

Schlussbericht vom 31.07.2024

zu IGF-Vorhaben Nr. 21700 N (01|21700 N)

Thema

Ultraschall-gestützte oberflächenchemische Prozesse für Aluminiumlegierungen zur Verbesserung des Korrosionsschutzes und der Haftung von Lackierungen und Verklebungen

Berichtszeitraum

01.04.2021 bis 31.03.2024

Forschungsvereinigung

DECHEMA e.V. – Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.
Theodor-Heuss-Allee 25
60486 Frankfurt am Main

Forschungseinrichtung(en)

Forschungseinrichtung 1 (DFI)

DECHEMA-Forschungsinstitut
Theodor-Heuss-Allee 25
60486 Frankfurt am Main

Prof. Dr.-Ing. Wolfram Fürbeth
Frankfurt am Main,

Forschungseinrichtung 2 (TMC)

Universität Paderborn
Lehrstuhl für Technische und
Makromolekulare Chemie
Warburger Straße 100
33098 Paderborn

Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier
Paderborn,

Gefördert durch:

Zusammenfassung

Im Rahmen des IGF-Projektes 21700 N wurden Ultraschall-unterstützte Oberflächenbehandlungen von Aluminiumlegierungswerkstoffen (AA2024 und AA7075) untersucht, die Partikel intermetallischer Phasen an der Oberfläche entfernen oder maskieren sollten, um bei einer anschließenden Applikation von Klebstoffen oder Lacken eine homogenere Benetzung zu ermöglichen. Durch eine damit verbundene geringere Defektdichte sollten die Verklebungen stabiler und/oder die Schichtsysteme korrosionsbeständiger werden.

Die Vorbehandlung von Aluminiumlegierungen erfolgt meist durch mechanische (optional) und chemische Verfahren. Zu den mechanischen Verfahren zählen das Schleifen und Polieren. Bei den chemischen Verfahren haben sich das Entfetten bzw. Reinigen, Beizen und Dekapieren etabliert, gefolgt von einer Anodisation oder einer Konversionsschichtbildung. Während die mechanischen Verfahren auf eine Glättung bzw. Einebnung der Oberfläche zielen, erfolgt bei den chemischen Verfahren eine Entfernung von temporären Korrosionsinhibitoren sowie (anderen) Ölen oder Fetten sowie der Entfernung der natürlichen Oxidschicht und entsprechenden Rückständen. Die Anodisation oder Konversionsschichtbildung erzeugt anschließend eine Klebstoff- oder Lack-kompatible Schicht mit optimalen Adhäsionseigenschaften. Partikel intermetallischer Phasen können durch eine andere Oberflächenchemie oder Höhe die Verbindung zwischen Oxid und Lack bzw. Klebstoff stören. Dies kann von einer schwächeren Bindung bis zur Nichtbenetzung gehen. Davon ausgehende Folgen sind ein früheres mechanisches Versagen sowie verminderte Korrosionseigenschaften der (geklebten) Oberflächen.

Ultraschall stellt eine einfache Technologie dar, die sich in der Reinigung von Oberflächen etabliert hat, da durch Kavitation hohe Scherkräfte an oder Druckkräfte auf Oberflächen ausgeübt werden können. In diesem Projekt wurden daher zwei Strategien verfolgt, um die Homogenität von Klebstoff- oder Lackschichten unter Einsatz von Ultraschall zu erhöhen. (1) Die Partikel intermetallischer Phasen vor dem Anodisieren unter Ultraschalleinkopplung von der Oberfläche entfernen. Der Ultraschall wurde dabei während der alkalischen Beize eingekoppelt. Hier erfolgt eine basische Auflösung schwerlöslicher (Aluminium-)Oxide in leicht(er) lösliche Hydroxide. Die Einkopplung von Ultraschall führt zusätzlich zu einer Ausbildung oberflächennaher Elektrolytjets in Richtung Oberfläche. Diese können zum einen angelöste Partikel direkt aus der Oberfläche (mechanisch) herauslösen. Andererseits erhöhen sie die oberflächennahe Konvektion des Elektrolyten, so dass der Antransport von Reaktanden bzw. Abtransport der Reaktionsprodukte (Hydroxid-Komplexe) verbessert wird. Darüber hinaus können die kurzzeitig lokal auftretenden hohen Temperaturen reaktive Spezies erzeugen. (2) Eine alternative Route ist die Maskierung intermetallischer Phasen auf der Oberfläche. Dazu werden typischerweise gemischte Oxidschichten auf den Oberflächen erzeugt, die eine Barriere für weitere unerwünschte chemische Prozesse an der Grenzfläche (Korrosion, fortschreitendes Oxidwachstum) darstellen und die Oberfläche homogenisieren. Das Schichtwachstum basiert meist auf einer Fällung von Spezies durch einen steigenden pH-Wert an der Grenzfläche und kann durch die unterschiedlich reaktiven intermetallischen Phasen starken lokalen Schwankungen unterliegen. Der Ultraschall kann den Konversionsprozess auf mehreren Wegen unterstützen. Durch den erosiven Effekt des Ultraschalls wird die natürliche Passivschicht, die den Konversionsprozess beeinträchtigen kann, angegriffen. Gleichzeitig kann durch die Mikrojets der Transport von Spezies zur Grenzfläche

gefördert werden. Zusätzlich kann durch die hohen lokalen Drücke und Temperaturen, sowie die zusätzlich entstehenden reaktiven Spezies bei der Kavitation, auch die Fällungsreaktion gefördert werden. Der Einsatz von Ultraschall bietet daher großes Potential zur Verbesserung der Homogenität und zur Reduktion von Defekten in Konversionsschichten.

Am DECHEMA-Forschungsinstitut (DFI) wurde der Einsatz von Ultraschall beim alkalischen Beizen während der Vorbehandlung untersucht, wobei verschiedene Ultraschalleistungen bei zwei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur (RT) und 50°C) untersucht wurden. Das ursprünglich eingesetzte einfache Vorbehandlungssystem (2%-ige Natronlauge / konz. Salpetersäure, RT) wurde dabei erfolgreich durch ein kommerzielles System (alkalischer Reiniger, 50°C / alkalische Beize, RT / saure Dekapierung, RT) ersetzt. Im weiteren Verlauf erfolgte eine Anodisierung der so vorbehandelten Substrate in Schwefelsäure (SAA) oder Phosphorsäure (PAA). Die so erhaltenen Schichten wurden mittels Impedanzspektroskopie charakterisiert und an der Uni Paderborn Schältests mit einem Epoxy-Amin-Klebstoff unterzogen. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten, dass nach der Vorbehandlung noch Partikel auf der Oberfläche zurückbleiben. Die Anzahl der Partikel lässt sich jedoch durch die Verwendung von Ultraschall verringern. Bei höheren Vorbehandlungstemperaturen steigt die allgemeine Abtragsgeschwindigkeit, was eine selektive Entfernung von Partikeln erschwert.

Am Lehrstuhl für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Paderborn (TMC) erfolgte die Herstellung von Konversionsschichten. Dabei wurden zwei Varianten auf Basis einer Ce/Zr-Konversionsschicht und ein Ansatz zur Erzeugung einer „Layered-Double-Hydroxide“ (LDH) Schicht untersucht. Der Fokus lag dabei auf der Herstellung von Schichten unter technisch umsetzbaren Bedingungen (insbesondere Zeit und Temperatur) und der Analyse der Effekte des Ultraschalls auf die Eigenschaften der hergestellten Schichten. Diese wurden jeweils auf ihre oberflächenchemische Zusammensetzung, Morphologie, Haftvermittlung und Korrosionsschutz untersucht. Die Analyse der Korrosionsinhibition erfolgte dabei sowohl elektrochemisch als auch in Form einer Prüfung des korrosiven Delaminationsverhaltens klebstoffbeschichteter Proben. Die Untersuchungen zeigten dabei für alle untersuchten Systeme einen positiven Einfluss des Ultraschalls auf den Korrosionsschutz der verklebten Prüfkörper, wobei die LDH-Beschichtung besonders deutlich vom Zusatz des Ultraschalls profitierte. Für die LDH-Schicht wurden zusätzlich unterschiedliche Varianten der weiteren molekularen Oberflächenmodifikation zur weiteren Haftvermittlung getestet, wobei sich die Verwendung von haftvermittelnden Organosilanen statt entsprechender Phosphonsäuren als vorteilhaft herausstellte.

Die Ziele des Projekts wurden erreicht.

Ziele

Ansatz des Projekts war die Entwicklung innovativer, wirtschaftlicher und umweltschonender Verfahren zur Verbesserung der Haftung und des Korrosionsschutzes verklebter oder lackierter Aluminiumlegierungen unter Einsatz von Hochleistungsschall. Im Einzelnen sollten zu diesem Zweck die folgenden Ziele erreicht werden:

- Demonstration der Nutzbarkeit von Hochleistungsschall zur Entfernung kathodischer intermetallischer Phasen von Aluminiumlegierungen
- Entwicklung eines schallunterstützten Beizprozesses zur Homogenisierung der Legierungsoberflächen für die weitere Beschichtung
- Bestimmung des Einflusses von Hochleistungsschall auf die oberflächenchemische Konversion von Aluminiumlegierungen
- Entwicklung eines schallunterstützten Konversionsprozesses zur Maskierung kathodischer intermetallischer Phasen und zur Homogenisierung für eine nachfolgende Beschichtung
- Untersuchung der Anwendungsmöglichkeit von molekularen Haftvermittlern auf den hergestellten Oberflächen zur weiteren Verbesserung des Korrosionsschutzes und der Haftung.

Ergebnisse

Teil I Entfernung von Partikeln intermetallischer Phasen mit Ultraschallunterstützung während der alkalischen Vorbehandlung

Die Einkopplung von Ultraschall während des alkalischen Beizens von AA 7075 Substraten hat zu einer Verringerung der vorhandenen Partikel auf der Oberfläche geführt. Die zurückgebliebenen Partikel bestanden überwiegend aus intermetallischen Phasen die edler als das Grundmaterial waren.

Die Entfernung der Partikel steht in Konkurrenz zum flächigen Abtrag der Substrate. Hohe Temperaturen (50°C) fördern den flächigen Abtrag und somit die Freilegung „neuer“ Partikel.

Höhere Ultraschalleistungen fördern die Entfernung von Partikeln. Dies kann sowohl mechanisch als auch chemisch/hydrodynamisch erfolgen. Die Verwendung von Additiven in Beizelektrolyten kann dem erhöhten Beizabtrag entgegenwirken.

Anodisierte Schichten weisen glasartige Oberflächen mit wenigen oder ohne Partikel auf, es verbleiben jedoch Löcher der herausgelösten Partikel. Diese können potentielle Schwachstellen für das nachfolgende Lack- oder Verklebungssystem sein.

Impedanzspektroskopische Untersuchungen zeigten stark kapazitive bzw. hochohmige Eigenschaften der erhaltenen Oxidschichten von ca. 8 µm (SAA) bzw. 0,8 µm (PAA) Dicke. Bei Anodisationen in Schwefelsäure kann Ultraschall in der Vorbehandlung zu einer Erhöhung der (Barrierschicht-)Widerstände führen, während sie in Phosphorsäure eher abnehmen. Es wurde ebenfalls eine Steigerung des Widerstands der porösen Schicht gefunden, wenn Kupfer in der Schwefelsäure vorhanden war, unabhängig von der Verwendung von Ultraschall in der Vorbehandlung.

Die (schwefelsäure-)anodisierten Oberflächen wiesen in den Schältest schlechte Hafteigenschaften auf. Ein Einfluss des Ultraschalls in der Vorbehandlung war nicht nachzuweisen.

Teil II Maskierung von Partikeln intermetallischer Phasen während der Konversionsschichtbildung mit Ultraschallunterstützung

Mittels Cer- und Zirkonium-basierter Konversionschemie konnten intermetallische Phasen auf der Legierung 2024 unter Einsatz von Ultraschall maskiert werden. Eine Temperaturerhöhung von 40 auf 60 °C erwies sich als förderlich für das Wachstum der Schichten auf den intermetallischen Phasen. Im Fall des Zirkonium-basierten Ansatzes war die erhöhte Temperatur trotz Einkopplung von Ultraschall notwendig, um Schichtwachstum zu generieren. Für die Eigenschaften nach der weiteren Beschichtung erwies sich allerdings die geringere Temperatur als vorteilhaft.

Mittels LDH-basierter Konversionschemie konnten geschlossene homogene Schichten auf der Legierungsoberfläche erhalten werden, die eine effektive elektrochemische Barriere darstellen. Die Schichten wiesen allerdings deutliche Probleme bei der Nasshaftung auf.

Die molekulare Modifikation von LDH-Oberflächen mittels Aminophosphonsäuren zeigte einen Angriff der LDH-Struktur, woraus eine mangelhafte elektrochemische Barrierewirkung der Schichten resultierte. Es empfiehlt sich daher stattdessen der Einsatz vernetzender haftvermittelnder Organosilane, die zu einer zusätzlichen Barrierewirkung führten.

Der Einsatz von Hochleistungsultraschall während der Konversion führte zu Verbesserungen der Eigenschaften der organisch beschichteten Oberflächen. Die LDH-Beschichtung profitierte dabei besonders stark von der Ultraschallunterstützung.

Die Anwendung von Hochleistungsultraschall bietet eine gute Möglichkeit zur weiteren Verbesserung der Schichteigenschaften bei Verwendung der korrekten Abscheidungsparameter. Der Ultraschall zeigte dabei keine Unterstützung der Schichtbildung selbst, da keine Konversionsschichten unter Reaktionsbedingungen erzeugt werden konnten, die nicht auch ohne den Zusatz von Ultraschall zu einer Schichtbildung führen.

Nachfolgend werden die erzielten Ergebnisse ausführlich dargestellt.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	2
Ziele	4
Ergebnisse	5
1. Einleitung	9
1.1 Oberflächenvorbehandlungen vor dem Verkleben/Be-schichten von Al-Werkstoffen ..	10
1.2 Ultraschallbehandlung von Metallen	12
1.3 Intermetallische Phasen in hochfesten Al-Legierungen.....	13
1.4 Molekulare Haftungsvermittlung an Polymer/Aluminium-Grenzflächen	14
1.5 Korrosionsmechanismen in der Klebstoffuge („Bondline Corrosion“)	14
2. Experimentelle Untersuchungen.....	16
2.1 Vorbereitung der Al-Legierung	16
2.2 Anodisieren der mit Ultraschall vorbehandelten Proben.....	16
2.3 Bildung von Konversionsschichten unter Ultraschalleinfluss	17
2.4 Molekulare Haftvermittlung auf US-LDH Oberflächen	18
2.5 Strukturelle und chemische Analyse	18
2.6 Adhäsionstests	19
2.7 Korrosionstests.....	19
2.7.1 Impedanzmessung anodisierter Schichten	19
2.7.2 Elektrochemische Korrosionsanalytik an Konversionsschichten.....	20
2.7.3 Korrosives Delaminationsverhalten von US-Konversionsschichten	20
3. Ergebnisse und Auswertung.....	21
3.1 Vorbehandlung von AA 7075	21
3.1.1 Ultraschall-unterstütztes Beizen	23
3.1.2 Lokale Betrachtungen beim Ultraschall-unterstützten Beizen.....	27
3.1.3 Ultraschall-unterstützte Vorbehandlung mit technischer Beize	30
3.2 Anodisation von mit Ultraschall vorbehandelten AA7075 Proben.....	30
3.3 Ultraschallunterstützte Konversionsschichtbildung.....	33
3.3.1 Ce/Zr-basierte Konversion	34
3.3.2 ZnAl-LDH-NO ₃ Schichten	38
3.3.3 Molekulare Modifikation von US-LDH Schichten	41
3.4 Elektrochemische Korrosionsanalytik.....	45
3.4.1 Anodisierte AA7075-Proben	45
3.4.2 Elektrochemische Analyse von US-Konversionsschichten	47
3.5 Adhäsionsprüfungen.....	50

3.5.1 Konversionsschichten und molekulare Modifikation	50
3.5.2 Anodisierte AA7075-Proben nach Ultraschall-Vorbehandlung.....	54
3.6 Korrosive Delaminationsprüfung (modifizierter) Konversionsschichten	54
4. Zusammenfassung.....	57
5. Ausblick.....	60
Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen für KMU	61
Transfer der Forschungsergebnisse	62
Einschätzung der Realisierbarkeit des Transferkonzepts	63
Verwendung der Zuwendung.....	64
Förderhinweis.....	64
Literaturverzeichnis	65

1. Einleitung

Aluminiumlegierungen zeichnen sich durch sehr gute physikalische und mechanische Eigenschaften aus. Aluminium gehört mit einer Dichte von 2.7 g/cm^3 zu den Leichtmetallen und findet dementsprechend vielfältige Anwendung im Leichtbau, wie z.B. in der Automobil- oder Luftfahrtindustrie [1, 2, 3, 4]. In vielen Anwendungsfällen wird die Al-Legierungsoberfläche chemisch modifiziert und zum Zwecke des Korrosionsschutzes lackiert, wodurch die Korrosionsbeständigkeit gegenüber der unbehandelten Al-Legierungsoberfläche signifikant erhöht werden kann.

Moderne Konzepte des Leichtbaus beinhalten in vielen Fällen das Fügen durch Kleben [5, 6]. Das Verkleben bietet den Vorteil, dass unterschiedlichste Werkstoffe (Eisen-, Aluminium-, Magnesium-, Titanlegierungen, polymere Kompositwerkstoffe z. B. CFK) langzeitbeständig und flächig miteinander verbunden werden können. Hieraus ergibt sich, dass eine Kraftübertragung von einem Werkstoff zum anderen, im Gegensatz zur mechanischen Verbindung, homogen erfolgt. Die angestrebte Stabilität der Grenzfläche zwischen Klebstoff und Werkstoff erfordert aber in vielen Fällen eine angepasste Vorbehandlung der Oberflächen.

Zurzeit werden z.B. Aluminiumbauteile vor dem Verkleben auf ihrer gesamten Oberfläche anodisiert (Anwendungen in der Luftfahrtindustrie), um einerseits eine gute Adhäsion des Klebstoffs zu gewährleisten, aber auch andererseits das Substrat vor Korrosion zu schützen [7]. Die konversionschemische Behandlung mit wässrigen Zr/Ti-haltigen Lösungen stellt ein alternatives Verfahren dar (Automobilindustrie), wobei die Applikation über einen Sprüh-Prozess direkt auf dem Band erfolgt (No-Rinse). Die wenige Nanometer dünne Zr/Ti-Konversionsschicht schützt nicht nur vor Korrosion, sondern verhindert auch ein fortschreitendes Oxidwachstum während der Lagerung, welches nachfolgende Bearbeitungsschritte negativ beeinflussen kann.

Problematisch bleibt aber in vielen Fällen die Anwesenheit von intermetallischen Al(Fe,Si) und AlCu Phasen an der Oberfläche oder in den oberflächennahen Bereichen (z.B. AA2024, AA6016, AA7075), die als Lokalkathoden fungieren und zur Ausbildung von inhomogenen und defektbehafteten Schichten führen können.

Aus diesem Grund sollte ein neues energieeffizientes, kostengünstiges und umweltschonendes Verfahren entwickelt werden, welches durch die flächige und zeiteffiziente Modifikation der Legierungsoberfläche die nachfolgenden Schichtbildungsprozesse aus wässrigen Bädern deutlich verbessert und somit die resultierende Verbundstabilität erhöht (Anwendungsbereich: Organische Beschichtung oder Fügen durch Kleben).

Hierzu sollten US (Ultraschall)-Prozesse erprobt werden, die entweder die Mikrostruktur bzw. Oberflächenchemie verändern (Hydroxylierung der Oxidschichten, Dichte und Verteilung der intermetallischen Phasen) oder bereits selbst eine chemische Konversion darstellen (z. B. US-gestützte Abscheidung von Ce,- oder Zr-Oxidschichten).

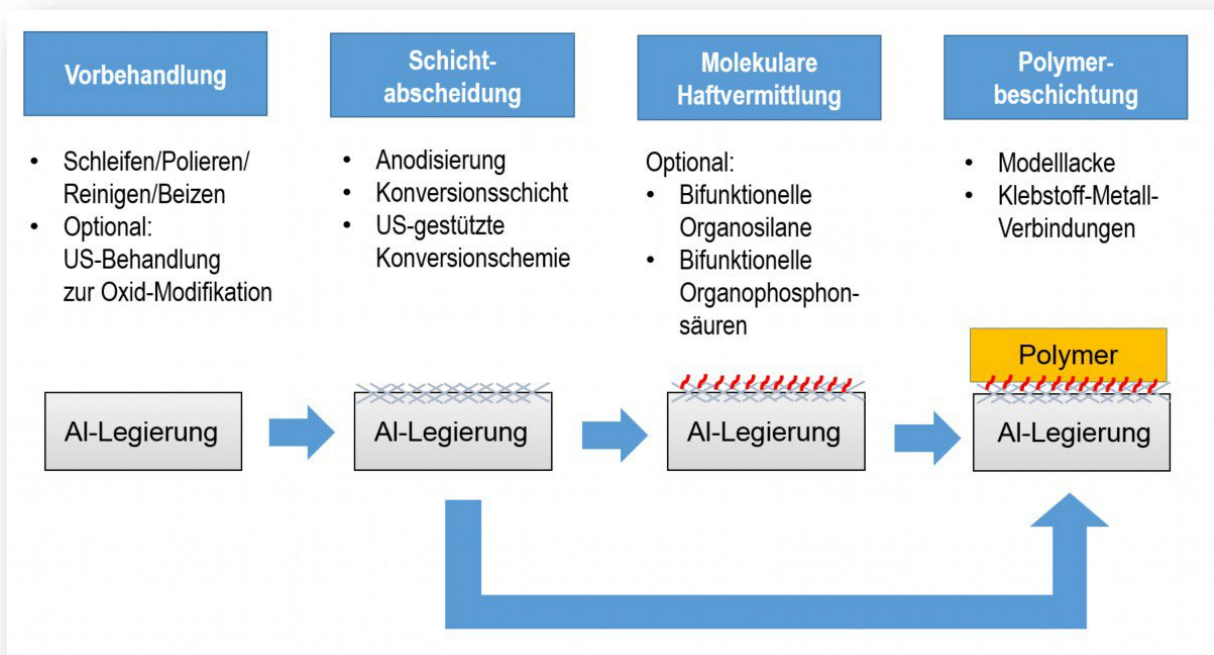


Abbildung 1. Schematische Abfolge der Prozessschritte.

Anschließend sollten auf den generierten Schichtverbunden organische Beschichtungen oder Klebstofffilme appliziert werden, welche hinsichtlich ihrer Haftung, Grenzflächenbeständigkeit sowie des Korrosionsschutzes untersucht werden sollten. Die geplante Abfolge ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

Damit wurden die sehr erfolgreichen Arbeiten zur Ultraschall-basierten Entwicklung von Ceroxid-schichten auf Magnesium-Werkstoffen aus dem IGF-Vorhaben Nr. 18267 N aufgegriffen und sollten für Aluminiumlegierungen weiterentwickelt werden. In dem genannten Vorläuferprojekt wurden bereits Vorteile hinsichtlich der Verklebbarkeit sowie des Korrosionsschutzes behandelter Magnesiumlegierungen aufgezeigt [8].

1.1 Oberflächenvorbehandlungen vor dem Verkleben/Beschichten von Al-Werkstoffen

Ultraschall-Konversionschemie

Durch die Abscheidung einer dünnen Ceroxid-Schicht, unter Verwendung von Ultraschall, konnte bereits für die Magnesiumlegierung AZ31 eine erhöhte Korrosionsinhibition im Vergleich zur unbehandelten AZ31 Oberfläche erreicht werden (IGF 18267 N) [8, 9]. Die Schicht war etwa 1 µm dick und wies im Vergleich zu konventionellen Ceroxid-schichten deutlich weniger Risse auf [10, 11, 12]. Die Korrosionsinhibition wurde unter anderem mittels EIS im Korrosionsmedium 3.5 Gew.% NaCl nachgewiesen. Die Impedanz im niedrigen Frequenzbereich liegt nach einer Stunde Immersion bei ca. 50 Ωcm² für die reine AZ31 Probe und ca. 3700 Ωcm² für die beschichtete Probe, was einem dreifach höheren Wert als bei vergleichbaren

Konversionsschichten entspricht [13]. Die Haftfestigkeit konnte im 90°-Schältest mit einem Epoxidharz als Klebstoff durch die aufgetragene Ceroxid-Schicht um den Faktor 6 gegenüber dem nur gereinigten Substrat gesteigert werden.

Es konnten zudem „Nanofasern“ (Kohlenstoffnanoröhrchen oder Halloysit) in die Schicht eingebaut werden, wodurch die erzeugte Oxidschicht weniger rissanfällig wurde. Der zusätzliche Einbau von Phosphaten in die Ceroxidschicht steigerte die Korrosionsinhibition um ein weiteres. Es gelang zudem über die US-Behandlung der Magnesiumwerkstoffe in nanopartikulären Ce-Phosphatdispersionen korrosionsstabile Ce-Phosphate mit sehr guten adhäsiven Eigenschaften abzuscheiden. In den Korrosionsprüfungen konnte, im Vergleich zu den reinen Ceroxidschichten, ein doppelt so hoher Korrosionswiderstand gemessen werden. Die Haftfestigkeit wurde hierbei um einen Faktor ≥ 12 gegenüber dem gereinigten Substrat erhöht.

Die am Magnesiumwerkstoff erzielten Ergebnisse stellten eine sehr gute Grundlage für das beantragte Vorhaben dar, jedoch mussten die einzelnen Prozessparameter der Ultraschallbehandlung an das neue Substrat angepasst und ein spezifischer Beschichtungsprozess entwickelt werden. Auch Untersuchungen von Skorb. *et al.* [14] zur ultraschallbasierten Herstellung eines porösen Ce/Al-Netzwerks auf AA 2024 zeigen dass die Arbeitshypothese erfolgsversprechend ist.

Anodisieren

Das Fügen von Al-Werkstoffen durch Verkleben, als schnelles und einfach zu handhabendes Fügeverfahren, wurde bereits in den 40er Jahren des 20. Jahrhunderts von der englischen Luftfahrtindustrie eingeführt [15]. Durch den Einsatz von geeigneten Klebstoffen konnte zwar eine hohe Adhäsion zwischen Metall und Klebstoff erzielt werden (nach geeigneter Vorbehandlung), jedoch war die Korrosionsbeständigkeit nicht ausreichend, weshalb man dazu überging, die Werkstücke vor dem Verkleben zu anodisieren.

Aluminium bildet an der Oberfläche eine native, wenige Nanometer dicke Aluminiumoxidschicht, welche inhomogen in der Dicke und in der Zusammensetzung ist. Bei dem Anodisierprozess wird diese Aluminiumoxidschicht entfernt und eine homogene und dickere Oxidschicht gebildet, wodurch einerseits die Korrosionsbeständigkeit erhöht und andererseits aufgrund der immanenten Porenstruktur die Adhäsionseigenschaften verbessert werden können. Die erzeugten Schichten zeichnen sich außerdem durch eine hohe chemische und elektrische Beständigkeit aus. Außerdem sind sie sehr widerstandsfähig gegenüber Abrasion. Die Adhäsion von Polymeren auf der Schicht ist dabei weniger von der Rauheit sondern mehr von der Funktionalität der Oberfläche abhängig (mechanische Verzahnung vs. Chemisorption) [16].

Bei allen Vorteilen von Anodisationsschichten existieren auch systembedingte Limitationen. In Al-Legierungen existieren einerseits intermetallische Phasen, die sich im Elektrolyten lösen und auf diesem Wege zu möglichen Defekten in den Schichten führen und andererseits intermetallische Phasen, die sich im Elektrolyt gerade nicht auflösen und zu Lokalelementen bei korrosiver Belastung oder auch zu spannungsinduzierten Rissen in den Anodisierschichten führen können.

Die verbreitetste Methode ist das Anodisieren unter Gleichspannung, wobei galvanostatische und potentiostatische Arbeitsweisen möglich sind [17]. Ferner wird nach dem verwendeten Elektrolyten unterschieden (z.B. Chromsäureanodisieren (CAA), Schwefelsäureanodisieren (SAA), Phosphorsäureanodisieren (PAA) usw.). PAA wurde durch Boeing entwickelt und wird

aufgrund der größeren Poren hauptsächlich im Flugzeugbau zum Verkleben von Bauteilen eingesetzt. Im Gegensatz dazu wird SAA vorwiegend im Automobilbereich eingesetzt. Die erhaltenen Schichten unterscheiden sich grundsätzlich in Schichtdicke, Porigkeit und Porendurchmesser [18].

Beim Anodisieren bildet sich eine hochgeordnete hexagonale Porenstruktur aus, deren Morphologie während der Anodisation gezielt durch die Variation der Prozessparameter (Zeit, Temperatur, Spannung, Regime) gesteuert werden kann. Der Durchmesser der Poren lässt sich etwa durch Verwendung von Chromsäure oder Phosphorsäure als Elektrolyten, durch Erhöhung der Temperatur oder durch höhere Spannung aufweiten, während kleine Poren vorwiegend bei Schwefel- oder Oxalsäure-Elektrolyten gebildet werden [19, 20, 21, 22].

Vor dem Verkleben kann die behandelte Metalloberfläche zusätzlich mit Haftvermittlerschichten modifiziert werden, wodurch insbesondere die Nasshaftung und Beständigkeit der Verklebung verbessert werden kann [23].

1.2 Ultraschallbehandlung von Metallen

Die Verwendung von Ultraschall bzw. akustischer Kavitation bietet die einzigartige Möglichkeit, kurzzeitig und lokal sehr hohe Temperaturen ($> 5000\text{ K}$) und Drücke (mehrere 100 bar) zu generieren, wobei sich das Gesamtsystem jedoch bei Normaldruck und Raumtemperatur befindet [24, 25]. Bei dem Prozess können punktuell extrem hohe Aufheiz- bzw. Abkühlraten von etwa 10^{10} K/s erreicht werden. Die Applikation von Ultraschall in Wasser bewirkt eine Sonolyse, wodurch verschiedene reaktive Spezies gebildet werden (u. a. H_2 , H_2O_2 , H^\cdot , HO^\cdot , O_2 , HO_2). Durch die Interaktion einer Kavitationsblase mit einer Festkörperoberfläche kann es zum grenznahen Aufschmelzen der Oberfläche, plastischer Verformung, Oxidation, Änderung des Benetzungsverhaltens, aber auch zur Erosion der Oberfläche kommen. Aus diesem Grund wird Ultraschall als effektive Methode zur Oberflächenmodifizierung verwendet, welche in Zukunft teure, mehrstufige und zeitaufwändige Methoden zur Oberflächenbehandlung substituieren könnte. Der Prozess wurde bereits an Aluminium, Magnesium, Eisen und Titan untersucht [26, 27].

Durch eine geeignete Behandlung einer Metalloberfläche mit Ultraschall können auf der Oberfläche dichte, schwammartige aber auch poröse oxidische Strukturen erzeugt werden. Diese weisen eine sehr große Oberfläche auf und haben eine starke Adhäsion zum Substrat. Die mesoporöse Matrix des Schwamms besitzt sehr viele aktive Hydroxylgruppen, die chemisch funktionalisiert werden können (z. B. mit Organosilanhaftvermittlern zur besseren Adhäsion von Polymeren), so dass „maßgeschneiderte“ Oberflächen zugänglich sind [28]. Außerdem ist es möglich, den Schwamm als Reservoir zu nutzen und mit aktiven Verbindungen zu beladen (z. B. Inhibitoren), welche bei Bedarf freigesetzt werden können, so dass Korrosions- bzw. Delaminierungsprozesse in ihrer Kinetik stark gehemmt werden können. Die erzeugten Schichten besitzen hervorragende physikalische und mechanische Eigenschaften: geringe Dichte, hohes Oberfläche/Volumen-Verhältnis, sehr gute Thermoschock-Resistenz und eine hohe spezifische Festigkeit. Desweiteren ist es auch möglich, Partikel oder Verbindungen mit niedriger molarer Masse während der Schichterzeugung in den Schwamm einzubauen [29]. Unter Verwendung von wässrigen Salz-Lösungen (z. B. Cernitrat) können auch schwammartige Konversionsschichten bzw. Schichten mit gemischten Oxiden hergestellt werden [14]. Diese

erhöhen nicht nur die Adhäsion für nachfolgende Beschichtungen, sondern können auch als Korrosionsschutz wirken.

Auch in der Klebtechnik wird inzwischen Leistungsumschall zum kontaminationstoleranten Fügen von Bauteilen verwendet [30]. Durch die Einkopplung von Leistungsumschall während oder nach der Klebstoffapplikation können Kontaminationen von der zu fügenden Oberfläche entfernt und im Kleber aufgenommen werden, so dass eine kontaminationsarme Oberfläche für den Klebprozess ausgebildet wird. Dadurch kann die Bindung zwischen Klebstoff und Füge teil deutlich gesteigert werden. Außerdem wird durch den aufgetragenen Klebstoff eine erneute Kontamination der Oberfläche unterbunden.

1.3 Intermetallische Phasen in hochfesten Al-Legierungen

Die gewünschten mechanischen Eigenschaften von hochfesten Al-Legierungen sind ein Resultat der heterogenen Mikrostruktur, die durch die verschiedenen zulegierten Elemente und Wärmebehandlungen entsteht [31]. Dabei bilden sich intermetallische Phasen (IMPs) im Gefüge aus. Diese spielen eine entscheidende Rolle bezüglich der Anfälligkeit gegenüber lokaler Korrosion (Lochkorrosion), denn ihre elektrochemischen Eigenschaften können sich stark von denen der sie umgebenden Matrix unterscheiden. IMPs können entweder einen kathodischen oder anodischen Charakter relativ zur Matrix besitzen, wodurch sie im Falle von Korrosion entweder die sie umgebende Matrix auflösen oder selbst aufgelöst werden.

In den 7XXXer Liegerungen können je nach Legierungszusammensetzung und Wärmebehandlung folgende IMPs entstehen: Mg_2Si , $MgZn_2$, $Al_{20}Cu_2Mn_3$, $Al_{12}Mn_3Si$, Al_7Cu_2Fe , Al_2Cu , Al_2CuMg , Al_3Fe , $Al_{12}Mg_2Cr$, $Al_{20}Cu_2Mn_3$, Al_6Mn , Al_3Ti , Al_6Zr , Mg_2Al_3 , $Al_{32}Zn_{49}$, und $Mg(AlCu)$ (treten nicht immer alle gemeinsam auf). Die verschiedenen IMPs lassen sich in drei Typen einteilen.

IMPs können sich aus übersättigten Mischkristallen durch Keimbildung und Wachstum während der natürlichen Alterung oder bei niedrigen Temperaturen (Raumtemperatur) oder durch künstliche Alterung (Aushärtung bei Temperaturen von üblicherweise 80 – 210°C) ausscheiden. Die IMPs können hierbei Größen von wenigen Å bis einigen 100 nm erreichen und verschiedene Geometrien (Kugeln, Nadeln, Plättchen usw.) aufweisen. Sind die IMPs unedler als die Matrix (z.B. Mg_2Si , $MgZn$) so lösen sie sich auf, so dass bei homogener Verteilung in der Matrix Mulden/Löcher gebildet werden. Sind diese IMPs kontinuierlich an Korngrenzen verteilt, so führt die Auflösung zur interkristallinen Korrosion. Liegen IMPs vor, die edler als die Matrix sind (z.B. Al_3Fe , Al_2Cu , Al_2CuMg), so kommt es zur Ausbildung von Lokalkathoden. Bei homogener Verteilung dieser IMPs in der Matrix führen die Lokalkathoden dann zu Lochkorrosion, während bei Vorliegen der IMPs an Korngrenzen eine Auflösung von korngrenzen nahen Säumen initiiert wird.

Ein anderer Teil der IMPs ist vergleichsweise groß (einige 100 nm - 10 µm) und besitzt eine undefinierte Geometrie. Sie werden bei der Erstarrung der Schmelze gebildet und lösen sich nicht nennenswert durch die folgenden thermomechanischen Behandlungen. Walzen und Extrusion führt dazu, dass die IMPs zerkleinert werden und sich in Bändern in der Legierung ausrichten. Diese IMPs werden oft in Kolonien verschiedener IMPs gefunden. Durch den hohen Anteil an Legierungselementen unterscheidet sich ihr elektrochemisches Verhalten stark von der sie

umgebenden Matrix (AA7X75 → Al-(3-4 Gew.%) Zn-(2-3 Gew.%) Mg-(0.5-1 Gew.%) Cu). Für gewöhnlich werden die folgenden Elemente in diesen IMPs gefunden: Cu, Fe, Si, Mn, Mg. Als Beispiel sind die Phasen Al_3Fe und Al_7Cu_2Fe zu nennen.

Den dritten Typ stellen IMPs dar, die aus Elementen bestehen, die praktisch unlöslich in Aluminium sind (Dispersoide). Die Größe dieser IMPs bewegt sich von 0.05 bis 0.5 μm . Sie werden durch das Zulegieren von Cr, Ti, Zr und Mn gebildet. Bis auf Mn erhöhen diese Elemente jedoch nicht die Anfälligkeit gegenüber Korrosion im normalen Einsatzbereich. IMPs dieses Typs (z.B. Al_3Ti , Al_6Mn , $Al_{20}Cu_2Mn_3$ oder Al_3Zr) bilden sich bei hohen Temperaturen, sind homogen verteilt und sorgen für eine Kontrolle über die Korngröße und das Rekristallisierungsverhalten.

Für die lokale Korrosion in 7XXXer Legierungen spielen vorwiegend die IMPs eine Rolle, die besonders häufig vorkommen oder in Bezug auf ihre Fläche dominieren. Als Beispiel sind hier die Phasen Mg_2Si , $MgZn_2$, Al_7Cu_2Fe , Al_2CuMg , Al_2Cu , und Al_3Fe zu nennen.

1.4 Molekulare Haftungsvermittlung an Polymer/Aluminium-Grenzflächen

Grenzflächen zwischen Strukturklebstoffen und oxidbelegten Aluminiumlegierungen können über eine molekulare Haftvermittlung hinsichtlich Nasshaftungsstabilität und Korrosionsbeständigkeit optimiert werden. Insbesondere Carboxyl-, Phosphonsäure- und Silanol-terminierte Moleküle führen zu sehr stabilen koordinativen bzw. kovalenten an entsprechend vorbehandelten Oberflächen. In vielen Fällen wurde die Wirksamkeit an ebenen Grenzflächen, d.h. ohne eine zusätzliche synergetische Wirkung dreidimensional strukturierter Oberflächen gezeigt. Grundmeier et al. konnten den koordinativen Bindungsmechanismus für Phosphonsäuren auf Aluminiumoxidoberflächen mittels FTIR-Spektroskopie aufklären [32, 33]. Für ZnO-belegte Oberflächen zeigten Grundmeier et al. die unterschiedliche Nasshaftungsbeständigkeit von Organosilanen (Wasserstoffbrückenbindungen zu den Oxiden $-SiR_2-OH$, $-AlOOH$) und Phosphonsäuren ($-PO_3^{2-}$ Al^{3+} als koordinative Bindung) auf. Wapner und Grundmeier zeigten bereits in 2008, dass Filiformkorrosionsprozesse an Klebstoff/Aluminium-Grenzflächen durch kurzkettenige bi-funktionale Aminophosphonsäuren sowohl bei einer monomolekularen Vorbeschichtung als auch einer alternativen Additivierung des Klebstoffs signifikant inhibiert werden [34].

1.5 Korrosionsmechanismen in der Klebstoffuge („Bondline Corrosion“)

Die Korrosion von Klebeverbindungen auf Aluminium-Substraten kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Durch die Diffusion von Wasser in die Klebeverbindung bzw. die Phasengrenze (Polymer/Aluminiumoxid) kann es zur Hydratation des Aluminiumoxids kommen, wodurch die Klebeverbindung geschwächt wird und es schließlich zum Versagen dieser kommen kann [15]. Chlorid-Ionen können diesen Prozess, durch die beschleunigte Korrosion des Grundwerkstoffs, verstärken. Bondline Corrosion entsteht bei etwa 100 % relativer Luftfeuchte in Kombination mit

Salzbelastung und wandert halbkreisförmig in Form der Korrosions- und Delaminationszone in die Klebverbindung hinein [35].

Abzugrenzen davon ist die bei Aluminium-Werkstoffen auftretende Filiform-Korrosion, die sich nicht nur in ihrer Morphologie sondern auch von den Entstehungsbedingungen (Schwachstelle in der Schicht, relative Luftfeuchte von 40-90 % und Salzbelastung) unterscheidet.

2. Experimentelle Untersuchungen

Für das Projekt wurden zwei Substrate verwendet. Für die Anodisierung wurde ein AA 7075-Blech von AMCO Metall-Services GmbH (Bremen) bezogen und daraus die Proben zugeschnitten. Die Konversionsuntersuchungen starteten mit AA 7075 Strangguss (Rasch Metalle GmbH) und verlagerten sich schnell auf AA 2024 (GoodFellow Cambridge Ltd.) Die Zusammensetzungen der AA 7075 Proben wurden mittels Funkenentladungsspektroskopie (DFI) bestimmt. Die Zusammensetzungen der verwendeten Legierungen sind in Tabelle 1 (Kapitel 3) zusammengefasst.

2.1 Vorbereitung der Al-Legierung

Die Vorbehandlung der Proben (AA 2024 und AA 7075) erfolgte nach folgendem Protokoll:

1. Schleifen mit SiC-Papier der Körnung 600, 1000, 2500, 4000
am DFI erfolgte dies abweichend mit: 500, 1000, 2400, 4000
2. Polieren mit α -Al₂O₃ (0,3 μ m), 200 g/l
3. Reinigung in (I) Ethanol,
(II) destilliertem Wasser und
(III) Ethanol im Ultraschallbad (15 min, 9 W)
4. Beizen mit (I) NaOH (2%), 30 s, RT* (+ Spülen in dest. Wasser)
(II) HNO₃ (konz.), 30 s, RT (+ Spülen in dest. Wasser)

Am DFI erfolgten die Schritte 1 bis 3 parallel für vier Proben. Sie wurden dafür mit Kolophonium auf Probenhaltern fixiert (bei ca. 100 °C) und vor der Reinigung (3) mit Aceton wieder abgelöst.

Die Oberflächen erhielten nach Schritt 3 eine glänzende, spiegelnde Oberfläche.

Am DFI erfolgte das Beizen mit Natronlauge (4.I) unter Einsatz von Ultraschall, wobei die eingekoppelte Leistung variiert wurde. Zur Thermostatisierung wurde die durch den Ultraschall eingeführte Wärme durch ein Eisbad aufgenommen (RT*, Raumtemperatur).

Daneben wurde Schritt 4 auch mit einem kommerziellen System (Chemetal) durchgeführt:

- 4'. Technisches Beizverfahren mit
(0) Ardrex 6490, 15 min, 50°C (Entfettung)
(I) Oakite 160, 30 s, RT* (Beize)
(II) Ardrex 295 GD, 30 s, RT (Ätzen/Dekapierung)

2.2 Anodisieren der mit Ultraschall vorbehandelten Proben

Die Anodisation erfolgte in zwei Elektrolyten: Schwefelsäure (20%, SAA) oder Phosphorsäure (10%, PAA). Für die Schwefelsäure-Anodisation wurde zuerst eine vorhandene Kleinanodisierstrecke (4,6 l, Walter Lemmen GmbH) in Kombination mit einem IPS-100V20A-Potentiostaten verwendet, für die eine entsprechende Probenhalterung erstellt wurde (Setup I). Trotz Nacharbeiten erwies sich deren Dichtungskonzept als ungeeignet, so dass auf eine freihängende Probe mit abgeklebter Rückseite gewechselt wurde. Gleichzeitig erfolgte der

Wechsel in ein doppelwandiges Becherglas (1,4 l) und zu einem ITECH IT7600 Stromversorgungsgerät (Setup II). Die genannten Elektrolytvolumina stammten aus einem 6 L-Ansatz welcher mehrfach verwendet wurde. Die Versuche erfolgten thermostatisiert bei 20°C. Im ersten Setup wurde dabei eine Spannung von 20 V angelegt, während im zweiten Setup galvanostatisch bei 0,07 A bzw. ca. 1,3 A/dm² gearbeitet wurde, wobei die Arbeitsspannung auf maximal 20 V beschränkt wurde. Die Anodisationen erfolgten für 20 min (SAA, PAA) bis 45 min (PAA). Auf ein nachträgliches Verdichten der Oxidschichten wurde verzichtet.

2.3 Bildung von Konversionsschichten unter Ultraschalleinfluss

Die Konversionsversuche starteten zunächst parallel mit den Legierungen 7075 und 2024, wobei sich schnell die Legierung 2024 auf Grund ihrer großen Anzahl reaktiver intermetallischer Partikel als besseres Anwendungssystem herausstellte. Alle weiteren Konversionsversuche wurden daher mit der Legierung 2024 durchgeführt. Insgesamt wurden alle Versuchsparameter mit Blick auf die technische Umsetzbarkeit der Prozesse gewählt. Es wurden entsprechend kürzere Prozesszeiten und niedrigere Temperaturen als bei typischen literaturbekannten Prozessen gewählt, sowie auf die Verwendung von Fluoriden verzichtet.

Die Ce/Zr-basierte Konversionsbehandlung erfolgte durch das Eintauchen der Proben in beschallte Lösungen unter Verwendung eines Hielscher UIP1000hdT Sonotrodenschallkopfes mit einem B4-2.2 Booster und einer 22 mm Titan-Sonotrode. Dabei wurden zwei unterschiedliche Lösungen verwendet:

1. Cernitathexahydrat 0,05 mol/L pH 4, eingestellt mit 0,05 mol/L HNO₃
2. Cernitathexahydrat 0,05 mol/L + Zirkoniumoxynitrat 0,05 mol/L pH 4, eingestellt mit NaOH

Die Beschallung erfolgte über 300 s mit einer Frequenz von 19,30 kHz und einer konstanten eingekoppelten Leistung von 32 W/cm². Zunächst wurde die Behandlung analog zur Forschungsstelle 1 in einem Gefäß in einem Eisbad durchgeführt, wobei die Temperatur durch die deutlich längere Beschallungszeit im Lauf der Behandlung auf 40 ± 3 °C anstieg. Im weiteren Verlauf wurde daher ein doppelwandiger Reaktor verwendet, durch den die Temperatur der Lösung während der Beschallung konstant gehalten werden konnte. Die weiteren Behandlungen wurden bei einer konstanten Temperatur von 60 ± 3 °C durchgeführt. Die Proben wurden jeweils am Boden des Gefäßes mit einem Abstand von 10 ± 1 mm zur Sonotrode fixiert. Nach der Beschallung wurden die Proben mit Reinstwasser gespült und mit Reinstdruckluft getrocknet. Vergleichend zur Behandlung mit Hochleistungsultraschall wurden Proben unter analogen Bedingungen ohne den Zusatz von Ultraschall hergestellt, um den Einfluss des Ultraschalls auf die Konversion zu zeigen. Zusätzlich wurde der Einfluss des Ultraschalls auf die Legierungsoberfläche durch analoge Behandlungen in reinem Wasser untersucht.

Die Herstellung der ZnAl-LDH-NO₃-Schichten unter Ultraschalleinfluss erfolgte analog zum Ce/Zr-basierten Ansatz, wobei die Versuche direkt auf die Legierung 2024 beschränkt wurden und nur noch der modifizierte Versuchsaufbau mit konstanter Behandlungstemperatur verwendet wurde. Die Behandlung erfolgte in einer Zinknitrat-hexahydrat (0,1 mol/L) und Ammoniumnitrat (0,6 mol/L) haltigen Lösung, deren pH mit 2 % NH₃ auf 6,5 eingestellt wurde. Die

Zusammensetzung der Lösung wurde aus dem Ansatz von Bouali *et al.* [36] zur thermischen Herstellung von LDH-Schichten übernommen. Die Behandlungen wurden bei $60 \pm 3 \text{ °C}$ durchgeführt und jeweils Vergleichsproben ohne den Zusatz von Ultraschall hergestellt.

2.4 Molekulare Haftvermittlung auf US-LDH Oberflächen

Um die Haftung polymerer Beschichtungen auf den hergestellten US-LDH Oberflächen (60 °C) zu steigern, wurden diese mit unterschiedlichen Aminophosphonsäuren sowie einem Organosilan modifiziert. Die Modifikation erfolgte durch Immersion der Proben in entsprechenden Lösungen, wobei folgende Ansätze getestet wurden:

1. 3-Aminopropylphosphonsäure (APPA), 1 mM in H_2O , pH 7, RT, 1 h
2. 12-Aminododecylphosphonsäure hydrochloride (ADPA), 1 mM in EtOH, RT, 3 h
3. 12-Aminododecylphosphonsäure hydrochloride (ADPA), 1 mM in EtOH, RT, 5 min
4. (3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) 2 mM in H_2O , RT, 5 min, 80 °C Tempern 90 min

Die Proben wurde nach der Immersionszeit jeweils mit dem reinen Lösungsmittel ($\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$) abgespült und mit N_2 getrocknet. Die Silan-modifizierten Proben wurden im Anschluss getempert.

2.5 Strukturelle und chemische Analyse

Für die Analyse der hergestellten Oberflächenzustände kamen Rasterelektronenmikroskopie (REM), Energiedisperse und Wellenlangendispersive Röntgenspektroskopie (EDX, WDX/ESMA), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Röntgendiffraktion (XRD), Raster-Augerelektronenmikroskopie (SAM), Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) und polarisationsmodulierte Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (PM-IRRAS) zum Einsatz. Die FE-REM und EDX Untersuchungen an der Forschungsstelle 2 wurden mit einem Neon 40 der Firma Zeiss durchgeführt. Die XPS-Messungen wurden an einem ESCA+ System von Omicron NanoTechnology mit hemisphärischem Analysator und einem Basisdruck von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar unter Verwendung monochromatischer Al $K\alpha$ (1486.7 eV) Strahlung bei einem Messwinkel von 30° zur Oberfläche und ohne Neutralisation durchgeführt. Die SAM Analytik wurde an einem Scanning Auger Nanoprobe 710 der Firma Ulvac-Phi bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV durchgeführt. Für die PM-IRRAS Messungen kam ein VERTEX 70 Spektrometer der Firma Bruker mit einem PMA 50 Polarisationsmodulator zum Einsatz. Die Messungen wurden mit einem Messwinkel von 10° zur Oberfläche und einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} durchgeführt. Weitere relevante experimentelle Details und Spezifikationen sind jeweils an entsprechender Stelle im Kapitel 3 vermerkt.

Die REM-Aufnahmen an der Forschungsstelle 1 erfolgten mit einem Hitachi FlexSEM 1000 II, welches mit einem AMETEK EDAX Octane Elite EDS System (EDX) zur Bestimmung der Zusammensetzung ausgestattet war. Daneben erfolgten einige Messungen der Zusammensetzung mit einer Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA) JOEL JXA-8100. Röntgendiffraktogramme wurden mit einem Bruker 8D Advance in Bragg-Brentano-Geometrie

(15° – 105°, 0,02°/Schritt, 1 s/Pt) oder unter streifendem Einfall erstellt (3°, 8° – 35°, 0,01°/Schritt, 10 s/Pt).

2.6 Adhäsionstests

Zur Analyse der Nasshaftung polymerer Beschichtungen auf den modifizierten Oberflächen (Anodisation nach US-Vorbehandlung, US-Konversionsschichten und molekular modifizierte Oberflächen) wurden Schältests mit einem Epoxy-Amin-basierten Modellklebstoff durchgeführt. Das verwendete Klebstoffgemisch bestand aus 2,25 g Bisphenol-A-diglycidylether (D.E.R. 332, Sigma-Aldrich), 0,75 g Poly(propylenglycol)diglycidylether (D.E.R. 736, Sigma-Aldrich) und 1,02 g Poly(propylenglycol) bis(2-aminopropylether) ($M_n \sim 230$ g/mol, Sigma-Aldrich). Der Klebstoff wurde nach dem Mischen für mindestens 2 h im Vakuum entgast und in einer kontrollierten Atmosphäre (relative Luftfeuchte (r.H.) < 10 %) appliziert. Die Vernetzung erfolgte bei 130 °C für 2 h. Die Applikation erfolgte durch Verklebung mit einer Alufolie unter Verwendung von Abstandshaltern, wodurch nach der vorsichtigen Entfernung der Folie freistehende Klebstofffilme mit ca. 150 µm Schichtdicke erhalten wurden.

Vor der Durchführung der Schältests wurden die mit dem Klebstoff beschichteten Proben für definierte Zeiten (mind. 24 h) bei 40 °C und 100 % r.H. ausgelagert. Die Schältests erfolgten ebenfalls bei > 95 % r.H. und unter einem Winkel von 90 ° mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/s.

Zusätzlich zum eingesetzten Modellklebstoff wurde die Adhäsion auf US-LDH-Schichten in Kooperation mit Jowat SE durch Zug-Scherprüfungen (RT, 3mm/min) nach der Verklebung entsprechender Proben mit technischen Klebstoffsystemen geprüft. Dabei wurden vergleichend ein Jowat Epoxidharz und ein Jowat Silan-Epoxidharz eingesetzt.

Die Haftung von (US-)LDH-Schichten auf dem Aluminiumsubstrat wurde in Kooperation mit der Anton Paar GmbH zusätzlich mit Hilfe von Scratch Tests untersucht.

2.7 Korrosionstests

Der erreichte Korrosionsschutz und der Einfluss der Behandlungen auf das Schichtwachstum wurde an den beiden Forschungsstellen mittels elektrochemischer Methoden geprüft. Beim DFI kam dabei die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) für die Charakterisierung der anodisierten Proben zum Einsatz. Am Lehrstuhl TMC wurden die konversionschemischen Ansätze mittels EIS und Linear-Sweep-Voltammetry (LSV) geprüft. Zusätzlich zur elektrochemischen Analyse wurde das korrosive Delaminationsverhalten der Proben untersucht.

2.7.1 Impedanzmessung anodisierter Schichten

Die Impedanzmessung von AA7075-SAA- bzw. -PAA-Schichten erfolgte mit einer Aufsatzmesszelle (0,113 cm²) in einem Faraday-Käfig. Als Elektrolyt wurde eine 0,5 M Natriumsulfat-Lösung, als Gegen- und Referenzelektrode ein Platinblech bzw. eine (gesättigte) Quecksilbersulfat-Elektrode verwendet. Als Messtation kam ein Zahner Zennium Pro zum Einsatz. Nach einer Stabilisierungsphase von 60 min (OCP-Messung) erfolgten zwei

Impedanzmessungen von 100 kHz – 100 mHz (ca. 9 min) bzw. 100 kHz – 5 mHz (ca. 2:10 h) mit 10 mV bzw. 50 mV Amplitude und 10 Messpunkten pro Dekade.

2.7.2 Elektrochemische Korrosionsanalytik an

Konversionsschichten

Die elektrochemische Korrosionsanalytik der an der Forschungsstelle 2 hergestellten Oberflächen erfolgte mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) und Linear-Sweep-Voltammetry (LSV). Die Messungen wurden an einem Gamry Instruments Reference 600 Potentiostaten unter Verwendung eines Dreielektrodenaufbaus in einer 0.196 cm² Aufsatzmesszelle durchgeführt. Als Referenzelektrode wurde eine Radiometer Analytical Ref 201 Silber/Silberchlorid-Elektrode (gesättigte KCl) und als Gegenelektrode ein Golddraht verwendet. Alle Messungen wurden in einer Boratpufferlösung (0,2 M H₃BO₃, 0,05 M Na₂SO₄, 0,05 M Na₂B₄O₇ · 10 H₂O, pH 8,3) nach 30-minütiger OCP-Messung durchgeführt. LSV-Messungen wurden mit 2 mV/s von - 0,1 V_{OCP} bis 0,3 V_{OCP} und von 0 V_{OCP} bis -0,7 V_{OCP} aufgenommen. Die EIS-Messungen wurden im Frequenzbereich von 100.000-0,1 Hz mit einer Amplitude von 10 mV und 10 Messpunkten pro Dekade durchgeführt.

2.7.3 Korrosives Delaminationsverhalten von

US-Konversionsschichten

An der FE2 wurde zusätzlich das korrosive Delaminationsverhalten polymerbeschichteter (US-)Konversionsschichten untersucht. Dazu wurden analog zu den Schältests (Kapitel 2.6) freistehende Klebstofffilme hergestellt, die im Anschluss, durch Fräsen durch die Klebstoffschichten bis in das Aluminiumsubstrat, mit definierten Defekten (1 mm Durchmesser) versehen wurden. Die so präparierten Proben wurden in 3,5 Gew.% NaCl-Lösung bei 40 °C gelagert und der Fortschritt der vom Defekt ausgehenden korrosiven Delamination über 8 Tage lichtmikroskopisch verfolgt und vermessen.

3. Ergebnisse und Auswertung

Die chemischen Zusammensetzungen der eingesetzten Legierungen fasst Tabelle 1 zusammen. Die Legierungen sind in der Spezifikation, nur das AA7075-Blech wies einen leicht erhöhten Zinkgehalt auf ($6,12 \pm 0,008$ wt-% vs. 6,1 wt-%).

Tabelle 1. Zusammensetzung (wt-%) der verwendeten Substrate.

Lieferant	AA 2024		AA 7075		
		GoodFellow*		Rasch Metalle	AMCO
Zustand	min ... max	Blech T3	min ... max	Strangguss T6	Blech T6
Al	~	93,5	~	$89,410 \pm 0,057$	$89,070 \pm 0,013$
Si	0 ... 0,5	-	0 ... 0,4	$0,102 \pm 0,001$	$0,116 \pm 0,001$
Mn	0,3 ... 0,9	0,5	0 ... 0,3	$0,199 \pm 0,001$	$0,187 \pm 0,001$
Mg	1,2 ... 1,8	1,5	2,1 ... 2,9	$2,130 \pm 0,009$	$2,450 \pm 0,005$
Cu	3,8 ... 4,9	4,5	1,2 ... 2	$1,480 \pm 0,003$	$1,510 \pm 0,002$
Zn	0 ... 0,25	-	5,1 ... 6,1	$6,010 \pm 0,047$	$6,120 \pm 0,008$
Fe	0 ... 0,5	-	0 ... 0,5	$0,271 \pm 0,002$	$0,222 \pm 0,002$
Ti	0 ... 0,15	-	0 ... 0,2	$0,094 \pm 0,001$	$0,043 \pm 0,001$
Cr	0 ... 0,1	-	0,18 ... 0,28	$0,229 \pm 0,001$	$0,201 \pm 0,001$

* Spezifikation des Herstellers.

3.1 Vorbehandlung von AA 7075

Der Materialabtrag beim Beizen (und Dekapieren) wird bei gegebenen Elektrolyten durch die Beizzeit und Temperatur beeinflusst. In Abbildung 2 sind beispielhaft einige erhaltene Oberflächen bei Beizzeiten zwischen 1 und 10 min dargestellt und zeigen eine zunehmende Ausprägung von Beizlöchern (Mulden), wie sie in der Literatur beschrieben sind [37, 38]. Damit findet eine Aufrauung der Oberfläche statt.

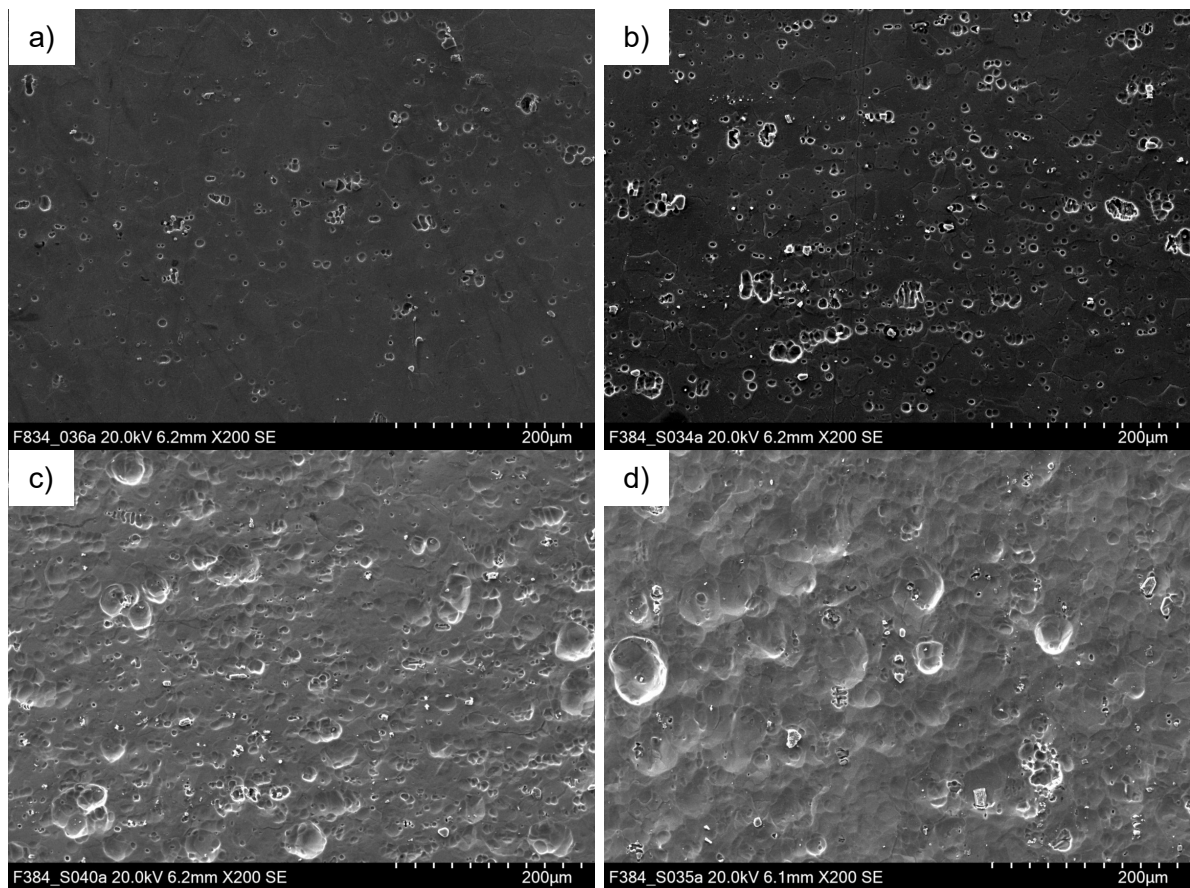


Abbildung 2. REM-Aufnahmen von vorbehandelten AA7075-Proben nach a) 1 min, b) 2 min, c) 5 min und d) 10 min Beizen in 2%-iger NaOH (50°C, 160 W_e) und anschließender Dekapierung.

Je länger der Beizvorgang dauert, desto mehr Material wird abgetragen (siehe auch Kapitel 3.1.1.2), sodass bei langen Zeiten die Abtragstiefe deutlich über den Partikeldurchmessern liegen kann. In diesem Falle ist es nicht mehr möglich, zwischen einem möglichen Einfluss des Ultraschalls auf das Beizergebnis und dem reinen chemischen Abtrag zu unterscheiden. Daher wurden Beizzeiten von meist 30 s gewählt, da hier der chemische Oberflächenangriff noch gering ausfällt.

3.1.1 Ultraschall-unterstütztes Beizen

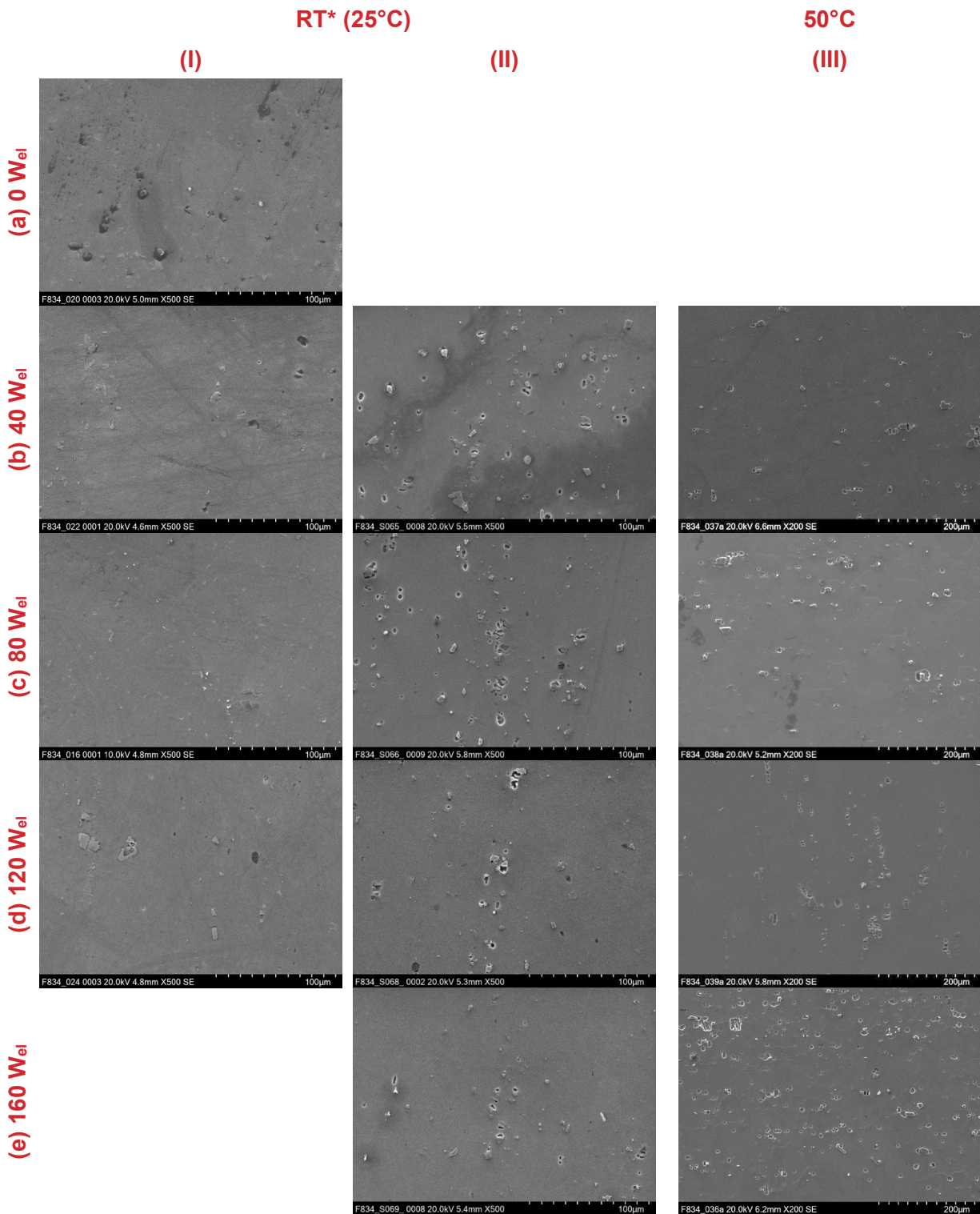


Abbildung 3. REM-Aufnahmen nach dem Beizen mit verschiedenen eingekoppelten Ultraschalleistungen.

Abbildung 3 zeigt die Oberflächen von Proben aus drei Serien, die 30 s unter Einkopplung verschiedener Ultraschalleistungen gebeizt wurden. Die ersten beiden Serien (I, II) wurden dabei gekühlt (RT* / 25°C), während bei Serie (III) die Beize zuvor auf 50°C erwärmt wurde. Serie (I) zeigte relativ glatte Oberflächen mit vereinzelt Partikeln bzw. Klustern. In (Ia) sieht man deutlich

große dunkle MgCu-Partikel, während in den folgenden Oberflächen (Ib, Ic) eher kleinere Partikel zu finden waren. In (Id) gab es wieder größere (helle) Mg₂Zn-Partikel. In Serie (II) zeigten sich meist Partikel oder (zurückbleibende) Löcher mittlerer Größe, die mit steigender Ultraschalleistung weniger zu werden schienen. In Serie (III) gilt ähnliches, jedoch zeigte (IIIe) hier die größte Partikel- bzw. Lochdichte. Vergleicht man die Serien (II) und (III), so scheint mit steigender Ultraschalleistung und Temperatur die Partikel- bzw. Lochdichte zurückzugehen.

Vor allem der Vergleich zwischen Serie (I) und (II) zeigt, dass die Wahl des Oberflächenausschnitts zu einer Verzerrung der Ergebnisse führen kann. Eine reine nachträgliche Oberflächenbetrachtung erschien somit nicht ausreichend, um den Einfluss des Ultraschalls auf den Beizvorgang zu bestimmen. Daher wurden die Oberflächen vor und nach dem Beizen untersucht. Die Ergebnisse werden in Kapitel 3.1.2 dargestellt.

3.1.1.1 XRD-Analysen

Die XRD-Diffraktogramme ausgewählter Proben sind in Abbildung 4 dargestellt. Neben den mit unterschiedlichen Ultraschalleistungen gebeizten Proben sind auch Diffraktogramme einer nur geschliffenen und einer geschliffenen und polierten Probe zum Vergleich abgebildet. Alle Proben zeigten die gleichen Reflexe, welche dem Aluminium der Matrix zugeschrieben werden können. Reflexe der intermetallischen Phasen konnten nicht gefunden werden. Eine mögliche Präsenz der intermetallischen Phasen kann jedoch das erhöhte Rauschen im Bereich $39^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ darstellen. XRD-Analysen waren somit nicht geeignet, um die Präsenz bzw. das Entfernen von Partikeln intermetallischer Phasen zu erfassen.

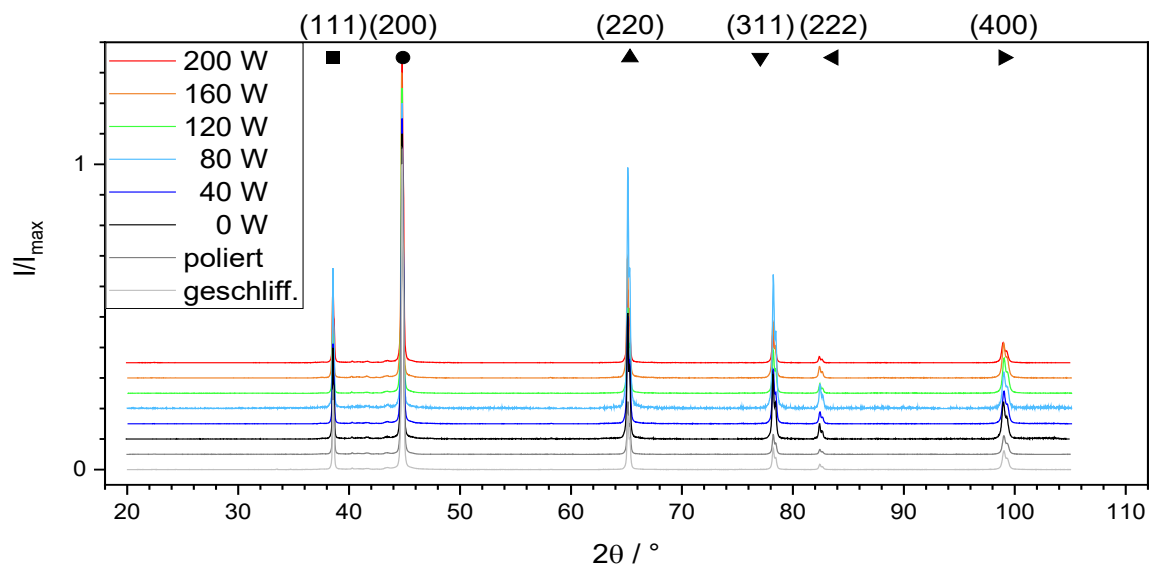


Abbildung 4. XRD-Pattern von AA7075-Proben nach verschiedenen Vorbehandlungsstufen und unter Einkopplung verschiedener Ultraschalleistungen. Sowie Lage der Reflexe (Symbole) für Aluminium.

Da sich für alle Proben die gleichen Reflexe zeigten, wurde in einem zweiten Schritt die Intensitäten der Reflexe untersucht. Abbildung 5 zeigt die entsprechenden relativen Intensitäten der gebeizten Proben. Für die ohne Ultraschall gebeizte Probe dominiert der (200)-Reflex. Unter geringen Ultraschalleistungen (40 – 80 W_{el}) gebeizte Proben zeigen eine Erhöhung der

Intensitäten höherer Reflexe. Dabei wird teilweise der (220)-Reflex der intensivitätsstärkste. Bei weiterer Erhöhung der eingekoppelten Ultraschalleistung kehrt sich dieses Verhalten um, so dass die 120 W_{el}-Probe praktisch identische Reflexintensitäten wie die Probe ohne Ultraschalleinkopplung zeigte. Bei weiterer Erhöhung der Ultraschalleistung wurden die höheren Reflexe weiter unterdrückt. Ähnliche Ergebnisse erhielten Verdan *et al.* [39] an reinem Aluminium in Wasser. Dort stieg mit zunehmender Ultraschalldauer die Intensität niederer Reflexe ((111) und (200)).

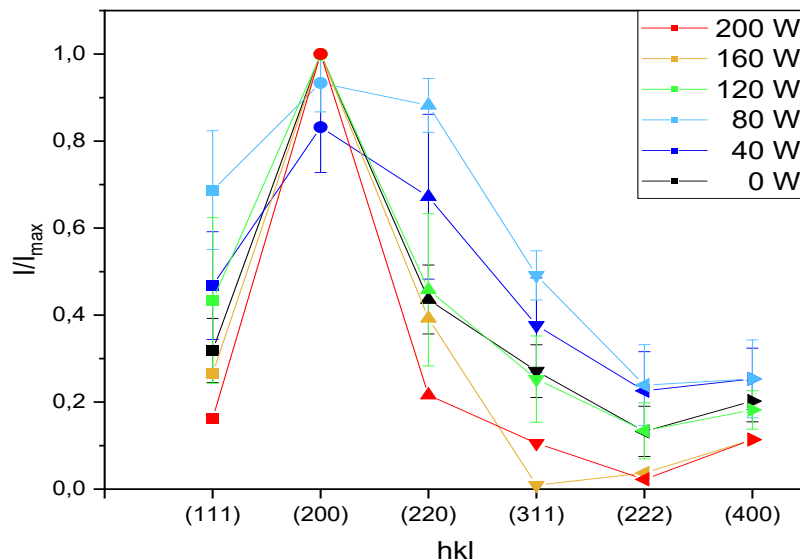


Abbildung 5. Intensitätsverteilung der Al-Reflexe aus Abbildung 4. Die Verbindungslinien dienen nur der Orientierung.

Da jeder Reflex für eine andere Gitterebene steht, mit der die Körner zur Oberfläche abschließen, ist die Intensitätsverteilung ein Maß für die (In-)Homogenität der Oberfläche. Beim Beizen mit geringen Ultraschalleistungen zeigt der Intensitätsverlust des (200)-Reflexes eine Reduktion (Auflösung) der entsprechenden Flächen und die Freilegung anderer. Es kommt somit zu einer Diversifikation der Oberfläche. Bei höheren Ultraschalleistungen scheint hingegen die (200)-Fläche stabiler gegen den Beizabtrag zu sein da sie immer stärker dominiert.

3.1.1.2 Beizabtrag

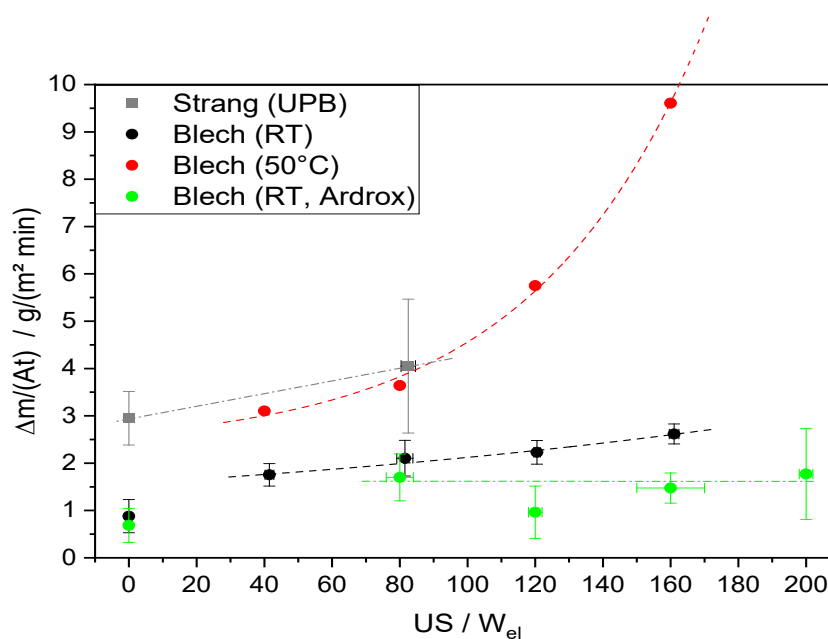


Abbildung 6. Abtragsraten von AA7075-Substraten in Abhängigkeit der eingekoppelten Ultraschalleistung. Gestrichelte Kurven: exponentieller Fit, Strich-Punkt-Kurven: Geraden zur Orientierung.

Für alle Vorbehandlungen wurden die Abtragsraten (in $\text{g}/(\text{m}^2 \text{min})$) bestimmt. Abbildung 4 zeigt die entsprechenden Werte für die vier genutzten Proben-Beize-Systeme. Für die bisher diskutierten Proben (● Blech (RT) und ● Blech (50°C)) nehmen die Abtragsraten mit steigender eingekoppelter Ultraschalleistung zu. Bei der 50°C-Serie ist deutlich ein exponentieller Anstieg zu erkennen, während er sich bei Raumtemperatur kaum von einem linearen Anstieg unterscheidet (gestrichelte Kurven). Dies deckt sich mit Arbeiten von Moutarlier *et al.* an AA2024 [40], die von einem synergetischen Effekt von Temperatur und Ultraschall ausgehen.

Parallel dazu wurden auch Versuche mit Proben aus einem Strangguss durchgeführt. Deren Schnittflächen zeigten gegenüber den gewalzten Flächen deutlich höhere Abtragsraten, wie sie dort erst bei 50°C auftreten. D.h. solche Schnittflächen besitzen eine höhere Suszeptibilität für den Beizvorgang. Auch hier steigt mit der Einkopplung von Ultraschall die Abtragsrate, eine weitergehende Tendenz konnte aufgrund der geringen Probenmenge jedoch nicht gemacht werden.

Im weiteren Verlauf des Projekts wurde die Vorbehandlung auf ein kommerzielles System umgestellt (● Blech (RT, Ardrex)). Die Abtragsraten sind mit denen der 2%-igen Natronlauge vergleichbar. Hier kommt es jedoch nur zu einem (kleinen) Sprung der Abtragsrate, wenn das Beizen durch Ultraschall unterstützt wird, es gibt jedoch keine Abhängigkeit von der Ultraschalleistung (horizontale Strich-Punkt-Linie).

Der deutliche Anstieg der Abtragsrate bei 50°C lässt auf einen flächigen Abtrag schließen. Ein Ultraschall-unterstützter Beizschritt bei höheren Temperaturen scheint damit im Allgemeinen eine Zeiteinsparung zu ermöglichen, aber nicht zu einer gezielten Entfernung von Partikeln intermetallischer Phasen zu führen. Bei Raumtemperatur könnte dies anders aussehen. Besonders bei der kommerziellen, additivhaltigen, Beize wird kein erhöhter Flächenabtrag

beobachtet, so dass Auswirkungen des Ultraschalls auf die Partikelentfernung möglich erscheinen.

3.1.2 Lokale Betrachtungen beim Ultraschall-unterstützen

Beizen

Um die in Kapitel 3.1 aufgeführten Unsicherheiten zu umgehen, wurden die gleichen Oberflächenausschnitte vor und nach der Vorbehandlung verglichen. Dies wurde durch das Markieren der Proben mit einem Mikrohärteindenter erreicht, dass ein schnelles und sicheres Wiederfinden der Stellen erlaubte, siehe Abbildung 7. In Anlehnung an Kapitel 3.1 sei darauf verwiesen, dass mit Beizzeiten über einer Minute der Matrixabtrag den Indentereindruck überstieg.

Der Vergleich von Abbildung 7a/b (ohne Ultraschall) und Abbildung 7c/d (160 W_{el}) zeigt die deutlichsten Unterschiede zwischen einer Vorbehandlung ohne und mit Ultraschallunterstützung. Ohne Ultraschall sind nach der Vorbehandlung noch viele Partikel auf der Oberfläche zu sehen, wenn auch teilweise kleiner oder „zerbrochen“. Im Gegensatz dazu sind deutlich weniger Partikel auf der Ultraschall-behandelten Probe zu finden, dafür aber deutlich mehr Löcher. Verringert man die Beizzeit (Abbildung 7e/f), so erhält man eine Zwischenstufe: teilweise aufgelöste Partikel und eine erhöhte Lochanzahl. Die in Abbildung 7 gezeigten Proben sind bei 50°C vorbehandelt worden. Reduziert man die Beiztemperatur auf Raumtemperatur, siehe Abbildung 8, so zeigen sich geringere Beizspuren: kaum eine Hofbildung um (edlere) Partikel bzw. mäßige Verkleinerung der (unedleren) Partikel.

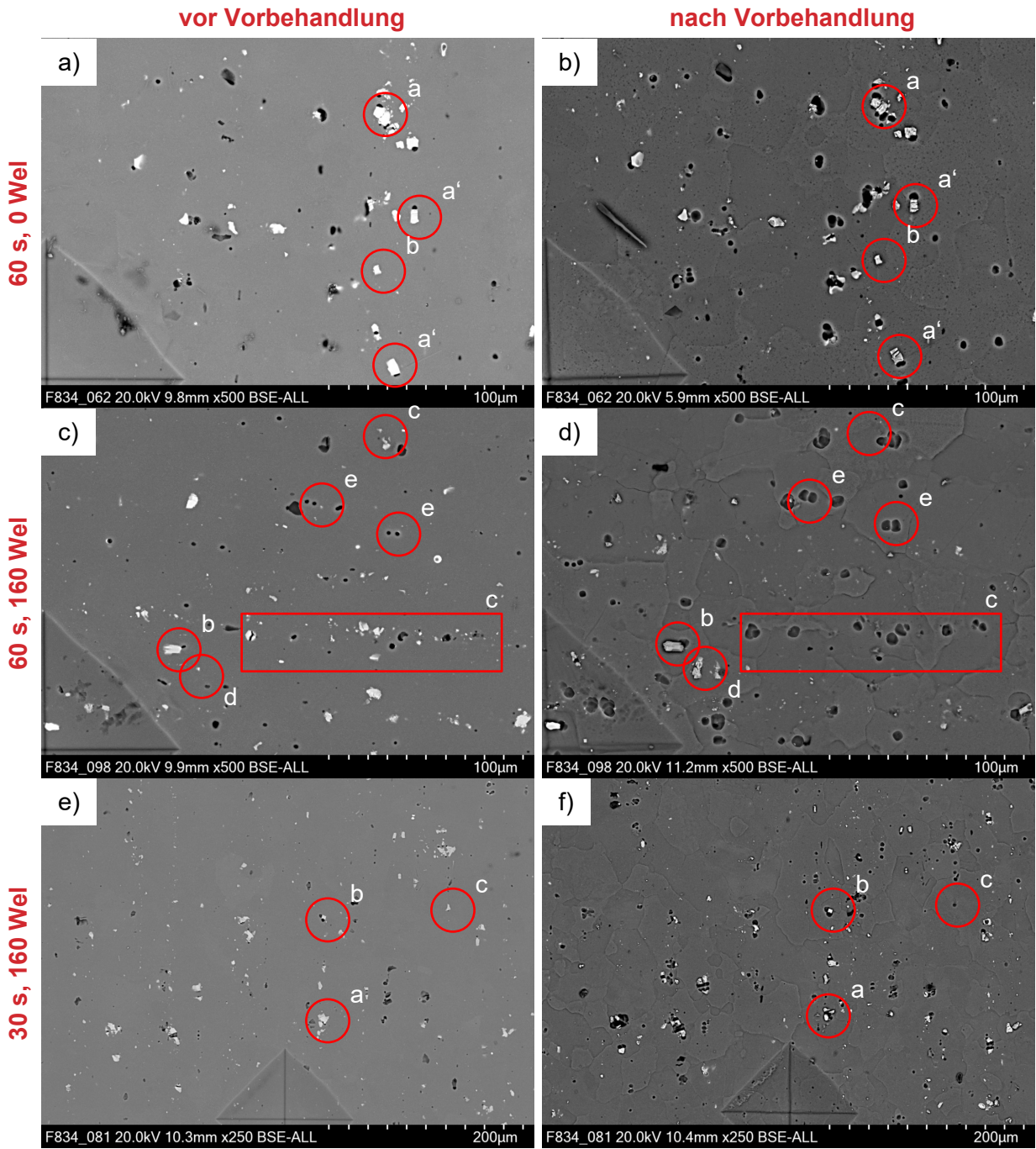


Abbildung 7. REM-Aufnahmen von AA7075 Proben vor und nach der Vorbehandlung bei 50°C unter Einkopplung von Ultraschall.

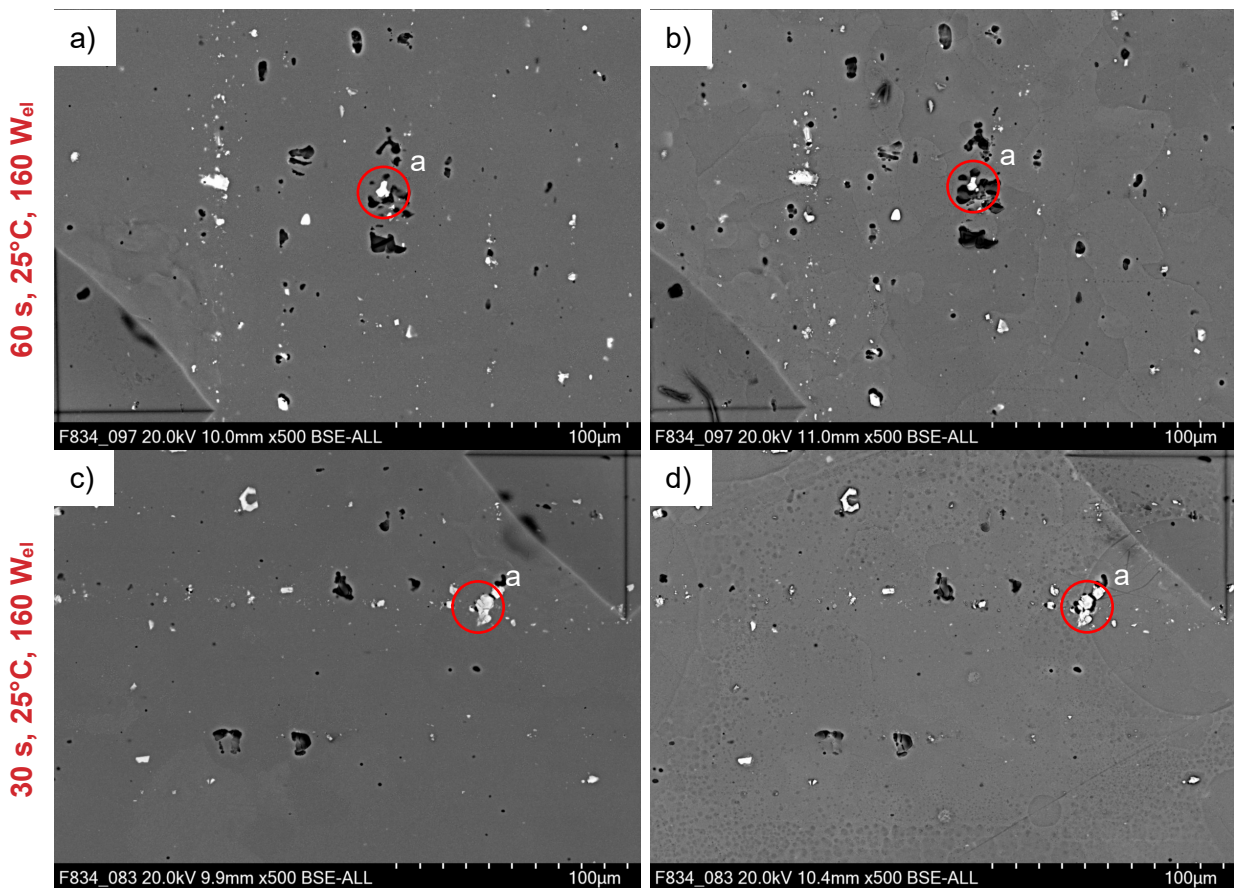


Abbildung 8. REM-Aufnahmen von AA7075 Proben vor und nach der Vorbehandlung bei Raumtemperatur (25°C) und unter Einkopplung von Ultraschall (160 W_{el}).

Im Einzelnen traten folgende Veränderungen auf (siehe Markierungen in Abbildung 7 und Abbildung 8):

a) Teilweise Auflösung von Partikeln, „Zerbrechen“/Teilen von Partikeln

Durch das Beizen entstehen auf der Oberfläche Lokalelemente. Im Fall von im Vergleich zur Matrix unedleren intermetallischen Phasen agieren diese als Anode und lösen sich auf. Die Partikel werden kleiner und es wird ein (partikelgroßes) Loch sichtbar. Teilweise scheint der Angriff auch durch die Partikel zu gehen, so dass sie geteilt werden (a' - Abbildung 7a/b).

b) Hofbildung um Partikel (Matrixauflösung)

Sind die intermetallischen Phasen edler als die sie umgebende Matrix, so agieren sie als Kathode und es kommt zur gezielten Auflösung der Matrix im direkten Umfeld des Partikels. Es entsteht ein Hof (Graben) um den Partikel, der seine Größe nicht ändert (bzw. siehe d).

c) Vollständige Auflösung oder Entfernung von Partikeln

Ist die Auflösung der Partikel durch (a) genügend groß, so verschwinden sie von der Oberfläche. Ebenso können Partikel durch (a) oder (b) den Halt zur Matrix verlieren und somit entfernt werden. Ein positiver Effekt des Ultraschalls erscheint hier als besonders wahrscheinlich.

d) Freilegen von (neuen) Partikeln

Teilweise sieht man vor der Vorbehandlung nur die Spitze der Partikel. Da beim Beizen auch die Matrix angegriffen wird, können (diese) Partikel (weiter) freigelegt werden und wachsen daher scheinbar.

e) *Vergrößerung von vorhandenen Löchern*

In Abbildung 7a/b wird auch beobachtet, dass sich vorhandene Löcher vergrößern. Sehr wahrscheinlich ist dafür ein nicht sichtbares (edleres) Partikel verantwortlich. Ebenso könnte die allgemeine Matrixauflösung zur Aufweitung dieser Löcher beitragen.

Teilweise wird auch eine gewisse Fleckigkeit in den REM-Aufnahmen nach der Vorbehandlung beobachtet. Besonders deutlich wird dies in Abbildung 8d.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Beizvorgang durch die Einkopplung von Ultraschall positiv unterstützt wird, wie Moutarlier *et al.* bereits an AA2024 zeigten [40]. Der Einfluss der Temperatur und der Beizzeit scheinen jedoch stärker zu sein als der des Ultraschalls. Es werden vornehmlich unedlere Partikel von der Oberfläche entfernt, die chemisch an- oder aufgelöst und, wahrscheinlich, hydrodynamisch abtransportiert werden. Edlere Partikel verbleiben meist weiter auf der Oberfläche. Durch den flächigen Abtrag der Matrix werden zudem neue Partikel freigelegt, so dass es nicht zu einer vollständigen Entfernung von Partikeln kommen kann.

3.1.3 Ultraschall-unterstützte Vorbehandlung mit technischer Beize

Die Vorbehandlung wurde während des Projekts von p.A.-Chemikalien (Natronlauge und Salpetersäure) auf ein kommerzielles System umgestellt, wobei auch eine zweite Reinigung (Entfettung, 50°C) eingesetzt wurde. Die Oberflächen der Proben zeigten bei hohen Ultraschalleistungen dunklere, bläulich/schwarze Oberflächen. McCafferty *et al.* identifizierten diese, elektrochemisch erzeugt, als eine Doppelschicht aus unterschiedlich hydratisierten Oxiden [41]. Auch Moutarlier *et al.* fanden den „typischen Hydroxidfilm“, welcher laut GD-OES-Messungen (außen) Mg- und (innen) Cu-reich war [40]. Nach der Dekapierung nahmen die Oberflächen wieder die typische metallische Silberfärbung an, jedoch leicht matter.

XRD-Messungen für Proben mit dieser Vorbehandlung wurden nicht durchgeführt, da für diese keine deutlichen Änderungen im Vergleich zur Vorbehandlung mit p.A.-Chemikalien zu erwarten waren.

Der Beizabtrag wurde auch für diese ermittelt und wurde bereits in Kapitel 3.1.1.2 diskutiert.

3.2 Anodisation von mit Ultraschall vorbehandelten AA7075

Proben

Die mit Ultraschall vorbehandelten Proben (technische Vorbehandlung) wurden mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure anodisiert. Die erhaltenen Schichten waren leicht gelblich und hatten Dicken von 5 – 8 µm (SAA) bzw. ca. 0,6 – 0,8 µm (PAA).

In Abbildung 9 sind REM-Aufnahmen für verschiedene SAA-Proben mit und ohne Ultraschalleinsatz bei der Vorbehandlung gezeigt. Die Proben, welche in der Kleinanodisieranlage (Setup I) bei 20 V anodisiert wurden, wiesen eine schollenartige Netzstruktur auf (vgl. Abbildung 9a). Ohne Ultraschalleinsatz während der Vorbehandlung

verblieben Partikel auf der Oberfläche. Nach dem Wechsel zu Setup II wurden anodisierte Oberflächen erhalten, die eine eher glasartige (pockenartige) Struktur besaßen. Auch hier wurden Partikel auf der Oberfläche gefunden (Abbildung 9b), wenn die Vorbehandlung ohne Ultraschall erfolgte. Mit Ultraschall vorbehandelte Proben zeigten hingegen keine Partikel mehr auf der Oberfläche, jedoch meist Löcher, deren Kontur denen der Partikel ähnelte (Abbildung 9c). Um einen Einfluss des mit Setup I eingeschleppten Kupfers auszuschließen, wurden die Versuche mit einem frischen Elektrolyten wiederholt (Abbildung 9d und e), es ergaben sich keine auffälligen Veränderungen.

Da einige Vorbehandlungsversuche bei 50°C durchgeführt wurden, wurde auch eine bei 50°C unter Ultraschalleinfluss vorbehandelte Probe anodisiert (Abbildung 9f). Sie zeigt im Vergleich zur gekühlt vorbehandelten Probe jedoch wieder vereinzelt Partikel auf der Oberfläche.

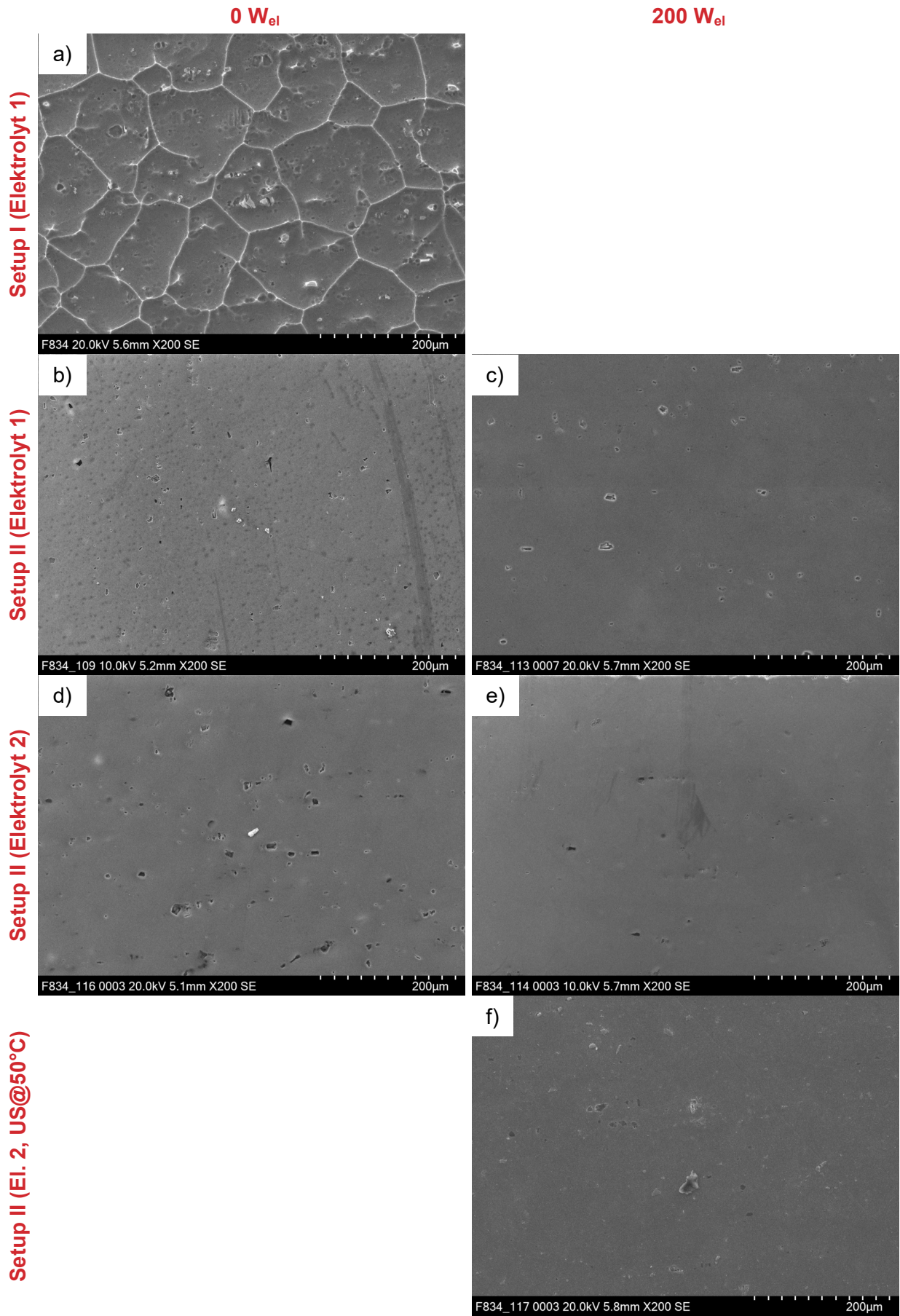


Abbildung 9. REM-Aufnahmen von SAA-Oberflächen nach Vorbehandlung mit 0 bzw. 200 W_{el} Ultraschall (vgl. Text).

In Phosphorsäure anodisierte Proben wiesen vergleichbare Oberflächen auf, jedoch findet man vereinzelt noch Partikel. Grund dafür könnten die deutlich geringeren Oxidschichtdicken sein. Abbildung 10 zeigt höher aufgelöste REM-Aufnahmen von mit 200 W_{el} Ultraschall vorbehandelten Proben die 20 min bzw. 30 min anodisiert wurden. Es zeigte sich mit größer werdender Anodisierungszeit eine Ausbildung von netzartigen Gräben, die sich wahrscheinlich entlang der Korngrenzen entwickeln.

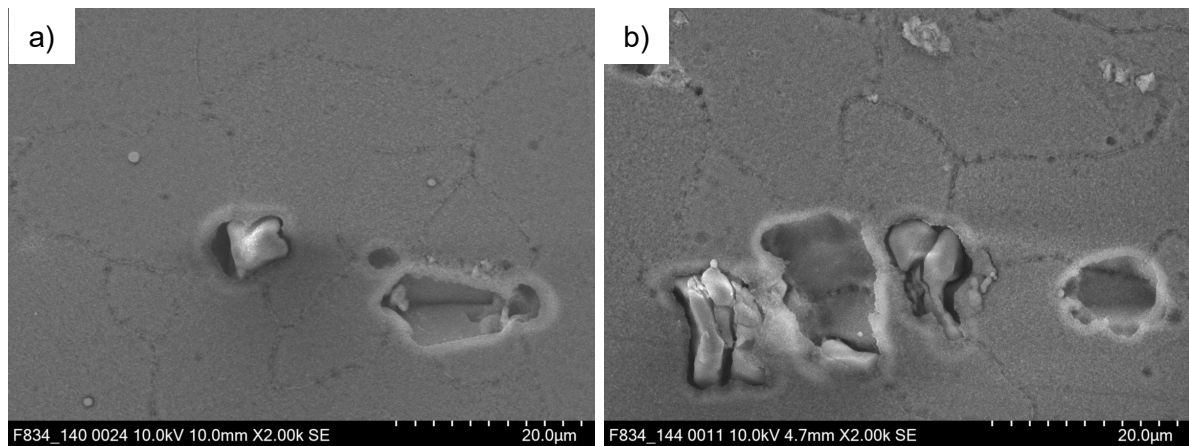


Abbildung 10. REM-Aufnahmen von PAA-Oberflächen nach Vorbehandlung mit 200 W_{el} Ultraschall. Anodisierungszeit: a) 20 min, b) 30 min.

3.3 Ultraschallunterstützte Konversionsschichtbildung

Die Arbeiten zur ultraschallunterstützten Konversionsschichtbildung wurden nach einer Vorversuchsphase mit AA2024 und 7075 auf die Legierung 2024 beschränkt, deren Mikrostrukturierung durch ihren hohen Kupferanteil eine gute Grundlage für die Analyse der Schichtbildung und des Korrosionsverhaltens bietet. Zunächst wurde der Einfluss des Ultraschalls auf die vorbehandelte Legierungsoberfläche untersucht. Die Vorbehandlung erfolgte analog zur Legierung 7075, wobei noch kein Ultraschall zum Einsatz kam. Abbildung 11 zeigt FE-REM Aufnahmen der gebeizten Oberflächen vor und nach der Ultraschallbehandlung in reinem Wasser. Die vorbehandelte Legierungsoberfläche zeigt zahlreiche intermetallische Partikel, die teilweise durch den Beizprozess angegriffen werden oder vereinzelt aufgelöst wurden, wodurch Löcher in der Oberfläche zurückbleiben. Nach der Ultraschallbehandlung zeigt sich eine Nanostrukturierung der Legierungsoberfläche durch den erosiven Effekt des Ultraschalls und den literaturbekannten Effekt der Behandlung von Aluminium in Wasser bei erhöhter Temperatur [42]. Es finden sich vereinzelte Hinweise darauf, dass bei dem Prozess weitere intermetallische Partikel aus der Oberfläche gelöst werden und verbliebene Partikel zeigen teilweise eine beginnende Auflösung. In den XPS-Messungen (Tabelle 2) zeigt sich lediglich ein leicht erhöhter Kupferanteil, der als Hinweis darauf gewertet werden kann, dass bei der Auflösung intermetallischer Partikel Dealloying stattfindet. In diesem Prozess werden unedlere Legierungsbestandteile (Al, Mg) an kupferhaltigen intermetallischen Partikeln selektiv aufgelöst, sodass sich die Kupferkonzentration auf der Oberfläche erhöht. Der Dealloying-Prozess ist aus Korrosionsuntersuchungen an der Legierung 2024 bekannt und führt in korrosiven Medien zur Ausbildung nanoporöser Kupferpartikel [43].

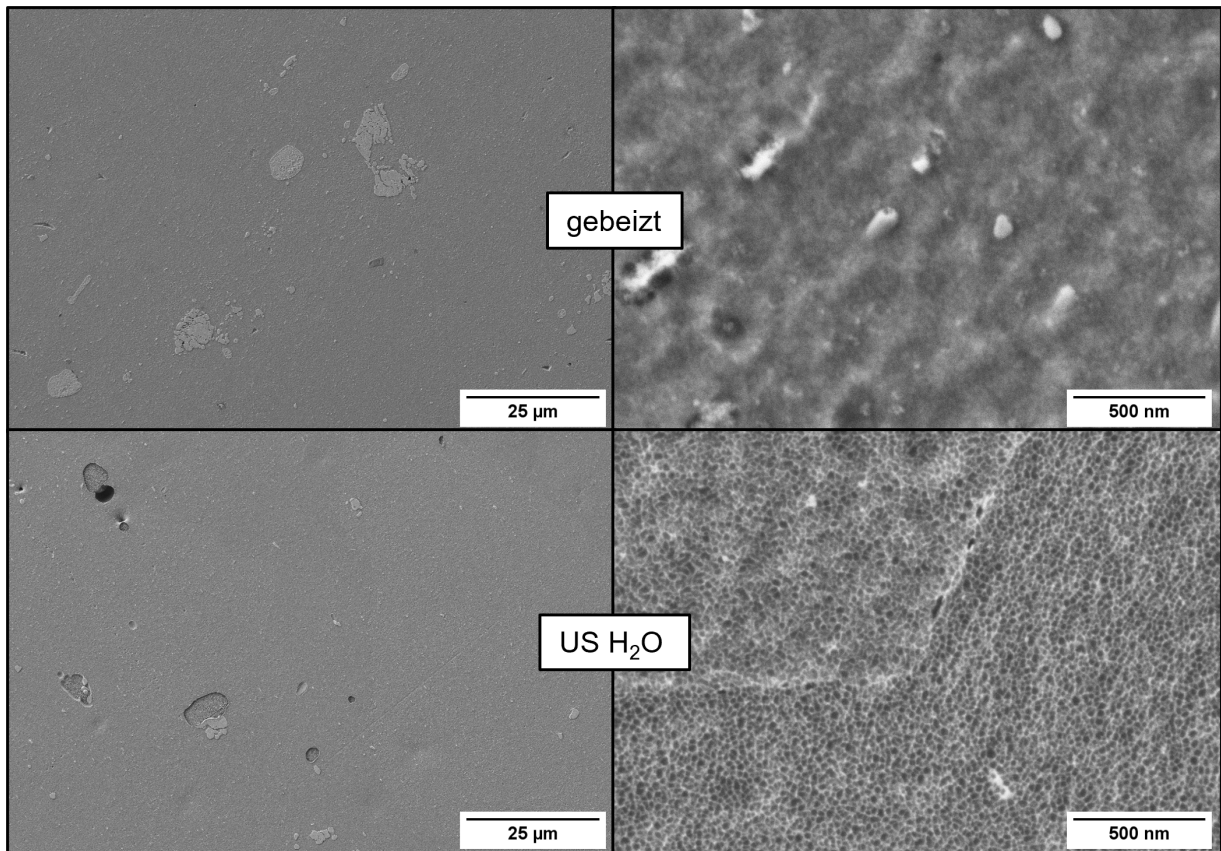


Abbildung 11. FE-REM Aufnahmen der Legierungsoberfläche (AA2024) nach der mechanischen und chemischen Vorbehandlung sowie nach zusätzlicher 5 min Ultraschallbehandlung in reinem Wasser (40 °C/T-Gradient).

3.3.1 Ce/Zr-basierte Konversion

Die Behandlung in Cernitrat- und Zirkoniumoxynitratlösungen wurde bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Abbildung 12 zeigt FE-REM Aufnahmen der Legierung 2024 nach der ultraschallunterstützten Behandlung bei 40 °C (T-Gradient). Die Behandlung in Cernitratlösung führte zur teilweisen Beschichtung von intermetallischen Partikeln. Durch den (auf der Bildung von Hydroxiden basierenden) Wachstumsmechanismus (Sauerstoff/Nitratreduktion) ist ein Beginn des Wachstums an lokalen Kathoden wie den besonders kupferhaltigen intermetallischen Partikeln zu erwarten [44]. Auf der Aluminiummatrix selbst war keine makroskopische Schichtbildung feststellbar, allerdings veränderte sich die Nanostruktur im Vergleich zur

Behandlung in reinem Wasser (Kapitel 3.3). Die Behandlung in der CeZr-haltigen Lösung führte zu keiner ausgeprägten Beschichtung von intermetallischen Partikeln.

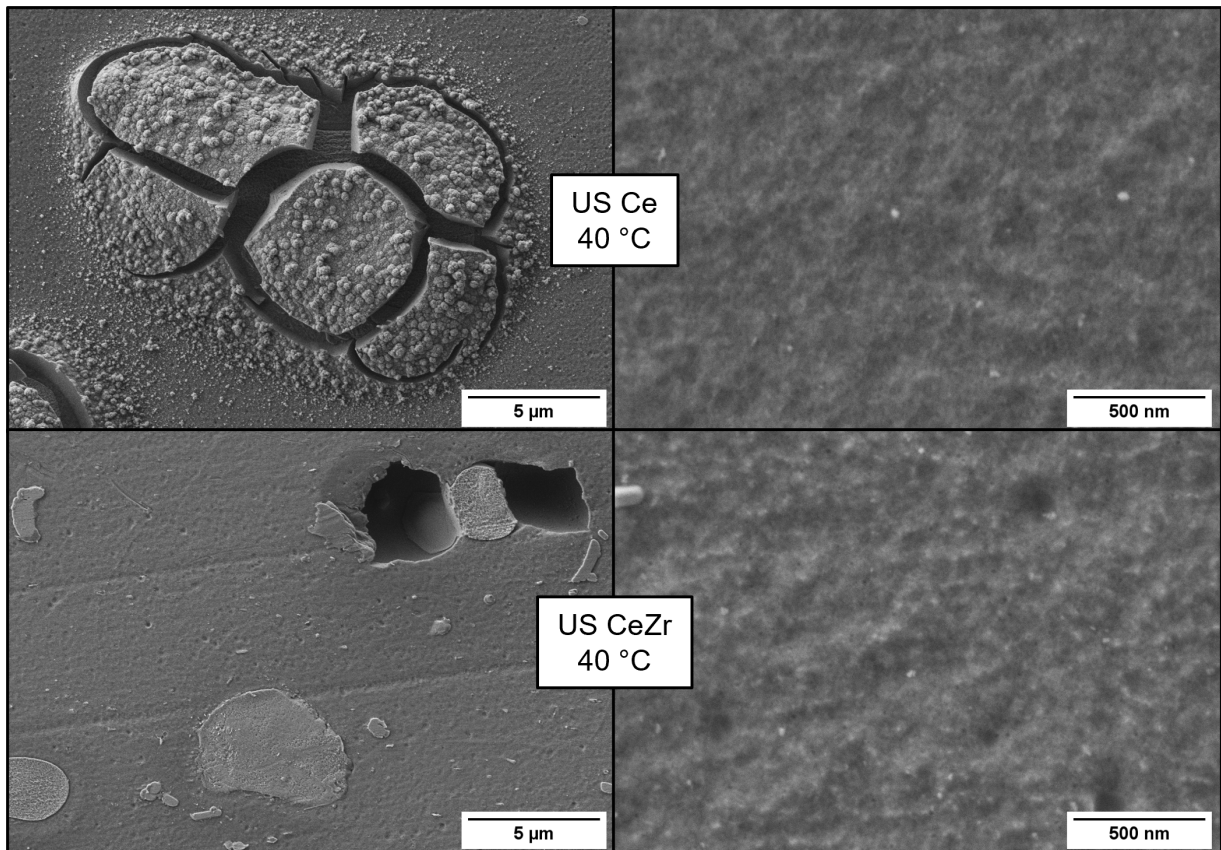


Abbildung 12. FE-REM Aufnahmen der Legierung 2024 nach 5 min Ultraschallbehandlung in Cernitratlösung (Ce) und Cernitrat/Zirkoniumoxynitrat-Lösung (CeZr) im Versuchsaufbau mit Temperaturgradient (T_{max} 40 °C).

Die Behandlung bei erhöhter Temperatur (Abbildung 13) führte bei beiden Systemen zur Bildung von lokalen Beschichtungen auf intermetallischen Partikeln. Der Vergleich der beiden Systeme zeigt, dass die CeZr-Behandlung eher zu Maskierungen mit starker Rissbildung führte, während die reine Ce-Behandlung eher zu geschlosseneren Maskierungen mit starker Grabenbildung um die entsprechenden Partikel führte. Diese resultiert aus der Auflösung der Aluminiummatrix durch die Lokalkathode. Die vergleichende rein hydrothermale Behandlung („Immersion“) mit dem CeZr-Gemisch führte zu Maskierungen die morphologisch dem ultraschallunterstützten Prozess stark ähneln. Brotchie et al. [45] konnten bei vergleichenden Untersuchungen zum Einfluss rein hydrothermalen und ultraschallunterstützter Behandlungen von Aluminium in Wasser ähnliches Verhalten zeigen, wodurch die Strukturierungen der Aluminiummatrix erklärt werden können.

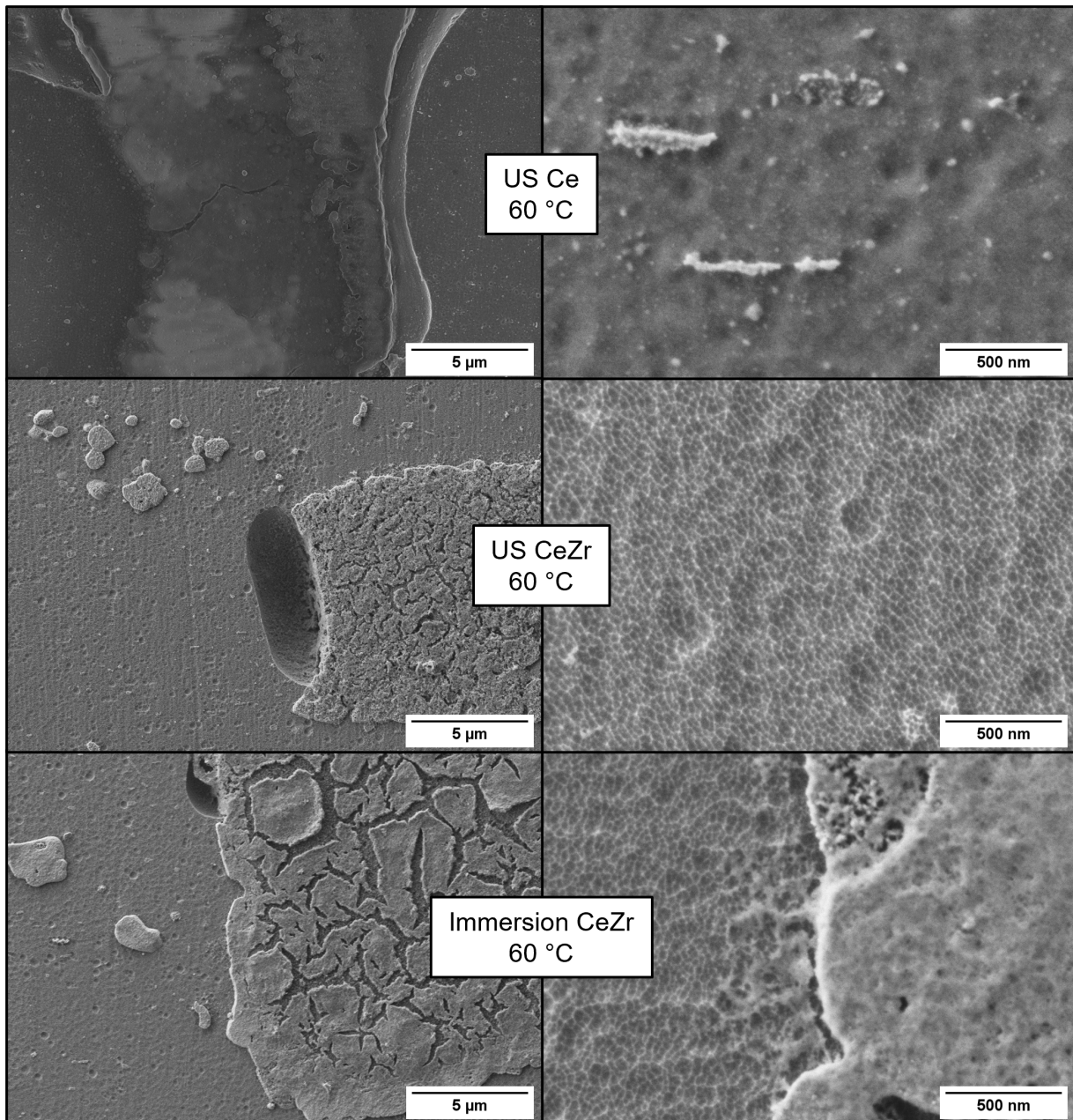


Abbildung 13. FE-REM Aufnahmen der Legierung 2024 nach 5 min Ultraschallbehandlung in Cernitratlösung (Ce) und Cernitrat/Zirkoniumoxynitrat-Lösung (CeZr) bei 60 °C sowie nach rein thermischer Behandlung in der CeZr-Lösung.

Die XPS-Untersuchungen (Tabelle 2) zeigen, dass alle ultraschallunterstützten Prozesse mit Konversionslösungen zumindest zu einer Verringerung des metallischen Anteils im Al 2p Spektrum führen, im Vergleich zum gebeizten Substrat, woraus ein minimales Wachstum der Passivschicht resultiert. Lediglich die 60 °C US Ce-Behandlung zeigt keinen metallischen Al-Anteil mehr, woraus eine Dicke der Passivschicht von mehr als 10 nm resultiert. Bei den Kupferanteilen zeigt sich eine Erhöhung des gemessenen Anteils durch die Behandlungen, insbesondere bei 60 °C. Der Effekt resultiert vermutlich aus der verstärkten selektiven Auflösung des Aluminiums, die zu einer erhöhten Konzentration von Kupfer an der Grenzfläche führt. Der stark verringerte Kupferanteil der 60 °C US Ce-Behandlung weist auf eine deutlich effektivere Maskierung der Kupferpartikel durch diese Behandlung hin. Die XPS-Messungen zeigen zudem, dass durch die Zugabe des Zirkoniumoxynitrat keine Cer-Anteile mehr messbar waren. Die

Zirkoniumkonzentrationen auf den Oberflächen sind durch die sehr lokalen Abscheidungen gering. Die Abscheidung von Cer aus der reinen Cernitratlösung ist mit 2,2 at% deutlich höher.

Tabelle 2. Quantifizierung hochauflösender XPS-Elementspektren von AA2024 Legierungsoberflächen nach Behandlung in Cer- (Ce) und Zirkoniumoxynitrat- (Zr) Lösungen bei unterschiedlichen Temperaturen mit und ohne Zusatz von Ultraschall (US).

	C 1s (at%)	O 1s (at%)	Al 2p (at%)		Cu 3p (at%)	Ce 3d (at%)	Zr 3d (at%)
			Al ³⁺	Al			
gebeizt	37,6	41,9	18,5	1,7	0,2	---	---
US H ₂ O 40 °C	41,5	36,4	19,5	1,9	0,7	---	---
US CeZr 40 °C	37,1	40,1	21,2	0,8	0,9	0	0
CeZr 40 °C	37,8	39,4	20,6	1,2	0,8	0	0,2
US CeZr 60 °C	27,5	46,4	23,7	0,9	1,3	0	0,2
CeZr 60 °C	20,8	48,5	26,5	2,2	1,7	0	0,3
US Ce 60 °C	27,3	51,9	18,3	0	0,4	2,2	---

Die lokale Verteilung von Cer und Zirkonium auf den jeweiligen Oberflächen wurde zusätzlich mittels EDX-Analyse untersucht. Abbildung 14 zeigt ein EDX-Mapping der US Ce-Behandlung bei 60 °C, in dem eine deutlich erhöhte Ce-Konzentration an den intermetallischen Partikeln erkennbar ist. Diese resultiert aus der an den kathodischen Partikeln beginnenden Schichtbildung, entsprechend dem Abscheidungsmechanismus in Cernitrat-basierten Konversionslösungen [44]. Die Lokalisation der geringen Zr-Konzentration auf der 60 °C US CeZr-Oberfläche wurde mittels der deutlich oberflächensensitiveren Scanning-Auger-Mikroskopie (SAM) untersucht (Abbildung 15). Die Messung zeigt, dass sich neben Zr lokal auch kleine Mengen Ce auf der Oberfläche feststellen lassen. Auch in diesem Fall zeigen sich deutlich erhöhte Konzentrationen beider Komponenten an den intermetallischen Partikeln.

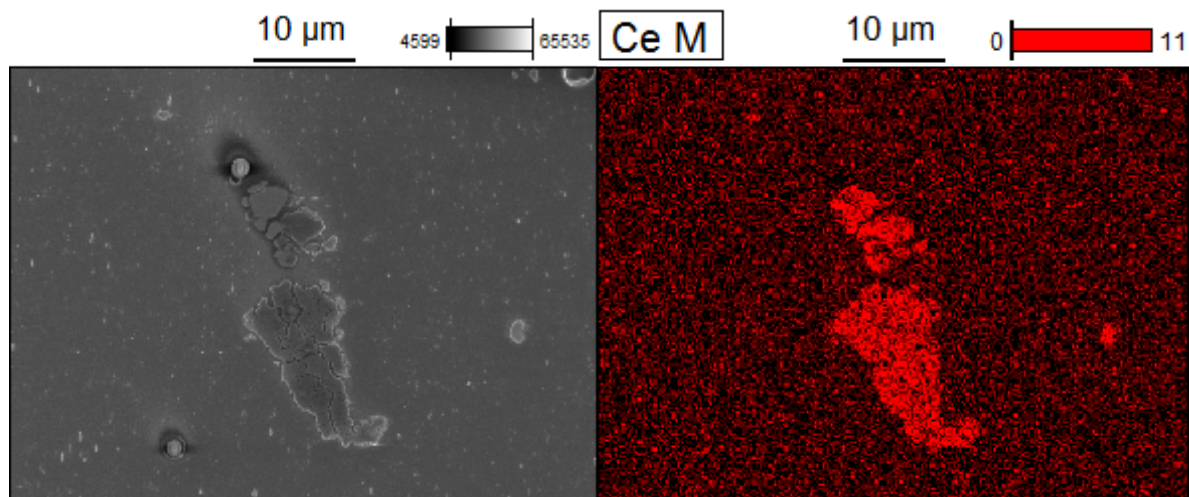
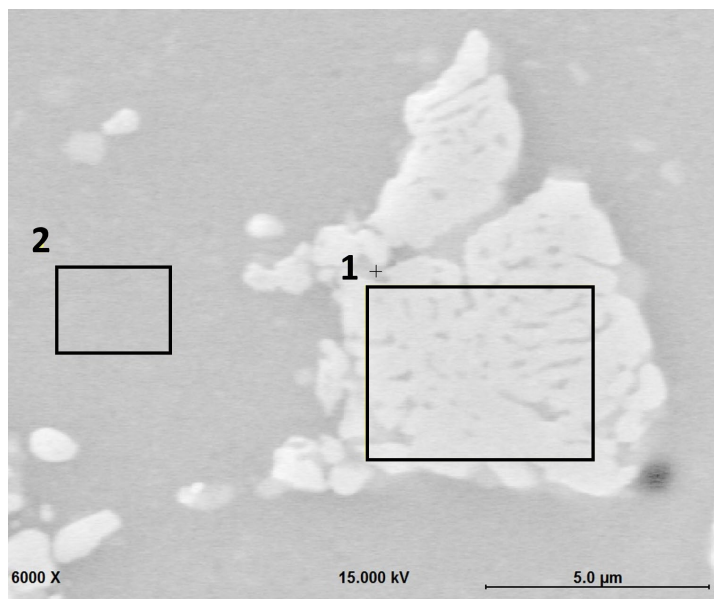


Abbildung 14. EDX-Mapping (Beschleunigungsspannung 5 kV) der Verteilung von Cer auf einer AA2024-Oberfläche nach 5 min Ultraschallbehandlung in Cernitratlösung bei 60 °C.



	C (at%)	O (at%)	Al (at%)	Cu (at%)	Zr (at%)	Ce (at%)
1	41,6	29,9	16,4	6,5	2,4	3,2
2	32,5	37,1	26,8	1,5	0,4	1,6

Abbildung 15. Scanning-Auger-Spektroskopie an einer AA2024-Oberfläche nach 5 min Ultraschallbehandlung in Cer-/Zirkoniumoxynitratlösung bei 60 °C.

3.3.2 ZnAl-LDH-NO₃ Schichten

Durch den zur LDH-Beschichtung gewählten Ansatz ließen sich geschlossene homogene Beschichtungen auf der Legierung 2024 erzeugen. Abbildung 16 zeigt FE-REM Aufnahmen von Schichten, die mit und ohne Ultraschallunterstützung hergestellt wurden. Die Aufnahmen zeigen Oberflächen mit typischen blättchenartigen LDH-Strukturen auf einer Basisschicht. Typischerweise werden LDH-Beschichtungen in mehrstündigen Prozessen mit sehr hohen Temperaturen hergestellt [46]. Durch die auf technische Umsetzbarkeit zugeschnittene Reaktionsführung (60 °C, 5 min) bilden sich deutlich dünnere Schichten mit geringerer Dichte der Blättchenstruktur. Durch den Zusatz des Ultraschalls wird diese etwas verringert. Analog zur Ce/Zr-basierten Konversion basiert das Schichtwachstum auf der Bildung von Hydroxid an Lokalkathoden, wodurch sich auf kathodischen intermetallischen Partikeln deutlich dickere

Schichten bilden [47]. Die Schichtdicke auf der Aluminiummatrix wurde mittels FIB-Querschnittspräparation bestimmt und beträgt ungefähr 56 – 105 nm.

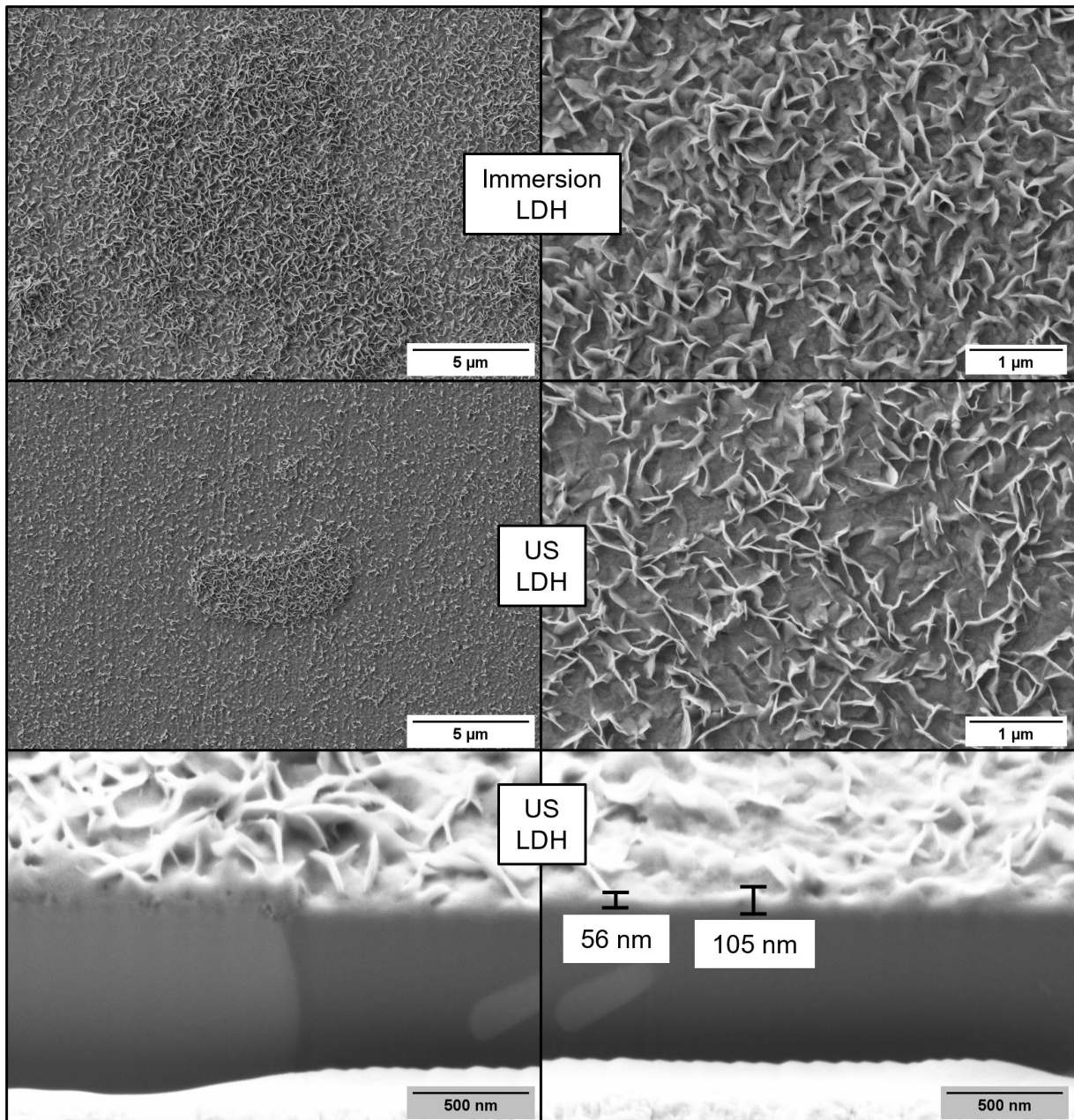


Abbildung 16. FE-REM Aufnahmen nach rein hydrothermal (Immersion) und ultraschallunterstützter (US) Abscheidung von LDH-Schichten auf AA2024. Für die ultraschallunterstützte Abscheidung ist zudem die Bestimmung der Schichtdicke mittels FIB-Querschnittspräparation dargestellt.

Die US-LDH Schicht wurde zusätzlich mittels EDX (Abbildung 17) und XPS (Tabelle 3) analysiert. Durch die erhöhte Schichtdicke zeigen sich an intermetallischen Partikeln höhere Konzentrationen der LDH-Bestandteile in der EDX-Messung. Innerhalb der entsprechenden Bereiche erscheint die Verteilung homogen. Die XPS-Messung wurde zusätzlich auch für den Referenzprozess ohne Ultraschallzusatz durchgeführt. Die Messungen zeigen die erwarteten Bestandteile einer ZnAl-LDH-NO₃ Schicht. Da die Behandlungen nicht unter Schutzgas durchgeführt wurden ist zusätzlich zum Nitrat auch Carbonat als eingelagertes Anion im Schichtsystem nachweisbar. Die US-LDH Schicht zeigt dabei einen etwas verringerten Nitrat-

Anteil und ein leicht verringertes Al:Zn-Verhältnis im Vergleich zur rein hydrothermal hergestellten Schicht.

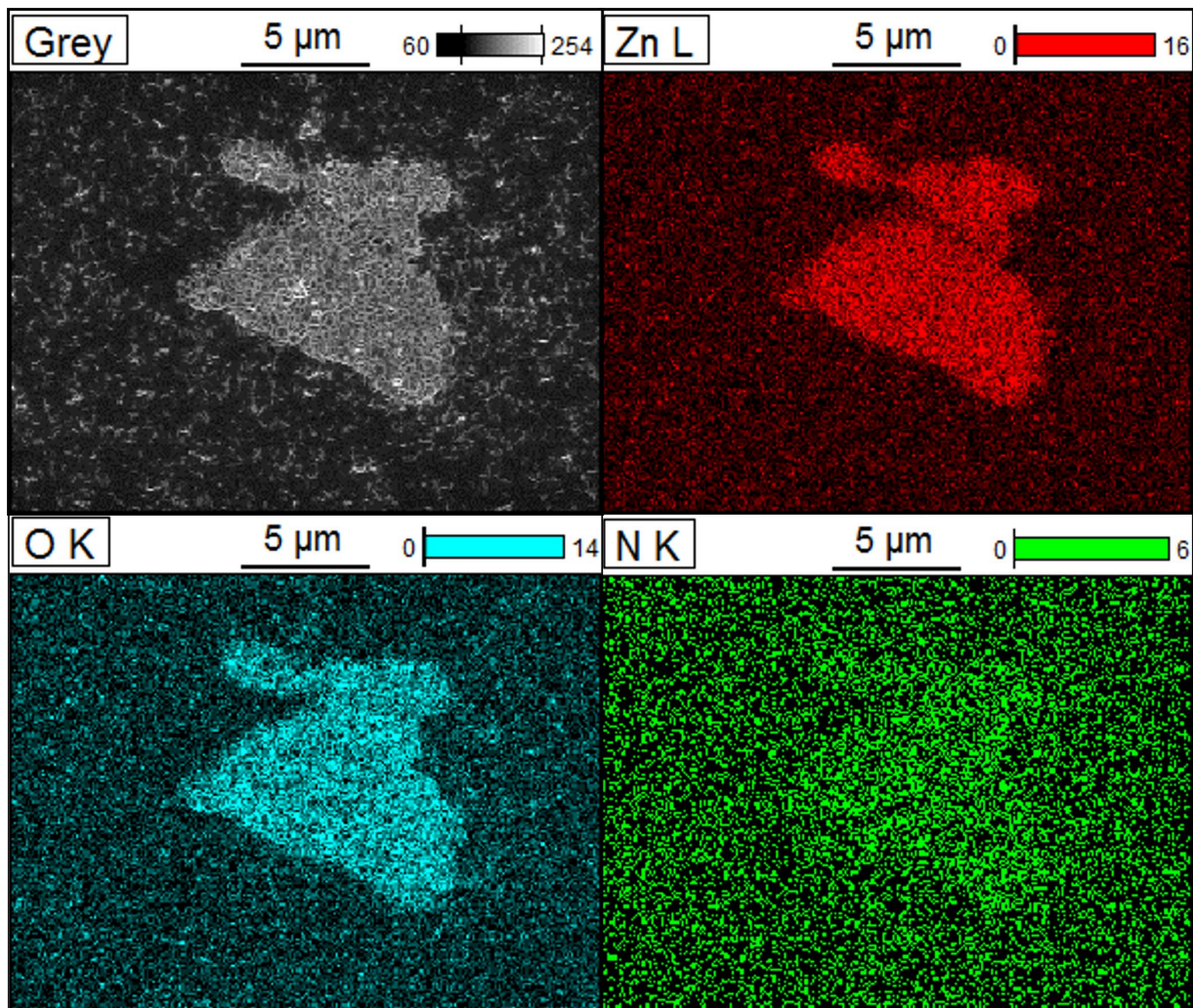


Abbildung 17. EDX-Mapping (Beschleunigungsspannung 5 kV) der Verteilung von Zink, Sauerstoff und Stickstoff in einer ultraschallunterstützt hergestellten LDH-Schicht auf AA2024.

Um die LDH-Strukturen nachzuweisen, wurden zusätzlich XRD-Messungen an den Schichten durchgeführt (Abbildung 18). Diese lassen eindeutig auf die Bildung von ZnAl-LDH schließen [48]. Die ultraschallunterstützte und hydrothermale Variante zeigen dabei nur minimale Unterschiede in der Position der Reflexe.

Tabelle 3. Quantifizierung hochauflösender XPS-Elementspektren von LDH-Schichten auf AA2024 die mit und ohne Ultraschallunterstützung hergestellt wurden.

	C 1s (at%)	O 1s (at%)	Al 2p (at%)	Zn 2p _{3/2} (at%)	N 1s (at%)
US LDH	29,7	49,3	7,5	11,4	2,1
LDH	24,6	52,6	7,1	12,3	3,4

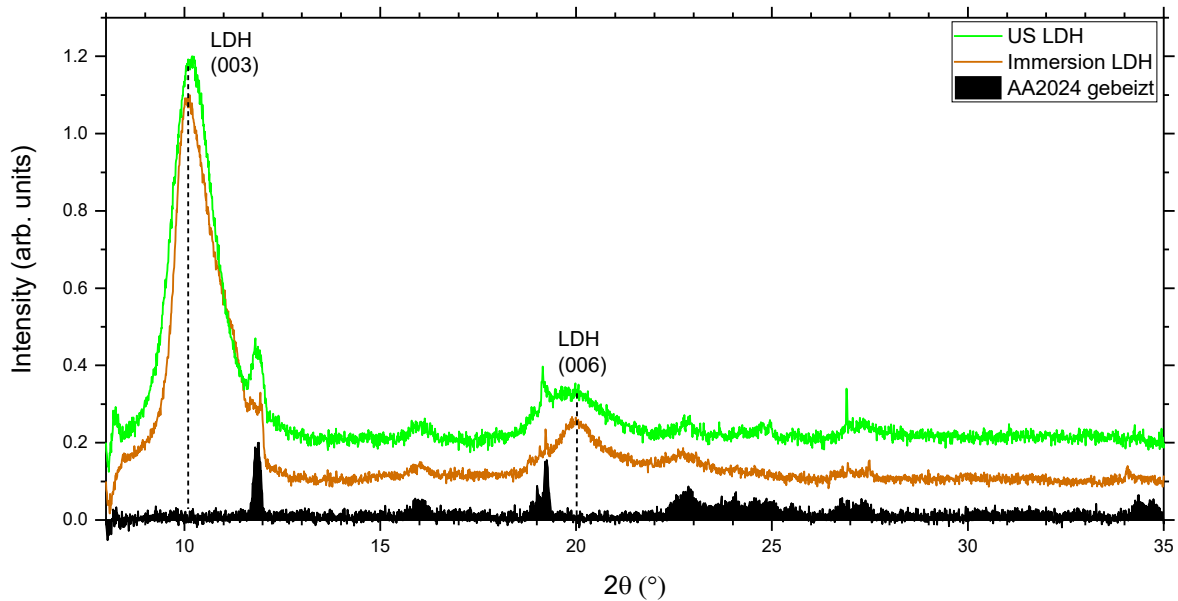


Abbildung 18. XRD-Messungen unter streifendem Einfall ($\theta = 5^\circ$) an AA2024 sowie an mit und ohne Zusatz von Ultraschall (US) abgeschiedenen LDH-Beschichtungen.

3.3.3 Molekulare Modifikation von US-LDH Schichten

Zur Verbesserung der Haftung und des Korrosionsschutzes der LDH-Schichten in Kombination mit Klebstoffen/Lackierungen wurden verschiedene Varianten zur molekularen Modifikation der Schichten getestet. Zunächst kamen dabei Aminophosphonsäuren in Form von 12-Aminododecylphosphonsäure (ADPA) und 3-Aminopropylphosphonsäure (APPA) zum Einsatz. Im Fall von ADPA wurde der Adsorptionsprozess dabei näher analysiert. Die FE-REM Aufnahmen nach der Modifikation durch ADPA für unterschiedliche Zeiträume (Abbildung 19) weisen darauf hin, dass zusätzlich zur Adsorption der Phosphonsäure auch die LDH-Schicht selbst in ihrer Struktur modifiziert wurde, da die Schichten nach der 3-stündigen Adsorption eine deutlich porösere Oberfläche zeigen. Die erfolgreiche Adsorption des Moleküls konnte anhand der neu auftretenden Signale der Methylen-, Amino- und Phosphonsäuregruppen im PM-IRRAS Spektrum gezeigt werden (Abbildung 20). Anhand der Position der Signale der C-H Streckschwingungen der Methylengruppen (ca. $2852 / 2922 \text{ cm}^{-1}$) lassen sich Aussagen über den Grad der Selbstorganisation in der Phosphonsäureschicht treffen. Zu erwarten wäre dabei die Verschiebung zu geringeren Wellenzahlen mit steigender Adsorptionszeit entsprechend einer organisierteren, kristallineren Monolage [49]. Bei der Adsorption auf der US-LDH Schicht zeigte sich dabei der gegensätzliche Effekt, obwohl sich basierend auf der Signalintensität der Messung deutlich mehr Phosphonsäure auf der Oberfläche befinden sollte. Die Messung weist damit

ebenfalls daraufhin, dass statt der Bildung einer ADPA-Monolage die LDH-Schicht selbst durch die Phosphonsäure modifiziert wird.

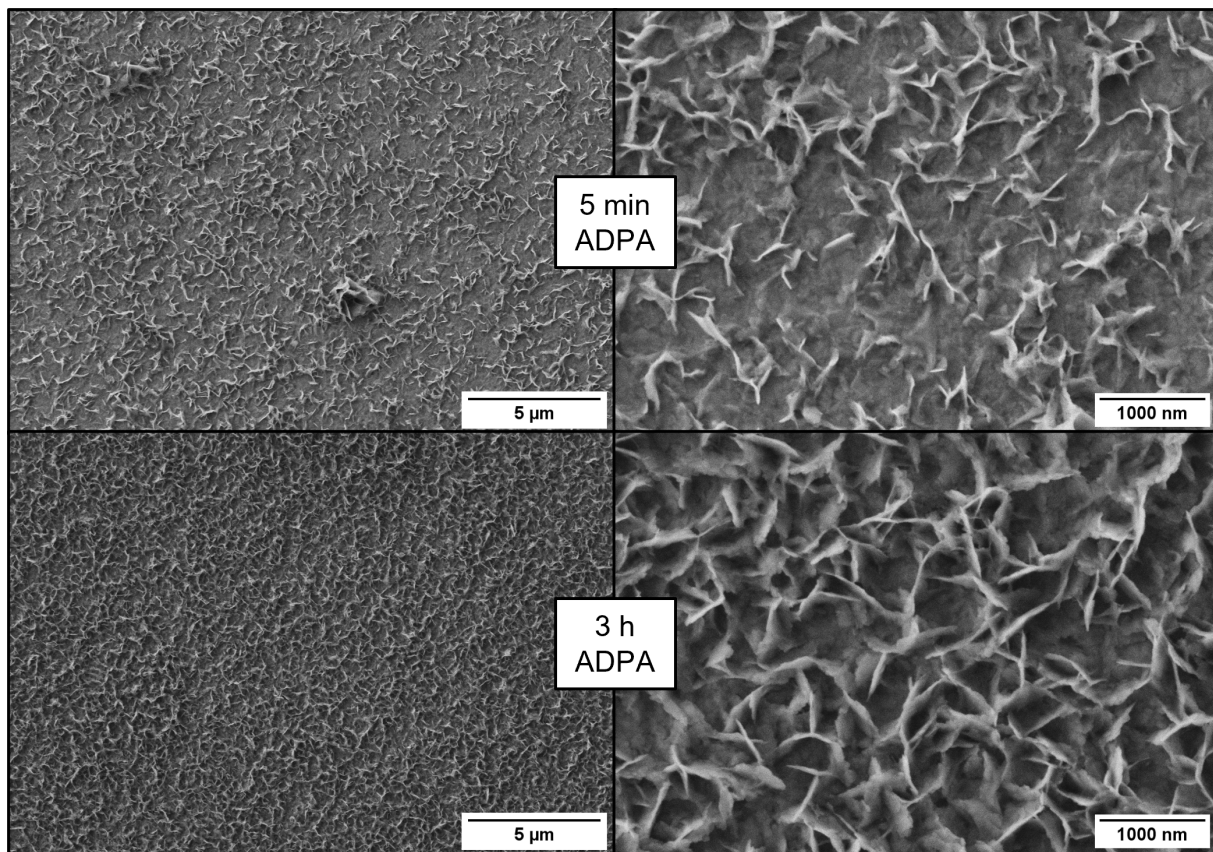


Abbildung 19. FE-REM Aufnahmen ultraschallunterstützt hergestellter LDH-Schichten auf AA2024 die für unterschiedliche Zeiträume mit 1 mM 12-Aminododecylphosphonsäure (ADPA) in ethanolischer Lösung behandelt wurden.

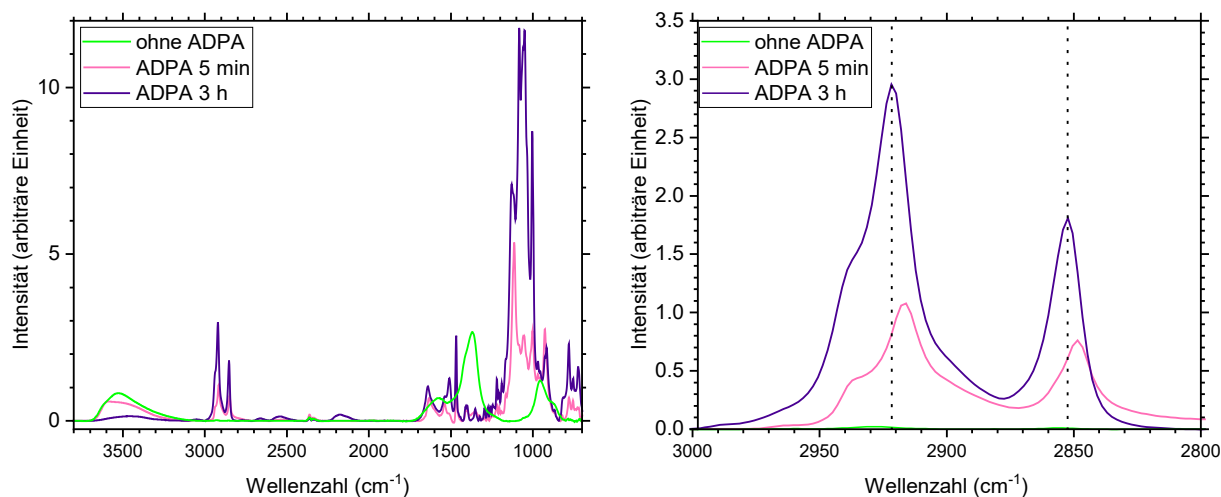


Abbildung 20. PM-IRRAS-Messungen an ultraschallunterstützt hergestellten LDH-Schichten die für unterschiedliche Zeiträume mit 1 mM 12-Aminododecylphosphonsäure (ADPA) in ethanolischer Lösung behandelt wurden.

Die festgestellte Modifikation der Schicht wurde weitergehend mittels XPS-Messungen untersucht (Tabelle 4). Diese zeigten eindeutig die Präsenz der Phosphonsäure auf der Oberfläche durch den erhöhten Kohlenstoffanteil und den neuen Anteil von Phosphor und Chlorid. Durch die verlängerte Adsorptionszeit werden die entsprechenden Konzentrationen dabei weiter erhöht. Der Vergleich zur Messung am unmodifizierten LDH zeigt ein stark verändertes Al:Zn-Verhältnis nach 3 h Adsorptionszeit. Dieses weist auf einen Ätzprozess hin, da der Aluminiumanteil im Verhältnis stark verringert wird. Die mögliche korrosive Wirkung von Aminophosphonsäuren auch in ethanolischer Lösung wurde bereits von Hauffman et al. [50] am Beispiel von Aluminiumoxidoberflächen gezeigt. Der ablaufende Prozess wurde zusätzlich mittels XRD-Messungen charakterisiert (Abbildung 21), wobei bereits nach 5-minütiger Adsorptionszeit eine starke Verschiebung des LDH-Reflexes gezeigt werden konnte. Dieser könnte auf den Einbau von Chlorid als Anion in der LDH-Schicht zurückzuführen sein [51], wofür auch die hohe Chloridkonzentration in der entsprechenden XPS-Messung spricht. Nach 3 h in der ethanolischen Lösung lassen sich dagegen keine dem LDH zuweisbaren Reflexe mehr messen. Die LDH-Struktur wird durch die Aminophosphonsäure gänzlich umgewandelt. Auch dieser Prozess zeigt sich anhand der stark verringerten Aluminium- und Chloridkonzentrationen in der XPS-Messung.

Tabelle 4. Quantifizierung hochauflösender XPS-Elementspektren von ultraschallunterstützt hergestellten LDH-Schichten auf AA2024 die für unterschiedliche Zeiträume mit 1 mM 12-Aminododecylphosphonsäure (ADPA) in ethanolischer Lösung behandelt wurden.

	C 1s (at%)	O 1s (at%)	Al 2p (at%)	Zn 2p _{3/2} (at%)	N 1s (at%)	P 2s (at%)	Cl 2p (at%)
US LDH	29,7	49,3	7,5	11,4	2,1	---	---
ADPA 5 min	60,1	22,9	3,0	3,6	4,3	2,4	1,8
ADPA 3 h	69,5	17,1	0,4	1,9	5,6	5,2	0,3

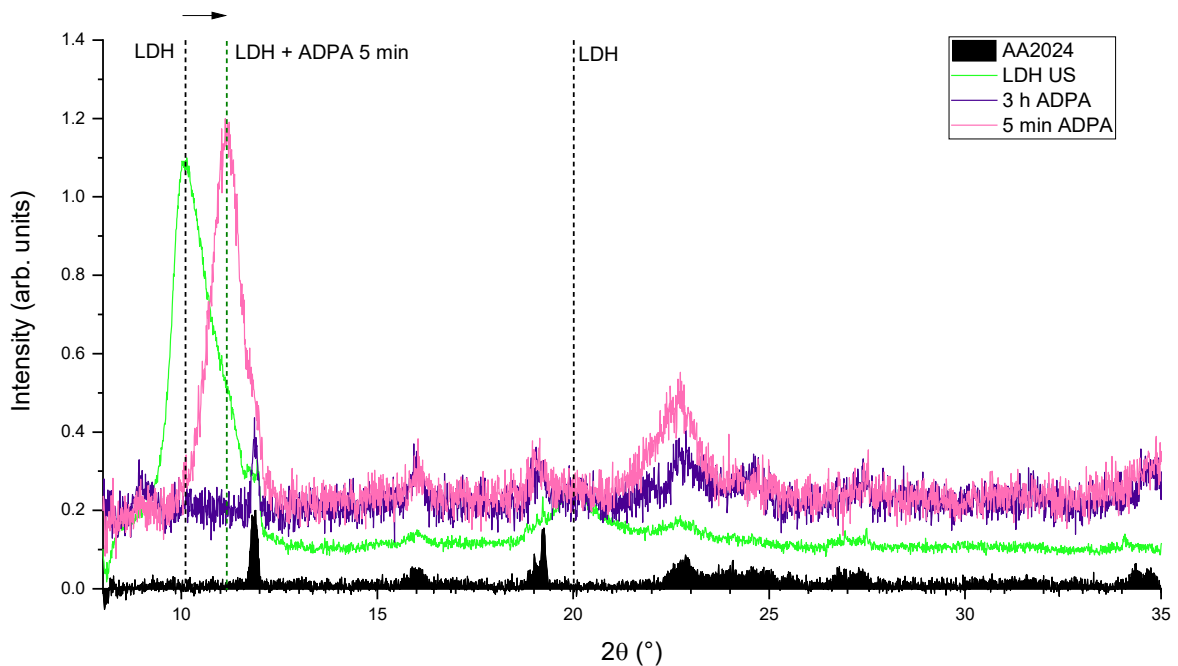


Abbildung 21. XRD-Messungen unter streifendem Einfall ($\theta = 5^\circ$) an AA2024 sowie an ultraschallunterstützt hergestellten LDH-Schichten auf AA2024 die für unterschiedliche Zeiträume mit 1 mM 12-Aminododecylphosphonsäure (ADPA) in ethanolischer Lösung behandelt wurden.

Auf Grund der über die Adsorption hinausgehende Modifikation der LDH-Schicht durch die eingesetzte Aminophosphonsäure wurde als zusätzliche Variante die Modifikation mittels (3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) getestet. Durch das selbstvernetzende Silan ist im Vergleich zur Phosphonsäure kein Ätzprozess zu erwarten. Die erfolgreiche Deposition des Silans konnte durch die $-NH_2$ und Si-O-Si Signale im Differenzspektrum der PM-IRRAS-Messungen gezeigt werden (Abbildung 22).

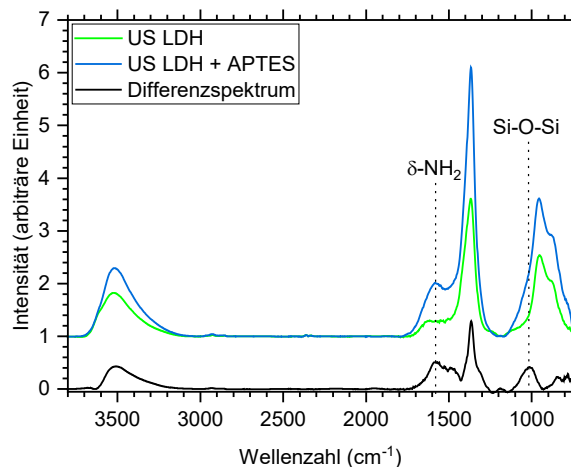


Abbildung 22. PM-IRRAS-Messungen an einer ultraschallunterstützt hergestellten LDH-Schichten sowie nach Modifikation der Schicht mit (3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTES). Die Modifikation der Oberfläche mit dem Silan lässt sich mit Hilfe des erzeugten Differenzspektrums zeigen.

3.4 Elektrochemische Korrosionsanalytik

Die Auswirkungen der unterschiedlichen Behandlungen auf die Schichtbildung und den erreichten Korrosionsschutz wurde mittels elektrochemischer Methoden geprüft. Für die (US-)vorbehandelten und anodisierten AA7075 Substrate kam dabei die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) zum Einsatz. Die Ansätze zur Konversionsschichtbildung und molekularen Modifikation auf AA2024 wurden darüber hinaus mittels Linear Sweep Voltammetrie (LSV) untersucht.

3.4.1 Anodisierte AA7075-Proben

Schwefelsäureanodisation (Setup I)

Die Impedanzspektren der ersten Schwefelsäureanodisierungen in der Kleinanodisieranlage sind in Abbildung 23 gezeigt. Im Bode-Diagramm (Abbildung 23a) sind ein bzw. zwei Halbkreise zu erkennen, die jeweils für eine Zeitkonstante (RC-Glied) stehen. Die Schichtwiderstände steigen dabei unter Ultraschalleinfluss beim Beizen an, wobei die Zunahme bei Raumtemperatur stärker ausfällt als beim Beizen bei 50°C. Im Nyquist-Diagramm (Abbildung 23b) sieht man bei kleinen Frequenzen dementsprechend einen deutlichen Anstieg der Gesamtimpedanz. Der Phasenverlauf zeigt ein Minimum (eine Zeitkonstante) bei mittleren Frequenzen (ca. 10^3 Hz), welches zu kleineren Frequenzen gedehnt wird oder es zur Ausbildung eines zweiten Minimums kommt (10^2 Hz).

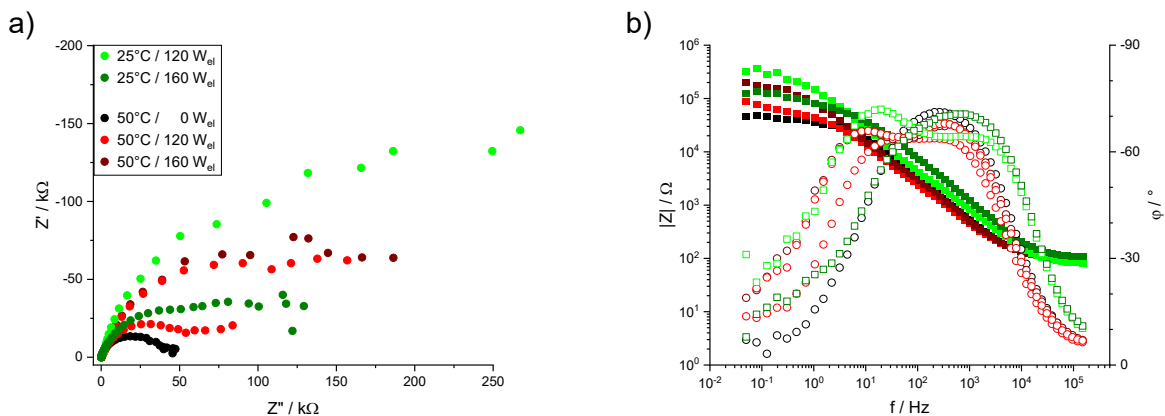


Abbildung 23. Bode- und Nyquist-Diagramme von SAA-Proben (Setup I).

Schwefelsäureanodisation (Setup II)

Beispielhafte Impedanzspektren für SAA-Proben sind in Abbildung 24a dargestellt. Der Schwefelsäureelektrolyt aus den ersten Versuchen wurde zunächst weiterverwendet (#1(Cu)). Das eingetragene Kupfer wurde im Nachhinein auf eine Konzentration von $90 \text{ mg/l} \pm 3\%$ mittels ICP-OES bestimmt. In einer dritten Messreihe wurde ein frischer (Cu-freier) Elektrolyt (Abbildung 24a, #2) verwendet. Die erhaltenen Impedanzspektren weisen untereinander keine signifikanten Unterschiede auf. Im Vergleich zur ersten Messreihe bilden sie jedoch immer zwei Phasen-Minima (RC-Glieder) aus, wobei ein schmales bei ca. 10^3 Hz und ein breites im Bereich

1 – 100 Hz liegt. Auch bleibt im niederfrequenten Bereich das Abflachen zu einem Plateau aus, während im hochfrequenten Bereich nur noch der Ansatz eines Impedanzplateaus (Ohm'scher Widerstand) vorhanden war. Die erhaltenen Schichten sind somit deutlich passiver.

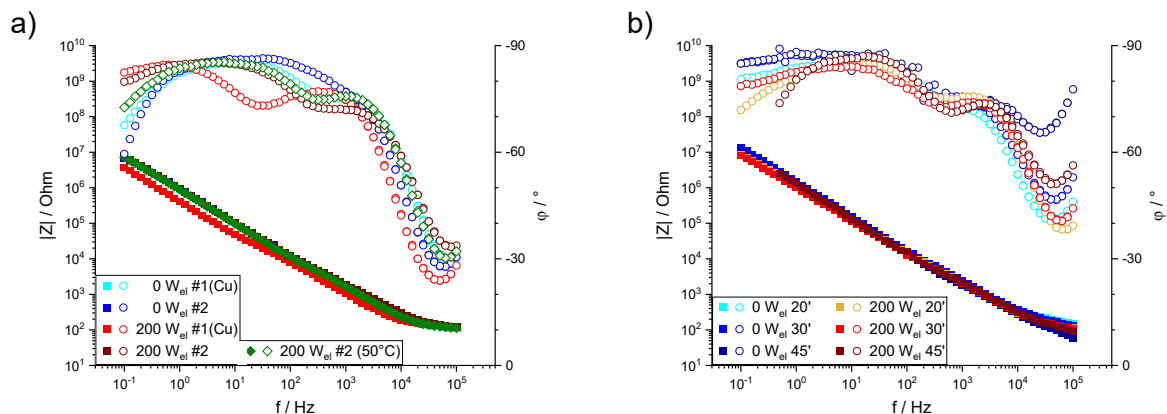


Abbildung 24. EIS-Spektren von a) AA7075-SAA- und b) -PAA-Proben nach Vorbehandlungen mit 0 W_{el} oder 200 W_{el} Ultraschalleistung.

In einer vierten Messreihe wurde ein Phosphorsäure-Elektrolyt zur Anodisation verwendet. Die Impedanzspektren sind ähnlich zu den entsprechenden SAA-Proben (Abbildung 24b). Mit der Anodisierungszeit zeigt sich im hochfrequenten Bereich ein zunehmendes kapazitives Verhalten (Absinken der Phase gegen -90°). Besonders deutlich ist dies bei Proben ohne Ultraschallvorbehandlung. Dementsprechend konnte dort auch kein Plateauansatz in der absoluten Impedanz mehr erhalten werden, welcher zur Abschätzung des Ohm'schen Widerstands des Systems notwendig ist (s.u.). Zudem konnte das Messsystem bei diesen Proben im niedrigen Frequenzbereich (<1 Hz) keine Messpunkte mehr aufzeichnen.

Die Spektren der ersten (bis 100 mHz) und zweiten (bis 5 mHz) Messung waren meist deckungsgleich. Vereinzelt verbreiterte sich das niederfrequenter Phasenplateau etwas weiter zu niedrigeren Frequenzen. Somit können die Proben als stabil angesehen werden. Die 100 kHz – 100 mHz-Impedanzspektren wurden mit einem aus zwei seriellen RC-Gliedern bestehenden Ersatzschaltbild gefittet (Zahner Analysis V3.2.4), wobei die Kondensatoren durch Konstantphasenelemente (CPE) ersetzt wurden. Die erhaltenen Werte für den Ohm'schen Widerstand (R_Ω) sowie die Widerstände für die Barriere- (R_{BL}) und poröse Schicht (R_{PL}) sind in Abbildung 25 dargestellt.

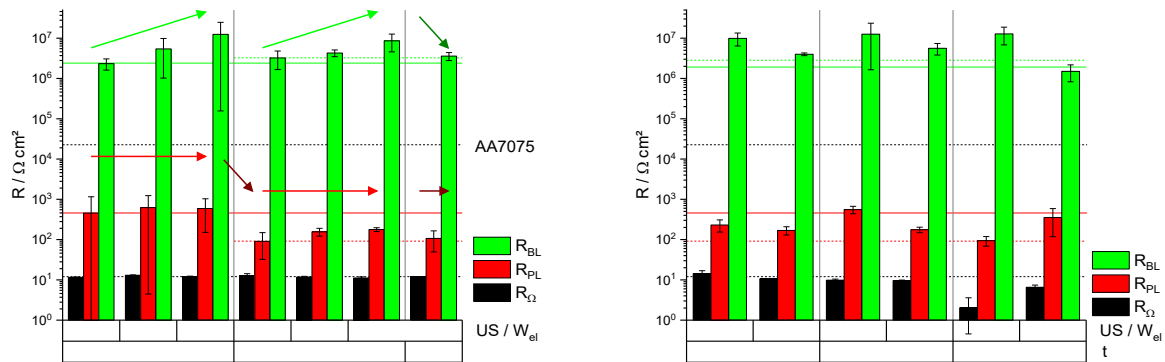


Abbildung 25. Übersicht der Schichtwiderstände von SAA- und PAA-Schichten. Einfluss der Cu-Verunreinigungen bei der Schwefelsäureanodisation und der Anodisierzeit bei der Phosphorsäureanodisation.

Über alle Messungen hinweg lag der Ohm'sche Widerstand (schwarz, Elektrolyt- und Gerätewiderstand) bei ca. $10 \Omega \text{cm}^2$ (Abbildung 25), nur bei den 45 min PAA-Proben fiel er deutlich ab, wie oben diskutiert. Der Widerstand der porösen Oxidschicht (rot) lag im Bereich von $100 - 1.000 \Omega \text{cm}^2$, zeigte keine Abhängigkeit von der eingesetzten Ultraschalleistung beim Beizen und scheint für die PAA höher zu sein. Bei den SAA-Proben zeigte sich, dass die Cu-Kontamination um ca. eine Größenordnung höhere Widerstände ermöglicht als das Cu-freie System. Die Barrierschichten (grün) besaßen Widerstände in der Größenordnung $1 - 10 \text{M}\Omega \text{cm}^2$. Bei der Schwefelsäureanodisation zeigte sich bei beiden Messreihen eine deutliche Steigerung der Widerstände, wenn die Vorbehandlung mit Ultraschall durchgeführt wurde (ca. eine Größenordnung). Die Kupfer-Verunreinigungen scheinen hier jedoch leicht widerstandssenkend zu wirken. Erhöht man zusätzlich zum Ultraschall noch die Arbeitstemperatur der Beize auf 50°C , so sinkt der erreichbare Barriere-widerstand jedoch wieder. Bei den PAA-Proben scheint sich die Ultraschallbehandlung jedoch negativ auf die Barrierschichtwiderstände auszuwirken, da diese sanken.

3.4.2 Elektrochemische Analyse von US-Konversionsschichten

Die elektrochemische Korrosionsanalytik für die AA2024 Konversionsprozesse erfolgte mittels LSV-Messungen und Impedanzspektroskopie. Die LSV-Messungen der Ce/Zr modifizierten Oberflächen sind in Abbildung 26 dargestellt. Die Messungen zeigen im Einklang mit der oberflächenchemischen Analyse eine deutliche Korrosionsinhibition für alle untersuchten Prozesse im Vergleich zum gebeizten Substrat. Besonders gute Ergebnisse erzielten dabei die Behandlungen in reiner Cernitratlösung. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der festgestellten Schichtbildung, die für die Ce-basierte Behandlung am deutlichsten ausfiel, woraus eine effektivere Inhibition sowohl im kathodischen als auch anodischen Bereich resultiert. Die Erhöhung der Temperatur führte dabei zu einer weiteren Verbesserung der Inhibition. Die bei 60°C CeZr-behandelten Oberflächen zeigen Durchbruchspotentiale, die vermutlich auf die geringer ausgeprägte Schichtbildung und damit Passivierung zurückzuführen sind. Der Vergleich des hydrothermalen und ultraschallunterstützten Ansatzes zeigt bei der CeZr-Behandlung bei beiden Temperaturen eine deutliche Verbesserung der Ergebnisse. Bei der Ce-Behandlung dagegen zeigt sich bei 60°C nur ein geringer Effekt und bei 40°C ein negativer Einfluss.

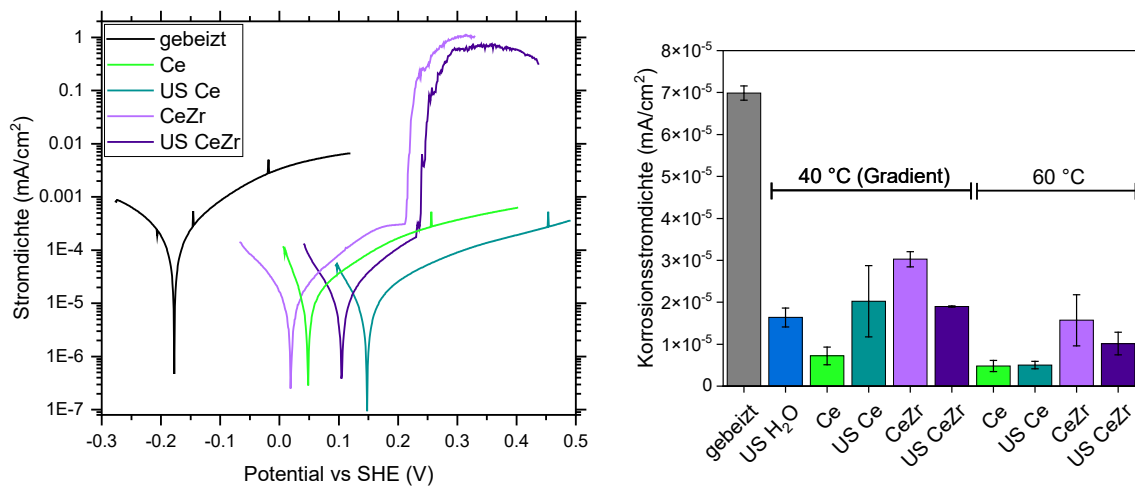


Abbildung 26. Links: In Boratpuffer (pH 8,3) aufgenommene Polarisationskurven der Legierung 2024 nach unterschiedlicher Ce/Zr-basierter Behandlung bei 60 °C. Rechts: Aus Polarisationskurven bestimmte Korrosionsstromdichten.

Abbildung 27 zeigt LSV-Messungen an LDH-beschichteten AA2024 Oberflächen sowie zusätzlich Behandlungen in reinem Wasser bei 60 °C. Die Messungen zeigen, dass bei der höheren Temperatur in reinem Wasser mit und ohne Ultraschallunterstützung keine ausreichende Korrosionsinhibition erreicht werden konnte. Bei der Maximaltemperatur von 40 °C dagegen wurde eine signifikante Inhibition erreicht (Abbildung 26). Der Effekt ist vermutlich auf die deutlich stärker ausgeprägte thermische Modifikation der Passivschicht [45] und dabei möglicherweise auftretendes Dealloying zurückzuführen. Die LDH-Schichten zeigen deutliche Korrosionsinhibition. Die Ultraschallunterstützung führt dabei zu einer geringfügigen weiteren Verringerung der Korrosionsstromdichte sowie eine verbesserte Reproduzierbarkeit des Prozesses bzw. der Oberflächen. Die Polarisationskurven zeigen eine deutliche anodische Inhibition der US-LDH Schicht im Vergleich zur hydrothermalen Referenz, die ein Hinweis darauf sein könnte, dass der Ultraschall die Homogenität des Schichtwachstums verbessert. Da das Schichtwachstum durch die Hydroxidbildung in kathodischen Bereichen ausgelöst wird, bilden sich dort dickere Schichten aus, die die kathodischen Partikel passivieren [47]. Die Grenzflächeneffekte des Ultraschalls könnten in diesem Fall einen verbesserten Schutz der umliegenden Bereiche durch eine homogenere (Basis-)Schichtbildung bewirken.

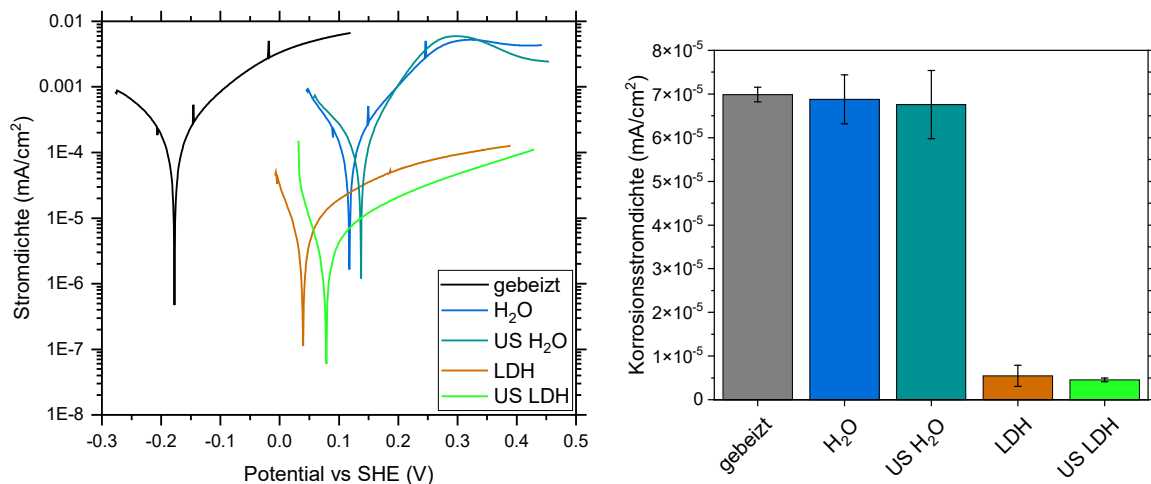


Abbildung 27. Links: In Boratpuffer (pH 8,3) aufgenommene Polarisationskurven von (US-)LDH-Schichten auf AA2024 sowie von Referenzproben die für den gleichen Zeitraum mit und ohne Ultraschallzusatz bei 60 °C in reinem Wasser behandelt wurden. Rechts: Aus Polarisationskurven bestimmte Korrosionsstromdichten.

Die LDH-Schichten und ihre molekularen Modifikationen wurden zusätzlich mittels Impedanzspektroskopie analysiert (Abbildung 28). Die Messungen an den unmodifizierten LDH-Schichten zeigen im Einklang mit den Polarisationskurven die gebildete Barrierschicht. Beide Varianten zeigen dabei nahezu gleiche Impedanzen bei niedriger Frequenz. Die hydrothermale Referenz zeigt leicht erhöhte Impedanzen im mittleren Frequenzbereich, die sich auf das in Kapitel 3.3.2 beschriebene stärkere Wachstum der Strukturen ohne Ultraschall zurückführen lassen könnten. Die Messungen an den molekular modifizierten LDH-Oberflächen bestätigen die Ergebnisse der oberflächenchemischen Analyse. Die 3 h Modifikation durch die Aminophosphonsäure führt zu einem Abbau der LDH-Struktur aus der eine deutlich verringerte Barrierewirkung resultiert. Die 5-minütige Behandlung sowie auch die Adsorption von APPA aus wässriger Lösung bei pH 7 zeigen eine Verringerung der Impedanz bei 0,1 Hz. Die Organosilanmodifikation dagegen führt zu keinem Angriff auf das LDH und bildet durch seine Vernetzung eine zusätzliche Barriere aus, die den Korrosionsschutz weiter verbessert.

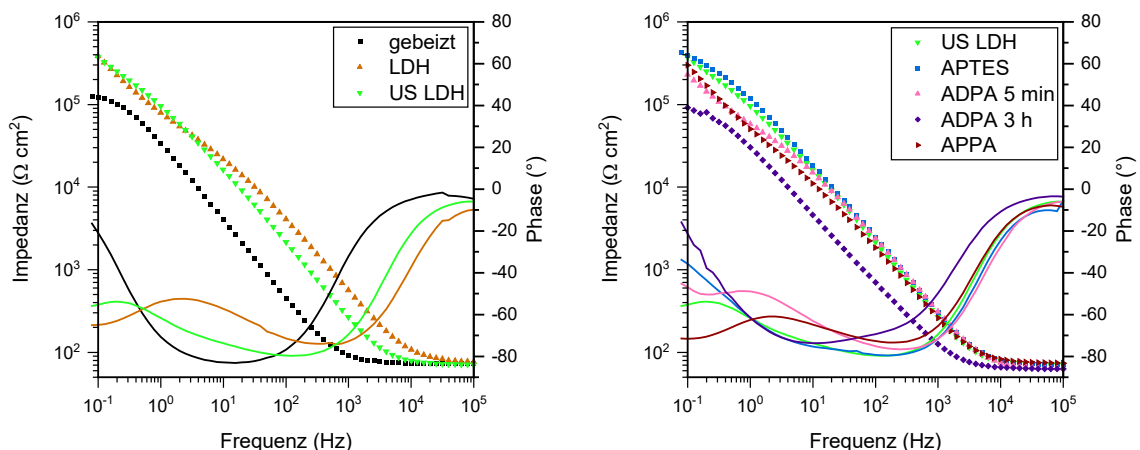


Abbildung 28. Elektrochemische Impedanzspektroskopie in Boratpufferlösungen (pH 8,3) von LDH-Schichten sowie von ultraschallunterstützt hergestellten Schichten die mit (3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) oder 12-Aminododecylphosphonsäure (ADPA) modifiziert wurden.

3.5 Adhäsionsprüfungen

Zur Abschätzung der Auswirkungen der Behandlungen auf die Verklebung oder Lackierung der Oberflächen wurden unterschiedliche Adhäsionsprüfungen durchgeführt. Die Oberflächen der konversionschemischen Ansätze auf AA2024 wurden mittels Scratch-Tests, Zug-Scherprüfung und 90° Schältest untersucht. Für die anodisierten AA7075 Substrate wurden Schältests durchgeführt. Die Ausführung der Schältests erfolgte nach 24 h Lagerung bei 40 °C und 100 % Luftfeuchte, wodurch die Nasshaftung der verklebten Oberflächen geprüft wurde.

3.5.1 Konversionsschichten und molekulare Modifikation

Die Adhäsion auf den bei 40 °C CeZr-behandelten Oberflächen wurde mittels Schältests geprüft. Abbildung 29 zeigt die entsprechende statistische Auswertung der Schälkräfte nach der Behandlung mit und ohne Ultraschallunterstützung, sowie die Schälkraft nach der Ultraschallbehandlung in reinem Wasser. Die US H₂O-Behandlung zeigt eine leichte Erhöhung der Schälkraft im Vergleich zum gebeizten AA2024 Substrat. Dieser Effekt ist vermutlich auf die veränderte Morphologie der Oberfläche zurückzuführen. Die Bildung von zusätzlichen Hydroxyfunktionen an der Oberfläche, die die Anbindung des Epoxidharzes verbessern, wäre ebenfalls möglich, allerdings zeigen die XPS-Messungen (Tabelle 2) an entsprechenden Proben keinen Hinweis auf eine zusätzliche Hydroxylierung der Oberfläche. Die CeZr-Behandlung zeigt gesteigerte Schälkräfte durch die Behandlung. Trotz der festgestellten nur geringfügigen oberflächenchemischen Modifikation wird durch den Ansatz eine deutliche Haftvermittlung erreicht. Der Ultraschallzusatz zeigt in diesem Fall keine zusätzliche Steigerung der Nasshaftung.

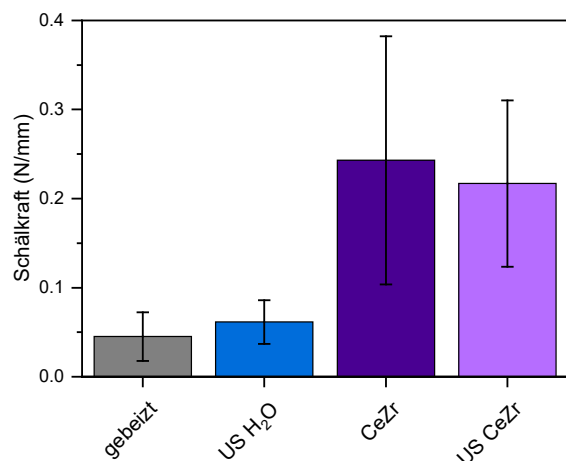


Abbildung 29. 90° Schältests an der Legierung 2024, nach (US-)CeZr-Behandlungen sowie nach US-Behandlung in reinem Wasser (Behandlung jeweils 40 °C/T-Gradient). Die klebstoffbeschichteten Proben wurden jeweils nach 24 h Alterung bei 40 °C und 100 % relativer Luftfeuchte geschält.

In Kooperation mit der Anton Paar GmbH wurden Scratch Tests an LDH-beschichteten AA2024 Oberflächen durchgeführt. Der Vergleich von Schichten mit und ohne Ultraschallunterstützung zeigte dabei eine Steigerung der festgestellten kritischen Last, ab der eine Ablösung der LDH-Schicht vom Substrat erfolgt. Durch die Ultraschallunterstützung konnte die kritische Last von

70,85 ± 5,8 mN auf 85,55 ± 7,72 mN gesteigert werden, woraus eine eindeutige Steigerung der Schichtadhäsion durch den Zusatz von Ultraschall während der Schichtbildung folgt.

Die Schältests an (modifizierten) US-LDH Oberflächen (Abbildung 30) zeigen eine verringerte Nasshaftung des Klebstoffs auf der hydrothermal hergestellten LDH-Schicht im Vergleich zum gebeizten Substrat. Durch den Zusatz von Ultraschall konnte die Nasshaftung auf der LDH-Schicht gesteigert werden. Allerdings ist keine Haftvermittlung im Vergleich zum Substrat feststellbar. Durch die unterschiedlichen molekularen Modifikationen der US LDH-Schicht wurden signifikante Steigerungen der Nasshaftung erreicht. Die 3 h ADPA Modifikation zeigt dabei das beste Ergebnis, allerdings führen die Phosphonsäuremodifikationen zu einem Abbau der LDH-Schicht (Kapitel 3.3.3). Durch die 5-minütige Behandlung, für die eine Erhaltung der LDH-Struktur gezeigt werden konnte, wird bereits eine Haftvermittlung erreicht. Die APPA-Modifikation zeigt bei ähnlichem elektrochemischem Verhalten wie die 5-minütige ADPA Modifikation (Kapitel 3.4.2) eine ausgeprägtere Haftvermittlung und stellt somit das bessere Phosphonsäure-basierte Verfahren dar. Die Silan-Modifikation durch APTES zeigt nahezu identische Schälkräfte wie die 5-minütige ADPA Modifikation. Auf Grund der Vermeidung von Ätzprozessen und der zusätzlichen Barrierewirkung bei Verwendung von APTES, ist die molekulare Modifikation von LDH-Schichten mit bifunktionellen Organosilanen die zu präferierende Variante.

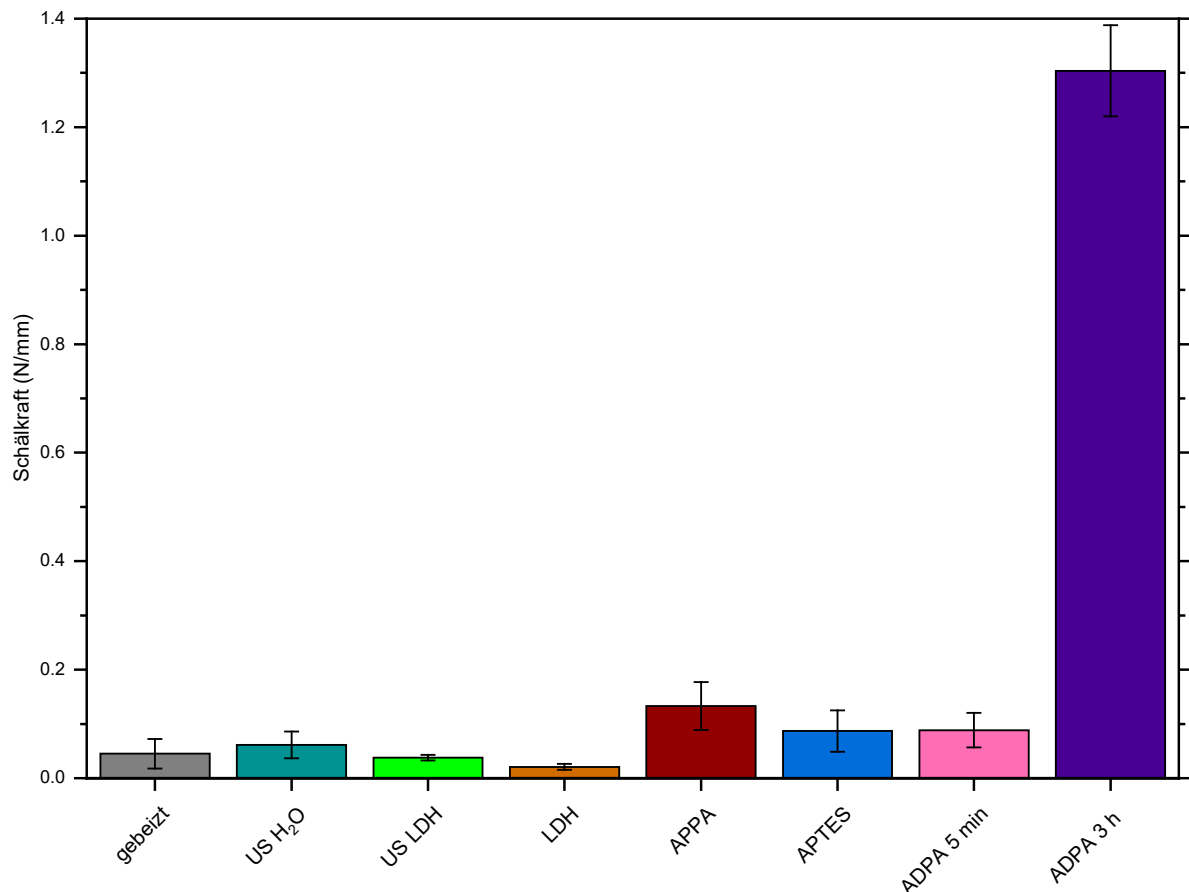


Abbildung 30. 90° Schältests an LDH-beschichteten Proben sowie nach unterschiedlichen molekularen Modifikationen von US-LDH-Schichten. Die klebstoffbeschichteten Proben wurden jeweils nach 24 h Alterung bei 40 °C und 100 % relativer Luftfeuchte geschält.

Die Oberflächen verklebter LDH und ADPA modifizierter Proben wurden nach dem Schältest zusätzlich mittels FE-REM untersucht, um die Art des auftretenden Bruchs festzustellen. Abbildung 31 zeigt die Bruchflächen der jeweiligen Substrate und der geschälten Klebstofffilme. Die Aufnahmen zeigen für keine Modifikationsvariante einen signifikanten Materialtransfer, weshalb beim Nasshaftungs-Schältest in allen Fällen von einem Adhäsionsbruch zwischen Klebstoff und LDH-Schicht ausgegangen werden kann. Durch TEM-Untersuchungen an einer klebstoffbeschichteten US LDH-Oberfläche konnte gezeigt werden, dass der Klebstoff die LDH-Strukturen vollständig benetzt und keine Defekte an der Substrat/LDH-Grenzfläche vorliegen (Abbildung 32).

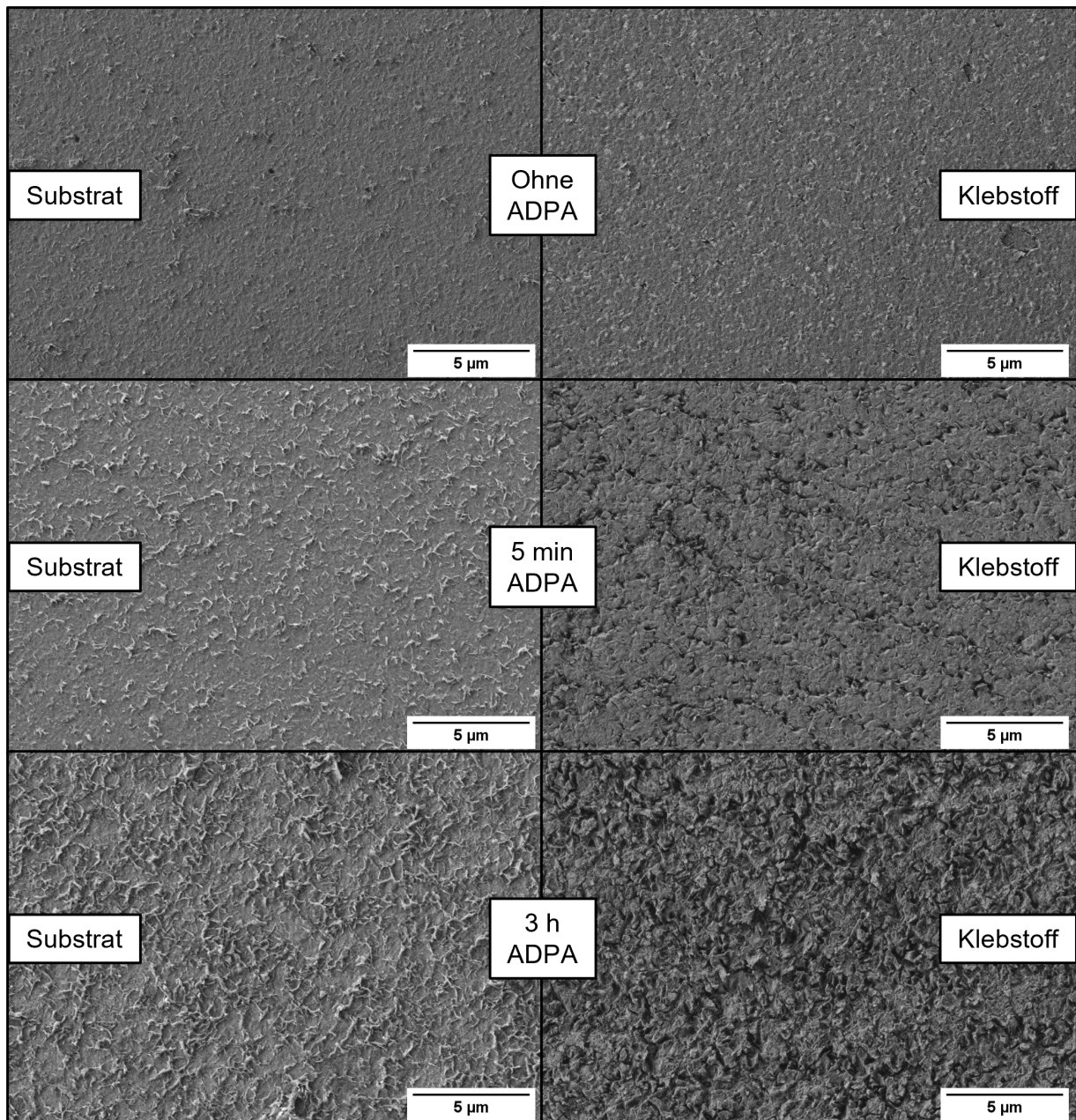


Abbildung 31. Links: FE-REM Aufnahmen von ultraschallunterstützt hergestellten und mit 12-Aminododecylphosphonsäure (ADPA) modifizierten LDH-Schichten nach Durchführung der Schältests. Rechts: Aufnahmen der jeweils zugehörigen geschälten Klebstofffilme.

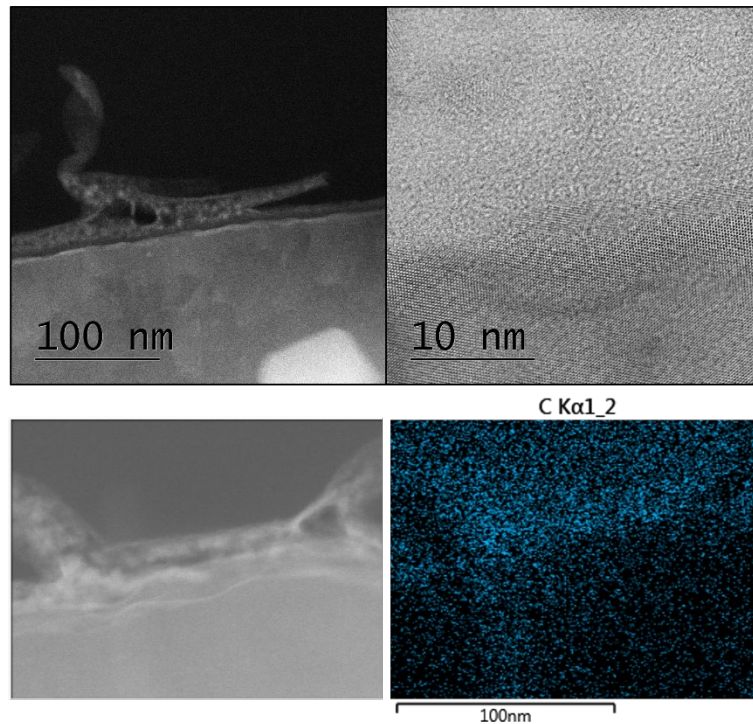


Abbildung 32. Oben: TEM-Aufnahmen eines Querschnitt einer verklebten LDH-Schicht mit Detailaufnahme der Substrat/LDH-Grenzfläche. Unten: EDX-Mapping der Kohlenstoffkonzentration am Querschnitt.

In Kooperation mit Jowat SE wurden zusätzlich Zugprüfungen nach Verklebung von LDH-beschichteten Proben mit zwei konventionellen Klebstoffsystemen durchgeführt (Abbildung 33), wobei die LDH-Beschichtung mit beiden getesteten Klebstoffsystemen eine signifikante Haftvermittlung zeigte. Die zusätzliche Modifikation mit der Aminophosphonsäure dagegen führte in Kombination mit den konventionellen Klebstoffsystemen nicht zu einer zusätzlichen Steigerung der Haftung.

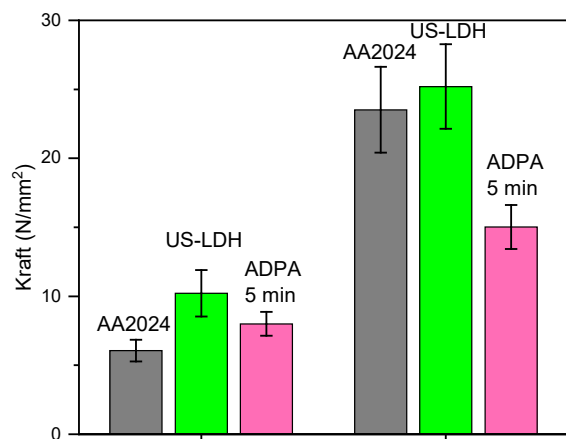


Abbildung 33. In Kooperation mit Jowat SE durchgeführte Zugprüfungen an unterschiedlich behandelten AA2024 Proben nach Verklebung mit zwei verschiedenen konventionellen Klebstoffsystemen.

3.5.2 Anodisierte AA7075-Proben nach Ultraschall-Vorbehandlung

Die Schältests von jeweils 5 in Schwefelsäure anodisierten Proben, die ohne bzw. unter Ultraschalleinkopplung (200 W_{el}) vorbehandelt wurden, sind in Abbildung 34 dargestellt. Beide Vorbehandlungswege zeigten eine dynamische Entwicklung der Schälkräfte ohne Ausbildung eines stationären Zustandes. Die maximalen Schälkräfte sind gering und erreichen 64 – 128 mN/mm (0 W_{el}) bzw. 75 – 127 mN/mm (200 W_{el}) bei Zuglängen unter meist 5 mm.

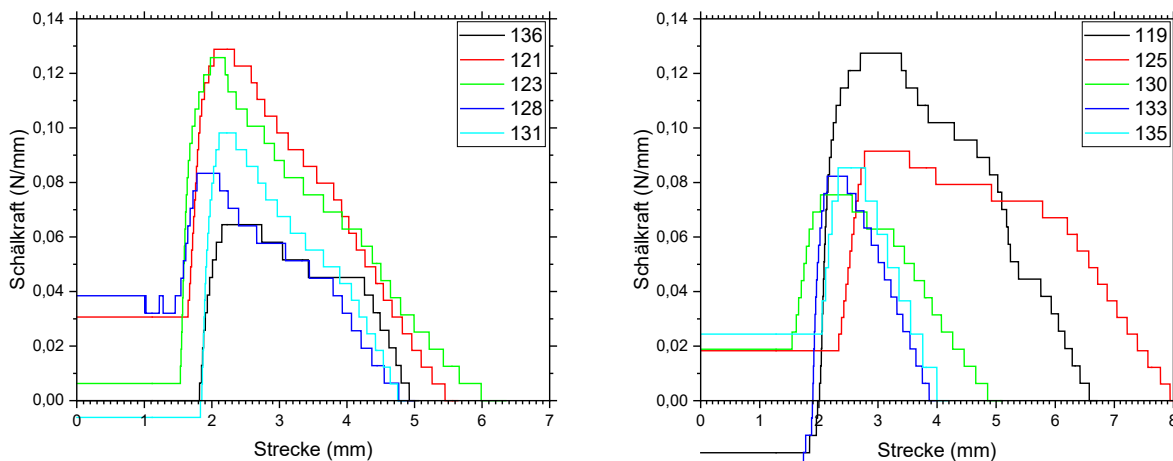


Abbildung 34. Schältestversuche an anodisierten AA7075-Proben. Ultraschalleistung: a) 0 W_{el} und b) 200 W_{el}.

3.6 Korrosive Delaminationsprüfung (modifizierter)

Konversionsschichten

Um den erzielten Korrosionsschutz für Verklebungen und Lackierungen zu beurteilen wurden zusätzlich zu Adhäsionstests und elektrochemischer Analytik Korrosionsuntersuchungen mit Klebstoff-beschichteten Oberflächen durchgeführt. Dazu wurden analog zur Präparation für die Schältests freistehende Klebstofffilme auf den unterschiedlich behandelten Oberflächen hergestellt und mit einem definierten Defekt (durch die Beschichtungen bis in das Substrat) versehen. Die so präparierten Prüfkörper wurden unter stark korrosiven Bedingungen gelagert und der Fortschritt der vom Defekt ausgehenden korrosiven Delamination beobachtet. Abbildung 35 zeigt exemplarisch Prüfkörper vor und nach der Delaminationsprüfung.

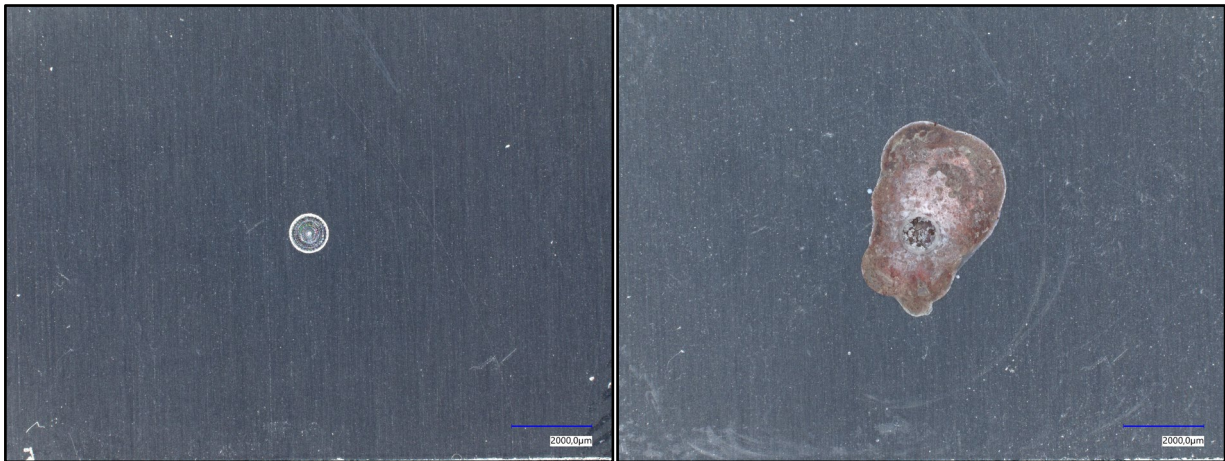


Abbildung 35. Exemplarische Darstellung von klebstoffbeschichteten AA2024 Proben mit präparierten Defekten. Links: Vor der Lagerung in 3,5 % NaCl-Lösung bei 40 °C. Rechts: Korrosive Delamination ausgehend vom Defekt nach mehrtägiger Lagerung in der Lösung.

Die Auswertung der Versuche erfolgte durch Messung der sichtbar delaminierten Fläche nach 8 Tagen Immersion im korrosiven Medium (Abbildung 36). Entgegen den Ergebnissen der elektrochemischen Charakterisierung zeigt bei der Delaminationsprüfung der Ce/Zr-basierten Ansätze die Behandlung bei der niedrigeren Temperatur das beste Ergebnis. Obwohl bei diesen Ansätzen eine verringerte Maskierung und resultierend daraus auch elektrochemische Inhibition gezeigt werden konnte, wird die korrosive Delamination des Klebstoffs bei diesen Varianten am besten inhibiert. Am Beispiel der CeZr-Behandlung konnte dabei ein deutlicher zusätzlicher Schutz durch die Ultraschallunterstützung gezeigt werden. Die Begründung für das gegensätzliche Verhalten zur elektrochemischen Charakterisierung könnte dabei in einem verringerten Schutz durch die Klebstoffschicht bei den schlechter abschneidenden Behandlungen liegen, durch den Wasser bzw. korrosiver Elektrolyt schneller an die Grenzfläche gelangen. Die Delaminationsprüfungen der LDH-beschichteten Oberflächen bestätigten diese Theorie. Der Vergleich der LDH-Beschichtungen mit und ohne Ultraschall zeigt einen sehr deutlichen positiven Einfluss des Ultraschalls auf den Korrosionsschutz des Aluminium-Klebstoffverbunds. Im Vergleich zum gebeizten Substrat zeigt allerdings lediglich die 3 h ADPA modifizierte LDH-Variante eine signifikante Inhibition der korrosiven Delamination, obwohl diese in der elektrochemischen Analyse das mit Abstand schlechteste Ergebnis erzielte. Der Effekt lässt sich mit der deutlich besseren Adhäsion des Klebstoffs bei dieser Modifikationsvariante erklären, die einen effektiveren Schutz der Grenzfläche durch den Klebstoff selbst bietet. Durch die Zugtests konnte gezeigt werden, dass die LDH-Schichten (unter trockenen Bedingungen) grundsätzlich eine zusätzliche Haftvermittlung bieten können. Offen bleibt, ob bei geeigneter molekularer Modifikation (die die LDH-Schicht erhält, z.B. die gezeigte Organosilanmodifikation) der gleiche Effekt auch bei Nasshaftung und korrosiver Delamination erzielt werden kann, oder die LDH-Schicht selbst die Korrosion/Enthaftung in Gegenwart von Wasser fördert.

Insgesamt zeigt die Delaminationsprüfung, dass die Ultraschallunterstützung trotz ihres scheinbar geringen Einflusses auf das Schichtwachstum signifikant zur Inhibition der korrosiven Delamination beiträgt.

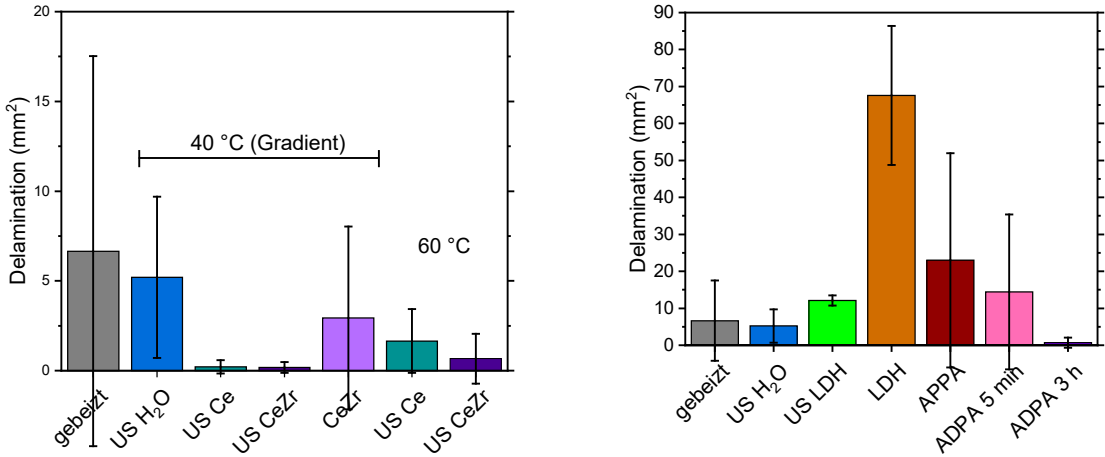


Abbildung 36. Statistische Auswertung der delaminierten Fläche nach der 8-tägigen Delaminationsprüfung.

4. Zusammenfassung

In diesem Projekt wurde der Einfluss einer Ultraschallanwendung bei chemischen Vorbehandlungen von Aluminiumlegierungen auf die Oberflächengüte untersucht, um eine Verbesserung des Systemverhaltens nach einer Lackierung oder Verklebung zu erreichen. Im Speziellen wurde die Beschallung von AA7075 beim alkalischen Beizen sowie die Konversionsschichtbildung auf AA2024 untersucht. Dabei konnten bestimmte Bedingungen bei beiden Prozessen identifiziert werden, die zu einer Entfernung oberflächennaher Partikel führen bzw. diese für eine nachfolgende Lack-/Klebstoffbeschichtung vorteilhaft maskieren. Entscheidend sind neben der Ultraschallintensität (Leistung) die Reaktionstemperatur, -zeit und -partner (Chemie).

Die chemische Vorbehandlung von Aluminiumlegierungen stellt einen entscheidenden Prozess bei der Oberflächenbehandlung dar und beeinflusst maßgeblich die Funktionsfähigkeit und Stabilität von danach aufgetragenen Lackschichten oder Klebstoffen. Insbesondere können in der Legierung enthaltene Partikel (intermetallische Phasen und andere Ausscheidungen) die homogene Benetzung dieser Systeme auf den Oberflächen stören, wenn sie nicht in der Vorbehandlung entfernt oder maskiert werden können.

Die Anwendung von Ultraschall ist eine etablierte Technologie um zusätzliche Energie (Wärme) oder mechanische Kräfte (Druck, Scherkräfte, lokale Strömungen) berührungslos in Systeme einzubringen. In diesem Projekt wurde Ultraschall gezielt an zwei Stellen der Vorbehandlung eingesetzt, um störende Partikel von den Oberflächen zu entfernen oder zu maskieren, so dass eine gesteigerte Korrosionsbeständigkeit und/oder Klebfestigkeit resultiert.

Zur Entfernung von Partikeln intermetallischer Phasen aus der Oberfläche wurde im Vorbehandlungsschritt der alkalischen Beize eine Einkopplung von Ultraschall realisiert. Die eingetragene Energie wurde über ein Eisbad abgeführt, so dass sich die Probe während der Bearbeitungszeit nicht wesentlich erwärmte (Raumtemperatur) bzw. über ein Wasserbad eine Temperatur von 50°C gehalten wurde.

Mit zunehmender Reaktionszeit kommt es zu einer Muldenbildung (Ätzlöcher), welche zu einer allgemeinen Aufrauung der Proben führt. Mit Reaktionszeiten von unter einer Minute kann dies vermieden werden.

Es hat sich gezeigt, dass der Einsatz von Ultraschall ähnlich wie die Steigerung der Reaktionstemperatur zu einer Erhöhung der Abtragsrate (Massenverlust vor/nach dem Beizen) führt. Über den untersuchten Leistungsbereich (0 – 200 W_{el}) stieg der Abtrag exponentiell an, wobei dies bei Reaktionstemperaturen von 50°C deutlich sichtbar war, während er bei Raumtemperatur nur gering (eher linear) anstieg.

REM-Aufnahmen nach der Vorbehandlung zeigten uneinheitliche Oberflächenzustände mit Partikeln und/oder Löchern, je nach Position auf dem Substrat. Erst eine detaillierte Betrachtung von Vorher/Nachher-Bildern ergab (über kurze Zeiten) folgende Prozesse:

- a) Teilweise Auflösung von Partikeln, die sich gegenüber der Matrix bevorzugt auflösen (unedlere intermetallische Phasen) – z.T. auch quer durch Partikel
Die Partikel werden kleiner.

- b) Hofbildung um Partikel, die sich gegenüber der Matrix kathodisch verhalten (edlere intermetallische Phasen)
Partikelgröße bleibt gleich, Hof vergrößert sich
- c) Vollständige Auflösung oder Entfernung von Partikeln durch die o.g. Prozesse unter potentieller mechanischer/hydrodynamischer Unterstützung durch Ultraschall
- d) Freilegen von Partikeln durch Matrixabtrag, dies führt zu neuen und/oder scheinbar größeren Partikeln
- e) Vergrößerung von vorhanden Löchern, wahrscheinlich durch nicht sichtbare Partikel nach (b)

Es konnten keine Bedingungen gefunden werden, bei denen nach der Vorbehandlung keine Partikel mehr auf der Oberfläche gefunden werden konnten. Bei Vorbehandlungen mit 50°C verstärkt der Ultraschall den generellen Abtrag, so dass eine gezielte Entfernung unmöglich erscheint und ständig tiefer liegende Partikel freigelegt werden.

Erfolgt die Vorbehandlung bei Raumtemperatur und unter Verwendung von Additiven (kommerzielles System), so kann die Abtragsrate auch bei höheren Ultraschalleistungen gering gehalten werden, so dass eine gezielte Partikelmanipulation möglich erscheint.

Nach dem Beizen/Dekapieren verbleiben überwiegend edlere Partikel auf der Oberfläche. Ohne Ultraschalleinsatz beim Beizen sind sie auch nach einer Anodisation auf der Oberfläche sichtbar während sich nach einer Ultraschall-unterstützten Beize nur die Löcher der entsprechenden Partikel finden lassen.

Die Passivität der erhaltenen Oberflächen konnte im Falle der Schwefelsäureanodisation durch den vorherigen Ultraschalleinsatz um ca. eine Größenordnung erhöht werden, während sie bei der Phosphorsäureanodisation eher abnahm. Die Haftfestigkeiten waren jedoch unter allen Herstellungsbedingungen niedrig.

Die Ultraschall-unterstützte Oberflächenhomogenisierung durch Maskierung intermetallischer Partikel erfolgte in zwei unterschiedlichen Ansätzen basierend auf der Behandlung in Ce/Zr-haltigen Lösungen und der Erzeugung von LDH-Schichten. Für die erzeugten LDH-Schichten wurde zusätzlich die molekulare Modifikation der Oberflächen mittels verschiedener Aminophosphonsäuren und eines Organosilans untersucht.

Durch die Ce/Zr-basierten Behandlungen konnten kathodische intermetallische Phasen gezielt maskiert werden, wodurch sowohl in der elektrochemischen Messung an der Legierungsoberfläche, als auch im Delaminationsversuch nach erfolgter Verklebung, eine deutliche Korrosionsinhibition erzielt werden konnte. Durch den Einsatz des Hochleistungsultraschalls konnte kein gesteigertes Schichtwachstum herbeigeführt werden. Dennoch führte der Zusatz des Ultraschalls zu einer Steigerung der Korrosionsinhibition, auch nach dem Verkleben der Oberflächen. Eine Erhöhung der Temperatur von 40 °C auf 60 °C führte zu gesteigertem Schichtwachstum und daraus folgend besserer elektrochemischer Korrosionsinhibition, allerdings zeigten die verklebten Proben keine verbesserten Eigenschaften durch die Temperaturerhöhung. Insgesamt erwies sich die Behandlung in reiner Cernitratlösung als vorteilhaft gegenüber der Cer/Zirkoniumoxynitrat-Mischlösung, da durch den Zusatz des Zirkoniums keine signifikante Verbesserung der Schichtbildung oder der Korrosionsinhibition festgestellt werden konnte.

Die Konversion durch LDH-Schichten zeigte einen deutlich stärkeren Einfluss des Ultraschalls auf die Eigenschaften der erzeugten Oberflächen. Die Behandlung führte zur Bildung einer geschlossenen homogenen Schicht auf der Legierungsoberfläche, wobei auch in diesem Fall kein gesteigertes Wachstum durch den Ultraschall festgestellt werden konnte. Dennoch konnte sowohl elektrochemisch als auch im Delaminationsversuch eine deutliche Verbesserung der Eigenschaften durch den Ultraschall festgestellt werden. Die elektrochemische Analyse zeigte dabei die Bildung einer effektiven Barrierschicht. Die Delaminationsversuche an verklebten Proben zeigte, dass die LDH-Oberflächen trotz deutlicher Verbesserung durch den Ultraschall zum vermehrten Auftreten korrosiver Delamination führte. Dieses Versagen der verklebten Oberflächen konnte auf eine mangelhafte Nasshaftung des Klebstoffs auf der LDH-Oberfläche zurückgeführt werden. Durch die Modifikation der Oberflächen mit Aminophosphonsäuren konnte die Nasshaftung und der Schutz vor korrosiver Delamination deutlich verbessert werden. Allerdings wurden die LDH-Schichten bei der Modifikation mittels Phosphonsäuren geätzt, wodurch die LDH-Struktur zerstört und die elektrochemische Barriere Wirkung deutlich verringert wurde. Der verbesserte Schutz vor korrosiver Delamination wird daher nur durch die verbesserte Nasshaftung des Klebstoffs verursacht. Durch die Verwendung eines vernetzenden Organosilans zur molekularen Modifikation konnte eine Haftvermittlung bei gleichzeitiger Verbesserung der elektrochemischen Barriere Wirkung erreicht werden.

Insgesamt ergaben die Untersuchungen, dass der Einsatz von Hochleistungsumschall während der Konversionsschichtbildung auf Aluminiumlegierungen nicht zu einer Steigerung des Schichtwachstums führt. Der Einsatz sollte daher unter Bedingungen erfolgen, die auch ohne Ultraschall zu einer Schichtbildung führen. Obwohl das Wachstum selbst nicht unterstützt wird, konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz von Ultraschall die Schichtadhäsion (sowohl zum Substrat als auch zur weiteren organischen Beschichtung) und die erreichte Korrosionsinhibition signifikant gesteigert werden können. Dieser Effekt des Ultraschalls ist vermutlich auf eine verbesserte Homogenität der erzeugten Schichten zurückzuführen.

5. Ausblick

Die Ultraschall-gebeizten und anodisierten Proben wiesen zwar Partikel-freie Oberflächen auf, jedoch waren die Adhäsionseigenschaften (SAA) schlecht. Grund dafür kann die „glasartige“ Oberflächenstruktur sein. Entsprechende Versuche mit PAA-Proben konnten innerhalb des Projektzeitraums nicht mehr realisiert werden und sollten in weiterführenden Untersuchungen nachgeholt werden. Es ist aber aufgrund der ähnlichen Oberflächen (REM-Aufnahmen) anzunehmen, dass auch diese ein schlechtes Adhäsionsverhalten aufweisen. Daher sollte in zukünftigen Arbeiten die Anodisation soweit angepasst werden, dass wieder strukturiertere Oberflächen entstehen. Mit entsprechenden Proben sollten dann die Adhäsions- sowie Korrosionstests wiederholt werden.

Die Anwesenheit von Kupfer während der Anodisation wird allgemein als schädlich angesehen. Daher sollten weitere Untersuchungen zur Anwesenheit von Kupfer-Ionen bei der Anodisierung erfolgen, um die erhöhten Widerstände der porösen Schicht zu bestätigen und deren Entstehung zu klären.

Die ultraschallgestützte Schichtabscheidung zeigt hinsichtlich des erzielbaren Korrosionsschutzes sowie der Beschichtungszeiten Vorteile gegenüber der vergleichbaren Beschichtung ohne Ultraschall.

Die durchgeführten Versuche beschränkten sich auf die direkte Beschallung von ca. 4 cm² großen Probenflächen mit einer Sonotrode (Ultraschallfinger) im optimalen Abstand von 1 cm. Für eine industrielle Anwendung sind daher weitergehende Untersuchungen mit größeren Abständen sowie deutlich größeren Flächen notwendig. Dabei sollten auch mehrere Ultraschallquellen (Arrays) eingesetzt und andere US-Frequenzbereiche einbezogen werden.

Der apparative Aufwand bei der technisch relevanten Flächenvergrößerung mag für eine Umsetzung in der industriellen Praxis problematisch sein. Als effiziente Alternative erscheint in diesem Fall die Ultraschallanregung von Beschichtungslösungen, die dann über ein etabliertes Verfahren (Tauchen, elektrochemische Abscheidung, Sprühverfahren, ...) homogen auf großen Flächen applizierbar sind. Hierbei würde dann zum Beispiel im Durchlauf, die Beschichtungslösung durch Ultraschall in einen reaktiven Zustand versetzt bzw. korrosionsschützende Nanopartikel besonders homogen dispergiert.

Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen für KMU

Nach aktuellem Stand der Technik kommen Oberflächeneigenschaften eine immer größere Bedeutung zu, die vom Material selbst nicht mehr darstellbar sind. Dementsprechend werden Oberflächenverfahren stetig gesucht und weiterentwickelt. Im Bereich von Aluminiumlegierungen sind unter anderem die Ausbildung von korrosionsstabilen Anodisier- und Konversionsschichten, sowie die nachfolgende Lackierung bzw. Verklebung dieser Oberflächen (mit anderen Materialien), wichtige Prozesse. Dabei ist es entscheidend, dass die Lacke oder Klebstoffe die Oberfläche(n) gut benetzen und dass es keine Defekte in diesen Schichten gibt, welche der Ausgangspunkt für Materialversagen, wie Adhäsionsbrüche oder Korrosion, sein können. Intermetallische Phasen, die in den Legierungen vorkommen, können aufgrund ihrer unterschiedlichen Chemie solche Defekte hervorrufen und sollten daher von den Oberflächen entfernt oder maskiert werden.

Die in diesem IGF-Vorhaben 21700 N eingesetzte Ultraschalltechnik ist eine etablierte Technologie, die als zusätzliche Komponente ohne große Änderungen in vorhandene Anlagen zur Oberflächenbehandlung von Aluminiumlegierungen integriert werden kann.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die Anwendung von Ultraschall den Beizabtrag in der alkalischen Beize erhöhen kann, wie dies sonst nur unter Temperaturerhöhung möglich ist. Darüber hinaus können nach einer folgenden Anodisation Oberflächen erhalten werden, die keine Partikel intermetallischer Phasen mehr aufweisen. Für die oberflächenchemische Konversion konnte gezeigt werden, dass Ultraschall-basierte Prozesse zur Verbesserung der Eigenschaften der Konversionsschichten (sowie der lackierten/verklebten Werkstoffe) genutzt werden können. Die entwickelten Prozesse sind dabei mit geringem Aufwand reproduzierbar und bieten Vorteile gegenüber konventionellen Ansätzen.

Auf dem stark durch KMU geprägten Markt der Oberflächentechnik und des Korrosionsschutzes von Aluminiumwerkstoffen können die KMU durch den Einsatz dieser innovativen Ultraschall-basierten Prozesse Wettbewerbsvorteile erzielen. Durch die Bereitstellung von qualitativ hochwertigeren Oberflächen, die keine Partikel mehr auf der Oberfläche aufweisen bzw. deren Partikel effektiv maskiert wurden, kann ein homogeneres Benetzungsverhalten mit Lacken oder Klebstoffen erzielt werden. Daraus ergeben sich verbesserte Systemeigenschaften wie Korrosionsschutz oder (Kleb-)Festigkeit, durch die auch neue Anwendungsfelder erschlossen werden können. Zusätzlich können sich Kosteneinsparungen durch die Verringerung der Temperatur von Vorbehandlungsbädern ergeben. Die Prozesse sind zudem wasserbasiert, nichttoxisch und verwenden nur geringe Konzentrationen, so dass keine aufwendige Abwasserbehandlung notwendig ist. Auch dies stellt unter ökologischen und ressourceneffizienten Gesichtspunkten einen Vorteil und Imagegewinn für die KMU dar.

Die in diesem Projekt herausgearbeiteten Erkenntnisse zur molekularen Modifikation von (LDH-) Oberflächen bieten KMU zusätzlich Vorteile bei der Umsetzung innovativer Beschichtungsprozesse.

Transfer der Forschungsergebnisse

- Durchgeführte Maßnahmen:

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Zeitraum
Treffen des projektbegleitenden Ausschusses	Diskussion der Resultate Hinweise und Steuerung durch die beteiligten KMU	In den Forschungsstellen oder in den Unternehmen	08.09.2021 03.03.2022 13.10.2022 11.05.2023 19.10.2023 21.03.2024
Berichte im Arbeitskreis „Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminium und Magnesium“ der GfKORR e.V.	Vorstellung und Diskussion mit Kollegen aus Forschung und Wirtschaft; Einbindung weiterer KMU	AK-Sitzungen in Unternehmen oder Forschungseinrichtungen	20.09.2022
Tagungsbeiträge (Vorträge, Poster)	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Diskussion in der „Scientific Community“, Kontakt zu weiteren KMU	Poster EUROCORR 2022, Berlin	28.08 – 01.09.2022
		Vortrag ASST 2023, Stockholm	21. – 25.05.2023
		Vortrag EUROCORR 2023, Brüssel	27. – 31.08.2023
		Vortrag EURADH/WCARP 2023, Garmisch-Partenkirchen	10. – 13.09.2023
Publikationen in Fachzeitschriften	Nationale und internationale Verbreitung der Forschungsergebnisse, wissenschaftlicher Austausch	L. Ruhm, J. Löseke, P. Vieth, T. Prüßner, G. Grundmeier, 2024 , Applied Surface Science, 670, 160655	06.07.24
Internetdarstellung der Forschungsergebnisse mit laufender Aktualisierung	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Projektseite im Rahmen der Internetpräsenz der Antragsteller	laufend
Publikation in Verbandszeitschrift	Vorstellung in Wirtschaft	Besser Lackieren 14/2022	06.09.2022

- Geplante Maßnahmen:

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Zeitraum
Schlussbericht im Arbeitskreis „Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminium und Magnesium“ der GfKORR e.V.	Vorstellung und Diskussion mit Kollegen aus Forschung und Wirtschaft; Einbindung weiterer KMU	AK-Sitzung in Unternehmen oder Forschungseinrichtungen	25.-26.09. 2024
Tagungsbeiträge (Vorträge, Poster)	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Diskussion in der „Scientific Community“, Kontakt zu weiteren KMU	Oberflächentage, Korrosionsschutz-Symposium	Ab 2024
Publikationen in Fachzeitschriften	Nationale und internationale Verbreitung der Forschungsergebnisse, wissenschaftlicher Austausch	Metalloberfläche, Galvanotechnik, Materials and Corrosion, Surf. Coat. Technol., Electrochim. Acta, Jahrbuch Oberflächentechnik	Ab 2024
Internetdarstellung der Forschungsergebnisse mit laufender Aktualisierung	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Projektseite im Rahmen der Internetpräsenz der Antragsteller	laufend

Einschätzung der Realisierbarkeit des Transferkonzepts

Schon während der Projektlaufzeit hat bei den Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses eine kontinuierliche und rege Diskussion der durchgeführten Arbeiten und erreichten Resultate mit den beteiligten Mitgliedern stattgefunden. Eine Übertragung relevanter Erkenntnisse in die industrielle Praxis erscheint daher als gegeben. Weitere Maßnahmen zur Verwertung und Verbreitung der Projektergebnisse in größerer Breite sind im Anschluss an das Projekt wie oben aufgelistet vorgesehen.

Die auf Basis der durchgeführten Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse wurden bereits durch Publikationen und Tagungsbeiträge einer breiten akademischen und industriellen Öffentlichkeit zugänglich gemacht. Die weiteren geplanten Maßnahmen knüpfen an diesen erfolgreichen Transfer an. Zusätzliche Publikationen basierend auf den im Abschlussbericht dargestellten Ergebnissen zur Ultraschall-unterstützten Vorbehandlung sowie US-basierten Konversionschemie sollen dies umsetzen. Dazu gehört auch ein entsprechender Beitrag im Rahmen der Sitzung des Arbeitskreises „Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminium und Magnesium“ der GfKORR e.V..

Durch die Integration der Forschungsergebnisse in die Aus- und Weiterbildungsangebote der beteiligten Forschungsstellen können die Ergebnisse über einen weiteren Kanal verbreitet werden. Dabei werden auch potentielle Anwender erreicht, welche keinen direkten Zugang zu den Ergebnissen des Projekts haben oder suchen.

Wesentlich für eine direkte Umsetzung der in diesem Projekt erhaltenen Ergebnisse ist eine erfolgreiche und ökonomisch tragfähige Skalierung der US-unterstützten Prozesse in industriellen Anlagen. Die im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Partner sehen dies als schwierig aber machbar an. Die Forschungseinrichtungen werden weiterhin Aktivitäten in dieser Forschungsrichtung durchführen und stehen Industriepartnern für weitere Kooperationen oder bilaterale Forschungsvorhaben sowie Auftragsforschung zur Verfügung.

Dementsprechend wurden bereits erste Ideen für ein Nachfolgeprojekt diskutiert, welches den Ansatz der ultraschallunterstützten Dünnschichtapplikation (siehe Ausblick) weiterverfolgt. Dabei dient dann die Ultraschallanregung eher der Einstellung des Zustands der Beschichtungslösung und nicht der direkten Schichtbildung auf der Legierung. Eine weitere Idee besteht in der Nutzung des generierten Wissens zu den Eigenschaften von in kurzen Zeiten abgeschiedenen LDH-Schichten für die weitere Entwicklung nanokristalliner Beschichtungen.

Verwendung der Zuwendung

Das wissenschaftliche Personal der Forschungsstelle 1 wurde planmäßig eingesetzt. Während der Projektlaufzeit wurden 1 promovierter wissenschaftlicher Mitarbeiter mit 30 Personenmonaten (PM), 1 Metallograph mit 1,5 PM sowie 1 Chemotechniker mit 5,8 PM beschäftigt. Die durchgeführten Arbeiten waren angemessen und für die erfolgreiche Bearbeitung des Projektes erforderlich.

Das wissenschaftliche Personal der Forschungsstelle 2 wurde planmäßig eingesetzt. Während der Projektlaufzeit wurden 1 Wissenschaftler mit 30 Personenmonaten (PM), 1 Metallograph mit 1,5 PM sowie ein Chemotechniker mit 7 PM beschäftigt. Die durchgeführten Arbeiten waren angemessen und für die erfolgreiche Bearbeitung des Projektes erforderlich.

Förderhinweis

Das Projekt wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) unter der Nummer 21700 N gefördert.

Literaturverzeichnis

- [1] F. Ostermann, Anwendungstechnologie Aluminium, Springer-Verlag, 2.Auflage, 2007.
- [2] C. Kammer, Aluminium Taschenbuch Band 3: Weiterverarbeitung und Anwendung, Beuth Verlag, 17. Auflage, 2014.
- [3] E. Starke Jr. und J. Staley, *Prog. Aerospace. Sci.*, Bd. 32, pp. 131-172., 1996.
- [4] J. Hirsch, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, Bd. 24, pp. 1995-2002, 2014.
- [5] B. Klein, Leichtbau-Konstruktion: Berechnungsgrundlagen und Gestaltung, 10th ed., Springer-Verlag, 2013.
- [6] D. Potter, „Primary Adhesively Bonded Structure Technology (PABST),“ in *Design Handbook for Adhesive Bonding*, Douglas Aircraft Co Long Beach Ca, 1979.
- [7] G. Habenicht, Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen, Springer-Verlag, 2013.
- [8] C.-N. Liu, M. Wiesener, I. Giner und G. Grundmeier, *Frontiers in Materials*, Bd. 2, p. 68, 2015.
- [9] A. Anthes, O. Harper und W. Fürbeth, *Galvanotechnik*, pp. 1327-1336, 7/2018.
- [10] C. Lin und S. Fang, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 152, pp. B54-B59, 2005.
- [11] C.-S. Lin und W.-J. Li, *Mater. Trans.*, Bd. 47, p. 1020–1025, 2006.
- [12] T. Ishizaki und N. Saito, *Langmuir*, Bd. 26, p. 9749–9755, 2010.
- [13] L. Lei, X. Wang, Q. Tang, S. Chen, Z. Zhu und L. Xu, *Surf. Interface Anal.*, Bd. 46, p. 556–563, 2014.
- [14] E. Skorb, D. Shchukin, H. Moehwald und D. Andreeva, *Langmuir*, Bd. 26, p. 16973–16979, 2010.
- [15] A. Bjørgum, F. Lapique, J. Walmsley und K. Redford, *Int. J. Adhesion Adhesives*, Bd. 23, p. 401–412, 2003.
- [16] S. Abrahami, Cr(VI)-free pre-treatments for adhesive bonding of aerospace aluminium alloys.
- [17] A. Mattig, Metallkleben: Grundlagen Technologie Prüfung Verhalten Berechnung Anwendungen, Springer-Verlag, 2013.
- [18] T. Kikuchi, D. Nakajima, O. Nishinaga und S. Natsui, *CNANO*, Bd. 11, pp. 560-571, 2015.
- [19] N.-Q. Zhao, X.-X. Jiang, C.-S. Shi, J.-J. Li, Z.-G. Zhao und X.-W. Du, *J. Mater. Sci.*, Bd. 42, p. 3878–3882, 2007.
- [20] M. Kashi, und A. Ramazani, *J. Phys. D*, Bd. 38, p. 2396, 2005.
- [21] J. O’Sullivan und G. Wood, *Proc. Roy. Soc. A*, Bd. 317, p. 511–543, 1970.

- [22] T. Aerts, T. Dimogerontakis, I. de Graeve, J. Fransaer und H. Terry, *Surf. Coat. Tech.*, Bd. 201, p. 7310–7317, 2007.
- [23] I. Maege, E. Jaehne, A. Henke, H.-J. Adler, C. Bram, C. Jung und M. Stratmann, *Prog. Org. Coat.*, Bd. 34, p. 1–12, 1998.
- [24] D. Andreeva, D. Sviridov, A. Masic, H. Möhwald und E. Skorb, *Small*, Bd. 8, p. 820–825, 2012.
- [25] H. Xu, B. Zeiger und K. Suslick, *Chem. Soc. Rev.*, Bd. 42, p. 2555–2567, 2013.
- [26] E. Skorb, D. Shchukin, H. Moehwald und D. Andreeva, *Nanoscale*, Bd. 2, p. 722–727, 2010.
- [27] J. Kopf, S. Ulasevich, O. Baidukova, Y. Zhukova, J. Dunlop, P. Fratzl, P. Rikeit, P. Knaus, S. Poznyak, D. Andreeva und E. Skorb, *Adv. Eng. Mater.*, Bd. 18, p. 476–483, 2016.
- [28] J. Gensel, T. Borke, N. Pérez, A. Fery, D. Andreeva, E. Betthausen, A. Müller, H. Möhwald und E. Skorb, *Adv. Mater.* 24, Bd. 24, p. 985–989, 2012.
- [29] E. Skorb, O. Baidukova, A. Goyal, A. Brotchie, D. Andreeva und H. Mohwald, *J. Mater. Chem.*, Bd. 22, p. 13841–13848, 2012.
- [30] J. von Czarnecki, M. von Hayek-Boelingen, H.-J. Gudladt und H. Schenkel, *Adhäsion-Kleben & Dichten*, Bd. 48, p. 36–39, 2004.
- [31] N. Birbilis und R. G. Buchheit, *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 152, pp. B140-B151, 2005.
- [32] P. Thissen, M. Valtiner und G. Grundmeier, *Langmuir*, Bd. 26, pp. 156-164, 2010.
- [33] M. Maxisch, P. Thissen, M. Giza und G. Grundmeier, *Langmuir*, Bd. 27, pp. 6042-6048, 2011.
- [34] K. Wapner, M. Stratmann und G. Grundmeier, *Int. J. Adhes. Adhes.*, Bd. 28, pp. 59-70, 2008.
- [35] A. Rudolf, J. Gehrke, W.-D. Kaiser, H. Kleinert und I. Jansen, *Adhäsion-Kleben & Dichten*, Bd. 47, p. 40–44, 2003.
- [36] A. C. Bouali, M. H. Iuzviuk, M. Serdechnova, K. A. Yasakau, D. F. Wieland, G. Dovzhenko, H. Maltanova, I. A. Zobkalo, M. G. S. Ferreira und M. L. Zheludkevich, „Zn-Al LDH growth on AA2024 and zinc and their intercalation with chloride: Comparison of crystal structure and kinetics,“ *Applied Surface Science*, Bd. 501, p. 144027, 2020.
- [37] H. Yunsen, Y. Bingyan, C. Fei und H. Xiaozh, „NaOH etching and resin pre-coating treatments for stronger adhesive bonding between CFRP and aluminium alloy,“ *Composites Part B*, Bd. 178, p. 107478, 2019.
- [38] O. Çakır, „Chemical Etching of Al7075 Alloy with NaOH,“ in *Recent Advances in Mechanical Engineering*, 2023, pp. 713-720.
- [39] S. Verdan, G. Burato, M. Comet, L. Reinert und H. Fuzellier, *Ultrasonics Sonoelectrochemistry*, Bd. 10, p. 291, 2003.

- [40] V. Moutarlier, R. Viennet, J. Rolet, M. Gigandet und J. Hihn, *Applied Surface Science*, pp. 26-31, 2015.
- [41] E. McCafferty und P. Trzaskoma-Paulette, *Corrosion*, Bd. 53, Nr. 3, pp. 179-185, 1997.
- [42] P. R. Underhill und A. N. Rider, „Hydrated oxide film growth on aluminium alloys immersed in warm water,“ *Surface and Coatings Technology*, Bd. 192, p. 199–207, 2005.
- [43] A. Kosari, H. Zandbergen, F. Tichelaar, P. Visser, P. Taheri, H. Terryn und J. M. C. Mol, „In-situ nanoscopic observations of dealloying-driven local corrosion from surface initiation to in-depth propagation,“ *Corrosion Science*, Bd. 177, p. 108912, 2020.
- [44] A. E. Hughes, J. D. Gorman, P. R. Miller, B. A. Sexton, P. J. K. Paterson und R. J. Taylor, „Development of cerium-based conversion coatings on 2024-T3 Al alloy after rare-earth desmutting,“ *Surface and Interface Analysis*, Bd. 36, p. 290–303, 2004.
- [45] A. Brotchie, D. Borisova, V. Belova, H. Möhwald und D. Shchukin, „Ultrasonic Modification of Aluminum Surfaces: Comparison between Thermal and Ultrasonic Effects,“ *The Journal of Physical Chemistry C*, Bd. 116, p. 7952–7956, 2012.
- [46] A. C. Bouali, M. Serdechnova, C. Blawert, J. Tedim, M. G. S. Ferreira und M. L. Zheludkevich, „Layered double hydroxides (LDHs) as functional materials for the corrosion protection of aluminum alloys: A review,“ *Applied Materials Today*, Bd. 21, p. 100857, 2020.
- [47] M. A. Iqbal, L. Sun, A. T. Barrett und M. Fedel, „Layered Double Hydroxide Protective Films Developed on Aluminum and Aluminum Alloys: Synthetic Methods and Anti-Corrosion Mechanisms,“ *Coatings*, Bd. 10, p. 428, 2020.
- [48] Y. Wang, Y. Zhang, B. Zhou, C. Li, F. Gao, X. Wang, D. Liang und Y. Wei, „In-situ observation of the growth behavior of ZnAl layered double hydroxide film using EQCM,“ *Materials & Design*, Bd. 180, p. 107952, 2019.
- [49] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara und C. E. D. Chidsey, „Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry,“ *Journal of the American Chemical Society*, Bd. 109, p. 3559–3568, 1987.
- [50] T. Hauffman, Y. van Ingelgem, T. Breugelmans, E. Tourwé, H. Terryn und A. Hubin, „Dynamic, in situ study of self-assembling organic phosphonic acid monolayers from ethanolic solutions on aluminium oxides by means of odd random phase multisine electrochemical impedance spectroscopy,“ *Electrochimica Acta*, Bd. 106, p. 342–350, 2013.
- [51] M. H. Iuzviuk, A. C. Bouali, M. Serdechnova, K. A. Yasakau, D. C. F. Wieland, G. Dovzhenko, A. Mikhailau, C. Blawert, I. A. Zobkalo, M. G. S. Ferreira und M. L. Zheludkevich, „In situ kinetics studies of Zn–Al LDH intercalation with corrosion related species,“ *Physical Chemistry Chemical Physics*, Bd. 22, p. 17574–17586, 2020.