

Kurzfassung
Abschlussbericht
zum AiF - Vorhaben 14391 N

Neuartiger Korrosionsschutz
durch
Self-assembled Monolayers
aus
derivatisierten leitfähigen Polymeren

(Stand : November 2007)

Inhaltsverzeichnis

- 1 Einleitung und Zielsetzung**
- 2 Phosphonsäuresynthesen und Charakterisierung von SAM - Schichten**
- 3 Andere Passivierungsmethoden für St 37**
- 4 Vernetzung von SAM – Kopfgruppen**
- 5 Korrosionsuntersuchungen**
- 6 Zusammenfassung und Diskussion**
- 7 Ausblick**
- 8 Literaturverzeichnis**

1 Einleitung und Zielsetzung

Wie bereits im Abschlussbericht des Vorläuferprojektes [1] ausführlich beschrieben, geht es bei dem hier bearbeiteten Projekt um die Entwicklung und Erprobung eines neuen Systems von Korrosionsschutzschichten (Primer) für Eisen und niedriglegierten Stahl. Diese Korrosionsschutzschichten bestehen aus der Kombination von leitfähigen Polymeren mit Self-assembled Monolayers (SAM). Eine schematische Beschreibung des geplanten Verfahrens ist in Abb. 1 dargestellt.

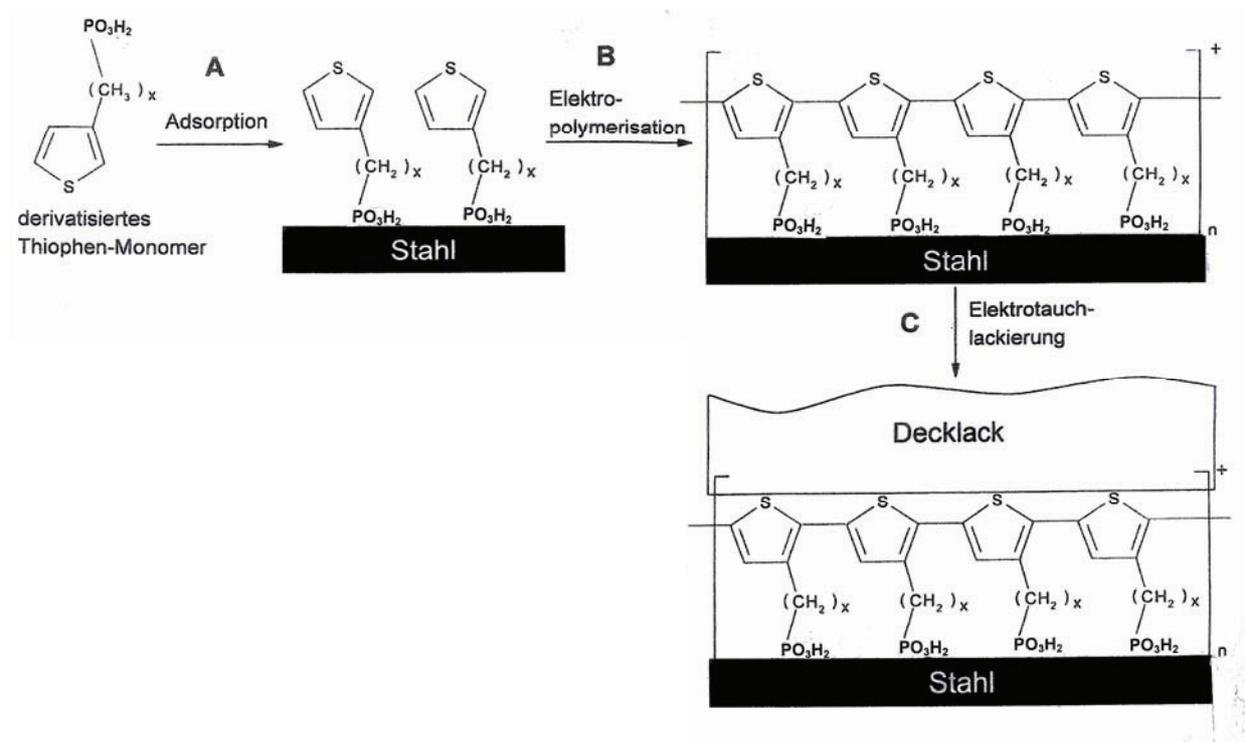


Abb. 1: Aufbau der geplanten Korrosionsschutz – Beschichtung

Hierzu wurden zunächst gut polymerisierbare Thiophenderivate synthetisiert, welche über einen Spacer (z.B. Alkylketten) mit einer für Eisen / Stahl geeigneten Ankergruppe (Phosphonsäuregruppe) im Molekül verbunden sind. Solche Moleküle können

dann als SAM – Schicht (**S**elf **a**ssembled **M**onolayer) auf das vorbehandelte Eisen (bzw. Stahl) durch Tauchen der vorbehandelten Eisensubstrate in eine verdünnte wässrige Phosphonsäurelösung aufgebracht (Schritt A in Abb. 1) und anschließend elektrochemisch polymerisiert werden (Schritt B in Abb. 1). Am Ende erfolgt eine geeignete Lackierung wie z.B. eine KTL - Beschichtung (Schritt C).

Zur Untersuchung der SAM - Bildung (Adsorption der Phosphonsäure – Ankergruppen an der passivierten Metalloberfläche unter Ausbildung kovalenter Bindungen) wurden bisher hauptsächlich Kontaktwinkelmessungen, Strom-Spannungskurven (I/E - Kurven) und elektrochemische Impedanzmessungen (EIS) von SAM - beschichteten Elektroden herangezogen. Für die Untersuchung der Elektropolymerisation eignete sich besonders die Cyclovoltammetrie (CV). Hier konnte in den Vorläuferprojekten (12560 N und 13474 N) gezeigt werden, dass nach der erfolgten SAM – Bildung (Tauchprozess) eine Elektropolymerisation von Bithiophen- bzw. Terthiophen – Kopfgruppen mittels CV – Experimenten in Propylencarbonat mit Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz erreicht werden konnte.

Erste Korrosionstests im Vorläuferprojekt (13474 N ; vgl. Abschlussbericht) hatten gezeigt, dass Phosphonsäuren mit nur einer einfachen polaren / reaktiven Kopfgruppe wie die Dodecandiphosphonsäure (DDPS) nach der SAM – Bildung bereits eine deutliche korrosionsinhibierende Wirkung hervorrufen, sowohl beim Blankkorrosionsschutz als auch bei Versuchen mit nachfolgender Industrielackierung (KTL – Tauchlack).

Vorraussetzung dafür war allerdings eine Passivierung des unlegierten Stahls mit einer stabilen und geschlossenen Vorbeschichtung wie z.B. bei einer technischen Dickschicht – Eisenphosphatierung, oder der Passivierung mit 10 % HNO_3 .

Weniger homogene / geschlossene und stabile Vorbeschichtungen wie z.B. die Wischphosphatierung mit SurTec 608 oder einfache elektrochemische Passivierungen zeigten keinen relevanten zusätzlichen Schutzeffekt durch einen SAM oder sogar eine korrosionsfördernde Wirkung. Dies ist vermutlich damit zu erklären, dass instabile Bereiche oder Defekte in der Vorpassivierung unter Korrosionsbedingungen zu einer verstärkten Eisenauflösung / Korrosion ähnlich der Lochkorrosion an Mikrodefekten führen.

Das bisherige Verfahren hatte den wesentlichen technischen Nachteil, dass für die Elektropolymerisation der Terthiophen-Kopfgruppen (TTHPS - SAM) auf passiviertem Stahl (St 37) ein Tauchen in organischen Lösungsmitteln (Propylencarbonat oder Acetonitril) mit organischen Leitsalzen erforderlich ist. Ausserdem zeigten erste Klimawechseltests nach KTL – Tauchlackierung, dass Stahlbleche mit TTHPS-SAM ohne Elektropolymerisation mindestens genauso gut abschnitten (leicht besser als entsprechend vorbehandelte Stahlbleche ohne SAM) wie analoge SAM – beschichtete Stahlbleche mit Elektropolymerisation. Dies kann evtl. damit erklärt werden, dass für die Elektropolymerisation der Terthiophen-Kopfgruppen eine starke anodische Polarisation von ca. 1.4 V vs. NHE erforderlich ist, um die Polymerisation zu initiieren. Diese hohe anodische Polarisation liegt nahe der transpassiven Eisenauflösung, so dass es nicht verwunderlich ist, dass bei dieser Elektropolymerisation bereits eine Vorschädigung der Passivschicht eintritt.

Besonders wegen dieser Schwierigkeiten und der bisherigen Schwächen des Verfahrens ergab sich ein dringender Bedarf in diesem Fortsetzungsprojekt, den Verfahrensschritt der Elektropolymerisation entweder

a) unter mildereren und vereinfachten Bedingungen durchzuführen (wässriger Elektrolyt und niedrigeres anodisches Potential für die Polymerisation)

oder

b) auf den Schritt der Elektropolymerisation ganz zu verzichten ;

vgl. Kap. „Diskussion und Ausblick“ im Abschlussbericht zum Vorläuferprojekt [1].

Zu a)

Es ist bekannt, dass eine Elektropolymerisation von einfachen Thiophenderivaten wie Terthiophen etc. unter milden Bedingungen bei Potentialen < 1 V vs. NHE in wässrigen Elektrolytlösungen nicht möglich ist. Versuche mit N-Pyrrol – Kopfgruppen hatten im

Vorläuferprojekt zu keinem Nachweis einer Elektropolymerisation geführt [1]. Daher wurde zunächst die Synthese von geeigneten Alkylphosphonsäuren mit Anilin – Kopfgruppen geplant. Dies führte zur Synthese der Anilin- o - oxyoctylphosphonsäure (APOPS ; vgl. Reaktionsschema 4 in Kap. 2.1) geführt mit anschliessenden Versuchen zur SAM – Bildung auf passiviertem St 37 oder Edelstahl (vgl. Kap. 2.2 und [4]). Im Anschluss hieran haben nun verschiedene Versuche zur Elektropolymerisation dieser Anilin – Kopfgruppen begonnen.

Zu b)

Aufgrund der erfolgreichen Korrosionsschutzergebnisse mit DDPS – SAM und TTHPS – SAM ohne Elektropolymerisation sollten in diesem Projekt neben den Versuchen mit vernetzten SAMs noch weitere Untersuchungen mit verschiedenen SAM – Beschichtungen (polare / reaktive Kopfgruppen oder Oligomere leitfähiger Polymere) ohne Kopfgruppen-Polymerisation auf stabilen und geschlossenen Vorbeschichtungen wie techn. Eisen- und Zinkphosphatierungen oder HNO₃ - Passivierung durchgeführt werden.

Es wurden neben der bereits untersuchten Dodecandiphosphonsäure (DDPS) noch weitere aussichtsreiche Phosphonsäuren mit polaren / reaktiven Kopfgruppen synthetisiert und die SAM – Bildung auf passiviertem Stahl untersucht.

Erste Korrosionstests mit den neuen SAM – Molekülen wurden bereits begonnen (Blankkorrosionstests durch Tauchen in NaCl – Lösungen).

Im günstigsten Fall könnten die reaktiven Kopfgruppen beim Einbrennen mit der darüberliegenden Lackschicht quasi mit vernetzt werden, was den technisch aufwendigen Schritt der Elektropolymerisation überflüssig machen würde.

Eine andere aussichtsreiche Idee war die Synthese von Phosphonsäuren mit einer Kopfgruppe, welche aus einem Oligomer eines leitfähigen Polymers besteht, was ebenfalls eine Elektropolymerisation nach der SAM – Bildung einsparen würde. Hierzu wurden bereits erste oligomere Phosphonsäuren mit einer Kopfgruppe aus einem Anilin – Trimeren oder einer Oligothiophen - Struktur synthetisiert (siehe Kap. 2.1 / Reaktionsschemata 7 und 8) .

Neben dem wesentlich geringeren Verfahrensaufwand haben die Verfahren ohne eine Kopfgruppen – Elektropolymerisation den weiteren grossen Vorteil, dass sie auch auf den für niedriglegierten Stahl gängigen und im Korrosionsschutz bewährten Phosphatschichten (Eisenphosphatierungen, Zinkphosphatierungen) eingesetzt werden können. Eine Elektropolymerisation der Kopfgruppen ist hier wegen der zu geringen elektrischen Leitfähigkeit der Phosphatschichten nicht möglich.

Die Vernetzung von SAM – Schichten lässt eine zusätzliche Steigerung der Stabilität des SAM und der darunterliegenden Passivschicht erwarten, was im Endeffekt zu einem verbesserten Korrosionsschutz der Gesamtbeschichtung führen sollte. Auf Kupferoberflächen wurde eine solche Optimierung durch vernetzte SAM – Schichten bereits untersucht und nachgewiesen [7]. Auch einige Untersuchungen im Vorläuferprojekt [1] lieferten erste Hinweise darauf, dass durch Elektropolymerisation von Terthiophen – Kopfgruppen die Gesamtbeschichtung stabiler wird (z.B. gegen transpassive Eisenauflösungen).

2 Phosphonsäuresynthesen und SAM - Charakterisierungen

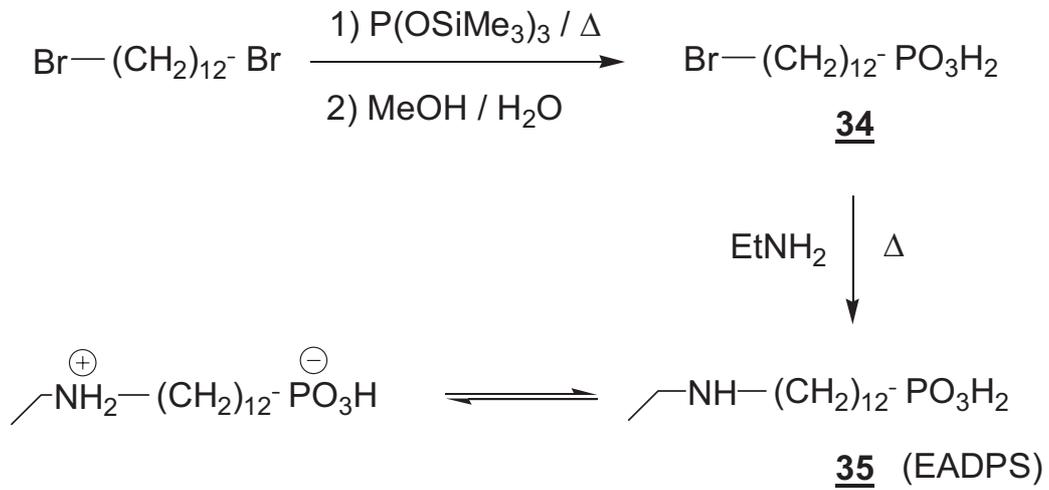
2.1 Synthesen

Zusätzlich zu den in den Vorläuferprojekten (AiF - Vorhaben 12560 N und 13474 N) bereits synthetisierten Verbindungen, welche in den Abschlussberichten ausführlich beschrieben sind, wurden im Rahmen dieses Projektes noch weitere benötigte Phosphonsäuren gemäss folgenden Synthesewegen hergestellt :

N-Ethylamino-dodecanphosphonsäure (EADPS) 35

Die Synthese der **Ethylaminododecanphosphonsäure (EADPS)** erfolgte nach Literaturangaben [5, 6] gemäss Reaktionsschema 1 in zwei Stufen durch Umsetzung von 1,12-Dibromdodecan mit Tris-trimethylsilylphosphit zur *w*-Bromdodecanphosphonsäure **34** als Zwischenprodukt und anschliessender Umsetzung mit Ethylamin zum Produkt **35** (EADPS) :

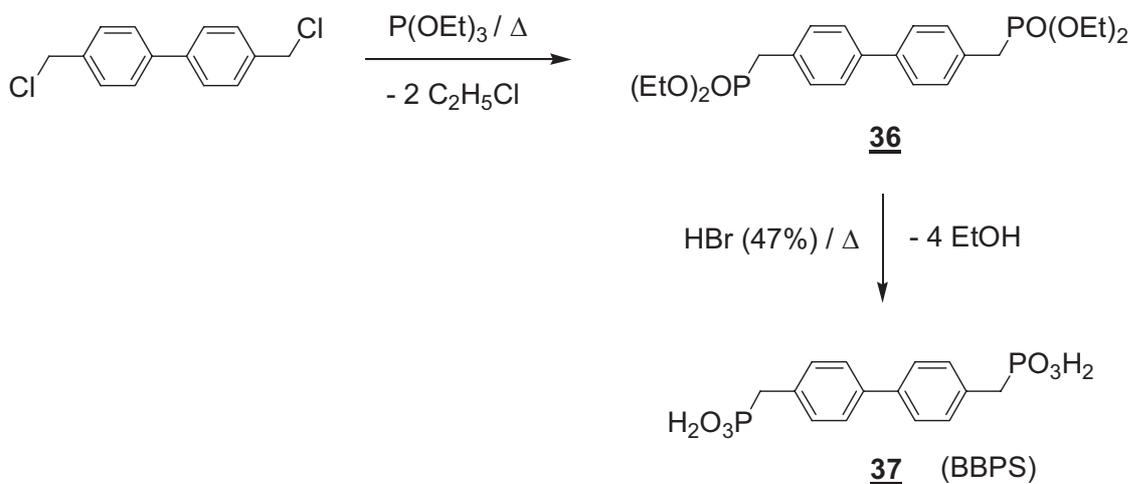
Reaktionschema 1 :



Bis – Benzylphosphonsäure (BBPS) 37

Die Synthese der Bis-Benzylphosphonsäure 37 aus Bis-chlormethylbiphenyl erfolgte gemäss dem Reaktionsschema 2 in 2 Stufen (vgl. auch Vorschriften in Lit. [5, 6]) :

Reaktionsschema 2 :



11-Undecenylphosphonsäure (UDPS) 38

Die Undecenylphosphonsäure UDPS konnte einfach analog zu früheren Synthesen im Vorläuferprojekt [1] durch Umsetzung von 1-Brom-11-undecen mit Trimethylsilylphosphit erhalten werden.

10,11-Dihydroxyundecanphosphonsäure (DHUPS) 39

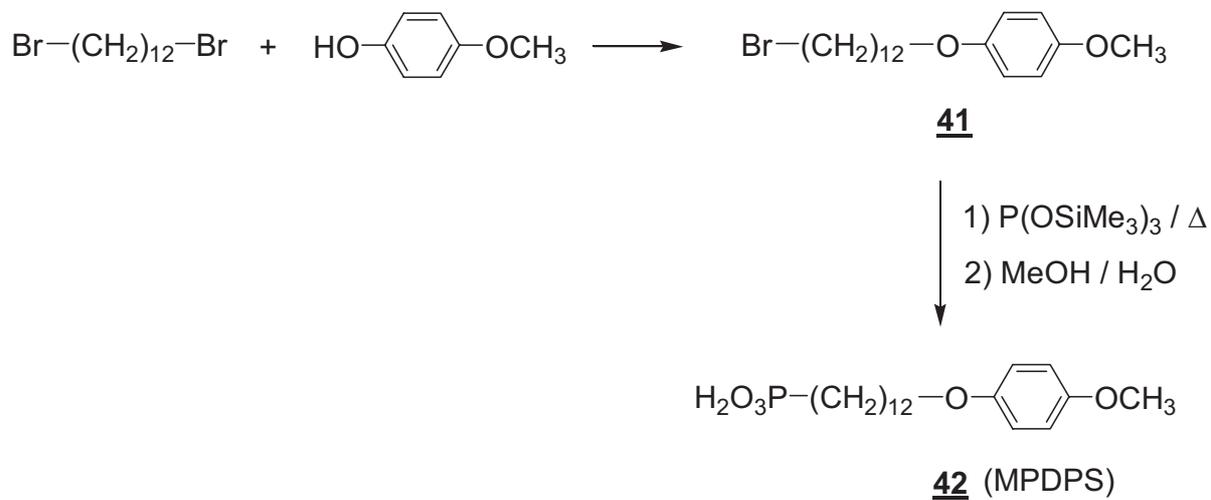
Die 10,11-Dihydroxyundecanphosphonsäure (DHUPS) konnte aus dem Alken 38 durch Umsetzung mit H_2O_2 in Ameisensäure gemäss einer Standardvorschrift [12] erhalten werden.

Sie ist wegen der zu erwartenden guten Wasserlöslichkeit (für Tauchprozess zur SAM-Bildung kein Ethanolzusatz nötig) für spätere technische Anwendungsmöglichkeiten interessant.

4-Methoxyphenoxy-dodecanphosphonsäure (MPDPS) 42

Die Herstellung der Phosphonsäure 42 erfolgte in 2 Stufen. Ausgehend von 1,12-Dibromdodecan wurde zunächst durch Umsetzung mit dem 4-Methoxyphenol – Kalium das 4-Methoxyphenoxy-w-dodecylbromid 41 hergestellt und wie gewohnt mit Tris-trimethylsilylphosphit in einer Variante der Arbuzov – Reaktion mit nachfolgender Hydrolyse zur Phosphonsäure 42 (MPDPS) umgesetzt ; vgl. folgendes Reaktionsschema:

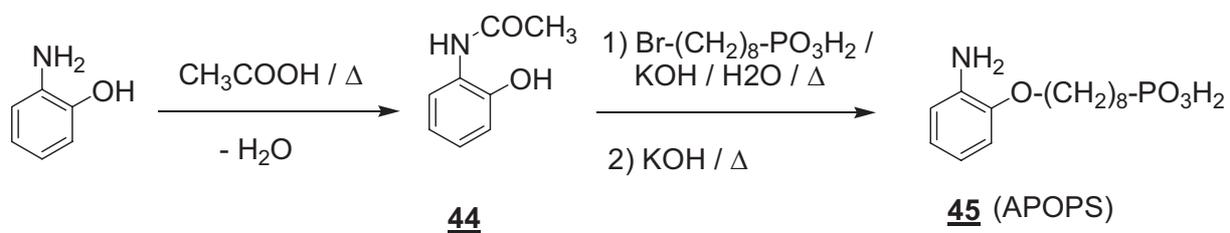
Reaktionsschema 3 :



Synthese der 2-Aminophenoxyoctanphosphonsäure (APOPS) **45**

Der Syntheseweg zur Herstellung der Aminophenoxyoctanphosphonsäure **45** ist im folgenden dargestellt :

Reaktionsschema 4 :



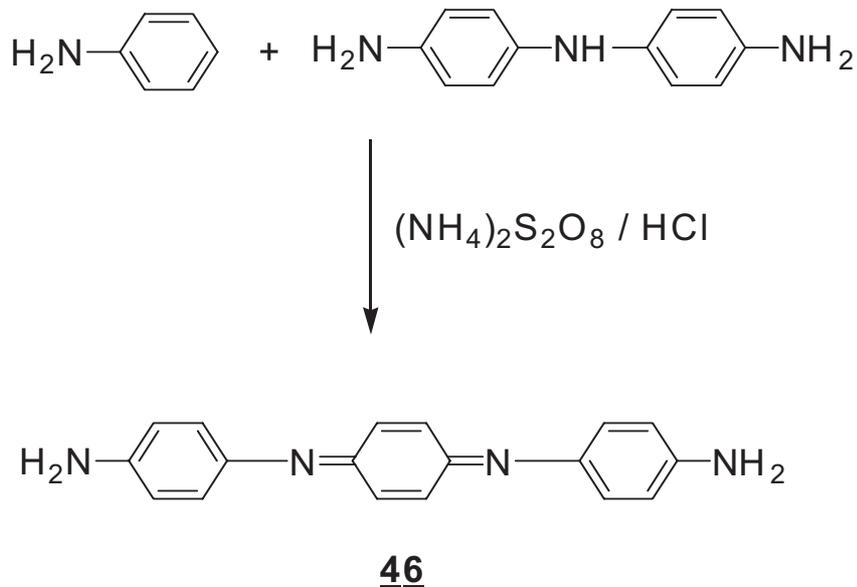
w-Bromooctanphosphonsäure (BOPS) 43

Die Herstellung der zum obigen Syntheseweg benötigten Bromooctanphosphonsäure 43 erfolgte analog verschiedener Synthesen zuvor durch Umsetzung von 1,8 – Dibromooctan mit Tris-trimethylsilylphosphit in einer modifizierten Arbuzov – Reaktion (vgl. Reaktionsschema 1 und 3 oben).

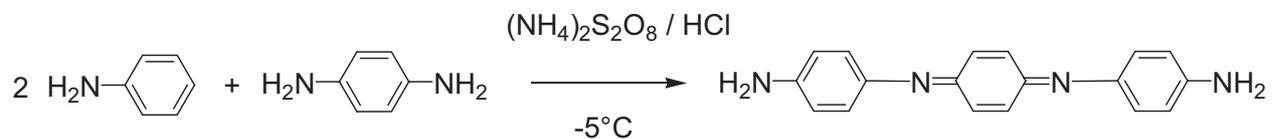
N,N'-bis (4'-Aminophenyl)-1,4-quinonenediimine 46

Zur Vorbereitung der Synthese einer Phosphonsäure mit einem Anilin – Trimer wurde nach Literaturangaben [10, 11] zunächst die Verbindung 46 gemäss folgenden beiden Synthesewegen hergestellt :

Reaktionsschema 5 :



Reaktionsschema 6 :

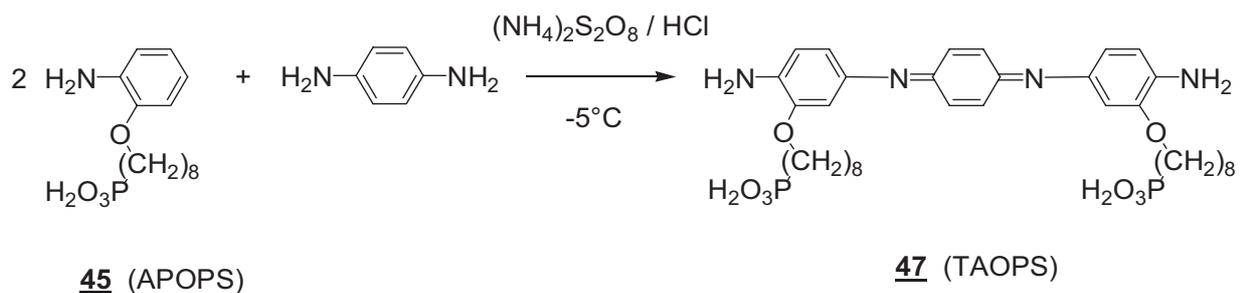


Dieser zweite Syntheseweg, der das Produkt **46** in besserer Reinheit und Qualität liefert, ist auch einfacher in der Durchführung (inkl. Aufarbeitung), so dass er auch für die späteren Synthesen entsprechender Derivate mit Phosphonsäure – Ankerketten als bevorzugte Variante eingesetzt wurde.

Trianilin-bis-oxyoctylphosphonsäure (TABOPS) 47

Verschiedene Versuche zur Herstellung geeigneter Derivate des Anilin-Trimers **46** mit einer oder mehreren Alkylphosphonsäure – Ankerketten führten schliesslich zur Synthese von Derivaten des Anilin – Trimers mit einer oder zwei Oxyoctylphosphonsäure – Ankerketten. Da die zunächst in kleiner Menge hergestellte Mono-Oxyoctylphosphonsäure im (für die gewünschte SAM – Bildung) geeigneten pH – Bereich (pH 3 - 6) in wässriger Lösung fast unlöslich war, wurde schliesslich die Diphosphonsäure **47** für die SAM – Beschichtung ausgewählt und auf folgendem Syntheseweg hergestellt :

Reaktionsschema 7 :



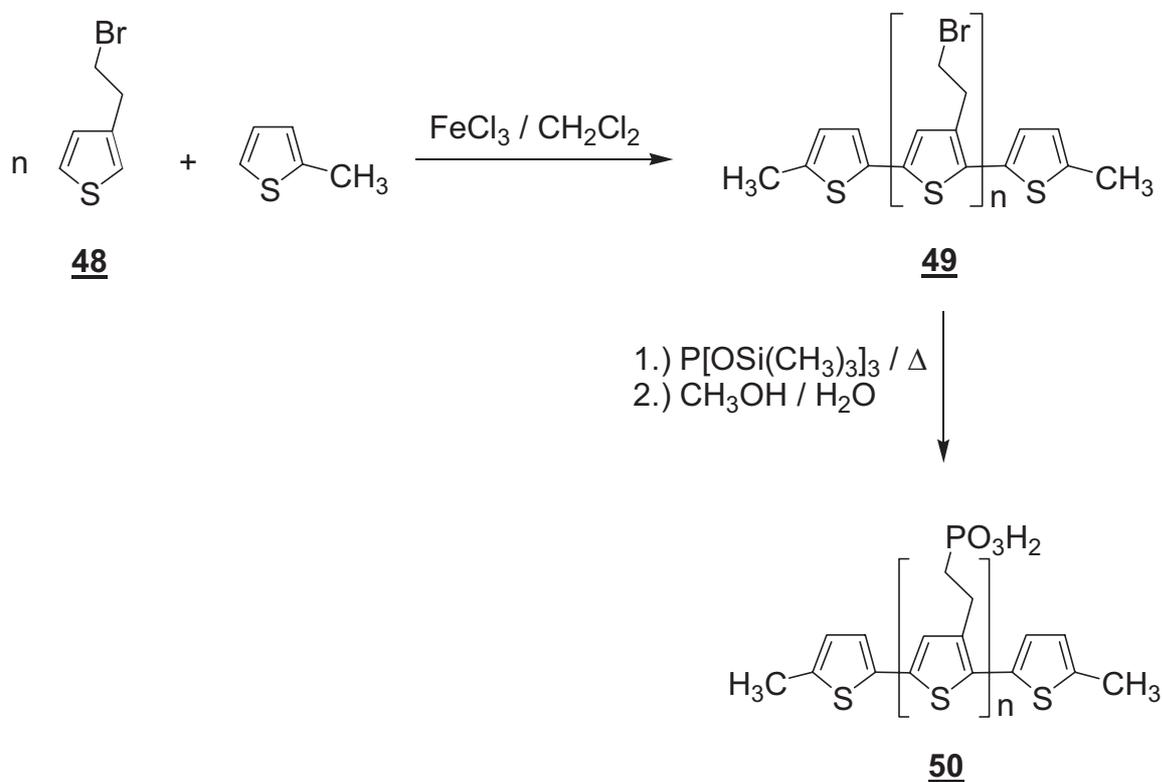
Syntheseweg zum Oligothiophenethanphosphonsäure - Gemisch 50

Zur Synthese einer weiteren oligomeren Phosphonsäure neben dem beschriebenen Anilintrimer 47 wurden in ersten Versuchen noch Gemische von Oligothiophenphosphonsäuren hergestellt (Struktur vgl. Reaktionsschema 8 unten), um die korrosionsinhibierende Wirkung entsprechender teilvernetzte SAM – Beschichtungen in Korrosionsversuchen testen zu können. Aus Zeitgründen wurde hier zunächst auf aufwändige Reinigungsschritte und auf eine spektroskopische Charakterisierung dieser Oligomergemische verzichtet.

Das bei diesem Syntheseweg benötigte 3- ω-Bromethylthiophen 48 wurde zunächst analog der Beschreibung zur Synthese des Isomeren 2-ω-Bromethylthiophen im Abschlussbericht des Vorläufer-projektes [1] aus dem kommerziell erhältlichen 3-Thienylethanol durch Umsetzung mit Phosphortribromid hergestellt.

Aus diesem Monomer 48 und dem kommerziell erhältlichen 2-Methylthiophen wurde wie folgt das Oligomergemisch 49 hergestellt :

Reaktionsschema 8 :



Die ersten Ergebnisse von Korrosionstests mit diesen neuartigen SAM – Beschichtungen auf passiviertem Stahl sind in Kapitel 5 beschrieben.

2.2 Charakterisierung von Phosphonsäure - SAMs auf passiviertem Stahl

2.2.1 Stromdichte-Potentialkurven an wischphosphatierten Stahlproben

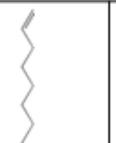
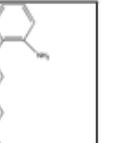
Analog zu den Versuchen im Vorgängerprojekt [1] wurden mit den neuen SAM – Beschichtungen an Rotierenden - Scheibe Elektroden (Fläche $A = 0.29 \text{ cm}^2$) anodische Stromdichte-Potential – Kurven aufgenommen.

Als einfache Standardmethode wurden die St 37 – Elektroden zunächst mit der kommerziellen Lösung Surtec 608 (Fa. Chemetall Frankfurt) wischphosphatiert (näheres vgl. Kap. 3). Dann wurden die Elektroden ausgehend vom Ruhepotential bis zum Beginn der transpassiven Eisenauflösung in belüfteter Na_2HPO_4 – Lösung bei 500 U / Minute und 1 mV s^{-1} Vorschubgeschwindigkeit anodisch polarisiert und die Stromdichten der unterschiedlich SAM-beschichteten Elektroden im Passivbereich (bei 600 mV vs. Ag / AgCl) miteinander verglichen (vgl. Abb. 2). Den SAM – beschichteten Elektroden wurde im Vergleich zu den Proben ohne SAM (Referenz) eine um den Faktor 3 – 7 verringerte Stromdichte im Passivbereich gefunden. Dies kann auf eine verringerte anodische Eisenauflösung durch die Barrierewirkung der SAM – Schichten zurückgeführt werden (vgl. Diskussion in Kap. 6). Der Inhibierungsgrad gibt bereits erste Hinweise auf die Qualität der jeweiligen SAM – Beschichtung. Eine wirksame Inhibierung der anodischen Eisenauflösung setzt die Bildung einer möglichst dichten Packung der SAM – Moleküle voraus, was für den Blankkorrosionsschutz wohl der ausschlaggebende Faktor ist. Für lackierte Stahlbleche kommt hier noch die mögliche Verbesserung der Lackhaftung bzw. ein verbesserter Unterwanderungsschutz als positive Wirkung hinzu.

Im folgenden werden einige Beispiele dieser Messungen für verschiedene SAM – Beschichtungen beschrieben, wobei die meisten dieser Messungen Teil einer projektbezogenen Diplomarbeit waren [4], wo weitere Details zu finden sind.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Verschiebung des freien Korrosionspotentials (E_{corr}) durch die verschiedenen SAM – Beschichtungen (stromlose Potentialmessung). Weiter wurde aus den Stromdichte-Potential-Kurven der Polarisationswiderstand (R_p) ermittelt (Steigung der Tangente am freien Korrosionspotential).

Tabelle 1 : Freies Korrosionspotential (E_{corr}) und Polarisationswiderstand (R_p) auf wischphosphatiertem Stahl für verschiedene SAM – Beschichtungen.

					Ohne SAM			
Wischphosphatierung	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 bis11,1

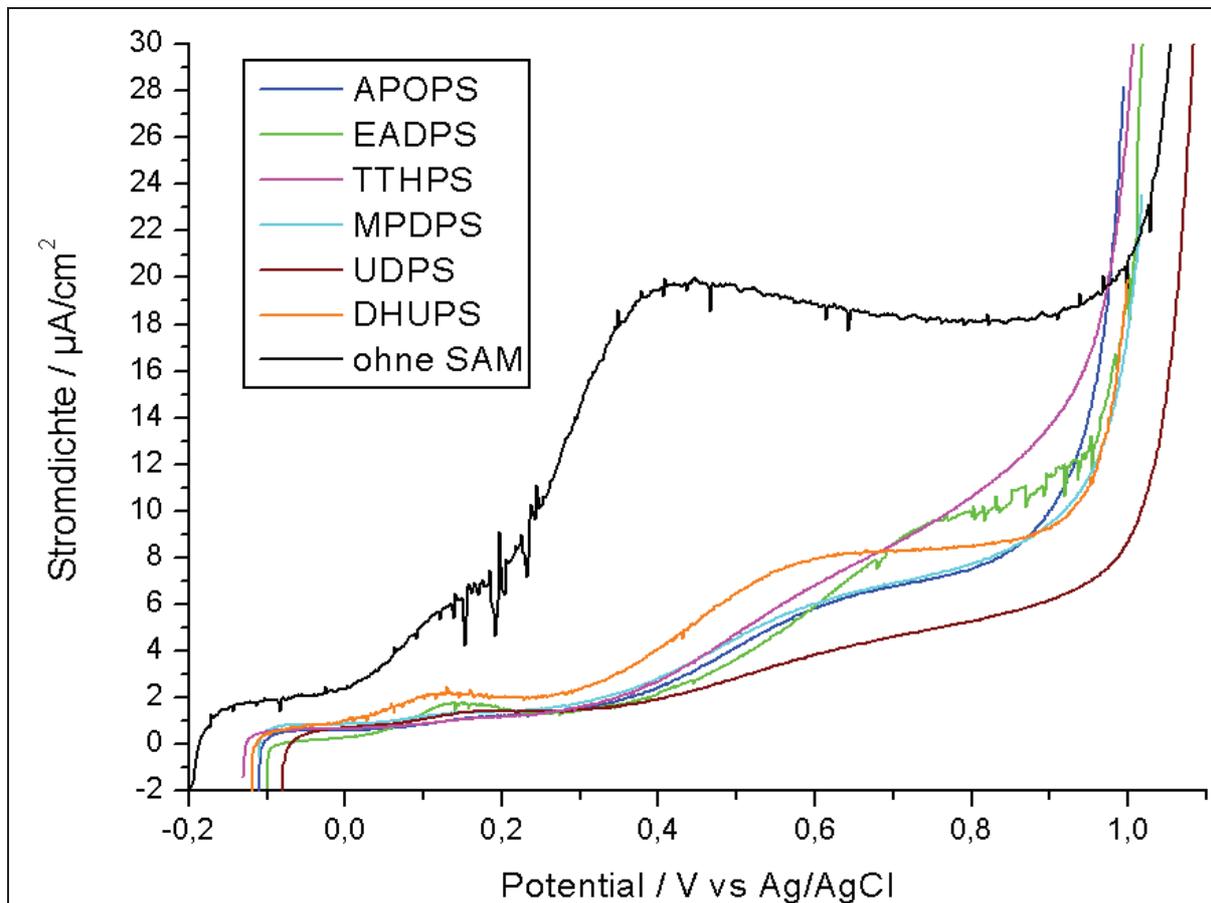


Abbildung 2 : Stromdichte-Potential-Kurven an wischphosphatierten St37 – Elektroden mit unterschiedlichen SAM in 0,1 M Na₂HPO₄ bei 1mV/s Vorschubgeschwindigkeit

Bei analogen Messungen mit SAMs der Diphosphonsäuren DDPS und BBPS (Struktur von BBPS vgl. Reaktionsschema 2) ergab sich folgendes Bild :

a) Nach 50 Sek. Tauchen in 10⁻³ M BBPS-K in 10 % Ethanol :

Stromdichten im Passivbereich (600 mV vs. Ag/AgCl) lagen im Bereich von 7 μA / cm² , was im Vergleich zu analogen Proben ohne SAM mit Stromdichten von 15 - 20 μA cm⁻² (bei 600 mV vs. Ag/AgCl) eine deutliche Inhibierung der Eisenauflösung bedeutet ; vgl. [1] . Im Vergleich zu den Stromdichten für die oben beschriebenen

Monophosphonsäuren war hier mit dem BBPS – SAM kein wesentlicher ein Unterschied zu erkennen.

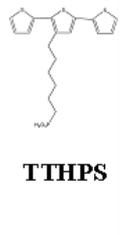
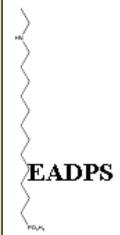
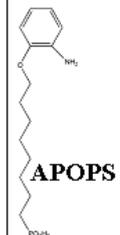
b) Nach 1 Min. Tauchen in 10^{-3} M DDPS - K (Monokaliumsalz / pH 4) in 10 % Ethanol ergaben sich ähnliche Verhältnisse wie bei a), also Stromdichten im Passivbereich (600 mV vs. Ag/AgCl) von 5 - 9 $\mu\text{A cm}^{-2}$ und somit ein vergleichbarer Inhibierungseffekt wie mit dem BBPS-SAM bzw. den Monophosphonsäuren.

2.2.2 Stromdichte-Potentialkurven an St 37 nach HNO_3 - Passivierung

Analog den beschriebenen Stromdichte – Potential – Kurven auf wischphosphatierten Stahlproben wurden in der Diplomarbeit [4] auch entsprechende Untersuchungen auf St 37 nach Passivierung in 10 % iger Salpetersäure durchgeführt (4 Min. Tauchen im Ultraschallbad in 10 % HNO_3 bei 30°C).

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen mit verschiedenen SAM-Beschichtungen sind in Tabelle 2 und als graphische Darstellung der aufgenommenen Stromdichte - Potential – Kurven in Abbildung 3 wiedergegeben.

Tabelle 2 : Polarisationswiderstand R_p und freie Korrosionspotentiale E_{corr} von HNO_3 -passivierten St 37 - Proben mit unterschiedlichen SAM

		 DPS	 TTHPS	Ohne SAM	 EADPS	 APOPS
HNO_3 - 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 /k Ω /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

Die R_p - Werte zeigen, dass die meisten der hier untersuchten SAMs mit Monophosphonsäuren kaum eine signifikante Inhibierung der anodischen Eisenauflösung bewirken. Einzig der TTHPS - SAM (Terthiophen – Kopfgruppe) führt zu einer deutlichen Erhöhung des Polarisationswiderstandes.

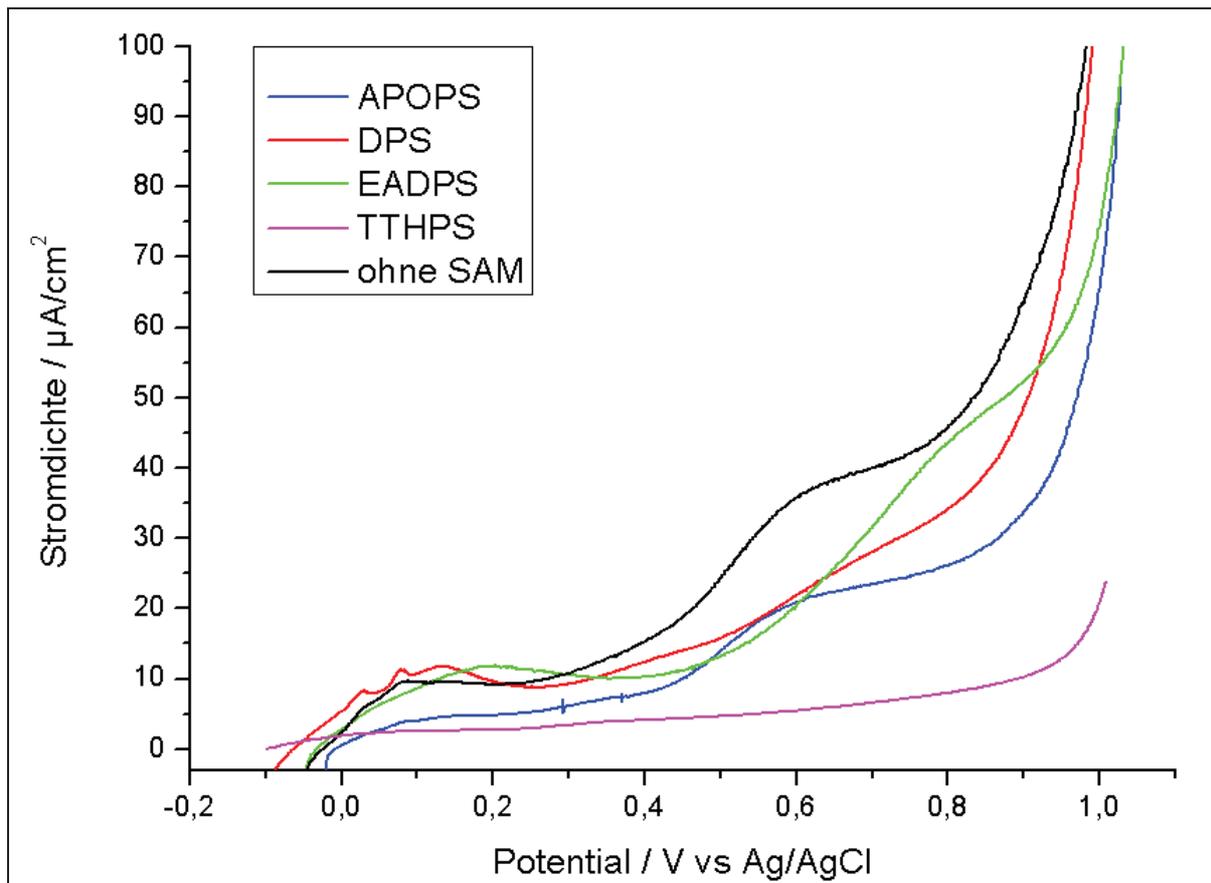


Abb. 3 : Stromdichte-Potential-Kurven von HNO_3 -passivierten Proben mit unterschiedlichen SAM in 0,1 M Na_2HPO_4 bei 1mV/s Vorschubgeschwindigkeit.

Auch diese Messungen auf St 37 mit Passivierung mittels 10 % HNO_3 bestätigten die Inhibierung der anodischen Eisenauflösung durch verschiedene SAM – Beschichtungen im Vergleich zur Referenz ohne SAM. Die stärkste Inhibierung der anodischen Eisenauflösung im Passivbereich (Potentialbereich ca. 0,4 – 0,8 mV vs. Ag/AgCl , siehe Abb. 3) wurde für den TTHPS – SAM gefunden.

2.2.3 Kontaktwinkelmessungen und Ätzwirkung durch den SAM – Tauchprozess für St 37 mit HNO₃ – Passivierung

Wie bereits im Vorgängerprojekt [1] beobachtet, findet beim Tauchen der passivierten Stahlproben in die sauren Phosphonsäurelösungen zur SAM – Bildung eine mehr oder weniger starke Anätzung der Passivschichten statt. Dies konnte dort bereits durch optischen Prüfungen der Bleche mit technischer Eisenphosphatierung sowie mittels REM – Untersuchungen an weiteren Passivierungen (HNO₃ – Passivierung / technische Zinkphosphatierungen) gezeigt werden. Dabei wurden auch Vergleiche zur Stärke der Ätzwirkung in Abhängigkeit zu den verschiedenen Tauchbedingungen vorgenommen.

Weitere REM - Untersuchungen der Säureätzung von Stahlproben mit Passivierung in 10% HNO₃ wurden im Rahmen der Diplomarbeit durchgeführt [4], wobei verschiedene SAM – Tauchlösungen mit einbezogen wurden. Wie erwartet, nahm die Säureätzung mit sinkendem pH – Wert der Phosphonsäure – Lösungen (pH << 4 z.B. bei APOPS- oder EADPS – Lösung) stark zu. Verlängerte Tauchzeiten oder erhöhte Temperaturen verstärkten die Ätzwirkung. Der Zusatz von Ethanol reduziert diese.

Eine weitere wichtige Beobachtung, die im Verlauf der weiteren Untersuchungen gemacht wurde, bestand darin, dass die Säureätzung verschiedener Phosphonsäurelösungen unter sonst gleichen Bedingungen (pH – Wert, Ethanolgehalt, Tauchzeit und Temperatur) schwächer ist als bei analogen Versuchen mit mineralisauren Lösungen (z.B. Ethanolösungen mit Zusatz von Phosphorsäure). Dies deutet bereits darauf hin, dass der während des Tauchens gebildete SAM bereits einen gewissen Schutz vor dem weiteren Säureangriff (Eisenauflösung) bewirkt. Im Anfangsstadium dieses Prozesses konkurrieren die säurebedingte Eisenauflösung und die Anbindung der Phosphonsäure - Ankergruppen miteinander, bis sich eine mehr oder weniger dichte SAM – Schicht aufgebaut hat. Diese hat dann eine schützende und stabilisierende Wirkung auf die Passivschicht.

Die Abbildung 4 zeigt den Ätzeffekt an der HNO₃ – passivierte Oberfläche. Die linke Probe wurde in APOPS – Lösung (Alkylphosphonsäure mit Anilin-Kopfgruppe) getaucht. Die rechte Probe dagegen unter sonst gleichen Bedingungen in eine phosphorsaure Lösung (ohne Phosphonsäure). Die Mineralsäure zeigte eine deutlich

stärkere Ätzwirkung, was im REM an der erhöhten Unschärfe der Oberflächenstrukturen erkennbar ist, besonders an den Ecken und Kanten der Kristalle. Die Anwesenheit einer geeigneten Phosphonsäure (links) reduziert somit deutlich die Säureätzung .

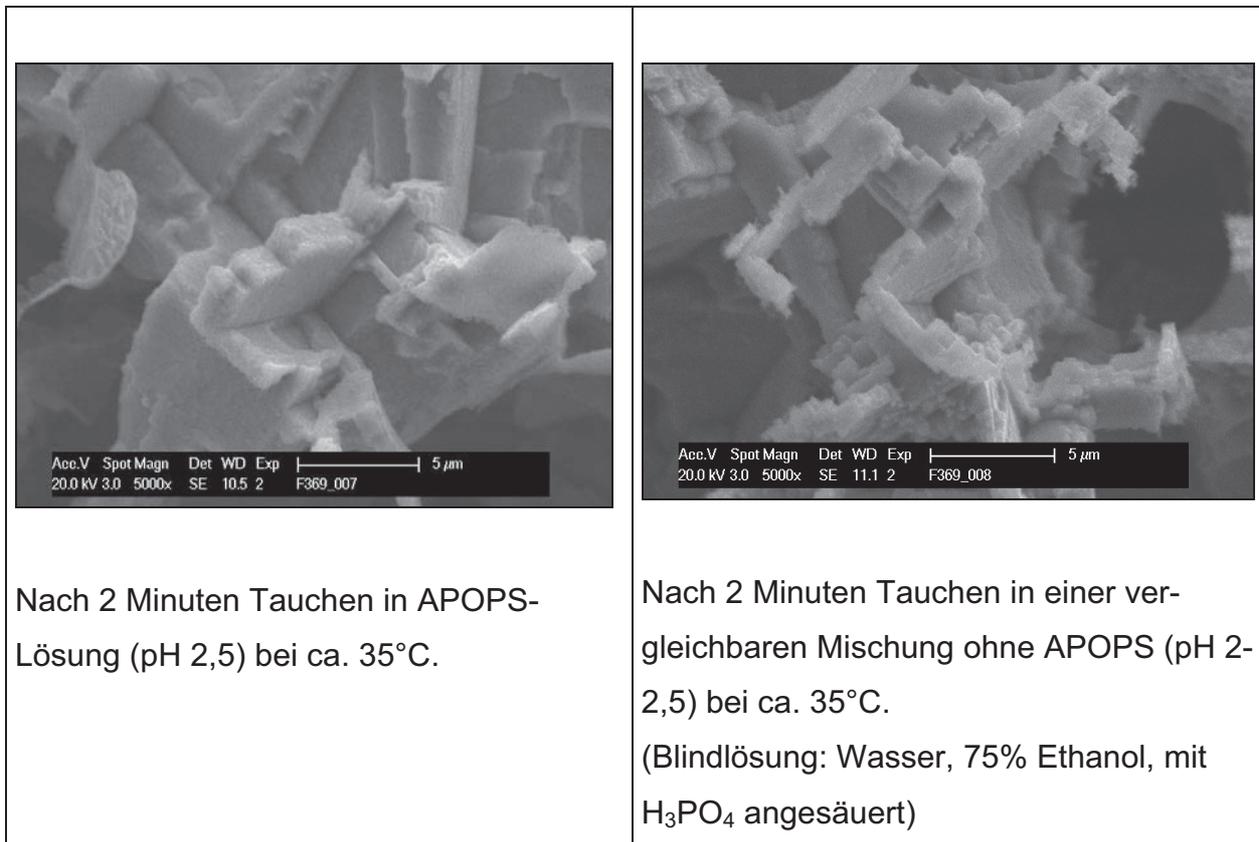


Abb. 4 : REM-Aufnahmen von passivierten St 37-Proben nach unterschiedlicher Tauchbehandlung in sauren Lösungen zur Untersuchung des Ätzeffektes, aufgenommen mit 5000facher Vergrößerung.

In den meisten Fällen genügen unter Standardbedingungen (ca. 1 Min. Tauchen bei 45⁰ C / pH 4 - 5 etc.) schon 10-20 % Ethanolanteil als Zusatz, um selbst deutlich sichtbare Ätzungen, die bei rein wässriger Tauchlösung entstehen, weitgehend zu vermeiden. Ein Beispiel ist das oft zur SAM – Beschichtung verwendete einminütige Tauchen in 10⁻³ M DDPS-K bei 45⁰ C . Ohne Ethanolzusatz führt dies bereits zu deutlich sichtbaren Ätzungen, welche aber nach Zusatz von 15% Ethanol optisch nicht

mehr erkennbar waren ohne die Effektivität der SAM – Beschichtung zu reduzieren (vgl. auch Korrosionsversuche).

Bezüglich der verschiedenen Passivierungen des Stahls war zu sehen, dass die Passivierung mit 10 % HNO₃ etwas weniger säureempfindlich zu sein scheint, als die Eisen- oder Zinkphosphatschichten.

Die Fortsetzung dieser Untersuchungen und der entsprechenden Kontaktwinkelmessungen im Rahmen dieses Projektes diente dazu, einen Überblick darüber zu gewinnen, welche Tauchbedingungen für die verschiedenen Passivierungen und den SAM – Beschichtungen am geeignetsten sind. Einerseits sollte die Anätzung / Vorschädigung der Passivschicht minimiert werden und andererseits trotzdem eine effektive SAM – Beschichtung erhalten werden. Die Kenntnis der optimierten Tauchbedingungen ist für einen technischen Einsatz von SAMs auf Stahloberflächen essentiell.

Zunächst wurde mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen untersucht, welche Passivierungsmethode überhaupt für eine effektive SAM – Bildung geeignet ist. Dazu war ein Tauchen in DPS – Lösung (Dodecanphosphonsäure) der einfachste Schnelltest, da dieser langkettige Alkyl – SAM zu einer deutlichen Erhöhung des Kontaktwinkels führt. In einigen Fällen mit einer wenig polaren Passivschicht (Kontaktwinkel der passivierten Oberfläche $\gg 50^\circ$) war auch der umgekehrte Weg alternativ möglich oder gar sinnvoller. Hier wurde in BBPS – Lösung getaucht (Diphosphonsäure mit Arylspacer), was bei erfolgreicher SAM – Bildung zu einer stark polaren Oberfläche führt (KW $< 20^\circ$), da hier die Phosphonsäure – Gruppen der SAM – Moleküle in Richtung der wässrigen Phase ausgerichtet sind und die Oberfläche stark polar werden lassen. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Versuche sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst, wobei hier möglichst viele in Frage kommende Passivierungsmethoden untersucht wurden, um einen guten Überblick über die prinzipiellen Möglichkeiten von Phosphonsäure – SAMs auf Stahloberflächen zu erhalten.

Tabelle 3 : Kontaktwinkel an St 37 nach verschiedenen Laborpassivierungen und SAM – Beschichtungen

Präparation	Kontaktwinkel	Kommentar / Ergebnis
St 37 (geschliffen mit Papier SiC 1200 und entfettet mit Aceton)	45 - 55 °	
St 37 (wischphosphatiert mit SurTec 608K)	40 – 50 °	
St 37 wischphosphatiert mit SurTec 608K und DPS – SAM (1 Min. / 10 ⁻³ M in 60 % EtOH / 40° C)	135 – 150 °	
St 37 / Zn-Phosphat. mit SurTec 610 (beschleunigte Dickschicht / 5 Min. / 85° C)	25 – 35 °	
St 37 / Zn-Phosphat. mit SurTec 610 (beschleunigte Dickschicht / 5 Min. / 85° C) 40 Sek. in 10 ⁻³ M DPS (60 % EtOH / 45° C)	120 – 135 °	Schnelle SAM – Bildung erfolgreich ! Unklar, ob frisch präparierte Zn-Phosphat-Schichten besser geeignet sind als alte Schichten (nach Lagerung).
St 37 / Zn-Phosphat. mit SurTec 610 (beschleunigte Dickschicht / 5 Min. / 85° C) 3 Min. in 10 ⁻³ M DPS (60 % EtOH / 45° C)	125 – 135 °	Verlängerte Tauchzeit führt zu keiner erkennbaren Veränderung mehr.
St 37 mit Eisenphosphatierung im Tauchverfahren : 2 Min. Tauchen in 0.1 M NaH ₂ PO ₄ + 0.1 M NaNO ₃ + 0.05 M NaNO ₂ bei 85° C.	< 20°	Sehr dünne, graublau Eisenphosphatschicht.
St 37 mit Eisenphosphatierung im Tauchverfahren : 2 Min. Tauchen in 0.1 M NaH ₂ PO ₄ + 0.1 M NaNO ₃ + 0.05 M NaNO ₂ bei 85° C. 10 ⁻³ M DPS in 60% EtOH / 30 Sek. / 45° C	130 - 150°	Sehr schnelle und effektive SAM – Bildung.

St 37 Passivierung mit Nittal – Lösung [2% HNO ₃ (65%) in EtOH] 30 Sek. Tauchen bei RT	20 - 40⁰	Oberfläche optisch fast unverändert (geringfügig matteres Aussehen ; => dünne Passivschicht)
St 37 mit Nittal – Passivierung [2% HNO ₃ (65%) in EtOH] 30 Sek. Tauchen bei RT / 10 ⁻³ M DPS in 60% EtOH / 60 Sek. / 45 ⁰ C	90 – 100⁰	Offenbar schnelle und effektive SAM-Bildung (glatte Oberfläche).

Neben diesen einfach herzustellenden "Laborpassivierungen" wurden auch kommerziell erhältliche Karosseriestahlbleche mit verschiedenen Eisen- und Zinkphosphatierungen untersucht, da von diesen technisch ausgereiften Passivierungen das grösste Potential einer technischen Nutzung der SAM – Beschichtungen zu erwarten war. Mit allen diesen Passivierungen / Phosphatierungen wurden auch Untersuchungen zur Ätzwirkung des Tauchprozess für verschiedene SAM – Beschichtungen durchgeführt.

2.2.4 Kontaktwinkelmessungen und Ätzwirkung durch den SAM – Tauchprozess für Karosseriestahl mit technischer Eisenphosphatierung

Testbleche aus Karosseriestahl mit technischer Eisenphosphatierung (4 cm x 5 cm / Gardobond WH / W / OC der Firma Chemetall / Frankfurt) wurden zu je einem Drittel der Fläche in verschiedene Phosphonsäurelösungen getaucht, und durch optischen Vergleich (Auge / Lupe) die Ätzwirkung je nach Tauchzeit, Temperatur, pH-Wert und Ethanolanteil abgeschätzt.

Zur Struktur der jeweils eingesetzten Phosphonsäuren vgl. Reaktionsschemata im Syntheseteil und Abb. 9 – 11).

Bei hydrophoben Oberflächen wurde ausserdem der Kontaktwinkel von mehreren kleinen Wassertropfen (wenige µl) mit Hilfe einer Lupe ermittelt.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser qualitativen Tests mit Kontakwinkeln und optischer Beurteilung der Ätzwirkung sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Die zunächst tiefblauen Bleche hellten sich bei starker Säureätzung zunehmend optisch auf bis hin zur vollständigen Ablösung der Fe – Phosphatschicht, was am Ende zu grau- bis metallischem Aussehen führte.

Dies ermöglichte eine schnelle qualitative Abschätzung der Ätzwirkung verschiedener Phosphonsäurelösungen in Abhängigkeit von Tauchzeit und Tauchtemperatur und war damit eine schnelle und effektive Methode für das Auffinden der geeigneten Tauchbedingungen für die jeweiligen Phosphonsäuren.

Tabelle 4 : Kontaktwinkel an Karosseriestahl mit technischer Eisenphosphatierung mit verschiedenen SAM – Beschichtungen sowie Ätzwirkung durch den SAM – Tauchprozess

Phosphonsäure / Elektrolyt	T (° C)	Zeit	Gehalt EtOH	pH	Ätzwirkung	KW (°)	Bemerkung
Ohne Tauchen / SAM						15 – 25	Ohne Ätzung (blau)
10 ⁻³ M DPS 60 % EtOH	50	2 Min.	60 %	4,5	sehr leicht (sehr schwache Aufhellung)	100-110	Gute SAM-Bildung bei schwachem Ätzeffekt!
5 x 10 ⁻⁴ M DDPS-K	40	1 Min.	0 %	4	mittel	20 - 40	Viele Punktdefekte an Passivschicht!
10 ⁻³ M DDPS-K in 10% EtOH	40	1 Min.	10 %	4	kaum	50 - 70	Kontaktwinkel weist auf unklare Orientierung des SAM hin
10 ⁻³ M MPDPS	45	3 Min.	75 %	4	kaum	60 - 80	SAM – Bildung vollständig ?
10 ⁻³ M UDPS	45	1 Min.	10 %	4	leicht	60 - 80	
10 ⁻³ M DHUPS	45	40 Sek.	0 %	4	kaum		SAM – Bildung vollständig ?
10 ⁻³ M BBPS-K	45	1 Min.	10 %	4	kaum	< 30	

10 ⁻³ M APOPS + H ₃ PO ₄	45	30 Sek.	75 %	2,5	leicht	40- 60	SAM – Bildung vollständig ?
10 ⁻³ M EADPS + H ₂ SO ₄	40	30 Sek.	35 %	3	leicht	< 40	SAM – Bildung vollständig ?

Daraus konnten folgende Erkenntnisse gewonnen werden (vgl. obige Tabelle) :

- Neben der verbesserten Löslichkeit der verwendeten Phosphonsäure und Verringerung der Mizellenbildung führte bereits der Zusatz von 10 - 20 % Ethanol zur Tauchlösung zu einer deutlichen Reduktion der Säureätzung.
- Bereits bei pH 4 bis 4.5 erfolgt eine schnelle und effektive SAM – Bildung unter Standardbedingungen (10⁻³ M Phosphonsäure / 1 Minute Tauchen bei 40-50⁰ C). Daher ist der pH – Wert der verwendeten Phosphonsäurelösungen auf den Bereich pH 4 – 4.5 einzustellen, um eine schnelle und effektive SAM – Bildung bei möglichst geringer Säureätzung der Oberfläche zu erreichen.

Die folgende Abb. 5 zeigt eine typische Stahlprobe mit technischer Eisenphosphatierung vor dem Tauchen (linker Blechabschnitt / keine Ätzwirkung), und rechts nach dem Tauchen in DPS – Lösung (4 Min. bei 45⁰ C in 10⁻³ M DPS / 60% Ethanol). Die leichte Aufhellung der blauen Eisenphosphatschicht (rechter Blechabschnitt) lässt die Ätzwirkung erkennen.



Abb. 5: Karosseriestahl mit technischer Eisenphosphatierung vor dem Tauchen (linker Teil) und nach dem Tauchen in DPS – Lösung (rechter Teil, durch Ätzung schwach aufgehellt) .

2.2.5 Kontaktwinkelmessungen und Ätzwirkung durch den SAM – Tauchprozess bei Karosseriestahl mit unterschiedlichen Zinkphosphatierungen

Bereits im Vorläuferprojekt [1] wurden schon erste Versuche zur SAM – Bildung mit verschiedenen Phosphonsäurelösungen auf Testblechen mit technischer Zinkphosphatierungen durchgeführt.

Dabei zeigten bereits Kontaktwinkelmessungen nach Tauchen in DPS - Lösungen (Dodecanphosphonsäure ; DPS) oder in Lösungen der Heptadecafluordecaphosphonsäure (HDF - DPS) eine erfolgreiche SAM – Bildung an (starke Erhöhung des Kontaktwinkels auf über 100°) .

Als mögliches Problem für die praktische Nutzung von SAM - Beschichtungen wurde damals bereits erkannt, dass bei längeren Tauchzeiten eine schwache Säureätzung auf den zinkphosphatierten Proben auftritt (vgl. Abschnitt REM – Untersuchungen in [1]). Dieses Problem sollte sich allerdings wie bei anderen Passivierungen durch Optimierung der Tauchbedingungen (pH – Wert , Tauchzeit, Ethanolzusatz etc.) lösen lassen.

Im Rahmen dieses Projektes wurden einige Versuchsreihen mit zinkphosphatierten Stahlblechen durchgeführt, und die SAM – Bildung mittels Kontaktwinkelmessungen untersucht. Die Ätzwirkung wurde durch optische Vergleiche und durch REM – Aufnahmen ermittelt.

Ziel war es, geeignete Tauchbedingungen für die verschiedenen Phosphonsäurelösungen zu finden, um zinkphosphatierten Stahl mit möglichst geringem Chemikalien-einsatz und minimierter Ätzwirkung schnell und effektiv mit SAMs beschichten zu können.

Neben der Verwendung von kommerziell erhältlichen Karosseriestahl – Testblechen mit technischer Zinkphosphatierung wurden für diese Untersuchungen auch Zinkphosphatierungen auf St 37 oder Karosseriestahl mit der kommerziell erhältlichen Phosphatierlösung SurTec 610 selbst hergestellt.

Als kommerziell erhältliche Testbleche wurden zunächst Bleche der Gardobond – Serie der Fa. Chemetall (Frankfurt / Main) mit technischer Zink– Manganphosphatierung im Spritz- oder Tauchverfahren verwendet (10,5 cm x 19 cm / Gardobond 26 S oder 26 T). Diese Bleche werden häufig für Industrie - Korrosionstests (Salzsprühstests / Klimawechseltests etc.) verwendet.

Für diese Untersuchungen wurden aus den technischen Blechen kleinere rechteckige Stücke (4 cm x 5 cm) herausgeschnitten. Nach Abspülen mit VE – Wasser und mit Aceton (+ Trocknen im Warmluftstrom) wurden diese Blechstücke für die jeweiligen Tauchversuche verwendet.

Die wesentlichen Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Der Vollständigkeit halber sind am Ende der Tabelle auch die Kontaktwinkel der im Labor selbst durchge-

fürten Zinkphosphatierungen im Tauchverfahren (SurTec 610 – Lösung / beschleunigte Dickschicht) angegeben. Zur Abschätzung der Ätzwirkung diene der optische Vergleich mit Referenzblechen ohne SAM - Tauchgang (vgl. Abb. 6).

Tabelle 5 : Kontaktwinkel an Karosseriestahl mit verschiedenen Zinkphosphatierungen und SAM – Beschichtungen sowie Ätzwirkung durch SAM – Tauchprozess

Substrat / Präparation / Firmenbezeichnung	Kontaktwinkel (°)	Kommentar / Ergebnis
Zn-Phosphatierung ohne Nachpassivierung (nur Wasserspüle) (Gardobond 26S / W 42 / OC) Ohne SAM	65 – 75 °	
Zn-Phosphatierung ohne Nachpassivierung (nur Wasserspüle) (Gardobond 26S / W 42 / OC) DPS – SAM (40 Sek. / 10 ⁻³ M in 60 % EtOH / 45° C)	110 – 120 °	Schnelle und effektive SAM-Bildung !
St 37 mit eigener Zinkphosphatierung mittels SurTec 610 (beschleunigte Dickschicht / 5 Min. / 85° C). Ohne SAM	25 - 35°	
St 37 mit eigener Zinkphosphatierung mittels SurTec 610 (beschleunigte Dickschicht / 5 Min. / 85° C). DPS – SAM (40 Sek. Tauchen in 10 ⁻³ M DPS / 60% Ethanol / 45° C)	120 - 135° !	Keine Sichtbare Ätzung. Offenbar gute und schnelle SAM – Bildung unter Standardbedingungen auf Zinkphosphatierung.
Karosseriestahl (Gardobond OC) mit eigener Zinkphosphatierung (SurTec 610 / beschleunigte Dickschicht / 6 Min. / 85° C). Ohne SAM	< 20°	

Karosseriestahl (Gardobond OC) mit eigener Zinkphosphatierung (SurTec 610 / beschleunigte Dickschicht / 6 Min. / 85 ⁰ C). UDPS – SAM (10 ⁻³ M UDPS + 5 x 10 ⁻⁴ M KOH / 60 Sek. Tauchen bei 45 ⁰ C / 15 % EtOH)	100 - 120⁰	
---	------------------------------	--

Insgesamt lässt sich feststellen, dass eine SAM – Bildung auf zinkphosphatiertem Stahl (ohne Nachpassivierung) prinzipiell durch Kontaktwinkelmessungen nachgewiesen werden konnte. Spätere Korrosionstests zeigten, dass einige Varianten wie die manganmodifizierten Dünnschicht - Zinkphosphatierungen (Gardobond 26 S und 26 T) als Vorbehandlung für eine SAM – Beschichtung weniger geeignet sind, da keine Verbesserung des Korrosionsschutzes durch eine SAM – Beschichtung zu beobachten war. Weder in Dauertauchversuchen in 1 % NaCl (unlackiert oder versiegelt mit SurTec 555) noch in Salzsprühtests nach KTL – Lackierung konnte hier eine zusätzliche Schutzwirkung nachgewiesen werden (näheres vgl. Kap. 5.1 – 5.3 und 6).

Untersuchungen der Ätzwirkung an Karosseriestahl mit technischer Zinkmanganphosphatierung

Auch an Karosseriestahlblechen mit technischer Zn – Mn Phosphatierung (Gardobond 26 S / W42 / OC // Grösse : 4 cm x 5 cm) konnten Ätzeffekte bei längerem Tauchen in aggressive Phosphonsäurelösungen beobachtet werden (leichte Farbaufhellungen). Als Beispiel sei ein Blech gezeigt, dass etwa zur Hälfte (linker Teil in Abb. 6) 90 Sekunden in eine 5 x 10⁻⁴ M DDPS-K (ohne Ethanolzusatz) bei 45⁰ C getaucht wurde :



Abb. 6 : Karosseriestahl mit technischer Zinkmanganphosphatierung ohne Tauchen (rechter Teil) und nach Tauchen in DDPS – Lösung (linker Teil, durch Ätzung schwach aufgehellt) .

3 Andere Passivierungsmethoden für St 37

Neben den bereits im Vorläuferprojekt (vgl. [1]) untersuchten Passivierungen mittels 10% HNO_3 , Wischphosphatierung mit SurTec 608 oder elektrochemischer Passivierung (z.B. anodisches Polarisieren in 0.1 M Na_2HPO_4), die für den technischen Einsatz nur bedingt geeignet sind, wurden auch andere technisch vielversprechende Passivierungen untersucht. Dabei war es wichtig, eine chemisch und thermisch stabile Passivschicht zu erzeugen, die Fehlstellen der Stahloberfläche möglichst gut überdeckt und Eisenaufösungen an lokalen Defekten verhindert.

3.1 Elektrochemische Passivierung in Oxalsäurelösungen

Durch anodische Polarisation von St 37 in wässriger Oxalsäurelösung konnten dickere und gut sichtbare Passivschichten ($> 1 \mu\text{m}$) erzeugt werden. Dies war auch Gegenstand der Diplomarbeit [4] und ist dort genauer beschrieben. Grundlegend wurde dieses System schon durch B.J. Wiersma untersucht und beschrieben [13].

Es stellte sich jedoch heraus, dass diese Methode für den technischen Einsatz nicht geeignet ist, da sie keinen guten Korrosionsschutz darstellt und auch die chemische und thermische Stabilität für eine technische Verwendung nicht ausreicht. Daher wurden die Untersuchungen dieser Passivierungsmethode als Vorbereitung von SAM – Beschichtungen eingestellt. Einzelheiten sind in der angeführten Diplomarbeit ausführlich beschrieben.

3.2 Chemische Passivierung in Oxalsäurelösungen

Durch Einwirkung von verdünnten Oxalsäurelösungen auf St 37 konnten gut sichtbare dunkelgrau-matte Passivschichten auf der Stahloberfläche erzeugt werden, z.B. durch 5 Minuten Tauchen in 0.1 M Oxalsäure bei 50 - 70⁰ C (vgl. Abb. 7).

Diese Schichten besteht aus Eisen (II) – Oxalat und besitzt keine Langzeitstabilität, da unter dem Einfluss von Luftsauerstoff (besonders bei erhöhter Temperatur) Eisenoxide entstehen, was zur Bildung einer ungleichmässigen helleren Schicht führt.

Eine effektive SAM – Bildung mit Phosphonsäuren war auf diesen Eisenoxalat – Schichten nicht möglich, wie Kontaktwinkelmessungen gezeigt haben.

Einzelheiten zu diesen Versuchen sind ebenfalls in der angeführten Diplomarbeit [4] beschrieben.

Aufgrund dieser Zwischenergebnisse erschien diese Methode der Vorpassivierung von Stahloberflächen für eine nachfolgende SAM – Beschichtung wenig geeignet, so dass auf weitere Untersuchungen verzichtet wurde.

3.3 Eisenphosphatierungen im Tauchverfahren (Alkaliphosphat-Bäder)

Als Erweiterung zum Vorläuferprojekt [1] wurden neben den Versuchen mit Karosseriestahlblechen mit technischer Eisen- oder Zinkphosphatierung auch die kostengünstigen und technisch viel verwendeten Alkaliphosphatierungen im einfachen Tauchverfahren untersucht. Es sollte geprüft werden, ob sie sich ebenfalls zur Vorbehandlung von Stahloberflächen für eine nachfolgende SAM – Beschichtung eignen.

Im Vorläuferprojekt [1] waren nach verschiedenen Literaturangaben die Tauchbehandlung mit SurTec 603 oder mit 0.2 M NaH_2PO_4 verwendet worden (Dünnschicht nach 2 Minuten Tauchen bei $40\text{-}50^\circ\text{C}$). Es konnte sowohl mittels Kontaktwinkelmessungen als auch mit Hilfe elektrochemischer Methoden gezeigt werden, dass unter Standardbedingungen (ca. 10^{-3} M Phosphonsäure mit pH 3 – 4.5 / Tauchzeit 30-90 Sek. / $40\text{-}60^\circ\text{C}$) eine schnelle und effektive SAM – Bildung auf diesen chemisch und thermisch stabilen Schichten stattfindet.

Bei Blankkorrosionstests in belüftete 1% NaCl Lösung zeigte die zusätzliche SAM – Beschichtung jedoch keinen verbesserten Korrosionsschutzeffekt.

Weder ein DPS – SAM noch ein DDPS – SAM waren erfolgreich.

Der Grund dafür könnte eine unvollständige Abdeckung von Defekten auf der Stahloberfläche sein, was zu lokalen Eisenaufösungen an diesen Fehlstellen führt (vgl. Diskussion im Abschlussbericht des Vorgängerprojektes [1] und in Kap. 6).

Dieses Problem ist bei unlegiertem Stahl nur durch eine hochwertige (schichtbildende) Vorpaktivierung unter Ausbildung einer stabilen und zugleich geschlossenen Konversionsschicht lösbar. Bisherige Korrosionstests zeigten, dass die erforderliche Blockierung der Defekte (Verunreinigungen) der Stahloberfläche sowohl durch Zinkphosphatierungen als auch durch die beschriebene Passivierung in 10% HNO_3 erreichbar ist. Mit diesen Vorpaktivierungen wurden bislang deutliche Verbesserungen des Korrosionsschutzes mit Phosphonsäure – SAMs erreicht. Auf den hinsichtlich dieses Fehlstellen - Problems weniger effektiven Eisenphosphatierungen konnten hingegen keine (untersuchte Tauchverfahren) oder nur bescheidene (technische Eisenphosphatierung im Spritzverfahren) Verbesserungen des Korrosionsschutzes durch zusätzliche SAM – Beschichtungen erreicht werden (vgl. Kap. 5).

Bei weniger gut schützenden Eisenphosphatierungen oder den weniger hochwertigen Wischphosphatierungen (z.B. SurTec 608) wurden mit Phosphonsäure - SAMs bislang keine Verbesserungen des Korrosionsschutzes beobachtet. Vielfach wurde hier sogar eine erhöhte Korrosion (Braunrostbildung) beobachtet, oft auch mit vielen kleinen Braunroststellen als Punktdefekte. Diese Ergebnisse decken sich gut mit den zuvor beschriebenen Erwartungen hinsichtlich des Fehlstellenproblems (Verunreinigungen) beim unlegierten Stahl.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde im Rahmen dieses Projektes noch versucht, die bisher verwendete Methode der Alkali - Eisenphosphatierung (Tauchverfahren) so zu verbessern, dass evtl. noch eine Eignung dieser Methode zur Vorbehandlung einer SAM – Beschichtung erreicht werden kann.

Nach einigen Versuchen mit verschiedenen Tauchbedingungen erwies sich die nachfolgende Methode zur Herstellung einer etwas dickeren, einheitlichen und stabilen Eisenphosphat – Schicht auf St 37 als geeignet. Der Zusatz von Nitrit / Nitrat brachte keine klaren Vorteile, ausser dass auf eine Nachoxidation an Luft zur Umwandlung von Fe (II)-phosphat in Fe (III)-phosphat verzichtet werden kann :

- 10 Minuten Tauchen bei 80⁰ C in 0.2 M Na₂HPO₄ und nachfolgend Stehen an Luft für 16 h.

Damit wurden Blankkorrosionsversuche mit SAM - Beschichtung (DPS- oder DDPS – SAM) durchgeführt, die aber auch keine Verbesserungen des Korrosionsschutzes durch die SAMs zeigen konnten.

Abb. 7 zeigt Stahlproben (St 37 / 1,5 cm x 2 cm) nach Passivierung in 10% HNO₃ (4 Min. / 35⁰ C / USB), nach 5 Min. Tauchen in 0.1 M Oxalsäure bei 70⁰ C und nach einer Eisenphosphatierung durch 10 Minuten Tauchen in 0.1 M NaH₂PO₄ (+ 0.025 M NaNO₃) bei 80⁰ C .

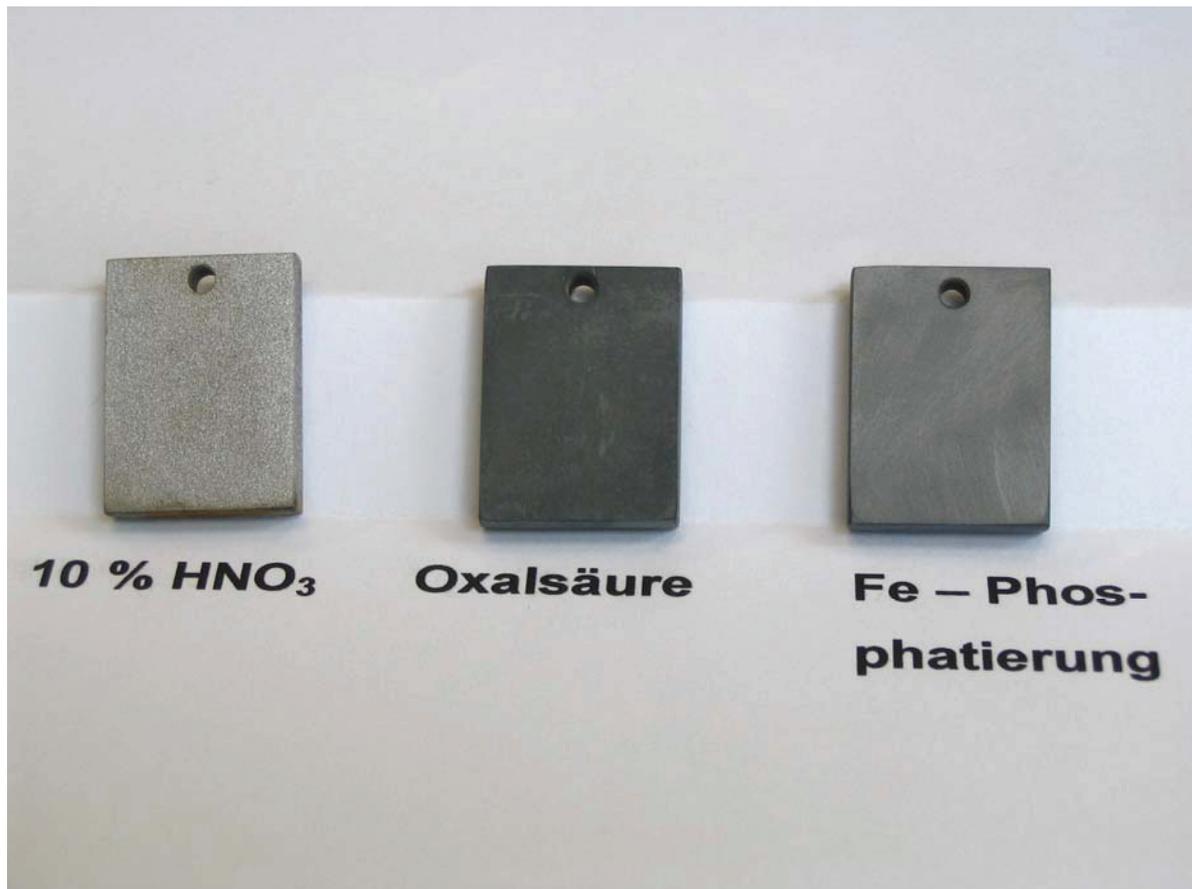


Abb. 7 : St 37 Proben (1,5 cm x 2 cm) mit verschiedenen Vorpassivierungen (vgl. oben). Linke Probe wurde in 10% HNO_3 getaucht, mittlere Probe entstand nach Tauchen in 0.1 M Oxalsäure und rechts ist eine Probe mit einer Alkali – Phosphatierung (s.o.) gezeigt.

3.5 Passivierung mit Nital – Lösung

St 37 mit Hilfe der sog. Nital-Lösung (2% HNO_3 [65%] und 98 % Ethanol) zu passivieren, ist eine Methode, die der bekannten und bewährten Passivierung mit 10% HNO_3 verwandt ist. Sie ist jedoch wesentlich milder und liefert deutlich schwächer geätzte Oberflächen (stark verringerte Eisenauflösung). Bei Raumtemperatur entstehen je nach Tauchzeit ultradünne (mit Auge nicht sichtbare), dünne (sichtbare Graufärbung) oder deutlich gekörnte / geätzte Oberflächen (vgl. Abb. 8).

Dauertauchversuche in 1% NaCl (+ Acetatpuffer) mit und ohne SAM – Beschichtung (DDPS – SAM) ergaben jedoch, dass die Schicht (ohne SAM) keinen besseren Blankkorrosionsschutz zeigte als analoge St 37 – Proben ohne Nital – Passivierung.

Auch eine zusätzliche SAM – Beschichtung (DDPS – SAM) brachte keine Verbesserung des Blankkorrosionsschutzes, sondern sogar ein erhöhtes Auftreten punktförmiger lokaler Korrosion (Braunrost). Dies ist wie bei den oben beschriebenen Dünnschicht - Eisenphosphatierungen mit der ungenügenden Abdeckung von Verunreinigungen / Fehlstellen der Stahloberfläche erklärbar (vgl. auch Anmerkungen in Kap. 1 Einleitung und Kap. 6 Diskussion).

4 Vernetzung von SAM – Kopfgruppen

Ein Ziel der Verfahrensentwicklung des Projektes war es, eine Elektropolymerisation der SAM – Kopfgruppen unter technisch sinnvollen Bedingungen zu erreichen. Im Vorläuferprojekt [1] war bereits die Elektropolymerisation der SAM – Kopfgruppen (TTHPS – SAM ; Molekülstruktur siehe Abb. 9 unten) mit cyclovoltammetrischen Experimenten (CV) erreicht worden. Dazu war jedoch die Verwendung von organischen Lösungsmitteln (z.B. Propylencarbonat) mit einem organischen Leitsalz als Elektrolyt nötig und zur Initiierung der Elektropolymerisation musste eine hohe anodische Polarisierung (bis zur 1.4 V vs. NHE) der Elektroden erfolgen. Dies führte zu einer transpassiven Eisenauflösung und Schädigung der gebildeten Passivschicht (Passivierung in 10% HNO₃).

Vermutlich haben diese Probleme mit dazu beigetragen, dass im Vorläuferprojekt eine Verbesserung des Korrosionsschutzes durch die Vernetzung der Terthiophen – Kopfgruppen nach KTL – Beschichtung der Bleche in einer Serie von Klimawechseltests nicht beobachtet werden konnte.

Zu diesen Nachteilen der Elektropolymerisation von SAM – Kopfgruppen für eine technische Anwendung kam noch der Umstand, dass diese Methode der Vernetzung praktisch nur auf oxidischen Passivschichten (wie z.B. die benutzte Passivierung in 10 % HNO₃) anwendbar ist. Die technisch vorteilhafteren Phosphatschichten haben einen zu hohen elektrischen Widerstand, um eine effektive Polarisierung der SAM – Kopfgruppen zu erreichen, was wohl der Hauptgrund dafür ist, dass eine Elektropolymerisation von SAM – Kopfgruppen auf diesen Schichten bisher nicht zu beobachten war.

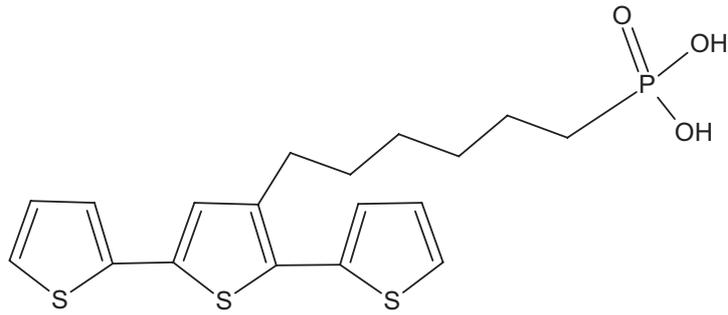
Nach einigen erfolglosen Versuchen zur Elektropolymerisation mit Anilin – Kopfgruppen (vgl. Kap. 4.1 unten) wurden schliesslich alternative Konzepte ohne Elektropolymerisation zur Bildung vernetzter SAM – Beschichtungen entwickelt (vgl. Einleitung und Kap. 4.1 und 4.2). Sie sind aus den genannten Gründen im Hinblick auf eine technische Nutzung erfolgversprechender. Als wesentlicher Verfahrensschritt genügt ein einfacher Spritz- oder Tauchprozess der sich auch auf den technisch vorteilhafteren Phosphatschichten problemlos anwenden lässt (näheres vgl. Kap 4.1 und 4.2 und die später beschriebenen Korrosionsuntersuchungen).

4.1 Elektropolymerisation von SAM – Kopfgruppen

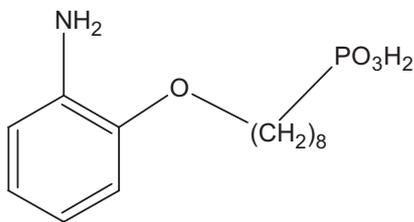
Nach den erfolgreichen CV – Experimenten zur Elektropolymerisation von Terthiophen- Kopfgruppen (TTHPS – SAM ; Molekülstruktur siehe Abb. 9 unten) auf passivierten Stahloberflächen wurde zu Beginn dieses Projektes zunächst angestrebt, diesen Prozess für eine technische Nutzung zu verbessern und wesentlich zu vereinfachen.

Ein Konzept dafür war, SAM – Kopfgruppen zu verwenden, die sich bei deutlich niedrigerer anodischer Polarisierung (< 1 V vs. NHE) durch Elektropolymerisation vernetzen lassen und auch für wässrige Elektrolytlösungen geeignet sind.

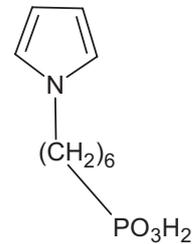
Zu diesem Zweck wurde eine Phosphonsäure mit Pyrrol - Kopfgruppe synthetisiert (PHPS, Struktur siehe Abb. 9 unten) und die Vernetzung in CV – Experimenten untersucht. Es konnte jedoch keine Vernetzung der Kopfgruppen auf passiviertem Stahl (St 37 nach Passivierung in 10% HNO_3) nachgewiesen werden.



Terthiophen-hexanphosphonsäure (TTHPS)



**2-Aminophenoxy- octan-
phosphonsäure (APOPS)**



N-Pyrrol-hexanphosphonsäure (PHPS)

Abb. 9 : Verschiedene synthetisierte Phosphonsäuren mit polymerisierbaren Kopfgruppen (Monomere der leitfähigen Polymere Terthiophen, Pyrrol und Anilin)

Im Rahmen der Diplomarbeit [4] wurde der Versuch unternommen, eine entsprechende Elektropolymerisation mit Anilin – Kopfgruppen zu erreichen. Zu diesem Zweck musste eine neue Phosphonsäure mit einer Anilin – Kopfgruppe (APOPS ; Struktur siehe Abb. 9 oben) synthetisiert werden. Auch damit konnte mit unterschiedlichen Bedingungen (saure wässrige Elektrolytlösungen) auf unlegiertem Stahl (St 37) oder auf Edelstahl (1.4401) die Elektropolymerisation der Anilin – Kopfgruppen nicht nachgewiesen werden. Auch nach Einwirkung von verschiedenen wässrigen Oxidationsmittellösungen (Peroxodisulfat oder Eisen (III) - nitrat) wurden keine Anzeichen einer erfolgten Vernetzung von SAM – Kopfgruppen gefunden.

Im Gegensatz dazu ist eine chemische Polymerisation von gelöstem APOPS (verdünnte wässrig-saure Lösung) durch Zugabe von verdünnter Eisen (III) –nitrat-lösung ohne weiteres möglich und führt nach kurzer Zeit unter Farbvertiefung zur Abscheidung / Fällung entsprechender unlöslicher polymerer Produkte in der Lösung. Nähere Einzelheiten zu diesen Versuchen sind in der betreffenden Diplomarbeit [4] beschrieben.

Nachdem auch diese Versuche mit Anilin – Kopfgruppen in wässrigen Elektrolytlösungen zu keinem erkennbaren Erfolg geführt hatte, wurden alternative Konzepte entwickelt, die den schwierigen und technisch wenig erfolgversprechenden Verfahrensschritt der Elektropolymerisation der SAM – Kopfgruppen ersetzen sollten.

Im Rahmen dieses Projektes wurden folgende Konzepte verfolgt :

- A) Die Verwendung von oligomeren Phosphonsäuren, welche nach SAM-Bildung bereits ohne weitere Polymerisation eine teilvernetzte Struktur auf der passivierten Stahloberfläche bilden (vgl. nachfolgendes Kapitel 4.2).
- B) Verwendung von SAMs mit reaktiven Kopfgruppen, welche bei der Aushärtung von aufgetragenen Lacken über das Polymergerüst des Lackes (Binder) miteinander vernetzt werden. Dies würde zu einer Vereinfachung des gesamten Prozesses führen, wenn Lacke verwendet werden, die beim Aushärten mit den SAM – Kopfgruppen reagieren und so kovalente Bindungen zu den SAMs ausbilden (näheres zu diesem Weg der Vernetzung siehe unten in Kap. 4.3).

4.2 Oligomere Phosphonsäuren

Entsprechend Konzept A) wurden oligomere Phosphonsäuren synthetisiert (Molekülstrukturen vgl. Abb. 10 unten) und nach SAM – Bildung auf passiviertem Stahl in Korrosionsuntersuchungen auf ihre Wirksamkeit für den Korrosionsschutz getestet. Ziel dabei war, durch einfache SAM – Bildung im Tauch- oder Sprühprozess ohne den bisher benötigten aufwändigen Schritt der Elektropolymerisation bereits teilvernetzte SAM – Strukturen auf den passivierten Stahloberflächen zu erhalten.

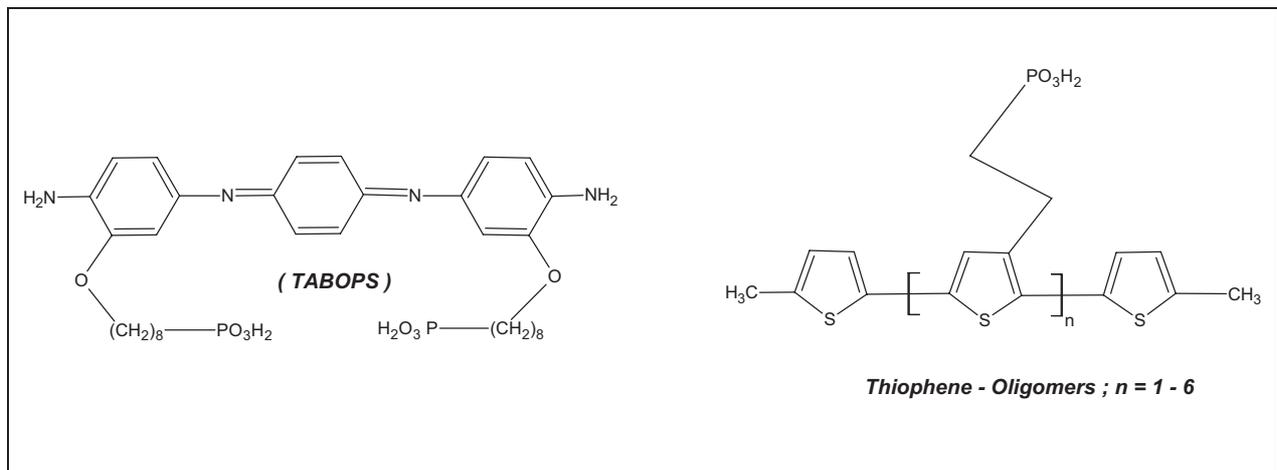


Abb. 10 : Synthetisierte oligomere Phosphonsäuren mit Molekülen, die aus einem Grundgerüst eines Oligomers leitfähiger Polymere und zwei oder mehr Phosphonsäure – Ankerketten bestehen. Bei SAM-Bildung mit diesen Molekülen entstehen bereits ohne weitere Verfahrensschritte teilvernetzte SAM – Strukturen.

Nach entsprechenden Kontaktwinkelmessungen wurden Dauertauchversuche mit phosphatierten Karosseriestahlblechen nach SAM – Bildung in 1 % NaCl mit und ohne Tauchversiegelung mit SurTec 555 (organischer Polymerfilm) durchgeführt (vgl. Kap. 5.1 und 5.2).

Weiter wurden mit diesen SAMs auch Standard- Korrosionstests wie Salzsprühtests und Klimawechseltests bei den Industriepartnern mit eisen- und zinkphosphatierten Testblechen durchgeführt (vgl. Kap. 5.4).

Diese Tests zeigten bislang folgende Ergebnisse :

Ein einfacher Tauchgang mit den Oligophosphonsäuren führte zu keiner signifikanten Verbesserung der Korrosionseigenschaften bei Verwendung von eisen- oder zinkphosphatierten Testblechen.

SAM – Schichten mit Oligothiophen- Phosphonsäuren (Struktur vgl. Abb. 10 rechts) führten hingegen zu deutlich verbesserten Korrosionseigenschaften, wenn nach wenigen Minuten Stehen an Luft ein zweiter SAM – Tauchgang mit einer einfachen Alkylphosphonsäure wie UDPS erfolgte (vgl. Kap. 5 und 6).

Der Vorteil dieser Variante im Vergleich zu einem zweifachen Tauchgang mit einfachen Alkylphosphonsäuren (z.B. DDPS oder UDPS) besteht hier darin, dass auf eine lange Standzeit von mehreren Stunden an Luft zwischen den beiden Tauchgängen verzichtet werden kann (lange Orientierungsphase für die oligomeren SAM – Molekülen vermutlich unnötig), was für die technische Anwendung ein wesentlicher Vorteil sein kann (näheres siehe Kap. 6).

Dieses Verhalten ist dadurch zu erklären, dass die im 1. Tauchgang gebildeten SAM – Schichten wegen der Grösse und Sperrigkeit der verwendeten SAM – Moleküle eine weniger dichte und geordnete Schicht bilden. Die vorhandenen Lücken in der SAM – Schicht (nach Ausrichtung der SAM – Moleküle in Clustern) verhindern eine effektive Inhibierung der anodischen Eisenauflösung bzw. des Transports von aggressiven Molekülen oder Ionen (Chlorid-Ionen etc.) an die Metalloberfläche. Durch einen zweiten Tauchgang werden diese Lücken mit beweglichen SAM – Molekülen (weitgehend) geschlossen, so dass eine relativ dichte, geordnete und (durch Oligomere) teilvernetzte SAM – Beschichtung entsteht, die das Potential einer effektiven Korrosionsinhibierung besitzt. Das konnte auch experimentell bestätigt werden (vgl. Kap. 5.1 und 5.2).

4.3 Kommerziell erhältliche Mehrfach – Phosphonsäuren

Bei den Arbeiten zur Entwicklung der oligomeren Phosphonsäuren kam die Frage auf, ob nicht auch einfache und kommerziell verfügbare (kostengünstige) Mehrfach - Phosphonsäuren (Strukturen vgl. Abb. 11 unten) als SAM – Moleküle einen ähnlichen korrosionsinhibierenden Effekt wie die bislang untersuchten Phosphonsäuren bewirken können.

Einiger dieser Verbindungen werden als Komplexbildner oder Inhibitoren bereits technisch eingesetzt (Dequest 2054 oder Dequest 2060).

Mituntersuchte kommerziell erhältliche Mehrfach – Phosphonsäuren :

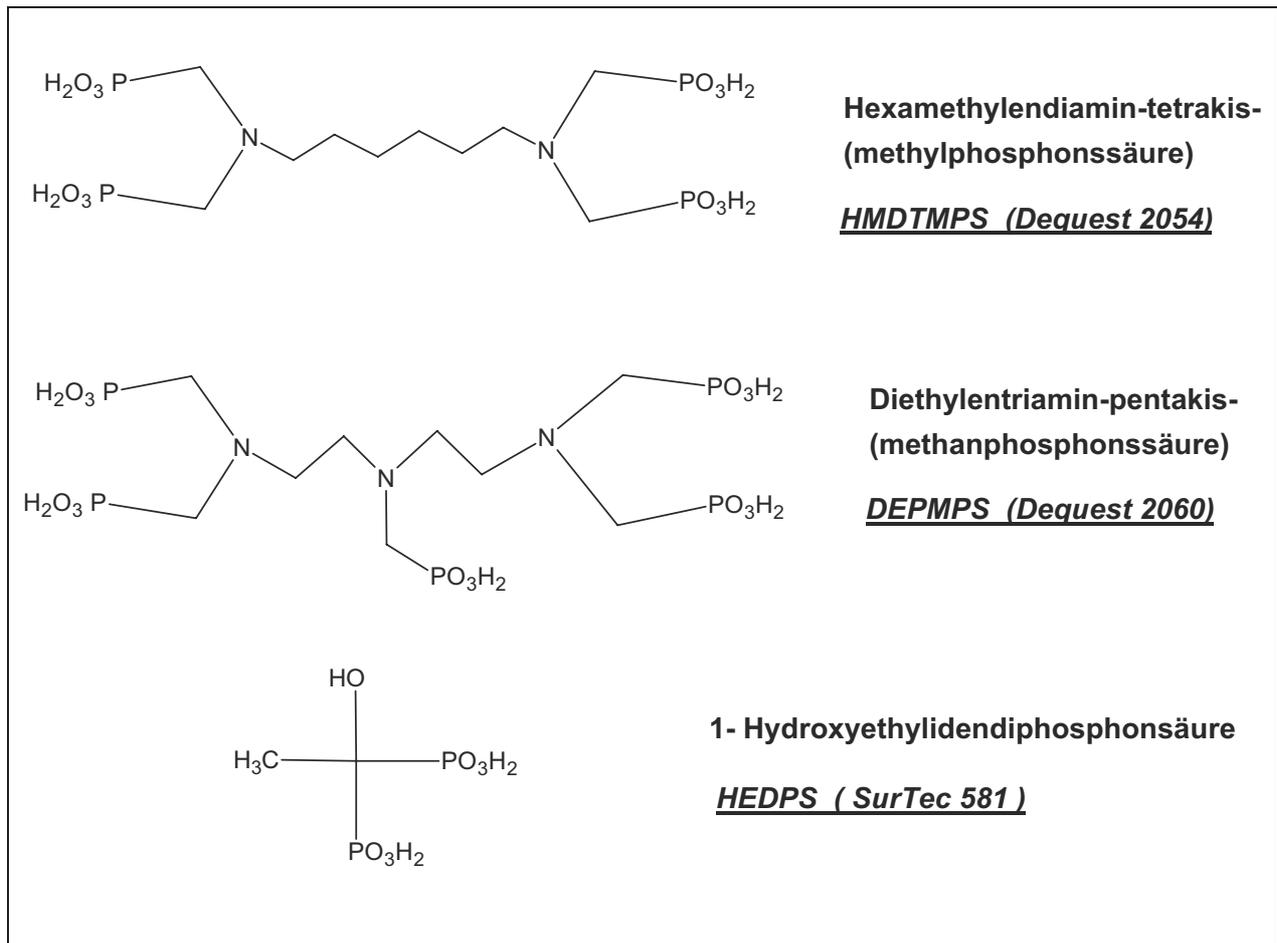


Abb. 11 : Mituntersuchte kommerziell erhältliche Mehrfach-Phosphonsäuren. Verschiedene bisherige Korrosionstests nach SAM – Bildung auf passiviertem Stahl zeigten keine oder nur eine vergleichsweise schwache korrosionsinhibierende Wirkung.

HEDPS ist als vor kurzem als Wirkkomponente im kommerziellen Produkt SurTec 581 (SurTec GmbH) auf den Markt gekommen mit genau dem Ziel einer chromfreien Nachpassivierung von Phosphatschichten auf Stahloberflächen. Ziel ist also auch hier eine Alternative zur den heute meist verwendeten Spülen mit komplexen Titan- oder Zirkonfluoriden bzw. zur Nachpassivierung mit speziellen organischen Polymeren anzubieten mit einem einfacheren, kostengünstigeren und auch effektiven Verfahren. Nachdem bereits im Vorläuferprojekt [1] mittels Kontaktwinkelmessungen gezeigt wurde, dass sich Phosphonsäure – SAMs auch auf zinkphosphatierten Oberflächen einfach herstellen lassen, lag es nahe, den zu erwartenden inhibierenden Effekt solcher SAMs nun auch zur Nachpassivierung von Zinkphosphatierungen zu nutzen.

Angesichts der enormen technischen Bedeutung der Zinkphosphatierungen als immer noch wichtigster hochwertiger Konversionsschicht für Stahloberflächen war diese Frage auch ein wichtiges Thema dieses Forschungsprojektes. Insofern war es nun von erheblichem Interesse, ob eine einfache und kostengünstig kommerziell erhältliche Diphosphonsäure wie das nun verwendete HEDPS (Hydroxyethandiphosphonsäure = Etidronsäure / Wirkkomponente von SurTec 581) eine vergleichbare korrosionsinhibierende Wirkung hat wie die bislang im Projekt untersuchten SAM – Moleküle. Diese besitzen neben den Phosphonsäure – Ankergruppe(n) jeweils langkettige Alkyl- oder Arylspacer und verschiedene Kopfgruppen. Dabei kommt den langkettigen Spacergruppen (meist C-Ketten mit 8 – 12 Kettengliedern) die wichtige Funktion zu, nach einer weitgehend parallelen Ausrichtung dieser Ketten (was zur energetischen Stabilisierung mit beiträgt und ein charakteristisches Element "echter SAM - Schichten" ist) letztlich eine hydrophobe Zwischenschicht zu bilden. Diese stellt im Idealfall eine effektive Barriere sowohl für die anodische Eisenauflösung dar als auch für die Wanderung aggressiver Teilchen (z.B. die Chlorid-Ionen) zur Stahloberfläche.

So stellte sich nun also die Frage, ob ein wesentlich einfacheres und kleineres chemisorbiertes Molekül ohne diese hydrophobe Sperrschicht ähnlich wirkungsvoll sein kann wie die bislang untersuchten SAM – Moleküle.

Obwohl noch nicht ausreichend umfangreiche Korrosionsuntersuchungen mit diesen kommerziell verfügbaren Phosphonsäuren als SAM – Moleküle durchgeführt werden konnten um ein umfassendes Bild zu erhalten, lässt sich mit den bisherigen Untersuchungen bereits folgendes sagen :

- Bei verschiedenen Dauertauchversuchen in 1% NaCl oder einfachen Tests in der Salzsprühkammer (mehrstündiger Salzsprühnebel mit 1% NaCl bei 35⁰ C ohne Ritzen der Oberfläche) mit eisen- oder zinkphosphatierten Karosseriestahlblechen (ohne Lackierung) zeigten keine dieser drei kommerziell erhältlichen Phosphonsäuren nach dem üblichen SAM – Tauchprozess eine klar erkennbare korrosionsinhibierende Wirkung im Vergleich zu Referenzproben ohne SAM. Die Standard – Tauchbedingungen waren hier jeweils 0.5 x 10⁻³ M der kommerziellen Phosphonsäure auf pH 4 – 4.5 eingestellt mit 20% Ethanolzusatz / 60 Sekunden Tauchen bei 45⁰ C.

- Bei ersten analogen Korrosionsversuchen mit zusätzlicher Tauchversiegelung mittels SurTec 555 (organischer Polymerfilm) zeigte ein HEDPS – SAM auf zinkphosphatierten Blechen (SurTec 610 / beschleunigte Dickschicht) eine leichte korrosionsinhibierende Wirkung. Diese war aber schwächer ausgeprägt als beim DDPS – SAM als einem einfachen Standardvertreter effektiver SAM – Beschichtungen. Und SAM – Beschichtungen, welche mittels zweifachem Tauchgang unter Verwendung von DDPS, UDPS etc. hergestellt wurden, waren im Vergleich dazu noch um ein Mehrfaches effektiver in der korrosionsinhibierenden Wirkung. Bei entsprechenden Versuchen mit HEDPS – SAMs auf Karosserieblechen mit technischer Eisenphosphatierung (Gardobond WH / W / OC) und Tauchversiegelung konnte kein korrosionsinhibierender Effekt dieses SAM festgestellt werden. In einigen Fällen war die Braunrostbildung hier sogar noch stärker als bei analogen Referenzproben ohne SAM. Die beiden anderen SAM – Moleküle (HMDTMPS und DEPMPS) wurden hier (mit Tauchversiegelung SurTec 555) noch nicht untersucht.
- Ein Salzsprühtest (nach DIN ISO 50021) bei einem Industriepartner mit Karosserieblechen und technischer Eisenphosphatierung sowie KTL – Beschichtung zeigte für einen HMDTMPS – SAM eine schwach korrosionsinhibierende Wirkung ähnlich dem untersuchten DDPS – SAM (vgl. Kap. 5.3.3).

So ergibt sich angesichts der begrenzten Zahl von Korrosionsversuchen für diese SAMs noch kein umfassendes Bild. Insgesamt sind aber mit diesen SAMs nur leichte Verbesserungen des Korrosionsschutzes erreichbar, was auch den Erwartungen entspricht, da eine effektive Sperrwirkung durch eine hydrophobe Zwischenschicht parallel angeordneter langkettiger Alkylspacer hier fehlt.

4.4 Phosphonsäuren mit reaktiven Kopfgruppen

Die einfachste und vermutlich auch kostengünstigste Methode, eine (indirekte) Vernetzung von SAM – Kopfgruppen in Verbindung mit einer nachfolgenden Lackierung zu erreichen, besteht darin, SAMs mit reaktiven Kopfgruppen zu verwenden.

Die reaktive Kopfgruppe und das Lacksystem müssen so ausgewählt werden, dass sich beim (meist thermischen) Aushärten des aufgetragenen Lackes kovalente Bindungen zwischen dem Lackpolymergerüst und den Kopfgruppen ausbilden (geeignete Abstimmung zwischen der SAM - Kopfgruppe und dem Lack – Bindersystem).

Bei einer so erfolgten chemischen Anbindung der einzelnen SAM – Moleküle an das Lack-Polymergerüst entsteht eine Vernetzung der SAM – Moleküle über das Lackpolymer.

Diese Idee ist nicht neu und wurde bereits bei früheren Forschungsvorhaben zur SAM – Beschichtung von Gebrauchsmetallen wie Aluminium, Magnesium und auch Eisen und Stahl verfolgt (vgl. z.B. Lit. [5, 6]). Für die Anwendung auf Stahloberflächen (unlegierter Stahl ohne Verzinkung wie St 37) wurden allerdings bislang nur wenige Untersuchungen zur SAM – Beschichtung mit Phosphonsäuren für den Korrosionsschutz veröffentlicht. Bei den meisten diesbezüglich veröffentlichten Grundlagenarbeiten wurde hochreines Armco – Eisen verwendet [15, 16]. Auf reinem Eisen ist das beschriebene Problem der Verunreinigungen / Fehlstellen der Stahloberflächen nicht gegeben, was jedoch zur Folge hat, dass sich viele Ergebnisse dieser Grundlagenuntersuchungen kaum oder gar nicht auf einen technischen Einsatz von SAMs auf Stahloberflächen wie Karosseriestahl oder St 37 übertragen lassen. So war bis zur Veröffentlichung unserer Ergebnisse aus dem Vorläuferprojekt [1] nicht bekannt, dass Phosphonsäure - SAM Schichten auf unlegiertem (unverzinkten) Stahl deutliche korrosionsinhibierende Eigenschaften besitzen. Dementsprechend gab es auch noch keine entsprechenden technischen Anwendungen auf Stahloberflächen. Dies hat seinen Hintergrund in dem bereits mehrfach erwähnten Umstand, dass aufgrund der Fehlstellenproblematik der Stahloberflächen nur dann Erfolge im Blankkorrosionsschutz mit SAMs erzielt werden können, wenn diese lokalen Defekte zuvor stabil überdeckt werden. Beispiele dafür sind hochwertige Konversionsschichten wie Zinkphos-

phatierungen oder auch durch metallische Beschichtungen wie die bekannten Verzinkungen oder Verzinnung (Weissblech).

Im Vorläuferprojekt [1] wurde erstmals beschrieben, dass Phosphonsäure-SAMs (z.B. DDPS) auf unlegiertem Stahl (St 37) nach Passivierung mittels 10% HNO₃ eine deutliche Verbesserung des Blankkorrosionsschutzes bewirkt. Möglicherweise war es mit dieser hochwertigen Passivierung erstmals gelungen, die beschriebene Fehlstellenproblematik auf unlegiertem Stahl zu überwinden. Hiermit und mit der ebenfalls im Vorläuferprojekt gemachten Entdeckung, dass sich auch verschiedene Zinkphosphatierungen mit Phosphonsäure – SAMs beschichten lassen (vgl. Kontaktwinkelmessungen bei [1]), war der Weg frei für die Entwicklung technisch interessanter SAM - Beschichtungen auf unlegiertem Stahl. In der Zwischenzeit ist mit der in Kap. 4.3 beschriebenen HEDPS – Lösung (SurTec 581) bereits ein kommerzielles Produkt für diesen Einsatzzweck auf den Markt gekommen (vgl. Kap. 4.3). Bei der extrem kurzkettigen Diphosphonsäure (2 C-Atome ; Struktur vgl. Abb. 11) fehlt aber noch ein wichtiges Element "echter SAM – Schichten", nämlich die Ausbildung einer hydrophoben Zwischenschicht durch die parallele Anordnung der Kohlenwasserstoffketten (Selbstorganisation). Diese hydrophobe Zwischenschicht ist im Idealfall eine wirksame Barriere sowohl für die anodische Eisenauflösung (vgl. anodische I/E – Kurven in Kap. 2.2) als auch für das Vordringen korrosiver Stoffe (z.B. Chloridionen) zur Stahloberfläche.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich ein erhebliches Optimierungspotential für die technische Nachpassivierung von Zinkphosphatierungen durch geeignete echte SAM – Beschichtungen" (lange Alkyl- oder Arylspacer).

Erste Korrosionstests (Blankkorrosion oder Tauchversiegelung mit SurTec 555) zeigten bereits eine deutlich bessere Wirkung echter SAM – Schichten (DDPS, UDPS usw.) im Vergleich zu einem HEDPS – Tauchgang (entspricht Anwendung von SurTec 581). Ein HEDPS – Tauchgang brachte keine erkennbare Verbesserung im Blankkorrosionsschutz (vgl. Kap. 5.1.5) und eine geringfügige Verbesserung des Korrosionsschutzes von Stahlblechen mit Tauchversiegelung (SurTec 555), war hier jedoch weniger effektiv als echte SAMs wie z.B. ein DDPS – SAM. Vermutlich beruht der schwach korrosionsinhibierende Effekt des HEDPS – Tauchganges bei nachfolgender Tauchversiegelung / Lackierung im wesentlichen nur auf einer verbesserten

Lackhaftung bzw. der damit verbundenen reduzierten Lackunterwanderung (vgl. Erläuterungen zu Wirkmechanismen in Diskussion Kap. 6 / Abschnitt Vorbemerkungen).

Da die Charakterisierung der verschiedenen SAM – Beschichtungen mit reaktiven Kopfgruppen mittels Kontaktwinkelmessungen und Stromdichte – Potential Kurven bereits beschrieben wurde (vgl. Kap. 2.2) und die Ergebnisse verschiedener Korrosionstests mit den jeweiligen SAMs noch beschrieben werden (Kap. 5), soll an dieser Stelle nur noch ein Überblick über die Molekülstruktur der wichtigsten Vertreter entsprechender Phosphonsäuren mit reaktiven Kopfgruppen in Abb. 12 angegeben werden (vgl. Syntheseteil Kap. 2.1).

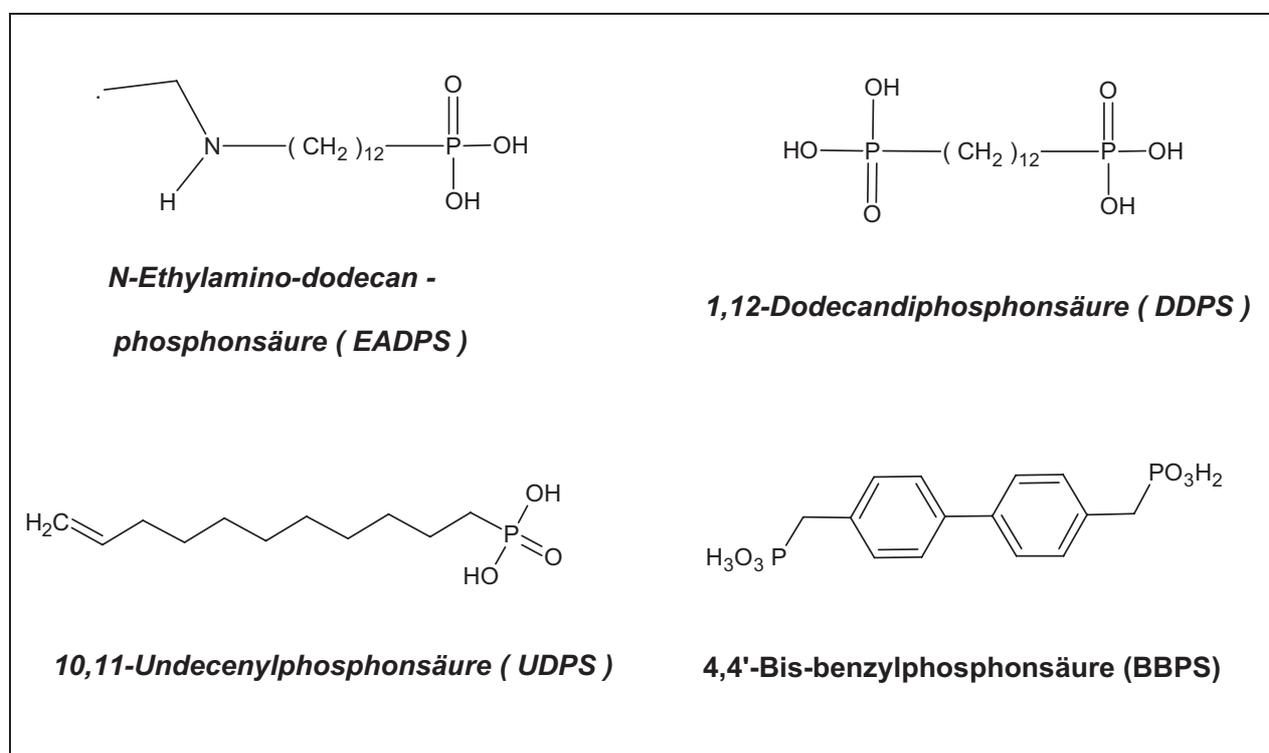


Abb. 12 : Einige synthetisierte und untersuchte Phosphonsäuren mit reaktiver Kopfgruppe

5 Korrosionsuntersuchungen

5.1 Dauertauchversuche in 1 % NaCl ohne Tauchversiegelung

Wie im Vorläuferprojekt [1] an einigen Stahlproben mit und ohne SAM – Beschichtung in Blankkorrosionstests beschrieben, wurden mit den neu hergestellten Phosphonsäuren analoge Blankkorrosionstests durch mehrstündiges Tauchen in belüftete 1% ige NaCl (mit 10^{-3} M Essigsäure und 10^{-2} M Natriumacetat gepuffert auf pH 5.6) durchgeführt.

5.1.1 St 37 mit Passivierung in 10% HNO₃

Verschiedene SAM – Schichten mit neue hergestellten Phosphonsäuren konnten einen korrosionsinhibierenden Effekt auf passiviertem St 37 (passiviert wie vor durch 4 Minuten Tauchen in 10% HNO₃ bei 35⁰ C im Ultraschallbad) erzielen. Bei verschiedenen Tauchversuchen mit SAM – Schichten (DPS – SAM, BBPS – SAM und DDPS – SAM) zeigten Proben mit einem DDPS – SAM die stärkste Inhibierung der Blankkorrosion. Demgegenüber zeigte ein DPS – SAM (nur Alkylkette ohne Kopfgruppe) keine Verminderung der Braunrostbildung, während Proben mit BBPS – SAM kein einheitliches Bild ergaben.

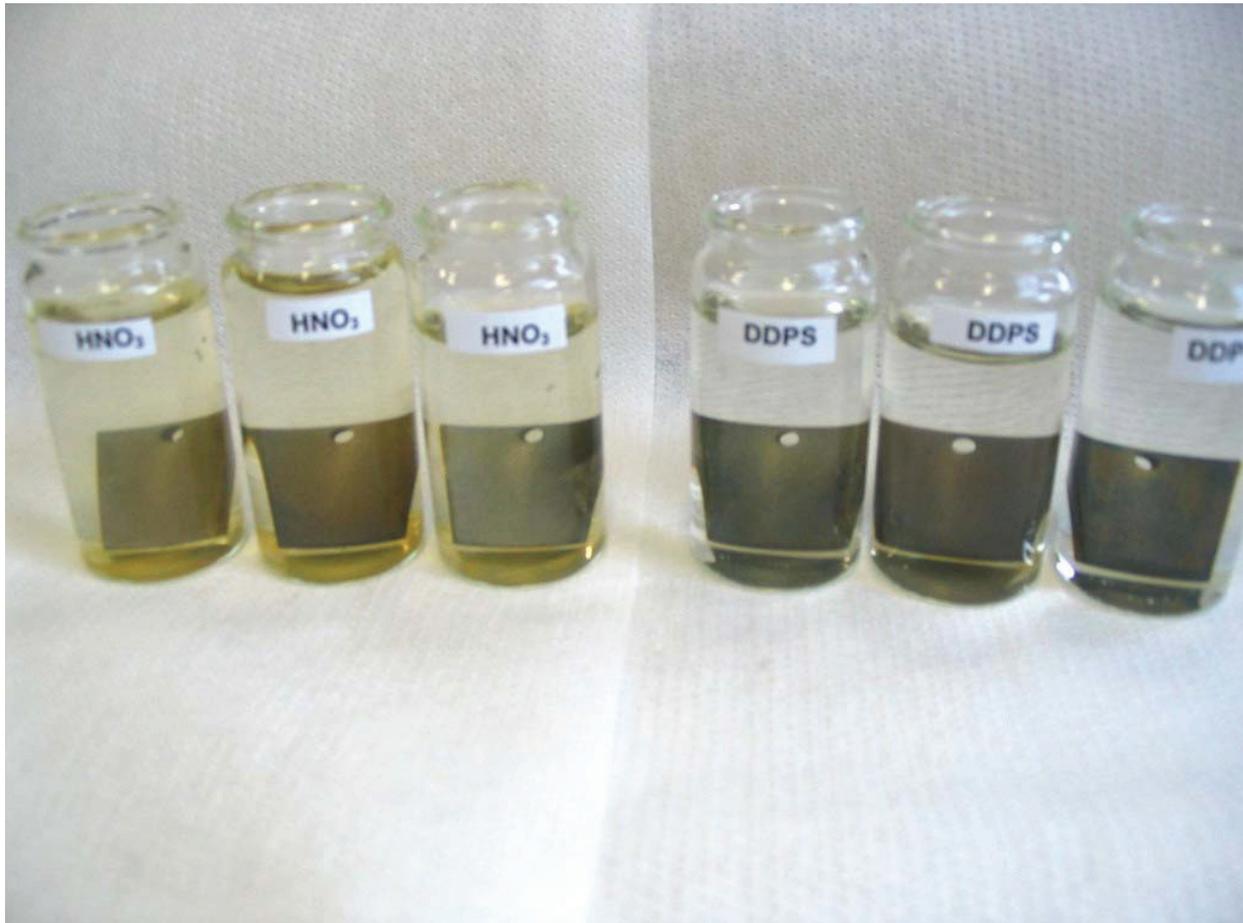


Abb. 13 : Eine Serie von Stahlproben (St 37) nach Passivierung in 10 % HNO_3 nach 7 h Tauchen in belüftete 1% NaCl. Die drei Proben auf der linken Seite stellen die Referenz dar (ohne SAM). Die drei Proben rechts wurden zusätzlich mit einem DDPS – SAM beschichtet.

5.1.2 St 37 mit Eisenphosphatierung

Analoge Testreihen wurden mit St 37 – Proben (1,5 cm x 2 cm) und einer Eisenphosphatierung im Tauchverfahren (10 Minuten Tauchen in 0.2 M NaH_2PO_4 + 0.05 M NaNO_3 bei 80°C / 1 Tag staubfreies Lagern an Luft) durchgeführt. Sie zeigten keine verbesserte Korrosionsstabilität (Blankkorrosion / Braunrostbildung) von Proben mit SAM im Vergleich zu Referenzproben ohne SAM (sowohl bei Versuchen mit DPS – SAM als auch mit DDPS – SAM).

Somit sind einfache Dünnschicht – Eisenphosphatierungen wie der hier beschriebene Tauchgang in Alkaliphosphatlösung als Vorbehandlung für eine nachfolgende SAM - Beschichtung nicht geeignet. Auf weitere Untersuchungen wurde daher verzichtet.

5.1.3 Karosseriestahl mit Nittal – Passivierung

Mehrere Proben aus entfettetem Karosseriestahl (Technische Testbleche Gardobond OC wurden auf Stücke mit 3 cm x 4 cm zugeschnitten und mit Aceton entfettet) wurden durch 4 Minuten Tauchen in Nittal – Lösung [2 % HNO₃ (65%) in Ethanol / Ultraschallbad] passiviert (sichtbare Schicht / vgl. Abschnitt 4.2).

Drei dieser passivierten Bleche wurden anschliessend wie zuvor mit DDPS – SAM beschichtet (50 Sekunden Tauchen in 5 x 10⁻⁴ M DDPS-K / 20% Ethanol bei 45⁰ C und nachfolgend 1 Tag staubfreie Lagerung der Proben an Luft).

Ein anschliessender Dauertauchversuch in belüftete 1% NaCl (+ Acetatpuffer) zeigte nach 7.5 h Tauchzeit keine Korrosionsinhibierung der drei DDPS – beschichteten Proben im Vergleich zu den analogen Referenzproben ohne SAM.

Im Gegenteil zeigten die Proben mit DDPS-SAM an Rändern und vielen punktförmigen Stellen sogar sichtbar stärkere lokale Korrosion, während die Proben ohne SAM nur eine gleichmässige Flächenkorrosion (Braunrostbildung) aufwiesen.

5.1.4 Karosseriestahl mit technischer Eisenphosphatierung (Spritzverfahren)

Karosseriestahlbleche mit technischer Eisenphosphatierung im Spritzverfahren (Gardobond WH / W / OC ; auf die Grössen 3 cm x 4 cm zugeschnitten) zeigten ebenfalls keinen verbesserten Blankkorrosionsschutz mit DDPS – SAM im Vergleich zu analogen Blechen ohne SAM (=> teilweise sogar leicht verstärkte und teilweise auch lokale Korrosion bei Proben mit DDPS-SAM).

Deckt ein hochwertiger Lack die Fehlstellen ausreichend ab und kann mittels SAM die Unterwanderung des Lackes durch Korrosionsvorgänge unterdrückt werden, könnte eine SAM – Beschichtung auch hier zu Erfolgen führen (vgl. Diskussion der Wirkmechanismen in Kap. 6 / Abschnitt Vorbemerkungen). So zeigten Korrosionstests mit dieser Passivierung bei SAM – Beschichtung und zusätzlicher Lackierung (KTL oder SurTec 555) eine leichte Verbesserung des Korrosionsschutzes (vgl. Kap. 5.2.2 , 5.3.2 und 5.3.3).

5.1.5 Karosseriestahl mit Zinkphosphatierung

A) Beschleunigte Dickschicht

Aus entfetteten Karosseriestahlblechen (10.5 cm x 19 cm // Gardobond OC der Firma Chemetall / Frankfurt) wurden zunächst Blechstücke der Grösse 3 cm x 4 cm zugeschnitten und anschliessend wurde mit einer kommerziell erhältlichen Phosphatierlösung (7 ml SurTec 610 A + 1 ml SurTec 610 B + 0.1 g Harnstoff auf 100 ml) eine Zinkphosphatschicht gebildet (beschleunigtes Dickschichtverfahren / 6 Min. Tauchen bei 85⁰ C).

Nach Herstellerangaben beträgt das Schichtgewicht der erzeugten Phosphatschicht 12-17 g / m² , was einer Schichtdicke von etwa 4 – 6 µm entspricht.

Serienversuch 1 :

In einer ersten Versuchsreihe wurden je 3 Bleche mit folgenden SAMs beschichtet :

- A) Referenz ohne SAM (nur kurzes Spülen mit VE – Wasser) .
- B) DDPS – SAM durch 1 Minute Tauchen in 5 x 10⁻⁴ M DDPS – K (Monokaliumsalz) / 20 % Ethanol bei 45⁰ C (pH ca. 4.5 - 5) .
- C) BBPS – SAM durch 1 Minute Tauchen in 10⁻³ M BBPS – K (Monokaliumsalz) / 20 % Ethanol bei 45⁰ C (pH ca. 4.5) .

Nach 7 h Tauchen in 1 % NaCl (gepuffert mit 10⁻³ M Essigsäure + 10⁻² M Natriumacetat auf pH 5.6) wiesen alle SAM – beschichteten Bleche (DDPS oder BBPS – SAM) eine sichtbar schwächere Braunrostbildung auf als die Referenzbleche ohne SAM. Dabei zeigte die Beschichtung mit DDPS - SAM eine noch einheitlichere und effektivere Korrosionsinhibierung als BBPS – SAM.

Die Abbildungen 14 und 15 zeigen die jeweiligen Probebleche mit und ohne DDPS-SAM nach 7 h Tauchen in 1% NaCl.

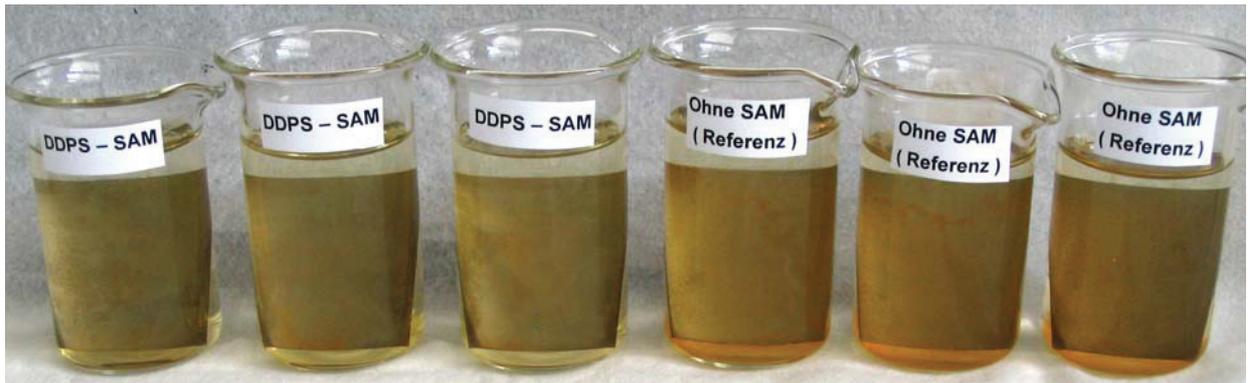


Abb. 14 : Zinkphosphatierter Karosseriestahl nach 7 h Tauchen in belüfteter 1 % NaCl (gepuffert mit 10^{-3} M CH_3COOH und 10^{-2} M CH_3COONa auf pH 5.6). Die 3 linken Proben wurden zusätzlich mit DDPS-SAM beschichtet, die rechten Bleche sind analoge Referenzbleche ohne SAM.

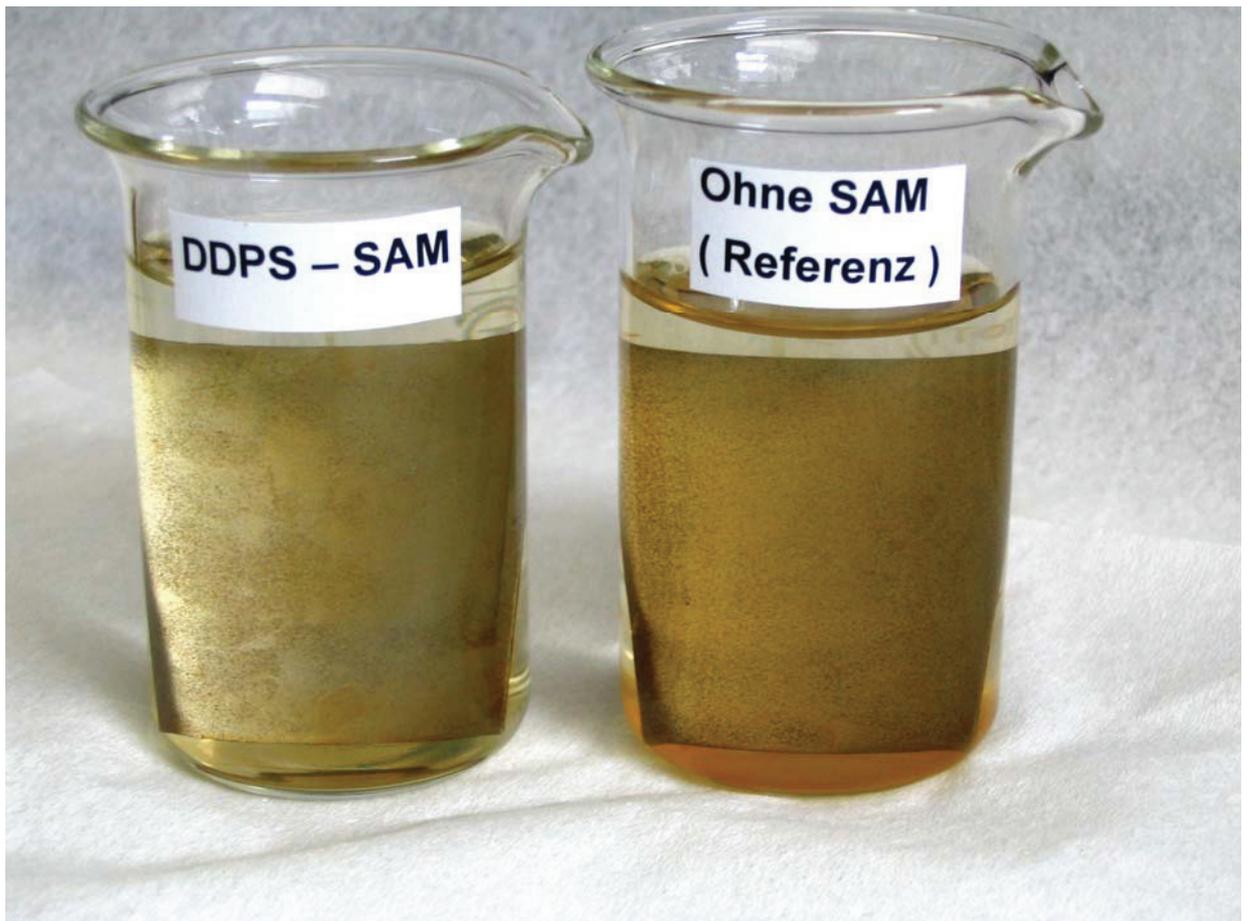
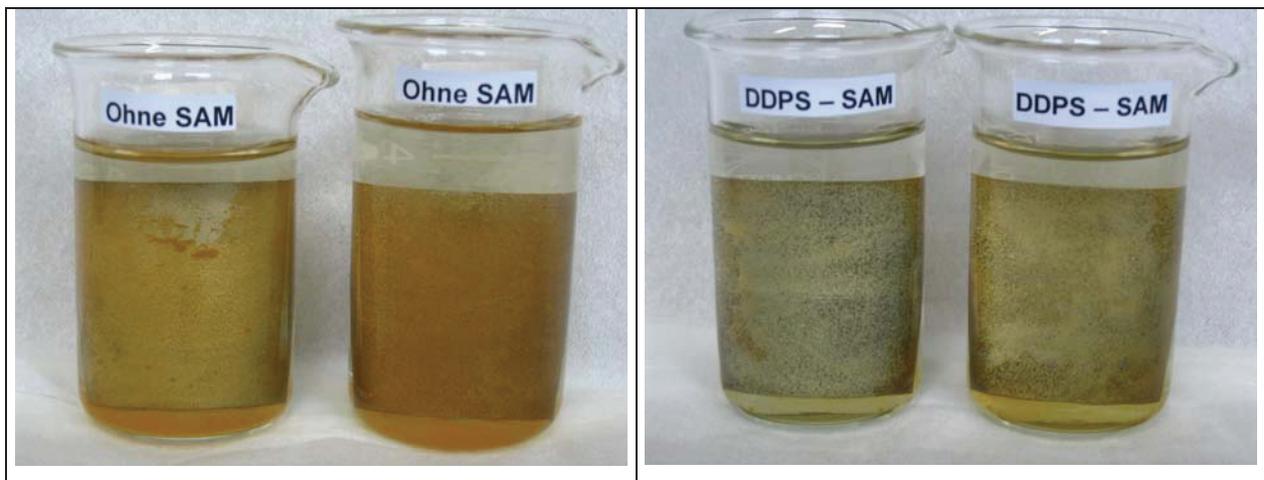


Abb. 15 : Zeigt nochmals Proben der Abb. 14 im Vergleich. Links ist ein zinkphosphatiertes Probeblech mit DDPS – SAM zu sehen im Vergleich zu einem analogen Blech ohne SAM als Referenz (rechts) nach 7 h im Dauertauchversuch mit 1 % NaCl.

Serienversuch 2 :

Aus einem analogen Dauertauchversuch mit zinkphosphatierten Karosseriestahlblechen (beschleunigte Dickschicht mit SurTec 610) mit verschiedenen SAM – Beschichtungen (jeweils 3 Bleche pro SAM – Variante) ergab sich nach 16 h Tauchen in belüfteter 1 % NaCl (mit Acetatpuffer : 10^{-2} M Natriumacetat + 10^{-3} M Essigsäure) folgendes Bild (die jeweils schlechteste Probe der SAM-Beschichtung wurde nicht mit gewertet, um den Einfluss von Präparationsfehlern bei der manuellen Beschichtung der Proben zu minimieren) :



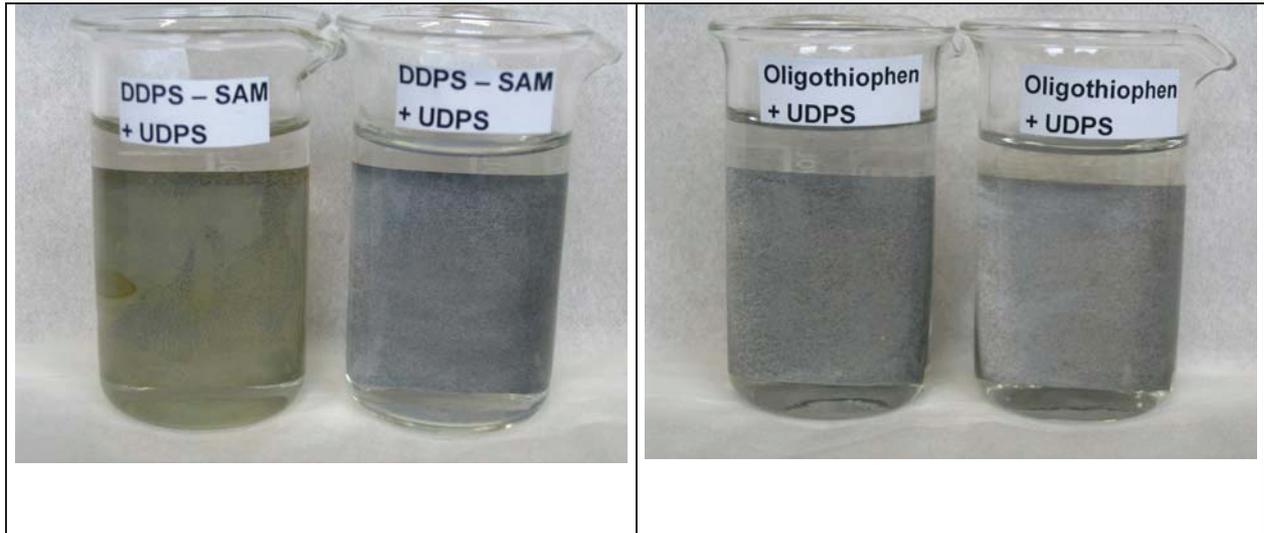


Abb. 16 : Mit SurTec 610 zinkphosphatierte Karosseriestahlbleche (3 cm x 4 cm / beschleunigte Dickschicht mit 6 Minuten / 85⁰ C) und verschiedenen SAM – Beschichtungen nach 16 h Dauertauchversuch in belüfteter 1 % NaCl.

Die verwendeten SAM – Beschichtungen wurden wie folgt hergestellt :

- 2 Bleche ohne SAM (Abb. 16 links oben)
- 2 Bleche mit DDPS – SAM [1 Minute Tauchen in 5×10^{-4} M DDPS-K / 20 % Ethanol / 45⁰ C / pH 4,5] ; Abb. 16 rechts oben.
- 2 Bleche wie vor mit mit DDPS – SAM und nach mehrstündigem Lagern an Luft 2. Tauchgang mit UDPS [1 Minute Tauchen in 10^{-3} M UDPS + 5×10^{-4} M KOH // 15% Ethanol bei 45⁰ C] ; Abb. 16 links unten.
- 2 Bleche wie vor mit Oligo-(2-Thienylethanphosphonsäure) – SAM [1 Min. Tauchen in 10^{-3} M Oligo-2-Thienylethanphosphonsäure (=> mit KOH auf pH 4 eingestellt) / 70% Ethanol / 45⁰ C) und nach wenigen Minuten Lagern an Luft 2. Tauchgang mit UDPS wie vor ; Abb. 16 rechts unten.

Die Referenzproben ohne SAM zeigten erwartungsgemäss die stärkste Braunrostbildung. Ein einfacher DDPS – SAM bringt bereits eine deutliche Korrosionsinhibierung (siehe Abb. 16). Einzelne Kombinationen mit 2 Tauchgängen (z.B. Tauchen in DDPS-K gefolgt von einem mehrstündigen Lagern an Luft und einem 2.Tauchgang in UDPS oder DDPS; vgl. Abb. 16 unten links) ermöglichen nochmals eine erhebliche

Steigerung der Effektivität der SAM - Beschichtung ! Ähnlich eindrucksvoll war das Ergebnis der Kombination aus 1. Tauchgang mit einem Gemisch von Oligothiophenethanphosphonsäuren (Molekülstruktur vgl. Abb. 10 in Kap. 4.2) und dem 2. Tauchgang in UDPS – Lösung (vgl. Abb. 16 rechts unten) nach wenigen Minuten Lagern an Luft.

Die möglichen Ursachen für diesen signifikanten Effekt werden in Kap. 6 diskutiert.

Serienversuche 3, 4 und 5 :

In analogen Serienversuchen wurde der Einfluss der Zwischenlagerzeit an Luft auf die Effektivität der SAM – Beschichtung bei zweifachem SAM – Tauchgang untersucht. Bei vorherigen Experimenten war aufgefallen, dass ein längeres Zwischenlagern an Luft zum Teil zu deutlichen Verbesserungen des Korrosionsschutzes geführt hatte. Analog wurden in drei Serienversuchen Karosseriestahlbleche ($3 \times 4 \text{ cm}^2$) zinkphosphatiert (SurTec 610 / beschleunigte Dickschicht) und danach jeweils 2 oder mehr dieser Bleche mit folgenden SAM – Beschichtungen versehen :

- A) 8 Bleche ohne SAM (Referenz / Kontaktwinkel $KW < 20^0$) ;
- B) 2 Bleche mit DDPS – SAM (50 Sek. Tauchen in $5 \times 10^{-4} \text{ M DDPS-K} / 20\% \text{ Ethanol bei } 45^0 \text{ C}$) und nach 3 h Lagern an Luft 2. Tauchgang mit UDPS (1 Min. in $10^{-3} \text{ M UDPS} + 5 \times 10^{-4} \text{ M KOH} / 15\% \text{ Ethanol bei } 45^0 \text{ C}$) .
- C) 5 Bleche mit UDPS – SAM (1 Min. Tauchen in $10^{-3} \text{ M UDPS} + 5 \times 10^{-4} \text{ M KOH} / 15\% \text{ Ethanol bei } 45^0 \text{ C}$) , dann 24 h Lagern an Luft und anschliessend nochmals gleichen Tauchgang mit UDPS ; [$KW = 110-130^0$].
- D) 3 Bleche mit UDPS – SAM (1 Min. Tauchen in $10^{-3} \text{ M UDPS} + 5 \times 10^{-4} \text{ M KOH} / 15\% \text{ Ethanol bei } 45^0 \text{ C}$) , dann 1 Minute Lagern an Luft und anschliessend nochmals gleichen Tauchgang mit UDPS ; [$KW = 100-120^0$].

- E) 2 Bleche mit DDPS – SAM (50 Sek. Tauchen in 5×10^{-4} M DDPS-K / 20% Ethanol bei 45° C) ; dann nach 20 h Lagern an Luft 2. Tauchgang wie vor mit DDPS (50 Sek.) .
- F) 3 Bleche mit 1 Min. Tauchen in 10^{-3} M Oligothiophenethanphosphonsäure (mit KOH auf pH 4 eingestellt / 70 % Ethanol) , 5 Min. Lagern an Luft und anschliessend 2. Tauchgang mit UDPS – Lösung analog oben (KW = $90 - 110^{\circ}$).
- G) 2 Bleche mit DDPS – SAM (70 Sek. Tauchen in 5×10^{-4} M DDPS-K / 20% Ethanol bei 45° C) ; dann nach ca. 1 Minute Lagern an Luft 2. Tauchgang mit UDPS wie vor.
- H) 2 Bleche mit DDPS – SAM (50 Sek. Tauchen) analog zuvor.
- I) 2 Bleche mit DDPS – SAM (70 Sek. Tauchen) analog zuvor.
- J) 2 Bleche mit DDPS – SAM (100 Sek. Tauchen) analog zuvor
- K) 2 Bleche mit UDPS – SAM (1 Tauchgang) analog zuvor

Nach jeweils 24 h Dauertauchversuch in 1% NaCl (+ Acetatpuffer) ergab sich aus den drei Serienversuchen (zusammengefasst) folgendes Bild :

- Alle Proben ohne SAM (Variante A) zeigten bereits nach 3 - 4 Stunden einen sichtbaren Beginn der Braunrostbildung und nach 24 h waren die Bleche vollständig mit einer dicken Braunrostschicht belegt.
- Die Bleche mit nur einem SAM – Tauchgang (Varianten H, I, J und K) zeigten nach 24 h bereits eine beginnende Braunrostbildung, die aber deutlich schwächer ausgeprägt war als die Referenz ohne SAM. Innerhalb dieser Gruppe von einfach mit SAM beschichteten Proben gab es nur geringe Unterschiede in der Braun-

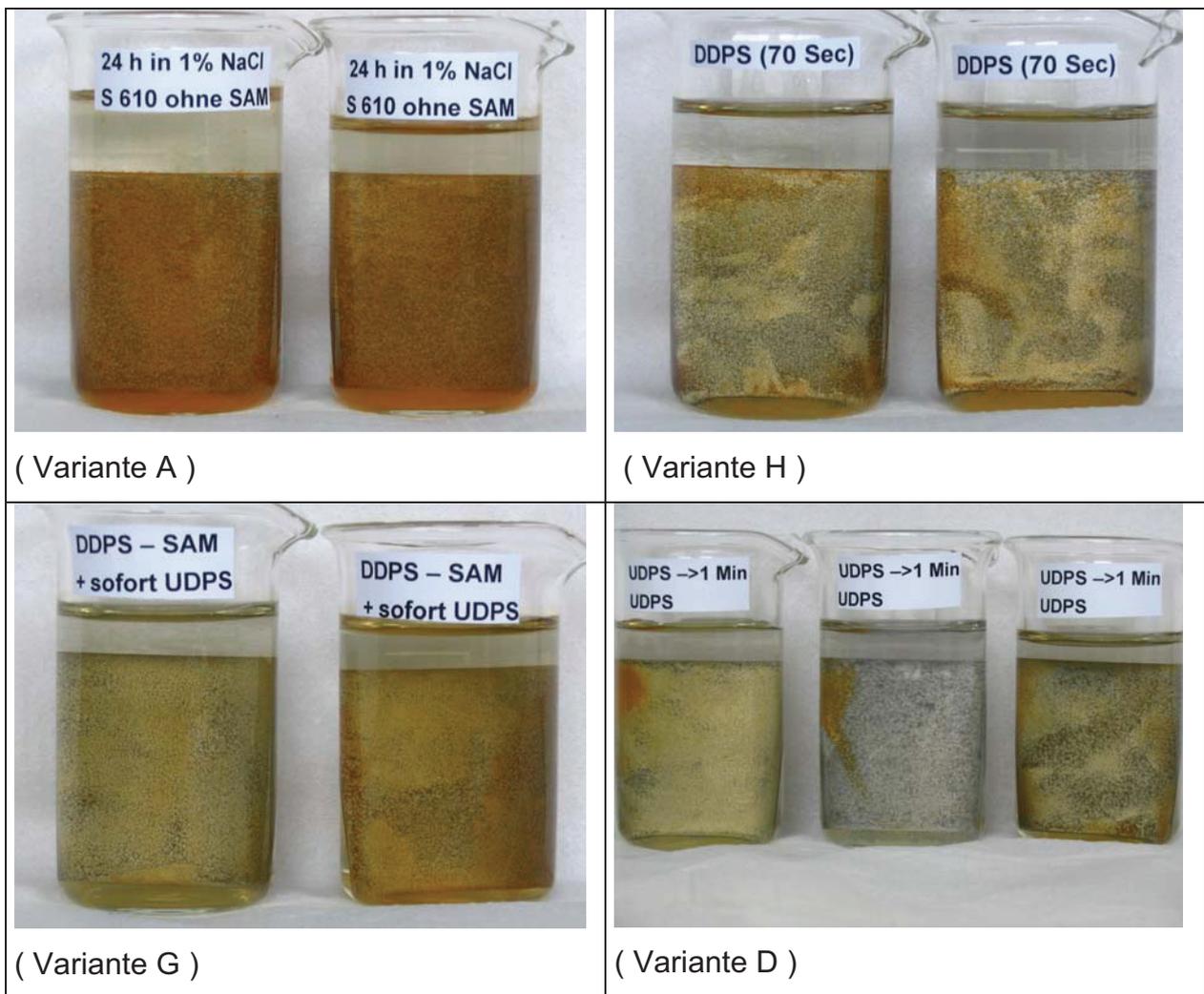
rostbildung. Relativ zur Referenz ohne SAM (Variante A) war die Geschwindigkeit der Braunrostbildung etwa um den Faktor 3 – 5 geringer.

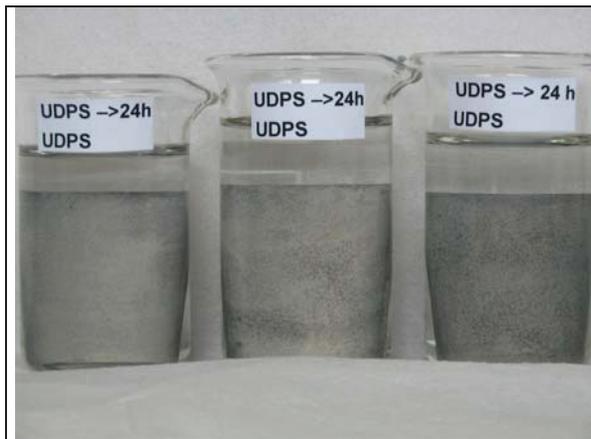
- Die Bleche mit zweifachem SAM - Tauchgang und kurzer Zwischenlagerung (ca. 1 Minute) an Luft (Varianten D und G) zeigten keine signifikant verminderte Korrosion / Braunrostbildung im Vergleich zu den Probestreifen mit einfachem SAM – Tauchgang (siehe oben) ; einzige Ausnahme ist die Variante F mit der Oligothiophenethanphosphonsäure im ersten Tauchgang (siehe unten).
- Die Bleche mit zweifachem Tauchgang und längerem Zwischenlagern an Luft (3 - 24 h) vor dem 2. Tauchgang (Varianten B, C und E) zeigten hingegen eine nochmals deutliche Reduzierung der Braunrostbildung. Im Vergleich zu SAM-Beschichtungen mit einfachem Tauchgang (DDPS oder UDPS usw.) wird die Korrosionsgeschwindigkeit hier nochmals um den Faktor 2 – 3 reduziert. Im Vergleich zur Referenz ohne SAM wurden eine Reduzierung der Korrosionsgeschwindigkeit um etwa den Faktor 10 erreicht ! Das ist gemäss den Angaben der Firma SurTec GmbH fast so gut, wie dies in Salzspühtests mit einfacher Tauchversiegelung SurTec 555 (dünner Polymerfilm) oder mit einer Beölung erreicht wurde. Derartige Nachbehandlungen von Zinkphosphatierungen (Tauchversiegelung oder Beölen) bewirkten im Salzspühtest eine Verlängerung der Standzeit um etwa den Faktor 20 - 50, was mit dem hier durchgeführten optimierten SAM – Tauchverfahren (2-facher Tauchgang) vergleichbar ist.
- Eine ähnlich hohe Effektivität der SAM – Beschichtung wurde auch durch einen Tauchgang mit der Oligothiophenethanphosphonsäure und einem kurzen (5 Minuten) Lagern an Luft vor dem 2. Tauchgang mit UDPS (Variante F) erreicht. Die Verwendung von Oligophosphonsäuren im ersten Tauchgang könnte also eine Möglichkeit sein, SAM – Beschichtungen mit optimaler Korrosionsschutzwirkung zu erzeugen, ohne dass ein längeres Zwischenlagern an Luft vor dem 2. Tauchgang (mit einfachen Phosphonsäuren wie z.B. UDPS) erforderlich ist.

Erläuterungen und erste Erklärungsversuche dieser Ergebnisse werden in den Kapiteln 6 und 7 (Zusammenfassung und Diskussion sowie Ausblick) gegeben.

Zur Darstellung der Ergebnisse werden hier in Tabelle 6 einige wichtige Bilder mit SAM – beschichteten Blechen nach 24 h Dauertauchversuch in 1% NaCl gezeigt :

Tabelle 6 : Zinkphosphatierte Karosseriestahlbleche (3 x 4 cm² / SurTec 610 mit beschleunigter Dickschicht) mit verschiedenen SAM – Beschichtungen nach 24 h Dauertauchversuch in 1 % NaCl.





(Variante C)



(Variante B)



(Variante E)



(Variante F)

Mit ähnlich aufgebauten Versuchsserien (Dauertauchversuche in 1% NaCl) mit verschiedenen SAM – Beschichtungen (je SAM 2 - 4 Proben) ergab sich für zinkphosphatierten Karosseriestahl (SurTec 610 / beschleunigte Dickschicht) folgendes Gesamtbild, das in Tabelle 7 qualitativ zusammengefasst wurde. Die Effektivität des DDPS – SAM als Referenz und der noch effektiveren Beschichtungen mit 2-fachem Tauchgang (inkl. Zwischenlagern an Luft) konnte in weiteren Versuchsserien bestätigt und gut reproduziert werden.

Tabelle 7 : Effektivität von SAM – Beschichtungen im Blankkorrosionsschutz auf zinkphosphatiertem (SurTec 610) Karosseriestahl im Vergleich zu Referenzblechen ohne SAM .

SAM – Beschichtung	Zusätzliche Korrosionsinhibierung (Performance) relativ zu Referenz ohne SAM (vgl. Legende unten)	Kommentar
DDPS – SAM (50 oder 60 Sek. Tauchen bei 45 ⁰ C mit 0.5 x 10 ⁻⁴ M DDPS-K / 20 % EtOH)	1	Grund für besonders gute Effektivität des DDPS – SAM noch unklar.
DDPS – SAM (+ 1 Tag Stehen an Luft) + anschliessend 1 Min. Tauchen in 10 ⁻³ M UDPS /15% EtOH/ 45 ⁰ C	2	Grund für besonders hohe Effektivität vgl. Kapitel 6 Zusammenfassung und Diskussion .
DDPS – SAM (+ 1 Minute Stehen an Luft) + anschliessend 1 Min. Tauchen in 10 ⁻³ M UDPS /15% EtOH/ 45 ⁰ C	1 (!)	Nicht besser als einfacher Tauchgang mit DDPS ! Versuch zeigte, dass längeres Zwischenlagern an Luft für besonders hohe Effektivität der SAM-Beschichtung erforderlich war (vgl. obiger Versuch) !
Zweimaliges Tauchen mit UDPS – Lösung (1 Min. Tauchen in 10 ⁻³ M Lsg. + 5x10 ⁻⁴ M KOH in 15 % Ethanol bei 45 ⁰ C) und 24 h Zwischenlagern an Luft	2	Erklärungsversuch für besonders hohe Effektivität (vgl. Kapitel Zusammenfassung und Diskussion).
2 x Tauchen (je 50 Sek.) bei 45 ⁰ C in 0.5 x 10 ⁻⁴ M DDPS-K / 20 % EtOH; dazwischen 20 h Stehen an Luft	1 – 2	Grund für besonders hohe Effektivität vgl. Kapitel Zusammenfassung und Diskussion

DDPS – SAM plus 3 Sek. Tauchen in 10^{-4} M Anilin-Trimer / Aceton (ohne Nachspülen).	1	
SAM mit 10^{-3} M Oligothiophenethanphosphonsäure (1 Min. Tauchen bei 45° C / 70% EtOH / pH 4)	0 – 1	Nur geringfügige Verbesserung im Vergleich zur Referenz ohne SAM
SAM mit 10^{-3} M Oligothiophenethanphosphonsäure (1 Min. Tauchen bei 45° C / 70% EtOH / pH 4) plus anschliessend nach 5 Minuten Lagern an Luft 2. Tauchgang in UDPS – Lösung	2	Grund für besonders hohe Effektivität durch 2. Tauchgang (vgl. Kapitel 6 mit Zusammenfassung und Diskussion).
TABOPS – SAM (90 Sek. in 2×10^{-4} M Lsg. / 30 % Ethanol / 45° C)	-1	Eher verstärkte Korrosion (wegen elektroaktivem Effekt der Anilintrimer – Einheit ?)
HMDTMPS – SAM [Molekülstruktur siehe Abb. 11 in Kap. 4.3] (1 Min. in 4×10^{-4} M Lsg. / 15 % Ethanol / mit HClO_4 auf pH 4.5 eingestellt / 45° C).	0	Vermutlich keine dichte und geschlossene SAM – Schicht !
1. HMDTMPS – SAM wie vor 2. UDPS – Tauchgang (1 Min. / siehe unten)	1	Nicht besser als ein einfacher SAM - Tauchgang mit z.B. DDPS oder UDPS
50 Sek. Tauchen in 0.5×10^{-3} M DETPMPS (auf pH 4.5) / 45° C / 15 % EtOH	0	Vermutlich keine dichte und geschlossene SAM – Schicht !
50 Sek. Tauchen in 0.5×10^{-3} M DETPMPS (auf pH 4.5) / 45° C / 15 % EtOH / nach 16 h an Luft 2. Tauchgang mit UDPS (s. u.)	1	Insgesamt auch nicht besser als ein DDPS – SAM oder UDPS – SAM allein !

DDPS – SAM (100 Sek. Tauchen bei 45 ⁰ C mit 0.5 x 10 ⁻³ M DDPS-K / 20 % EtOH)	1	
HEDPS – SAM (Etidronsäure / entspricht SurTec 581 // 1 Min. Tauchen in 5 x 10 ⁻⁴ M HEDPS / pH 4.5)	0	
TTHPS – SAM (70 Sek. Tauchen in 10 ⁻³ M TTHPS / 50% Ethanol / 45 ⁰ C)	0	
DHUPS – SAM (1 Min. Tauchen in 10 ⁻³ M DHUPS / 15 % Ethanol / 45 ⁰ C / pH 4,5)	0 - 1	Nur minimale Verbesserung ggü. Referenz ohne SAM
UDPS – SAM (1 Min. Tauchen in 10 ⁻³ M Lsg. + 5x10 ⁻⁴ M KOH in 15 % Ethanol bei 45 ⁰ C).	1	Evtl. bereits etwas vermehrt punktuelle Korrosion (analog Lochfrass).
BBPS – SAM (1 Min. Tauchen in 10 ⁻³ M BBPS-K / 20 % Ethanol / 45 ⁰ C / pH 4,5)	0 - 1	Leichte Verbesserung ggü. Referenz ohne SAM ; etwas weniger effektiv als DDPS – SAM.

Legende : -2 = deutlich stärkere Korrosion / Braunrostbildung

-1 = leicht erhöhte Korrosion / Braunrostbildung

0 = kein signifikanter Unterschied ggü. der Referenz ohne SAM

1 = deutlich erkennbar verbesserte Korrosionsinhibierung

2 = sehr starke zusätzliche Korrosionsinhibierung

B) Dickschicht – Zinkphosphatierung mit SurTec 610

Zur Ergänzung zu den oben beschriebenen Dauertauchversuchen in 1% NaCl wurde eine analoge Versuchsreihe mit Karosseriestahlblechen (3 cm x 4 cm / entfettet) nach Dickschicht – Zinkphosphatierung durchgeführt (7 Min. Tauchen bei 95⁰ C in

verdünnter SurTec 610 A – Lösung [70 ml Surtec 610 A pro Liter]). Nach Herstellerangaben beträgt das Schichtgewicht der erzeugten Phosphatschicht hier 20-30 g / m² , was einer Schichtdicke von ca. 7 – 10 µm entspricht.

Folgende SAM – Beschichtungen wurden getestet (je 3 Bleche) :

- I.) Referenzbleche ohne SAM
- II.) Bleche mit DDPS – SAM (1 Min. Tauchen in 0.5×10^{-3} M DDPS-K / 20% EtOH / 45⁰ C)
- III.) Tauchen in DDPS-Lösung wie vor (Variante II) und dann zusätzlich nach kurzem Lagern an Luft 2. Tauchgang in UDPS – Lösung (10^{-3} M UDPS / 0.5×10^{-3} M KOH / 15 % EtOH / 45⁰ C).

Ergebnis : Im Vergleich zu den Referenzproben ohne SAM (Variante I) zeigten die Bleche mit DDPS – SAM nach 5 h Tauchversuch in 1 % NaCl eine leicht reduzierte Braunrostbildung. Die Proben mit 2 – fachem Tauchen (Variante III) zeigten auch nach 5 h noch keine sichtbare Braunrostbildung !

Nach 24 h Dauertauchversuch waren alle Proben der Varianten I.) und II.) vollständig mit Braunrost belegt, während die 3 Probebleche mit 2-fachem Tauchgang [Variante III.] nur eine geringe Braunrostbildung zeigten !

Insgesamt sind diese Ergebnisse mit der Dickschicht – Zinkphosphatierung also in Bezug auf die Effektivität der SAM – Beschichtungen ähnlich wie bei der umfangreich untersuchten Zinkphosphatierung im beschleunigten Dickschicht – Verfahren (siehe oben), sodass auf weitere Versuchsserien mit dieser Dickschicht – Phosphatierung verzichtet wurde.

C) Dünnschicht – Zinkphosphatierung mit SurTec 610

Analog den Dickschicht-Verfahren wurde eine Versuchsserie mit der Dünnschicht – Zinkphosphatierung durchgeführt. Dazu wurden entfettete Karosseriestahlbleche (3

cm x 4 cm) 7 Minuten bei 80⁰ C in folgende Phosphatierlösung getaucht : 50 ml SurTec 610 A + 35 ml SurTec 610 B + 1.0 g Harnstoff pro Liter Lösung (mit VE – Wasser aufgefüllt).

Nach Herstellerangaben beträgt das Gewicht der erzeugten Phosphatschichten hier 2 - 6 g / m² , was einer Schichtdicke von ca. 1 – 2 µm entspricht.

In einer analogen Versuchsreihe mit je 3 Testbleche pro SAM-Beschichtung zeigten mit DDPS – SAM beschichtete Probebleche und die Bleche mit 2-fachem Tauchgang (vgl. Angaben oben in Abschnitten A und B zur Dickschicht-Zinkphosphatierung) eine leicht verringerte Braunrostbildung im Vergleich zu den Referenzblechen ohne SAM. Die Unterschiede waren hier allerdings deutlich geringer als bei den Dickschicht - Zinkphosphatierungen. Insgesamt war die zusätzliche Korrosionsinhibierung durch eine SAM – Beschichtung bei den Dickschichtverfahren (beschleunigte Dickschicht oder Dickschicht) wesentlich ausgeprägter als bei der hier untersuchten Dünnschicht – Zinkphosphatierung.

5.1.6 Karosseriestahl mit technischen Zink–Mangan-Phosphatierungen

Bei Dauertauchversuchen in 1 % NaCl mit Karosseriestahlblechen und technischen Zink-Mangan-Phosphatierungen im Spritz- oder Tauchverfahren (Gardobond 26 S bzw. 26 T / W42 / OC / Grösse 10,5 cm x 19 cm / Schichtgewicht 2 bzw. 3 g pro m² , was einer Schichtdicke von ca. 1 µm entspricht) mit verschiedenen SAM – Beschichtungen (DDPS , UDPS) ergab sich in keinem Fall eine signifikante Verbesserung des Blankkorrosionsschutzes durch die SAM – Beschichtung (im Vergleich zu Referenzblechen ohne SAM). Somit scheinen diese Varianten der Zinkphosphatierung für eine Optimierung mittels SAM – Beschichtung weniger geeignet, obwohl Kontaktwinkelmessungen (z.B. mit DPS oder mit BBPS – SAMs) auch auf diesen Oberflächen eine erfolgreiche SAM – Bildung anzeigten.

Der Grund dafür liegt wahrscheinlich auch hier in einer unvollständigen Abdeckung von Defekten der Stahloberfläche durch diese Dünnschicht – Zinkphosphatierungen (Schichtdicke ca. 1µm).

Unklar ist derzeit noch, ob die Manganmodifizierung dieser Zinkphosphatierungen ebenfalls noch einen (vermutlich eher negativen) Effekt auf die Wirksamkeit von SAM – Schichten hat.

Vermutlich kann der Korrosionsschutz in Verbindung mit einigen hochwertigen Lackierungen durch SAMs auch hier geringfügig verbessert werden, da reaktive SAM - Kopfgruppen die Lackhaftung optimieren können, woraus auch eine reduzierte Lackunterwanderung beim Korrosionsvorgang resultiert (vgl. Erläuterung zum Wirkmechanismus von SAMs in Kap. 6 / Abschnitt Vorbemerkungen).

In einem externen Salzsprühtest mit Ritz nach KTL – Beschichtung durch einen Industriepartner konnte mit dieser Vorpassivierung durch SAMs allerdings keine Verbesserung der Lackunterwanderung am Ritz beobachtet werden (vgl. Kap. 5.4.1).

5.2 Dauertauchversuche in 1% NaCl mit Tauchversiegelung SurTec 555

Analog den Versuchserien mit unlackierten Stahlblechen wurden Versuchserien an Karosseriestahlblechen mit Tauchversiegelung (SurTec 555) durchgeführt. Da sich bei den Blankkorrosionstests die Zinkphosphatierung mit SurTec 610 (beschleunigtes Dickschichtverfahren mit entfetteten Blechen der Grösse 3 cm x 4 cm; vgl. Angaben bei 5.1.) für eine nachfolgende SAM – Beschichtung als gut geeignet erwiesen hatte, wurde diese Methode für Korrosionsuntersuchungen mit lackierten Blechen als Standard beibehalten. Neben Referenzblechen ohne SAM sollten auch hier mehrere erfolgversprechende SAM – Schichten getestet werden, um zu prüfen, ob sich die Ergebnisse der Blankkorrosionstests auch auf Bleche mit organischen Beschichtungen / Lackierungen übertragen lassen.

Es wurden analog den Blankkorrosionsversuchen entfettete Karosseriestahlbleche (Grösse 3 cm x 4 cm) zinkphosphatiert (beschleunigte Dickschicht mit SurTec 610 ; vgl. Kap. 5.1.5).

Dann erfolgte die jeweilige SAM – Beschichtung (näheres siehe Versuchsangaben) und am Ende wurde mit der kommerziell erhältlichen Tauchversiegelung SurTec 555 jeweils wie folgt mit einem organischen Polymerfilm versiegelt :

30 Sekunden Tauchen in 25 % ige SurTec 555 – Lösung (mit VE-Wasser verdünnt, mit 25% Ammoniaklösung auf pH 8-9 eingestellt) bei RT , 5 Minuten Vortrocknen an Luft und anschliessend 10 Minuten Trocknen / Aushärten des Polymerfilmes im Trockenschrank bei 80° C.

In einem Vorversuch wurden jeweils 2 zinkphosphatierte Bleche zum Vergleich ohne SAM-Beschichtung einem Dauertauchversuch in 1% NaCl (+ Acetatpuffer wie vor) unterzogen mit folgenden Beschichtungen :

- A) ohne Tauchversiegelung
- B) einfache Tauchversiegelung mit SurTec 555
- C) zweimalige Tauchversiegelung mit SurTec 555

Das Ergebnis nach 48 h Dauertauchversuch in 1% NaCl :

Die phosphatierten Bleche ohne Versiegelung A) waren komplett mit einer Braunrostschicht belegt (Beginn der sichtbaren Braunrostbildung bereits nach 3 - 4 h), die Bleche mit einfacher Tauchversiegelung B) zeigten eine leichte / beginnende Braunrostbildung und die beiden Bleche mit zweifacher Tauchversiegelung C) zeigten fast keine erkennbare Braunrostbildung (vgl. Abb. 18 unten).



Abb. 18 : Karosseriestahlbleche (3 cm x 4 cm) nach Zinkphosphatierung (beschleunigte Dickschicht mit SurTec 610) nach 48 h Dauertauchversuch in belüfteter 1% NaCl. Rechts die beiden Bleche ohne Versiegelung, in der Mitte mit einfacher Versiegelung (SurTec 555) und links die beiden Bleche mit zweifacher Tauchversiegelung.

Nach Herstellerangaben (SurTec Deutschland GmbH) hält die reine Zinkphosphatierung im Salzsprühtest nur 1 – 3 h , mit nachfolgender Beölung 50 - 100 h und mit einer Tauchversiegelung (Surtec 555) 30 - 40 h .

Insofern entsprechen die Ergebnisse des Dauertauchversuches in der Tendenz etwa den der bei der SurTec GmbH durchgeführten Versuche.

a) Erste Versuchserie mit DDPS- SAM vor der Tauchversiegelung

Als erste Prüfung, ob eine SAM – Beschichtung auf zinkphosphatiertem Stahl auch in Verbindung mit einer organischen Polymerbeschichtung (entspricht vereinfachtem Lack -Bindersystem) den Korrosionsschutz erhöht, wurden 4 zinkphosphatierte Testbleche (siehe oben) wie folgt beschichtet :

- 2 Bleche wurden ohne SAM – Beschichtung mit SurTec 555 versiegelt (näheres zur Tauchversiegelung siehe oben).
- 2 Bleche wurden mit DDPS – SAM beschichtet (1 Minute Tauchen in 0.5×10^{-3} M DDPS-K / 20% EtOH / 45° C) und anschliessend mit SurTec 555 versiegelt.

Im Dauertauchversuch in 1% NaCl ergab sich nach 72 h Tauchzeit folgendes Bild :



Abb. 19 : Zinkphosphatierter (SurTec 610 / beschleunigte Dickschicht) Karosseriestahl ohne SAM (beide rechte Bleche) und mit DDPS – SAM (beide linke Bleche) nach Tauchversiegelung SurTec 555 und 72 h Dauertauchversuch in 1% NaCl.

Der Vorversuch zeigte bereits deutlich, dass SAM – Beschichtungen eine deutliche Verbesserung des Korrosionsschutzes auch in Verbindung mit einem organischen Polymerfilm (bzw. Lack) bewirken können. Die beiden Probebleche mit DDPS – SAM (links) zeigen keine oder nur eine geringe Braunrostbildung, während die Korrosion der beiden Bleche ohne SAM (rechts) bereits stark vorangeschritten ist.

b) Zweite Versuchserie mit verschiedenen SAM-Beschichtungen vor der Tauchversiegelung

Analog zum oben beschriebenen ersten Versuch wurde eine zweite Versuchsserie mit zinkphosphatierten Karosseriestahlblechen (SurTec 610 / beschleunigte Dickschicht / 3 cm x 4 cm) mit einer Reihe verschiedener SAM – Beschichtungen und nachfolgender einfacher Tauchversiegelung (SurTec 555) durchgeführt. Dabei wurden folgende SAM – Beschichtungen untersucht (jeweils 2 - 3 Bleche) :

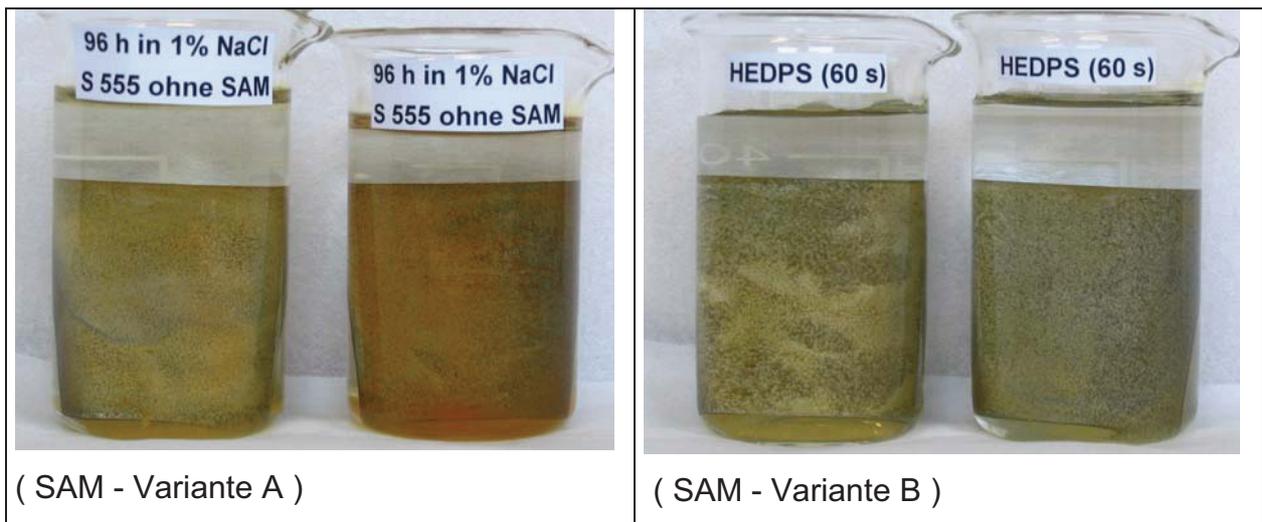
- A) Ohne SAM als Referenz
- B) HEDPS – SAM (60 Sek. Tauchen in 5×10^{-4} M HEDPS [mit KOH auf pH 4.5] bei 45° C)
- C) DDPS – SAM (70 Sek. Tauchen in 5×10^{-4} M DDPS-K / 20% EtOH / 45° C)
- D) Zweimaliges Tauchen in UDPS-Lösung (1 Min. Tauchen in 10^{-3} M UDPS [+ 5×10^{-4} M KOH] / 15% Ethanol / 45° C) mit 24 h Zwischenlagern an Luft
- E) DDPS – SAM (analog Variante C) und nach 24 h Lagern an Luft 2. Tauchgang in UDPS – Lösung (analog Variante D)
- F) 1 Min. Tauchen in 10^{-3} M Oligothiophenethanphosphonsäure (mit KOH auf pH 4 eingestellt / 70 % Ethanol) , 1 Min. Lagern an Luft und anschliessend 2.

Tauchgang mit UDPS – Lösung analog zuvor.

Alle Bleche wurden mit einer einfachen Tauchversiegelung (SurTec 555) versehen. Bei Blechen nach Variante D mit stark hydrophober Oberfläche durch den UDPS – SAM wurde der SurTec 555 – Lösung (25 %) noch 10% n-Propanol zur besseren Benetzung der Oberfläche zugegeben. Die Tauchversiegelung erfolgte wie zuvor unter 5.2.1 beschrieben.

Die Korrosionsergebnisse nach 96 h Tauchen in 1 % NaCl (+Acetatpuffer) lassen sich qualitativ wie folgt zusammenfassen :

- Wie erwartet waren die Bleche ohne SAM (Variante A) am stärksten korrodiert (vgl. Tabelle unten).
- Die Bleche mit einer einfachen SAM – Beschichtung, DDPS – SAM (Variante C) oder HEDPS – SAM (Variante B), zeigten bereits eine signifikante Korrosionsinhibierung (vgl. Abb. 20).
- SAMs mit 2 - fachem Tauchgang und längerem Zwischenlagern an Luft oder der Variante F unter Verwendung der Oligothiophenethanphosphonsäure erzielten wieder (vgl. Blankkorrosionsversuche unter Kap. 5.1) den stärksten Korrosionsschutzeffekt.



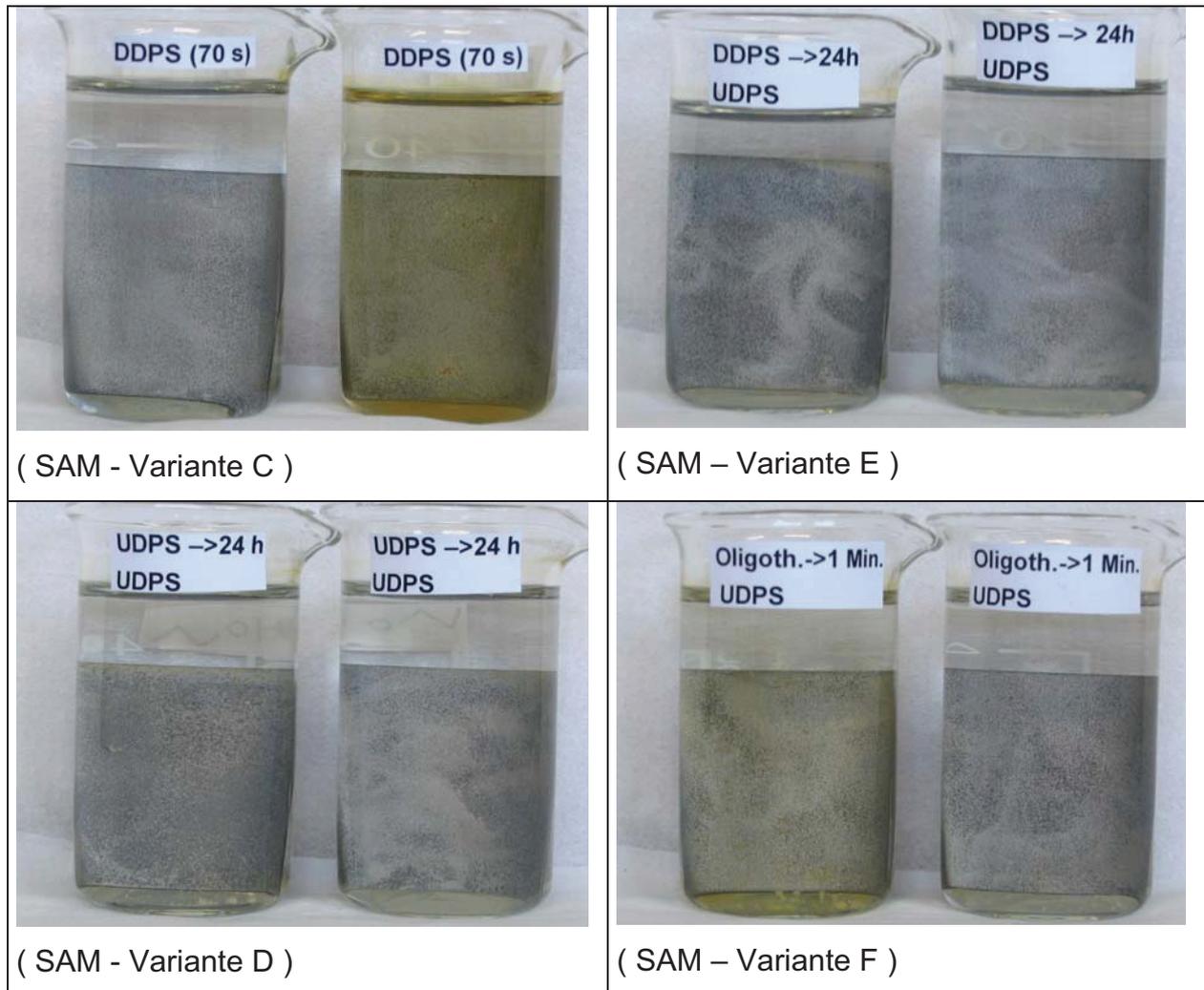


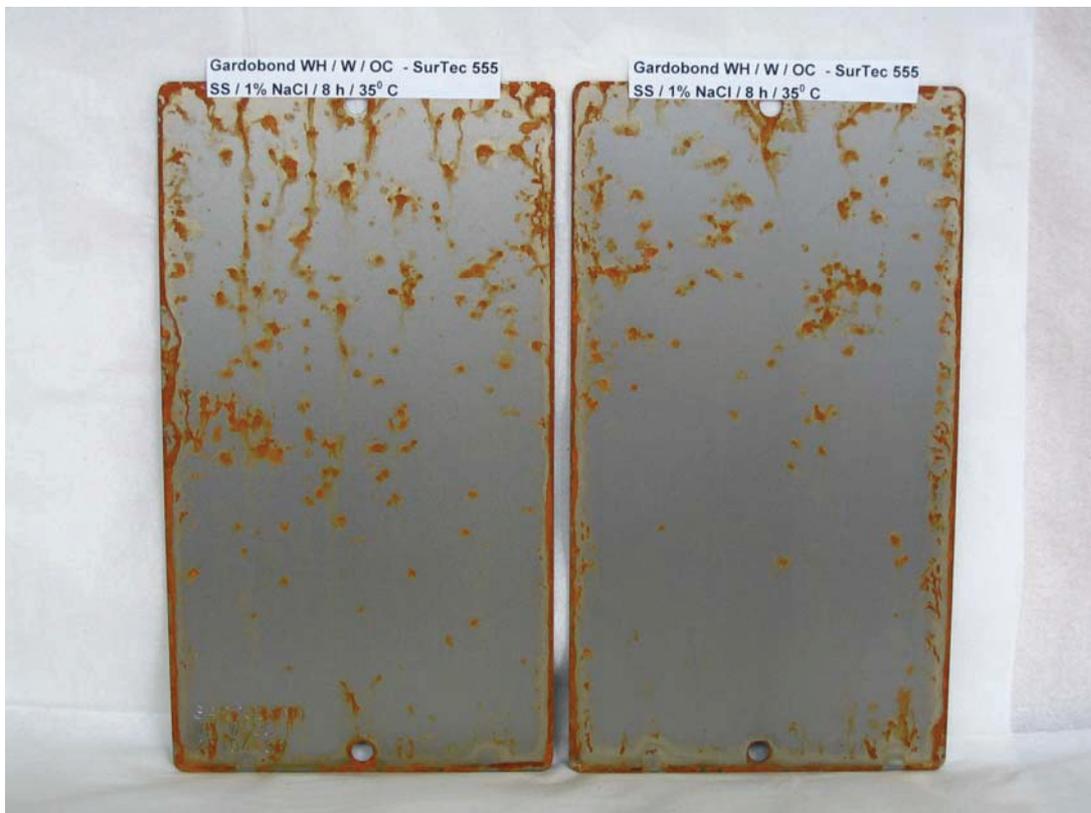
Abb. 20 : Zinkphosphatierter (SurTec 610 / beschleunigte Dickschicht) Karosserie-
stahl mit SAM – Beschichtungen und nachfolgender Tauchversiegelung nach
96 h Dauertauchversuch in 1 % NaCl

5.3 Salzsprühtests mit technischen Karosseriestahl - Prüfblechen

Am Ende der Projektlaufzeit konnte eine Salzsprühkammer mit 400 L Innenvolumen in Betrieb genommen werden (CORRO-THERM Korrosionsprüfgerät / Modell 610 der Firma Erichsen), mit der einige einfache Korrosionstests mit technischen Prüfblechen durchgeführt wurden. Dabei wurden unterschiedlich phosphatierte Karosseriestahlbleche (10,5 cm x 19 cm / Firma Chemetall Frankfurt) ohne Lackierung und mit einfacher Tauchversiegelung (Organischer Polymerfilm / SurTec 555) bei verschiedenen

Versuchsdauern einem Salzsprühnebeltest (1% NaCl) unterzogen. Anschliessend erfolgte eine optische Beurteilung der Korrosion bzw. / Braunrostbildung.

Erste einfache Salzsprühnebeltests ohne Ritz mit eisenphosphatierten Karosseriestahlblechen (Gardobond WH / W / OC) und nachfolgender Tauchversiegelung (organischer Polymerfilm / SurTec 555 ; vgl. Kap. 5.2 / 5.3) zeigten nur eine geringfügige Verbesserung des Korrosionsschutzes durch DDPS – SAM Beschichtung im Vergleich zu Referenzblechen ohne SAM (vgl. Abb. 25 / 26 unten). Die Bleche waren 8 h einem Salzsprühnebel mit 1% NaCl bei 35⁰ C ausgesetzt (Ränder und Rückseite waren nicht abgeklebt worden).



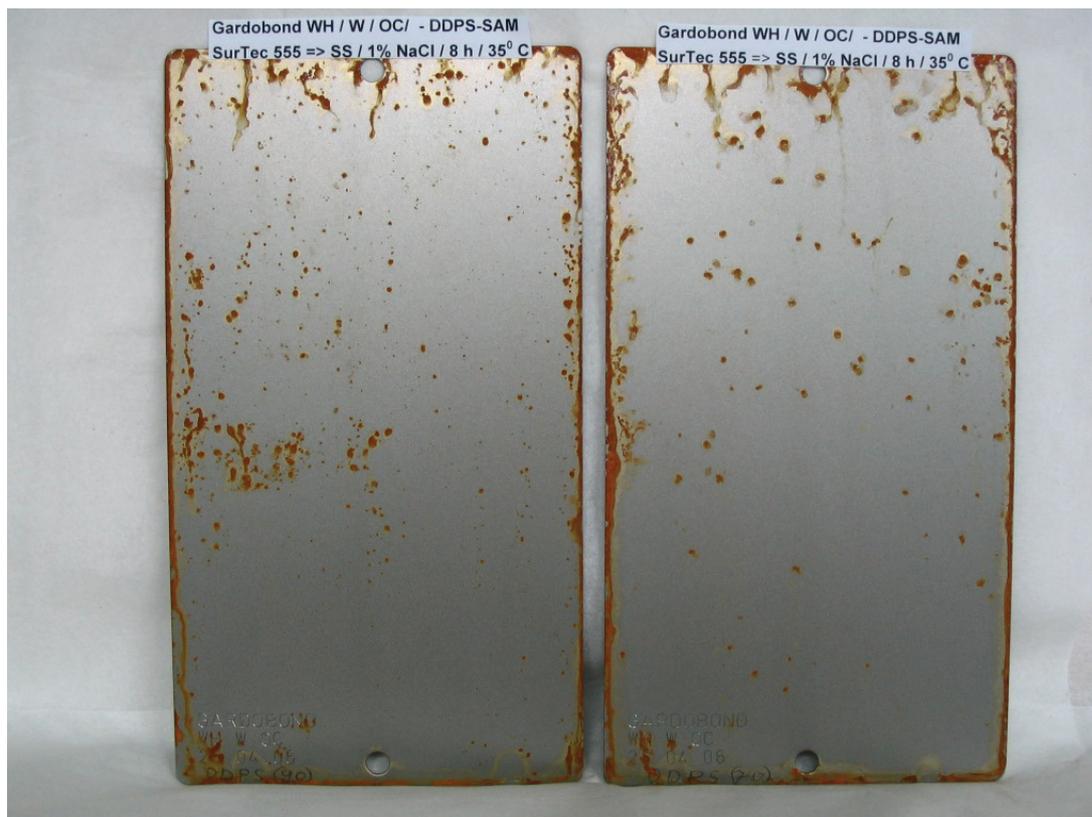


Abb. 25+26 : Eisenphosphatierte Karosseriestahlbleche ohne und mit DDPS – SAM und Tauchversiegelung SurTec 555 nach 8 h Salzsprühtest (1 % NaCl und bei 35° C).

5.4 Externe Korrosionstests bei Industriepartnern

5.4.1 Salzsprühtests bei PPG Industries Lacke GmbH nach KTL – Beschichtung

Als Teil der Untersuchungen von SAM – beschichteten Stahlblechen wurden auch einzelne Standardkorrosionstests nach KTL – Beschichtung bei externen Industriepartnern durchgeführt.

Bei dieser Testserie wurden unterschiedlich phosphatierte Karosseriestahl – Testbleche zunächst am Karl-Winnacker Institut (KWI) mit verschiedenen SAM – Beschichtungen versehen. Anschliessend wurde bei PPG Industries Lacke GmbH eine KTL – Lackierung aufgebracht (PPG Powercron 6200) und ein Standard - Salzsprühtest mit Ritz über 240 h durchgeführt. Dabei wurde insbesondere die Unterwanderung der Lackierung (X – förmiger Ritz [0.2 mm]) untersucht.

Tabelle 8 beschreibt den Grad der Unterwanderung am Ritz nach 240 h Salzsprühtest für verschiedene SAM – Beschichtungen (je 3 Bleche pro SAM - Variante). Als Testbleche wurden Karosseriestahlbleche (10,5 cm x 19 cm) mit technischer Eisenphosphatierung (Spritzverfahren) und Karosseriestahlbleche (10,5 cm x 19 cm) mit technischer Zinkmanganphosphatierung (Spritzverfahren) der Firma Chemetall (Frankfurt am Main) verwendet .

Tabelle 8 : Korrosionsergebnisse (Unterwanderung am Ritz) des Salzsprühtests nach KTL - Lackierung (PPG Industries Lacke GmbH)

Unterwanderung am Ritz [0.2 mm] bei KTL – Beschichtung nach 240 h Salzsprühtest	
Fe – Phosphatiert (Gardobond WH / W / OC)	Zinkmangan – Phosphatiert (Gardobond 26 S / W42 / OC)
Ohne SAM 1.0 mm / 1.1 mm / 1.1 mm	Ohne SAM 0.3 mm / 0.4 mm / 0.4 mm
DDPS – SAM 0.8 mm / 1.1 mm / 1.0 mm	DDPS – SAM 0.3 mm / 0.4 mm / 0.4 mm
TABOPS – SAM 0.8 mm / 0.9 mm / 0.9 mm	TABOPS – SAM 0.4 mm / 0.4 mm / 0.4 mm
HMDTMPS – SAM 0.7 mm / 1.0 mm / 0.9 mm	Oligothiophenethanphosphonsäure – SAM 0.4 mm / 0.5 mm / 0.5 mm

Die Ergebnisse der Salzsprühtests bei der Firma PPG Industries Lacke GmbH lassen sich wie folgt zusammenfassen :

- I.) SAM – Beschichtungen auf zinkmanganphosphatiertem Stahl (Dünnschicht mit ca. 1 µm Schichtdicke) mit nachfolgender KTL – Lackierung scheinen keine signifikante Verbesserung des Korrosionsschutzes zu bewirken. Kontaktwinkel-messungen nach einem Tauchgang in DPS – Lösung hatten eine SAM – Bil-

dung auf dieser Phosphatierung angezeigt (hydrophobe Oberfläche). Bei der relativ geringen Schichtdicke von ca. 1 µm der Phosphatschicht werden die Fehlstellen der Stahloberfläche vermutlich nicht ausreichend effektiv abgedeckt (Poren und Fehlstellen der Phosphatschicht), so dass durch SAM – Beschichtungen kein stark verbesserter Schutzeffekt erzielt wird.

II.) SAM – Beschichtungen (DDPS, HMDTMPS etc.) auf Karosseriestahlblechen mit der technischen Eisenphosphatierung (Gardobond WH / W / OC) scheinen in Kombination mit KTL zu einer geringfügigen Verbesserung des Korrosionsschutzes führen zu können; vgl. Kap. 5.2 und 5.3 .

Bei Dauertauchversuchen in 1% NaCl ohne Lackierung hatten DDPS - SAMs auf eisenphosphatierten Karosseriestahlblechen zu keiner erkennbaren Reduzierung der Blankkorrosion geführt (vgl. Kap. 5.1.4)

5.4.2 Korrosionstests durch Industriepartner Leist Oberflächentechnik

Eine Serie von Stahl – Testblechen mit industrieller Phosphatierung wurde nach SAM – Beschichtung am KWI bei der Firma Leist Oberflächentechnik zunächst mit einer KTL – Lackierung versehen mit anschliessendem Klimawechseltest.

Es wurden je 3 Bleche pro SAM - Beschichtungsvariante mit folgender Behandlungsabfolge hergestellt.

Die Testbedingungen beim Klimawechseltest waren wie folgt :

- | | |
|-------|---|
| I.) | 4 h Salzsprühnebelprüfung (ISO 9227 – NSS) |
| II.) | 4 h Lagerung bei Normalklima (DIN 50014-2 einschl. Abkühlphase) |
| III.) | 16 h Feucht – Wärmelagerung (ISO 6270-2 – CH) |
| IV.) | 5 Zyklen 1) bis 3) |
| V.) | 48 h Normalklima DIN 50014-23/50-2 |
| VI.) | Testende nach 8 Wochen (40 Zyklen) |

Am KWI wurden folgende SAM – Beschichtungen auf die industriell phosphatierten Bleche (10 cm x 10 cm) aufgebracht :

Tabelle 9 : Verschiedene SAM – Beschichtungen auf Stahlblechen (10 cm x 10 cm) mit einer industriellen Phosphatierung als Vorbehandlung zur anschließenden industriellen KTL – Beschichtung.

Nr.	Bezeichnung des SAM
SAM 1	DDPS –SAM (Molekülstruktur vgl. Abb. 12)
SAM 2	TTHPS – SAM (Molekülstruktur vgl. Abb. 9)
SAM 3	TABOPS – SAM (Molekülstruktur vgl. Abb. 10)
SAM 4	Neue Versuchsvariante mit Oligomeren
SAM 5	BBPS – SAM (Molekülstruktur vgl. Abb. 12)
SAM 6	Oligothiophenethanphosphonsäure (Molekülstruktur vgl. Abb. 10)
SAM 7	HMDTMPS – SAM (Dequest 2054) (Molekülstruktur vgl. Abb. 11)
SAM 8	Neue Versuchsvariante mit DDPS und UDPS
SAM 9	UDPS – SAM (Molekülstruktur vgl. Abb. 12)

Die Ergebnisse des Klimawechseltests lassen sich wie folgt zusammenfassen :

Nach 8 Wochen Wechseltestbelastung war auf allen ungeritzten KTL – Oberflächen der Bleche keine erkennbare Korrosion eingetreten, sodass keine Wirkung von SAMs auf die Flächenkorrosion gezeigt werden konnte.

Bei den vorgeschädigten KTL – Oberflächen mit Ritz waren hingegen deutliche Korrosionserscheinungen aufgetreten, sodass hier der Schutzeffekt von SAM – Beschichtungen untersucht werden konnte.

Die meisten SAM – Beschichtungen (vgl. Tabelle oben) bewirkten eine deutliche Verzögerung der Grundmetallkorrosion (Stahl) in der Ritzspur sowie eine erhebliche Verminderung der Lackunterwanderung an den Ritzkanten im Vergleich zu Referenzblechen ohne SAM (nach 40 Zyklen Klimawechseltest wie oben beschrieben).

So konnte die Grundmetallkorrosion (Stahl) in der Ritzspur von ca. 30 % (Relativer Anteil an Flächenrost) bei Referenzblechen ohne SAM mit mehreren SAM – Beschichtungen auf 15 – 20 % reduziert werden. Die Bestimmung der Lackunterwanderung an den Ritzkanten erfolgte nach ISO 4628-8 6.1 (2) mit einer entsprechenden Angabe der Unterwanderung d in mm. Im Vergleich zu Referenzblechen ohne SAM

($d = 0.17 \text{ mm}$) konnte die Unterwanderung (d) mit allen verwendeten SAMs signifikant (auf Werte im Bereich von $d = 0.05 - 0.10 \text{ mm}$) reduziert werden, wobei die verschiedenen SAMs unterschiedliche Effektivitäten zeigten.

Rückfragen zu weiteren Details bezüglich dieser Korrosionstests und der zugehörigen Ergebnisse können direkt an die Firma Leist Oberflächentechnik (Abteilung Forschung und Entwicklung in Bad Hersfeld) gestellt werden.

6 Zusammenfassung und Diskussion

Im Verlauf der Projektarbeiten konnte gemäss den Zielsetzungen des Forschungsantrages gezeigt werden, dass verschiedene unvernetzte oder vernetzte SAM – Beschichtungen unter technisch vorteilhaften Bedingungen aufgebracht werden können. Weiter wurde gezeigt, dass SAMs auf hochwertig passivierten Stahloberflächen (siehe Tabelle 10 unten) zu einer deutlichen Verbesserung des Korrosionsschutzes von Stahlblechen mit und ohne Lackierung führen können.

Wichtige Vor- und Grundlagenuntersuchungen wie elektrochemische Polarisierung, Kontaktwinkelmessungen, Untersuchungen der Ätzwirkung des SAM – Tauchprozesses auf die Passivschicht, die Elektropolymerisation von SAM – Kopfgruppen oder die verschiedenen Möglichkeiten der Passivierung wurden bereits in den ersten Kapiteln des Berichtes ausführlich beschrieben (vgl. auch [2, 3]), so dass hier nicht mehr darauf eingegangen werden soll.

Im Zentrum der weiterführenden Untersuchungen in diesem Projekt standen die beiden folgenden Anwendungsfragen :

- I.) Welche Art der Passivierung von unlegiertem Stahl ist für die Verbesserung des Korrosionsschutzes durch eine SAM – Beschichtung am besten geeignet ?
- II.) Welche SAM – Beschichtungen auf passiviertem Stahl führen zu einem optimalen Korrosionsschutz ?

6.1 Erste Frage [siehe I.] nach den geeigneten Passivierungen

Für den Blankkorrosionsschutz von unlegiertem Stahl (z.B. St 37) erwies sich das vielfach verwendete Tauchen in 10% HNO_3 als geeignete Vorbehandlung, was bereits im Vorläuferprojekt gezeigt wurde [1-3] . Hier konnte erstmals gezeigt werden, dass SAM – Beschichtungen (z.B. DDPS – SAM) nach dieser Vorbehandlung auf unlegiertem Stahl (St 37) zu einer deutlichen Reduzierung der Blankkorrosion führen). Dies war insbesondere wegen der bekannten Fehlstellenproblematik von unlegiertem Stahl nicht unbedingt zu erwarten gewesen. Da unlegierter Stahl neben Eisen verschiedene weitere Elemente (Kohlenstoff, Silizium, Mangan etc.) als "Verunreinigungen" enthält, weisen die meisten Passivschichten Mikrodefekte auf, die sich später unter Korrosionsbedingungen zu aktiven lokalen Zentren der anodischen Eisenauflösung entwickeln können (analog dem Lochfrassmechanismus). Dies führt erwartungsgemäss bei einer Phosphonsäure - SAM–Beschichtung dazu, dass gerade diese Defektstellen ungeschützt bleiben und hier dann eine entsprechend verstärkte lokale Eisenauflösung stattfindet.

Das Resultat ist dann das Ausbleiben eines verbesserten Blankkorrosionsschutzes durch die SAM – Beschichtung oder sogar eine verstärkte Korrosion. Bei manchen Passivierungen war dies sogar durch eine Vielzahl winziger Punktdefekte mit Braunrost optisch erkennbar (vgl. z.B. Nittal – Passivierung in Kap. 5.1.3), was mit dieser Deutung des Defekt - Mechanismus im Einklang steht.

Die Entdeckung, dass SAM – Beschichtungen (z.B. DDPS-SAM) nach Passivierung des Stahls in 10% iger Salpetersäure zu einem verbesserten Blankkorrosionsschutz führen, war wegweisend für die weitere Entwicklung von SAMs mit optimierter Korrosionsschutzwirkung. Aus früheren Untersuchungen im Vorläuferprojekt war bereits bekannt [1], dass diese Art der Passivierung bereits allein einen relativ guten Korrosionsschutz erreicht. So war z.B. bei einem Klimawechseltest nach KTL – Lackierung bei einem Industriepartner aufgefallen, dass diese Passivierung etwa gleichwertig mit der heute in der Automobilindustrie üblichen Triaktionen – Phosphatierung ist und zu den effektivsten Konversionsschichten auf Stahl überhaupt gehört.

Dies erklärt, warum SAM – Beschichtungen bei dieser Passivierung erfolgreich waren, aber auf vielen anderen untersuchten Passivschichten (Oxidschichten oder Phosphat-schichten) keine Verbesserung des Korrosionsschutzes beobachtet wurde.

Wegen des hohen Verbrauches an Salpetersäure, der starken Metallauflösung mit Ätzung der Stahloberfläche sowie der starken Entwicklung nitroser Gase ist diese Passivierungsmethode mit Tauchen in 10% HNO₃ allerdings für einen technischen Einsatz im Normalfall nicht geeignet.

Das Erfolgsrezept ist somit einfach :

Auf die mit den aktiven Defekten behaftete Stahloberfläche muss zuerst eine hochwertige Konversionsschicht oder eine andere geeignete Schutzschicht aufgebracht werden, z.B. durch Verzinken oder mit Zinn (Weissblech), so dass die Defekte blockiert sind. Erst dann kann die darauf gebildete SAM – Schicht zu einer weiteren Verbesserung des Blankkorrosionsschutzes oder Korrosionsschutzes des Grundmetalles (an unbeschädigter Lackierung) führen, ähnlich wie dies z.B. von Duplex – Beschichtungen und anderen Mehrschichtsystemen bekannt ist.

Bei einer weniger effektiven Vorpassivierung der Stahloberfläche ist eine verbesserte Lackhaftung einschliesslich einer Inhibierung der Lackunterwanderung durch SAM – Beschichtungen möglich. Hinzu kommt bei vernetzten SAMs evtl. noch eine zusätzliche Stabilisierung der Passivschicht, was das Korrosionsverhalten ebenfalls günstig beeinflussen kann.

Somit musste nach weiteren defektfreien Passivierungsmethoden gesucht werden, wobei der Schwerpunkt auf kostengünstigen und technisch vorteilhaften Methoden lag. Die Suche führte zu Versuchen mit verschiedenen Eisen- und Zinkphosphatierungen als Vorbeschichtung für eine nachfolgende SAM - Bildung.

Die meisten Dünnschicht – Phosphatierungen (< 2 µm Schichtdicke) zeigen keinen deutlich verbesserten Korrosionsschutz mit SAM, was wohl am besten mit einer unzureichenden Abdeckung der besagten Fehlstellen der Stahloberfläche erklärt werden kann (vgl. Tabelle 10 unten).

Dagegen zeigten Dickschicht – Phosphatierungen (SurTec 610 / 4 – 10 µm Schichtdicke) mit verschiedenen SAM – Beschichtungen eine wesentliche Verbesserung des Blankkorrosionsschutzes als auch dem Korrosionsschutz in Verbindung mit einer nachfolgenden Tauchversiegelung (SurTec 555 / organischer Polymerfilm).

Da durch geeignete SAMs (z.B. mit reaktiven Kopfgruppen) ganz allgemein die Lackhaftung verbessert und damit auch die Lackunterwanderung reduziert wird (vgl. Mechanismus A in obigem Abschnitt Vorbemerkungen zu Kapitel 6), ist grundsätzlich bei allen Passivierungen (hochwertig abdeckende Dickschichten oder auch die weniger effektiven Dünnschichten) in Verbindung mit hochwertigen Lackierungen eine Verbesserungen des Korrosionsschutzes möglich (vgl. auch technische Korrosionsprüfungen nach KTL – Lackierungen in Kap. 5.3).

Bei den Eisenphosphatierungen erwies sich die technische Eisenphosphatierung im Spritzverfahren (Gardobond WH / W / OC) bislang als am besten geeignet, um bei SAM – Beschichtungen (z.B. DDPS – SAM) in Verbindung mit einer Tauchversiegelung (SurTec 555) oder technischen Lackierung (KTL) zumindest eine geringfügige Verbesserung des Korrosionsschutzes zu erreichen (vgl. Kap. 5.2 / 5.3). Dieser Effekt ist allerdings eher schwach ausgeprägt und beruht wohl lediglich auf einer verbesserten Lackhaftung (und damit auch reduzierten Lackunterwanderung) sowie evtl. auch einer Stabilisierung der Passivschicht durch teilweise Vernetzung der SAM - Kopfgruppen. Dies kann mit dieser Passivierung bislang zumindest aus analogen Korrosionsversuchen ohne Lackierung geschlossen werden, bei denen keine Verminderung der Blankkorrosion / Braunrostbildung durch SAM beobachtet werden konnte (vgl. Kap. 5.1).

Auch bei allen anderen bisher untersuchten Dünnschicht – Passivierungen / Phosphatierungen (z.B. Nittal – Passivierung oder Testbleche mit technischen Dünnschicht - Zinkphosphatierungen wie Gardobond 26S / 26T oder 28 S) führten SAM – Beschichtungen (z.B. ein DDPS – SAM) bislang nicht zu einer deutlich verminderten Korrosion. In manchen Fällen war diese sogar im Vergleich zur Referenz ohne SAM eher noch verstärkt (vgl. Tabelle 10 unten).

Die Dünnschicht – Zinkphosphatierung mit SurTec 610 (Schichtgewicht 2 - 6 g / m² ; Schichtdicke ca. 2 µm / vgl. Kap. 5.1.5 / Variante C) scheint hier ein Grenzfall zu sein. Bei den Dauertauchversuchen in 1% NaCl wurde durch SAM – Schichten nur eine geringfügige Verbesserung des Blankkorrosionsschutzes beobachtet. Dabei war ein deutlicher Unterschied zur intensiv untersuchten Variante der beschleunigten Dick-

schicht mit SurTec 610 zu erkennen (Schichtdicke ca. 4 – 5 μm), wo SAM – Schichten zu einer starken Erhöhung der Korrosionsstabilität führen.

Tabelle 10 : Eignung verschiedener Passivierungen von unlegiertem Stahl (z.B. St 37 oder Karosseriestahl) für SAM- Beschichtungen zur Erhöhung der Blankkorrosionsstabilität (also nicht nur leicht verbesserte Lackhaftung bzw. verminderte Lackunterwanderung).

Passivierung (unlegierter Stahl)	Schichtdicke SD Schichtgewicht SG	Verbesserter Blankkorr.-Schutz durch SAM
Dünnschicht-Eisenphosphatierung im Tauchverfahren (Alkaliphosphat – Tauchprozess)	<u>Dünnschicht</u> SD < 1 μm	0 oder - 1
Wischphosphatierung mit SurTec 608	<u>Dünnschicht</u> SD < 1 μm	0 oder - 1
Technische Eisenphosphatierung im Spritzverfahren (Gardobond WH / W / OC)	<u>Dünnschicht</u> SD 0.1 – 0.2 μm SG 0.3-0.4 g / m ²	0 (ohne Lack) { 0 bis 1 mit Lackierungen }
Nittal – Passivierung (vgl. Kap. 5.1.3)	<u>Dünnschicht</u> SD < 1 μm	0 bis - 1
Tauchen in 10% HNO ₃ (4 Min. bei 30 ⁰ C im Ultraschallbad)	SD unklar > 5 μm Dicke im REM	+ 1
Technische Zinkmanganphosphatierung im Spritzverfahren (Gardobond 26 S / W42 / OC)	<u>Dünnschicht</u> SD ca. 1 μm SG ca. 2 g / m ²	0

Technische Zinkmanganphosphatierung im Tauchverfahren (Gardobond 26 T / W42 / OC)	<u>Dünnschicht</u> SD ca. 1 µm SG ca. 3 g / m ²	0
Technische Zinkphosphatierung im Spritzverfahren (Gardobond 28 S / W42 / OC)	<u>Dünnschicht</u> SD ca. 1 µm SG ca. 2-3 g / m ²	0
Dünnschicht – Zinkphosphatierung mit SurTec 610 (vgl. Kap. 5.1.5 / Variante C)	<u>Dünnschicht</u> SD ca. 1,5 - 2 µm SG ca. 5-6 g / m ²	1
Zinkphosphatierung – Beschleunigte Dickschicht mit SurTec 610 (vgl. Kap. 5.1.5 / Variante A)	<u>Dickschicht</u> SD ca. 4 – 5 µm SG ca. 12 – 17 g pro m ²	2 !
Zinkphosphatierung – Dickschicht mit SurTec 610 (vgl. Kap. 5.1.5 / Variante B)	<u>Dickschicht</u> SD ca. 7 – 10 µm SG ca. 20 – 30 g pro m ²	2 !

Legende : -1 = erhöhte Blankkorrosion / Braunrostbildung

0 = kein signifikanter Unterschied ggü. der Referenz ohne SAM

1 = signifikant verbesserter Blankkorrosionsschutz durch SAM

2 = stark verbesserter Blankkorrosionsschutz durch SAM

Somit scheinen technische **Dickschicht – Zinkphosphatierungen** (evtl. auch **Dickschicht-Eisenphosphatierungen**) das grösste Potential für eine erhebliche Verbesserung des Korrosionsschutzes durch SAM – Beschichtungen zu besitzen.

Wegen der besagten Fehlstellenproblematik besitzen SAMs auf unlegiertem Stahl bei **Dünnschicht – Passivierungen / Phosphatierungen** keine hohe Wirksamkeit. Durch geeignete hochwertige Lackierungen kann aber auch hier eine leichte Verbesserung von Lackhaftung / Lackunterwanderung durch SAMs erreicht werden. Zusätzlich könnte in Zukunft auch noch der stabilisierende Effekt von vernetzten oder teilver-

netzten SAM - Schichten (z.B. SAMs mit oligomeren Phosphonsäuren) auf die Passivschicht genutzt werden, womit z.B. auch für die technisch vorteilhaften Dünnschicht – Phosphatierungen noch ein Potential für zukunftsweisende technische Entwicklungen besteht. Diese Erwartungen wurden zum Teil bereits durch erste Untersuchungen der Industrie (Korrosionstests nach KTL – Lackierung) bestätigt (vgl. Kap. 5.3), wo verschiedene SAMs auch auf Dünnschicht – Phosphatierungen positive Korrosionsschutzeffekte, insbesondere auch eine verminderte Lackunterwanderung am Ritz, zeigten. Weiteres zu möglichen zukünftigen Entwicklungen siehe Anmerkungen im folgenden Kapitel 7 (Ausblick) .

6.2 Zweite Frage nach optimaler SAM - Beschichtung

Zur zweiten zentralen weiterführenden Frage der optimalen SAM – Beschichtungen auf unlegiertem Stahl lässt sich nach den bisherigen Untersuchungen folgendes sagen :

Die Verbesserungen der SAM – Beschichtungen liefen darauf hinaus, Phosphonsäuren mit optimaler Molekülstruktur zu finden (ideale Spacer- und Kopfgruppen) und auch eine Vernetzung von SAM – Kopfgruppen zu erreichen.

Da sich die ursprüngliche Idee einer Elektropolymerisation von geeigneten SAM – Kopfgruppen als wenig erfolgversprechend für einen technischen Einsatz erwies (vgl. Kap. 4.1), wurden zwei Alternativen zur Herstellung von vernetzten SAM – Schichten verfolgt (vgl. Kap. 4.2 – 4.4). Zum einen wurden SAM – Moleküle mit reaktiven Kopfgruppen untersucht, welche beim Aushärten des Lackes fest an das Lackpolymer anbinden sollten. Dadurch werden die SAM – Moleküle schliesslich über das Polymergerüst des Lackes indirekt miteinander verbunden (vgl. Kap. 4.4). Ein anderer neuer Ansatz zur Herstellung teilvernetzter SAM – Beschichtungen bestand darin, Phosphonsäuren mit einer Oligomer - Struktur zu verwenden. Hier genügt bereits die SAM – Bildung ohne weitere Behandlung, um teilvernetzte SAMs auszubilden (vgl. Kap. 4.2). Die bisherigen Ergebnisse der Korrosionstests mit unterschiedlichen Passivierungen und unterschiedlichen SAM – Beschichtungen führten zu dem Schluss, dass die Frage der optimalen SAM – Beschichtung entscheidend von der Qualität der verwendeten Passivierung des Stahls abhängt. Je nachdem, ob durch die verwendete Passivierung/

Phosphatierung die Fehlstellen der Stahloberfläche ausreichend effektiv abdeckt werden, können zwei unterschiedliche Strategien der SAM – Beschichtung zum Einsatz kommen, um die für den technischen Bedarf günstigsten Eigenschaften zu erzielen. Diese beiden unterschiedlichen Strategien werden im folgenden beschrieben.

a) Optimale SAM – Beschichtung auf hochwertigen Passivierungen (Dickschicht)

Als Ergebnis der durchgeführten Korrosionsversuche auf ideal geeigneten (siehe oben) Dickschicht – Passivierungen (z.B. mit SurTec 610 / beschleunigte Dickschicht) zeigte sich, dass bereits einige einfache SAMs mit reaktiven Kopfgruppen und langkettigen Alkylspacern (z.B. SAMs mit DDPS oder UDPS) eine deutliche Verbesserung des Korrosionsschutzes ohne und mit Lackierungen (bzw. Tauchversiegelung) ermöglichten. So war bereits die Geschwindigkeit der Braunrostbildung mit solchen SAMs im Vergleich zu entsprechend phosphatierten Stahlblechen ohne SAM etwa um den Faktor 2 – 4 reduziert (vgl. Kap. 5.1.5 und 5.2).

Durch einen zweiten analogen Tauchgang nach einer längeren Zwischenlagerung der Stahlproben an Luft konnte die Inhibitorwirkung der SAM – Beschichtung deutlich gesteigert werden. Die Korrosionsgeschwindigkeit war dabei um etwa den Faktor 7 – 10 reduziert (im Vergleich zur Referenz ohne SAM). Ein ähnlich gutes Ergebnis wurde durch Kombination eines 1. Tauchganges mit einer Oligothiophenethanphosphonsäure und einem direkt anschließenden 2. Tauchgang mit UDPS erzielt (nur ca. 5 Minuten Zwischenlagern an Luft).

Mechanismus bei zweifachem Tauchgang

Die bislang plausibelste Erklärung für die besonders hohe Korrosionsschutz - Effektivität von SAM -Beschichtungen, welche über einen zweifachen Tauchgang erhalten werden, liegt in der vermutlich besonders dichten und geschlossenen Packung der SAM – Moleküle, sodass hier die Barrierewirkung der hydrophoben Spacer - Schicht optimiert wird. Dies führt dann zu einer besonders effektiven Inhibierung sowohl der anodischen Eisenauflösung als auch der Wanderung von aggressiven Stoffen (z.B. Chloridionen) zur Stahloberfläche (bzw. Passivschicht). Im Falle der Verwendung der Oligothiophenhexanphosphonsäuren im 1. Tauchgang kommt hier noch die zusätzliche Stabilisierung von SAM und Passivschicht durch die teilweise Vernetzung

des SAM hinzu.

Die Ausbildung der besonders dicht gepackten Schicht von SAM – Molekülen bei zweifachem Tauchgang (langkettiger Alkylspacer) lässt sich vermutlich wie folgt erklären :

I. Zweifaches Tauchen mit langkettigen Alkylphosphonsäuren

Beim ersten Tauchgang mit einer langkettigen Alkylphosphonsäure (z.B. DDPS oder UDPS) kann trotz schneller chemischen Anbindung der Phosphonsäure – Ankergruppen an aktive OH – Gruppen der passivierten Oberfläche noch keine optimal dichte Packung der SAM – Moleküle bei kurzen Tauchzeiten entstehen (untersucht wurden maximal 2 Minuten Gesamt-Tauchzeit, um das Verfahren technisch vorteilhaft zu gestalten und die Ätzwirkung / Korrosion beim Tauchprozess zu minimieren). Dies liegt daran, dass die noch nicht parallel orientierten Alkylketten der bereits an der Oberfläche angebondenen SAM – Moleküle Teile der Oberfläche für das Verankern weiterer Phosphonsäure – Moleküle versperren. Es handelt sich also um eine sterische Hinderung durch die zunächst gebildeten "Knäuel" der Alkylketten an der Oberfläche.

Wenn nach mehrstündigem Lagern an Luft eine parallele Ausrichtung dieser Alkyl – Spacerketten stattgefunden hat, sind die Lücken in der Schicht wieder offen und besser zugänglich, so dass diese bei einem zweiten kurzen Tauchgang durch SAM – Moleküle weitgehend geschlossen werden können. Dadurch resultiert eine besonders dichte Packung der SAM – Moleküle.

II. Zweifaches Tauchverfahren unter Verwendung von Oligophosphonsäuren

Wird im ersten Tauchgang eine oligomere Phosphonsäure wie die Oligothiophenethanphosphonsäure verwendet, legen sich die an mehreren Stellen angebondenen SAM – Moleküle flach auf die Oberfläche, so dass eine längere Orientierungsphase (mehrstündiges Zwischenlagern an Luft) wie bei den langkettigen einfachen Alkylphosphonsäuren nicht erforderlich ist. In dem direkt anschließenden zweiten Tauchgang müssen nur noch die Lücken zwischen diesen grossen (sperrigen) oligomeren SAM – Molekülen mit einfachen (kleineren) SAM – Molekülen (z.B. DDPS oder UDPS) geschlossen werden. Dadurch entsteht ebenfalls eine relativ dichte Schicht von SAM – Molekülen. Durch die teilvernetzten

oligomeren SAM – Moleküle (z.B. Oligothiophenketten) resultiert evtl. ausserdem eine zusätzliche mechanische Stabilisierung des SAM und der Passivschicht. Auch dieser Ansatz erscheint nach den bisherigen Versuchsergebnissen für technische Anwendungen erfolgversprechend zu sein.

Mit den beschriebenen Varianten eines zweifachen SAM - Tauchganges ist eine erhebliche Verbesserung des Korrosionsschutzes von Dickschicht – Zinkphosphatierungen erreichbar. Das eröffnet die Möglichkeit einer direkten Nutzung von SAMs bei Dickschicht – Phosphatierungen für den Bereich erhöhter Korrosionsschutzanforderungen.

b) Optimale SAM – Beschichtungen auf Dünnschicht – Passivierungen

Die Frage, ob SAM – Beschichtungen auf Dünnschicht – Passivierungen / Phosphatierungen des Stahls vorteilhaft eingesetzt werden können, kann noch nicht abschliessend beantwortet werden. Wie bereits beschrieben, ist hier wegen der Fehlstellenproblematik eine effektive Inhibierung der anodischen Eisenauflösung oder der Wanderung von aggressiven Ionen zur Stahloberfläche durch SAMs nicht zu erreichen. Allerdings wird eine Verbesserung der Lackhaftung / Lackunterwanderung durch einfache SAM – Beschichtungen mit reaktiven Kopfgruppen (z.B. mit DDPS oder UDPS) erreicht. Dies hat im Falle hochwertiger Lackierungen bereits zur Verbesserung des Korrosionsschutzes geführt, wie technische Korrosionstests nach KTL – Lackierung von eisen- oder zinkphosphatierten Stahlblechen gezeigt haben (vgl. Kap. 5.3).

Diese Verbesserung von Lackhaftung und Lackunterwanderung durch SAMs mit reaktiven Kopfgruppen kann möglicherweise noch optimiert werden durch eine zusätzliche Stabilisierung der Passivschicht / Phosphatschicht beim Einsatz vernetzter SAMs.

Für eine sichere Beurteilung der Anwendung von SAM – Beschichtungen auf Dünnschicht – Phosphatierungen sind allerdings noch weitere aussagekräftige Korrosionstests (z.B. Klimawechseltests) und Lackhaftungstests (z.B. Gitterschnitttest nach Korrosionsbelastung) in Verbindung mit hochwertigen Lackierungen (KTL etc.) nötig. Dabei sollten verschiedene unvernetzte SAMs mit reaktiven Kopfgruppen, oligomere

SAMs und auch SAMs mit Kopfgruppen leitfähiger Polymere (z.B. SAM mit Anilin – Trimer- Kopfgruppe) mit untersucht werden.

SAMs mit oligomeren Phosphonsäuren oder kommerziell erhältlichen Mehrfach – Phosphonsäuren (vgl. Kap. 4.2 und 4.3) sind möglicherweise dafür ideal geeignet, da sie sowohl eine verbesserte Lackhaftung als auch eine zusätzliche Stabilisierung der Passivschicht durch die teilweise Vernetzung der SAMs erzielen könnten.

7 Ausblick

Wie bereits ausgeführt, steht einer erfolgreichen Anwendung von SAM – Beschichtungen auf Stahl mit Dickschicht – Passivierungen wie den technisch wichtigen Dickschicht – Zinkphosphatierungen für hohe Korrosionsschutzanforderungen (evtl. aber auch bei Dickschicht - Eisenphosphatierungen) grundsätzlich nichts im Wege.

Besondere Vorteile versprechen hier die beschriebenen Verfahrensoptimierungen durch einen zweifachen Tauchgang. Diese Optimierung von SAM – Beschichtungen könnte über die Zielstellung dieses Projektes hinaus auch von erheblicher Bedeutung für verschiedene weitere SAM - Anwendungen sein. Besonders naheliegend sind hier Verbesserungen des Korrosionsschutzes anderer Gebrauchsmetalle und deren Legierungen wie Aluminium, Magnesium oder verzinkten Stahl durch SAMs .

Da SAM – Beschichtungen auf Aluminium (inkl. Legierungen) bereits im industriellen Einsatz sind [17, 18], wäre zu prüfen, ob hier nicht unmittelbar die Möglichkeit einer Optimierung des derzeitigen technischen Verfahrens besteht.

Für SAM – Beschichtungen auf verzinktem Stahl (ohne und mit zusätzlicher Konversionsschicht) ist bereits ein neues Projekt geplant, bei dem diese Frage mit untersucht werden soll.

Bei den Dünnschichtpassivierungen auf unlegiertem Stahl (z.B. den technischen Dünnschicht – Phosphatierungen) muss sich noch durch weitere Untersuchungen zeigen, ob eine SAM – Beschichtung überzeugende Vorteile im Vergleich zu bereits etablierten Methoden der chromfreien Nachpassivierung von Phosphatschichten haben, wie z.B. die häufig eingesetzten Spülen mit komplexen Titan- oder Zirkonfluoriden oder spezielle Polymerbeschichtungen.

8 Literaturverzeichnis

1. U. Harm, W. Fürbeth, K.-M. Mangold, K. Jüttner,
Abschlussbericht zum AiF – Vorhaben 13474 N vom Januar 2005 :
„Neuartiger Korrosionsschutz durch self-assembled Monolayers aus derivati-
sierten Leitfähigen Polymeren „ ; auch von Projektseite :
<http://kwi.dechema.de/Monolagen.html> , im Internet per Download (PDF) ver-
fügbar.
2. U. Harm, W. Fürbeth, K.-M. Mangold, K. Jüttner,
Galvanotechnik Bd. 97 (2006) 3, 155 (Eugen G. Leuze Verlag).
3. U. Harm, S. Hild, W. Fürbeth, K.-M. Mangold, K. Jüttner,
Proc on CD – ROM EUROCORR 2007, Freiburg (2007)
4. Diplomarbeit Stefanie Hild (Anfertigung von Oktober 2005 – April 2006 im
Karl-Winnacker Institut der Dechema e.V); Hochschule Darmstadt 2006
Diese Arbeit ist neben den Abschlussberichten der Projekte ebenfalls auf der
Dechema-Internetseite per Download (PDF) verfügbar (siehe oben unter 1.).
5. Abschlussbericht für das Projekt : “Entwicklung Molekularer Haftvermittler für
reaktive Gebrauchsmetalle“ (BMBF - Verbundprojekt Nr. 03N8005).
6. I. Maege, E. Jaehne, A. Henke, H.-J. P. Adler, C. Bram, C. Jung, M. Stratmann,
Progress in Organic Coatings, 34, **1998**, 1-12.
7. Y.Yamamoto, H. Nishihara, K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, 140 No. 2, **1993**,
436.

8. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, Bd. **13**, H 370 , 1. EW 113, 2. EW 171 (Syst.-Nr. 1832) .
9. L.F. Tietze, T. Eicher, Reaktionen und Synthesen (2. Aufl.), Georg Thieme Verlag 1991, S. 139 und S.356 .
10. Yen Wei, Homayoun Jamasbi, Shixi Li, Shan Cheng, Susan A. Jansen, Lawrence T. Sein, ACS symposium series ; **2003** , 843 ; Chapter 14 , 210. (ISBN 0-8412-3790-5)
11. Yen Wei, Chuncai Yang, Tianzhong Ding , *Tetrahedron Letters*, **1996**, Vol. 37 , No. 6, 731.
12. Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1986** (16. Auflage), S. 258.
13. 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.
14. W. Rausch, Die Phosphatierung von Metallen, 3. Auflage (2005), Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau ; ISBN : 3-87480-197-7
15. I. Felhösi, J. Telegdi, G. Palinkas, E. Kalman, *Electrochim. Acta*, **2002**, 47, 2335
16. I. Felhösi, Z. Keresztes, E. Kalman, Surface modification of iron by self-assembly of phosphonates, Meeting Abstract Nr. 499, Joint Int. Meeting, Sept. 2001, San Franzisko
17. D. Pfaff (Afotek GmbH), SAM bewährt sich in der Praxis, JOT, 1 (2003) 22

18. L. Sebralla, *Galvanotechnik*, Bd. 98 (2007) 7, 1615 (Eugen G. Leuze Verlag)

Danksagung

Das Forschungsvorhaben (AiF – Nr. 14391 N) wurde durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) gefördert.

Frankfurt am Main, 28.02.2008

Projektbearbeiter : Dr. Ulrich Harm