

Von der Hochschule Darmstadt
Fachbereich Chemie- und Biotechnologie
im Studiengang Chemische Technologie
genehmigte Diplomarbeit
von

Stefanie Hild

**Herstellung und Charakterisierung von
Korrosionsschutzschichten auf Basis von
selbstorganisierenden Monoschichten**

Referent: Prof. Dr. V. Wiskamp

Korreferent: Prof. Dr. W. Fichtner

Diese Diplomarbeit wurde in der Zeit vom 01. Oktober 2005
bis 31. April 2006 am Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e.V.
in Frankfurt am Main angefertigt.

„Zähmen sollen sich die Menschen, die sich gedankenlos der Wunder der Wissenschaft und Technik bedienen und nicht mehr davon geistig erfasst haben als die Kuh von der Botanik der Pflanzen, die sie mit Wohlbehagen frisst.“

Albert Einstein

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Dr. K.-M. Mangold, Herrn Dr. U. Harm und Herrn Prof. Dr. K.-M. Jüttner für die Bereitstellung des Diplomarbeiten-Themas, ihrer steten Diskussionsbereitschaft und Hilfe.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. V. Wiskamp für die Betreuung von Seiten der Hochschule Darmstadt und Herrn Prof. Dr. W. Fichtner für die Übernahme des Korreferats.

Ich möchte allen Mitarbeitern des Karl-Winnacker-Instituts, vor allem den Kollegen aus den Arbeitsgruppen Elektrochemie und Korrosion, für ihre stete Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre danken.

Schließlich möchte ich mich bei meinen Freunden und Kommilitonen bedanken, die immer wieder für etwas Abwechslung während der Diplomarbeit gesorgt haben und mit denen ich eine tolle Studienzeit erlebt habe.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben und meinem Freund Daniel für seine Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Abkürzungsverzeichnis | 6 |
| 1 Einleitung und Aufgabenstellung | 7 |
| 2 Grundlagen | 8 |
| 2.1 Self-Assembled Monolayers | 8 |
| 2.1.1 Verwendete Phosphonsäuren | 11 |
| 2.2 Leitfähige Polymere | 12 |
| 2.3 Korrosion und Korrosionsschutz..... | 15 |
| 2.4 Passivität der Metalle | 16 |
| 3 Material und Methoden | 18 |
| 3.1 Passivierungsmethoden | 18 |
| 3.1.1 Passivierung von Eisen und niedriglegiertem Stahl..... | 18 |
| 3.1.2 Salpetersäure-Passivierung..... | 18 |
| 3.1.3 Eisen-Phosphatierung..... | 19 |
| 3.2 Elektrochemischer Messaufbau..... | 21 |
| 3.2.1 Rotierende Scheibenelektrode nach Levich | 25 |
| 3.3 Stromdichte-Potential-Kurven | 26 |
| 3.4 Cyclovoltammetrie | 27 |
| 3.5 Kontaktwinkelmessung | 30 |
| 4 Experimentelles | 32 |
| 4.1 Elektrochemischer Versuchsaufbau | 32 |
| 4.1.1 Stromdichte-Potential-Messung..... | 32 |
| 4.1.2 Elektropolymerisation | 32 |
| 4.2 Probenvorbereitung | 33 |
| 4.2.1 Herstellung der Rotierenden Scheibenelektroden | 33 |
| 4.2.2 Vorbehandlung und Passivierung..... | 33 |
| 4.2.3 Aufbringen der SAM's..... | 35 |
| 4.3 Kontaktwinkelmessung | 36 |
| 4.4 Kupferabscheidung..... | 36 |
| 4.5 FTIR-Spektroskopie | 37 |
| 4.6 UV/Vis-Spektroskopie | 37 |
| 5 Ergebnisse und Diskussion..... | 38 |
| 5.1 Oxalsäure-Passivierung..... | 38 |

| | | |
|-------|--|----|
| 5.1.1 | Elektrochemische Oxalsäure-Passivierung | 38 |
| 5.1.2 | Chemische Oxalsäure-Passivierung | 42 |
| 5.1.3 | Stromdichte-Potential-Messungen | 43 |
| 5.2 | Charakterisierung der SAM | 46 |
| 5.2.1 | Kontaktwinkelmessungen | 46 |
| 5.2.2 | Stromdichte-Potential-Kurven | 47 |
| 5.2.3 | Herstellung von APOPS-SAM..... | 52 |
| 5.3 | Polymerisation von APOPS | 58 |
| 5.3.1 | Chemische Polymerisation..... | 58 |
| 5.3.2 | Elektropolymerisation | 61 |
| 5.4 | Sichtbarmachen von Fehlstellen durch Kupfer-Abscheidung..... | 66 |
| 6 | Zusammenfassung | 71 |
| 7 | Ausblick | 74 |
| 8 | Literaturverzeichnis..... | 75 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|--------|---|
| AE | Arbeits Elektrode |
| APOPS | o-Aminophenoxy-octanphosphonsäure |
| CV | Cyclovoltammogramm |
| DHUPS | 10,11-Dihydroxy-undecanphosphonsäure |
| DPS | Dodecanphosphonsäure |
| E | Potential |
| EADPS | 12-Ethylamino-dodecanphosphonsäure |
| EDX | energy dispersive X-ray analysis |
| et al. | und andere |
| FTIR | Fourier transformierte Infrarot Spektroskopie |
| GE | Gegenelektrode |
| I | Strom |
| MPDPS | 12-(p-Methoxyphenoxy)-dodecanphosphonsäure |
| R | Widerstand |
| RE | Referenzelektrode/ Bezugselektrode |
| REM | Rasterelektronenmikroskop |
| RSE | Rotierende Scheibenelektrode |
| SAM | self assembled monolayer(s) (selbst organisierende Monoschicht(en)) |
| SHE | Standard-Wasserstoffelektrode, standard hydrogen electrode |
| St37 | Unlegierter Stahl |
| TTHPS | 2,2':5',2''-Terthiophen-3'-hexanphosphonsäure |
| U | Spannung |
| UDPS | 10-Undecenphosphonsäure |
| UV/Vis | Ultraviolett/ Sichtbarer Spektralbereich |
| vs. | versus |

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Korrosion stellt volkswirtschaftlich einen bedeutenden Kostenfaktor dar. Nach Angaben der Gesellschaft für Korrosionsschutz e.V. belaufen sich die jährlich durch Korrosion verursachten Kosten auf etwa 3 bis 4% des Bruttosozialproduktes.

Am Karl-Winnacker-Institut der Dechema e.V. wurde ein Forschungsprojekt begonnen, das die Entwicklung eines neuartigen Korrosionsschutz-Systems zum Ziel hat. Dabei sollen selbstorganisierende Monoschichten (self-assembled monolayers, SAM) mit leitfähigen Polymeren kombiniert werden.

SAM werden erst seit wenigen Jahrzehnten genauer untersucht. Ihr Einsatz im Korrosionsschutz stellt ein aktuelles Forschungsgebiet dar.

Auch leitfähige Polymere sind einigen Jahrzehnten untersucht und im Korrosionsschutz bereits erfolgreich eingesetzt.

Der neue Ansatz in diesem Forschungsvorhaben besteht aus einer zwei-stufigen Schichtherstellung. Zuerst wird mit geeigneten Monomeren eine SAM-Schicht auf un- oder niedriglegiertem passiviertem Stahl gebildet. Anschließend werden diese Monomere chemisch oder elektrochemisch polymerisiert und bilden dabei eine zweidimensionale Schicht eines leitfähigen Polymers. Dieses System bildet eine sehr dichte Barrierschicht, kombiniert mit den korrosionsinhibierenden Eigenschaften leitfähiger Polymere. Anschließend sollen auf diese Schicht weitere Decklack-Schichten aufgebracht werden. Die Vorteile dieser Art der Grundierung von Stählen sind der geringe Substanzbedarf und die Umweltfreundlichkeit des Verfahrens.

In dieser Arbeit sollte die Passivierung des unlegierten Stahls St37 durch Oxalsäure, neben den, im Projekt beschriebenen, bereits etablierten Methoden, eingehend untersucht werden.

Des Weiteren sollte eine Reihe neuer Verbindungen im Hinblick auf ihre SAM-Bildung und ihre Korrosionsschutz-Eigenschaften charakterisiert werden.

Speziell die SAM-Bildung und anschließende Polymerisation des Anilin-Derivats 8-o-Aminophenoxy-octanphosponsäure (APOPS) sollten systematisch untersucht werden.

In bisher durchgeführten Untersuchungen konnten Fehlstellen in SAM-Schichten nicht eindeutig nachgewiesen werden. Deshalb sollte im Rahmen dieser Arbeit erstmalig die Methode der Kupfer-Abscheidung zur Visualisierung von Fehlstellen erprobt werden.

2 Grundlagen

2.1 Self-Assembled Monolayers

Das System einer selbstorganisierenden Monoschicht (self-assembled Monolayer, SAM) aus organischen Molekülen auf Metallen ist seit ungefähr fünfzehn Jahren bekannt. Zahlreiche Grundlagenstudien von SAM, die auf Gold und teilweise auch auf Silber abgeschieden wurden, liegen vor^{1, 2}

Damit eine Molekülart selbstorganisierende Schichten bilden kann, muss seine Struktur zwei wesentliche Bestandteile aufweisen: eine funktionelle Gruppe, über die sich das Molekül mit der Metalloberfläche verbinden kann und eine Alkylkette, die die Selbstorganisation bewirkt. Die Bindung der funktionellen Gruppe, auch Ankergruppe genannt, am Metall findet in wässriger Lösung spontan als Chemisorption statt. Durch die chemische Bindung zwischen der Metalloberfläche und den Ankergruppen werden die Moleküle auf der Oberfläche immobilisiert. Ankergruppen für die Bindung auf Gold sind Thiole, Disulfide und Thioether. In den letzten Jahren wurden diese Systeme auch auf anderen Metallen, wie Eisen und Aluminium, untersucht. Bei diesen Metallen findet die Anbindung nicht direkt am Metall statt, sondern an der Passivschicht, die das Metall bedeckt.

In diesem Projekt werden SAM auf unlegiertem Stahl untersucht. Hierbei handelt es sich um das neue Gebiet der Bildung von SAM-Schichten auf Oxiden. Die SAM-Schicht soll als zusätzlicher Korrosionsschutz und Haftvermittler (Primer, Grundierung) zwischen der Passivschicht und dem Lack fungieren.

Als Ankergruppe zur Anbindung an der Metall-Oberfläche hat sich die Phosphonsäure-Gruppe ($\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-$) bewährt, die mit den Oxiden auf der passivierten Metall-Oberfläche eine chemische Bindung eingeht. Hierbei findet vermutlich eine Kondensationsreaktion zwischen den OH-Gruppen der Passivschicht und denen der Phosphonsäure-Gruppe statt. In früheren Experimenten der Arbeitsgruppe wurde herausgefunden, dass die SAM-Bildung bei niedrigen pH-Werten wesentlich schneller abläuft, als in neutraler Lösung. Daher ist zu vermuten, dass die Anbindung unter Katalyse von Protonen abläuft.

Die Bindung zwischen Phosphonsäuren und Oxiden zur Formation von Monoschichten wurde am Beispiel von TiO_2 bereits näher beschrieben^{3, 4}.

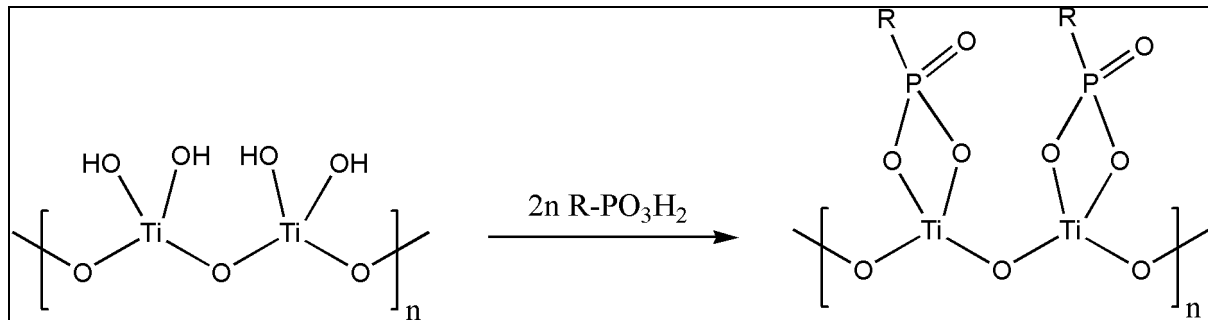


Abbildung 2-1: Modell für die Bindung von Phosphonsäuren an einer TiO_2 -Oberfläche

Die Anbindung der SAM-Moleküle ist ein komplexer Prozess, da sie parallel mit der Auflösung des Eisens durch Säurekorrosion in der Phosphonsäure-Lösung stattfindet⁵. Damit die Anbindung optimal abläuft, muss das Medium so gewählt werden, dass die Eisen-Auflösung möglichst gering bleibt. Wichtig hierbei ist ein pH-Wert, bei dem einerseits die Säurekorrosion des Eisens möglichst gering bleibt, andererseits aber die säurekatalysierte Anbindung der SAM-Moleküle stattfinden kann. Meist liegen die SAM-Moleküle in Lösungen um pH 3,5 vor (siehe 4.2.3). Nach Erfahrungen in der Arbeitsgruppe ist hier eine Tauchzeit von weniger als zwei Minuten zur Bildung eines SAM ausreichend.

Die Alkyl-Ketten bestehen üblicherweise aus 6 bis 18 Kohlenstoff-Atomen. Durch Van-der Waals-Kräfte zwischen den Alkyl-Ketten lagern sich die gestreckten Moleküle nebeneinander an und bilden somit eine dichte, stabile und geordnete monomolekulare Schicht. Die Anordnung der Alkyl-Ketten ist der langsamere, also geschwindigkeitsbestimmende, Schritt. Aus diesem Grund ist eine dichte SAM-Schicht erst nach einigen Tagen zu erwarten. Die Anbindung der Phosphonsäuren am passivierten Metall dagegen läuft spontan ab⁶.

Die einfachste Form eines SAM-bildenden Moleküls besteht aus Ankergruppe und Alkyl-Kette. Durch Hinzufügen von geeigneten Kopfgruppen am unsubstituierten Ende der Alkylkette können die Oberflächeneigenschaften der SAM-Schicht modifiziert werden⁵.

Eine interessante Möglichkeit bieten polymerisierbare Kopfgruppen, vor allem solche, die leitfähige Polymere bilden können.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde ein Vertreter dieser polymerisierbaren SAM-Schichten, die 8-o-Aminophenoxy-octanphoshonsäure (APOPS) untersucht.

Die Bildung der SAM durch säurekatalysierte Chemisorption der Phosphonsäuregruppe auf der Oxidschicht des Stahls (unter Abspaltung von Wasser) und die anschließende Polymerisation der Anilin-Kopfgruppen, die durch chemische oder elektrochemische Oxidation initiiert wird, zeigt Abbildung 2-2 schematisch.

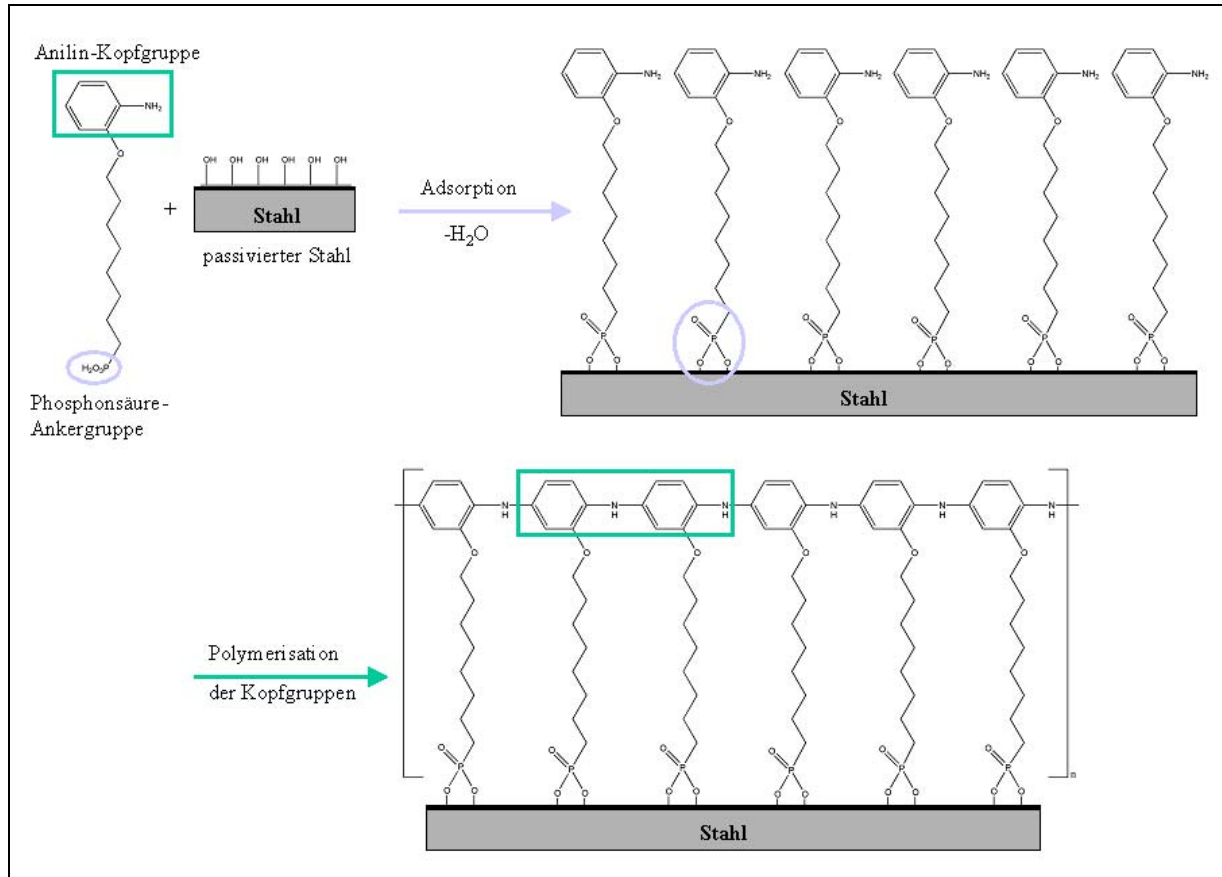


Abbildung 2-2: vereinfachtes Schema der SAM-Bildung mit anschließender Kopfgruppen-Polymerisation am Beispiel von APOPS

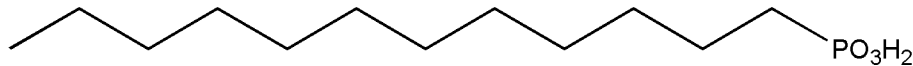
Technisch wird das SAM-Verfahren zum Beispiel seit 4 Jahren von der Firma Metec zur Beschichtung von Aluminium-Felgen angewandt. Aus der Überlegung heraus, die umstrittene Chromatierung zu ersetzen, stieg die Firma auf die SAM-Beschichtung der gebeizten Felgen um. Neben der einfachen Handhabung ist auch der Korrosionsschutz und die gute Haftung der anschließenden Lackierung überzeugend⁷.

2.1.1 Verwendete Phosphonsäuren

Wie oben bereits erwähnt, hat sich eine Phosphonsäure-Ankergruppe in der Praxis für Eisen und niedrig legierte Stähle bewährt.

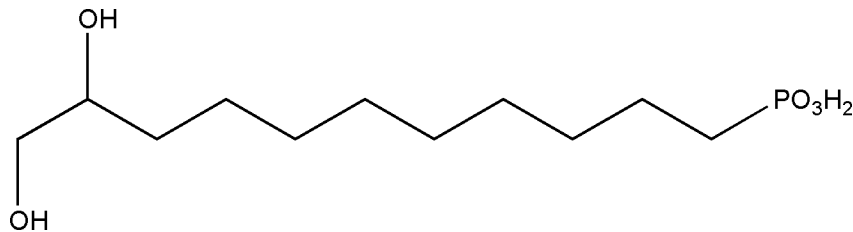
Die einfachste Phosphonsäure, die in diesem Projekt verwendet wurde, besteht nur aus der Ankergruppe und einer Alkyl- Kette (C12):

- **D**odecan**p**hospon**s**äure **DPS**

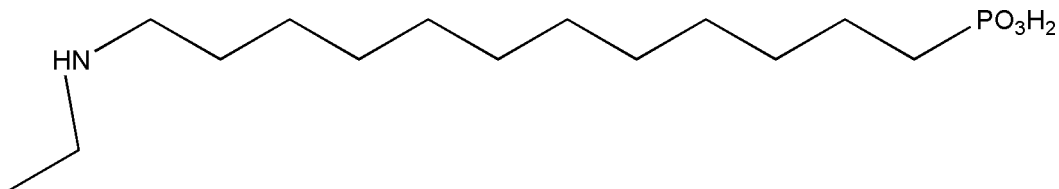


Des weiteren wurden verschiedene Kopfgruppen ausgewählt, die unterschiedliche Eigenschaften besitzen (z.B. polar/unpolar):

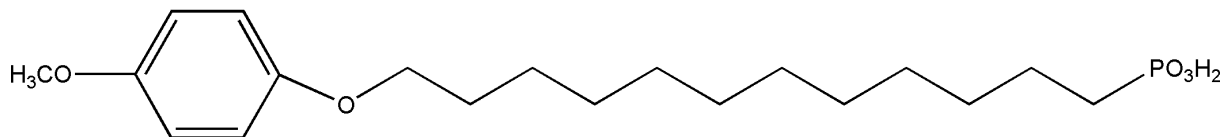
- 10,11-**D**ihydroxy-**u**ndecan**p**hospon**s**äure **DHUPS**



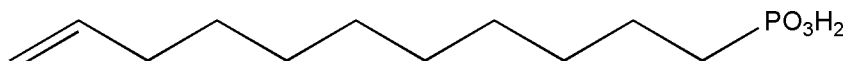
- 12-**E**thyl**a**mino-**d**odecan**p**hospon**s**äure **EADPS**



- 12-(p-**M**ethoxy**p**henoxy)-**d**odecan**p**hospon**s**äure **MPDPS**

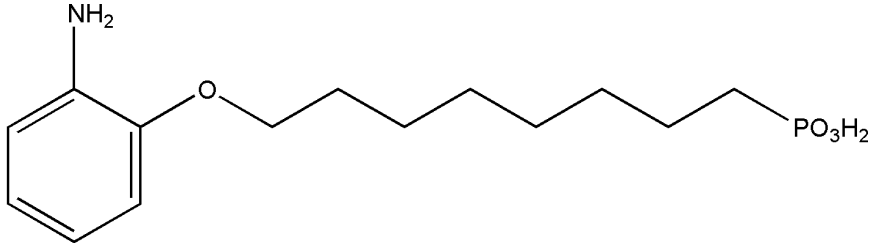


- 10-**U**ndecen**p**hospon**s**äure **UDPS**

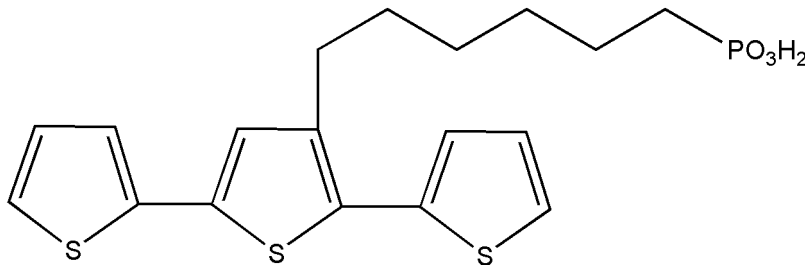


Außerdem wurden zwei Kopfgruppen ausgewählt, die möglicherweise polymerisierbar sind und als Polymer elektronische Leitfähigkeit zeigen sollten:

- 8-o-**A**minophenoxy-**o**ctanphosphonsäure APOPS



- 2,2':5',2''-**T**erthiophen-3'-**h**exanphosphonsäure TTHPS



Die hier verwendeten Phosphonsäuren wurden zu einem großen Teil in der Arbeitsgruppe synthetisiert, da sie nicht im Handel erhältlich sind. Die Synthesevorschriften sind im Abschlussbericht des Vorläuferprojektes (AiF-Nummer, 13474 N) ², sowie im kürzlich erschienenen Zwischenbericht des laufenden Projektes (AiF- Nummer 14391 N) ⁸ zu finden.

2.2 Leitfähige Polymere

Seit es möglich ist, Kunststoffe mit typischen metallischen Eigenschaften, wie Festigkeit, Zähigkeit und Reibungswiderstand herzustellen, werden sie in vielen Bereichen als Ersatz für Metalle eingesetzt⁹. Der Vorteil, den Kunststoffe gegenüber Metallen bieten, ist ihre leichte Verarbeitbarkeit. Allerdings fehlte ihnen lange eine typische metallische Eigenschaft, auf die in vielen Bereichen nicht verzichtet werden kann: die elektrische Leitfähigkeit.

Um dies zu erreichen wurden leitende Partikel (Graphit, Metallpulver, Metallspäne) den Kunststoffen zugefügt¹⁰. Auf diese Weise wurden Werkstoffe hergestellt, die typische Kunststoff-Eigenschaften (leichte Verarbeitbarkeit) aufwiesen, aber auch elektrisch leitfähig waren. Der Nachteil waren die inhomogenen Materialeigenschaften aufgrund der inhomogenen Verteilung der leitenden Partikel im Material.

1977 wurde erstmals ein metallisch leitfähiger Kunststoff entdeckt. A.J. Heeger und A.G. MacDiarmid erhöhten die Leitfähigkeit der hochkristallinen Shirakawa-Modifikation von

Polyacetylen durch Dotierung mit Jod um mehr als zehn Größenordnungen¹¹. Für die Entdeckung und Entwicklung von leitenden Polymeren erhielten Heeger, MacDiarmid und Shirakawa im Jahr 2000 gemeinsam den Nobel-Preis in Chemie.

Der Begriff „Dotierung“ stammt aus dem Sprachgebrauch der Halbleiterphysik und bedeutet das Leitfähigmachen von Halbleitern durch das Einbringen von Fremdatomen. Im Falle der leitfähigen Kunststoffe beschreibt der Begriff „Dotierung“ die Oxidation oder Reduktion des Makromoleküls, verbunden mit der Aufnahme entsprechender Gegenionen zur Neutralisierung der Ladung¹².

Das wichtigste Strukturelement von leitfähigen Polymeren ist ein konjugiertes π -Elektronensystem entlang des Polymerrückgrats. Die stark bindenden Wechselwirkungen im Grundzustand (Isolator) bewirken das paarweise Zusammen- und Auseinanderrücken der Kohlenstoff-Atome (Peierls-Verzerrung). Das Energieband spaltet sich in Valenzband (π) und Leitungsband (π^*) auf. Die Energielücke zwischen den Bändern würde ein Erhitzen auf 10000°C erfordern, um Elektronen thermisch ins Leitungsband zu heben. Dies würde aber weit über die Zersetzungstemperatur des Polymers hinausgehen¹⁰. Folglich zeigen die leitfähigen Polymere im undotierten Zustand eine sehr geringe Leitfähigkeit. Durch Dotierung lässt sich die Leitfähigkeit stark erhöhen. In den meisten Fällen erfolgt dies durch Oxidation. Dabei bilden sich auf der Polymerkette radikalkationische Bereiche, deren Bindungsstruktur sich von den umgebenden, nicht oxidierten Polymerbereichen deutlich unterscheidet. Diese oxidierten, bzw. dotierten, Bereiche bezeichnet man als Polarone. Die Energieniveaus der Polarone liegen zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband des Polymeren. Die Dotierung erzeugt somit Ladungsträger (Polarone), die sich entlang einer Polymerkette und von Kette zu Kette bewegen können und dadurch die elektronische Leitfähigkeit des Polymeren erhöhen^{13, 14}.

Die elektronische Leitfähigkeit von Polymeren erstreckt sich von ca. $10^{-14} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, vergleichbar mit Diamant (Isolator), bis in den Bereich der metallischen Leitfähigkeit bei $10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, vergleichbar mit Bismut und Graphit.

Im folgenden Bild sind einige wichtige leitfähige Polymere dargestellt.

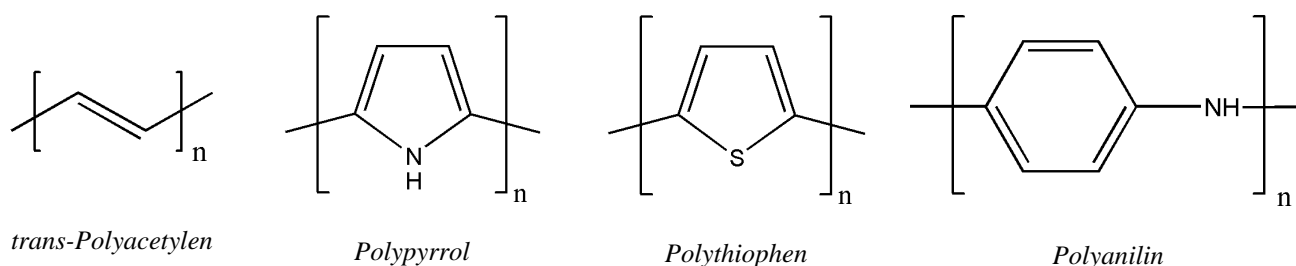


Abbildung 2-3: Beispiele für leitfähige Polymere

Leitfähige Polymere finden heute in vielen Bereichen Verwendung, wie zum Beispiel in der Energiespeicherung, der Elektrokatalyse, der organischen Elektrochemie, der Bioelektrochemie, sowie in der Mikrosystem-Technik und werden in diesen Bereichen in Batterien, Displays, Sensoren, Membranen und antistatischen Beschichtungen eingesetzt ¹⁴. Außerdem werden leitfähige Polymere, vor allem Polypyrrol und Polyanilin, vermehrt im Korrosionsschutz eingesetzt: Wie in diversen Untersuchungen von Schichten von leitfähigen Polymeren auf Metallen gezeigt wurde, wird die Korrosionsrate von beschichteten Metalle in wässrigem Medium erheblich herabgesetzt ¹⁵.

Die Polymerisation von geeigneten Monomeren kann chemisch und elektrochemisch durchgeführt werden. Bei der Elektropolymerisation wird das Polymer aus einer Lösung seiner Monomere auf einer Elektrode abgeschieden. Führt man die Polymerisation mit der Cyclovoltammetrie durch (siehe 3.4), so findet man die für die Oxidation und Reduktion der jeweiligen Polymere charakteristischen Kurven.

Das für diese Arbeit wichtigste Polymer ist Polyanilin, da ein SAM, der aus einem Anilin-Derivat besteht (APOPS), polymerisiert werden soll (Kapitel 2.1.1).

Die Struktur des Polyanilin setzt sich aus reduzierten Segmenten und einer vom Dotierungsgrad abhängigen Anzahl oxidierten Segmente zusammen.

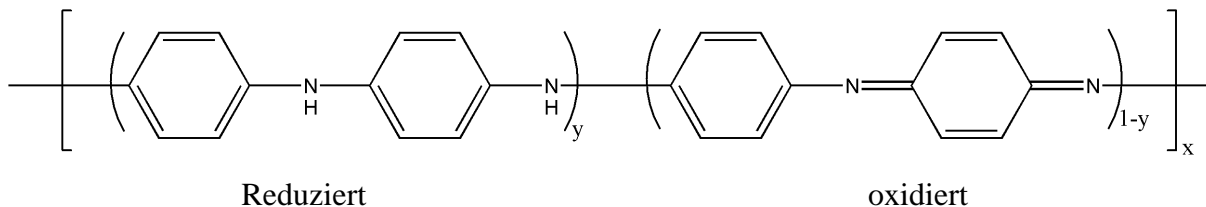


Abbildung 2-4: dotierter Grundzustand des Polyanilin

Je nach Häufigkeit der oxidierten Segmente werden fünf Oxidationsstufen unterschieden ¹⁶. Das vollständig reduzierte Polymer besteht nur aus reduzierten Segmenten ($y=1$) und wird als „Leukoemeraldin“ bezeichnet. Bei $y=0,5$ liegt „Emeraldin“ als halboxidiertes Polymer vor, bei $y=0$ handelt es sich um das vollständig oxidierte „Pernigranilin“. Der Zustand zwischen Leukoemeraldin und Emeraldin wird als „Protoemeraldin“ bezeichnet. Der Zustand zwischen Emeraldin und Pernigranilin heißt „Nigranilin“.

Hohe Leitfähigkeiten erreicht nur oxidiertes und protoniertes Polyanilin. Bei einem vollständig protonierten Emeraldin-Polymer ist ein Anstieg der Leitfähigkeit gegenüber Emeraldin um den Faktor 10^{10} zu beobachten.

Im Rahmen des Forschungsprojektes zum Korrosionsschutz durch SAM konnte am Beispiel von TTHPS, einem SAM-Molekül mit einer Terthiophen-Kopfgruppe, bereits gezeigt werden, dass auch SAM-Schichten elektrochemisch polymerisiert werden können².

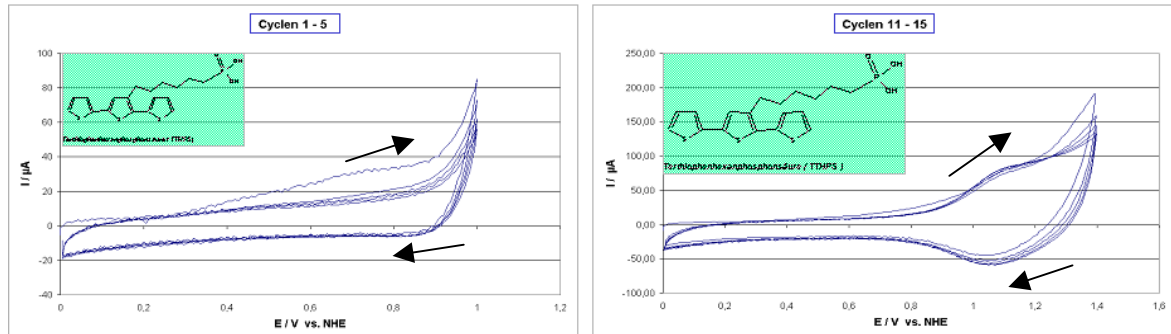


Abbildung 2-5: Elektropolymerisation von TTHPS, Vorläuferprojekt

Im linken Bild sind die ersten Zyklen vor Beginn der Polymerisation abgebildet. Im zweiten Bild ist an den breiten Plateaus und Peaks in der Kurve die Oxidation des Polymers (oben) und im Rücklauf die Reduktion zu erkennen.

2.3 Korrosion und Korrosionsschutz

Korrosion ist das Ergebnis von chemischen Reaktionen zwischen einem Metall (oder einer Legierung) und seiner Umwelt, woraus die Zerstörung des Metalls resultiert¹⁷. Korrosionsvorgänge gehören zur Kategorie der Phasengrenzreaktionen. Im Vordergrund der Betrachtungen steht meist die elektrolytischen Reaktionen, also Reaktionen an der Phasengrenze Metall/ Elektrolyt¹⁸. Der Elektrolyt kann hierbei schon ein Wassertropfen oder ein Flüssigkeitsfilm sein, der gelöste Salze enthält. Durch Korrosionsschäden werden jährlich enorme Kosten verursacht. Mitunter treten sogar Schäden auf, die Menschenleben kosten. Deshalb ist die Korrosionsforschung ein sehr wichtiges Gebiet.

Korrosion kann auf mehrere Arten erfolgen. Bei der Flächenkorrosion findet ein relativ gleichmäßiger Metallabtrag auf der Oberfläche statt. Da die Flächenkorrosion kalkulierbar ist, können Voraussagen über die Lebensdauer eines Werkstücks gemacht werden. Die Flächenkorrosion kann meist toleriert werden.

Eine andere Art der Korrosion, die örtliche Korrosion ist nicht überschaubar und kann daher nicht toleriert werden. Hierbei treten in eigentlich korrosionsbeständigen Metallen lokale Defekte in sehr kleinen Bereichen der Oberfläche auf. Dort findet die Metallauflösung (anodische Reaktion) statt. Die kathodische Reaktion (z.B. Sauerstoffreduktion) findet auf der gesamten übrigen Oberfläche statt, was zu hohen lokalen Korrosionsgeschwindigkeiten führt.

Diese Arten der Korrosion erzeugen eine lokale Querschnittsverminderung des Werkstücks, die bis zum Durchbruch führen kann ¹⁷.

Ein häufig angewandter Schutz eines Metalls vor Korrosion ist das Abdecken, zum Beispiel mit Lacken, wodurch es von seiner Umwelt abgeschirmt wird. Die meisten dieser Deckschichten stellen allerdings keinen ausreichenden Schutz dar, da sie nicht mechanisch stabil sind, kleine Defekte aufweisen können und keine Barriere für Wasser und Sauerstoff darstellen.

Von leitfähigen Polymeren, die als Film auf der Eisenoberfläche abgeschieden wurden, wird angenommen, dass sie einen anodischen Schutz bewirken, wobei deren Schutzwirkung allerdings noch umstritten ist ¹⁹. Die schützenden Eisenoxidschichten werden hierbei vom Polymerfilm stabilisiert ¹⁴.

Auch self-assembled Monolayers bewirken bei niedriglegiertem Eisen einen Schutz vor Auflösung. Sobald die Phosphonsäure-Moleküle an der Eisenoberfläche adsorbiert wurden, fungieren sie als anodischer Korrosionsschutz und verschieben das Korrosionspotential des Eisens zu höheren Potentialen, wodurch die Eisen-Auflösung weitgehend verhindert wird ⁵.

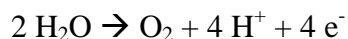
Im Rahmen des Forschungsprojektes, in das diese Diplomarbeit eingebunden ist, wurde erstmals die Verbindung von self-assembled Monolayers mit leitfähigen Polymeren im Korrosionsschutz untersucht. Dabei sollen die entsprechend derivatisierten Pyrrol- oder Anilin-Moleküle nach der Bildung eines SAM polymerisiert werden. Dadurch entsteht eine gut haftende Monoschicht, die die Korrosionsschutz-Eigenschaften der SAM und der leitfähigen Polymere in sich vereint.

2.4 Passivität der Metalle

Die Beobachtung, dass Metalle auch in korrosiven Medien stabil sein können, machten schon im 19. Jahrhundert unter anderem Michael Faraday und Friedrich Schönbein. Faraday stellte 1836 seine „Oxidhauthypothese“ auf, in der er behauptete, dass die Passivität des Eisens von einem sehr dünnen, nicht sichtbaren Eisenoxidfilm herrühre ²⁰. Diese These ist heute experimentell bestätigt, da nachgewiesen werden konnte, dass passive Metalle über oxidische Deckschichten verfügen. Ein bekanntes Beispiel für ein passives Metall ist Aluminium, das mit Luftsauerstoff eine Aluminiumoxid-Schicht bildet, die es vor weiterer Auflösung schützt. Passivität liegt dann vor, wenn sich ein Metall in einer normalerweise korrosionsfördernden Umgebung nicht oder nur langsam auflöst, da es über eine schützende Oxidschicht verfügt.

Mit Hilfe von Versuchen von Eisen in Schwefelsäure wurden die Vorgänge, die zur Passivierung führen, weitgehend geklärt. Bei der anodischen Metallauflösung entsteht in unmittelbarer Nähe zur Elektrodenoberfläche ein Überschuss an Metall-Ionen. Dadurch kommt es zum Überschreiten des Löslichkeitsproduktes von Eisen-Sulfat, welches eine poröse Deckschicht auf der Metalloberfläche bildet. Durch die starke Verkleinerung der Oberfläche steigt die Stromdichte (Strom pro Fläche) stark an und verschiebt das Elektrodenpotential bis zum Passivierungspotential, (auch als „Flade-Potential“ φ_F bezeichnet) ¹⁸. Dieses Potential entspricht dem Gleichgewichtspotential der Eisenoxid-Bildung. Das Oxid entsteht nicht als ausgefallenes Produkt aus der Lösung, sondern wächst direkt auf dem Eisen auf. Die so entstandene wenige Nanometer dicke Passivschicht ist porenfrei und schützt das Eisen vor weiterer Auflösung. Dies hat ein plötzliches Absinken des anodischen Stroms in der Stromdichte-Potential-Kurve zur Folge (siehe I/E-Diagramm, Abb.3-7). Auch bei weiterem Polarisieren in anodischer Richtung fließt nur noch ein kleiner Reststrom, der durch die Wanderung der Metall-Ionen durch die Passivschicht erzeugt wird. Die Wanderung von Molekülen und Ionen durch die Deckschicht ist nahezu völlig inhibiert. Ebenso wie die Ionenwanderung, und somit die Metallauflösung, inhibiert ist, wird auch die Reaktion von Wassermolekülen mit den Metall-Ionen verhindert, da diese nicht zusammenkommen können. Dadurch wird sowohl die Metallauflösung verhindert, wie auch die weitere Deckschichtbildung unterdrückt (Autoinhibition). Die elektronische Leitfähigkeit dagegen ist vor allem bei Stählen sehr hoch.

Bei weiterer anodischer Polarisation geht die Probe in den Transpassivzustand über. Dort findet ein Stromanstieg durch Sauerstoffentwicklung (Wasserelektrolyse) statt:



Dies ist aber nur bei Metallen der Fall, deren Oxide elektronenleitende Deckschichten bilden, wie Eisen, Nickel, Kobalt und Zink. Die Elektronen können entweder durch die Schicht hindurch tunneln oder die Schicht bildet Halbleitereigenschaften aus.

Bei anderen Metallen, wie Aluminium, Titan und Tantal, ist die Deckschicht nicht oder nur schlecht leitend.

Die Qualität der Deckschicht hängt auch entscheidend vom Elektrolyten ab. So kann ein Metall durch Zugabe von aktivierenden Stoffen, zum Beispiel Chlorid-Ionen, auch im Passivbereich aktiviert werden ²¹.

3 Material und Methoden

3.1 Passivierungsmethoden

In diesem Abschnitt werden die Salpetersäure-Passivierung und die Eisen-Phosphatierung vorgestellt. Die dritte Variante der Oxalsäure-Passivierung, die in dieser Arbeit ebenfalls angewandt wurde, wird in Kapitel 5.1 eingehend besprochen.

3.1.1 Passivierung von Eisen und niedriglegiertem Stahl

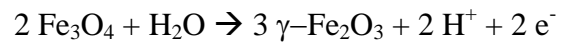
Bei der Passivierung von Eisen entsteht als Deckschicht Eisen(III)-oxid in Form des Maghämits ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)²⁰:



Diese Reaktion erfolgt in 2 Schritten. Zuerst wird Magnetit (Fe_3O_4) gebildet, der in saurerer Lösung instabil ist und deshalb weiterreagiert:



Dabei erfolgt die weitere Oxidation des Eisens:



Die so entstandene Passivschicht ist 3 bis 5nm dick und verringert stark die weitere Eisenauflösung.

Die Oxidation des Eisens und die damit verbundene Bildung der schützenden Oxid-Schicht kann sowohl chemisch, als auch elektrochemisch, bewirkt werden. Um Eisen chemisch zu passivieren sind starke Oxidationsmittel nötig. Aus diesem Grund ist Eisen in konzentrierter Salpetersäure passiv. Die Nitrat-Ionen wirken als Oxidationsmittel. Wichtig für die elektrochemische Passivierung eines Metalls ist, dass das Potential der Elektrode über das Passivierungspotential (Flade-Potential) angehoben wird.

3.1.2 Salpetersäure-Passivierung

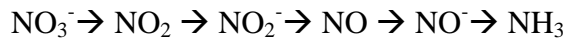
Nitrat-Ionen wirken allerdings bei der Passivierung von niedriglegiertem Stahl nicht nur als Oxidationsmittel. In Versuchen mit verdünnter Salpetersäure wurde gefunden, dass die entstandene Passivschicht neben Oxiden und Hydroxiden auch Nitrate enthält²².

Die Arbeitsgruppe um C.A. Ferreira suchte nach einer geeigneten Vorbehandlung für niedriglegierten Stahl, um Polypyrrol abscheiden zu können. Wichtig war hierbei, dass der Stahl bis in höhere anodische Potentialbereiche stabil blieb. Von mehreren Vorbehandlungsmethoden erwies sich die Behandlung mit 10%iger Salpetersäure-Lösung als die beste.

Die geschliffenen und gereinigten Stahl-Proben wurden für 4 Minuten in 10%ige Salpetersäure getaucht. Die entstandene Schicht war bei anschließenden elektrochemischen Untersuchungen in verdünnter Natriumsulfat-, sowie verdünnter Kaliumnitrat-Lösung, bis

knapp 1,5V stabil. Bei anderen Vorbehandlungen (zum Beispiel Tauchen in verdünnter Schwefel- oder Phosphorsäure) begann die Eisen-Auflösung in Natriumsulfat bei deutlich niedrigeren Potentialen. XPS-Analysen von Salpetersäure-passivierten Proben zeigten, dass sich auf der Oberfläche neben Eisen-Oxiden und Eisen-Hydroxiden auch Nitride und andere stickstoffhaltige Verbindungen befanden, welche fest an die Oberfläche angebunden waren.

Die Passivierung durch die Salpetersäure ist auf eine Reduktion der Nitrat-Ionen durch das Metall zurückzuführen. Die Reduktion findet in mehreren Schritten statt:



Salpetersäure-passivierter Stahl (Bild links) besitzt eine raue silbrige bis dunkelgraue Oberfläche. Als Vergleich ist im rechten Bild eine unbehandelte Stahl-Probe abgebildet, deren Oberfläche glänzend und silberfarben ist.



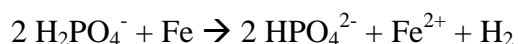
Abbildung 3-1: St37, Salpetersäure-passiviert Abbildung 3-2: St37, geschliffen

Um Fehlstellen im Stahl abzudecken ist eine geschlossene Schicht auf der Probenoberfläche notwendig. Diese kann durch Behandlung in 10%iger Salpetersäure-Lösung erreicht werden. Die Oxid-Schicht, die durch diese Behandlung entsteht, ist elektrisch leitend und kann somit als Elektrodenoberfläche bei der Elektropolymerisation der entsprechenden SAM verwendet werden (Elektropolymerisation, siehe Kapitel 5.3.2).

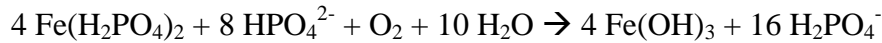
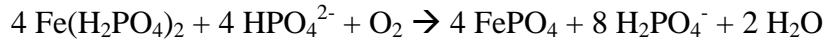
3.1.3 Eisen-Phosphatierung

Als Phosphatierung wird die Behandlung von Metallen mit sauren phosphathaltigen Lösungen bezeichnet. Hierbei wird eine Phosphatschicht auf der Metalloberfläche gebildet. Für Eisen oder Stahl wird diese Methode seit längerer Zeit technisch eingesetzt. Diese Eisenphosphatschicht selbst bietet schon einen Korrosionsschutz. Außerdem bildet sie eine gute Grundierung für nachfolgende Deckschichten (Bildung eines SAM, Lackierung).

Bei der Behandlung mit Phosphatierlösung wird die oberste Schicht des Eisens aufgelöst (Beizen):



Die entstandenen Eisen(II)-Ionen verbinden sich mit den Phosphat-Ionen in der sauerstoffhaltigen Lösung zu schwerlöslichem Eisen(III)-Phosphat. Daneben entsteht Eisen(III)-oxid, so dass auch bei dieser Passivierungsmethode eine gemischte Passivschicht vorliegt:



Auch Fehlstellen im unlegierten Stahl, die zum Beispiel durch Kohlenstoffeinschlüsse oder Carbide entstehen, werden von der Eisenphosphat-Schicht überdeckt. Zudem werden durch die Behandlung mit Phosphatierlösung letzte anhaftende Verunreinigungen entfernt ²³.

Im folgenden Bild ist eine St37-Probe (unlegierter Stahl) abgebildet, die durch Tauchen in verdünnter Hydrogenphosphat-Lösung passiviert wurde. Die Oberfläche ist matt-grau. Auch hier ist eine unbehandelte St37-Probe zum Vergleich abgebildet.



Abbildung 3-3: St37, eisenphosphatiert



Abbildung 3-4: St37, geschliffen

Zur einfachen Anwendung im Labor wird die Wischphosphatier-Lösung Surtec 608K verwendet, die aus verdünnter Phosphorsäure mit Netzmitteln besteht. Die Wischphosphatierung bietet eine einfache und schnelle Methode der Passivierung von unedlem Stahl. Wie in Tauchversuchen im Rahmen des Vorläuferprojekts gezeigt wurde, bietet sie aber keinen signifikanten Korrosionsschutz ². Bei diesen Versuchen wurden die vorbehandelten und teilweise mit SAM beschichteten Bleche für 1-3 Tage in belüftete 1%ige oder 3%ige Natriumchlorid-Lösungen getaucht. Es traten Flächenrostbildung und Lochfraß auf. Dies ist damit zu erklären, dass die im Stahl vorhandenen Fehlstellen (Kohlenstoff-Einschlüsse) durch die Wischphosphatierung nicht abgedeckt werden. Diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit ausschließlich dazu benutzt, um schnell und ohne zu starken Materialabtrag viele Proben herstellen zu können.

3.2 Elektrochemischer Messaufbau

Um einen geschlossenen Stromkreis herzustellen sind zwei Elektroden nötig, die über einen Ionenleiter (Elektrolyt) und einen äußeren elektrischen Leiter miteinander verbunden sind. Die beiden Elektroden werden als Arbeitselektrode AE und Gegenelektrode GE bezeichnet. Bei den hier durchgeführten Experimenten war die AE als Anode geschaltet. An der Anode findet die Oxidation, also die Abgabe von Elektronen statt, an der Kathode die Reduktion. In diesem Aufbau sind Strom und Zellspannung messbar.

Das Ziel elektrochemischer Untersuchungen ist die Aufklärung von Elektrodenprozessen. Hierzu werden die Vorgänge an der Phasengrenze Elektrode (AE)/ Elektrolyt betrachtet²⁴. Von Interesse ist das Elektrodenpotential, das elektrische Potential an dieser Phasengrenze²⁵. Das Elektrodenpotential einer Elektrode kann nicht direkt gemessen werden, sondern nur in Bezug auf eine zweite Elektrode. Die Spannung, die zwischen diesen beiden Elektroden gemessen wird, ist die Differenz deren Elektrodenpotentiale. Wenn im Folgenden „Potential“ erwähnt wird, dann handelt es sich um diese Spannung bzw. Potentialdifferenz.

Das Ruhepotential (auch Gleichgewichtspotential) einer Elektrode ist das Potential, das sich einstellt, wenn kein Strom fließt. In der Korrosionsforschung wird es als freies Korrosionspotential bezeichnet^{26, 27}. Das Ruhepotential wird stromlos gegen eine zweite Elektrode (Bezugselektrode, Referenzelektrode RE) gemessen, die ein zeitlich konstantes Potential besitzt und als Referenz dient. Durch Potentialmessungen können Aussagen über die Lage des Ruhepotentials der Elektrode, den Aktiv- oder Passiv-Zustand von Metallen und über Korrosionsvorgänge gemacht werden.

Bei Stromfluss weicht das Elektrodenpotential vom Ruhepotential ab, was als Überspannung bezeichnet wird. Die Ursache für Überspannung können der Ladungsdurchtritt (Durchtrittsüberspannung), der Stofftransport (Diffusionsüberspannung) oder chemische Reaktionen (Reaktionsüberspannung) sein.

An der AE und der GE treten bei Stromfluss Überspannungen auf. Zusätzlich fällt zwischen den Elektroden eine Ohm'sche Spannung in der Lösung ab. Die gemessene Spannung (die Zellspannung) ist die Summe dieser drei Spannungen. Soll das Elektrodenpotential der AE bei Stromfluss gemessen werden, so ist dies nicht absolut, sondern nur als Potentialdifferenz, bezogen auf eine andere Elektrode mit konstantem Potential, möglich.

Eine dritte Elektrode ist nötig, um die Differenz vom Ruhepotential der AE zum aktuellen Potential messen zu können und die dortigen Vorgänge zu klären. Diese Elektrode wird als Referenzelektrode (RE) bezeichnet und misst stromlos und hochohmig. Die elektrochemische

Potentialskala bezieht sich auf die Standardwasserstoffelektrode (SHE), deren Potential definitionsgemäß 0V beträgt. Meist verwendet man aber Elektroden zweiter Art (z.B. Silber/Silberchlorid/ gesättigt KCl), deren Potential zeitlich konstant ist und die einfach zu handhaben sind. In dieser Arbeit wurde ausschließlich mit Silber/Silberchlorid-Elektroden als Referenz gearbeitet. Ihr Potential ist in der Literatur mit +197,6mV gegenüber SHE angegeben ²⁸. Bei dieser Elektrode zweiter Art taucht ein mit Silberchlorid überzogener Silberdraht in eine Kaliumchlorid-Lösung ein. Die verwendete Elektrode ist im unteren Bild abgebildet.



Abbildung 3-5: Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode

Die RE ist mit der Zelle über eine Salzbrücke verbunden. Der Ohm'sche Spannungsabfall zwischen der Salzbrücke und der Elektroden-Oberfläche im Elektrolyt (IR-drop) verfälscht das Messergebnis. Je größer dieser Abstand ist, desto größer wird der Fehler. Bei hohen Strömen kann dieser Fehler erhebliche Auswirkungen auf die gemessene Spannung haben (siehe $U=R \cdot I$). Um den IR-drop zu minimieren wird die Referenzelektrode über eine Glaskapillare, die als Salzbrücke dient, so nah wie möglich an die Oberfläche der AE gebracht. Ein optimaler Abstand ist der doppelte Durchmesser der Kapillare.

Die Glaskapillare, Potentialsonde oder Haber-Luggin-Kapillare genannt, ist in Abbildung 3-6 dargestellt. Es wird eine Kapillare verwendet, um die Abschirmung der AE durch den Isolator Glas zu minimieren.

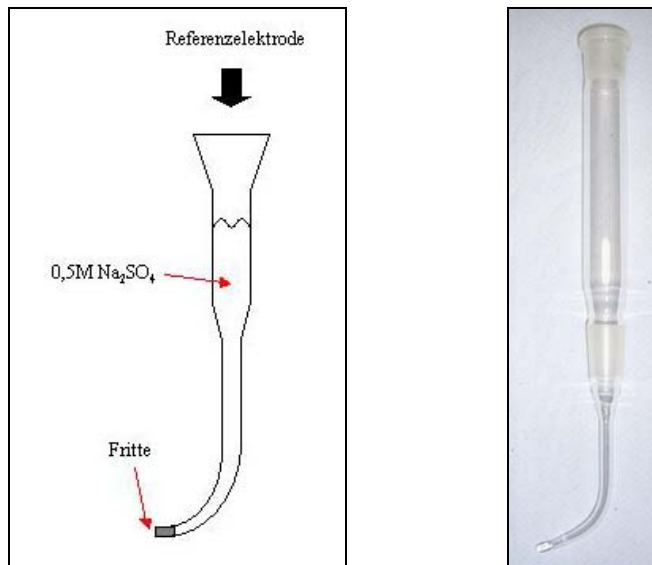


Abbildung 3-6: Schema und Foto einer Haber-Luggin-Kapillare

Eine typische elektrochemische Zelle, wie die hier verwendete (Abb.3-7), besteht aus Arbeitselektrode, Gegenelektrode, Referenzelektrode und Elektrolyt:

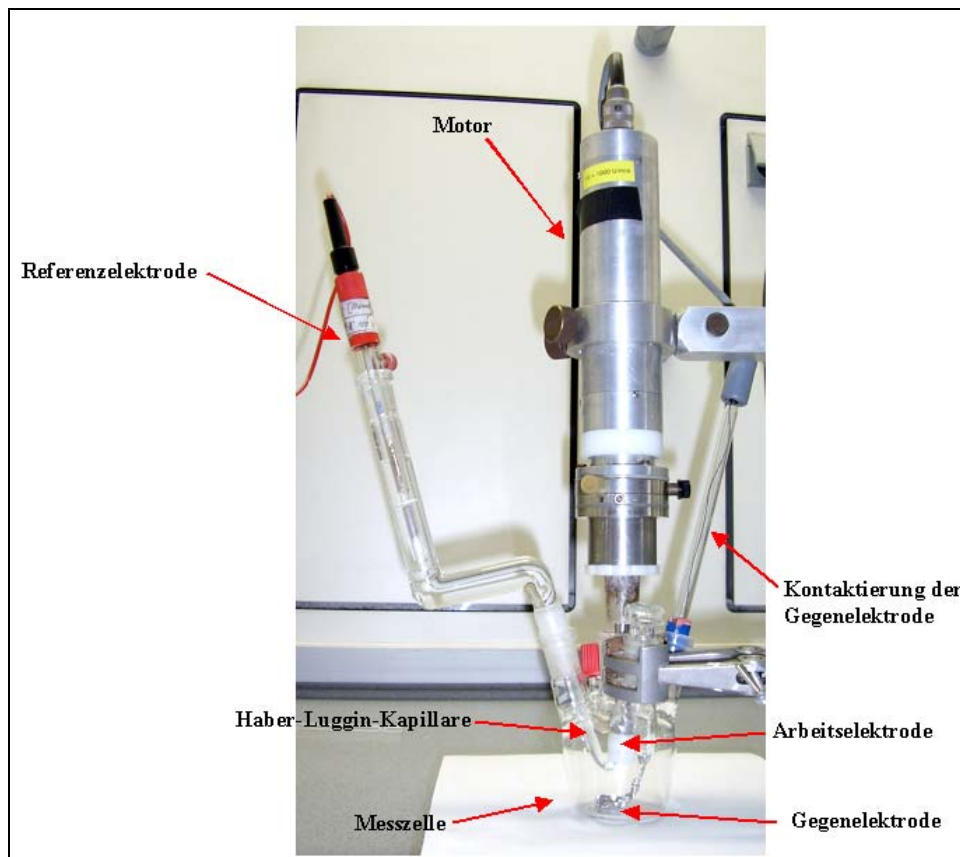


Abbildung 3-7: elektrochemische Messzelle mit Drei-Elektroden-Anordnung, wobei die AE als rotierende Scheibenelektrode ausgelegt ist

Das Potential der Arbeitselektrode wird über einen Potentiostaten kontrolliert. Der Potentiostat ist Spannungsquelle, Spannungsmessgerät und Strommessgerät in einem. Er ist ein elektronisches Regelgerät, bei dem eine Spannung als Regelgröße vorgegeben wird. Der Potentiostat regelt das Potential zwischen AE und RE und misst den Strom zwischen AE und GE.

Mit einem Potentiostat sind Halteversuche bei konstanter Spannung (potentiostatische Messung) und lineare zeitliche Potentialänderungen (potentiodynamische Messung) möglich. Im nachfolgenden Schema (Abb.3-8) ist der Aufbau eines Potentiostaten verdeutlicht ²⁹.

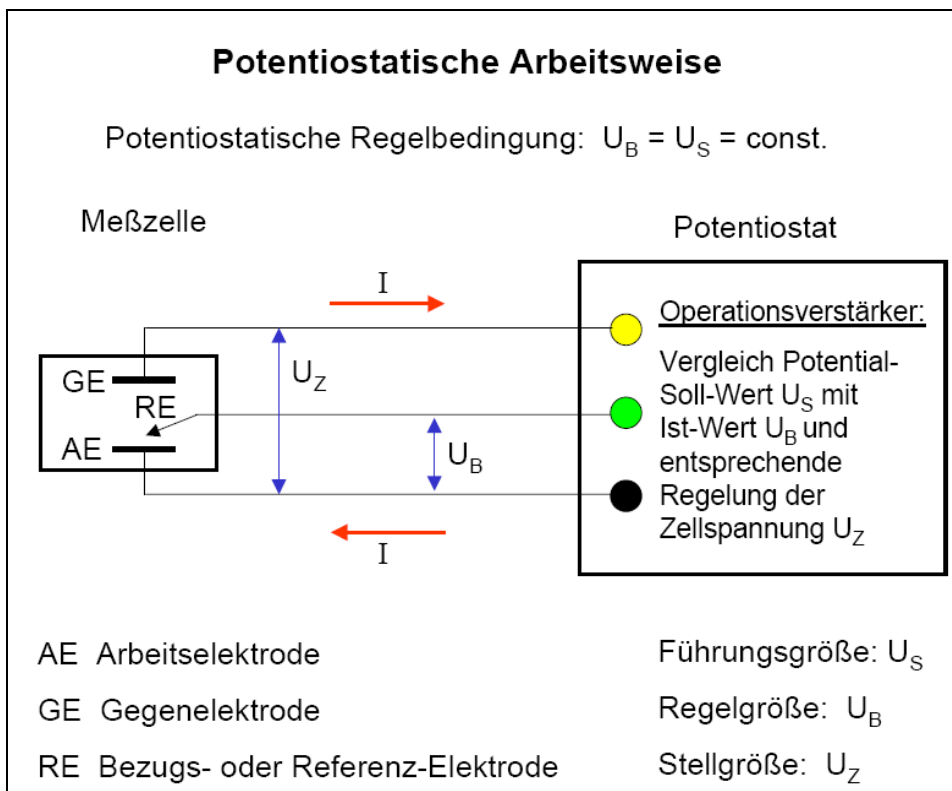


Abbildung 3-8: Schaltbild eines Potentiostaten

Der Potentiostat und die Elektrolysezelle bilden einen Regelkreis. Das gewünschte Elektrodenpotential U_S ist die Sollgröße im Regelkreis. Die Einstellung des Potentials erfordert einen ständigen Vergleich zwischen U_S und der Potentialdifferenz U_B zwischen AE und RE (bezogen auf RE). Die Spannungsdifferenz zwischen U_S und U_B (Istgröße) wird auf Null geregelt. Die Angleichung erfolgt über die Regelung des Zellstroms, der gleichzeitig gemessen wird.

3.2.1 Rotierende Scheibenelektrode nach Levich

Die Arbeitselektroden, die in dieser Arbeit verwendet wurden, waren als Rotierende Scheibenelektroden (RSE) ausgelegt. Die RSE nach Levich besteht aus einer runden Metall-Scheibe, die in einen Kunststoff-Zylinder eingelassen ist. Über einen Motor wird die Elektrode in Rotation versetzt. Die Umdrehungsgeschwindigkeit ist einstellbar.

Die folgenden Abbildungen zeigen den Aufbau einer RSE:

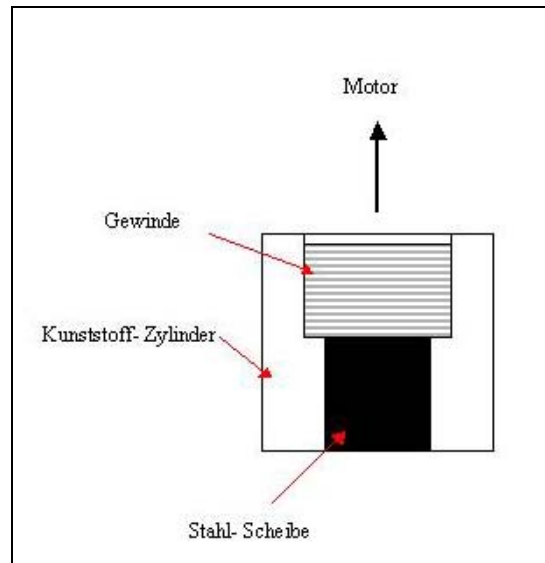
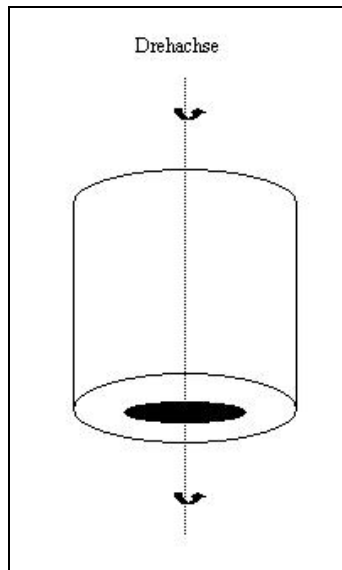


Abbildung 3-9: Rotierende Scheibenelektrode nach Levich Abbildung 3-10: Rotierende Scheibenelektrode -Querschnitt nach Levich

Die Elektrolyt-Flüssigkeit wird an der Oberfläche der RSE durch die Rotation bewegt und nach außen weggeschleudert. Durch den entstehenden Sog strömt Flüssigkeit aus dem Lösungsinnen zur Oberfläche der RSE nach.

Wird an der RSE ein Stoff elektrochemisch umgesetzt, so nimmt seine Konzentration an dieser Stelle ab und der Stoff diffundiert vermehrt zur RSE. Es bildet sich eine Diffusionsschicht aus. Durch die Wahl der Rotations-Geschwindigkeit kann die Diffusionsschichtdicke nach folgender Gleichung berechnet werden ³⁰:

$$\delta_N = 1,61 * \omega^{-1/2} * \nu^{1/6} * D^{1/3}$$

δ_N : Dicke der Schicht; ω : Winkelgeschwindigkeit/ Umdrehungszahl; ν : kinematische Viskosität;

D : Diffusionskoeffizient

Das Strömungsverhalten des Elektrolyten an der RSE ist in Abbildung 3-11 schematisch dargestellt:

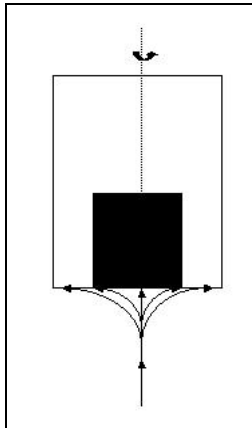


Abbildung 3-11: Strömungsverhalten an der rotierenden Scheibe

3.3 Stromdichte-Potential-Kurven

Wird der in einer Drei-Elektroden-Anordnung gemessene Strom gegen das vorgegebene Potential aufgetragen, so erhält man eine Strom-Potential-Kurve²⁷. Da der Strom abhängig von der Elektrodengröße ist, wird meistens auf die Stromdichte normiert (Strom geteilt durch Elektrodenfläche). Im folgenden Bild (Abb.3-12) ist eine Strom(dichte)-Potential-Kurve eines passivierbaren Systems bei potentiostatischer Messung dargestellt.

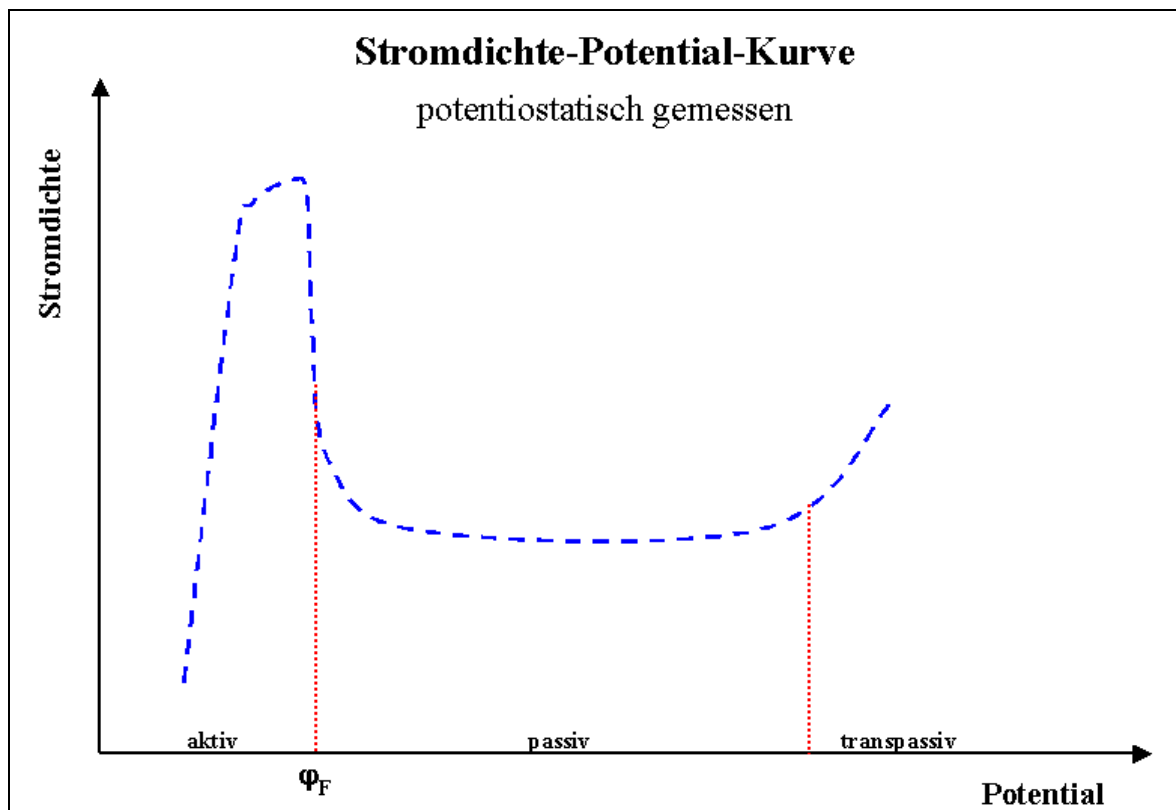


Abbildung 3-12: Stromdichte-Potential-Kurve von passivierbaren Systemen, potentiostatische Messung

Im Aktiv-Bereich findet Metallauflösung statt. Der Strom kann abrupt abfallen, wobei das Metall in den passiven Zustand übergeht. Das Potential an dieser Stelle wird als „Flade-Potential“ φ_F bezeichnet. In diesem Bereich ist die Korrosion, also die Metall-Auflösung, gehemmt und die Ströme, die gemessen werden, sind konstant und niedrig. Bei weiterer Erhöhung des Potentials steigt der Strom wieder an und das Metall geht in den transpassiven Zustand über. Hier findet teilweise wieder Metallauflösung statt, meist ist der Stromanstieg aber durch die Oxidation von Bestandteilen des Elektrolyten (Wasserelektrolyse) bedingt.

3.4 Cyclovoltammetrie

Eine weitere elektrochemische in situ Methode ist die Cyclovoltammetrie. Sie wird vorwiegend als Analyse- aber auch als Synthesemethode eingesetzt ³¹. Sie liefert thermodynamische und kinetische Informationen über die Redoxprozesse gelöster oder auf der Elektrode adsorbierten Substanzen ³². Oftmals ist auch die AE selbst das Untersuchungsobjekt. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn Korrosionsvorgänge untersucht werden sollen. Aus den Cyclovoltammogrammen (CV's) von Metallen kann anhand der geflossenen Ströme auf Vorgänge an der Metall-Oberfläche geschlossen werden.

Bei der Cyclovoltammetrie wird eine Dreiecksspannung angelegt. Hierbei wird das Potential ausgehend vom Startpotential E_0 bis zum Umkehrpotential E_U und wieder zurück zum Startpotential mit einer konstanten Potentialvorschubgeschwindigkeit verändert. Der zeitlicher Potentialverlauf bei der Cyclovoltammetrie ist in der folgenden Grafik (Abb. 3-13) dargestellt. Bei einem Multisweep-Experiment werden mehrere Zyklen hintereinander durchlaufen.

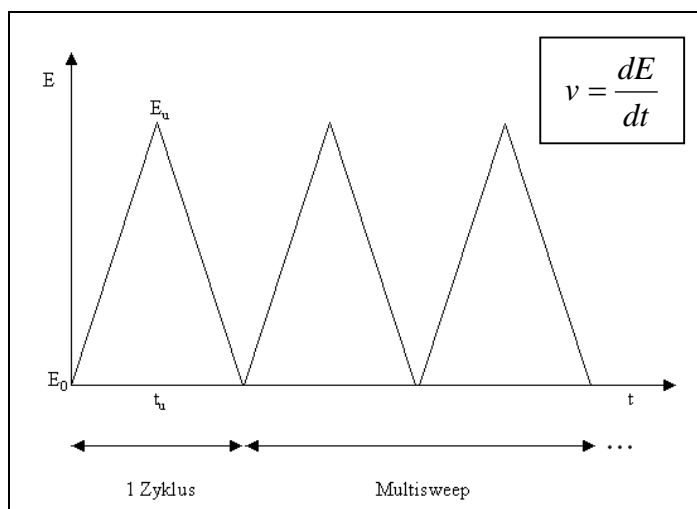


Abbildung 3-13:Dreieck-Spannungs-Methode

Der gemessene Strom einer elektrochemischen Reaktion kann von drei Faktoren abhängen: dem Elektronendurchtritt zwischen der Substanz und der Elektrode, der Diffusion der Substanz zur Elektrode und eventuellen Reaktionen der Substanz mit anderen Stoffen. Für den Fall, dass der Strom diffusionskontrolliert ist, lassen sich die Peaks im CV wie folgt erklären: Das an der AE anliegende Potential bewirkt die Umsetzung der Substanz an der Elektrode, was ein Konzentrationsgefälle in der Diffusionsschicht zur Folge hat³². Mit steigendem Potential nimmt die Konzentration der Substanz an der Elektrode ab, was zu stärkeren Konzentrationsgradienten führt. Der gemessene Strom ist proportional zur Steigung dieses Konzentrationsgefälles. Gleichzeitig findet eine Verringerung des Konzentrationsgefälles und damit des Stromes durch die Ausbreitung der Diffusionsschicht in die Lösung statt. Durch die Überlagerung dieser beiden gegenläufigen Effekte entstehen charakteristische Peaks, wenn man den geflossenen Strom gegen das angelegte Potential aufträgt.

Abbildung 3-14 zeigt ein typisches CV von Platin in verdünnter Schwefelsäure. Dieses bekannte System dient hier als Anschauungsbeispiel zur Verdeutlichung von CV's. Die wichtigsten Größen zur Diskussion des CV sind eingezeichnet³³.

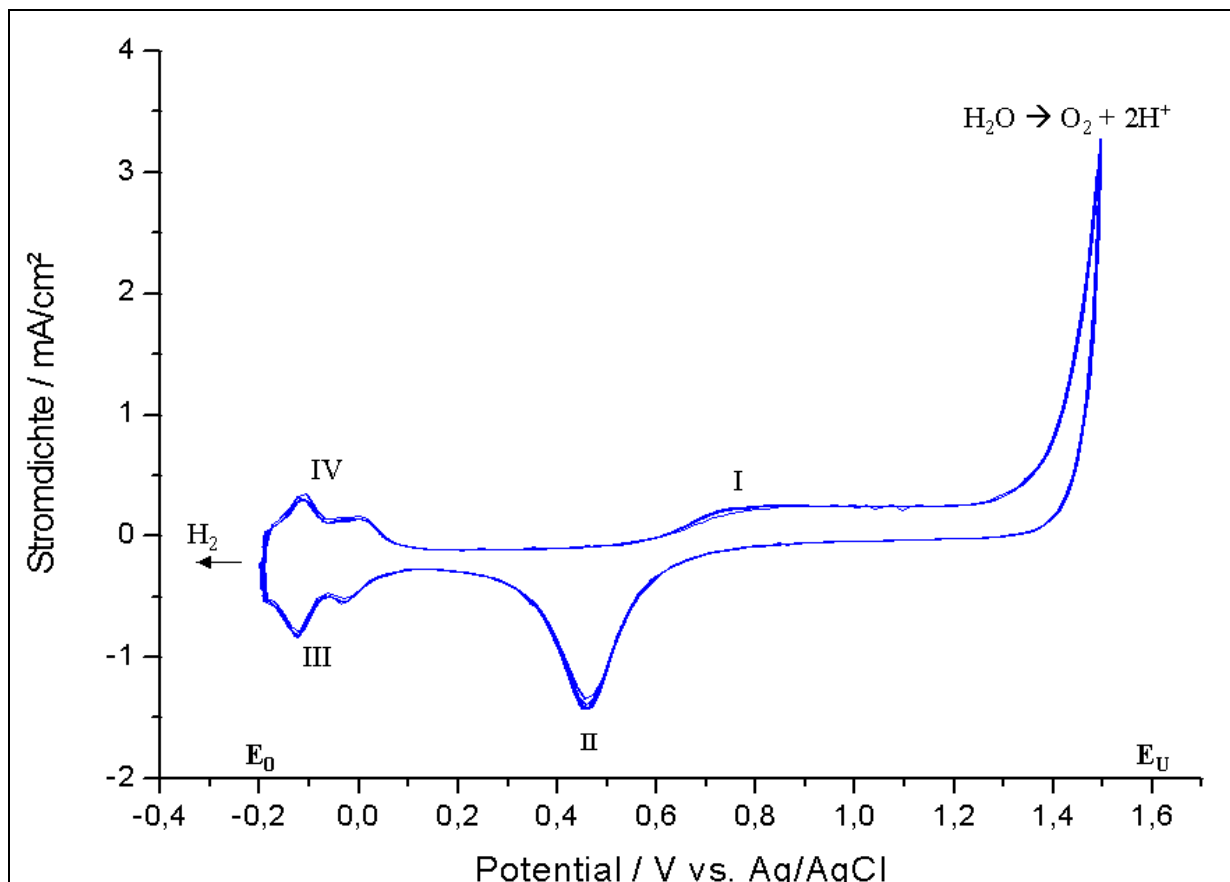


Abbildung 3-14: CV von Platin in 0,5molarer Schwefelsäure, Vorschub: 80mV/s

Das CV liefert ein typisches Bild für eine saubere Platin-Elektrode. Der gewählte Potential-Bereich erstreckt sich von dem Potential, bei dem Wasserstoff entsteht ($-0,2\text{V}$ vs. Ag/AgCl), bis zum Potential der Sauerstoff-Entwicklung ($1,5\text{V}$ vs. Ag/AgCl). Die Vorgänge an der Metall-Oberfläche lassen sich im Diagramm ablesen.

I: Ab ca. $0,6\text{ V}$ vs. Ag/AgCl bildet sich eine Monoschicht Platinoxid an der Oberfläche. Es fließt ein anodischer (positiver) Strom.

II: Der kathodische Peak (negativer Strom) im Rücklauf bei ca. $0,46\text{V}$ vs. Ag/AgCl entsteht durch die Auflösung der Schicht durch Reduktion.

III: Die Doppel-Peaks im kathodischen Bereich entsprechen der Reduktion von H^+ zu H_2 . Die beiden Peaks sind auf zwei Arten adsorbierten atomaren Wasserstoffs zurückzuführen.

IV: An dieser Stelle findet die Oxidation des Wasserstoffs in 2 Stufen statt.

Der anodische Strom bei ca. $1,4\text{ V}$ vs. Ag/AgCl beruht auf der Entwicklung von Sauerstoff durch Wasserelektrolyse.

Das folgende Diagramm (Abb.3-15) wurde am gleichen System (Platin in Schwefelsäure) im gleichen Potentialbereich aufgenommen. Allerdings wurde die Vorschubgeschwindigkeit von Messung zu Messung verändert. Am Platinoxid-Reduktions-Peak ist die lineare Abhängigkeit des Stromflusses von der Geschwindigkeit zu erkennen. Die Gleichung $Q = const. = I * t$ sagt aus, dass die Ladung Q nur von dem geflossenen Strom I und der Zeit t abhängt. Die Ladung bleibt bei einem gegebenen Potential immer gleich, egal welche Vorschubgeschwindigkeit vorgegeben ist. Bei hoher Geschwindigkeit ist die Verweilzeit an dieser Stelle geringer, folglich muss der Strom höher sein, um die Gleichung zu erfüllen.

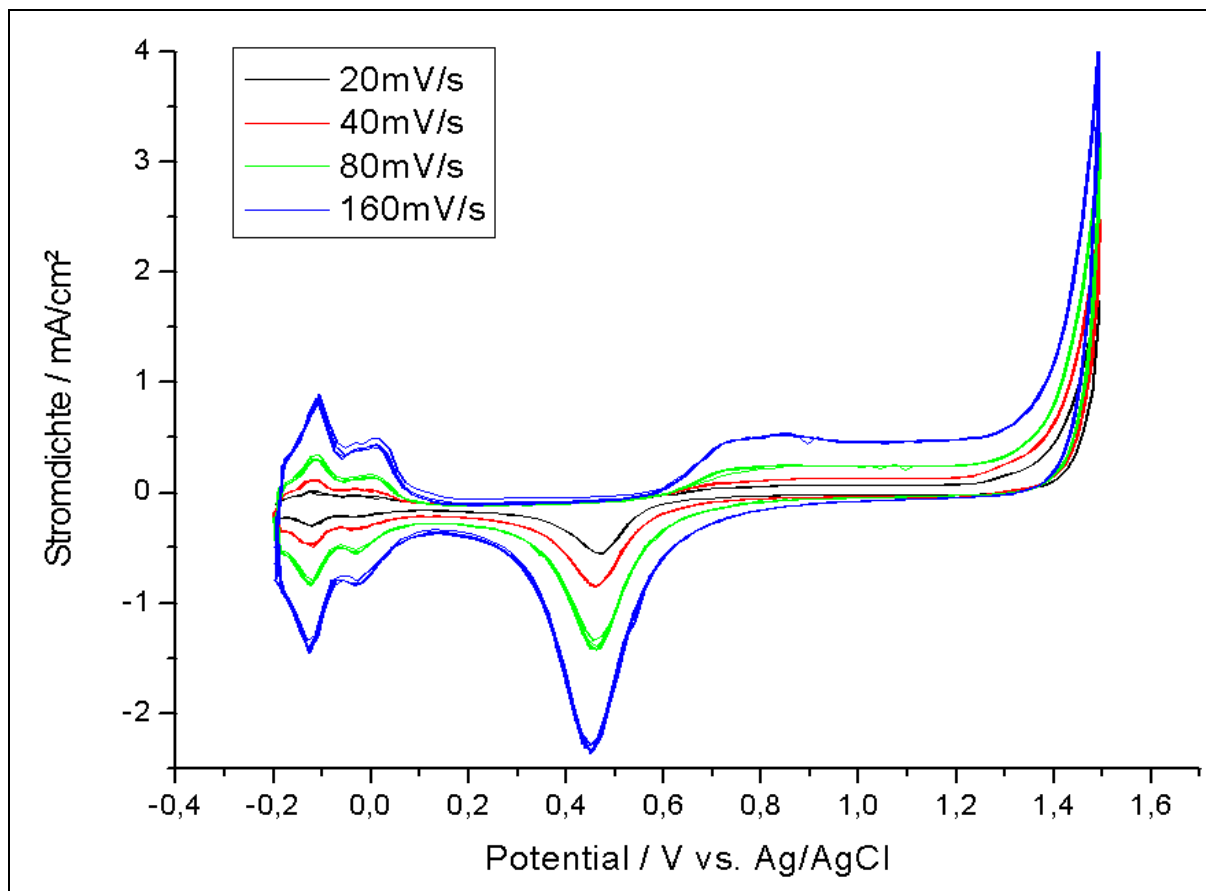


Abbildung 3-15: CV von Platin in 0,5molarer Schwefelsäure bei unterschiedlichen Vorschub-Geschwindigkeiten

In dieser Arbeit soll die Cyclovoltammetrie dazu verwendet werden, die Polymerisation der Kopfgruppen des Anilin-SAM (APOPS) zu untersuchen.

3.5 Kontaktwinkelmessung

Die Oberflächeneigenschaften einer Probe bestimmen die Wechselwirkung mit den umgebenden Medien^{34, 35}. Eine wichtige Oberflächen-Eigenschaft ist die Benetzbarkeit. Je größer die anziehenden Wechselwirkungen sind, desto besser lässt sich die Oberfläche durch die Flüssigkeit benetzen. Wenn man einen Tropfen einer Flüssigkeit auf eine Probe aufbringt,

erzeugt man eine Dreiphasengrenze Luft/Flüssigkeit/Probenoberfläche an den Rändern des Tropfens. Durch Anlegen einer Tangente an dieser Dreiphasengrenze kann der Kontaktwinkel gemessen werden.

Der Kontaktwinkel zwischen einer Flüssigkeit und einer Feststoffoberfläche ist ein Maß für die energetische Wechselwirkung zwischen beiden Phasen.

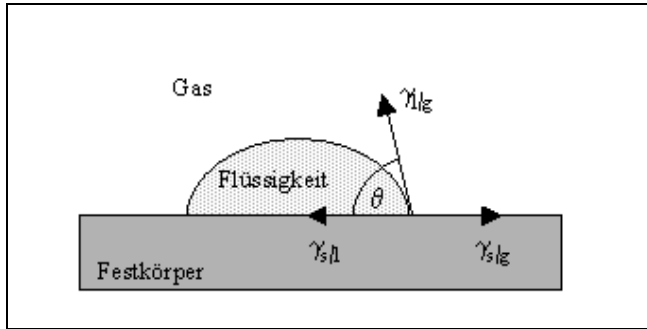


Abbildung 3-16: Kontaktwinkel θ , schematisch dargestellt

Die folgende Young-Dupré-Gleichung stellt den Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel des Flüssigkeitstropfens und den Grenzflächenspannungen an den Phasengrenzen dar:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{s/g} - \gamma_{s/l}}{\gamma_{l/g}}$$

θ : Kontaktwinkel; γ : Grenzflächenspannung; g: Gasphase; l: Flüssigphase; s: Festphase

Die Größe des Kontaktwinkels gibt Aufschluss über die Benetzbarkeit der Oberfläche mit der entsprechenden Flüssigkeit. Eine gut benetzbare Oberfläche erzeugt einen kleinen Kontaktwinkel ($<90^\circ$), eine schlecht benetzbare Oberfläche einen großen ($>90^\circ$). Im Falle eines Wassertropfens bedeutet ein kleiner Kontaktwinkel, dass die Oberfläche hydrophil ist. Anderenfalls ist sie hydrophob.

Neben den chemischen Eigenschaften der Oberfläche spielt auch ihre topographische Beschaffenheit eine Rolle. Ist die Oberfläche sehr rau und damit stark vergrößert, hat ein Tropfen eine geringere Auflagefläche und dadurch einen höheren Kontaktwinkel als bei sehr glatten Oberflächen. Ein Beispiel für eine sehr raue Fläche, die zudem noch einen hydrophoben Charakter aufweist, bieten die Blütenblätter der Lotus-Blume, von denen ein Wassertropfen spurlos abperlt (superhydrophob).

Kleine Veränderungen der Oberfläche können über die Kontaktwinkelmessung erfasst werden können. Einerseits erfordert dies ein sehr genaues und reproduzierbares Vorgehen bei der Probenvorbereitung, andererseits ist diese Methode dadurch gut geeignet, um die Eigenschaften der SAMs zu bestimmen, die eine Schichtdicke von wenigen nm aufweisen.

4 Experimentelles

Die gemessenen Stromwerte wurden zur besseren Vergleichbarkeit auf die Stromdichte (Strom pro Fläche) normiert. Alle angegebenen Stromdichten beziehen sich auf die geometrische Fläche der verwendeten Elektrode. Da die Probenoberfläche bei Salpetersäurepassivierten Proben gegenüber anderen Proben vergrößert ist (hohe Rauigkeit), können keine direkten Vergleiche der Stromdichten zwischen den unterschiedlichen Passivierungsmethoden gemacht werden.

4.1 Elektrochemischer Versuchsaufbau

Soweit nicht anders erwähnt, wurden alle elektrochemischen Messungen in einer Zelle mit einem Volumen von ca. 70mL und einer Drei-Elektroden-Anordnung durchgeführt.

Die zu messende Probe (Arbeitselektrode) wurde als Anode geschaltet. Als Gegenelektrode (Katode) diente ein Platin-Blech der Größe 1,5*3,5cm², als Referenzelektrode eine Silber/Silberchlorid-Elektrode von des Herstellers *Mettler Toledo*. Die Referenzelektrode wurde gegen eine Silber/Silberchlorid-Elektrode der Firma *Meinsberg* kalibriert. Ihr Potential beträgt 207mV vs. NHE. Die Referenzelektrode tauchte in eine mit 0,5molarer Natriumsulfat-Lösung gefüllte Haber-Luggin-Kapillare. Die drei Elektroden waren an einen Potentiostat der Firma *Zahner elektrik (IM6)* angeschlossen. Die Auswertung erfolgte über einen Computer.

Die Messungen wurden in belüfteter Lösung bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei der Aufnahme der Stromdichte-Potential-Kurven wurde mit einer Rotation der Arbeitselektrode von 500 Umdrehungen pro Minute gearbeitet. Die Aufnahme der Cyclovoltammogramme, sowie die Oxalsäure-Passivierung wurden ohne Rotation durchgeführt.

4.1.1 Stromdichte-Potential-Messung

Als Elektrolyt diente eine 0,1molare wässrige Na₂HPO₄-Lösung mit einem pH-Wert von 8. Die Arbeitselektrode wurde vom Ruhepotential bis zum Transpassivübergang mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1mV/s anodisch polarisiert

4.1.2 Elektropolymerisation

Rotierende Scheibenelektroden aus Edelstahl wurden, wie nachfolgend beschrieben, in Salpetersäure passiviert. Da der Edelstahl bei dieser Behandlung nicht angegriffen wird, sondern sich nur eine wenige Nanometer dicke Passivschicht bildet, ist optisch keine Veränderung des Metalls zu erkennen. Die passivierten Proben wurden 90 bis 120 Sekunden

bei 35°C in APOPS-oder DPS-Lösung getaucht. Da die Edelstahl-Oberfläche von der sauren Phosphonsäure-Lösung nicht angegriffen wird, waren längere Tauchzeiten möglich.

Die vorbehandelten Proben wurden in einer elektrochemischen Zelle mit Drei-Elektroden-Anordnung als Anode geschaltet. Als Elektrolyt wurde 0,5molare Schwefelsäure verwendet. Zur Polymerisation der Schicht wurden Dreiecksspannungen in unterschiedlichen Potentialbereichen zwischen -0,5 und 1,5V vs. Ag/AgCl angelegt. Die Vorschubgeschwindigkeiten variierten zwischen 10 und 100mV/s. Die CVs wurden ohne Rotation aufgenommen.

4.2 Probenvorbereitung

4.2.1 Herstellung der Rotierenden Scheibenelektroden

Als Arbeitselektroden wurden Rotierende Scheibenelektroden (RSE) verwendet. Die RSE wurden im Eigenbau hergestellt. Die Elektroden bestanden aus 4mm dicken Stahlscheiben (St37 bzw. 1.4401 Edelstahl) mit einer Fläche von jeweils 0,3cm². Die Stahlscheibe war in einen Kunststoff-Zylinder mit Gewinde eingebettet, über das sie an einen Motor angeschraubt werden konnte. Der Kontakt der Elektrode zum Potentiostat fand über die Drehwelle des Motors statt. Für die Stromdichte-Potential-Messungen zur SAM-Charakterisierung wurde unlegierter Stahl (St37) der Zusammensetzung C ≤0,2%, P ≤0,05% und S ≤0,05% verwendet. Die Elektropolymerisation wurde auf Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl (1.4401 Edelstahl, 2%Mn, 16,5-18,5%Cr, 10,5-13,5%Ni, 2,0-2,5%Mo) durchgeführt.

Die Einbettung dieser Proben erfolgte per Hand und musste sehr sorgfältig durchgeführt werden. Die Kunststoff-Zylinder sowie die Stahl-Scheiben wurden in der Werkstatt für diese Versuche hergestellt. Danach mussten die Seiten der Stahlscheiben abgeschliffen und mit der Wischphosphatierung passiviert werden. Außerdem wurde eine Schicht Klebstoff aufgebracht, um die Seiten nochmals zu schützen. Zum Schluss wurden die Stahl-Scheiben mit 2-Komponenten-Klebstoff blasenfrei und plan in die Kunststoff-Zylinder eingeklebt. Die Proben können nach Benutzung wieder blank geschliffen und mehrmals verwendet werden.

4.2.2 Vorbehandlung und Passivierung

Zur Vergleichbarkeit der Messergebnisse ist es wichtig, dass die Probenvorbereitung reproduzierbar erfolgt und sehr sorgfältig durchgeführt wird. Bevor die Stahl-Oberfläche chemisch oder elektrochemisch passiviert werden kann, muss sie abgeschliffen werden, um alte Passivschichten und Verunreinigungen zu entfernen.

Hierzu wurden die Proben auf der rotierenden Schleifscheibe unter Wasserkühlung je nach Oberflächenbeschaffenheit mit Siliciumcarbid-Schleifpapier (500er oder 800er Körnung) angeschliffen. Anschließend wurden sie mit 1000er Körnung geschliffen. Noch vorhandene Rillen (Schleifriefen) wären aufwändig zu entfernen gewesen und würden die Qualität der Oberfläche für diese Versuche nicht merklich verändern, deshalb wurden die Proben nicht mehr weiter poliert.

Anhaftende Partikel wurden unter einem Wasserstrahl abgespült und anschließend wurde die Probe mit Ethanol oder Aceton entfettet.

Anschließend erfolgte die Passivierung der Elektrodenoberfläche. Im Rahmen des Projektes wurden verschiedene Methoden der Passivierung angewendet.

- *Salpetersäure-Passivierung:*

10%ige Salpetersäure wurde im Wasserbad auf 35°C temperiert.

Der geschliffene und entfettete Stahl wurde für 4 Minuten im Ultraschallbad in die Salpetersäure getaucht. Um entstehende Gase zu entfernen, wurde mehrfach leicht umgeschwenkt. Um die nitrosen Gase abzuleiten wurde im Abzug gearbeitet. Aus diesem Grund ist diese Methode nur im Labormaßstab sinnvoll.

Die passivierten Proben wurden gründlich mit Wasser und Ethanol abgespült und im warmen Luftstrom (Fön) getrocknet.

- *Wischphosphatierung:*

Die Wischphosphatier-Lösung Surtec 608K wurde vor der Anwendung mit drei Teilen Wasser verdünnt. Die fertige Lösung bestand aus 10%iger Phosphorsäure mit Netzmitteln.

Die Wischphosphatier-Lösung wurde mit einem Pinsel so auf die Proben aufgetragen, dass deren Oberfläche komplett mit Flüssigkeit bedeckt war. Nach „Wischen“ (bestreichen mit einem Pinsel) der Oberfläche für 90 Sekunden wurde die überstehende Lösung mit einem saugfähigen Papier vorsichtig entfernt. Nach 3 bis 4 Stunden staubfreier Lagerung an Luft wurden die Proben mit Wasser und anschließend mit Ethanol abgespült und im Luftstrom getrocknet.

- *Elektrochemische Oxalsäure-Passivierung:*

Die geschliffenen und entfetteten Proben wurden als Arbeitselektrode in ein Drei-Elektronen-System eingebracht. Der Elektrolyt war eine 0,1molare Oxalsäure-Lösung mit einem pH-Wert von 1.

Die Passivierung erfolgte ohne Rühren bei Raumtemperatur.

Die Proben wurden vom Ruhepotential bis 800mV vs. Ag/AgCl bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 1mV/s anodisch polarisiert.

Anschließend wurden sie aus der Lösung genommen, mit Wasser und Ethanol abgespült und im Luftstrom getrocknet.

- *Chemische Oxalsäure-Passivierung:*

Eine 0,1 molare Oxalsäure-Lösung wurde im Ölbad auf 60 bis 70°C erwärmt.

Die geschliffenen und entfetteten Proben wurden für 5 Minuten in die Lösung eingetaucht. Um anhaftende Gasblasen zu entfernen wurden die Proben zwischendurch öfters kurz am Rand des Gefäßes angestoßen. Die Gasblasen können die Oxidation behindern, da sie die Stahl-Oberfläche abdecken. Die so entstandene Oberfläche besteht hauptsächlich aus Eisen(II)-oxalat, das noch keine Anhaftung einer SAM ermöglicht (siehe 5.1).

Die Proben wurden mit Wasser und Ethanol abgespült und getrocknet. Zur weiteren Oxidation wurden sie für eine Minute in eine Lösung aus 3% H₂O₂ in 0,2 molarer NaH₂PO₄- oder NaHSO₄-Lösung getaucht. Die Eisen(II)-oxalat-Schicht an der Oberfläche wird durch die Phosphat-Ionen in Eisen(III)-Phosphat umgewandelt. Die Oberfläche war einheitlich matt-grau gefärbt und teilweise leicht gekörnt.

4.2.3 Aufbringen der SAM's

Die benötigten Phosphonsäuren, die die SAMs bilden sollen, liegen als Feststoffe vor. Da die SAM's durch Tauchen auf das Metall aufgebracht werden, müssen die Phosphonsäuren gelöst werden. Idealerweise soll Wasser als Lösungsmittel verwendet werden.

Die benötigte Konzentration an Phosphonsäure-Molekülen ist sehr gering, so dass eine 10⁻³ molare Lösung ausreichend ist. Da die meisten Phosphonsäuren selbst in dieser geringen Konzentration in Wasser kaum löslich sind, muss Ethanol als Lösungsvermittler in unterschiedlichen Konzentrationen zugegeben werden. Der pH-Wert der fertigen Lösung liegt zwischen 3,5 und 4,5. Bei diesem pH-Wert ist die Lösung ausreichend sauer, damit die säurekatalysierte Anbindung der Phosphonsäuren an die Passivschicht stattfinden kann, aber zu schwach sauer, um die Probe anzuätzen.

Die Phosphonsäure APOPS ist jedoch erst nach dem Ansäuern der Lösung mit Phosphorsäure bis zu einem pH-Wert von 2,5 in 75%iger Ethanol-Lösung löslich. Auf die Probleme, die diese stark saure Lösung verursacht, wird in Teil 5.2.4 noch genauer eingegangen.

Der Tauchvorgang zur Anbindung der Ankergruppen wurde in belüfteter Lösung bei ca. 35°C durchgeführt. Um den Säureangriff auf die Probenoberfläche zu minimieren wurden die Tauchzeiten in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung variiert.

In der nachfolgenden Tabelle ist aufgeführt, in welcher Lösung die einzelnen Phosphonsäuren vorliegen, die Tauchzeiten zum Aufbringen der jeweiligen SAM, sowie die Zeiten, die die SAM-Schichten zum Ausrichten benötigen.

Tabelle 4-1: Lösungszusammensetzung und, Tauchzeit der Phosphonsäure-Lösungen

| Phosphonsäure | Ethanol-Gehalt | PH-Wert | Tauchzeit | Zeit vor Messung |
|---------------|----------------|---------------------------------------|----------------|------------------|
| DPS | 60% | 4 | 90 Sekunden | 1 bis 2 Tage |
| TTHPS | 60% | 4,5 | 60 Sekunden | 3 bis 4 Tage |
| APOPS | 75% | 2,5 (H ₃ PO ₄) | 20-30 Sekunden | 3 bis 4 Tage |
| EADPS | 35% | 3 (H ₃ PO ₄) | 30-40 Sekunden | 1 bis 2 Tage |
| MPDPS | 75% | 4-4,5 | 60 Sekunden | 1 bis 2 Tage |
| UDPS | 10% | 3,5-4 | 60-90 Sekunden | 1 bis 2 Tage |
| DHUPS | 0% | 4 | 60 Sekunden | 1 bis 2 Tage |

Um den Molekülen ausreichend Zeit zu lassen, sich auf der Oberfläche anzuordnen, müssen die getauchten Proben zwischen einem und vier Tagen staubfrei an Luft gelagert werden. Die Phosphonsäuren mit den größten Kopfgruppen (APOPS und TTHPS) brauchen länger als die einfachen.

4.3 Kontaktwinkelmessung

Die Kontaktwinkelmessung wurde mit einem Gerät der Firma *dataphysics (OCA15+)* durchgeführt. Als Flüssigkeit wurde doppelt destilliertes Wasser verwendet. Der Tropfen mit einem Volumen von 5µL wurde computergesteuert aus einer Mikroliterspritze auf die Probe getropft, die auf einem beweglichen Tisch lag und von einer Seite mit einer diffusen Lichtquelle angestrahlt wurde. Der Tropfen wurde von der anderen Seite mit einer Kamera aufgenommen. Die Messung des Kontaktwinkels auf beiden Seiten des Tropfen-Bildes erfolgte über das Messprogramm des Computers.

4.4 Kupferabscheidung

Für die Versuche zur Kupferabscheidung wurden 4mm dicke Bleche aus St37 mit einer Fläche von 1,5*2cm² verwendet. Die Bleche wurden mit Schleifpapier (500er und 1000er Körnung) geschliffen, mit Wasser und Ethanol abgespült und an Luft getrocknet.

Anschließend wurden sie für 5 Minuten bei 65°C in 0,2molare NaH₂PO₄-Lösung (pH 4,5) getaucht und dabei ab und zu leicht umgeschwenkt. Sie wurden mit Wasser und Ethanol abgespült, im Luftstrom getrocknet und zur vollständigen Oxidation der Eisenphosphat-

Schicht über Nacht staubfrei an Luft gelagert. Die Oberfläche zeigte eine matte hellgraue Färbung.

Die obere Hälfte der Bleche wurde mit Teflon-Band abgedeckt, um nur die untere Hälfte des Bleches mit SAM zu beschichten. Dann wurden sie bei 35°C entweder 40 Sekunden in EADPS-Lösung oder 90 Sekunden in DHUPS-Lösung getaucht. Nachdem sie mit Wasser und Ethanol abgespült und getrocknet worden waren, wurde das Teflon-Band entfernt.

Zur Kupferabscheidung wurden die ganzen Bleche zwischen 15 und 120 Sekunden in 0,01molare Kupfersulfat-Lösung getaucht, abgespült, getrocknet und unter dem Lichtmikroskop und dem REM (Rasterelektronenmikroskop) untersucht.

4.5 FTIR-Spektroskopie

Die Aufnahme der FTIR-Spektren erfolgte über ein Messgerät der Firma *Nicolet (5PC)*.

4.6 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektroskopie wurde mit einem Doidenarray-Spektrometer der Firma *J&M (TIDAS)* durchgeführt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Oxalsäure-Passivierung

5.1.1 Elektrochemische Oxalsäure-Passivierung

Bei hohen positiven Potentialen löst sich unedler Stahl auf. Um dies zu verhindern wird die Polarisation häufig in Oxalsäure-Lösung durchgeführt. Dies hat sich bei der elektrochemischen Abscheidung von Polyanilin-Filmen (oder Derivaten von Polyanilin) auf Stahl bewährt³⁶.

Auch als Haftgrund für Anstriche werden Oxalsäure-Behandlungen von Stählen durchgeführt³⁷.

Der Vorteil von Oxalsäure als Elektrolyt ist, dass die Stahloberfläche im Laufe der Messung passiviert und so auch bei stärkerer elektrochemischer Beanspruchung stabil ist.

Um diese Eigenschaft zu nutzen, wurde die Passivierung von St37 in Oxalsäure als mögliche Passivierungsmethode untersucht.

Die zu passivierende Stahl-Probe wurde in einem Drei-Elektroden-System als Anode geschaltet. Als Gegenelektrode diente ein Platin-Blech und als Referenz eine Silber/Silberchlorid-Elektrode. Der Elektrolyt war eine 0,1molare Oxalsäure-Lösung. Die Elektrode wurde mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1mV/s von -0,5V bis +1V anodisch polarisiert.

Die chemischen Reaktionen bei der elektrochemischen Passivierung von unedlem Stahl in Oxalsäure-Lösung sind nachfolgend anhand eines Stromdichte-Potential-Diagramms (Abb.5-1) dargestellt. Dieses System wurde von B.J. Wiersma³⁸ untersucht.

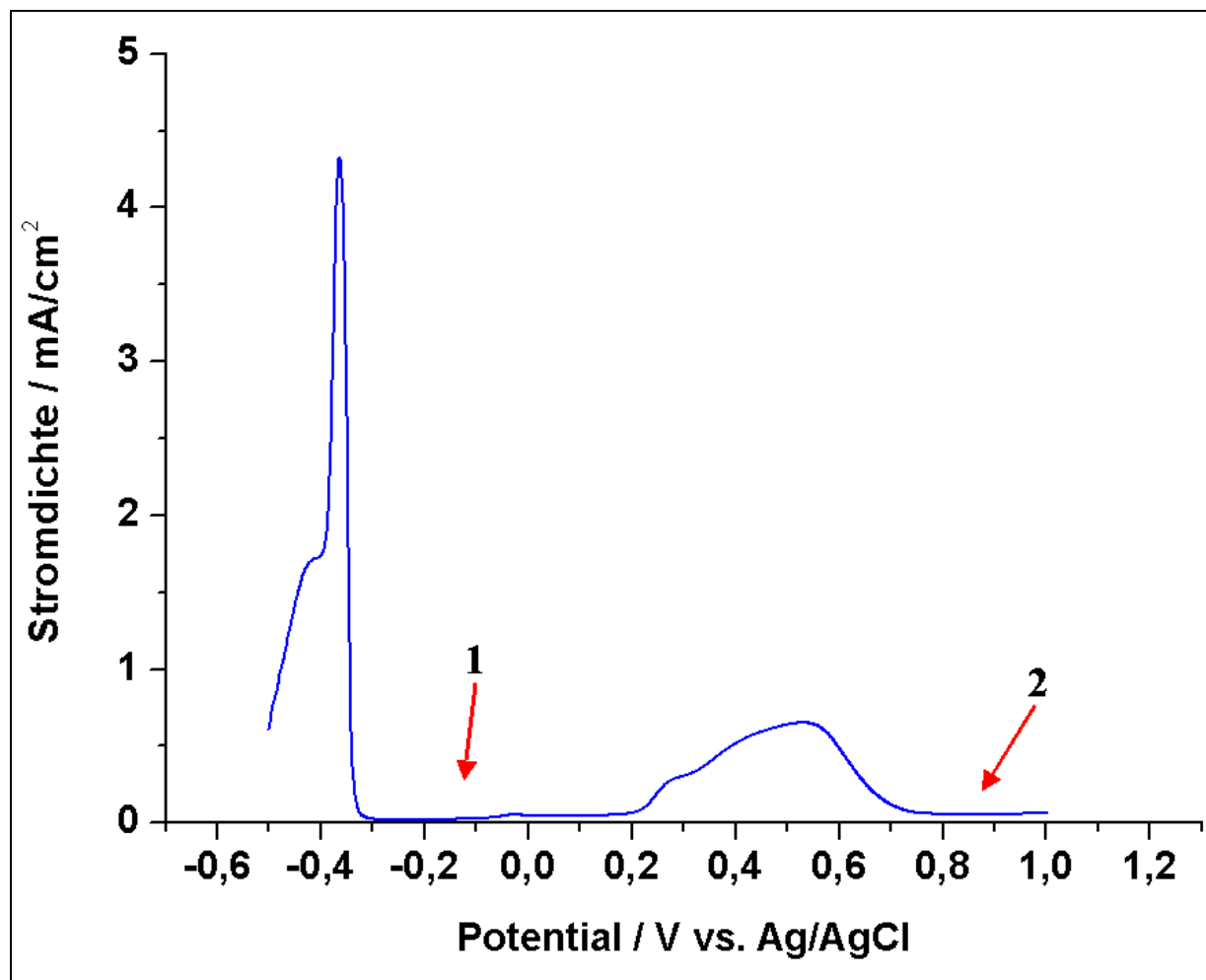


Abbildung 5-1: Stromdichte-Potential-Kurve von St37 in Oxalsäure

Bei dem ersten Maximum bei $-0,4\text{V}$ vs. Ag/AgCl findet die Oxidation von Eisen zu Eisen(II) statt. Gleichzeitig bindet Oxalat an die Eisen-Ionen an:



Die starke Abnahme des Stroms ab $-0,3\text{V}$ vs. Ag/AgCl ist die Folge der Passivierung der Proben-Oberfläche durch Eisen(II)-oxalat. Allerdings steigt der Strom bei weiterer Polarisierung wieder leicht an, was auf die Instabilität der Eisen(II)-oxalat-Schicht hinweist.

Der zweite Peak, der bei $0,2\text{V}$ vs. Ag/AgCl beginnt, ist auf die weitere teilweise Oxidation vom zweiwertigen zum dreiwertigen Eisen zurückzuführen.

Der konstant schwache Strom beim zweiten Minimum ab $0,7\text{V}$ vs. Ag/AgCl ist durch die Bildung einer stabilen Passiv-Schicht zu erklären. Diese Schicht setzt sich sowohl aus Eisen(II)- als auch Eisen(III)-oxiden zusammen.

Ab 1,1V vs. Ag/AgCl steigt der Strom stark an und das System geht in den Transpassivzustand über (im vorliegenden Diagramm nicht mehr dargestellt).

Die Passivierung wurde ohne Rühren durchgeführt. Beim Rühren findet eine höhere Korrosion des Eisens statt, weil die entstehenden Fe^{2+} -Ionen sofort abtransportiert werden und sich keine schützende Oxalat- oder Oxid-Schicht an der Oberfläche der Probe bilden kann³⁸. Dies kann auch aus eigener Erfahrung bestätigt werden, da bei Rotation der Probe nur verrauschte I/E-Kurven aufgenommen werden konnten.

Unterschiedliche Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 0,25 und 2mV/s ergaben kleine Unterschiede im Kurvenverlauf. Die Proben zeigten aber später bei der anodischen Polarisation in Na_2HPO_4 keine Unterschiede.

Die gebildeten Oxalat- und Oxid-Schichten wurden eingehender untersucht. Hierfür wurden geschliffene Proben in Oxalsäure-Lösung anodisch polarisiert und die Polarisierung an zwei unterschiedlichen Stellen abgebrochen. Die Proben wurden in DPS-Lösung getaucht und die SAM-Bildung anhand des Kontaktwinkels überprüft. DPS besitzt anstatt einer Kopfgruppe nur eine lange Alkylkette. Ein SAM aus diesen Molekülen erzeugt eine sehr hydrophobe Probenoberfläche, weshalb die SAM-Bildung über den Kontaktwinkel mit einem Wassertropfen leicht nachgewiesen werden kann. Von zwei weiteren Proben wurden Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop gemacht.

Probe Nummer **1** wurde schon bei Erreichen des ersten Strom-Minimums aus der Lösung genommen (siehe Abb.5-1). Sie weist eine dunkelgraue, matte und einheitliche Oberfläche auf. Bei dieser Probe ergaben auch Tauchzeiten bis zu 5 Minuten keinen hydrophoben Kontaktwinkel (die gemessenen Kontaktwinkel betragen zwischen 20 und 40°), was damit zu erklären ist, dass keine SAM-Bildung stattgefunden hat. Wie oben beschrieben, besteht diese Schicht aus Eisen(II)-oxalat, welches relativ instabil ist und sich nicht dauerhaft mit den Phosphonsäure-Ankergruppen der SAM-Moleküle verbindet.

Probe Nummer **2** wurde bis in den Passivbereich (2. Strom-Minimum in Abb.5-2) hinein polarisiert. Ihre Oberfläche erscheint heller und uneinheitlich. Hier fand eine gute SAM-Bildung statt, allerdings auch erst nach längeren Tauchzeiten (5 Minuten). Die Oberflächen wiesen Kontaktwinkel von 120 bis 135° auf. Die so entstandene Eisen-Oxid-Schicht ermöglicht hier eine gute Anbindung der Phosphonsäure-Ankergruppen.

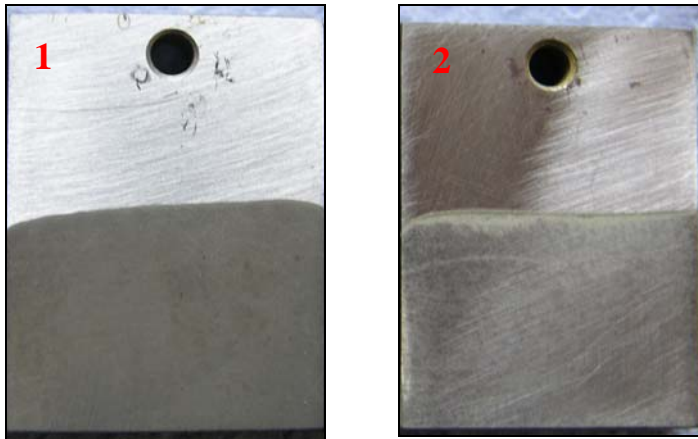


Abbildung 5-2: St37-Bleche, die im unteren Teil in 0,1molarer Oxalsäure elektrochemisch passiviert wurden. Probe 1 zeigt eine Eisen(II)-oxalat-Schicht, Probe 2 eine Eisen(III)-oxid-Schicht

Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigen sehr deutlich die unterschiedliche Beschaffenheit der beiden Oberflächen.

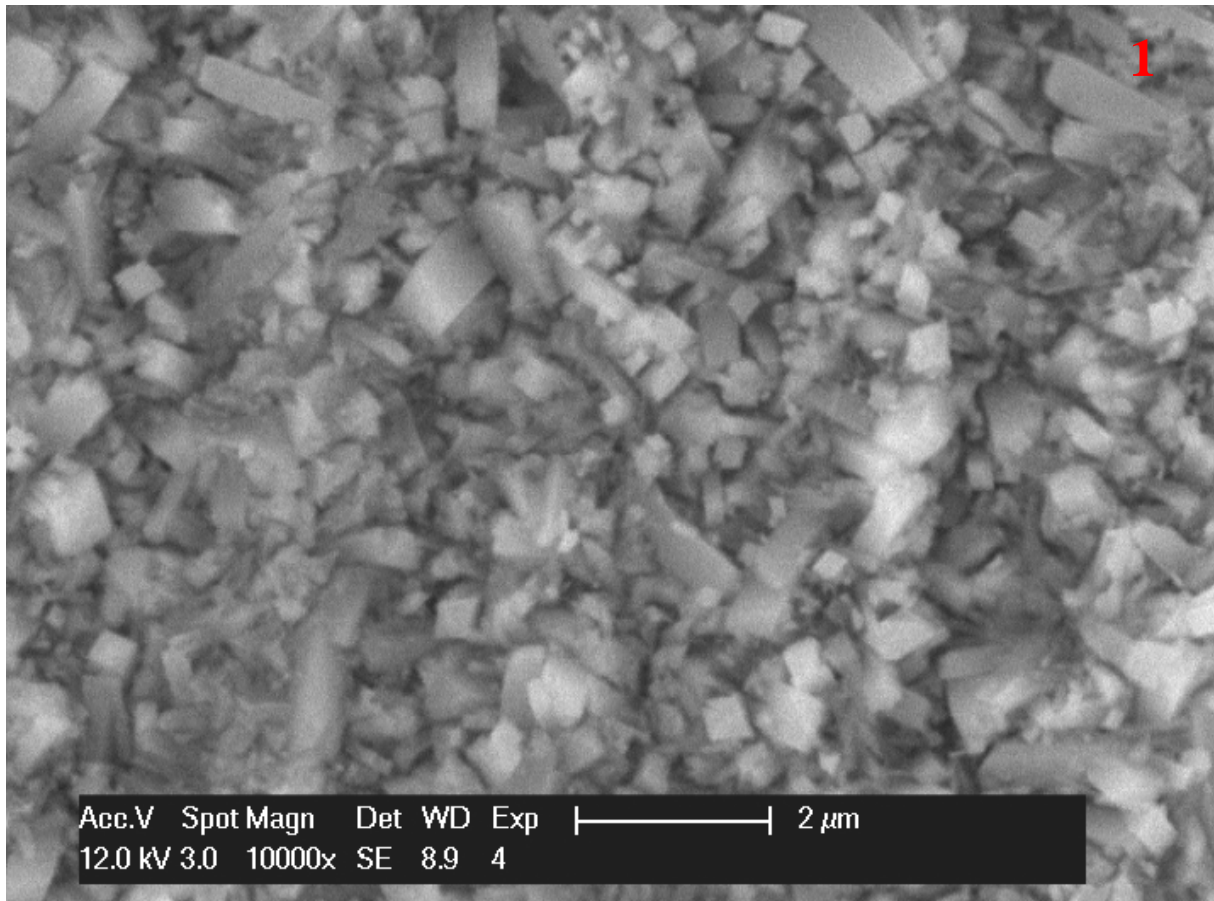


Abbildung 5-3: REM-Aufnahme der Eisen(II)-oxalat-Schicht, aufgenommen mit 10000facher Vergrößerung, (Probe 1 in Abb.5-1)

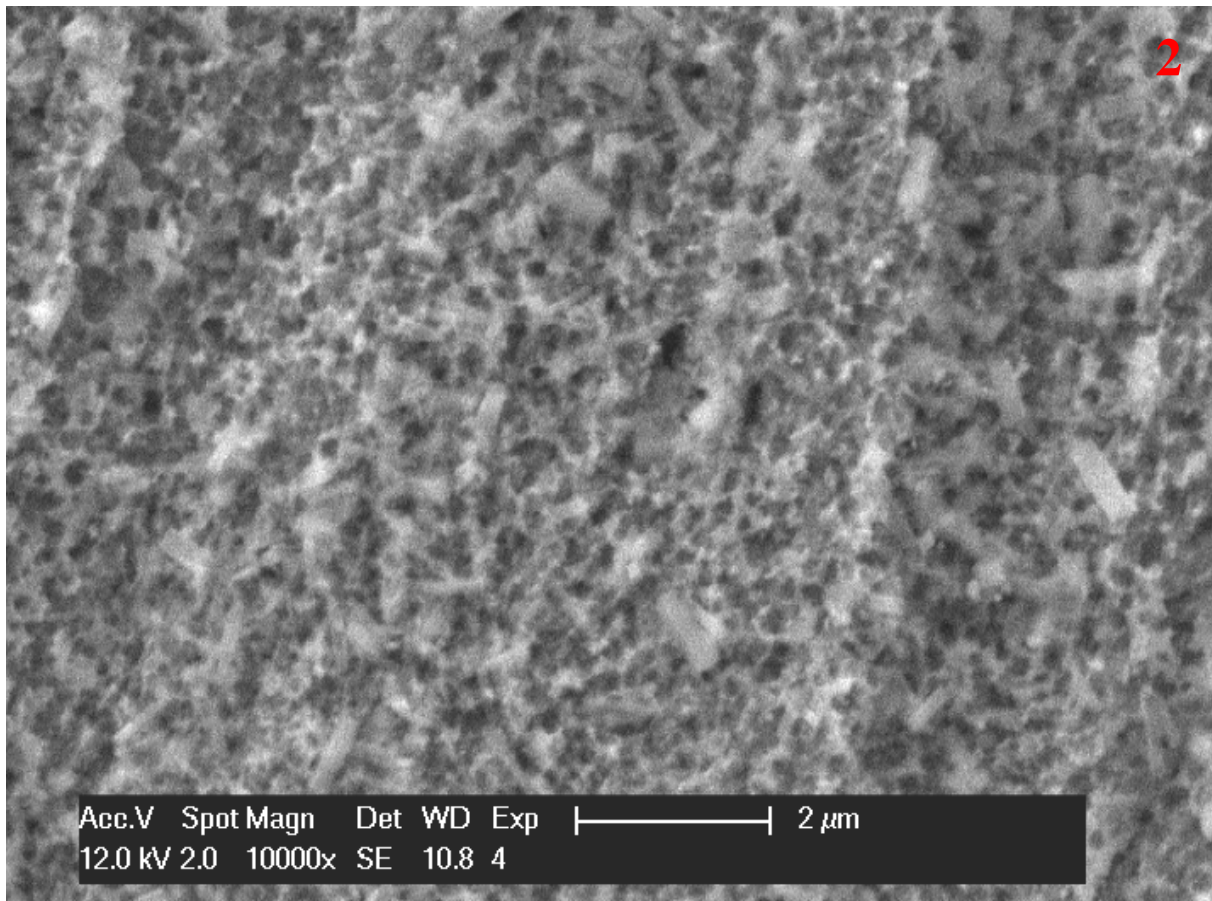


Abbildung 5-4: REM-Aufnahme der Eisen(III)-oxid-Schicht, aufgenommen mit 10000facher Vergrößerung (Probe 2 in Abb.5-1)

5.1.2 Chemische Oxalsäure-Passivierung

Neben der oben beschriebenen elektrochemischen Methode kann Stahl auch chemisch in verdünnter Oxalsäure passiviert werden.

Hierfür wurde ebenfalls 0,1molare Oxalsäure-Lösung verwendet. Nach Tauchzeiten von 4 bis 5 Minuten bei 50 bis 70°C zeigte die Stahloberfläche eine dunkelgraue, matte Färbung. Hieran war zu erkennen, dass eine Passivierung des Stahls stattgefunden hatte. Durch die Erhöhung von Temperatur und Tauchzeit konnten dicke und einheitliche Schichten erzielt werden.

Direkt nach dem Tauchen konnte eine leichte farbliche Veränderung der Oberfläche an Luft beobachtet werden. Aus der gleichmäßigen, matten Schicht wurde eine ungleichmäßigere hellere Schicht, was auf die weitere Oxidation des Eisens hindeutet. Um die Oxidation des Eisens an der Oberfläche zu beschleunigen, wurde bei 80°C für ca. 30 Minuten an Luft getempert.

Die so behandelten Proben wurden in DPS-Lösung getaucht. Anschließende Kontaktwinkelmessungen ergaben, dass sich auch bei einer langen Tauchzeit von 10 Minuten

kein SAM gebildet hatte (Kontaktwinkel ca. 35°). Das lässt darauf schließen, dass die Oberfläche der Probe noch aus Eisen-Oxalat oder Eisen(II)-Oxid besteht, woran die Phosphonsäure-Ankergruppe des SAM nicht anbinden kann.

Weitere, in Oxalsäure passivierte Proben, wurden zur besseren Oxidation des Eisens für eine Minute in eine Lösung aus ca. 3% H_2O_2 in 0,2molarer NaH_2PO_4 -Lösung getaucht. Anschließendes Tauchen in DPS-Lösung ergab eine sehr hydrophobe Oberfläche (Kontaktwinkel ca. 130°), was auf SAM-Bildung hinweist. Durch das Tauchen in Phosphat-Lösung bildete sich auf der Probenoberfläche eine Eisenphosphat-Schicht. Aus der technischen Anwendung der Eisen-Phosphatierung ist bekannt, dass diese Schicht einen guten Schutz des Werkstückes gegen Korrosion erzielt (siehe 3.1.3), außerdem bietet sie einen guten Untergrund für die Bildung eines SAM.

Außerdem wurde die weitere Oxidation der Eisen-Oxalat- oder Eisen(II)-Oxid-Schicht auch mit 3% H_2O_2 in 0,2molarer NaHSO_4 -Lösung untersucht. Die hierbei entstandene Eisen-Oxid-Schicht war nach dieser kurzen Tauchzeit von einer Minute schon leicht ankorrodiert. Nach einer Minute Tauchen in DPS-Lösung war auch hier eine hydrophobe Oberfläche entstanden (Kontaktwinkel zwischen 100 und 130°).

In Stromdichte-Potential-Kurven zeigten die beiden unterschiedlich oxidierten Proben (ohne DPS-SAM) keinen signifikanten Unterschied. Da die Sulfat-Lösung offensichtlich die Oberfläche angreift, ist die Oxidation in H_2O_2 /Phosphat zu bevorzugen.

5.1.3 Stromdichte-Potential-Messungen

Die elektrochemisch passivierten Proben (bis zum 2. Strom-Minimum; siehe Abb.5-1) wurden anodisch in 0,1M Na_2HPO_4 -Lösung polarisiert. Hierbei ergaben sich typische Kurven mit ähnlichen Passivbereichen, wie sie auch bei den anderen Passivierungsmethoden erreicht wurden. Trotz der unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten von 0,25 bis 2,0mV/s, mit denen die Eisenoxalat-Schichten hergestellt worden waren, ließen sich die Stromdichte-Potential-Kurven gut reproduzieren.

Mit DPS-SAM beschichtete Proben zeigten keine bis sehr geringe Verbesserung der Inhibierung gegenüber den Proben ohne SAM. Außerdem waren die I/E-Kurven schlecht reproduzierbar. Dies kann möglicherweise an den langen Tauchzeiten liegen, wodurch die Probenoberfläche angegriffen wurde. Die Tatsache, dass zur Bildung eines SAM längere Tauchzeiten notwendig sind, zeigt, dass diese Passivschicht nicht ideal als SAM-Unterlage ist.

Im Vergleich zwischen chemisch und elektrochemisch hergestellten Passiv-Schichten war kaum ein Unterschied in ihren Inhibierungswirkungen zu erkennen. Die Stromdichte-Potential-Kurven zeigten nur geringe Unterschiede. Die Passivstromdichten, sowie die Transpassivübergänge, unterschieden sich nicht signifikant. Alle Messungen waren sehr gut reproduzierbar. Ebenso unterschieden sich die chemisch mit Oxalsäure passivierten und anschließend in Phosphat-Lösung oder in Sulfat-Lösung oxidierten Proben nur geringfügig. Im der folgenden Grafik sind Stromdichte-Potential-Kurven von St37-Proben abgebildet, die elektrochemisch, sowie chemischen hergestellt wurden (2 verschiedene Oxidations-Lösungen). Der einzige Unterschied im Kurvenverlauf ist der stärkere Anstieg der Stromdichte bei niedrigeren Potentialen bei der elektrochemisch hergestellten Probe.

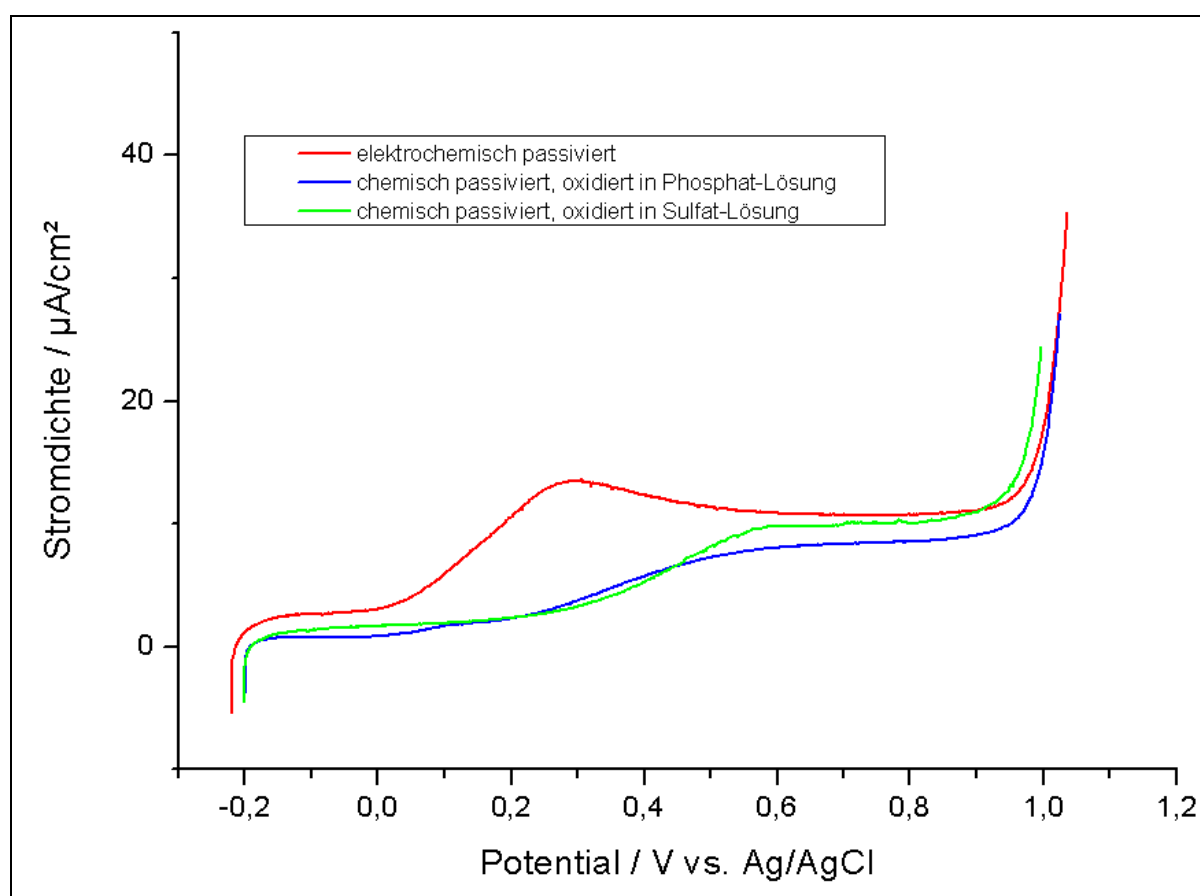


Abbildung 5-5: Stromdichte-Potential-Kurven von unterschiedlich hergestellten Oxalsäure-passivierten Proben in 0,1molarer Na_2HPO_4 -Lösung, 1mV/s

Aufgrund der kürzeren Tauchzeiten, die zur Bildung eines SAM notwendig sind, scheint die chemische Oxalsäure-Passivierung die bessere Variante zu sein. Bei der Oxidation durch Wasserstoffperoxid wird das Eisen auf der Probenoberfläche offensichtlich besser oxidiert als beim anodischen Polarisieren. Außerdem ist der Aufwand zur Herstellung der chemisch passivierten Proben geringer, da mehrere Proben gleichzeitig passiviert werden können und keine Elektrolyseapparatur benötigt wird.

Wie in Versuchen der Arbeitsgruppe gezeigt wurde, waren die chemisch und elektrochemisch hergestellten Schichten oberhalb 120°C an Luft nicht mehr stabil. Die Oberfläche war deutlich inhomogener geworden und zeigte Anfänge von Rostbildung. Für die technische Anwendung sind sie nicht geeignet, da für manche Decklacke hohe Einbrenntemperaturen benötigt werden.

Aus technischer Sicht ist die Oxalsäure-Passivierung, wie sie hier untersucht wurde, als Vorbehandlung wenig geeignet. Die Herstellung erfordert mehrere Schritte und die vollständige Oxidation des Eisens, die zu einer guten SAM-Bildung notwendig ist, ist nicht gewährleistet. Außerdem sind die Schichten nicht thermisch stabil.

5.2 Charakterisierung der SAM

5.2.1 Kontaktwinkelmessungen

Die einfachste und schnellste Methode, die Bildung eines SAM auf der passivierten Stahl-Oberfläche zu charakterisieren, ist die Kontaktwinkelmessung. Hierzu wurden jeweils 5µL große Tropfen doppelt destillierten Wassers auf die Oberfläche aufgebracht und der rechte und der linke Kontaktwinkel bestimmt.

Tabelle 5-1 zeigt die gemessenen Kontaktwinkel. Für die jeweilige Messung stimmten der rechte und linke Kontaktwinkel gut überein (Abweichung $\leq 3^\circ$). Es zeigte sich jedoch, dass bei Wiederholungsmessungen die Kontaktwinkel deutlich streuten. Dennoch konnte die Bildung des SAM anhand des jeweiligen Kontaktwinkels eindeutig nachgewiesen werden. Bei den Proben, die mit einem SAM mit hydrophober Kopfgruppe beschichtet waren, konnte schon durch einen auftreffenden Wasserstrahl aus der Spritzflasche der wasserabweisende Charakter beobachtet werden, da sich die Probenoberfläche nicht vom Wasser benetzen ließ.

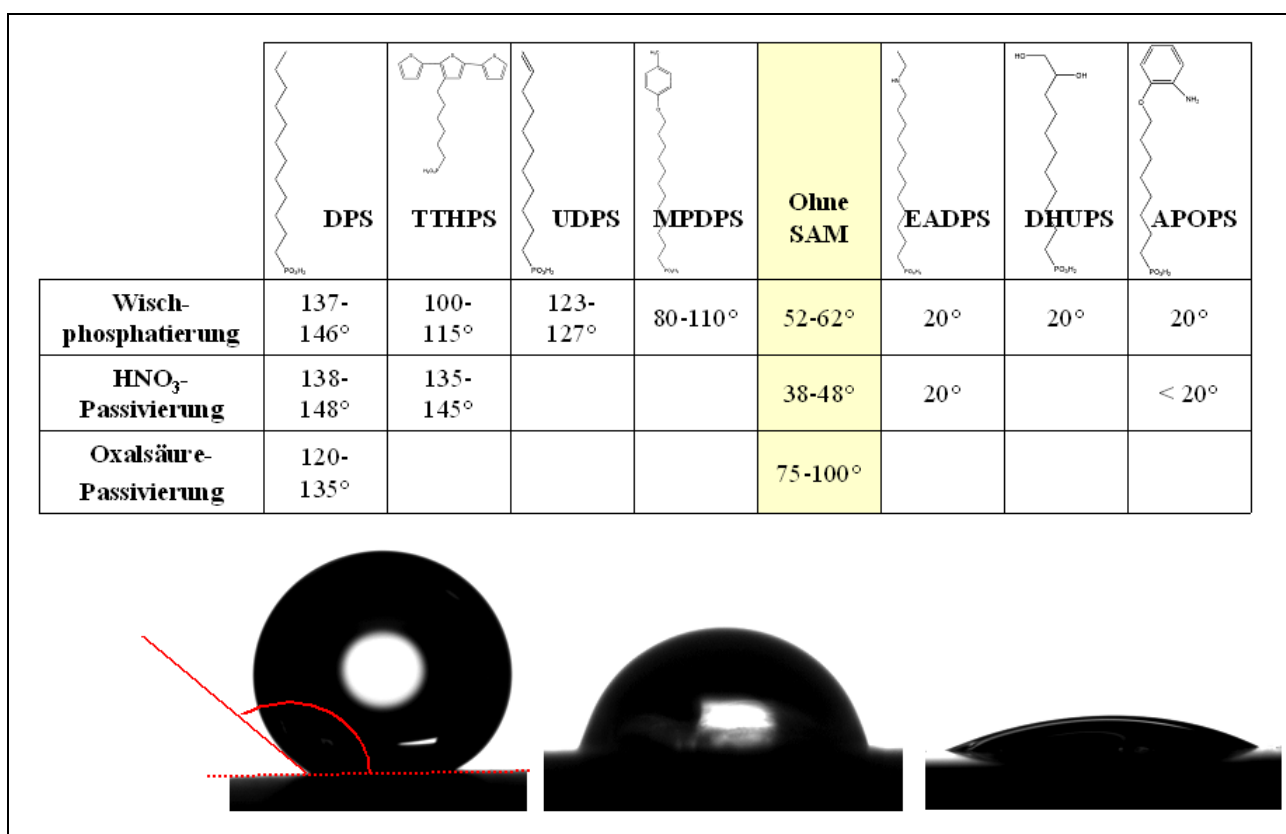


Abbildung 5-6: Kontaktwinkel unterschiedlicher Passivierungen und SAM's

Abbildung 5-6 zeigt drei Oberflächen mit unterschiedlichem Verhalten. Im linken Bild ist eine Oberfläche zu sehen, die von Wasser nicht benetzt wird. Die Oberfläche im mittleren Bild wird teilweise benetzt, die im rechten vollständig.

5.2.2 Stromdichte-Potential-Kurven

Die Charakterisierung der SAM bezüglich der Eisen-Auflösung wird durch anodische Polarisation in einem wässrigen Elektrolyten und Aufnahme der resultierenden Stromdichte-Potential-Kurven vorgenommen.

Hierzu wurde eine Drei-Elektroden-Anordnung in einer Zelle (Mehrhals-Kolben) mit einem Volumen von ungefähr 70mL verwendet.

Die Stahlprobe wird als Arbeitselektrode geschaltet, ein mindestens doppelt so großes Platinblech als Gegenelektrode und eine Ag/AgCl-Elektrode als Referenzelektrode.

Als Elektrolyt diente eine 0,1M Na₂HPO₄-Lösung. Die Hydrogenphosphat-Lösung ermöglicht eine Repassivierung der Fehlstellen im Stahl, wodurch eine störende lokale Eisen-Auflösung verhindert wird.

Ziel der Messungen war es, die unterschiedlichen SAM zu vergleichen und zu überprüfen, ob sie eine inhibierende Wirkung auf die anodische Eisen-Auflösung ausüben.

Im Folgenden werden SAM-Schichten auf St37, der zuvor mit Salpetersäure oder der Wischphosphatierung passiviert wurde, untersucht. Die Salpetersäure-Passivierung stellt von den untersuchten Methoden die beste dar. Die Passivierung ist relativ einheitlich und besser reproduzierbar, als bei anderen Methoden. Vor allem ist die so behandelte Oberfläche leitfähig, was für die anschließende Elektropolymerisation wichtig ist. Allerdings wird die Oberfläche stark angegriffen, was beim erneuten Schleifen einen starken Abtrag bedeutet.

Die Wischphosphatierung dient lediglich dazu, einen Haftgrund für die Phosphonsäuren zu bieten, um diese charakterisieren zu können. Sie bietet nur einen geringen Korrosionsschutz und ist sehr inhomogen. Ihr Vorteil ist, dass sich wischphosphatierte Proben schnell herstellen lassen und die Metall-Oberfläche dabei kaum angegriffen wird.

Von jeder Oberflächenbeschichtung wurden mehrere Stromdichte-Potential-Kurven aufgenommen, und aus den reproduzierbaren Messungen eine Kurve stellvertretend für die jeweilige Vorbehandlung ausgewählt (siehe Abb.5-7 und 5-8).


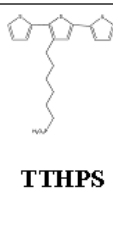

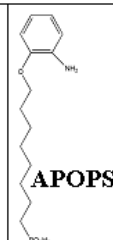
Die Parameter, um die unterschiedlichen SAM zu vergleichen, sind das freie Korrosionspotential E_{corr} , der Polarisationswiderstand R_p , der Übergang in den Transpassivbereich und die Stromdichte im Passivbereich.

Das freie Korrosionspotential ist das Potential, das sich im Gleichgewichtszustand einstellt. Je positiver es ist, desto stabiler ist die Probe.

Den Polarisationswiderstand erhält man durch Anlegen einer Tangente an die Stromdichte-Potential-Kurve im nulldurchgang: $R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i}$, wobei ΔE die Potentialdifferenz (in V) und Δi die Differenz der Stromdichte (in A/cm²) ist. Er ist ein spezifischer Flächenwiderstand mit der Dimension $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Der Polarisationswiderstand stellt ein Maß für die Hemmung der elektrochemischen Reaktionen im Bereich des freien Korrosionspotentials dar. Große Widerstände bedeuten eine hohe Beständigkeit der Probe in der jeweiligen Lösung^{39, 40}.

In den Tabellen 5-1 und 5-2 sind die freien Korrosionspotentiale und Polarisationswiderstände der unterschiedlich passivierten Proben mit und ohne SAM zusammengestellt. Aus Gründen der mäßigen Reproduzierbarkeit mancher Messungen wurden jeweils nur zwei bis vier Proben ausgewertet, so dass hier keine Fehlerrechnung durchgeführt werden konnte.

Tabelle 5-1: Polarisationswiderstände R_p und freie Korrosionspotentiale E_{corr} von HNO_3 -passivierten Proben mit unterschiedlichen SAM

| | |  DPS |  TTHPS | Ohne SAM |  EADPS |  APOPS |
|-------------------------------------|---|--|--|-----------------|--|--|
| HNO₃-Passivierung | E_{corr} /mV | -68 bis -60 | -100 bis -85 | -25 bis -15 | -34,5 bis 5,5 | -45,5 bis -5,5 |
| | R_p /kΩ/cm ² | 8,4 bis 9,0 | 18,3 bis 36,9 | 5,0 bis 10,2 | 2,7 bis 5,1 | 6,0 bis 8,1 |

Für die Salpetersäure-Passivierung liegen die freien Korrosionspotentiale (Tab5-1) alle ungefähr im gleichen Bereich, also ist hier kein signifikanter Unterschied zwischen den einzelnen SAM oder gegenüber der unbeschichteten Probe zu erkennen (Abb. 5-7). Allerdings sind die freien Korrosionspotentiale der SAM-beschichteten Proben leicht zu negativeren Potentialen verschoben, was auf eine schwache Anätzung der Stahl-Oberfläche durch den Tauchprozess hinweisen kann.

Die Polarisationswiderstände (siehe Tab.5-1) weisen bis auf TTHPS, das einen deutlich höheren R_p zeigt, keine signifikanten Unterschiede auf.

In der folgenden Abbildung (Abb.5-7) sind die Stromdichte-Potential-Kurven von Salpetersäure-passivierten Proben mit unterschiedlichen SAM dargestellt.

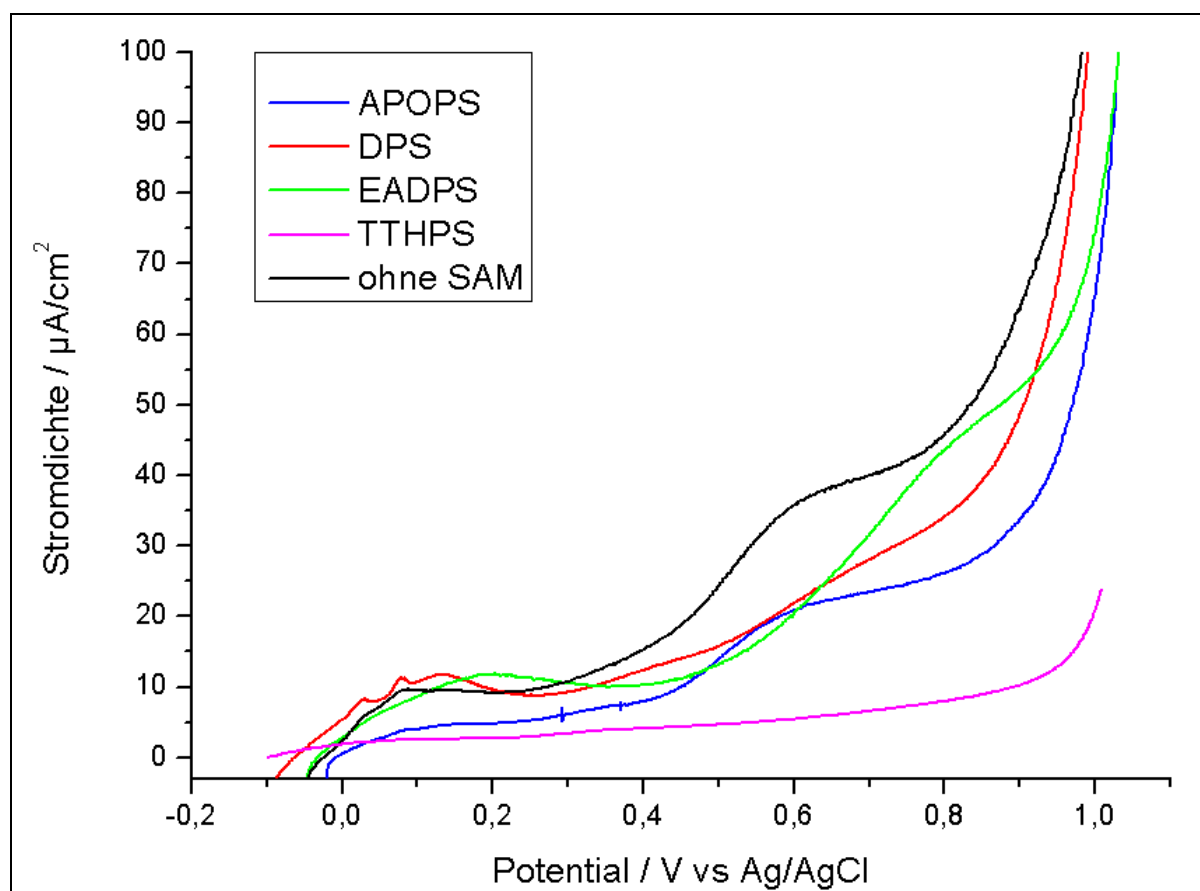


Abbildung 5-7: Stromdichte-Potential-Kurven von HNO_3 -passivierten Proben mit unterschiedlichen SAM in 0,1molarer Na_2HPO_4 -Lösung bei 1mV/s

Der Übergang in den Transpassivbereich findet bei allen SAM-beschichteten Proben bei ca. 1V vs. Ag/AgCl statt.


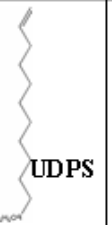
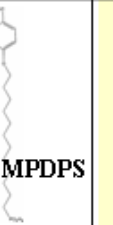


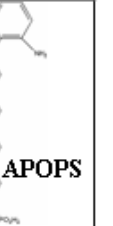
Bei der Probe ohne SAM (schwarze Kurve) beginnt der Transpassivbereich etwas früher, als bei den anderen Proben. Nur bei TTHPS (rosa) ist ein Passivbereich fast ohne Stromanstieg zu erkennen. Bei den anderen Proben steigt die Stromdichte auch im Passivbereich stufenweise an.

Ein Vergleich der Korrosionsströme bei $0,6\text{V vs. Ag/AgCl}$ zeigt beispielhaft die deutlichen Unterschiede. Die Probe ohne SAM liegt bei $35\mu\text{A/cm}^2$, die Proben mit APOPS-, EADPS- und DPS-SAM liegen bei $20\mu\text{A/cm}^2$, was eine Verringerung des Stromflusses um knapp die Hälfte darstellt, und die Probe mit TTHPS-SAM liegt um den Faktor 7 niedriger bei $5\mu\text{A/cm}^2$. An diesem Diagramm ist zu erkennen, dass die SAM-Schicht auf den Proben eine Inhibierung bewirkt. Die Terthiophen-Kopfgruppe bewirkt offensichtlich eine sehr starke Inhibierung der Eisen-Auflösung sowohl gegenüber der Probe ohne SAM, als auch gegenüber den anderen SAM. Dies ist damit zu erklären, dass die Kopfgruppe sehr groß ist und sich sehr dicht nebeneinander anordnet. Dadurch bildet sich eine effektive Barrierschicht auf dem Metall.

Wie oben bereits erwähnt, dient die Behandlung des Stahls durch die Wischphosphatierung nicht dem Korrosionsschutz. Lediglich die Anbindung der Phosphonsäuren an der Oberfläche wird so ermöglicht, um die unterschiedlichen SAM vergleichen zu können.

Die freien Korrosionspotentiale und Polarisationswiderstände dieser Passivierungsmethode sind in Tabelle 5-2 aufgelistet.

Tabelle 5-2: Polarisationswiderstände R_p und freie Korrosionspotentiale E_{corr} von wischphosphatierten Proben mit unterschiedlichen SAM

| | |  |  |  | Ohne SAM |  |  |  |
|----------------------|---------------------------|---|---|---|---------------|---|---|---|
| Wisch-phosphatierung | E_{corr} /mV | -160 bis -80 | -70 bis -35 | -200 bis -105 | -194 bis -187 | -85 bis -35 | -190 bis -85 | -100 bis -85 |
| | R_p /kΩ/cm ² | 7,5 bis 8,1 | 5,4 bis 9,9 | 12,6 bis 14,1 | 1,8 bis 4,1 | 14,4 bis 16,5 | 3,0 bis 5,7 | 5,1 bis 11,1 |

Die freien Korrosionspotentiale bewegen sich auch hier für alle Proben im gleichen Bereich. Bei dem Vergleich der Polarisationswiderstände sind Unterschiede zwischen SAM-beschichteten und SAM-freien Proben zu erkennen. Wie bei der unzureichenden Passivierung, die die Wischphosphatierung darstellt, zu erwarten war, weisen SAM-beschichtete Proben höhere Polarisationswiderstände auf. Dies bedeutet, dass diese Proben im vorliegenden Medium beständiger sind.

Nachfolgend sind Stromdichte-Potential-Kurven von wischphosphatierten Proben mit SAM abgebildet (Abb.5-8).

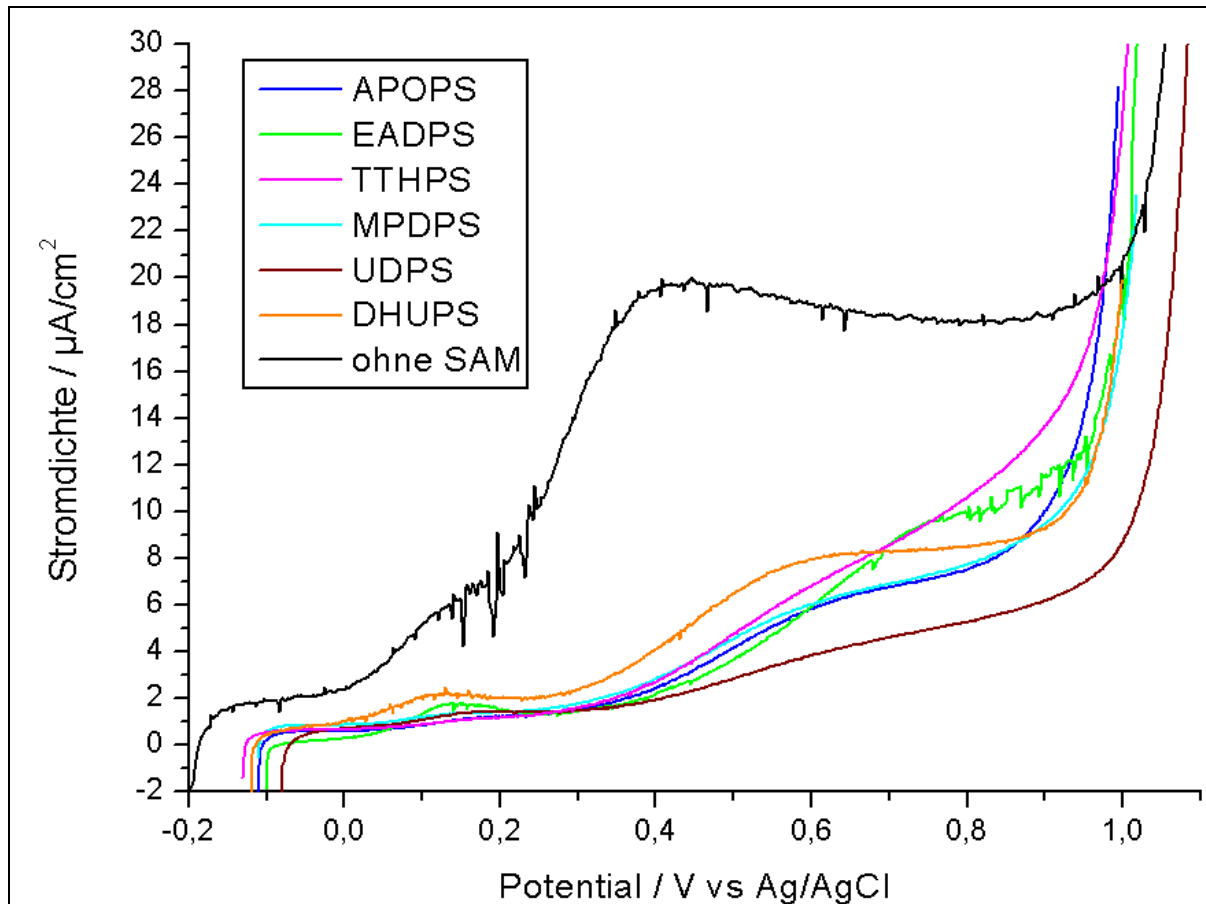


Abbildung 5-8: Stromdichte-Potential-Kurven von wischphosphatierten Proben mit unterschiedlichen SAM in 0,1molarer Na_2HPO_4 -Lösung bei 1mV/s

Zwischen den verschiedenen SAM sind hier kaum Unterschiede zu erkennen. Allerdings zeigen sie alle eine deutliche Inhibition des Stromflusses um den Faktor 3 gegenüber der Probe ohne SAM (schwarze Kurve in Abb.5-8).

Aus den Stromdichte-Potential-Messungen kann gefolgert werden, dass alle untersuchten SAM eine Inhibition der anodischen Eisen-Auflösung bewirken. Zwischen den unterschiedlichen SAM bestehen keine großen Unterschiede, woraus man schließen kann, dass die Kopfgruppen die Inhibitionswirkung eines SAM nicht wesentlich beeinflussen. Die Ausnahme ist jedoch TTHPS, das bei der Salpetersäure-Passivierung eine zusätzliche Inhibition gegenüber der anderen SAM bewirkt.

Die Wahl der Kopfgruppe spielt erst dann eine Rolle, wenn es um die weitere Bearbeitung der Oberfläche geht, zum Beispiel die Aufbringung eines Lackes.

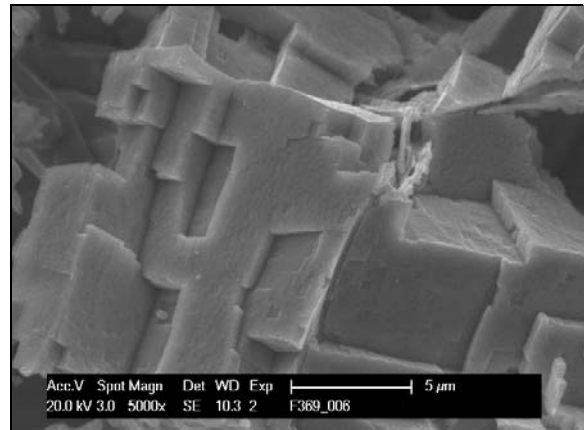
Die Lackhaftung wurde in der Arbeitsgruppe bereits an einigen SAM untersucht. Da sie aber schwer zu untersuchen ist und keine grundlegenden Unterschiede zwischen den SAM bestanden, wird auf die weitere Untersuchung im Rahmen der vorliegenden Arbeit verzichtet.

5.2.3 Herstellung von APOPS-SAM

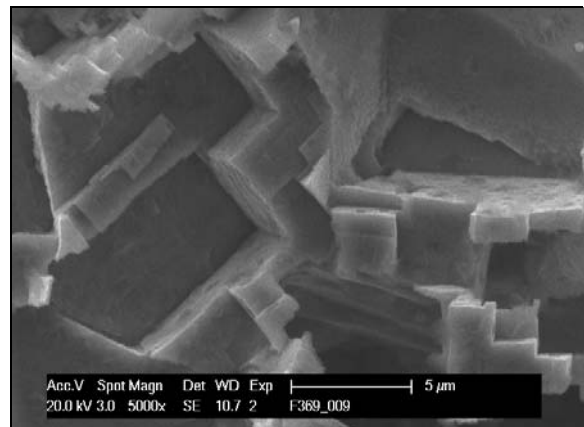
Die Anbindung der Phosphonsäure-Ankergruppen an die passivierte Metall-Oberfläche läuft säurekatalysiert ab. Unter sauren Bedingungen wird die Oberfläche des Stahls angegriffen. Je saurer die Lösung ist, desto mehr wird die Probe angeätzt. Als Kompromiss sollten die SAM-Moleküle in Lösungen mit schwach saurem pH-Wert vorliegen (pH 3,5 bis 4). Um die Anätzung der Probenoberfläche weitgehend zu verhindern werden die Tauchzeiten relativ kurz gehalten (unter 2 Minuten). Diese Zeit müsste für die Bildung eines dichten SAM ausreichen, wie in Experimenten der Arbeitsgruppe herausgefunden wurde (siehe 2.1). Am Beispiel von DPS kann nach einer Tauchzeit von 90 Sekunden über den sehr hohen Kontaktwinkel (ca. 130°, siehe 5.2.1) die Bildung eines SAM nachgewiesen werden.

Besonders schwierig gestaltet sich die SAM-Bildung von APOPS, weil die feste Phosphonsäure in Wasser unlöslich ist. Die Ursache dieser Eigenschaft wird unten eingehend erläutert. Erst unter Zugabe großer Mengen Ethanol (75%) und ansäuern bis auf pH 2,5 löst sich APOPS. Die Auswirkungen dieser sauren Lösung auf die Probenoberfläche wurden anhand von REM-Aufnahmen untersucht. Hierzu wurden vier unterschiedlich vorbehandelte Proben verglichen. Alle Proben wurden 4 Minuten bei ca. 35°C im Ultraschallbad mit 10%iger HNO₃-Lösung passiviert. Nach der Passivierung wurden die Proben auf unterschiedliche Weise vorbereitet, mit dem Ziel, Anätzungen der Deckschicht durch saure Phosphonsäure-Lösungen zu charakterisieren. Die Aufnahmen mit dem REM sind in Abbildung 5-9 zu sehen. Die Proben wurden wie angegeben weiterbehandelt:

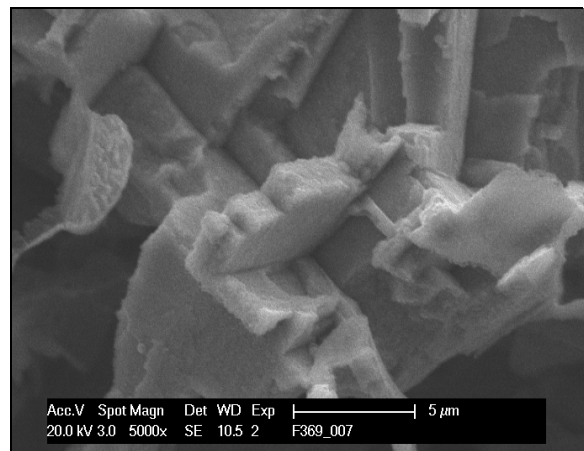
1: keine Weiterbehandlung nach der Passivierung, Vergleichsprobe



2: nach zwei Minuten Tauchen in DPS-Lösung (pH 4) bei ca. 35°C



3: nach zwei Minuten Tauchen in APOPS-Lösung (pH 2,5) bei ca. 35°C



4: nach zwei Minuten Tauchen in einer vergleichbaren Mischung ohne APOPS (pH 2-2,5) bei ca. 35°C (Blindlösung: Wasser, 75% Ethanol, mit H₃PO₄ angesäuert)

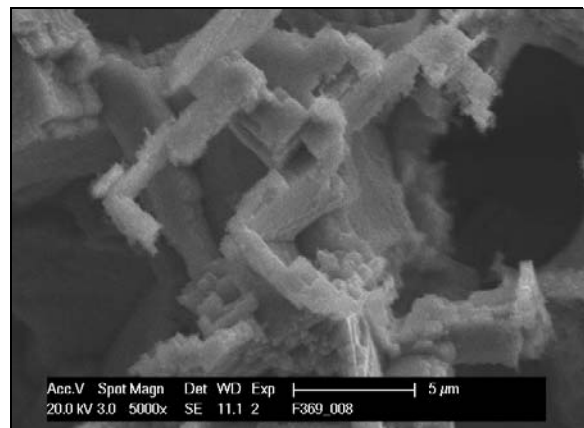


Abbildung 5-9: REM-Aufnahmen von St37-Proben mit unterschiedlicher Vorbehandlung zur Verdeutlichung des Ätzeffektes, aufgenommen mit 5000facher Vergrößerung

Die „Blindlösung“ war eine Lösung aus 75% Ethanol in Wasser, die mit H_3PO_4 auf pH 2-2,5 gebracht wurde. Ihre Zusammensetzung entspricht der der APOPS-Lösung, allerdings enthält sie keine Phosphonsäure.

Der Ätzeffekt zeigt sich in den REM-Aufnahmen an der Unschärfe der Oberflächen-Struktur. Bei der Probe, die nur HNO_3 -passiviert wurde, ist eine schöne kristalline Struktur zu erkennen. Bei Probe Nummer 2, die in die schwach-saure DPS-Lösung getaucht wurde, erkennt man keinen Unterschied in der Struktur. Bei einem pH-Wert von 4 und einer Tauchzeit von zwei Minuten wird die Oberfläche offensichtlich nicht angegriffen.

Bei den beiden anderen Proben erscheint die Oberflächen-Struktur unschärfer, was auf eine Anätzung der Oberfläche zurückzuführen ist. Die Probe mit APOPS-SAM (3) ist schwächer angeätzt als die Probe, die in Blindlösung getaucht wurde. Dies lässt darauf schließen, dass die SAM-Schicht eine Schutzwirkung gegen den Säureangriff zeigt. In diesem Fall konkurrieren die Eisenauflösung und die Anbindung der Phosphonsäure-Ankergruppen.

Die Anätzung der Probenoberfläche beim Tauchen ist also auf den stark sauren pH-Wert zurückzuführen.

Bei diesem niedrigen pH-Wert müssen die Tauchzeiten verkürzt werden. REM- Aufnahmen von Proben, die unterschiedlich lange in APOPS-Lösung getaucht wurden (20 und 50 Sekunden), zeigen auch Unterschiede in der Oberflächen-Struktur, die auf den Ätzeffekt zurückzuführen ist (Abb.5-10 und 5-11).

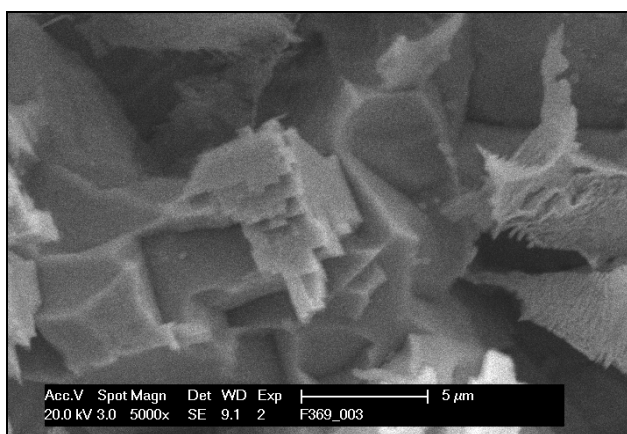


Abbildung 5-10: St37, HNO_3 -passiviert, nach 20s tauchen in APOPS-Lösung, aufgenommen mit 5000facher Vergrößerung

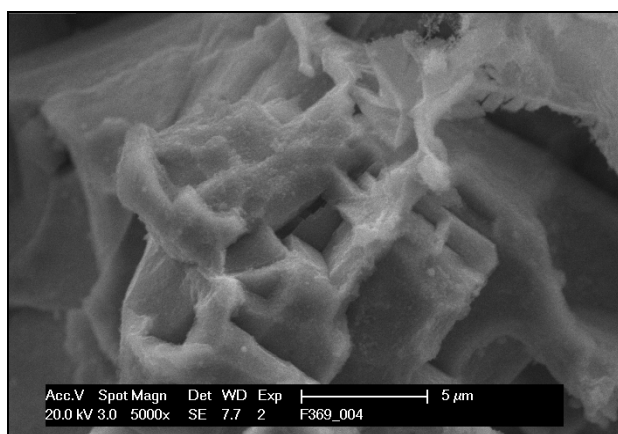


Abbildung 5-11: St37, HNO_3 -passiviert, nach 50s tauchen in APOPS-Lösung, aufgenommen bei 5000facher Vergrößerung

Die Probe, die 20 Sekunden getaucht wurde (Abb.5-10), zeigt eine deutlich schärfere Struktur gegenüber der länger getauchten Probe (Abb.5-11). Die Tauchzeiten zur Herstellung eines APOPS-SAM sollten demnach nicht mehr als 20 bis 30 Sekunden betragen.

Allerdings ergibt sich nun die Frage, ob diese sehr kurzen Tauchzeiten ausreichen sind, einen dichten SAM zu bilden. Da die Stromdichte-Potential-Kurven von APOPS-beschichteten Proben mit Salpetersäure-Passivierung schlecht reproduziert werden konnten, liegt die Vermutung nahe, dass der SAM aufgrund der kurzen Tauchzeiten noch nicht dicht genug war, um eine ausreichende Inhibierung darzustellen. Ein weiterer Grund für die schlechte Reproduzierbarkeit könnte die angegriffene und damit teilweise vergrößerte Probenoberfläche sein.

Teilweise ließ sich in den Stromdichte-Potential-Kurven nur eine geringe bis keine Inhibierung erkennen. Im Diagramm in Kapitel 5.2.2 ist eine Kurve dargestellt, die eine ausreichende Inhibierung zeigt.

Um die Inhibierungswirkung des APOPS-SAM ohne störende Ätzwirkung zu überprüfen wurden auch Stromdichte-Potential-Kurven von beschichteten Edelstahl-Elektroden aufgenommen (Abb.5-12).

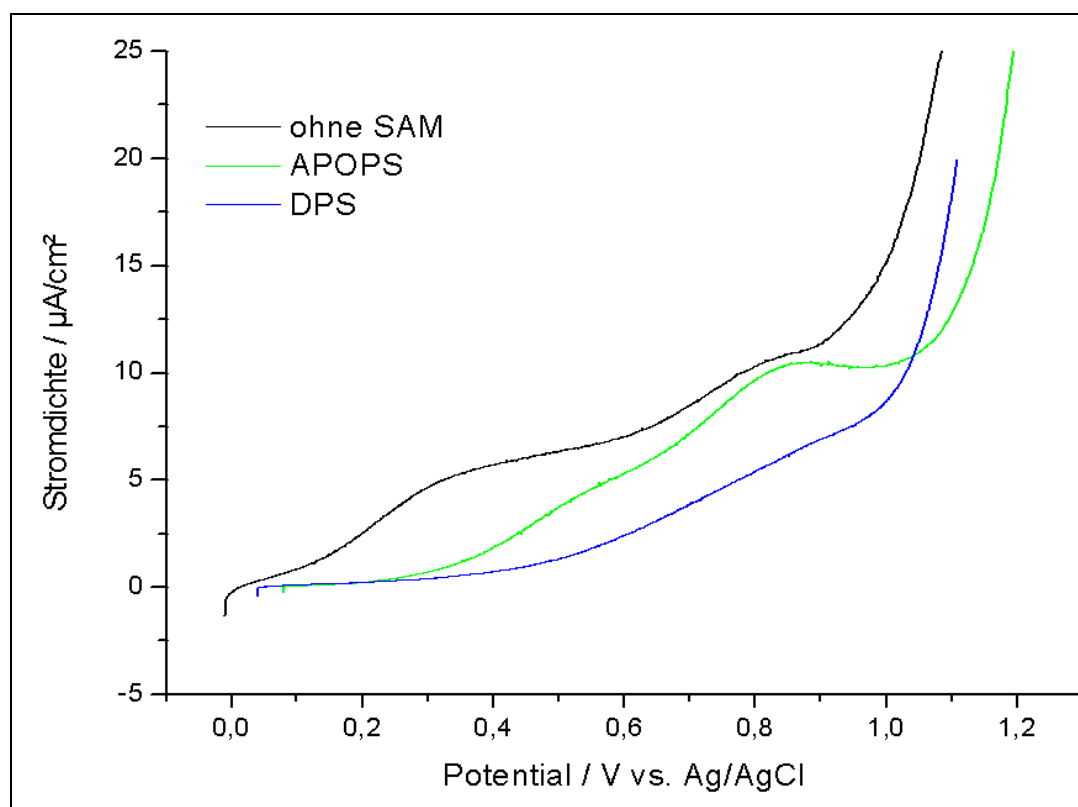


Abbildung 5-12: Stromdichte-Potential-Kurven von Edelstahl mit unterschiedlichen Beschichtungen

Im Vergleich mit SAM-freien Proben und Proben mit DPS-SAM ist hier zumindest eine geringe Inhibierung im Passivbereich zu erkennen. Während der ersten 200mV fließen deutlich geringere Ströme und das Ruhepotential ist in Richtung positiver Potentiale verschoben. Bei der DPS-beschichteten Edelstahl-Probe ist im Vergleich zu APOPS eine deutlichere Inhibierung zu erkennen.

Als Ursache für die schlechte Löslichkeit von APOPS und auch von EADPS wird vermutet, dass diese Substanzen im Feststoff als Zwitterionen, vergleichbar mit Aminosäuren, vorliegen. Zwitter-Ionen sind stark polare Substanzen, bei denen die intermolekulare elektrostatische Anziehung zu stabilen Gitterstrukturen führt. Eine Folge der starken intermolekularen Kräfte ist die schlechte Löslichkeit in Wasser. Außerdem kann bei Zwitterionen oftmals kein Schmelzpunkt bestimmt werden, da sich die Substanzen vor Erreichen der Schmelztemperatur zersetzen⁴¹. Die thermische Zersetzung beginnt bei APOPS bei 160°C, bei EADPS oberhalb von 215°C.

Um den zwitterionischen Charakter von APOPS und EADPS zu bestätigen, wurden von den Feststoffen FTIR-Spektren (KBr-Pressling) aufgenommen. Die Interpretation erfolgte mit Hilfe der Daten aus „Structure Determination of Organic Compounds“⁴².

Die wichtigsten Banden und ihre Zuordnung sind in Tabelle 5-3 aufgelistet:

Tabelle 5-3: Banden der IR-Spektren von APOPS und EADPS und ihre Zuordnung

| APOPS | | EADPS | |
|-----------------------------|------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| Wellenzahl/cm ⁻¹ | Zuordnung | Wellenzahl/cm ⁻¹ | Zuordnung |
| 2605 | NH ₃ ⁺ st | 2725 | NH ₂ ⁺ st |
| 1559 | NH ₃ ⁺ δ | 1499/ 1473 | NH ₂ ⁺ δ |
| 1133 | RP(O)O ₂ H ⁻ | 1141 | RP(O)O ₂ H ⁻ |
| 1004 | RP(O)O ₂ H ⁻ | 1044 | RP(O)O ₂ H ⁻ |
| 3436 | H ₂ O | 3434 | H ₂ O |
| 1638 | H ₂ O | 1630 | H ₂ O |

Die in Tabelle 5-3 verwendeten Abkürzungen bedeuten: st = Streckschwingung, δ = Deformationsschwingungen

Anhand der entsprechenden Banden konnte bewiesen werden, dass beide Moleküle als Zwitterionen vorliegen (Anion: RPO₃H⁻; Kation: NH₃⁺, bzw. NH₂⁺). Die ausgeprägten Wasserbanden, die gefunden wurden, sind auf gebundenes Kristallwasser zurückzuführen.

Um APOPS in Lösung zu bringen muss eine der Seiten des Zwitterions entweder durch OH^- - oder H^+ -Ionen abgesättigt werden. Deshalb wurde in der vorliegenden Lösung ein niedriger pH-Wert (hohe H^+ -Konzentration) eingestellt. Als weitere Möglichkeit kann das Monomer unter Zugabe von OH^- -Ionen (aus Natronlauge) gelöst werden. Dadurch wäre die Anätzung der Probenoberfläche (durch die Säure) unterbunden.

Nach Zugabe einer äquimolaren Menge NaOH war schon ein erheblicher Teil des Feststoffes gelöst. Nach weiterer Zugabe von NaOH und Ethanol löste sich alles, so dass eine Lösung der Zusammensetzung 10^{-3}M APOPS, $1,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ NaOH, 10% Ethanol mit einem pH-Wert von 6 vorlag. Da die Anbindung der Ankergruppen säurekatalysiert abläuft, muss eine Probe in dieser Lösung erheblich länger getaucht werden (mehrere Stunden).

Bei Proben, die mit APOPS aus dieser Lösung beschichtet wurden, hatten sich nach 6 Stunden Tauchzeit einige weiße Kristalle auf der Probenoberfläche gebildet. In anschließenden Stromdichte-Potential-Kurven war nur eine geringe Inhibierungswirkung durch den SAM zu erkennen. Die Ablagerungen auf der Oberfläche wirkten sich demnach nicht störend auf die Proben aus und die Bildung eines SAM konnte auch aus neutraler Lösung gezeigt werden. Allerdings zeigte sich in den Stromdichte-Potential-Kurven keine signifikante Verbesserung gegenüber den Proben aus saurer Lösung.

Weitere Lösungsversuche ergaben, dass sich APOPS in zehnfach höherer Verdünnung (10^{-4} mol/L) schon bei pH 3,5 löst. Allerdings mussten auch dieser Lösung ca. 50% Ethanol zugegeben werden und mit verdünnter Schwefelsäure leicht angesäuert werden. Durch längeres Rühren und stehen lassen über Nacht löste sich das feste APOPS schließlich. Untersuchungen mit dieser schwächer konzentrierten Lösung wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt.

5.3 Polymerisation von APOPS

Nachfolgend sind vereinfacht die Reaktionsschritte der Polymerisation von Anilin beschrieben ⁴³. Da APOPS ein Anilin-Derivat als Kopfgruppe besitzt, wird derselbe Polymerisationsmechanismus auch in den Kopfgruppen zu erwarten sein. Die Polymerisation beginnt mit der chemischen (z.B. mit FeCl₃ als Oxidationsmittel) oder elektrochemischen Oxidation des Anilins unter Bildung von Radikalkationen. Die Radikalkationen dimerisieren zum p-Aminodiphenylamin unter Abspaltung von zwei Protonen (Kondensationsreaktion). In geringem Maße kommt es hier auch zur Dimerisierung in der ortho-Position. Das gebildete Dimer ist aufgrund des ausgedehnten π -Elektronensystems leichter zu oxidieren als Anilin und wird deshalb in Gegenwart von Oxidationsmitteln oder an der Anode zum entsprechenden Radikalkation umgesetzt. Dieses kann zum Tetrameren dimerisieren. Die weitere Abfolge dieser Oxidations- und Kondensationsreaktionen führt schließlich zur Bildung des unlöslichen Polyanilins mit einem Molekulargewicht von ca. 80000 ⁴⁴.

5.3.1 Chemische Polymerisation

Die elektrochemisch Polymerisation von Anilin ist seit langem bekannt ⁴³. Ebenso ist die elektrochemische Polymerisation von Anilin-Derivaten, zum Beispiel ortho-Anisidin, erfolgreich durchgeführt worden ^{36, 45}. Die Elektropolymerisation dieser Stoffe führt zu einer Abscheidung von Polymerfilmen auf der Elektrode. Die Cyclovoltammogramme von Poly(o-Anisidin), einem Anilin-Derivat, das dem hier untersuchten APOPS strukturell ähnlich ist, sind in mehreren Veröffentlichungen dargestellt ^{36, 45}.

Vor den Untersuchungen zur Elektropolymerisation von APOPS-SAM-Schichten musste geklärt werden, ob dieses Molekül überhaupt polymerisierbar ist. Die lange Alkyl-Kette des APOPS-Moleküls könnte die Polymerisation sterisch behindern.

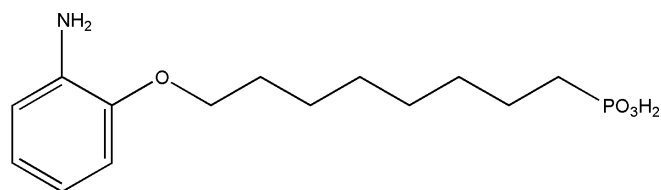


Abbildung 5-13: Strukturformel des APOPS-Moleküls

Um die Polymerisation zu testen, wurde der gesättigten sauren APOPS-Lösung ($< 10^{-3}$ molar, pH 2,5) ein Oxidationsmittel zugegeben, das die Polymerisation initiieren sollte. Der Test wurde mit einer 0,05molaren Fe(NO₃)₃-Lösung und einer 0,05molaren Na₂S₂O₈-Lösung durchgeführt. Die APOPS-Lösung wurde im Volumen-Verhältnis 1:1 mit je einem der beiden

Oxidationsmittel versetzt, anschließend wurden die Lösungen beobachtet. Die zeitlichen Veränderungen wurden fotografiert (Abbildung 5-14).

Die Bilder der rechten Spalte zeigen die reine APOPS-Lösung als Referenz. Im Gläschen links wurde $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ zugesetzt, im mittleren $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

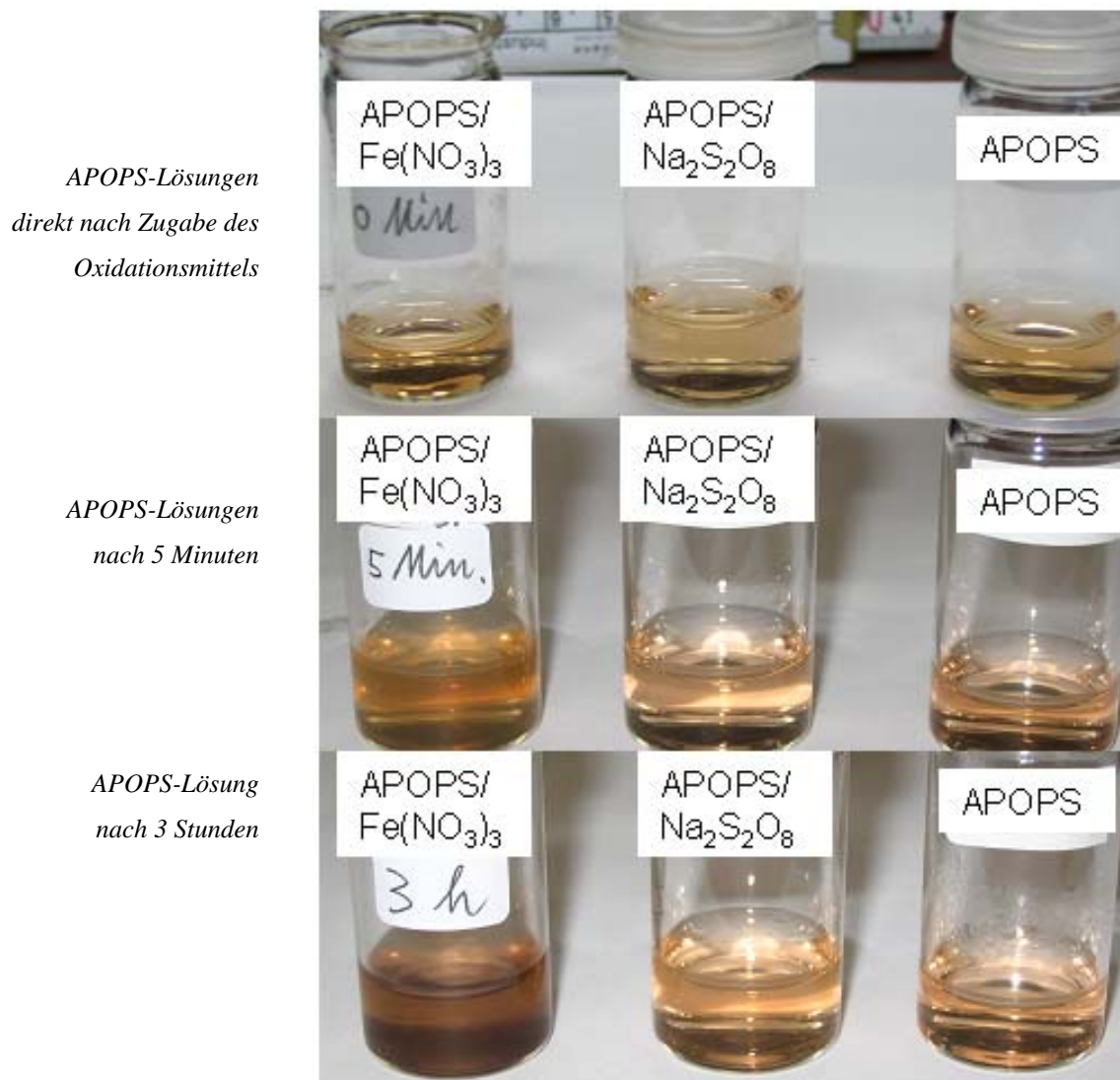


Abbildung 5-14: Chemische Polymerisation von APOPS, 10^{-3} molare APOPS-Lösung mit 0,05molarer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung (links), mit 0,05molarer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung (Mitte), beide im Verhältnis 1:1, rechts reine APOPS-Lösung

Die Lösung mit Eisennitrat wurde dunkler und trübte sich ein. Die Farbänderung und Trübung ist auf die Bildung von APOPS-Oligomeren und –Polymeren zurückzuführen.

Die Lösung, die Peroxodisulfat enthielt, zeigte keine Veränderung. Hier war auch nach einem Tag keine Polymerisation zu beobachten. Auch die Zugabe von Peroxodisulfat im größeren Überschuss (Spatelspitze festes Peroxodisulfat) zeigte keine Veränderung. Im Gegensatz zu den hier gemachten Beobachtungen wurde von Davied et al.⁴⁶ die chemische Polymerisation von Anilin mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ durchgeführt.

In der Referenzlösung, die kein Oxidationsmittel enthielt, fand ebenfalls keine Trübung statt. Bei Polymerisationsversuchen der neutralen APOPS-Lösung mit Eisennitrat zeigte sich ebenfalls keine Trübung. Bei Ansäuern durch verdünnte Schwefelsäure wurde die Lösung jedoch sehr schnell trüb. Daraus ist zu schließen, dass für die Polymerisation der APOPS-Moleküle Protonen benötigt werden, die die Reaktion initiieren.

Auch mit UV/Vis-Spektroskopie wurde die chemische Polymerisation von APOPS untersucht.

Um die chemische Polymerisation von APOPS in situ zu verfolgen, wurden in kurzen Abständen UV/Vis-Spektren aufgenommen. Die Polymerisation fand dabei in der Küvette statt. Auch hier war eine Trübung der Lösung, und nach einigen Stunden auch ein violetter Niederschlag, zu erkennen.

Das hier dargestellte Spektrum (Abb.5-15) zeigt die Veränderungen im Laufe der chemischen Reaktion. Als Referenz diente die Probe selbst.

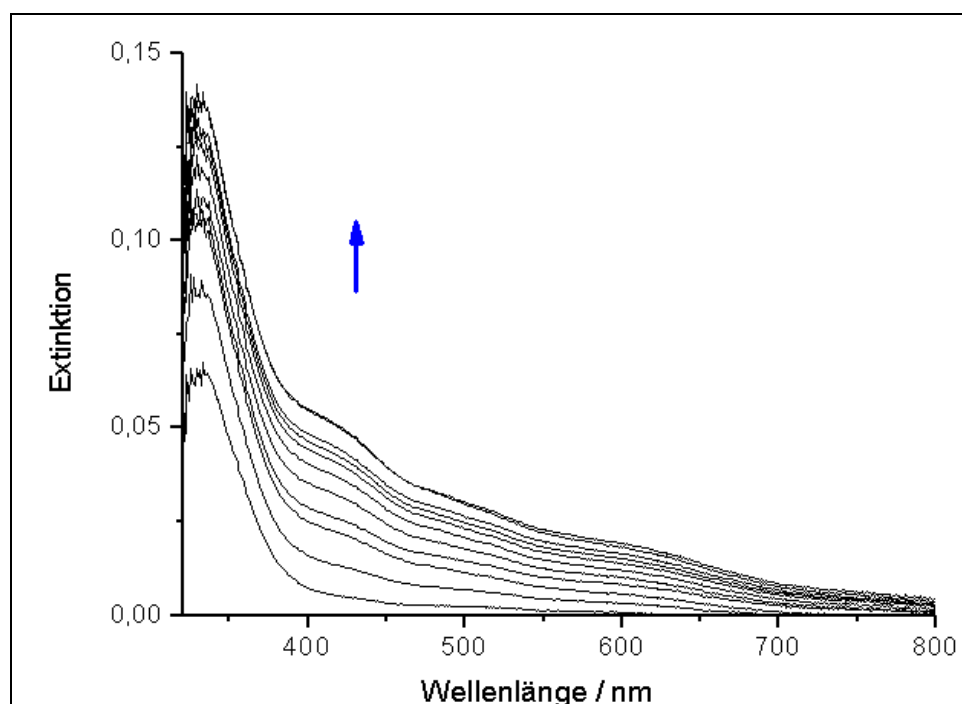


Abbildung 5-15: Spektrum der Polymerisation von APOPS (Referenz: Ausgangssubstanz)

Die Bande bei 330nm ist charakteristisch für $\pi-\pi^*$ -Übergänge von Emeraldin in der protonierten Form⁴⁷. Weitere schwache Banden im Bereich von 400nm bis 700nm erscheinen im Spektrum nur als Schultern. Diese Banden werden unter anderem Übergängen der radikalkationischen Segmente von Polyanilin zugeordnet⁴⁸.

Somit wurde gezeigt, dass das APOPS-Molekül unter entsprechenden oxidativen Bedingungen polymerisiert. Dies konnte sowohl optisch über eine Trübung der Reaktionslösung als auch über UV/Vis-Spektren gezeigt werden.

5.3.2 Elektropolymerisation

Nachdem oben gezeigt wurde, dass APOPS chemisch polymerisierbar ist, galt es, die elektrochemische Polymerisation auf Elektroden zu untersuchen. Hierfür wurden Cyclovoltammogramme von Platin- und Edelstahl-Elektroden (1.4401) in gesättigter ($<10^{-3}$ molarer) APOPS-Lösung (pH 1) aufgenommen. Ziel war es, eine mehrlagige Schicht des Polymers auf der Arbeitselektrode abzuscheiden und die Umladungsströme des gebildeten leitfähigen Polymers zu messen. Mit Anilin wurde dies schon häufig durchgeführt^{49, 50} und auch bei ortho-Anisidin konnte die Polymerisation im CV beobachtet werden^{36, 45}.

Mit beiden Metallen wurden unterschiedliche Potentialbereiche zwischen $-0,2\text{V}$ und $+1,5\text{V}$ vs. Ag/AgCl bei Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 10mV/s und 100mV/s durchlaufen. Auch nach bis zu 100 Zyklen war keine Veränderung im CV zu erkennen, die auf eine Polymerisation hinweisen könnte, d.h die Ströme stiegen nicht und zeigten nicht die für Polyanilin typischen Peaks, wie sie in oben erwähnten Arbeiten dargestellt sind.

Allerdings wiesen alle Proben hellgelbe Verfärbungen auf. Von einem sauberen Platin-Draht und einem Platin-Draht, der zuvor in APOPS-Lösung polarisiert wurde, wurden CV's in $0,5\text{molarer}$ Schwefelsäure aufgenommen. Die Vorschubgeschwindigkeiten waren vergleichbar (sauberes Platin: 40mV/s , beschichtetes Platin: 50mV/s).

Bei dem beschichteten Platin-Draht ist eine deutliche Inhibierung der Oxidschichtbildung und Wasserstoff-Adsorption zu beobachten (Abb.5-16).

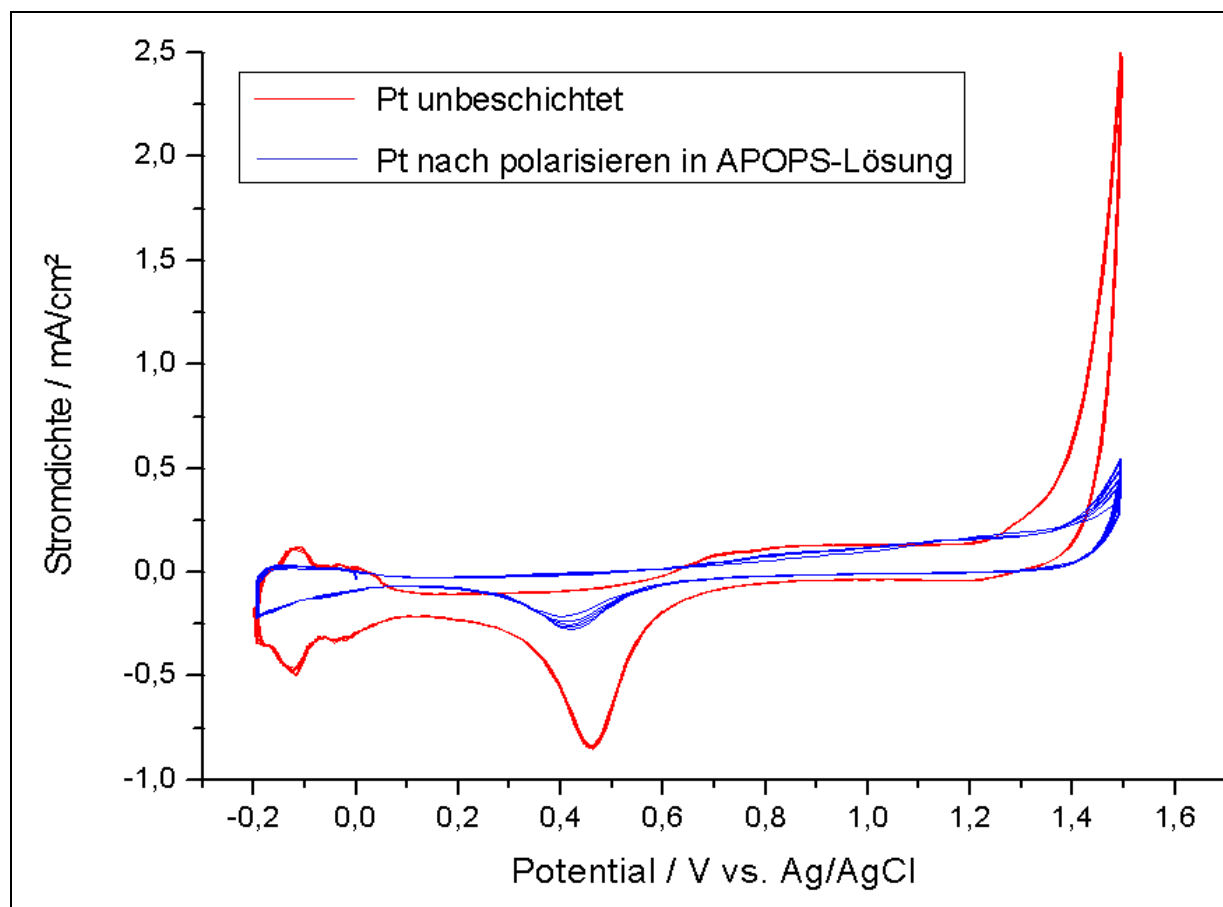


Abbildung 5-16: CVs von sauberem Platin bei 40mV/s und Platin, das zuvor in APOPS-Lösung polarisiert wurde, 50mV/s, 0,5molare Schwefelsäure

Dies zeigt, dass auf der Platin-Oberfläche eine organische Schicht abgeschieden wurde, über deren Beschaffenheit hier allerdings keine Aussagen gemacht werden können.

Obgleich es nicht gelang, aus APOPS-Lösungen dickere Poly(APOPS)-Schichten elektrochemisch zu erzeugen, wurde der Versuch unternommen, APOPS-SAM elektrochemisch zu polymerisieren.

Die Polymerisation der Kopfgruppen des SAM muss in saurem Medium durchgeführt werden, da Protonen als Initiator benötigt werden. In neutraler gesättigter APOPS-Lösung fand trotz Zugabe eines Oxidationsmittels keine Polymerisation statt (siehe 5.3.1). St37-Elektroden sind hierfür schlecht geeignet, da sie trotz Passivierung nicht säurestabil sind. Aus diesem Grund wurden die nachfolgenden Versuche zur Elektropolymerisation von APOPS auf Edelstahl-Elektroden durchgeführt. Um einen Haftgrund für die Anbindung der

Ankergruppen nach dem Schleifen zu erhalten, mussten die Edelstahl-Elektroden in verdünnter Salpetersäure gereinigt und passiviert werden.

Die SAM-beschichteten Proben wurden in 0,5molarer Schwefelsäure zyklisch polarisiert. Auch in diesen Experimenten waren keine Anzeichen auf Polymerisation erkennbar, da nach bis zu 100 Zyklen keine für Polyanilin typischen Umladungsströme zu messen waren.

Das folgende Diagramm (Abb.5-17) zeigt die Zyklen 11 bis 30 eines Edelstahl-Blechtes mit APOPS-SAM in 0,5molarer Schwefelsäure bei 50mV/s:

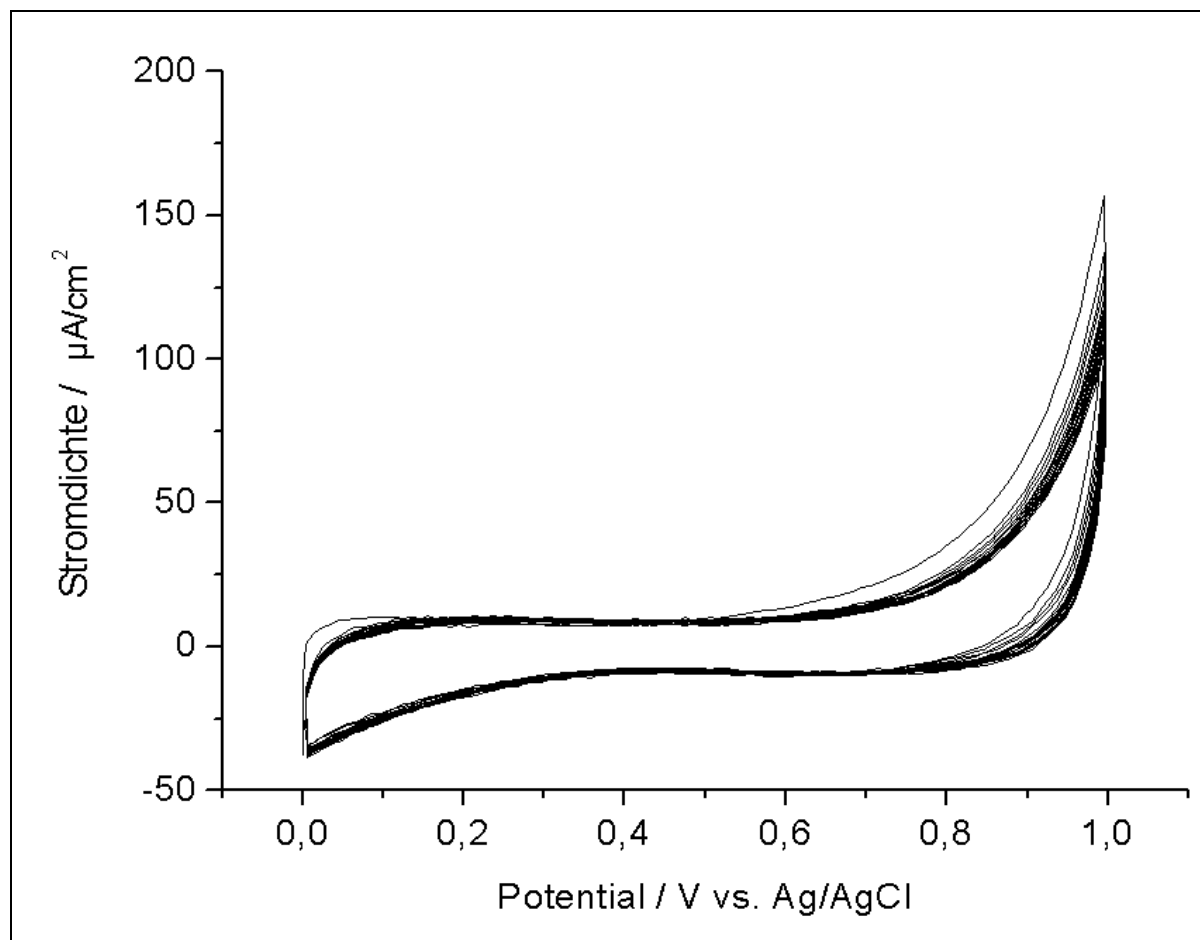


Abbildung 5-17: Cyclovoltammogramm von APOPS-beschichtetem Edelstahl, 0,5molare Schwefelsäure, 50mV/s

Alternativ zur elektrochemischen Polymerisation wurde auch die chemische Polymerisation von APOPS-SAM untersucht. Hierzu wurden Edelstahl-Proben mit SAM in saurer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ als Oxidationsmittel getaucht. Bei zyklischer Polymerisation waren auch hier keine Anzeichen einer Polymerisation zu erkennen.

Vergleiche mit CV von DPS-beschichteten Proben (nicht polymerisierbar) und Proben ohne SAM zeigten keine signifikanten Unterschiede. Alle drei Proben wurden in 0,5molarer Schwefelsäure bei 100mV/S zyklisch polarisiert (Abb.5-18).

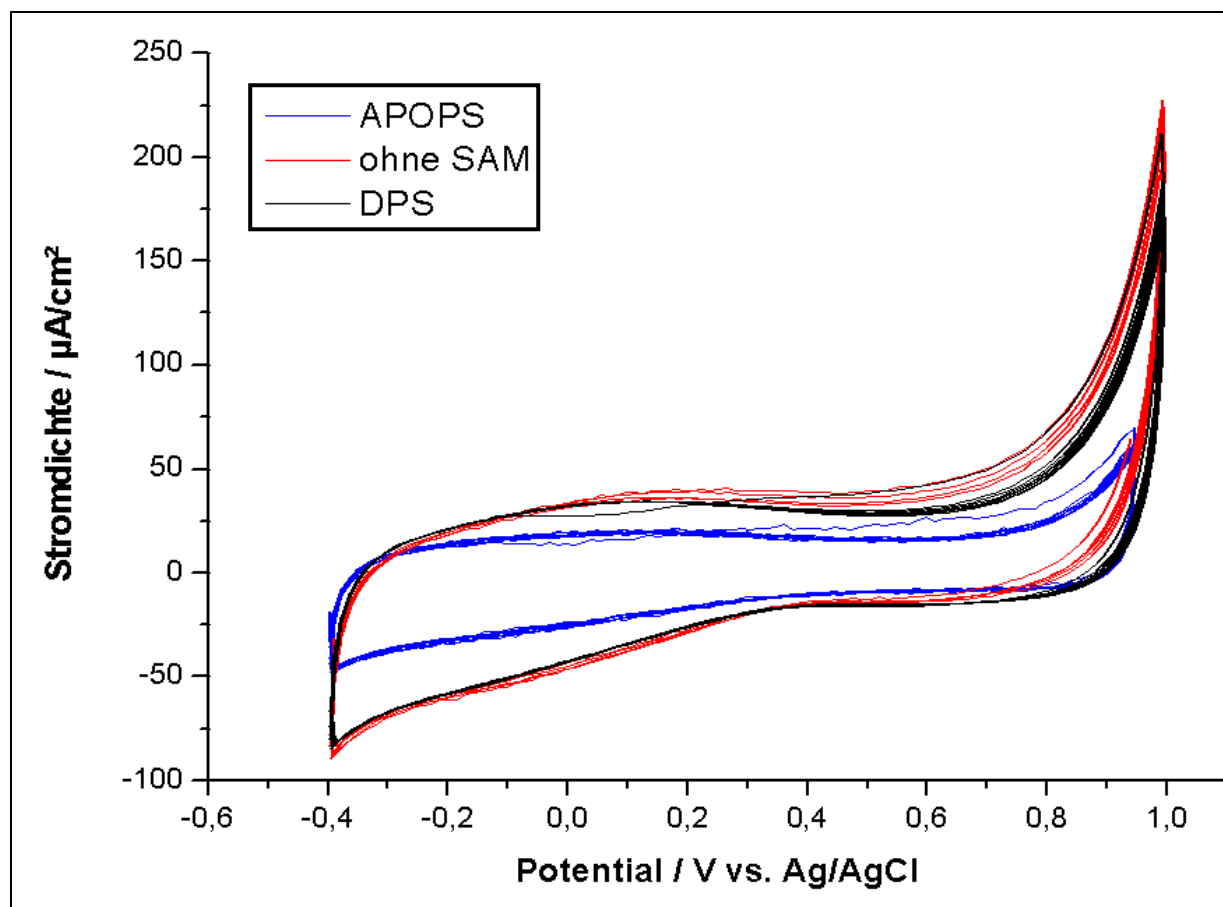


Abbildung 5-18: CV's von Edelstahl in 0,5molarer Schwefelsäure, 0,5molare Schwefelsäure, 100mV/s

Bei erfolgreicher Polymerisation wären Umladungsströme beim APOPS-SAM zu erwarten gewesen. Hier erkennt man lediglich eine geringe Inhibierung der Stromdichte durch den APOPS-SAM.

Die in Kapitel 5.3.1 durchgeführten Versuche zeigen, dass APOPS-Moleküle in der Lage sind, Polymere zu bilden. Notwendig hierzu sind ein Oxidationsmittel und ein niedriger pH-Wert, um die Polymerisation zu katalysieren.

Elektrochemisch kann die Polymerisation auf einer Elektrode (als dickere Schicht oder innerhalb der Kopfgruppen eines SAM) jedoch nicht nachgewiesen werden.

Im Falle der SAM kann das Ausbleiben der Elektropolymerisation darauf zurückgeführt werden, dass die Anilin-Kopfgruppen zu weit separiert sind (zum Beispiel aufgrund inhomogener SAM-Bildung), oder dass die Anordnung dieser Gruppen zueinander eine Polymerisation ausschließt (zum Beispiel bei paralleler Orientierung der aromatischen Ringe).

Dass eine Elektropolymerisation von entsprechenden SAM grundsätzlich möglich ist, wurde bereits für TTHPS gezeigt ².

Das Ausbleiben der Elektropolymerisation in APOPS-Lösung ist aufgrund der Tatsache, dass die Polymerisation chemisch gelingt, derzeit nicht zu verstehen. Ein möglicher Grund könnte die geringe Konzentration an APOPS sein (10^{-3} molar). Durch Zugabe von Tensiden (zum Beispiel Dodecylsulfat) könnte die Konzentration eventuell erhöht werden. Aus diesen Lösungen können leitfähige Polymere elektrochemisch gebildet werden, wie am Beispiel von Polypyrrol gezeigt wurde ⁵¹. Dieser Punkt wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht weiter untersucht.

5.4 Sichtbarmachen von Fehlstellen durch Kupfer-Abscheidung

Taucht man Eisen oder unlegierten Stahl in eine Lösung, die Kupfer-Ionen enthält, so kann man schon nach wenigen Sekunden das Abscheiden von elementarem Kupfer auf dem Eisen erkennen. Es bildet sich ein kupferfarbener Überzug. Dies geschieht deshalb, weil Eisen unedler ist als Kupfer. Kupfer-Ionen werden reduziert und als Metall abgeschieden, während Eisen oxidiert wird und in Lösung geht.

Wenn eine Eisen oder Stahl-Probe passiviert und mit einem SAM beschichtet ist, sollte die Oberfläche elektrisch isoliert und vor Eisenauflösung geschützt sein, so dass sich kein Kupfer abscheiden kann. Bei Fehlstellen in den Deckschichten ist diese Inhibierung nicht mehr vorhanden. An diesen Stellen sollte also die Abscheidung von Kupfer möglich sein.

Fehlstellen müssten somit über die ersten abgeschiedenen Kupfer-Keime bei kurzen Tauchzeiten lokalisiert werden können. Aus Vergleichen zwischen passivierten Proben mit und ohne SAM können Rückschlüsse auf die Qualität des SAM gewonnen werden. An dieser Stelle wurde geprüft, ob die Kupferabscheidung zur Charakterisierung der SAM-Schichten geeignet ist.

Als Passivierungsmethode wurde eine Eisen-Phosphatierung gewählt, da sie optisch glatte Oberflächen bildet, die im Lichtmikroskop untersucht werden können. Die Oberflächen von Salpetersäure-passivierten Proben sind so rau, dass sie bei großer Vergrößerung im Lichtmikroskop nicht mehr untersucht werden können.

Als SAM-Moleküle wurden DHUPS und EADPS gewählt. Kriterien hierfür waren ein schwach saurer pH-Wert, um Anätzungen der Probenoberfläche gering zu halten und hydrophile Oberflächeneigenschaften des SAM, damit die Probe von der wässrigen Kupfer-Lösung benetzt werden kann. Als Tauch-Lösung wurde eine 0,01molare Kupfersulfat-Lösung verwendet.

Nach Tauchen in SAM-Lösung (40 Sekunden in EADPS-Lösung oder 90 Sekunden in DHUPS-Lösung) waren die getauchten Bereiche leicht aufgehellt gegenüber den eisenphosphatierten Bereichen. Anschließend wurden die Proben unterschiedlich lange in die Kupfersulfat-Lösung getaucht. Hier war wieder eine leichte Verfärbung (dunkler, rötlich) zu erkennen.

Bei Untersuchungen im Lichtmikroskop mit bis zu 1000facher Vergrößerung konnte Kupfer nicht eindeutig auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Die rötlichen Bereiche, die im Mikroskop zu erkennen waren, mussten noch weiter über REM und EDX (energy dispersive X-ray analysis) untersucht werden. Außerdem waren kristalline Ablagerungen zu erkennen,

die auch durch Spülen mit Wasser und Ethanol nicht entfernt werden konnten. EDX-Analysen (Abb.5-19) identifizierten diese Kristalle als Eisenphosphat-Kristalle. Bei Aufnahmen mit dem REM wurden des Weiteren kleine punktförmige Ablagerungen und größere Agglomerate (bis 2µm) entdeckt, die mit EDX als Kupfer identifiziert wurden (Abb.5-19).

In Bild 5-19 ist die Oberfläche einer eisenphosphatierten St37-Probe mit DHUPS-SAM-Schicht nach Tauchen in Kupfersulfat-Lösung abgebildet. Die REM-Aufnahme wurde mit 2000facher Vergrößerung gemacht.

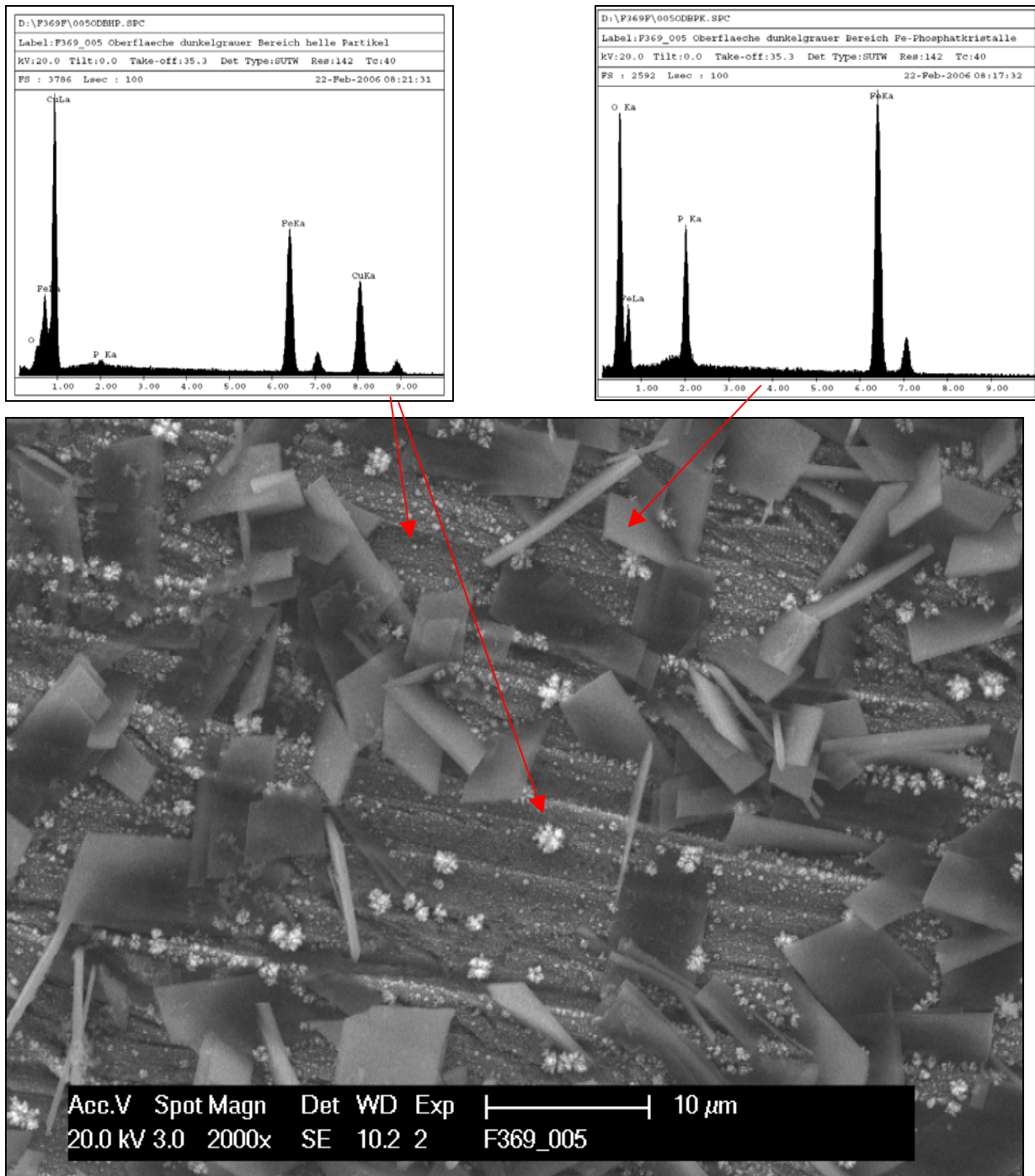


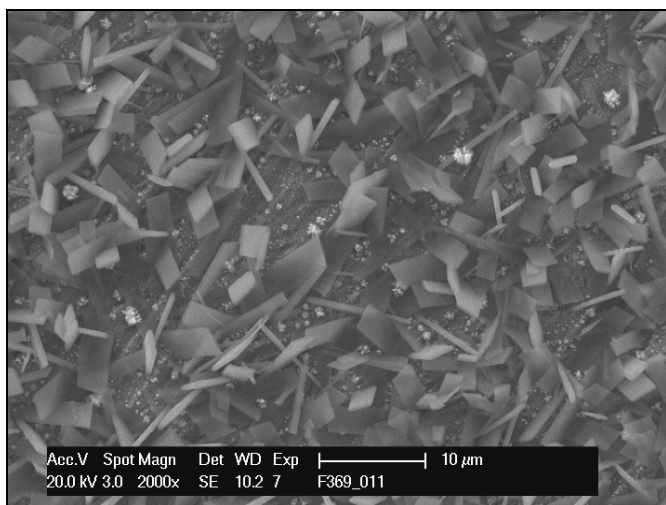
Abbildung 5-19: Kupferabscheidung auf St37, eisenphosphatiert mit DHUPS-SAM: REM-Aufnahme und EDX-Analysen

Die EDX-Analysen zeigen, dass auf den SAM-beschichteten Proben die lokale Abscheidung von Kupfer möglich ist.

Der nächste Schritt war der Vergleich zwischen einem Bereich einer Probe, der nur phosphatiert war und einem, der zusätzlich mit einem SAM beschichtet war. Auch auf eventuelle Unterschiede zwischen den SAM wurde geachtet.

In den folgenden Abbildungen (Abb.5-20 und 5-21) sind unterschiedliche Proben dargestellt, die bei 2000facher und 10000facher Vergrößerung aufgenommen wurden.

St37, eisenphosphatiert, ohne SAM:



St37, eisenphosphatiert, EADPS-SAM:

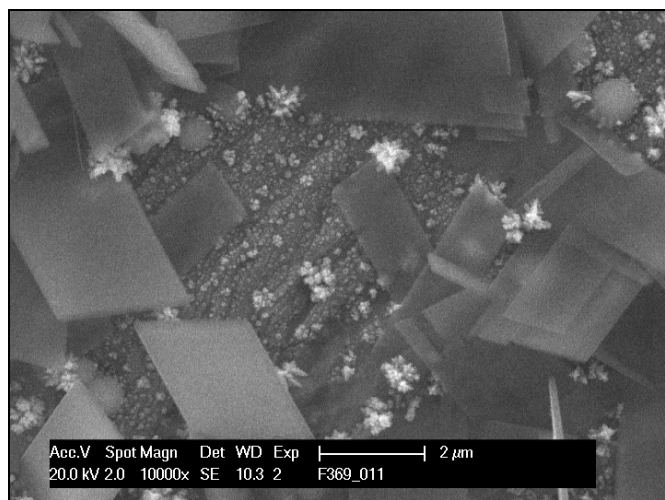
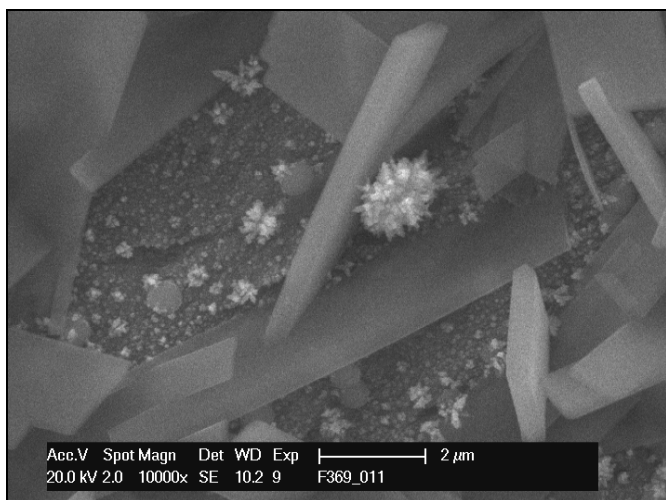
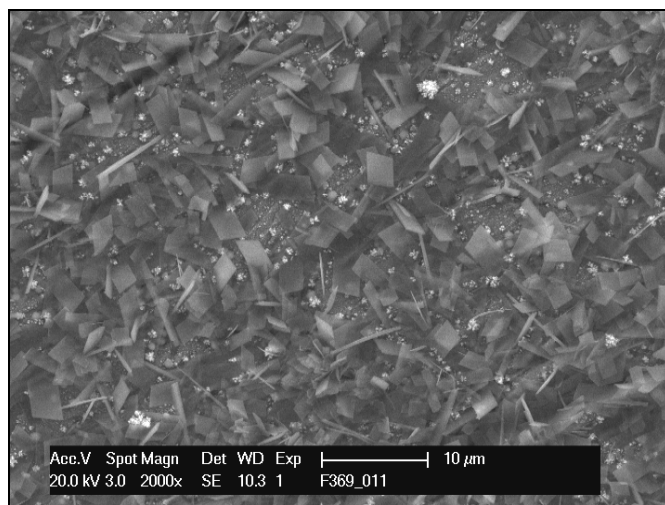
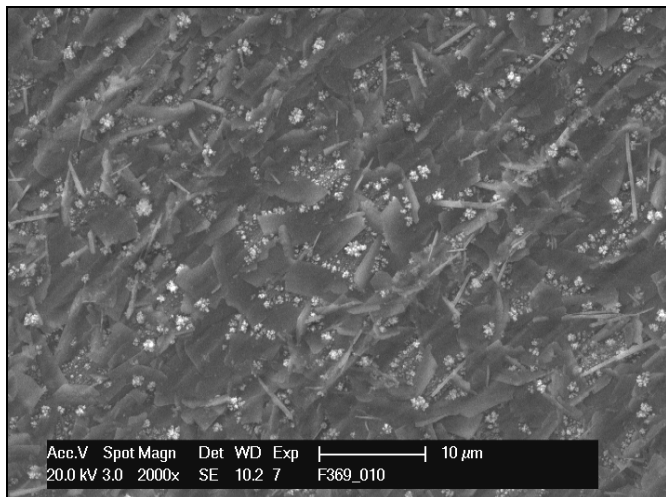


Abbildung 5-20: Vergleich der Kupferabscheidung bei Oberflächen mit EADPS-SAM und ohne SAM (REM-Aufnahme)

Die Aufnahmen dieser Proben mit und ohne SAM zeigen keinen signifikanten Unterschied in Menge und Dichte der Kupfer-Keime.

Bei der Probe, die mit DHUPS-SAM beschichtet war, war der Effekt sogar umgekehrt zu beobachten (Abb.5-21). Hier hatte sich auf der SAM-beschichteten Oberfläche mehr Kupfer abgeschieden.

St37, eisenphosphatiert, ohne SAM:



St37, eisenphosphatiert, DHUPS-SAM:

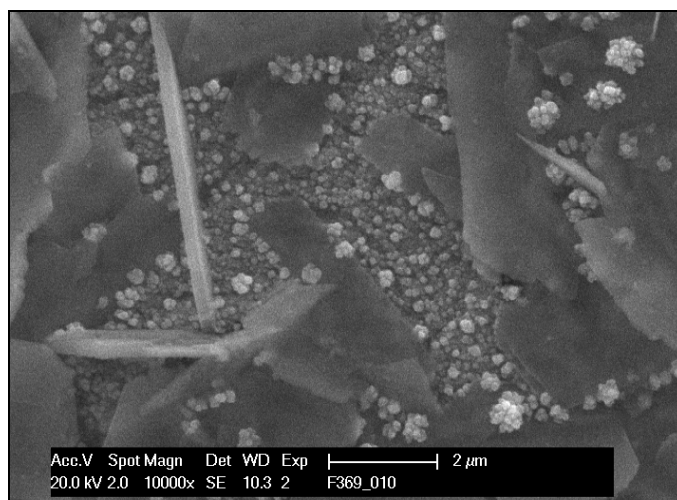
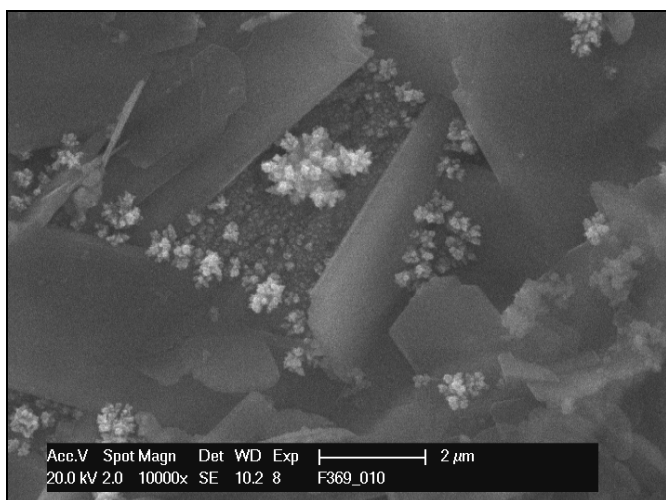
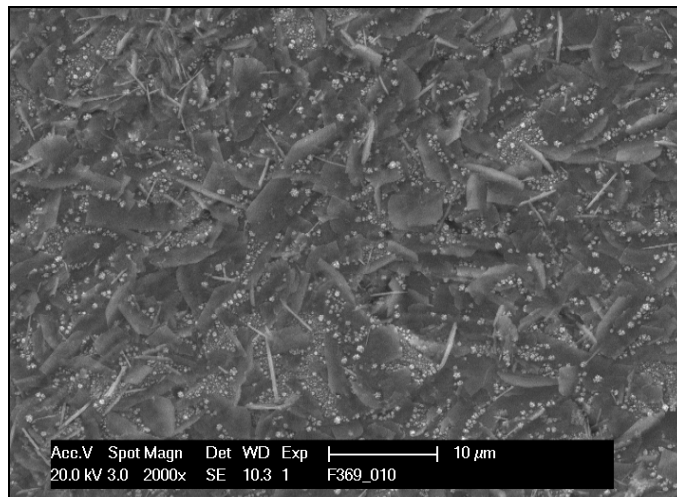


Abbildung 5-21: Vergleich der Kupferabscheidung bei Oberflächen mit DHUPS-SAM und ohne SAM (REM-Aufnahme)

In Abbildung 5-21 ist zu erkennen, dass die Oberfläche mit DHUPS gleichmäßig von kleinen Kupfer-Ablagerungen bedeckt ist, während bei der Oberfläche ohne SAM auch mehrere größere Agglomerate vorhanden sind, jedoch nicht so viele kleine Keime. Ein Grund für dieses unerwartete Ergebnis könnte eine Anätzung der Phosphatschicht durch die SAM-Lösung sein, was zu vermehrten Fehlstellen führen könnte.

An allen Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Kupfer-Ablagerungen nur auf der Stahl-Oberfläche stattfanden und nicht auf den Eisenphosphat-Kristallen. Der Grund hierfür ist, dass Eisenphosphat nicht elektronenleitend ist^{23, 52}.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass beide SAM keine deutliche Verringerung der Kupfer-Abscheidung im Vergleich zu SAM-freien Proben zeigen. Folglich markieren die gefundenen Kupfer-Agglomerate die Fehlstellen der Eisenphosphat-Beschichtung. In diesen Bereichen ist keine SAM-Bildung zu erwarten und somit auch keine Aussage über die Wirkung der SAM möglich.

Die Tatsache, dass die Eisenphosphat-Schicht beim Tauchen in SAM-Lösung angegriffen wurde, deutet darauf hin, dass diese Schicht noch nicht optimal war. Möglicherweise wäre eine dickere Schicht besser, die selber schon mehr Schutzwirkung bietet.

Diese Versuche haben gezeigt, dass mit der Kupferabscheidung aktive Stellen der Oberfläche sichtbar gemacht werden können. Bei weiteren Versuchen sollte die Tauchzeit in der Kupfersulfat-Lösung verkürzt werden, um die Entstehung von großen Kupfer-Agglomeraten zu vermeiden.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden neue Moleküle im Hinblick auf ihre schichtbildenden und korrosionsinhibierenden Eigenschaften auf unlegiertem Stahl untersucht.

Vor Herstellung der Schichten musste der Stahl passiviert werden. Neben den bereits bekannten Passivierungsmethoden (Salpetersäure-Passivierung, Phosphatierung) wurde erstmalig im Rahmen dieses Projektes die Passivierung mit Oxalsäure erprobt. Diese Passivierung wurde elektrochemisch über die anodische Polarisierung in Oxalsäure, sowie chemisch durch Tauchen in erwärmter Oxalsäure und anschließende Oxidation in einer Sulfat- oder Phosphat-haltigen Lösung von Wasserstoffperoxid durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass sich zwei Formen der Oxalsäure-Schicht auf der Stahl-Oberfläche bilden. Mit Hilfe elektrochemischer und oberflächenanalytischer Methoden wurden diese charakterisiert. Auch die Bildung einer SAM-Schicht auf Oxalsäure-passivierten Proben wurde exemplarisch am Beispiel von DPS untersucht.

Bei der elektrochemischen Herstellung entstehen je nach Potential zwei unterschiedlich beschaffene Oberflächen. Bei niedrigen Potentialen bildet sich eine Eisen(II)-oxalat-Schicht, die sich bei weiterer Oxidation in eine Eisen(III)-oxid-Schicht umwandelt. Die Eisen(III)-oxid-Schicht kann auch chemisch durch Tauchen in Oxalsäure und Oxidation mit Wasserstoffperoxid, vorzugsweise in Dinatriumhydrogenphosphat, erzeugt werden.

Im Gegensatz zur Eisen(II)-oxalat-Schicht konnte auf den Eisen(III)-oxid-Schichten eine SAM-Bildung nachgewiesen werden, die allerdings nicht gut reproduzierbar war und keine Verbesserung des Korrosionsschutzes zeigte.

Weiterhin wurden sieben neue SAM-bildende Moleküle auf ihre Schichtbildung hin untersucht. Als Passivierungen wurden hierzu die Salpetersäure-Passivierung und die Wischphosphatierung eingesetzt, die sich als Passivierungen in der Arbeitsgruppe bisher bewährt haben. Für alle sieben SAM-Moleküle konnte auf unterschiedlich passivierten Oberflächen die erfolgreiche SAM-Bildung mittels Kontaktwinkel nachgewiesen werden. Hierbei spielten die unterschiedlichen Benetzbarkeiten der SAM-Schichten, bedingt durch ihre Kopfgruppen, eine Rolle.

Die Korrosionsschutzwirkung beider Passivierungen mit den verschiedenen SAM-Schichten wurde anhand von Stromdichte-Potential-Messungen untersucht. Aus dem Kurvenverlauf, sowie den Werten der freien Korrosionspotentiale und der Polarisationswiderstände konnte auf eine Inhibierung der anodischen Eisenauflösung geschlossen werden. Besonders im Falle

der Wischphosphatierung zeigten alle SAM-Schichten einen deutlichen Effekt. Bei den Salpetersäure-passivierten Proben zeigten die untersuchten SAM nur eine geringfügig höhere Inhibierung als die SAM-freien Proben. Eine Ausnahme bildet die 2,2':5',2''-**Terthiophen-3'-hexanphosphonsäure** (TTHPS) -Schicht, die eine deutliche Inhibierung bewirkt, was auf die Eigenschaften der Terthiophen-Kopfgruppen zurückzuführen ist.

Zwei der untersuchten SAM-Moleküle besitzen Kopfgruppen, die polymerisiert werden können. Bei TTHPS konnte die Kopfgruppen-Polymerisation innerhalb der SAM-Schicht im Vorläuferprojekt bereits nachgewiesen werden. Für 8-o-**Aminophenoxy-octanphosphonsäure** (APOPS) sollte dies im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmalig eingehend untersucht werden. Vor Beginn der Polymerisationsversuche wurden die Lösungszusammensetzung der APOPS-Lösung und die Tauchzeiten zur SAM-Bildung variiert. Vor allem die säurebedingte Anätzung der passivierten Stahl-Oberfläche beim Tauchen wurde durch REM-Aufnahmen eingehender untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass zur Minimierung der Säurekorrosion sehr kurze Tauchzeiten (bis 30 Sekunden) erforderlich sind. In Gegenwart von APOPS ist der Säureangriff jedoch geringer als in APOPS-freier Lösung.

Über Kontaktwinkelmessungen konnte auf den unterschiedlich behandelten Proben die Bildung eines APOPS-SAM nachgewiesen werden. Die Stromdichte-Potential-Messungen an diesen Schichten waren nur schlecht reproduzierbar. Deshalb wurden APOPS-SAM auf korrosionsbeständigem Edelstahl abgeschieden. Hier konnte eine Inhibierung durch den SAM gezeigt werden.

Nachfolgend wurde die Polymerisierbarkeit von APOPS ausführlich untersucht. Zwar ist bekannt, dass Anilin und Anilin-Derivate polymerisierbar sind, aber bei APOPS könnte möglicherweise die lange Seitenkette eine Polymerisation sterisch behindern.

Chemisch gelang die Polymerisation von APOPS in saurer Lösung mit Eisen(III)-Nitrat. Mit Peroxodisulfat war, entgegen der Literatur, keine Polymerisation zu beobachten. Die Polymerisation konnte visuell über eine Niederschlagsbildung und spektroskopisch durch UV/Vis-Messungen gezeigt werden.

Weiterhin wurde auch die elektrochemische Polymerisation untersucht, da die Kopfgruppen der SAM-Schicht elektrochemisch polymerisiert werden sollen.

An Platin und Edelstahl war im Potentialbereich bis zu 1,5V vs. Ag/AgCl elektrochemisch keine Polymerisation der gelösten APOPS-Moleküle nachweisbar. Allerdings wurden nicht

genauer untersuchte Schichten auf den Elektroden abgeschieden. Falls hierbei ein Polymerfilm gebildet wurde, so war dieser nicht elektroaktiv.

Dennoch wurde der Versuch unternommen, auch an SAM-Schichten auf Edelstahl die Elektropolymerisation durchzuführen. Auch hier war keine Polymerisation nachweisbar. Das Ausbleiben der Elektropolymerisation kann im Falle der SAM-Schichten dadurch begründet werden, dass die Anilin-Kopfgruppen zu weit separiert sind oder dass ihre räumliche Anordnung zueinander eine Polymerisation ausschließt.

Schließlich wurde eine neue Methode untersucht, um Fehlstellen in der SAM-Schicht lokalisieren zu können. Dabei sollte Kupfer außenstromlos an den Fehlstellen abgeschieden werden.

Die Versuche wurden mit eisenphosphatierten Proben, die eine etwas bessere Schicht als die Wischphosphatierung aufweisen, und mit zwei verschiedenen SAM (EADPS und DHUPS) durchgeführt. Die Tauchzeiten in Kupfersulfatlösung wurden variiert. Die Probenoberflächen mit abgeschiedenem Kupfer wurden mit REM und EDX untersucht. Hierbei waren Eisenphosphatkristallite ohne Kupfer-Ablagerungen zu erkennen. Auf der freien Stahloberfläche hatte sich Kupfer als kleinere und größere Agglomerate abgeschieden. Zwischen SAM-beschichteten und SAM-freien Bereichen der Probe war kein Unterschied in der Stärke der Kupfer-Abscheidung erkennbar. Auch zeigten die beiden verschiedenen SAM keine deutlichen Unterschiede.

Hieraus wurde gefolgert, dass die Kupfer-Agglomerate nicht nur die Fehlstellen in der SAM-Schicht, sondern auch die Fehlstellen in der Eisenphosphat-Schicht markieren.

In dieser Arbeit wurde die Passivierung von Stahl mit Oxalsäure eingehend untersucht. Des Weiteren konnte die Bildung von SAM-Schichten neuer Moleküle auf drei verschiedenen Passivierungen nachgewiesen werden. Die Korrosionsschutzwirkung der SAM-Schichten war nachweisbar, muss aber noch verbessert werden.

Das polymerisierbare APOPS wurde eingehend untersucht. Trotz vielfältiger Variation der Reaktionsbedingungen konnte die SAM-Schicht nicht polymerisiert werden.

Des Weiteren wurde erstmalig der prinzipielle Nachweis erbracht, dass Fehlstellen der Korrosionsschutzbeschichtung durch außenstromlose Kupfer-Abscheidung sichtbar gemacht werden können.

7 Ausblick

Die Methode der Oxalsäure-Passivierung ergibt gute Passivschichten für die Anwendung im Labor, wobei sie aber noch im Hinblick auf die SAM-Anbindung optimiert werden muss. Für technische Prozesse ist sie allerdings noch ungeeignet, da die Schichtherstellung aufwändig ist. Außerdem sind die Schichten bei höheren Temperaturen, die zum Einbrennen von Lacken benötigt werden, nicht thermisch stabil.

Das generelle Problem der schlechten Löslichkeit der SAM-Molekül müsste weiter untersucht werden. Die Löslichkeit könnte über den Zusatz von Tensiden (zum Beispiel Dodecylsulfat) verbessert werden. Diese Methode wäre auch in der technischen Anwendung einsetzbar.

Da das Anilin-Derivat APOPS im Gegensatz zu dem Thiophen-Derivat TTHPS als SAM nicht polymerisierbar ist, sollten sich die weiteren Untersuchungen auf Derivate von Heterocyclen wie beispielsweise Pyrrol oder Ethylendioxythiophen (EDOT) konzentrieren.

In den Versuchen zur Kupferabscheidung wurde gezeigt, dass mit dieser Methode aktive Stellen der Oberfläche sichtbar gemacht werden können. Aussagen über Fehlstellen der SAM-Schicht konnten noch nicht gemacht werden. Die Vorbehandlung des Stahls, sowie die Bedingungen der Kupferabscheidung müssen noch optimiert werden.

8 Literaturverzeichnis

- ¹ A. Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to self-assembled monolayers", (1991), Academic Press Inc., Boston.
- ² Abschlussbericht „Neuartiger Korrosionsschutz durch Self-assembled Monolayers aus derivatisierten leitfähigen Polymeren“, AiF-Nummer: 13474 N, Januar 2005.
- ³ H.-J. Adler, E. Jähne, F. Simon (Institut für Polymerforschung Dresden e.V.) ,
Ergebnisbericht zum Sonderforschungsbereich 287 / Teilprojekt B1.
- ⁴ Y. Chen, W. Liu, C. Ye, L. Yu, S. Qi, Materials Research Bull., 36 (2001), 2605.
- ⁵ I. Felhösi, J. Telegdi, G. Palinkas, E. Kalman, Electrochim. Acta, 47 (2002), 2335.
- ⁶ E. Kálmán, Electrochim. Acta, 46 (2001), 3607.
- ⁷ D. Pfaff, Journal für Oberflächentechnik, 1 (2003), 22.
- ⁸ Zwischenbericht „Neuartiger Korrosionsschutz durch Self-assembled Monolayers aus derivatisierten leitfähigen Polymeren“, AiF-Nummer 14391 N, Januar 2006.
- ⁹ G. Wegner, Angew. Chem., 93 (1981), 352.
- ¹⁰ Dissertation M. Peters, „Ionenkomplexierende leitfähige Polymere auf der Basis von Pyrrol-Derivaten und deren Verwendung als Sensormaterialien“, Universität Hannover, 1999.
- ¹¹ K. Menke, S. Roth, Chemie in unserer Zeit, 20 (1986), 1.
- ¹² J.L. Brédas, G.B. Street, Acc. Chem. Res., 18 (1985), 309.
- ¹³ S. Roth, Galvanotechnik, 85 (1994), 3618.
- ¹⁴ G. Inzelt, M. Pineri, J.W. Schultze, M.A. Vorotyntsev, Electrochim. Acta 45 (2000), 2403.
- ¹⁵ G.M. Spinks, A.J. Dominis, G.G. Wallace, D.E. Tallman, J Solid State Electrochem, 6 (2002), 85.
- ¹⁶ A.G. MacDiarmid, Angew. Chem., 113 (2001), 2649.
- ¹⁷ Diplomarbeit C. Ruth, „Hochtemperaturkorrosionsversuche an ferritischen Stählen“
Europa-Fachhochschule Fresenius, Idstein, 2005.
- ¹⁸ H. Kaesche, „Die Korrosion der Metalle“, 3. Auflage (1990), Springer Verlag Berlin, Heidelberg.
- ¹⁹ U. Rammelt, P. T. Nguyen, W. Plieth, Electrochim. Acta, 48 (2003), 1257.
- ²⁰ Dissertation M. Ducci, „Periodische und chaotische Oszillationserscheinungen an Metallelektroden und elektrochemische Modelexperimente zur Erregungsleitung am Nerven“,
Universität Oldenburg, 2000, S.5ff.

- ²¹ C.H. Hamann, W. Vielstich: „Elektrochemie“, Wiley-VCH, Weinheim, 3. Auflage (1998), S.220ff.
- ²² C.A. Ferreira, S. Aeiyaich, J.J. Aaron, P.C. Lacaze, *Electrochim. Acta*, 41 (1995), 1801.
- ²³ Römpp Chemie Lexikon, 9.Auflage (1991), Thieme, Hrsg. J. Falbe, M. Regitz
- ²⁴ K. Jüttner, GDCh-Wochenschau, „Mit Hightech auf den Spuren Faradays-Elektrochemische Meßmethoden“, Woche 9, 2006, www.aktuelle-wochenschau.de.
- ²⁵ K.-M. Mangold, J. Janek, „Grundbegriffe der Elektrochemie“; GDCh-Wochenschau, Woche 2, 2006, www.aktuelle-wochenschau.de.
- ²⁶ C.H. Hamann, W. Vielstich, „Elektrochemie“, 3. Auflage (1998), Wiley-VCH Weinheim, S.235ff.
- ²⁷ Diplomarbeit C. Weidlich, „Elektrochemische Mehrfachsensorik zur Korrosionsüberwachung“, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt, 1997.
- ²⁸ C.H. Hamann, W. Vielstich, „Elektrochemie“, 3. Auflage (1998), Wiley-VCH Weinheim, S.87ff.
- ²⁹ Dechema-Kurs „Technische Elektrochemie“, Kursmappe, Vortrag „Elektrochemische Messmethoden“, K.-M. Mangold.
- ³⁰ R. Holze: „Leitfaden der Elektrochemie“, (1998), Teubner, Stuttgart, Leipzig
- ³¹ Dissertation von M. Probst, „Herstellung und spektroelektrochemische Charakterisierung von Polyalkylanilinen“, TU Chemnitz, 1996.
- ³² Dissertation K.-M. Mangold, „Elektrochemische Untersuchungen an methinverbrückten Thiophenderivaten und an Teraalkylphthalocyaninatokobalt-Komplexen“, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1993.
- ³³ E. Heitz, G. Kreysa, „Principles of Electrochemical Engineering“, (1986), VCH, Weinheim, S. 241ff.
- ³⁴ A. Ulman, „An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to self-assembled monolayers“, (1991), Academic Press Inc., Boston, Kap.1-2.
- ³⁵ P.C. Hiemenz, R. Rajagopalan, „Principles of Colloid and Surface chemistry“, 3. Auflage, Dekker, New York, 1997, Kap.6, S.248ff.
- ³⁶ M.G. Wankheide, P.M. Koinkar, M.A. More, P.P. Patil, S.A. Gangal, *Adv. in Polymer Technology*, 21 (2002), 33.
- ³⁷ Dechema-Werkstoff-Tabelle, Medium: Oxalsäure, 1966.

- ³⁸ B.J. Wiersma, „Hydrogen Generation During the Corrosion of Carbon Steel in Oxalic Acid“, Forschungsbericht des U.S. Department of Energy, Projekt-Nr. DE-AC09-96SR18500, 2004.
- ³⁹ E. Heitz, R. Henkhaus, A. Rahmel, „Korrosionskunde im Experiment“, 2.Auflage, (1990), VCH, Weinheim.
- ⁴⁰ P.J. Moreland, J.C. Rowlands, Werkstoffe und Korrosion, 28 (1977), 249.
- ⁴¹ A. Streitwieser, C.H. Heathcock, „Organische Chemie“, 1980, VCH, Weinheim, S.964ff.
- ⁴² E. Pretsch, P.Bühlmann, C. Affolter, „Structure Determination of Organic Compounds“, 2000, Springer, Heidelberg.
- ⁴³ E.M. Geniès, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, Synth. Met., 36 (1990), 139.
- ⁴⁴ E.M. Geniès, C. Tsintavis, A.A. Syed, Mol. Cryst., Liq. Cryst., 121 (1985), 181.
- ⁴⁵ S. Patil, P. R. Sainkar, P. P. Patil, Materials Science Technology, 20 (2004), 795.
- ⁴⁶ S. Davied, Y.F. Nicolau, F. Melis, A. Revillon, Synthetic Metals, 69 (1995), 125.
- ⁴⁷ A.A. Nekrasov, V.F. Ivanov, A.V. Vannikov, J. Electroanal. Chem., 482 (2000), 11.
- ⁴⁸ R. Kessel, G. Hansen, J.W. Schultze, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 92 (1988), 710.
- ⁴⁹ W.-S. Huang, B.D. Humphrey, A.G. MacDiarmid, J. Chem. Soc., Faraday Trans 1, 82 (1986), 2385.
- ⁵⁰ A.F. Diaz, J. Bargon in „Handbook of conducting Polymers“, T.A. Skotheim (Hrsg.), (1986), Dekker, New York, S.81ff.
- ⁵¹ Dissertation C. Weidlich, „Entwicklung eines elektrochemisch schaltbaren Ionenaustauschers zur Wasserenthärtung auf der Basis des leitfähigen Polymers Polypyrrol“, Universität Karlsruhe, 2002, S.32ff.
- ⁵² Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage (1985), VCH, Weinheim.

Ich versichere, dass ich die Diplomarbeit selbständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Darmstadt, den
