeben. Sobald die Initiatorkonzentration erschöpft ist, endet die Reaktion. Dies tritt ein, wenn keine Elektronen mehr zur Initiierungsreaktionen geliefert werden oder wenn die radikal-anionische Spezies rekombiniert. Ausführliche Angaben hinsichtlich Kinetik und Reaktionsmechanismus können aus der Literatur [132,133] entnommen werden.

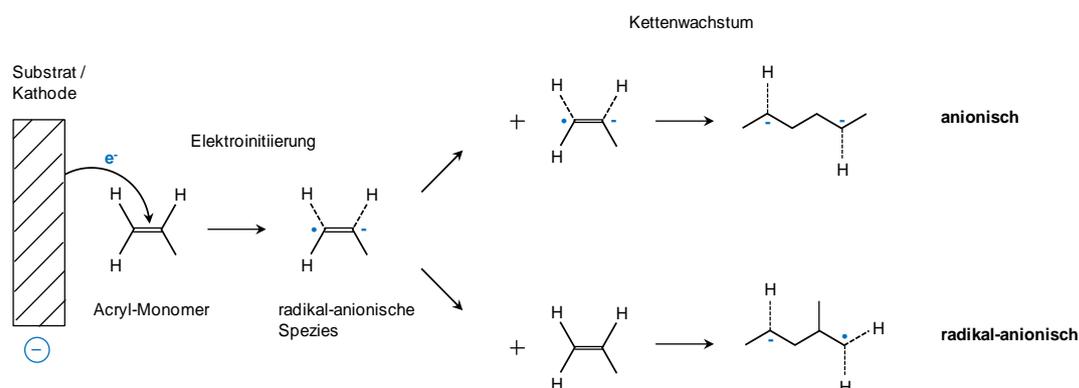


Abbildung 2-20: Reaktionsmechanismen beim Elektrografting, nach [115,121,122].

Entscheidend für die Adsorption an der Kathodenoberfläche ist das Zusammenspiel zwischen Monomer und Lösungsmittel [115]. Des Weiteren sind eine ausreichend hohe Monomerkonzentration sowie ein passendes kathodisches Potential ausschlaggebend. [111,121]

Elektrografting an Kohlenstofffasern ist in [63,81] näher untersucht. Neben verschiedenen Monomeren finden hier auch unterschiedliche Lösungsmittel wie Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Acetonitril Anwendung. Das Elektrografting besitzt infolge seiner hohen experimentellen Anforderungen verhältnismäßig geringe Aufmerksamkeit. Die Reduktion von Wasser setzt im Vergleich zu den eingesetzten Monomeren schon frühzeitiger (betragsmäßig deutlich geringeres kathodisches Reduktionspotential) ein. Demzufolge sind die verwendeten Elektrolyte lösungsmittelbasierend (organisch und nichtprotonisch). Ebenso wichtig sind die sauerstofffreien Bedingungen bei der kathodischen Polymerisation. Luftsauerstoff kann als Biradikal mit den radikal anionischen Spezies zu Peroxo-Verbindungen reagieren, somit als Inhibitor fungieren und eine Kettenabbruchreaktion hervorrufen. Aktuelle Forschungen sind auf die Substitution des organischen Lösungsmittels durch nicht-toxische, billige und umweltfreundliche Elektrolyte ausgerichtet. [111,115]

Der Austausch des organischen Lösungsmittels durch Wasser steht zunehmend im Fokus der Wissenschaft. Eine kurze Zusammenstellung der begrenzten Möglichkeiten der Polymerabscheidung in wässrigen Elektrolyten mittels Elektrografting ist in [115] gegeben. Zum Start des Polymerwachstums wird hier häufig ein elektro-aktiver Initiator an der Elektrode zerlegt und dadurch die freie radikalische Polymerisation gestartet [117,134].

In der vorliegenden Arbeit wird Acrylsäure (AA) auf C-Fasern in wässriger Lösung mittels kathodischer Polarisierung abgeschieden. Die Elektroinitiierung erfolgt mit Hilfe von Zinkchlorid im Elektrolyten. AA zählt zu der Gruppe der reaktiven Vinylmonomere und lässt sich über verschiedene Polymerisationsreaktionen unter Ausbildung von kovalenten Bindungen zur Polyacrylsäure (PAA) verknüpfen. Die Aktivierung der AA kann beispielsweise über Metallzentren erfolgen [132]. Die polaren Gruppen sowie die einzigartigen Charakteristiken der Acrylsäure eignen sich sehr gut zur Polymerisation auf Kohlenstofffasern. Die enthaltenen Carboxygruppen (COOH) verbessern die Polarität sowie die Benetzbarkeit der Fasern [52] und ermöglichen eine kovalente Anbindung an die Epoxidmatrix, vergleiche Abbildung 2-10.

Erste Untersuchungen zur Polymerisation von AA auf Kohlenstofffasern in wässrigen Elektrolyten gehen auf Li et al. [99] zurück. Die Ergebnisse zeigen, dass durch den applizierten PAA-Film die Oberflächennatur bzw. die Oberflächenenergie der C-Fasern verändert wird (hydrophiler Charakter) und die ILSS zwischen Faser und Phenol-Harz signifikant ansteigt. Jedoch werden über Elektrolytzusammensetzung und Polarisierungspotentiale keine näheren Angaben gemacht. Hung et al. [113] analysieren ebenso die Polymerisation von Acrylsäure an C-Fasern. Der wässrige Elektrolyt enthält neben dem Monomer noch Natrium- und Zinkchlorid. Die Abscheidung erfolgt mittels Zyklovoltammetrie in einem Bereich von -1,0 V bis 1,3 V vs. Ag/AgCl. Die Resultate zeigen eine deutliche Veränderung der Oberflächenmorphologie (Rauheit nimmt zu) und lassen einen Anstieg an funktionellen Gruppen (vorwiegend OH und COOH) erkennen. Wang und Bohn [135] untersuchen in ihrer Arbeit die Dicke der abgeschiedenen PAA-Schicht in Abhängigkeit von Potential und Position auf einer Goldoberfläche. Außerdem wird hier eine mögliche Erklärung für den Abscheidungsmechanismus sowie für das Schichtdickenwachstum gegeben. Neben dem Acrylsäuremonomer enthält der Elektrolyt noch Zinkchlorid als Initiator. In [120] wird die Elektropolymerisation von PAA auf einer Titanelektrode beschrieben. Die wässrige Lösung enthält neben dem AA-Monomer noch Ammoniumperoxodisulfat als Initiator. Neben der Elektropolymerisation in wässrigen Elektrolyten lässt sich AA auch durch Strahlungsbehandlungen [52], Plasmapolymersationen [136] und durch rein chemisch initiierte Reaktionen [137] abscheiden.

2.3 Elektrochemische Lokalelementbildung in der Hybridbauweise

Das Wort Korrosion leitet sich vom Lateinischen »corrodere« (= zerfressen bzw. zernagen) ab und meint die chemische Umsetzung vornehmlich von Metallen durch Einwirkung von Umgebungsmedien, wie z. B. Wasser, Atmosphäre, Salzlösungen oder Säuren. Präziser ausgedrückt beschreibt der Korrosionsbegriff die Reaktion eines Werkstoffs (metallisch, anorganisch oder organisch) mit seiner Umgebung, die zu einer messbaren Veränderung des Materials oder zur Beeinträchtigung der Funktion des Bauteils bzw. Systems führt. [138,139] Die Reaktion ist vorzugsweise elektrochemischer Natur, sie kann jedoch auch chemisch oder physikalisch (Diffusionsvorgänge) begründet sein. Die elektrochemische Korrosion von Metallen beschreibt die Metallauflösung (Oxidation) in Gegenwart eines flüssigen, leitfähigen Mediums und die Reduktion eines Oxidationsmittels unter Ausbildung eines Stromkreises. Dabei findet der Ladungstransport im Metall durch Elektronen und im Elektrolyt durch Ionen statt. Entsprechend der vielfältigen Erscheinungsformen wird die Korrosion in diverse Arten untergliedert. Häufig ist eine Unterteilung in Korrosion ohne (z. B. Flächen-, Loch-, Spalt-, Kontakt- und selektive Korrosion) und mit (z. B. Spannungsriss-, Erosions-, Reib- und Kavitationskorrosion) mechanischer Belastung möglich. [140-145]

2.3.1 Mechanismus

In der Hybridbauweise werden nicht einheitliche Materialien zu einem Werkstoffverbund kombiniert. Werden zwei elektrochemisch unterschiedliche Metalle oder ein Metall mit einem elektronenleitenden Festkörper mit jeweils verschiedenen freien Korrosionspotentialen in einer Elektrolytlösung leitend miteinander verbunden, so bildet sich ein galvanisches Element bzw. ein Kontaktelement aus. Charakteristisch für die Korrosionszelle ist die beschleunigte anodische Metallauflösung. Derartige Situationen können in der Praxis in diversen Bereichen auftreten. [140,142,145-147]

Faserverbundwerkstoffe werden in der Luft- und Raumfahrt sowie im Automobilbau häufig eingesetzt, um die hohen Anforderungen erfüllen zu können. Der Kontakt von freiliegenden, leitenden Kohlenstofffasern mit metallischen Werkstoffen, u. a. bei Verbindungstechnologien in Form von Bolzen, Schrauben oder Nieten, führt in Gegenwart einer wässrigen Lösung zu Kontaktkorrosion. [148-150]

Die Grundprinzipien einer nassen Korrosionszelle können vereinfacht mit Hilfe Abbildung 2-21 veranschaulicht werden. Die vier essentiellen Bausteine einer Korrosionszelle sind Anode, Kathode, Elektrolyt sowie eine elektrisch leitende Verbindung. An der Anode findet die Korrosion des Metalls statt. Der metallische Werkstoff gibt seine Elektronen ab und wird zum Ion in der Lösung bzw. bildet ein unlösliches Produkt. Die Kathode zieht die von der Anode gebildeten Elektronen an und verbraucht diese durch chemische Reaktionen, wie Bildung von metallischen Filmen, Sauerstoffreduktion oder Wasserstoffbildung (abhängig vom pH-Wert). Die Elektrolytlösung benötigt eine ausreichende Leitfähigkeit (Ladungsausgleich). Die elektrisch leitende Verbindung zwischen Anode und Kathode ermöglicht den Elektronenfluss. Bei einer fehlenden Komponente stoppt die Kontaktkorrosionsreaktion. [144-146]

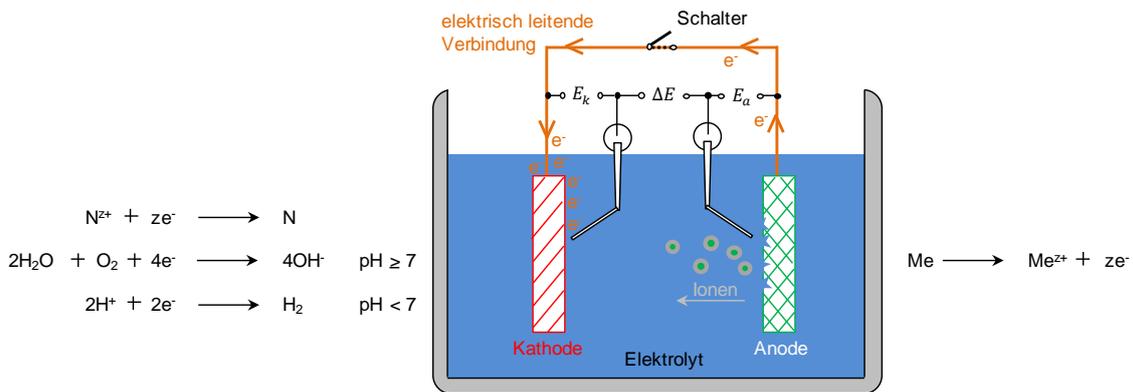


Abbildung 2-21: Schematische Darstellung einer nassen Korrosionszelle, nach [144,146].

Der sich ausbildende Kontaktkorrosionsstrom wird von den Abmaßen der medienberührenden Elektrodenflächen, der geometrischen Anordnung, den Ruhepotentialen, den Polarisationswiderständen der Partner sowie vom Elektrolytwiderstand der Lösung beeinflusst, vgl. Gl. (2-11). [140]

Der Stromfluss stellt einen Indikator für einen aktiven Korrosionsprozess dar. Um den Einfluss der geometrischen Elektrodenoberfläche zu kompensieren wird die Stromdichte (A/m^2) angegeben. Der Masseverlust innerhalb eines Korrosionsvorgangs lässt sich mit Hilfe des Faraday'schen Gesetzes nach Gl. (2-2) beschreiben (Korrosionsgeschwindigkeit proportional zum Teilstrom der Metallauflösung). [143,145,151,152]

$$m = \frac{M}{zF} \cdot A_E \cdot i_{korr} \cdot t \quad (2-2)$$

2.3.2 Potentialdifferenz

Wird ein Metall in eine Lösung mit seinen Ionen gebracht (Metallionenelektrode), so wird die chemische Gleichgewichtsbedingung nach Gl. (2-3) im Augenblick des Eintauchens nicht erfüllt sein.

$$\mu_{Me}(\text{Lösung}) = \mu_{Me}(\text{Metall}) \quad \text{mit } \mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln(a_i) \quad (2-3)$$

Es wird eine Ausgleichsreaktion, Metallabscheidung oder -auflösung, je nach gegebenen energetischen Verhältnissen, stattfinden. Diese Reaktion wird jedoch nicht bis zum chemischen Gleichgewicht erfolgen, da aufgrund des Einstellvorgangs zwischen beiden Phasen eine elektrische Potentialdifferenz ausgebildet wird, siehe Abbildung 2-22. Demzufolge kommt es zur Entstehung einer elektrochemischen/elektrolytischen Doppelschicht. [143,144,151,153,170]

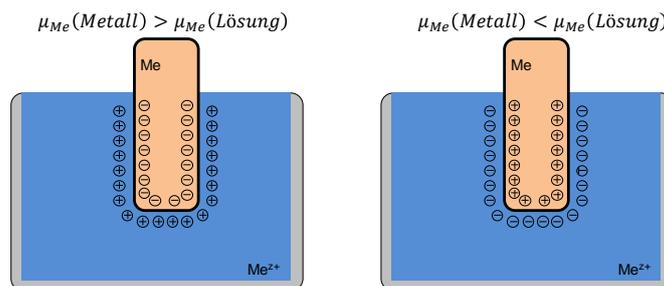


Abbildung 2-22: Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt infolge einer elektrolytischen Doppelschicht an der Phasengrenze, nach [151,170].

Diese elektrolytische Doppelschicht lässt sich in drei charakteristische Bereiche unterteilen, entsprechend Abbildung 2-23 a). Die erste Schicht, die innere Helmholtz-Schicht (IHP), umfasst Ionen ohne Hydrathülle, Lösungsmitteldipole sowie neutrale Moleküle mit und ohne Dipolcharakter, die an der Elektrodenoberfläche mittels van der Waalsche oder Coulombsche Wechselwirkungen adsorbiert sind. Die äußere Helmholtz-Schicht (OHP) ist eine Ebene parallel zur Elektrodenoberfläche durch die Mittelpunkte von Ionen, deren Hydrathüllen in bestmöglicher Annäherung zur Elektrode stehen. In diesem Zusammenhang wird auch häufig von einer »starr« Doppelschicht gesprochen, da ein Vergleich mit einem geladenen Kondensator möglich ist. Zwischen Elektrode und Helmholtz-Fläche besteht ein linearer Potentialübergang. Mit zunehmendem Abstand von der Elektrodenfläche werden die ionischen Raumladungen schwächer und bilden die Diffusionsschicht aus. Das Potential innerhalb der diffusen Schicht verläuft exponentiell. [143,151]

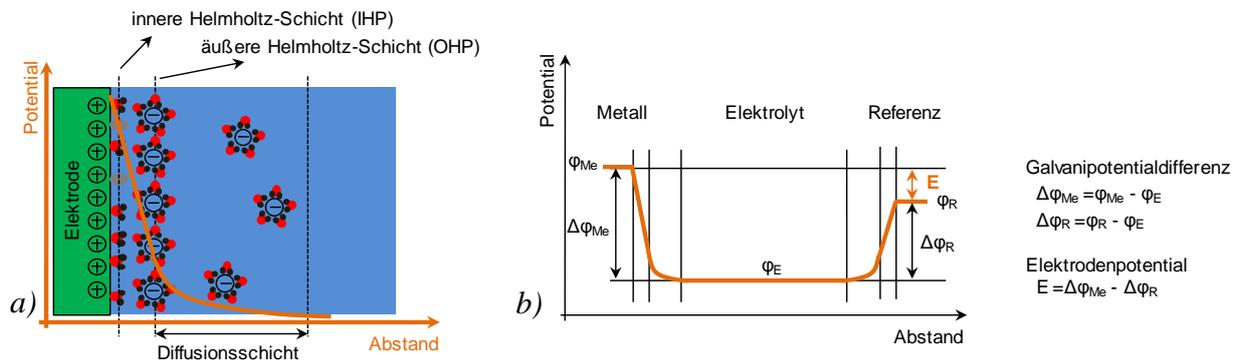


Abbildung 2-23: a) Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht, nach [151,170].
 b) Ermittlung des Elektrodenpotentials bezogen auf eine Referenzelektrode, nach [143,153].

Die entstandene elektrische Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt beeinflusst die Gleichgewichtseinstellung und muss dementsprechend bei der elektrochemischen Gleichgewichtsbedingung nach Gl. (2-4) berücksichtigt werden.

$$\mu_i^*(I) = \mu_i^*(II) \quad \text{mit } \mu_i^* = \mu_i^0 + RT \cdot \ln(a_i) + zF\varphi \quad (2-4)$$

Die Differenz $\Delta\varphi$ der inneren Potentiale zweier Phasen wird als Galvanipotential bezeichnet und kann für den stromlosen Fall aus dem elektrochemischen Gleichgewicht berechnet werden. Für das Gleichgewichts-Galvanipotential einer Metallionenelektrode folgt Gl. (2-5).

$$\Delta\varphi_0 = \Delta\varphi_{Me} - \Delta\varphi_E = \Delta\varphi_{00} + \frac{RT}{z_e F} \ln a_{Me^{z_e+}} \quad (2-5)$$

Das Galvanipotential im Inneren eines Elektrolyten ist experimentell nicht zu bestimmen. Aus diesem Grund wird das Potential einer Elektrode per Definition auf das Potential der Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE) mit dem Wert Null bezogen. Zu berücksichtigen ist, dass das Elektrodenpotential in besonderer Weise vom pH-Wert beeinflusst wird. Die Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials E_0 einer Redoxelektrode von der Konzentration (genauer Aktivität a) der Reaktionspartner wird mathematisch mit Hilfe der sog. Nernst'schen Gleichung beschrieben, siehe Gl. (2-6). [141,143,151,153]

$$E_0 = \varphi_0 = E_0^0 + \frac{RT}{z_e F} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (2-6)$$

Die Standardbezugspotentiale E_0^0 verschiedener korrosionsrelevanter Halbzellen können der elektrochemischen bzw. galvanischen Spannungsreihe nach [138,139,141,143-145,151,152] entnommen werden. Korrosionsvorgänge können jedoch aufgrund von Vorgängen an der Oberfläche, beispielsweise Deckschichtbildung oder Kalkablagerungen, beeinträchtigt werden und zu Veränderungen innerhalb der Spannungsreihe führen. Wegen beschränkter Löslichkeiten der Ionen sind in manchen Fällen ebenso keine Standardbedingungen zu realisieren. Aus diesem Grund werden in der praktischen Spannungsreihe die tatsächlichen Potentiale der Werkstoffe im betreffenden Medium ermittelt. [143,144] Da für Routinemessungen der Einsatz von SHE eher schwierig ist, werden in der Praxis alternative Referenzelektroden, wie z. B. Standard-Kalomel- oder Silber-Silberchlorid-Elektroden, verwendet [142,146].

Die elektrochemischen Gleichgewichtspotentiale sind im Idealfall (reversible Elektrodenprozesse) durch die Thermodynamik festgelegt. Bei Stromfluss bzw. Polarisation (gestörtes Gleichgewicht) kommt es zu einer Verschiebung der Potentiale je nach Stromrichtung. Die Größe der Potentialabweichung vom Gleichgewichtspotential E_0 bzw. Ruhepotential E_R wird als Überspannung $\eta = E - E_0$ deklariert und kann kathodischer oder anodischer Natur sein. Die Verschiebung des Elektrodenpotentials bei Stromfluss wird zunächst durch die endliche Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt bestimmt. Die Durchtrittsgeschwindigkeit wird durch die Art der beteiligten Spezies, von den Verhältnissen im Elektrolyten sowie von den Elektrodeneigenschaften (Metallart) beeinflusst. Ist die elektrochemische Reaktion rein durch den Ladungsdurchtritt kontrolliert, so sind die Teilstromdichten i_a und i_k exponentiell von der Überspannung η_D abhängig, entsprechend Gl. (2-7). Die Steilheit des Stromanstiegs wird durch die Austauschstromdichte i_0 und durch den Durchtrittsfaktor α bestimmt. [139,140,151,152]

$$i_a = i_0 \cdot e^{\left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta_D\right]} \quad i_k = -i_0 \cdot e^{\left[-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta_D\right]} \quad (2-7)$$

Die Überlagerung der beiden Teilstromdichten (Hin- und Rückreaktion) führt auf die Gesamtstromdichte i_{ges} und wird durch die sog. Butler-Volmer-Gleichung beschrieben, siehe Gl. (2-8).

$$i_{ges} = i_a + i_k = i_0 \cdot \left\{ e^{\left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta_D\right]} - e^{\left[-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta_D\right]} \right\} \quad (2-8)$$

Die entsprechenden Stromdichte-Potential-Kurven sind schematisch in Abbildung 2-24 a) dargestellt. Im Gleichgewichtszustand $E = E_0 \rightarrow \eta_D = 0$ kompensieren sich anodische und kathodische Teilströme und die Summenstromdichte $i_{ges} = i_a + i_k$ ist Null. Für diesen Zustand existiert eine sog. Austauschstromdichte i_0 , die die Intensität des Ladungsaustauschs an der Elektrodenoberfläche im Gleichgewichtszustand beschreibt (charakteristische kinetische Größe). Sie hängt von der Konzentration der an der Elektrodenreaktion beteiligten Spezies sowie von der Freien Aktivierungsenthalpie ab. [144,151,152]

Die Darstellung der Stromdichte-Potential-Kurven in der Form $\log|i|$ über η_D wird als Tafel-Auftragung bezeichnet, siehe Abbildung 2-24 b). Aus den Steigungen der Tafel-Geraden können die anodischen und kathodischen Tafel-Faktoren m^+ und m^- bestimmt werden. Die Austauschstromdichte lässt sich für große Durchtrittsspannungen ($\eta_D \gg RT/nF$) direkt aus dem Schnittpunkt der Tafelgeraden bei $\eta_D = 0$ ableiten. [139,140,151,152]

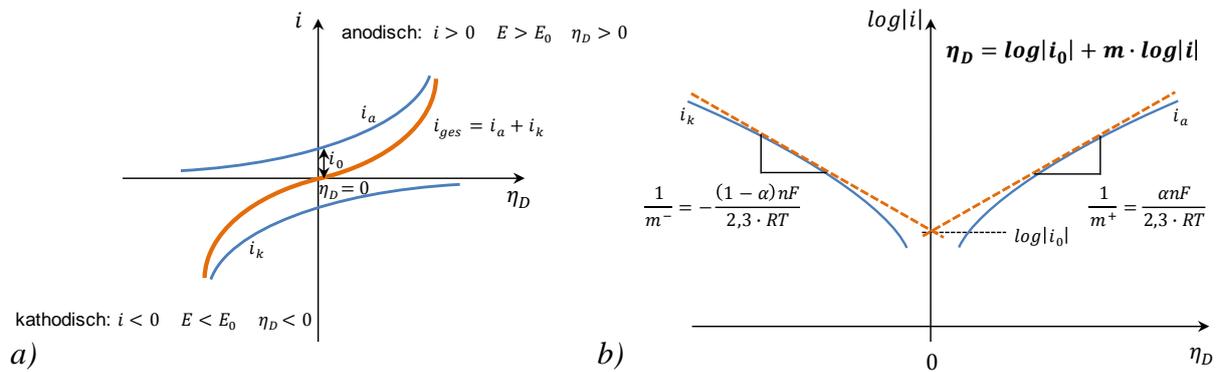


Abbildung 2-24: a) Darstellung einer Stromdichte-Potential-Kurve, nach [144,151].
 b) Tafel-Auftragung einer durchtrittskontrollierten Elektrodenreaktion, nach [140,151].

Zur permanent vorhandenen Durchtrittshemmung kommt insbesondere bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten die Diffusionshemmung hinzu. Ein langsamer bzw. begrenzter Stofftransport von Reaktanden im Elektrolyten, beispielsweise Sauerstoff, zur Elektrodenoberfläche durch molekulare oder konvektive Diffusion führt zu einem Abfall der Konzentration an der Oberfläche. Bei ausschließlich transportkontrollierten Reaktionen ist die diffusionskontrollierte Stromdichte zum Konzentrationsgradienten proportional. Häufig ist eine Kombination aus Durchtritts- und Transportkontrolle zu beobachten. Die Überspannung setzt sich demnach aus aktivierungs- und diffusionskontrollierten Beiträgen zusammen. [151]

Stromdichte-Potential-Kurven können darüber hinaus auch zur Abschätzung des Kontaktkorrosionsverhaltens eingesetzt werden. Ausgangspunkt bildet die schematische Darstellung der galvanischen Zelle nach Abbildung 2-21 mit zwei korrodierenden Metallen. Bei offenem Schalter kann das Elektrodenpotential der Anode $E_a = (E_a)_R$ und der Kathode $E_k = (E_k)_R$ gemessen werden. Wird der Schalter geschlossen (leitende Verbindung) so stellen sich die Summenstromdichten $i_{s_{anode}} = +|i_s|$ und $i_{s_{kathode}} = -|i_s|$ ein, die über die jeweiligen Oberflächen konstant und dem Betrage nach gleich sind. Da ein Ionenstrom in der Lösung ausgebildet wird, bestimmt der Elektrolytwiderstand die Lage der Potentiale der beiden Elektroden.

$$i_s = \frac{1}{R_{El}} \cdot \Delta E \quad \text{mit } R_{El} = \frac{l}{\sigma} \quad (2-9)$$

Die Stromdichte-Potential-Kurven der kurzgeschlossenen Zelle sind in Abbildung 2-25 skizziert. Bei gleichen, parallel angeordneten Elektrodenflächen kann die Stromdichte als Ordinate gewählt werden. Abbildung 2-25 zeigt den Anstieg der Teilstromdichte i_a der Metallauflösung an der Anode von i_1 auf i_2 sowie die Erniedrigung der Teilstromdichte i_k der Metallauflösung an der Kathode von i_3 auf i_4 . Dementsprechend sinkt die Teilstromdichte der kathodischen Teilreaktion an der Anode und erhöht die Teilstromdichte dieser Reaktion an der Kathode. Die Korrosionsverstärkung an der Anode wird mit dem Effekt der Kontaktkorrosion bezeichnet. [143,152]

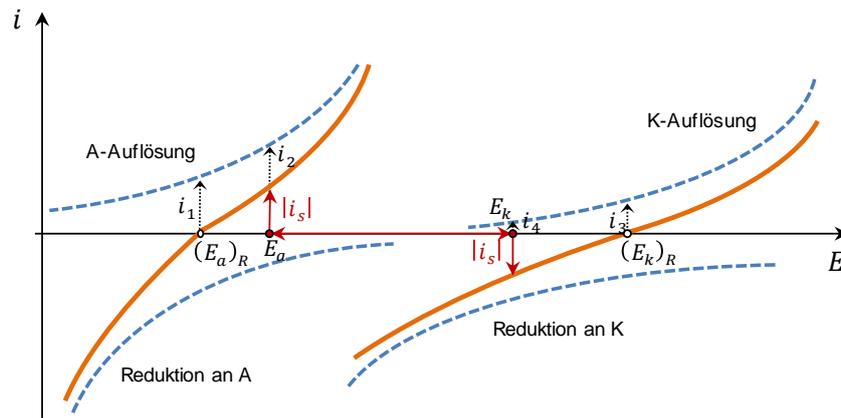


Abbildung 2-25: Schematisches Stromdichte-Potential-Diagramm einer Kurzschlusszelle mit planparallelen Elektroden, nach [143].

Die Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden kann durch die Differenz der Ruhepotentiale ohne Stromfluss und durch die ausgelöste Polarisation bestimmt werden.

$$\Delta E = (E_k)_R - (E_a)_R - (\eta_k + \eta_a) \quad (2-10)$$

Mit der Korrelation des Polarisationswiderstands und des fließenden Stroms $\eta_X = R_{P,X} \cdot i$ kann die ausgelöste Kontaktkorrosionsstromdichte nach Gl. (2-11) berechnet werden. [143]

$$i_s = i_{\text{korr,Kontakt}} = \frac{\Delta E_R}{\frac{l}{\sigma} + R_{P,a} + R_{P,k}} \quad (2-11)$$

Darüber hinaus ist die Kontaktkorrosion in annähernd neutralen Lösungen eines Metalls, z. B. Eisen, in Kombination mit einem Edelmetall, beispielsweise Platin oder Kohlenstoff, unter den Bedingungen der Sauerstoffkorrosion von großer Bedeutung. Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt stellt hierbei die Sauerstoffdiffusion dar. In Abbildung 2-26 repräsentieren die gestrichelten Kurven den schematischen Verlauf der Teilstromdichte-Potential-Kurven der Metallauflösung sowie der Sauerstoffreduktion an der Anode. An der Kathode findet hingegen nur die Teilreaktion der Sauerstoffreduktion statt, die in den Diffusionsgrenzstrom übergeht.

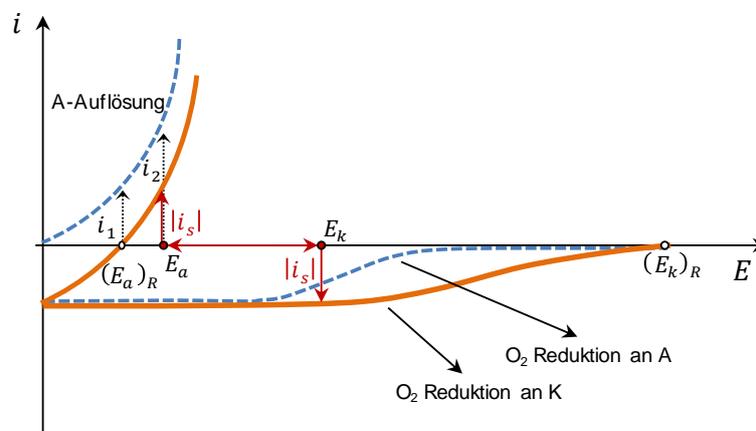


Abbildung 2-26: Schematische Darstellung der Stromdichte-Potential-Kurven einer Kurzschlusszelle in sauerstoffhaltiger, neutraler Lösung, nach [143].

Bei Kurzschluss verschiebt sich $(E_k)_R$ zu stark negativeren Werten in den Bereich des kathodischen Sauerstoff-Diffusionsgrenzstroms. Für diesen Fall entspricht die Erhöhung der Korrosionsgeschwindigkeit der Anode $i_2 = 2i_1$ bei gleichgroßem Anoden- A_a Kathoden- A_k Flächenverhältnis. Für beliebige Flächenverhältnisse A_a/A_k ergibt sich das Prinzip der Sauerstoffeinfangfläche, welches folgendes besagt: Ist in einer Kurzschlusszelle die Geschwindigkeit der Sauerstoffreduktion an der Anode und Kathode identisch (=Diffusionsgrenzstromdichte) und stellt die Kathode die alleinige Sauerstoffelektrode dar, so gilt bei konstanter Teilstromdichte i_a für die Auflösung des Anodenmetalls Gl. (2-12). [143]

$$i_a = -i_{O_2D} \left(1 + \frac{A_k}{A_a} \right) \quad (2-12)$$

Dieser formale Ausdruck bedeutet, dass an einer kleinen Anode, die von einer großen Kathode umgeben ist, lokal mit einer starken Metallauflösung zu rechnen ist. Dementsprechend sollte das Vorkommen kleiner anodischer Stellen innerhalb großer kathodischer Flächen unbedingt vermieden werden.

2.3.3 Auswirkungen der Polarisation auf CFK

Wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, bilden kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe mit wenig edlen Metalllegierungen in entsprechenden Elektrolyten eine Korrosionszelle aus. Zur Untersuchung von Korrosionseigenschaften werden häufig Polarisationsmethoden herangezogen. Sie können anodischer oder kathodischer Natur sein und bewerten die elektrochemische Antwort der Potentialabweichung vom Gleichgewichtszustand unter freien Korrosionsbedingungen, siehe Tafelauftragungen Kapitel 2.3.2. [146] Entsprechende Polarisationsmessungen aus der Literatur [146,150,154-157] beweisen, dass CFK bzw. Graphit ein sehr edles Element im Gegensatz zu den meisten metallischen Materialien darstellt. Aus diesem Grund bildet CFK die Kathode im Reaktionsprozess der Kontaktkorrosion und fungiert als Sauerstoffelektrode. Nach [150,158] ist eine Potentialdifferenz ab 100 mV hinsichtlich galvanischer Korrosion kritisch einzustufen. Außerdem ist die Höhe des Potentialunterschieds zwischen Metall und CFK die thermodynamische Triebkraft zur Ionenfreisetzung und stellt ein Maß für die Kontaktkorrosion dar. [149] Nach Taylor et al. [154] hängt die Schädigung in neutralen Lösungen von der Rate der Sauerstoffreduktion (Zeit) sowie vom Überpotential ab. Vergangene Studien beschränken sich vorrangig auf die Korrosionseffekte am Metall (Anode), wobei eine explizite Untersuchung des Composites häufig vernachlässigt wird. [148] Darüber hinaus wird von Mandel et al. [150] berichtet, dass durch elektrochemische Polarisation keine korrosive Degradation am CFK ersichtlich ist. In einigen Literaturstellen kommen jedoch auch Effekte bzw. Auswirkungen zur Diskussion, die durch kathodische Polarisation am Verbundwerkstoff in Folge metallischen Kontakts entstehen. Insbesondere sind hier zwei Hauptphänomene vorzufinden, Blisterbildung und Delamination.

Blisterbildung

Bei glasfaserverstärkten Composites (GFK) führt eine Auslagerung in Meeresumgebung zu einer Degradation in Form von Blisterbildung. Dieses Phänomen ist bereits gut untersucht [159,160] und auf osmotische Prozesse zurückzuführen. Der Mechanismus beinhaltet eine chemische Reaktion zwischen wasserlöslichen Komponenten im Verbundwerkstoff und Wasser, welches aus der Umgebung in das Composite eindiffundiert. Als Quelle für wasserlösliche Materialien können z. B. lösliche Anteile aus Haftvermittler, Binder, Viskositätsmittel, UV-Stabilisatoren oder Inhibitoren genannt werden. Es kommt zur Hydratisierung bzw. zur Bildung von neuen, größeren Molekülen, die sich vorzugsweise an Defekten im Composite, wie Hohlräume oder Risse, ansammeln. Aufgrund des Strebens nach Konzentrationsausgleich diffundieren einerseits Wassermoleküle immer weiter in das Composite, andererseits können Lösungsmoleküle jedoch nicht mehr nach außen gelangen. Dies führt zum Aufbau eines osmotischen Drucks. Schließlich steigt dieser Druck bis zum Versagensdruck des Harzes an und führt resultierend zur mechanischen Schädigung bzw. Blisterbildung. Der Prozess der Blisterbildung kann sich über mehrere Jahre erstrecken und wird von Faktoren, wie Herstellungstechnik, Harzchemie sowie Faserbehandlung, entscheidend beeinflusst. [159]

Untersuchungen von Tucker et al. [161] zeigen, dass Blisterbildung auch in CFK-Verbunden mit Glasfaser-Kreuzgewebe zu beobachten ist. Das Graphit-Vinyl-Composite wird mit Stahl verbunden und in natürlichem Meerwasser ausgelagert (galvanisches Element). Es kommt zur Ausbildung von Blister, die in einem regelmäßigen Muster angeordnet sind und mit den Glasfasern zusammenfallen. Die Autoren vermuten, dass Blister nur in Korrelation mit Glasfasern (Quelle für wasserlösliche Moleküle) oberflächennah entstehen. Ohne metallischen Kontakt (keine galvanische Kopplung) wird keine Blisterbildung festgestellt. Außerdem führt die Kombination mit Aluminium (größere Separation innerhalb der galvanischen Reihe) zu einer schnelleren metallischen Korrosion sowie zu einer beschleunigten Blisterbildung. Vergleichbare Untersuchungen sind in [148,160,162,163] gezeigt. Das Faserverbundmaterial, Graphit-Vinylester-Verbund mit Glasfaserkreuzgewebe, wird in [148] mit diversen Metallen, u. a. Titan, Kupfer-Nickel-Legierung, Edelstahl und Aluminium, gekoppelt und in Meerwasser ausgelagert. Die Kombination Composite-Aluminium zeigt neben der signifikanten Korrosion des Metalls auch Veränderungen an der Verbundoberfläche (Blister).

Übereinstimmend wird in der Literatur angegeben [146,148,154,161,163-166], dass die kathodische Korrosionsreaktion am Verbundwerkstoff zu chemischen Veränderungen von neutralen Lösungen führt. Durch die Bildung von Hydroxidionen (OH^-) an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt ist ein lokaler Anstieg des pH-Werts im Elektrolyten zu beobachten. Nach [148] könnte das Eindiffundieren dieser Spezies in das Composite ausschlaggebend für die Blisterbildung sein.

Delamination

Neben der Ausbildung von Blistern findet bei kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen durch die galvanische Kopplung mit einem Metall auch eine elektrochemische Degradation statt. Durch die kathodische Belastung kommt es innerhalb des Verbundwerkstoffs zum Zusammenbruch der Faser-Matrix-Grenzfläche oder zum lokalen Angriff des Matrixsystems. [146,154,160,162,163,165-167]

Woo et al. [167] beschreiben die Degradation eines kohlenstofffaserverstärkten Composites auf Bismaleimide(BMI)-Basis. Durch galvanische Kopplung mit einer Aluminiumanode unter Salzsprühbedingungen werden an der Kathode OH^- -Ionen gebildet, die das Polymer degradieren. Angenommen wird, dass bei BMI bzw. allgemein bei Polyimiden (PI) eine Ringöffnung des Imid-Polymers mit anschließender Depolymerisation stattfindet. Ein vergleichbarer Polymerabbau kann durch Auslagerungsversuche in alkalischer Lösung (Natronlauge, pH-Wert = 14) nachgestellt werden. Analoge Experimente werden in [167] mit einem Verbundwerkstoff auf Epoxidharzbasis durchgeführt, die jedoch keinen offensichtlichen Polymerabbau erkennen lassen. Weiterführende Untersuchungen dieses Verbundtyps sind auf Taylor et al. [154] zurückzuführen. Mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) wird versucht die Schädigung im Composite nachzuweisen. Die kathodische Polarisierung führt zu einer Impedanzabnahme sowie zu einer Reduzierung des Phasenwinkels im jeweils niedrigen Frequenzbereich. Als mögliche Erklärung für die Impedanzveränderung wird in [154,157] der Anstieg der elektrochemisch aktiven Oberfläche gesehen. Die Zunahme der Elektrodenfläche kann entweder aus einer Feuchtaufnahme im Verbundwerkstoff oder aus einem Zusammenbruch der Faser-Matrix-Grenzfläche (poröse Elektrodencharakteristik) resultieren. Nach [157] stellt die Feuchtaufnahme keinen signifikanten Einflussfaktor dar. Demzufolge ist die zunehmend elektrochemisch aktive Fläche (freiliegende C-Fasern mit Elektrolytkontakt) aus dem Haftungsverlust Faser-Matrix ableitbar. Taylor et al. [154] entwickeln überdies einen Modellansatz zur Berechnung der Eindringtiefe der Faser-Matrix-Enthftung auf Basis der Veränderungen des Phasenwinkels. Die schädigenden Spezies für den Grenzflächenzusammenbruch sind primär nicht die gebildeten Hydroxidionen sondern vielmehr die bei der Sauerstoffreduktion entstehenden Zwischenprodukte, wie Wasserstoffperoxide (H_2O_2) und radikale Superoxide (O_2^- , OH^\cdot). Bei Matrixsystemen auf Epoxidbasis können nach [154] vergleichbare elektrochemische Degradationsprozesse beobachtet werden, deren Kinetik jedoch deutlich langsamer verläuft. Alias et al. [166] versuchen ebenso den durch kathodische Polarisierung hervorgerufenen Degradationsprozess an C-Faser-Epoxid-Composites mittels EIS-Messungen zu beweisen. Die Ergebnisse zeigen, dass nach entsprechender Polarisierung erhebliche Veränderungen des Phasenwinkels sowie der Impedanz vorliegen, die auf einen Schädigungsprozess an den Grenzflächen des Verbundwerkstoffs hinweisen. Ursächlich für den Abbauprozess sind nach [166] vermutlich auch hier die Bildung von Wasserstoffperoxid, die Adsorption von Wasserstoff oder die direkte Reduktion des Polymers. Analoge Aussagen hinsichtlich Schädigungsspezies sind in [165] zu finden. Sloan et al. [165] weisen darüber hinaus auf die Abnahme der Scherfestigkeit infolge eines lokalen Zusammenbruchs der Faser-Matrix-Grenzfläche, hervorgerufen durch galvanische Kopplung, hin. Davis et al. [168] verknüpfen des Weiteren die Reduzierung der Verbundfestigkeit mit dem Impedanzabfall bei niedrigen Frequenzen bei einem Aluminium-CFK-Kontakt-element.

Die in der Literatur [154,166] gewählten kathodischen Polarisierungsspannungen zur Nachbildung des metallischen Verbundpartners sind zum Teil unrealistisch hoch ($> |-1 \text{ V}|$). Dadurch lassen sich die Phänomene am Composite zwar in einem akzeptablen Zeitfenster nachstellen, jedoch sind zusätzliche Schädigungseffekte nicht auszuschließen. Aus diesem Grund werden in der vorliegenden Arbeit die ermittelten Mischpotentiale aus den Stromdichte-Potential-Diagrammen als anliegende Polarisierungsspannungen zwischen den elektrochemischen Impedanzmessungen eingesetzt.

2.4 Elektrochemische Analysemethoden

Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben lassen sich die Potentiale für den stromlosen Fall in Immersion relativ einfach mittels einer Zwei-Elektrodenanordnung (Arbeits- und Bezugselektrode) bestimmen. Im Falle des Stromflusses sowie in schlecht leitenden Lösungen ist die angelegte Zellspannung nicht mehr mit der Sollspannung identisch. Bedingt durch den Stromfluss führt der Widerstand des Elektrolyten zu einem zusätzlichen Potentialabfall. Des Weiteren ist eine Schädigung der stromdurchflossenen Bezugselektrode zu erwarten. Zur Vermeidung dieser beiden Effekte wird bei vielen elektrochemischen Analysemethoden ein Potentiostat in Verbindung mit einer Dreielektrodenanordnung eingesetzt. Innerhalb dieser Versuchsanordnung wird der Strom über die Arbeits- (AE) und eine zusätzliche Gegenelektrode (GE) geleitet, während die Bezugs- bzw. Referenzelektrode (REF) aufgrund ihres hohen Widerstands annähernd stromlos bleibt. Zur Reduzierung des Potentialabfalls im Elektrolyten wird die Referenzelektrode, beispielsweise in Form einer Haber-Luggin-Kapillare, möglichst nahe an der Arbeitselektrode positioniert. [151,169,170]

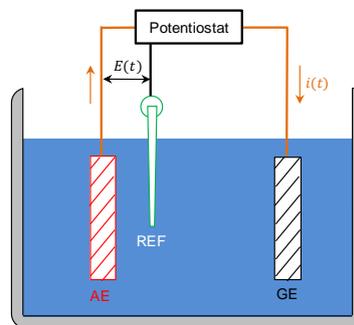


Abbildung 2-27: Schematische Darstellung eines klassischen Drei-Elektroden-Aufbaus für elektrochemische Analysemethoden, nach [151,169,170].

Die im Folgenden vorgestellten elektrochemischen Analysemethoden entsprechen der in Abbildung 2-27 schematisch dargestellten Elektrodenanordnung (Ausnahme: SKP-Messungen unter atmosphärischen Bedingungen).

2.4.1 Linear Sweep Voltammetrie (LSV)

Die Linear Sweep Voltammetrie (LSV) ist eine elektrochemische Standardmethode (potentiodynamische Polarisationsmessung) zur Bestimmung von Redoxpotentialen und kinetischen Parametern. Im Experiment wird die Arbeits- elektrode in einen ruhenden Elektrolyten getaucht. Ausgehend vom Startpotential E_{St} wird mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit eine lineare Potentialveränderung bis zum Endpotential E_{End} durchgeführt. Die theoretischen Zusammenhänge zwischen Überspannung und gemessenem Strom, die grafische Darstellung in Form einer Tafel-Auftragung sowie die Interpretation der erhaltenen Kurvenverläufe sind in Kapitel 2.3.2 bereits beschrieben. [170,171]

2.4.2 Null-Widerstand Amperemeter (ZRA)

Die Null-Widerstand Amperemeter (ZRA)-Technik ist eine Messmethode zur Ermittlung von galvanischen Strömen zwischen unterschiedlichen Metallen bzw. einem Metall und einem

elektronenleitenden Festkörper. Zwischen Arbeits- und Gegenelektrode wird kein externes Potential angelegt, sondern vielmehr wird der sich ausbildende Strom, der innerhalb einer Lösung infolge des Kontaktelements (vgl. Kapitel 2.3.1) entsteht, über einen definierten Zeitraum aufgezeichnet. Zusätzlich können mittels einer Referenzelektrode die Potentiale der Arbeits- und Gegenelektrode während des Experiments verfolgt werden. [146,171]

2.4.3 Zykvoltammetrie (CV)

Die Zykvoltammetrie (CV) ist eine häufig angewendete dynamische Messmethode zur Gewinnung von Informationen über Elektrodenprozesse. Zykvoltammogramme liefern Erkenntnisse über die Thermodynamik von Redoxprozessen und geben Auskunft über die Kinetik von Elektrodenreaktionen, die sowohl heterogene und homogene Elektronentransferschritte als auch gekoppelte chemische Reaktionen umfassen. Der Nachweis von reaktiven Zwischenstufen ist ein weiteres Hauptanwendungsgebiet dieser Versuchsmethodik. Zyklische Voltammogramme sind durch ihre charakteristische Form sowie durch definierte Peakpositionen und -intensitäten gekennzeichnet. [169-172]

Im Allgemeinen wird beim zykvoltammetrischen Experiment eine stationäre Arbeitselektrode, die in eine ruhende Lösung eintaucht, eingesetzt. Die Potentialveränderung an dieser Elektrode erfolgt bevorzugt mit konstanter Geschwindigkeit $v = \frac{dE}{dt}$ zwischen einem Startpotential E_{St} und einem Wendepotential E_{We} . Die Vorschubgeschwindigkeit stellt die wichtigste Versuchsvariable dar und liegt zwischen 5 mV/s und 1000 mV/s. Die mehrfache Veränderung des Potentials zwischen den Grenzen in abwechselnder Richtung führt auf den in Abbildung 2-28 a) gezeigten Verlauf (Dreieckspannung). Die durch die Elektrode fließenden Ströme können zunächst in kapazitive und Faradaysche Ströme unterteilt werden. Erstgenannte beschreiben das Umladen der elektrolytischen Doppelschicht (Reorganisation von Ionen im Elektrolyten) und sollten im Idealfall konstant und nur von v abhängig sein, entsprechend Abbildung 2-28 b). Im Gegensatz dazu sind die Faradayschen Ströme auf Elektrodenreaktionen (Ladungstransfer) zurückzuführen, siehe Abbildung 2-28 c). [151,169-171,173]

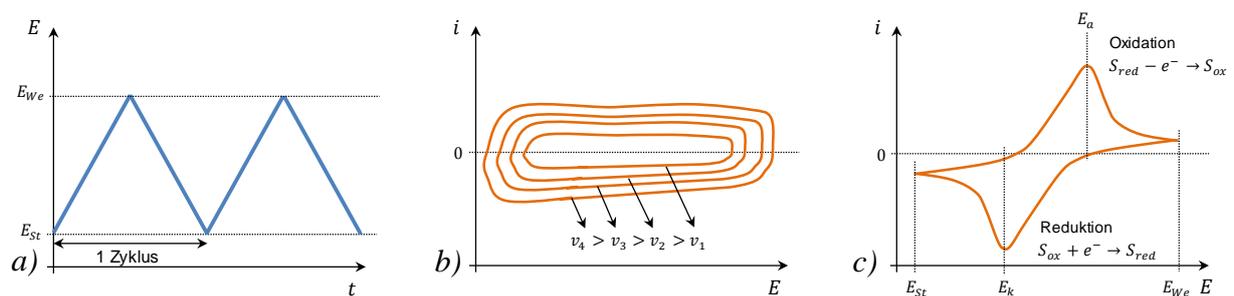
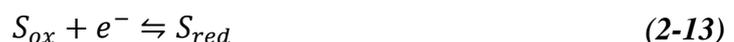


Abbildung 2-28: a) Dreiecksförmiger Potentialverlauf bei der Zykvoltammetrie, nach [151].
 b) Zykvoltammogramm für kapazitives Verhalten, nach [151,170].
 c) Zykvoltammogramm für Faradaysches Verhalten, nach [151,170].

Die einfachste Faradaysche Elektrodenreaktion beschreibt den heterogenen Ladungstransfer einer elektroaktiven Spezies zur Elektrode oder umgekehrt. In Abhängigkeit vom Elektrodenpotential wird S_{ox} zu S_{red} reduziert bzw. S_{red} zu S_{ox} oxidiert.



Das Erscheinungsbild der voltammetrischen Stromdichte-Potential-Kurven wird durch den Prozess des heterogenen Ladungstrfers sowie durch den diffusionsbedingten Massetransport geprägt. Der heterogene Ladungstrfer an der Phasengrenzfläche Elektrode/Elektrolyt kann mittels der Butler-Volmer-Gleichung nach [169] charakterisiert werden. Die potentialabhängigen Oberflächenkonzentrationen führen infolge des Konzentrationsunterschieds zum übrigen Elektrolyten zu einem diffusionskontrollierten Massetransport. Mit Hilfe des zweiten Fickschen Gesetzes kann die Konzentrationsverteilung innerhalb dieser Diffusionsschicht berechnet werden. [169,170,173,174]

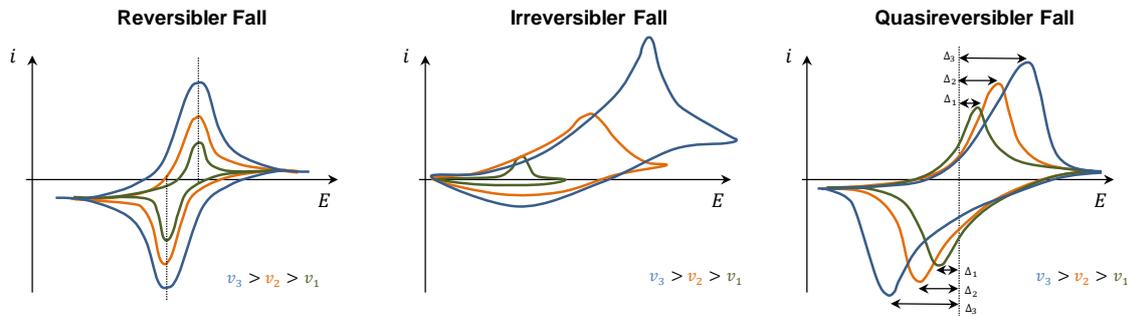


Abbildung 2-29: Schematische Darstellung von Zyklovoltammogrammen für den Reversiblen, Irreversiblen und Quasireversiblen Fall, nach [169,174].

Die Überlagerung des heterogenen Ladungstrfers und des diffusionskontrollierten Massetransports wird als *Quasireversibler Fall* deklariert. Ist die Geschwindigkeit des Ladungstrfers so groß, dass an der Phasengrenze ein dynamisches Gleichgewicht ausgebildet wird, so bezeichnet dies den *Reversiblen Fall*. Die Oberflächenkonzentrationen werden nur noch vom Elektrodenpotential und nicht mehr von heterogenen kinetischen Effekten beeinflusst, was sich durch die Vereinfachung der Butler-Volmer-Beziehung zur Nernst-Gleichung ausdrückt. Die gemessene Stromdichte wird demzufolge ausschließlich durch den Massetransport (Diffusion) bestimmt. Ideal reversible Prozesse zeichnen sich durch besondere Merkmale, u. a. Unabhängigkeit der Reduktions- und Oxidationspeaks von der Vorschubgeschwindigkeit, konstanter Abstand der Redoxpeaks sowie Zunahme des maximalen Peakstroms mit der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit, aus. Der *Irreversible Fall* tritt bei einem extrem langsamen Ladungstrfer an der Elektrode ein. In Abhängigkeit vom Potential hat entweder nur die kathodische oder nur die anodische Durchtrittsreaktion eine messbare Geschwindigkeit. Die Nernst-Gleichung ist unter diesen Bedingungen (große Entfernung vom thermodynamischen Gleichgewicht) nicht mehr gültig. [151,169,170,173,174]

Der Einsatz der Zyklovoltammetrie zur Analyse von Oberflächenoxiden bei Kohlenstofffasern ist in Kapitel 2.2.3 gezeigt.

2.4.4 Rotierende Scheibenelektrode (RDE)

Die Technik der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) dient zur Erzeugung eines kontrollierten berechenbaren Massetransports einer elektrochemisch aktiven Substanz (Sauerstoff) im Elektrolyten. Dadurch lässt sich eine Diffusionslimitierung des Stroms ermitteln und unter Einbeziehung des gemessenen Gesamtstroms i_{ges} der rein kinematische bzw. durchtrittsbestimmende Stromanteil i_{kin} errechnen, siehe Gl. (2-14). [151,170,174-176]

$$\frac{1}{i_{ges}} = \frac{1}{i_{kin}} + \frac{1}{i_{diff,lim}} \quad (2-14)$$

Zur Bestimmung der Diffusionshemmung wird zunächst eine beliebige Elektrode betrachtet, an der eine Konvektion durch eine parallel zur Oberfläche verlaufenden laminaren Strömung erzwungen wird, siehe Abbildung 2-30 a). Unter dem Einfluss der Wandreibung bildet sich eine dünne Grenzschicht aus, in der die Geschwindigkeit der Strömung vom Wert v_∞ (im Inneren der Flüssigkeit) auf $v_{x=0} = 0$ abfällt. Diese definierte Grenzschicht wird als Prandtlsche Strömungsgrenzschicht mit der Dicke δ_{pr} bezeichnet. [151,177]

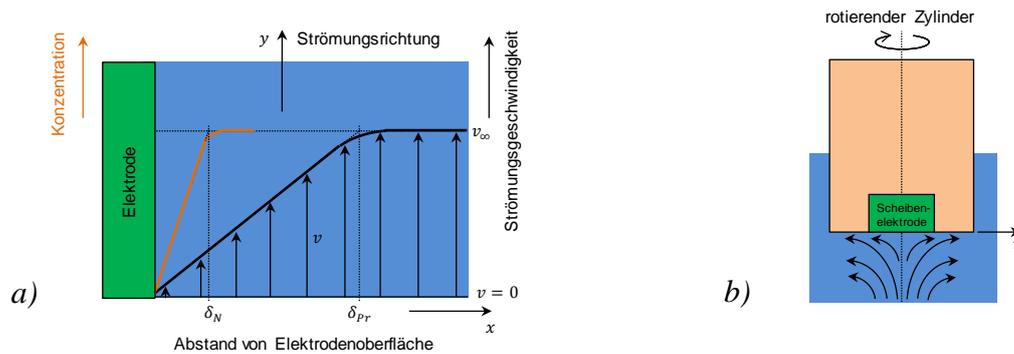


Abbildung 2-30: a) Strömungs- und Konzentrationsprofil einer laminar angeströmten Platten- elektrode unter Grenzstrombedingungen, nach [151].
b) Prinzipieller Aufbau und Strömungsfeld einer RDE, nach [151,170].

Bei gleichzeitig vorhandener Diffusion und Konvektion können die Stofftransport-Verhältnisse mathematisch mittels nachfolgender Differentialgleichung beschrieben werden. Hierbei steht der erste Term auf der rechten Seite für die zeitliche Änderung der Konzentration infolge Diffusion (2. Ficksche Gesetz), der zweite Term deklariert die zeitliche Änderung infolge Konvektion. [151,176,178]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_y(x) \cdot \frac{\partial c}{\partial y} \quad (2-15)$$

Dieser Ansatz liefert nach Vielstich [178] für beliebige Elektrodengeometrien den bekannten Zusammenhang zwischen der Prandtl'schen Strömungsgrenzschicht δ_{pr} und der Nernstschen Diffusionsschicht δ_N .

$$\delta_N = \delta_{pr} \left(\frac{v}{D} \right)^{-1/3} \quad \text{mit } v = \frac{\xi}{\rho} \quad (2-16)$$

Unter Einbeziehung der Geometrie und des resultierenden Geschwindigkeitsprofils der rotierenden Scheibenelektrode, entsprechend Abbildung 2-30 b), kann die Diffusionsschicht näherungsweise mit ω als Winkelgeschwindigkeit nach Gl. (2-17) angegeben werden. [170,176,179]

$$\delta_N = 1,61 \omega^{-1/2} v^{1/6} D^{1/3} \quad (2-17)$$

Die Diffusionsschicht ist demnach unabhängig vom Elektrodenradius r und der Transport durch konvektive Diffusion ist über die komplette Scheibenoberfläche einheitlich. Die Dicke von δ_N liegt für typische Elektroden Daten im Bereich von wenigen Mikrometern. [151,170]

In einer ruhenden Lösung liegt nach dem 1. Fickschen Gesetz eine direkte Proportionalität zwischen dem Teilchenfluss J und dem Konzentrationsgradienten $\frac{\partial c}{\partial x}$ vor.

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2-18)$$

Unter Berücksichtigung der Randbedingung (Umsetzung der Sauerstoffmoleküle zu Strom an Elektrodenoberfläche) ergibt sich eine einfache lineare Lösung für die Diffusionsgrenzstromdichte, siehe Gl. (2-19). Hierbei beschreibt δ_N die Nernstsche Diffusionsschicht, in welcher der Stofftransport ausschließlich durch Diffusion erfolgt. [151]

$$i_{diff,lim} = n_E F D \frac{c_0}{\delta_N} \quad (2-19)$$

Durch Einsetzen von Gl. (2-17) in Gl. (2-19) wird die Berechnung der Diffusionsgrenzstromdichte nach Gl. (2-20) möglich. Es ist ersichtlich, dass eine lineare Beziehung zur Wurzel der Winkelgeschwindigkeit besteht.

$$i_{diff,lim} = 0,62 n_E F D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} c_0 = B \cdot \sqrt{\omega} \quad (2-20)$$

Zur experimentellen Bestimmung des Diffusionsgrenzstroms werden Stromdichte-Potential-Kurven für verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten ermittelt, siehe Abbildung 2-31 a), die in drei Bereiche unterteilt werden können. Bei kleinen Überspannungen folgt die Stromdichte der Butler-Volmer-Beziehung, d. h. der Stofftransport ist infolge starker Konvektion schnell (durchtrittsbestimmend). Zunehmende Überspannungen führen zu einem Plateau im Kurvenverlauf und kennzeichnen den Grenzstrombereich. Im Übergangsbereich ist die Stromdichte sowohl von der Diffusion als auch von der Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts abhängig. [151,180]

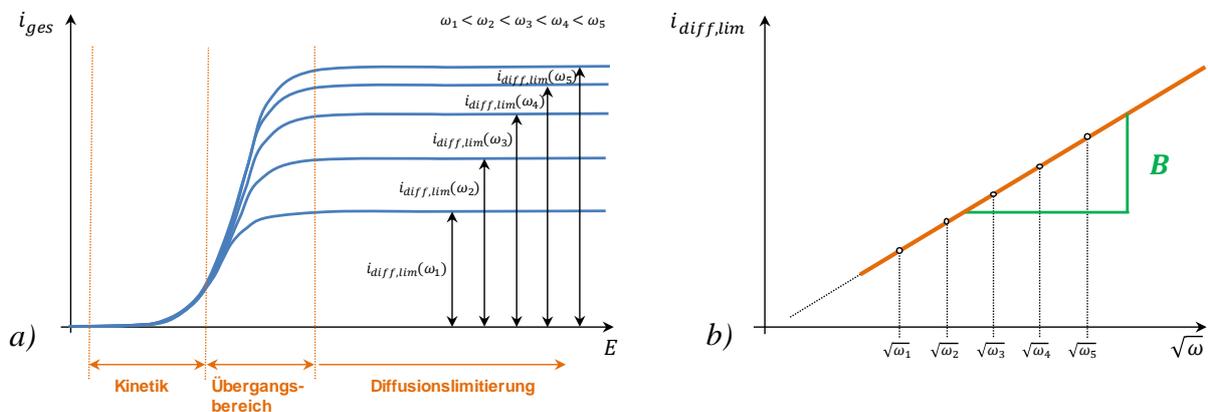


Abbildung 2-31: a) Rotationsabhängige Stromdichte-Potential-Kurven, nach [151,170].
b) Koutecky-Levich-Auftragung einer RDE-Messung, nach [151,170].

Zur Bestimmung des Faktors B aus Gl. (2-20) werden die Stromdichten aus dem diffusionskontrollierten Bereich über der Wurzel der Rotationsgeschwindigkeit aufgetragen (Abbildung 2-31 b) – Koutecky-Levich-Plot). Schließlich folgt aus Gl. (2-21) die kinetische Stromdichte aus der gemessenen Gesamtstromdichte und der berechneten Diffusionsgrenzstromdichte. [170,174,175]

$$\frac{1}{i_{kin}} = \frac{1}{i_{ges}} - \frac{1}{B \cdot \sqrt{\omega}} \quad (2-21)$$

2.4.5 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Zur Analyse frequenzabhängiger elektrischer Eigenschaften eines Elektroden-Elektrolyt-Systems wird die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) als experimentelle Methode eingesetzt. Die erhaltenen Spektren lassen Rückschlüsse auf elektrische Transportmechanismen sowie auf das dynamische Verhalten von Ladungsträgern an Phasengrenzen zu. Darüber hinaus lassen sich mit dieser Versuchsmethodik Doppelschichtstrukturen analysieren. Das zu untersuchende System wird durch eine von außen einwirkende Störung bzw. Anregung, vorzugsweise in Form einer elektrischen Wechselspannung oder eines -feldes kleiner Amplitude (einige mV um Linearität voraussetzen zu können) sowie schrittweise variierender Messfrequenz (mHz bis MHz), aus dem thermodynamischen Gleichgewicht gelenkt. Die Antwort erfolgt in Form eines zur anregenden Spannung phasenverschobenen elektrischen Stroms. [170,171,181]

$$\text{Störung: } U(t) = U_0 \cdot \sin(\omega t) \quad \text{Antwort: } I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi_i) \quad (2-22)$$

In Analogie zum Ohmschen Gesetz lässt sich die Impedanz nach Gl. (2-23) berechnen und setzt sich demzufolge aus einem Real- und einem Imaginärteil zusammen.

$$Z(t) = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0}{I_0} \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi_i)} = \frac{U_0}{I_0} \cdot e^{j\varphi_i} = Z' + iZ'' \quad (2-23)$$

Für ein gemessenes System kann häufig ein äquivalentes Ersatzschaltbild, bestehend aus einfachen elektronischen Bauteilen wie Widerstände, Kapazitäten und Induktivitäten, generiert werden, das die elektrischen Eigenschaften physikalisch erklärt. Für das System der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt setzt sich die Impedanz aus der Doppelschichtkapazität C_{Dk} der Elektrode sowie einer Faraday-Impedanz Z_F (Elektronentransport über Phasengrenze) zusammen. Im elektrischen Ersatzschaltbild sind diese Impedanzen parallel zueinander angeordnet. Zusätzlich ist der Elektrolytwiderstand R_{El} , der als serieller Widerstand vorliegt, zu berücksichtigen.

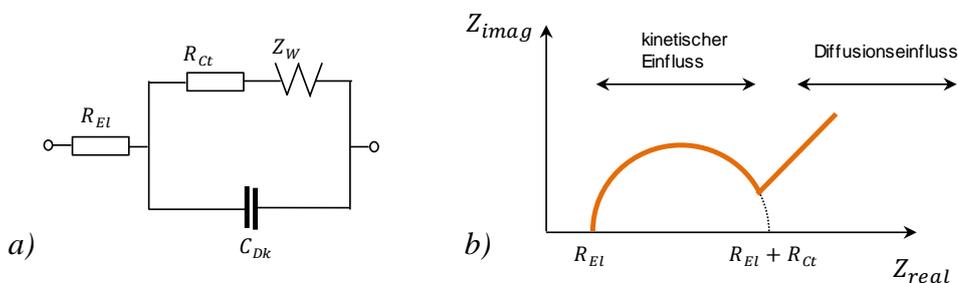


Abbildung 2-32: a) Elektrisches Ersatzschaltbild der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt, nach [151,170].

b) Nyquist-Darstellung, nach [151].

Eine quantitative Analyse mittels passender physikalischer Modelle zum Elektronen- und Sauerstofftransport erfolgt durch die Aufteilung von Z_F in einen Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} , der aus der Butler-Volmer-Beziehung ermittelt werden kann, und einer sogenannten Warburg-Impedanz Z_W , die den Massetransport infolge Diffusion frequenzabhängig beschreibt. [151,170,181-183]

Ebenso wie die Darstellungsart in Form eines Nyquist-Plots (Abbildung 2-32 b) – Imaginärgegen Realteil) findet auch häufig die Bode-Auftragung (Betrag von Impedanz und Phase über Anregungsfrequenz) Anwendung. [151,183]

Neben dem Einsatz der Impedanzspektroskopie zur Charakterisierung von elektronischen Bauteilen wird diese Messmethodik vor allem zur Untersuchung diverser Materialien in Bezug auf Informationsgewinn bei Filmüberzügen, Elektrodenvorgängen, Grenzflächenphänomenen sowie verschiedenen Korrosionsprozessen verwendet. Aus den letzten Jahren sind schon einige Forschungsansätze bekannt, die EIS zur zerstörungsfreien Detektion, u. a. von Faser-Matrix-Ablösungen, vgl. Kapitel 2.3.3, und zur Wasseraufnahme [168,184] bei Verbundwerkstoffen, zu nutzen. Beispielsweise vermessen Alias et al. [166] nicht nur das Composite-Elektrolyt-System mittels Impedanzspektroskopie, sondern bilden es auch mit einem elektrischen Ersatzschaltbild nach. Über die Einführung eines zusätzlichen Porenwiderstands werden hierbei die Schädigungsprozesse im Verbundwerkstoff beschrieben. Vergleichbare Ansätze zum Aufbau eines äquivalenten Ersatzschaltbilds sind in [185] vorzufinden. Insbesondere sind die Schnelligkeit sowie die hohe Zuverlässigkeit und Sensitivität dieser quantitativen Versuchsmethodik von besonderem Vorteil. [154,163,168,184,186,187]

2.4.6 Raster-Kelvinsonde (SKP)

Die Kelvinsonde ist eine etablierte und vielseitige Methodik zur berührungslosen und zerstörungsfreien Messung von Korrosionspotentialen in korrosiven Atmosphären an leitenden und halbleitenden Oberflächen. Sie ist insbesondere zur Analyse von elektrochemischen Reaktionen unter dünnen Elektrolytfilmen, zur Untersuchung von Metalloxiden infolge diverser chemischer Reaktionen sowie zur Detektion von Elektrodenpotentialen und Enthaftungs- bzw. Transportvorgängen an Metall/Polymer-Grenzflächen geeignet. [188-197]

Die Messung einer metallischen Probe unter Ultra-Hochvakuumbedingungen stellt den einfachsten Fall dar. Hier erfasst die Kelvinsonde die Differenz zwischen der Austrittsarbeit der Probe (Energie, die beim Übergang eines Elektrons aus dem Fermi-Niveau des Metalls auf das Vakuumniveau benötigt wird) und der Referenz (konstant und durch Kalibrierung bestimmbar). Ist die Probenoberfläche jedoch von weiteren Phasen, wie wässrigem Elektrolyt oder Polymer, bedeckt, so wird die gemessene äußere Potentialdifferenz (Voltapentialdifferenz) zwischen Versuchsprobe und Referenz neben der Austrittsarbeit aus dem Substrat noch von den Potentialen aller Phasen und Phasengrenzen beeinflusst.

Das Korrosionspotential ist definiert durch die Geschwindigkeit elektrochemischer Reaktionen und stellt eine wichtige Größe bei der Untersuchung von Korrosionsreaktionen (Kinetik von Elektronen- und Ionentransfer) dar. Zu berücksichtigen ist, dass die aus der SKP-Messung abgeleiteten Potentiale als Fermi-Niveaus zu interpretieren sind und nicht mit der klassisch elektrochemischen Definition gleichzusetzen sind. In Abhängigkeit vom betrachteten System kann die Voltapentialdifferenz mit dem Korrosionspotential in Korrelation gebracht werden. Für den Zustand eines elektrolytbedeckten Metallsubstrats gilt nach Stratmann [188] nachfolgender linearer Zusammenhang: [188,190,194,198-200]

$$E_{Korr} = \left\{ \varepsilon_{Ref} + \frac{W_{Ref}}{F} - \chi_{El} \right\} + \Delta\Psi_{Ref}^{El} = const. + \Delta\Psi_{Ref}^{El} \quad (2-24)$$

Sind die Oberflächeneigenschaften der Referenzelektrode im Rahmen der Messung zeitlich konstant, so kann der Klammerausdruck in Gl. (2-24) als konstant angenommen werden. Demzufolge wird die gemessene Voltapentialdifferenz durch eine Vergleichsmessung mit einer

Probe bekannten Halbzellenpotentials mit dem gesuchten Korrosionspotential verknüpft. [188,190,195,198,201]

Die Messung der Voltapentialdifferenz $\Delta\Psi$ zwischen einer Probenoberfläche und einer Referenzelektrode (SKP-Nadel), welche in der Geometrie eines parallelen Plattenkondensators zueinander angeordnet sind, erfolgt durch Variation der Kapazität des Kondensators, siehe Abbildung 2-33. [188,191,199,201,202]

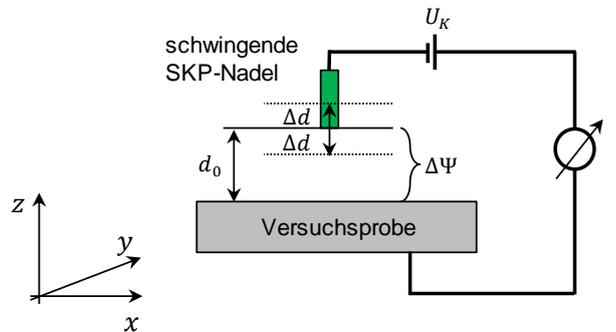


Abbildung 2-33: Schematische Darstellung zur Messung von Voltapentialdifferenzen mittels Raster-Kelvinsonde, nach [188,191,201].

Durch die sinusförmige Anregung einer Seite des Plattenkondensators (SKP-Nadel) kann infolge der Potentialdifferenz der Platten ein induzierter Strom $i(t)$ detektiert werden.

$$i(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = (\Delta\Psi + U_K) \frac{dC(t)}{dt} \quad (2-25)$$

Der Plattenabstand $d(t)$ für einen parallelen Plattenkondensator mit sinusförmiger Schwingungsanregung einer Platte wird nach Gl. (2-26) beschrieben.

$$d(t) = d_0 + \Delta d \sin(\omega t) \quad (2-26)$$

Demzufolge gilt für die zeitabhängige Kapazität des Kondensators:

$$C(t) = \varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{d(t)} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{d_0 + \Delta d \sin(\omega t)} \quad (2-27)$$

Das Einsetzen von Gl. (2-27) in Gl. (2-25) ergibt für den zeitabhängigen induzierten Strom $i(t)$:

$$i(t) = (\Delta\Psi + U_K) \varepsilon_r \varepsilon_0 A \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{d_0 + \Delta d \sin(\omega t)} \right] = (\Delta\Psi + U_K) \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \omega A \Delta d \cos(\omega t)}{(d_0 + \Delta d \sin(\omega t))^2} \quad (2-28)$$

Mit der Annahme, dass der mittlere Plattenabstand sehr viel größer ist als die Schwingungsbereiche, kann die Vereinfachung $(d_0 + \Delta d \sin(\omega t))^2 \approx d_0^2$ getroffen werden. Für die Amplitude des Stroms I gilt Gl. (2-29).

$$I = (\Delta\Psi + U_K) \varepsilon_r \varepsilon_0 \omega A \frac{\Delta d}{d_0^2} \quad (2-29)$$

Durch Variation der Kompensationsspannung U_K kann die Amplitude des Stroms zu Null geregelt werden und entspricht für diesen Fall der gesuchten Voltapentialdifferenz, siehe Gl. (2-30): [188,191,195,196,199,201-203]

$$\text{wenn } I = 0 \Rightarrow \Delta\Psi = -U_K \quad (2-30)$$

Die eingesetzte Raster-Kelvinsonde ist neben der Messung des Volta-Potentialunterschieds simultan mit einer Abstandsregelung ausgestattet. Hier wird die Gleichstrom-Kompensationsspannung durch die Addition eines Wechselstroms erweitert. Eine ausführliche Darstellung dieses Sachverhalts ist der Literatur zu entnehmen [200,201,203]. Durch eine implizierte Abstandsregelung wird zum einen der Abstand zwischen Nadel und Probe reduziert und somit das Signal/Rausch-Verhältnis signifikant verbessert sowie eine höhere Ortsauflösung erzielt. Darüber hinaus können zum anderen raue Proben bzw. Proben, die sich während der Messung verändern (Korrosion, Blisterbildung), analysiert werden. [200]

2.5 Spektroskopische und mikroskopische Analysemethoden

2.5.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-Ray Photoelectron Spectroscopy – XPS; gleichbedeutend mit Electron Spectroscopy for Chemical Analysis – ESCA) ist eine häufig eingesetzte analytische Messmethode zur Oberflächenanalyse in verschiedenen Bereichen der Materialwissenschaften. Diese extrem sensitive Methodik kann zur Identifizierung und Quantifizierung von chemischen Elementen in oberflächennahen Schichten eingesetzt werden und liefert darüber hinaus Informationen über ihren Bindungs- und Oxidationszustand. Durch den Beschuss einer Substratoberfläche mit Röntgenstrahlung werden Photoelektronen emittiert, die charakteristisch für die Elementzusammensetzung und deren chemischen Bindung sind. Nach dem Photochemischen Quanten-Äquivalenzgesetz nach Gl. (2-31) wird die kinetische Energie des emittierten Elektrons E_{kin} durch die Anregungsenergie des Röntgenstrahls $h\nu_P$, der Bindungsenergie des Elektrons E_b sowie durch die Austrittsarbeit ϕ_s bestimmt.

$$E_{kin} = h\nu_P - E_b - \phi_s \quad (2-31)$$

In Abbildung 2-34 ist der prinzipielle Prozess der Emission eines Photoelektrons gezeigt. Zunächst wird durch die auftreffende Röntgenstrahlung mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Elektron aus den inneren Atomorbitalen abgespalten. Dieses austretende Elektron wird als Photoelektron bezeichnet. Zum Verlassen des Orbitals muss neben der Bindungsenergie noch eine zusätzliche Energie für den Transfer vom Fermi- ins Vakuum-Niveau überwunden werden. Nach Gl. (2-31) kann aus der gemessenen kinetischen Energie die Bindungsenergie, die kennzeichnend für das Atom bzw. Orbital ist, ermittelt werden. [204-208]

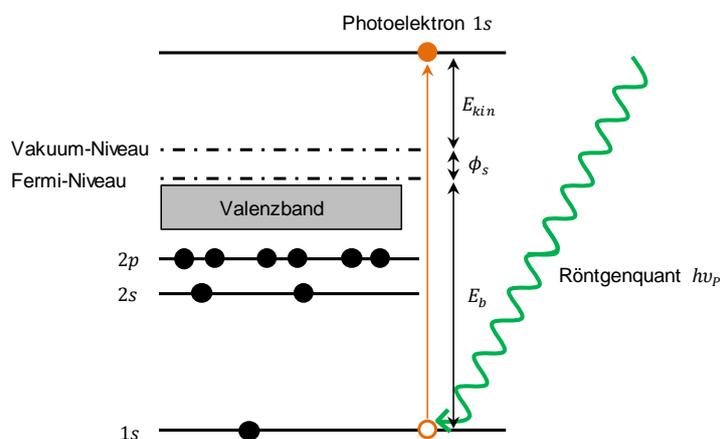


Abbildung 2-34: Prozess der Emission eines Photoelektrons, nach [204-206].

Zur Anregung kommen üblicherweise Al- oder Mg-K α -Röntgenstrahlen, mit deren Primärenergie sowohl Valenz- als auch Rumpfelektronen angeregt werden können, zum Einsatz. Zur Detektion der kinetischen Energie der austretenden Photoelektronen wird ein Halbkugelanalysator verwendet, der mittels elektrostatischer Linsen und Gegenspannungen nur Elektronen mit einer bestimmten Energie passieren lässt. Durch Variation der Gegenspannung wird eine Separation der Photoelektronen mit verschiedenen kinetischen Energien ermöglicht. Die den Analysator passierenden Elektronen werden über ein definiertes Zeitintervall gezählt. Daraus resultiert die bekannte Darstellungsform von XPS-Spektren (Intensität bzw. Zählrate über Bindungsenergie). [204-208]

2.5.2 Infrarotspektroskopie (IR)

Die Infrarotspektroskopie (IR) ist eine optische Methode zur Substanzidentifizierung und Strukturaufklärung chemischer Verbindungen. Auf Materie einfallende IR-Strahlung führt zu diversen Anregungen bzw. Wechselwirkungen, die in Form von Molekülrotationen und -schwingungen auftreten. Der mittlere Infrarotbereich, in dem vorzugsweise die Spektroskopie molekulspezifischer Schwingungsbanden erfolgt, umfasst die Wellenlängen von $25\ \mu\text{m}$ bis $2,5\ \mu\text{m}$ bzw. Wellenzahlen von $400\ \text{cm}^{-1}$ bis $4000\ \text{cm}^{-1}$. In Abhängigkeit von der Schwingungsart wird zur Anregung ein definierter Energiebetrag benötigt, der eine Zuordnung der Lage der Absorptionsbanden zu bestimmten Molekülschwingungen erlaubt. Je nach Schwingungsform und Symmetrieverhalten ist eine Differenzierung zwischen Valenzschwingungen (Schwingung längs der Bindungsachse) und Deformationsschwingungen (Schwingung unter Deformation des Bindungswinkels) möglich. Des Weiteren kann noch eine Unterteilung in symmetrische (Beibehaltung der Molekülsymmetrie) und asymmetrische (Wegfall von Symmetrieelementen) Schwingungen stattfinden.

Unter bestimmten Bedingungen kann ein Molekül elektromagnetische Strahlung absorbieren. Hierfür ist erforderlich, dass das Molekül entweder ein veränderbares oder ein induzierbares Dipolmoment aufweist. Die Materie wird für diesen Fall als IR-aktiv bezeichnet. Unabhängig von benachbarten Strukturelementen absorbieren bestimmte Atomgruppen bei vergleichbaren Wellenzahlen, sodass für bestimmte Schwingungsgruppen charakteristische Wellenzahlbereiche definiert werden können. [183,204,209,210]

Die Aufzeichnung von IR-Spektren erfolgt neben dispersen Geräten heutzutage vorwiegend mit Fourier-Transformations-Infrarotspektrometern (FT-IR). Vorteil der FT-IR-Spektrometer ist, dass die Messung nicht für jede einzelne Wellenlänge im betrachteten Bereich nacheinander durchgeführt werden muss, sondern mittels eines Interferometers, beispielsweise nach Michelson, die Strahlungsquelle zur gleichzeitigen Messung des gesamten Spektralbereichs verwendet werden kann, siehe Abbildung 2-35.

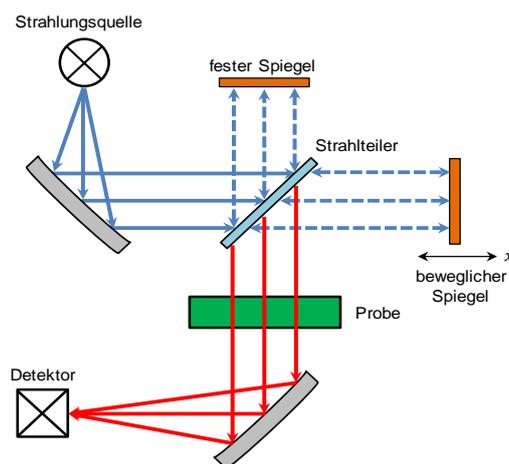


Abbildung 2-35: Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers, nach [204,210].

Hierbei gelangt die IR-Strahlung auf einen schräg stehenden, halbdurchlässigen Strahlteiler und wird in zwei Teile aufgespalten, die jeweils an den beiden Spiegeln reflektiert werden. Durch die Beweglichkeit eines Spiegels kommt es zu einer Weglängendifferenz in Abhängigkeit von der Position x , die zu einer Phasenverschiebung bzw. zu konstruktiver und destruktiver Interferenz führt. Demnach lässt sich die einfallende Intensität als Funktion des Spiegelwegs x

aufnehmen (Interferogramm) und mittels einer Fourier-Transformation in das Frequenzspektrum umwandeln. Eine detaillierte Beschreibung der Fourier-Transformation kann der Literatur entnommen werden. [183,204,209,210]

2.5.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie oder auch Atomkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscopy – AFM) wird zur Bestimmung von oberflächlichen und topografischen Eigenschaften von Grenzflächen oder Partikeln auf Substratoberflächen eingesetzt. Eine nanoskopisch kleine Nadel bzw. scharfe Spitze (Tip), befestigt an einer Blattfeder (Cantilever), wird während einer Messung zeilenweise in einem definierten Raster über die Oberfläche einer Probe bewegt. In Abhängigkeit von der Oberflächenstruktur der Messprobe stellt sich eine positionsabhängige Verbiegung des Cantilevers ein. Diese Auslenkung repräsentiert die atomaren Kräfte zwischen Tip und Oberfläche und kann vorzugsweise mit optischen Methoden detektiert werden. Hierbei wird ein feinfokussierter Laserstrahl auf der Rückseite der Blattfeder reflektiert und gelangt über diverse Ablenkspiegel in einen viergeteilten Photodetektor, mit dessen Hilfe sowohl die vertikale als auch die horizontale Verbiegung der Blattfeder gemessen werden können, siehe Abbildung 2-36. Durch den piezoelektrischen Effekt kann die Blattfeder sehr genau über die zu analysierende Oberfläche gesteuert werden. [183,211-214]

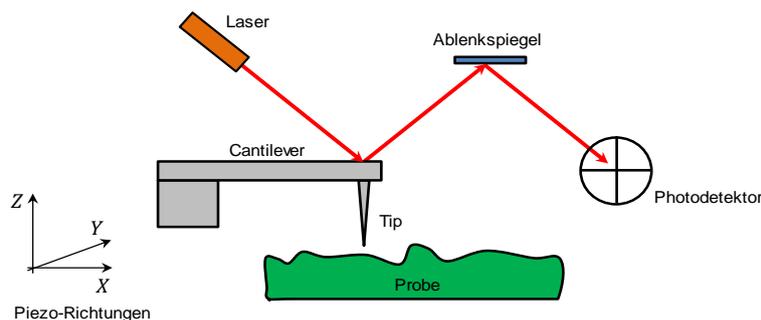


Abbildung 2-36: Schematische Darstellung der AFM-Messmethode, nach [212,213].

Die Rasterkraftmikroskopie kann in verschiedene Betriebsmodi klassifiziert werden: Beim *Kontakt-Modus* steht die Messspitze in direkten mechanischen Kontakt zur vermessenden Oberfläche. Da sich die Orbitale der Atome in der Nadel und an der Oberfläche nicht überlappen können (Pauli-Prinzip), entstehen stark abstoßende Kräfte. Dieser Modus kann in unregelt (constant height mode) und geregelt (constant force mode) unterteilt werden. Im *Nicht-Kontakt-Modus* wird die Blattfeder durch eine externe periodische Kraft zu Schwingungen angeregt. Durch das Prinzip der Selbsterregung schwingt der Cantilever prinzipiell immer in seiner Resonanzfrequenz. Auftretende Kräfte zwischen Tip und Probenoberfläche führen zu Frequenzverschiebungen, die als Regelsignale beim Abtasten eingesetzt werden. Beim *Intermittierenden Modus* erfolgt die dynamische Anregung durch eine externe, konstante Frequenz nahe der Resonanz. Als Regelsignal findet die sich ändernde Schwingungsamplitude, infolge auftretender Wechselwirkungskräfte zwischen Messspitze und Probenoberfläche, Anwendung. Dieser Modus wird gewöhnlich bei Messungen unter Umgebungsbedingungen oder auch in Flüssigkeiten realisiert und hat dementsprechend weite Verbreitung erlangt. [183,211-214]

3 Experimentelles

3.1 Versuchsmaterialien

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten metallischen Werkstoffe anhand ihrer chemischen Zusammensetzung, die mittels Funkenspektroskopie ermittelt wurde, charakterisiert. Daneben werden der prinzipielle Aufbau, die eingesetzten Komponenten sowie das Herstellungsverfahren des untersuchten kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffs (CFK) aufgezeigt.

Als Stahlwerkstoff kam ein unlegiertes Stahlblech vom Typ S235JR (Unternehmen Salzgitter Flachstahl) mit einer Dicke von 2,0 mm zum Einsatz. Die chemische Zusammensetzung kann der nachfolgenden Tabelle 3-1 entnommen werden.

Tabelle 3-1: Chemische Zusammensetzung des Stahlwerkstoffs S235JR.

Element	Fe	Al	C	Cr	Cu	Mn	Ni	S	Si	Rest
Gew.-%	Basis	0,05	0,05	0,03	0,04	0,36	0,02	0,01	0,01	< 0,01

Für die elektrochemischen Untersuchungen am Aluminium wurden Strangpressprofile aus der Legierung AlMgSi0,5 (Firma Neuman Aluminium) mit einer Dicke von 2,0 mm verwendet, deren chemische Zusammensetzung in Tabelle 3-2 aufgezeigt wird.

Tabelle 3-2: Chemische Zusammensetzung der Aluminiumlegierung AlMgSi0,5.

Element	Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	Zn	Rest
Gew.-%	Basis	0,14	0,02	0,23	0,55	0,21	0,61	0,02	0,02	< 0,01

Der Kontaktpartner des CFKs bei den Hybridproben war ein Aluminiumblech aus der Legierung AlMgSiV (Firma Novelis, Legierungsbezeichnung AC 170). Tabelle 3-3 zeigt die Elementzusammensetzung in Gewichtsprozent.

Tabelle 3-3: Chemische Zusammensetzung der Aluminiumlegierung AlMgSiV (AC170).

Element	Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	V	Rest
Gew.-%	Basis	0,01	0,12	0,17	0,68	0,08	0,63	0,03	0,08	< 0,01

Der grundsätzliche Aufbau des in dieser Arbeit untersuchten kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffes ist nachfolgend beschrieben. Die Kohlenstofffaserbündel (aktiviert und beschichtet, K-Zahl 50, Unternehmen SGL – Automotive Carbon Fibers) werden zunächst mittels eines Polyester-Texturgarns auf einem Glasfaserablegitter (E-Glasfasern G 75 nach ASTM D578/D578M-05 mit Standard-Binder, Firma PPG Fiber Glass) fixiert. Die dabei entstehende unidirektionale C-Faser-Lage skizziert Abbildung 3-1. Im Preformprozess (vergleiche Kapitel 2.1.3.2) wird aus sechs C-Faser-Lagen bzw. Gelege ($4 \times 150 \text{ g/m}^2$ und $2 \times 600 \text{ g/m}^2$ jeweils 0°) mit Hilfe eines polymeren Binders ein Vorformling erzeugt.

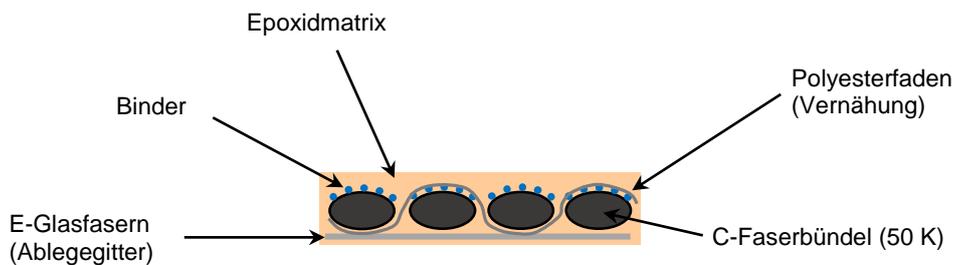


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau einer unidirektionalen (UD) C-Faser-Lage.

Im anschließenden RTM-Prozess (siehe Kapitel 2.1.4) werden Harz (Bisphenol-A-Epichlorhydrinharz) und Härter (Diethylentriamin und 4,4'-Isopropylidendiphenol) unter Druck und erhöhter Temperatur in die Kavität injiziert. Nach entsprechender Aushärtezeit wird das Bauteil entformt und nachbearbeitet. Das so hergestellte unidirektionale Plattenmaterial hat eine Wandstärke von etwa 2,2 mm und einen C-Faservolumengehalt von ca. 50%.

3.2 Probenpräparation, Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

3.2.1 Messung von Potentialen in Immersion und unter atmosphärischen Bedingungen

Zur Detektion von Potentialen in Immersion wird die Linear Sweep Voltammetrie (LSV) eingesetzt. Die Durchführung der Potentialmessungen erfolgte mittels eines 3-Elektroden-Aufbaus an einer Kapillarzelle, siehe Abbildung 3-2. Hierbei wurde als Arbeitselektrode CFK (Oberfläche geschliffen bis Körnung 4000, EtOH gereinigt), S235JR (Oberfläche geschliffen bis Körnung 4000, lösemittelgereinigt THF, IPA und EtOH) und AlMgSi_{0,5} (Oberfläche geschliffen bis Körnung 4000, lösemittelgereinigt THF, IPA und EtOH) verwendet. Die Gegenelektrode stellte ein Golddraht dar, die Referenzelektrode war ein Ag/AgCl-Draht.

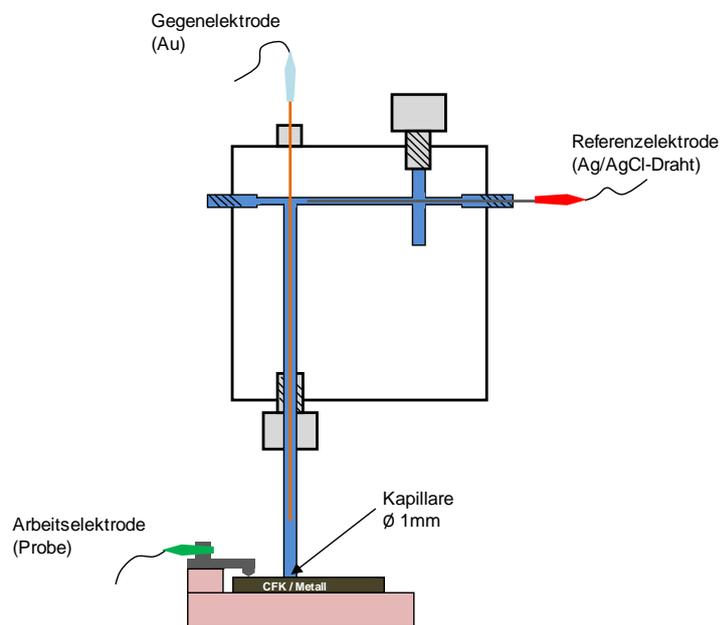


Abbildung 3-2: Schematischer Versuchsaufbau der Kapillarzelle zur Ermittlung von Potentialen in Immersion.

Der Durchmesser der Messfläche (Kapillare) betrug 1 mm. Um rauschfreie Ergebnisse zu erhalten (insbesondere beim CFK) wurde die Kontaktierung der Arbeitselektrode in unmittelbarer Nähe der Kapillare realisiert, siehe Abbildung 3-2. Als Elektrolyt kam eine 0,05 M NaCl-Lösung in Boratpuffer (0,2 M Borsäure, 0,05 M Natriumsulfat und 0,05 M Natriumtetraborat – pH-Wert zwischen 8,2 und 8,4) zum Einsatz. Die LSV- sowie vorangestellte OCP-Messungen wurden bei Raumtemperatur am Potentiostaten Reference 600TM der Firma Gamry Instruments durchgeführt. Die verwendeten Messparameter sind in Tabelle 3-4 zusammengefasst.

Tabelle 3-4: Parametereinstellungen bei OCP- und LSV-Messungen.

Open Circuit Potential		Linear Sweep Voltammetrie	
Messzeit [s]	30	Potentialbereich [mV] vs. OCP	[-300;300]
Schrittweite [s]	0,25	Startpotential [mV] vs. OCP	-300
		Abtastgeschwindigkeit [mV/s]	1
		Schrittweite [mV]	2

Zur Ermittlung des Mischpotentials wurden die Potentialbereiche der LSV-Messungen vergrößert. Die Darstellung der Ergebnisse (freie Korrosionspotentiale und Stromdichte-Potential-Kurven) kann Kapitel 4.1.1 entnommen werden.

Zur Berechnung des Massetransports einer elektrochemisch aktiven Substanz im Elektrolyten (Sauerstoff) wird das Prinzip der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) eingesetzt, vgl. Kapitel 2.4.4. Die RDE-Messungen wurden über einen klassischen 3-Elektroden-Aufbau realisiert, mit der Besonderheit einer rotierenden CFK-Arbeitselektrode (Oberfläche geschliffen bis Körnung 4000, EtOH gereinigt), siehe Abbildung 3-3. Als Gegenelektrode kam ein Golddraht und als Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Elektrode zum Einsatz.

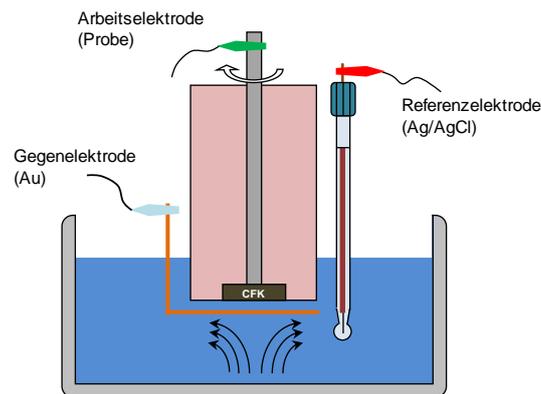


Abbildung 3-3: Prinzipieller Versuchsaufbau der rotierenden Scheibenelektrode.

In Abbildung 3-3 ist der Probenaufbau der Arbeitselektrode skizziert. Die kreisförmige CFK-Probe (Durchmesser 7,0 mm) wurde in eine Zylinderform (Durchmesser 18,0 mm) eingebettet (spaltfreies Kalteinbettmittel Technovit 4002 der Firma Heraeus Kulzer). Die Realisierung der Leitfähigkeit zwischen CFK und Anschlussklemme erfolgte über eine Kontaktierungsschraube. Eine 0,05 M NaCl-Lösung (ca. 150 ml) fand als Elektrolyt Anwendung. Über einen Drehzahlregler des Unternehmens Jaissle (Typ: Standard Rotator) konnte die Drehzahl der Arbeitselektrode geregelt werden (beginnend von Null 1/min auf 2000 1/min, Schrittweite 250 1/min). Die RDE-Versuche wurden bei Raumtemperatur am Potentiostaten COMPACTSTAT Electrochemical Interface der Firma Ivium Technologies mit folgenden Parametereinstellungen (Tabelle 3-5) vollzogen.

Tabelle 3-5: Verwendete Einstellungen bei RDE-Versuchen.

Rotierende Scheibenelektrode	
Potentialbereich [mV] vs. REF	[-1000;0]
Startpotential [mV] vs. REF	0
Drehzahl [1/min]	0...2000
Abtastgeschwindigkeit [mV/s]	10
Schrittweite [mV]	5

Die aufgenommenen rotationsabhängigen Stromdichte-Potential-Kurven, die resultierende Levich-Auftragung sowie der Einfluss von Aluminiumnitrat im Elektrolyten sind dem Kapitel 4.1.1 zu entnehmen.

Die Ermittlung von Korrosionspotentialen unter atmosphärischen Bedingungen kann mit Hilfe der SKP-Technik realisiert werden. Analysiert wurden die Oberflächenpotentialverläufe eines CFK-S235JR- und eines CFK-AlMgSi0,5-Übergangs unter trockenen (<1% rh) und feuchten (>90% rh) Bedingungen in Luft- bzw. Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur. Durch die implementierte Abstandsregelung konnte ergänzend das Höhenprofil aufgezeichnet werden. Die Probenpräparation umfasste zunächst das planparallele Einbetten (spaltfreies Kalteinbettmittel Technovit 4002 des Unternehmens Heraeus Kulzer) des CFKs und des Metallwerkstoffs. Zur Trennung bzw. Isolation der beiden Materialkomponenten wurde eine dünne Klebstoffschicht (Betamate 1460 der Firma Dow Automotive) dazwischen appliziert. Die Kontaktierung durch die Einbettung und nach außen erfolgte jeweils mittels einer Leitungsschraube.

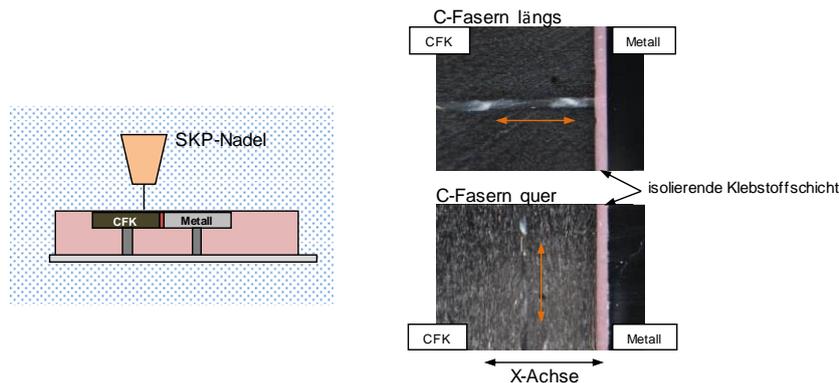


Abbildung 3-4: Messaufbau und Probenpräparation zur Bestimmung des Korrosionspotentials eines CFK-Metall-Übergangs mittels der Raster-Kelvinsonde.

Zur Klärung eines möglichen Einflusses der Faserorientierung wurde die C-Faseranordnung quer und längs der X-Messrichtung untersucht, entsprechend Abbildung 3-4. Um eine exakt ebene und leitfähige Oberfläche zu erhalten wurde die Probenoberfläche nach dem Einbettvorgang geschliffen (bis Körnung 4000) und anschließend mit EtOH gereinigt.

Des Weiteren fanden Korrosionspotentialmessungen auf einer mit Ammoniumchlorid (NH_4Cl) bedampften Oberfläche statt. Hierzu wurden jeweils ein Schälchen mit Ammoniak- und Salzsäurelösung in einem geschlossenen Behälter für ca. 60 min nebeneinander gestellt. Durch die Reaktion von NH_3 mit HCl entsteht weißer Rauch (Ammoniumchlorid), der sich auf der CFK-Metall-Oberfläche niederschlug.

Der Aufbau sowie die Parametereinstellungen der verwendeten Kelvinsonde sind in [203] ausführlich beschrieben. Für die SKP-Messungen kam eine Nadel aus Cr/Ni-Draht mit einem Durchmesser von 50 μm bzw. 100 μm als Referenzelektrode zum Einsatz. Die Kalibrierung dieser auf das Potential der Standardwasserstoffelektrode erfolgte mit dem System Cu/Cu^{2+} unter Verwendung einer gesättigten Kupfersulfatlösung in einem Kupfertiegel. Die Abmessungen der abgetasteten CFK-Metall-Übergänge können der Tabelle 3-6 entnommen werden.

Tabelle 3-6: Abgetasteter Flächenbereich bei SKP-Messungen.

Raster-Kelvinsonde	
Abtastbereich X [μm]	20000
Schrittweite X [μm]	50
Abtastbereich Y [μm]	5000
Schrittweite Y [μm]	2500

Die Proben wurden vor der Messung bei 40 °C und einer relativen Feuchte >95% für 24 Stunden ausgelagert, um eine Störung der Messung durch elektrostatische Aufladungen zu vermeiden. Die SKP-Resultate sind in Kapitel 4.1.2 zusammengefasst.

3.2.2 Messung von galvanischen Strömen in Immersion und unter atmosphärischen Bedingungen

Die Detektion von Kontaktkorrosionsströmen in Immersion findet über die Null-Widerstand Amperemeter(ZRA)-Technik statt. Der galvanische Stromfluss wurde zwischen einer CFK-Arbeitselektrode (Oberfläche geschliffen bis Körnung 4000, EtOH gereinigt) und einer Metall-Gegenelektrode (S235JR oder AlMgSi0,5 – Oberflächen jeweils geschliffen bis Körnung 4000, lösemittelgereinigt THF, IPA und EtOH) aufgezeichnet. Zur Verfolgung der Potentialentwicklung wurde noch eine Ag/AgCl-Referenzelektrode implementiert.

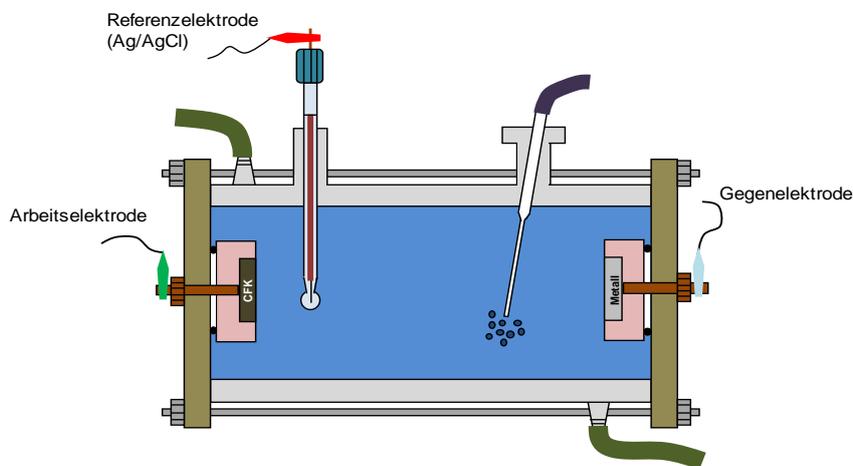


Abbildung 3-5: Prinzipieller Versuchsaufbau zur Durchführung von Kontaktkorrosionsstrommessungen in Immersion.

Der Versuchsaufbau für die Kontaktkorrosionsstrommessungen in Immersion ist in Abbildung 3-5 visualisiert. Die Experimente wurden in einem doppelwandigen, temperierbaren Glaszylinder mit einem Fassungsvermögen von ca. 500 ml durchgeführt. Die Abdichtung des Glaszylinders erfolgte auf beiden Seiten mittels angepresster Kunststoffplatten mit integrierten Gummidichtungen. Die Kontaktierung der eingebetteten (spaltfreies Kalteinbettmittel Technovit 4002 der Firma Heraeus Kulzer) Proben, quadratische Messfläche von ca. 6,3 cm², wurde über eine leitende Schraubenverbindung realisiert. Über eine Öffnung im Glaszylinder erfolgte die Spülung des Elektrolyten mit Luft oder einem inerten Gas, z. B. Argon. Als Elektrolyt kam eine 0,05 M NaCl-Lösung zum Einsatz. Die ZRA-Messungen wurden mit einem Multi-Potentiostaten vom Typ VMP3 des Unternehmens BioLogic Science Instruments mit folgenden Einstellungen (Tabelle 3-7) durchgeführt.

Tabelle 3-7: Parametereinstellungen bei den ZRA-Messungen in Immersion.

Null-Widerstand Amperemeter	
Schrittweite der Aufzeichnung [s]	3
Messzeit [h]	24

Bei den ZRA-Messungen in Immersion wurden verschiedene Parametervariationen, u. a. Temperaturabhängigkeit im Bereich von 20 °C bis 60 °C, Einfluss von Bewegung (Rührfisch im Elektrolyten), Sauerstoff- (Luft- bzw. Argonspülung) sowie Elektrolytabhängigkeit (Boratpuffer), überprüft. Außerdem konnte mit dem Multimeßgerät ProLab 2000 des Unternehmens Schott Instruments eine pH-Wert-Erfassung simultan zur galvanischen Strommessung stattfinden. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse ist in Kapitel 4.2.1 anzutreffen.

Neben der Erfassung der galvanischen Ströme in Immersion wurde die ZRA-Messmethodik auch unter atmosphärischen Bedingungen angewandt. Die Umsetzung erfolgte hierbei in einer Salzsprühnebelkammer des Unternehmens Erichsen vom Modell 606 bei einer Temperatur von 35 °C und einem 5 Gew.% NaCl-Salzsprühnebel (nach DIN EN ISO 9227:2012). Um eine trockene und störungsfreie Kontaktierung des CFKs (AE) sowie der Metalle (GE) im Salzsprühnebel zu realisieren, wurde eine aufwändige Probenpräparation, skizziert in Abbildung 3-6, umgesetzt. Diese umfasste mehrere Teilschritte, u. a. Anlöten eines isolierten Leitungsdrahts an Kontaktschraube bzw. Elektrode, mehrmaliges Einbetten (spaltfreies Kalteinbettmittel Technovit 4002 der Firma Heraeus Kulzer) und zusätzliches Abdichten der Kabeldurchführungen mittels elastischen Klebstoffs. Das Spaltmaß s zwischen CFK- und Metallelektrode betrug ca. 1 mm, die Elektrodenflächen umfassten jeweils eine Fläche von ca. 4 cm².

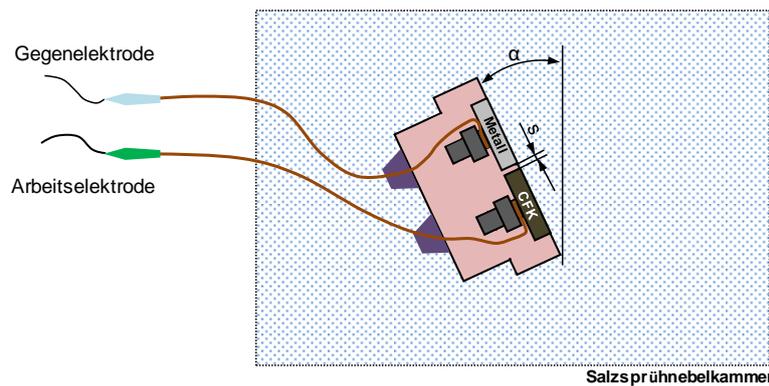


Abbildung 3-6: Schematische Darstellung des Probenaufbaus zur Durchführung von Kontaktkorrosionsstrommessungen im Salzsprühnebel.

Die Kontaktierung am Potentiostaten fand über die an der Probe befestigten Leitungskabel außerhalb der Kammer statt. Als Potentiostat wurde das Modell SP-300 der Firma BioLogic Science Instruments eingesetzt. Die verwendeten Einstellungen können der Tabelle 3-8 entnommen werden.

Tabelle 3-8: Parametereinstellungen bei den ZRA-Messungen im Salzsprühnebel.

Null-Widerstand Amperemeter	
Schrittweite der Aufzeichnung [s]	10
Messzeit [h]	24

In Kapitel 4.2.2 werden die ermittelten Resultate gezeigt sowie der Einfluss von Neigungswinkel α und Probenorientierung diskutiert.

3.2.3 Charakterisierung von Kohlenstofffasern

Eine Charakterisierung und Aktivierung von Kohlenstofffasern ist mittels der Zyklovoltammetrie (CV) möglich. Zur Durchführung der elektrochemischen Versuche wurde eine Aufsatzzelle mit klassischer 3-Elektroden-Anordnung eingesetzt, siehe Abbildung 3-7. Als Arbeitselektrode fanden entweder einzelne Kohlenstofffasern (unbehandelt oder beschichtet, K-Zahl 10 bis 15) oder CFK (Oberfläche geschliffen bis Körnung 4000, EtOH gereinigt) Anwendung. Die Gegenelektrode stellte ein Golddraht, die Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Elektrode dar.

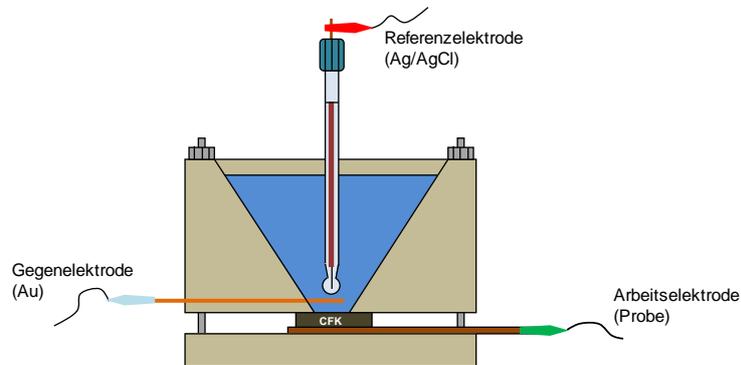


Abbildung 3-7: Prinzipielle Darstellung des Versuchsaufbaus Aufsatzzelle zur Durchführung zykvoltammetrischer Messungen.

Die Aufsatzzelle aus Teflon wurde so konzipiert, dass alle Elektroden in unmittelbarer Nähe zueinander angeordnet waren und somit ein äußerst sensibler Versuchsaufbau entstand. Die Abdichtung zur Arbeitselektrode erfolgte mit Hilfe eines angepressten Gummiringes. Resultierend ergab sich eine kreisförmige Messfläche von ca. $0,16 \text{ cm}^2$ und ein Elektrolytvolumen von etwa 20 ml. Darüber hinaus kamen diverse Messlösungen (0,05 M NaCl – 0,05 M NaCl in Boratpuffer – Boratpuffer – 0,05 M NaCl bei pH 8,3) zum Einsatz. Die CV-Messungen wurden bei Raumtemperatur an einem Potentiostaten des Typs Reference 600TM des Unternehmens Gamry Instruments mit nachfolgenden Parametereinstellungen (Tabelle 3-9) durchgeführt.

Tabelle 3-9: Parametereinstellungen bei den CV-Messungen.

Zyklovoltammetrie	
Potentialbereich [mV] vs. REF	[-1000;1000]
Start- und Endpotential [mV] vs. REF	0
Schrittweite [mV]	2
Abtastgeschwindigkeiten je Probe [mV/s]	25, 50, 100, 200, ..., 900, 1000
Zyklenzahl [-] je Abtastgeschwindigkeit	5

Zur Durchführung von CV-Messungen in einem sauerstofffreien Elektrolyten wurde die Aufsatzzelle abgedichtet (Kunststoffabdichtungen mit entsprechenden Elektrodendurchführungen). Im Anschluss fand die Spülung des Elektrolyten für 30 min bzw. 60 min mit Argon statt, um den gelösten Sauerstoff aus dem Elektrolyten auszutreiben.

Zur Abschätzung des geometrischen Einflusses des Versuchsaufbaus wurde ein zweiter nach Abbildung 3-8 konzipiert. Hierbei ist anzumerken, dass sich die Versuchsanordnungen (Aufsatzzelle ↔ Glaszelle) sowohl in der Geometrie (Trichterform ↔ Zylinderform), der Elektrodenanordnung (kompakt ↔ große Abstände) als auch im Elektrolytvolumen (20 ml ↔ 400 ml) deutlich unterscheiden.

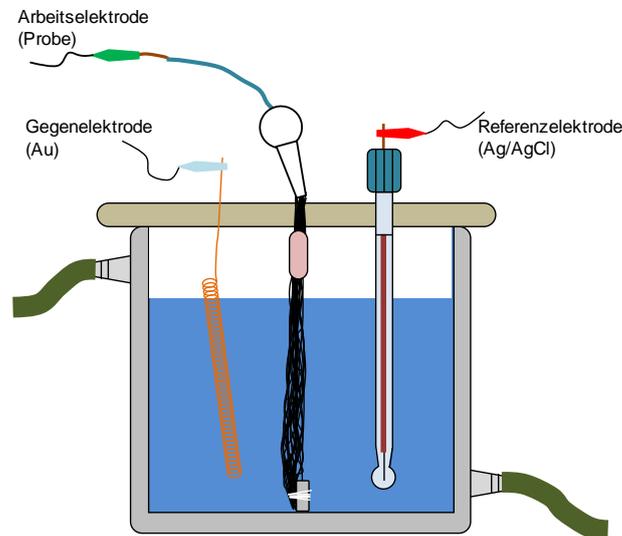


Abbildung 3-8: Skizzenhafte Darstellung des Versuchsaufbaus Glaszelle für CV-Messungen.

Die Ergebnisse der zykelvoltammetrischen Untersuchungen können dem Kapitel 4.3 entnommen werden.

3.2.4 Delaminationskinetik

Zur Detektion der C-Faser-Matrix-Enthftung (Delamination) findet die Impedanzspektroskopie (EIS) Einsatz. Abbildung 3-9 zeigt schematisch den Versuchsaufbau sowie die Elektrodenanordnung, bestehend aus einer CFK-Arbeitselektrode (Oberfläche geschliffen bis Körnung 4000, EtOH gereinigt), einem Graphitstab als Gegenelektrode und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode.

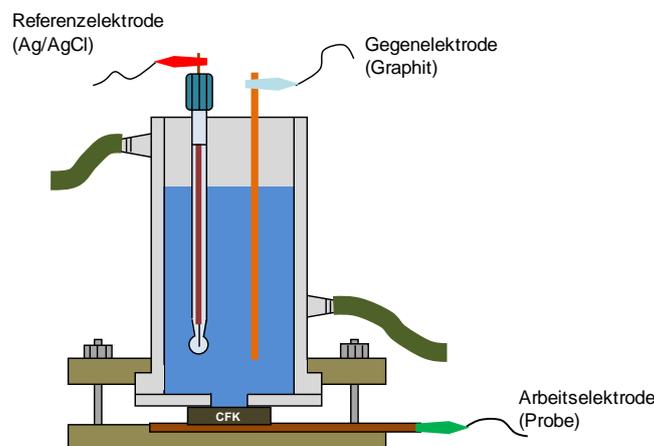


Abbildung 3-9: Prinzipieller Versuchsaufbau zur Realisierung von elektrochemischen Impedanzmessungen.

Der temperierbare Glaszylinder wurde über einen Teflonaufsatz mit eingearbeiteter Gummidichtung auf die Versuchsprobe gepresst. Entsprechend der Abdichtung ergab sich eine kreisförmige Messfläche von 2,14 cm². Als Elektrolyt fand eine 0,05 M NaCl-Lösung (ca. 150 ml) bei einer Temperatur von 40 °C Anwendung. Die Impedanzmessungen wurden innerhalb eines Messzyklus, siehe Tabelle 3-10, integriert und entsprechend der Versuchsdauer mehrmals wiederholt. Als Potentiostat kam ein Reference 600TM des Unternehmens Gamry Instruments zum Einsatz.

Tabelle 3-10: Messzyklus bzw. -parameter zur C-Faser-Matrix-Delamination.

Messzyklus	Referenzprobe CFK		Polarisationsprobe CFK	
Schritt 1 – OCP	Messzeit [min]	10	Messzeit [min]	5
Schritt 2 – EIS	Startfrequenz [Hz]	100000	Startfrequenz [Hz]	100000
	Endfrequenz [Hz]	0,01	Endfrequenz [Hz]	0,01
	DC Potential [mV] vs. OCP	0	DC Potential [mV] vs. OCP	0
	AC Potential [mV] (rms)	20	AC Potential [mV] (rms)	20
Schritt 3 – Pol.	--		Pol.-Potential [mV] vs. OCP/REF	-300
	--		Pol.-Zeit [h]	3
Schritt 4 – OCP	Messzeit [min]	10	Messzeit [min]	5

Über die entsprechenden Impedanz- und Phasenveränderungen aus den EIS-Messungen, vgl. Kapitel 4.4.1, ließ sich eine C-Faser-Matrix-Enthaftung nachweisen, die darüber hinaus durch REM-Aufnahmen bestätigt werden konnte.

Die SKP-Methodik kann ebenso zur Unterwanderung von Klebstofffilmen eingesetzt werden. Ausgehend von einem Defekt führt die Ablösung des Klebstoffs zu einer Veränderung des detektierbaren Korrosionspotentials. Die verwendeten Delaminationsproben wurden so konzipiert, dass eine beschleunigte Klebstoffunterwanderung bzw. Metallauflösung infolge galvanischer Kopplung zu beobachten war. Die rechteckigen, angeschliffenen (Oberfläche geschliffen bis Körnung 4000, EtOH gereinigt) CFK-Proben mit den Abmessungen von etwa 5,5 cm mal 2,5 cm wurden zunächst in einer PVD-Anlage des Herstellers Tectra (mit Quarzkristall-Mikrowaage des Typs MTM-10A) halbseitig mit Aluminium (Schichtdicke ca. 200 nm) bedampft. Zur Realisierung einer gleichmäßigen Klebstoffdicke von etwa 120 µm wurden im nächsten Schritt eine Lage Magic-Band sowie zwei Lagen hitzebeständiges Tesa-Band auf die Probenenden (ca. 1 cm) angebracht. Im Anschluss fand die Applikation des Klebstoffs zwischen den Abklebungen statt. Hierbei kam ein Klebstoffsystem mit zwei Harzkomponenten (D.E.R. 332 und D.E.R. 736 des Unternehmens Dow Chemical Company) sowie einer Härterkomponente (Jeffamine D-230 der Firma Huntsman) zum Einsatz. Das Ansetzen des Klebstoffs erfolgte als 4 g Ansatz (2,25 g D.E.R. 332 / 0,75 g D.E.R. 736 / 1,02 g Jeffamine D-230) unter Vakuumbedingungen. Nach dem Klebstoffauftrag wurde die Probe auf einen mit Aluminiumfolie umwickelten Teflonblock gepresst (Klebstofffläche auf Aluminiumfolie) und zur Aushärtung 120 min bei 130° in einen Ofen gegeben. Nach dem Abkühlen wurden die Proben vorsichtig von der Aluminiumfolie abgelöst. Der letzte Präparationsschritt umfasste die Erzeugung eines sogenannten Defekts. Dabei wurde mittels eines 2K-Schnellklebers ein Reservoir zur Aufnahme des Elektrolyten (1 M NaCl-Lösung) geschaffen.

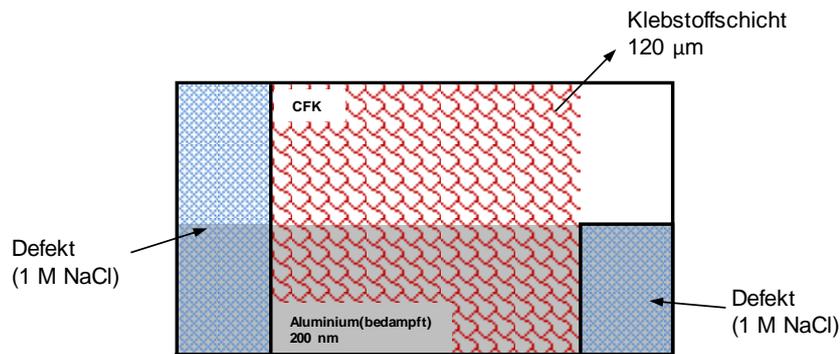


Abbildung 3-10: Probenpräparation zur Grenzflächenunterwanderung einer Klebstoffschicht an einem CFK-Aluminium(bedampft)-Übergang.

Anzumerken ist, dass sich der Defekt auf der einen Seite der Delaminationsproben über den Übergang CFK-Aluminium(bedampft) erstreckte (Mischpotential führt zu einer beschleunigten anodischen Aluminiumauflösung) und dass dieser auf der anderen Seite lediglich den bedampften Aluminiumbereich umfasste, siehe Abbildung 3-10. Demzufolge konnten mit der SKP-Sonde unterschiedliche Unterwanderungsgeschwindigkeiten aufgenommen werden, siehe Kapitel 4.4.2.

Wie bereits in Kapitel 3.2.1 erwähnt, kann der Aufbau der SKP-Kelvinsonde detailliert der Literatur [203] entnommen werden. Die Delaminationsproben wurden vor der SKP-Messung für 24 Stunden bei 40 °C und einer relativen Feuchte >95% in einer Feuchtekammer ausgelagert, um Störungen infolge elektrostatischer Aufladungen der Klebstoffschicht zu unterbinden.

3.2.5 Hybridproben

Um die Auswirkungen der elektrochemisch ermittelten Potentialdifferenzen zwischen CFK und Metallen feststellen zu können, wurden CFK-Aluminium-Verbundproben in diversen Klimatests ausgelagert. Der schematische Aufbau der konzipierten Hybridproben kann der Abbildung 3-11 entnommen werden. Der kohlenstofffaserverstärkte Kunststoff wurde mittels einer Messingschraube mit einem Aluminiumblech AlMgSiV (AC 170) in leitenden Kontakt gebracht. Es fand eine Versiegelung dieser Kontaktierungsschraube statt, damit kein weiteres Kontaktelement entstand (Feuchtigkeitssperre). Die Positionierung der beiden Kontaktpartner erfolgte über eine definierte Klebstoffschicht auf einen Abstand von etwa 3 mm. Dies bot darüber hinaus die Vorteile der Reproduzierbarkeit sowie der Vermeidung von negativen Störeinflüssen, wie beispielsweise zusätzliche Spaltkorrosion. Als Klebstoffsystem kam sowohl eine 1K (Betamate 1460 des Unternehmens Dow Automotive, Aushärtebedingungen >160 °C) als auch eine 2K Variante (Betaforce 2816 der Firma Dow Automotive, Aushärtung bei RT) zum Einsatz. Zur Klärung des Einflusses des Flächenverhältnisses von Anode zu Kathode wurde das Aluminiumblech blank oder KTL(kathodische Tauchlackierung)-beschichtet verwendet. Die Kombination reines Epoxidharz mit der AlMgSiV-Legierung repräsentierte das Referenzsystem, welches zur Abschätzung der geometrisch oder atmosphärisch bedingten Korrosion herangezogen werden konnte.

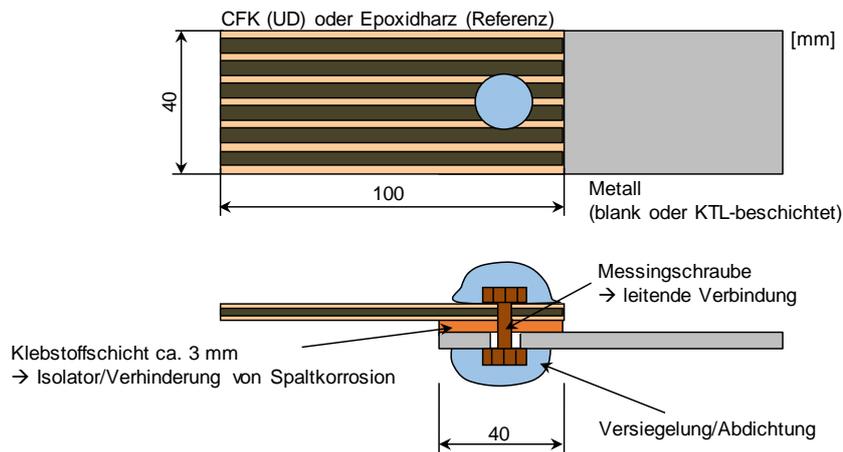


Abbildung 3-11: Prinzipieller Aufbau der CFK-Aluminium-Hybridproben für die Auslagerung in verschiedenen Klimatests.

Die CFK-Aluminium-Hybridproben wurden für jeweils 10 Wochen in folgenden Klimatests ausgelagert:

- Salzsprühnebelprüfung nach DIN EN ISO 9227:2012
- Zyklischer Korrosionswechsellast nach DIN EN ISO 11997-1, Zyklus B
- SCAB-Test nach interner Prüfvorschrift AA-0326

Mit Hilfe des Lichtmikroskops, des Rasterelektronenmikroskops sowie der Computertomographie wurden die testübergreifenden Korrosionseffekte detektiert und analysiert, siehe Kapitel 4.5.

Der Nachweis der Alkalisierung an der CFK-Oberfläche wurde an den Hybridproben durch die Verwendung eines pH-Indikators (Phenolphthalein in 0,1 M Na_2SO_4) aufgezeigt. Eine Nachbildung der auftretenden Korrosionseffekte am CFK erfolgte durch 10-wöchige Auslagerungsversuche in 0,1 M NaOH-Lösung bei Raumtemperatur. Ebenso fand eine Stabilitätsüberprüfung von verschiedenen Einzelglasfasern (E-Glasfasern G 75 ohne Binder, E-Glasfasern G 75 mit Standard-Binder und E-Glasfasern G 75 mit alkalisch resistentem Binder, jeweils Unternehmen PPG Fiber) im alkalischen Milieu (0,1 M NaOH-Lösung, 21 Tage, Raumtemperatur) statt. Die anschließende Analyse der Glasfasern erfolgte gravimetrisch und über REM-Aufnahmen. Außerdem wurde der Auslagerungselektrolyt mit Hilfe einer optischen Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES – Typ 720 des Unternehmens Agilent Technologies) analysiert.

3.2.6 Kathodische Polarisation

Die Nachbildung der im Klimatest auftretenden CFK-Schädigungen erfolgte über kathodische Polarisationsversuche. Die CFK-Arbeits Elektrode wurde 45 Tage bei einem kathodischen Potential von 1,2 V bezüglich der Referenzelektrode (Ag/AgCl) in einer 0,1 M Na_2SO_4 -Lösung bei Raumtemperatur beaufschlagt. Danach erfolgte die Dokumentation der CFK-Veränderungen mittels Stereo-(SteREO Discovery.V20 der Firma Zeiss) und Rasterelektronenmikroskop.

Des Weiteren wurden die Auswirkungen einer kathodischen Polarisation auf die Querkzugfestigkeit von CFK überprüft. Die Polarisation der Zugproben erfolgte für 30 Tage bei einem Potential von $-1,0\text{ V}$ bezüglich einer Ag/AgCl-Referenzelektrode in $0,1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung bei einer Temperatur von 40 °C . Um einen möglichen additiven Einfluss infolge einer Feuchteaufnahme abschätzen zu können, wurden Zugproben ohne anliegendem Potential bei identischen Bedingungen ($0,1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$, 30 Tage, 40 °C) ausgelagert. Die Bestimmung der Referenz-Querkzugfestigkeit fand an trocken gelagerten Zugproben (Exsikkator mit Trockenmittel, 30 Tage) statt. Die Geometrie der unidirektionalen Zugproben sowie die verwendeten Testbedingungen wurden in Anlehnung an ISO 527 [215-217] gewählt. Bei der Geometrie kam nach [216] der Typ 1B («Knochenprobe») sowie der Typ 2 («Rechteckprobe») zur Anwendung, siehe Abbildung 3-12. Die Zugproben wurden aus einer CFK-Platte gefräst. Anschließend erfolgte eine schleifende Bearbeitung der Probenkanten (bis Körnung 1000), um Beschädigungen bzw. Unebenheiten durch den Fräsvorgang zu eliminieren.

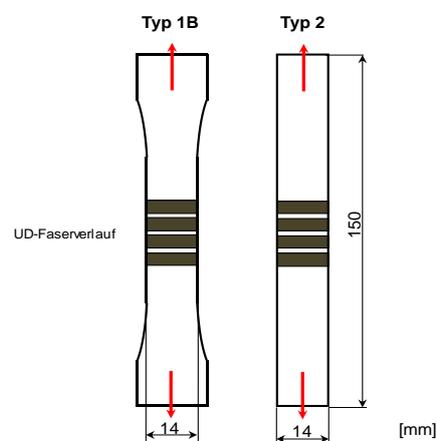


Abbildung 3-12: Skizzenhafte Darstellung der Zugprobengeometrie zur Bestimmung der Querkzugfestigkeit.

Nach einer Belastungszeit von 30 Tagen wurden sämtliche Zugprobenvarianten («trocken», «ausgelagert» und «polarisiert») zeitnah an einer Zugprüfmaschine vom Typ 5569 des Unternehmens Instron mit den in Tabelle 3-11 aufgeführten Versuchsbedingungen bei Raumtemperatur gezogen. Zur Auswertung wurden die über eine Kraftmessdose detektierten Kräfte sowie der Traversenweg verwendet.

Tabelle 3-11: Testbedingungen zur Bestimmung der Querkzugfestigkeit.

Zugversuch	
Ziehgeschwindigkeit [mm/min]	2
Einspannlänge [mm]	25

Vor und nach der 30-tägigen Belastung fand eine Gewichtsbestimmung der Zugproben statt. Die Resultate der Zugversuche sowie die Gewichtsveränderungen sind in Kapitel 4.6.2 dargestellt.

Ebenso wurde der Einfluss einer kathodischen Polarisation auf lackierte CFK-Oberflächen untersucht. Die CFK-Lackierung bestand aus einem Haftvermittler und einem Woeropur-Klarlack des Unternehmens Würwag. Diese Beschichtung wurde gezielt mit einer Schädigung (Anritz

unter 45°) versehen, entsprechend Abbildung 3-13, um eine leitende Verbindung zwischen Elektrolyt und CFK sicherzustellen. Anschließend fand eine dreitägige Polarisation bei einem Potential von -2,0 V vs. Ag/AgCl-Bezugselektrode in einer 0,1 M Na₂SO₄-Lösung bei einer Temperatur von 40 °C statt. Als Versuchsaufbau kam der in Kapitel 3.2.2 beschriebene Glaszylinder zum Einsatz.

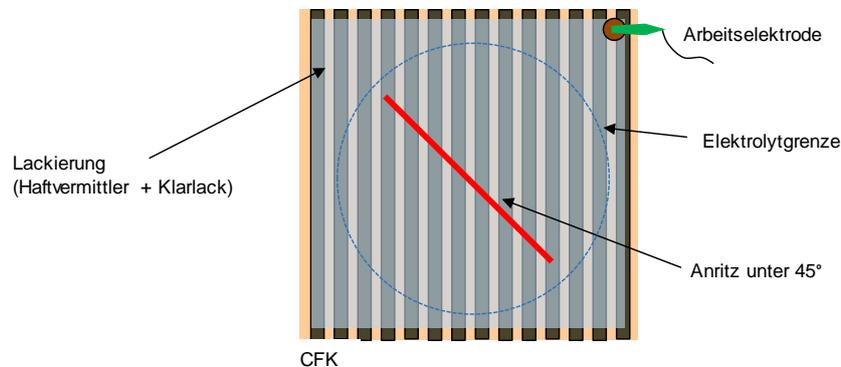


Abbildung 3-13: Schematische Darstellung der Probenpräparation der lackierten CFK-Oberfläche.

Die Bewertung des auftretenden Schädigungsbilds erfolgte mit einem Stereomikroskop (SteREO Discovery.V20 des Unternehmens Zeiss). Zur Nachstellung der auftretenden Effekte wurde das lackierte CFK 14 Tage in 0,1 M NaOH-Lösung ausgelagert. Kapitel 4.6.3 fasst diese Ergebnisse zusammen.

Die in Kapitel 3.2.6 vorgestellten Polarisationsversuche wurden alle in Form eines 3-Elektroden-Aufbaus durchgeführt. Eine Ag/AgCl-Elektrode repräsentierte die Referenzelektrode, die Gegenelektrode war ein Platindraht bzw. eine Platinfolie. Als Potentiostat wurde das Modell SP-300 der Firma BioLogic Science Instruments verwendet.

3.2.7 Elektropolymerisation von Acrylsäure

Der prinzipielle Versuchsaufbau zur Elektropolymerisation von Acrylsäure (AA) ist in Abbildung 3-14 dargestellt. Die Abscheidung wurde mittels einer klassischen 3-Elektroden-Anordnung realisiert. Als Arbeitselektrode wurde CFK (angeschliffen bis Körnung 4000, EtOH gereinigt) oder Graphit (Firma Goodfellow, Reinheit >99,9%, Dicke ca. 2 mm, mit EtOH gereinigt) eingesetzt und kathodisch geschaltet. Ein aufgewickelter Platindraht in einer mit 0,025 M Schwefelsäurelösung gefüllten Glasfritte diente als Gegenelektrode, die Referenzelektrode stellte eine Silber/Silberchlorid-Elektrode dar.

Wie bereits in Kapitel 2.2.4 erwähnt, sind sauerstofffreie Bedingungen sowohl im Elektrolyten als auch in der Atmosphäre über der Lösung zu generieren, um die Inhibitoreigenschaft des Luftsauerstoffs zu unterbinden. Aus diesem Grund wurde die Elektropolymerisation in einem geschlossenen Reaktionsgefäß (Fassungsvolumen ca. 350 ml) mit einem Elektrolytvolumen von etwa 150 ml bei Raumtemperatur durchgeführt. Vor jedem Polymerisationsvorgang wurde der Elektrolyt zehn Minuten mit Argon gespült (Position 1). Während des Abscheidungs Vorgangs erfolgte lediglich ein Spülvorgang der Atmosphäre innerhalb des Glaskolbens (Position 2). Zur Überprüfung dieses Vorgangs wurde ein Blasenähler in die Apparatur implementiert.

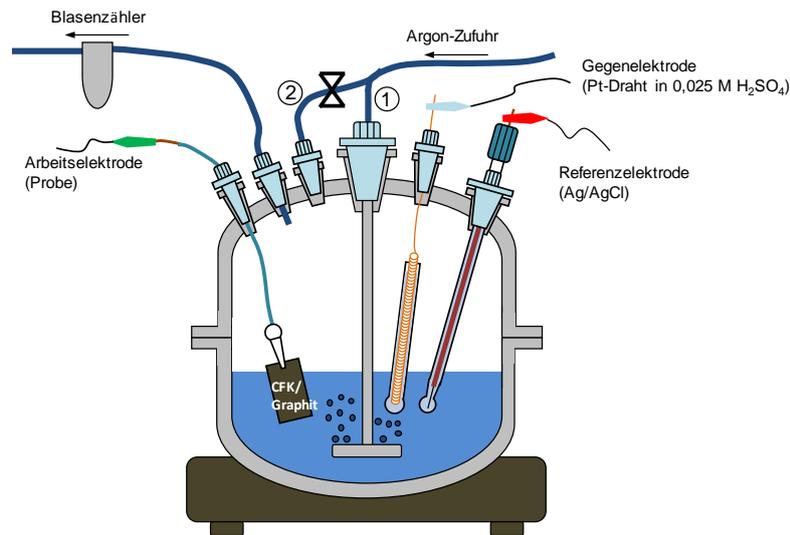


Abbildung 3-14: Prinzipielle Darstellung des Versuchsaufbaus zur Elektropolymerisation von Acrylsäure.

Für die Elektropolymerisation von Acrylsäure wurde ein Elektrolyt aus folgenden drei Komponenten eingesetzt:

- 2,0 M Acrylsäure mit Methoxyphenon als Stabilisator bzw. Inhibitor
- 0,2 M Zinkchlorid
- 0,04 M N,N'-methylenbiacrylamid

Das Zinkchlorid fungierte hierbei als Katalysator bzw. Initiator und das N,N'-methylenbiacrylamid als Vernetzungsreagenz, welches die einzelnen Polyacrylsäuregruppen miteinander vernetzte. [135]

Nach der durchgeführten Abscheidungsreaktion wurden die Proben mit Reinst-Wasser vorsichtig ab gespült und mit Stickstoff achtsam trocken gepustet. Die anschließende Charakterisierung erfolgte mittels FT-IR-Spektroskopie, AFM und XPS.

Für die Elektropolymerisation wurde ein Potentiostat der Firma Gamry Instruments vom Typ Reference 600TM verwendet. Die Abscheidung fand mittels Chronocoulometrie (CC) und Zyklovoltammetrie (CV) statt, deren Parameter der Tabelle 3-12 entnommen werden können.

Tabelle 3-12: Parametereinstellungen bei der PAA-Abscheidung mittels CC und CV.

Chronocoulometrie		Zyklovoltammetrie	
Potential [V] vs. REF	-1,0	Potentialbereich [V] vs. REF	[-1,2;-0,4]
Abscheidungszeit [s]	480	Startpotential [V] vs. REF	-1,2
		Endpotential [V] vs. REF	-0,4
		Zykluszahl [-]	25
		Abtastgeschwindigkeit [mV/s]	50

Zur Klärung des Polymerisationsmechanismus wurde eine Parameterstudie durchgeführt, vgl. Kapitel 4.7.3. Hierbei fand die Abscheidung über Chronocoulometrie bei konstantem Potential (-1,0 V vs. REF) für verschiedene Polymerisationszeiten (60 s, 120 s, 240 s, 360 s, 480 s, 600 s, 720 s, 960 s) statt. Außerdem wurden negativere »Pre-Potentiale« (-1,3 V sowie -1,5 V vs. Ag/AgCl) eingesetzt, um die Polymerisation zu beschleunigen.

Die Überprüfung der chemischen Stabilität der abgeschiedenen PAA-Schicht in 0,05 M NaCl-Lösung mit verschiedenen pH-Werten (3,1 Zugabe von HCl – 7,2 – 10,0 Zugabe von NaOH) sowie in Boratpuffer (Zusammensetzung vgl. Kapitel 3.2.1) erfolgte mittels FT-IR. Des Weiteren wurde die thermische Stabilität der Polyacrylsäureschicht durch 75-minütige Auslagerung bei einer Temperatur von 120 °C kontrolliert.

Die qualitative Überprüfung der Nasshaftung von dünnen Klebstofffilmen auf Substraten kann mittels des Peel-Tests vollzogen werden. Hierzu wurde ein Klebstofffilm in einem Winkel von 90° von einem Untergrund abgeschält. Zunächst fanden die Ablösung des Films vom Substrat (0,5 cm bis 1 cm) mit einer Metallpinzette und das Einspannen in die Messvorrichtung statt. Anschließend wurde mit einer zum Substrat senkrechten Kraft (Kraftmesser vom Typ Model ZP-5, Imada, Tokyo) gezogen. Zur Einhaltung des Winkels von 90° bewegte sich der Tisch, auf dem die Versuchsprobe fixiert war, synchron zur Abzugsbewegung entgegengesetzt des Schälvorgangs, siehe Abbildung 3-15. Die Bewegung des Tisches als auch die Abzugsgeschwindigkeit von 1 mm/s wurden durch einen motorisierten Peel-Tester (MV-220 Motorized Test Stand, Imada, Tokyo) eingestellt und gesteuert. Die Peel-Test-Proben waren in einer mit Gasstrom spülbaren Kammer integriert und konnten dementsprechend in feuchter Atmosphäre (>95% rh) bei leicht erhöhter Temperatur (26 °C bis 30 °C) geschält werden.

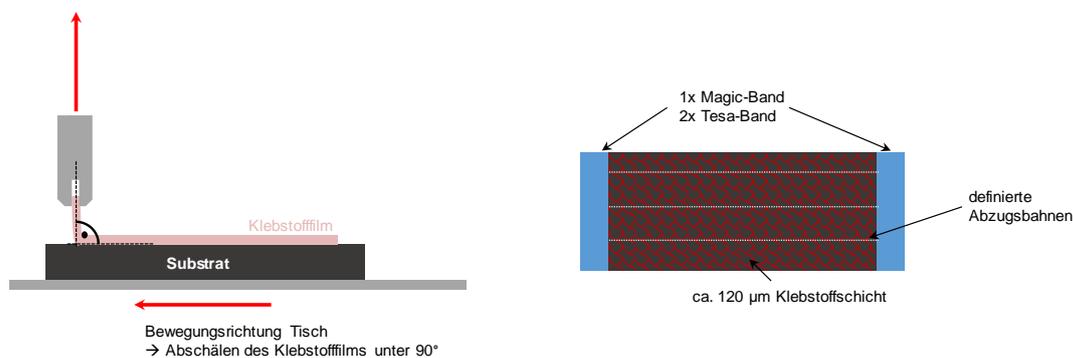


Abbildung 3-15: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus sowie der Probenpräparation beim Peel-Test.

Zur Beschichtung der Peel-Test-Proben, CFK ohne (Referenz) und mit abgeschiedener PAA-Schicht, kam ein 2K-Klebstoff der Firma Henkel aus Epoxidharz (D.E.R. 331P) und Diamin (Jeffamine D-400) zur Anwendung. Mit einer Löffelspatel wurden die Komponenten Epoxidharz (3,73 g) und Diamin (2,26 g) homogen vermischt und anschließend unter einer Vakuumlampe für zwei Stunden entgast. Durch das Applizieren einer Schicht Magic-Band sowie zweier Schichten hitzebeständigen Tesa-Bands am Rand der Probe konnte eine gleichmäßige Schichtdicke des Klebstofffilms von ca. 120 µm realisiert werden. Nach Aufbringen des 2K-Klebstoffs wurde die Schälprobe auf einen mit Aluminiumfolie umwickelten Teflonblock befestigt und zur Aushärtung 75 min bei 120 °C in einen Ofen gegeben. Nach dem vorsichtigen Abtrennen der Aluminiumfolie von den Proben (nach Abkühlvorgang) erfolgte das Einschneiden von definierten Abzugsbahnen auf der Klebstoffoberfläche mit Hilfe eines Skalpells. Die präparierten Peel-Test-Proben wurden 24 h in einer Feuchtekammer (>95% rh) bei 40 °C ausgelagert und danach in die Peel-Kammer eingeschleust und geschält.

3.3 Spektroskopie und Mikroskopie

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die XPS-Analysen wurden mit einem Omicron ESCA+ System bei einem Kammerdruck von $<5 \times 10^{-10}$ mbar durchgeführt. Der Analysator bestand dabei aus einer Halbkugel. Das Messsystem trug den Firmennamen »Omicron NanoTechnology GmbH, Deutschland«. Als grundlegende Einstellungen wurden eine monochromatisierte Al-K α -Röntgenstrahlung (1486,7 eV), ein Spot-Durchmesser von 600 μm und ein Winkel von 60° verwendet. Die Bearbeitung der XPS-Spektren wurde mit der Software CasaXPS sowie Matlab R2010b SP1 vollzogen. Die Kalibrierung der Spektren fand auf den C 1s Peak (285 eV) als interne Referenz statt.

Infrarotspektroskopie (IR)

Die Charakterisierung der abgeschiedenen Polyacrylsäure erfolgte u. a. mit Hilfe einer Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) an einem FT-IR-Mikroskop des Typs HYPERION 1000 (Bruker Optics), angeschlossen an einem Spektrometer Vertex 70 (Bruker Optics). Der Geräteaufbau beinhaltete eine MIR-Quelle, den Detektor LN-MCT D316-025 und ein 15-faches Objektiv zur Messung in senkrechter Reflexion. Als Einstellungen wurden die Apertur 6 mm, die Scananzahl pro Spektrum auf 256 Scans, der Spektrenbereich von 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} sowie eine Auflösung von 4 cm^{-1} gewählt. Die Grundlinienkorrektur erfolgte polynomisch. Die Spektren wurden mit OPUS und Matlab R2010b SP1 bearbeitet.

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die topografischen Eigenschaften der abgeschiedenen Polyacrylsäure-Schichten wurden mittels AFM bestimmt. Die Vermessung der Proben wurde an einem JPK Nanowizard II Ultra (JPK Instruments AG, Berlin, Germany) in einer vibrations- und akustikfreien Box durchgeführt. Die Messungen fanden bei einem automatischen Kontaktmodus bei konstanter Amplitude statt. Die Scangeschwindigkeit war 1 μm pro Sekunde und die Auflösung betrug 512 x 512 Pixel. Als Cantilever wurde ein rechteckiger Silikon-Cantilever des Typs NSC19 (Mikromash, Estonia) verwendet. Die Bearbeitung der Daten erfolgte mit JPK-Software-Process und Matlab R2010b SP1.

Rasterelektronenmikroskop (REM)

Als Rasterelektronenmikroskop (REM) kam ein Gerät des Typs Neon 40 mit CrossBeam und zusätzlicher EDX-Einrichtung des Unternehmens Zeiss zur Anwendung. Mit Hilfe eines Ionenstrahls aus Gallium-Ionen (Focused Ion Beam – FIB) konnten Materialien abgetragen werden und ein Blick ins Innere des CFK-Materials erfolgen. Die Beschleunigungsspannung für die REM-Aufnahmen lag bei 2 kV. Um die Leitfähigkeit des kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffs zu verbessern wurden die Oberflächen mit Gold besputtert (Sputter Coater SCD500 des Unternehmens Bal-tec AG). Die Schichtdicke betrug etwa 4 nm bis 5 nm und wurde mittels eines Quarzfilmkristalls (QSD 100 der Firma Bal-tec AG) bestimmt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Potentialmessungen

4.1.1 Immersion

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Potentialmessungen in Immersion dargestellt. Zunächst erfolgt die Charakterisierung des kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffs (CFK) mittels der OCP- und LSV-Messmethodik. In Abbildung 4-1 wird die zeitliche Entwicklung des freien Korrosionspotentials gezeigt.

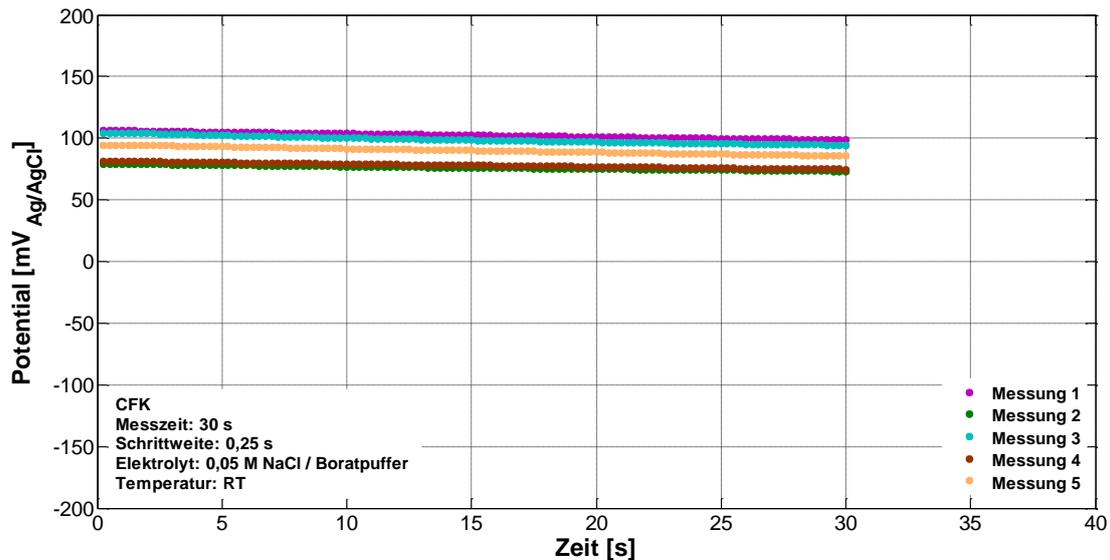


Abbildung 4-1: Freies Korrosionspotential von CFK – Reproduzierbarkeit.

Die Reproduzierbarkeit wird durch fünf Wiederholungsmessungen geprüft. Der Mittelwert der OCP-Messungen kann mit 89,4 mV sowie einer Standardabweichung von $\pm 1,4$ mV angegeben werden, vergleiche Tabelle 4-1.

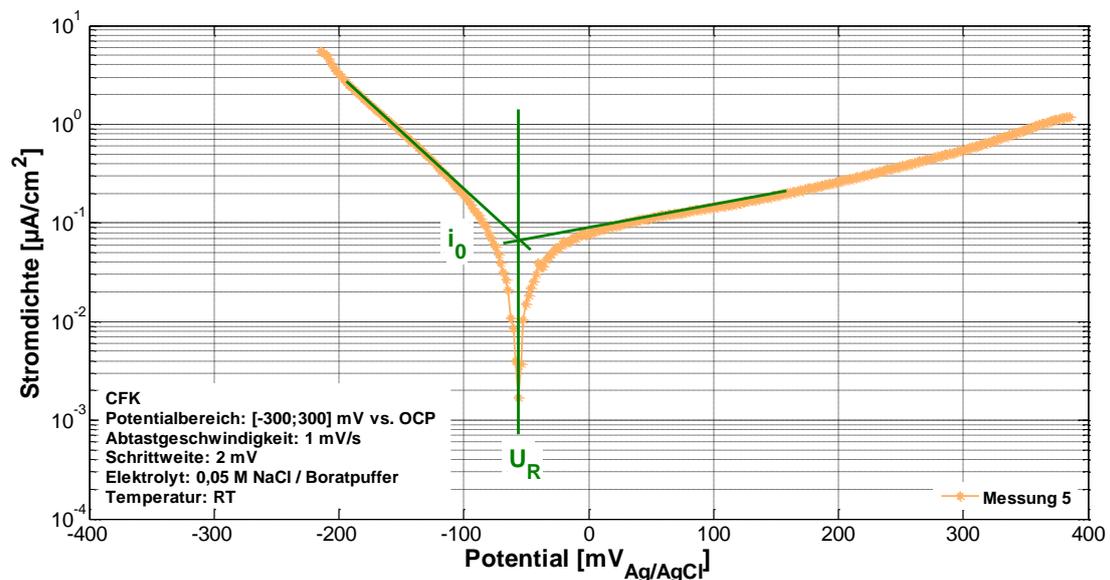


Abbildung 4-2: Ermittlung des Ruhepotentials U_R sowie der Austauschstromdichte i_0 .

Der Verlauf einer LSV-Messung kann der Abbildung 4-2 entnommen werden. Bezüglich des OCPs findet eine kathodische und anodische Polarisation von jeweils 300 mV statt. Die erhaltene Stromdichte wird dann betragsmäßig über dem Potential abgebildet (Tafel-Auftragung). Dieser Darstellungsform können zwei kennzeichnende Größen entnommen werden, zum einen das sogenannte Ruhepotential U_R (Potential bei minimaler Stromdichte) und zum anderen die Austauschstromdichte i_0 (Schnittpunkt der angelegten Tangenten an den kathodischen und anodischen Bereich).

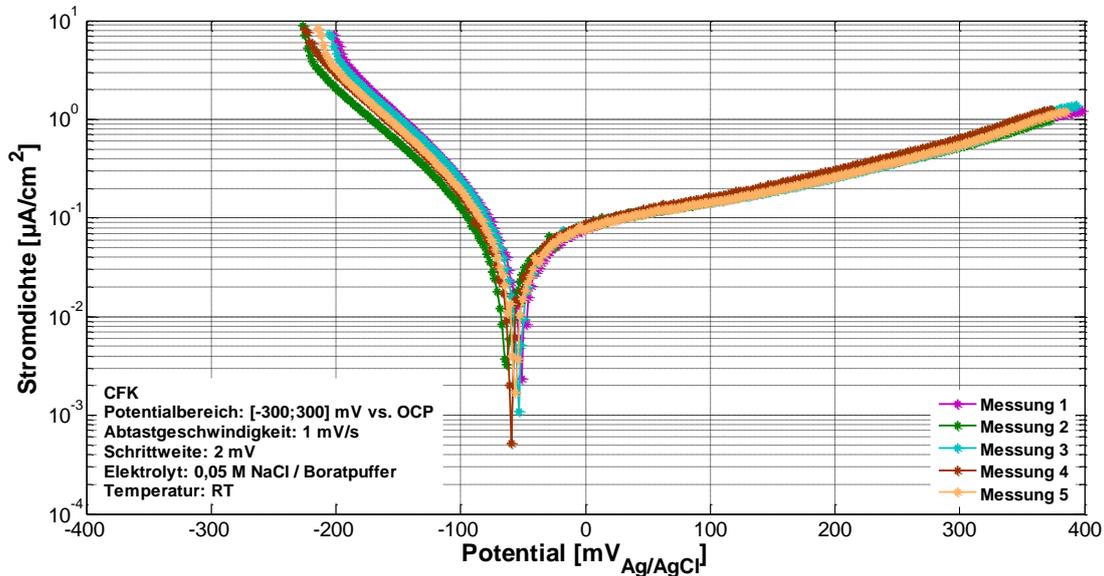


Abbildung 4-3: Stromdichte-Potential-Kurven von CFK (Tafel-Auftragung).

Die Tafel-Auftragungen aus Abbildung 4-3 zeigen die gute Reproduzierbarkeit der elektrochemischen Messungen. Für das Ruhepotential ergibt sich ein Durchschnittswert von $-56,7$ mV bei einer Standardabweichung von $\pm 4,5$ mV. Die Austauschstromdichte, grafisch aus den Tafel-Auftragungen ermittelt, beträgt $0,07 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Eine Zusammenstellung der Einzel- und Mittelwerte ist in Tabelle 4-1 gegeben.

Tabelle 4-1: Einzel- und Mittelwerte der Messgrößen OCP, U_R und i_0 von CFK in $0,05 \text{ M NaCl}$ / Boratpuffer.

Messung	OCP [mV]	U_R [mV]	i_0 [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
1	102,3	-51,4	0,07
2	77,0	-62,8	0,06
3	98,7	-53,6	0,08
4	78,9	-59,2	0,08
5	90,0	-56,3	0,07
	89,4 ($\pm 11,4$)	-56,7 ($\pm 4,5$)	0,07 ($\pm 0,01$)

In Analogie erfolgt die Bestimmung der freien Korrosionspotentiale sowie der Stromdichte-Potential-Kurven bei den metallischen Materialien. Das freie Korrosionspotential des Stahlwerkstoffs S235JR ist in Tabelle 4-2 zusammengefasst. Aus den Einzelmessungen kann ein Mittelwert von $-312,6$ mV bei einer Standardabweichung von $\pm 12,3$ mV berechnet werden. Die aufgenommenen Tafel-Auftragungen sind in Abbildung 4-4 visualisiert. Es ist auch hier eine gute Reproduzierbarkeit erkennbar.

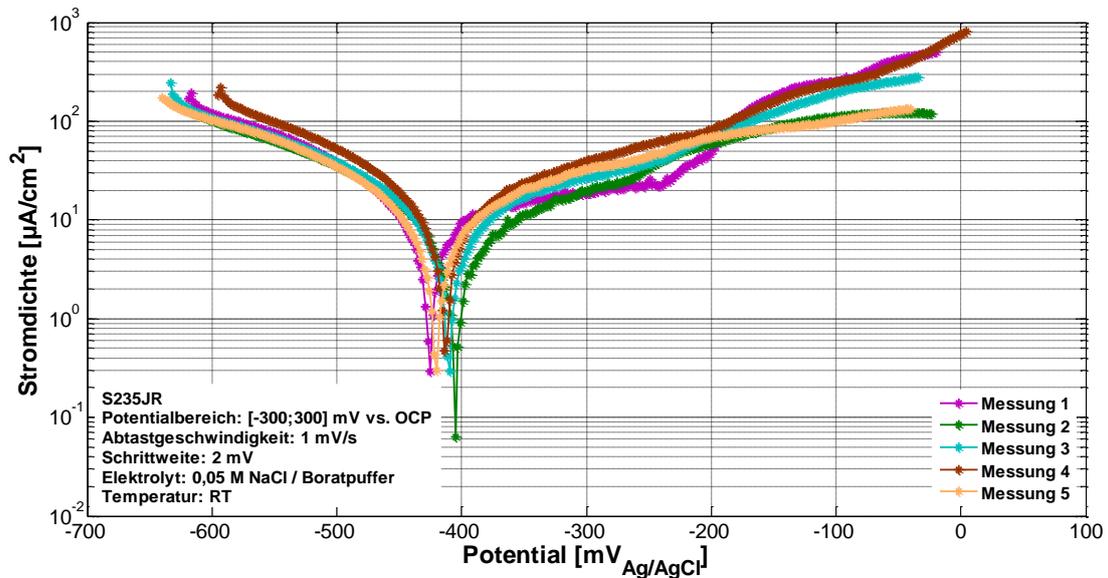


Abbildung 4-4: Stromdichte-Potential-Kurven von S235JR (Tafel-Auftragung).

Das gemittelte Ruhepotential kann mit einem Wert von -414,5 mV bei einer Standardabweichung von $\pm 8,0$ mV angegeben werden. Die grafisch ermittelte Austauschstromdichte ist $10,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Tabelle 4-2 fasst die Messgrößen für den untersuchten Stahlwerkstoff zusammen.

Tabelle 4-2: Einzel- und Mittelwerte der Messgrößen OCP, U_R und i_0 von S235JR in 0,05 M NaCl / Boratpuffer.

Messung	OCP [mV]	U_R [mV]	i_0 [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
1	-308,2	-424,9	10,0
2	-302,2	-404,8	10,0
3	-326,4	-409,6	10,5
4	-301,1	-413,5	10,5
5	-325,2	-419,8	10,5
	-312,6 ($\pm 12,3$)	-414,5 ($\pm 8,0$)	10,3 ($\pm 0,3$)

Die gemessenen freien Korrosionspotentiale der Aluminiumlegierung AlMgSi0,5 gibt Tabelle 4-3 wieder. Aus fünf Einzelmessungen errechnet sich ein Mittelwert des OCPs von -906,0 mV bei einer Standardabweichung von $\pm 17,7$ mV. Die experimentell erfassten Stromdichte-Potential-Kurven sind in Abbildung 4-5 gezeigt. Als Ruhepotential ist ein Mittelwert von -833,9 mV und als Austauschstromdichte ein Wert von $8,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ zu nennen. Zu berücksichtigen ist die etwas erhöhte Schwankungsbreite des Ruhepotentials von $\pm 22,2$ mV bei der Aluminiumlegierung. Aufgrund des kleinen Messdurchmessers der Kapillarzelle können möglicherweise örtliche Konzentrationsunterschiede der Legierungselemente zu diesem Effekt führen.

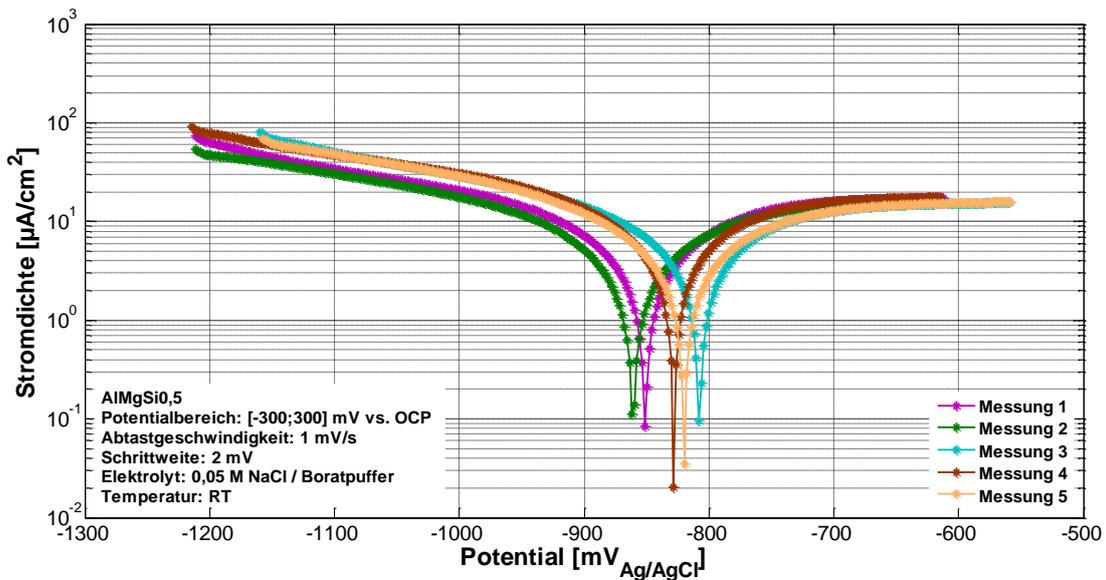


Abbildung 4-5: Stromdichte-Potential-Kurven von AlMgSi_{0,5} (Tafel-Auftragung).

Eine Zusammenstellung der Einzel- und Mittelwerte des freien Korrosionspotentials, des Ruhepotentials sowie der Austauschstromdichte für die AlMgSi_{0,5}-Legierung ist in Tabelle 4-3 gegeben.

Tabelle 4-3: Einzel- und Mittelwerte der Messgrößen OCP, U_R und i_0 von AlMgSi_{0,5} in 0,05 M NaCl / Boratpuffer.

Messung	OCP [mV]		U_R [mV]		i_0 [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	
1	-917,9	-906,0 ($\pm 17,7$)	-851,6	-833,9 ($\pm 22,2$)	8,0	8,5 ($\pm 0,5$)
2	-915,3		-861,7		8,0	
3	-891,4		-808,1		9,0	
4	-922,6		-828,3		9,0	
5	-882,9		-819,8		8,5	

Zur Abschätzung der Potentialdifferenzen zwischen CFK und den Metallen werden sowohl die freien Korrosionspotentiale als auch die Stromdichte-Potential-Kurven gegenübergestellt.

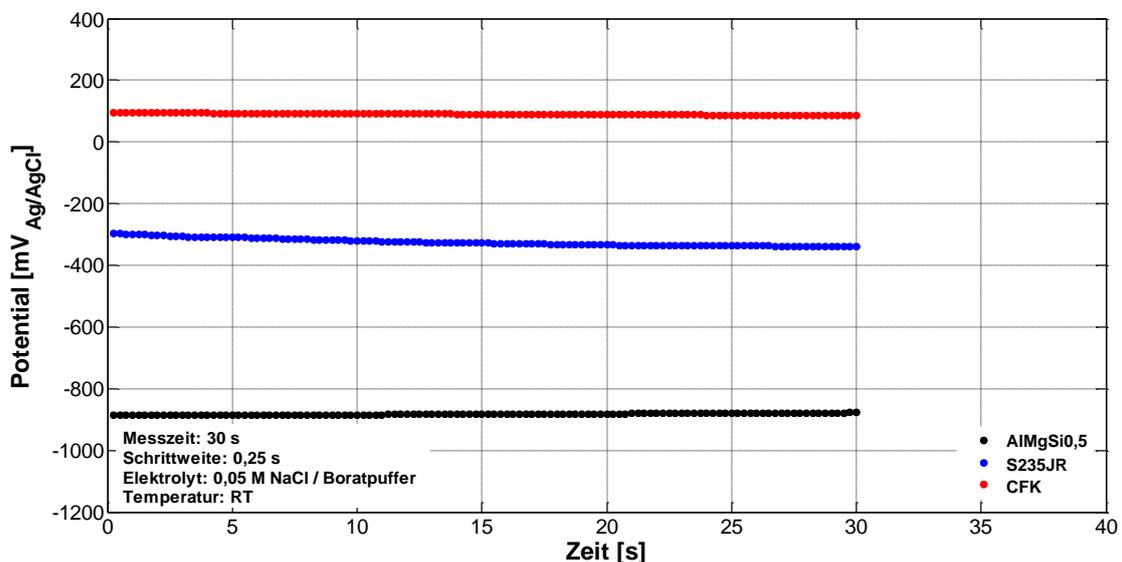


Abbildung 4-6: Vergleich des freien Korrosionspotentials von AlMgSi_{0,5}, S235JR und CFK.

In Abbildung 4-6 ist die Differenzierung der freien Korrosionspotentiale gezeigt. Für das System CFK-S235JR kann eine Potentialdifferenz des OCPs von ca. 400 mV abgelesen werden. Die Kombination CFK-AlMgSi_{0,5} ist mit einem Unterschied von etwa 1000 mV gekennzeichnet. Die Differenzen der Ruhepotentiale ergeben sich zwischen CFK und S235JR zu annähernd 400 mV, zwischen CFK und AlMgSi_{0,5} zu etwa 800 mV, siehe Abbildung 4-7.

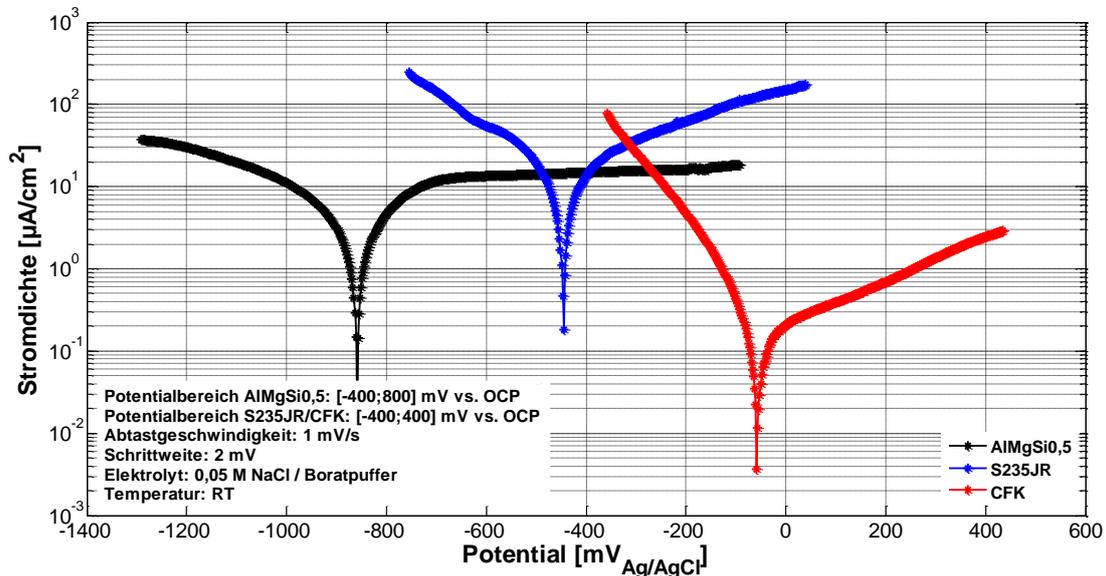


Abbildung 4-7: Vergleich der Stromdichte-Potential-Kurven (Tafel-Auftragung) und Ermittlung der Mischpotentiale.

Anzumerken sind die vergrößerten Potentialbereiche (im Vergleich zu den Einzelmessungen 1 bis 5) um das Mischpotential ableiten zu können. Der Schnittpunkt des anodischen Potentialastes der Metalle mit dem kathodischen Potentialast des CFKs kennzeichnet dies. Das Mischpotential liegt für beide Materialkombinationen im Bereich von etwa -300 mV vs. REF und wird als Grundlage für weitere elektrochemische Experimente (siehe Impedanzmessungen Kapitel 4.4.1) eingesetzt.

Die dargestellten Resultate der elektrochemisch untersuchten Materialien bezüglich freiem Korrosionspotential und Stromdichte-Potential-Kurve korrelieren sehr gut mit verschiedenen Literaturdaten [146,149,150,156,218-221]. Die Ergebnisse der OCP- und LSV-Messungen zeigen, dass das CFK im Vergleich zu den meisten Metallen ein sehr edler Werkstoff ist und demzufolge die Kathode im Reaktionsprozess der Kontaktkorrosion darstellt. Nach [150,158] ist eine Werkstoffkombination ab einer Potentialdifferenz von etwa 100 mV hinsichtlich galvanischer Korrosion als kritisch einzustufen. Die Potentialunterschiede der hier betrachteten Materialpaarungen CFK-S235JR und CFK-AlMgSi_{0,5} liegen deutlich höher (400 mV bzw. 800 mV) und stellen somit eine ausgeprägte thermodynamische Triebkraft für die Kontaktkorrosion dar.

Nachfolgend werden die Ergebnisse der RDE-Messungen am kohlenstofffaserverstärkten Kunststoff zur Berechnung des Massetransports einer elektrochemisch aktiven Substanz (Sauerstoff) im Elektrolyten dargestellt. In Abbildung 4-8 sind ausgewählte drehzahlabhängige Stromdichte-Potential-Kurven für einen betrachteten Potentialbereich von 0 mV bis -1000 mV vs. REF visualisiert. Deutlich zu erkennen ist die betragsmäßige Zunahme der Stromdichte mit steigender Rotationsgeschwindigkeit. Außerdem lassen sich die in Kapitel 2.4.4 vorgestellten charakteristischen Bereiche (Kinetik, Übergangsbereich und Diffusionslimitierung) detektieren.

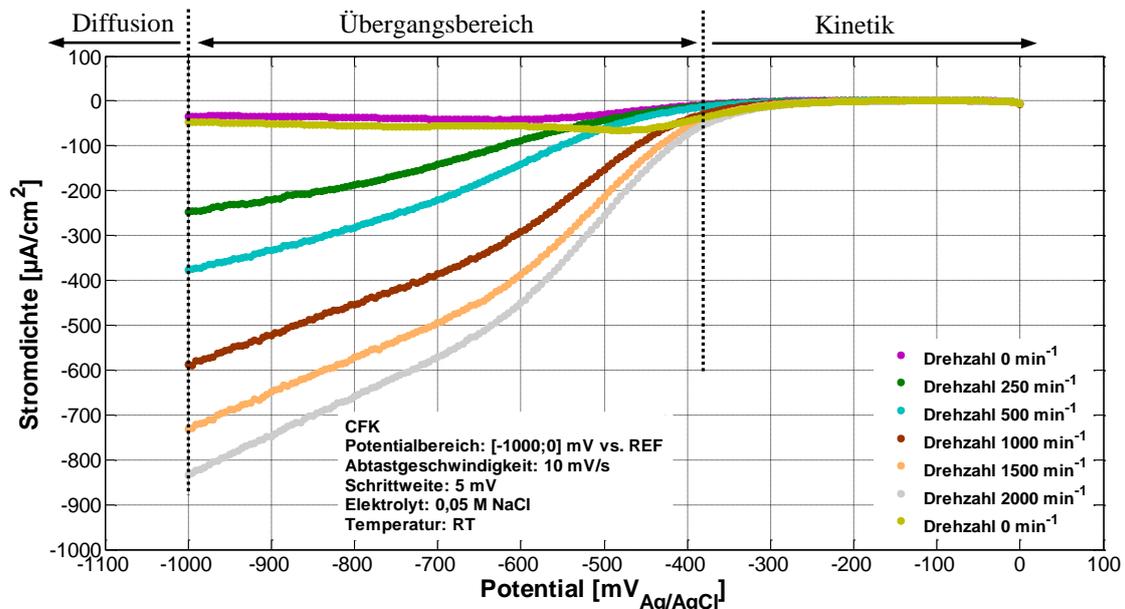


Abbildung 4-8: Stromdichte-Potential-Kurven von CFK für verschiedene Drehzahlen.

Zur Berechnung der Diffusionsgrenzstromdichte nach Gl. (2-20) wird die Konstante B benötigt. Hierzu werden die Stromdichten bei einem ausgewählten Potential von -1000 mV vs. REF aus dem diffusionskontrollierten Bereich über der Wurzel der Rotationsgeschwindigkeit aufgetragen, siehe Abbildung 4-9 (Koutecky-Levich-Plot).

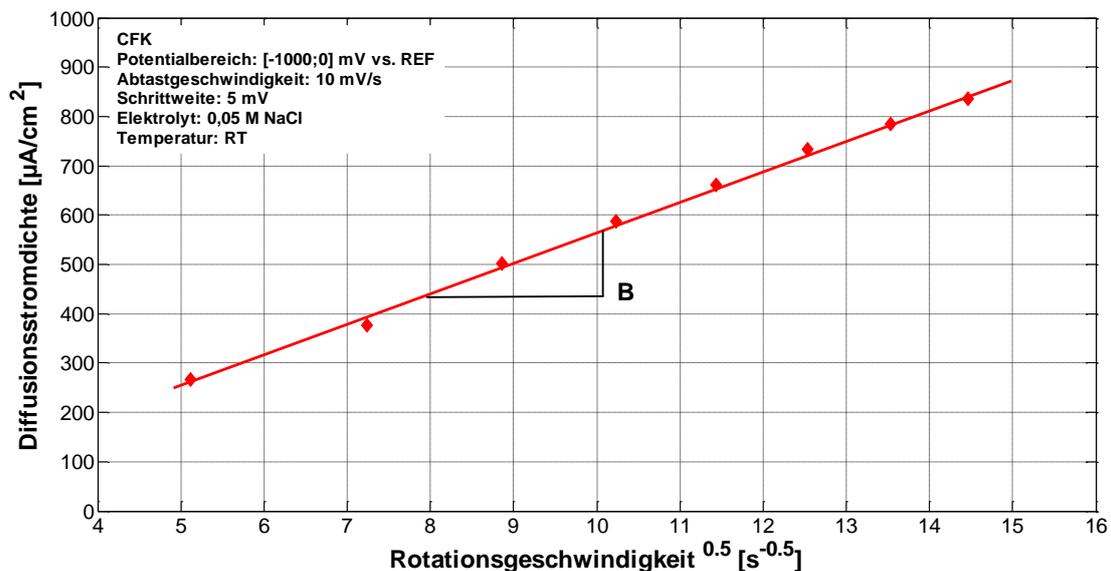


Abbildung 4-9: Koutecky-Levich-Auftragung der RDE-Messungen von CFK.

In Abbildung 4-10 wird der Einfluss einer Ionenanlagerung auf die rotierende CFK-Elektrode untersucht. Die Grafik zeigt zunächst zwei Stromdichte-Potential-Kurven in 0,05 M NaCl-Lösung (rote Kurven) bei einer Drehzahl von 1500 min^{-1} . Durch die Zugabe von Aluminiumnitrat können sich infolge der RDE-Messungen (kathodische Polarisierung) Aluminium-Ionen (Al^{3+}) an der CFK-Oberfläche anlagern und die Stromdichte-Potential-Kurve (Sauerstoffreduktion) entsprechend verändern (grüne Kurven).

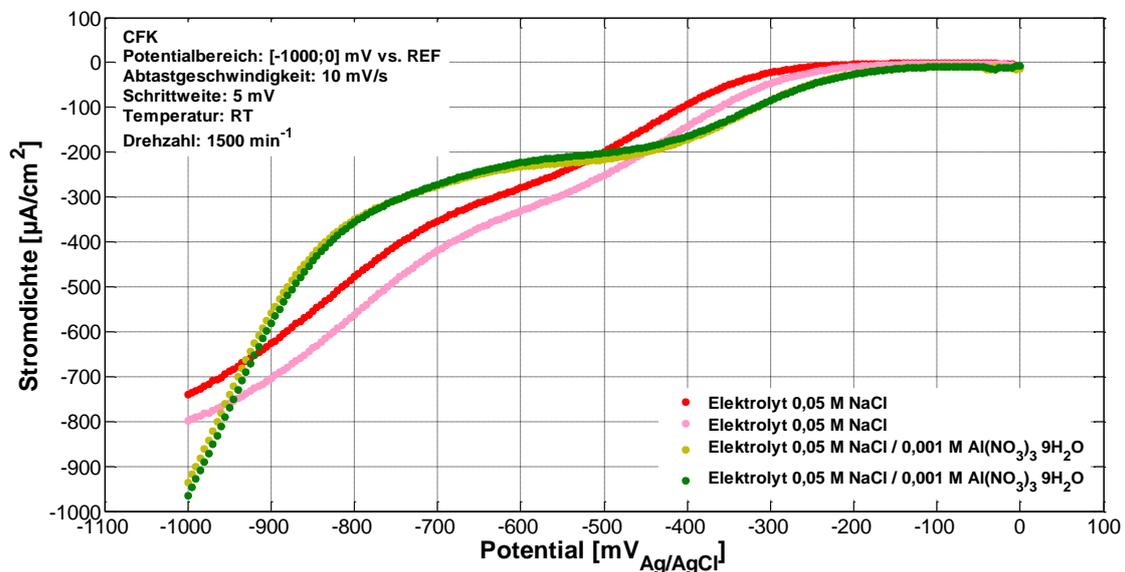


Abbildung 4-10: Einfluss von Aluminiumnitrat auf die Stromdichte-Potential-Kurven von CFK bei 1500 min^{-1} (Ionenanlagerung).

Rotationsabhängige Stromdichte-Potential-Kurven an CFK-Elektroden sind in der Literatur kaum vorzufinden. Lediglich in [222] sind rotationsabhängige kathodische Polarisationsdiagramme anzutreffen, die als Vergleichsmessungen herangezogen werden können. Die Anlagerung von Ionen aus dem Elektrolyten beruht auf der Nachbildung des Kontaktelements. Die durch anodische Metallauflösung entstehenden Al-Ionen (bestätigt durch OCP- und LSV-Messungen) werden am kathodisch polarisierten CFK adsorbiert und können dementsprechend Einfluss nehmen.

4.1.2 Atmosphärische Bedingungen

In diesem Kapitel sind die Potentialmessungen unter atmosphärischen Bedingungen mittels der Raster-Kelvinsonde zusammengefasst. Abbildung 4-11 zeigt repräsentativ den dreidimensionalen Verlauf des Korrosionspotentials eines CFK-S235JR-Übergangs in feuchter Luft.

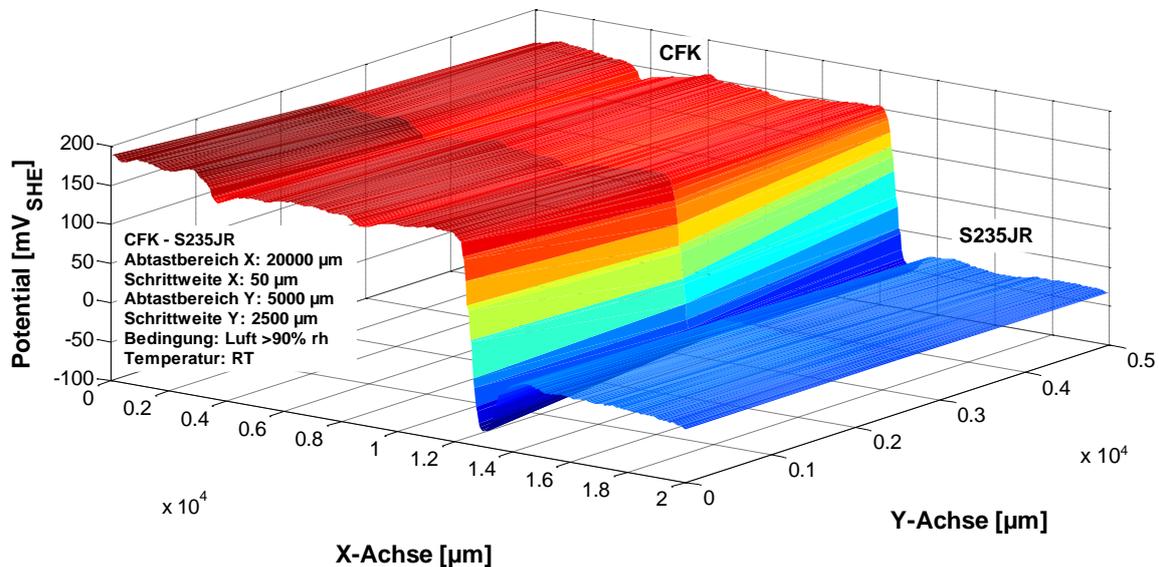


Abbildung 4-11: 3D-Korrosionspotentialverlauf eines CFK-S235JR-Übergangs (C-Fasern quer zur X-Messrichtung).

Die Mittelung der Messwerte über der Y-Achse führt auf einen zweidimensionalen Potentialverlauf entsprechend Abbildung 4-12. Diese Datenkomprimierung ist für alle weiteren dargestellten Potentialübergänge durchgeführt. In Abbildung 4-12 ist zusätzlich der Höhenprofilverlauf eingezeichnet. Zu erkennen ist die ausgezeichnete Übereinstimmung der Delle im Höhenprofil (Klebstoffschicht) mit dem Potentialsprung aufgrund des Materialübergangs. Darüber hinaus ist auf der CFK-Seite unter Einbeziehung des Höhenprofils eine Detektion einzelner C-Faserbündel (50 K, Breite ca. 5 mm) im Potentialverlauf möglich.

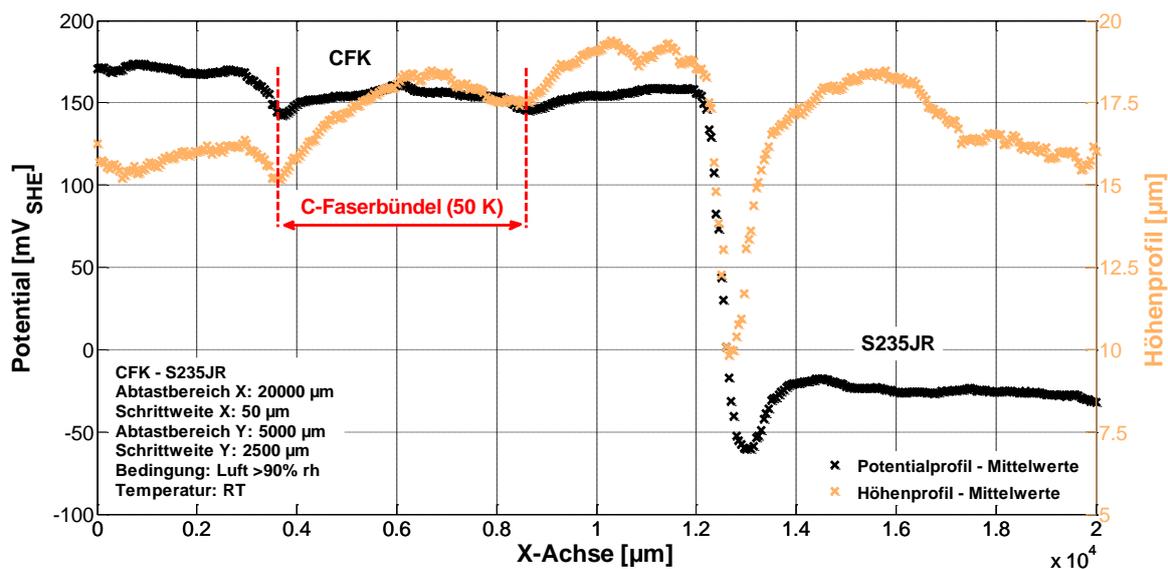


Abbildung 4-12: Zweidimensionales Potential- und Höhenprofil eines CFK-S235JR-Übergangs (C-Fasern quer zur X-Messrichtung).

Ein Potentialvergleich der betrachteten Werkstoffkombinationen CFK-S235JR sowie CFK-AlMgSi0,5 ist in Abbildung 4-13 und Abbildung 4-14 erfolgt. In Abbildung 4-13 sind die Potentialübergänge in Stickstoffatmosphäre bei einer relativen Feuchte von <1% visualisiert. Unter diesen Bedingungen beträgt das Korrosionspotential des kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffs etwa 320 mV, des Stahlwerkstoffs ca. -220 mV und der Aluminiumlegierung rund -930 mV.

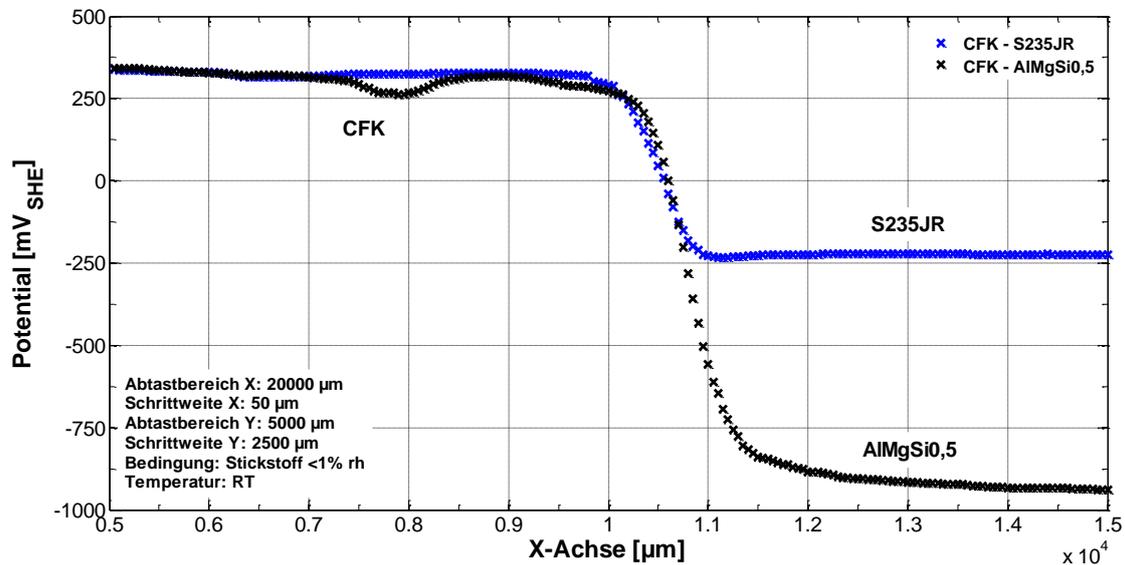


Abbildung 4-13: Potentialübergang CFK-Metall in Stickstoff bei <1% rh (C-Fasern quer zur X-Messrichtung).

Abbildung 4-14 zeigt die Potentialübergänge in feuchter Luft (relative Feuchte >90%). Unter einem dünnen Elektrolytfilm stellt sich am CFK ein Korrosionspotential von ca. 150 mV ein. Das Oberflächenpotential des S235JR entspricht in etwa -25 mV und das der AlMgSi0,5-Legierung annähernd -820 mV.

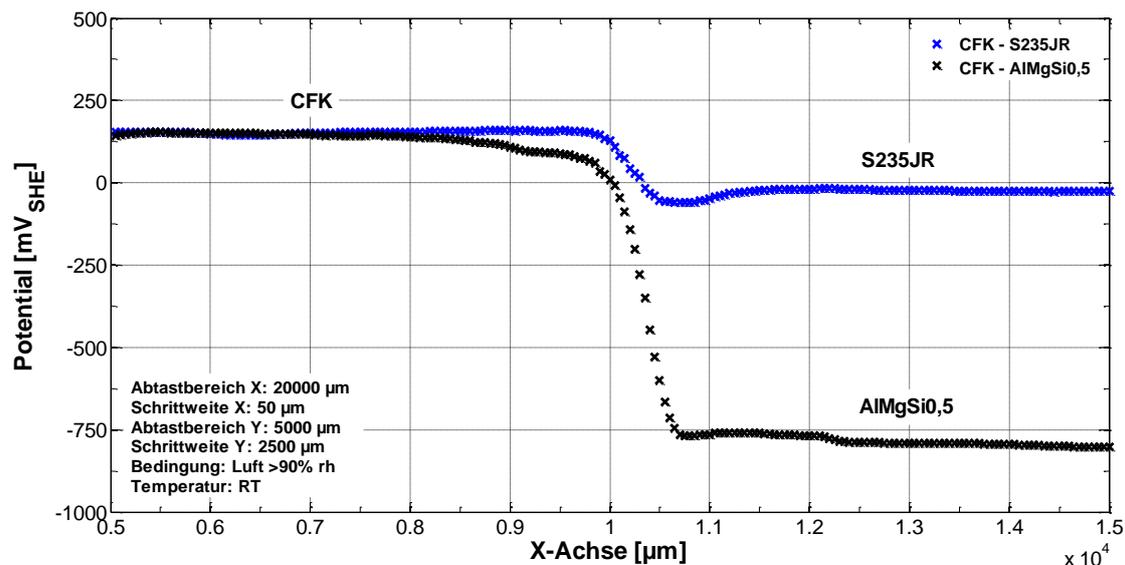


Abbildung 4-14: Potentialübergang CFK-Metall in Luft bei >90% rh (C-Fasern quer zur X-Messrichtung).

Um die Auswirkungen eines Atmosphärenwechsels sowie einer Feuchtegehaltsveränderung zu erfassen, wird eine fünfstufige Parametersequenz (Luft <1% rh → Stickstoff <1% rh → Stickstoff >90% rh → Luft >90% rh → Stickstoff <1% rh) durchgeführt. Die dargestellten Kurvenverläufe beschreiben den stationären Zustand. Die Visualisierung der Korrosionspotentialverläufe für einen CFK-S235JR-Übergang erfolgt in Abbildung 4-15. Am CFK führen feuchte Bedingungen (>90% rh) zu einer Potentialabnahme in Luft von etwa 220 mV und in Stickstoff von ca. 140 mV. Des Weiteren führt die Messabfolge auf der CFK-Seite zu keinen signifikanten Veränderungen an der Oberfläche (Vergleich von Schritt 2 und 5 unter identischen Bedingungen, Stickstoff <1% rh). Überdies kann eine Detektion der 50 K C-Faserbündel (X-Achse bei 350 μm und 850 μm) erfolgen. Am Stahlwerkstoff ist ein Atmosphärenwechsel (Luft <1% rh → Stickstoff <1% rh) mit einem erheblichen Potentialabfall von etwa 320 mV verbunden. Außerdem bilden sich in feuchter Luft an der S235JR-Oberfläche Oxide aus. Diese verursachen einen Anstieg des Korrosionspotentials von annähernd 300 mV (Stickstoff >90% rh → Luft >90% rh). Diese Potentialerhöhung spiegelt sich ebenso beim Vergleich von Schritt 2 und 5 (Stickstoff <1% rh) wider.

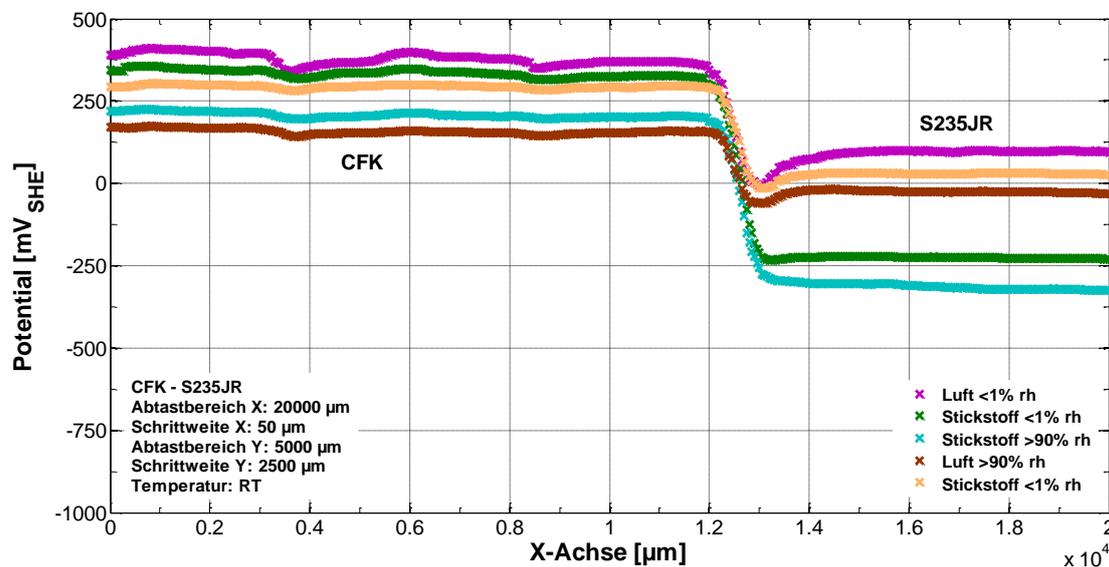


Abbildung 4-15: Einfluss von Atmosphäre und Feuchte auf das Korrosionspotential eines CFK-S235JR-Übergangs (C-Fasern quer zur X-Messrichtung).

Der Einfluss von Atmosphäre und Feuchte auf das Korrosionspotential eines CFK- $\text{AlMgSi}_0,5$ -Übergangs ist in Abbildung 4-16 dargestellt. Am kohlenstofffaserverstärkten Kunststoff sind im Vergleich zu Abbildung 4-15 analoge Potentialveränderungen infolge der Bedingungswechsel zu beobachten. Dies bestätigt die Reproduzierbarkeit der SKP-Messungen. Darüber hinaus ist eine sehr gute Detektion der C-Faserbündel möglich (X-Achse bei 250 μm und 800 μm). Das Korrosionspotential der Aluminiumlegierung wird primär durch die Atmosphäre bestimmt. In Luft ist ein Oberflächenpotential von etwa -820 mV (unabhängig vom Feuchtegehalt) zu beobachten. Unter Stickstoffbedingungen fällt das Korrosionspotential auf einen Wert von ca. -930 mV ab. Da keine bedeutsamen Potentialunterschiede zwischen Schritt 2 und 5 der Versuchssequenz (jeweils Stickstoff <1% rh) erkennbar sind, können deutliche Veränderungen an der CFK- als auch an der Aluminiumoberfläche ausgeschlossen werden.

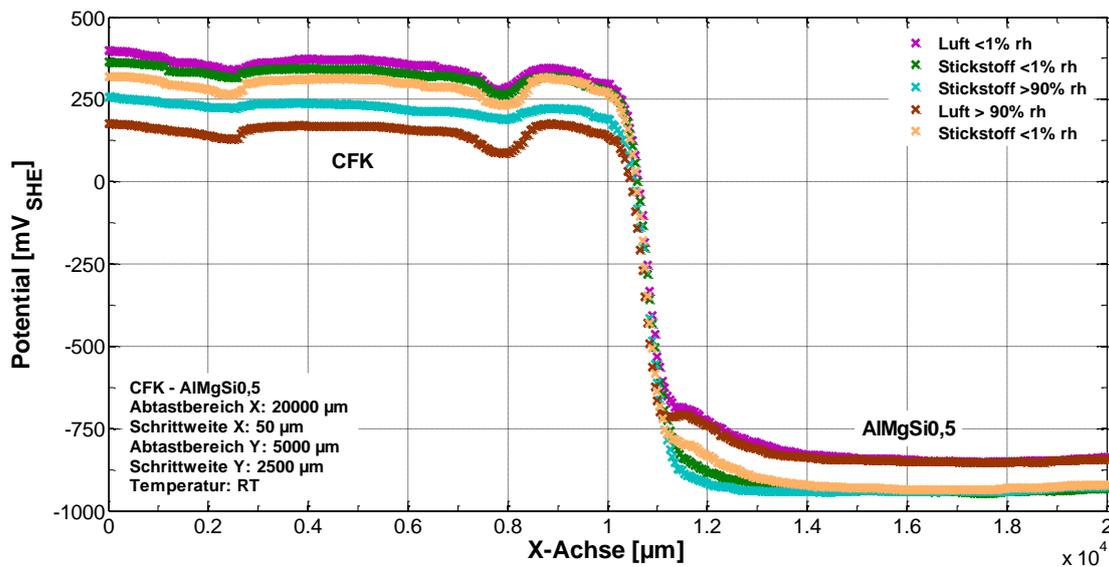


Abbildung 4-16: Einfluss von Atmosphäre und Feuchte auf das Korrosionspotential eines CFK-AlMgSi_{0,5}-Übergangs (C-Fasern quer zur X-Messrichtung).

Zur Einschätzung der elektrochemischen Triebkraft für die galvanische Korrosion zwischen CFK und Metallen werden in Abbildung 4-17 die Potentialdifferenzen zwischen den Verbundpartnern in Abhängigkeit von Atmosphäre und Feuchte zusammengefasst. Für die Kombination CFK-S235JR sind die Potentialdifferenzen in Stickstoffatmosphäre sehr ausgeprägt (>500 mV). Geringere Potentialunterschiede (ca. 250 mV) können in Luft bzw. durch sich bildende Oberflächenoxide beobachtet werden. Die Kombination CFK-AlMgSi_{0,5} hat die größte Potentialdifferenz in Stickstoff <1% rh (ca. 1250 mV) und die geringste in Luft >90% rh (etwa 1000 mV). Die Potentialunterschiede der übrigen Bedingungen sind dazwischen einzuordnen.

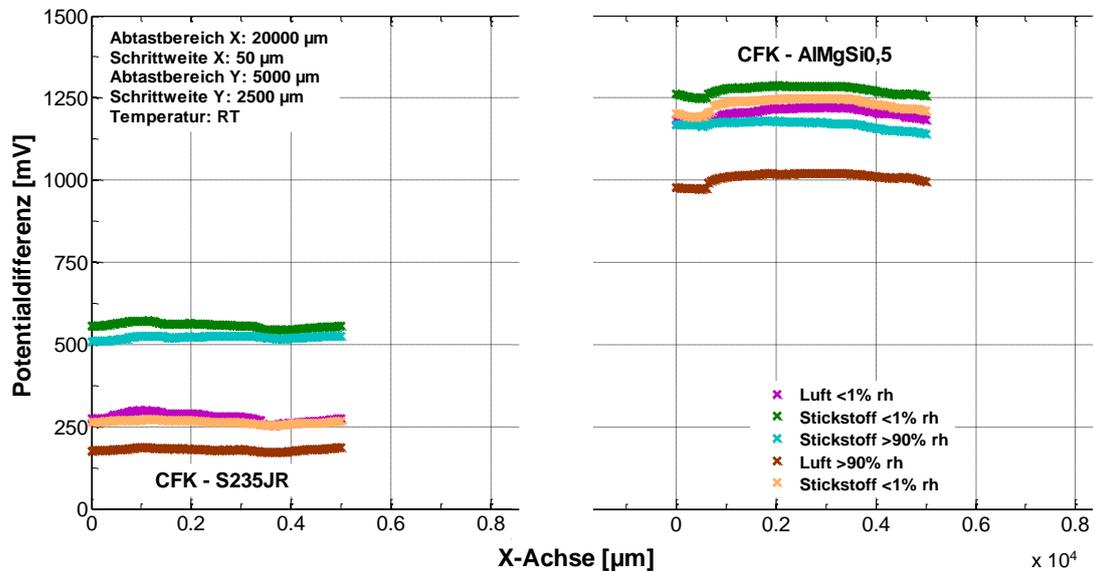


Abbildung 4-17: Potentialdifferenzen für CFK-Metall-Übergänge in Abhängigkeit von Atmosphäre und Feuchte (C-Fasern quer zur X-Messrichtung).

In Abbildung 4-18 und Abbildung 4-19 sind die Auswirkungen auf das Korrosionspotential einer mit Ammoniumchlorid bedampften CFK-Metall-Oberfläche in Abhängigkeit von Atmosphäre und Feuchtegehalt ersichtlich. Abbildung 4-18 stellt einen NH_4Cl -bedampften CFK-S235JR-Übergang dar. Am CFK kann in den ersten beiden Parameterschritten (Luft und Stickstoff $<1\%$ rh) eine optimale Detektion der C-Faserbündel (X-Achse bei $80\ \mu\text{m}$ und $580\ \mu\text{m}$) erfolgen. Diese Potentialdellen sind unter feuchten Bedingungen nicht mehr vorhanden. Die Korrosionspotentiale auf der CFK-Seite liegen im Vergleich zu den nicht bedampften Oberflächen etwas höher. Am Stahlwerkstoff führt der Feuchtewechsel ($<1\%$ rh \rightarrow $>90\%$ rh) in Stickstoff zu einem deutlichen Potentialabfall von etwa $420\ \text{mV}$. Der anschließende Atmosphärenwechsel auf Luft (Schritt 4) ist mit einem Anstieg von ca. $750\ \text{mV}$ verbunden. Die Oberflächenpotentiale von Schritt 4 und 5 liegen im Vergleich zu den Resultaten aus Abbildung 4-15 zwischen $200\ \text{mV}$ und $250\ \text{mV}$ höher (Einfluss der NH_4Cl -Bedampfung).

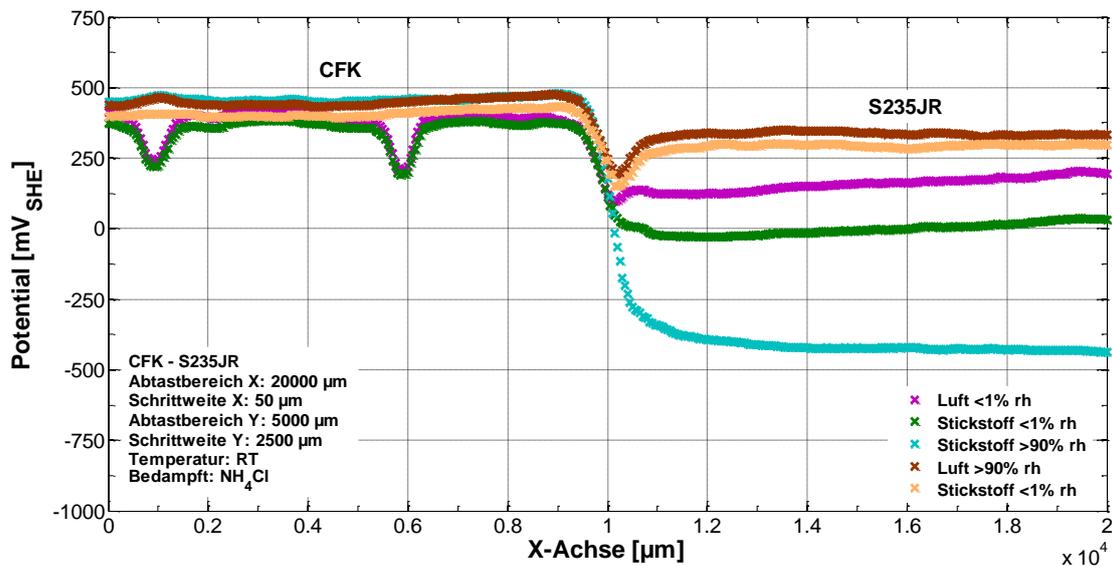


Abbildung 4-18: Korrosionspotentiale eines CFK-S235JR-Übergangs mit NH_4Cl bedampft (C-Fasern quer zur X-Messrichtung).

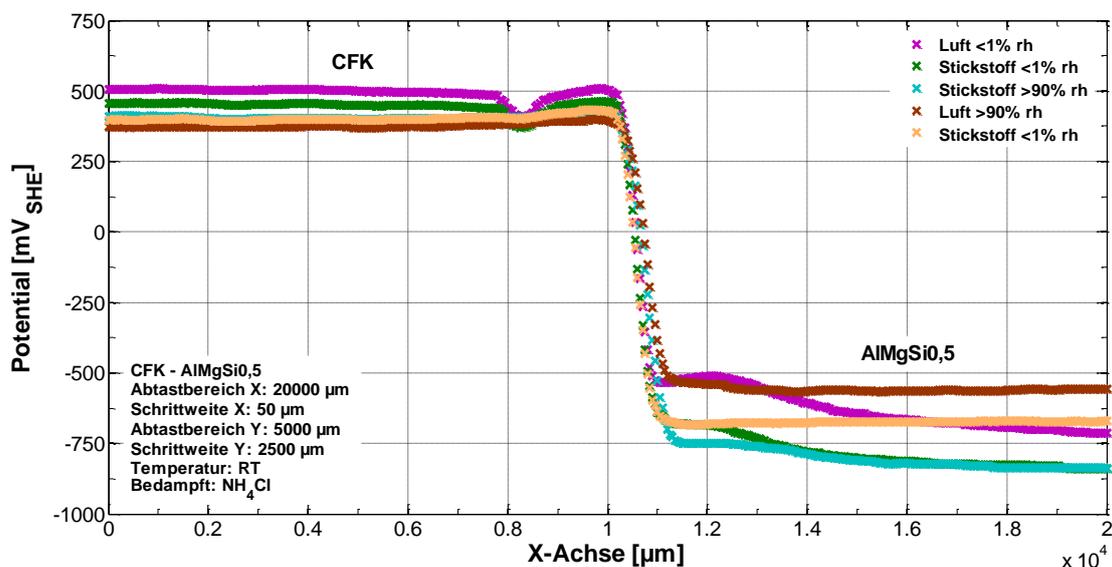


Abbildung 4-19: Korrosionspotentiale eines CFK-AlMgSi0,5-Übergangs mit NH_4Cl bedampft (C-Fasern quer zur X-Messrichtung).

Die Potentialverläufe des mit NH_4Cl bedampften CFK- $\text{AlMgSi}_0,5$ -Übergangs sind in Abbildung 4-19 aufgezeigt. Auch hier ist bei den ersten beiden Bedingungen eine C-Faserbündel-Detektion möglich (Potentialdelle bei etwa $850\ \mu\text{m}$). Die Abhängigkeiten der Korrosionspotentiale von Atmosphäre und Feuchte sind am CFK vergleichbar mit den nicht-bedampften Proben (siehe Abbildung 4-16). Durch die NH_4Cl -Beaufschlagung findet jedoch eine Potentialverschiebung ins Positive von annähernd $150\ \text{mV}$ bis $200\ \text{mV}$ statt. Das Potential der bedampften Aluminiumoberfläche verändert sich primär durch einen Atmosphärenwechsel (Stickstoff \leftrightarrow Luft) und ist ebenso um $150\ \text{mV}$ bis $250\ \text{mV}$ verschoben.

In Abbildung 4-20 sind die auftretenden Potentialdifferenzen zwischen CFK und Metallen für die untersuchten Bedingungen aufgezeigt. Für die Kombination CFK-S235JR bewegen sich diese im Bereich der nicht-bedampften Oberfläche (siehe Abbildung 4-17). Die Ausnahme bildet das Korrosionspotential bei Stickstoff $>90\%$ rh (Schritt 3). Hier beträgt der Potentialunterschied bei NH_4Cl -Bedampfung etwa $850\ \text{mV}$ (Erhöhung um annähernd $350\ \text{mV}$). Die Potentialdifferenzen beim Übergang CFK- $\text{AlMgSi}_0,5$ liegen im Größenbereich der nicht-bedampften Proben entsprechend Abbildung 4-17. Der größte Potentialunterschied stellt sich in Stickstoff bei einer relativen Feuchte von $<1\%$ ein, die geringste Differenz ist in feuchter Luft zu beobachten.

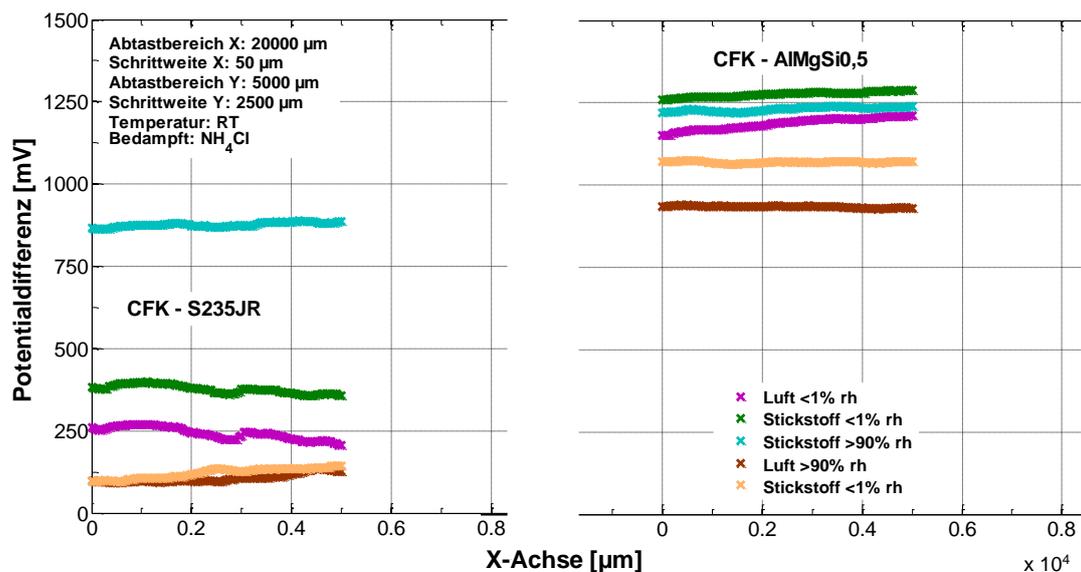


Abbildung 4-20: Potentialdifferenzen für CFK-Metall-Übergänge in Abhängigkeit von Atmosphäre und Feuchte mit NH_4Cl bedampft (C-Fasern quer zur X-Messrichtung).

Zusätzlich werden sämtliche SKP-Messungen an CFK-Metall-Übergängen mit C-Fasern-Längsanordnung (vergleiche Kapitel 3.2.1) durchgeführt. Da die Resultate mit den hier vorgestellten ausgezeichnet korrelieren, wird an dieser Stelle auf eine Visualisierung verzichtet.

In der Literatur sind Potentialmessungen mittels der Raster-Kelvinsonde unter atmosphärischen Bedingungen an kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen kaum bekannt. Diese Messmethodik ergänzt aber die Potentialmessungen in Immersion (OCP und LSV) auf beeindruckende Art und Weise.

Die SKP-Ergebnisse bestätigen, dass das CFK im Reaktionsprozess der Kontaktkorrosion mit Metallen die Kathode repräsentiert. Außerdem sind die Potentialdifferenzen unter atmosphärischen Bedingungen vergleichbar mit denen in Immersion, siehe Tabelle 4-4.

Tabelle 4-4: Vergleich der Potentialdifferenzen der CFK-Metall-Übergänge in Immersion und unter atmosphärischen Bedingungen.

	Messmethodik	Potentialdifferenz CFK-S235JR [mV]	Potentialdifferenz CFK-AlMgSi0,5 [mV]
Immersion	Freies Korrosionspotential (OCP) (Elektrolyt: 0,05 M NaCl / Boratpuffer)	400	1000
	Ruhepotential (LSV) (Elektrolyt: 0,05 M NaCl / Boratpuffer)	400	800
Atmosphäre	Korrosionspotential (SKP) (Bedingung: Luft >90% rh)	200	1000
	Korrosionspotential (SKP) (Bedingung: Stickstoff <1% rh)	580	1250

In feuchter Luft stellt sich eine Korrosionspotentialdifferenz für die Werkstoffpaarung CFK-S235JR von etwa 200 mV, für die Kombination CFK-AlMgSi0,5 von ca. 1000 mV ein. Durch die Möglichkeit eines Atmosphärenwechsels sowie einer Feuchteregeleung kann der Einfluss auf das Korrosionspotential und die sich ausbildende Potentialdifferenz näher untersucht werden. So liegt beispielsweise in Stickstoff bei einer relativen Feuchte von <1% die Potentialdifferenz zwischen CFK und Stahlwerkstoff bei ca. 580 mV und zwischen CFK und Aluminiumlegierung bei etwa 1250 mV (siehe Tabelle 4-4). Aufgrund der erhöhten Potentialunterschiede sind diese Bedingungen aus Sicht der Kontaktkorrosion als äußerst kritisch einzustufen.

Des Weiteren können mit Hilfe der SKP-Technik mögliche Potentialauswirkungen durch entstehende Oberflächenoxide oder bedampfte Oberflächen erfasst werden.

4.2 Kontaktkorrosionsstrommessungen

4.2.1 Immersion

In diesem Kapitel werden die Kontaktkorrosionsstrommessungen zwischen CFK und Metallen in Immersion dargestellt. Die zeitliche Entwicklung des galvanischen Stromflusses für die Werkstoffpaarung CFK-AlMgSi_{0,5} ist in Abbildung 4-21 visualisiert. Zu Beginn ist eine Abnahme der Stromdichte zu beobachten, die auf einen Passivierungsvorgang der Aluminiumlegierung schließen lässt. Im Anschluss bildet sich eine stationäre Stromdichte von $18,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ mit einer Standardabweichung von $\pm 0,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Mittelwertberechnung im Messzeitraum von 5 h bis 24 h) aus. Die fünf Wiederholungsmessungen zeigen einen nahezu identischen Verlauf. Die Reproduzierbarkeit der Messung liegt innerhalb 2,2%.

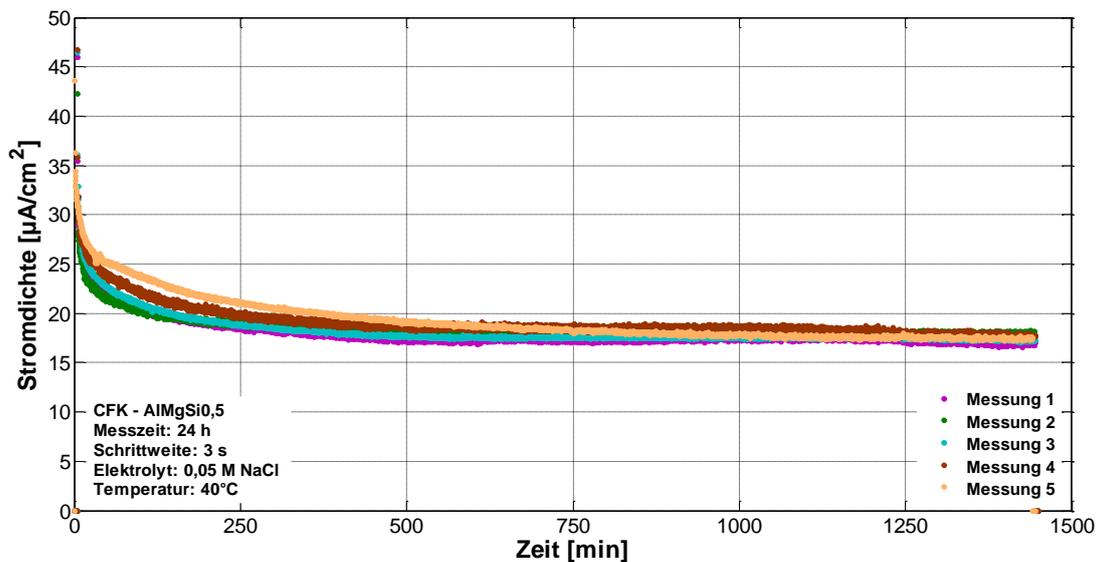


Abbildung 4-21: Kontaktkorrosionsströme der Werkstoffkombination CFK-AlMgSi_{0,5}.

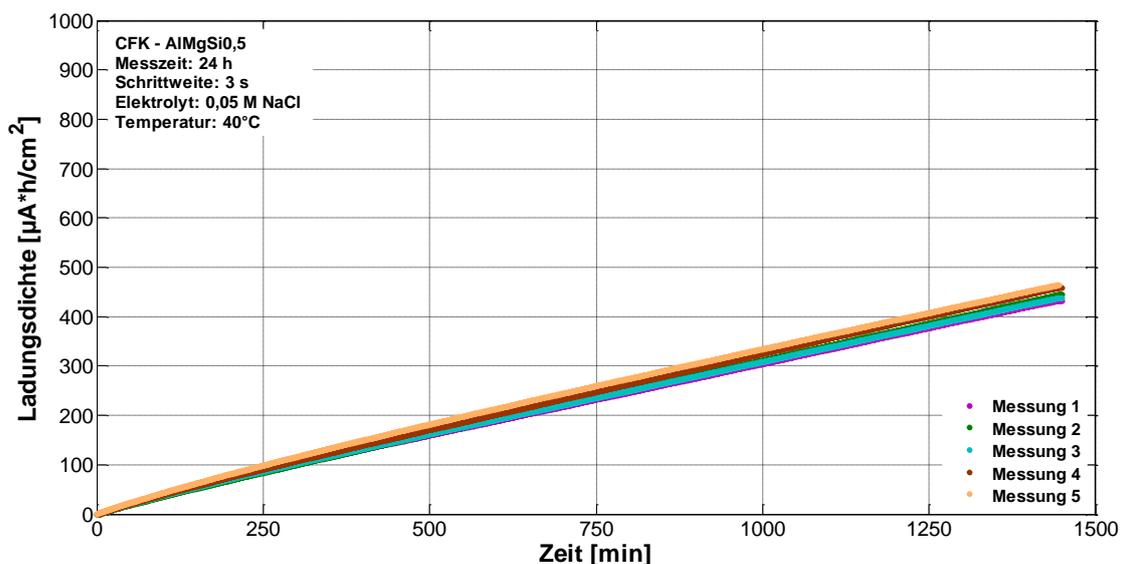


Abbildung 4-22: Ladungsdichten der Werkstoffkombination CFK-AlMgSi_{0,5} – Reproduzierbarkeit.

Diese gute Reproduzierbarkeit der Stromdichtemessungen lässt sich auch durch die übertragenen Ladungsdichten in Abbildung 4-22 bestätigen. Die Integration der Stromdichte über der Zeit ergibt einen nahezu linearen Ladungsdichteverlauf mit einem gemittelten Wert nach 24 h Messzeit von $447,1 \mu\text{A}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ mit einer Standardabweichung von $\pm 13,1 \mu\text{A}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$. Die ZRA-Einzelmessungen sowie die berechneten Mittelwerte und Standardabweichungen für das Kontaktelement CFK-Aluminiumlegierung sind in Tabelle 4-5 wiedergegeben.

Tabelle 4-5: Kontaktkorrosionsströme der Werkstoffkombination CFK-AlMgSi0,5.

Kontaktelement CFK-AlMgSi0,5 (Elektrolyt: 0,05 M NaCl / Temperatur: 40 °C)			
Messung	stationäre Stromdichte [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] (Mittelwertberechnung von 5 h bis 24 h)	Ladungsdichte [$\mu\text{A}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$] (nach 24 h)	
1	17,4	18,0 ($\pm 0,4$)	432,5
2	18,1		444,0
3	17,6		437,7
4	18,4		458,2
5	18,3		463,0
			447,1 ($\pm 13,1$)

Für das Kontaktelement CFK-S235JR sind die Mittelwerte der stationäre Stromdichte von $(23,7\pm 0,7) \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und die in 24 h übertragene Ladungsdichte von $(567,6\pm 14,4) \mu\text{A}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ angegeben. Die Resultate der Einzelmessungen sowie die errechneten Mittelwerte können der Tabelle 4-6 entnommen werden. Da die Reproduzierbarkeit auch hier sehr gut gegeben ist (Standardabweichung der stationären Stromdichte von 3,0%), wird an dieser Stelle auf eine grafische Darstellung der Ergebnisse verzichtet.

Tabelle 4-6: Kontaktkorrosionsströme der Werkstoffkombination CFK-S235JR.

Kontaktelement CFK-S235JR (Elektrolyt: 0,05 M NaCl / Temperatur: 40 °C)			
Messung	stationäre Stromdichte [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] (Mittelwertberechnung von 5 h bis 24 h)	Ladungsdichte [$\mu\text{A}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$] (nach 24 h)	
1	24,8	23,7 ($\pm 0,7$)	587,8
2	23,5		570,2
3	23,2		547,7
4	23,7		563,7
5	23,2		568,7
			567,6 ($\pm 14,4$)

Eine Gegenüberstellung der Kontaktkorrosionsstromdichten der beiden Werkstoffkombinationen CFK-Stahlwerkstoff und CFK-Aluminiumlegierung erfolgt in Abbildung 4-23. Ersichtlich ist bei beiden Materialpaarungen das zunächst transiente Verhalten, das nach etwa 250 min in einen stationären Zustand übergeht. Unter den gegebenen Bedingungen (Elektrolyt: 0,05 M NaCl / Temperatur: 40 °C) ist die galvanische Stromdichte für das Kontaktelement CFK-S235JR höher. Zusätzlich sind die Veränderungen am Metall mittels optischer Aufnahmen dokumentiert (links Ausgangszustand, rechts nach 24 h ZRA-Messung in Immersion). Beim Stahlwerkstoff sind an der Oberfläche deutliche Korrosionserscheinungen bzw. -produkte zu erkennen, wohingegen die Aluminiumoberfläche kaum Veränderungen aufweist.

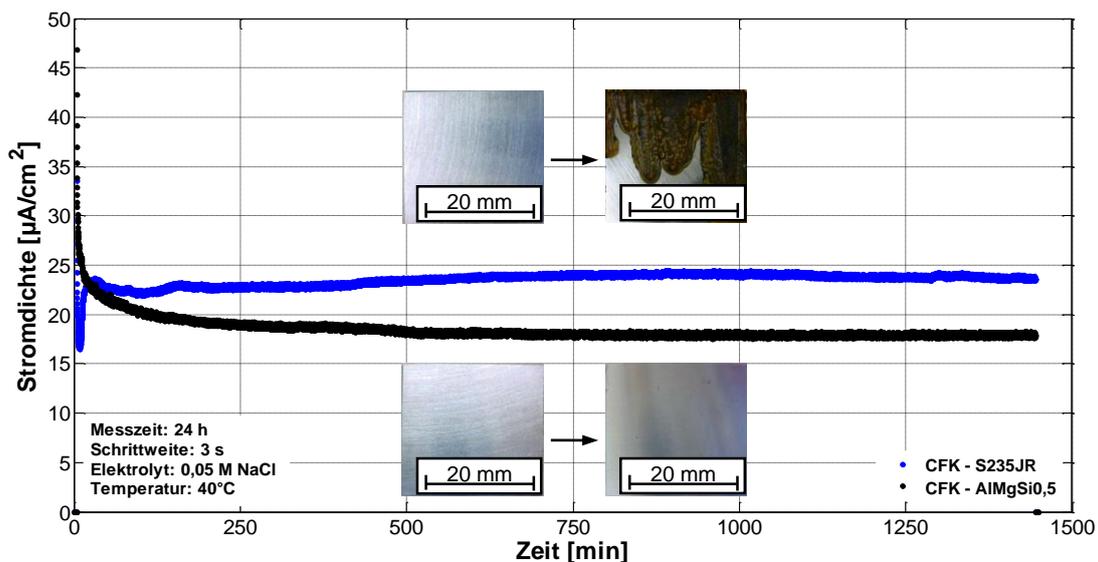


Abbildung 4-23: Vergleich der galvanischen Stromdichten der Kontaktelemente CFK-S235JR und CFK-AlMgSi_{0,5}.

In Abbildung 4-24 ist die zeitliche Entwicklung des pH-Werts für beide Kontaktelemente dargestellt. Für die Werkstoffkombination CFK-S235JR steigt der pH-Wert anfangs stetig an, geht ab ca. 120 min in ein Plateau über (pH-Wert von etwa 6,8) und fällt anschließend kontinuierlich ab. Die Materialpaarung CFK-AlMgSi_{0,5} zeigt einen deutlich abweichenden pH-Wert-Verlauf. Nach einer Abnahme zu Messbeginn bildet sich ein annähernd stationärer Wert von ca. 5,6 aus.

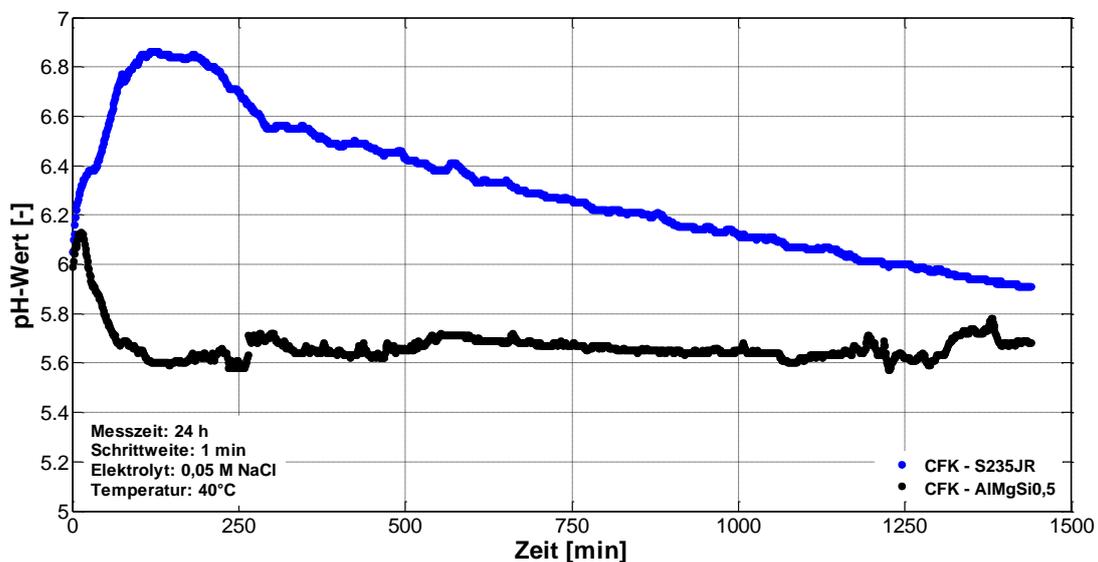


Abbildung 4-24: Entwicklung des pH-Werts bei Kontaktkorrosionsstrommessungen.

Um die Einflussparameter auf die sich einstellende galvanische Stromdichte zu identifizieren, werden diverse Versuchsvariationen durchgeführt. Aus Abbildung 4-25 ist ersichtlich, dass eine Erhöhung der NaCl-Konzentration im Elektrolyten um den Faktor 10 zu keiner veränderten Kontaktkorrosionsstromdichte führt. Ebenso stellt ein Elektrolytwechsel (0,05 M NaCl → 0,05 M NaCl / Boratpuffer) keinen primären Einflussfaktor dar. Deutliche Abweichungen in der galvanischen Stromdichte sind erst mit Temperaturveränderungen verbunden. Abbildung 4-25 veranschaulicht für die Temperaturen 20 °C, 40 °C und 60 °C die sich ausbildende

Kontaktkorrosionsstromdichte. Eine Zunahme der Elektrolyttemperatur bewirkt demnach eine Stromdichteerhöhung.

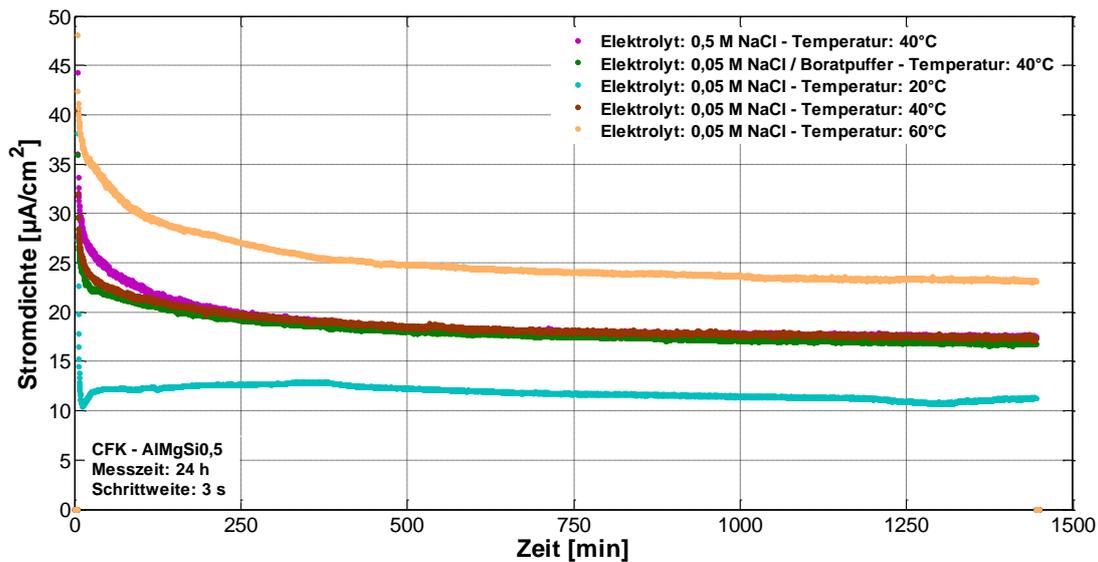


Abbildung 4-25: Einfluss von Elektrolyt, Elektrolytkonzentration und Temperatur auf Kontaktkorrosionsströme der Werkstoffpaarung CFK-AlMgSi_{0,5}.

Eine Zusammenstellung der Temperaturabhängigkeit für das Kontaktelement CFK-AlMgSi_{0,5} ist in Tabelle 4-7 gegeben. Sowohl die stationäre Stromdichte als auch die daraus berechnete Ladungsdichte nehmen mit einer Temperaturerhöhung permanent zu. Ergänzend sind noch die Messwerte für die Variation Elektrolyttyp bzw. -konzentration aufgelistet.

Tabelle 4-7: Einfluss von Elektrolyttyp, -konzentration und Temperatur.

Kontaktelement CFK-AlMgSi_{0,5}			
Elektrolyt	Temperatur [°C]	stationäre Stromdichte [µA/cm²] (Mittelwertberechnung von 5 h bis 24 h)	Ladungsdichte [µA·h/cm²] (nach 24 h)
0,05 M NaCl	20	11,7	283,4
0,05 M NaCl	25	13,4	328,6
0,05 M NaCl	30	14,8	369,9
0,05 M NaCl	35	16,7	418,4
0,05 M NaCl	40	18,0	447,1
0,05 M NaCl	45	20,1	504,4
0,05 M NaCl	50	21,6	542,5
0,05 M NaCl	55	22,9	575,3
0,05 M NaCl	60	24,1	603,7
0,5 M NaCl	40	18,0	450,8
0,05 M NaCl / Boratpuffer	40	17,5	438,3

Als weitere Parameter für die galvanische Stromdichte werden die Elektrolytbewegung sowie die Sauerstoffversorgung der Lösung näher untersucht. Abbildung 4-26 repräsentiert für das Kontaktelement CFK-S235JR vier Elektrolytzustände. Als Referenz wird die ruhende 0,05 M NaCl-Lösung angesehen. Durch das Einbringen einer Rührbewegung mittels Rührfisch wird

der Elektrolyt in Bewegung versetzt und es stellt sich hierdurch eine erhöhte Stromdichte (annähernd Faktor 2,5) ein. Durch eine permanente Spülung der Messlösung mit Luft steigt die galvanische Stromdichte (Faktor ca. 5,5) nochmals deutlich an. Zu berücksichtigen ist, dass durch den Spülvorgang sowohl Bewegung als auch Sauerstoff in den Elektrolyten eingebracht werden. Zur Trennung der beiden Effekte wird die Lösung in einem weiteren Versuch mit Argon gespült. Unter diesen Bedingungen fällt die Kontaktkorrosionsstromdichte auf annähernd Null ab. Demzufolge ist der gelöste Sauerstoff im Elektrolyten der Haupteinflussparameter bei den ZRA-Messungen.

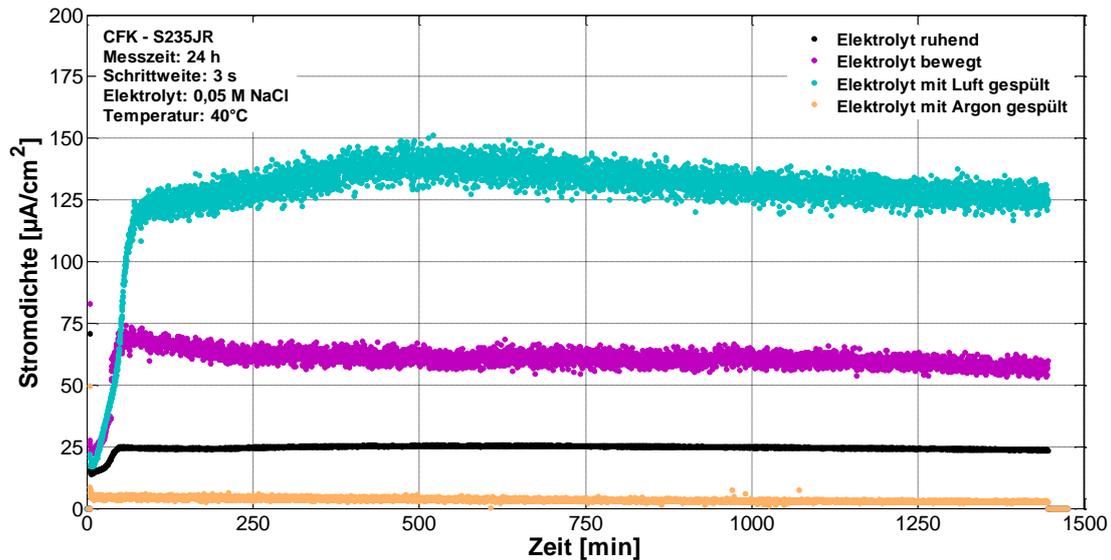


Abbildung 4-26: Einfluss von Bewegung und Sauerstoff im Elektrolyten auf die galvanische Stromdichte – Werkstoffkombination CFK-S235JR.

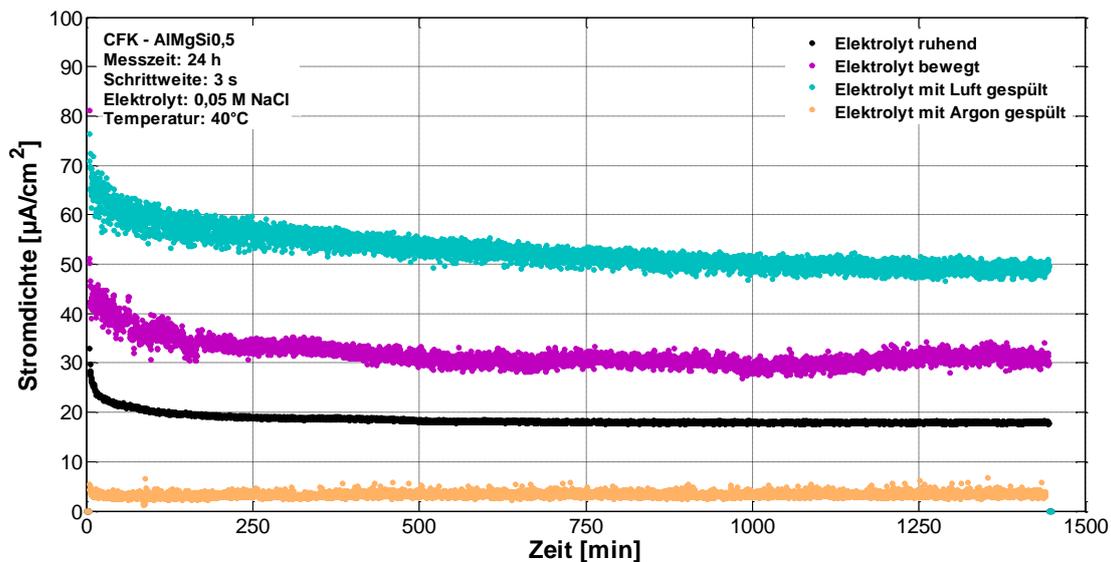


Abbildung 4-27: Einfluss von Bewegung und Sauerstoff im Elektrolyten auf die galvanische Stromdichte – Werkstoffkombination CFK-ALMgSi0,5.

Analoge Resultate treten beim Kontaktelement CFK-AlMgSi_{0,5} nach Abbildung 4-27 auf. Auch hier zeigt sich, dass der Sauerstoff in der Lösung den Haupteinflussfaktor darstellt. Der Verlauf der dazugehörigen Ladungsdichten kann Abbildung 4-28 entnommen werden.

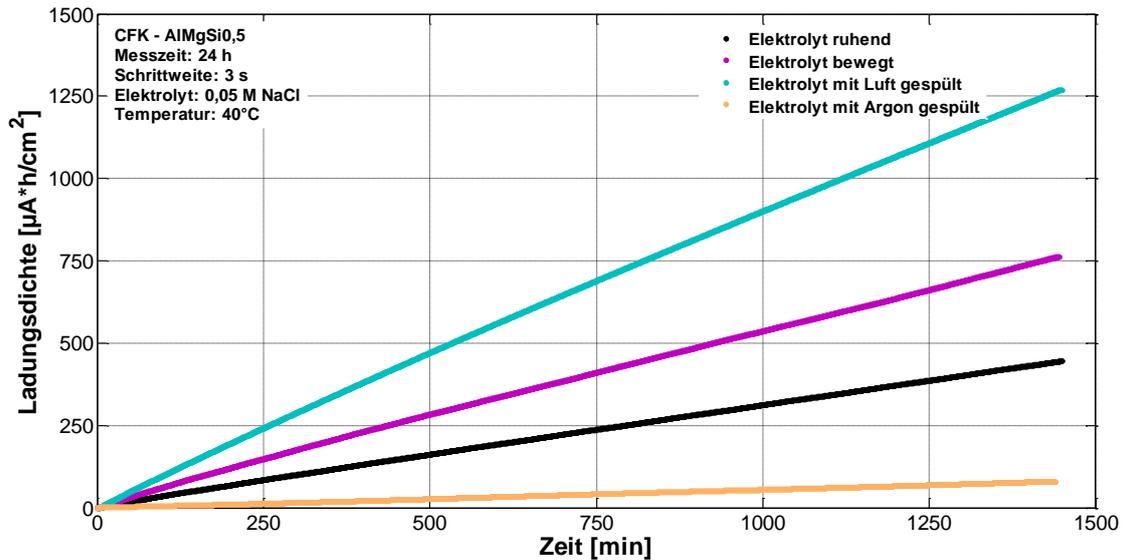


Abbildung 4-28: Einfluss von Bewegung und Sauerstoff im Elektrolyten auf die galvanische Ladungsdichte – Werkstoffkombination CFK-AlMgSi_{0,5}.

Die stationären Strom- und die errechneten Ladungsdichten in Abhängigkeit von den verschiedenen Elektrolytzuständen sind in Tabelle 4-8 aufgelistet.

Tabelle 4-8: Einfluss von Bewegung und Sauerstoff im Elektrolyten.

Kontaktelement CFK-S235JR (Elektrolyt: 0,05 M NaCl / Temperatur: 40 °C)		
Elektrolyt	stationäre Stromdichte [µA/cm²] (Mittelwertberechnung von 5 h bis 24 h)	Ladungsdichte [µA·h/cm²] (nach 24 h)
ruhend	23,7	567,6
bewegt	60,2	1447,6
Luft gespült	132,9	3081,2
Argon gespült	3,2	81,7
Kontaktelement CFK-AlMgSi_{0,5} (Elektrolyt: 0,05 M NaCl / Temperatur 40 °C)		
ruhend	18,0	447,1
bewegt	30,8	762,4
Luft gespült	51,4	1267,0
Argon gespült	3,4	79,4

Die in Kapitel 4.1 detektierten Potentialunterschiede zwischen CFK und Stahlwerkstoff bzw. Aluminiumlegierung führen unter Kontaktelementbedingungen zur Ausbildung von galvanischen Strömen. Die hier ermittelten Ergebnisse korrelieren sehr gut mit den Literaturwerten [146,150,221]. Jedoch sind keine Resultate hinsichtlich der untersuchten Einflussfaktoren

anzutreffen. Die primäre Abhängigkeit des Kontaktkorrosionsstroms vom im Elektrolyten gelösten Sauerstoff kann über die kathodische Teilreaktion am CFK erklärt werden. An der Kathode findet nach Gl. (4-1) eine Sauerstoffreduktion statt, vergleiche Kapitel 2.3.1.



Befindet sich kein gelöster Sauerstoff im System, kann diese Reaktion nicht ablaufen und es stellt sich kein Stromfluss innerhalb des Kontaktelements ein.

Die Zunahme der galvanischen Stromdichte mit steigender Temperatur kann zum einen durch eine erhöhte Diffusionsrate (beschleunigter Sauerstofftransport) und zum anderen durch eine schnellere Reaktionskinetik erklärt werden. Die durch Temperaturzunahme geringere Sauerstofflöslichkeit im Elektrolyten spielt demnach eine eher untergeordnete Rolle.

4.2.2 Atmosphärische Bedingungen

Im Folgenden sind die Kontaktkorrosionsströme zwischen CFK und Metallen unter atmosphärischen Bedingungen gezeigt. Die ZRA-Messungen werden in einer Salzsprühnebelkammer durchgeführt. In Abbildung 4-29 ist der zeitliche Verlauf der galvanischen Stromdichte des Kontaktelements CFK-S235JR für einen Neigungswinkel α von 90° (horizontale Probenlage) dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der starke Anstieg der Stromdichte zu Versuchsbeginn (bis etwa 75 min). Im weiteren Messverlauf fällt der Kontaktkorrosionsstrom rasch ab und es bildet sich ein stationärer Zustand aus. Die beiden dargestellten Kurvenverläufe (Messung 1 und 2) bestätigen die Reproduzierbarkeit des elektrochemischen Versuchs. Nach Tabelle 4-9 ergibt sich ein Mittelwert für die stationäre Stromdichte von $10,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die stationäre galvanische Stromdichte wird im Messzeitraum von 5 h bis 24 h berechnet (gültig für gesamtes Kapitel 4.2.2). Für die Ladungsdichte (zeitliche Integration der Stromdichte über 24 h) wird ein Wert von $317,0 \mu\text{A}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ ermittelt. Die beiden optischen Aufnahmen (Ausgangszustand links, nach ZRA-Messung rechts) zeigen die Ablagerung von Eisenoxiden (relativ gleichmäßige Schicht) auf der Probenoberfläche.

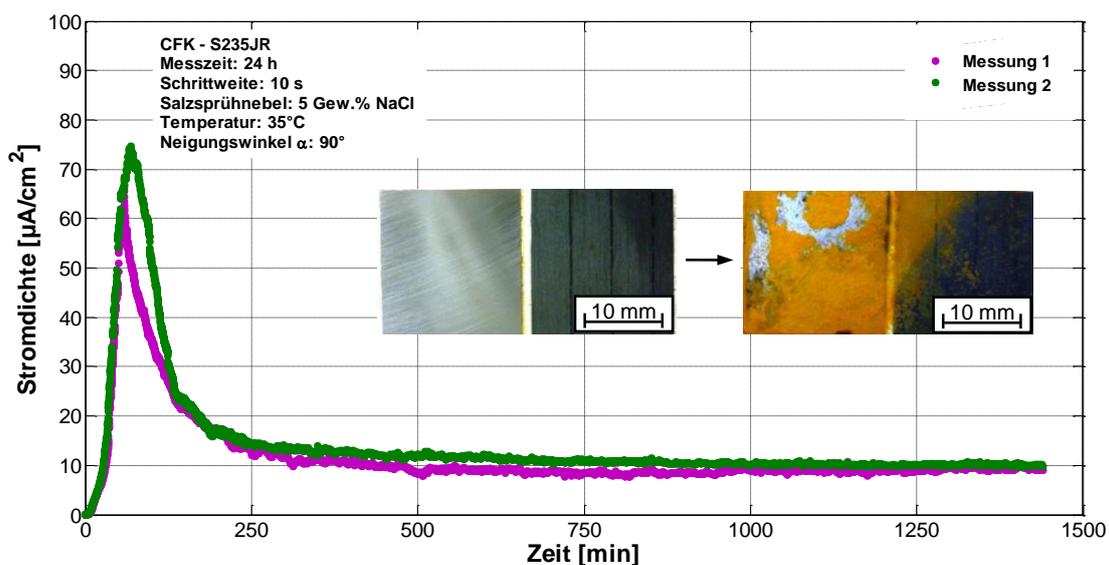


Abbildung 4-29: Kontaktkorrosionsströme der Werkstoffkombination CFK-S235JR – Neigungswinkel $\alpha = 90^\circ$.

Die sich ausbildende Kontaktkorrosionsstromdichte zwischen CFK und S235JR für eine geneigte Probenanordnung von 25° ist in Abbildung 4-30 dargestellt. Der Stahlwerkstoff befindet sich hierbei unterhalb des CFKs (keine über CFK ablaufenden Korrosionsprodukte). Zu Messbeginn ist eine Erhöhung der Stromdichte ersichtlich. Die galvanische Stromdichte verbleibt anschließend auf einem annähernd konstanten Niveau mit einem Mittelwert von $34,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die über den gesamten Versuchszeitraum errechnete Ladungsdichte ergibt sich zu $809,9 \mu\text{A}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$. Aus Tabelle 4-9 sowie der Abbildung 4-30 kann eine gute Reproduzierbarkeit abgelesen werden. Die Bildaufnahmen (Ausgangszustand links, nach ZRA-Messung rechts) zeigen auch hier die Entstehung von Korrosionsprodukten an der S235JR-Oberfläche. Im Vergleich zur horizontalen Anordnung ist eine »läuferförmige« Oxid-Belegung ersichtlich.

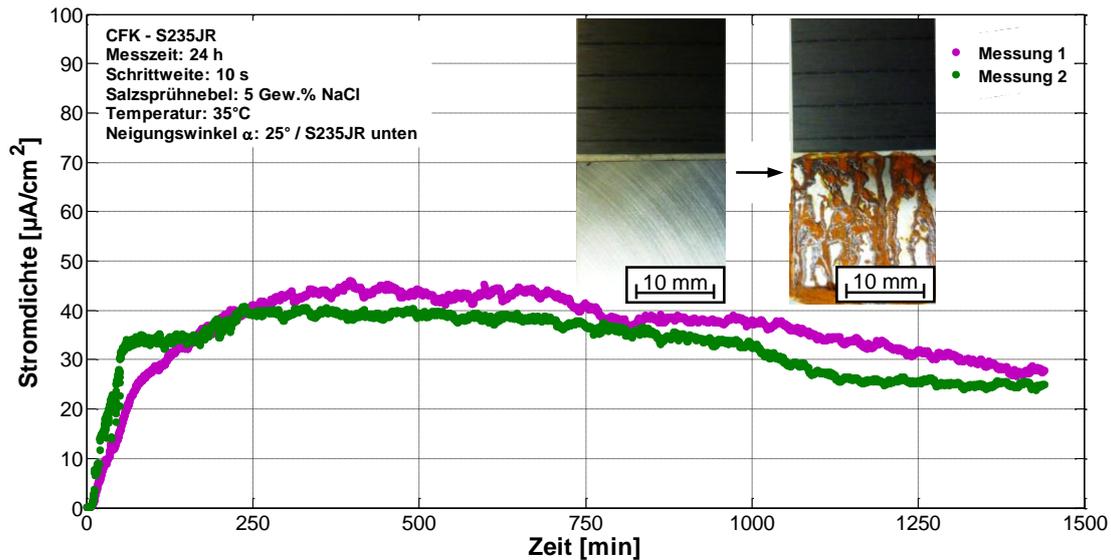


Abbildung 4-30: Kontaktkorrosionsströme der Werkstoffkombination CFK-S235JR – Neigungswinkel $\alpha = 25^\circ$ – S235JR unten.

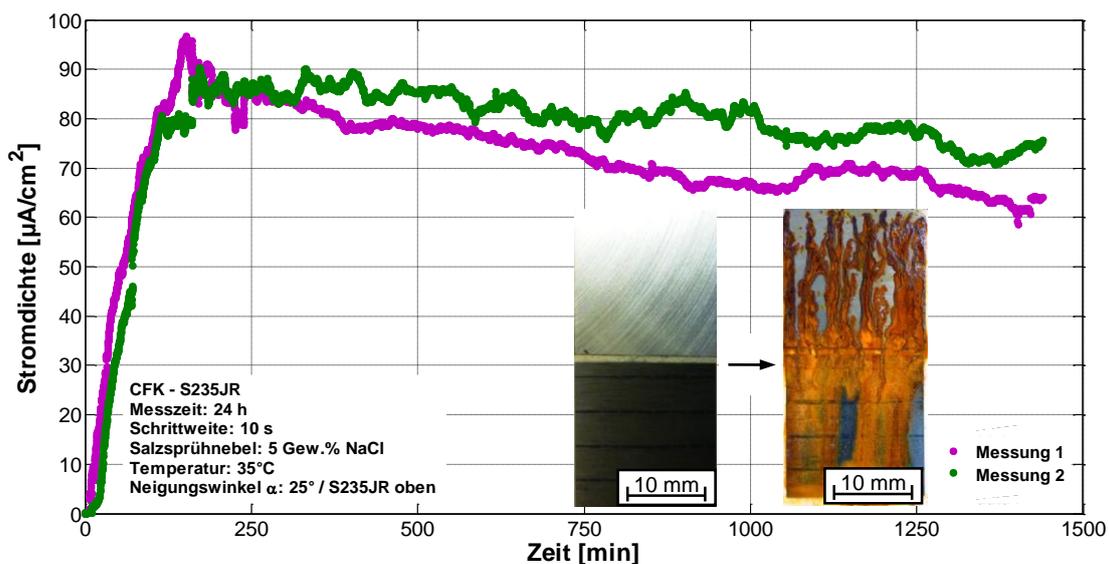


Abbildung 4-31: Kontaktkorrosionsströme der Werkstoffkombination CFK-S235JR – Neigungswinkel $\alpha = 25^\circ$ – S235JR oben.

Aus Abbildung 4-31 können die galvanischen Stromdichten für einen Neigungswinkel von 25° bei Anordnung des Stahlwerkstoffs oberhalb des CFKs entnommen werden. Anfangs steigt die Stromdichte rasch an und nimmt im weiteren Messverlauf kontinuierlich ab. Der aus drei Messungen berechnete stationäre Mittelwert der Stromdichte kann mit 73,6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, die gemittelte Ladungsdichte mit 1736,1 $\mu\text{A}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ angegeben werden. Die Bildaufnahmen (Ausgangszustand links, nach ZRA-Messung rechts) verdeutlichen die auf das CFK fließenden bzw. verfrachteten Korrosionsprodukte.

Eine Zusammenstellung der ZRA-Resultate für das Kontaktelement CFK-S235JR ist für die betrachteten Probenneigungswinkel und -orientierungen in Tabelle 4-9 gegeben. Zudem sind Werte aus Vergleichsmessungen in Immersion mit identischen Versuchsparametern (Elektrolyt: 5 Gew.% NaCl / Temperatur: 35 °C) angegeben.

Tabelle 4-9: Kontaktkorrosionsströme der Materialkombination CFK-S235JR.

Kontaktelement CFK-S235JR (Salzsprühnebel: 5 Gew.% NaCl / Temperatur: 35 °C)						
Messung	α	stat. Stromdichte [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] (Mittelwertberechnung von 5 h bis 24 h)		Ladungsdichte [$\mu\text{A}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$] (nach 24 h)		Anmerkung
1	90°	9,0	10,0	284,7	317,0	
2	90°	10,8		343,5		
3	90°	10,2		322,9		
1	25°	37,6	34,8	867,3	809,9	S235JR unten
2	25°	32,8		790,4		
3	25°	34,0		772,0		
1	25°	70,9	73,6	1712,3	1736,1	S235JR oben
2	25°	79,9		1853,8		
3	25°	70,1		1642,1		
Vergleich Kontaktelement CFK-S235JR in Immersion (Elektrolyt: 5 Gew.% NaCl / Temperatur: 35 °C)						
1		18,2	18,7	434,0	446,2	
2		19,5		463,0		
3		18,5		441,7		

Der Einfluss des Neigungswinkels sowie der Probenorientierung wird ebenso für das Kontaktelement CFK- $\text{AlMgSi}_{0,5}$ untersucht. Abbildung 4-32 stellt die zeitliche Entwicklung der galvanischen Stromdichte für eine horizontale Probenlagerung ($\alpha = 90^\circ$) dar. Nach einem anfänglichen Strommaximum fällt die Stromdichte auf einen stationären Mittelwert von 10,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die zugehörige Ladungsdichte (Integration der Stromdichte über 24 h) ergibt einen Wert von 317,9 $\mu\text{A}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$. Eine gute Reproduzierbarkeit ist anhand der gezeigten Kurvenverläufe (Messung 1 und 2) auch hier ersichtlich. Die Bilder (Ausgangszustand links, nach ZRA-Messung rechts) visualisieren darüber hinaus die Ablagerung von Aluminiumoxiden an der Probenoberfläche.

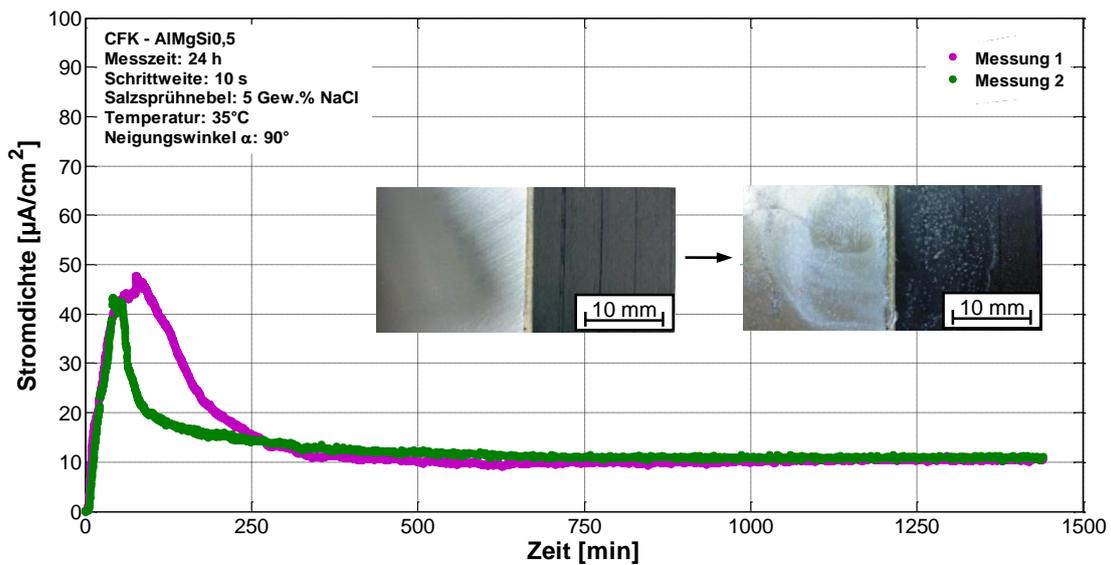


Abbildung 4-32: Kontaktkorrosionsströme der Werkstoffkombination CFK-ALMgSi_{0,5} – Neigungswinkel $\alpha = 90^\circ$.

Die Kontaktkorrosionsstromdichten für eine geneigte Probenlagerung ($\alpha = 25^\circ$) bei Anordnung der Aluminiumlegierung unterhalb des CFKs sind in Abbildung 4-33 repräsentiert. Innerhalb der ersten 30 Minuten findet ein steiler Anstieg der Stromdichte statt, die im weiteren Versuchsverlauf geringfügig abnimmt. Es stellt sich eine gemittelte stationäre galvanische Stromdichte von $37,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sowie eine übertragene Ladungsdichte von $929,2 \mu\text{A}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ ein, siehe Tabelle 4-10. Beide dargestellten Kurven zeigen eine gute Übereinstimmung. Die Entstehung von Korrosionsprodukten am Aluminium bestätigt die Bilddokumentation (Ausgangszustand links, nach ZRA-Messung rechts). Diese Oxide können aufgrund der Probenorientierung (ALMgSi_{0,5} an der Unterseite) nicht über das CFK ablaufen.

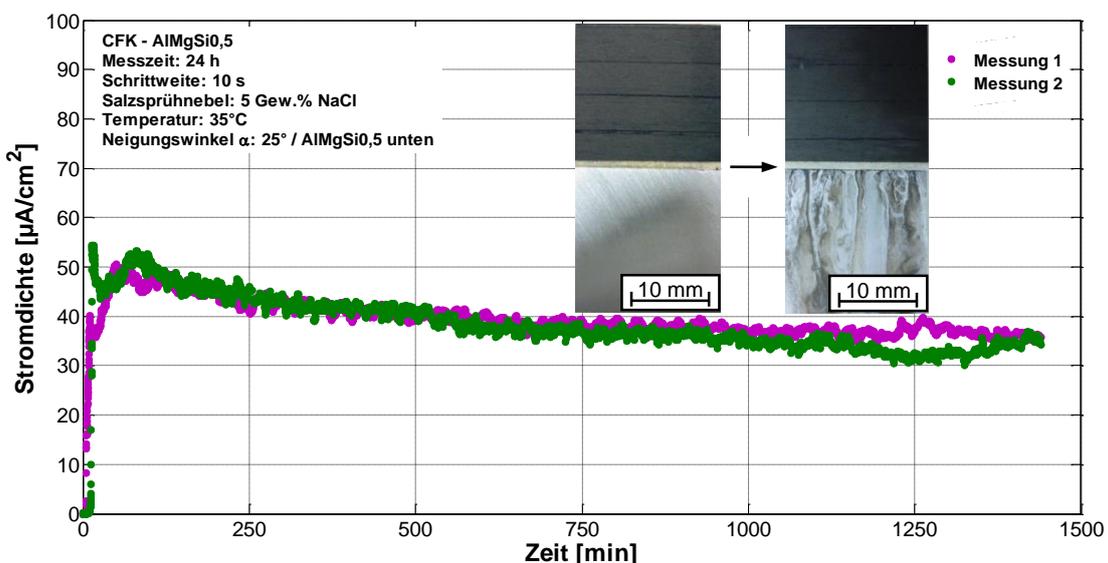


Abbildung 4-33: Kontaktkorrosionsströme der Werkstoffkombination CFK-ALMgSi_{0,5} – Neigungswinkel $\alpha = 25^\circ$ – ALMgSi_{0,5} unten.

Der Abbildung 4-34 können die galvanischen Stromdichten für die Anordnung der Aluminiumlegierung oberhalb des CFKs bei $\alpha = 25^\circ$ entnommen werden. Die Kurvenverläufe sind nahezu identisch mit denen in Abbildung 4-33. Demzufolge beeinflussen über das CFK ablaufende Korrosionsprodukte des Aluminiums die sich ausbildende Kontaktkorrosionsstromdichte nicht. Die Detektion dieser kann mittels optischer Aufnahmen (Ausgangszustand links, nach ZRA-Messung rechts) vollzogen werden. Im Gegensatz zur CFK-S235JR-Kombination sind deutlich weniger Al-Korrosionsprodukte sichtbar.

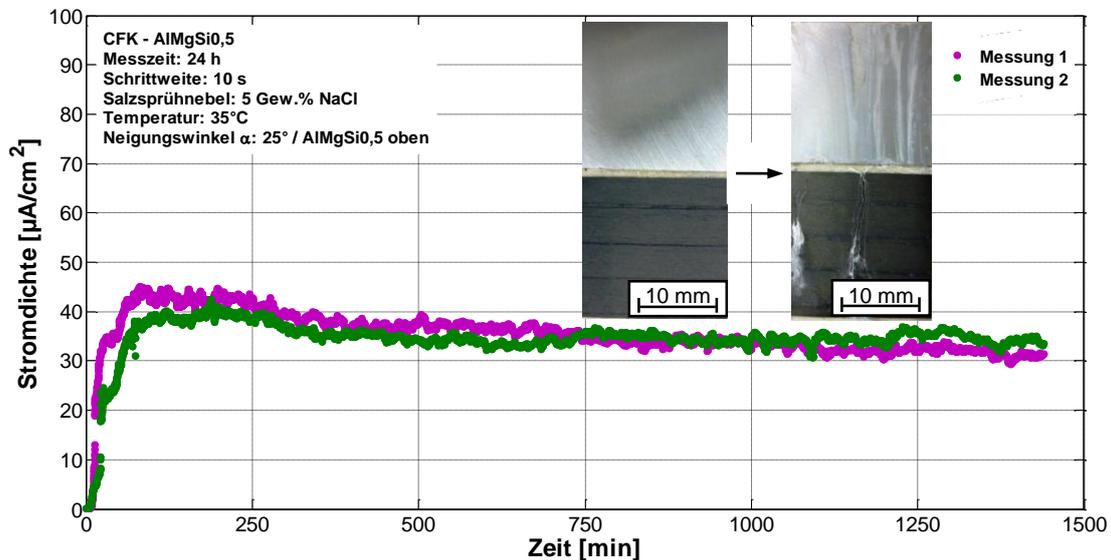


Abbildung 4-34: Kontaktkorrosionsströme der Werkstoffkombination CFK-ALMgSi0,5 – Neigungswinkel $\alpha = 25^\circ$ – ALMgSi0,5 oben.

Tabelle 4-10: Kontaktkorrosionsströme der Materialkombination CFK-ALMgSi0,5.

Kontaktelement CFK-ALMgSi0,5 (Salzsprühnebel: 5 Gew.% NaCl / Temperatur: 35 °C)						
Messung	α	stat. Stromdichte [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] (Mittelwertberechnung von 5 h bis 24 h)		Ladungsdichte [$\mu\text{A}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$] (nach 24 h)		Anmerkung
1	90°	10,3	10,8	327,9	317,9	
2	90°	11,2		307,8		
3	90°	11,0		317,9		
1	25°	38,2	37,3	946,8	929,2	ALMgSi0,5 unten
2	25°	36,3		916,5		
3	25°	37,3		924,3		
1	25°	34,3	35,5	849,8	859,1	ALMgSi0,5 oben
2	25°	34,5		827,2		
3	25°	37,8		900,2		
Vergleich Kontaktelement CFK-ALMgSi0,5 in Immersion (Elektrolyt: 5 Gew.% NaCl / Temperatur: 35 °C)						
1		13,8	13,6	345,8	342,6	
2		13,8		345,9		
3		13,2		336,2		

Eine Zusammenfassung der ZRA-Ergebnisse für das Kontaktelement CFK- $\text{AlMgSi}_{0,5}$ ist für die betrachteten Probenneigungswinkel und -orientierungen in Tabelle 4-10 aufgezeigt. Als Referenz sind Kontaktkorrosionsstrommessungen in Immersion mit identischen Versuchsparametern (Elektrolyt: 5 Gew.% NaCl / Temperatur: 35 °C) wiedergegeben.

Eine grafische Gegenüberstellung hinsichtlich des Probenneigungswinkels α sowie des Einflusses ablaufender Korrosionsprodukte (über CFK bzw. Kathodenfläche) erfolgt in Abbildung 4-35 für das Kontaktelement CFK-S235JR und in Abbildung 4-36 für die Werkstoffkombination CFK- $\text{AlMgSi}_{0,5}$.

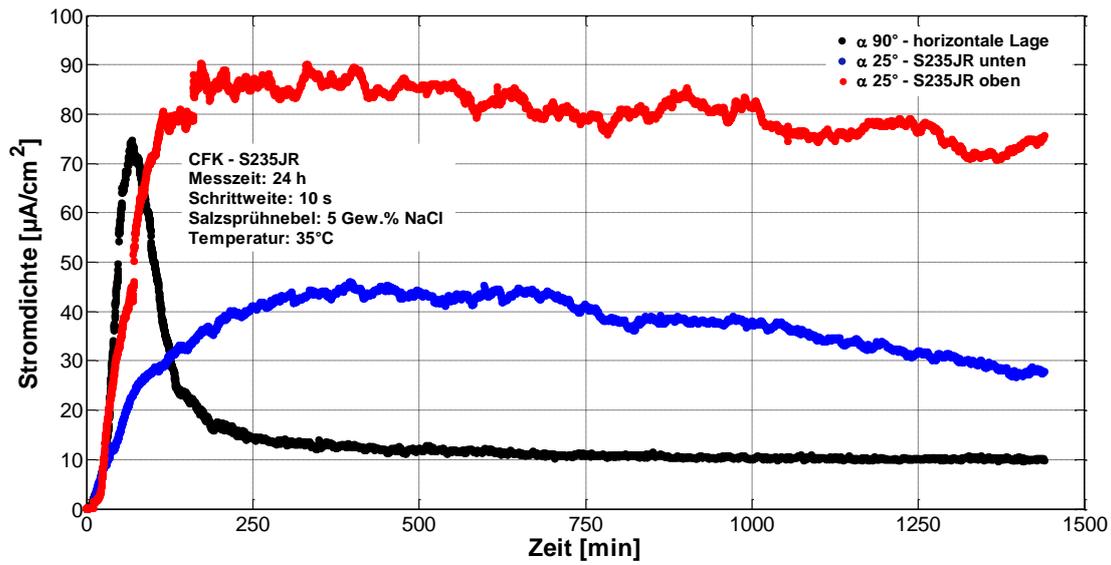


Abbildung 4-35: Einfluss des Neigungswinkels sowie der Probenorientierung auf die galvanischen Ströme des Kontaktelements CFK-S235JR.

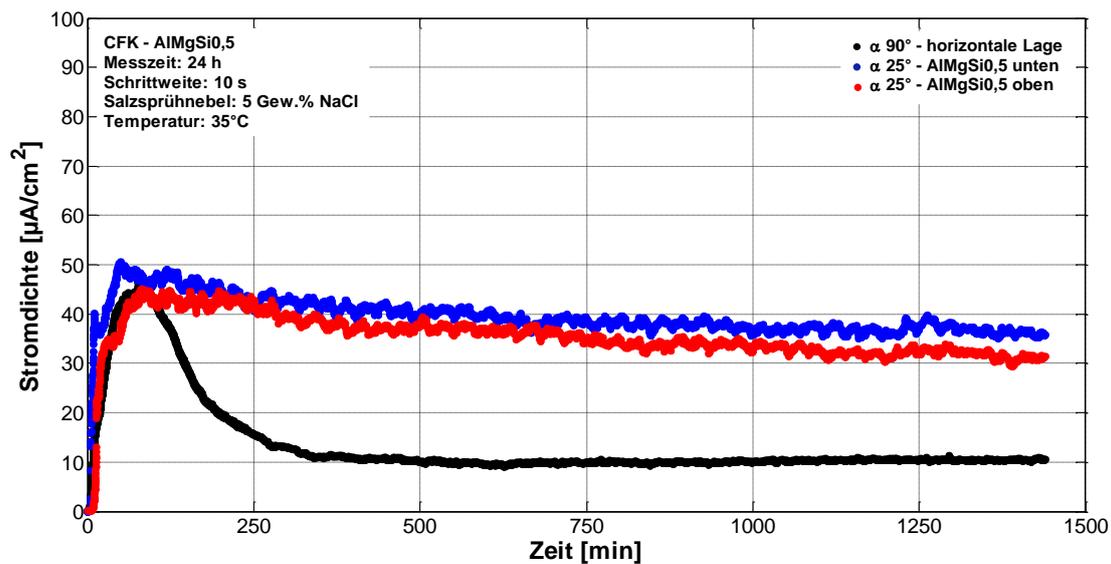


Abbildung 4-36: Einfluss des Neigungswinkels sowie der Probenorientierung auf die galvanischen Ströme des Kontaktelements CFK- $\text{AlMgSi}_{0,5}$.

Bei den untersuchten galvanischen Elementen ist zu Messbeginn (etwa 75 min bis 100 min) ein rascher Anstieg der Stromdichten ersichtlich. Als Erklärung hierfür kann primär die Ausbildung des Salzsprühnebels in der Klimakammer und die damit verbundene Probenbenetzung angeführt werden. Möglicherweise sind aber auch noch der Temperaturanstieg ($RT \rightarrow 35\text{ °C}$) sowie die zu Versuchsbeginn aktiven Oberflächen (keine Belegung durch Korrosionsprodukte) zu berücksichtigen.

Eine signifikante Abhängigkeit der galvanischen Stromdichte vom Probenneigungswinkel ist bei den untersuchten Kontaktelementen festzustellen. Bei der horizontalen Probenlagerung stellt sich für beide Werkstoffpaarungen eine gemittelte stationäre Stromdichte von etwa $10\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ein. Dieser geringe Wert kann über eine dickere Elektrolytschicht erklärt werden. Wie bereits bei den ZRA-Immersionsversuchen beschrieben (Kapitel 4.2.1) stellt der Sauerstofftransport die Haupteinflusskomponente bei galvanischen Strommessungen dar. Eine dicke Elektrolytschicht vermindert die Sauerstoffversorgung an der Probenoberfläche und verringert demzufolge die Stromdichte. Die Werte der Immersionsversuche aus Tabelle 4-9 und Tabelle 4-10 korrelieren aus diesem Grund annähernd mit den ZRA-Resultaten unter atmosphärischen Bedingungen bei horizontaler Probenlagerung. Außerdem lässt sich damit der rasche Abfall der Stromdichte bei $\alpha = 90^\circ$ erklären. Hier führt zunächst die Probenbenetzung durch Ausbildung des Salzsprühnebels zu einem Stromanstieg. Im weiteren Messverlauf nimmt jedoch die Filmstärke kontinuierlich zu und mindert die galvanische Stromdichte.

Bei einer Probenneigung bleibt die Elektrolytschichtdicke dünner, verbessert dadurch die Sauerstoffversorgung und führt zu einem erhöhten Stromfluss, entsprechend Abbildung 4-37.

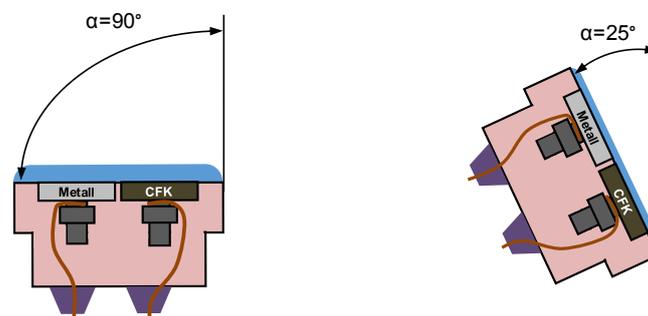


Abbildung 4-37: Einfluss des Probenneigungswinkels auf die Elektrolytfilmdicke.

Der Einfluss der Probenorientierung (Metall oberhalb oder unterhalb des CFKs) ist insbesondere beim Kontaktelement CFK-S235JR zu erkennen. Die über das CFK fließenden Eisenoxide (Fe-Ionen und auf CFK gebildete OH^- -Ionen bilden relativ schwer lösliche Eisenoxid-Hydroxide \rightarrow Niederschlag von Rost) vergrößern die Kathodenfläche (Epoxidharz wird von leitfähigen Korrosionsprodukten abgedeckt \rightarrow Flächenanstieg) und erhöhen den Kontaktkorrosionsstrom erheblich, siehe Abbildung 4-35. Bei der Werkstoffkombination CFK- $\text{AlMgSi}_{0,5}$ zeigen Al-Korrosionsprodukte (nichtleitend) keinerlei Einfluss auf die sich ausbildende Stromdichte, vergleiche Abbildung 4-36.

ZRA-Messungen von Kontaktelementen unter atmosphärischen Bedingungen (Salzsprühnebelkammer) sind in der Literatur bisher nicht anzutreffen.

4.3 Charakterisierung und Aktivierung von C-Fasern

4.3.1 Differenzierung von unbehandelten und beschichteten C-Fasern

In Kapitel 4.3.1 wird eine Differenzierung von unbehandelten und beschichteten (Polyethylenglycol-Basis – PEG) C-Fasern mittels verschiedener elektrochemischer und spektroskopischer Messmethoden durchgeführt.

Abbildung 4-38 zeigt den zeitlichen Verlauf der freien Korrosionspotentiale. Beim CFK liegt das freie Korrosionspotential bei ca. 90 mV (Korrelation mit Kapitel 4.1.1), für die unbehandelten C-Fasern beträgt es etwa 160 mV und für die beschichteten C-Fasern ca. 280 mV.

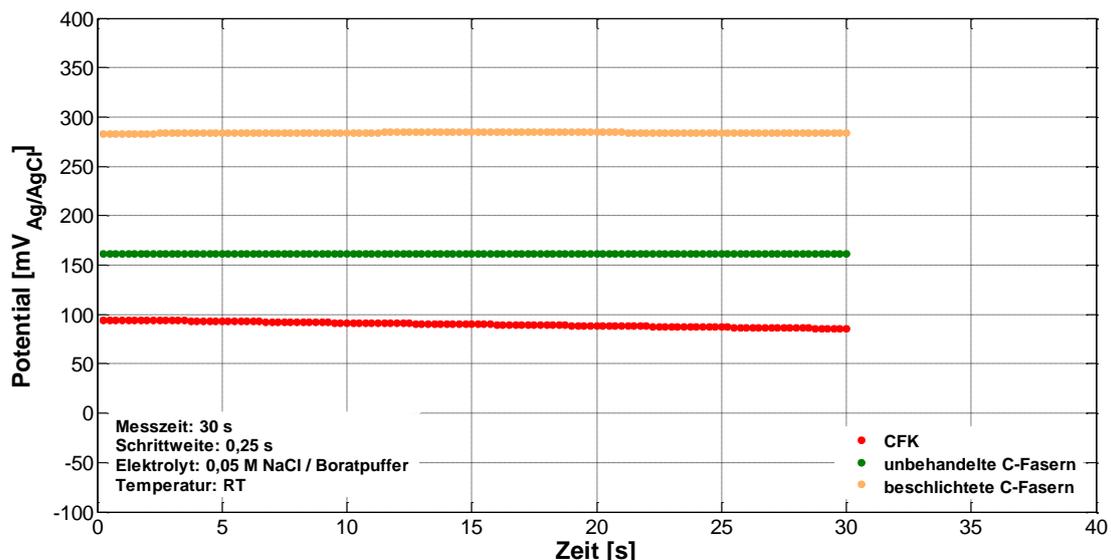


Abbildung 4-38: Freie Korrosionspotentiale von CFK, unbehandelten und beschichteten C-Fasern.

Als weitere elektrochemische Messmethodik zur Fasercharakterisierung kann die Zyklovoltammetrie eingesetzt werden.

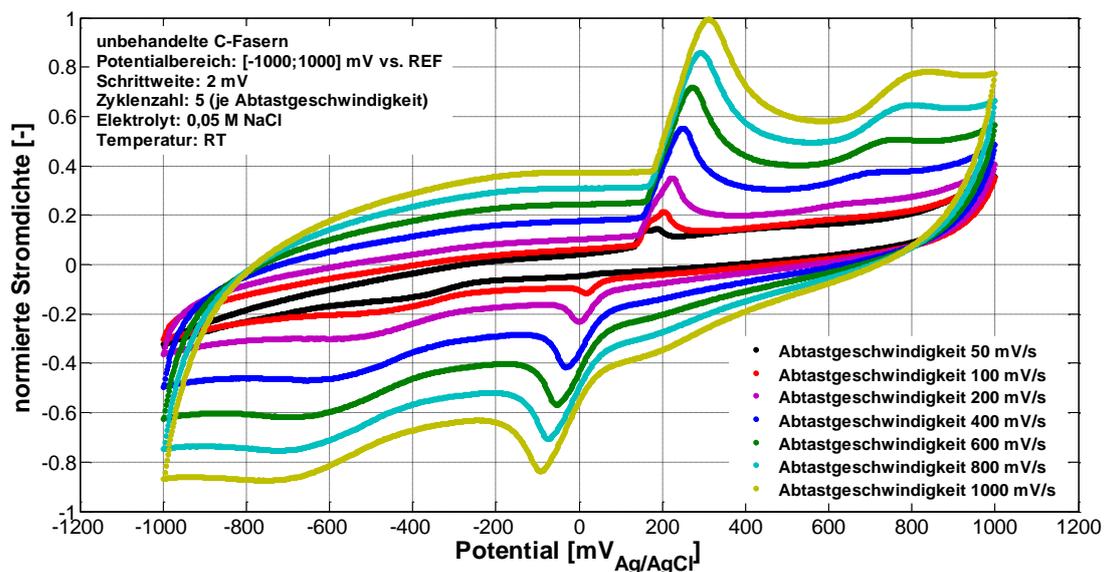


Abbildung 4-39: Normierte Stromdichte über Potential bei verschiedenen Abtastgeschwindigkeiten – unbehandelte C-Fasern.

Für unbehandelte C-Fasern sind die CV-Kurven (jeweils fünf Zyklen) für unterschiedliche Abtastgeschwindigkeiten in Abbildung 4-39 dargestellt. Zu erkennen sind zwei Oxidationspeaks bei ca. 250 mV und 750 mV sowie zwei Reduktionspeaks bei etwa -50 mV und -600 mV. Sowohl die Peakposition als auch die -höhe sind von der Abtastgeschwindigkeit abhängig. Die CV-Kurven für die beschichteten C-Fasern sind in Abbildung 4-40 für verschiedene Abtastgeschwindigkeiten zusammengefasst. Hier kommt es zu keiner Ausbildung von Oxidations- und Reduktionspeaks. Bei allen CV-Messungen ist jeweils der dritte Zyklus der entsprechenden Abtastgeschwindigkeiten visualisiert. Außerdem wird die Stromdichte normiert, da eine exakte Oberflächenbestimmung der C-Fasern nicht möglich ist. Der konstante Skalierungsfaktor wird dabei so gewählt, dass die betragsmäßig größte Stromdichte den Wert eins ergibt.

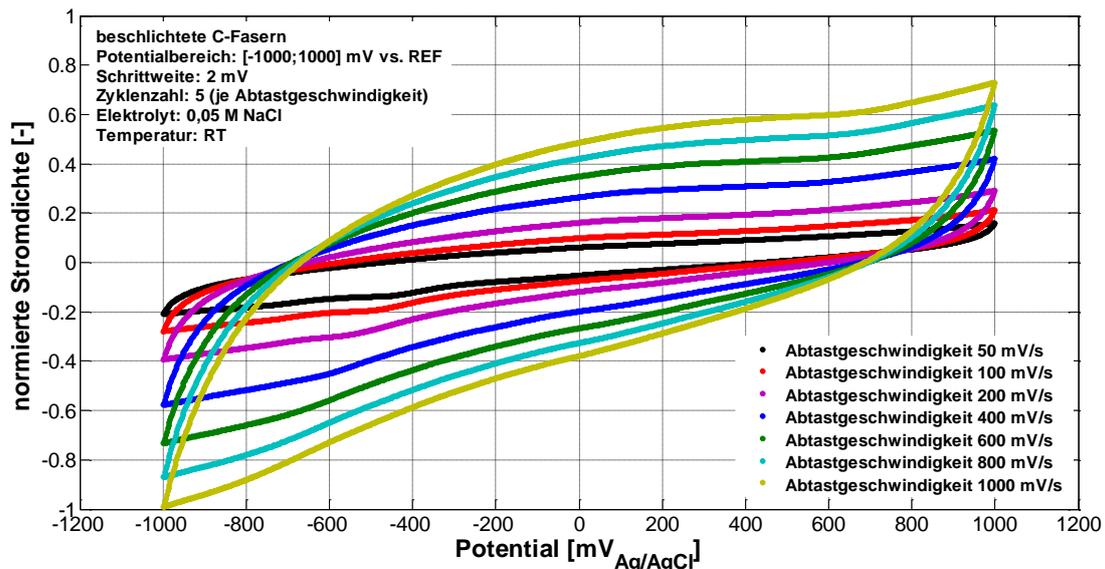


Abbildung 4-40: Normierte Stromdichte über Potential bei verschiedenen Abtastgeschwindigkeiten – beschichtete C-Fasern.

Die erhaltenen Resultate bezüglich des Einflusses der CFK-Matrix sowie einer Beschichtung auf das freie Korrosionspotential von C-Fasern (nach Abbildung 4-38) können mit Literaturdaten [149] sehr gut in Einklang gebracht werden. Die bei der Zyklovoltammetrie auftretenden Peaks an unbehandelten Kohlenstofffasern können durch die Bildung von funktionellen Gruppen an der Oberfläche erklärt werden. Eine detaillierte Betrachtung bzw. Erklärung dieses Sachverhalts findet in Kapitel 4.3.2 statt. Eine dünne Polymerschicht (Schlichte) verhindert die Bildung solch funktioneller Gruppen und hemmt somit die Peakausbildung im CV.

Eine Differenzierung zwischen unbehandelten und beschichteten C-Fasern kann auch mittels XPS-Analyse erfolgen, siehe Abbildung 4-41. Zum einen ist eine signifikante Unterscheidung hinsichtlich der Elementverteilungen möglich. Bei den unbehandelten C-Fasern ist ein Anteil des Kohlenstoffs von 92,4 Atom-%, des Sauerstoffs von 6,0 Atom-% und des Stickstoffs von 1,6 Atom-% vorhanden. Durch die Beschichtung nehmen die Konzentrationen des Kohlenstoffs auf 79,1 Atom-% sowie des Stickstoffs auf 0,4 Atom-% ab. Dementsprechend ist eine erhebliche Zunahme des Sauerstoffs auf 20,5 Atom-% zu beobachten. Zum anderen kann anhand der Form des C 1s Peaks eine Unterscheidung erfolgen. Unbehandelte C-Fasern sind primär durch die ausgeprägten Bindungsverhältnisse C–C bzw. C=C (Peak I bei 285 eV) gekennzeichnet. Die applizierte Polyethylenglycol-Schlichte liefert hingegen den charakteristischen Verlauf mit zwei Peaks (Peak I und II nach Tabelle 2-3).

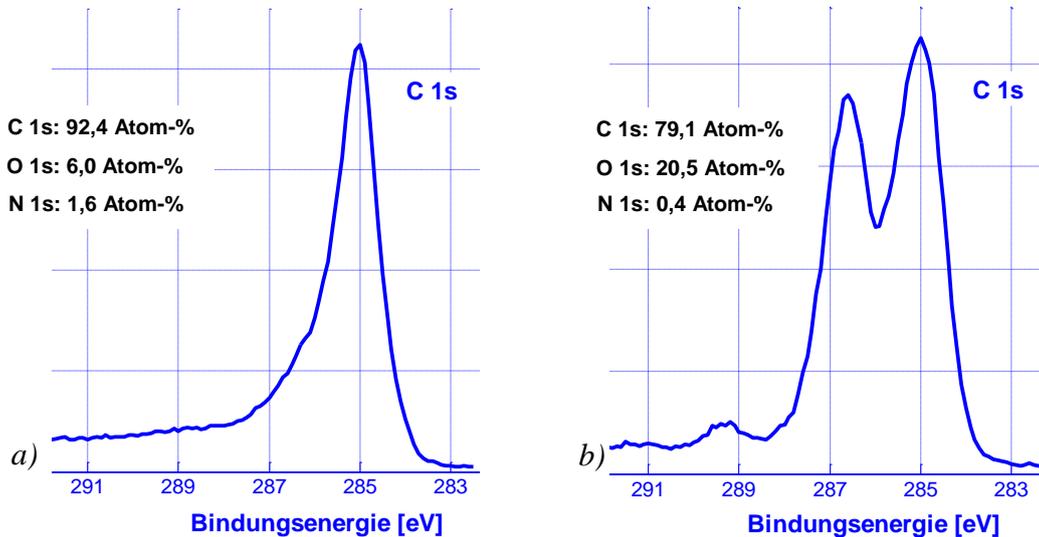


Abbildung 4-41: Differenzierung von Kohlenstofffasern mittels XPS

- a) Unbehandelte C-Fasern.
 b) Beschlichtete C-Fasern.

4.3.2 Faseraktivierung mittels Zyklovoltammetrie

Zur Klärung der in Kapitel 4.3.1 auftretenden Oxidations- und Reduktionspeaks an unbehandelten C-Fasern werden in diesem Abschnitt weitere CV-Messungen am CFK mit verschiedenen Parametern durchgeführt. Abbildung 4-42 visualisiert CV-Kurven von unterschiedlichen Zyklen bei einer Abtastgeschwindigkeit von 400 mV/s in 0,05 M NaCl / Boratpuffer. Zu erkennen sind ein ausgeprägter Oxidationspeak bei ca. 150 mV und zwei geringe Reduktionspeaks bei ca. 0 mV und etwa -600 mV. Für den Oxidationspeak ist der Verlauf nochmals etwas detaillierter dargestellt. Sehr deutlich kann hier die Abnahme des Peakstroms mit zunehmender Zyklenzahl beobachtet werden. Nach etwa 75 Durchläufen ist kein Peak mehr zu detektieren.

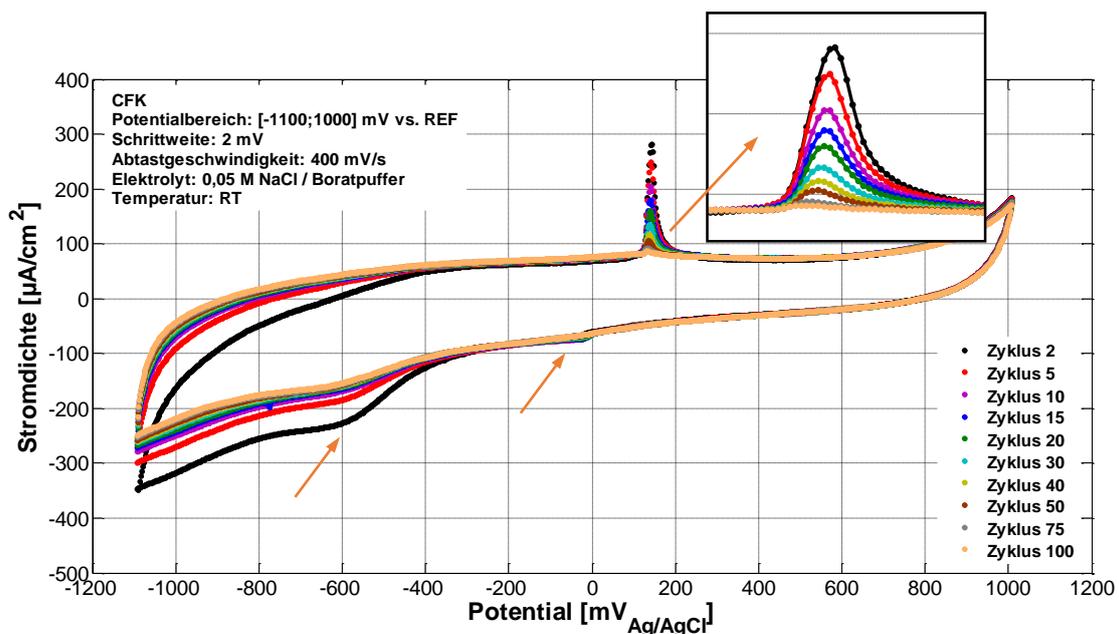


Abbildung 4-42: Entwicklung der Oxidations- und Reduktionspeaks am CFK für verschiedene Zyklen.

Abbildung 4-43 zeigt den Einfluss der Abtastgeschwindigkeit auf die Peakhöhe und -position in Boratpuffer. Jeweils der dritte Zyklus von insgesamt fünf Durchläufen pro Abtastgeschwindigkeit ist in den nachfolgenden Diagrammen eingetragen. Mit steigender Scangeschwindigkeit ist eine Zunahme des Peakstroms bei annähernd konstantem Peakpotential zu erkennen.

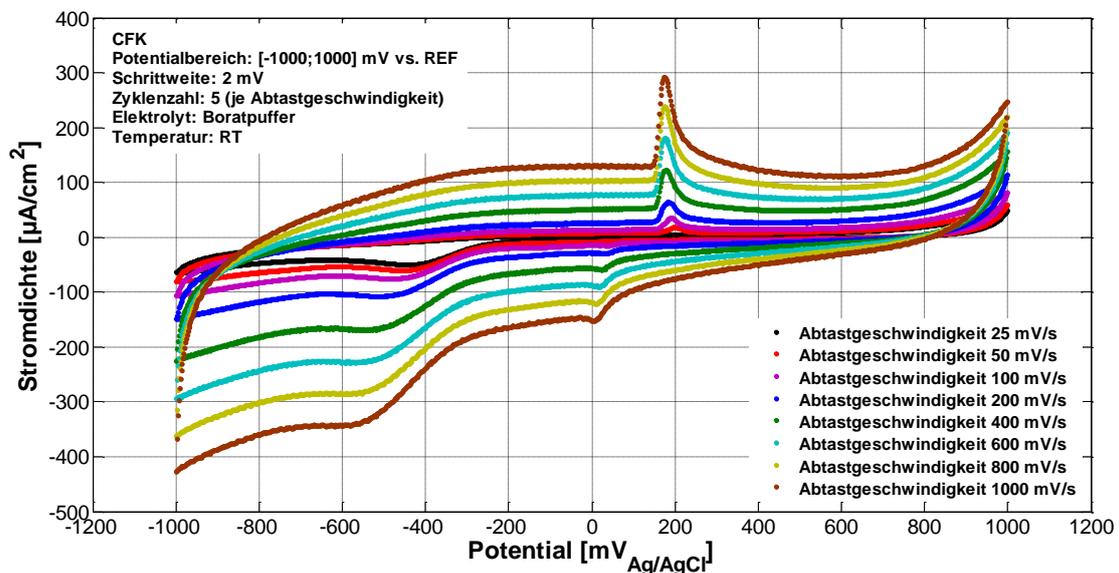


Abbildung 4-43: Oxidations- und Reduktionspeaks am CFK für unterschiedliche Abtastgeschwindigkeiten in Boratpuffer.

Um eine mögliche Auswirkung des Elektrolyten hinsichtlich Peakausbildung zu erfassen, werden zykelvoltammetrische Versuche in diversen Lösungen durchgeführt. Abbildung 4-44 enthält die aufgenommenen CV-Kurven in 0,05 M NaCl-Lösung. Hier sind nahezu analoge Kurvenverläufe zu Abbildung 4-43 mit identischer Peakausprägung und -lage (Oxidationspeak bei ca. 150 mV, Reduktionspeaks bei etwa 0 mV und -550 mV) zu sehen. Es ist ebenfalls keine Peakverschiebung mit zunehmender Scangeschwindigkeit detektierbar.

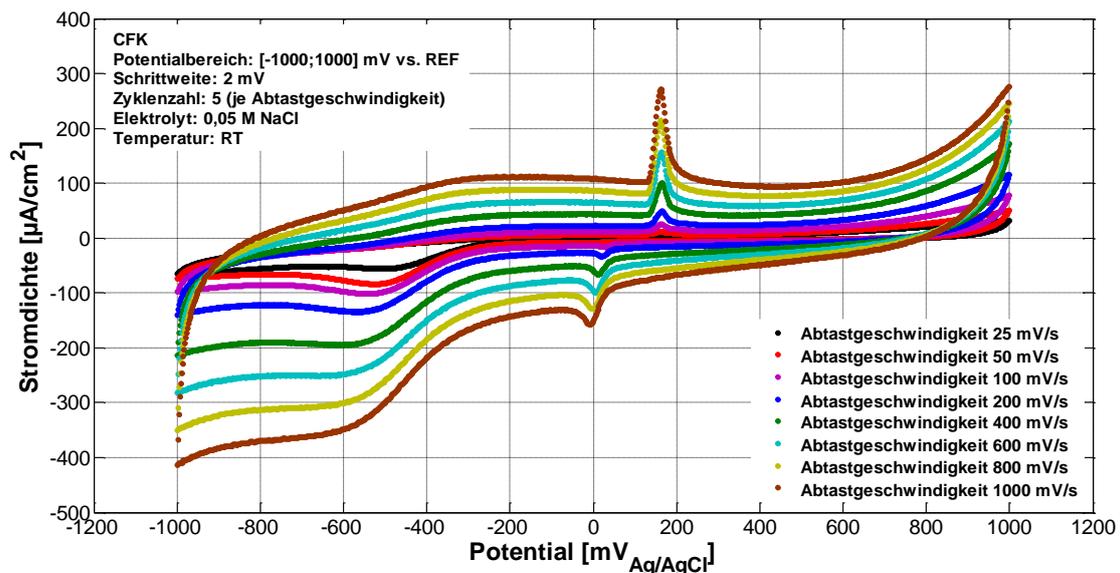


Abbildung 4-44: Oxidations- und Reduktionspeaks am CFK für unterschiedliche Abtastgeschwindigkeiten in 0,05 M NaCl-Lösung.

Weiter werden noch CV-Messungen in den Elektrolyten 0,05 M NaCl / Boratpuffer und 0,05 M NaCl bei pH-Wert 8,3 (mit Natronlauge eingestellt) vollzogen. In beiden Fällen sind die aufgenommenen Kurvenverläufe deckungsgleich mit denen aus Abbildung 4-43 und Abbildung 4-44. Daher wird an dieser Stelle auf eine Visualisierung verzichtet.

Der auftretende Oxidationspeak bei etwa 150 mV sowie der Reduktionspeak bei ca. 0 mV werden im Folgenden noch etwas näher betrachtet. Hierzu wird die Peakstromdichte über der Wurzel der Abtastgeschwindigkeit aufgetragen. Für die CV-Messungen in Boratpuffer und in 0,05 M NaCl-Lösung ist dies in Abbildung 4-45 gezeigt. Näherungsweise kann sowohl für den Oxidations- als auch für den Reduktionspeak eine lineare Korrelation abgeleitet werden.

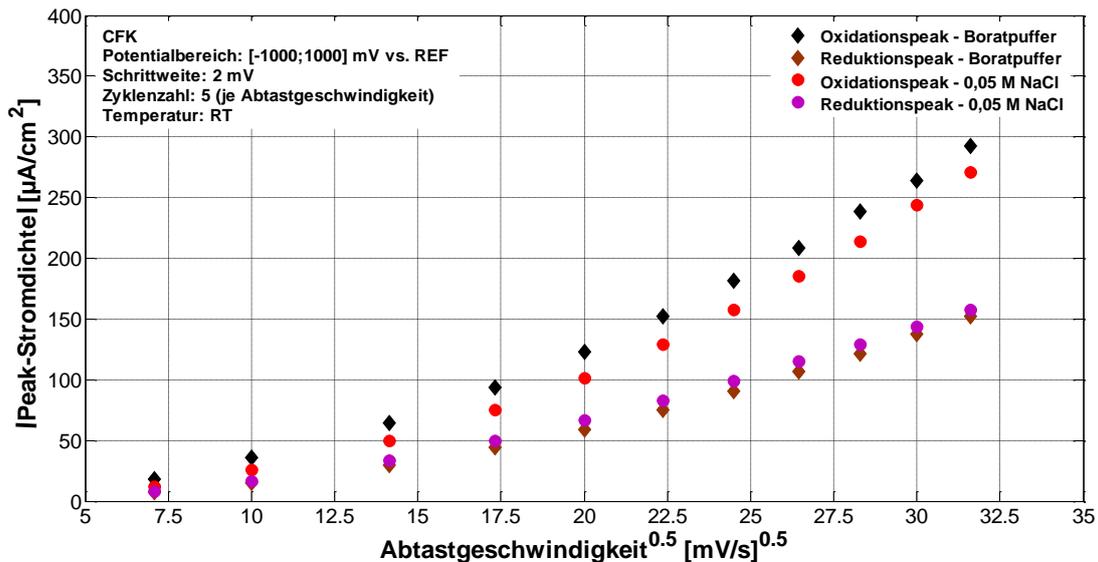


Abbildung 4-45: Peak-Stromdichte in Abhängigkeit von der Wurzel der Abtastgeschwindigkeit.

Außerdem wird für die beiden untersuchten Peaks (150 mV und 0 mV) die Peakfläche berechnet. Durch das Anlegen einer Tangente in einem definierten Potentialbereich kann die eingeschlossene Fläche ermittelt werden. Die Auftragung dieser über der Wurzel der Scangeschwindigkeit erfolgt in Abbildung 4-46 und beschreibt auch hier eine annähernde Linearität.

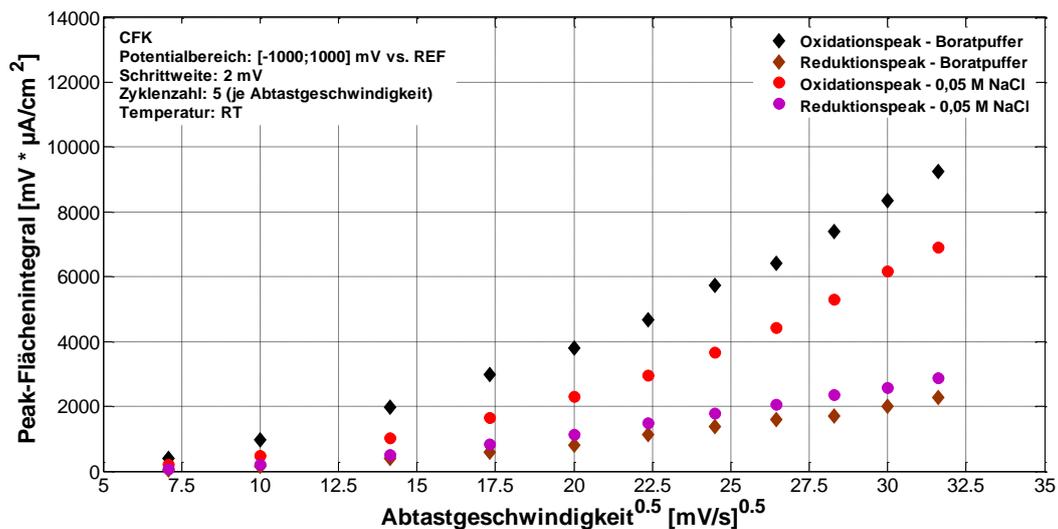


Abbildung 4-46: Entwicklung des Peak-Flächenintegrals über der Wurzel der Abtastgeschwindigkeit.

Nach der Zyklovoltammetrie werden die CFK-Proben mittels XPS analysiert und der C 1s Peak ausgewertet, siehe Abbildung 4-47. Zwischen der unbelasteten Referenzprobe und den elektrochemisch belasteten Proben sind eindeutige Unterschiede erkennbar. Durch die CV-Messung bildet sich an der linken C 1s Peakfläche eine »Schulter« aus, die gemäß Tabelle 2-3 durch den Anstieg von Peak III und Peak IV erklärbar ist (Faseraktivierung).

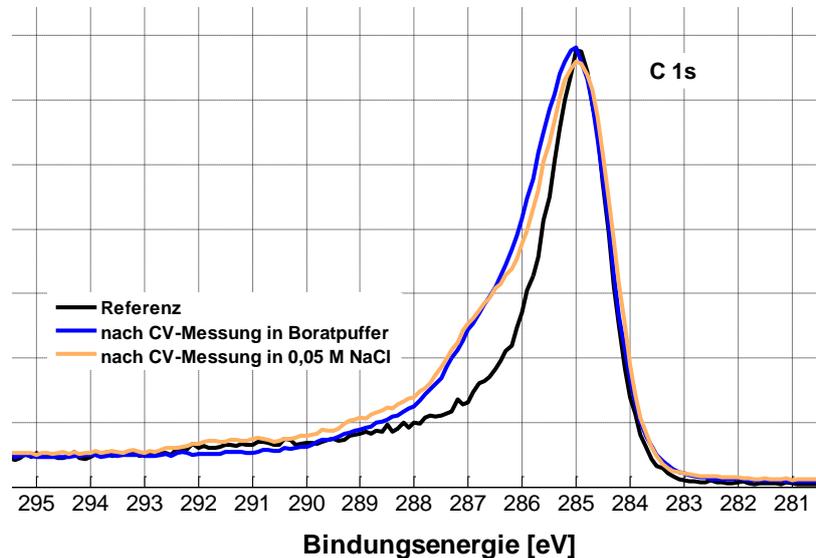


Abbildung 4-47: Veränderungen des C 1s Peaks durch CV-Messungen (Aktivierung).

Zur Klärung des Sauerstoffeinflusses werden zykvoltammetrische Messungen in sauerstofffreien Elektrolyten eingesetzt. Dazu wird vor Messbeginn die Lösung innerhalb der abgedichteten Aufsatzzelle für 30 min oder 60 min mit Argon gespült. Die aufgezeichneten Kurvenverläufe für die untersuchten Scangeschwindigkeiten können der Abbildung 4-48 entnommen werden. Ersichtlich ist, dass es zu keiner Ausbildung von Oxidations- und Reduktionspeaks kommt. Demzufolge handelt es sich hier um ein rein kapazitives Verhalten.

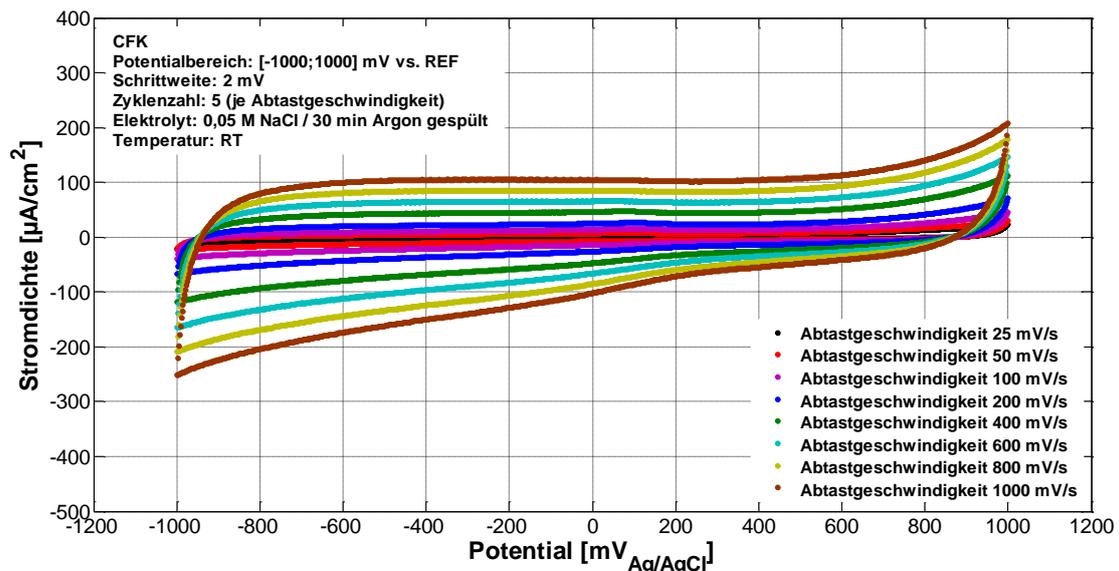


Abbildung 4-48: CV-Kurven in sauerstofffreier 0,05 M NaCl-Lösung.

Bestätigt wird der Sauerstoffeinfluss durch XPS-Untersuchungen am CFK. Tabelle 4-11 stellt die Konzentrationsverteilungen des C 1s, O 1s und N 1s gegenüber. Für die elektrochemisch unbelastete Probe (Referenz) ergibt sich eine gemittelte Konzentrationsverteilung des C 1s von 89,6 Atom-%, des O 1s von 8,5 Atom-% und des N 1s von 1,9 Atom-%. Außerdem beweist der Dip-Versuch, dass keine Adsorptionsvorgänge an der CFK-Oberfläche stattfinden. Nach der CV-Messung ist eine Konzentrationsverteilung des C 1s von 83,7 Atom-%, des O 1s von 13,3 Atom-% und des N 1s von 3,0 Atom-% zu beobachten. Zyklovoltammetrische Versuche in sauerstofffreien Elektrolyten (Argon gespült) weisen eine Konzentrationsverteilung des C 1s von 86,9 Atom-%, des O 1s von 10,9 Atom-% und des N 1s von 2,2 Atom-% auf.

Tabelle 4-11: XPS-Analyse am CFK nach CV-Messungen.

CFK					
<u>Versuchsparameter CV-Messungen</u>					
Potentialbereich: [-1000;1000] mV vs. REF					
Abtastgeschwindigkeit: 25, 50, 100, 200, ... 1000 mV/s					
Zyklenzahl: 5 (je Abtastgeschwindigkeit)					
Temperatur: RT					
Messung	Elektrolyt	C 1s [Atom-%]	O 1s [Atom-%]	N 1s [Atom-%]	Bemerkung
Referenz 1	--	89,3	8,9	1,8	ohne CV
Referenz 2	--	89,6	8,6	1,8	ohne CV
Dip-Versuch	0,05 M NaCl	89,9	8,1	2,0	60 min
Mittelwert		89,6	8,5	1,9	
<hr/>					
1	Boratpuffer	84,4	12,7	2,9	luftgesättigt
2	Boratpuffer	83,4	13,8	2,8	luftgesättigt
3	0,05 M NaCl	83,3	13,5	3,2	luftgesättigt
Mittelwert		83,7	13,3	3,0	
<hr/>					
1	Boratpuffer	87,0	10,9	2,1	60 min Argon gespült
2	0,05 M NaCl	86,4	11,2	2,4	30 min Argon gespült
3	0,05 M NaCl	87,3	10,5	2,2	60 min Argon gespült
Mittelwert		86,9	10,9	2,2	

Zyklovoltammetrische Untersuchungen führen an kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen zur Ausbildung von Oxidations- (ca. 150 mV) und Reduktionspeaks (etwa 0 mV und -550 mV). In diversen Literaturstellen [50,84,85,98,106,107] wird ebenso von Peakbildung an C-Fasern, CFK und Graphit berichtet. Angemerkt sei jedoch, dass nach Kapitel 2.2.3 die Versuchsbedingungen, wie beispielsweise Elektrolytart und -konzentration, pH-Wert oder gewählter Potentialbereich, erheblichen Einfluss auf die Peakentstehung haben.

Die durchgeführten CV-Messungen zeigen, dass die Peakausbildung unabhängig vom Elektrolyten (Boratpuffer – 0,05 M NaCl – 0,05 M NaCl / Boratpuffer – 0,05 M NaCl bei pH 8,3) ist. Da besondere Merkmale, wie beispielsweise Unabhängigkeit der Reduktions- und Oxidationspeaks von der Vorschubgeschwindigkeit, gegeben sind, kann auf einen reversiblen Prozess geschlossen werden. Nach Kapitel 2.4.3 wird die Stromdichte hier ausschließlich durch den Massentransport (Diffusion) bestimmt. Ein weiteres Kennzeichen des reversiblen Prozesses ist die lineare Korrelation zwischen maximalem Peakstrom und Wurzel der Abtastgeschwindigkeit. Dieser Zusammenhang konnte mittels Abbildung 4-45 nachgewiesen werden. Des Weiteren bestätigen die durchgeführten CV-Messungen mit Argon gespülten Elektrolyten den Einfluss

des Sauerstofftransports. Sauerstofffreie Bedingungen verhindern nach Abbildung 4-48 die Peakentstehung. Vergleichende elektrochemische Untersuchungen sind diesbezüglich in der Literatur [98,106] bzw. in Kapitel 2.2.3 anzutreffen. Als Ursache der Peakbildung wird die Entstehung von funktionellen Gruppen, wie beispielsweise Chinon [50], an der C-Faseroberfläche angesehen. Eine eindeutige Zuordnung bzw. Detektion der Oberflächengruppen ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt jedoch nicht immer möglich.

Die XPS-Analysen in Tabelle 4-11 untermauern den Sauerstoffeinfluss. Nach den CV-Messungen steigt die Konzentration des O 1s Peaks in Bezug auf die Referenzprobe (ohne CV) um mehr als 50% an. Unter sauerstofffreien Bedingungen (Argonspülung) ist lediglich ein geringer Konzentrationszuwachs zu verzeichnen, bedingt durch den Restsauerstoff in der Aufsatzzelle. Die Veränderungen (Asymmetrie) des C 1s Peaks durch eine CV-Messung (siehe Abbildung 4-47) können als klassische Faseraktivierung interpretiert werden. Nach Kapitel 2.2.2 finden vor allem eine Erhöhung der Carbonyl-/Chinin- sowie der Carboxy-/Ester-Gruppen statt.

Die in der Literatur anzutreffenden Resultate der Zyklovoltammetrie hinsichtlich Peakausbildung und -form sind nicht immer widerspruchsfrei. So können beispielsweise bei Bismarck et al. [78] keine Oxidations- und Reduktionspeaks während den CV-Messungen beobachtet werden. Aus diesem Grund wird nachfolgend noch ein möglicher Einfluss des Versuchsaufbaus angesprochen. Anwendung findet die in Kapitel 3.2.3 beschriebene Glaszelle, die sich in der Geometrie, der Elektrodenanordnung (größere Abstände) sowie im Elektrolytvolumen (mehr Volumen) deutlich von der Aufsatzzelle unterscheidet. Die unter sonst identischen Parametern durchgeführten CV-Messungen an unbehandelten Kohlenstofffasern sind in Abbildung 4-49 veranschaulicht. Im Gegensatz zu Abbildung 4-39 (Aufsatzzelle) sind in Abbildung 4-49 keinerlei Oxidations- und Reduktionspeaks zu erkennen.

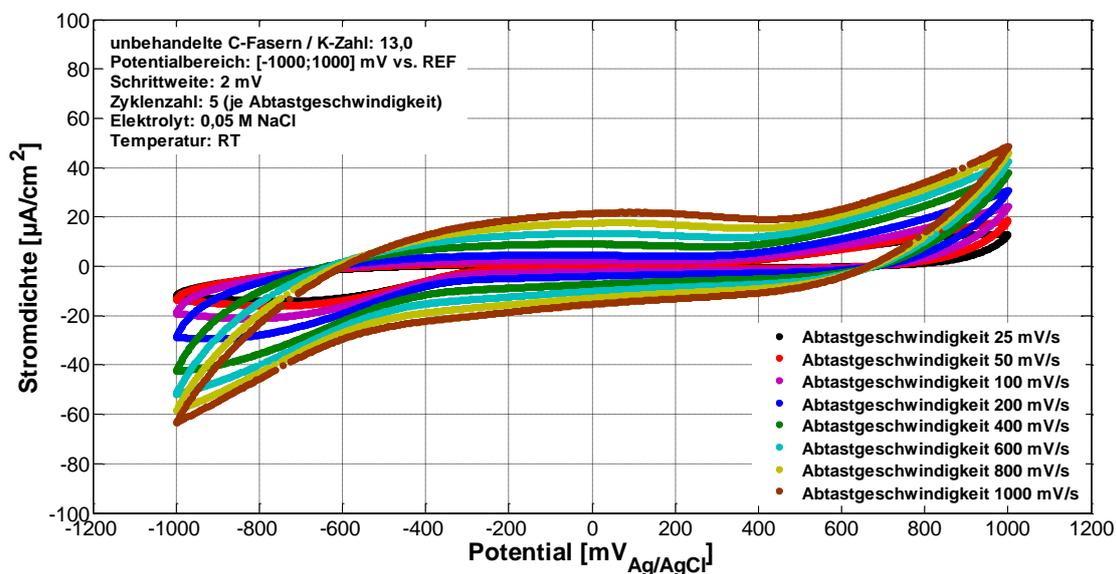


Abbildung 4-49: CV-Kurven von unbehandelten C-Fasern bei verschiedenen Abtastgeschwindigkeiten mit Versuchsaufbau Glaszelle.

Werden jedoch die Bereiche, in denen Peakbildung erwartet wird, erheblich vergrößert (siehe Abbildung 4-50), sind auch hier bei vergleichbaren Potentialen schwache Peaks ersichtlich.

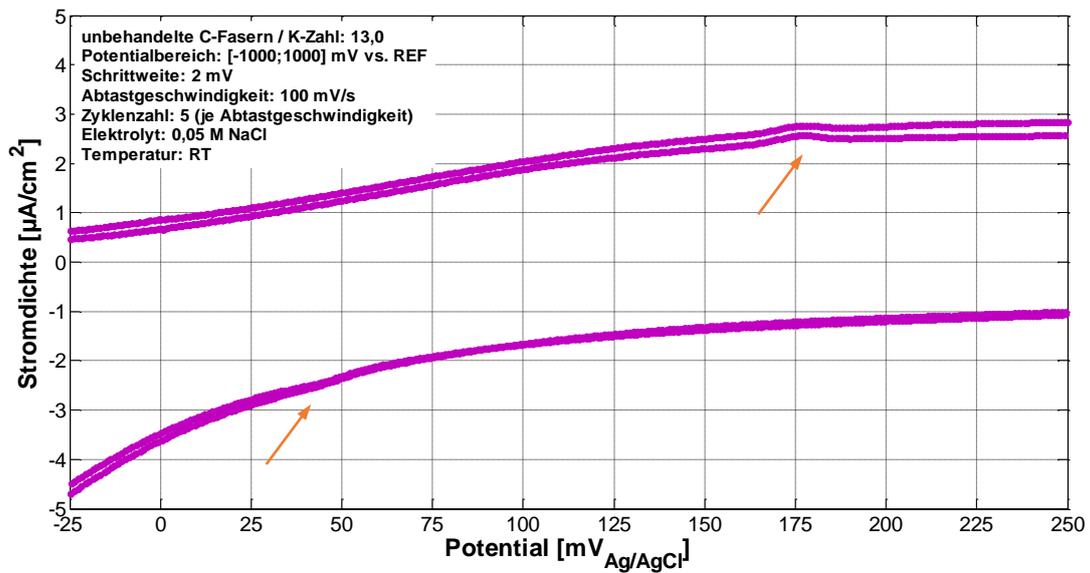


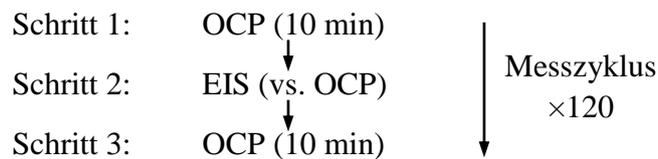
Abbildung 4-50: Einfluss des Versuchsaufbaus auf die Peakausbildung im CV.

Demzufolge beeinflusst der Versuchsaufbau das Erscheinungsbild der CV-Kurven in erheblichem Maße. Die Aufsatzzelle ist aufgrund ihrer geometrischen Abmessungen sowie Elektrodenanordnungen äußerst sensitiv und zur Erfassung von Oxidations- und Reduktionspeaks besser geeignet.

4.4 Delaminationsversuche

4.4.1 Enthftung von C-Fasern

In diesem Kapitel wird versucht mittels Elektrochemie eine C-Faser-Matrix-Ablösung (Delamination) zu detektieren. Als Messmethode kommt die Impedanzspektroskopie (EIS) zum Einsatz. An der CFK-Elektrode wird nachfolgender Messzyklus angewendet, der 120-mal durchlaufen wird (entspricht einer Messzeit von 185 h).



In Abbildung 4-51 ist die zeitliche Entwicklung der jeweils in Schritt 1 gemessenen freien Korrosionspotentiale über die gesamte Messdauer eingetragen. Das heißt, jeder Punkt stellt ein über 10 min gemitteltes Potential dar. Zum Zeitpunkt Null stimmt das freie Korrosionspotential gut mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.1.1 überein. Im weiteren Messverlauf ist ein Anstieg auf etwa 220 mV zu beobachten. Nach 25 h bleibt dieser Wert annähernd konstant (stationärer Zustand).

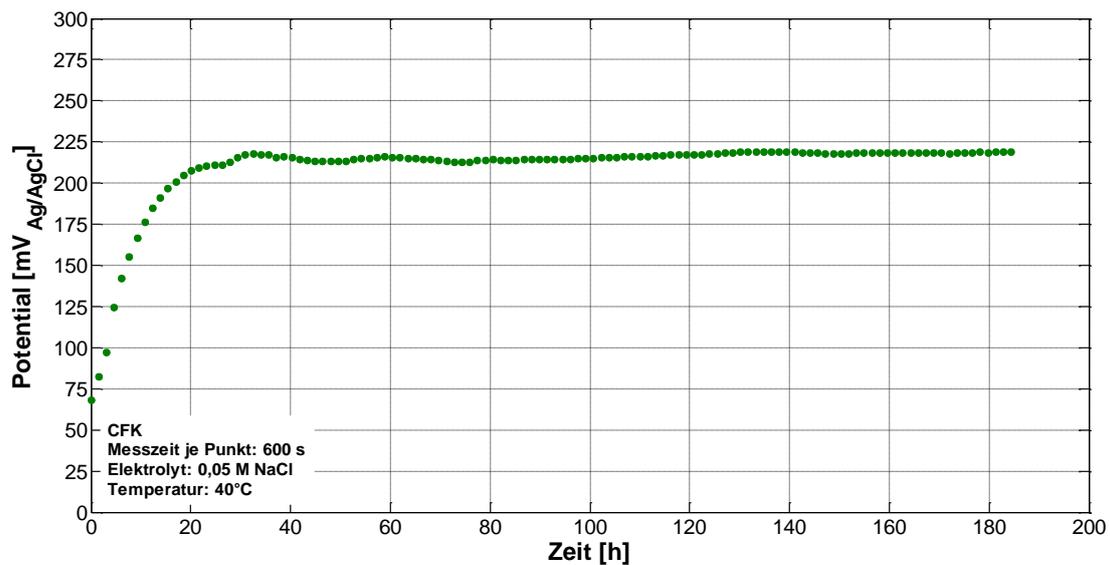


Abbildung 4-51: Entwicklung des freien Korrosionspotentials über der Messdauer – Mittelwerte.

Von den gemessenen Impedanzspektren in Schritt 2 sind für ausgewählte Messzeitpunkte die Impedanz sowie die Phasenverschiebung in Abbildung 4-52 dargestellt. Bei niedrigen Frequenzen ist ein stetiger Anstieg der Impedanz zu erkennen. Hinsichtlich des Phasenwinkels kann eine Verschiebung im mittleren Frequenzbereich (1 Hz bis 1000 Hz) festgestellt werden. Die zeitliche Veränderung von Impedanz und Phase über den Messverlauf ist in Abbildung 4-53 bei einer Frequenz von 0,01 Hz wiedergegeben. Abzulesen ist die permanente Impedanz-erhöhung während der Messdauer. Nach 185 h findet eine annähernde Impedanz-Verdopplung statt. Die Phasenverschiebung bleibt dagegen weitgehend unverändert.

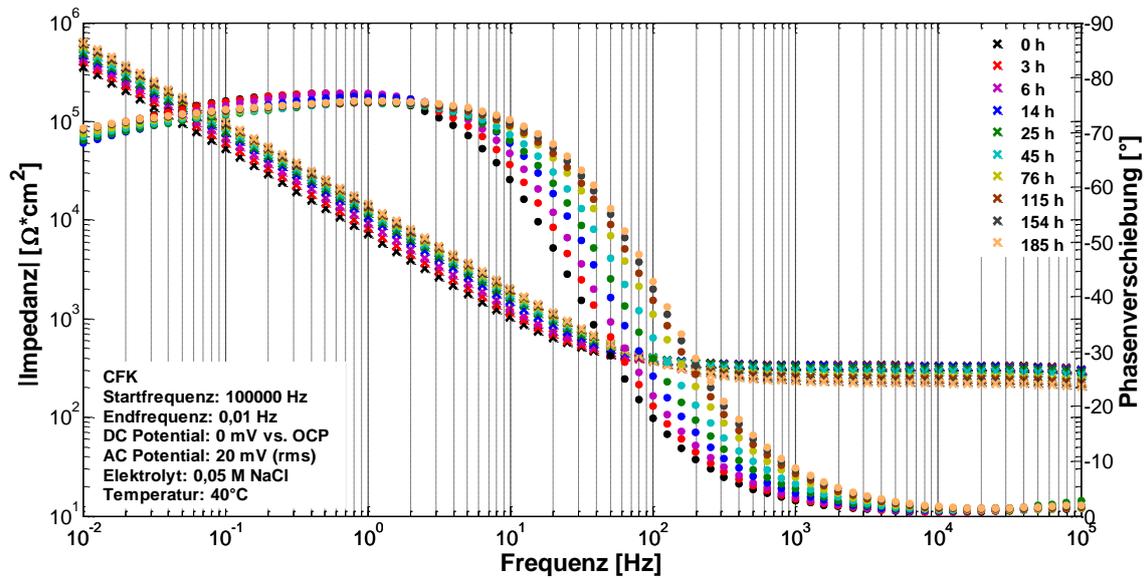


Abbildung 4-52: Frequenzabhängigkeit von Impedanz und Phasenverschiebung für ausgewählte Messzeitpunkte.

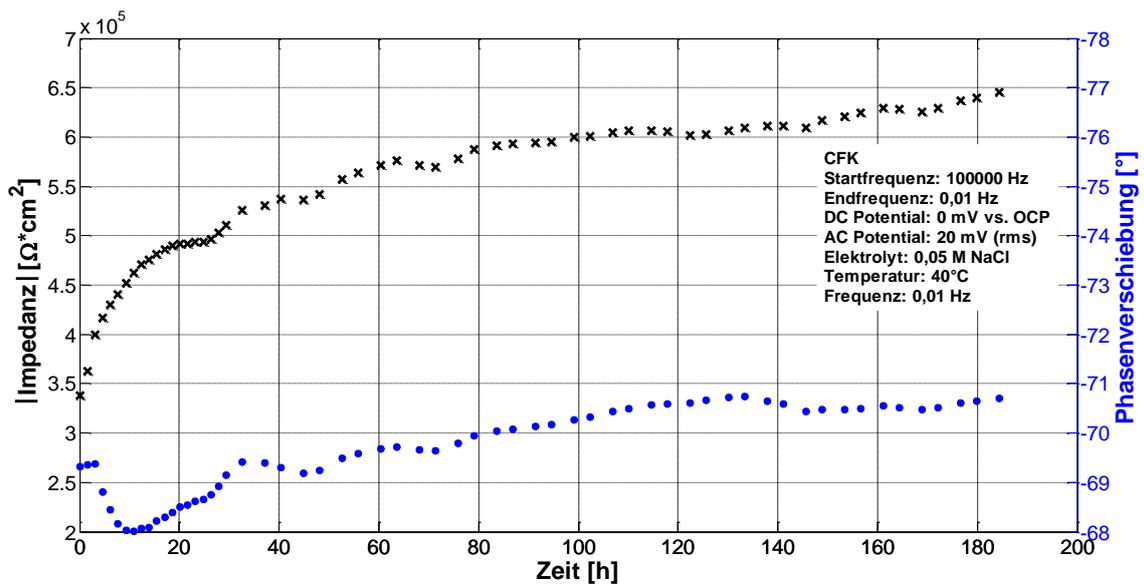
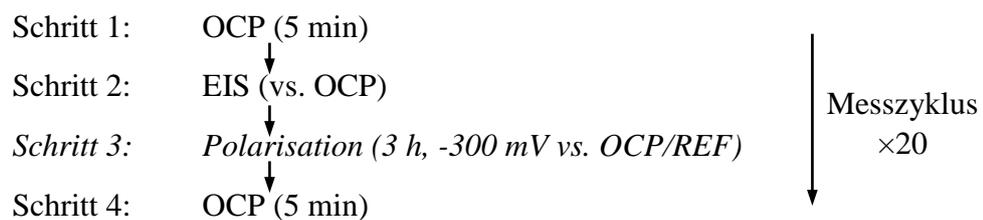


Abbildung 4-53: Zeitliche Entwicklung von Impedanz und Phasenverschiebung bei einer Frequenz von 0,01 Hz.

Zur Nachbildung des Kontaktelements CFK-Metall wird ein *zusätzlicher* Polarisierungsschritt in den Messzyklus implementiert.



Gemäß Abbildung 4-7 kann ein Mischpotential für die untersuchten Werkstoffpaarungen CFK-S235JR und CFK-AlMgSi0,5 von etwa -300 mV vs. REF ermittelt werden. Dieser Wert wird für die kathodische Polarisation (Schritt 3) über 3 h je Messzyklus verwendet.

Im Folgenden werden die Ergebnisse für eine Polarisation mit -300 mV vs. OCP visualisiert. Der Messzyklus wird 20-mal durchlaufen und es resultiert daraus eine Gesamtmesszeit von 76 h. Abbildung 4-54 zeigt die zeitliche Entwicklung des freien Korrosionspotentials (Schritt 1). Jeder Messpunkt repräsentiert ein über 5 min gemitteltes Potential. Das OCP zu Versuchsbeginn stimmt mit den Resultaten aus Kapitel 4.1.1 gut überein. Innerhalb der ersten drei Zyklen erfolgt ein rascher Abfall des freien Korrosionspotentials. Im Anschluss daran stellt sich ein nahezu stationärer Verlauf ein.

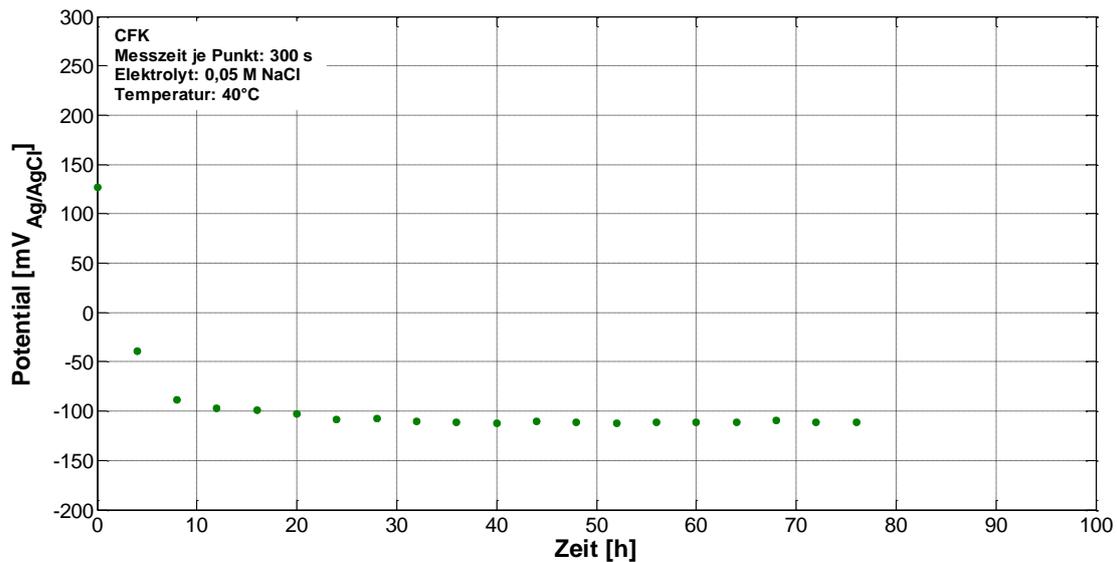


Abbildung 4-54: Entwicklung des freien Korrosionspotentials über der Messdauer – Mittelwerte.

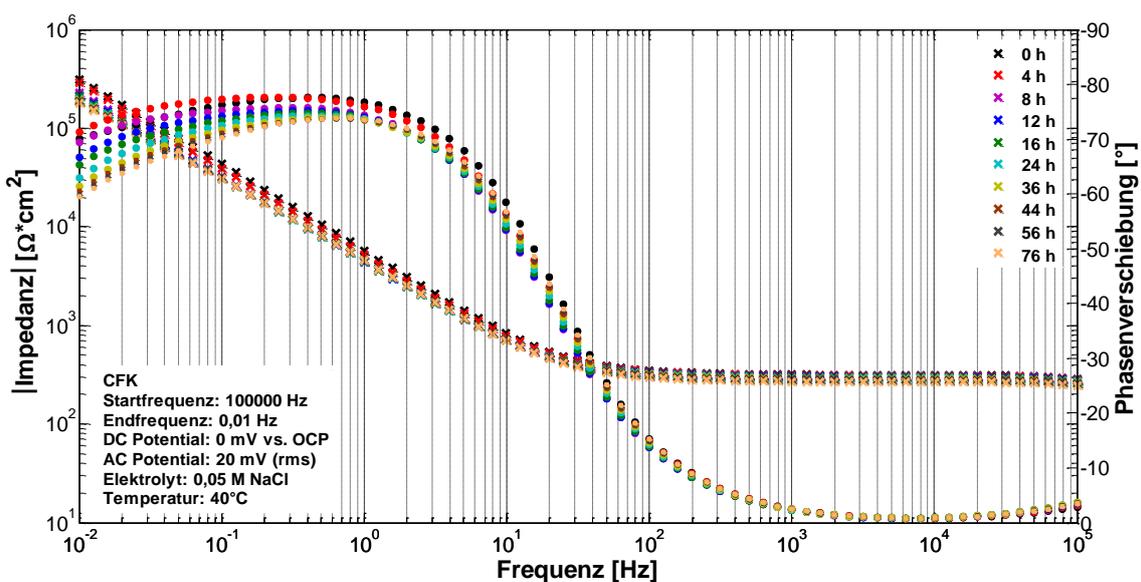


Abbildung 4-55: Frequenzabhängigkeit von Impedanz und Phasenverschiebung für ausgewählte Messzeitpunkte.

Die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie (Schritt 2) werden in Abbildung 4-55 veranschaulicht. Für einige ausgewählte Messzeitpunkte ist die Impedanz bzw. die Phasenverschiebung über der Frequenz aufgetragen. Im niedrigen Frequenzbereich ist sowohl eine Abnahme der Impedanz als auch des Phasenwinkels zu beobachten. Den zeitlichen Verlauf der beiden Größen zeigt Abbildung 4-56 für eine Frequenz von 0,01 Hz. Offensichtlich ist die stetige Abnahme von Phase und Impedanz. Innerhalb 76 h Versuchszeit findet eine Abnahme der Impedanz von mehr als 40% statt. Die Phasenänderung beträgt am Ende der Messung ca. 14°.

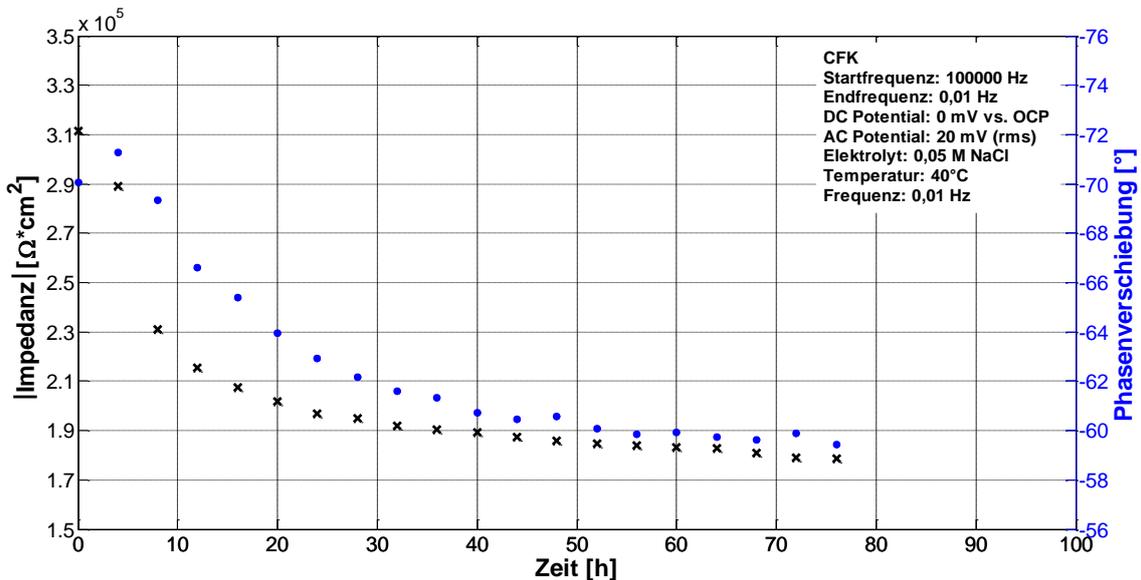


Abbildung 4-56: Zeitliche Entwicklung von Impedanz und Phasenverschiebung bei einer Frequenz von 0,01 Hz.

Für ausgewählte Messzeiten visualisiert Abbildung 4-57 die eingesetzten kathodischen Polarisationspotentiale. Entsprechend des OCP-Abfalls (siehe Abbildung 4-54) ergibt sich eine Verschiebung der angelegten Potentiale zu negativeren Werten.

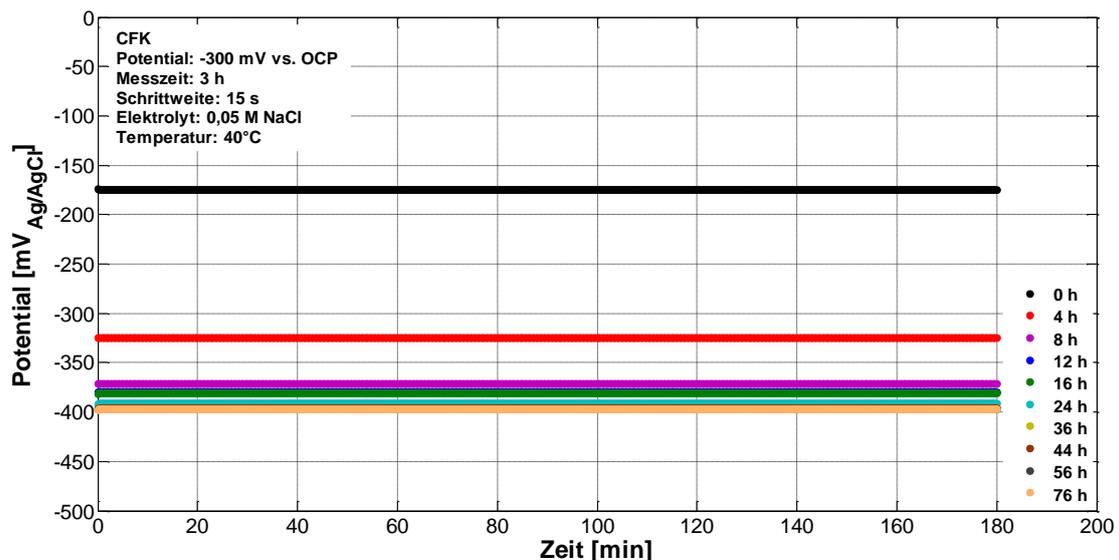


Abbildung 4-57: Kathodisches Polarisationspotential für ausgewählte Messzeitpunkte.

Um die Auswirkungen der kathodischen Polarisation auf die Impedanzmessungen zu verdeutlichen, stellt Abbildung 4-58 den Ausgangszustand und den Zustand nach 76 h Versuchsdauer (entspricht einer gesamten Polarisationsdauer von 60 h) gegenüber. Wie bereits erwähnt sind eine signifikante Abnahme von Impedanz und Phasenverschiebung im niedrigen Frequenzbereich kennzeichnend.

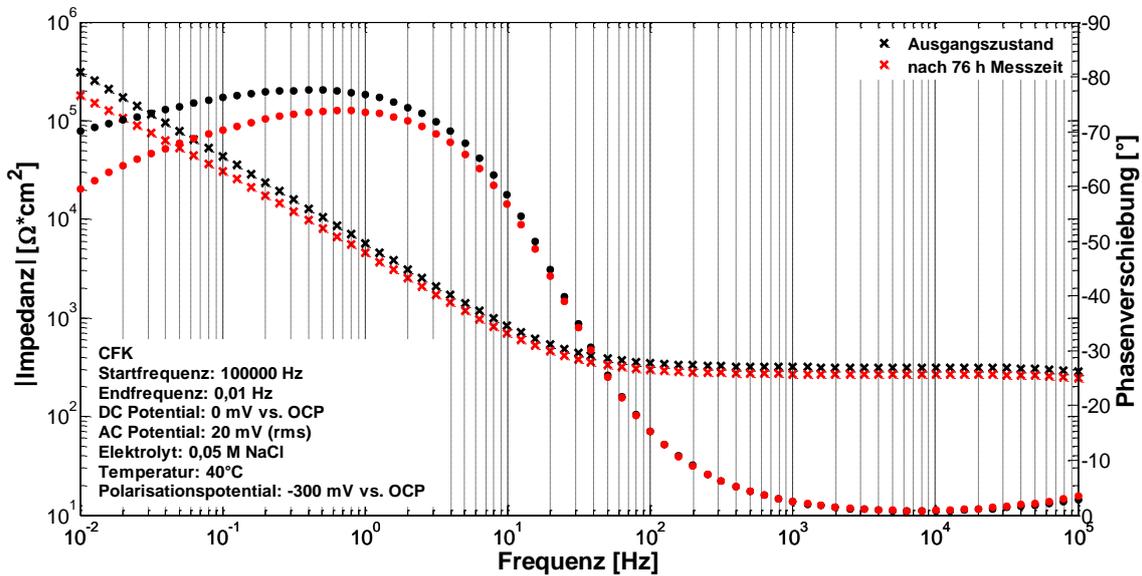


Abbildung 4-58: Einfluss der kathodischen Polarisation (-300 mV vs. OCP) auf Impedanz und Phasenverschiebung.

Die Versuchssequenz wird darüber hinaus noch mit einem zeitlich konstanten kathodischen Polarisationspotential von -300 mV vs. REF durchgeführt. Die Ergebnisse sind analog denen mit -300 mV vs. OCP. Aus diesem Grund ist lediglich der Impedanz- und Phasenvergleich zwischen Ausgangszustand und Versuchsende visualisiert, siehe Abbildung 4-59. Für niedrige Frequenzen ist auch hier eine Abnahme von Impedanz und Phasenverschiebung charakteristisch.

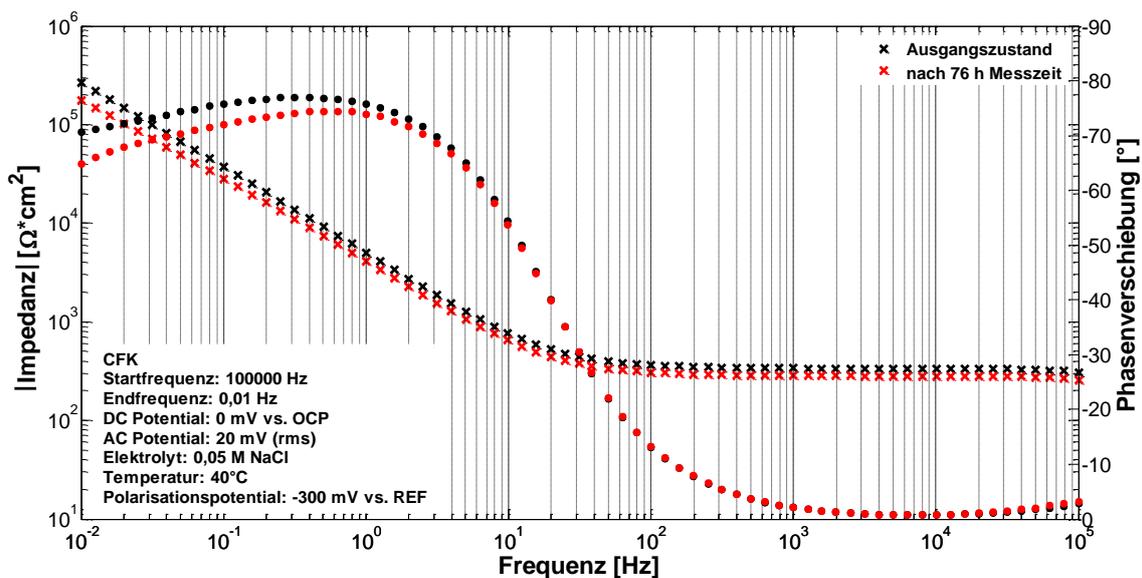


Abbildung 4-59: Einfluss der kathodischen Polarisation (-300 mV vs. REF) auf Impedanz und Phasenverschiebung.

Zusammenfassend führen die Messsequenzen ohne bzw. mit kathodischer Polarisation zu deutlich abweichenden Resultaten. Bei den nicht polarisierten Proben ist ein Anstieg der Impedanz (vergleiche Abbildung 4-52 und Abbildung 4-53) zu verzeichnen. Als mögliche Ursachen können Quell- oder Re-Adsorptionseffekte genannt werden. Ein Vergleich mit Literaturdaten liefert teils übereinstimmende Resultate. So wird sowohl von überwiegend konstanten als auch von ansteigenden Impedanzverläufen mit zunehmender Messdauer berichtet [154,157,166].

Durch den Einfluss einer kathodischen Polarisation verändert sich das Impedanz- und Phasenverhalten grundlegend. Nach Abbildung 4-58 und Abbildung 4-59 ist eine signifikante Abnahme beider Größen zu beobachten. Diverse Literaturquellen [154,157,166] korrelieren mit dieser Entwicklung. Als mögliche Erklärung für den Impedanzabfall wird nach [154,157] der Anstieg der elektrochemisch aktiven Oberfläche gesehen. Folgende mathematische Zusammenhänge sind hierbei für die Kapazität zu berücksichtigen [186,187]:

$$C = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \frac{A}{d} \quad (4-2)$$

$$C = \frac{1}{2\pi f |Z''|} \quad (4-3)$$

Demzufolge führt nach Gl. (4-2) eine Zunahme der Fläche A zu einer Erhöhung der Kapazität C . Über die indirekte Proportionalität zwischen Kapazität und Impedanz (Imaginärteil), entsprechend Gl. (4-3), folgt die gemessene Impedanzabnahme, da für Phasenverschiebungen nahe 90° (hier bei kleinen Frequenzen) der Realteil der Impedanz verschwindet. Eine Zunahme der Elektrodenfläche kann aus einem Zusammenbruch der Faser-Matrix-Grenzflächenhaftung (poröse Elektrodencharakteristik) resultieren [154,157]. Durch den Haftungsverlust treten immer mehr freiliegende C-Faserflächen mit dem Elektrolyten in Kontakt. Diese Literatursagen können mit Hilfe von REM-FIB-Aufnahmen untermauert werden. In Abbildung 4-60 a) ist der CFK-Ausgangszustand dargestellt. Es besteht eine optimale Anbindung zwischen C-Faser und Matrix. Im Bild b) ist nach 76 h Messdauer mit Polarisation von -300 mV vs. OCP eine beginnende Faser-Matrix-Ablösung festzustellen.

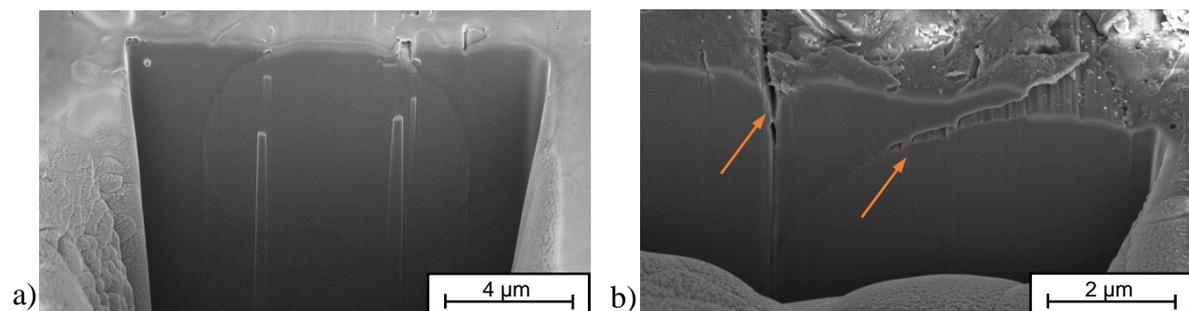


Abbildung 4-60: a) Querschnitt durch C-Faser-Matrix-Verbund an einer CFK-Oberfläche vor kath. Polarisation.

b) Beginnende Delamination von C-Faser und Matrix nach kath. Polarisation.

4.4.2 Unterwanderung einer Klebstoffschicht

Zur Untersuchung der Delaminationskinetik bzw. zur Unterwanderung von Klebstofffilmen kann die Kelvinsonde eingesetzt werden. Entsprechend der Probenpräparation nach Kapitel 3.2.4 wird das Korrosionspotential einer mit Klebstoff beschichteten CFK-Probe zeitlich verfolgt. In Abbildung 4-61 ist der dreidimensionale Verlauf des Potentials für den Ausgangszustand (Messbeginn) gezeigt. Das Potential ist über die Oberfläche nahezu konstant.

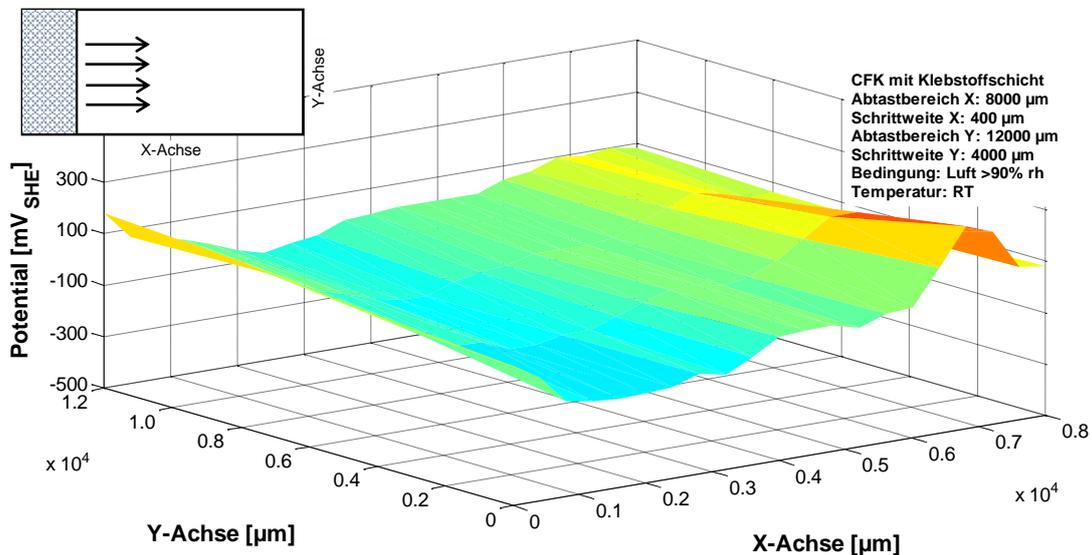


Abbildung 4-61: 3D-Verlauf des Korrosionspotentials einer mit Klebstoff beschichteten CFK-Oberfläche – Ausgangszustand.

Die zeitliche Entwicklung des Oberflächenpotentials in Luft bei einer relativen Feuchte von >90% ist entlang eines X-Scans für bestimmte Zeitpunkte in Abbildung 4-62 aufgetragen. Da keine signifikanten Potentialverschiebungen zu erkennen sind, findet dementsprechend keine Klebstoffunterwanderung statt.

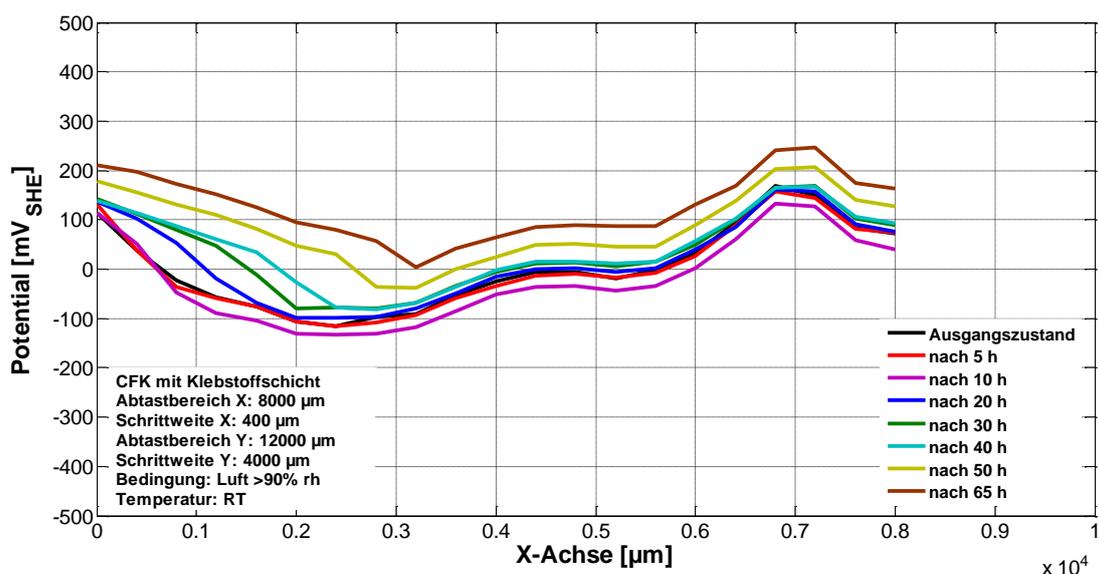


Abbildung 4-62: Zeitliche Entwicklung des Korrosionspotentials.

Zur Detektion einer Delaminationsfront zwischen CFK und Klebstoff wird aus diesem Grund die CFK-Oberfläche halbseitig mit Aluminium bedampft (200 nm). Der Defekt wird auf zwei verschiedene Weisen angeordnet. Auf der einen Seite erstreckt sich der Elektrolyt über den CFK-Aluminium(bedampft)-Übergang und kann infolge des Mischpotentials zu einer beschleunigten Metallauflösung führen. Auf der anderen Seite wird der Defekt so gestaltet, dass lediglich der Aluminiumbereich benetzt wird, vergleiche Kapitel 3.2.4.

Zunächst wird unter Stickstoffatmosphäre bei einer relativen Feuchte $>90\%$ der Einfluss der dünnen Klebstoffschicht (ca. $120\ \mu\text{m}$) auf das Korrosionspotential untersucht. Abbildung 4-63 visualisiert den Übergang CFK-Aluminium(bedampft) ohne und mit Klebstoffbeschichtung (Pfeile skizzieren gemessenen Bereich). Auf der CFK-Seite ist eine Potentialabnahme von etwa 300 mV, auf der Aluminiumseite ist hingegen eine Potentialerhöhung zwischen 150 mV und 300 mV ersichtlich. Die Oberflächenpotentiale ohne Klebstoffschicht stimmen sehr gut mit den Resultaten aus Kapitel 4.1.2 (Abbildung 4-16) überein.

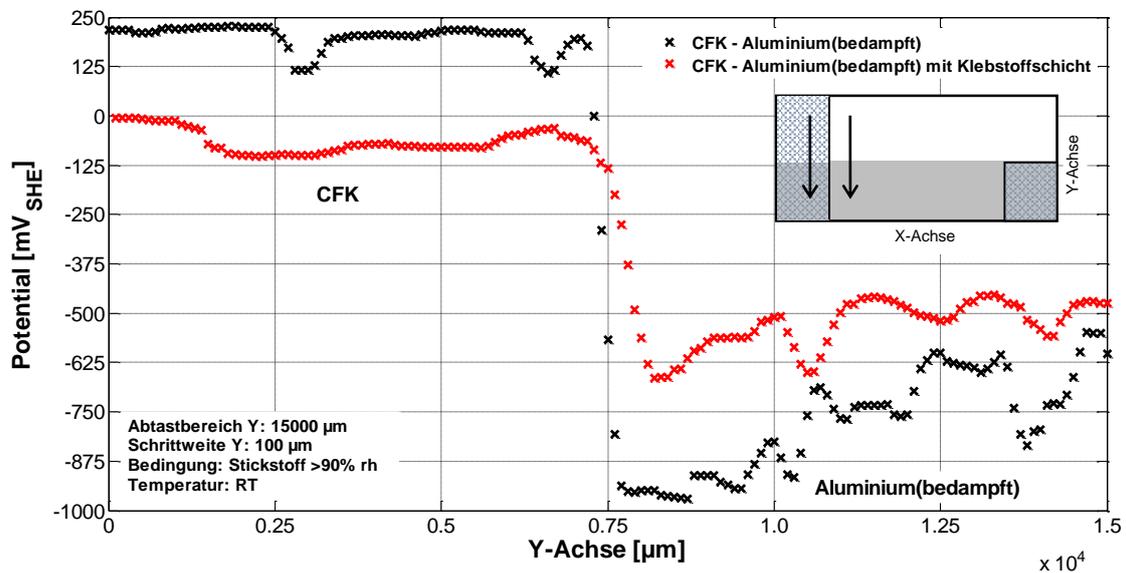


Abbildung 4-63: Einfluss der Klebstoffschicht auf das Korrosionspotential.

Den Ausgangszustand (Messbeginn) des dreidimensionalen Korrosionspotentialverlaufs des CFK-Aluminium(bedampft)-Übergangs in feuchter Luft veranschaulicht Abbildung 4-64. Der mittels Raster-Kelvinsonde abgetastete Bereich ist jeweils mit Pfeilen gekennzeichnet. Sehr gut kann hier der Potentialübergang dargestellt werden. Nach vier Tagen Messzeit in Luft bei einer relativen Feuchte $>90\%$ wird der Potentialverlauf nach Abbildung 4-65 aufgenommen. Auf der beschichteten CFK-Oberfläche treten keine erkennbaren Potentialveränderungen auf (Korrelation mit Abbildung 4-62). Auf der mit Klebstoff beschichteten Aluminiumseite können jedoch zwei Delaminationsfronten (Potentialminima) detektiert werden. Beide Klebstoffunterwanderungen bzw. Metallaufösungen wandern vom Defekt zur Probenmitte hin.

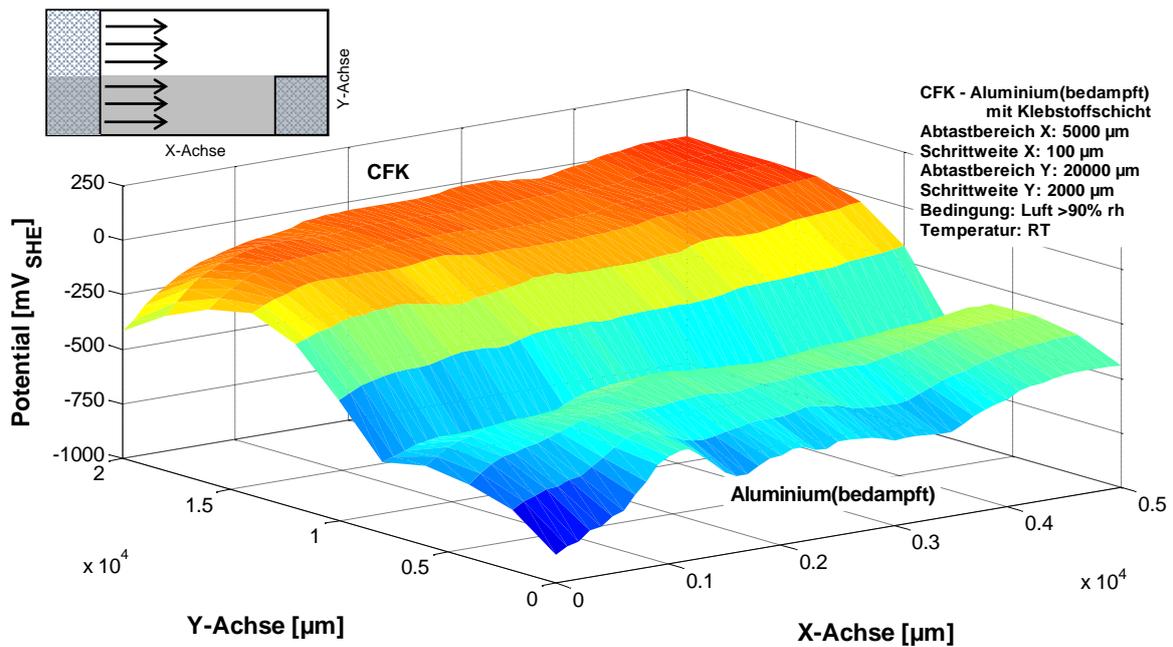


Abbildung 4-64: 3D-Verlauf des Korrosionspotentials eines mit Klebstoff beschichteten CFK-Aluminium(bedampft)-Übergangs – Ausgangszustand.

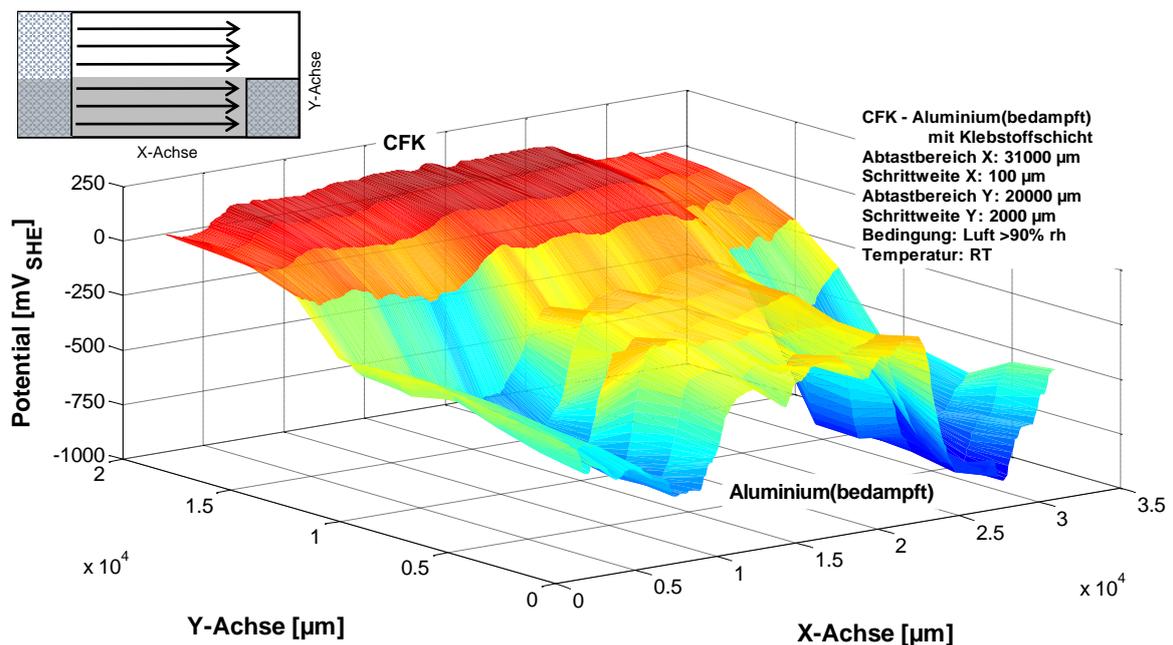


Abbildung 4-65: 3D-Verlauf des Korrosionspotentials eines mit Klebstoff beschichteten CFK-Aluminium(bedampft)-Übergangs – nach 4 Tagen.

Um die Unterwanderungslänge eindeutig festlegen zu können, werden die Messdaten auf der mit Aluminium bedampften Seite über die Y-Achse gemittelt (Pfeile repräsentieren betrachteten Bereich). Als Resultat ergibt sich der zweidimensionale Verlauf des Korrosionspotentials nach Abbildung 4-66. Eindeutig können die beiden Delaminationsfronten identifiziert werden (rote Markierungen). Ausgehend vom Defekt mit Mischpotential stellt sich eine Delaminations-

länge von etwa 1,1 cm ein (links). Die Unterwanderungslänge beginnend am Defekt mit Aluminiumpotential beträgt in etwa 0,6 cm (rechts).

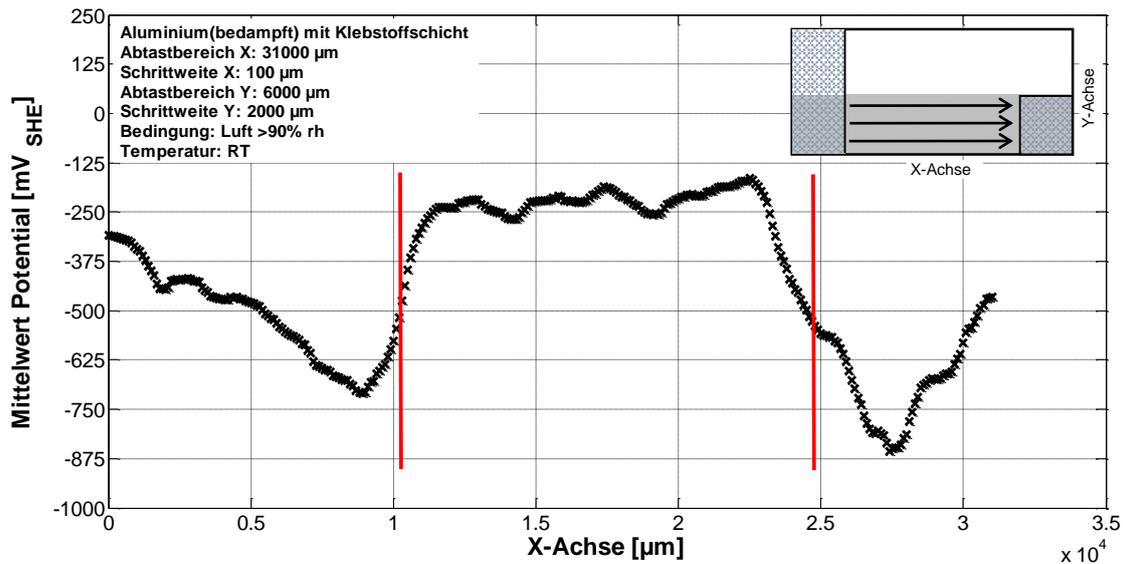


Abbildung 4-66: Delaminationsfront der Klebstoffunterwanderung auf Aluminium (bedampft) – nach 4 Tagen.

Die optische Darstellung der Klebstoffunterwanderungen erfolgt in Abbildung 4-67. Bild a) stellt den Zustand der Probe vor Messbeginn dar. Zu erkennen ist die unterhalb der Klebstoffschicht aufgedampfte intakte Aluminiumschicht. Abbildung 4-67 b) visualisiert die Metallauflösung nach 4 Tagen ausgehend vom Defekt. Zudem sind die Potentialveränderungen des Defekts am CFK-Aluminium (bedampft)-Übergang (Messbeginn -690 mV vs. SHE, Messende -60 mV vs. SHE) angegeben.

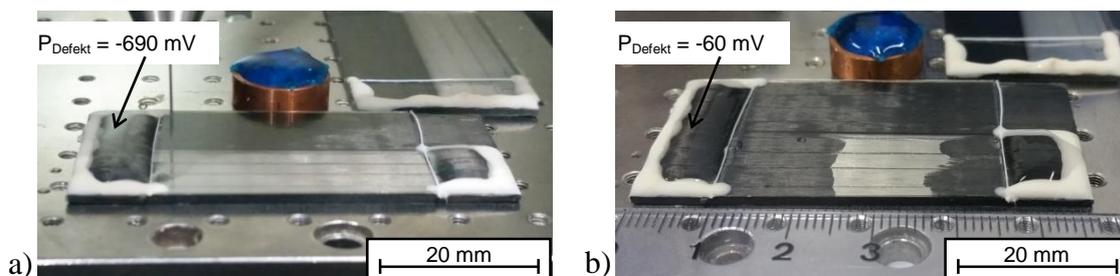


Abbildung 4-67: a) Ausgangszustand.

b) Metallauflösung bzw. Klebstoffunterwanderung nach 4 Tagen.

Eine Unterwanderung der Klebstoffschicht auf kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff kann nach Abbildung 4-62 nicht beobachtet werden. Erst durch das Aufdampfen einer dünnen Aluminiumschicht wird eine Delamination ersichtlich. Außerdem geht auch hier der Einfluss des Kontaktelements hervor. Durch die anodische Aluminiumauflösung ergibt sich eine beschleunigte Unterwanderungskinetik (annähernd Faktor 2) entsprechend der Abbildung 4-66.

4.5 CFK-Metall-Hybridproben unter Korrosionsbelastung

4.5.1 Effekte am Metall

Zur Klärung der Auswirkungen der gemessenen elektrochemischen Potentialdifferenzen zwischen CFK und Metallen werden Hybridproben (Aufbau siehe Kapitel 3.2.5) in verschiedenen Klimatests (»reale Korrosionsbedingungen«) ausgelagert. Zunächst werden die Veränderungen am Aluminium nach 10 Wochen Salzsprühnebelprüfung mittels lichtmikroskopischer Aufnahmen diskutiert. In Abbildung 4-68 a) ist der Verbundprobekörper CFK-Aluminium gezeigt. Deutlich zu erkennen sind Oxidablagerungen sowie ein Materialabtrag an den Kanten in der Nähe des Überlappungsbereichs. Am Referenzsystem Epoxidharz-Aluminium sind nach Abbildung 4-68 b) metallseitig keine Korrosionserscheinungen (lediglich klassische Passivierung des Aluminiums) zu detektieren.

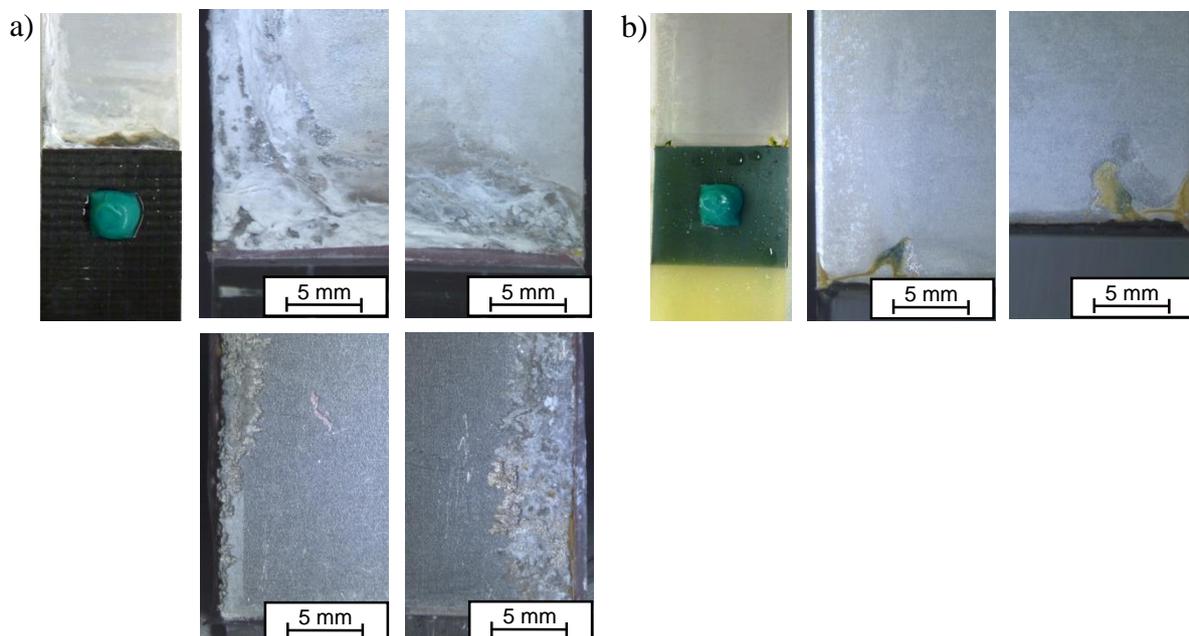


Abbildung 4-68: Hybridproben nach 10 Wochen Salzsprühnebelprüfung
 a) CFK-Aluminium.
 b) Epoxidharz-Aluminium.

Die Effekte des Kontaktelements auf ein KTL-beschichtetes Aluminiumblech können der Abbildung 4-69 a) entnommen werden. Im Anritz (definierte Verletzung im KTL) sind erkennbare Korrosionserscheinungen vorhanden. Des Weiteren ist ein erheblicher Materialabtrag an den Aluminiumkanten im Bereich der Überlappungszone wahrzunehmen. Durch das KTL wird die Anodenfläche erheblich verringert und es findet ein ausgeprägter, lokaler Korrosionsangriff statt. Der Referenzprobekörper Epoxidharz-Aluminium(KTL-beschichtet) zeigt keinerlei korrosive Schädigung, vergleiche Abbildung 4-69 b). Zur weiteren Steigerung des Anoden-Kathoden-Verhältnisses wird die Oberfläche des CFKs angeschliffen. Freiliegende Kohlenstofffasern erhöhen die Kathodenfläche erheblich und führen zu einer signifikanten Metallschädigung, siehe Abbildung 4-70. Der Anritz korrodiert hier vollständig durch. Daneben ist ein Materialabtrag an den Aluminiumkanten von bis zu 5 mm zu verzeichnen.

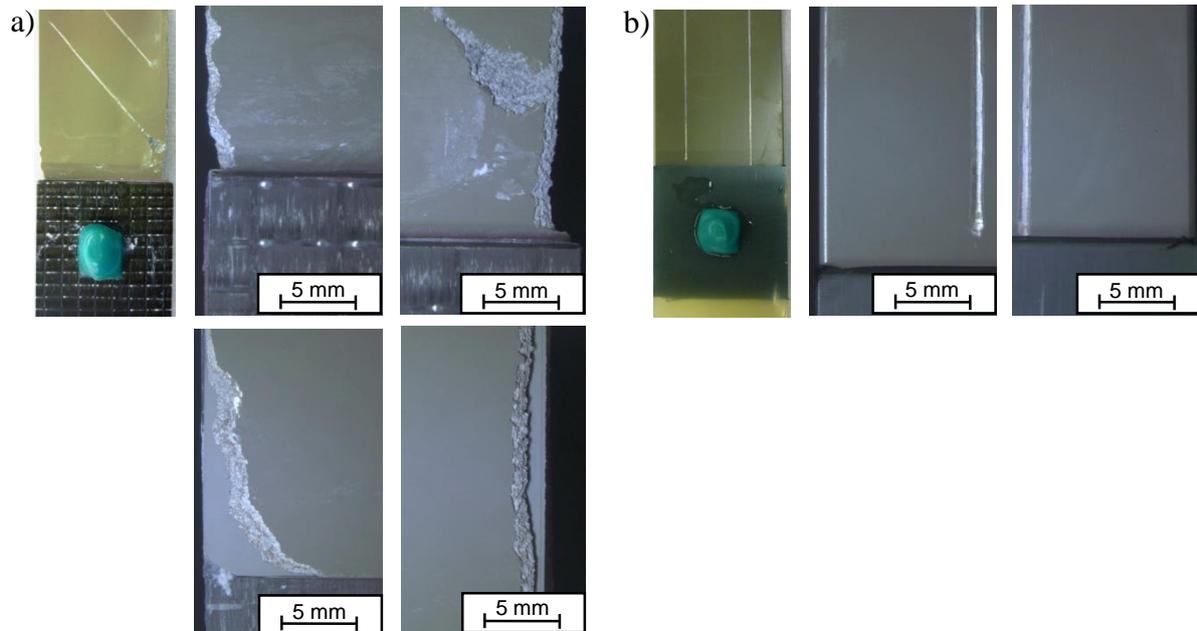


Abbildung 4-69: Hybridproben nach 10 Wochen Salzsprühnebelprüfung
 a) CFK-Aluminium(KTL-beschichtet).
 b) Epoxidharz-Aluminium(KTL-beschichtet).

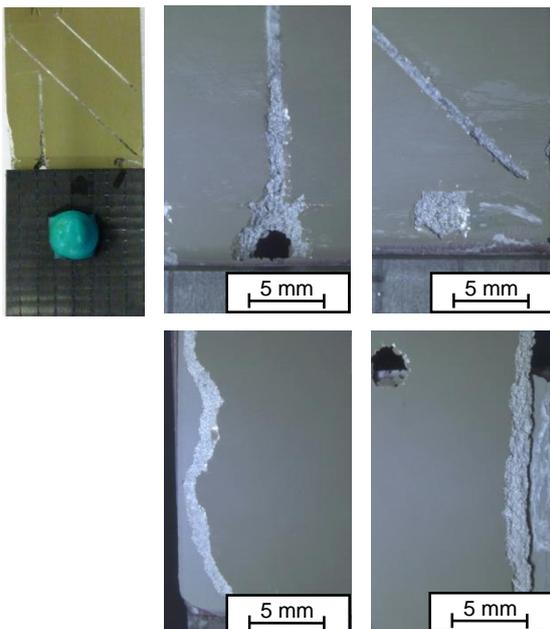


Abbildung 4-70: Hybridproben nach 10 Wochen Salzsprühnebelprüfung – Einfluss des Anoden-Kathoden-Flächenverhältnisses – CFK(angeschliffen)-Aluminium(KTL-beschichtet).

Vergleichbare Schädigungsphänomene sind ebenso im zyklischen Korrosionswechselltest als auch im SCAB-Test aufgetreten. Aufgrund der Analogie wird an dieser Stelle auf eine explizite bildliche Darstellung verzichtet.

4.5.2 Effekte am CFK

Infolge des Kontaktelements ist bei den Verbundproben neben der anodischen Metallauflösung auch eine sichtbare Veränderung an der CFK-Oberfläche erkennbar. Nach 10 Wochen Klimatest sind optische Effekte vor allem im Überlappungsbereich zu detektieren, siehe Abbildung 4-71 a). Diese Phänomene treten testübergreifend (Salzsprühnebelprüfung, zyklischer Korrosionstest sowie SCAB-Test) auf. Die im Folgenden dargestellten spektroskopischen und mikroskopischen Aufnahmen des CFKs beziehen sich auf Hybridproben aus dem Salzsprühnebeltest (besonders starke Ausbildung der Effekte). Mittels der lichtmikroskopischen Bilder aus Abbildung 4-71 b) können die Veränderungen prinzipiell zugeordnet werden. Bei den »hellen Punkten« handelt es sich um ein Abzeichnen der Glasfasern bzw. des Glasfaserablegitters. Die »hellen Linien« beschreiben Ablösungen zwischen den Kohlenstofffasern und der Epoxidmatrix (wird nachfolgend durch REM-Analysen bestätigt).

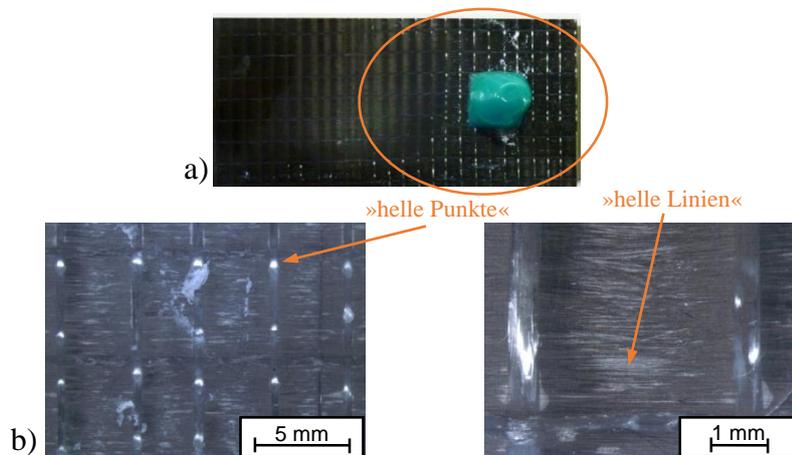


Abbildung 4-71: a) Übersichtsaufnahme der visuellen CFK-Veränderungen.
b) Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberflächenphänomene.

Zur detaillierten Analyse der CFK-Veränderungen werden REM-Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 4-72 zeigt ein Ausbrechen und Ausbeulen der Glasfasern aus der CFK-Oberfläche.

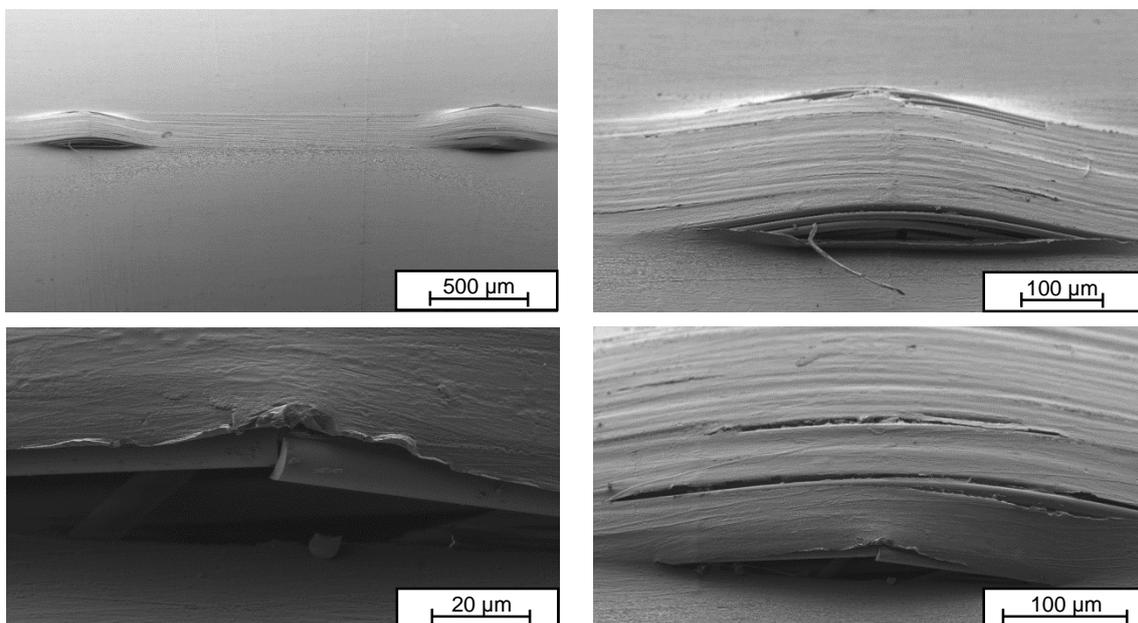


Abbildung 4-72: Ausbrechen und Ausbeulen der Glasfasern.

Den Aufnahmen kann entnommen werden, dass es zu vollständigen Glasfaserbrüchen (senkrecht zur Faserachse) innerhalb des Schädigungsbereichs kommt. Die Bilder aus Abbildung 4-73 bestätigen außerdem das Ablösen der Glasfasern vom Harz.

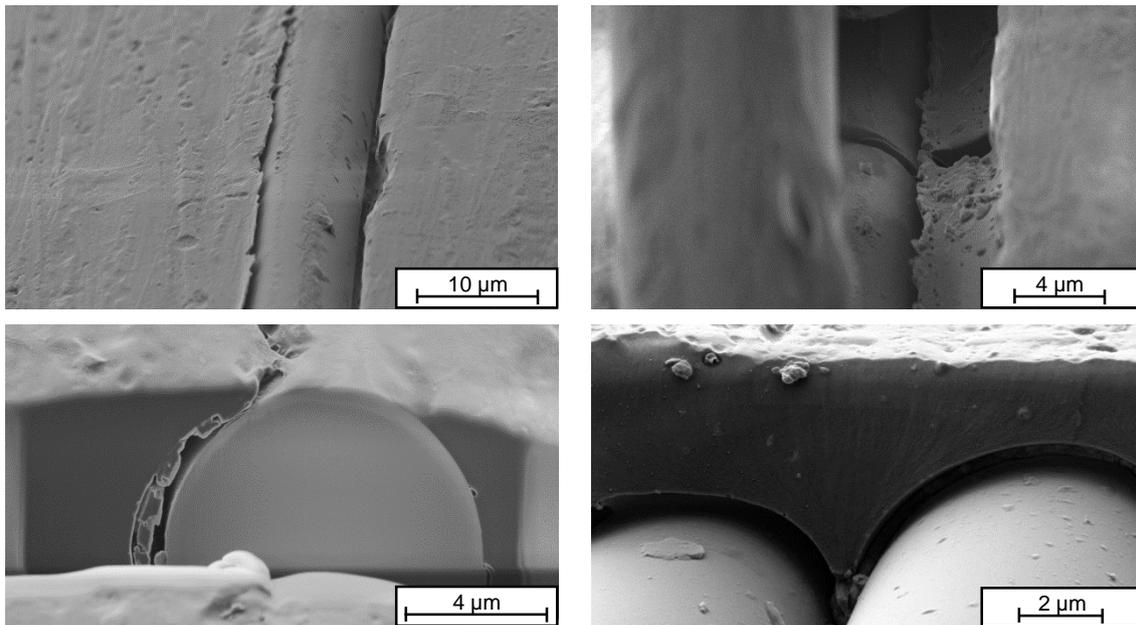


Abbildung 4-73: Enthftung zwischen Glasfasern und Epoxidharz.

Eine weitere Möglichkeit das Ausbeulen der Glasfasern zu visualisieren sind CT-Aufnahmen. In Abbildung 4-74 sind die relevanten Bereiche sowohl in der Seitenansicht als auch in der Draufsicht gekennzeichnet.

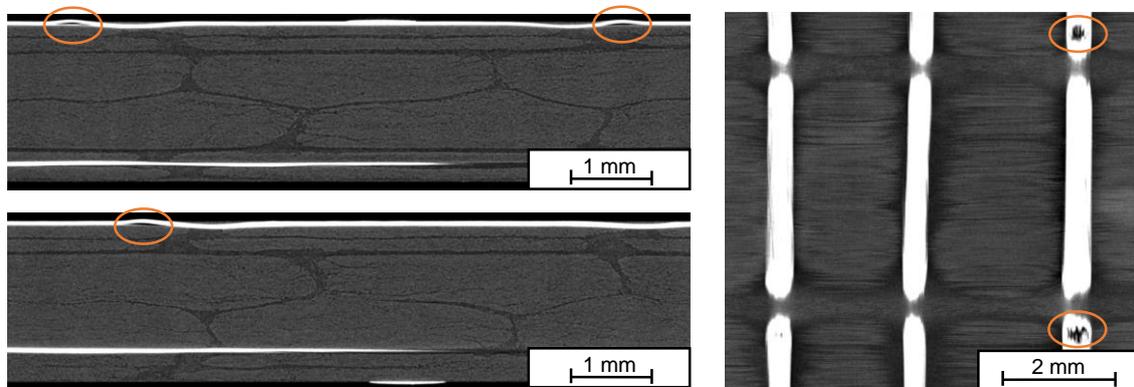


Abbildung 4-74: Detektion des Glasfaserausbeulens mittels CT-Aufnahmen.

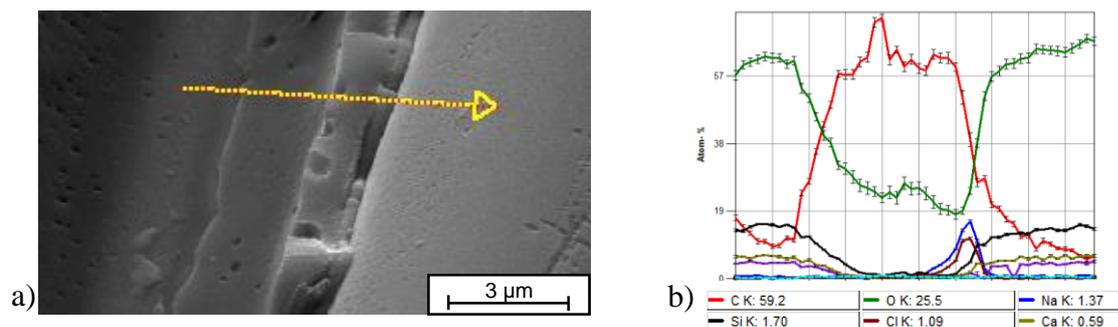


Abbildung 4-75: a) Übersichtsbild eines EDX-Linienscans.

b) Dazugehöriger Konzentrationsverlauf wichtiger Elemente.

In Abbildung 4-75 wird ergänzend noch ein EDX-Linienscan veranschaulicht. Aus dem Konzentrationsverlauf der Elemente lassen sich eindeutig die Glasfasern (hoher Anteil an Silizium und Sauerstoff) sowie die Epoxidmatrix (hauptsächlich Kohlenstoff) ermitteln. Eine mögliche Erklärung für das Ausbrechen bzw. Ablösen der Glasfasern kann jedoch nicht abgeleitet werden. Aus dem Konzentrationsverlauf ist auch zu erkennen, dass sich in die Bereiche zwischen Glasfasern und Harz Natriumchlorid aus dem Salzsprühnebeltest einlagert.

Die »hellen Linien« in Abbildung 4-71 b) können mit Hilfe von REM-FIB-Aufnahmen als C-Faser-Matrix-Delaminationen identifiziert werden. Die Bilder aus Abbildung 4-76 stellen sehr gut die Kohlenstofffaser-Harz-Ablösungen dar.

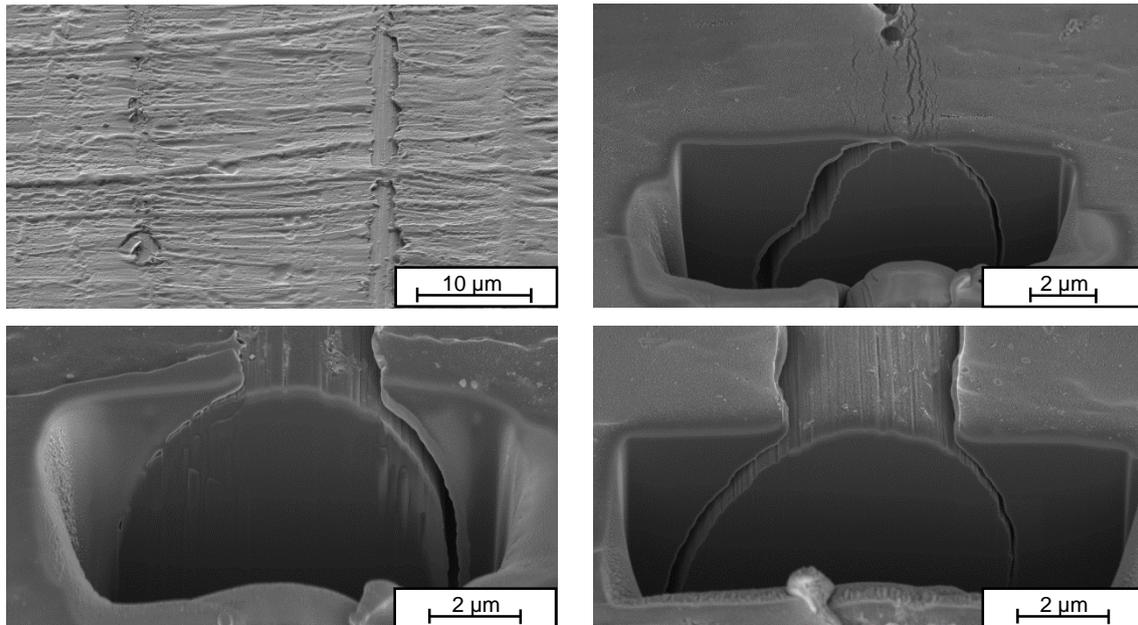


Abbildung 4-76: C-Faser-Epoxidharz-Ablösung (Delamination).

Das Kapitel 4.5.2 beweist, dass es bei den Hybridproben CFK-Aluminium nicht nur zur Korrosion des Metalls sondern auch zu Veränderungen bzw. Schädigungen am CFK kommt. Wie bereits in Kapitel 2.3.3 ausführlich beschrieben, ist beim Kontaktelement CFK(mit Glasfasergewebe)-Metall ein Ausbeulen und Ausbrechen der Glasfasern zu beobachten. Dieser Effekt wird als Blistering bezeichnet und ist nach [148,160-162] auf osmotische Prozesse zurückzuführen. Außerdem ist in der Literatur auch der Zusammenbruch der C-Faser-Matrix-Grenzfläche infolge galvanischer Kopplung angesprochen [154,166]. Hingewiesen sei auch auf die Korrelation zu den Impedanzmessungen aus Kapitel 4.4.1. Die oben gezeigten REM-Aufnahmen untermauern die beiden angesprochenen Schädigungsphänomene.

4.5.3 Ursachen der CFK-Schädigung

Im Folgenden werden mögliche Ursachen für die auftretenden CFK-Schädigungen (Blisterbildung und C-Faser-Matrix-Delamination) dargestellt. Die Auslagerungsergebnisse von kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff ohne galvanische Kopplung bei verschiedenen Bedingungen sind in Abbildung 4-77 dargestellt. Nach zehnwöchiger Belastung im Salzsprühnebeltest und Tauchen in 5 Gew.% NaCl-Lösung bzw. in VE-Wasser sind unter dem Mikroskop keine Oberflächenveränderungen zu erkennen.

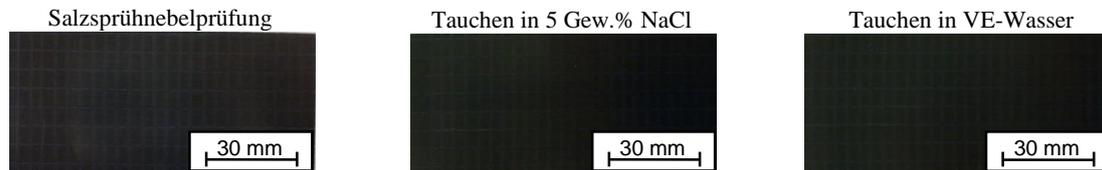


Abbildung 4-77: Auslagerungsversuche bei verschiedenen Bedingungen ohne galvanische Kopplung nach 10-wöchiger Belastung.

In einem weiteren Experiment wird an den CFK-Aluminium-Hybridproben die Entwicklung des pH-Werts verfolgt. Die Verbundproben werden hierzu in 0,1 M Na_2SO_4 -Lösung mit zuge-setztem pH-Indikator Phenolphthalein ausgelagert. Nach bereits zwei Minuten kann im Überlappungsbereich eine Alkalisierung (Rosa-Färbung des Indikators) beobachtet werden. Im zeitlichen Verlauf (nach ca. 1 Stunde) dehnt sich dieser pH-Wert-Anstieg auf die gesamte CFK-Kante aus, siehe Abbildung 4-78.

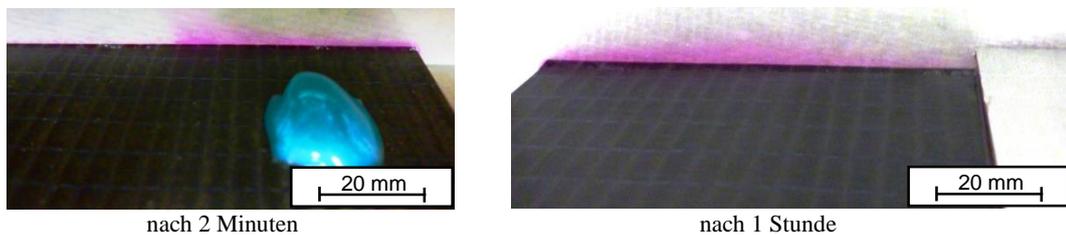


Abbildung 4-78: Nachweis der Alkalisierung am CFK in 0,1 M Na_2SO_4 mit pH-Indikator Phenolphthalein.

Zur Klärung der Auswirkungen eines erhöhten pH-Werts werden CFK-Proben in 0,1 M Natronlauge für zehn Wochen ausgelagert. Nach durchgeführter Belastung ist ein deutliches Abzeichnen der Glasfasern zu detektieren, entsprechend Abbildung 4-79.

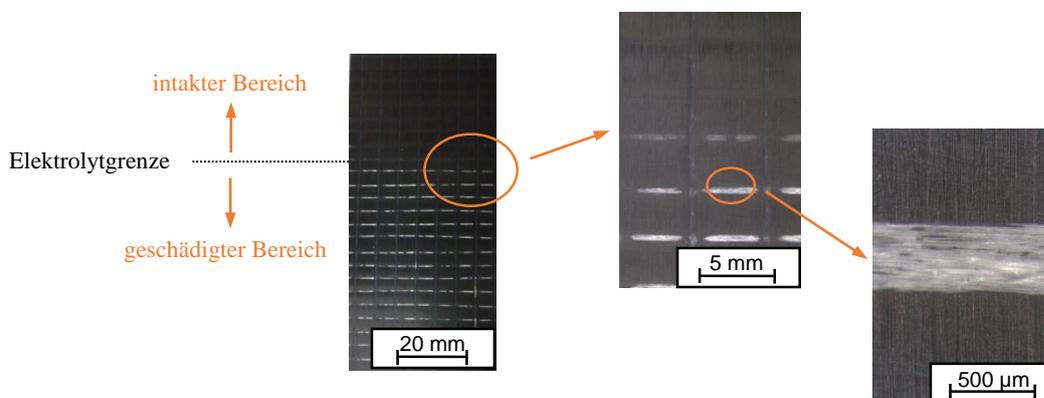


Abbildung 4-79: Effekte nach 10-wöchiger Auslagerung in 0,1 M NaOH.

Ob als Ursache für diese Erscheinung eine Glasfaser­schädigung oder ein Zusammenbruch der Grenzfläche Glasfaser-Harz verantwortlich ist, kann aus den bisherigen Untersuchungen noch nicht abgeleitet werden. Aus diesem Grund werden einzelne Glasfasern außerhalb des Verbundwerkstoffs betrachtet. Zunächst erfolgt die Analyse der E-Glasfasern mit Standardbinder (Verwendung im Composite). Die REM-Aufnahmen aus Abbildung 4-80 a) und b) zeigen den Ausgangszustand dieses Fasertyps. Durch die Beschichtung ist die Oberfläche etwas rau und uneben. Der Zustand nach Auslagerung in 0,1 M Natronlauge kann den Bildern c) und d) der Abbildung 4-80 entnommen werden. Auffallend ist eine poröse, plättchenartige Schicht an den Glasfaseroberflächen.

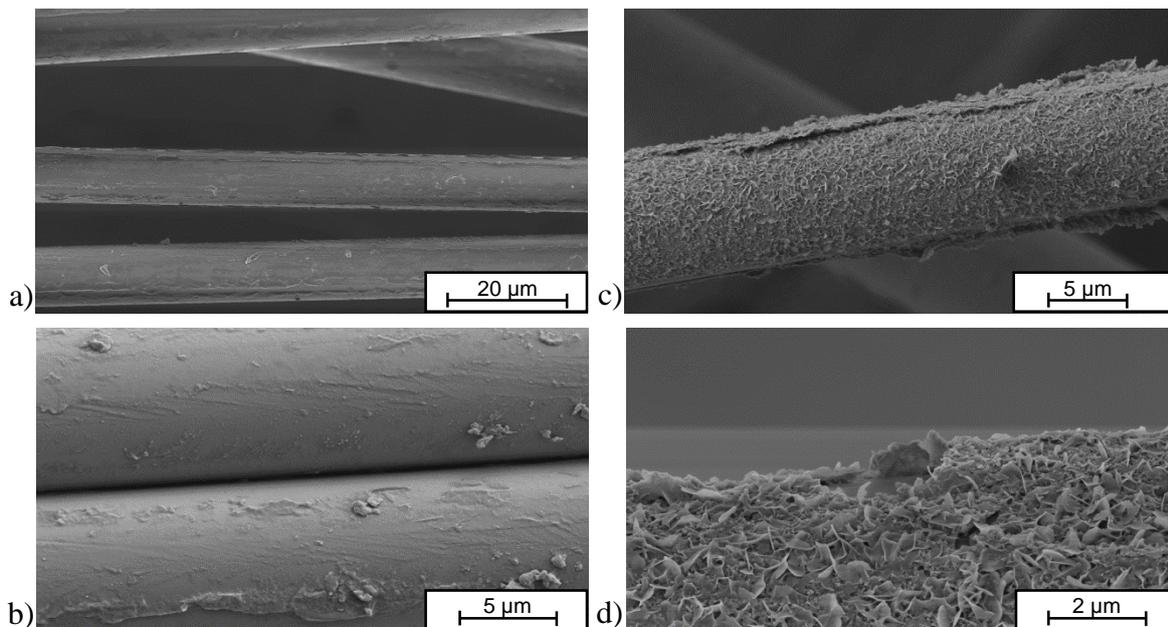


Abbildung 4-80: E-Glasfasern mit Standardbinder

a) / b) Ausgangszustand.

c) / d) Nach 21-tägiger alkalischer Belastung in 0,1 M NaOH.

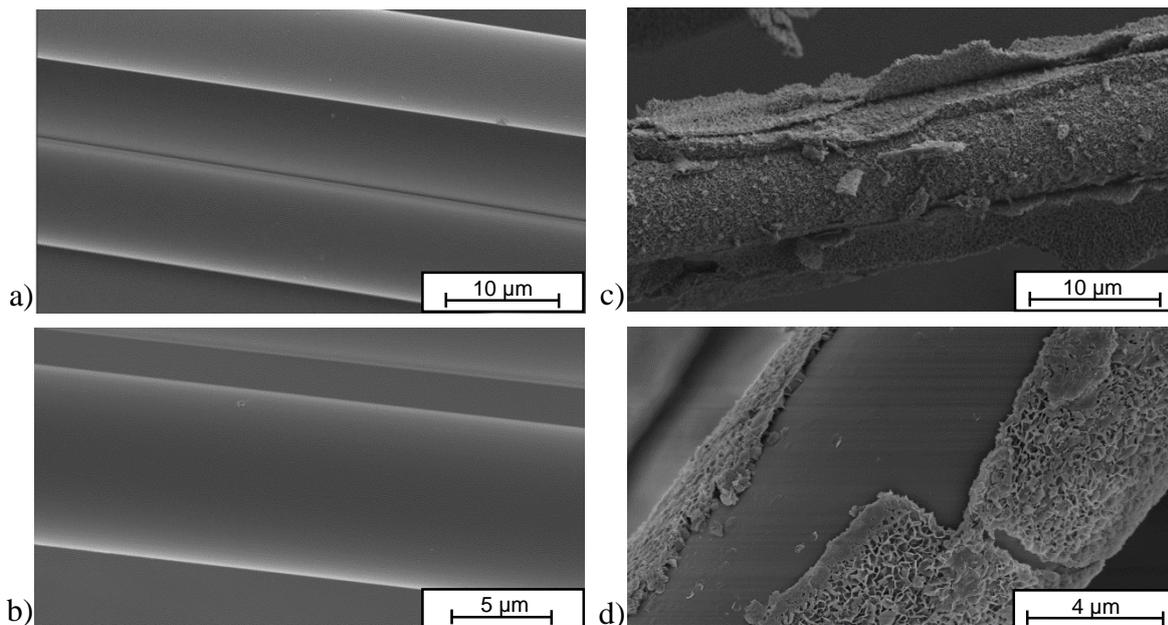


Abbildung 4-81: E-Glasfasern ohne Binder

a) / b) Ausgangszustand.

c) / d) Nach 21-tägiger alkalischer Belastung in 0,1 M NaOH.

Zur eindeutigen Zuordnung dieser »Defektschicht« (Glasfaser- oder Binderschädigung) werden Einzelglasfasern ohne Beschichtung geprüft. Die Aufnahmen a) und b) aus Abbildung 4-81 visualisieren den Ausgangszustand. Die Faseroberflächen weisen einen nahezu perfekt ebenen und homogenen Verlauf auf. Nach alkalischer Beanspruchung verdeutlichen die REM-Bilder auch hier eine poröse, plättchenartige Oberflächenschicht. Demzufolge wird diese »Defektschicht« durch einen Glasfaserabbau und nicht durch eine Binderdegradation hervorgerufen. Abbildung 4-81 c) zeigt außerdem, dass sich einzelne Schichten in Form eines Schälprozesses ablösen. Zurück bleibt eine scheinbar völlig intakte, unbeschädigte und ebene Glasfaseroberfläche, vergleiche Abbildung 4-81 d).

Der Glasfaserabbau lässt sich auch über eine Durchmesserabnahme nachweisen. Aus REM-Aufnahmen wird hierzu ein mittlerer Faserdurchmesser (10 Einzelfasern) ermittelt. Für den Durchmesser des Ausgangszustands ergibt sich ein Wert von 10,3 μm . Nach Auslagerung in Natronlauge ist ein gemittelter Durchmesser von lediglich 8,4 μm festzustellen. Daraus lässt sich nach Abbildung 4-82 ein Masseverlust von etwa 33,2% errechnen. Der gravimetrisch bestimmte Masseverlust (Gewichtsbestimmung vor und nach Auslagerung) beträgt ca. 22,6%. Die Ursache für den etwas höheren berechneten Masseverlust (aus Durchmesserabnahme) liegt vermutlich in den noch anhaftenden Defektschichten, die unberücksichtigt bleiben.



Abbildung 4-82: Vergleich von E-Glasfasern ohne Binder vor und nach alkalischer Auslagerung bezüglich Durchmesser und Masseverlust.

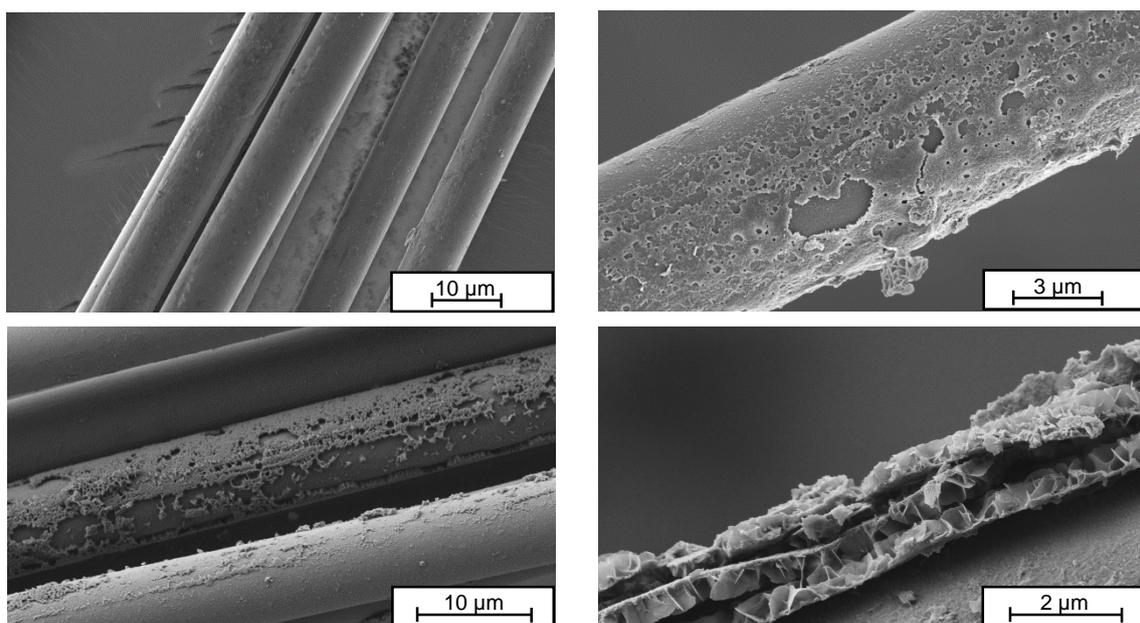


Abbildung 4-83: E-Glasfasern mit alkalisch resistentem Binder nach 21-tägiger alkalischer Belastung in 0,1 M NaOH.

In Abbildung 4-83 werden E-Glasfasern mit alkalisch resistentem Binder untersucht. Nach alkalischer Belastung sind zum einen Bereiche mit noch intakter Faseroberfläche und zum anderen Zonen mit starker Glasfaserschädigung ersichtlich. Die Schutzwirkung der alkali-beständigen Beschichtung ist demzufolge nur teilweise gegeben (inhomogener bzw. unvollständiger Schlichteauftrag). Die »Defektschichten« weisen je nach Orientierung entweder einen spröden, plättchenartigen Charakter oder eine löchrige Schichtstruktur auf. Diese Erscheinungsformen korrelieren mit den Glasfaseroberflächen aus dem Composite entsprechend Abbildung 4-75.

Der Abbau der E-Glasfasern wird zusätzlich mit Hilfe einer optischen Emissionsspektroskopie des Elektrolyten nachgewiesen. Tabelle 4-12 beinhaltet zum einen die Konzentrationen der Elemente Si, Al, B, Ca, K und Fe in 0,1 M Natronlauge ohne Glasfaserauslagerung (Referenz) und zum anderen drei weitere 0,1 M NaOH-Lösungen, die E-Glasfasern mit Standard-Binder, ohne Binder bzw. mit alkalisch resistentem Binder enthalten. Die Auslagerungslösungen besitzen ein identisches NaOH-Volumen sowie eine vergleichbare Menge an Glasfasern. Bei den Elektrolyten mit Glasfaserauslagerung sind erhebliche Konzentrationsanstiege glasfasertypischer Elemente, wie beispielsweise Si, Al und Ca, erkennbar. Außerdem kann der Tabelle 4-12 entnommen werden, dass die E-Glasfasern mit alkali-beständiger Beschichtung einen etwas geringeren Glasfaserabbau zeigen (Korrelation mit REM-Aufnahmen).

Tabelle 4-12: ICP-OES-Analyse der Auslagerungslösungen (0,1 M NaOH).

Glasfasertyp	Si	Al	B	Ca	K	Fe
	Konzentration in der Lösung [mg/l]					
Referenzlösung	0,3	0,1	0,04	0,1	0,61	0,01
E-Glasfasern mit Standard-Binder	10,3	2,7	0,70	5,1	0,81	0,05
E-Glasfasern ohne Binder	9,8	2,3	0,23	4,6	0,72	0,01
E-Glasfasern mit alkalisch resistentem Binder	8,8	2,3	0,59	4,5	0,67	0,04

Ausschlaggebend für die Schädigungsphänomene am CFK sind das Kontaktelement und die damit verbundenen Prozesse. An einer CFK-Aluminium-Hybridprobe wird mittels eines Indikatortests die Alkalisierung am Composite visualisiert. Als Ursache für den lokalen pH-Wert-Anstieg kann die kathodische Korrosionsreaktion am Verbundwerkstoff nach Gl. (4-1) angesehen werden. Durch die Bildung von Hydroxidionen (OH^-) kommt es an der Grenzfläche CFK(Kathode)-Elektrolyt zu einer Alkalisierung innerhalb der neutralen Lösung [146,148,161,164,165]. Dieser Abschnitt zeigt darüber hinaus, dass die eingesetzten E-Glasfasern nicht alkali-resistent sind (vergleiche Kapitel 2.1.2.1). REM-Aufnahmen an Einzelglasfasern, gravimetrische Vergleiche sowie ICP-OES-Messungen des Auslagerungselektrolyten bestätigen den Glasfaserabbau. Durch die Durchmesserabnahme kann der Elektrolyt relativ einfach aus der Umgebung in den Verbundwerkstoff eindringen und zu chemischen Reaktionen führen. Nach Kapitel 2.3.3 kommt es im weiteren zeitlichen Verlauf zum Aufbau eines osmotischen Drucks sowie zu einer anschließenden Blisterbildung.

Die schädigenden Spezies für den Grenzflächenzusammenbruch zwischen C-Fasern und Matrix sind nach [154,166] primär nicht die gebildeten Hydroxidionen sondern die bei der Sauerstoffreduktion entstehenden Zwischenprodukte wie Wasserstoffperoxide und radikale Superoxide.

4.6 Auswirkungen einer kathodischen Polarisation auf CFK

4.6.1 Nachbildung der CFK-Phänomene aus den Klimatests

Die Nachbildung der im Klimatest auftretenden Schädigungseffekte am CFK erfolgt über kathodische Polarisationsversuche in 0,1 M Na_2SO_4 -Lösung bei einem Potential von -1,2 V vs. REF. Der Anstieg des pH-Werts infolge der kathodischen Reaktion (Bildung von Hydroxidionen) kann auch hier mittels Indikator (Phenolphthalein) gezeigt werden, siehe Abbildung 4-84 a). Nach 45 Tagen Polarisation detektiert die lichtmikroskopische Aufnahme b) ein zum Klimatest analoges Schädigungsbild (Blisterbildung und Delamination).

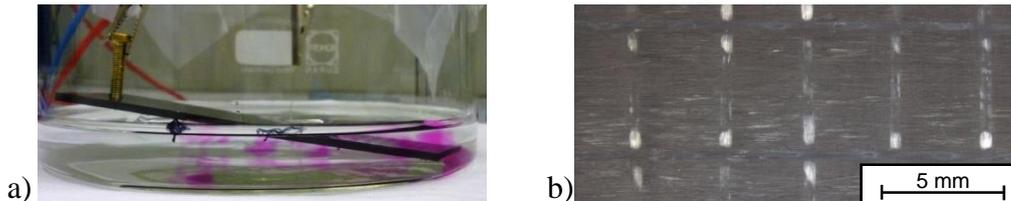


Abbildung 4-84: Kathodischer Polarisationsversuch in 0,1 M Na_2SO_4 bei -1,2 V vs. REF
 a) Nachweis der Alkalisierung mittels pH-Indikator (Phenolphthalein).
 b) Nachweis der Schädigungseffekte nach 45-tägiger Polarisation.

Ergänzend erfolgt eine Darstellung der auftretenden Phänomene in den nachfolgenden REM-Bildern. Abbildung 4-85 visualisiert das Ablösen bzw. Ausbrechen der Glasfasern, Abbildung 4-86 zeigt die Grenzflächenenthaftung zwischen Kohlenstofffasern und Epoxidharz. Zusammenfassend können die Schädigungsphänomene aus den Klimatests mit einfachen elektrochemischen Polarisationsversuchen nachgestellt werden.

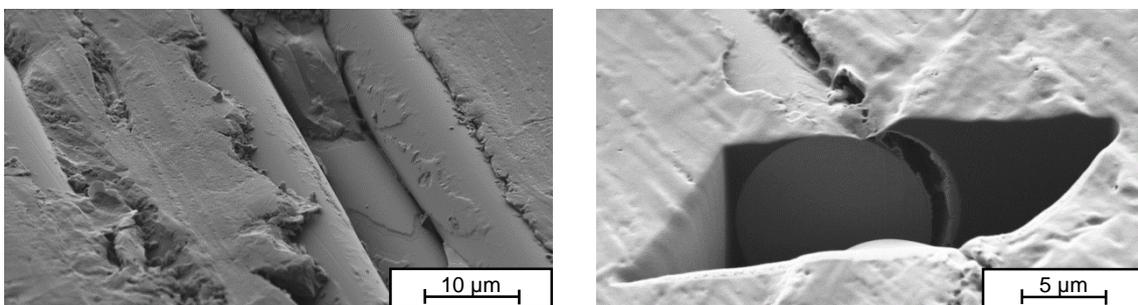


Abbildung 4-85: Schädigung des oberflächennahen Glasfaser-Epoxid-Verbunds durch kathodische Polarisation.

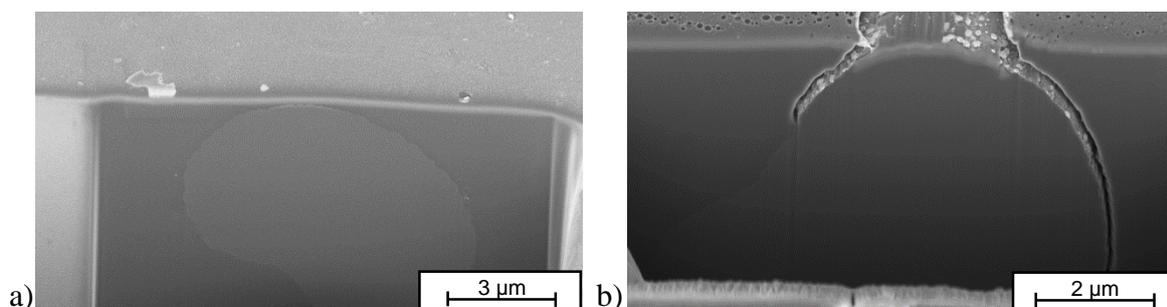


Abbildung 4-86: REM-FIB-Aufnahmen des C-Faser-Matrix-Verbunds
 a) Ausgangszustand.
 b) C-Faser-Harz-Delamination nach kathodischer Polarisation.

4.6.2 Querzugfestigkeit

Um die Auswirkungen einer kathodischen Polarisation auf die Querzugfestigkeit von CFK zu prüfen, werden mechanische Zugversuche durchgeführt. Die Geometrie der verwendeten unidirektionalen CFK-Zugproben ist in Abbildung 4-87 veranschaulicht. Die kathodische Polarisation der Zugproben findet bei einem Potential von $-1,0\text{ V vs. REF}$ in $0,1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung für 30 Tage bei einer Temperatur von 40 °C statt. Zur Klärung möglicher additiver Einflüsse durch Feuchtaufnahme werden Zugproben in $0,1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung für 30 Tage bei einer Temperatur von 40 °C ausgelagert. Die Bestimmung der Referenz-Querzugfestigkeit erfolgt an trocken gelagerten Zugproben (30 Tage in Exsikkator mit Trockenmittel). Aus Abbildung 4-87 können des Weiteren die Bruchposition sowie ein optischer Eindruck nach Beanspruchung gewonnen werden. In Aufnahme c) sind die bekannten CFK-Schädigungsphänomene nach kathodischer Polarisation (Blisterbildung und Delamination) zu detektieren.

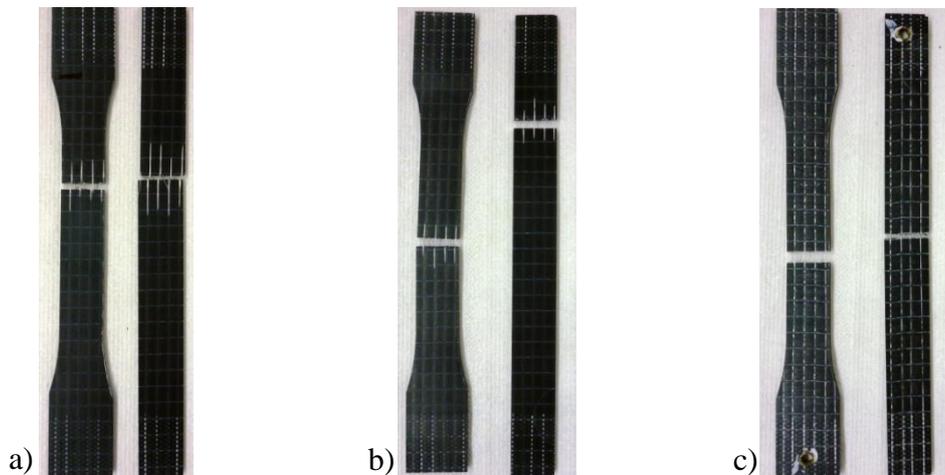


Abbildung 4-87: CFK-Zugproben Typ 1B sowie Typ 2

a) »trocken« – 30 Tage in Exsikkator mit Trockenmittel.

b) »ausgelagert« – 30 Tage in $0,1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ bei 40 °C .

c) »polarisiert« – 30 Tage in $0,1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ bei 40 °C mit $-1,0\text{ V vs. REF}$.

In Abbildung 4-88 ist die Gewichtsänderung der Zugproben entsprechend der Belastungsart dargestellt.

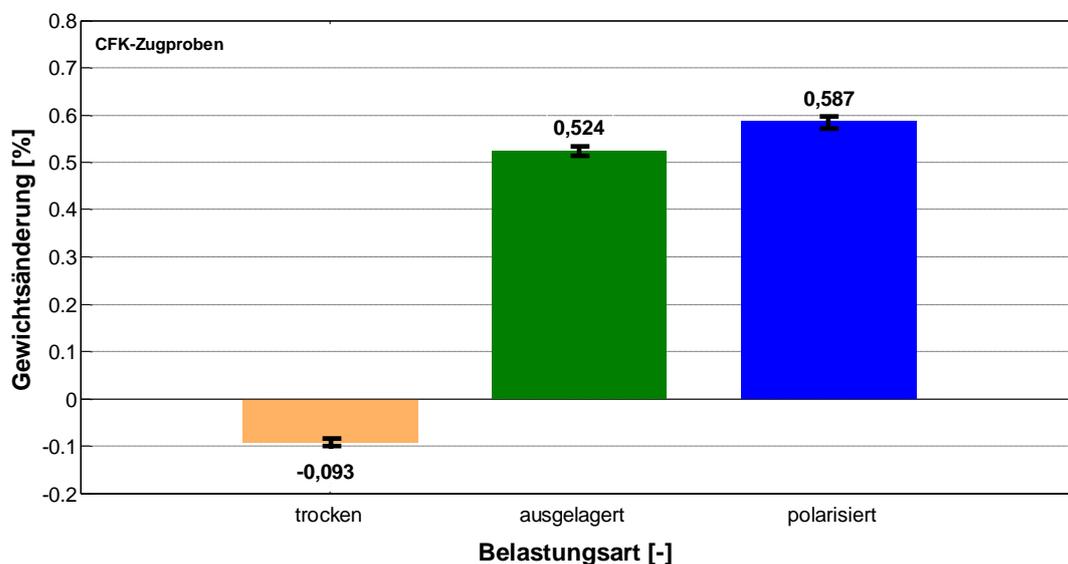


Abbildung 4-88: Gewichtsänderung der Zugproben entsprechend der Belastungsart.

Bei den Zugproben »trocken« ist eine Gewichtsabnahme von 0,093% festzustellen. Als Ursache kann der Feuchteentzug durch das Trockenmittel im Exsikkator angesehen werden. Der Zustand »ausgelagert« zeigt eine Gewichtszunahme von 0,524%. Ein Grund hierfür ist die Diffusion von Feuchtigkeit in das Harz. Die Belastungsart »polarisiert« resultiert ebenso in einem Gewichtsanstieg von 0,587%. Dieser Wert liegt im Vergleich zu den Zugproben ohne Polarisation etwas höher.

Im Anschluss an die jeweilige Belastungsart werden mechanische Zugversuche durchgeführt. Die Resultate für den polarisierten Zustand sind repräsentativ in Abbildung 4-89 visualisiert. Zu erkennen ist eine nahezu lineare Korrelation zwischen Spannung und Verfahrweg. Die Reproduzierbarkeit der Zugversuche ist sehr gut gegeben. Der anschließende Probenbruch erfolgt schlagartig. Die Zugversuche werden sowohl an der Probengeometrie des Typs 1B als auch des Typs 2 durchgeführt (keine messbaren Unterschiede).

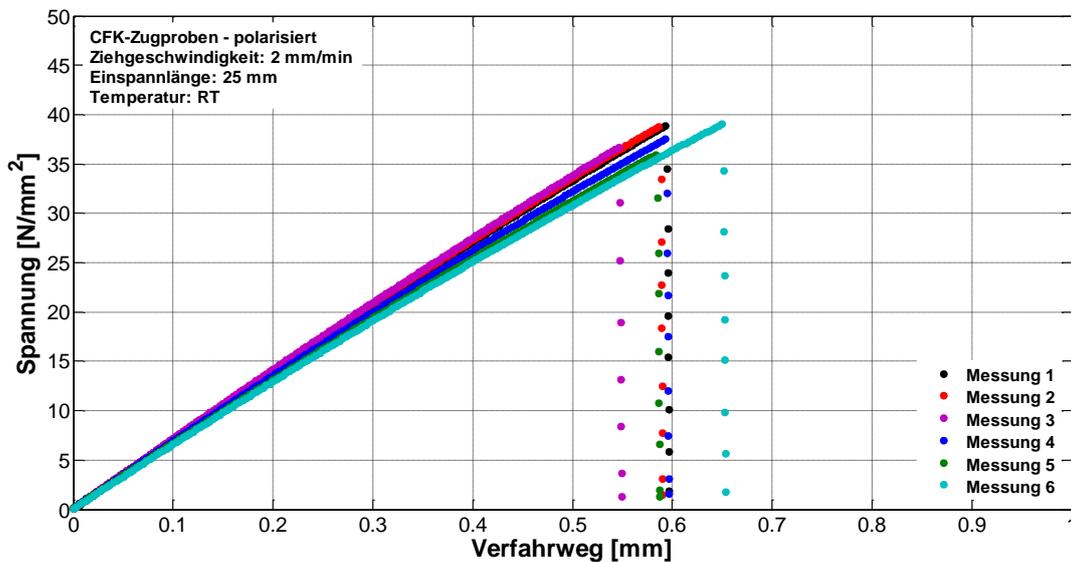


Abbildung 4-89: Spannungs-Verfahrweg-Diagramm kathodisch polarisierter CFK-Zugproben.

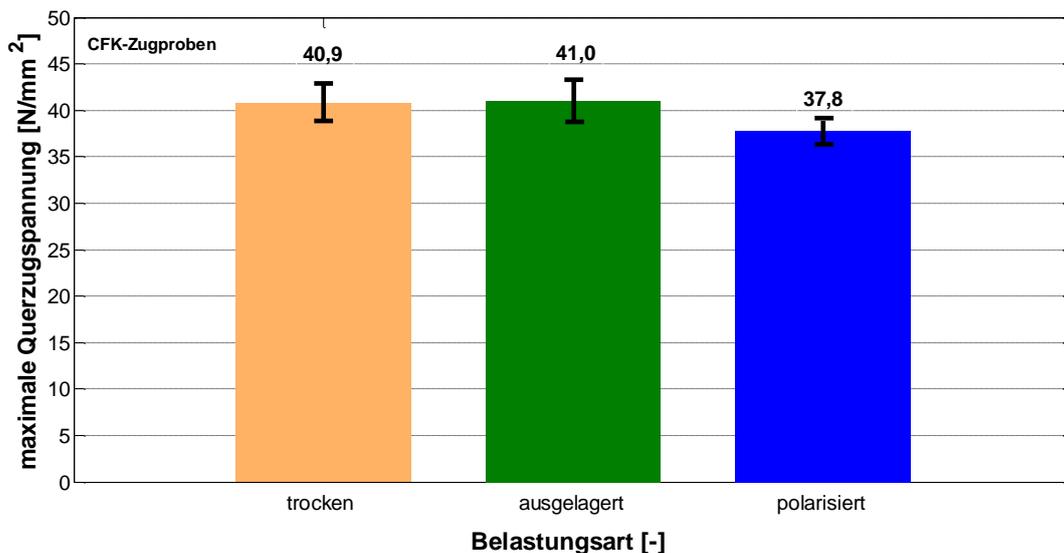


Abbildung 4-90: Maximale Querspannung der CFK-Zugproben nach entsprechender Belastungsart.

Abbildung 4-90 vergleicht die maximalen Querzugspannungen der CFK-Zugproben nach entsprechender Belastungsart. Der gemittelte Wert für den Zustand »trocken« liegt bei $(40,9 \pm 2,3) \text{ N/mm}^2$. Die maximale Querzugspannung der ausgelagerten Zugproben beträgt $41,0 \text{ N/mm}^2$ bei einer Standardabweichung von $\pm 2,4 \text{ N/mm}^2$. Der Belastungstyp »polarisiert« weist eine Querzugspannung von $(37,8 \pm 1,3) \text{ N/mm}^2$ auf. Eine Zusammenstellung der Einzelmessungen sowie der errechneten Mittelwerte und Standardabweichungen ist in Tabelle 4-13 gegeben.

Tabelle 4-13: Einzel- und Mittelwerte der Zugproben entsprechend der Belastungsart.

	Messung	Probenbreite [mm]	Gewichtsänderung [%]	max. Zugspannung [N/mm ²]	Verfahrweg [mm]
trocken	1	13,3	-0,092	38,4	0,587
	2	14,0	-0,091	42,4	0,678
	3	14,4	-0,091	44,1	0,690
	4	14,3	-0,098	41,2	0,657
	5	14,4	-0,090	41,2	0,644
	6	14,0	-0,096	38,1	0,581
				-0,093 ($\pm 0,003$)	40,9 ($\pm 2,3$)
ausgelagert	1	13,9	0,530	43,7	0,663
	2	13,9	0,526	38,8	0,587
	3	14,3	0,519	39,7	0,643
	4	14,4	0,529	38,8	0,640
	5	14,5	0,519	44,4	0,747
	6	14,1	0,523	40,6	0,667
				0,524 ($\pm 0,005$)	41,0 ($\pm 2,4$)
polarisiert	1	14,2	0,609	38,9	0,593
	2	14,2	0,557	38,8	0,587
	3	13,9	0,623	36,6	0,547
	4	14,5	0,571	37,5	0,593
	5	14,5	0,570	35,9	0,583
	6	14,6	0,592	39,0	0,650
				0,587 ($\pm 0,025$)	37,8 ($\pm 1,3$)

Die Festigkeitswerte der Zugproben »trocken« und »ausgelagert« sind nahezu identisch. Demzufolge kann der Einfluss einer Feuchteaufnahme unter diesen Bedingungen vernachlässigt werden (im Gegensatz zu [6]). Bei den polarisierten Zugproben ist jedoch eine deutliche Abnahme der maximalen Querzugspannung von etwa 8% zu detektieren. Als Ursache für den Zugspannungsabfall kann die C-Faser-Matrix-Ablösung infolge kathodischer Polarisation (vgl. Kapitel 4.6.1) angesehen werden. Durch die Delamination werden die Rissinitiierung und das -wachstum an der CFK-Oberfläche beschleunigt. Vergleichbare Untersuchungen bzw. Aussagen sind in [165,168] anzutreffen. Die gemessenen Spannungswerte unterliegen einer Schwankungsbreite zwischen 3,4% und 5,6%, vergleiche Tabelle 4-13. Mögliche Gründe hierfür sind Materialinhomogenitäten (Lufteinschlüsse, Fehlstellen) oder auch Toleranzen bei der Probenherstellung.

4.6.3 Klarlackbeschichtungen

Dieses Kapitel behandelt den Einfluss der kathodischen Polarisation auf die von einer Defektstelle ausgehende Lackunterwanderung. Zur Erzeugung einer Defektstelle bzw. leitfähigen Verbindung wird ein Anritz, nach Abbildung 4-91, in die Oberfläche geschnitten.

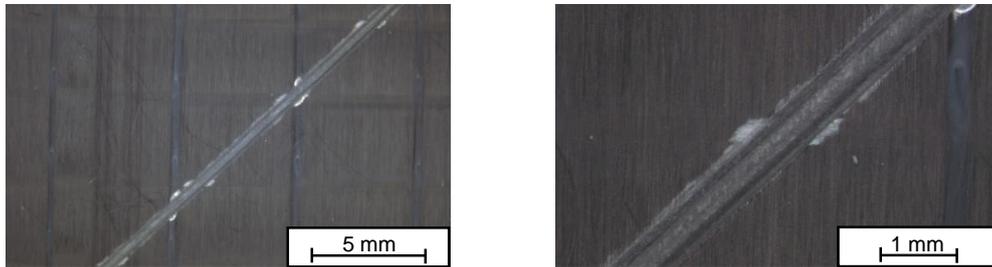


Abbildung 4-91: Ausgangszustand des Anritzes einer lackierten CFK-Oberfläche.

Der Potential- und Stromverlauf eines potentiostatischen Polarisationsversuchs bei einem angelegten Potential von $-2,0\text{ V vs. REF}$ in $0,1\text{ M Natriumsulfatlösung}$ über einen Zeitraum von 72 h ist in Abbildung 4-92 exemplarisch dargestellt.

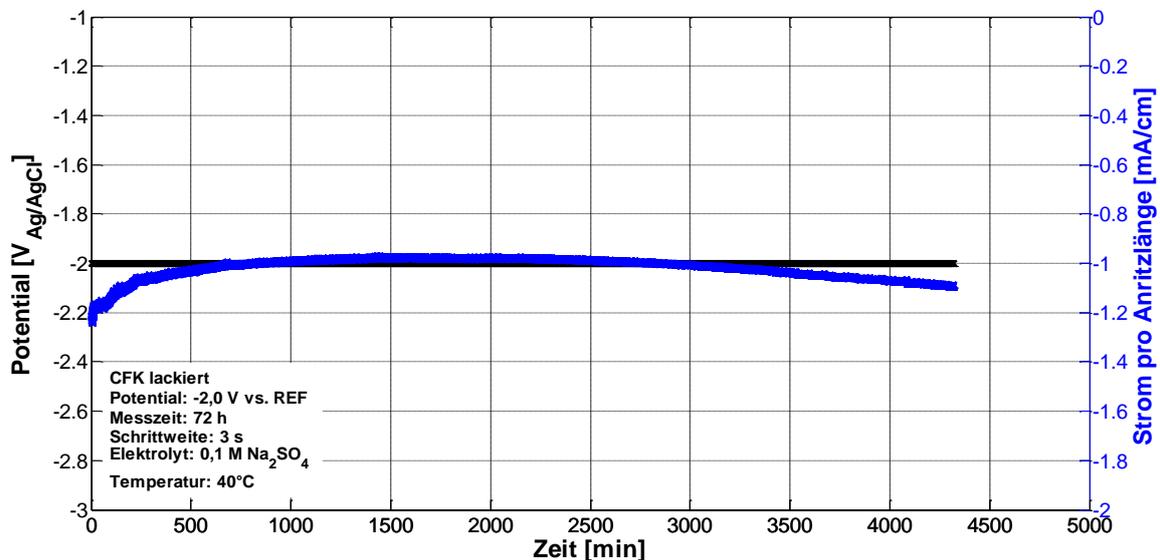


Abbildung 4-92: Potential- und Stromverlauf während der kathodischen Polarisation.

Nach der kathodischen Polarisation erfolgt die Begutachtung der CFK-Oberfläche mittels lichtmikroskopischer Aufnahmen. Abbildung 4-93 veranschaulicht die signifikanten Veränderungen an der lackierten Composite-Oberfläche. Als Schädigungseffekt tritt auch hier ein Abzeichnen der Glasfasern ein. Durch die OH^- -Bildung und die damit verbundene Alkalisierung werden die Glasfasern ausgehend vom Anritz angegriffen bzw. abgebaut (vergleiche Kapitel 4.5.3). Infolge der Öffnung des Faser-Matrix-Verbunds kann der Elektrolyt über die entstehenden kapillaren Spalten eindringen und zu Lack-Bläschenbildung führen. Außerdem sind entlang der geschädigten Glasfasern sowie innerhalb der Elektrolyteinlagerungen gelbe Verfärbungen zu beobachten. Möglicherweise können diese über einen Komponentenabbau von Haftvermittler oder Klarlack erklärt werden. Die mikroskopischen Aufnahmen nach zehn Tagen, in Abbildung 4-93 c) und d), belegen darüber hinaus, dass ausgehend vom Anritz eine Lackenthftung bzw. -ablösung vom CFK eintritt.

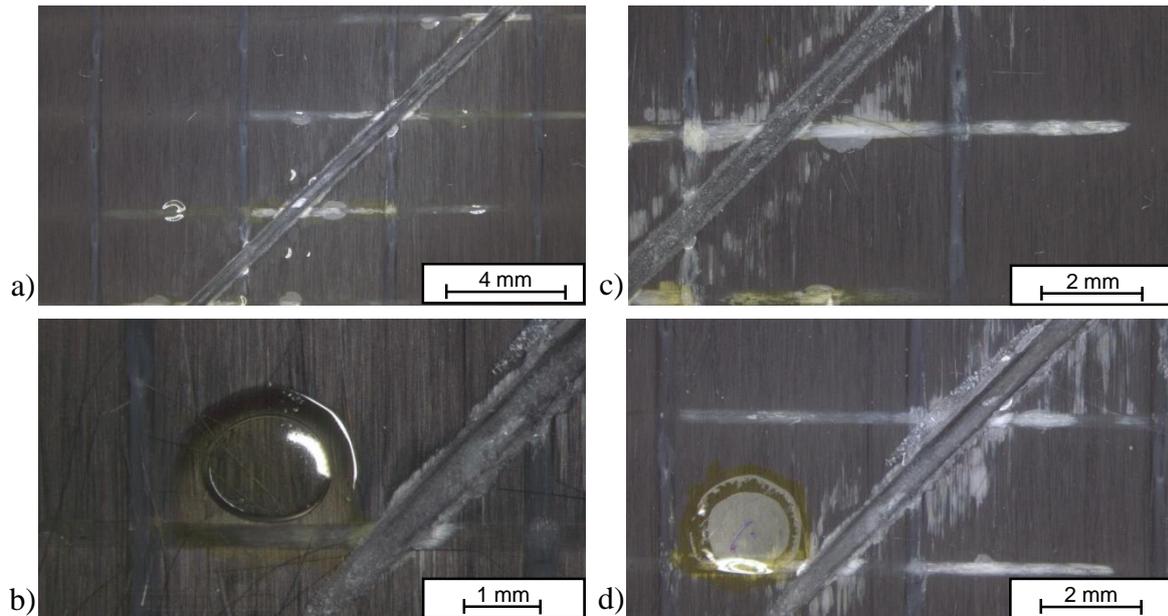


Abbildung 4-93: Effekte am lackierten CFK nach kathodischer Polarisation
a) / b) Mikroskopische Aufnahmen unmittelbar nach Polarisation.
c) / d) Mikroskopische Aufnahmen nach 10-tägiger Trocknungszeit.

Durchgeführte Auslagerungsversuche in 0,1 M Natronlauge zeigen nach 14 Tagen, dass die auftretenden Schädigungsphänomene (Abzeichnen der Glasfasern, Bläschenbildung und Lack-enthaftung nach Abbildung 4-94) allein durch chemische Vorgänge in alkalischem Umfeld ausgelöst werden können.

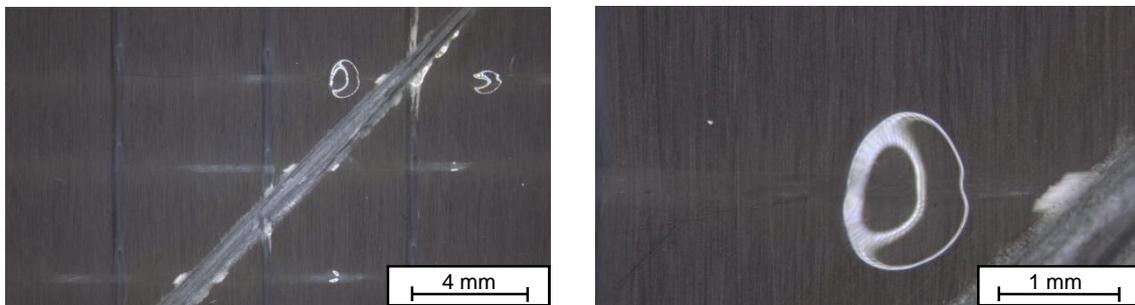


Abbildung 4-94: Vergleichbare Schädigungsphänomene nach 14-tägiger Auslagerung in 0,1 M Natronlauge.

4.7 Elektropolymerisation von Acrylsäure

4.7.1 PAA-Abscheidung auf Graphit

In Kapitel 4.7.1 werden die Ergebnisse zur Elektropolymerisation von Acrylsäure dargestellt und diskutiert. Zunächst erfolgt die PAA-Abscheidung und die nachfolgende Charakterisierung auf dem Modellsubstrat Graphit. Als Methodik kommt die Chronocoulometrie (konstantes Potential von $-1,0\text{ V vs. REF}$ für 480 s) zum Einsatz. Die Elektrolytzusammensetzung ist dem Kapitel 3.2.7 zu entnehmen. Abbildung 4-95 zeigt den zeitlichen Verlauf der Ladungsdichte während der Abscheidung. Zu beobachten ist ein progressiver Anstieg zu Beginn, der mit zunehmender Abscheidungszeit abflacht und in eine annähernde Linearität übergeht. Die Reproduzierbarkeit der Elektropolymerisation lässt sich durch die fünf dargestellten Kurvenverläufe bestätigen.

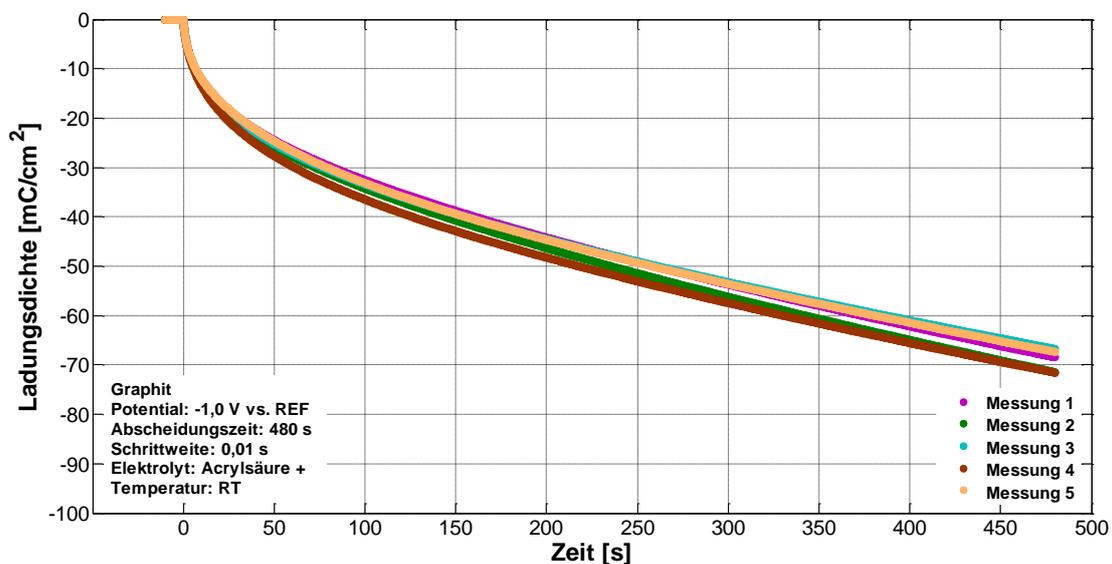


Abbildung 4-95: Ladungsdichte-Zeit-Kurven der PAA-Abscheidung – Reproduzierbarkeit.

Zum Nachweis der abgeschiedenen Polyacrylsäureschicht werden verschiedene spektroskopische und mikroskopische Analyseverfahren angewendet. Die AFM-Aufnahmen sind in Abbildung 4-96 visualisiert. Bild a) stellt den Ausgangszustand der Graphitoberfläche dar. Nach der PAA-Abscheidung hat sich die Oberfläche entsprechend Abbildung 4-96 b) optisch erkennbar verändert (gewisse Unschärfe).

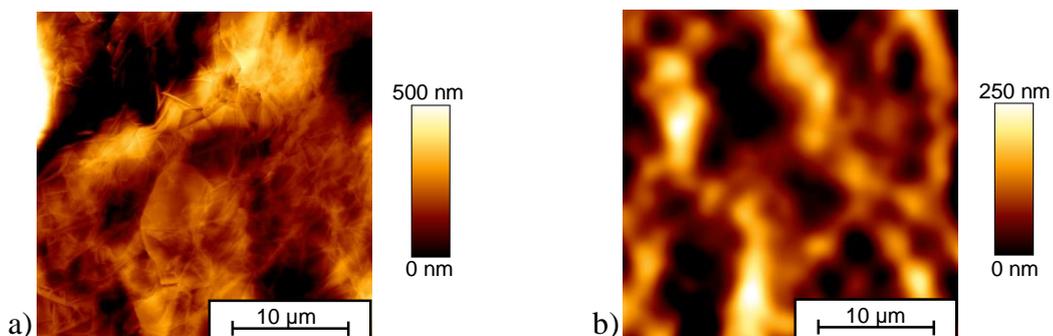


Abbildung 4-96: AFM-Aufnahmen der Graphitoberfläche
 a) Ausgangszustand.
 b) Nach PAA-Abscheidung.

Mittels Infrarotspektroskopie ist eine eindeutige Identifizierung der abgeschiedenen PAA-Schicht möglich. Das Absorbanzspektrum (Graphit mit PAA auf Graphit referenziert) nach Abbildung 4-97 enthält die klassischen und zu erwartenden Valenz- und Deformationsschwingungen der Polyacrylsäure.

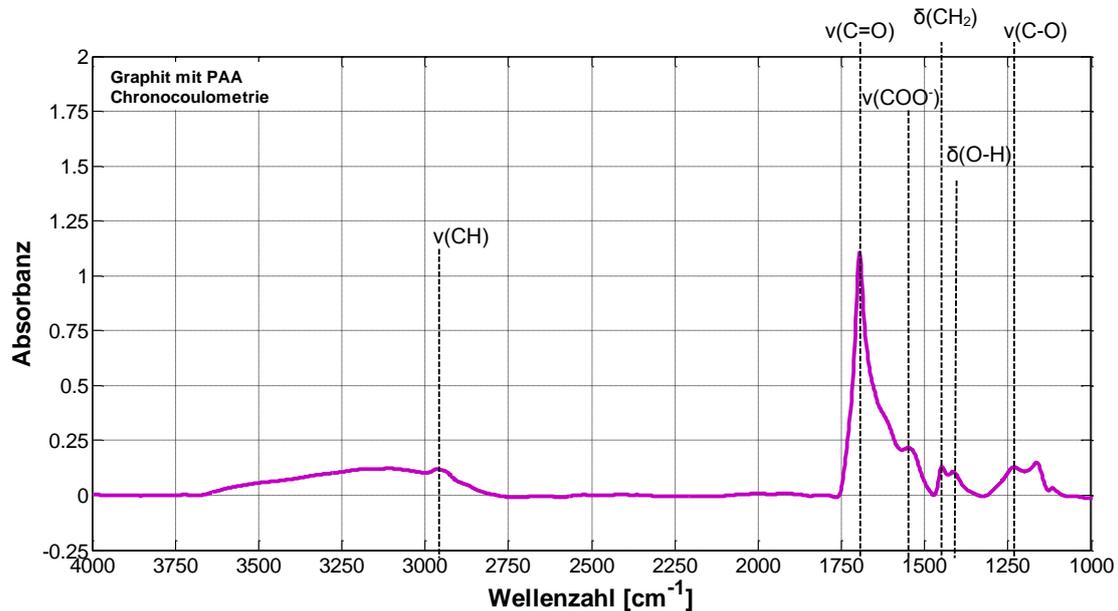


Abbildung 4-97: Nachweis der PAA-Schicht mittels FT-IR (referenziert auf Graphit).

Eine Zuordnung der ermittelten Banden innerhalb der FT-IR-Spektren erfolgt in Tabelle 4-14.

Tabelle 4-14: Charakteristische Banden innerhalb der FT-IR-Spektren [137,223-225].

Wellenzahlbereich [cm ⁻¹]	Bezeichnung der charakteristischen Gruppen	Bemerkung
3600 bis 3100	-O-H	Sym. Valenzschwingung
2970 bis 2930	aliphatische -CH und -CH ₂	Sym. und Asym. Valenzschwingung
1740 bis 1710	-C=O	Sym. Valenzschwingung
~ 1600	-COO ⁻	Asym. Valenzschwingung
~ 1450	-CH ₂	Deformationsschwingung
~ 1400	-O-H	Deformationsschwingung
1315 bis 1150	-C-O	Valenzschwingung

Als weitere Möglichkeit zum Nachweis der abgeschiedenen PAA-Schicht dient die XPS-Analyse. Das Spektrum der PAA-beschichteten Graphitprobe kann der Abbildung 4-98 entnommen werden. Folgende kennzeichnenden Elemente werden aus den Peakpositionen ermittelt. Das Zink resultiert aus dem eingesetzten Zinkchlorid, der Stickstoff weist auf das Vernetzungsmolekül N,N'-methylenbiacrylamid hin und der Sauerstoff stammt von der Polyacrylsäure. Der Kohlenstoffanteil ergibt sich entweder aus dem Substratwerkstoff Graphit oder der PAA-Schicht. Bei einer detaillierten Darstellung des C 1s Peaks (vergrößerter Ausschnitt in Abbildung 4-98) kann neben der C-C-Bindung auch noch die COOH-Bindung detektiert werden. Somit lässt sich die Polyacrylsäure auch aus dem Kohlenstoffpeak erkennen. Eine gute Übereinstimmung der XPS-Daten mit diversen Literaturquellen ist gegeben [120,130,225].

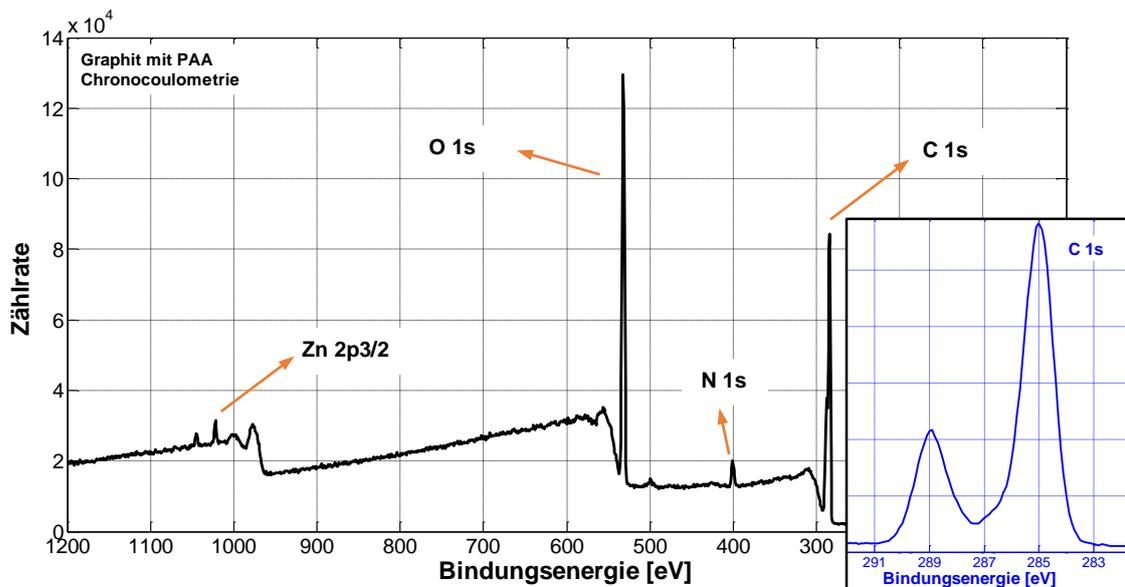


Abbildung 4-98: Nachweis der PAA-Schicht mittels XPS.

Die Elektropolymerisation von Acrylsäure kann mit den gewählten Versuchsparametern (Chronocoulometrie bei konstantem Potential von $-1,0$ V vs. REF für 480 s) durchgeführt werden. Mit Hilfe von AFM-, FT-IR- und XPS-Untersuchungen wird die abgeschiedene PAA-Schicht eindeutig identifiziert.

Eine PAA-Abscheidung findet auch bei der Zyklovoltammetrie statt. Als Versuchsparameter werden hierfür ein Potentialbereich von $-1,2$ V bis $-0,4$ V vs. REF, eine Zyklenzahl von 25 sowie eine Abtastgeschwindigkeit von 50 mV/s gewählt. Die spektroskopischen und mikroskopischen Verfahren (AFM, FT-IR und XPS) liefern zur Chronocoulometrie analoge Ergebnisse. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf eine Visualisierung der CV-Daten verzichtet.

4.7.2 Chemische und thermische Stabilität der PAA-Schicht

Die chemische Stabilität der abgeschiedenen PAA-Filme auf Graphit (Chronocoulometrie bei konstantem Potential von $-1,0$ V vs. REF für 480 s) wird in einer $0,05$ M NaCl-Lösung bei verschiedenen pH-Werten überprüft. Nach entsprechender Auslagerung bei Raumtemperatur wird die Beständigkeit mittels FT-IR kontrolliert. In Abbildung 4-99 ist die Stabilität der Polyacrylsäureschicht im neutralen Elektrolyten ($0,05$ M NaCl bei pH-Wert 7,2) dargestellt. Die Infrarotspektren des Ausgangszustands sowie nach 30 min, 60 min und 15 h Auslagerungszeit werden gegenübergestellt. Zu beobachten sind nahezu deckungsgleiche Kurvenverläufe, die eine chemische Stabilität beweisen. Abbildung 4-100 zeigt die FT-IR-Resultate der Beständigkeitsprüfung in $0,05$ M NaCl-Lösung bei einem pH-Wert von 10,0 (mit Natronlauge eingestellt). Auch hier kann die chemische Beständigkeit nachgewiesen werden. Die Stabilität im sauren Elektrolyten ($0,05$ M NaCl bei pH-Wert 3,1) ist in analoger Weise gegeben.

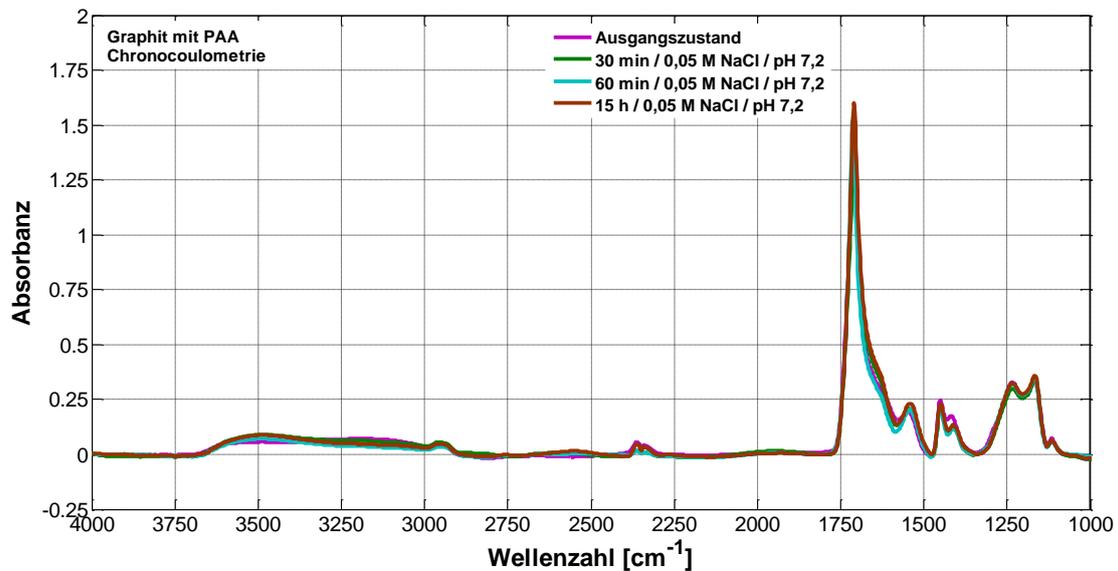


Abbildung 4-99: Chemische Stabilität der PAA-Schicht in 0,05 M NaCl-Lösung bei pH 7,2 (FT-IR-Spektren referenziert auf Graphit).

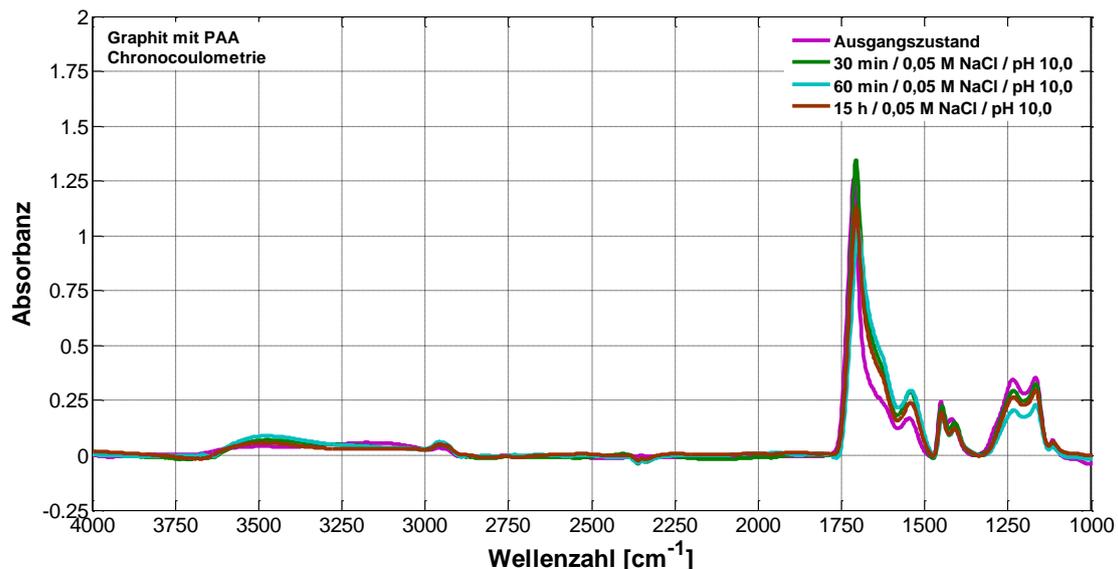


Abbildung 4-100: Chemische Stabilität der PAA-Schicht in 0,05 M NaCl-Lösung bei pH 10,0 (FT-IR-Spektren referenziert auf Graphit).

Des Weiteren wird die chemische Beständigkeit in Boratpuffer (Zusammensetzung siehe Kapitel 3.2.1) kontrolliert. Der Abbildung 4-101 können die FT-IR-Spektren des Ausgangszustands sowie nach 30-minütiger Elektrolytbelastung entnommen werden. Ersichtlich ist die nicht vorhandene Stabilität (keine charakteristischen Peaks) nach bereits kurzer Auslagerungszeit.

Die thermische Stabilität des abgeschiedenen Polyacrylsäurefilms (Chronocoulometrie bei konstantem Potential von -1,0 V vs. REF für 480 s) wird nach 75-minütiger Lagerung bei 120 °C bewertet. Aus den FT-IR-Spektren in Abbildung 4-102 ist die Beständigkeit gegenüber erhöhter Temperatur offensichtlich.

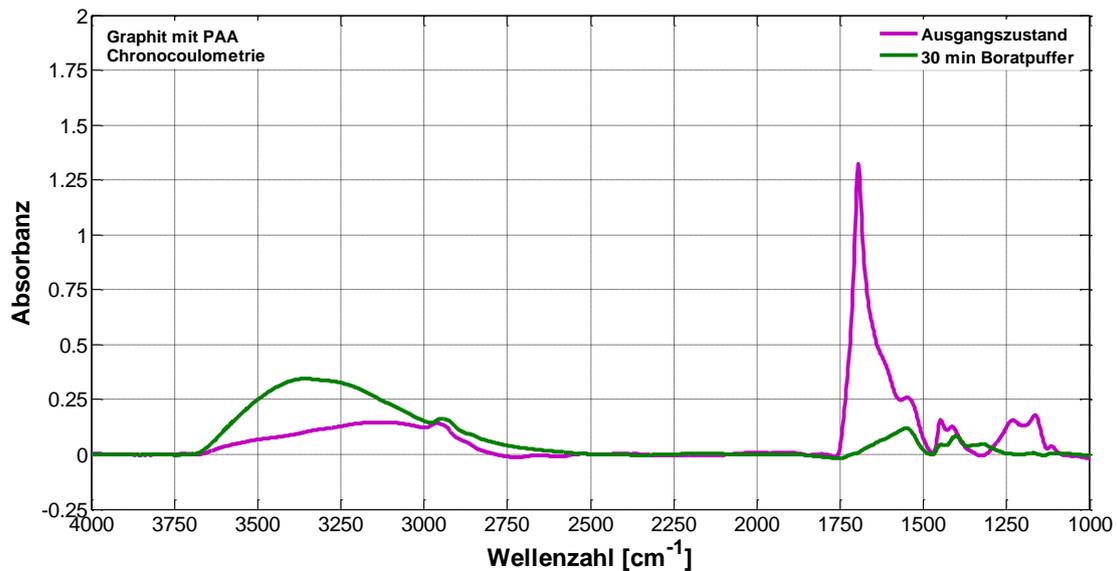


Abbildung 4-101: Chemische Stabilität der PAA-Schicht in Boratpuffer bei pH 8,3 (FT-IR-Spektren referenziert auf Graphit).

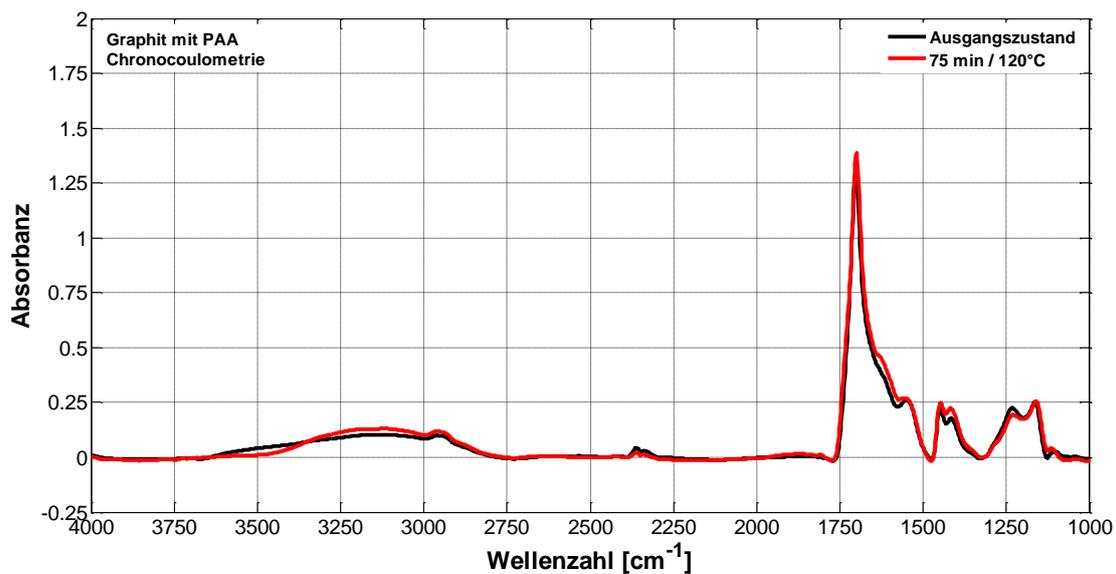


Abbildung 4-102: Thermische Stabilität der PAA-Schicht für 75 min bei 120 °C (FT-IR-Spektren referenziert auf Graphit).

Die chemische und thermische Stabilitätsprüfung ist in Tabelle 4-15 zusammengefasst. Resultierend ist die Beständigkeit in Natriumchloridlösungen bei verschiedenen pH-Werten sowie die Instabilität in Boratpuffer. Auch ein vorgeschalteter Temper-Prozess (75 min bei 120 °C) führt zu keiner Stabilitätsverbesserung. Ebenso werden Beständigkeitsprüfungen an zyklometrisch abgeschiedenen PAA-Schichten (Potentialbereich -1,2 V bis -0,4 V vs. REF, Zyklenzahl 25, Abtastgeschwindigkeit 50 mV/s) vollzogen. Erkennbar sind ein analoges Verhalten bzw. vergleichbare FT-IR-Spektren. Demzufolge wird auf eine grafische Darstellung verzichtet.

Tabelle 4-15: Überblick über die chemische und thermische Stabilität der PAA-Schicht.

Graphit			
Chronocoulometrie: Potential: -1,0 V vs. REF, Abscheidungszeit: 480 s, Temperatur: RT			
Zyklovoltammetrie: Potentialbereich: [-1,2;-0,4] V vs. REF, Zyklenzahl: 25, Abtastgeschwindigkeit: 50 mV/s, Temperatur: RT			
		Chronocoulometrie	Zyklovoltammetrie
chemische Stabilität	0,05 M NaCl – pH 3,1	✓	✓
	0,05 M NaCl – pH 7,2	✓	✓
	0,05 M NaCl – pH 10,0	✓	✓
	Boratpuffer – pH 8,3	✗	✗
	Boratpuffer – pH 8,3 – nach tempern	✗	✗
thermische Stabilität	75 min bei 120 °C	✓	✓

4.7.3 PAA-Abscheidung auf CFK – Einfluss von Versuchsparametern

Zur Klärung des Abscheidungsmechanismus der Elektropolymerisation von Acrylsäure wird der Einfluss verschiedener Versuchsparameter ermittelt. Als Substrat findet kohlenstofffaser-verstärkter Kunststoff Anwendung. Bei der ersten Parameterveränderung wird die Abscheidungszeit in den Schritten 60 s, 120 s, 240 s, 360 s, 480 s, 600 s, 720 s sowie 960 s variiert (Potential jeweils konstant bei -1,0 V vs. REF). Der Verlauf der Ladungsdichte über der Zeit für die verschiedenen Abscheidungszeiten kann der Abbildung 4-103 entnommen werden. Erkennbar sind die nahezu identischen Kurvenverläufe und die dementsprechend hohe Reproduzierbarkeit. Wie erwartet ist die Ladungsdichte bei der Elektropolymerisation auf CFK deutlich geringer als auf Graphit (vergleiche Abbildung 4-95). Zur Berechnung der Ladungsdichte wird beim CFK das Flächenmaß ohne Berücksichtigung nicht leitender (an Epoxidharz kann keine Polymerisation erfolgen) Flächenanteile verwendet.

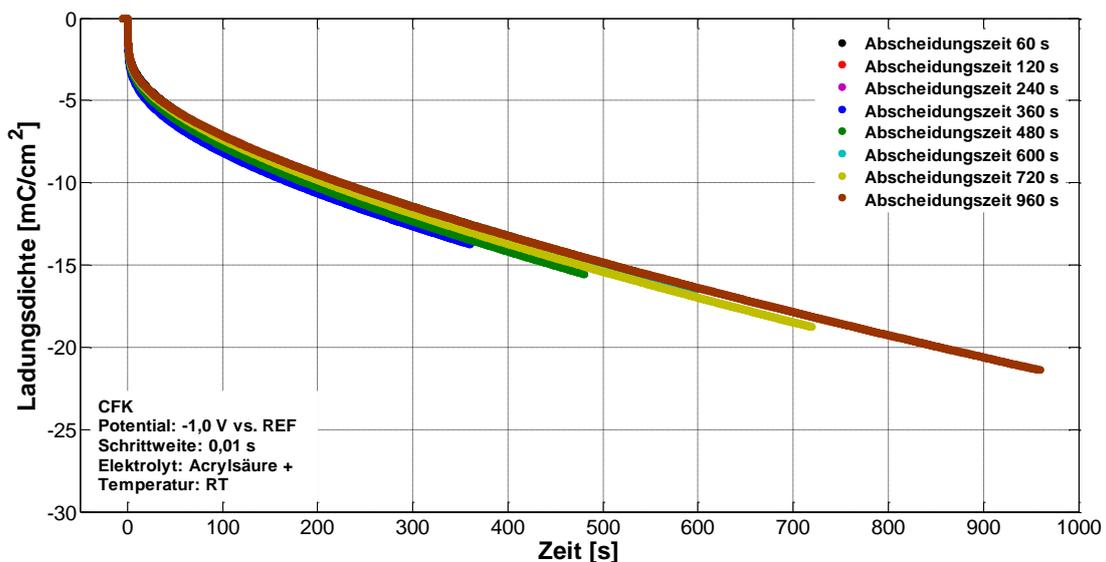


Abbildung 4-103: Ladungsdichte-Zeit-Auftragung für unterschiedliche Abscheidungszeiten.

Abbildung 4-104 stellt den Stromdichteverlauf für die untersuchten Abscheidungszeiten dar. Zu Beginn der Elektropolymerisation ist eine betragsmäßig hohe Stromdichte zu beobachten, die im weiteren Versuchsverlauf erheblich abnimmt und dann annähernd konstant bleibt.

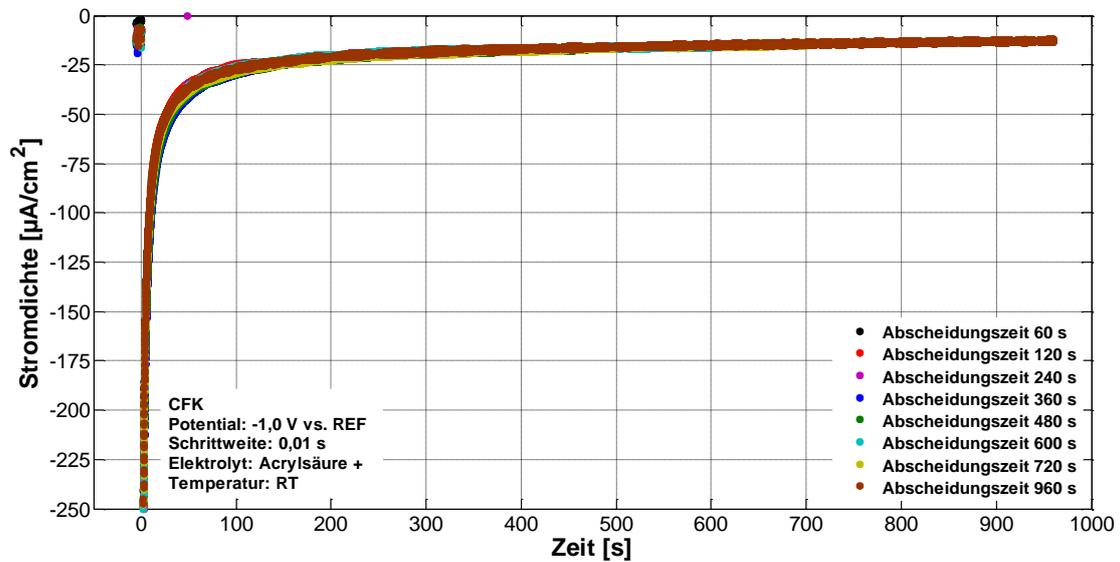


Abbildung 4-104: Verlauf der Stromdichte für unterschiedliche Abscheidungszeiten.

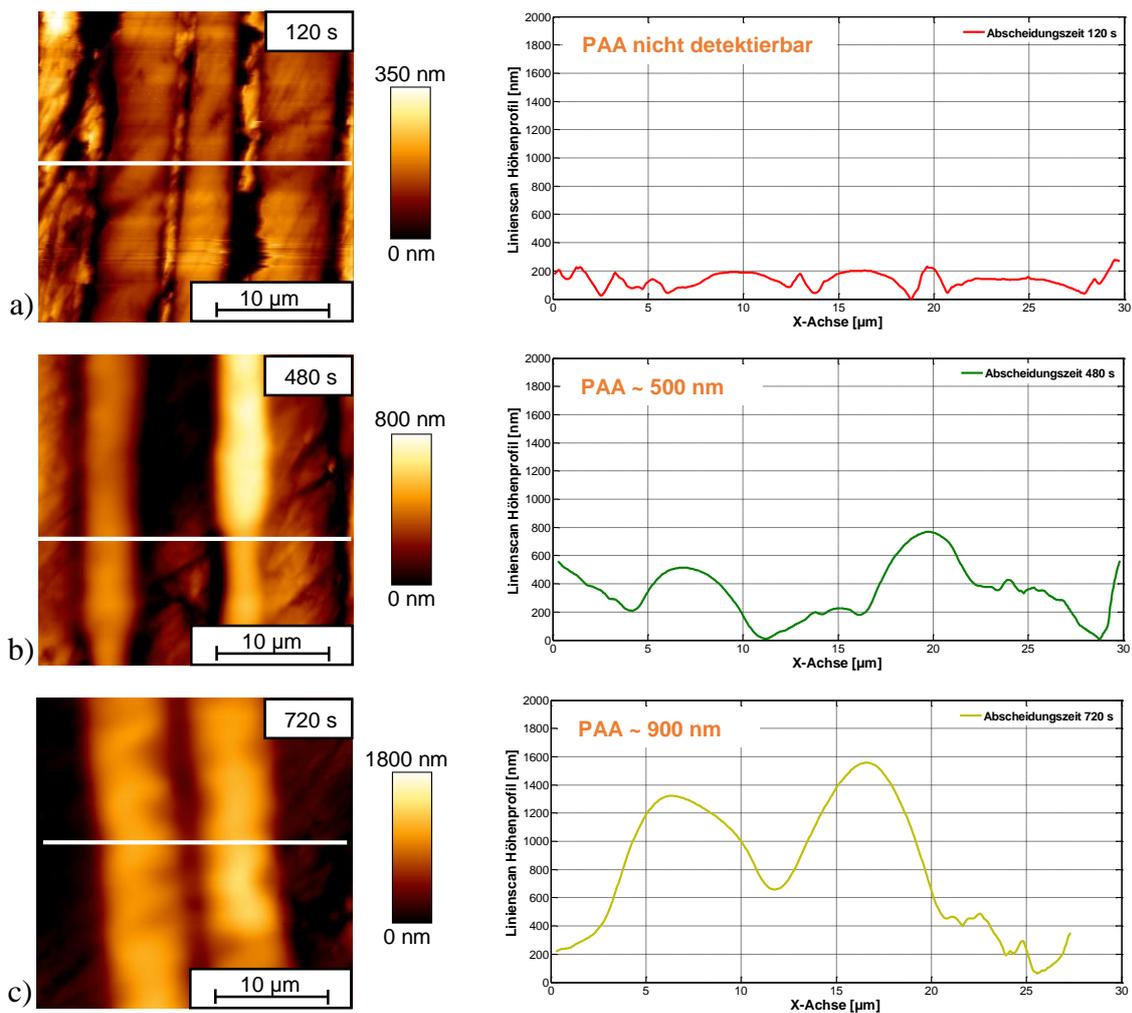


Abbildung 4-105: Ermittlung der PAA-Schichtdicken repräsentativ für die Abscheidungszeiten a) 120 s, b) 480 s und c) 720 s mittels AFM-Höhenprofil.

Mit Hilfe von AFM-Aufnahmen (Topografie) wird die PAA-Schichtdicke in Abhängigkeit von der Abscheidungszeit bestimmt. Hierfür wird die Besonderheit der CFK-Oberfläche genutzt, die aus C-Fasern (helle Bereiche im AFM-Bild) und Epoxidharz (dunkle Bereiche im AFM-Bild) besteht. Wie schon erwähnt, findet die Elektropolymerisation nur an leitenden Flächen (C-Fasern) nicht aber an isolierenden bzw. polymeren Bereichen (Matrix) statt. Demzufolge kann aus der Höhendifferenz auf die abgeschiedene Schichtdicke geschlossen werden. Der topografische Linienscan aus den AFM-Aufnahmen (weiße Linie) ist in Diagrammform visualisiert. Abbildung 4-105 zeigt dies beispielhaft für die Abscheidungszeiten 120 s, 480 s und 720 s. Bei einer Elektropolymerisationszeit von 120 s ist nach dem Höhenprofil noch keine PAA-Abscheidung zu detektieren. Nach 480 s lässt sich eine Schichtdicke von etwa 500 nm und nach 720 s von ca. 900 nm ablesen. Die PAA-Schichtdicken aller weiteren durchgeführten Versuche sind der Abbildung 4-107 zu entnehmen.

Neben der Schichtdickenbestimmung werden noch die gemessenen FT-IR-Spektren für verschiedene Elektropolymerisationszeiten ausgewertet. Aus Abbildung 4-106 ist ersichtlich, dass die Peaks der auftretenden Valenz- und Deformationsschwingungen mit zunehmender Abscheidungszeit bzw. Schichtdicke stärker werden.

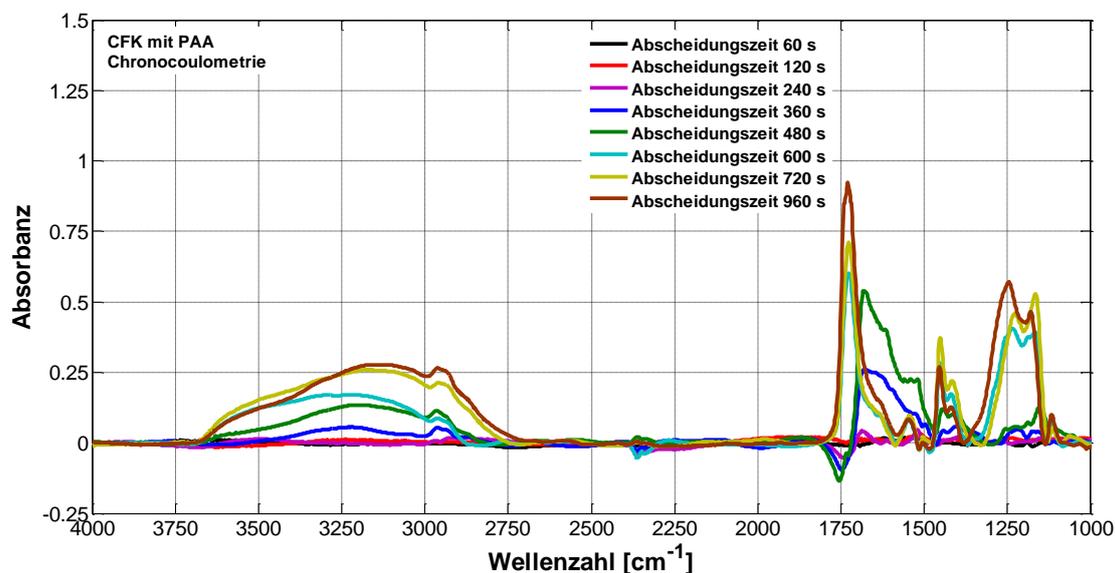


Abbildung 4-106: FT-IR-Spektren für unterschiedliche Abscheidungszeiten (referenziert auf CFK).

Eine Zusammenstellung der erhaltenen Ergebnisse erfolgt in Abbildung 4-107. Eingetragen sind die PAA-Schichtdicken sowie die Intensität des C=O Peaks (aus FT-IR-Spektren) in Abhängigkeit von der Abscheidungszeit. Beide Größen zeigen einen nahezu identischen sigmoiden Verlauf. Bis zu einer Polymerisationszeit von etwa 150 s kann keine Acrylsäure auf dem CFK-Substrat nachgewiesen werden. Im Bereich der Abscheidungszeit von 250 s bis 700 s ist das PAA-Schichtwachstum näherungsweise linear. Ab etwa 700 s nimmt der PAA-Zuwachs ab und mündet in einen nahezu stationären Zustand.

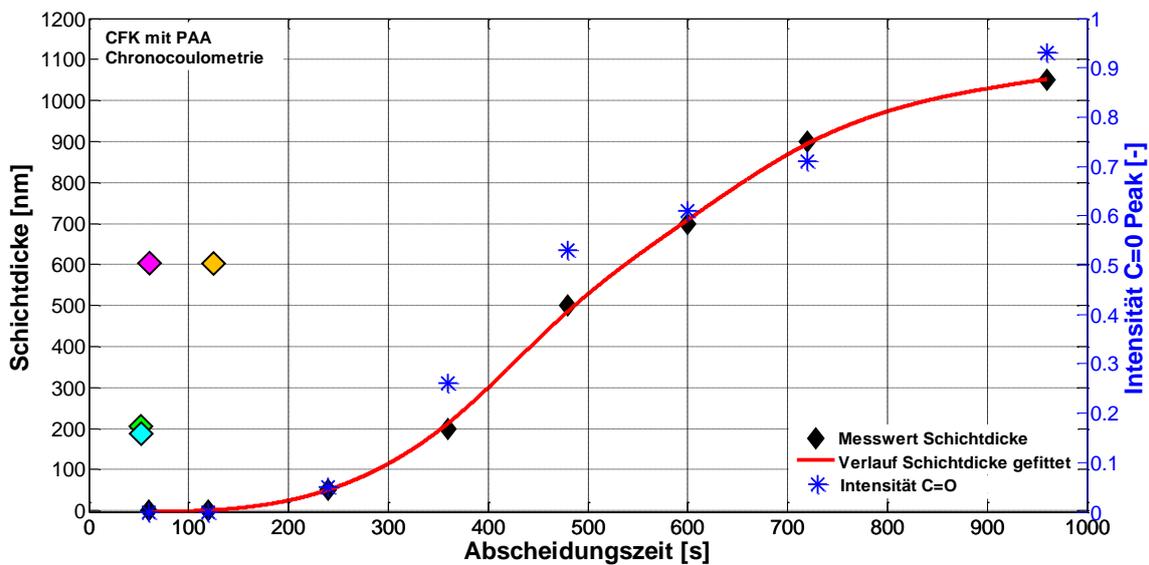


Abbildung 4-107: Schichtdicke und Intensität des C=O Peaks in Abhängigkeit von der Abscheidungszeit.

Als zweiter Parameter bei der Elektropolymerisation von Acrylsäure wird das angelegte Abscheidungspotential untersucht. In Abbildung 4-108 sind die Potentialverläufe sowie die resultierenden Schichtdicken (aus AFM-Höhenprofil ermittelt) angegeben. Ein erhöhtes kathodisches Potential zu Versuchsbeginn (-1,5 V vs. REF für 20 s) führt zu einer beschleunigten PAA-Abscheidung (Schichtdicke von ca. 600 nm). Eine nachfolgende Polymerisationszeit bei einem Potential von -1,0 V vs. REF spielt hierbei eine untergeordnete Rolle. Befindet sich das Abscheidungspotential für lediglich 10 s bei -1,5 V vs. REF, reduziert sich die Schichtdicke (etwa 200 nm) erheblich. Ebenso ist ein angelegtes Potential von -1,3 V vs. REF für 20 s mit einem verminderten PAA-Film (ca. 200 nm) verbunden. Die durch Potentialveränderungen erzielten Polymerschichtdicken sind zum Vergleich in Abbildung 4-107 eingetragen.

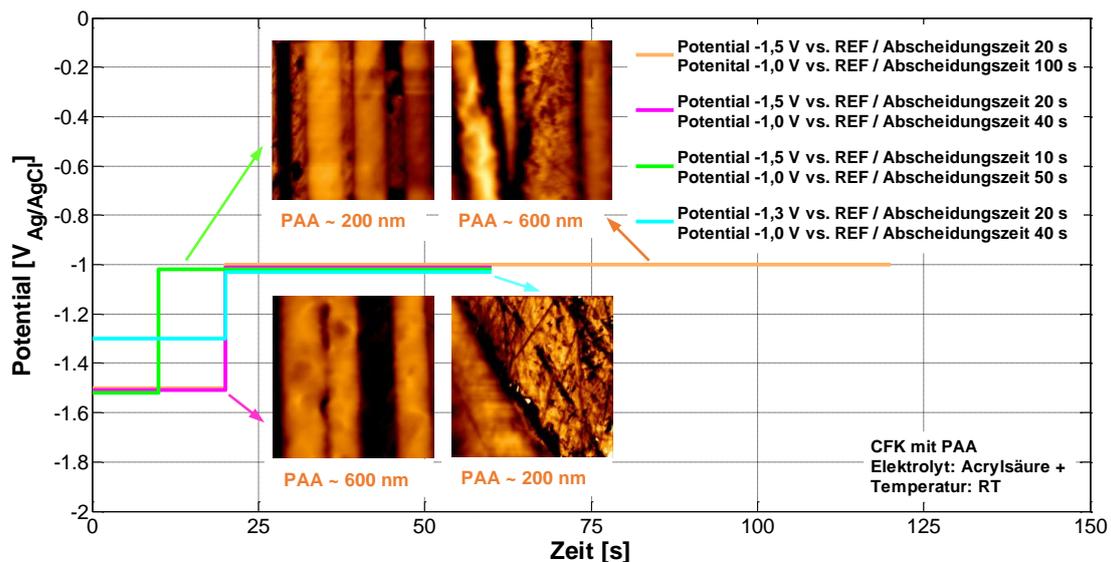


Abbildung 4-108: Einfluss des Abscheidungspotentials sowie der -zeit bei der Elektropolymerisation von Acrylsäure.

Die AFM-Aufnahmen in Abbildung 4-109 bestätigen, dass sich die PAA-Filme nur mit einem angelegten Potential abscheiden lassen. Die Dip-Versuche mit Graphit und CFK für 480 s zeigen keinerlei Polyacrylsäure-Abscheidung auf den Substratoberflächen.

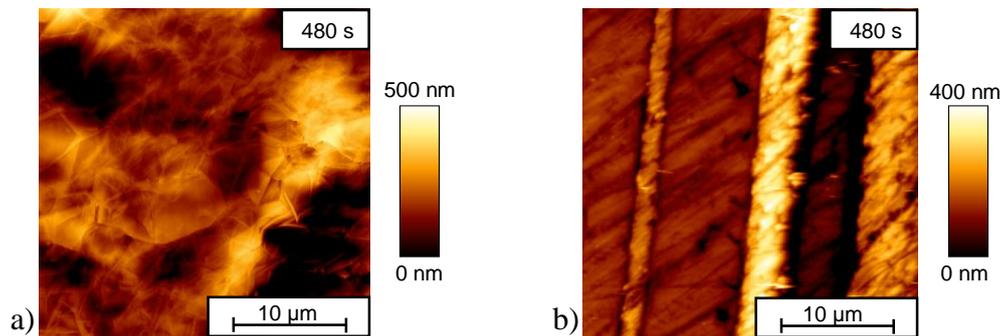


Abbildung 4-109: AFM-Aufnahmen nach Dip-Versuch (kein angelegtes Potential)
 a) Graphit.
 b) CFK.

Wie in Kapitel 2.2.4 bereits erwähnt sind sauerstofffreie Bedingungen bei der kathodischen Elektropolymerisation essentiell. Luftsauerstoff kann als Biradikal mit den radikal anionischen Spezies zu Peroxo-Verbindungen reagieren und somit als Inhibitor fungieren und eine Kettenabbruchreaktion hervorrufen. Dieses Phänomen bestätigt Abbildung 4-110. Die Elektropolymerisation (konstantes Potential von -1,0 V vs. REF für 480 s) führt im sauerstoffhaltigen Elektrolyt zu keiner detektierbaren PAA-Abscheidung (vergleiche FT-IR-Messungen auf Graphit und CFK in Abbildung 4-110).

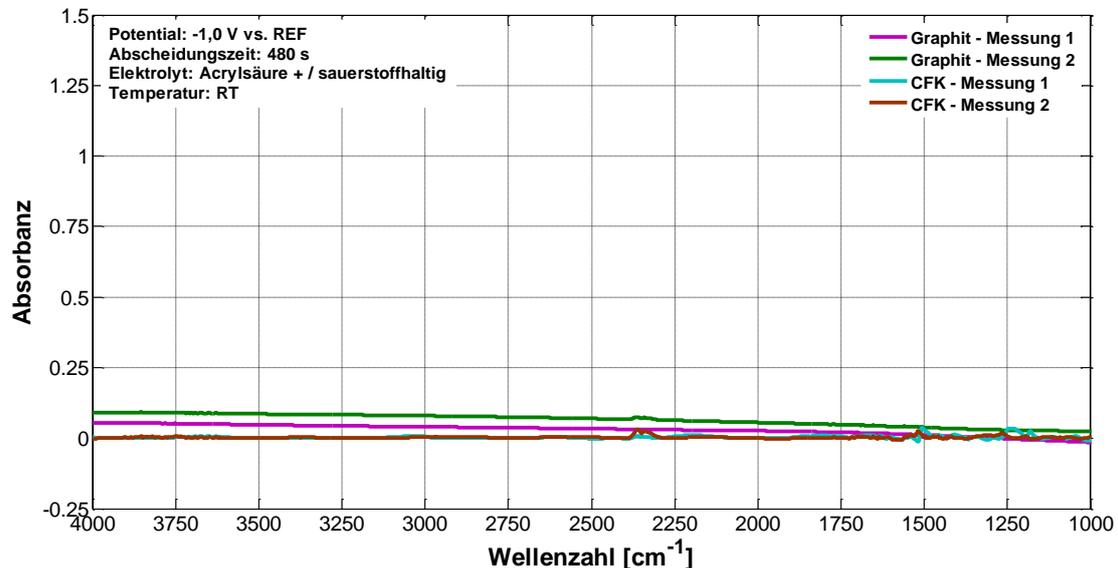


Abbildung 4-110: FT-IR-Spektren bei PAA-Abscheidung im sauerstoffhaltigen Elektrolyt (referenziert auf Graphit bzw. CFK).

Als weitere Versuchsvariante wird CFK in 0,2 M $ZnCl_2$ -Lösung mit einem Potential von -1,5 V vs. REF für 20 s polarisiert. Aus dem XPS-Spektrum in Abbildung 4-111 ist neben dem Kohlenstoff- und Sauerstoffpeak (C-Fasern und Epoxidharz) auch eine Zinkabscheidung ersichtlich.

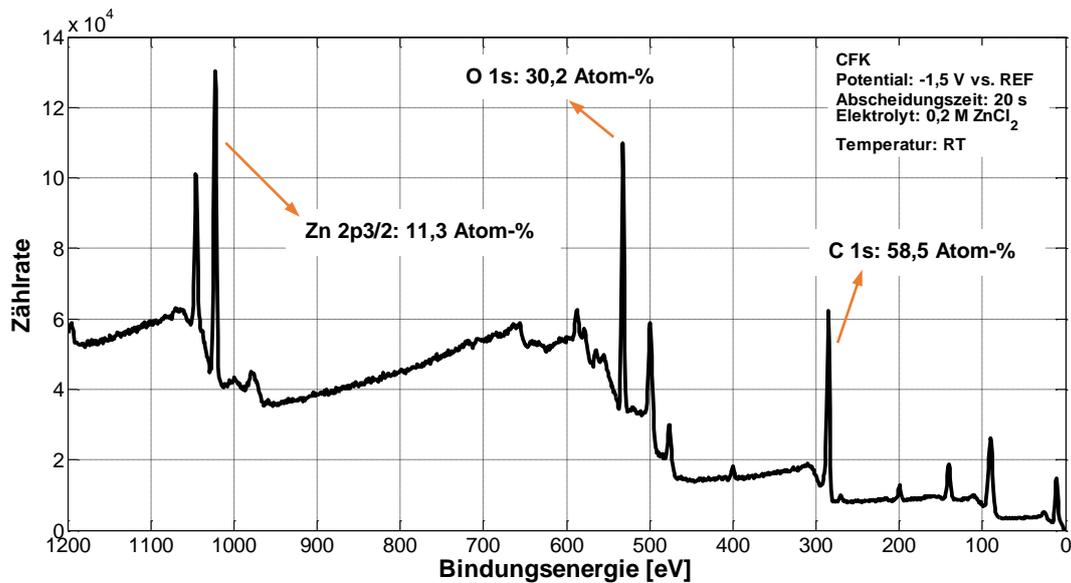


Abbildung 4-111: Nachweis der Zinkabscheidung mittels XPS.

Um mögliche Auswirkungen des Inhibitors abzuklären, werden Elektropolymerisationsversuche bei unterschiedlichen Abscheidungspotentialen und -zeiten realisiert, entsprechend Abbildung 4-112. Bei einem anliegenden Potential von $-1,5\text{ V vs. REF}$ für 20 s ergibt sich eine Schichtdicke (mittels AFM) von etwa 200 nm . Wird eine Versuchsprobe zunächst mit diesen Bedingungen beaufschlagt, anschließend in Argon-Atmosphäre für 15 min gespült (außerhalb Elektrolyt) und danach wiederum polarisiert (Potential von $-1,0\text{ V vs. REF}$ für 40 s), kann eine Schichtdicke von etwa 300 nm gemessen werden. Die Vergleichsabscheidung aus Abbildung 4-108 (ohne dazwischenliegende Argonspülung) liefert einen Wert von ca. 600 nm . Demzufolge lässt sich hieraus ein möglicher Einfluss des Inhibitors in der Lösung erkennen.

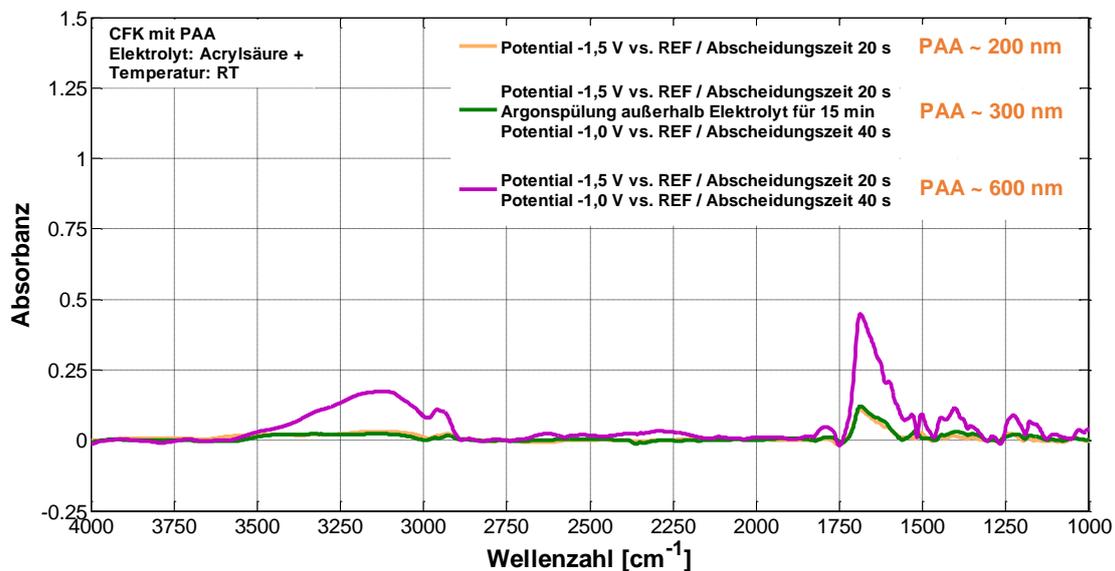


Abbildung 4-112: FT-IR-Spektren zum Einfluss des Inhibitors (referenziert auf CFK).

Eine Diskussion der in diesem Kapitel erhaltenen Resultate sowie die Ableitung eines daraus resultierenden Abscheidungsmechanismus ist dem nachfolgenden Abschnitt zu entnehmen.

4.7.4 Polymerisationsmechanismus

Auf Grundlage der in Kapitel 4.7.3 ermittelten Ergebnisse wird an dieser Stelle ein möglicher Erklärungsansatz zur PAA-Abscheidung dargestellt.

Die bei der Elektropolymerisation auftretende Stromdichte ist zu Versuchsbeginn betragsmäßig sehr hoch (vergleiche Abbildung 4-104). Dieses Verhalten könnte auf eine schnelle PAA-Abscheidung innerhalb der ersten 20 s bis 30 s hindeuten. Im weiteren zeitlichen Verlauf kann eine schnelle Stromdichteabnahme sowie ein Übergang in einen annähernd stationären Zustand beobachtet werden. Ursächlich hierfür könnte der anfangs gebildete Polymerfilm sein, der eine Art Isolationsschicht ausbildet und somit den Ladungs- bzw. Stromdurchtritt senkt und weiteres PAA-Wachstum verhindert. Demzufolge dürfte bei Versuchszeiten >100 s keine Zunahme der Polyacrylsäureschicht eintreten.

Dieser Hypothese widerspricht jedoch der aus den AFM-Aufnahmen und FT-IR-Messungen resultierende Schichtdickenverlauf, siehe Abbildung 4-107. Bis zu einer Polymerisationszeit von etwa 150 s kann keine Acrylsäure auf dem Substrat nachgewiesen werden. Erst im Anschluss setzt die PAA-Abscheidung ein und es ist ein konstantes Polymerwachstum zu verzeichnen.

Aus der Potentialvariation nach Abbildung 4-108 ist abzuleiten, dass höhere kathodische Potentiale zu Beginn ($-1,5$ V vs. REF für 20 s) zu einer deutlich beschleunigten PAA-Abscheidung führen. Außerdem findet bei diesen Potentialbereichen eine Zinkabscheidung am Substrat statt (vergleiche XPS-Analyse nach Abbildung 4-111).

Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse leitet sich ein möglicher Mechanismus zur Elektropolymerisation von Acrylsäure ab. Zunächst sind die verschiedenen Elektrolytkomponenten zu betrachten. Die Acrylsäure enthält als Stabilisator bzw. Inhibitor Methoxyphenon. Dieses kann zu Versuchsbeginn das PAA-Kettenwachstum unterbinden. Die Bildung von PAA-Ketten startet demzufolge erst ab einer Inhibitor-Konzentration nahe Null. Durch höhere kathodische Potentiale wird der Stabilisator schneller verbraucht (Diffusion des Inhibitors zur Elektrodenoberfläche langsamer als Reaktionsgeschwindigkeit) und das Polymerwachstum erfolgt frühzeitiger, siehe Abbildung 4-113. Ebenso ist der Einfluss des Zinkchlorids im Elektrolyten mit einzubeziehen. Das Zinkchlorid fungiert als Katalysator bzw. Initiator für die PAA-Polymerisation. Zunächst werden die Zn^{2+} -Ionen an der Substratoberfläche adsorbiert. Infolge der Reduktionsreaktion an der Kathode (freie Elektronen) bildet sich Zn^0 aus und das PAA-Kettenwachstum setzt ein. Auch hier sind die Auswirkungen des Abscheidungspotentials anzumerken.

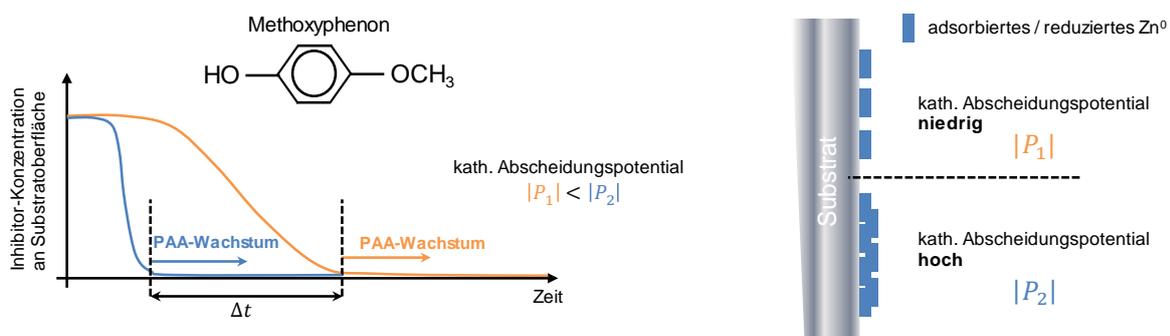


Abbildung 4-113: Einfluss des Inhibitors sowie des Initiators auf die PAA-Abscheidung.

Als letzte Komponente im Elektrolyten ist das N,N'-methylenbiacrylamid zu nennen, das als Vernetzungsreagenz zwischen den einzelnen Polyacrylsäureketten wirkt [134,135]. Schematisch zeigt Abbildung 4-114 den PAA-Abscheidungsmechanismus, der in drei Stufen untergliedert werden kann.

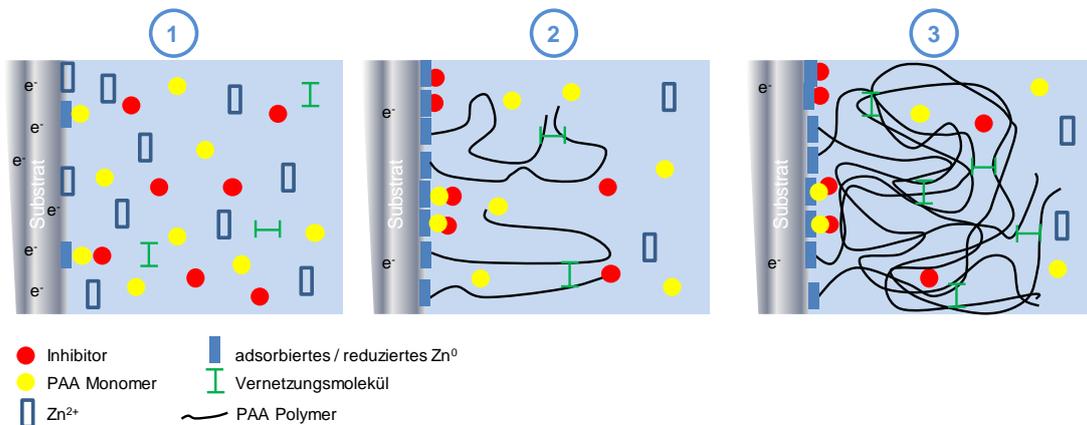


Abbildung 4-114: Schematische Darstellung des PAA-Abscheidungsmechanismus.

In einem ersten Schritt werden die Zn²⁺-Ionen in Abhängigkeit von Potential und Zeit an der Substratoberfläche adsorbiert und anschließend teils reduziert. Innerhalb der Stufe eins ist die Inhibitorkonzentration noch ausreichend um das PAA-Kettenwachstum zu unterbinden. Nach Verbrauch des Stabilisators in unmittelbarer Nähe der Elektrodenoberfläche beginnt im zweiten Schritt durch eine Initiierungsreaktion des reduzierten Zinks das Polymerwachstum. In Stufe drei nimmt die Länge der PAA-Ketten infolge der Polymerisation zu. Darüber hinaus wird durch das Vernetzungsmolekül eine Verbindung zwischen den einzelnen Polymerketten geschaffen.

Die strukturelle Darstellung der Elektropolymerisation visualisiert Abbildung 4-115. Anzumerken ist, dass die exakte Initiierungsreaktion bisher noch nicht vollständig geklärt ist. Nach [226] könnte es sich um eine radikalische Polymerisation handeln, wobei ein Zink-Monomer-Komplex als Katalysator fungiert. Ebenso wird in [135] ein möglicher Reaktionsverlauf der Elektropolymerisation von Polyacrylsäure in wässrigen Elektrolyten mit Zinkchlorid als Initiator diskutiert.

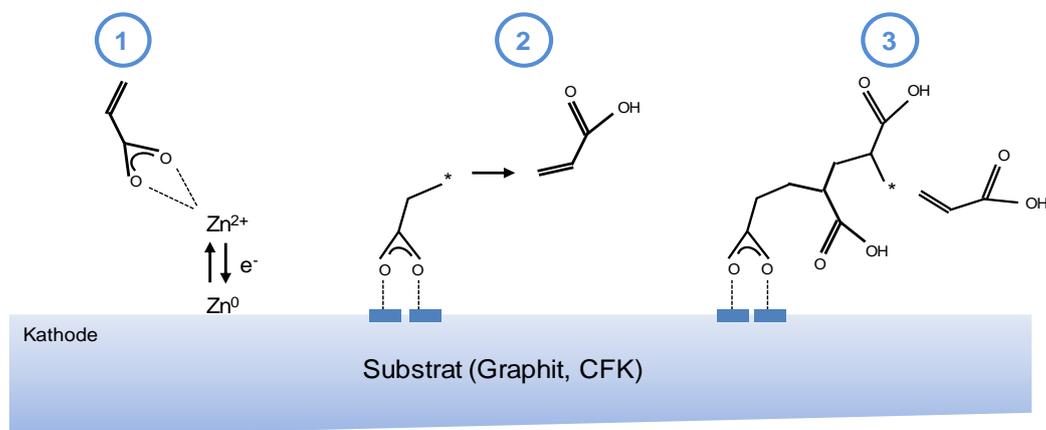


Abbildung 4-115: Initiierung und Kettenwachstum bei der Elektropolymerisation auf Substratoberfläche.

4.7.5 Haftungsverbesserung durch PAA-Abscheidung

Ziel der abgeschiedenen PAA-Schicht ist die Haftungsverbesserung zwischen C-Fasern und Epoxidharz. Demzufolge kann die Elektropolymerisation von Acrylsäure als Alternative zur klassisch anodischen Aktivierung mit anschließender Faserbeschichtung angesehen werden. Die Grenzflächenhaftung bzw. die interlaminaire Scherfestigkeit (ILSS) wird in der Regel an Einzelfasern über den »single fibre pull test« oder den »microbond test« ermittelt [227-235]. Da diese mechanischen Versuchsapparaturen nicht zur Verfügung standen bzw. der Versuchsaufbau für die Elektropolymerisation von AA an Einzelfasern nicht geeignet war, erfolgt eine Nasshaftungsprüfung am Verbundwerkstoff in Form eines Peel-Tests. Der Aufbau der Versuchsproben kann dem Kapitel 3.2.7 entnommen werden.

Abbildung 4-116 gibt die Schälkraft (auf Laufbreite normiert) des Klebstofffilms auf einer angeschliffenen CFK-Oberfläche wieder. Aus den vier Messungen kann eine gemittelte Maximalkraft von 0,19 N/mm errechnet werden. Es liegt eine relativ geringe Streuung (Standardabweichung von $\pm 0,03$ N/mm) vor.

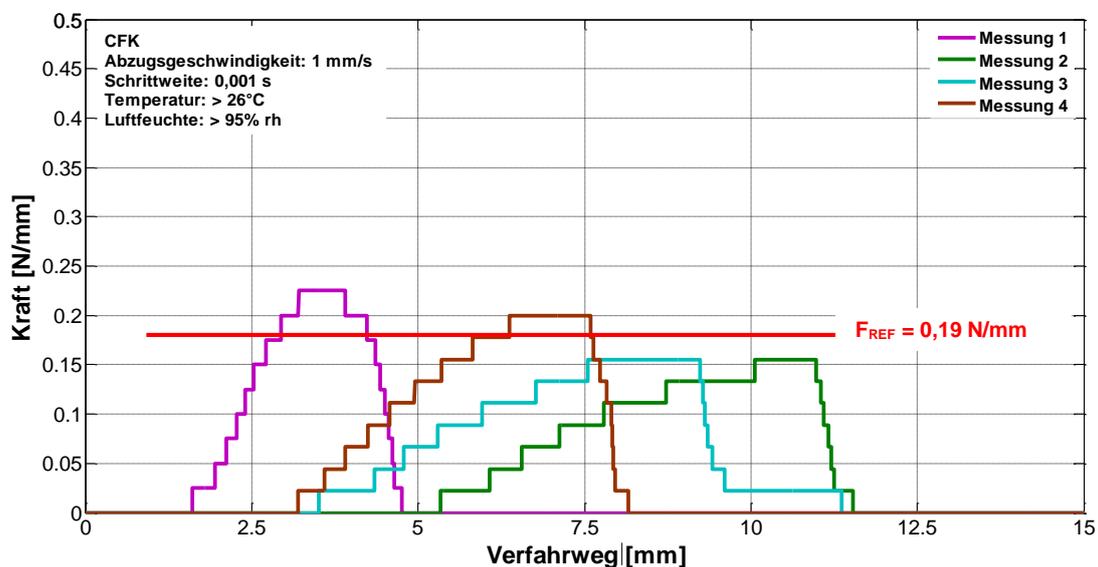


Abbildung 4-116: Schälkraft auf CFK – Referenz.

Zum Vergleich stellt Abbildung 4-117 die Schälkraft des Klebstofffilms auf einer mit PAA-beschichteten CFK-Oberfläche dar. Zu detektieren sind die erheblich höheren Kraftwerte von 0,39 N/mm (Mittelwert). Zusätzlich wird die Nasshaftung auf einer weiteren Probe mit Polyacrylsäureschicht geprüft (Mittelwert der Kraft von 0,35 N/mm). Im Gegensatz zur Referenz liegt die Standardabweichung bei beiden CFK-Proben mit PAA erkennbar höher und beträgt $\pm 0,08$ N/mm bzw. $\pm 0,10$ N/mm. Eine Zusammenstellung der Messdaten kann der Tabelle 4-16 entnommen werden. Zu beachten ist, dass bei einigen Messungen kein ausgeprägtes Plateau vorliegt. Dennoch werden diese aufgrund der guten Korrelation untereinander zur Mittelwertbestimmung herangezogen.

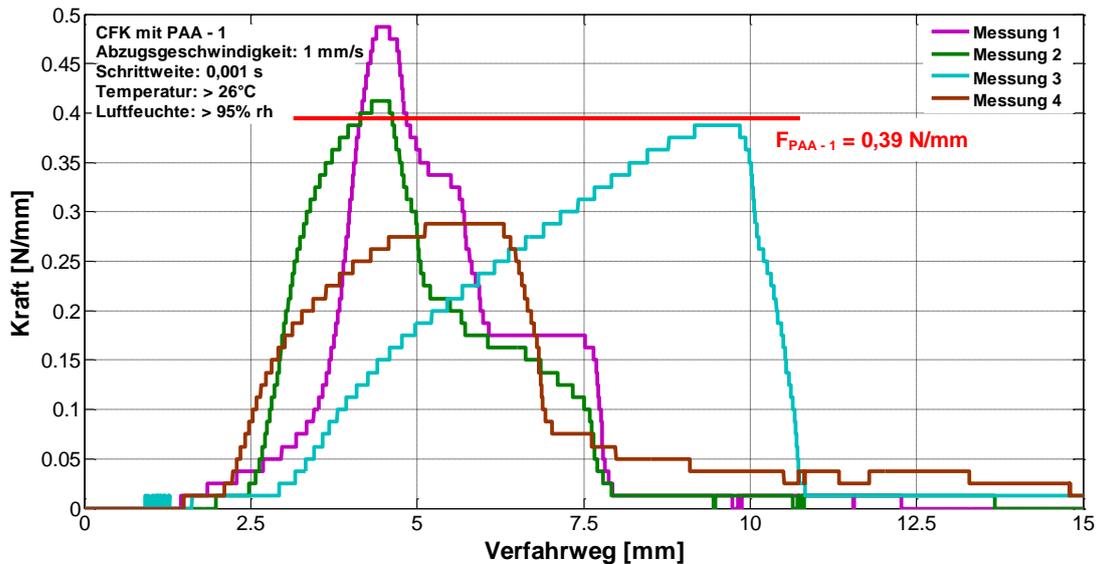


Abbildung 4-117: Schälfkraft auf CFK mit PAA-Beschichtung – PAA 1.

Tabelle 4-16: Übersicht der Messwerte des Peel-Tests.

CFK						
(Abscheidungsparameter: Potential: -1,0 V vs. REF, Zeit: 480 s, Temperatur: RT)						
Messung	Referenz Schälfkraft [N/mm]	mit PAA – 1 Schälfkraft [N/mm]		mit PAA – 2 Schälfkraft [N/mm]		
1	0,23	0,19 (±0,03)	0,49	0,39 (±0,08)	0,29	0,35 (±0,10)
2	0,16		0,41		0,29	
3	0,16		0,39		0,50	
4	0,20		0,29		0,33	

Die Nasshaftung des dünnen Klebstofffilms (Epoxidharz) auf PAA-beschichtetem CFK ist annähernd doppelt so hoch wie auf der Referenzprobe (ohne PAA). Die Carbonsäuregruppen der Polyacrylsäure können mit reaktiven Epoxidgruppen chemische Bindungen oder zumindest Dipol-Dipol-Wechselwirkungen generieren (vergleiche Kapitel 2.1.2.3). In analoger Weise kann eine Anbindung zwischen der PAA-Schicht und den Kohlenstofffasern nach [52] stattfinden. Welche Auswirkungen das adsorbierte Zink (Initiator bei der Elektropolymerisation) auf der Substratoberfläche hinsichtlich Bindungsverhältnisse hat, ist an dieser Stelle noch offen. Ebenso kann nicht abgeschätzt werden, ob die Haftungswerte aus dem Peel-Test auch Aussagen über die Grenzflächenhaftung (ILSS) zwischen Einzelfaser und Matrix zulassen.

5 Übergreifende Diskussion

5.1 Korrelation von Elektrochemie und Hybridproben

In der vorliegenden Arbeit wird das Kontaktelement CFK-Metall mit unterschiedlichen elektrochemischen Messmethoden untersucht bzw. charakterisiert. In Kapitel 4.1.1 werden die freien Korrosionspotentiale sowie die Ruhepotentiale der Werkstoffe CFK, S235JR und AlMgSi0,5 ermittelt. Die Ergebnisse zeigen, dass der kohlenstofffaserverstärkte Kunststoff ein sehr edles Material im Vergleich zum Stahlwerkstoff und zur Aluminiumlegierung darstellt und dementsprechend die Kathode im Reaktionsprozess bildet. Die Potentialdifferenzen der hier geprüften Werkstoffpaarungen CFK-S235JR sowie CFK-AlMgSi0,5 liegen in den Bereichen 400 mV bzw. 800 mV und stellen somit eine erhebliche thermodynamische Triebkraft für die galvanische Korrosion dar.

Mittels der Raster-Kelvinsonde werden in Kapitel 4.1.2 die Korrosionspotentialverläufe der CFK-Metall-Übergänge unter atmosphärischen Bedingungen aufgenommen. Diese Messmethodik ergänzt und bestätigt die Potentialmessungen in Immersion. Die SKP-Resultate zeigen ebenso, dass das CFK im Reaktionsprozess der Kontaktkorrosion mit Metallen die Kathode darstellt. Die Potentialunterschiede unter atmosphärischen Konditionen sind vergleichbar mit denen in Immersion. In feuchter Luft stellt sich eine Potentialdifferenz für die Materialkombination CFK-S235JR von etwa 200 mV und für die Kombination CFK-AlMgSi0,5 von ca. 1000 mV ein. Des Weiteren können in Abhängigkeit von verschiedenen Atmosphären und Feuchtegehalten die Auswirkungen auf das Korrosionspotential und die sich ausbildenden Potentialdifferenzen analysiert werden. Außerdem werden mit Hilfe der SKP-Technik Potentialänderungen durch entstehende Oberflächenoxide oder durch bedampfte Oberflächen erfasst.

Die in Kapitel 4.1 detektierten Potentialunterschiede zwischen CFK und S235JR bzw. AlMgSi0,5 führen beim Kontaktelement zu galvanischen Strömen. In Kapitel 4.2.1 wird der Einfluss von Elektrolyt, Temperatur, Bewegung sowie Sauerstoffversorgung auf die sich ausbildenden Kontaktkorrosionsströme in Immersion untersucht. Deutlich ist die signifikante Abhängigkeit des galvanischen Stroms vom gelösten Sauerstoff in der Lösung. Am CFK findet die kathodische Teilreaktion in Form einer Sauerstoffreduktion statt. Ohne Sauerstoff im Elektrolyten kann diese Reaktion nicht ablaufen und es bildet sich kein Stromfluss innerhalb des galvanischen Elements aus.

Neben den Kontaktkorrosionsstrommessungen in Immersion erfasst Kapitel 4.2.2 die galvanischen Ströme unter atmosphärischen Bedingungen (Salzsprühnebelkammer). Hier werden insbesondere die Auswirkungen des Probenneigungswinkels sowie der -orientierung (relative Anordnung des Kontaktpartners) geprüft. Für eine horizontale Probenlagerung ergibt sich bei den Werkstoffpaarungen CFK-S235JR und CFK-AlMgSi0,5 eine geringere galvanische Stromdichte infolge einer dickeren Elektrolytschicht als für eine geneigte Probenanordnung. Demzufolge kann auch bei diesen Messungen der Sauerstoff als primärer Einflussfaktor identifiziert werden. Die Probenorientierung (Metall oberhalb bzw. unterhalb des CFKs) führt ebenfalls zu erkennbaren Effekten. Über die Kathodenfläche (CFK) fließende Korrosionsprodukte können die Kontaktkorrosionsströme entscheidend beeinflussen.

Da kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff bei galvanischer Kopplung den edleren Werkstoff repräsentiert, werden in Kapitel 4.4.1 die Folgen einer kathodischen Polarisation von CFK aufgezeigt. Als elektrochemische Messmethode kommt die Impedanzspektroskopie zum Einsatz. Die Referenzmessungen (ohne kathodische Polarisation) visualisieren einen Impedanzanstieg aufgrund möglicher Quell- oder Re-Adsorptionsvorgänge. Durch eine Polarisation werden sowohl das Impedanz- als auch das Phasenverhalten grundlegend verändert. Der signifikante Impedanzabfall wird über eine Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche erklärt. Ein Zusammenbruch der C-Faser-Matrix-Grenzfläche kann hierfür verantwortlich sein (poröse Elektrodencharakteristik). Diese These wird mit Hilfe von REM-Aufnahmen, die eine beginnende Delamination zeigen, untermauert.

Auch bei der Delaminationskinetik zur Analyse der Unterwanderung von Klebstofffilmen kann der Einfluss einer galvanischen Kopplung erkannt werden (Kapitel 4.4.2). Eine Ablösung des Klebstofffilms auf CFK ist nicht zu beobachten. Erst durch das Aufdampfen einer dünnen Aluminium-Zwischenschicht wird eine Klebstoffenthaftung beobachtet. Außerdem zeigt sich der Effekt des Kontaktelements, da durch die anodische Aluminiumauflösung eine beschleunigte Unterwanderungskinetik (~ Faktor 2) eintritt.

Zur Klärung der Auswirkungen der elektrochemischen Erkenntnisse (Potentialdifferenzen und galvanische Ströme beim Kontaktelement CFK-Metall) werden Hybridproben des Typs CFK-Aluminiumlegierung(AlMgSiV) in verschiedenen Klimatests ausgelagert. Die chemischen Reaktionen beider Partner sind in Abbildung 5-1 dargestellt.

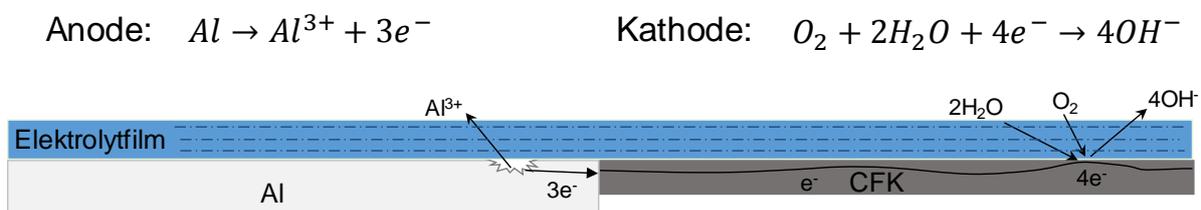


Abbildung 5-1: Chemische Reaktionen beim Kontaktelement CFK-Aluminium.

Am Aluminium werden entsprechend der anodischen Teilreaktion ausgeprägte Korrosionerscheinungen (Oxide und Metallauflösung) sichtbar, vergleiche Kapitel 4.5.1. Außerdem kann der Einfluss des Flächenverhältnisses Anode zu Kathode nachgestellt werden. Besonderes Augenmerk wird auf die oberflächennahen CFK-Veränderungen gelegt. Mittels REM-Aufnahmen (Kapitel 4.5.2) wird das Ausbrechen bzw. Ausbeulen der Glasfasern (Blistering) sowie die C-Faser-Matrix-Delamination identifiziert. Infolge der galvanischen Kopplung findet am CFK eine Alkalisierung (pH-Indikatortest) statt. Ursächlich für den lokalen pH-Wert-Anstieg ist die bereits angesprochene kathodische Teilreaktion am Composite (Bildung von Hydroxidionen). Darüber hinaus ist festzustellen, dass die eingesetzten Glasfasern nicht alkali-resistent sind. Beim Glasfaserabbau bilden sich poröse, plättchenartige »Defektschichten« aus, die sich in Form eines Schälprozesses ablösen (REM-Aufnahmen aus Kapitel 4.5.3). Infolge der Durchmesserreduzierung der Glasfasern kann der Elektrolyt relativ einfach aus der Umgebung in den Verbundwerkstoff eindringen und zu chemischen Reaktionen sowie zu anschließender Blisterbildung führen. Als schädigende Spezies für den Grenzflächenzusammenbruch zwischen C-Fasern und Matrix werden gemäß Literatur primär nicht die gebildeten Hydroxidionen sondern die bei der Sauerstoffreduktion entstehenden Zwischenprodukte, wie Wasserstoffperoxide und

radikale Superoxide, angesehen. Die CFK-Metall-Hybridproben aus den Klimatests bestätigen das mit der Elektrochemie vorhergesagte Kontaktkorrosionsverhalten.

In Kapitel 4.6 werden die Auswirkungen einer kathodischen Polarisation auf kohlenstofffaserverstärkten Kunststoff weiterführend geprüft. Durch elektrochemische Polarisationsversuche können die an den Hybridproben beobachteten Phänomene (Blisterbildung, C-Faser-Matrix-Delamination) nachgestellt werden. Weiterhin wird der Einfluss einer kathodischen Belastung auf die Querkzugfestigkeit von CFK analysiert. Festzustellen ist bei den polarisierten Zugproben eine Erniedrigung der maximalen Querkzugspannung von etwa 8%. Grund für den Spannungsabfall ist die Grenzflächenenthaftung zwischen C-Fasern und Harz und das damit verbundene beschleunigte Risswachstum. Außerdem werden die Effekte einer kathodischen Polarisation auf lackierte CFK-Oberflächen gezeigt. Als Schädigungsphänomene sind ein Abzeichnen der Glasfasern, Elektrolyteinlagerungen sowie Verfärbungen zu nennen.

Kapitel 4.3 beschäftigt sich mit der Charakterisierung und Aktivierung von Kohlenstofffasern. Mittels elektrochemischer (OCP und CV) und spektroskopischer (XPS) Messmethoden ist eine Unterscheidung zwischen unbehandelten und beschichteten C-Fasern möglich. Bei zykl voltammometrischen Versuchen am CFK kommt es zur Ausbildung von Oxidations- und Reduktionspeaks. Durch Variationen (Vorschubgeschwindigkeit, Elektrolyt, pH-Wert, sauerstofffreie Bedingungen) kann ein reversibler Prozess bzw. der Sauerstoff als Ursache für die Peakausbildung (Anlagerung funktioneller Gruppen an der C-Faser-Oberfläche) erkannt werden. Nachfolgende XPS-Analysen untermauern den Sauerstoffeinfluss. Hier wird ein Konzentrationsanstieg des O 1s Peaks um mehr als 50% in Bezug zur Referenzprobe gemessen.

5.2 PAA als alternative C-Faser-Beschichtung zur Haftungsverbesserung im Composite

Ziel einer abgeschiedenen PAA-Schicht ist die Haftungssteigerung zwischen C-Fasern und Epoxidharz. Demzufolge kann die Elektropolymerisation von Acrylsäure als Alternative zur klassisch anodischen Aktivierung mit anschließender Faserbeschichtung angesehen werden. In Kapitel 4.7.1 erfolgt zunächst die PAA-Abscheidung und die nachfolgende Charakterisierung auf dem Modellsubstrat Graphit. Als Messmethodik finden die Chronocoulometrie (Potential: -1,0 V vs. REF, Abscheidungszeit: 480 s) sowie die Zyklovoltammetrie (Potentialbereich: -1,2 V bis -0,4 V vs. REF, Zyklenzahl: 25, Abtastgeschwindigkeit: 50 mV/s) Anwendung. Zum Nachweis der abgeschiedenen Polyacrylsäureschichten werden verschiedene spektroskopische und mikroskopische Analyseverfahren eingesetzt. Die AFM-Aufnahmen lassen Veränderungen zwischen dem Ausgangszustand des Graphits und der PAA-beschichteten Oberfläche erkennen. Eine eindeutige Identifizierung des PAA-Films ist auch mittels Infrarotspektroskopie möglich. Das Absorbanzspektrum (referenziert auf Graphit) enthält die klassischen und zu erwartenden Valenz- und Deformationsschwingungen der Polyacrylsäure. Ebenso kann ein Nachweis der abgeschiedenen PAA-Schicht über XPS-Untersuchungen erfolgen. Aus den Peakpositionen lassen sich die Elemente Zink (Initiator), Stickstoff (Vernetzungsmolekül), Sauerstoff sowie Kohlenstoff (jeweils Polyacrylsäure) nachweisen. Bei einer detaillierten Darstellung des C 1s Peaks kann neben der C–C-Bindung auch die COOH-Bindung (kennzeichnend für PAA) detektiert werden.

Die chemische und thermische Stabilitätsprüfung des applizierten PAA-Films findet in Kapitel 4.7.2 auf Graphit statt. Nach entsprechenden Auslagerungs- bzw. Temperzeiten wird die Beständigkeit mittels FT-IR kontrolliert. Resultierend ist die Stabilität der PAA-Schicht in 0,05 M NaCl-Lösung bei verschiedenen pH-Werten (3,1 – 7,2 – 10,0) zu nennen. Bei Auslagerung in Boratpuffer kommt es hingegen zu einer Filmablösung bzw. zur Instabilität (auch bei einem vorgeschalteten Temper-Prozess). Die thermische Beständigkeit nach 75 min bei 120 °C ist gegeben.

Zur Klärung des Abscheidungsmechanismus bei der Elektropolymerisation von Acrylsäure werden die Auswirkungen verschiedener Versuchsparameter ermittelt (siehe Kapitel 4.7.3). Als Substrat kommt kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff zum Einsatz. Bei der ersten Parametervariation wird die Abscheidungszeit schrittweise (bei konstantem Potential von -1,0 V vs. REF) variiert. Aufgrund der Besonderheit der CFK-Oberfläche (C-Fasern sind leitend → Polymerabscheidung; Epoxidharz ist isolierend → keine PAA-Abscheidung) lässt sich die abgeschiedene Schichtdicke mit Hilfe der Topografie aus AFM-Aufnahmen ableiten. Neben der Schichtdickenbestimmung werden noch die gemessenen FT-IR-Spektren für die verschiedenen Elektropolymerisationszeiten ausgewertet. Zusammenfassend ergibt sich eine gute Korrelation zwischen Schichtdickenverlauf und Intensität des C=O Peaks in Abhängigkeit von der Abscheidungszeit. Als weitere Einflussfaktoren bei der Elektropolymerisation von AA werden das anliegende Potential, sauerstoffhaltige Lösungen sowie diverse Elektrolytvariationen untersucht.

Der aus den Parametermodifikationen abgeleitete Erklärungsansatz zur PAA-Abscheidung kann Kapitel 4.7.4 entnommen werden. In der Summe sind komplexe Wechselwirkungen sämtlicher Elektrolytkomponenten zu berücksichtigen. Prinzipiell lässt sich der Abscheidungsmechanismus wahrscheinlich in drei Stufen unterteilen. In einem ersten Schritt werden anfangs die Zn^{2+} -Ionen an der Substratoberfläche adsorbiert und in der Folge teils reduziert. Die Inhibitorkonzentration ist innerhalb der Stufe eins aber noch ausreichend um das PAA-Kettenwachstum zu unterbinden. Nach Verbrauch des Stabilisators in direkter Nähe der Elektrodenoberfläche kann im zweiten Schritt durch eine Initiierungsreaktion des reduzierten Zinks das Polymerwachstum starten. In Stufe drei nimmt die Länge der PAA-Ketten infolge der Polymerisation zu. Außerdem kann durch das Vernetzungsmolekül eine Verbindung zwischen den einzelnen Polymerketten generiert werden.

Eine Nasshaftungsprüfung am Composite erfolgt in Form eines Peel-Tests (vergleiche Kapitel 4.7.5). Resultierend ist die Nassanbindung eines dünnen Epoxid-Klebstofffilms auf PAA-beschichtetem CFK annähernd doppelt so hoch wie auf einer Referenzprobe (ohne Polyacrylsäure). Die Carbonsäuregruppen der Polyacrylsäure können mit den reaktiven Epoxidgruppen der Matrix chemische Bindungen oder zumindest Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eingehen. Der exakte Bindungsmechanismus zwischen C-Fasern und PAA bzw. dem adsorbierten Zink ist an dieser Stelle noch nicht abschließend geklärt. Ebenso ist nicht offensichtlich, ob die Haftungswerte aus dem Peel-Test auch Aussagen über die Grenzflächenhaftung (ILSS mittels »single fibre pull test« oder »microbond test«) zwischen Einzelfaser und Matrix zulassen.

Literaturverzeichnis

- [1] Friedrich H. E., Treffinger P., Kopp G., Knäbel H.: *Werkstoffe und Bauweisen ermöglichen neue Fahrzeugkonzepte*, In: Forschung für das Auto von morgen: Aus Tradition entsteht Zukunft, Springer-Verlag, (2008) 301-347.
- [2] Ashby M. F.: *Materials Selection in Mechanical Design*, Elsevier Butterworth-Heinemann, Third Edition, (2005).
- [3] World Business Council for Sustainable Development: *The Sustainable Mobility Project*, Full Report 2004, (2004).
- [4] Umwelt Bundesamt: *CO₂-Emissionsminderung im Verkehr in Deutschland – Mögliche Maßnahmen und ihre Minderungspotentiale*, (2010).
- [5] Braess H.-H., Seiffert U.: *Vieweg Handbuch Kraftfahrzeugtechnik*, Vieweg+Teubner Verlag, 6. Auflage, (2011).
- [6] Schürmann H.: *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*, Springer-Verlag, 2. Auflage, (2007).
- [7] http://www.7-forum.com/bilder/news/2011/bmwi/bmw_i3_i8_concept_p90081709-b_jpg.html?ref (24.07.2015).
- [8] AVK – Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e. V.: *Handbuch Faserverbundkunststoffe/Composites*, Springer Vieweg, 4. Auflage, (2014).
- [9] Ehrenstein G. W.: *Faserverbund-Kunststoffe. Werkstoffe – Verarbeitung – Eigenschaften*, Carl Hanser Verlag, 2. Auflage, (2006).
- [10] Flemming M., Roth S.: *Faserverbundbauweisen. Eigenschaften*, Springer-Verlag, (2003).
- [11] Haka A.: *Flügel aus „Schwarzem Gold“*, In: NTM Zeitschrift für Geschichte der Wissenschaft, Technik und Medizin, Birkhäuser Verlag, (2011) 69-105.
- [12] Rösler J., Harders H., Bäker M.: *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*, Springer Vieweg, 4. Auflage, (2012).
- [13] AVK – Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e. V.: *Handbuch Faserverbundkunststoffe*, Vieweg+Teubner Verlag, 3. Auflage, (2010).
- [14] Flemming M., Ziegmann G., Roth S.: *Faserverbundbauweisen. Halbzeuge und Bauweisen*, Springer-Verlag, (1996).
- [15] Rödel H.: *Konfektionstechnik für Faserverbundwerkstoffe*, In: Textile Werkstoffe für den Leichtbau. Techniken – Verfahren – Materialien – Eigenschaften, Springer-Verlag, (2011) 403-452.
- [16] Neitzel M., Mitschang P.: *Handbuch Verbundwerkstoffe. Werkstoffe – Verarbeitung – Anwendung*, Carl Hanser Verlag, (2004).
- [17] Deutsches Institut für Wirtschaftsforschung (DIW)/Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV): *Faserverbundwerkstoffe in der mittelständischen Industrie*, Erich Schmidt Verlag, (1990).

-
- [18] Michaeli W., Wegener M.: *Einführung in die Technologie der Faserverbundwerkstoffe*, Carl Hanser Verlag, (1990).
- [19] Zepf H.-P. et al.: *Faserverbundwerkstoffe mit thermoplastischer Matrix*, Expert Verlag, (1997).
- [20] Jones R. M.: *Mechanics of Composite Materials*, Taylor & Francis Group, (1999).
- [21] Flemming M., Ziegmann G., Roth S.: *Faserverbundbauweisen. Fasern und Matrices*, Springer-Verlag, (1995).
- [22] Teschner R.: *Glasfasern*, Springer Vieweg, (2013).
- [23] Kim J.-K., Mai Y.-W.: *Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites*, Elsevier Science, (1998).
- [24] Ramachandran B. E., Pai B. C., Balasubramanian N.: *Studies on the Acid Resistance of E Glass*, Journal of The American Ceramic Society 63, (1980) 1-3.
- [25] Nkurunziza G., Debaiky A., Cousin P., Benmokrane B.: *Durability of GFRP bars: A critical review of the literature*, Progress in Structural Engineering and Materials 7, (2005) 194-209.
- [26] Scheffler C., Förster T., Mäder E., Heinrich G., Hempel S., Mechtcherine V.: *Aging of alkali-resistant glass and basalt fibers in alkaline solutions: Evaluation of the failure stress by Weibull distribution function*, Journal of Non-Crystalline Solids 355, (2009) 2588-2595.
- [27] Wei B., Cao H., Song S.: *Tensile behavior contrast of basalt and glass fibers after chemical treatment*, Materials and Design 31, (2010) 4244-4250.
- [28] Gao S.-L., Mäder E., Abdkader A., Offermann P.: *Sizings on Alkali-Resistant Glass Fibers: Environmental Effects on Mechanical Properties*, Langmuir 19, (2003) 2496-2506.
- [29] Marsh H., Rodríguez-Reinoso F.: *Activated Carbon*, Elsevier Science, (2006).
- [30] Fitzer E., Jäger H.: *Oberflächenbehandlung von Kohlenstofffasern und mechanische Eigenschaften von Laminaten*, Zeitschrift für Werkstofftechnik 16, (1985) 215-222.
- [31] Li H.: *Determination of Oxygen Functionality on Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG)*, Dissertation, Freie Universität Berlin, (2012).
- [32] Mayer J., Tognini R., Widmer M., Zerlik H., Wintermantel E., Ha S.-W.: *Faserverbundwerkstoffe*, In: Medizintechnik – Life Science Engineering, Springer-Verlag, 5. Auflage, (2009) 299-342.
- [33] Dilsiz N., Wightman J. P.: *Surface analysis of unsized and sized carbon fibers*, Carbon 37, (1999) 1105-1114.
- [34] Dai Z., Shi F., Zhang B., Li M., Zhang Z.: *Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion*, Applied Surface Science 257, (2011) 6980-6985.
- [35] Van der Wal J. S.: *Water Resistance of Glass Fibre Reinforced Epoxy (GFRP) and Carbon Fibre Reinforced Epoxy (CFRP) Composite*, Diffusion-Polymers, (2006).
-

- [36] Jones C.: *Effects of Electrochemical and Plasma Treatments on Carbon Fibre Surfaces*, Surface and Interface Analysis 20, (1993) 357-367.
- [37] Jones C.: *The Chemistry of Carbon Fibre Surfaces and its Effect on Interfacial Phenomena in Fibre/Epoxy Composites*, Composites Science and Technology 42, (1991) 275-298.
- [38] Elsner P., Eyerer P., Hirth T., Domininghaus H.: *Kunststoffe. Eigenschaften und Anwendungen*, Springer-Verlag, 8. Auflage, (2012).
- [39] Park S.-J., Kim M.-H.: *Effect of acidic anode treatment on carbon fibers for increasing fiber-matrix adhesion and its relationship to interlaminar shear strength of composites*, Journal of Materials Science 35, (2000) 1901-1905.
- [40] Park S.-J., Kim M.-H., Lee J.-R., Choi S.: *Effect of Fiber-Polymer Interactions on Fracture Toughness Behavior of Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Matrix Composites*, Journal of Colloid and Interface Science 228, (2000) 287-291.
- [41] Park S.-J., Park B.-J.: *Electrochemically modified PAN carbon fibers and interfacial adhesion in epoxy-resin composites*, Journal of Materials Science Letters 18, (1999) 47-49.
- [42] Tang L.-G., Kardos J. L.: *A Review of Methods for Improving the Interfacial Adhesion Between Carbon Fiber and Polymer Matrix*, Polymer Composites 18, (1997) 100-113.
- [43] Waseem S. F., Gardner S. D., He G., Jiang W., Pittman U.: *Adhesion and surface analysis of carbon fibres electrochemically oxidized in aqueous potassium nitrate*, Journal of Materials Science 33, (1998) 3151-3162.
- [44] Liu J., Tian Y., Chen Y., Liang J.: *Interfacial and mechanical properties of carbon fibers modified by electrochemical oxidation in $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ aqueous compound solution*, Applied Surface Science 256, (2010) 6199-6204.
- [45] Hughes J. D. H.: *The Carbon Fibre/Epoxy Interface – A Review*. Composites Science and Technology 41, (1991) 13-45.
- [46] Varelidis P. C., McCullough R. L., Papaspyrides C. D.: *The effect on the mechanical properties of carbon/epoxy composites of polyamide coatings on the fibers*, Composites Science and Technology 59, (1999) 1813-1823.
- [47] Kowtsch C., Hoffmann G., Kleicke R.: *Gewebte Halbzeuge und Webtechniken*, In: Textile Werkstoffe für den Leichtbau. Techniken – Verfahren – Materialien – Eigenschaften, Springer-Verlag, (2011) 171-224.
- [48] Guigon M.: *Characterization of the interface in a carbon-epoxy composite using transmission electron microscopy*, Journal of Materials Science 27, (1992) 4591-4597.
- [49] Song W., Gu A., Liang G., Yuan L.: *Effect of the surface roughness on interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy resin composites*, Applied Surface Science 257, (2011) 4069-4074.
- [50] Georgiou P., Walton J., Simitzis J.: *Surface modification of pyrolyzed carbon fibres by cyclic voltammetry and their characterization with XPS and dye adsorption*, Electrochimica Acta 55 (2010) 1207-1216.

- [51] Ramanathan T., Bismarck A., Schulz E., Subramanian K.: *Investigation of the influence of acidic and basic surface groups on carbon fibres on the interfacial shear strength in an epoxy matrix by means of single-fibre pull-out test*, Composites Science and Technology 61, (2001) 599-605.
- [52] Xu Z. et al.: *Wettability of carbon fibers modified by acrylic acid and interface properties of carbon fiber/epoxy*, European Polymer Journal 44, (2008) 494-503.
- [53] Severini F., Formaro L., Pegoraro M., Posca L.: *Chemical modification of carbon fiber surfaces*, Carbon 40, (2002) 735-741.
- [54] Park S.-J., Kim K.-S.: *Surface Characterization of Carbon Materials by X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Microscopy: Science, Technology, Applications and Education, (2010) 1905-1916.
- [55] Qian X., Wang X., Ouyang Q., Chen Y., Yan Q.: *Effect of ammonium-salt solutions on the surface properties of carbon fibers in electrochemical anodic oxidation*, Applied Surface Science 259, (2012) 238-244.
- [56] Yue Z. R., Jiang W., Wang L., Gardner S. D., Pittman C. U.: *Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers*, Carbon 37, (1999) 1785-1796.
- [57] Zhang X., Pei X., Zhang J., Wang Q.: *Effects of carbon fiber surface treatment on the friction and wear behavior of 2D woven carbon fabric/phenolic composites*, Colloids and Surfaces A 339, (2009) 7-12.
- [58] Fukunaga A., Ueda S.: *Anodic surface oxidation for pitch-based carbon fibers and the interfacial bond strengths in epoxy matrices*, Composites Science and Technology 60, (2000) 249-254.
- [59] Ma Y. J., Wang J. L., Cai X. P.: *The Effect of Electrolyte on Surface Composite and Microstructure of Carbon Fiber by Electrochemical Treatment*, International Journal of Electrochemical Science 8, (2013) 2806-2815.
- [60] Zhang X. R., Pei X. Q., Wang Q. H.: *The effect of fiber oxidation on the friction and wear behaviors of short-cut carbon fiber/polyimide composites*, EXPRESS Polymer Letters 1, (2007) 318-325.
- [61] Gulyás J., Földes E., Lázár A., Pukánszky B.: *Electrochemical oxidation of carbon fibres: surface chemistry and adhesion*, Composites: Part A 32, (2001) 353-360.
- [62] Százdí L., Gulyás J., Pukánszky B.: *Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers: surface properties and interfacial adhesion*, Composite Interfaces 9, (2002) 219-232.
- [63] Delamar M., Désarmot G., Fagebaume O., Hitmi R., Pinson J., Savéant J.-M.: *Modification of carbon fiber surfaces by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: application to carbon epoxy composites*, Carbon 35, (1997) 801-807.
- [64] Xu B., Wang X., Lu Y.: *Surface modification of polyacrylonitrile-based carbon fiber and its interaction with imide*, Applied Surface Science 253, (2006) 2695-2701.
- [65] Pittman C. U., Jiang W., He G.-R., Gardner S. D.: *Oxygen plasma and isobutylene plasma treatments of carbon fibers: determination of surface functionality and effects on composite properties*, Carbon 36, (1998) 25-37.

- [66] Schaefer J. D., Guzman M. E., Lim C.-S., Rodriguez A. J., Minaie B.: *Influence of functionalized carbon nanofibers on the single carbon fiber-epoxy matrix interface*, Composites: Part B 55, (2013) 41-47.
- [67] Rodriguez A. J., Guzman M. E., Lim C.-S., Minaie B.: *Synthesis of multiscale reinforcement fabric by electrophoretic deposition of amine-functionalized carbon nanofibers onto carbon fiber layers*, Carbon 48, (2010) 3256-3259.
- [68] Fitzer E., Popovska N., Rensch H.-P.: *Anodic Oxidation of Carbon Fibres in Diammonium Hydrogen Phosphate Solution*, Journal of Adhesion 36, (1991) 139-149.
- [69] Tikhomirov A. S., Sorokina N. E., Avdeev V. V.: *Surface Modification of Carbon Fibers with Nitric Acid Solutions*, Inorganic Materials 47, (2011) 609-613.
- [70] Wan Y. Z., Wang Y. L., Li Q. Y., Dong X. H.: *Influence of Surface Treatment of Carbon Fibers on Interfacial Adhesion Strength and Mechanical Properties of PLA-Based Composites*, Journal of Applied Polymer Science 80, (2001) 367-376.
- [71] Liu X., Yang C., Lu Y.: *Contrastive study of anodic oxidation on carbon fibers and graphite fibers*, Applied Surface Science 258, (2012) 4268-4275.
- [72] Choi M. H., Jeon B. H., Chung I. J.: *The effect of coupling agent on electrical and mechanical properties of carbon fiber/phenolic resin composites*, Polymer 41, (2000) 3243-3252.
- [73] Cao H., Huang Y., Zhang Z., Sun J.: *Uniform modification of carbon fibers surface in 3-D fabrics using intermittent electrochemical treatment*, Composites Science and Technology 65, (2005) 1655-1662.
- [74] Mahy J., Jenneskens L. W., Grabandt O., Venema A., van Houwelingen G. D. B.: *The Relation Between Carbon-Fibre Surface Treatment and the Fibre Surface Microstructure*, Surface and Interface Analysis 21, (1994) 1-13.
- [75] King T. R., Adams D. F., Buttry D. A.: *Anodic oxidation of pitch-precursor carbon fibers in ammonium sulfate solutions: Batch screening treatment results*, Composites Science and Technology 44, (1992) 351-359.
- [76] Pittman C. U., Jiang W., Yue Z. R., Gardner S., Wang L., Toghiani H., Leon y Leon C. A.: *Surface properties of electrochemically oxidized carbon fibers*, Carbon 37, (1999) 1797-1807.
- [77] Zhang Z., Liu Y., Huang Y., Liu L., Bao J.: *The effect of carbon-fiber surface properties on the electron-beam curing of epoxy-resin composites*, Composites Science and Technology 62, (2002) 331-337.
- [78] Bismarck A., Kumru M. E., Springer J., Simitzis J.: *Surface properties of PAN-based carbon fibers tuned by anodic oxidation in different alkaline electrolyte systems*, Applied Surface Science 143, (1999) 45-55.
- [79] Weitzsacker C. L., Sherwood P. M.: *X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Carbon-fiber Surfaces. 19. Surface Chemical Changes During Electrochemical Oxidation in Base*, Surface and Interface Analysis 23, (1995) 551-558.
- [80] Chun B.-W., Davis C. R., He Q., Gustafson R. R.: *Development of surface acidity during electrochemical treatment of pan-carbon fibers*, Carbon 30, (1992) 177-187.

-
- [81] Soulis S., Triantou D., Simitzis J.: *Electrochemical Grafting of 4-Phenoxybenzoic Acid Units onto Oxidized Carbon Fibers as a First Step for High Temperature Composites*, Journal of Applied Polymer Science, (2013) 1466-1478.
- [82] Gulyás J.: *Interfacial interactions in carbon fiber reinforced polymer composites: surface characterization, chemistry and adhesion*, Ph.D. Thesis, Budapest University of Technology and Economics, (2002).
- [83] Donnet J. B., Guilpain G.: *Surface characterization of carbon fibres*, Composites 22, (1991) 59-62.
- [84] Besenhard J. O., Fritz H. P.: *Elektrochemie schwarzer Kohlenstoffe*, In: Angewandte Chemie 95, Verlag Chemie GmbH, (1983) 954-980.
- [85] Nakao F., Takenaka Y., Asai H.: *Surface characterization of carbon fibres and interfacial properties of carbon fibre composites*, Composites 23, (1992) 365-372.
- [86] Kim K., Zhu P., Li N., Ma X., Chen Y.: *Characterization of oxygen containing functional groups on carbon materials with oxygen K-edge X-ray absorption near edge structure spectroscopy*, Carbon 49, (2011) 1745-1751.
- [87] Boehm H. P.: *Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment*, Carbon 40, (2002) 145-149.
- [88] Wang Y.-Q, Zhang F.-Q., Sherwood P. M.: *X-ray Photoelectron Spectroscopic Study of Carbon Fiber Surfaces. 23. Interfacial Interactions between Polyvinyl Alcohol and Carbon Fibers Electrochemically Oxidized in Nitric Acid Solution*, Chemistry of Materials 11, (1999) 2573-2583.
- [89] Wang Y.-Q, Viswanathan H., Audi A. A., Sherwood P. M.: *X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Carbon Fiber Surfaces. 22. Comparison between Surface Treatment of Untreated and Previously Surface-Treated Fibers*, Chemistry of Materials 12, (2000) 1100-1107.
- [90] Yang Y., Lin Z. G.: *In situ FTIR characterization of the electrooxidation of glassy carbon electrodes*, Journal of Applied Electrochemistry 25, (1995) 259-266.
- [91] Bismarck A., Kumru M. E., Song B., Springer J., Moos E., Karger-Kocsis J.: *Study on surface and mechanical fiber characteristics and their effect on the adhesion properties to a polycarbonate matrix tuned by anodic carbon fiber oxidation*, Composites: Part A 30, (1999) 1351-1366.
- [92] Jannakoudakis A. D., Jannakoudakis P. D., Theodoridou E., Besenhard J. O.: *Electrochemical oxidation of carbon fibres in aqueous solutions and analysis of the surface oxides*, Journal of Applied Electrochemistry 20, (1990) 619-624.
- [93] Baillie C. A., Watts J. F., Castle J. E., Bader M. G.: *The influence of chemistry on the adhesion at the interface of carbon/epoxy composites*, Composites Science and Technology 48, (1993) 97-102.
- [94] Sellitti C., Koenig J. L., Ishida H.: *Surface Characterization of Graphitized Carbon Fibers by Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Carbon 28, (1990) 221-228.
-

- [95] Zhang G., Sun S., Yang D., Dodelet J.-P., Sacher E.: *The surface analytical characterization of carbon fibers functionalized by H₂SO₄/HNO₃ treatment*, Carbon 46, (2008) 196-205.
- [96] Han Y., Quan X., Chen S., Zhao H., Cui C., Zhao Y.: *Electrochemically enhanced adsorption of aniline on activated carbon fibers*, Separation and Purification Technology 50, (2006) 365-372.
- [97] Pittman C. U., Jiang W., Yue Z. R., Leon y Leon C. A.: *Surface area and pore size distribution of microporous carbon fibers prepared by electrochemical oxidation*, Carbon 37, (1999) 85-96.
- [98] Basova Y. V., Hatori H., Yamada Y., Miyashita K.: *Effect of oxidation-reduction surface treatment on the electrochemical behavior of PAN-based carbon fibers*, Electrochemistry Communications 1, (1999) 540-544.
- [99] Li J., Fan Q., Chen Z.-H., Huang K.-B., Cheng Y.-L.: *Effect of electropolymer sizing of carbon fiber on mechanical properties of phenolic resin composites*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 16, (2006) 457-461.
- [100] Vickers P. E., Watts J. F., Perruchot C., Chehimi M. M.: *The surface chemistry and acid-base properties of a PAN-based carbon fibre*, Carbon 38, (2000) 675-689.
- [101] Patrick J. W.: *Porosity in Carbons. Characterization and Applications*, Wiley-VCH Verlag, (1995).
- [102] Frackowiak E., Béguin F.: *Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors*, Carbon 39, (2001) 937-950.
- [103] Nagaoka T., Yoshino T.: *Surface Properties of Electrochemically Pretreated Glassy Carbon*, Analytical Chemistry 58, (1986) 1037-1042.
- [104] Nagaoka T., Sakai T., Ogura K., Yoshino T.: *Oxygen Reduction at Electrochemically Treated Glassy Carbon Electrodes*, Analytical Chemistry 58, (1986) 1953-1955.
- [105] Kang F., Zhang T.-Y., Leng Y.: *Electrochemical behavior of graphite in electrolyte of sulfuric and acetic acid*, Carbon 35, (1997) 1167-1173.
- [106] Guenbour A., Iken H., Kebkab N., Bellaouchou A., Boulif R., Bachir A. B.: *Corrosion of graphite in industrial phosphoric acid*, Applied Surface Science 252, (2006) 8710-8715.
- [107] Blurton K. F.: *An Electrochemical Investigation of Graphite Surfaces*, Electrochimica Acta 18, (1973) 869-875.
- [108] Strojek J. W., Granger M. C., Swain G. M.: *Enhanced Signal-to-Background Ratios in Voltammetric Measurements Made at Diamond Thin-Film Electrochemical Interfaces*, Analytical Chemistry 68, (1996) 2031-2037.
- [109] Wang J., Hutchins L. D.: *Activation of glassy carbon electrodes by alternating current electrochemical treatment*, Analytica Chimica Acta 167, (1985) 325-334.
- [110] Rice R. J., Pontikos N. M., McCreery R. L.: *Quantitative Correlations of Heterogeneous Electron-Transfer Kinetics with Surface Properties of Glassy Carbon Electrodes*, Journal of the American Chemical Society 112, (1990) 4617-4622.

-
- [111] Cécius M., Jérôme R., Jérôme C.: *New Monomers Tailored for Direct Electrografting onto Carbon in Water*, *Macromolecular Rapid Communications* 28, (2007) 948-954.
- [112] Lin B., Sureshkumar R., Kardos J. L.: *Electropolymerization of pyrrole on PAN-based carbon fibers: experimental observations and a multiscale modeling approach*, *Chemical Engineering Science* 56, (2001) 6563-6575.
- [113] Hung K.-B., Li J., Fan Q., Chen Z.-H.: *The enhancement of carbon fiber modified with electropolymer coating to the mechanical properties of epoxy resin composites*, *Composites: Part A* 39, (2008) 1133-1140.
- [114] Dujardin S., Lazzaroni R., Rigo L., Riga J., Verbist J. J.: *Electrochemically polymer-coated carbon fibres: characterization and potential for composite applications*, *Journal of Materials Science* 21, (1986) 4342-4346.
- [115] Gabriel S., Jérôme R., Jérôme C.: *Cathodic electrografting of acrylics: From fundamentals to functional coatings*, *Polymer Science* 35, (2010) 113-140.
- [116] Aykanat A., Iroh J. O.: *Carbon fiber-polyaniline composites: kinetics of electrodeposition of polyaniline onto carbon fibers by cyclic voltammetry*, *Journal of Adhesion* 78, (2002) 629-643.
- [117] Reuber J., Reinhardt H., Johannsmann D.: *Formation of Surface-Attached Responsive Gel Layers via Electrochemically Induced Free-Radical Polymerization*, *Langmuir* 22, (2006) 3362-3367.
- [118] MacCallum J. R., MacKerron D. H.: *The Electropolymerisation of Acrylamide on Carbon Fibres*, *British Polymer Journal* 14, (1982) 14-18.
- [119] Subramanian R. V., Jakubowski J. J.: *Electropolymerization on Graphite Fibers*, *Polymer Engineering and Science* 18, (1978) 590-600.
- [120] De Giglio E., Cometa S., Cioffi N., Torsi L., Sabbatini L.: *Analytical investigations of poly(acrylic acid) coatings electrodeposited on titanium-based implants: a versatile approach to biocompatibility enhancement*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 389, (2007) 2055-2063.
- [121] Cram S. L.: *Electrochemically polymerised acrylics as adhesion promoting layers at a metal/polymer interface*, Doctor of Philosophy, University of Wollongong, (2000).
- [122] Baute N. et al.: *Electrochemical Strategies for the Strengthening of Polymer-Metal Interfaces*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2001) 1097-1107.
- [123] Rajagopalan R., Iroh J. O.: *A one-step electrochemical synthesis of polyaniline-polypyrrole composite coatings on carbon fibers*, *Electrochimica Acta* 47, (2002) 1847-1855.
- [124] Matsushita M., Kuramitz H., Tanaka S.: *Electrochemical Oxidation for Low Concentration of Aniline in Neutral pH Medium: Application to the Removal of Aniline Based on the Electrochemical Polymerization on a Carbon Fiber*, *Environmental Science & Technology* 39, (2005) 3805-3810.
- [125] Jannakoudakis A. D., Jannakoudakis P. D., Pagalos N., Theodoridou E.: *Electro-oxidation of aniline and electrochemical behaviour of the produced polyaniline film on carbon-fibre electrodes in aqueous methanolic solutions*, *Electrochimica Acta* 38, (1993) 1559-1566.
-

- [126] Li H., Shi G., Ye W., Li C., Liang Y.: *Polypyrrole-Carbon Fiber Composite Film Prepared by Chemical Oxidative Polymerization of Pyrrole*, John Wiley & Sons, (1997) 2149-2154.
- [127] Belhadj Tahar N., Savall A.: *Influence of temperature and applied potential on the permeability of polyphenol films prepared on vitreous carbon in acid and alkaline media*, Journal of Applied Electrochemistry 43, (2013) 595-604.
- [128] Hebestreit N.: *Elektroaktive Hybridmaterialien auf der Basis von Metalloxidpartikeln und leitfähigen Polymerschichten*, Dissertation, Technische Universität Dresden, (2004).
- [129] Cai L.T., Chen H. Y.: *Preparation and electroactivity of polyaniline/poly(acrylic acid) film electrodes modified by platinum microparticles*, Journal of Applied Electrochemistry 28, (1998) 161-166.
- [130] Gu H., Su X., Loh K. P.: *Electrochemical Impedance Sensing of DNA Hybridization on Conducting Polymer Film-Modified Diamond*, Journal of Physical Chemistry B 109, (2005) 13611-13618.
- [131] Charlot A., Gabriel S., Detrembleur C., Jérôme R., Jérôme C.: *Combination of electrografting and layer-by-layer deposition: an efficient way to tailor polymer coatings of (semi)-conductors*, Chemical Communication, (2007) 4656-4658.
- [132] Lechner M. D., Gehrke K., Nordmeier E. H.: *Makromolekulare Chemie. Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, Birkhäuser Verlag, 4. Auflage, (2010).
- [133] Schlüter D. A., Hawker C., Sakamoto J.: *Synthesis of Polymers. New Structures and Methods*, Wiley-VCH Verlag, (2012).
- [134] Bünsow J., Johannsmann D.: *Production of Polyacrylic Acid Homo- and Copolymer Films by Electrochemically Induced Free-Radical Polymerization: Preparation and Swelling Behavior*, Macromolecular Symposia 248, (2007) 207-212.
- [135] Wang X., Bohn P.W.: *Anisotropic In-Plane Gradients of Poly(acrylic acid) Formed by Electropolymerization with Spatiotemporal Control of the Electrochemical Potential*, Journal of the American Chemical Society 126, (2004) 6825-6832.
- [136] Ricciardi S. et al.: *Surface functionalization by poly-acrylic acid plasma-polymerized films for microarray DNA diagnostics*, Surface & Coatings Technology 207, (2012) 389-399.
- [137] Bozkurt A., Meyer W. H., Wegner G.: *PAA/imidazol-based proton conducting polymer electrolytes*, Journal of Power Sources 123, (2003) 126-131.
- [138] Weißbach W.: *Werkstoffkunde. Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*, Vieweg+Teubner Verlag, 18. Auflage, (2012).
- [139] Ilschner B., Singer R. F.: *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik. Eigenschaften, Vorgänge, Technologien*, Springer-Verlag, 4. Auflage, (2005).
- [140] Wendler-Kalsch E., Gräfen H.: *Korrosionsschadenskunde*, Springer-Verlag, (1998).
- [141] Wranglén G.: *Korrosion und Korrosionsschutz*, Springer-Verlag, (1985).

-
- [142] Heitz E., Henkhaus R., Rahmel A.: *Korrosionskunde im Experiment. Untersuchungsverfahren – Messtechnik – Aussagen*, Wiley-VCH Verlag, 2. Auflage, (1990).
- [143] Kaesche H.: *Die Korrosion der Metalle*, Springer-Verlag, 3. Auflage, (1990).
- [144] Roos E., Maile K.: *Werkstoffkunde für Ingenieure. Grundlagen, Anwendungen, Prüfung*, Springer-Verlag, 2. Auflage, (2005).
- [145] Evans U. R.: *Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen*, Springer-Verlag, (1939).
- [146] Tavakkolizadeh M., Saadatmanesh H.: *Galvanic Corrosion of Carbon and Steel in Aggressive Environments*, Journal of Composites for Construction, (2001) 200-210.
- [147] Ireland R., Arronche L., La Saponara V.: *Electrochemical investigation of galvanic corrosion between aluminum 7075 and glass fiber/epoxy composites modified with carbon nanotubes*, Composites: Part B 43, (2012) 183-194.
- [148] Tucker W. C., Brown R., Russell L.: *Corrosion Between a Graphite/Polymer Composite and Metals*, Journal of Composite Materials 24, (1990) 92-102.
- [149] Reinhold B., Blücher D., Korte M.: *Herausforderungen an Füge- und Oberflächentechnik für zukünftige Leichtbaukonstruktionen im Automobilbau*, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 44, (2013) 58-69.
- [150] Mandel M., Krüger L.: *Electrochemical corrosion studies and pitting corrosion sensitivity of a self-pierce rivet joint of carbon fibre reinforced polymer (CFRP) – laminate and EN AW-6060-T6*, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 43, (2012) 302-309.
- [151] Hamann C. H., Vielstich W.: *Elektrochemie*, Wiley-VCH Verlag, 3. Auflage, (1998).
- [152] Baboian R.: *Corrosion Tests and Standards. Application and Interpretation*, ASTM International, 2nd Edition, (2006).
- [153] Schmickler W.: *Grundlagen der Elektrochemie*, Vieweg+Teubner Verlag, (1996).
- [154] Taylor S. R., Wall F. D., Cahen G. L.: *The Detection and Analysis of Electrochemical Damage in Bismaleimide/Graphite Fiber Composites*, Journal of The Electrochemical Society 143, (1996) 449-458.
- [155] Mueller Y., Tognini R., Mayer J., Virtanen S.: *Anodized titanium and stainless steel in contact with CFRP: An electrochemical approach considering galvanic corrosion*, Journal of Biomedical Materials Research Part A, (2007) 936-946.
- [156] Zockoll A., Plagemann P.: *Kontaktkorrosion mit CFK verhindern*, Magazin für Oberflächentechnik 68, (9/2014), 34-37.
- [157] Torres-Acosta A. A., Sen R.: *Electrochemical behavior of coupled carbon fiber-reinforced polymer (CFRP) rods in concrete*, Journal of Applied Electrochemistry 35, (2005) 529-537.
- [158] Ostermann F.: *Anwendungstechnologie Aluminium*, Springer-Verlag, 2. Auflage, (2007).
- [159] Rockett T. J., Rose V.: *The Causes of Boat Hull Blisters*, U.S. Coast Guard Grant #1501.83, (1987).
-

- [160] Walter E., Ashbee, K. H. G.: *Osmosis as a Failure Mechanism in Fiber Reinforced Composites*, Canadian Metallurgical Quarterly 23, (1984) 71-77.
- [161] Tucker W. C., Brown R.: *Blister Formation on Graphite/Polymer Composites Galvanically Coupled with Steel in Seawater*, Journal of Composite Materials 23, (1989) 389-395.
- [162] Alias M. N., Brown R.: *Damage to Composites from Electrochemical Processes*, Corrosion 48, (1992) 373-378.
- [163] Pavlacky D. A., Gelling V. J., Ulven C. A.: *The Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Monitor Delaminations in Polymer Matrix Composites: A Review*, International Journal of Material Science 1, (2011) 23-29.
- [164] Tucker W. C.: *Crystal Formation on Graphite/Polymer Composites*, Journal of Composite Materials 22, (1988) 742-748.
- [165] Sloan F. E., Talbot J. B.: *Corrosion of Graphite-Fiber-Reinforced Composites I – Galvanic Coupling Damage*, Corrosion 48, (1992) 830-838.
- [166] Alias M. N., Brown R.: *Corrosion behavior of carbon fiber composites in the marine environment*, Corrosion Science 35, (1993) 395-402.
- [167] Woo E. M., Chen J. S., Carter C. S.: *Mechanisms of Degradation of Polymer Composites by Galvanic Reactions Between Metals and Carbon Fiber*, Polymer Composites 14, (1993) 395-401.
- [168] Davis G. D., Mani S., Rich M. J., Drzal L. T.: *Electrochemical impedance spectroscopy inspection of composite adhesive joints*, Journal of Adhesion Science and Technology 19, (2005) 467-492.
- [169] Heinze J.: *Cyclovoltammetrie – die »Spektroskopie« des Elektrochemikers*, In: Angewandte Chemie 96, Verlag Chemie GmbH, Heft 11 (1984) 823-840.
- [170] Holze R.: *Leitfaden der Elektrochemie*, Teubner Verlag, (1998).
- [171] BioLogic Science Instruments: *EC-Lab Software. Techniques and Applications*, Version 10.2x, (2012).
- [172] Bond A. M., Duffy N. W., Guo S.-X., Zhang J., Elton D.: *Changing the look of voltammetry*, Analytical Chemistry, (2005) 186-195.
- [173] Speiser B.: *Elektroanalytische Methoden II. Cyclische Voltammetrie*, In: Chemie in unserer Zeit, 15. Jahrgang, Nr. 2, (1981) 62-67.
- [174] Faulkner L. R., Bard A. J.: *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH Verlag, Second Edition, (2000).
- [175] Herrmann I.: *Entwicklung und Optimierung neuer Präparationsverfahren für Übergangsmetall-basierte Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion*, Dissertation, Freie Universität Berlin, (2005).
- [176] Vargas R., Borrás C., Mostany J., Scharifker B. R., *Kinetics of surface reactions on rotating disk electrodes*, Electrochimica Acta 80, (2012) 326-333.
- [177] Schlichting H., Gersten K.: *Grenzschicht-Theorie*, Springer-Verlag, 10. Auflage, (2006).

-
- [178] Vielstich W.: *Der Zusammenhang zwischen Nernstscher Diffusionsschicht und Prandtl-scher Strömungsgrenzschicht*, In: Zeitschrift für Elektrochemie 57, (1953) 646-655.
- [179] Vielstich W.: *Theorie und Anwendung der rotierenden Scheibenelektrode*, In: Zeitschrift für analytische Chemie 173, (1960) 84-87.
- [180] Chaparro A. M.: *Study of spillover effects with the rotating disk electrode*, Electrochimica Acta 58, (2011) 691-698.
- [181] Hibbert D. B., James A. M.: *Lexikon Elektrochemie*, VCH-Verlag, (1987).
- [182] Stromberg C.: *Transportprozesse bei der Bildung und Modifizierung technisch relevanter Polythiophene*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, (2004).
- [183] Nowak C.: *Spektroelektrochemische Untersuchungen mittels oberflächenverstärkter Infrarotabsorptionsspektroskopie (SEIRAS) an Multi-Redox-Center-Proteinen in einer biomimetischen Membranumgebung*, Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, (2010).
- [184] Shimamura Y., Urabe T., Todoroki A., Kobayashi H.: *Electrical impedance change method for moisture absorption monitoring of CFRP*, Advanced Composite Materials 13, (2004) 297-310.
- [185] Glass R. C., Taylor S. R., Cahen G. L., Stoner G. E.: *Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Method to Nondestructively Monitor Simulated In-Service Damage in a Carbon Fiber Reinforced Plastic*, Journal of Nondestructive Evaluation 6, (1987) 181-188.
- [186] Wadgaonkar B. et al.: *Evaluation of the effect of water-uptake on the impedance of dental resins*, Biomaterials 27, (2006) 3287-3294.
- [187] Shreepathi S., Naik S. M., Vattipalli M. R.: *Water transportation through organic coatings: correlation between electrochemical impedance measurements, gravimetry and water vapor permeability*, Journal of Coatings Technology and Research 9, (2012) 411-422.
- [188] 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 30, (1990) 681-696.
- [189] Stratmann M., Streckel H.: *On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers – II. Experimental results*, Corrosion Science 30, (1990) 697-714.
- [190] Wapner K., Grundmeier G.: *Scanning Kelvin Probe Measurements of the Stability of Adhesive/Metal Interfaces in Corrosive Environments*, Advanced Engineering Materials 6, (2004) 163-167.
- [191] Rossi S., Fedel M., Deflorian F., Vadillio M.: *Localized electrochemical techniques: Theory and practical examples in corrosion studies*, C. R. Chimie 11, (2008) 984-994.
- [192] Posner R., Wapner K., Stratmann M., Grundmeier G.: *Transport processes of hydrated ions at polymer/oxide/metal interfaces Part I. Transport at interfaces of polymer coated oxide covered iron and zinc substrates*, Electrochimica Acta 54, (2009) 891-899.
-

- [193] Posner R., Titz T., Wapner K., Stratmann M., Grundmeier G.: *Transport processes of hydrated ions at polymer/oxide/metal interfaces Part 2. Transport on oxide covered iron and zinc surfaces*, *Electrochimica Acta* 54, (2009) 900-908.
- [194] Nazarov A. P., Thierry D.: *Scanning Kelvin probe study of metal/polymer interfaces*, *Electrochimica Acta* 49, (2004) 2955-2964.
- [195] Grundmeier G., Jüttner K., Stratmann M.: *Novel Electrochemical Techniques in Corrosion Research*, In: *Materials Science and Technology*, Wiley-VCH Verlag, (2000) 285-382.
- [196] 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* 51, (2006) 3303-3315.
- [197] Fürbeth W., Stratmann M.: *Scanning Kelvin Probe investigations on the delamination of polymeric coatings from metallic surfaces*, *Progress in Organic Coatings* 39, (2000) 23-29.
- [198] 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* 41, (1999) 547-578.
- [199] Johnson K. B., Hansen W. N.: *An acoustically driven Kelvin probe for work-function measurements in gas ambient*, *Review of Scientific Instruments* 66, (1995) 2967-2976.
- [200] Wapner K.: *Grenzflächenchemische und elektrochemische Untersuchungen zur Haftung und Enthftung an modifizierten Klebstoff/Metall-Grenzflächen*, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, (2006).
- [201] Rohwerder M., Turcu F.: *High-resolution Kelvin probe microscopy in corrosion science: Scanning Kelvin probe force microscopy (SKPFM) versus classical scanning Kelvin probe (SKP)*, *Electrochimica Acta* 53, (2007) 290-299.
- [202] Baumgärtner H., Liess H. D.: *Micro Kelvin probe for local work-function measurements*, *Review of Scientific Instruments* 59, (1988) 802-805.
- [203] Wicinski M.: *SKP_KM – Scanning Kelvin Probe with Height Control – User’s Manual*, K&M Soft Control.
- [204] Stamm M.: *Polymer Surfaces and Interfaces. Characterization, Modification and Applications*, Springer-Verlag, (2008).
- [205] Yu P., Cardona M.: *Fundamentals of Semiconductors. Physics and Materials Properties*, Springer-Verlag, 3. Auflage, (2005).
- [206] Bünzli J.-C.: *Photoelektronenspektroskopie*, *Zeitschrift für analytische Chemie* 273, (1975) 359-368.
- [207] Brügel W.: *Die analytischen Möglichkeiten der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie*, *Zeitschrift für analytische Chemie* 263, (1973) 272-282.
- [208] Amelinckx S., van Dyck D., van Landuyt J., van Tendeloo G.: *Electron Microscopy. Principles and Fundamentals*, VCH-Verlag, (1997).

-
- [209] Günzler H., Heise H. M.: *IR-Spektroskopie. Eine Einführung*, Wiley-VCH Verlag, 3. Auflage (1996).
- [210] Griffiths P. R.: *Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy. Chemical Analysis*, John Wiley & Sons, (1975).
- [211] Den Boef A. J.: *Scanning Force Microscopy using Optical Interferometry*, Ph.D. Thesis University Twente, Enschede, (1991).
- [212] Sarid D.: *Scanning Force Microscopy. With Applications to Electric, Magnetic and Atomic Forces*, Oxford University Press, (1994).
- [213] Magonov S. N., Whangbo M.-H.: *Surface Analysis with STM and AFM. Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis*, Wiley-VCH Verlag, (1996).
- [214] Magonov S. N., Reneker D. H.: *Characterization of polymer surface with atomic force microscopy*, Annual Review of Materials Science 27, (1997) 175-222.
- [215] International Standard ISO 527-1:2012(E): *Plastics – Determination of tensile properties – Part 1: General principles*, (2012) 1-23.
- [216] International Standard ISO 527-4:1997(E): *Plastics – Determination of tensile properties – Part 4: Test conditions for isotropic and orthotropic fibre-reinforced plastic composites*, (1997) 1-11.
- [217] International Standard ISO 527-5:2009(E): *Plastics – Determination of tensile properties – Part 5: Test conditions for unidirectional fibre-reinforced plastic composites*, (2009) 1-12.
- [218] Poorqasemi E., Abootalebi O., Peikari M., Haqdar F.: *Investigating accuracy of the Tafel extrapolation method in HCl solutions*, Corrosion Science 51, (2009) 1043-1054.
- [219] McCafferty E.: *Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method*, Corrosion Science 47, (2005) 3202-3215.
- [220] Lin C. H., Duh J. G.: *Corrosion behavior of $(Ti-Al-Cr-Si-V)_xN_y$ coatings on mild steels derived from RF magnetron sputtering*, Surface & Coatings Technology 203, (2008) 558-561.
- [221] Zockoll A., Plagemann P.: *Galvanische Korrosion und weitere Gründe, warum man CFK beschichten sollte*, 3-Länder-Korrosionstagung, Wien, (2014) 43-52.
- [222] Palani S., Hack T., Deconinck J., Lohner H.: *Validation of predictive model for galvanic corrosion under thin electrolyte layers: An application to aluminium 2024-CFRP material combination*, Corrosion Science 78, (2014) 89-100.
- [223] Dubinsky S., Grader G. S., Shter G. E., Silverstein M. S.: *Thermal degradation of poly(acrylic acid) containing copper nitrate*, Polymer Degradation and Stability 86, (2004) 171-178.
- [224] Le X. T., Viel P., Sorin A., Jegou P., Palacin S.: *Electrochemical behaviour of poly-acrylic acid coated gold electrodes: An application to remove heavy metal ions from wastewater*, Electrochimica Acta 54, (2009) 6089-6093.

- [225] Ward L. J., Schofield W. C., Badyal J. P.: *Atmospheric Pressure Plasma Deposition of Structurally Well-Defined Polyacrylic Acid Films*, Chemistry of Materials 15, (2003) 1466-1469.
- [226] Collins G. L., Thomas N. W.: *Mechanism of Coating by Electropolymerization on Metal Cathodes from Zinc Chloride Solutions of Acrylamide*, Journal of Polymer Science 15, (1977) 1819-1831.
- [227] Fu S.-Y., Yue C.-Y., Hu X., Mai Y.-W.: *Analyses of the micromechanics of stress transfer in single- and multi-fiber pull-out tests*, Composites Science and Technology 60, (2000) 569-579.
- [228] Gray R. J.: *Analysis of the effect of embedded fibre length on fibre debonding and pull-out from an elastic matrix*, Journal of Materials Science 19, (1984) 861-870.
- [229] Zhandarov S., Mäder E.: *Characterization of fiber/matrix interface strength: applicability of different tests, approaches and parameters*, Composites Science and Technology 65, (2005) 149-160.
- [230] Scheer R. J., Nairn J. A.: *A Comparison of Several Fracture Mechanics Methods for Measuring Interfacial Toughness with Microbond Test*, Journal of Adhesion 53, (1995) 45-68.
- [231] Pandey G., Kareliya C. H., Singh R. P.: *A study of the effect of experimental test parameters on data scatter in microbond testing*, Journal of Composite Materials 46, (2011) 275-284.
- [232] Liu Z., Yuan X., Beck A. J., Jones F. R.: *Analysis of a modified microbond test for the measurement of interfacial shear strength of an aqueous-based adhesive and a polyamide fibre*, Composites Science and Technology 71, (2011) 1529-1534.
- [233] Zinck P., Wagner H. D., Salmon L., Gerard J. F.: *Are microcomposites realistic models of the fibre/matrix interface? I. Micromechanical modelling*, Polymer 42, (2001) 5401-5413.
- [234] Choi N.-S., Park J.-E., Kang S.-K.: *Quasi-Disk Type Microbond Pull-Out Test for Evaluating Fiber/Matrix Adhesion in Composites*, Journal of Composite Materials 43, (2009) 1663-1677.
- [235] Zu M. et al.: *The effective interfacial shear strength of carbon nanotube fibers in an epoxy matrix characterized by a microdroplet test*, Carbon 50, (2012) 1271-1279.

Abkürzungen & Formelsymbole

Abkürzungen

AA	Acrylsäure
AE	Arbeitselektrode
AFM	Rasterkraftmikroskopie
Ag	Silber
Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
Ar	Argon
AR-Glas	(Alkaline Resistent) alkalisch beständiges Glas
B	Bor
B ₂ O ₃	Bortrioxid
BADGE	Bisphenol A-Diglycidylether
BMI	Bismaleimide
bzw.	beziehungsweise
C	Kohlenstoff
ca.	circa
Ca	Calcium
CaO	Calciumoxid
CF ₄	Tetrafluormethan
CFK	kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff
Cl	Chlorid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
COOH	Carbonsäure
Cr	Chrom
CT	Computertomographie
Cu	Kupfer
CV	Zyklovoltammetrie
C-Glas	(Chemical) Glas mit hoher Chemikalienbeständigkeit
d. h.	das heißt
ECR-Glas	(E-Glass Corrosion Resistant) Glas mit hoher Korrosionsbeständigkeit
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
EP-Harz	Epoxidharz
EtOH	Ethanol
EU	Europäische Union
E-Glas	(Electrical) Standardglas
E-Modul	Elastizitätsmodul
F	Fluor
Fe	Eisen
FIB	(Focused Ion Beam) fokussierter Ionenstrahl
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
FVK	Faserverbundkunststoffe
GE	Gegenelektrode

Gew.-%	Gewichtsprozent
GFK	glasfaserverstärkter Kunststoff
Gl.	Gleichung
H ₂ O	Wasser
HCl	Salzsäure bzw. Chlorwasserstoffsäure
HM	(High Modulus) hochsteife C-Fasern
HMS	(High Modulus Strength) hochsteife und hochfeste C-Fasern
HT	(High Tensity) hochfeste C-Fasern
ICP-OES	optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma
ILSS	interlaminare Scherfestigkeit
IM	(Intermediate) dazwischenliegende C-Fasern
IPA	Isopropanol
IR	Infrarotspektroskopie
K	Kalium
KCl	Kaliumchlorid
KTL	kathodische Tauchlackierung
K-Zahl	1 K = 1000 Filamente pro Tow
LSV	Linear Sweep Voltammetrie
Mg	Magnesium
MgO	Magnesiumoxid
Mn	Mangan
N	Stickstoff
Na ₂ O	Natriumoxid
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat
NaCl	Natriumchlorid
NaOH	Natriumhydroxid bzw. Natronlauge
NH ₃	Ammoniak
NH ₄ Cl	Ammoniumchlorid
Ni	Nickel
O	Sauerstoff
OCP	(Open-Circuit Potential) freies Korrosionspotential
OH	Hydroxid
PAA	Polyacrylsäure
PAN	Polyacrylnitril
PANI	Polyanilin
PI	Polyimide
PP	Polypyrrol
RDE	rotierende Scheibenelektrode
REF	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rh	relative Feuchte
RT	Raumtemperatur
RTM	(Resin Transfer Molding) Harzinjektionsverfahren
R-Glas	(Resistance) Glas mit erhöhter Festigkeit
S	Schwefel
SHE	Standard-Wasserstoff-Elektrode

Si	Silizium
SiO ₂	Siliziumdioxid
SKP	Raster-Kelvinsonde
stat.	stationär
S-Glas	(Strength) Glas mit erhöhter Festigkeit
THF	Tetrahydrofuran
Ti	Titan
u. a.	unter anderem
UD	unidirektional
V	Vanadium
VE	vollentsalztes Wasser
vgl.	vergleiche
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
z. B.	zum Beispiel
Zn	Zink
ZnCl ₂	Zinkchlorid
ZRA	Null-Widerstand Amperemeter
ZrO ₂	Zirkoniumdioxid

Formelsymbole

a	Aktivität des betreffenden Redoxsystems
a_i	thermodynamische Aktivität der Komponente i
A	Elektrodenoberfläche bzw. Oberfläche der SKP-Nadel
A_a	Anodenfläche
A_E	Elektrodenoberfläche
A_k	Kathodenfläche
B	Proportionalitätskonstante
c	Konzentration
c_0	Konzentration im Bulk
C_{Dk}	Doppelschichtkapazität
$C(t)$	zeitabhängige Kapazität
d_0	mittlerer Abstand der beiden Kondensatorplatten
$d(t)$	zeitabhängiger Plattenabstand
D	Diffusionskoeffizient
Δd	Schwingungsamplitude
E	Elektrodenpotential
E_0	Gleichgewichtspotential
E_0^0	Standardbezugspotential
E_a	Elektrodenpotential der Anode
E_b	Bindungsenergie
E_{End}	Endpotential
E_k	Elektrodenpotential der Kathode
E_{kin}	kinetische Energie des Photons
E_{Korr}	Korrosionspotential
E_R	Ruhepotential
E_{St}	Startpotential
E_{We}	Wendepotential
$(E_a)_R$	Ruhepotential der Anode
$(E_k)_R$	Ruhepotential der Kathode
ΔE	Potentialdifferenz
ΔE_R	Differenz der Ruhepotentiale
f	Frequenz
F	Faraday-Konstante
h	Planck-Konstante
i_0	Austauschstromdichte
i_a	anodische Teilstromdichte
$i_{diff,lim}$	Diffusionsgrenzstromdichte
i_{ges}	Gesamtstromdichte bzw. Summenstromdichte
i_k	kathodische Teilstromdichte
i_{kin}	kinetische Stromdichte
i_{korr}	Korrosionsstromdichte
$i_{korr,Kontakt}$	Kontaktkorrosionsstromdichte
i_{O_2D}	Teilstromdichte der Sauerstoffreduktion
i_s	Summenstromdichte

$i_{s_{anode}}$	Summenstromdichte an Anode
$i_{s_{kathode}}$	Summenstromdichte an Kathode
i_x	Teilstromdichten x
$i(t)$	zeitabhängiger induzierter Strom
I	Amplitude des Stroms (Kelvinsonde)
I_0	Amplitude des elektrischen Stroms
$I(t)$	zeitabhängiger elektrischer Strom
J	Teilchenfluss
l	Elektrodenabstand
m	elektrochemisch umgesetzte Masse
m^+	anodischer Tafel-Faktor
m^-	kathodischer Tafel-Faktor
M	Molmasse
n	Ladungszahl pro Stoffumsatz der Durchtrittsreaktion
n_E	Elektrodenreaktionswertigkeit
$Q(t)$	zeitabhängige Kondensatorladung
R	universelle Gaskonstante
R_{Ct}	Ladungsdurchtrittswiderstand
R_{EL}	Elektrolytwiderstand
$R_{P,a}$	Polarisationswiderstand Anode
$R_{P,k}$	Polarisationswiderstand Kathode
S_{ox}	oxidierte Spezies
S_{red}	reduzierte Spezies
t	Zeit
T	Temperatur
U_0	Amplitude der elektrischen Spannung
U_K	Kompensationsspannung
$U(t)$	zeitabhängige elektrische Spannung
v	Vorschubgeschwindigkeit bzw. Scanrate
v_∞	Geschwindigkeit der Lösung im Inneren
v_y	Geschwindigkeit der Lösung in y-Richtung
W_{Ref}	Austrittsarbeit der Referenzelektrode
z	Ladungszahl des Ions
z_e	Anzahl der übertragenen Elektronen
Z_F	Faraday-Impedanz
Z_W	Warburg-Impedanz
Z'	Realteil der Impedanz (Wirkwiderstand)
Z''	Imaginärteil der Impedanz (Blindwiderstand)
$Z(t)$	zeitabhängige Impedanz

α	Durchtritts- oder Symmetriefaktor
δ_N	Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht
δ_{Pr}	Dicke der Prandtlschen Diffusionsschicht
ϵ_0	elektrische Feldkonstante
ϵ_r	relative Permittivität bzw. dielektrische Leitfähigkeit
ϵ_{Ref}	Halbzellenpotential der Grenzfläche Referenzelektrode/Elektrolyt
η	Überspannung
η_a	Überspannung an Anode
η_D	Überspannung (Ladungsdurchtritt)
η_k	Überspannung an Kathode
μ_i	chemisches Potential der Komponente i
μ_i^0	chemisches Potential unter Standarddruck
μ_i^*	elektrochemisches Potential
μ_{Me}	chemisches Potential des Metalls
ν	kinematische Zähigkeit
ν_P	Frequenz des Photons
ξ	dynamische Zähigkeit
ρ	Dichte der Flüssigkeit
σ	spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten
φ	elektrisches Potential
φ_0	Gleichgewichtspotential
φ_E	Potential Elektrolyt
φ_i	Phasenwinkel
φ_{Me}	Potential Metall
φ_R	Potential Referenz
$\Delta\varphi$	Differenz der inneren Potentiale bzw. Galvanipotentialdifferenz
$\Delta\varphi_0$	Gleichgewichts-Galvanipotentialdifferenz
$\Delta\varphi_E$	Galvanipotentialdifferenz Elektrolyt
$\Delta\varphi_{Me}$	Galvanipotentialdifferenz Metall
$\Delta\varphi_R$	Galvanipotentialdifferenz Referenz
ϕ_s	Austrittsarbeit
χ_{El}	Oberflächendipolmoment des Elektrolyten
$\Delta\Psi$	Voltapentialdifferenz (allgemein)
$\Delta\Psi_{Ref}^{El}$	Voltapentialdifferenz (äußere Oberfläche des Elektrolyten)
ω	Winkelgeschwindigkeit bzw. Kreisfrequenz der Schwingung