

Raman-Mikrospektroskopie

Korrosionsuntersuchungen an Kupfermetall



Korrosion führt bei Reinkupfer in der Elektrotechnik und bei Kupferlegierungen in verschiedenen Anwendungsformen zu volkswirtschaftlich bedeutenden Schäden. Im Gegensatz zu Eisen, das durch Rost von der Oberfläche her zerstört wird, entwickeln sich bei Kupfer natürliche Korrosionsprodukte (Patina), die das darunterliegende Metall schützen können und sich gelegentlich sogar durch einen geschätzten Farbeffekt auszeichnen.

Korrosion an Elektronikbauteilen

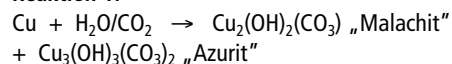
Allerdings sind diese Korrosionsprodukte speziell bei Elektronikbauteilen höchst unerwünscht, da sie den Ausfall eines Bauteils und ggf. einer ganzen Anlage bedeuten können.

Obwohl Kupfer im Gegensatz zu Eisen edler ist, wird es doch von einer ganzen Reihe von Salzen, oxidierenden Säuren und Gasen angegriffen. Kohlendioxidhaltiges Wasser, chloridhaltige Lösungen, nitrose Gase in Verbindung mit hohen Temperaturen (Funkenschlag) sowie konzentrierte Schwefelsäure können Kupfer angreifen. Dadurch ergibt sich eine ganze Vielfalt an chemischen Reaktionen, die zumeist zu basischen Salzen (Reaktionen 1–3) führen.

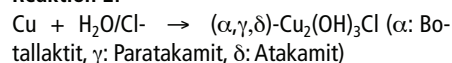
Wasser spielt ebenfalls eine bedeutende Rolle, da pro Formeleinheit Wassermoleküle in unterschiedlicher Anzahl und somit räumlicher Anordnung um das Metallsalz bzw. -ion vorhanden sein

können. In solchen Fällen kann Entwässerung eines Hydrats zu Änderungen des chemischen Verhaltens oder der Farbe führen. In Reaktion 4 ist die Bildung des wasserfreien farblosen Kupfersulfats beschrieben, das an Luft Wasser aufnimmt und dann eine blaue Farbe besitzt. Diese Lösungsmittelmoleküle sind Liganden des Metallatoms und bilden mit diesem einen Komplex. Werden diese Liganden komplett oder teilweise gegen andere komplexfähige Moleküle getauscht, kann sich die Farbe der gebildeten Verbindung stark ändern. Solche Salze können sich nicht nur in der Zusammensetzung sondern auch im Aufbau des Kristallgitters unterscheiden. Diese Faktoren haben Einfluss auf die Farbe (Azurblau, Malachitgrün) aber auch auf Spektren, die den räumlichen Aufbau widerspiegeln.

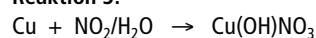
Reaktion 1:



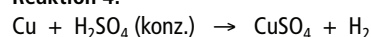
Reaktion 2:



Reaktion 3:



Reaktion 4:



Die Korrosion technischer Produkte findet zumeist an Oberflächen statt und die Menge dieser Produkte kann sehr gering sein. Damit ist eine Reihe analytischer Messverfahren zur

Charakterisierung der Korrosionsprodukte nicht ohne weiteres einsetzbar. Ein weiterer Punkt betrifft die Frage, ob eine Untersuchung die Probe zerstört oder nicht. Dies ist vor allem im Qualitätsmanagement und bei Rechtsfragen von Bedeutung. In diesen Fällen ist die Raman-Mikrospektroskopie ein wertvolles Verfahren, das die aufgeworfenen Probleme vermeidet.

Raman-Mikrospektroskopie

Die Mikrospektroskopie der Raman-Mikrospektroskopie gestattet eine Partikelanalyse bis zu 1–2 µm Größe. Weiterhin können sowohl Festkörper als auch Flüssigkeiten ohne zusätzlichen präparativen Aufwand untersucht werden. Einzig bei Gasen müssen entsprechende technische Hilfsmittel wie zum Beispiel Messzellen oder Schutzvorrichtungen bei aggressiven Gasen benutzt werden. Da Ramanspektroskopie mit sichtbarem Licht betrieben wird, kann man durch transparente Materialien wie Glas hindurch messen. Dies ist vor allem bei luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Proben ein entscheidender Vorteil. Mit den neuesten Technologien kann eine Standardmessung in wenigen Sekunden durchgeführt werden. Sind größere Flächen zu untersuchen, kann mittels punktueller Rasterung die Zusammensetzung zweidimensional bei transparenten Materialien auch dreidimensional erfasst werden.

Ramanspektroskopie basiert auf der Anregung von Molekülen durch Bestrahlen mit monochromatischem Laserlicht (blau bis infrarot) und der Messung charakteristischer Schwingungsbänder. Diese geben Auskunft über das Vorhandensein funktioneller Gruppen sowie deren

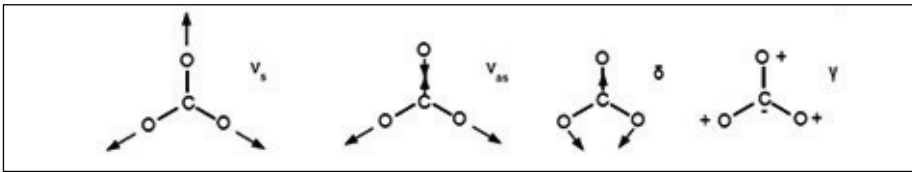


Abb. 1: Schwingungen des Carbonatanions

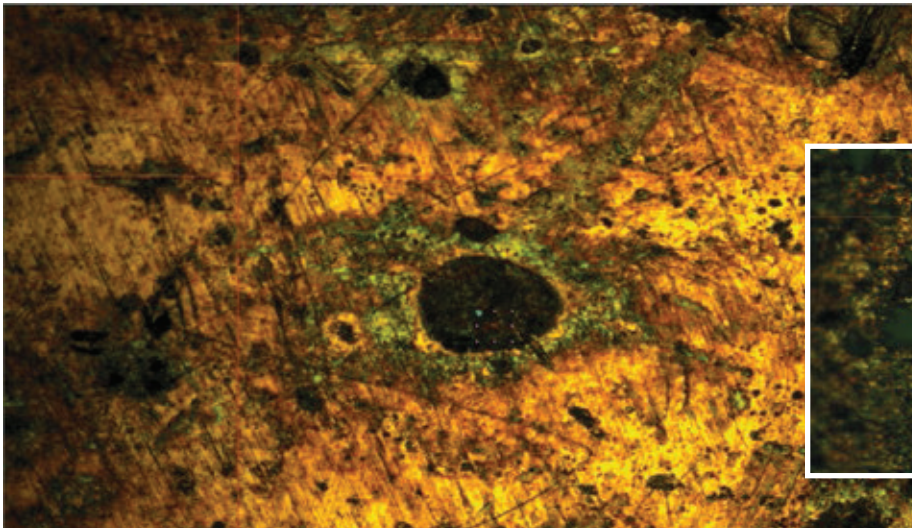


Abb. 2a: Münzoberfläche mit Korrosionserscheinungen („Nordisches Gold“, 89 % Kupfer, 5 % Aluminium, 5 % Zink, 1 % Zinn) Die Bildbreite beträgt 920 µm.

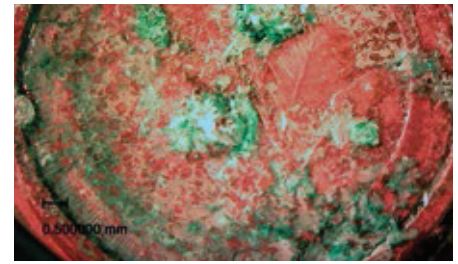


Abb. 2b: Korrodierten Stelle einer Kupfermünzoberfläche. Die grünblaue Phase ist eine Mischung aus Malachit und Atakmit.

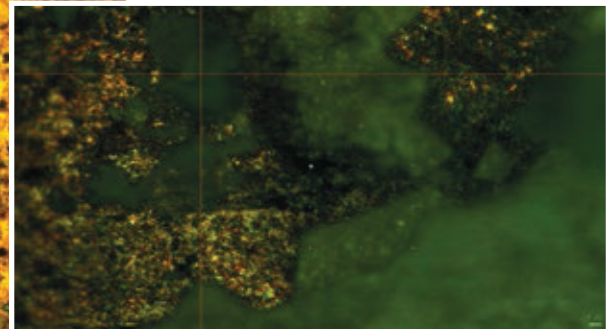


Abb. 2c: 50-fache Vergrößerung einer korrodierten Stelle der Münzoberfläche (der blaue Punkt in der Bildmitte ist der Messpunkt, Bildgröße 180 x 150 µm)

räumliche Anordnung in flüssiger und vor allem fester Phase. Die Maßeinheit für die entsprechenden Schwingungsfrequenzen ist die Wellenzahl (cm^{-1}). Die Schwingungen einer zwei- oder mehratomigen Gruppe hängen im Wesentlichen von drei Faktoren ab:

- Masse der schwingenden Atome
Je kleiner die Atommassen sind, desto höher ist die Schwingungsfrequenz.
- Die Bindungsordnung zwischen zwei Atomen
Einfachbindungen besitzen eine niedrigere Schwingungsfrequenz als Doppel- oder Dreifachbindungen, wenn die derart gebundenen Atome dieselben sind. Die Anzahl der Schwingungen eines Moleküls hängt von der Zahl der Bindungen und der Symmetrie ab (Abb. 1).

Es ist ersichtlich, dass hochmolekulare Moleküle (Biochemie) zumeist auch sehr komplexe

Spektren ergeben. Die Symmetrie legt fest, welche und wie viele Schwingungen eines Moleküls sichtbar werden. Sie ist eine Beschreibung des räumlichen Aufbaus eines Moleküls oder Festkörpers. Dieser Punkt wird bei Strukturänderungen (Phasenänderungen) kristalliner Stoffe besonders wichtig. Im Falle des Kupfers ist dies besonders bei den Produkten der Reaktion 2 der Fall „(α, γ, δ)- $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (α : Botallaktit, γ : Paratakmit, δ : Atakmit)“. Dabei bezeichnen die griechischen Buchstaben α, γ, δ den unterschiedlichen Kristallaufbau der Modifikationen des entstandenen Kupferhydroxychlorids. Die Namen wurden ursprünglich für natürlich vorkommende Phasen vergeben.

Die Schwingungsbezeichnungen geben an, um welche Art von Schwingungen es sich handelt. Die zugehörigen Frequenzen (in Wellenzahlen, cm^{-1}) für eine wässrige Lösung eines Carbonats sind: ν_2 :

1079, ν_{as} : 1451, δ : 701, γ : 880. Die Veränderung des Anions aus der Darstellungsebene heraus wird durch + und - gekennzeichnet.

Ramanspektroskopie führt zwar zu ähnlichen Informationen wie die Infrarotspektroskopie, allerdings gibt es andere Regeln die Anregbarkeit einer Schwingung betreffend. Eine Raman-schwingung tritt nur dann auf, wenn sich im Verlauf der Schwingung die Polarisierbarkeit eines Moleküls ändert. Diese Bedingung wird durch die Symmetrie (Punktgruppe) eines Moleküls beeinflusst bzw. vorgegeben. Die Punktgruppe gibt an, durch welche Symmetrieelemente bzw. -operationen ein Molekül beschrieben wird. Dazu gibt es eine spezielle Nomenklatur (Schoenflies-Notation), die diese Informationen beinhaltet. Im Fall des Carbonatanions lautet die Punktgruppe D_{3h} . Ohne auf weitere Details

ab EURO 272.62

ab EURO 127.38

ACCUMAX SMART

Die neue Pipetten-Generation

Modernes Design, hohe Qualität, tiefer Preis, 3 Jahre Garantie. Erhältlich als 1-, 8- und 12-Kanal Pipetten. Viele weitere Artikel zum Thema «Messen, Dosieren und Liquid Handling» unter www.semadeni.com/webshop.

Semadeni[®]
PIONEER IN PLASTICS

Semadeni AG
Kunststoffartikel und -verarbeitung
D-40219 Düsseldorf | Telefon +49 211 3003 423
WWW.SEMADENI.COM

einzu gehen sei angemerkt, dass aufgrund der Symmetrie die γ -Schwingung (out-of-plane) im Ramanspektrum nicht angeregt wird. Tritt sie dennoch auf, so ist das ein untrügliches Zeichen für eine veränderte Symmetrie des Moleküls. Im Fall des Carbonatanions könnte die Punktgruppe von D_{3h} z. B. zu C_{2v} verändert sein. Das bedeutet, dass der Winkel zwischen den beiden unteren Sauerstoffatomen in Abbildung 1 kleiner wird und sich die beiden Winkel zum oberen Sauerstoffatom entsprechend vergrößern. Derartige Fälle findet man bei bestimmten Festkörpern und Carbonatkomplexen.

Die Signale eines Ramanspektrums besitzen unterschiedliche Intensitäten. Es ist normalerweise nicht möglich ein theoretisches Spektrum zu erstellen, das Frequenz und Intensität korrekt vorhersagt. Allerdings gibt es zahlreiche Verbindungen, deren Spektren bekannt und ausgewertet sind. Damit lassen sich für funktionelle Gruppen grobe Abschätzungen vornehmen. Grundsätzlich ergibt eine totalsymmetrische Schwingung die intensivste Bande im Ramanspektrum. Im Fall des Carbonatanions ist das die totalsymmetrische Streckschwingung ν_s aller drei C-O Bindungen.

Korrosionsprodukte

In diesem Artikel werden die Möglichkeiten der Raman-Mikrospektroskopie anhand der Reaktionen des Kupfers mit chloridhaltigen Lösungen bei Luftzutritt gezeigt [1,2]. Es ist ersichtlich, dass bei Korrosionserscheinungen oft mehrere Reaktionen gleichzeitig bzw. in schneller Abfolge auftreten. Die so entstandenen Reaktionsprodukte sind manchmal, aber nicht immer, unterschiedlich gefärbt und so unter dem Mikroskop schon unterscheidbar.

Da vom Moment der ersten Abscheidung fester Korrosionsprodukte Weiterreaktionen an bzw. mit diesen ablaufen stellt sich oft das Problem einer Mischsalzbildung bzw. der Ausbildung verschiedener Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung. Einfacher gestaltet sich eine Untersuchung, wenn die Korrosion in Rissen bzw. Schrammen einer Oberfläche stattfindet. In diesem Fall ist die korrosive Stelle räumlich begrenzt und die Ursachen der Korrosion können deshalb besser eingegrenzt werden.

Welche Informationen über die Korrosionsprodukte des Kupfers kann man einem Ramanspektrum entnehmen? Hier ist es hilfreich zunächst die sichtbaren bzw. zu erwartenden Schwingungen mit den vorhandenen bzw. möglichen Atomgruppen zu vergleichen. Im Falle des basischen Kupferchlorids, $Cu_2(OH)_3Cl$, sind dies: O-H, Cu-O, Cu-Cl, Cu-OH.

Wie man in Bild 2b erkennen kann, sind die Korrosionsprodukte Aufwachsungen auf der Münzoberfläche. Bei der Auswahl der Messstelle muss daher auch berücksichtigt werden, dass Tiefenprofilmessungen notwendig sein können. Diese Ablagerungen können unter Umständen von geringer Festigkeit sein, so dass berührungsloses Messen einen wichtigen Vorteil bietet. Das nachfolgend abgebildete Ramanspektrum

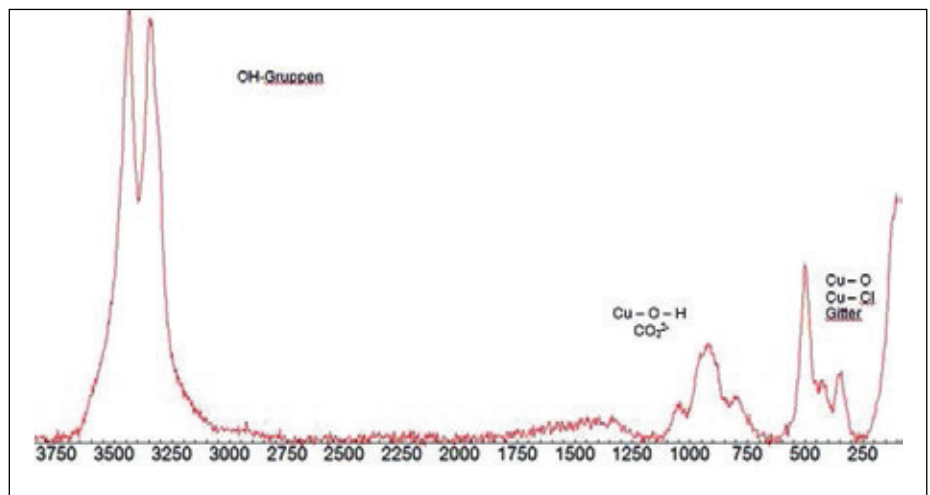


Abb. 3: Ramanspektrum von korrodiertem Kupfer (Münzoberfläche)

wurde mit einem XploRA Ramanmikroskop der Firma Horiba aufgenommen. Der verwendete Laser hatte eine Wellenlänge von 532 nm und 2,5 mW Leistung. Das Spektrum wurde durch Akkumulation von 50 Einzelmessungen erhalten.

OH-Gruppen ergeben hochfrequente Signale ($3200-3800\text{ cm}^{-1}$). Ihre Anwesenheit zeigt, dass die Probe nicht über die Temperatur erhitzt wurde, ab der eine Wasserabspaltung erfolgt. Cu-O ($400-600\text{ cm}^{-1}$) und Cu-Cl Schwingungen ($300-500\text{ cm}^{-1}$) liegen im niederfrequenten Bereich und zeigen den Masseneinfluss der Atome Sauerstoff (Atommasse 16) und Chlor (Atommasse 35 und 37) auf die Schwingungsfrequenz. Im tief-frequenten Bereich ($< 150\text{ cm}^{-1}$) sind die sogenannten Gitterschwingungen zu finden. Diese werden durch Schwingungen der Atome des Kristallgitters (z. B. NaCl) bzw. Ketten von Atomen verursacht (Kohlenstoffketten des Polyethylens).

Da nicht nur zwei Atome sondern auch die Kerne mehratomiger Gruppen miteinander schwingen können (Abb. 1), sind auch Deformationsschwingungen bzw. nichtplanare Schwingungen bei planaren Gruppen (z. B. Ringe) zu erwarten.

Im vorliegenden Beispiel ist die Cu-O-H Deformationsschwingung besonders zu erwähnen. Diese Deformationsschwingung der verschiedenen O-Gruppen liegt bei ca. 980 cm^{-1} und ist gut beobachtbar. Da das gebildete Kupferchlorid der Luft ausgesetzt war, bildete sich im Lauf der Zeit basisches Kupfercarbonat (Malachit). Die ramanintensivste symmetrische Streckschwingung des Carbonatanions ist knapp oberhalb von 1000 cm^{-1} zu erkennen. Ein Vergleich mit Ramanspektren entsprechender Kupferminerale ergibt, dass es sich bei den entstandenen Korrosionsprodukten um Atacamit und Malachit handelt [3, 4]. Die stark verbreiterten Banden rühren von der grobkörnigen Oberfläche des Korrosionsproduktes her.

Fazit

Raman-Mikrospektroskopie erlaubt also, die „Entstehungsgeschichte“ einer Verbindung bzw. von Reaktionen zu verfolgen. Damit las-

sen sich dann Aussagen über die Ursachen und deren Beseitigung machen. Auf dieselbe Weise kann man gezielt Werkstoffe auf ihre Korrosionsbeständigkeit bzw. Reaktionen in unterschiedlicher Umgebung untersuchen. Da die zur Messung eines Ramanspektrums notwendige Laserleistung sehr niedrig ist, kann man chemische Veränderungen, wie z. B. die Umwandlung eines Hydroxyds zum Oxid oder Carbonisierung organischer Verbindungen, unterdrücken. Außerdem können durch Wahl der Wellenlänge des Lasers bestimmte Schwingungen verstärkt angeregt werden, so dass Spektren auf diese Weise optimiert werden können.

Literatur

- [1] R. Grauer: *Werkst. Korros.* 31, 837–850 (1980)
- [2] R. L. Frost: *Spectrochim. Acta Part A* 59, 1195–1204 (2003)
- [3] Ray L. Frost et al.: *Raman Spectrosc.* 33, 801–806 (2002)
- [4] R. L. Frost: *Raman Spectrosc.* 33, 252–259 (2002)

Autoren

Dr. Tillmann Viefhaus
CEO AVISpectro - Transfer- und Gründerunternehmung (TGU) der TTI GmbH
tillmann.viefhaus@avispectro.com

Dr. Peter Haug
Founding Angel
Chemistry - Cleantech - Biotech - Pharma
mail@peterhaug.de

Prof. Dr. Hans-Joachim Massonne
Institut für Mineralogie und Kristallchemie
Universität Stuttgart
h-j.massonne@imi.uni-stuttgart.de

► KONTAKT

AVISpectro - Transfer- und
Gründerunternehmung (TGU) der TTI GmbH
Stuttgart
info@avispectro.com