

**Elektrochemische Charakterisierung
technisch relevanter anodischer Oxidschichten
bei niedrigen und höchsten Stromdichten**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Kamil Paul Rataj

aus Reichenbach

Düsseldorf, März 2013

aus dem Institut für Physikalische Chemie II
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: PD Dr. M. M. Lohrengel

Korreferent: Prof. Dr. C. A. M. Seidel

Tag der mündlichen Prüfung: 27.05.2013

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. M. M. Lohrengel. Teile dieser Arbeit stammen aus einem Projekt mit der Fa. H.C. Starck GmbH in Goslar, aus einem Projekt mit dem Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) in Dresden und der Technischen Universität Chemnitz (Fakultät für Maschinenbau). Für die finanzielle Unterstützung während meiner Arbeit danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), der AiF Projekt GmbH und der Fa. H. C. Starck GmbH in Goslar. Weiterhin bedanke ich mich beim Kuratorium der Dr.-Klaus-Günter-Jung-Stiftung für die Vergabe von Reisestipendien.

Besonderer Dank gilt:

Herrn Priv.-Doz. M. M. Lohrengel für die Übernahme der Betreuung, die fachlichen Diskussionen, die Förderung dieser Arbeit und die Möglichkeit die Ergebnisse auf Tagungen zu präsentieren.

Herrn Prof. Dr. C. A. M. Seidel für die Übernahme des Koreferates.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung im Bereich der anodischen Auflösung.

Der AiF Projekt GmbH für die finanzielle Unterstützung.

Der Fa. H. C. Starck GmbH für die Bereitstellung der Proben (Mo_2C , Cr_3C_2 , VC, TaC, NbC, ZrC), die anregende Zusammenarbeit auf dem Gebiet von Tantal und die finanzielle Unterstützung.

Herrn Dr. M. Schneider und den Mitarbeitern des Fraunhofer Institutes (IKTS) für die angenehme Zusammenarbeit.

Herrn Dipl.-Ing. M. Schramm für seine Einführung in die Elektrotechnik, seine hochgeschätzte Hilfe bei Problemen und seine genialen Konzepte im Bereich der Messtechnik.

Den Mitarbeitern der Feinmechanik-Werkstatt und der Glasbläserei der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf für die perfekte Umsetzung jeder Idee.

Herrn Dr. C. Hammer für die Einführung in die praktische Arbeit.

Herrn Dr. T. R. Münninghoff und Herrn M. Manko für das nette Arbeitsklima.

Frau V. Mendorf, Herrn M. Merkwitz, Herrn M. Richert, Herrn Dr. S. Marawske und allen Kolleginnen und Kollegen des Institutes für Physikalische Chemie II.

und vor allem meiner Freundin und meinen Eltern für die Unterstützung während dieser Zeit.

Teile dieser Arbeit wurden bereits wie folgt veröffentlicht:

Publikationen

K. P. Rataj, C. Hammer, Lohrengel M. M., Schramm M., Walther B., *“Mobiles universelles Messsystem für elektrochemische Untersuchungen“*, Galvanotechnik, 101 (2010) 11

M. M. Lohrengel, K. P. Rataj, T. R. Munninghoff, *Struktur und Prozesse – die Metalloberfläche beim Electrochemical Machining*, Galvanotechnik, 103 (2012) S. 260 – 264

K. P. Rataj, C. Hammer, B. Walther, M. M. Lohrengel, *“Quantified oxygen evolution at microelectrodes”*, Electrochim. Acta, 90 (2012), p. 12-16, DOI 10.1016/j.electacta.2012.12.009

Rataj, K. P., Lohrengel, M. M., *“Electrochemical Machining and Anodic Behaviour of Copper”*, J. Deconinck and M. M. Lohrengel, INSECT 2010, Conference Proceedings, Brussels, 2011, ISBN 978-3-00-036247-7

H. Haas, C. Hammer, M. M. Lohrengel, K. P. Rataj, C. Schnitter, M. Stenzel, *“Dielectric oxide films on sintered tantalum”*, CARTS International 2012 Proceedings 2012 Las Vegas, NV, p. 274-285,

M. M. Lohrengel, K. P. Rataj, N. Schubert, M. Schneider, S. Höhn, A. Michaelis, M. Hackert-Oschätzchen, A. Martin, A. Schubert, *“Electrochemical Machining of Hard Metals – WC/Co as an example” (eingereicht)*

M. M. Lohrengel, H. Haas, K. P. Rataj, C. Schnitter, *“Oxide Films on Sintered Tantalum for Electrolytic Capacitors” (in Vorbereitung)*

Projektberichte

M. M. Lohrengel, C. Hammer, K. P. Rataj, "Wasserstoffdiffusion durch galvanische Zn/Ni – Schichten", Hillebrand GmbH & Co. KG, Wickede 2009 (vertraulich)

M. M. Lohrengel, K. P. Rataj, T. Munninghoff, „MEAS (Mikroelektrodenarray Mess-System für die kontinuierliche, strömungsunabhängige Bestimmung von Desinfektionsmitteln mit Selbstreinigung)“, Abschlussbericht zum AiF-Projekt gemeinsam mit Fa. Dr. A Kuntze GmbH Meerbusch, 2011 (vertraulich)

K. P. Rataj, M. M. Lohrengel, „Restströme an Tantal-Sinteranoden“, Abschlussbericht zum Forschungsprojekt mit Fa. H. C. Starck Goslar, 2012 (vertraulich)

K. P. Rataj, M. M. Lohrengel, „Restströme an Tantal-Sinteranoden“, Abschlussbericht zum Forschungsprojekt mit Fa. H. C. Starck Goslar, 2013 (vertraulich)

Vorträge (Vortragender Unterstrichen)

K. P. Rataj, M. M. Lohrengel, 60th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Beijing, China 2009, "Hydrogen permeation through Zn and Zn/Ni deposits"

K. P. Rataj, M. Schramm, M. M. Lohrengel, DGO Oberflächentage 2009, Bremen 2009, "Mobiles universelles Messsystem für elektrochemische Untersuchungen"

K. P. Rataj, M. M. Lohrengel, International Workshop on Impedance Spectroscopy, Chemnitz, Germany 2010, "Oxide Formation and Reduction on Copper"

K. P. Rataj, M. M. Lohrengel, C. Hammer, 8th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, Carvoeiro, Portugal 2010, „Stationary and Non-stationary Aspects of Oxide Kinetics on Copper“

K. P. Rataj, M. M. Lohrengel, International Symposium on Electrochemical Machining Technology (INSECT), Brussels, Belgium 2010, "Electrochemical Machining and Anodic Behaviour of Copper"

K. P. Rataj, M. M. Lohrengel, International Symposium on Electrochemical Machining Technology (INSECT), Vienna, Austria 2011, "Mechanism and product analysis during ECM of metals and carbides "

M. M. Lohrengel, T. R. Munninghoff, K. P. Rataj, International Symposium on Electrochemical Machining Technology (INSECT), Vienna, Austria 2011, *“On the fundamental interface kinetics during ECM”*

K. P. Rataj, M. M. Lohrengel, ZVO Oberflächentage, Düsseldorf / Neuss , Germany 2011, *“Anodische Oberflächenbearbeitung und –struktur von neuen Werkstoffen”*

K. P. Rataj, H. Haas, C. Hammer, M. M. Lohrengel, C. Schnitter, M. Stenzel, CARTS 2012, Las Vegas, USA, 2012, *„Dielectric Oxide Films on Sintered Tantalum“*

K. P. Rataj, M. M. Lohrengel, C. Schnitter, H. Haas, Electrochemical Methods in Corrosion Research (EMCR), Maragogi-Al, Brazil, 2012 *„Anodization of Ta Nano Particles“*

M. M. Lohrengel, T. Munninghoff, K. P. Rataj, C. Rosenkranz, B. Walther, *10th Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research (EMCR)*, Maragogi-Al, Brazil 2012, *“Transpassive Oxide Films”*

M. Manko, M. M. Lohrengel, K. P. Rataj, *International Symposium on Electrochemical Machining Technologies (INSECT 2012)*, Krakow, Poland *“Transpassive Dissolution of Chromium and Manganese”*

K. P. Rataj, M. M. Lohrengel, C. Schnitter, H. Haas, Symposium Anodisieren - vom Korrosionsschutz bis zur Nanotechnologie, Dresden, Germany 2012, *“Anodisieren von Tantal Nano-Partikeln”*

Poster

K. P. Rataj, M. M. Lohrengel, *„Kinetics of Multi-layer Oxides on Copper“*, Electrochemistry 2010, Bochum, Germany

K. P. Rataj, M. M. Lohrengel, *„Elektrochemische Analyse technischer Oberflächen“*, ZVO Oberflächentage, Berlin, Germany 2010

K. P. Rataj, M. M. Lohrengel *„Anodization of Sintered Ta Nano Particles“*, 10th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), Perth, Australia 2012

Kurzfassung

Metallische Carbide wie TaC, Mo₂C, NbC, Cr₃C₂, VC, ZrC oder WC gehören zu den härtesten Materialien und sind darum als Werkstoffe interessant, häufig eingebettet in eine Matrix aus weicheren Metallen wie Co, Fe, Ni oder Legierungen. Durch die Härte wird die Bearbeitung schwierig; hier bietet sich Electrochemical Machining (ECM) an, also die berührungslose anodische Auflösung bei extrem hohen Stromdichten. Die Auflösung erfolgt dabei teilweise durch Oxidschichten von wenigen nm Dicke, wobei diese neben einer guten ionischen Leitfähigkeit auch in einigen Fällen eine elektronische Leitfähigkeit (Sauerstoffentwicklung) zeigen.

Die Metallkomponenten der Carbide bilden anodisch quasi-keramische isolierende Oxide nach dem Hochfeld-Mechanismus. Die Oxide stellen nahezu perfekte Barrieren dar, sind meist gegen chemische oder anodische Auflösung weitgehend resistent und bilden deshalb hervorragende Dielektrika für Kondensatoren. Tatsächlich ist aber die Ionenleitfähigkeit der Oxide von der elektrischen Feldstärke abhängig, steigt mit dieser stark an und kann eine anodische Auflösung (ECM) ermöglichen.

In dieser Arbeit wurden die Metalle Co, Cr, Cu, Mo, Nb, Ta, V, W, Zr und die Carbide Cr₃C₂, Mo₂C, NbC, TaC, VC, WC, WC₆Co und ZrC bezüglich ihrer Auflösung unter ECM-Bedingungen in wässrigen, konzentrierten Natriumnitrat- und Natriumchlorid-Lösungen auf die Beteiligung von Oxidschichten untersucht. Wegen der hohen Stromdichten wurden Durchfluss-Mikrokapillarzellen eingesetzt und die Materialien mit Strom-Spannungs-Kurven charakterisiert. Die ionischen Produkte wurden meist on-line photometrisch, der Sauerstoff durch Fluoreszenzlöschung eines Ru-Komplexes bestimmt und mit der parallel bestimmten Ladung verglichen. So ließen sich Menge und Oxidationszahlen der Produkte und daraus die Struktur der Phasengrenze ermitteln.

In Nitrat-Lösungen lösen sich fast alle untersuchten Materialien unter Bildung von Oxidschichten auf, wie auch in Chlorid-Lösungen, nur Co und Cu lösen sich aktiv auf. Die Passivschichten auf Nb und Ta verhindern einen nennenswerten Abtrag.

Alle hier untersuchten passiven Metalle und Carbide entwickeln anodisch zumindest geringe Mengen Sauerstoff. Bei Co und Cu finden schlecht reproduzierbare aktiv/passiv-Wechsel statt, die eine Interpretation erschweren.

Ta und Nb bilden Oxide mit extrem niedriger Korrosionsneigung und lassen sich mit den hier verwendeten Elektrolyten nicht auflösen. Es war zu klären, ob sich weitere vom Oxid beeinflusste Effekte nachweisen lassen. Diese sollten bei sehr kleinen Stromdichten ablaufen. Um neben der kürzlich gefundenen Sauerstoffentwicklung weitere Nebenreaktionen abtrennen zu können, wurden komplexe Transientenexperimente nach dem Hochfeldgesetz bei sehr guter Übereinstimmung simuliert. Weitere Nebenreaktionen sind also auszuschließen, die Korrosionsstromdichte liegt selbst in Schwefelsäure (1,8 mol/L) unter 1 nA/cm².

Tantaloxid eignet sich also hervorragend als Dielektrikum für Kondensatoren. Bei der industriellen Kondensatorfertigung werden gesinterte Nano-Partikel als Elektrode verwendet. Da Partikelradius und Oxiddicke ähnliche Dimensionen annehmen, geht das planare Wachstum in ein sphärisches über; die Modellvorstellungen des Hochfeldgesetzes waren für ein sphärisches Wachstum zu modifizieren. Das Wachstum lässt sich durch numerische Integration der Ausgangsgleichungen quantitativ beschreiben.

Abstract

Metal carbides such as TaC, Mo₂C, NbC, Cr₃C₂, VC, ZrC or WC are the hardest members of solid matter and therefore very interesting as materials. They are often embedded in a matrix of softer metals such as Co, Fe, Ni or alloys. Because of the hardness, the treatment of these materials is very difficult. One applicable technique is Electrochemical machining (ECM), which means a contactless anodic dissolution at extremely high current densities. The dissolution of these carbides and metals takes place through oxide layers with a thickness of a few nm, whereas the layers show besides an ionic conductivity in some cases an electronic conductivity (oxygen evolution) in addition.

The metallic components of the carbides form anodic quasi-ceramic insulating oxides according to the high-field-mechanism. The oxides are almost perfect barriers, widely resistant against chemical or anodic dissolution and form perfect dielectrics for capacitors. In fact, the ionic conductivity of the oxides depends on the electric field strength, rises strongly with the field and enables anodic dissolution (ECM).

In this work the metals Co, Cr, Cu, Mo, Nb, Ta, V, W, Zr and the carbides Cr₃C₂, Mo₂C, NbC, TaC, VC, WC, WC₆Co and ZrC were investigated with focus on dissolution under ECM conditions in aqueous, highly concentrated sodium nitrate and sodium chloride electrolytes and the role of oxide layers.

Flow-through microcapillary cells were used to realize the high current densities. The materials were characterized by cyclovoltammograms. The ionic products were detected online by photometry in most cases, the oxygen by fluorescence quenching of a Ru-complex and compared to the consumed charge. Thus, the amounts and oxidation states of the products and hence the structure of the interphase could be determined.

Almost all materials investigated here dissolve in through an oxide layer in nitrate electrolytes. In chloride electrolytes, however, Co and Cu dissolve in active state. The passive layers on Ta and Nb prevent a considerable removal. All passive metals and carbides investigated here evolve at least minor amounts of oxygen. On Co and Cu a poor reproducible active/passive change makes interpretation difficult.

Ta and Nb form oxides with extreme low corrosion properties and cannot be dissolved in the electrolytes used here. Moreover, other side effects, influenced by the oxide films, could take place at very low current densities. To identify them besides a recently found oxygen evolution, complex transient experiments were simulated with respect to the high-field-law with perfect matches to the experiment. Thus, further side reactions can be excluded and the corrosion current density is even in sulfuric acid (1.8 mol/L) lower than 1 nA/cm².

Tantalum dioxide is a perfect dielectric for capacitors. In industrial manufacturing, however, sintered tantalum nano particles are used as electrodes. As the diameter of the particles has similar dimension than the oxide thickness, the planar growth changes into a spherical one. Accordingly, the model of high-field growth had to be modified to a spherical growth. The growth could be quantitatively described by numerical integration of modified high-field equations.

INHALT

1	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	17
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	19
2.1	ANODISCHE PROZESSE BEI HOHEN STROMDICHTEN.....	19
2.1.1	<i>Übersättigte Schichten.....</i>	<i>20</i>
2.1.2	<i>Einbau von Anionen in das Oxid.....</i>	<i>23</i>
2.1.3	<i>Modelle bei hohen Stromdichten</i>	<i>24</i>
2.1.4	<i>Prozesse auf Carbiden</i>	<i>27</i>
2.2	HOCHFELDMODELL	28
2.3	NACHWEISMETHODEN FÜR METALLE	30
2.3.1	<i>UV/Vis-Spektroskopie.....</i>	<i>32</i>
3	EXPERIMENTELLES	34
3.1	CHEMIKALIEN UND ELEKTROLYTE	34
3.2	PROBEN UND PROBENPRÄPARATION.....	40
3.3	TECHNISCHE GERÄTE	43
3.4	MIKROKAPILLARTECHNIK.....	48
4	EXPERIMENTELLE KONZEPTE UND ERWEITERUNGEN.....	49
4.1	POTENTIOSTATEN (SimPot).....	49
4.1.1	<i>Simpot 100</i>	<i>49</i>
4.1.2	<i>SimPot 300</i>	<i>51</i>
4.1.3	<i>SimPot 1000.....</i>	<i>51</i>
4.1.4	<i>Schrittmotor-SimPot Kombination.....</i>	<i>52</i>
4.1.5	<i>Hochspannungs-SimPot (Booster).....</i>	<i>52</i>
4.2	SAUERSTOFFNACHWEIS	53
4.2.1	<i>Nachweis durch Fluoreszenzlöschung</i>	<i>54</i>

4.2.2	<i>Nachweis durch Pyrogallol</i>	56
4.3	CHLORNACHWEIS IN ELEKTROLYTEN	58
4.3.1	<i>Nachweis von Chlor durch Phenylendiamine</i>	58
4.4	KONSTRUKTION VON DURCHFLUSSKÜVETTEN FÜR HOHE DRÜCKE	61
4.4.1	<i>UV/Vis-Durchflussküvette für hohe Drücke</i>	61
4.4.2	<i>Fluoreszenzküvette für hohe Drücke</i>	62
5	ERGEBNISSE UND AUSWERTUNGEN	65
5.1	UNTERSUCHUNGEN AN COBALT	65
5.1.1	<i>Gewinnung</i>	65
5.1.2	<i>Anodisches Verhalten</i>	65
5.1.3	<i>Zyklische Voltammetrie an Cobalt in Natriumnitrat</i>	67
5.1.4	<i>Zyklische Voltammetrie an Cobalt in Natriumchlorid</i>	70
5.1.5	<i>EDTA als Additiv für Cobalt-ECM</i>	71
5.1.6	<i>Auflösungsraten von Cobalt unter ECM-Bedingungen</i>	72
5.1.7	<i>Nachweis von Cobalt in NaNO₃- und NaCl-Elektrolyten</i>	74
5.1.8	<i>Ex-situ Nachweis mit Nitroso-R-Salz</i>	74
5.1.9	<i>In-situ Nachweis mit Nitroso-R-Salz</i>	78
5.1.10	<i>Kalibrierung im Durchfluss</i>	81
5.1.11	<i>Photometrische Messungen in Nitrat</i>	84
5.1.12	<i>Gepulste Cobaltauflösung mit 20 A/cm²</i>	86
5.1.13	<i>Nebenreaktionen (Sauerstoff)</i>	90
5.1.14	<i>Quantitativer Nachweis von Sauerstoff</i>	90
5.1.15	<i>Bestimmung von mittleren Ladungszahlen</i>	91
5.1.16	<i>Nachweisgrenzen in Elektrolyten</i>	92
5.1.17	<i>Ladungsausbeuten in Nitrat-Elektrolyten</i>	93
5.1.18	<i>Online-Messungen auf Cobalt in Chlorid</i>	97
5.1.19	<i>Ladungsausbeute in Chlorid-Elektrolyten</i>	98

5.1.20	Modellvorstellung.....	101
5.2	UNTERSUCHUNGEN AN KUPFER.....	102
5.2.1	Gewinnung.....	102
5.2.2	Anodisches Verhalten	102
5.2.3	Zyklische Voltammetrie und Oxidkinetik	104
5.2.4	Nachweis von Kupfer mit Nitroso-R-Salz.....	109
5.2.5	Nebenreaktionen	111
5.2.6	Wechselwirkungen zwischen Cu^{2+} und Fluorophor	113
5.2.7	Ladungsausbeute in Nitrat-Elektrolyt	113
5.2.8	Ladungsausbeute in Chlorid-Elektrolyten.....	114
5.3	UNTERSUCHUNGEN AN CHROM.....	116
5.3.1	Gewinnung.....	116
5.3.2	Anodisches Verhalten	116
5.3.3	Nachweis von Chrom in NaNO_3 und NaCl Elektrolyten	119
5.3.4	Wechselwirkungen zwischen Cr(VI) und Fluorophor.....	123
5.3.5	Ladungsausbeute in Nitrat-Elektrolyten	126
5.3.6	Ladungsausbeute in Chlorid-Elektrolyten.....	131
5.3.7	Modellvorstellung.....	134
5.3.8	Chromcarbid.....	136
5.4	UNTERSUCHUNGEN AN MOLYBDÄN.....	137
5.4.1	Gewinnung.....	137
5.4.2	Anodisches Verhalten	137
5.4.3	Nachweis von Molybdän in Nitrat und Chlorid	139
5.4.4	Nachweis mit Thiocyanat	140
5.4.5	Nachweis mit Alizarin S Rot	141
5.4.6	Wechselwirkungen zwischen Mo(VI) und Fluorophor	142
5.4.7	Ladungsausbeute in Nitrat-Elektrolyt	143

5.4.8	<i>Ladungsausbeute in Chlorid-Elektrolyt.....</i>	144
5.4.9	<i>Modellvorstellung.....</i>	145
5.4.10	<i>Molybdäncarbid.....</i>	146
5.5	UNTERSUCHUNGEN AN VANADIUM.....	149
5.5.1	<i>Gewinnung.....</i>	149
5.5.2	<i>Anodisches Verhalten</i>	149
5.5.3	<i>Nachweis von Vanadium in NaNO₃- und NaCl-Elektrolyten.....</i>	151
5.5.4	<i>Wechselwirkungen zwischen V(V) und Fluorophor</i>	156
5.5.5	<i>Ladungsausbeute in Nitrat-Elektrolyten</i>	157
5.5.6	<i>Ladungsausbeute in Chlorid-Elektrolyten.....</i>	159
5.5.7	<i>Modellvorstellung.....</i>	162
5.5.8	<i>Vanadiumcarbid</i>	163
5.6	UNTERSUCHUNGEN AN WOLFRAM	165
5.6.1	<i>Gewinnung.....</i>	165
5.6.2	<i>Anodisches Verhalten</i>	165
5.6.3	<i>Nachweis von Wolfram in Nitrat- und Chlorid-Elektrolyten.....</i>	166
5.6.4	<i>Ladungsausbeute in Nitrat- und Chlorid-Elektrolyten</i>	167
5.6.5	<i>Modellvorstellung.....</i>	173
5.6.6	<i>Wolframcarbid</i>	174
5.6.7	<i>Kommerzielle Wolframcarbid-Proben.....</i>	176
5.7	UNTERSUCHUNGEN AN TANTAL	179
5.7.1	<i>Gewinnung.....</i>	179
5.7.2	<i>Anodisches Verhalten</i>	179
5.7.3	<i>Modellvorstellung.....</i>	181
5.7.4	<i>Tantalcarbid.....</i>	181
5.7.5	<i>Tantal in der Industrie.....</i>	184
5.7.6	<i>Halbstufenpotential und Plateaustromdichten.....</i>	185

5.7.7	<i>Temperaturabhängigkeit</i>	187
5.7.8	<i>Sphärisches Oxidwachstum von Tantal</i>	190
5.7.9	<i>Transienten auf Tantal</i>	195
5.8	UNTERSUCHUNGEN AN NIOB	198
5.8.1	<i>Gewinnung</i>	198
5.8.2	<i>Anodisches Verhalten</i>	198
5.8.3	<i>Ladungsausbeute in Nitrat- und Chlorid-Elektrolyten</i>	200
5.8.4	<i>Modellvorstellung</i>	202
5.8.5	<i>Niobcarbid</i>	203
5.9	UNTERSUCHUNGEN AN ZIRKONIUM	205
5.9.1	<i>Gewinnung</i>	205
5.9.2	<i>Anodisches Verhalten</i>	205
5.9.3	<i>Ladungsausbeute in Nitrat- und Chlorid-Elektrolyten</i>	207
5.9.4	<i>Modellvorstellung</i>	208
5.9.5	<i>Zirkoniumcarbid</i>	209
6	ZUSAMMENFASSUNG	211
7	ANHANG	217
7.1	LITERATURVERZEICHNIS	217

1 Einleitung und Problemstellung

Aus thermodynamischer Sicht sollten sich Gebrauchsmetalle in Gegenwart von Luft oder Wasser quantitativ in ihre Oxide und Hydroxide umwandeln. Ursache für ihre relative Stabilität ist die Ausbildung einer Passivschicht, die den weiteren Zugriff von Sauerstoff und Wasser verhindert. Diese Oxide stellen nahezu perfekte Barrieren gegen die Eindiffusion von Sauerstoff oder Wasser dar, ähneln somit Keramiken und sollten demnach gute Isolatoren sein. So werden für anodisches Aluminiumoxid spezifische Leitfähigkeiten von ca. $10^{11} \Omega \text{ cm}$ angegeben [1]. Tatsächlich ist ein anodisches Wachstum und in einigen Fällen eine kathodische Reduktion möglich, was eine ionische Leitfähigkeit voraussetzt. Offensichtlich kann sich die Leitfähigkeit, abhängig von der Feldstärke, über viele Dekaden ändern. Außerdem kann an einigen Oxiden Sauerstoff entwickelt werden, was eine elektronische Leitfähigkeit erfordert. Da Stromdichte, Potential und elektrische Feldstärke über die Dichte und die Leitfähigkeit des Oxides verknüpft sind, wurde für diese Arbeit die Stromdichte als zentraler Parameter betrachtet.

Bei Untersuchungen der Eigenschaften und Bildungskinetik dieser Oxidschichten können extrem viele Parameter frei variiert werden, so z.B. das Elektrodenmetall, das Lösungsmittel, das Leitsalz, die Konzentrationen, die Temperatur, das Potential und die Prozessabfolge.

Elektrochemische Untersuchungen an anodischen Oxidschichten wurden dementsprechend in den letzten 80 Jahren in großer Zahl publiziert, deshalb fokussiert sich diese Arbeit auf aktuelle, industriell relevante Fragestellungen bei niedrigen und höchsten Stromdichten. Kleine Stromdichten sind als Leckströme durch Dielektrika von Kondensatoren interessant, speziell bei Tantal-Elektrolytkondensatoren. Extrem große Stromdichten wurden bisher seltener untersucht, sind aber beim Electrochemical Machining, der berührungslosen Formgebung von elektrisch leitfähigen Materialien, relevant. Deshalb sollen in dieser Arbeit die Existenz, die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Oxide bei hohen Stromdichten auf Co, Cu, Cr, Mo, Nb, Ta, V, W und Zr in wässrigen, hochkonzentrierten Natriumchlorid- und Natriumnitrat-Lösungen sowie, im gesamten Stromdichtebereich, Ta und Cu berücksichtigt werden. Das Element Ta wurde

zusätzlich in Schwefelsäure und Phosphorsäure untersucht. Diese Erweiterungen ergaben sich aus den begleitenden Projekten.

Als Untersuchungsmethoden sollten die aktuellen elektrochemischen Techniken wie zyklische Voltammetrie und Puls-Transienten verwendet werden. Zusätzlich wurden die Oxidschichten über ihre anodischen Auflösungsprodukte mit analytischen Methoden (UV/Vis-Spektroskopie und Fluoreszenzspektroskopie) identifiziert. Aufgrund der geforderten hohen Stromdichten und der geringen Größe moderner Elektrolytkondensatoren sollten vorzugsweise Mikrotechniken eingesetzt werden.

2 Theoretische Grundlagen

Die Auflösungskinetik eines Elementes oder einer Verbindung ist von einer Vielzahl von Parametern abhängig. Die wichtigsten Parameter in der Elektrochemie sind das Potential, so z.B. bei potentiostatischen Durchführungen, die Stromdichte bei galvanostatischen Experimenten und die Wahl des Elektrolyten. Aber auch viele andere Größen haben einen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten einer zu untersuchenden Probe, so die Temperatur, die Konzentration und der pH-Wert des Elektrolyten, aber auch die Vorbehandlung wie Elektropolieren, mechanisches Schleifen oder Ätzen. Mit steigender Wahl der Parameter steigt die Anzahl an Experimenten enorm. Fügt man noch Additive zu den Elektrolyten hinzu, steigt die Anzahl ins Unermessliche. Daher wurden in dieser Arbeit die Parameter meist wie in industrienahe Prozessen gewählt, gewöhnlich in Absprache mit den Projektpartnern.

2.1 Anodische Prozesse bei hohen Stromdichten

Verfahren zur berührungslosen Metallbearbeitung bei hohen Stromdichten [2-6] werden auch als Electrochemical Machining (ECM) oder Elektrochemisches Senken [7] bezeichnet. Dabei wird das zu bearbeitende Werkstück (Metall, Legierung (Stahl), Carbid, intermetallische Phase) in meist wässrigen Elektrolyten als Anode geschaltet, um eine anodische Auflösung (Oxidation) zu ermöglichen [8].



Die Kathode ist gewöhnlich die Negativform des Produktes und somit die Formvorlage für das Werkstück. Durch Annäherung der Kathode an die Anode wird das Werkstück an der Stelle mit dem geringsten Abstand und somit geringstem Elektrolytwiderstand aufgelöst. Durch Nachführen der Kathode kann so sukzessiv das Werkstück geformt werden. Die Größe des zu bearbeitenden Werkstücks ist irrelevant; somit können sowohl Turbinenblätter, als auch Mikrostrukturen [9] hergestellt werden. Da es sich um einen Prozess ohne mechanischen Kontakt handelt, ist die Härte des zu bearbeitenden Werkstücks irrelevant. Weiterhin wird die

Kathode, wenn sie aus einem korrosionsarmen Metall besteht, (fast) nicht verschlissen, da als Gegenreaktion fast nur Wasserstoff an ihr entwickelt wird.



Während der Auflösung entstehen Oxidationsprodukte (meist Metallionen) und Joule'sche Wärme, die abgeführt werden müssen. Um dies zu gewährleisten, wird der Elektrolyt mit hoher Geschwindigkeit (m/s Bereich) zwischen Anode und Kathode bewegt.

In der Literatur werden viele Elektrolyte [10, 11] erwähnt, die sauren [12-18], basischen [19] oder neutralen [20-22] Charakter haben können. Immer ist die Wahl des Elektrolyten von dem zu bearbeiten Material abhängig. Oftmals führen Mischungen aus Salzen und organischen Substanzen [23] zu einer hohen Oberflächenqualität. Da große Mengen an Elektrolyt verwendet werden müssen, sind umweltfreundliche, ungefährliche, preiswerte, leicht zu handhabende und leicht zu entsorgende Elektrolyte gefragt. Als grundlegende Elektrolyte werden meist konzentrierte Natriumchlorid- [24-28] und Natriumnitrat-Lösungen [29-32] verwendet, da diese die Bedingungen erfüllen und (speziell Nitrate) eine hohe Oberflächenqualität versprechen. In der Industrie werden neben dem Gleichstrom-ECM auch gepulste ECM-Verfahren [33-36] eingesetzt. So können Präzision und Oberflächenqualität weiter verbessert werden. Kathodische Zwischenpulse führen zur Steigerung der Qualität, jedoch gleichzeitig zum Verschleiß der Kathoden. Für weitere Details zu den Grundlagen des Electrochemical Machining sei auf die theoretischen Teile folgender Arbeiten verwiesen [4, 5, 22, 37].

2.1.1 Übersättigte Schichten

Dem Auflösungsmechanismus beim Electrochemical Machining (ECM) werden unterschiedliche Modelle zugeschrieben: das elektrostatische Modell [38], die Bildung von dicken und porösen Salzsichten [19], dichte und kompakte Salzausfällung [39] und übersättigte viskose Filme [21, 40]. Allen gemein ist die Erklärung einer verbesserten Oberflächenqualität nach dem ECM, wenngleich die Begründung unterschiedlich ist.

Im Falle von Eisen in Natriumnitrat-Elektrolyten wird von einem viskosen Film auf einer dünnen Schicht Fe_2O_3 ausgegangen. Dieser viskose Film besteht aus einer metastabilen übersättigten Schicht von Eisennitrat-Ionen, die nur geringe Mengen Wasser enthalten. Experimente durch Schmelzen von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bei Temperaturen deutlich unter 100°C zeigen, dass diese Lösungen auch nach Abkühlen über Wochen stabil sind. Ähnliches Verhalten wurde neben Eisen auch bei Mangan-, Chrom- und Nickelnitraten gefunden [4].



Abbildung 1: links: Übersättigte $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Lösung, rechts: Übersättigte $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Lösung

Da in dieser Arbeit der Schwerpunkt auf Nitrat- und Chlorid-Elektrolyten lag, sind in den folgenden Tabellen die Charakteristika von Metallnitraten und -chloriden dargestellt.

Tabelle 1: Schmelzpunkte verschiedener Übergangsmetallnitrate, Rosenkranz [4]

Nitrat	Schmelztemperatur $T_m / ^\circ\text{C}$
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60,5
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	47
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	26
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	37
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	56,7

Tabelle 2: Schmelzpunkte verschiedener Übergangsmetallchloride aus den Datenblättern

Chlorid	Schmelztemperatur $T_m / ^\circ\text{C}$
$\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	105 <i>Abgabe von Kristallwasser</i>
$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	37
VCl_3	<i>Zersetzung in Wasser</i>
$\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	95
$\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	58
$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	56
$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	140
$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	100

Da die Schmelztemperatur bei $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ über dem Siedepunkt des Wassers liegt, lässt es sich im eigenen Kristallwasser nicht auflösen. Eisen(III)chlorid $\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ hingegen löst sich vollständig auf und bleibt für Tage metastabil. Die Chrom-, Mangan-, Cobalt-, Nickel- und Kupferchloride lassen sich zwar teilweise in ihrem Kristallwasser auflösen, rekristallisieren jedoch schnell beim Erreichen der Raumtemperatur. Gibt man zu den Salzen zusätzliches Wasser, sodass noch eine mindestens doppelte Übersättigung vorliegt, so bleibt nur CoCl_2 metastabil ohne zu rekristallisieren.

Abbildung 2:



Links: Eisen(III)chlorid·6 H₂O nach Schmelzen bei 50°C und Abkühlen auf Raumtemperatur. Als einziges Metallchlorid bleibt es übersättigt tagelang stabil.

Rechts: Mangan(II)chlorid·4 H₂O nach Schmelzen bei 90°C und abkühlen auf Raumtemperatur. Die Rekristallisation findet sofort statt.

Ein grundlegender Unterschied zeigt sich somit zwischen Metallchloriden und Metallnitraten. Während die Metallnitrats leicht übersättigte Lösungen bilden, liegen die Chloride eher (nano)kristallin vor. Die Bildung der übersättigten Nitratfilme erklärt die höhere Oberflächenqualität in diesem Elektrolyten.

2.1.2 Einbau von Anionen in das Oxid

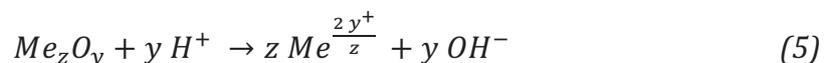
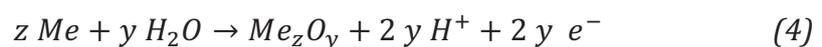
Bei anodischen Potentialen ist die Elektrode positiv geladen und erzeugt eine negative Gegenladung im Elektrolyten, so auch durch Adsorption von Anionen des Leitsalzes, Hydroxylionen und Wasserdipolen. Es entsteht eine Konkurrenz der Ionen beim Einbau in die Deckschicht [41], wobei das Verhältnis von Sauerstoff zu Anionen im Elektrolyten offensichtlich extrem variieren kann. Faktoren für die eingebauten Mengen sind die Konzentration der Anionen in der Doppelschicht, die chemischen Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen sowie die Stromdichte, wobei der Anioneneinbau mit steigender Stromdichte meist zunimmt. Die Grenzfälle sind dann ein anionenfreies Oxid mit quasi-keramischen Eigenschaften und Korrosionsresistenz oder im Gegenteil ein leicht wasserlösliches Chlorid ohne Schichtbildung. Dazwischen sind alle Zustände möglich und können auch inhomogen über die Oberfläche verteilt sein (z.B. Durchbrüche oder Lochfraß).

2.1.3 Modelle bei hohen Stromdichten

Beim Electrochemical Machining handelt es sich also um anodische Reaktionen, bei denen in der Regel neben Sauerstoffentwicklung die Metallauflösung der Hauptprozess ist. Aufgrund der großen Auflösungsmengen entsteht während des ECM an der Oberfläche ein übersättigter Produktfilm. Dieser kann auf etwa 1 µm geschätzt werden, da dieser in größeren Entfernungen vom Elektrolytstrom weggeschwemmt wird. In dieser übersättigten Schicht herrscht Wassermangel, da die Diffusion aus dem Elektrolyten langsamer ist als die Auflösung des Werkstücks. Im nitrathaltigen Elektrolyten bilden sich, wie erwähnt, vorwiegend übersättigte Metallnitrats, im Chlorid-Elektrolyten wohl auch Chloro-Komplexe, die sich mit größer werdendem Abstand zur Metalloberfläche mit Wassermolekülen austauschen. An aktiven (oxidfreien) Stellen findet direkt eine Auflösung des Metalls statt:



Bei der passiven Auflösung bildet sich eine dünne Oxidschicht (Me_zO_y) an der Oberfläche, die dann meist in den Elektrolyten korrodiert. Während also an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt die Kationen in Lösung gehen, bildet sich auf der Seite Metall/Oxid neues Oxid. Formal schiebt sich die Oxidschicht dementsprechend in das Metall und setzt an der Oberfläche Protonen frei.



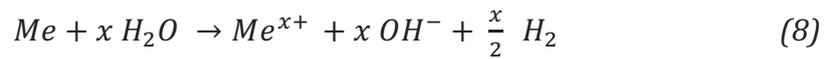
Als Nebenreaktion kann, wenn das Oxid elektronenleitfähig ist, Sauerstoff entstehen.



bzw.

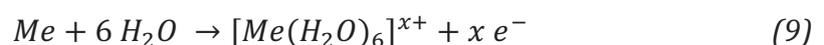


Sowohl bei der Oxidbildung als auch bei der Sauerstoffentwicklung entstehen Protonen. Der pH-Wert an der Oberfläche kann lokal stark erniedrigt werden ($\text{pH} < 1$ [21, 42]). Dadurch könnte die Oxidschicht zumindest lokal aufgelöst werden und es kann eine stromlose Auflösung von Metallen stattfinden, die nicht elektrochemisch erfasst wird.

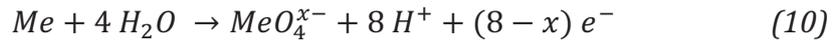


Basierend auf diesen Erkenntnissen können einige Regeln aufgestellt werden, die den Prozess gut beschreiben.

1. Sauerstoffentwicklung findet nur statt, wenn sich ein Oxid auf der Oberfläche befindet und elektronenleitfähig ist. In der elektrochemischen Spannungsreihe ist eine Sauerstoffentwicklung thermodynamisch ab 1,23 V möglich. Eine Passivierung findet praktisch bei allen hier untersuchten Metallen bei kleineren Potentialen statt, also bevor eine Sauerstoffentwicklung zu beobachten ist.
2. Unter ECM-Bedingungen bildet sich ein übersättigter Film, wenn die aufgelöste Produktmenge so groß ist, dass es zu einer deutlichen Übersättigung kommt. Dies ist bei Stromdichten von 5 bis 10 A/cm² erreicht.
3. In der übersättigten Schicht liegt Wassermangel vor. Aufgrund der Reaktionen verarmt die Schicht an Wasser, die Nachdiffusion ist im Vergleich zur Auflösung gering und damit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.
4. Die Bildung von „wasserarmen“ Spezies in der übersättigten Schicht wird bevorzugt. Geht ein Metall aktiv in Lösung, so liegt es als Hexaquo-Ion vor.



Es müssen also sechs Moleküle Wasser verbraucht werden, um ein Metall-Ion zu komplexieren. Im Falle von z.B. Mo, Cr, Mn, oder W bilden sich gewöhnlich Anionen, was am geringeren Verbrauch an Wasser pro Ion liegen kann.



Nicht jedes Metall kann jedoch Anionen bilden; so muss einzeln überprüft werden wie es sich verhält und ob es möglich ist, die Metalle zu klassifizieren. In der Arbeitsgruppe wurden bisher die Metalle Al, Ag, Au, **Co**, **Cr**, **Cu**, Fe, Mg, Mn, **Mo**, **Nb**, Ni, Pt, **Ta**, Ti, **V**, **W**, Zn und **Zr** untersucht. Bei den Intermetallischen Phasen wurden Al₂Cu, Al₂CuMg, Al₃Fe, Al₄Mn, Al₃Mg₂, Fe₃C, Fe₆₄Ni₃₆ (Invar®), bei den Carbiden **Cr₃C₂**, **Mo₂C**, **NbC**, **TaC**, **TiC**, **VC**, **WC**, **WC mit 6% Co** und **ZrC** untersucht. (Dabei wurden die fett gedruckten Elemente und Verbindungen vom Autor untersucht und werden in Kapitel 5 diskutiert). Die Elemente und Verbindungen können dabei in folgende Gruppen unterteilt werden [37]:

1. Hochfeldoxid-Gruppe (z.B. Al)

Diese Gruppe zeichnet sich durch Auflösung durch ein dichtes, homogenes Oxid aus, das wohl dem üblichen anodischen Oxid nahekommt. Die Auflösung ist rein transpassiv und (fast) ohne Nebenreaktionen.

2. Gruppe der schwachen Oxide (z.B. Mg, Cu)

Diese Gruppe zeichnet sich durch Oxide aus, die schwache Barrieren ausbilden. Durch lokale pH-Wert Verschiebung lösen sich die Oxide im Säuren teilweise auf. Die unbedeckte Metalloberfläche hat dann direkten Kontakt zum Elektrolyten, wobei sie aber auch wieder repassivieren kann. So findet eine Fluktuation zwischen passiv und aktiv statt. Sauerstoff entsteht nur auf den passiven Stellen, seine Bildung kann ebenfalls fluktuieren.

3. Spinell-Gruppe (z.B. Fe, Invar® Fe₆₄Ni₃₆)

In der Spinell-Gruppe sind die Oxidationszahlen z.B. +2 und +3 im Oxid vorhanden. Die Ionen gehen in einem Verhältnis in Lösung, die den Spinellen entsprechen.

4. Anionen- Gruppe (z.B. Cr, Mn)

Die Gruppe besitzt die Metalle, die als Anionen in Lösung gehen können und dadurch nicht die wasserreicheren Hexaquo-Komplexe bilden.

5. Inert-Gruppe

Diese Gruppe enthält die Metalle, die weder in Nitrat- noch in Chlorid-Elektrolyten elektrochemisch in Lösung gehen. Ursache können die korrosionsbeständigen dielektrischen Oxide auf den Metallen sein.

2.1.4 Prozesse auf Carbiden

Unter Carbiden versteht man binäre Systeme aus einem Element und Kohlenstoff. Ihre Eigenschaften sind hohe Festigkeit und ein niedriger Verschleiß, jedoch sind sie auch spröde [43]. Hergestellt werden Carbide durch Vermischen des Elementes mit Kohlenstoff bei hohen Temperaturen (>1000°C). Man unterteilt in drei Arten von Carbiden; ionische Carbide, kovalente Carbide und metallartige Carbide. Ionische Carbide haben einen Salzcharakter und werden aus den Alkali- und Erdalkalimetallen gebildet. Kovalente Carbide sind oft Hartstoffe (SiC, B₄C) mit stark kovalenten Bindungen. Daher haben sie eine hohe mechanische Stabilität und werden zur Verstärkung eingesetzt. Metallartige Carbide haben keine exakte Stöchiometrie. Durch hohe Temperaturen und Drücke wird Kohlenstoff in die Tetraederlücken der Metalle eingelagert [43]. Daher spricht man oft von Einlagerungsverbindungen, Einlagerungsmischkristallen oder interstitiellen Verbindungen. Beim technischen Einsatz wird oft eine Bindermatrix (Cobalt, Eisen, Nickel) hinzugefügt, um den spröden Charakter zu reduzieren. Der Schmelzpunkt (Tabelle 3) dieser Verbindungen liegt im Bereich von 2000- 4000°C. Daher werden sie vor allem dort eingesetzt, wo

hohe Temperaturen und hoher Verschleiß entstehen. In dieser Arbeit werden nur metallartige Carbide diskutiert.

Tabelle 3: Schmelzpunkte für einige Metallcarbide

<i>Carbid</i>	<i>Schmelzpunkt / °C (aus Datenblättern)</i>
Molybdäncarbid	2380
Vanadiumcarbid	2810
Wolframcarbid	2870
Tantalcarbid	3880
Niobcarbid	3600

2.2 Hochfeldmodell

Das Hochfeldmodell beschreibt die ionischen Transportvorgänge in anodischen oxidischen Deckschichten. Fast alle aktuellen Publikationen beziehen sich auf die grundlegenden Arbeiten von Güntherschultze und Betz [44], Verwey [45] und Cabrera und Mott [46, 47]. Die Grundlage für einen Stofftransport in Oxiden ist die Annahme eines einfachen Sprungmechanismus. Die Ionen im Oxid befinden sich an Stellen mit minimaler potentieller Energie. Sie können zu den nächsten Minima springen, die einer Leerstelle im Oxidgitter oder einem Zwischengitterplatz entsprechen. Der Sprung von einem Minimum zum anderen erfordert eine Aktivierungsenergie, die größer wird, wenn sich die Entfernung zwischen den Minima vergrößert. Daher werden nur Sprünge zu den benachbarten Minima in Betracht gezogen.

Der Transport von Ionen kann in anodischen Oxiden als 1 -dimensionale Progression angenommen werden. Wenn im Oxid ein elektrisches Feld vorliegt, wird der Sprung in die eine Richtung begünstigt, in die andere erschwert. Der dabei entstehende Ionenstrom ist eine Funktion von der Aktivierungsenergie W , der Temperatur T , dem Sprungabstand a , dem elektrischen Feld E , der Ladungszahl z , einem Durchtrittsfaktor α , der die Barriereform beschreibt, der Zahl der Übergangsversuche ν und der Zahl der beweglichen Ionen ρ .

Damit ergibt sich:

$$i = a \nu \rho \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha \alpha z F E}{RT}\right) \quad (11)$$

Diese Gleichung kann vereinfacht werden. Wenn

$$\beta = \frac{\alpha \alpha z F}{RT} \quad (12)$$

und

$$i_0 = a \nu \rho \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \quad (13)$$

ersetzt werden, ergibt sich:

$$i = i_0 \exp(\beta E) \quad (14)$$

Wird weiterhin vorausgesetzt, dass die elektrische Feldstärke sich direkt aus dem Potentialabfall ΔU über der Schichtdicke d ergibt, folgt schließlich:

$$i = i_0 \exp\left(\beta \frac{\Delta U}{d}\right) \quad (15)$$

Die Folge eines anodischen Ionenstroms ist demnach ein Wachstum des Oxides. Die Schichtdicke wächst unter Berücksichtigung des Faraday'schen Gesetzes in einem Zeitintervall als

$$\frac{\delta d}{\delta t} = \frac{M}{\rho_{ox} z F} i_0 \exp\left(\beta \frac{\Delta U}{d}\right) \quad (16)$$

mit M als Molare Masse, ρ_{ox} als Dichte, z als Anzahl der Elementarladungen, um ein Molekül Oxid zu bilden und F als Faraday-Konstante.

Diese Gleichungen wurden als Grundlage für Simulationen genutzt und werden in Kapitel 5.7 näher erörtert.

2.3 Nachweismethoden für Metalle

Während des Electrochemical Machining werden reine Metalle oder elektrisch leitfähige Verbindungen elektrochemisch aufgelöst. Die dabei entstehenden Ionen liegen im Elektrolyten als positiv geladene Aquokomplexe, negative Anionen oder als Komplexe mit dem jeweiligen Elektrolyt-Ion als Liganden vor, können aber auch in neutralen Elektrolyten als Hydroxide ausfallen. Für den qualitativen und quantitativen Nachweis von Metallen/Metallionen sind viele analytische Methoden gebräuchlich. Zu den gängigsten Methoden zählen die Gravimetrie [48], die Komplexometrie [49], die Titrimetrie [50] und die Elementaranalyse [51]. Ein quantitativer Nachweis von Metallionen nach ECM-Experimenten muss jedoch gewisse Kriterien erfüllen, die in diesem Kapitel erläutert werden.

Neben der direkten Produktanalyse sind auch Methoden denkbar, die das Gewicht einer Probe vor und nach einem Experiment bestimmen (Massenverlust-Analyse). Dabei wird eine Probe vor und nach einer anodischen Auflösung gewogen. Die Massendifferenz entspricht der aufgelösten Menge an Metall. Dies ist im größeren Maßstab kein Problem, für kleinere Mengen im μg -mg Bereich muss schon mit Quarz-Mikrowaagen [52] gearbeitet werden, um Differenzen noch gut bestimmen zu können.

Relativ einfach kann die Volumenabnahme dazu dienen, die aufgelöste Menge zu bestimmen. Hierzu wird das fehlende Volumen (z.B. ein Loch) bestimmt und über die Dichte des bearbeiteten Metalls die aufgelöste Menge berechnet. Der Durchmesser kann mit einem Lichtmikroskop bestimmt, die Tiefe durch eine bekannte Probendicke vorgegeben werden. Diese beiden Methoden (Massendifferenz und Volumenabnahme) sind sehr einfach und schnell durchzuführen, jedoch zeigt sich auch, dass die Ergebnisse oft nicht präzise genug sind. Bei Volumenabnahmen von bis zu 1 mm^3 mögen die Ergebnisse ausreichend präzise sein, bei kleineren Volumenabnahmen werden die Fehler jedoch größer. Hier gilt es auf exaktere

Methoden zur Messung der Durchmesser und Abtragstiefen zurückzugreifen, wie z.B. der Rasterelektronenmikroskopie [53, 54], wodurch die zunächst einfach angestrebten Methoden komplexer werden.

Eine weitere Möglichkeit ist die Ausfällung von Reaktionsprodukten und anschließendes Wiegen dieser Verbindungen. Hier muss jedoch darauf geachtet werden, dass es zu einer quantitativen Ausfällung kommt, keine Nebenprodukte entstehen, das Produkt wasserfrei ist und das Verhältnis von Produkt zu auskristallisierten Elektrolytsalzen möglichst groß ist. Beim ECM werden fast immer Elektrolyte mit hohen Salzkonzentrationen (1- 3 mol/L) eingesetzt. Daher ist das Verhältnis der Produkte zu den Leitsalzen extrem klein, womit diese Methode schnell an ihre Grenzen kommt. Ein Abtrennen der Elektrolytsalze ist denkbar, jedoch könnten kleine Mengen Produkt ebenfalls entfernt werden und so das Ergebnis verfälschen. Zudem müsste die Kristallwassermenge nach jedem Experiment bestimmt werden, um mit der tatsächlichen Molaren Masse zu rechnen.

Versagen alle einfachen und schnellen Methoden, so muss man auf aufwändige Methoden zurückgreifen. Die Massenspektrometrie [55] bietet eine Möglichkeit zur qualitativen und prinzipiell auch quantitativen Bestimmung von Metallionen. Als Beispiel sei ESI-MS (Electrospray-Ionisation Mass Spectrometry) [56] erwähnt. Dabei werden die zu untersuchenden Proben über eine dünne Metallkapillare durch Verdampfen des Lösemittels in die Gasphase überführt. Die Erkenntnis ist ein Masse- zu Ladungsverhältnis, wodurch sogar der Oxidationszustand des aufgelösten Metalls bestimmt werden kann. Auch hier gibt es jedoch einige Einschränkungen. Prinzipiell können in der Regel nur Massen detektiert werden, die größer als 50 u (je nach Geräte-Typ) sind. Diese Methode schließt einige Metalle entweder sofort aus oder sie müssen mit größeren Molekülen (z.B. Farbstoffen, Chelaten) komplexiert werden, um ein höheres Masse- zu Ladungsverhältnis zu erreichen. Leitsalze im Elektrolyten werden ebenfalls verdampft und sorgen u.a. für ein schlechtes Verhältnis von Produktsignalen zu Leitsalzsignalen, wodurch eine Bestimmung unmöglich wird.

Eine weitere Methode ist die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS). Der Vorteil dieser Methode ist, dass Proben bei z.B. 4500°C verbrannt werden und somit hohe Salzkonzentrationen irrelevant sind. Die Empfindlichkeit ist sehr hoch, so dass ppm-Mengen eines Metalls nachgewiesen werden können. Die ursprüngliche Oxidationszahl des Metallions ist nicht bestimmbar. Limitiert ist der Experimentator

durch die Komplexität des Aufbaus und die benötigten Ressourcen (Lampen, Gasgemische).

Sehr gängige Methoden sind die Farbmatrik [57] bzw. die Photometrie [58]. Viele Farbstoffe reagieren mit Metallionen und bilden oft intensive Farben, deren Absorption photometrisch bestimmt werden kann. Die Methode der Photometrie hat den Vorteil, dass sie bei Untersuchungen in Durchflusseexperimenten nachgeschaltet werden kann. Dadurch sind Messungen direkt nach der Auflösung von Metallen online zugänglich. Aus diesem Grund hat der Autor gerade diese Methode, wo möglich, vorgezogen.

2.3.1 UV/Vis-Spektroskopie

Gerade dort, wo geringe Mengen an Substanz nachgewiesen werden müssen, ist die UV/Vis-Spektroskopie eine gängige Methode. Das Prinzip beruht auf der Anregung von Elektronen mit ultraviolettem oder sichtbarem Licht (200-900 nm). Moleküle absorbieren Licht passender Energie und gehen in einen angeregten Zustand über. Da der angeregte Zustand energetisch ungünstig ist, strebt das System wieder den Grundzustand an. Diesen kann es über Schwingungsrelaxation, interne Konversion oder *Intersystem Crossing* erreichen. Die Verknüpfung dieser Zustände wird im Jablonski-Schema oder Jablonski-Diagramm [59] gezeigt. Farbstoffe mit aromatischem Charakter sind oft sehr intensiv gefärbt. In den bindenden p-Orbitalen können Elektronen leicht angeregt werden, eignen sich somit besonders für diese Untersuchungsmethode.

Für eine quantitative Analyse wird die Abnahme der Intensität eines generierten Lichtstrahls durch eine zu untersuchende Probe detektiert. Die mathematische Abhängigkeit wurde zuerst von Bouguer [60] beschrieben, dann von Lambert [61] zitiert und von Beer [62] erweitert.

Die heute gängige Schreibweise ist:

$$\lg \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (17)$$

Dabei sind ϵ der molare dekadische Extinktionskoeffizient, d die Schichtdicke der Küvette, c die Konzentration des absorbierenden Stoffes, A die Absorption, I_0 die Intensität der abgegebenen Strahlung und I die Intensität der Strahlung nach Durchgang der Küvette. Die Auftragung der Absorption gegen die Konzentration führt zu Kalibriergeraden. Unbekannte Konzentrationen können danach durch Ablesen der Absorption ermittelt werden. Für weitere Details sei auf die Literatur, z.B. [63-66], hingewiesen.

3 Experimentelles

3.1 Chemikalien und Elektrolyte

Die in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyte und Elektropolierlösungen sind in Tabelle 4 aufgelistet, die verwendeten Chemikalien in Tabelle 5. Alle Lösungen wurden mit deionisiertem Wasser aus einer Millipore®-Anlage mit drei Filtern angesetzt. Die Angaben für Elektrolyte beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf Einheiten pro Liter.

Tabelle 4: Liste der verwendeten Elektrolyte

Elektrolytzusammensetzung	Anwendung
700 ml Methanol, 300 ml Dischwefelsäure (Oleum)	Elektropolieren von Tantal
700 ml Methanol, 300 ml Salpetersäure	Elektropolieren von Kupfer
50 ml Perchlorsäure, 950 ml Essigsäure	Elektropolieren von Aluminium
70,2 g Natriumperchlorat-Monohydrat 0,4 g Natriumhydroxid	Elektrolyt für Kupfer
123 g Natriumacetat-Trihydrat, 2,95 ml Essigsäure	Elektrolyt für Aluminium
500 ml Salpetersäure	Ätzen von Platin und Gold Gegenelektroden
250 g Natriumnitrat	Elektrolyt für alle Metalle und Carbide
125 g Natriumchlorid	Elektrolyt für alle Metalle und Carbide
29,1 ml Schwefelsäure	Elektrolyt für Tantal
5,24 ml Phosphorsäure	Elektrolyt für Tantal
250 g Natriumnitrat, 0,1 g Dichlorotris(1,10-phenanthrolin) ruthenium(II)-Hydrat	Nachweis von Sauerstoff durch Fluoreszenzlöschung
125 g Natriumchlorid, 0,1 g Dichlorotris(1,10-phenanthrolin) ruthenium(II)-Hydrat	Nachweis von Sauerstoff durch Fluoreszenzlöschung

Elektrolytzusammensetzung	Anwendung
40 g Natriumhydroxid, 5 g Pyrogallol	Nachweis von Sauerstoff durch UV/Vis-Spektroskopie
250 g Natriumnitrat, 0,05 g 3-Hydroxy-4-nitroso-naphthalin-2,7-disulfonsäure-Dinatriumsalz	Nachweis von Cobalt
125 g Natriumchlorid, 0,05 g 3-Hydroxy-4-nitroso-naphthalin-2,7-disulfonsäure-Dinatriumsalz	Nachweis von Cobalt

Tabelle 5: Liste der verwendeten Chemikalien

Bezeichnung	Hersteller	Reinheit	R- und S-Sätze	Gefahrensymbol
3-Hydroxy-4-nitroso-naphthalin-2,7-disulfonsäure-Dinatriumsalz	Sigma Aldrich	p.a.	R: 20/21/22 S: 22-24/25	Xn
Aceton	VWR	p.a.	R 11-36-66-67 S 9-16-26	F, Xi
Alizarin S Rot	Sigma Aldrich	p.a.	S: 2	
Ammoniak	Grüssing	25 %	R 34-50 S: 2-6/37/39-45-61	C, N
Argon	Air Liquid	99,999% 5.0		
Brenzcatechin	Sigma Aldrich	> 99%	R: 21/22-36/38 S: (2)-22-26-37	Xn
Chlor	Air Liquid	99,8%, N28	R: 23-36/37/38-50 S: (1/2)-9-45-61	T, N

Bezeichnung	Hersteller	Reinheit	R- und S-Sätze	Gefahrensymbol
<i>Chrom(III)nitrat</i>	<i>Merck</i>	<i>p.a.</i>	<i>R: 8-36/38 S: 26</i>	<i>O, Xi</i>
<i>Chromazurol S</i>	<i>Sigma Aldrich</i>	<i>65 %</i>	<i>R: 36/37/38 S: 26-36</i>	<i>Xi</i>
<i>Cobalt(II)chlorid- Hexahydrat</i>	<i>Merck Millipore</i>	<i>p. a.</i>	<i>R: 49-60-22- 42/43-68- 50/53 S: 53-45-60-61</i>	<i>T, N</i>
<i>Dichlorotris(1,10- phenanthrolin) ruthenium(II) Hydrat</i>	<i>Sigma Aldrich</i>	<i>98 %</i>	<i>-</i>	<i>-</i>
<i>Dinatriumhydrogen- phosphat</i>	<i>Roth</i>	<i>p.a.</i>		
<i>Eisen(II)chlorid- Tetrahydrat</i>	<i>Merck</i>	<i>p.a.</i>	<i>R: 22-38-41 S: 26-39</i>	<i>Xn</i>
<i>Eisen(III)chlorid- Hexahydrat</i>	<i>Roth</i>	<i>p.a.</i>	<i>R: 22-38-41 S: 26-39</i>	<i>Xn</i>
<i>Eisen(III)nitrat- Nonahydrat</i>	<i>Sigma Aldrich</i>	<i>p.a.</i>	<i>R: 8-36/38 S: 26</i>	<i>O, Xi</i>
<i>Eisessig (Essigsäure)</i>	<i>VWR</i>	<i>100%</i>	<i>R 10-35 S 23-26-45</i>	<i>C</i>
<i>Essigsäure</i>	<i>VWR</i>	<i>98 %</i>	<i>R: 10-35 S: 23-26-45</i>	<i>C</i>
<i>Ethanol</i>	<i>VWR</i>	<i>abs.</i>	<i>R 11 S 7-16</i>	<i>F</i>
<i>Ethylendiamintetra- essigsäure (EDTA)</i>	<i>Serva</i>	<i>p.a.</i>	<i>R 36 S 26</i>	<i>Xi</i>
<i>Glycin</i>	<i>VWR</i>	<i>p. a.</i>		

<i>Bezeichnung</i>	<i>Hersteller</i>	<i>Reinheit</i>	<i>R- und S-Sätze</i>	<i>Gefahrensymbol</i>
<i>Kaliumchromat</i>	<i>Merck</i>	<i>p.a.</i>	<i>R: 49-46-36/37/38-43-50/53</i> <i>S: 53-45-60-61</i>	<i>T, N</i>
<i>Kaliumdichromat</i>	<i>Merck</i>	<i>p.a.</i>	<i>45-46-60-61-8-26-25-21-34-42/43-48/23-50/53</i> <i>S: 53-45-60-61</i>	<i>T+, N, O</i>
<i>Kaliumthiocyanat</i>	<i>Merck</i>	<i>p.a.</i>	<i>R: 20/21/22-32-52/53</i> <i>S: (2)-13-61</i>	<i>Xn</i>
<i>Kupfer(II)-sulfat</i>	<i>Merck</i>	<i>p.a.</i>	<i>R 22-36/38-50/53</i> <i>S 22-60-61</i>	<i>Xn, N</i>
<i>Mangan(II)chlorid-Dihydrat</i>	<i>Merck Millipore</i>	<i>p.a.</i>	<i>R : 22</i>	<i>Xn</i>
<i>Mangan(II)nitrat-Tetrahydrat</i>	<i>Merck</i>	<i>p.a.</i>	<i>R: 8-22-34-48/20-52/53</i>	<i>O</i>
<i>Methanol</i>	<i>Flucka</i>	<i>p.a.</i>	<i>R: 11-23/24/25-39/23/24/25</i> <i>S: (1/2)-7-16-36/37-45</i>	<i>T, F</i>
<i>N,N-Dimethyl-p-phenylenediamine dihydrochlorid</i>	<i>Merck</i>	<i>> 99 %</i>	<i>R: 23/24/25-43</i> <i>S: S28.1, S36/37-45</i>	<i>T</i>
<i>Natriumacetat-Trihydrat</i>	<i>AppliChem</i>	<i>p.a.</i>	<i>-</i>	<i>-</i>
<i>Natriumchlorat</i>	<i>Merck</i>	<i>p. a.</i>	<i>R: 9-22-51/53</i> <i>S: (2)-13-17-46-61</i>	<i>O, Xn, N</i>

Bezeichnung	Hersteller	Reinheit	R- und S-Sätze	Gefahrensymbol
<i>Natriumchlorid</i>	<i>Grüssing</i>	<i>p.a.</i>		
<i>Natriumhydroxid</i>	<i>VWR</i>	<i>p.a.</i>	R: 35 S: 2-26-36/37/ 39	<i>C</i>
<i>Natriumhypochlorit</i>	<i>VWR</i>	<i>14 %</i>	R: 31-34-50 S: (1/2)-28-45- 50-61	<i>C, N</i>
<i>Natriummetavanadat</i>	<i>Fluka</i>	<i>> 98 %</i>	R: 25-36/37/38 S: 26-36-37-39- 45	<i>T</i>
<i>Natriummolybdat-Dihydrat</i>	<i>Fluka</i>	<i>p.a.</i>	-	-
<i>Natriumnitrat</i>	<i>Grüssing</i>	<i>p.a.</i>		
<i>Natriumperchlorat-Monohydrat</i>	<i>Merck</i>	<i>p.a.</i>	R: 9-22 S: (2)-13-22-27	<i>O, Xn</i>
<i>Natriumphosphat</i>	<i>Roth</i>	<i>p.a.</i>	R: 34 S: 26	<i>C</i>
<i>Natriumwolframat</i>	<i>Sigma Aldrich</i>	<i>p.a.</i>	R 22 S: 22	<i>Xn</i>
<i>Nickel(II)chlorid-Hexahydrat</i>	<i>Grüssing</i>	<i>98 %</i>	R: 49-61-23/25- 38-42/43- 48/23-68- 50/53 S: 53-45-60-61	<i>T, N</i>
<i>Nickel(II)nitrat</i>	<i>Merck</i>	<i>p.a.</i>	R 45-8-22-43 S 53-24-27-28- 37/39-45	<i>T, O</i>
<i>Ortho-Phosphorsäure</i>	<i>Grüssing</i>	<i>85 %</i>	R: 34 S: (1/2)-26-45	<i>C</i>

Bezeichnung	Hersteller	Reinheit	R- und S-Sätze	Gefahrensymbol
<i>Perchlorsäure</i>	<i>Flucka</i>	<i>70 %</i>	<i>R: 5-8-35 S: (1/2)-23-26-36-45</i>	<i>C, O</i>
<i>Pyrogallol</i>	<i>Alfa Aesar</i>	<i>98+%</i>	<i>R: 20/21/22-68-52/53 S: 36/37-61</i>	<i>Xn</i>
<i>Quecksilber</i>	<i>Merck</i>	<i>p.a.</i>	<i>R: 61-26-48/23-50/53 S: 53-45-60-61</i>	<i>T+, N</i>
<i>Quecksilber(II)oxid</i>	<i>Merck</i>	<i>p.a.</i>	<i>R: 26/27/28-33-50/53 S: 45-13-28-60-61</i>	<i>T+, N</i>
<i>Salpetersäure</i>	<i>VWR</i>	<i>65 %</i>	<i>R: 8-35 S: (1/2)-23-26-36-45</i>	<i>C, O</i>
<i>Schwefelsäure</i>	<i>Flucka</i>	<i>95-97 %</i>	<i>R: 35 S: (1/2)-26-30-45</i>	<i>C</i>
<i>Stickstoff</i>	<i>Air Liquid</i>	<i>99,999% 5.0</i>		
<i>Vanadium(III)chlorid</i>	<i>Sigma Aldrich</i>	<i>p.a.</i>	<i>R: 22-34 S: 25-36/37/39-45</i>	<i>C</i>
<i>Xylenolorange</i>	<i>Fluka</i>	<i>p. A.</i>		
<i>Zinkchlorid</i>	<i>Riedel-de Haën</i>	<i>p.a.</i>	<i>R: 22-34-50/53 S: (1/2)-26-36/37/39-45-60-61</i>	<i>C, N</i>

Bezeichnung	Hersteller	Reinheit	R- und S-Sätze	Gefahrensymbol
<i>Zirkoniumchlorid</i>	<i>Merck</i>	<i>p.a.</i>	<i>R: 14-22-34 S: 8-26- 36/37/39-45</i>	<i>C</i>

3.2 Proben und Probenpräparation

In dieser Arbeit wurden die Metalle Co, Cr, Cu, Mo, Nb, Ta, V, W, Zr und die Carbide Cr_3C_2 , Mo_2C , VC, WC, NbC, TaC, ZrC sowie WC6%Co untersucht. Bei den reinen Elementen wurden Drähte (2-3 cm Länge) oder Bleche verwendet, die in ca. 2 x 3 cm große Stücke geschnitten wurden. Lediglich die Chromproben bestanden aus Würfeln mit einer Kantenlänge von ca. 0,7 cm, wurden aber wie Bleche vorbehandelt. Die exakten Angaben über die Dimensionen befinden sich in Tabelle 6.

Tabelle 6 : Liste der verwendeten Metalle, Metallcarbide

Bezeichnung	Hersteller	Typ	Reinheit/ %
<i>Aluminium</i>	<i>Alfa Aesar</i>	<i>Blech 0,25 mm</i>	<i>99,99</i>
<i>Chrom</i>	<i>Alfa Aesar</i>	<i>Würfel 6,35 mm</i>	<i>99,95</i>
<i>Chromcarbid</i>	<i>H. C. Starck GmbH</i>	<i>Cr_3C_2, 60 mm</i>	<i>>99 %</i>
<i>Cobalt</i>	<i>MaTeck</i>	<i>Blech 0,125 mm</i>	<i>99,9</i>
<i>Kupfer</i>	<i>Werkstatt HHU</i>	<i>Draht 1 mm</i>	<i>---</i>
<i>Kupfer</i>	<i>Werkstatt HHU</i>	<i>Blech 500 μm</i>	<i>---</i>
<i>Molybdän</i>	<i>Alfa Aesar</i>	<i>Blech 0,25 mm</i>	<i>99,95</i>
<i>Molybdän</i>	<i>Alfa Aesar</i>	<i>Draht 0.25 mm</i>	<i>99,95</i>
<i>Molybdäncarbid</i>	<i>H. C. Starck GmbH</i>	<i>Mo_2C, 60 mm</i>	<i>>99 %</i>
<i>Niob</i>	<i>Alfa Aesar</i>	<i>Blech 0,25 mm</i>	<i>99,8</i>
<i>Niob</i>	<i>Alfa Aesar</i>	<i>Draht 0,25 mm</i>	<i>99,99</i>
<i>Niobcarbid</i>	<i>H. C. Starck GmbH</i>	<i>NbC, 60 mm</i>	<i>>99 %</i>
<i>Tantal</i>	<i>H. C. Starck GmbH</i>	<i>Blech</i>	<i>> 99</i>
<i>Tantal</i>	<i>H. C. Starck GmbH</i>	<i>Draht 0,3 mm</i>	<i>> 99</i>
<i>Tantalcarbid</i>	<i>H. C. Starck GmbH</i>	<i>TaC, 60 mm</i>	<i>>99 %</i>
<i>Vanadium</i>	<i>Alfa Aesar</i>	<i>Blech 0,25 mm</i>	<i>99,5</i>

Bezeichnung	Hersteller	Typ	Reinheit/ %
Vanadiumcarbid	H. C. Starck GmbH	VC, 60 mm	>99 %
Wolfram	Goodfellow	Blech 0,5 mm	99,95
Wolframcarbid	H. C. Starck GmbH	WC, 60 mm	>99 %
Wolframcarbid	Ceratizit	CTE, grob	6 Co
Wolframcarbid	Ceratizit	CTF, mittel-fein	6 Co
Wolframcarbid	Ceratizit	CTM, mittel	6 Co
Zirkonium	Alfa Aesar	Blech 0,25 mm	99,8
Zirkonium	HEK GmbH	Draht 0,3 mm	99,99 %
Zirkoniumcarbid	H. C. Starck GmbH	ZrC, 60 mm	>99 %

Die Metallbleche wurden mit doppelseitigem Klebeband auf einem Objektträger aus Glas befestigt, wobei ein kleines Stück der Probe als Kontaktfläche überstand (Abbildung 3). Die Kontaktierung erfolgte mit einer kleinen Krokodilklemme.

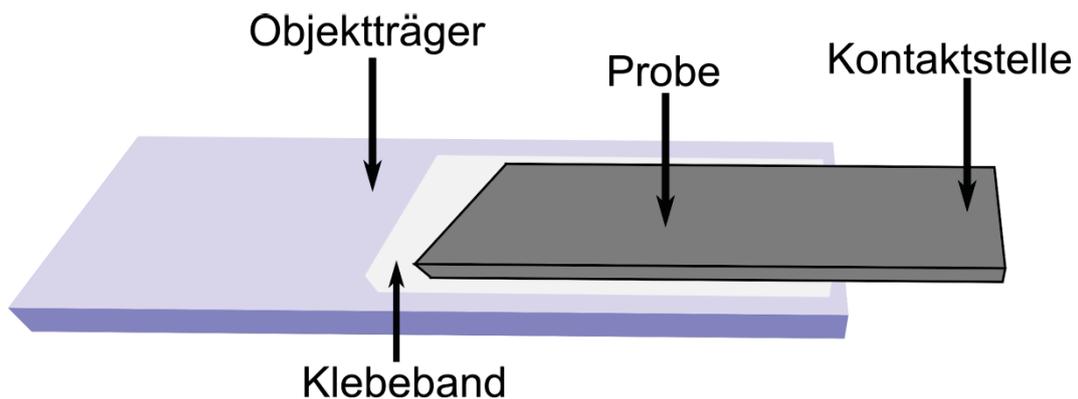


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Probenhalterung für Bleche

Die Oberfläche der Bleche wurde zunächst geschliffen und anschließend poliert. Das Schleifen erfolgte mit SiC-Schleifpapier, wobei die Körnung von P500 bis P4000 mit jedem Poliervorgang erniedrigt wurde. Als Kühlmittel diente Wasser, da eine Gefahr der Modifikation der Oberfläche (Umverteilung, Inhomogenität) bei reinen Elementen nicht geben war. Anschließend wurden die Proben auf Filztüchern (Fa. Bühler) mit Diamantsuspensionen auf Ölbasis (Korndurchmesser 6 μm , 3 μm , 1 μm) poliert.

Das Element Cu wurde in einem Methanol/Salpetersäuregemisch bei einer Stromdichte von 1 A/cm² für ein paar Sekunden elektropoliert und mit deionisiertem Wasser abgespült.

Die Carbide (Mo_2C , Cr_3C_2 , VC, TaC, NbC, ZrC, H. C. Starck GmbH), bestanden aus Scheiben von ca. 60 mm Durchmesser und einer Dicke von 10-15 mm. Da sich die Proben mit einem Trennschleifer mit Diamantblatt nicht zerteilen ließen, wurden die Scheiben mit einem Hammer in kleinere Stücke zerschlagen. Die dabei entstandenen Bruchstücke von 1-2 cm wurden anschließend in Epoxidharz (Epo-Thin®, Fa. Bühler) eingebettet, wobei zuvor mit Leitsilbersuspension ein Kupferdraht zur Kontaktierung angeklebt wurde. Nach Aushärtung konnten die Proben in eine Schleifmaschine (Wirtz/Bühler Vector LC) eingespannt und ebenfalls mit SiC-Schleifpapier geschliffen werden. Statt Wasser wurde Diamantsuspension (Körnerdurchmesser $6\mu\text{m}$) auf Ölbasis verwendet. Diese Suspension diente zum einen als Kühlmittel, zum anderen ließen sich die Carbide nur mit diamanthaltigen Lösungen bearbeiten, da reines SiC-Schleifpapier nach kürzester Zeit einen vollständigen Abrieb zeigte. Die Dauer des Schleifens belief sich pro Probe auf ca. 6 Stunden mit stündlich kleineren Körnungen des Schleifpapiers. Bei hinreichender Oberflächenqualität (matte, ebene Fläche) wurden die Proben auf Filz mit Diamantsuspension (Körnung $3\mu\text{m}$ und $1\mu\text{m}$) auf Hochglanz poliert.

Wolframcarbid-Proben mit 6 % Co Anteil der Fa. Ceratizit stammen aus der Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer IKTS in Dresden. Die Proben hatten einen Durchmesser von 17 mm und eine Dicke von 10 mm. Da die Oberfläche bereits eine hohe Oberflächengüte aufwies, wurde lediglich das Polieren mit Diamantsuspension durchgeführt. Nach dem Schleifen und Polieren wurden alle Proben mit Aceton entfettet und deionisiertem Wasser gespült.

Tantaldrähte und -bleche wurden in einem Gemisch aus rauchender Schwefelsäure und Methanol bei ca. $1,2\text{ A/cm}^2$ elektroliert. Für optimale Ergebnisse wurde der Elektrolyt mit einem Kryostaten zunächst auf -10°C , dann zusätzlich mit flüssigem Stickstoff auf -20°C abgekühlt.

Zusätzlich wurden poröse Tantalanoden (Fa. H. C. Starck GmbH) mit großen Oberflächen ($200 - 2000\text{ cm}^2$) untersucht. Diese bestanden aus gesintertem Tantalpulver (100 nm Korndurchmesser), in die ein Tantaldraht zur Kontaktierung unter Druck und bei hohen Temperaturen gesintert wurde. Aufgrund der hochporösen Struktur wurden die Anoden nicht elektroliert, sondern direkt in den

Experimenten eingesetzt. Die native Oxidschicht auf diesen Proben betrug etwa 3 nm. Die Anoden und Drähte wurden für Untersuchungen wie in Abbildung 4 präpariert.

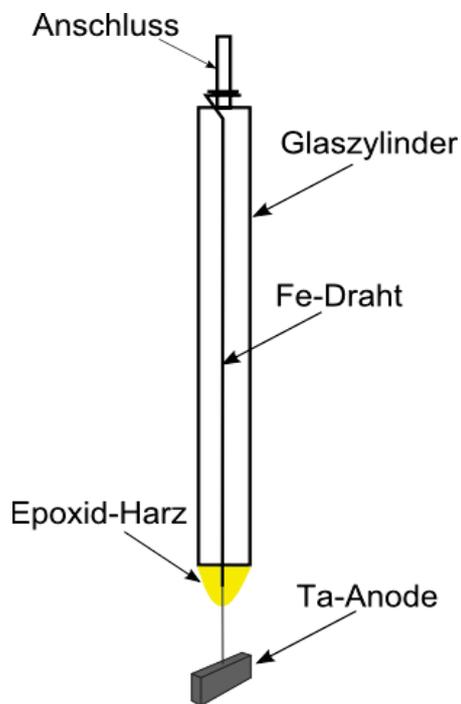


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Probenhalters für Tantalanoden und Tantaldrähte. Der Ta-Draht wurde an einen Eisendraht punktgeschweißt und mit Epoxid-Harz versiegelt. Als Durchführung diente ein Fe-Draht in einem Glaszylinder, der am oberen Ende kontaktiert wurde

3.3 Technische Geräte

Die Voruntersuchungen an Drähten wurden in einer elektrochemischen Messzelle aus Duran®-Glas nach Lohreggel [41] durchgeführt. Die Zelle verfügte über einen konzentrisch angeordneten NS 29 Schliff zum Füllen der Zelle. Um den Schliff wurden fünf der sechs NS 14,5 Schliffe für das Einführen von Arbeitselektrode, Gegenelektrode, Referenzelektrode, Stickstoffgas und Blasenähler genutzt. Die Zelle war im Inneren trichterförmig (Volumen 20-40 ml variabel) und mit einem Elektrolytauslasshahn ausgestattet. Außen ermöglichten zusätzlicher Einlass und Auslass das Thermostatieren der gesamten Zelle durch einen Wasserstrom.

Die Untersuchungen an Blechen und Carbiden wurden mit der Mikrokapillarzelle nach Moehring [67] durchgeführt. Mit der Spitze einer ausgezogenen Glaskapillare [68] mit Silikondichtung konnte eine kleine Fläche adressiert werden, so dass Stromdichten über 100 A/cm^2 bei nur 2 A absoluten Strom erreicht werden konnten. Zudem wurde in einer doppelkanaligen Kapillare [69] gearbeitet, um die entstehenden Auflösungsprodukte abzutragen und sie in ein Sammelgefäß oder eine Analyse weiter zu transportieren (siehe Kapitel 2.3).

Alle Strommesssysteme, Strom-Spannungs-Wandler, Potentiostaten, Pulsgeneratoren, Galvanostaten, Dreiecksgeneratoren und Transientenrekorder wurden im Institut für Physikalischen Chemie II an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf von Dipl. Ing. M. Schramm konstruiert. Die Ansteuerung der Geräte und die Messdatenerfassung am Computer wurden von B. Walther [70] in LabView® entwickelt und von C. Hammer [71] erweitert. Zusätzlich wurde für Serienmessungen der Potentiostat/Galvanostat „SimPot“ eingesetzt, der vollständig über eine LabView®- Software betrieben werden kann [72]. Die Entwicklung der Hardware führte M. Schramm durch, die Softwareentwicklung B. Walther (SimPot 100). Spätere Modelle wurden von M. Schramm weiterentwickelt und von C. Hammer (SimPot 300) und dem Autor (SimPot 1000) nachprogrammiert (siehe Kapitel 4.1). Alle verwendeten Geräte während dieser Arbeit können der folgenden Tabelle entnommen werden.

Tabelle 7: Liste der verwendeten Geräte

Komponente	Hersteller	Bemerkungen
<i>Prismatisch</i>	<i>Linos Photonics</i>	<i>kippar um $\pm 5^\circ$ in zwei Dimensionen</i>
<i>Messverstärker GSV-2ASD</i>	<i>ME Messsysteme</i>	<i>Version 3.3 6-stellige bipolare Anzeige</i>
<i>Dreiecksspannungs- generator</i>	<i>M. Schramm</i>	$-10\text{ V bis }10\text{ V, } \frac{\Delta U}{\Delta t} \text{ von}$ $0,1 \frac{\text{mV}}{\text{s}} \text{ bis } 150 \frac{\text{V}}{\text{s}}$
<i>Potentiostat</i>	<i>M. Schramm</i>	<i>-10V bis 10V, max. 2 A</i>
<i>I/U-Wandler „FACCON“</i>	<i>M. Schramm</i>	<i>0 bis 16 V, 0 bis 10 A</i>
<i>USB-Datenerfassungs- modul USB-6009</i>	<i>National Instruments</i>	<i>14-bit AD, 10-bit DA</i>
<i>USB-Datenerfassungs- modul USB-6501</i>	<i>National Instruments</i>	<i>24 TTL's</i>
<i>USB- Videokarte</i>	<i>Terratec Grabster 250 MX</i>	<i>Maximale Auflösung von 720 x 576 Pixel</i>

Komponente	Hersteller	Bemerkungen
<i>Mikroskopoptik OPTEM</i>	<i>Thales-Optem</i>	<i>Maximale Vergrößerung von 70x</i>
<i>Videokamera KamPro04</i>	<i>EHD Imaging</i>	<i>½ Zoll SVHS mit CCD-Chip und Y/C Out</i>
<i>Kaltlichtlampe KL 1500</i>	<i>Schott</i>	<i>150 W</i>
<i>Software Krönung</i>	<i>B. Walther</i>	<i>programmiert in LabView®</i>
<i>DC-Motorcontroller 500</i>	<i>OWIS</i>	<i>RS232 Schnittstelle an Computer gekoppelt, 3 Triebeinschübe zur Bewegung der Probe</i>
<i>Grabbster AV 150</i>	<i>Terratec</i>	<i>S-VHS Anschluss</i>
<i>Hochspannungs - Potentiostat</i>	<i>M. Schramm</i>	<i>max. 100 mA 1-100 V</i>
<i>Hubtisch (Z-Trieb) HVM</i>	<i>OWIS</i>	<i>30 mm Hub, 0,1 µm Auflösung</i>
<i>Kaltlichtquelle Halolux 150 mit Ringbeleuchtung</i>	<i>Streppel Glasfaseroptik</i>	<i>150 W</i>
<i>Kraftsensor KD45-10N</i>	<i>ME Messsysteme</i>	<i>Max. Nennlast von 10 N Genauigkeit 0,1 %</i>
<i>Kraftsensor KD45-2N</i>	<i>ME Messsysteme</i>	<i>Max. Nennlast von 2 N Genauigkeit 0,1 %</i>
<i>LED Royal Blue LXX2-PR14-R00</i>	<i>Philips Lumileds</i>	<i>Leistung max. 750 mW (bei 1,5 A)</i>
<i>Lichtmikroskop Stemi SV 11</i>	<i>Zeiss</i>	<i>11:1 Zoom (6x-6.6x)</i>
<i>Lineartisch (XY-Trieb) Limes 90</i>	<i>OWIS</i>	<i>55 mm Stellweg, 0,1 µm Auflösung</i>
<i>Mikrozahnringpumpe m zr-7205</i>	<i>HNP Mikrosysteme</i>	<i>Volumenstrom 0- 288 ml/min, Differenzdruck bis 40 bar</i>
<i>Netzteil DXC 3000</i>	<i>Deutronic</i>	<i>60 V, 50 A</i>

Komponente	Hersteller	Bemerkungen
<i>pH Messgerät pH 330</i>	<i>WTW</i>	<i>Bezugssystem Ag/AgCl mit Gelfüllung</i>
<i>pH/Leitfähigkeitsmessgerät Cond 340 i</i>	<i>WTW</i>	<i>Genauigkeit pH $\pm 0,01$ 0-1999 $\mu\text{S}/\text{cm}$</i>
<i>Prismentisch</i>	<i>Spindler & Hoyer</i>	<i>kipubar um $\pm 5^\circ$ in zwei Dimensionen</i>
<i>Pumpennetzteil SMPS 2410</i>	<i>Voltcraft</i>	<i>max. 24V, max. 10 A</i>
<i>Schlumberger 1255 HF</i>	<i>Solartron</i>	<i>Frequenzbereich 10 μHz - 20 MHz</i>
<i>SimPot 100</i>	<i>M. Schramm</i>	<i>-3 - +12 V, 100 mA, USB 2.0</i>
<i>SimPot 300</i>	<i>M. Schramm</i>	<i>-3 - +12 V, 300 mA, USB 2.0 + Netzteil (12 V+ 1,5 A)</i>
<i>SimPot 1000</i>	<i>M. Schramm</i>	<i>3 - +12 V, 1000 mA, USB 2.0 + Netzteil</i>
<i>SimPot Booster</i>	<i>M. Schramm</i>	<i>-30 - +100 V, 100 mA, USB 2.0 + Netzteil (12 V, 2 A)</i>
<i>Software SimPot</i>	<i>B. Walther, C. Hammer, M. Schramm, K. P. Rataj</i>	<i>programmiert in LabView®</i>
<i>Spektrometer Lichtquelle SL5</i>	<i>StellarNet/ Scientific Instruments</i>	<i>Temperaturbereich -10°C - 150°C</i>
<i>USB-Videograbber Renkforce</i>	<i>Renkforce</i>	<i>S-VHS Anschluss</i>
<i>UV/Vis-Spektrometer Cary 300</i>	<i>Varian / Agilent Technologies</i>	<i>Wellenlängenbereich 190 - 900 nm</i>
<i>UV/Vis-Spektrometer Cary 4000</i>	<i>Agilent Technologies</i>	<i>Wellenlängenbereich 175 -900 nm, 0,01 nm Auflösung</i>
<i>UV/Vis-Spektrometer EPP2000C + SL 5 (Deuterium/Halogen)</i>	<i>StellarNet/ Scientific Instruments</i>	<i>Wellenlängenbereich 190 - 900 m COM - Anschluss</i>

Komponente	Hersteller	Bemerkungen
<i>UV/Vis-Spektrometer Black Comet + SL 5 (Deuterium/Halogen)</i>	<i>StellarNet/ Scientific Instruments</i>	<i>Wellenlängenbereich 280 - 900 nm USB 2.0 Anschluss</i>
<i>Vertikal Pipette Puller 700C</i>	<i>DKI David Kopf Instruments</i>	<i>0- 30 A, mit Zylinderspule</i>
<i>Wasserbad mit Umwälzthermostat Paratherm FT 1</i>	<i>Julabo</i>	<i>Temperaturbereich: bis max. 150°C</i>

In dieser Arbeit wurden vier unterschiedliche Spektrometer verwendet. Für Messungen im Durchfluss wurde das Spektrometer von StellarNet (SL5 + Black Comet oder EPP2000 C Detektor) verwendet, für ex-situ Messungen die Spektrometer von Varian (Cary 300) und Agilent Technologies (Cary 4000) und für besonders schnelle Reaktionen (Kapitel 5.5.3) ein *stopped flow*-Spektrometer von Applied Photophysics.

Je nach Konzentration der zu untersuchenden Spezies mussten auch unterschiedliche Küvetten verwendet werden. Eine Übersicht über die eingesetzten Küvetten gibt die folgende Tabelle.

Tabelle 8: Liste der verwendeten Durchflussküvetten

Hersteller	Material	Schichtdicke	Wellenlängenbereich	Volumen
Hellma	Quarzglas	10 mm	200- 2500 nm	80 µl
Starna	Optisches Glas	1 mm	334- 2500 nm	300 µl
Hellma	Quarzglas	10 mm	200- 2500 nm	4 ml
K. P. Rataj	PMMA	5 cm	200- 2500 nm (Wechsel Fenster)	15 ml
K. P. Rataj	PMMA	10 mm	300 -800 nm	variabel 50 µl – 2 ml
Hellma	Quarzglas	2 mm	200 -2500 nm	124 µl

3.4 Mikrokapillartechnik

Für das elektrochemische Auflösen von Werkstücken sind hohe Stromdichten ($>10 \text{ A/cm}^2$) notwendig. Dies kann bei moderaten Strömen über kleine Flächen realisiert werden. Im Institut wurde eine Mikrokapillarzelle von Moehring [67] entwickelt, welche bei absoluten Strömen bis 2 A und Flächen von 10^{-4} cm^2 diese hohen Stromdichten erreicht. In dieser Arbeit wurde meist eine doppelkanalige Mikrokapillarzelle verwendet [69]. Diese besteht aus einem Elektrolyteinlass und Elektrolytauslass, sodass Reaktionsprodukte abgetragen und zu einer Analyse transportiert werden können. Als Referenzelektrode wurde Hg/HgO und als Gegenelektrode Golddraht verwendet. Die Kapillaröffnung konnte im Durchmesser je nach Präparation zwischen 200 und 1000 μm variieren. Für detaillierte Beschreibungen sei auf die folgenden Dissertationen [5, 37, 67, 69] und Publikationen [73-81] hingewiesen.

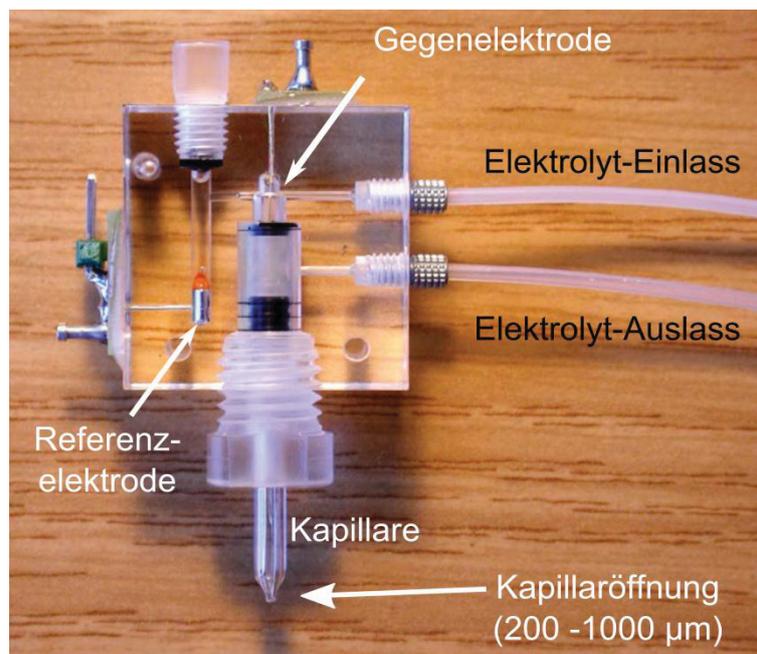


Abbildung 5: Foto einer Durchflussmikrokapillarzelle nach Moehring.

Foto von C. Rosenkranz [4]

4 Experimentelle Konzepte und Erweiterungen

4.1 Potentiostaten (*SimPot*)

Im Bereich der physikalischen Chemie werden Messsysteme benötigt, die nicht nur in der Forschung, sondern auch für ein Praktikum angemessen und preiswert sind. So wurden Praktikumsversuche an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf in den letzten Jahren modernisiert und mit neuen mobilen elektrochemischen Geräten ausgestattet.

Die grundsätzlichen Forderungen an solche elektrochemischen Systeme sind eine intuitive Bedienung, ein geringer apparativer Aufwand und ein möglichst universeller, schneller Einsatz. Da es sich um Praktikumsgeräte handeln soll, muss das Gerät mobil, leicht und preiswert sein. Weiterhin sollten die typischen elektrochemischen Messmethoden (3-Elektroden-Anordnung, galvanostatische Experimente, Transienten) realisiert werden. Auf eine Bedienung über Schalter sollte durch eine vollständige Steuerung über einen PC mit Software verzichtet werden. Weiterhin muss das Gerät so überschaubar konstruiert sein, sodass 15-20 Geräte für das Praktikum hergestellt werden können. Das Ergebnis war der sogenannte „SimPot“ (simpler Potentiostat), an dem der Autor bei der Vervielfältigung und späteren Programmierung beteiligt war.

4.1.1 Simpot 100

Der Potentiostat/Galvanostat wird ausschließlich über einen USB-Anschluss (0,5 A) versorgt, sodass das Gerät an jeden gebräuchlichen Computer angeschlossen werden kann. Das Konzept, die Entwicklung, Platinen, Kabel und Gehäusefertigung und die Mikrocontroller-Programmierung wurden von M. Schramm in der Elektronikwerkstatt entwickelt. Die Bestückung der Platinen wurde vom Autor nach Einarbeitung von M. Schramm durchgeführt (ca. 15 Platinen). Die passende Software dazu wurde von B. Walther [70] für den potentiostatischen Teil und von C. Hammer [71] für den galvanostatischen Teil entwickelt.

Realisiert wurden dabei folgende Messmethoden:

1. Zykelvoltamogramme
2. Strom-Transienten
3. Spannungs-Transienten
4. Ruhepotentialmessungen

Die Bedienung des Gerätes erfolgt ausschließlich über die Software, die über einen Puls- bzw. Rampengenerator verfügt. Dieser Generator ist komplett frei konfigurierbar, wodurch Pulse oder Rampen beliebig oft kombiniert und repetiert werden können. Fast alle Trimmer wurden auf der Platine durch softwarebasierte Korrekturwerte ersetzt.

In Zykelvoltamogrammen können Umkehrpotentiale von minimal -3 V bis maximal +10 V gewählt werden. Die Vorschübe sind dabei variabel zwischen 0,1 mV/s bis 2 V/s. Der maximale Strom ist auf 100 mA begrenzt. Die Strommessbereiche können entweder manuell oder automatisch gesteuert werden und liegen zwischen 10 nA und 100 mA. Die Zyklen können per Software beliebig oft wiederholt und auch Zwischenpulse einprogrammiert werden.

Stromtransienten benötigen einen Messbereich, der vorgegeben wird. Die Pulslängen können dabei von 1 ms bis zu langen Zeiten ($> 10^6$ s) variiert werden. In einem gesonderten Modus können pro Kanal bis zu 10000 Messpunkte pro Sekunde aufgenommen werden, was bei besonders kurzen Experimenten von Vorteil ist. Die Darstellung erfolgt sofort auf dem Bildschirm in einem Graphen. Spannungstransienten in galvanostatischen Experimenten können analog der Stromtransienten aufgenommen werden. Über einen Optionskanal kann zusätzlich ein weiteres Spannungssignal aufgezeichnet werden.

4.1.2 SimPot 300

Der Potentiostat wird seit einigen Jahren im Praktikum an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf erfolgreich eingesetzt und auch in der Arbeitsgruppe für Elektrochemie verwendet. Dabei zeigte sich, dass in einigen Experimenten dieser Arbeit, besonders bei großen Anodenflächen, 100 mA als Maximalstrom nicht ausreichten. Unabhängig dessen hat M. Schramm Modifikationen am Gerät durchgeführt, die es ermöglichen, Ströme bis 300 mA zu erreichen, ohne dass Platinen oder Gehäuse neu konzipiert werden mussten. Eine externe Stromversorgung liefert die geforderten 300 mA. Zusätzlich musste ein weiterer Strommessbereich eingebaut werden.

Die Software zu dem neuen Gerät musste ebenfalls angepasst werden. Der Ansporn lag vor allem darin, eine universelle Software zu programmieren, die für beide Geräte kompatibel war. Hierzu hatte C. Hammer [71] folgende wichtige Veränderungen durchgeführt:

1. Der neue Messbereich wurde in die automatische und manuelle Steuerung bei Zykelvoltamogrammen und Transienten implementiert.
2. Galvanostatisch konnten nun maximal 300 mA angewählt und im Generator programmiert werden.
3. Die Erkennung des Gerätetyps (SimPot 100 oder SimPot 300) erfolgte automatisch.

4.1.3 SimPot 1000

Ein weiterer Anreiz von Seiten M. Schramms war es, einen SimPot zu entwickeln, der sogar 1000 mA messen und vorgeben konnte. Die Modifikation der Software wurde vom Autor übernommen, wobei der 300 mA Messbereich durch 1000 mA ersetzt wurde. In der Software wurden dabei im Groben folgende Änderungen durchgeführt:

1. Der 300 mA Messbereich wurde durch den 1000 mA Messbereich in der automatischen Messbereichsumschaltung ersetzt.
2. Es war ein neuer Korrekturfaktor notwendig.
3. Galvanostatisch waren nun 1000 mA programmierbar.
4. Die automatische Korrektur der Generatortabelle wurde angepasst.

4.1.4 Schrittmotor-SimPot Kombination

Unter Immerisionstransienten versteht man potentialkontrollierte oder galvanostatische Transienten, bei denen eine Probe mit einer konstanten Geschwindigkeit aus einem Elektrolyten gefahren oder in einen Elektrolyten getaucht wird. Es können dabei zwei Modi verwendet werden. In der ersten Variante wird der absolute Strom der benetzten Fläche der Probe so nachgeregelt, dass immer eine identische Stromdichte resultiert. So können z.B. die Initialschritte bei Abscheidungen von Metallen wie Zink [82] oder Zink/Nickel [71] untersucht werden. Die andere Variante ist ein gleichbleibender Strom, wobei sich bei ändernder Fläche die Stromdichte ändert. Dadurch erhält man auf einer Probe einen Stromdichtegradienten, der mit orts aufgelösten Methoden untersucht werden kann. Dies erspart oft Reihenmessungen, bei denen nur ein Parameter (Strom oder Spannung) variiert wird. Gefordert war demnach ein Schrittmotor mit Mikroschritten und einer passenden Ansteuerung, bei der die Geschwindigkeit variiert werden kann. Den Mikrocontroller-Teil übernahm auch hier M. Schramm, die Programmierung C. Hammer [71]. Auch diese Option wurde in die SimPot Software integriert. Genutzt wurde dieser Aufbau in dieser Arbeit für das Generieren von unterschiedlichen Schichtdicken auf Tantal (Kapitel 5.7.6).

4.1.5 Hochspannungs-SimPot (Booster)

Bei Untersuchungen von vielen Metallen sind potentiostatische Messungen im anodischen Bereich und bis 10 V genügend. Anspruchsvoller wird es jedoch bei Ventilmetallen in anwendungsorientierten Bauteilen wie Sinterkörpern für Elektrolytkondensatoren. Letztere haben trotz kleiner Dimensionen (1 mm^3) große Flächen ($> 100 \text{ cm}^2$) und liefern daher hohe absolute Ströme. Zur Erzielung dicker Oxidschichten ($> 50 \text{ nm}$) müssen die Anodisierspannungen, je nach Anwendung, bei Potentialen bis zu 100 V liegen. Unabhängig von dieser Problematik entstand die Idee von M. Schramm, ein Gerät zu entwickeln, das nach einem SimPot 100 nachgeschaltet werden kann und Spannungen von -30 V bis +100 V liefert. Das Ergebnis war ein zusätzlicher SimPot-Booster, der etwa die Dimensionen eines einfachen SimPot besaß. Die vollständige Entwicklung und Herstellung wurde von M. Schramm durchgeführt, die Programmierung der Software übernahm der Autor. Da es keine Änderungen im galvanostatischen Teil gab, lag der Schwerpunkt auf dem

potentiostatischen Teil und der Generatortabelle. Dabei wurden folgende Änderungen realisiert:

1. Die Generatortabelle wurde auf -30 V bis +100 V Eingaben umprogrammiert.
2. Die automatische Korrektur falscher Eingaben wurde angepasst.
3. Die Referenzelektrodenkompensation wurde neu vorgegeben.
4. Die anwählbaren Vorschübe wurden verzehnfacht (nun 1 mV/s bis 20 V/s)

Das Ergebnis war eine Software, die alle fünf Ausführungen des Potentiostaten ansteuern konnte.

4.2 Sauerstoffnachweis

Die häufigste Nebenreaktion zur Metallauflösung beim ECM ist die Sauerstoffentwicklung. Daher sind Methoden gefordert, die den entstehenden Sauerstoff während eines Pulses quantitativ nachweisen können. Prinzipiell kann Sauerstoff in der Gasphase oder gelöst in einem flüssigen Medium bestimmt werden. Ein sehr altes Verfahren über die Gasphase ist die indirekte Bestimmung über Iodometrie. Spätere Nachweise von Sauerstoff basieren z.B. auf Volumetrie [83], NMR-Relaxation [84] und TOF- Massenspektrometrie [85].

Da das ECM in wässrigen Elektrolyten stattfindet, wird der Nachweis von gelöstem Sauerstoff bevorzugt. Die Problematik ist jedoch, dass ECM-Experimente bei Luftzutritt (im Elektrolyten) durchgeführt werden. Daher können viele Nachweise, die einer Schutzatmosphäre (z.B. Glovebox) bedürfen, nur schwer durchgeführt werden. Ein beispielhafter Nachweis, der nicht mehr realisiert werden konnte, soll hier nur kurz erläutert werden. Dieser basiert auf einer Redoxreaktion von tris(4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin)-eisen(II) [86] mit Sauerstoff. Dabei wird die Eisen(II)-Spezies zu Eisen(III) oxidiert. Hergestellt wird der Farbstoff aus tris(4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin) mit Eisen(II)sulfat. Der Vorteil ist eine sehr empfindliche Reaktion die noch Mengen im ppm Bereich nachweisen kann. Beobachtet wird der Zerfall der Eisen(II)-Spezies bei 520 nm, der proportional zur Sauerstoffmenge ist [87]. Der Nachteil ist die Handhabung des Eduktes tris(4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin), da dieses bereits als Feststoff mit Umgebungsluft reagiert und nur unter Schutzatmosphäre handhabbar ist.

4.2.1 Nachweis durch Fluoreszenzlöschung

B. Walther entwickelte im Arbeitskreis einen Nachweis, der auf der Fluoreszenzlöschung von Dichlorotris(1,10-phenanthrolin)ruthenium(II)-Hydrat durch Sauerstoff basiert. Dies hat den Vorteil, dass Sauerstoff aus der Umgebung den Fluorophor nicht direkt zerstört und nur bei Anregung mit schmalbandigem Licht „aktiviert“ wird. Dieser Nachweis konnte erfolgreich an Titan und dessen Hartmetallen durchgeführt werden. Cobalt, Nickel und Eisen zeigten keine Interferenz mit dem Fluorophor. Für Details zu dieser Messmethode sei auf die Dissertation verwiesen [5].

Die Methode setzt vollständig gelösten Sauerstoff voraus. Bei Untersuchungen an Kupfer und Cobalt stellte der Autor fest, dass größere Mengen Sauerstoff aufgrund von Blasenbildung nicht quantitativ nachgewiesen werden konnten. Die Blasenbildung zeigte sich durch Streuung des Anregungslichts. Der Versuch, den Druck in Teilen der Apparatur zu erhöhen, zeigte für moderate Sauerstoffmengen erste Erfolge, scheiterte aber bei höheren Mengen. Bei extrem hohen Drücken führte dies zum Zerstören der Quarzglasküvette (Fa. Hellma Analytics mit einer Wandstärke von 1 mm) im Durchflussspektrometer. Laut Hersteller sind diese Küvetten für derartig hohe Drücke auch nicht ausgelegt. Um dieses Problem zu beseitigen, wurde eine Küvette benötigt, die hohen Drücken standhalten konnte und dennoch für Fluoreszenzuntersuchungen geeignet war. Kein Hersteller konnte eine Sonderanfertigung herstellen, die diese Ansprüche erfüllte. Eine eigene Konstruktion war daher gefordert, die sowohl Fluoreszenzmessungen als auch, wenn möglich, UV/Vis- Messungen ermöglicht und wird in Kapitel 4.4 beschrieben.

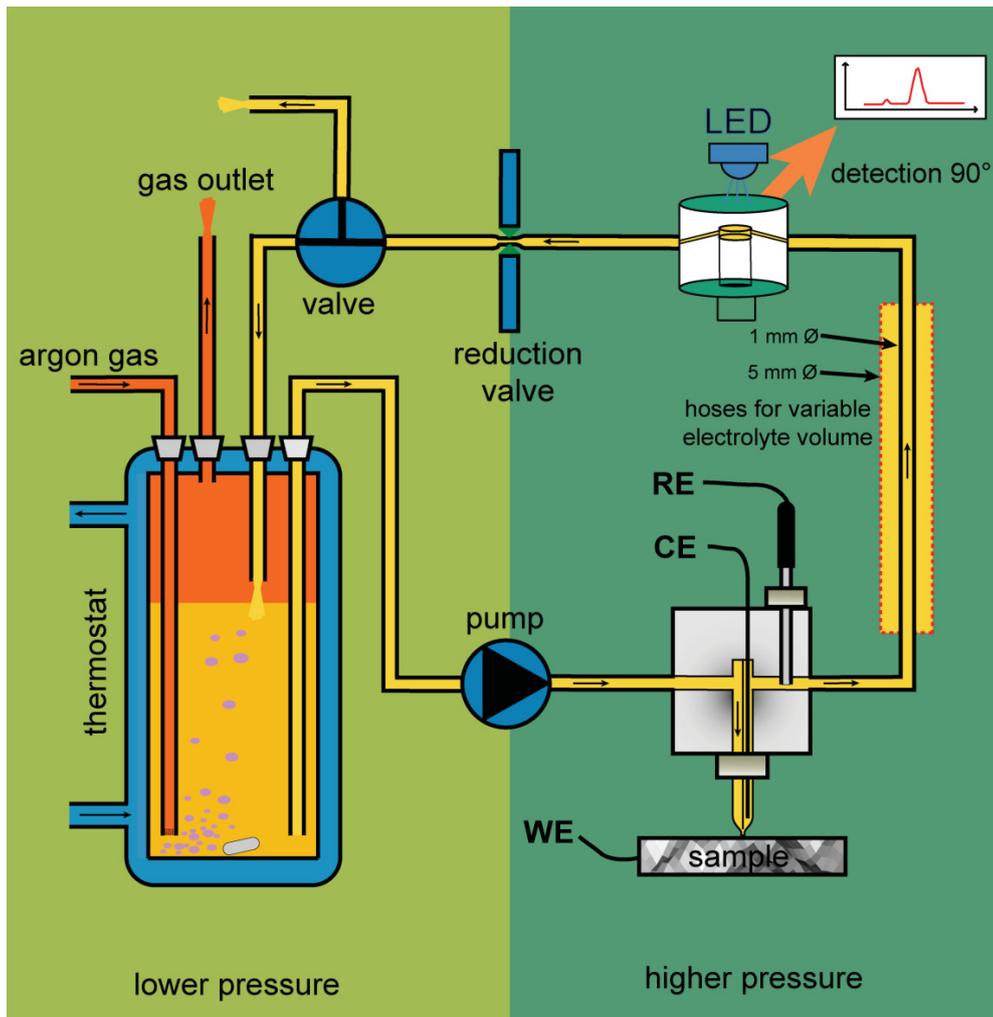


Abbildung 6: Kompletter Aufbau für den Sauerstoffnachweis über Fluoreszenzlöschung modifiziert nach B. Walther [5]. Erneuert wurden die Durchflussküvette und Schläuche mit variablen Durchmessern, die den Sauerstoff in Lösung halten.

Der komplette Aufbau ist in Abbildung 6 dargestellt. Änderungen gegenüber Walther waren die neue Durchflussküvette und Schläuche zwischen Mikrokapillarzelle und Küvette. Durch deren größeren Durchmesser (1-5 mm variabel) kann mehr Sauerstoff im Elektrolyten gelöst werden, wodurch eine Blasenbildung unterdrückt wird.

4.2.2 Nachweis durch Pyrogallol

Eine weitere Möglichkeit, Sauerstoff zu quantifizieren, besteht im photometrischen Nachweis. Die einzige Bedingung ist, dass die Apparatur frei von Umgebungssauerstoff ist, was meistens durch Spülen des Elektrolyten in einem geschlossenen Kreislauf gewährleistet wird. Eine schon lange bekannte Methode ist die Reaktion von Sauerstoff mit Pyrogallol. Pyrogallol bindet in alkalischen Lösungen Sauerstoff und zerfällt zu CO_2 , Purpurogallin, Essigsäure und anderen Produkten. Die Farbe wechselt von farblos nach tief braun. Als Feststoff kann es problemlos an Luft transportiert werden. Hoffmann untersuchte früh den Prozess um Gasanalysen durchzuführen [88]. Später gelang es nach dieser Methode auch quantitativ den Sauerstoff nachzuweisen, wobei Gasgemische mit bekannten Konzentrationen eingeleitet wurden [89].

Diese Methode sollte, zumindest qualitativ, für den Sauerstoffnachweis unter ECM-Bedingungen benutzt werden. Ein Aufbau ist in Abbildung 7 dargestellt. In einem Reservoir wurde Natriumnitrat-Elektrolyt vorgelegt und mit Argonspülung von Sauerstoff befreit. Über eine Mikrozahnradschleife wurde der Elektrolyt durch die Mikrokapillarzelle bewegt. In der Zelle konnte die zu untersuchende Probe elektrochemisch aufgelöst und die Produkte (inklusive Sauerstoff) fortgetragen werden. Ein Vorratsgefäß wurde mit Natronlauge (1 mol/l) gefüllt und mit Stickstoff gespült. Danach wurde im Stickstoffgegenstrom Pyrogallol (5 g/L) als Feststoff zugegeben. Im Vorratsgefäß befand sich ein Rührstab, mit dem der Feststoff vollständig aufgelöst werden konnte. Der produktthaltige Elektrolyt wurde in die NaOH/Pyrogallolmischung eingeleitet. Bei Anwesenheit von Sauerstoff verfärbte sich die Lösung gelblich/orange, bei höheren Konzentrationen braun. Über einen Hahn konnte die Lösung abgelassen und durch eine Durchflussküvette transportiert werden. Die Absorption der Lösung bei 450 nm wurde gegenüber einer sauerstofffreien Lösung detektiert. Die folgende Abbildung zeigt den Messaufbau schematisch.

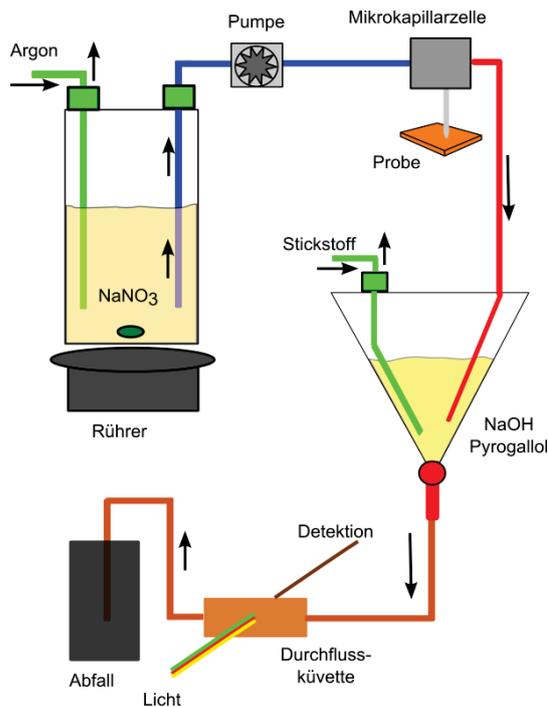


Abbildung 7: Schema für den Nachweis von Sauerstoff mit Pyrogallol in Natronlauge. Die grünen Leitungen sind Gasanschlüsse, Blau zeigt den sauerstofffreien Elektrolyten, Rot den sauerstoffhaltigen Elektrolyten und Braun das Pyrogallol, welches mit Sauerstoff reagiert hat.

Dennoch ergaben sich einige Probleme:

Das Pyrogallol musste als Feststoff in die Natronlauge gegeben werden. Hierzu musste der Kreislauf für einen kurzen Moment geöffnet werden. Der Feststoff wurde im Stickstoffgegenstrom über eine breite Spritze ohne Kanüle eingeschossen. Diese Prozedur dauerte etwa zwei Sekunden, wodurch es nicht immer gelang, die Zelle sauerstofffrei zu halten. Die Folge war ein sofortiges Verfärben der NaOH Lösung und das Experiment musste wiederholt werden. Ein weiteres Problem war es, die Lösung durch die Durchflussküvette zu leiten, da dies nur durch Erhöhen des Drucks in der Glaszelle zu realisieren war. Für solche Drücke war die Glaszelle jedoch nicht konzipiert und hielt nicht immer den Drücken stand. Nach jedem Experiment musste die Apparatur komplett gereinigt (von Pyrogallol befreit) und getrocknet werden. Festzustellen war, dass bei Pulsen ohne Sauerstoffentwicklung auch eine sehr schwache Verfärbung eintrat. Diese Verfärbung konnte als Grundabsorption von der Gesamten subtrahiert werden. Dennoch ergab sich kein quantitativer Nachweis, der präzise genug war, um geringste Mengen Sauerstoff zu bestimmen. Daher wurden Ergebnisse aus diesem Aufbau nur qualitativ ausgewertet. Eine deutliche Verbesserung der Analyse brächte die vollständige Arbeit unter Schutzatmosphäre (z.B. Glove-Box oder Glove-Bag), was aber im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr fertiggestellt werden konnte.

4.3 Chlornachweis in Elektrolyten

In Nitrat-Elektrolyten ist die häufigste Nebenreaktion Sauerstoffentwicklung, da Wasser an der Anode oxidiert werden kann. In Nitrat liegt der Stickstoff bereits in der höchsten Oxidationsstufe vor, daher sind weitere Produkte an der Anode auszuschließen. Prinzipiell wäre eine Reduktion an der Kathode zu Nitrit, Nitrid, Nitrosogasen, Stickstoff und Ammoniak möglich, diese Prozesse haben aber keinen Einfluss auf die anodisch geflossene Ladung und sind für Ladungsausbeuten irrelevant. In Chlorid-Elektrolyten muss dies kritischer betrachtet werden. Auch hier ist Sauerstoffentwicklung möglich, zusätzlich könnte aber auch Chlor entstehen. Es war daher notwendig zu untersuchen, ob Chlor mit Dichlorotris(1,10-phenanthrolin)ruthenium(II)-Hydrat wechselwirkt. Da genau dies der Fall war, musste ein alternativer Nachweis für Sauerstoff oder Chlor gefunden werden, der eindeutig nur eines der beiden Gase quantitativ erfasst.

4.3.1 Nachweis von Chlor durch Phenylendiamine

Die Reaktion von Chlor mit Phenylendiaminen ist durchaus bekannt. In der Trinkwasseraufbereitung, Schwimmbädern und überall, wo Chlor kontrolliert werden muss, werden Schnelltest-Sets täglich eingesetzt. Diese Tests bestehen z.B. aus einer Tablette, die in dem zu untersuchenden Wasser aufgelöst wird. Bei Anwesenheit von „freiem Chlor“ findet eine rosa Färbung statt. Durch einen Komparator kann dann anhand der Färbung die Konzentration an freiem Chlor bestimmt werden. Nach längerer Zeit reagiert auch „gebundenes Chlor“ (Chloramine), sodass diese aus der Farbdifferenz ebenfalls bestimmt werden können. Die grundlegende Reaktion dabei ist die Oxidation eines Phenylendiamins, das eine rosa Färbung zeigt. Für die Untersuchungen wurde N,N-dimethyl-p-phenylendiamin verwendet, wobei jedes Phenylendiaminderivat tauglich ist. Der Nachweis mit Schnelltest-Sets ist aber nicht konzipiert, um kleine Mengen Chlor ($\mu\text{mol/L}$) stufenlos zu bestimmen. In der Regel stehen nur wenige Farbnuancen für einen Vergleich zur Verfügung. Daher wurde dieser Nachweis etwas modifiziert, um optimale stufenlose Ergebnisse bei kleinen Konzentrationen zu erhalten. Die kinetischen Untersuchungen des Farbstoffs sind in Kapitel 5.5.3 zu finden. Zunächst musste der zu erwartende Konzentrationsbereich abgeschätzt werden. Da es sich um Pulse bis zu 1 C handelte, könnte maximal die gesamte Ladung in Chlorentwicklung überführt werden. Dies

entspräche formal 5 μmol in einem Volumen von z.B. 10 ml und entspricht also 500 $\mu\text{mol/L}$. Der Farbstoff N,N-dimethyl-p-phenylendiamin reagiert in zwei Schritten. Unter Abgabe eines Elektrons entsteht das rosa farbige Semichinon. Durch die Abgabe eines weiteren Elektrons kann es zum Chinodiimin weiterreagieren. Es verliert dabei seinen aromatischen Charakter und ist nicht mehr farbig. Bei beiden Reaktionsschritten kann Chlor als Elektronen-Akzeptor dienen (Abbildung 8).

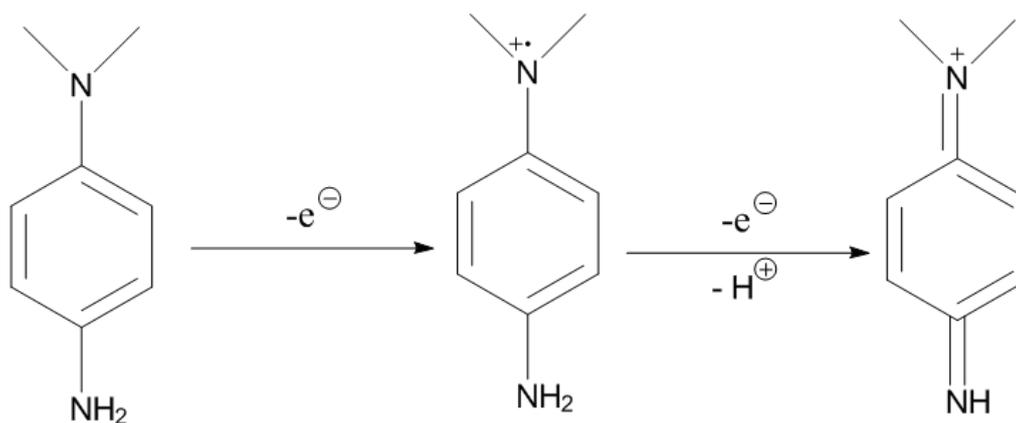


Abbildung 8: Oxidation des DMPD Farbstoffs in 2 Schritten. In beiden Oxidationen kann Chlor als Reaktionspartner dienen.

Daher darf nie mehr Chlor als Farbstoff vorliegen, da sonst der gesamte Farbstoff oxidiert werden würde, was zu gleichen Absorptionen führte. Andererseits darf die Farbstoffkonzentration nicht zu hoch sein, sodass die Grundabsorption zu groß wird. Beide Werte wurden empirisch bestimmt. Als optimale Vorschrift ergab sich eine Farbstoffkonzentration von 10 g/L in Eisessig. Eisessig als Lösemittel hatte die Vorteile, dass die Löslichkeit des Farbstoffes höher als in Wasser ist und die Reaktion, die in geringem Maße auch durch Luftsauerstoff stattfindet, deutlich langsamer ist. Bei Zugabe von Wasser fand bereits eine leichte Verfärbung statt, die bei Eisessig nicht gegeben war. Zum anderen musste kein Puffer verwendet werden, da die Lösungen durch die Zugabe von Essigsäure sauer gestellt wurden. Da es schwer war, definierte Mengen Chlor in Wasser einzuleiten bzw. deren Konzentration genau einzustellen, wurde eine kommerziell erhältliche Hypochlorit-Lösung zur Kalibrierung verwendet. Dabei wurde eine ca. 14%ige Lösung so stark verdünnt, bis eine Konzentration von ca. 100 $\mu\text{mol/L}$ erreicht wurde. Die Endkonzentration mag daher nicht sehr präzise vorgegeben sein, die Konzentrationen unbekannter Proben werden aber auf einige Prozent (relativ dazu) korrekt sein. Dabei wurde eine

Verdünnungsreihe von 90 µmol/L bis 7 µmol/L erstellt, um eine Kalibriergerade zu erstellen.

Abbildung 9 zeigt die erstellte Kalibriergerade, die bis 80 µmol/L linear ist. Bei höherer Konzentration (roter Messpunkt) ist die lineare Bedingung nicht mehr erfüllt, daher wurden Proben mit höheren Konzentrationen mit Natriumchlorid-Lösung verdünnt. Zum Erstellen der Geraden und zur Untersuchung wurde dabei wie folgt vorgegangen:

3 ml einer bekannten Konzentration oder der zu untersuchenden Probe wurden in eine Quarzglasküvette vorgelegt. 10 µl des Farbstoffes wurden in die Küvette gegeben und die Lösungen zügig vermischt. Die Wellenlänge (556 nm) wurde über der Zeit beobachtet. Nach etwa 10 s konnte die maximale Absorption abgelesen und so eine Kalibriergerade (Abbildung 9) erstellt werden.

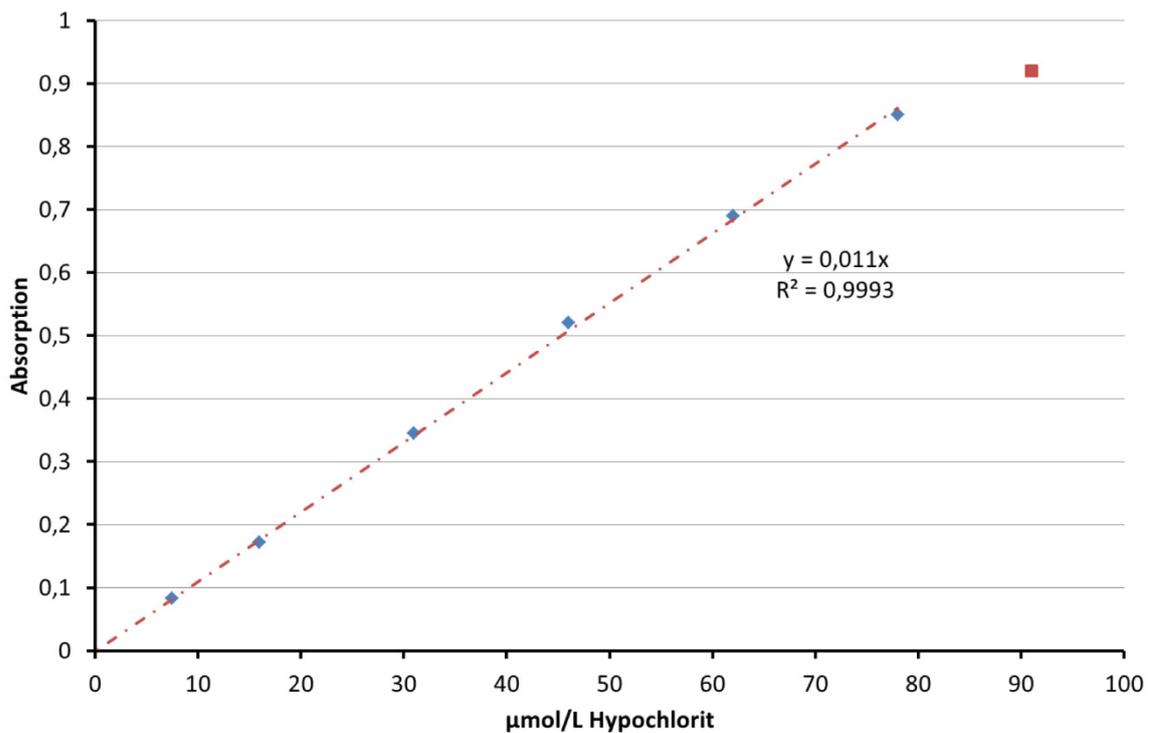


Abbildung 9: Kalibriergerade für die Bestimmung von Chlor in Chlorid-Elektrolyten. Als Kalibrierlösung diente kommerzielle Natriumhypochlorit-Lösung, die entsprechend verdünnt wurde.

4.4 Konstruktion von Durchflussküvetten für hohe Drücke

Beim Electrochemical Machining entstehen bei Legierungen und Carbiden neben Metallionen Nebenprodukte wie z. B. Sauerstoff, Kohlenstoffmonoxid oder Kohlenstoffdioxid, deren Nachweis für eine Analyse der gesamten Ladungsausbeute notwendig ist. Um diese Gase, speziell Sauerstoff, nachweisen zu können, müssen sie gelöst im Elektrolyten verbleiben. Dafür ist ein hoher Druck im Elektrolytkreislauf erforderlich.

4.4.1 UV/Vis-Durchflussküvette für hohe Drücke

Die beim ECM entstehenden Metall-Ionen können, wenn sie nicht selbst farbig sind, durch Zusatz von Farbstoffen oder Chelaten eine intensive Färbung erhalten und mit UV/Vis-Methoden quantifiziert werden. Eine Durchflussküvette für hohe Drücke war daher, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, gefordert.

Diverse Ansätze wurden mit Quarzglasfenstern durchgeführt, die über Halterungen verschraubt oder verklebt werden sollten. Alle Versuche führten nicht zum gewünschten Ergebnis einer stabilen Durchflussküvette. Entweder kam es zu undichten Stellen, die Küvetten brachen oder das Material war nicht für die Messungen akzeptabel. Aus diesem Grund wurde vom Autor eine Durchflussküvette für hohe Drücke aus einem Block Polymethylmethacrylat (PMMA) entwickelt und in der universitätseigenen Feinmechaniker-Werkstatt produziert.

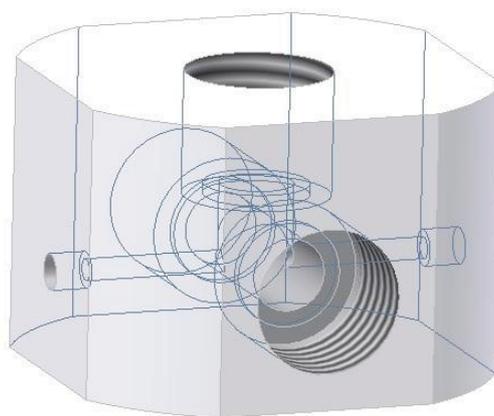


Abbildung 10: Modell der UV/Vis-Durchflussküvette

Sie verfügt über einen Elektrolyteinlass und -auslass (Durchführungen links und rechts in Abbildung 10). Vorne und hinten befinden sich runde Schrauböffnungen für Quarzglasfenster (z.B. Edmund optics), die mit einer PMMA-Schraube festgestellt werden können. Durch Dichtungen (COG, C. Otto Gehrckens) zwischen Kunststoffkörper und dem Quarzglasfenster wird ein Ausströmen des Elektrolyten an den Fensterinnenseiten verhindert. Dadurch können mit der Zelle UV/Vis-Untersuchungen im Durchlicht durchgeführt werden. Aufgrund der Dimensionen des Körpers wurde ein langer Strahlengang von 5 cm realisiert. Die Absorptionen sind fünfmal so hoch wie in Standardküvetten mit 1 cm Strahlengang und eignen sich daher besonders für kleine Konzentrationen. Die Quarzglasfenster sind nach Bedarf austauschbar und können beliebige Eigenschaften (z.B. Polarisationsfilter, Bandpassinterferenzfilter, Wärmeschutzgläser, Raman-Filter, IR-Filter, CaF₂-Fenster, MgF₂-Fenster) haben. Vor eines der Fenster wurde das Glasfaserkabel der Lichtquelle mit Linse, auf der gegenüberliegenden Seite die Optik für das Spektrometer verschraubt um die Absorption zu erfassen. Orthogonal dazu (oben) befindet sich zusätzlich eine Öffnung für ein Fenster für Fluoreszenzmessungen. Es zeigte sich aber, dass die Entfernung zwischen Lichtdurchgang und Linse des Detektors zu groß war. Bereits ab einem Strahlengang von 2 cm wurde das gesamte Fluoreszenzlicht fast vollständig im Elektrolyten gestreut. Daher war es nicht möglich, Fluoreszenz- und UV/Vis-Messungen mit einer einzigen Zelle durchzuführen. Es wurde beschlossen, diese Zelle nur für UV/Vis-Messungen kleiner Konzentrationen zu verwenden und eine zweite Zelle für Fluoreszenzmessungen zu entwerfen.

4.4.2 Fluoreszenzküvette für hohe Drücke

Das Material wurde wie bei der UV/Vis-Durchflussküvette beibehalten, auf Quarzelemente wurde jedoch gänzlich verzichtet. Die PMMA-Fluoreszenz-Durchflussküvette für hohe Drücke sollte eine Wandstärke von nur 1 mm haben, um das Emissionslicht nicht zu streuen, da besonders bei Kunststoffen eine deutlich höhere Streuung mit steigender Wanddicke zu erwarten ist. Dennoch sollte die Küvette dick genug sein, um nicht zu bersten. Die folgende Abbildung zeigt die konstruierte Küvette.

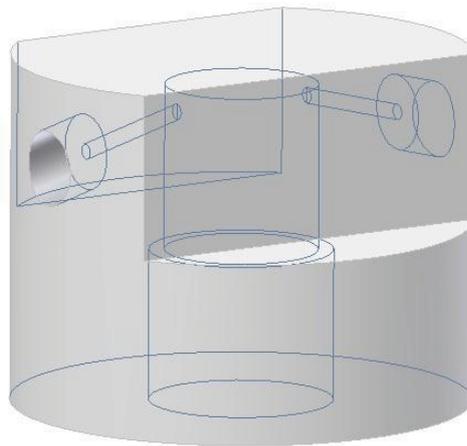


Abbildung 11: Modell der Fluoreszenzküvette für hohe Drücke aus PMMA ohne Verschraubung

Der Aufbau ähnelt der zuvor dargestellten UV/Vis-Durchflussküvette. Auch hier sind der Elektrolyteinlass und -auslass (links und rechts in Abbildung 11) zu erkennen, wobei diese schräg auf die Oberfläche führen. Von unten wird eine PMMA-Schraube mit Dichtring aus Perfluorkautschuk (FFKM), der gute chemische Beständigkeit zeigte, eingeführt. Über diese Schraube kann das Kammervolumen (200 μ l – 2 ml) eingestellt werden. Zudem wird eine Reinigung und Wartung der Küvette von innen ermöglicht [90]. Oben kann eine LED angebracht werden, um den Fluoreszenzfarbstoff im Inneren anzuregen. Senkrecht dazu (von vorne oder hinten) wird die Optik für den Detektor verschraubt. Hier beträgt die Wandstärke etwa 3 mm und ist für das Absorptionssignal unkritisch. Um den Strahlengang zu justieren, wurde eine einfache Halterung, die von innen geschwärzt wurde, für LED, Küvette und Optik gefertigt. Zusätzlich wurde die LED auf einen Kupfer-Kühlkörper befestigt, um Überhitzung der Bauteile (LED) zu vermeiden und die thermischen Eigenschaften konstant zu halten. Durch ein Außengewinde um den Kühlkörper herum konnte zugleich der Abstand der LED von der Küvettenwand eingestellt werden. Da auch die Optik geschraubt war, konnte die optimale Anordnung (unter Beachtung von Reflektion und Streuung) empirisch durch Kontrolle von Fluoreszenzsignal und Streusignal ermittelt werden.



Abbildung 12: UV/Vis-Durchflussküvette (im Vordergrund) und Fluoreszenzküvette (im Hintergrund) mit Blindschrauben zur Aufbewahrung.

5 Ergebnisse und Auswertungen

5.1 Untersuchungen an Cobalt

5.1.1 Gewinnung

Die Verbindungen und Erze von Cobalt sind seit langer Zeit bekannt. In der Natur kommen sie nur selten in Meteoriten oder im Erdkern vor. In vielen Mineralien (Kobaltcalcit, Kobaltin, Kobaltkies, Siegenit, Asbolan, Speißkobalt, Erythrin, Heterogenit) ist Co zwar Bestandteil meist jedoch nicht in großen Mengen. Dargestellt werden kann Co indem dessen Erze in Lösung gebracht werden. Mit Bleichkalk kann es als Hydroxid ausgefällt und durch Hitze in Cobalt(II,III)oxid überführt werden. Durch Reduktion mit Kohlenstoff gemäß



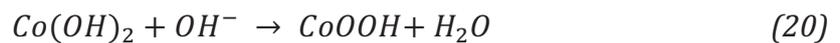
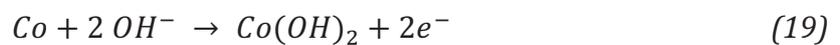
kann reines Cobalt gewonnen werden [43].

Die häufigste Verwendung in der Industrie findet Co in Legierungen zur Erhöhung der Verschleiß- und Wärmefestigkeit und als Matrix in Hartmetall-Sinterwerkstoffen. Nach dem Vermischen und Sintern von Co, dem Metall und Kohlenstoff unter hohem Druck entstehen Rohlinge, die in der Regel zu 6 – 10% aus der Matrix (Co) und 90 - 94 % aus dem Metallcarbid bestehen. Diese Werkstücke müssen anschließend in Verfahren wie dem elektrochemischen Metallbearbeiten geformt werden. Um gute Ergebnisse bezüglich Oberflächenqualität und -struktur zu erreichen, ist die Kenntnis über den Auflösungsmechanismus aller beteiligten Komponenten im Einzelnen notwendig.

5.1.2 Anodisches Verhalten

Das elektrochemische Verhalten von Cobalt [91-97] wurde zahlreich untersucht und publiziert. Behl und Toni [98] beschrieben, dass die anodische Oxidation von Cobalt im alkalischen Medium unter Bildung einer Deckschicht stattfindet. Angenommen wurde dabei die Bildung einer Hydroxid- oder Oxidschicht, wobei die Hydroxidschicht bevorzugt wurde. Bei höheren Potentialen kam es zu einer teilweisen Umformung von Cobalhydroxid zu einer trivalenten Spezies. In Frage

kamen Cobaltoxid (Co_3O_4) oder das Hydroxid (CoOOH), die bei weiterer Erhöhung des Potentials CoO_2 -Spezies ausbildeten. Eine vollständige Reduktion der Oxide war im basischen Medium nur mäßig und hinterließ stets eine dünne Schicht CoOOH oder CoO . Benson et al. [99, 100] bestätigten diese Annahmen durch Röntgenstrahluntersuchungen. El Wakkad und Hickling [101] konnten die Bildung dieser Spezies in NaOH ebenfalls nachweisen. Bewick, Gutiérrez und Larramona [102] untersuchten die Oxidfilme mittels IR-Spektroskopie. Sie konnten die Cobalt(II)hydroxid und Co(III)Spezies finden, schlossen aber eine Formation von CoO aus. Cowling und Riddiford [103] schlugen in Natronlauge einen zweistufigen Prozess vor, bei dem nach einer Bildung von Co(OH)_2 die Deckschicht aus CoOOH besteht:



Die Entstehung von Sauerstoff bei hohen Potentialen wurde von Burke, Lyons und Murphy [104] beschrieben. Im sauren Elektrolyten existiert bei niedrigen Potentialen keine Passivschicht, da die Löslichkeit der Oxide hoch ist.

Gemäß der Gleichung



löst sich das Oxid chemisch auf [105]. Komplizierter wird es im neutralen Medium. Hier sind prinzipiell eine aktive Auflösung und eine Passivierung, möglich. Gallant et al. [106] fanden die Bildung von CoO und CoCO_3 in carbonathaltigen Puffern (pH 7-8) als Konkurrenzreaktionen. Sie stellen bei höheren Potentialen fest, dass nach Bildung eines löslichen Zwischenproduktes das Oxid Co_3O_4 entsteht. Davies und Burstein [107, 108] beschrieben, dass es bei der Bildung von CoO zur Korrosion durch CO_3^{2-} kommt. Erst die Entstehung von Co_3O_4 bei höheren Potentialen verhindert weitere Korrosion. Die Reduktion dieser Schichten ist dabei eine Funktion der Zeit (Alterungseffekt) [109-111].

5.1.3 Zyklische Voltammetrie an Cobalt in Natriumnitrat

Weiche Elemente wie Co, Ni, oder Fe werden als Matrix für technische Hartstoffe (Carbide) eingesetzt. Die Bearbeitung dieser Werkstoffe ist sehr aufwendig, da die Härte nach Mohs im Bereich von Diamant (Mohshärte 10) liegt. In der Regel kommt daher die Methode des elektrochemischen Metallbearbeitens zum Einsatz. Während der anodischen Auflösung der Werkstoffe ist demnach die Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens der reinen Matrix-Metalle unter diesen außergewöhnlichen Bedingungen für die Erörterung von Stromausbeuten (Effizienz) und Auflösungsmechanismen (Oxidationszustand der Metallionen) notwendig.

Das Element Cobalt wurde potentiodynamisch bei niedrigen Potentialen untersucht, um Oxidschichten zu identifizieren und diese zu charakterisieren. In Abbildung 13 sind Zyklovoltamogramme an einem Co-Draht in Natriumnitrat (250 g/L) gezeigt. Im Hinlauf des ersten Zyklus (blaue Kurve) findet im Bereich von -0,6 V bis 0,1 V nahezu kein Stromfluss statt. Ab 0,1 V steigt die Stromdichte an und geht in einen linearen Bereich über.

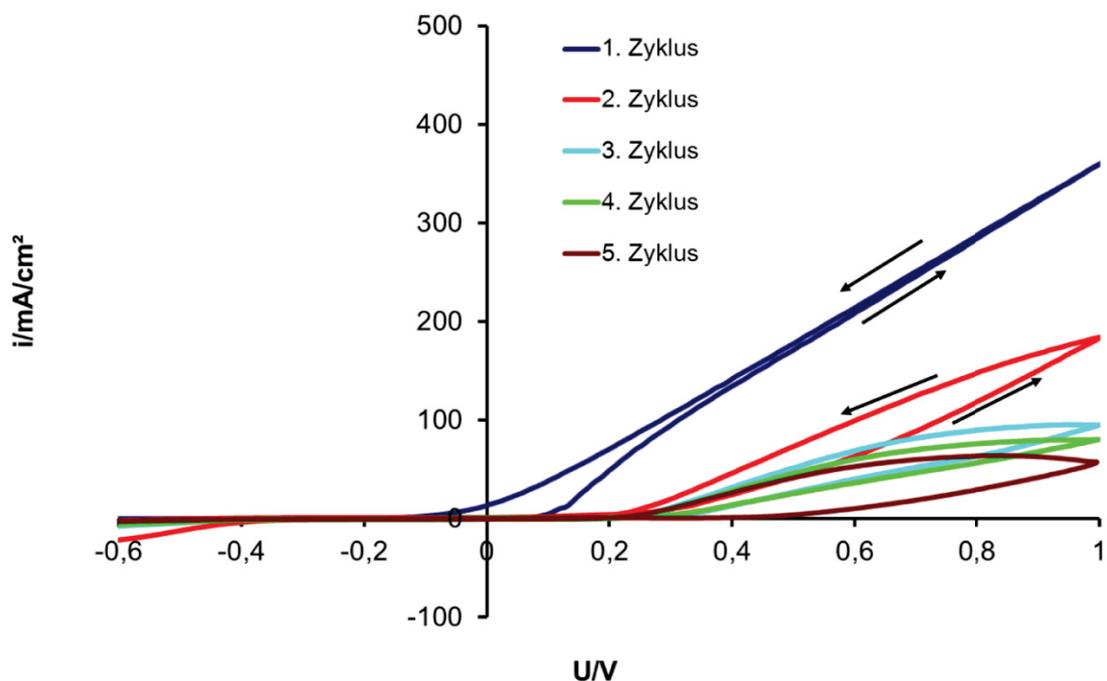


Abbildung 13: Zyklovoltamogramme an einem Cobaltdraht im Natriumnitrat-Elektrolyt. Der Vorschub beträgt 100 mV/s.

In zweiten Zyklus (rot) erkennt man einen Anstieg der Stromdichte erst bei einem höheren Potential (0,3 V). Der zusätzliche Potentialabfall von 0,2 V wird durch eine sich bildende Oxid/Hydroxidschicht verursacht. In der Literatur wird je nach Elektrolyt CoO oder Co(OH)₂ angegeben, jedoch eindeutig als eine Co^{II}-Spezies. Durch wiederholte Zyklen nimmt die Schichtdicke des Oxides/Hydroxides sukzessiv zu.

ECM-Bedingungen erfordern weitaus höhere Stromdichten (> 10 A/cm²). Dies konnte mit der Mikrokapillarzelle (Kapitel 3.4) nach Moehring [67, 69] realisiert werden, die in der Arbeitsgruppe seit Jahren erfolgreich eingesetzt wird. Abbildung 14 zeigt zwei Zyklovoltamogramme bei entsprechend höheren Stromdichten. Ein Zyklus (rote Kurve) wurde mit der Mikrokapillarzelle ohne strömenden Elektrolyten durchgeführt, der andere mit durchströmendem Elektrolyten.

Ohne Durchfluss des Elektrolyten ist ab einem Potential von 1 V zu erkennen, dass der Strom zunächst ansteigt, dann ein Maximum durchläuft und wieder abnimmt. Dies entspricht einer Passivierung der Oberfläche auf der sich ein dünner Oxid- oder Hydroxidfilm aus den Auflösungsprodukten bildet.

Im Gegensatz dazu wurde das zweite Zyklovoltamogramm (blaue Kurve) unter Durchflussbedingungen (Elektrolytgeschwindigkeit 0,9 ml/s) durchgeführt. Auch hier bildet sich ein Passivfilm auf der Oberfläche, jedoch wird parallel Produkt von der Oberfläche weggespült. Da Hin- und Rücklauf auf einer Geraden übereinanderliegen, sind die Prozesse an der Phasengrenze stationär und kaum stromdichteabhängig.

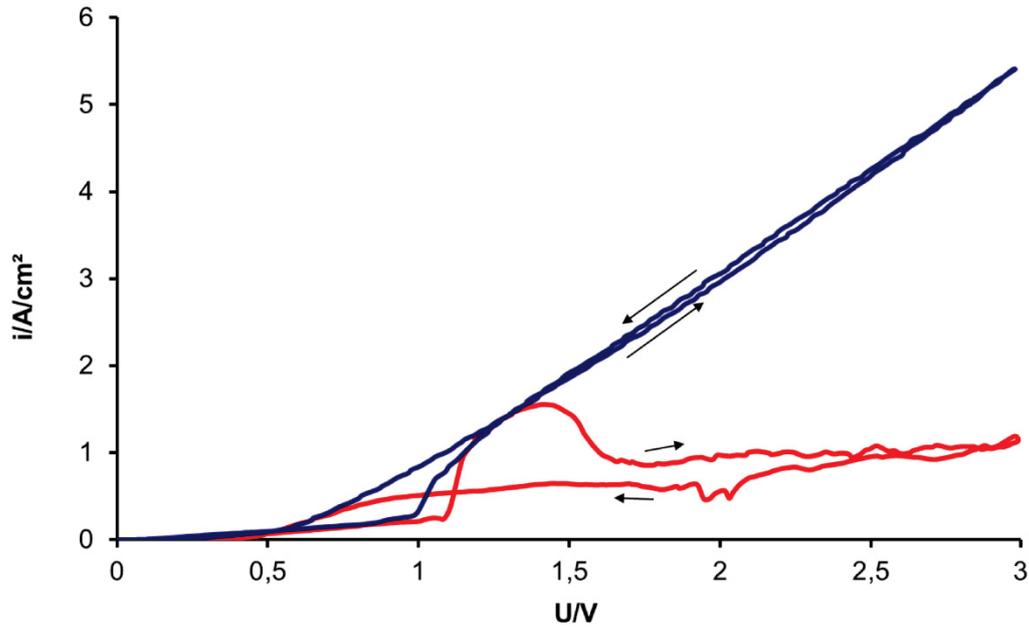


Abbildung 14 : Zyklovoltamogramme mit der Mikrokapillarzelle auf einem Cobaltblech in Natriumnitrat-Elektrolyt mit einem Vorschub von 100 mV/s, im Durchfluss (blau) und ohne Durchfluss (rot)

Um ortabhängige Effekte auszuschließen, wurden Messungen immer an mindestens zwei zufällig ausgewählten Stellen durchgeführt. Dadurch gab es zusätzlich ein Maß für die Homogenität einer Probe und die Reproduzierbarkeit des Prozesses konnte verifiziert werden.

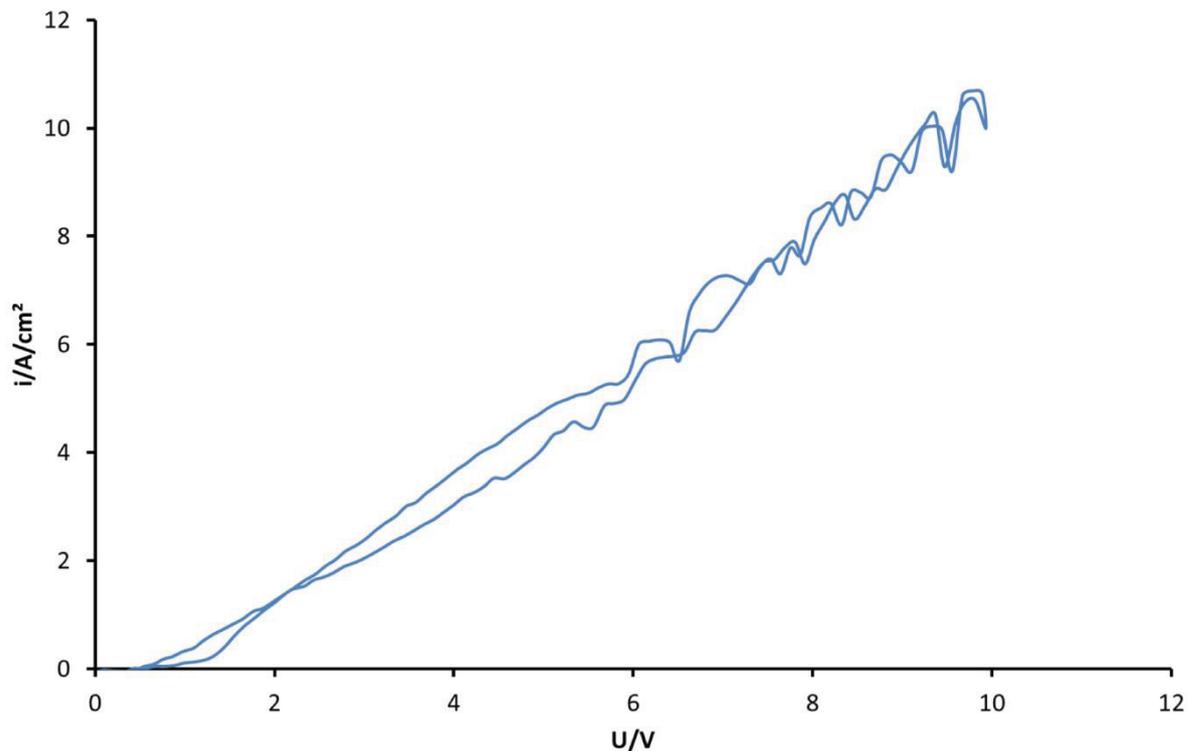


Abbildung 15: Zyklovoltamogramm mit der Mikrokapillarzelle auf einem Cobaltblech in Natriumnitrat-Elektrolyt mit einem Vorschub von 1V/s im Durchfluss

Abbildung 15 zeigt ein Zyklovoltamogramm in Natriumnitrat auf einem Cobaltblech im Durchfluss zu höheren Potentialen mit einem zehnmal höheren Vorschub. Wie schon am Draht (Abbildung 13) zu sehen war, steigt der Strom ab 0,15 V an und wechselt in einen linearen Bereich. Lediglich oberhalb von 7 V sind kleine Stromeinbrüche (Oszillation) zu erkennen, die von einer Gasentwicklung an der Oberfläche stammen könnten.

5.1.4 Zyklische Voltammetrie an Cobalt in Natriumchlorid

Technisch werden neben Natriumnitrat-Elektrolyten auch Natriumchlorid-Elektrolyte (≥ 125 g/L) eingesetzt. Chlorid-Ionen sind chemisch sehr aggressiv und zerstören native Oxidschichten vieler Metalle bzw. stören die anodische Oxidbildung, wodurch eine Passivierung in Zyklovoltamogrammen nicht zu beobachten ist. Dieser Effekt ist beim ECM sogar erwünscht, da während des Abtragens stets eine aktive Metalloberfläche vorliegt. Damit entfällt jedoch der nicht-lineare Zusammenhang zwischen Abtrag und Stromdichte und die Formgebung wird weniger präzise.

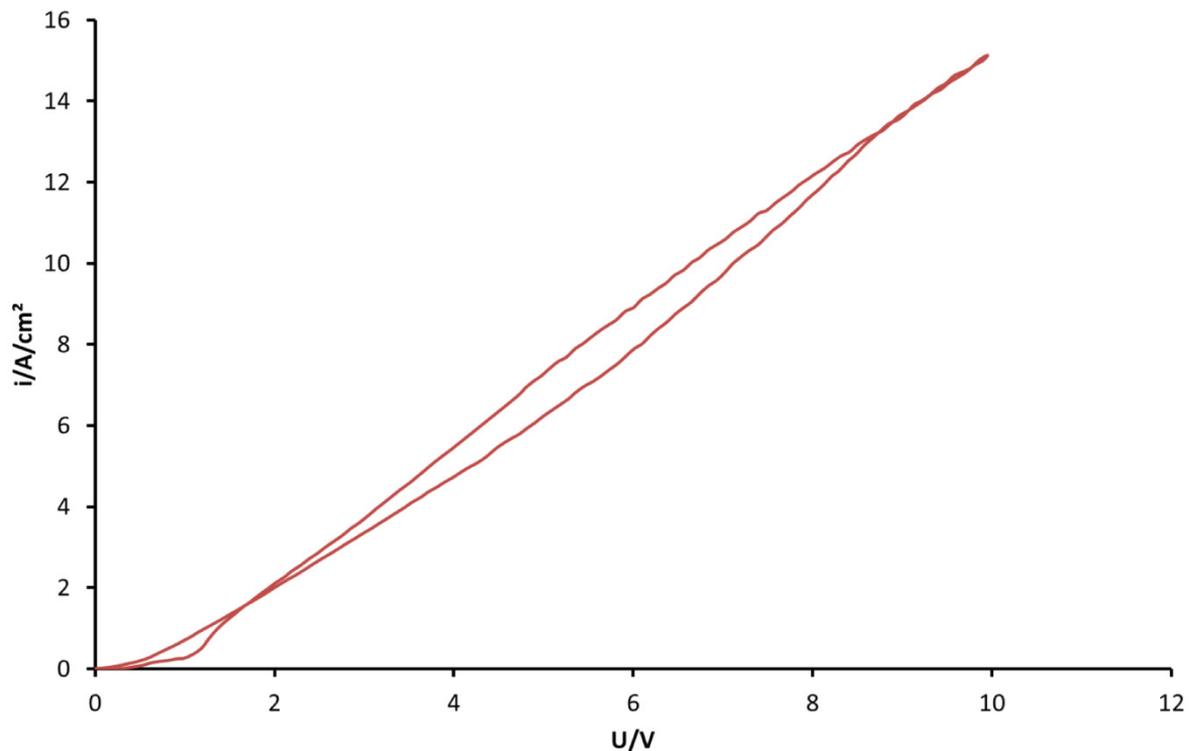


Abbildung 16: Zyklovoltamogramm mit der Mikrokapillarzelle auf einem Cobaltblech in Natriumchlorid-Elektrolyt mit einem Vorschub von 1 V/s im Durchfluss

Im Chlorid findet man einen Stromanstieg bei 0,15 V. Eine Oszillation ist auch bei hohen Potentialen nicht zu sehen.

5.1.5 EDTA als Additiv für Cobalt-ECM

Im Rahmen dieser Arbeit wurde bewusst auf Additive (insbesondere organische) verzichtet, um die Zahl der möglichen Experimente überschaubar zu halten und nahe an industriellen Prozessen zu bleiben (Kapitel 2). Organische Additive sind an Messelektrode und Gegenelektrode meist elektrochemisch aktiv und können daher den eigentlichen Prozess verändern. Lediglich wenige Experimente mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), die ein universeller Chelatbildner für Metalle (z.B. Ca, Co, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Pb, Zn) ist, wurden durchgeführt. Vordergründig sollte die Komplexbildung nur dazu dienen, festzustellen, ob eine begünstigte Auflösung stattfindet.

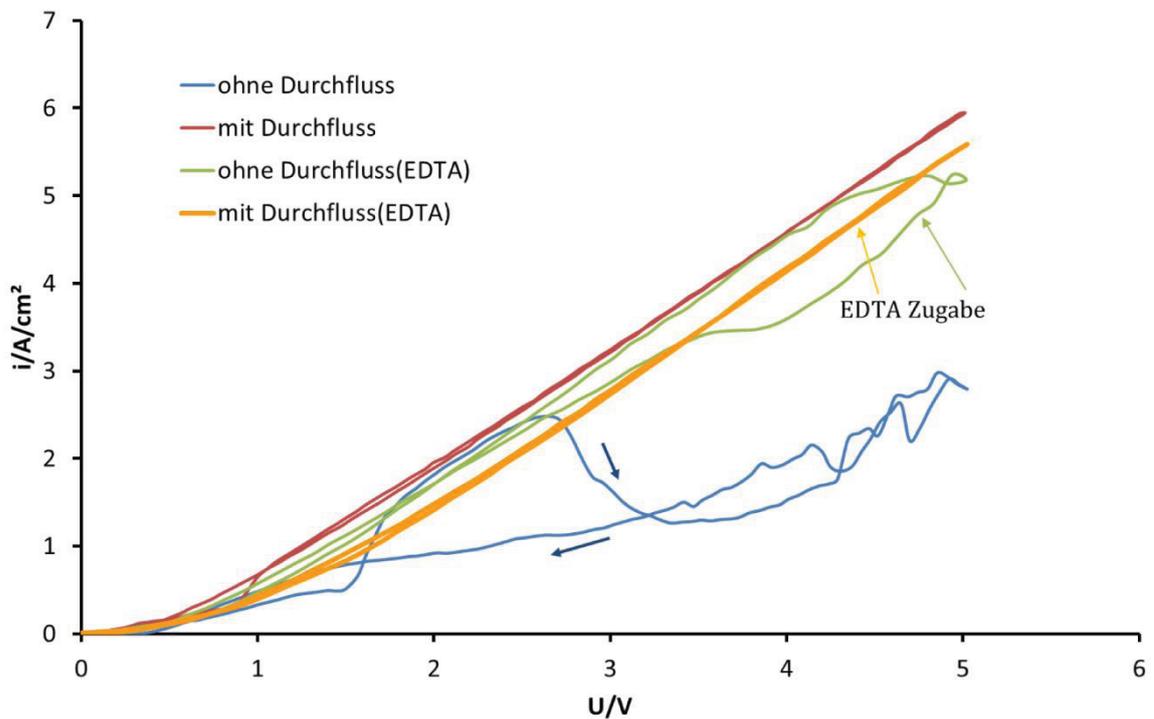


Abbildung 17: Zyklovoltamogramme auf einem reinen Cobaltblech ohne Durchfluss und EDTA-Zugabe (blaue Kurve), im Durchfluss und ohne EDTA-Zugabe (rote Kurve), ohne Durchfluss mit EDTA-Zugabe (grüne Kurve) und im Durchfluss mit EDTA-Zugabe (gelbe Kurve)

In Abbildung 17 sind Zyklovoltamogramme auf einem Cobaltblech dargestellt, wobei der Durchfluss in Ergänzung mit EDTA als Additiv untersucht wurde. Die blaue Kurve wurde ohne Durchfluss und ohne EDTA aufgenommen. Hier findet wie schon gezeigt (siehe Abbildung 14) eine Passivierung statt. Fügt man EDTA (0,5 g/L) hinzu (grüne Kurve), so findet kein Abfall der Stromdichte statt. Die Auflösungsprodukte werden komplexiert und tragen nicht mehr zur Oxidbildung bzw. Passivierung bei. Im Durchfluss zeigt die Zugabe von EDTA (gelbe Kurve) fast keine Veränderungen zum Verhalten ohne Additiv. Es scheint sogar, dass die zusätzlichen Anionen die Leitfähigkeit erniedrigen.

5.1.6 Auflösungsraten von Cobalt unter ECM-Bedingungen

Um einen Überblick über die Auflösungsgeschwindigkeit von Cobalt zu erhalten, wurde ein Cobaltblech mit einer definierten Stärke von 125 µm verwendet. Mit der Mikrokapillarzelle wurde ein Puls einer definierten Länge (z.B. 5 s) bei einem konstanten Potential vorgegeben. Das dabei entstandene Loch wurde mit einem

Lichtmikroskop untersucht und überprüft, ob die gesamte Probe bereits durchdrungen wurde oder noch nicht. Im Falle eines großen Loches wurde der Puls an einer neuen Stelle wiederholt und die Zeit verkürzt, bei nicht vollständigem Durchdringen wurde der Puls entsprechend verlängert. Als Maß wurde die Zeit genommen, die benötigt wird um die Probe gerade zu durchdringen. Dieses Experiment wurde für Stromdichten von 10-75 A/cm² durchgeführt. Aus der benötigten Zeit konnte eine Auflösungsrate in Abhängigkeit der Stromdichte ermittelt werden. Abbildung 18 zeigt, dass sich die Auflösungsrate mit der Stromdichte nicht-linear erhöht.

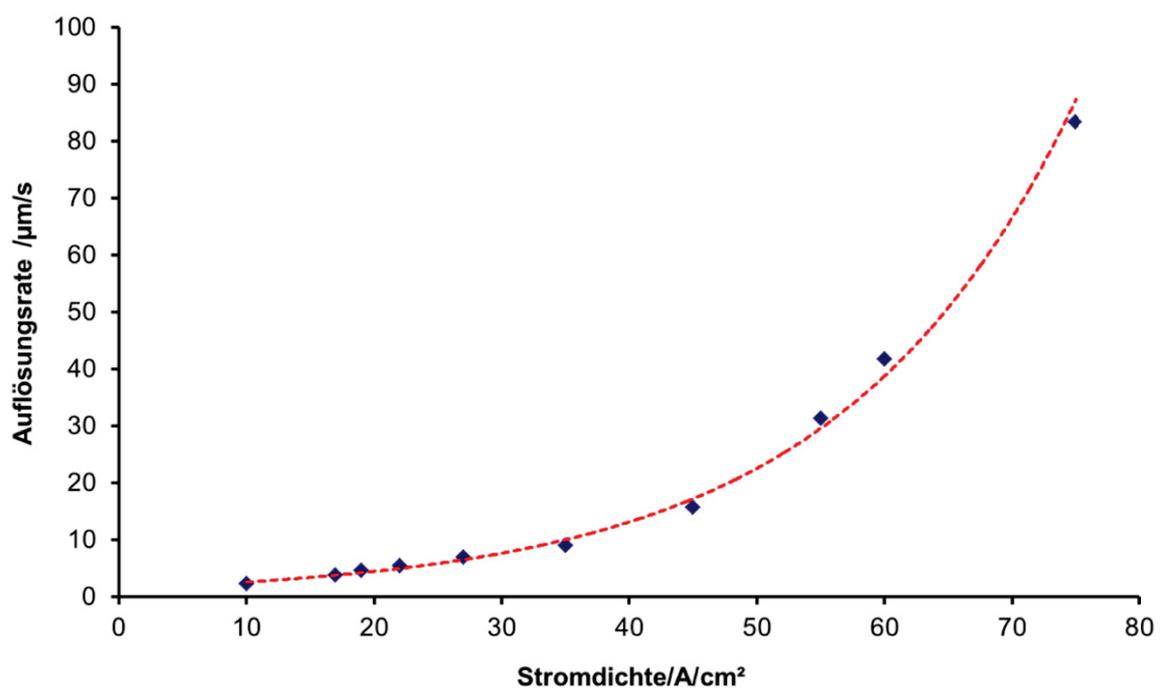


Abbildung 18: Auflösungsrate von Cobalt in Natriumnitrat in Abhängigkeit von der Stromdichte. Die Rate wurde durch Auflösen einer definierten Blechstärke (125 µm) ermittelt

Eine nicht-lineare Auflösung in Abhängigkeit der Stromdichte zeigt, dass der Auflösungsprozess stromdichteabhängig verläuft. Da bekannt ist, dass neben der Metalloxydation Sauerstoff als Nebenprodukt entsteht, kann gefolgert werden, dass mit steigender Stromdichte die Sauerstoffentwicklung als Konkurrenzreaktion abnimmt.

5.1.7 Nachweis von Cobalt in NaNO₃- und NaCl-Elektrolyten

In der Literatur werden zahlreiche Methoden z.B. [112-118] vorgestellt, um Co²⁺-Ionen in wässrigen und nicht-wässrigen Lösungen und Co in Feststoffen nachweisen. Um eine geeignete Methode für den Nachweis unter ECM-Bedingungen zu finden, müssen zunächst einige Randbedingungen festgelegt werden.

Industriell wird ECM fast ausschließlich in wässrigen Elektrolyten durchgeführt. Die gängigen Vertreter sind Lösungen von NaNO₃ (z.B. 3 mol/L) oder NaCl (z.B. 2 mol/L). Daher sollen folgende Kriterien festgelegt werden:

- Es werden nur Nachweise in wässrigen Lösungen gesucht.
- Auf organische Lösungsmittel wird, wenn möglich, verzichtet.
- Der pH Wert muss festgelegt sein.
- Die Nachweisgrenze muss im Rahmen der Probenkonzentration liegen.
- Die Nachweise werden, wenn möglich, online im Durchfluss durchgeführt.

Alle oben genannten Kriterien werden von der Photometrie erfüllt, daher wurde diese Methode bevorzugt angewandt.

Prinzipiell eignen sich viele Farbstoffe für den photometrischen Nachweis von Cobalt. Gängig sind dabei die Nachweise mit Thiocyanat [119], β-nitroso-α-Naphthol [120], 4-Nitrosoresorcin und Nitroso-R-Salz [121]. Allen gemeinsam ist die Bildung eines farbigen Metall-Farbstoff-Komplexes, der bei einer bestimmten Wellenlänge absorbiert.

5.1.8 Ex-situ Nachweis mit Nitroso-R-Salz

Cobalt bildet als zweiwertiges Kation mit einer Vielzahl von Stoffen farbige Komplexe. Weit verbreitet ist die Methode die Konzentration mit Murexid [122-124] als Indikator durch Titration zu bestimmen. Der Arbeitsbereich liegt bei ca. 0,1 - 1 mmol (im Mikromol-Verfahren bis 0,01 mmol), jedoch können sich bildende stabile Amin-Komplexe das Ergebnis verfälschen. Besser geeignet ist ein rein photometrischer Nachweis. Dabei ist die Auswahl an Komplexbildnern groß. In dieser Arbeit wurde das Natriumsalz der 1-Nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonsäure (kurz Nitroso-R-Salz) verwendet. Der Nachweis mit diesem Reagenz wurde schon oft für Cobalt [125-128] publiziert und kann auch als Nachweis von Kupfer(II)-, Nickel(II)- oder Eisen(II)-

Ionen [125, 129-131] eingesetzt werden. Prinzipiell sind dabei viele Arbeitsvorschriften entstanden, die sich vor allem in ihren eingesetzten Puffern unterscheiden. Folgend soll hier nur eine der Vorschriften nach Wunsch [132] vorgestellt werden. Dabei wird die zu untersuchende Substanzlösung unbekannter Konzentration mit Citrat-Lösung und dem Farbstoff Nitroso-R-Salz versetzt. Zum Einstellen des pH-Wertes (pH 7) wird Natriumhydroxid hinzugefügt. Bromthymolblau dient lediglich als pH-Indikator, da der Farbstoff nur im Neutralen grün ist. Die Absorption des sich dabei bildenden Metall-Farbstoff-Komplexes kann photometrisch bei 502 nm gemessen werden. Die Absorption ist linear proportional zur Konzentration, wenn das Lambert-Beersche Gesetz (Kapitel 2.3.1) erfüllt ist. Abbildung 19 zeigt die Kalibriergerade für Cobalt im Bereich von 1-5 mg/L Co^{2+} bei pH 7. Zum Puffern der Referenzlösungen wurde nach der Vorschrift von Wunsch gearbeitet. Die Messung bei 5 mg/L Cobalt zeigt, dass die Absorption den Wert von 1 übersteigt, der lineare Bereich nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz jedoch noch gilt und interpretiert werden darf. Mit dieser Kalibrierung können unbekannte Konzentrationen nach ECM- Experimenten bestimmt werden. Eine erste ex-situ Methode wurde somit erfolgreich beschrieben.

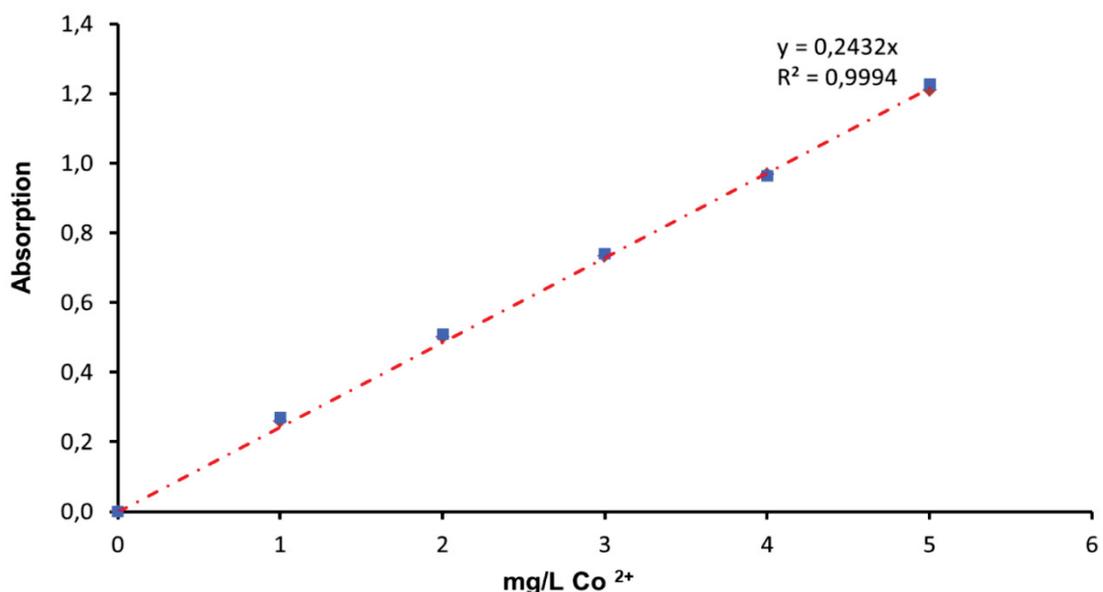


Abbildung 19: Kalibriergerade für Cobalt im Bereich von 1-5 mg/L Konzentration in Citrat/NaOH Lösung (pH 7). Als Cobaltsalz wurde Cobaltnitrat-Hemipentahydrat eingesetzt.

Ex-situ Messungen haben den Nachteil, dass sie nicht immer im gleichen Zeitintervall durchgeführt werden oder werden können. Ein geübter Experimentator mag nach

einiger Zeit Routine bekommen, kann aber Proben nie unter identischen Bedingungen messen. Daher galt es zu prüfen, ob die Absorption zeitabhängig ist oder ob durch Lichteinfluss der Farbstoff verändert (zerstört) wird. Hierzu wurde eine Lösung von 2,5 mg/L Co^{2+} (als Cobaltnitrat-Hemipentahydrat) mit Nitroso-R-Salz versetzt und nach 0, 3, 10, 20 und 45 min. im Spektrometer gemessen. Eine weitere Lösung gleicher Konzentration wurde parallel mit Licht bestrahlt und in den Zeitabständen von 0, 45 und 60 min. gemessen (Abbildung 20). Abbildung 20 und Abbildung 21 zeigen, dass die Absorption der unbelichteten Proben auch nach 45 min. nur marginal ($\Delta A = 0,005 \cong 0,8\%$) zunimmt. Dies entspricht einem Fehler von 20 $\mu\text{g/L}$ bei 2,5 mg/L Ausgangskonzentration. Wird die Probe jedoch belichtet, so steigt die Absorption nach einer Stunde, entgegen der Erwartung, um 6,4 % ($\Delta A = 0,04$) an. Dies weist einen Fehler von 160 $\mu\text{g/L}$, ist aber erst nach 60 min. intensiver Belichtung zu beobachten. Erwartungsgemäß müssten Absorptionen abnehmen, da Licht den Zerfall von Farbstoffen begünstigt. Nicht auszuschließen ist, dass es während der Messungen Parameteränderungen (Temperatur, Lampentemperatur, Baseline-Korrektur) gab, die das Ergebnis leicht verfälschten. Trotz allem wurden Proben, die nicht direkt nach dem Experiment gemessen werden konnten, im Dunkeln gelagert um eine hohe Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.

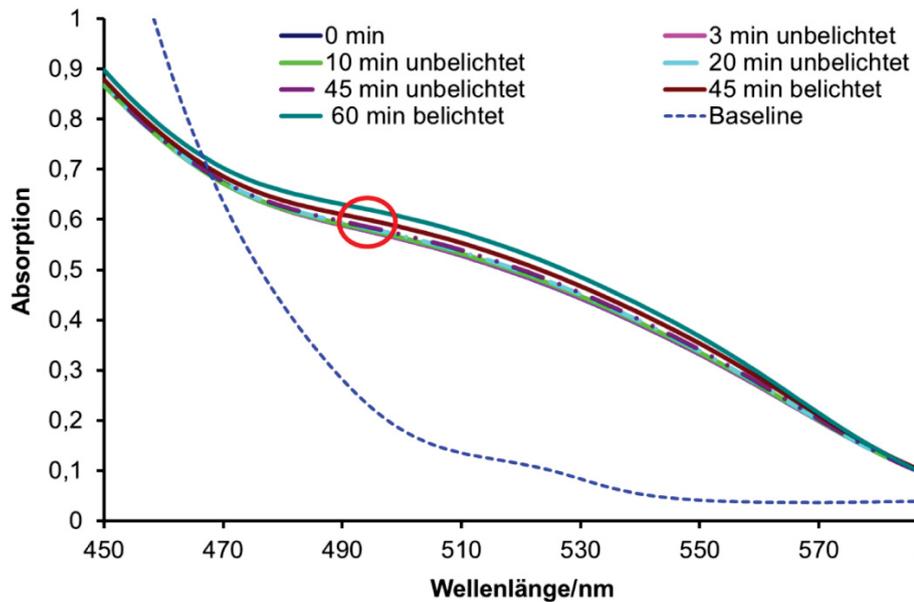


Abbildung 20: UV/Vis-Spektren einer 2,5 mg/L Co^{2+} -haltigen Lösung mit Nitroso-R-Salz. Die Lösung wurde direkt nach der Herstellung, nach 3, 10, 20 und 45 min. gemessen. Zusätzlich wurde eine zweite Probe mit Licht für 45 und 60 min. bestrahlt.

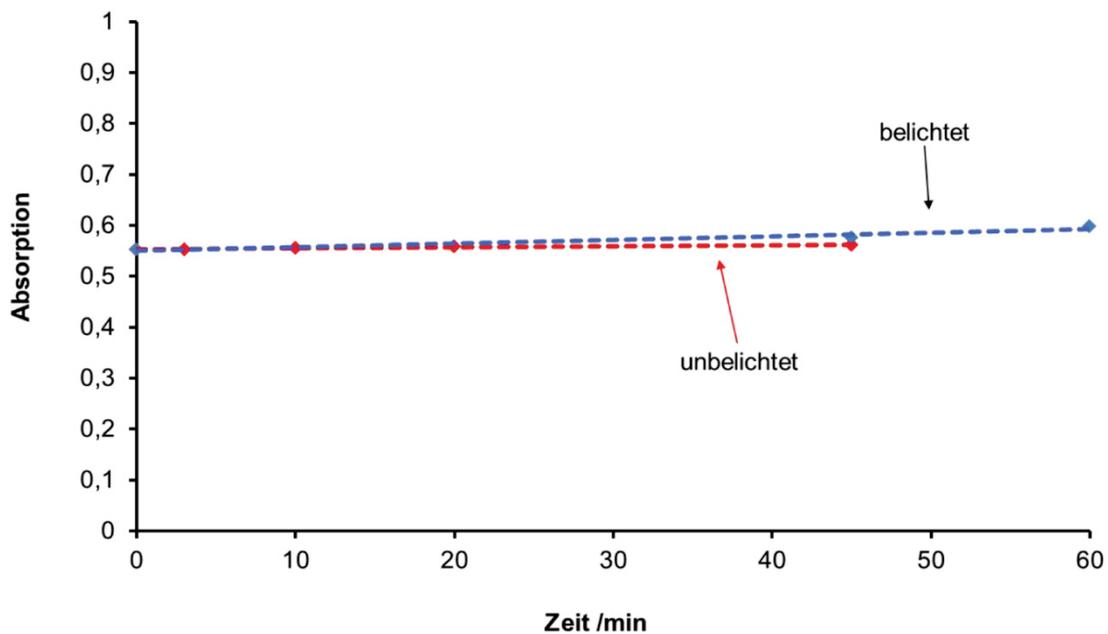


Abbildung 21: Absorption einer 2,5 mg/L Co^{2+} -haltigen Lösung mit Farbstoff in Abhängigkeit des Zeitpunktes, an dem die belichtete oder unbelichtete Probe gemessen wurde. Nach langer Belichtungszeit steigt die Absorption leicht an.

5.1.9 In-situ Nachweis mit Nitroso-R-Salz

Wie im Kapitel 5.1.8 gezeigt wurde, eignet sich Nitroso-R-Salz zum Nachweis der geforderten Mengen an Cobalt, wenn nur einige Aspekte beachtet werden. Jedoch ist ein ex-situ Nachweis relativ aufwendig, wenn besonders viele Proben gemessen werden sollen.

Folgende Schritte müssen durchgeführt werden:

- Der durch die Mikrokapillarzelle durchströmende Elektrolyt muss vollständig gesammelt werden
- Das Endvolumen muss bestimmt werden
- Die Lösung muss gepuffert werden (pH 7)
- Der Farbstoff muss zugegeben werden
- Die Probe muss in eine Küvette für eine UV/Vis Messungen überführt werden
- Die Probe muss bei längerer Standzeit dunkel gelagert werden

Wünschenswerter wäre daher eine in-situ Messung der aufgelösten Menge an Cobalt. Dadurch würden nicht nur viele Messungen effizienter durchgeführt werden können, auch der zeitliche Verlauf der Auflösung von Metallen während eines Pulses könnte verfolgt werden. Ein in-situ Nachweis muss jedoch einige Bedingungen erfüllen, wenn er direkt nach einer elektrochemischen Auflösung mit einer Mikrokapillarzelle geschaltet werden soll:

- Es dürfen keine Säuren oder Basen zum Elektrolyten gegeben werden, die den pH-Wert des Elektrolyten verändern.
- Puffer sollen nur verwendet werden, wenn sie nahe pH 7 liegen und elektrochemisch inert sind.
- Es dürfen keine Zusätze verwendet werden, die den Auflösungsprozess verändern könnten (besonders organische Substanzen).

Diese Bedingungen erlauben nur sehr wenige Möglichkeiten in der Modifizierung des Elektrolyten. Grundlegend werden immer nur neutrale Elektrolyte (NaCl oder NaNO₃) beim ECM eingesetzt. Da während einer elektrochemischen Auflösung anodisch Sauerstoff als Nebenprodukt entstehen kann und kathodisch immer Wasserstoff entsteht, kann sich auch der pH-Wert des Elektrolyten nach einem Experiment ändern. Zusätzlich absorbiert der Elektrolyt Kohlenstoffdioxid aus der Luft und verschiebt den pH-Wert ebenfalls. Je nach Dauer des Experimentes muss mit einer pH-Verschiebung um eine Einheit gerechnet werden. Praktisch wäre daher ein Nachweis der in diesem pH-Bereich unabhängig ist. Um zu entscheiden, ob auf einen Puffer verzichtet werden konnte, wurden Messungen gemacht, bei denen der pH-Wert, jedoch nicht die Konzentration an Farbstoff und Metall-Ion verändert wurden.

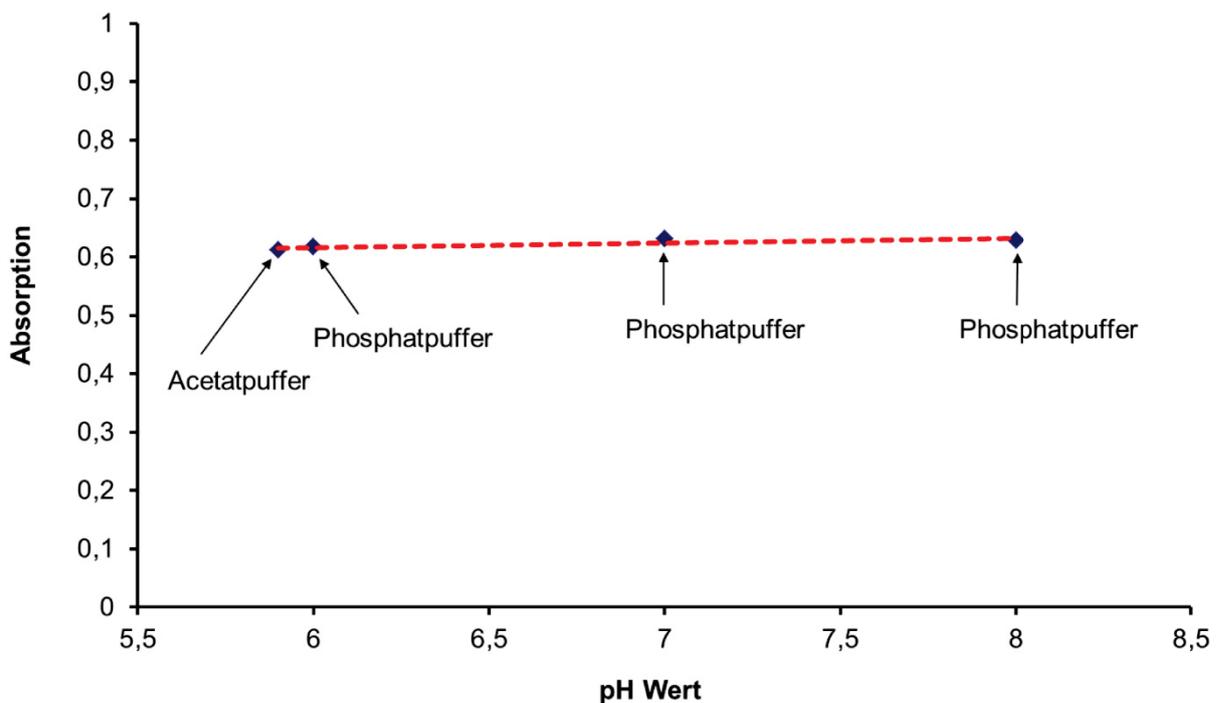


Abbildung 22: Absorption in Abhängigkeit vom pH Wert einer 2,5 mg/L Co²⁺ Lösung mit Nitroso-R-Salz

Abbildung 22 zeigt die Absorption einer Co²⁺-Lösung mit Farbstoff bei vier unterschiedlichen pH-Werten. Die Absorption ändert sich nur marginal. Die Änderung um eine pH-Einheit entspricht einer Absorptionsänderung < 2%. Dies gilt sowohl für den sauren (pH 6) als auch den basischen (pH 8) Bereich. Werte außerhalb dieses Bereiches wurden nicht untersucht, da derartig große pH-Verschiebungen in den Experimenten (der Ladungsumsatz ist zu klein) nicht stattfinden können. Somit sind prinzipiell die Bedingungen erfüllt, um eine in-situ

Messung durchzuführen. Zur Überprüfung wurden Co^{2+} Konzentrationen zwischen 1 und 5 mg/L photometrisch gemessen und mit den Absorptionen verglichen, die mit Puffer gemessen wurden. Zu erkennen ist, dass die Linearität weiterhin gegeben ist (vgl. Abbildung 19) und somit durchaus auf ein gepuffertes System verzichtet werden kann.

Es ergab sich eine Nachweismethode für Cobalt, die ohne große Modifikation des Elektrolyten durchgeführt werden konnte. Als Elektrolyt dienten weiterhin NaNO_3 oder NaCl . Lediglich der Farbstoff Nitroso-R-Salz (0,05g/L) wurde zum Elektrolyten hinzugefügt.

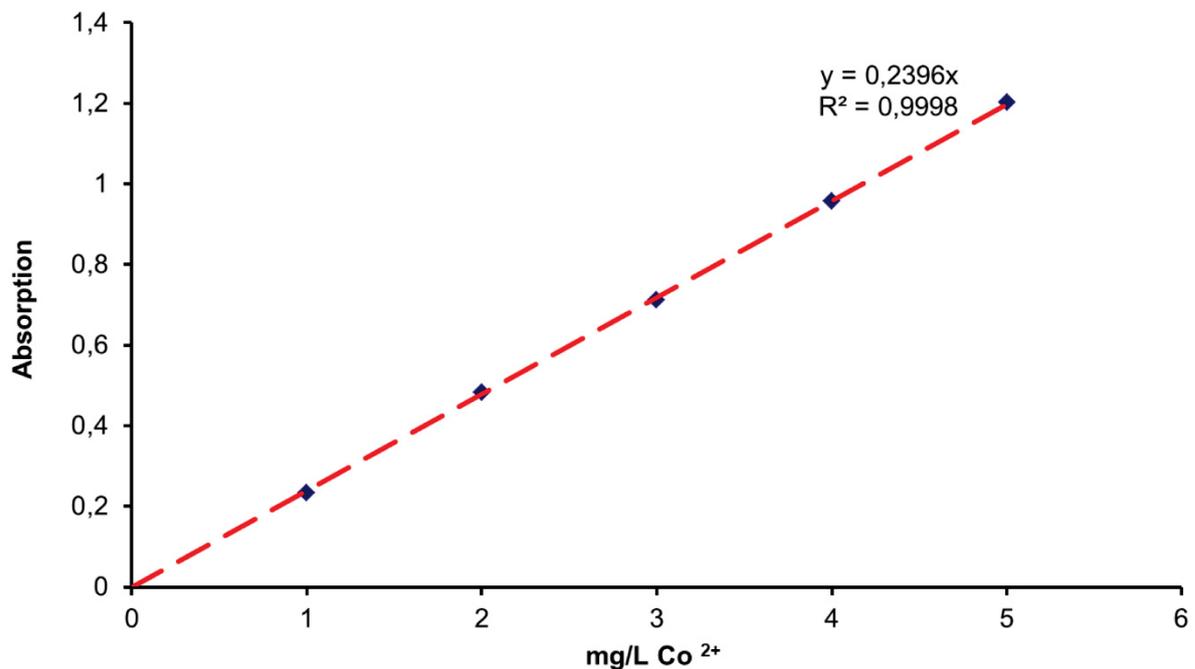


Abbildung 23: Kalibriergerade für Cobalt im Bereich von 1-5 mg/L Konzentration in Natriumnitrat (ungepuffert). Als Cobaltsalz wurde Cobaltnitrat-Hemipentahydrat eingesetzt

5.1.10 Kalibrierung im Durchfluss

Für eine in-situ Messung der aufgelösten Cobaltmengen ist ein Spektrometer mit einer Durchflussküvette optimal. Zusammen mit der vorgeschalteten Mikrokapillarzelle können potentiostatische/galvanostatische Pulse und photometrische Messungen in einem Experiment durchgeführt werden. Abbildung 24 zeigt ein typisches Pulsexperiment. Es werden Pulse für 5 s mit unterschiedlich hohen Potentialen durchgeführt. Die Stromdichte wird zeitlich aufgenommen. Gemäß der Formel

$$Q_{ges} = \int_{t=0}^{t=5} i \, dt \approx \sum i \cdot \Delta t \quad (22)$$

mit i als Stromdichte, Q_{ges} als Gesamtladung und Δt als Zeitintervall kann die bei dem Experiment umgesetzte Gesamtladung durch numerische Integration ermittelt werden.

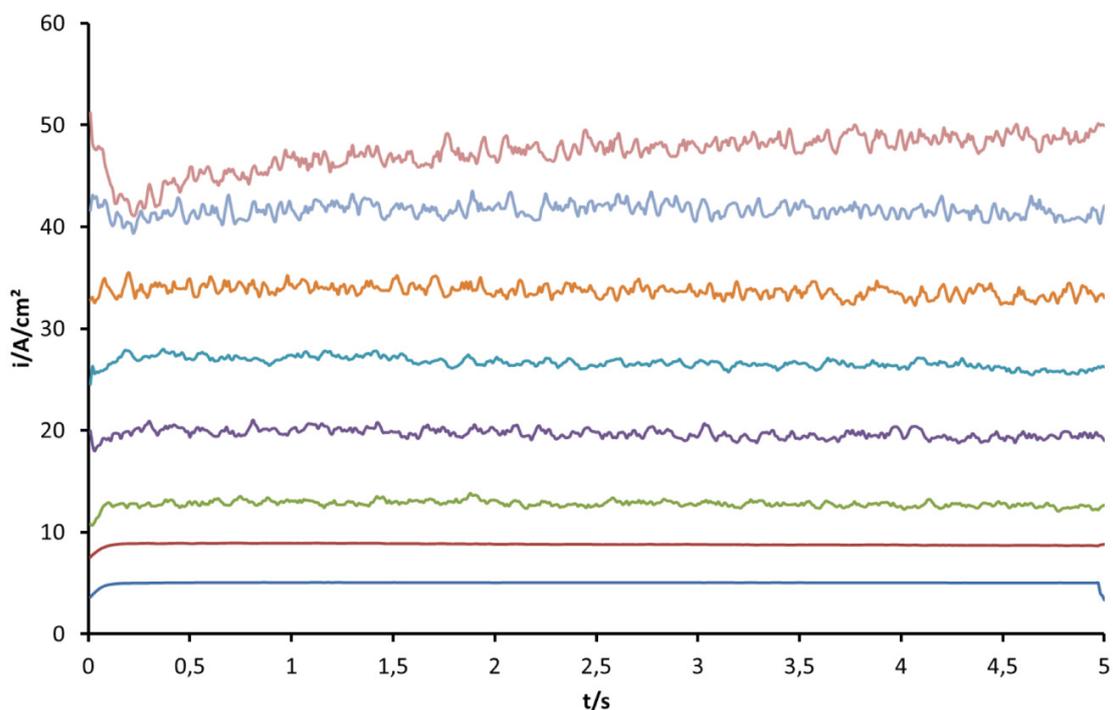


Abbildung 24: Typische Aufzeichnung eines potentiostatischen Pulsexperiments unter ECM-Bedingungen. Stromdichte und Zeit werden detektiert. Das Integral entspricht der insgesamt umgesetzten Ladung.

Im zweiten Telexperiment wird im nachgeschalteten Spektrometer die Absorption über der Zeit aufgenommen (Abbildung 25). Die Verzögerung von 4 s wird durch das Totvolumen der Schläuche verursacht (Weg zwischen Mikrokapillarzelle und Spektrometer). Nach dieser Totzeit steigt das Signal auf eine maximale Absorption und bleibt annähernd konstant für 5 s, was der Pulsdauer entspricht. Nach 9 s fällt das Signal langsam wieder auf Null ab und nach 13 s ist das Experiment beendet.

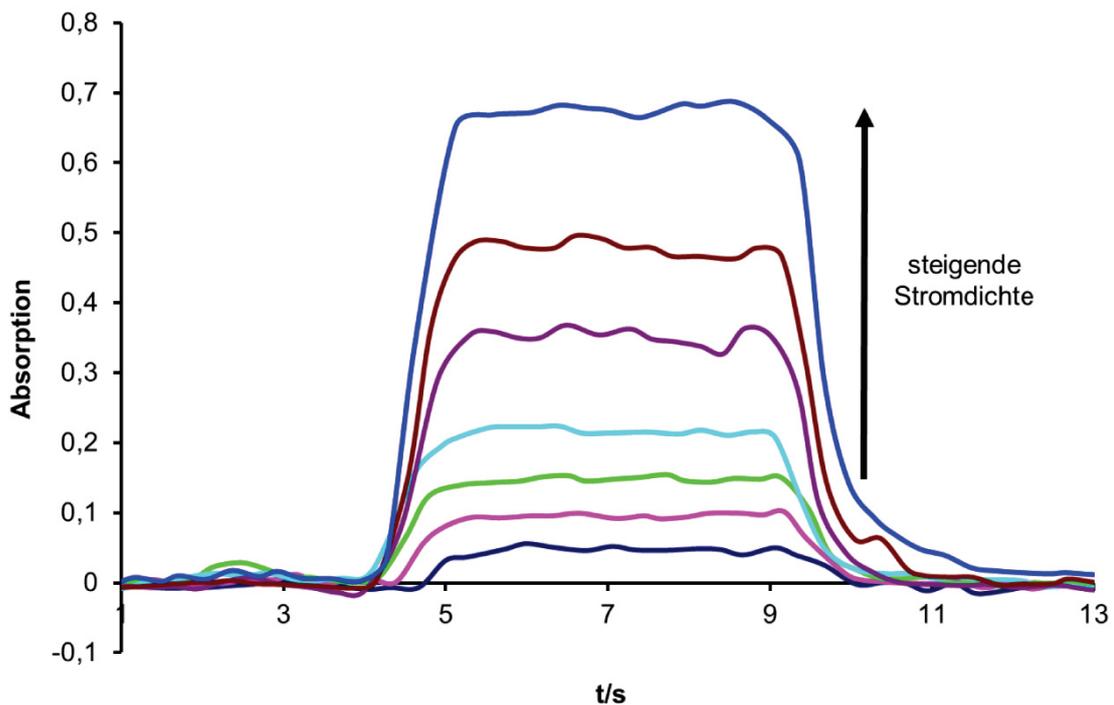


Abbildung 25: Zeitlicher Verlauf der Absorption, nach potentiostatischen Pulsen unter ECM-Bedingungen. Die ersten 4 s entsprechen dem Totvolumen der Schläuche, die folgenden 5 s beschreiben den Puls mit maximaler Absorption. Der Abfall des Signals auf Null markiert das Ende des Experimentes.

Prinzipiell kann das Spektrum auf zwei Weisen ausgewertet werden. Zum einen kann der Maximalwert während des Pulses abgelesen und ihm eine Konzentration zugeordnet werden. Dies kann vor allem durchgeführt werden, wenn die maximale Absorption keine Schwankungen über der Zeit zeigt. Zum anderen kann das Integral, analog zur Ladungsbestimmung, gemäß

$$F = \int_{t_0}^{t_1} A \, dt \approx \sum A \cdot \Delta t \quad (23)$$

mit A als Absorption, t als Zeit und F als Fläche, bestimmt und dieses einer Konzentration zugeordnet werden. Da die Maximalabsorptionen besonders bei hohen Stromdichten schwanken können (durch Fluktuation der Konzentration während des Pulses), wurde vom Autor die zweite Variante bevorzugt.

Die Abbildung 26 zeigt das Integral (Fläche) in Abhängigkeit der Konzentration an Cobalt. Diese wurde beim ersten Mal ex-situ durch Produktsammlung bestimmt und der in-situ Messung zugeordnet. Die Messungen wurden mit verschiedenen Küvetten durchgeführt. Geringe Cobaltmengen (< 1 mg/L) wurden mit einer 5 cm und 1 cm Küvette im Durchfluss gemessen, um noch ein akzeptables Signal zu erhalten. Der mittlere Bereich (1 -10 mg/L) wurden mit einer 1 mm Quarzküvette im Durchfluss gemessen. Konzentrationen im Bereich > 10 mg/L konnten nicht mehr erfasst werden, da die Absorption zu hoch war. Wegen höherer Konzentrationen kam es zur Sättigung (Abbildung 26, blaue Linie) durch den Farbstoff. Höhere Konzentrationen an Cobalt mussten daher ex-situ bestimmt werden, indem die Produktlösungen angemessen verdünnt wurden.

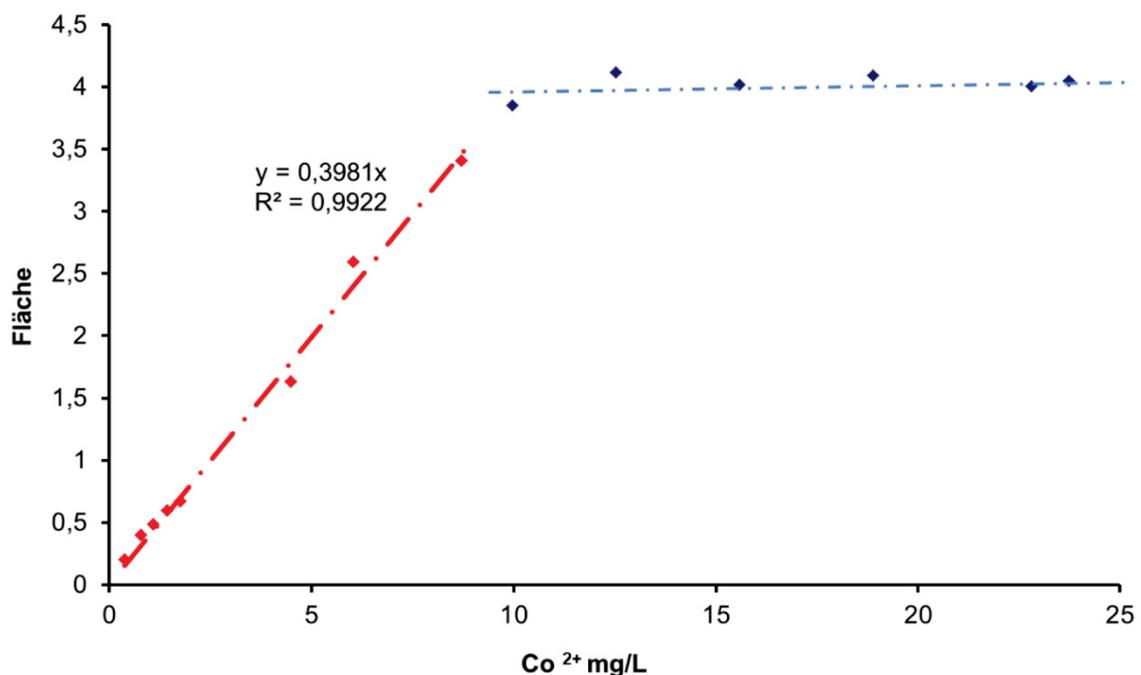


Abbildung 26: Fläche der Absorption über der Zeit in Abhängigkeit der aufgelösten Co²⁺ Menge in Natriumnitrat. Die Messpunkte unterhalb von 1 mg/L wurden mit einer 5 cm und 1 cm Küvette die oberhalb mit einer 1 mm Küvette erstellt. Oberhalb von 10 mg/L kommt es zur Sättigung durch den Farbstoff

5.1.11 Photometrische Messungen in Nitrat

Cobalt liegt in wässriger Lösung als Hexaquo-Ion mit der Oxidationsstufe +II vor. Wird reines Cobalt unter ECM-Bedingungen ($i > 10 \text{ A/cm}^2$) aufgelöst, so wäre zu erwarten, dass die aufgelöste Menge der rechnerischen Menge nach dem Faradayschen Gesetz entspräche. Gemäß der Formel

$$Q = n \cdot z \cdot F \quad (24)$$

mit Q als Ladung, F als Faraday-Konstante, n als Stoffmenge und z als Ladungszahl, kann für die Annahme $z=2$ die Stoffmenge des aufgelösten Metalls einfach bestimmt werden.

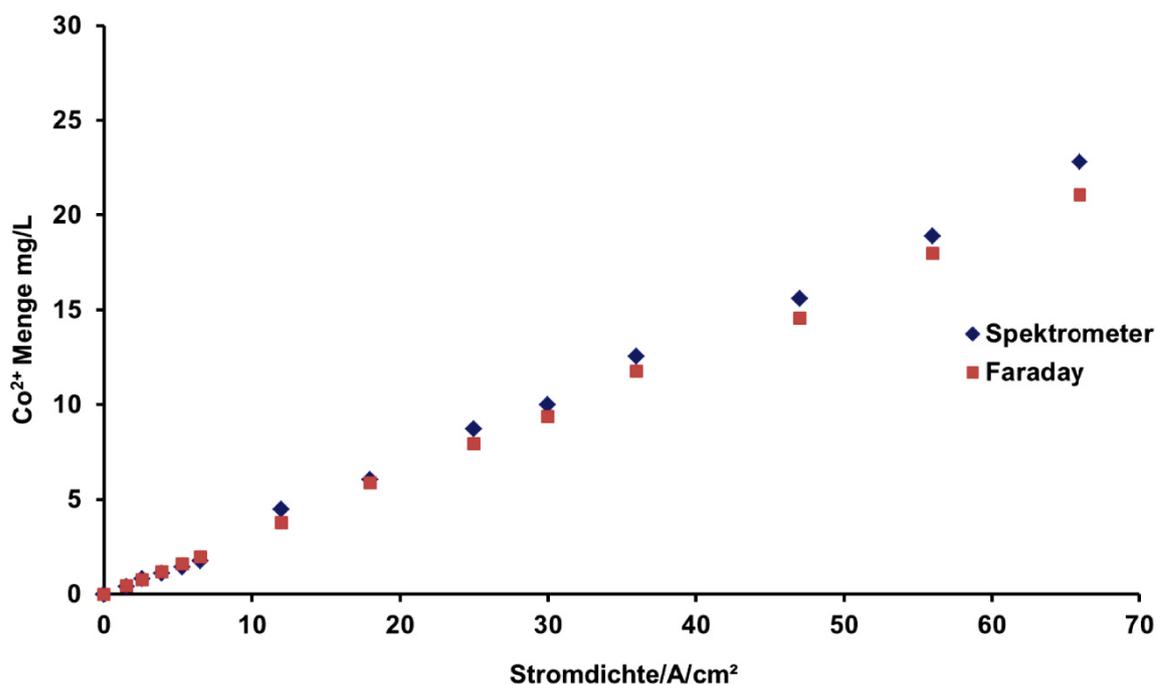


Abbildung 27: Aufgelöste Cobalt(II)menge in Abhängigkeit der Stromdichte die photometrisch (blau) ermittelt und nach dem Faradayschen Gesetz (rot) berechnet wurde in Natriumnitrat Elektrolyt. Nebenreaktionen wurden nicht beachtet.

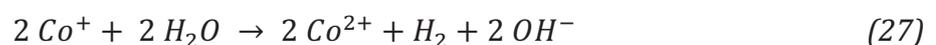
Abbildung 27 zeigt jedoch ein anderes Ergebnis. Die blauen Messpunkte stammen aus dem photometrischen Nachweis mit Farbstoff, bei dem die Konzentration im Durchfluss bestimmt wurde. Die roten Messpunkte hingegen stammen aus der

Berechnung nach Faraday. Dabei wird zunächst angenommen, dass die gesamte Ladung in nur einen Prozess (Cobaltauflösung) übergeht. Vergleicht man Experiment und Berechnung so stellt man fest, dass bei höheren Stromdichten mehr Cobalt nachgewiesen wird, als Ladung zur Verfügung steht, wenn von der hier einfachen anodischen Reaktion



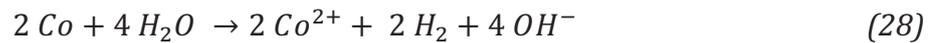
ausgegangen wird. Die erste Vermutung ist, dass eine Auflösung des Metalls in einer niedrigeren Oxidationsstufe stattfinden könnte. Eine Literaturrecherche widerlegte zunächst die Vermutung von Co(I)-Ionen in wässrigem Medium, da keine Publikationen gefunden werden konnten die dies beschreibt. Stabilisiert und nachgewiesen wurden sie nur in organischen Lösungsmitteln [133-136].

Dennoch muss davon ausgegangen werden, dass unter ECM-Bedingungen eine nicht-wässrige Chemie stattfindet, daher könnten auch nicht die klassischen Regeln gelten (siehe Kapitel 2.1.1). Vorstellbar ist, dass Cobalt als Co(I)-Ion in eine übersättigte wasserarme Grenzschicht durchtritt und erst später außerhalb der übersättigten Schicht mit Wasser an der Grenze übersättigte Schicht/Elektrolyt zum stabileren Kation Co^{2+} unter Wasserstoffentwicklung abreagiert.



Die Bilanz wäre eine elektrochemisch gesehen erniedrigte Ladungszahl und dennoch ein höherer photometrischer Befund im Elektrolyten.

Eine andere Annahme ist die rein chemische Auflösung von Cobalt. Nach außen hin wäre sie stromlos und nicht vom Messsystem zu erfassen, faktisch wäre aber auch hier ein höherer Befund im Elektrolyten.



Formal könnte eine Reaktion auf zwei Wegen ablaufen, die im Elektrolyten nicht zu unterscheiden wäre. Es sind beide Modelle denkbar, wobei für genauere Aussagen die mittlere Ladungszahl nötig ist, um die Verhältnisse der beiden Prozesse zu bestimmen.

5.1.12 Gepulste Cobaltauflösung mit 20 A/cm²

Durch in-situ Messungen können prinzipiell kurze Pulse zeitlich aufgelöst werden. Ein Nachteil ist die geringe Produktmenge jedes einzelnen Pulses. Gerade bei Zeiten < 0,5 s entstehen Mengen unterhalb der photometrischen Nachweisgrenze. Um trotzdem ausreichende Mengen Produkt zu erhalten, wurden in dieser Arbeit mehrere kurze Pulse hintereinander durchgeführt. Die dabei aufgelöste Cobaltmenge entsprach demnach der Summe der kurzen Pulse. Dennoch können auch die gemittelten Werte genutzt werden, um die Auflösungskinetik zu beschreiben.

Im ersten Teilexperiment wurde die Pausenlänge mit 1 s konstant gehalten und die Pulslängen zwischen 100 ms und 1 s variiert. Um die Messungen besser vergleichen zu können, wurde die umgesetzte Ladung konstant gehalten. Dies bedeutet, dass 100 ms Pulse 10 fach, 1s Pulse nur einfach ausgeführt wurden.

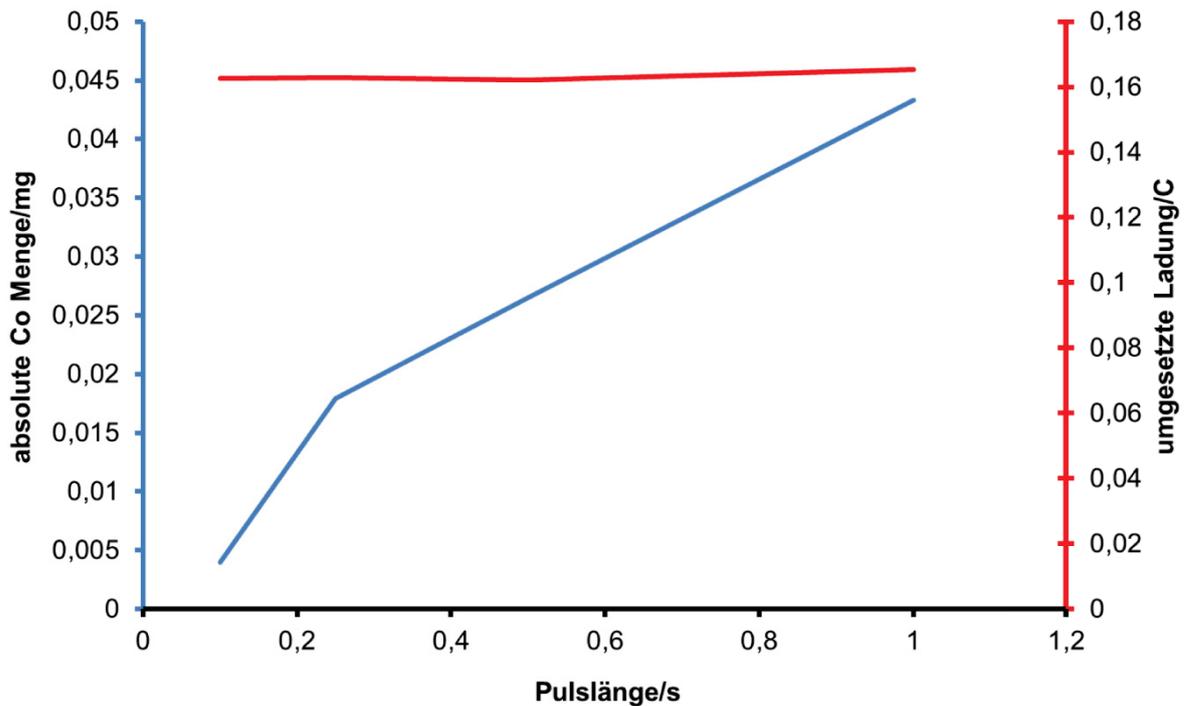


Abbildung 28: Pulsexperiment mit 20 A/cm^2 auf Cobalt mit einer nativen Oxidschicht. Die Pausenlänge betrug 1 s , die Pulslänge wurde zwischen 100 ms und 1 s variiert. Für eine konstant umgesetzte Ladung wurden die kurzen Pulse entsprechend öfter ausgeführt.

Abbildung 28 zeigt die aufgelösten Cobaltmengen in Abhängigkeit der Pulsdauer bei annähernd gleichem Ladungsumsatz. Zu erkennen ist, dass die aufgelöste Menge an Cobalt zu kürzeren Pulszeiten sinkt. Dies spricht dafür, dass bei kürzeren Pulszeiten das System noch nicht in eine Auflösung übergeht, sondern größtenteils Ladung in Nebenreaktionen verloren geht.

In einem ergänzenden Experiment wurden Pulse fünfmal mit einer Länge von 1 s und einer Stromdichte von 20 A/cm^2 vorgegeben. Lediglich die Pausen zwischen den Pulsen wurden zwischen $0,1 \text{ s}$ und 1 s variiert. Erneut wurde für einen direkten Vergleich die gleiche Ladung umgesetzt.

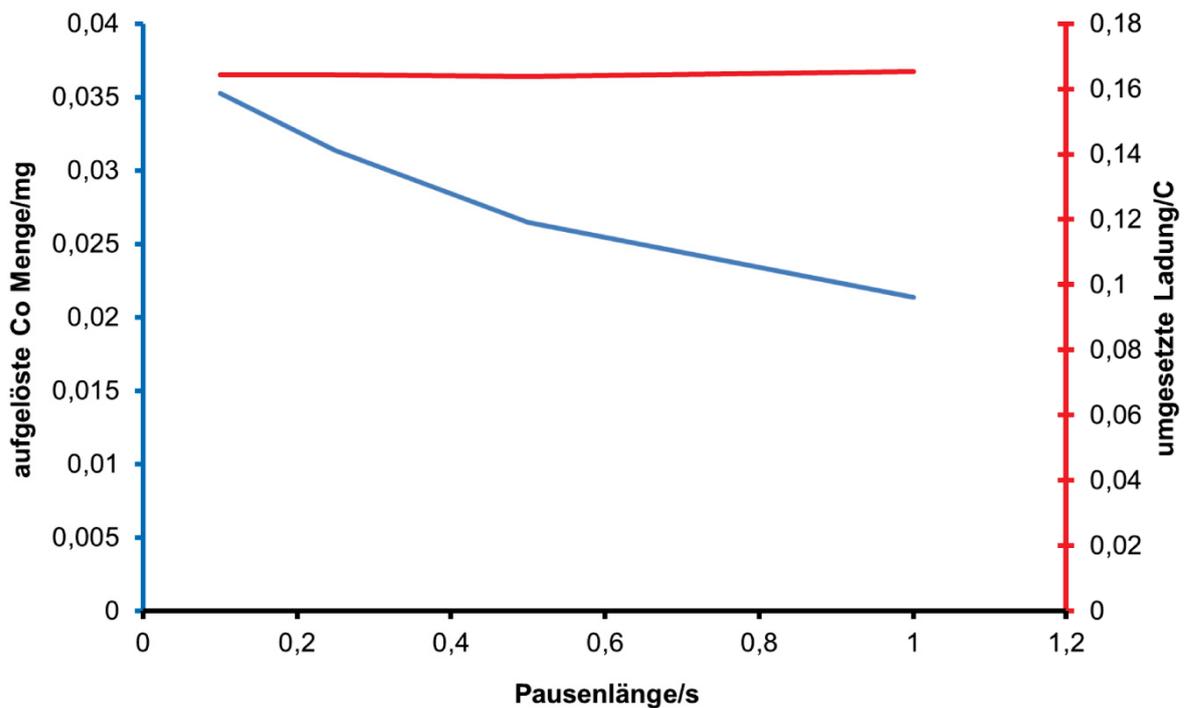


Abbildung 29: Pulsexperiment mit 20 A/cm^2 auf Cobalt mit einer nativen Oxidschicht. Die Pulslänge betrug fünfmal 1 s, die Pausenlänge wurde zwischen 100 ms und 1 s variiert. Die umgesetzte Ladung war demnach immer gleich.

Abbildung 29 zeigt, dass die aufgelöste Cobaltmenge mit der Pausenlänge abnimmt. Je mehr Zeit zwischen zwei Pulsen vergeht, desto weniger Cobalt wird mit dem nächsten Puls aufgelöst. Dies bedeutet, dass zuerst Nebenreaktionen eintreten, bevor wieder eine Auflösung stattfinden kann.

Pausenlängen, die im Sekundenbereich liegen mit Stromdichten von 40 A/cm^2 zeigen kaum Änderungen in den aufgelösten Mengen. Weder die Pulslänge (Abbildung 30) noch die Pausenlänge (Abbildung 31) nehmen einen Einfluss auf die Produktmenge.

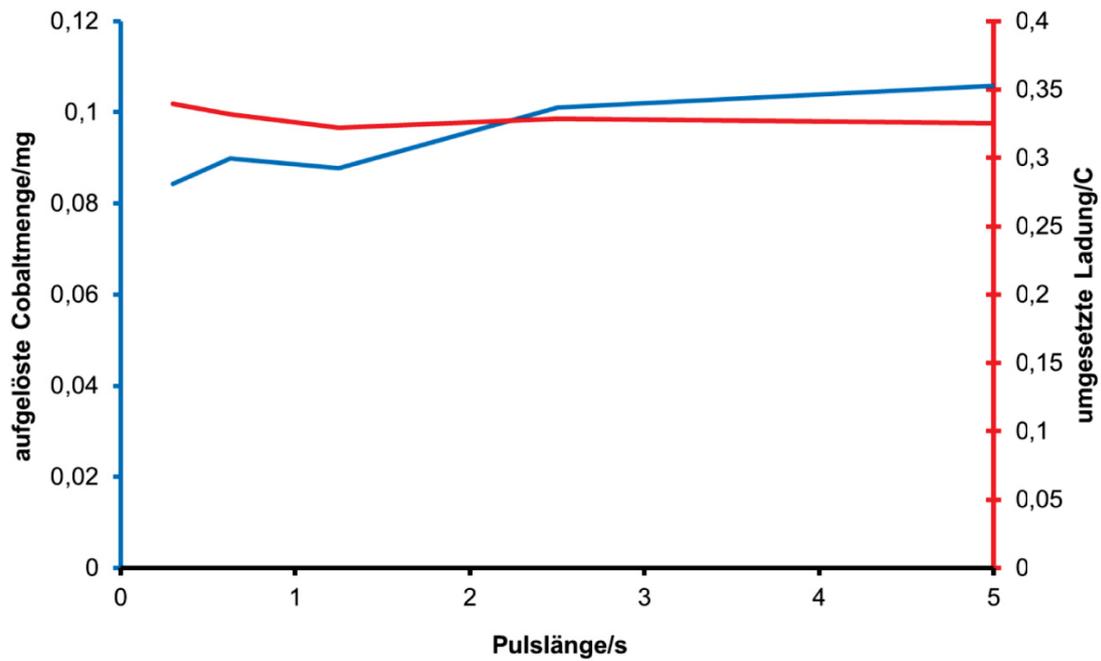


Abbildung 30: Pulsexperiment mit 40 A/cm^2 auf Cobalt. Die Pausenlänge betrug 1 s , die Pulslänge wurde zwischen 250 ms und 5 s variiert.

Bei hohen Stromdichten geht das System offensichtlich sehr schnell in die Auflösung des Metalls über und Nebenreaktionen werden unterdrückt.

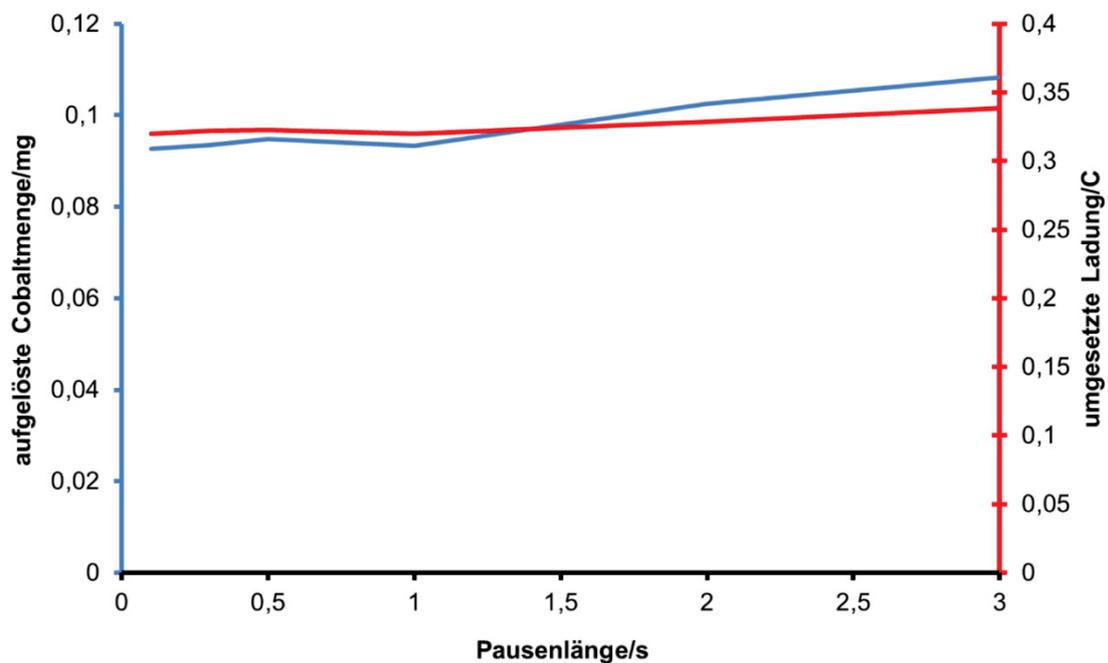


Abbildung 31: Pulsexperiment mit 40 A/cm^2 auf Cobalt. Die Pulslänge betrug fünf mal 1 s , die Pausenlänge wurde zwischen 100 ms und 3 s variiert.

5.1.13 Nebenreaktionen (Sauerstoff)

Um Nebenreaktionen erfassen zu können, wurde ein einfaches Experiment durchgeführt. In einer Glasszelle wurde ein elektropoliertes Cobaltblech ($A = 0,5 \text{ cm}^2$) im Natriumnitrat-Elektrolyten in einer 2-Elektrodenanordnung eingetaucht. Als Gegenelektrode diente ein Goldblech. Die Elektroden befanden sich ca. 2 cm im Abstand voneinander. Mit einer CCD-Kamera wurde die Oberfläche des Cobalts beobachtet. Abbildung 32 zeigt ein Cobaltblech direkt nach einem 1 s Puls mit 10 A/cm^2 . Zwei Prozesse sind zu erkennen:

Zum einen findet eine Metallauflösung statt, die zu einer Schlierenbildung führt. Die Metall-Ionen fließen als hochkonzentrierte Lösung vom Metall ab. Zum anderen sind viele Gasblasen zu erkennen, die sich an der Metalloberfläche gebildet haben. Das Gas wurde als Sauerstoff identifiziert.

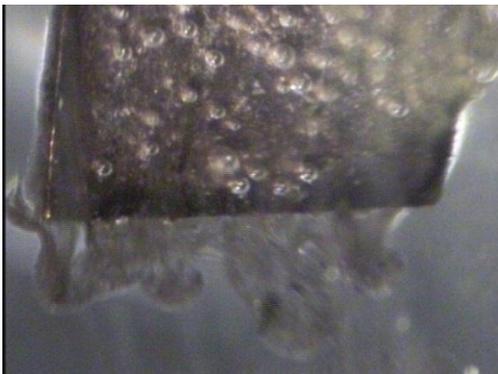


Abbildung 32: Foto der Oberfläche einer Cobaltprobe nach einem 1 s Puls mit 10 A/cm^2 . Deutlich zu erkennen sind die vielen Gasblasen an der Oberfläche und die durch Metallauflösung hervorgerufenen Schlieren.

5.1.14 Quantitativer Nachweis von Sauerstoff

Um die Ladungsmenge, die für die Nebenreaktion (Sauerstoffentwicklung) verbraucht wird, zu bestimmen, wurde ein leicht modifizierter Aufbau von B. Walther [5] verwendet (siehe Kapitel 4.2.1). So konnte die Sauerstoffmenge und somit die Ladung quantitativ bestimmt werden. Durch Subtraktion der Ladungsmenge von der Gesamtladung konnte die Ladung für die reine Cobaltauflösung berechnet werden.

$$Q_{Co} = Q_{ges} - Q_{O_2} \quad (29)$$

Durch die bekannte Ladungsmenge Q_{Co} können folglich mittlere Ladungszahlen des Co bestimmt werden.

5.1.15 Bestimmung von mittleren Ladungszahlen

Die mittlere Ladungszahl für ein Metall kann bestimmt werden, wenn die insgesamt aufgelöste Menge und die umgesetzte Ladung für diese Teilreaktion bekannt sind. Die Stoffmenge kann durch photometrische Messungen bestimmt werden, die umgesetzte Ladung ist aus Pulsexperimenten bekannt.

Nach dem faradayschen Gesetz kann die durchschnittliche Ladungszahl bestimmt werden, wenn die tatsächlich gefundene Molmenge (n_{photo}) eingesetzt wird.

$$z_{Co} = \frac{Q_{\text{ges}} - Q_{O_2}}{n_{\text{photo}} \cdot F} \quad (30)$$

Abbildung 27 zeigt die Ladungszahl bei höheren Stromdichten. Diese nimmt einen Wert zwischen 1,3 und 1,8 ein, weicht demnach von 2 ab.

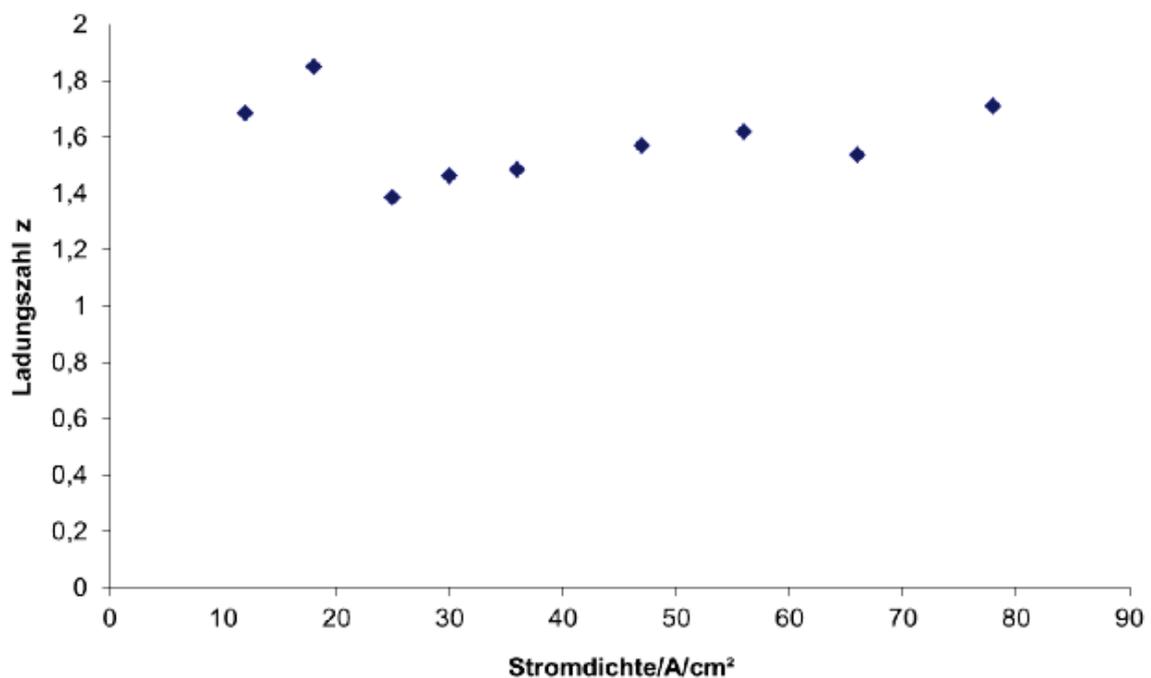


Abbildung 33: Ladungszahl in Abhängigkeit der Stromdichte. Die Bestimmung erfolgte photometrisch. Aus Gesamtladung und aufgelöster Menge wurde die Ladungszahl nach Faraday bestimmt. Der Durchschnitt liegt bei $z = 1,6$.

Betrachtet man erneut die beiden Modelle (siehe Kapitel 5.1.11), so gilt für den ersten Fall einer erniedrigten Oxidationsstufe:

- Es entstehen nicht nur Co(II)-Ionen, sondern auch Co(I)-Ionen
- Etwa 40% der Ionen gehen als Co(I) elektrochemisch in Lösung, die im Elektrolyten abreagieren der Rest elektrochemisch als Co(II)

Für den zweiten Fall ergibt sich:

- Ein entstehen elektrochemisch nur Co(II)-Ionen
- Zusätzlich entstehen chemisch nur Co(II)-Ionen
- Der photometrische Nachweis gibt die Summe beider Prozesse an

5.1.16 Nachweisgrenzen in Elektrolyten

Um den Auflösungsmechanismus und die Ladungsausbeuten beschreiben zu können, müssen die Oxidationszahlen der in Lösung gehenden Spezies bekannt sein. Mit ihnen können leichter Produktverhältnisse und mögliche Nebenreaktionen identifiziert werden. Gerade bei sehr kleinen Stromdichten ist es sehr kritisch, Aussagen über Produktzusammensetzungen zu machen. In der Regel liegt mit der Mikrokapillartechnik bei Stromdichten $< 5 \text{ A/cm}^2$ nur noch wenig Ladungsumsatz und demnach wenig Produkt ($< \mu\text{mol/L}$) vor. Der Nachweis von Nebenprodukten wie Sauerstoff wird aufgrund der noch geringeren Mengen immer unpräziser. Dies gilt auch für einige photometrische Nachweise, da dort die Absorptionen gegen Null wandern. Zudem muss definiert werden, ab welcher Stromdichte überhaupt ECM-Bedingungen gelten. Allgemein spricht man bei Stromdichten $> 10 \text{ A/cm}^2$ von elektrochemischer Auflösung unter ECM-Bedingungen. Je nach dem, welchen Nachweis ein Experimentator zuerst durchführt und kein Nebenprodukt findet, könnte er schnell auf den vollständigen Umsatz des anderen Produktes schließen. Meistens zeigt sich aber, dass weder das eine noch das andere Produkt eindeutig bestimmt werden können. Daher wird festgelegt, dass in dieser Arbeit nur bei Stromdichten ausgewertet wird, bei denen der Ladungsumsatz so hoch ist, dass mindestens eines der Produkte eindeutig (quantitativ) nachgewiesen werden kann. Besonders kleine Stromdichten werden kaum untersucht und diese Bereiche sind in den Ladungsausbeuten grau unterlegt.

5.1.17 Ladungsausbeuten in Nitrat-Elektrolyten

Für die Bestimmung der Ladungsausbeute müssen zwei Prozesse quantitativ erfasst werden, zum einen die benötigte Ladungsmenge für die Auflösung des photometrisch gefundenen Metalls (Kapitel 5.1.11), zum andern die Ladungsmenge, die der Sauerstoffentwicklung (Kapitel 5.1.14) zugeschrieben werden muss. Die Summe beider Ladungsmengen sollte der Gesamtladung des Pulsexperimentes entsprechen.

$$Q_{ges} = Q_{Co} + Q_{O_2} \quad (31)$$

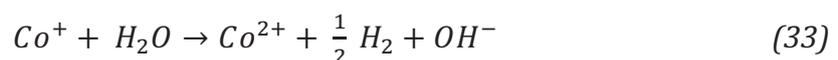
Bestimmt man die aufgelöste Cobaltmenge (als Co^{2+}) über Photometrie und die entstandene Sauerstoffmenge über Fluoreszenzlöschung (Kapitel 4.2.1), so werden Ausbeuten $> 100\%$ erreicht. Diese Beobachtung wird mit zwei unterschiedlichen Modellen beschrieben.

1. Niedrige Ladungszahl

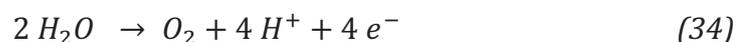
Cobalt löst sich nicht direkt als zweiwertiges Ion auf, sondern es entsteht in zwei Schritten. Im ersten Schritt reagiert Co gemäß



und befindet sich in der übersättigten Schicht. Im zweiten Schritt diffundiert es aus der übersättigten Schicht und reagiert mit Wasser zum zweiwertigen Cobalt-Ion unter Wasserstoffentwicklung.



Parallel entsteht Sauerstoff als Nebenprodukt.



Den bisherigen Ergebnissen nach kann sich Sauerstoff nicht am blanken Metall entwickeln, daher muss mindestens von lokal oxidbedeckten Stellen (Inseln) ausgegangen werden. Bei Stromdichten $>20 \text{ A/cm}^2$ nimmt die Sauerstoffentwicklung zu, die Co^{2+} -Bildung ab. Es wird vermehrt Co^+ in der übersättigten Schicht gebildet. Zu höheren Stromdichten stellt sich das System auf ein stromdichteunabhängiges Ladungsausbeuteverhältnis ein. Etwa 20 % der Ladung bilden Sauerstoff, die restlichen 80 % können grob zwischen Co^+ und Co^{2+} halbiert werden (Abbildung 34).

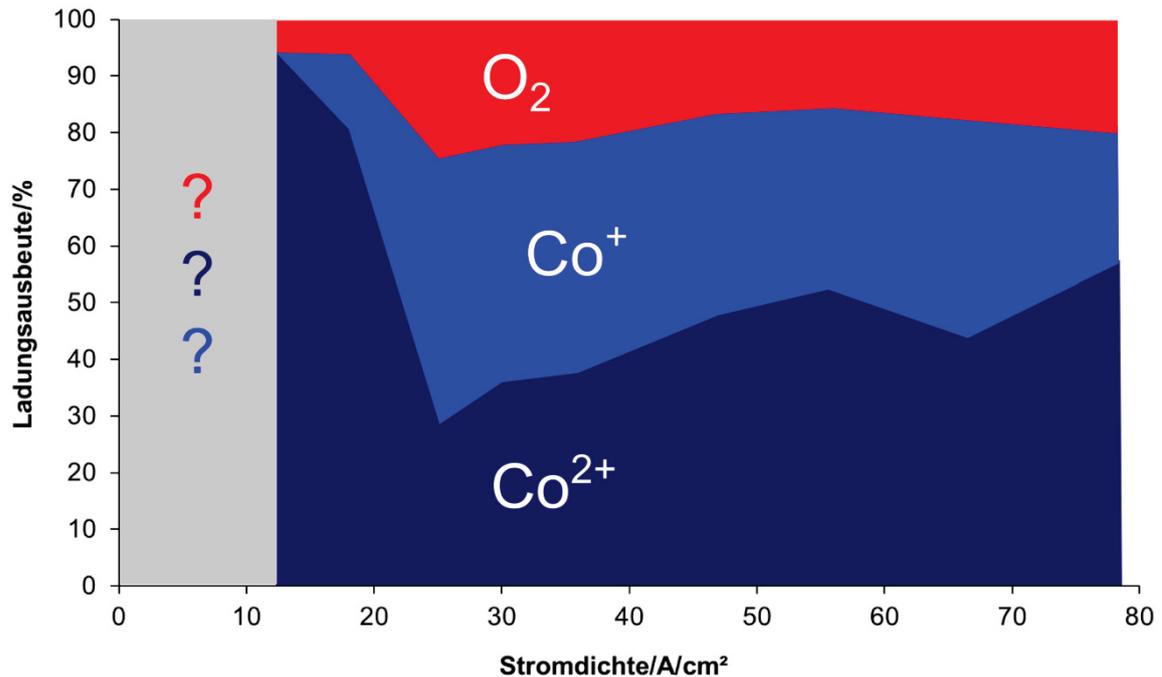


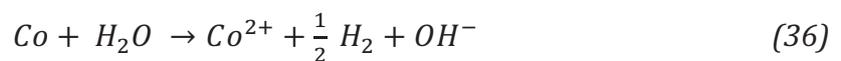
Abbildung 34: Ladungsausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte für Cobalt in Natriumnitrat. Der Sauerstoff wurde über Fluoreszenzlöschung bestimmt, die gesamte Cobaltmenge über photometrische Messungen. Das Verhältnis von Co^+ zu Co^{2+} resultiert aus der berechneten mittleren Ladungszahl. Stromdichten unter 10 A/cm^2 werden nicht diskutiert, da die Mengen an Sauerstoff für den Nachweis zu gering sind und daher keine präzise Ausbeute angegeben werden kann.

2. Chemische Auflösung

Alternativ können sich nur Co^{2+} -Ionen bilden, die aber einen unterschiedlichen Ursprung haben. Elektrochemisch löst sich Cobalt nach



auf und zusätzlich kommt es an blanken Stellen zu einer rein chemischen Auflösung unter Wasserstoffentwicklung.



Auch hier sind Sauerstoffentwicklung und Protonenbildung als Nebenprodukt vorhanden.



Die Sauerstoffentwicklung entspricht analog dem ersten Modell. Die Restladung wird vollständig einer elektrochemischen Auflösung von Cobalt als Co^{2+} zugeschrieben. Damit wären formal 100% erreicht. Es verbleibt ein Überschuss an Cobalt der photochemisch gefunden wurde. Die Differenz aus gefundener und elektrochemisch aufgelöster Menge wird obenauf addiert, sodass Ausbeuten $> 100\%$ entstehen können. Bei hohen Stromdichten stellt sich ein Gleichgewicht aus ca. 20 % Sauerstoff und 95—110 % Cobalt, wobei etwa 20 % rein chemischen Charakter haben.

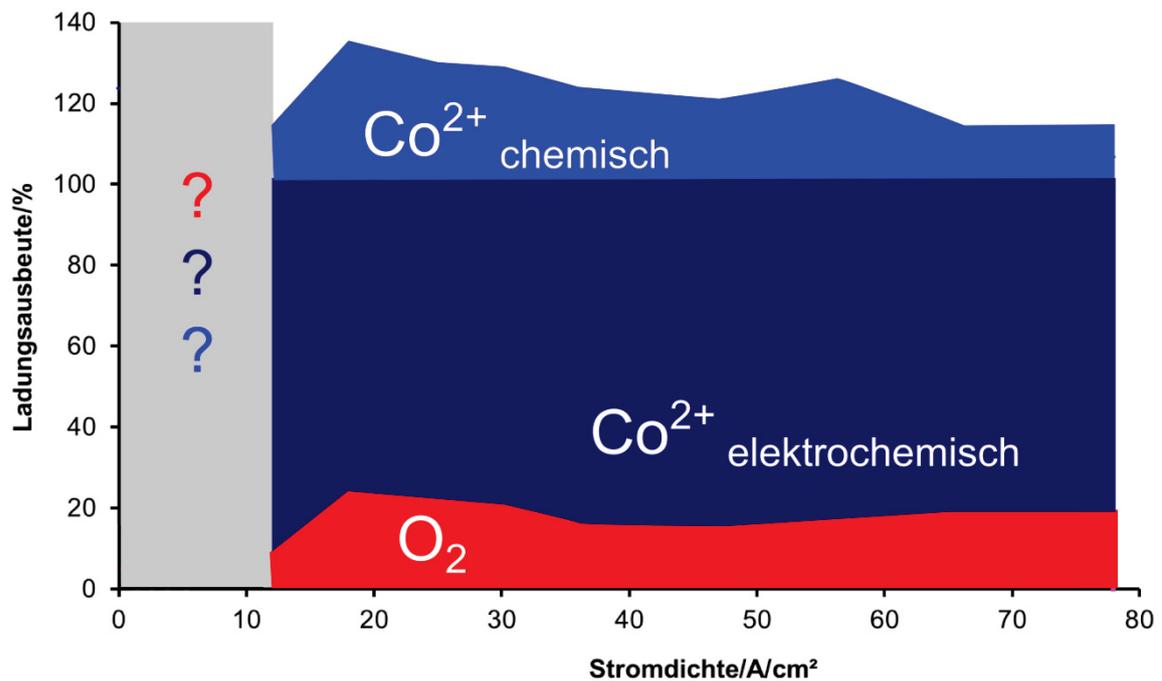


Abbildung 35: Ladungsausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte für Cobalt in Natriumnitrat. Der Sauerstoff wurde über Fluoreszenzlöschung bestimmt, die gesamte Cobaltmenge über photometrische Messungen. Aus der Restladung wurde der Teil an Co^{2+} bestimmt der sich elektrochemisch auflöst. Der Rest wird einer chemischen Auflösung zugesprochen.

Die bei der Sauerstoffentwicklung gebildeten Protonen erzeugen eine lokale pH-Verschiebung ($\text{pH} < 0$) an der Oberfläche, wodurch eine aktive Auflösung von Cobalt als stromlose Reaktion begünstigt wird. Die Auflösung wiederum verbraucht Protonen oder Wasser zur Wasserstoffentwicklung. Dieser Prozess schwankt somit immer zwischen zwei Zuständen. Mal überwiegt lokal die transpassive Auflösung mit Sauerstoffentwicklung, mal kommt es zu einer chemischen Auflösung an blanken Stellen unter Wasserstoffentwicklung, die wieder repassivieren können. Findet eine rein chemische Auflösung bereits in der übersättigten Schicht statt, lassen sich beide Modelle kaum noch unterscheiden.

5.1.18 Online-Messungen auf Cobalt in Chlorid

Neben Nitrat-Elektrolyten sind auch Chlorid-Elektrolyte beim ECM in der Industrie üblich. Oftmals zeigen sich andere Ergebnisse (Rauigkeit, Oberflächengüte, Präzision) bei den zu bearbeitenden Proben, was auf die Aggressivität der Ionen zurückzuführen ist. Daher soll in dieser Arbeit das Verhalten der Metalle auch in Chlorid-Elektrolyten erörtert werden.

Der Nachweis aller Auflösungsprodukte erfolgte nach dem gleichen Verfahren wie in Nitrat, da Chlorid keine Störungen in den Nachweisen hervorrief. Die Auftragung der tatsächlich aufgelösten Cobaltmenge gegen die Stromdichte zeigt, dass erneut mehr Produkt, als nach Faraday möglich, gefunden wird. Daher sollen auch hier die beiden Modelle kurz besprochen werden.

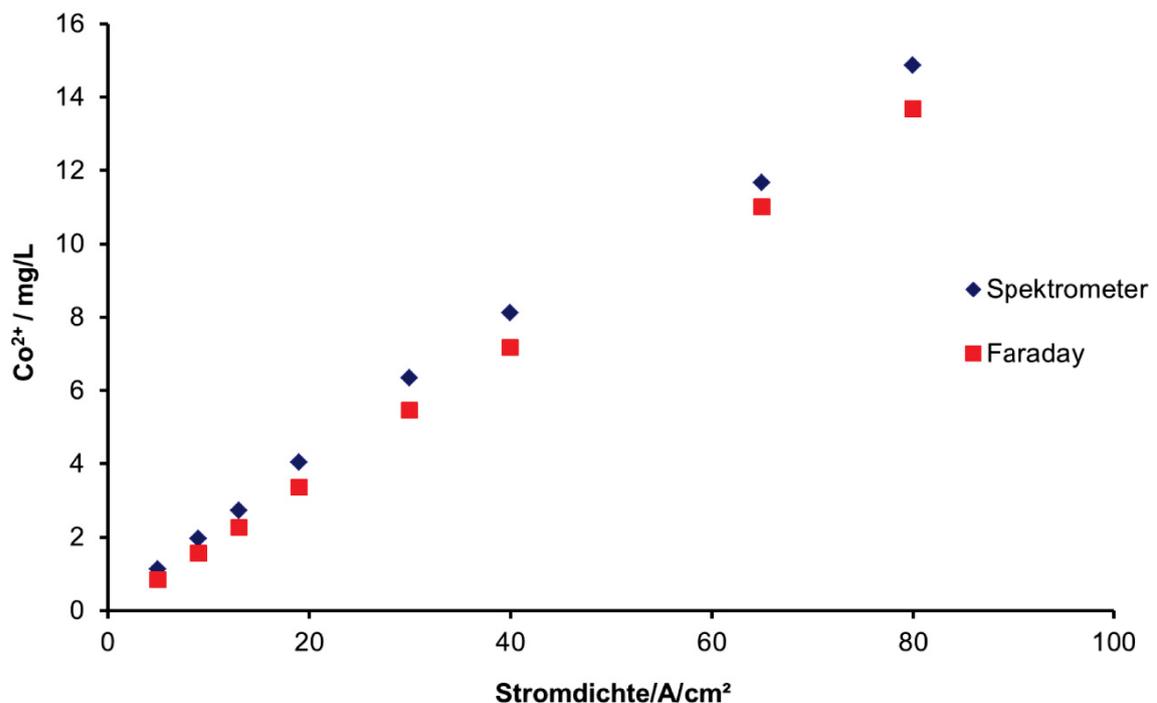


Abbildung 36: Aufgelöste Cobalt(II)menge in Abhängigkeit der Stromdichte, die photometrisch (blau) ermittelt und nach dem Faraday- Gesetz (rot) berechnet wurde in Natriumchlorid-Elektrolyt

5.1.19 Ladungsausbeute in Chlorid-Elektrolyten

Im Chlorid-Elektrolyten ist neben Sauerstoffentwicklung auch Chlorbildung als Nebenreaktion zu beachten (siehe Kapitel 4.3). Zudem sind Aussagen über die entwickelte Sauerstoffmenge sehr schwierig, da sowohl Chlor als auch Sauerstoff eine Fluoreszenzlöschung hervorrufen. Es soll daher mit der Strategie gearbeitet werden, dass die aufgelöste Metallmenge und Chlor photometrisch bestimmt werden. Liegt die absolute Ladungsausbeute dann über 100 %, wird eine Sauerstoffentwicklung für unwahrscheinlich gehalten, kann aber nicht völlig ausgeschlossen werden.

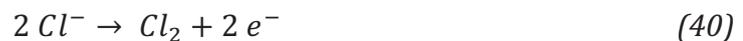
Auch hier müssen mehrere Modelle diskutiert werden:

1. Niedrige Ladungszahl

Bei kleinen Stromdichten ist die Chlorgasentwicklung bei etwa 15% und es liegen mehr Co(I)-Ionen als Co(II)-Ionen während der Auflösung vor.

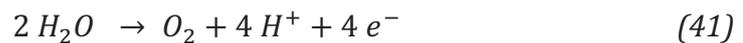


Bei mittleren Stromdichten ist die Chlorentwicklung mit der Reaktionsgleichung



weiterhin konstant.

Eine Konkurrenzreaktion nach



ist prinzipiell möglich, wird aber aufgrund einer aktiven Auflösung von Cobalt eher ausgeschlossen, da das Oxid des Cobalts in Chlorid schnell korrodiert. Das Verhältnis von Co(I) zu Co(II) erreicht einen Wert von 1 zu 1, wobei der Prozess stark fluktuiert und schlecht reproduzierbar ist.

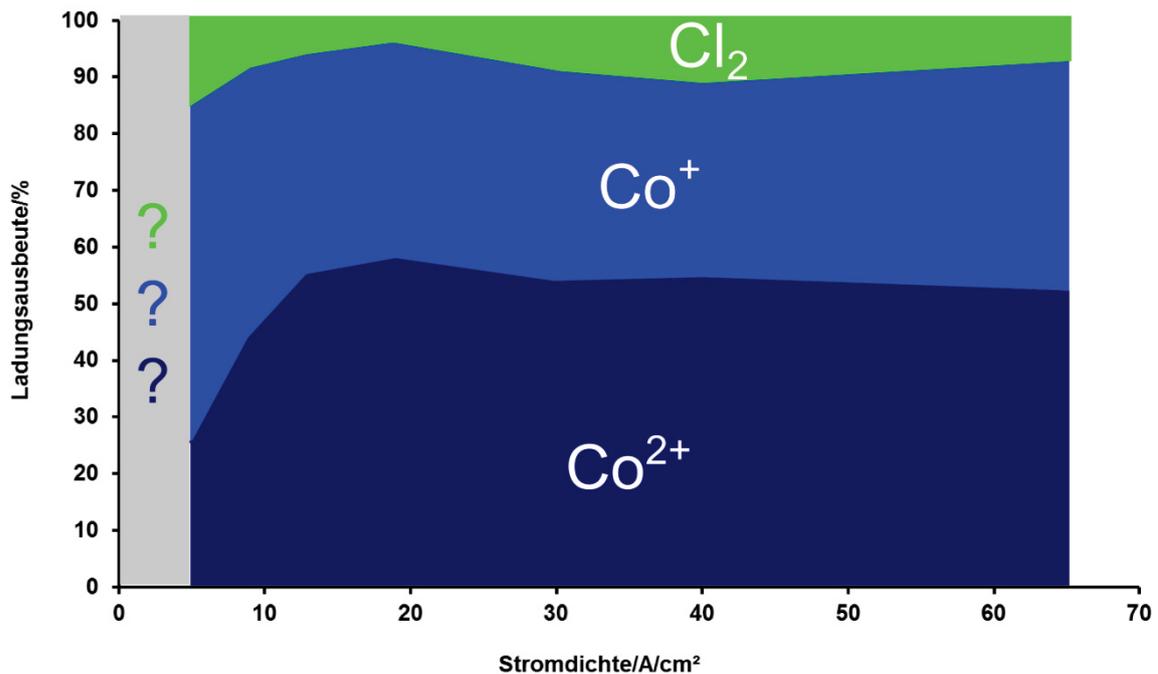
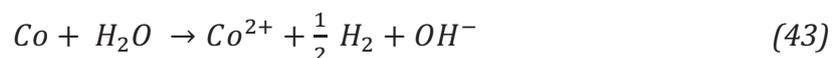


Abbildung 37: Ladungsausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte für Cobalt in Natriumchlorid. Chlor und die gesamte Cobaltmenge wurden über photometrische Messungen bestimmt. Das Verhältnis von Co^+ zu Co^{2+} resultiert aus der berechneten Ladungszahl.

2. Chemische Auflösung

Neben der rein elektrochemischen Auflösung als Co^{2+} und Chlorentwicklung entstehen etwa zusätzlich 30 % Co^{2+} durch eine rein chemische Auflösung unter Wasserstoffentwicklung.



Die rein chemische Auflösung verbleibt konstant, sodass der Prozess stromdichteunabhängig ist. Dies ist auch durchaus plausibel, da Chlorid-Ionen die Oxidschicht zerstören. Weiterhin sind Chlorokomplexe wie $[CoCl_4]^{2-}$ durchaus bekannt und begünstigen die Auflösung von passiven Oberflächen [137]. Daher soll der Prozess als größtenteils aktive Auflösung von Cobalt gedeutet werden.

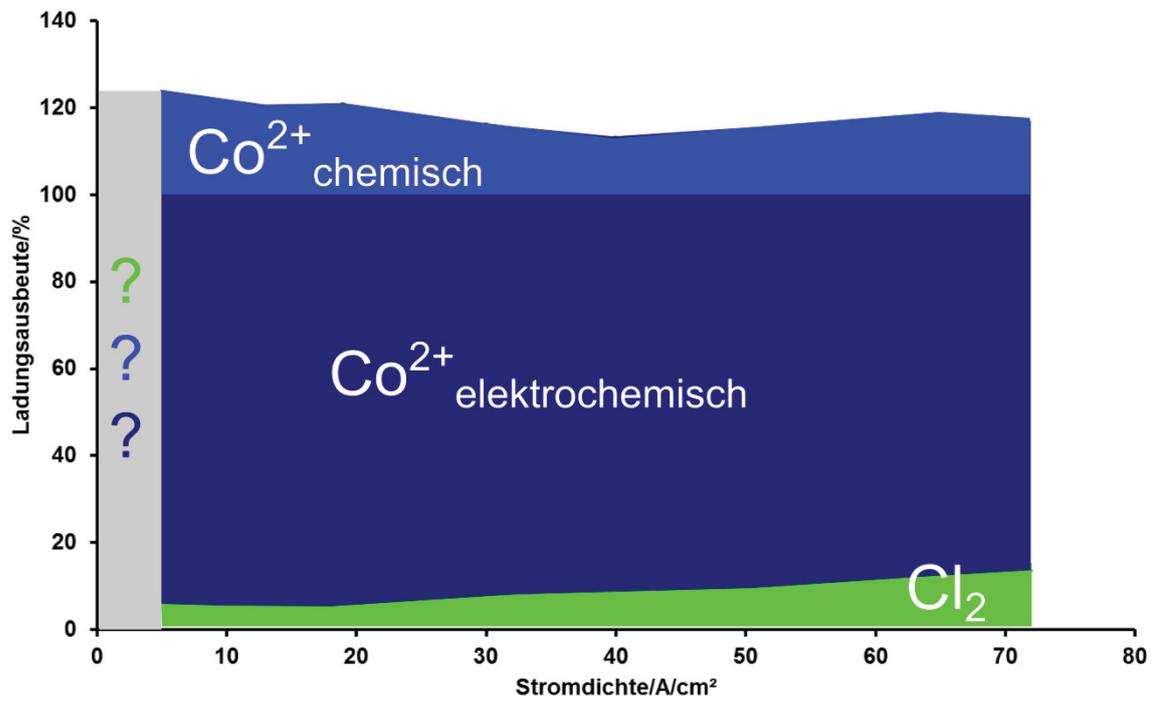


Abbildung 38: Ladungsausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte für Cobalt in Natriumchlorid. Chlor und die gesamte Cobaltmenge wurden über photometrische Messungen bestimmt. Aus der Restladung wurde der Teil an Co^{2+} bestimmt, der sich elektrochemisch auflöst. Der Rest wird einer chemischen Auflösung zugesprochen.

5.1.20 Modellvorstellung

In Abbildung 39 werden die genannten Modelle illustriert, wobei angenommen wird, dass alle Prozesse nebeneinander möglich sind. Cobalt kann demnach elektrochemisch oder chemisch unter Wasserstoffentwicklung als Co^{2+} in Lösung gehen oder als Co^+ in die übersättigte Schicht und anschließend zum Co^{2+} weiteroxidieren. Sauerstoff entsteht auf passiven Bereichen. Betrachtet man die Oberfläche der Cobaltproben nach einem Puls (Abbildung 40), so stellt man fest, dass es optisch zwei Bereiche gibt. In der Mitte ist das Metall glänzend (aktiv), an den äußersten Rändern fast schwarz (passiv). In Chlorid-Elektrolyten entsteht Chlor.

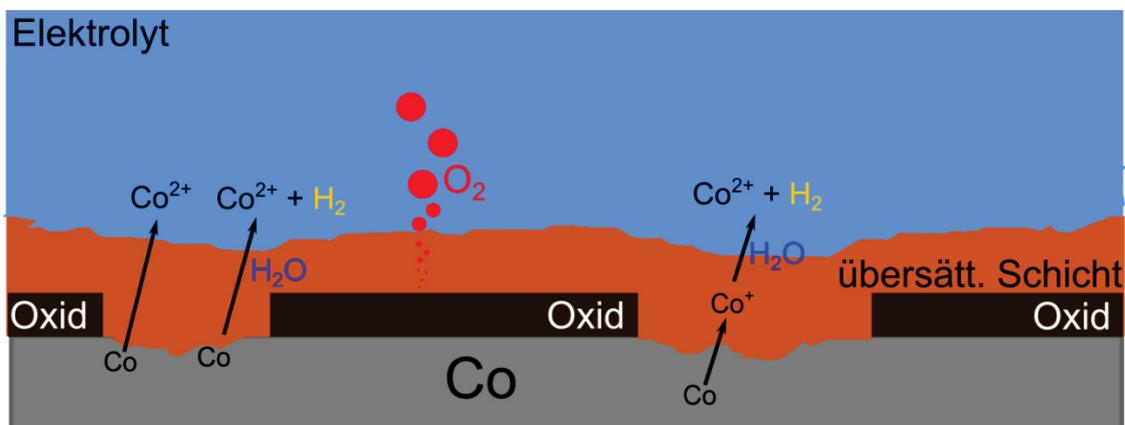


Abbildung 39: Modelle für einen ECM-Prozess auf Cobalt in Nitrat-Elektrolyten

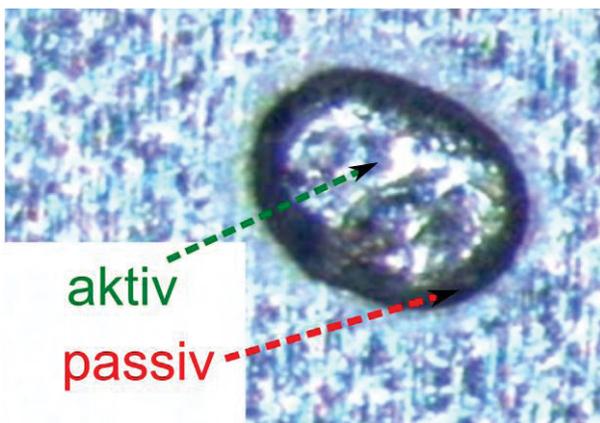
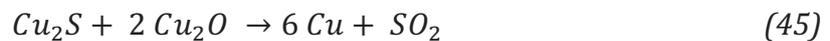


Abbildung 40: Loch in einem Cobaltblech nach einem Puls in Natriumnitrat unter ECM-Bedingungen unter dem Lichtmikroskop. Es sind glänzende aktive Bereiche zu sehen und schwärzlich wirkende passive Bereiche.

5.2 Untersuchungen an Kupfer

5.2.1 Gewinnung

Kupfer ist ein vergleichsweise häufiges Metall. Die wichtigsten Verbindungen von Kupfer in der Natur sind Kupferkies (CuFeS_2), Kupferglanz Cu_2S , Covellin (CuS), Buntkupferkies (Cu_5FeS_4), Cuprit (Cu_2O), Malachit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) und Azurit ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$). Der wichtigste Rohstoff ist CuFeS_2 , wobei durch Rösten das Eisen größtenteils entfernt wird. Das restliche Kupfersulfid wird durch Einblasen von Sauerstoff in die Oxidform überführt und anschließend zum Metall reduziert.



Für einen hohen Reinheitsgrad wird das Rohkupfer schließlich per Elektrolyse gereinigt.

5.2.2 Anodisches Verhalten

Auf Kupfer sind zwei Oxide bekannt, das Cu_2O , welches eher einen halbleitenden Charakter aufweist und CuO , das sich eher wie ein metallischer Leiter verhält. In sauren Medien löst sich Kupfer auf und geht als Cu^{2+} -Ion in Lösung. Experimente mit Acetatpuffer haben gezeigt, dass bereits ein pH-Wert von 6 für eine chemische Auflösung genügt. Im Basischen bilden sich beide Oxidspezies aus. Bei kleineren Potentialen entsteht zunächst Cu_2O . Bei höheren Potentialen wird eine geringe Menge des Cu_2O in CuO überführt und zusätzlich CuO gebildet. Impedanzspektroskopie an den Sandwichschichten ($\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$) ist schwierig, da das CuO eine schlecht schützende Oxidschicht darstellt. In Zyklovoltamogrammen beobachtet man, dass das Oxid beim halten des Potentials allmählich in den Elektrolyten korrodiert [138]. Speckmann [139] untersuchte beide Oxidschichten mittels Impedanzspektroskopie und stellte diese jeweils als Parallelschaltung von Kondensator, Widerstand und Diode dar.

In Chlorid-Elektrolyten ist die Auflösung von Kupfer abhängig von der Ionen-Konzentration, jedoch nicht vom pH-Wert [140, 141]. Es werden bei geringen Konzentrationen CuCl_2 -Ionen, bei höheren Konzentrationen auch mehr Chlorid-Ionen als Liganden angenommen. In extrem sauren Elektrolyten wie in 2 mol/L HCl sind Schichten von CuCl auf der Anode zu beobachten [142].

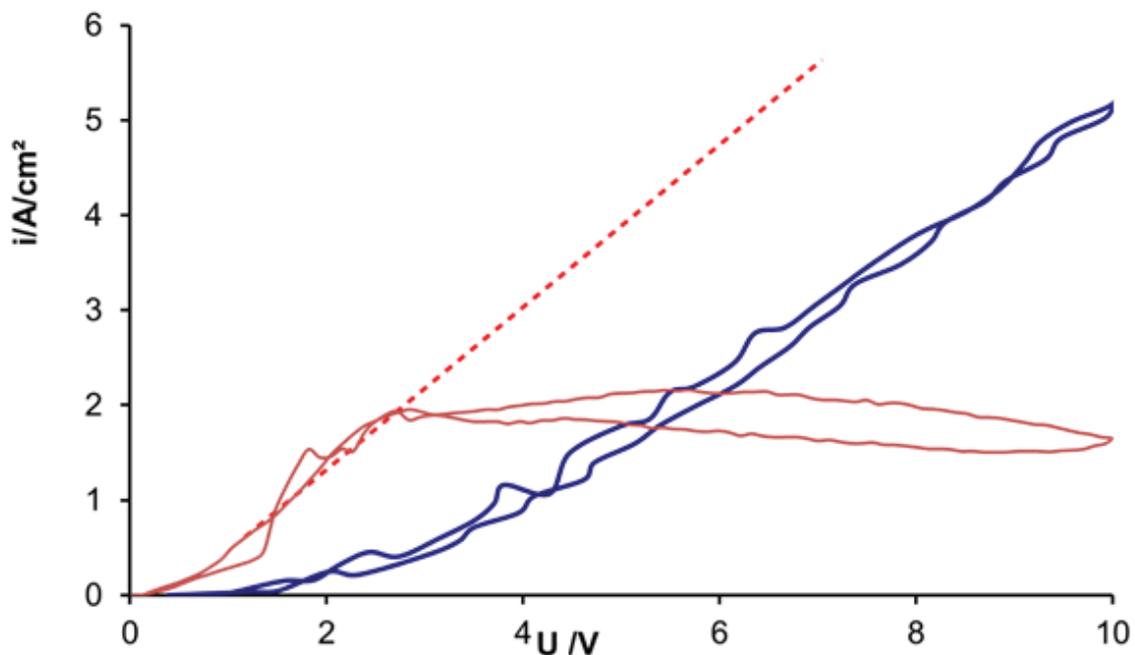


Abbildung 41: Zyklovoltamogramme auf Kupfer in Natriumnitrat- und Natriumchlorid-Elektrolyten mit 1 V/s Vorschub.

Abbildung 41 zeigt zwei Zyklovoltamogramme auf Kupfer. Im Nitrat-Elektrolyten bildet sich eine Passivschicht aus, die für einen Potentialabfall sorgt. Das Kupfer löst sich ab 1 V transpassiv auf. Im Chlorid-Elektrolyten ist der Potentialabfall sehr gering, Kupfer löst sich aktiv auf. Ab 2,5 V steigt die Stromdichte nicht mehr weiter an, da bereits so viel Kupfer aufgelöst wurde, dass trotz hohem Durchfluss der Abtrag an Reaktionsprodukt nicht mehr ausreicht. Bei Steigerung des Durchflusses würde die Kurve weiter linear (rote gestrichelte Kurve) verlaufen.

5.2.3 Zyklische Voltammetrie und Oxidkinetik

Die Zyklovoltamogramme an Kupfer wurden in Natriumhydroxid-Elektrolyten (pH 11,8) mit Natriumperchlorat als Leitsalz durchgeführt. Zuvor wurde die Kupferprobe elektropoliert um die nativen Oxide zu entfernen. In den Zyklovoltamogrammen ist ab einem Potential von -0,2 V ein Anstieg des Stromes zu erkennen. Dies entspricht der Oxidation von reinem Kupfer zu Kupfer(I)oxid. Bei höheren Potentialen > 0,1 V entsteht eine zweite Spezies die aus Kupfer(II)oxid besteht. Bei weiterer Erhöhung des Potentials setzt die Sauerstoffentwicklung ein (nicht im Zyklovoltammogramm in Abbildung 42 abgebildet) und sprengt die beiden zuvor gebildeten Oxide ab. (Im Rücklauf wäre eine vollständige Reduktion nicht mehr zu beobachten). Im Rücklauf sinkt der Strom gegen Null bis bei -0,2 V der erste Reduktionpeak zu beobachten ist. Hierbei handelt es sich um eine Reduktion von Kupfer(II)oxid zu Kupfer(I)oxid. Im zweiten Reduktionsschritt (-0,6 V) wird das gesamte Kupfer(I)oxid zu metallischem Kupfer reduziert.

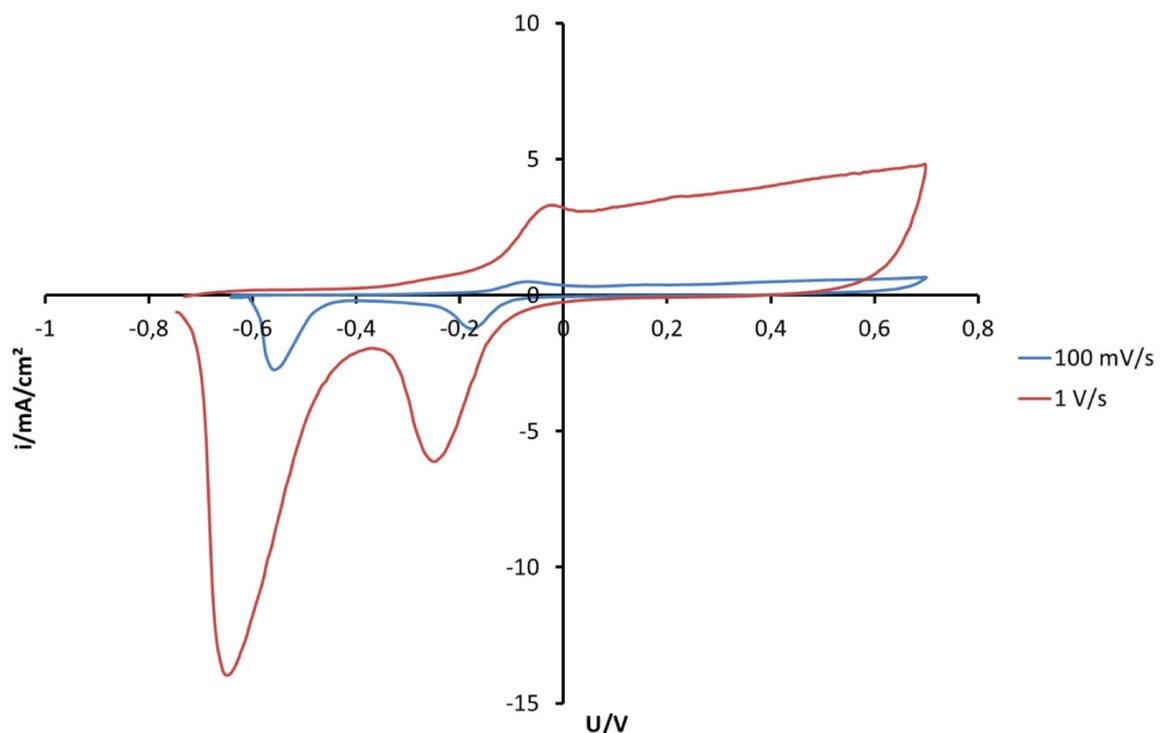


Abbildung 42: Zyklovoltammogramme an einem Kupferdraht in Natriumhydroxid-Elektrolyt (pH 11,8) mit Natriumperchlorat als Leitsalz bei zwei unterschiedlichen Vorschüben.

Betrachtet man die anodisch und kathodisch geflossene Ladung so sind diese, unter bestimmten Bedingungen, gleich. Der Prozess ist also (fast) vollständig reversibel.

Liegt der Fall nicht vor, so kann dies folgende Gründe haben, wenn die anodische Ladung größer als die kathodische Ladung ist:

Anodisch entsteht bei höheren Potentialen Sauerstoff, der schwer von der Oxidbildung zu trennen ist. Anodisch entstandener Sauerstoff wird im Rücklauf nicht mehr reduziert.

Die Bilanz ist vorschubsabhängig. Wenn der Vorschub gering ist vergeht mehr Zeit vom Umkehrpotential bis zum Reduktionspotential. Während dieser Zeit korrodiert die äußere Oxidschicht in den Elektrolyten und der Reduktionspeak ist weniger ausgeprägt. Im Folgenden soll die Zeitabhängigkeit der Oxide untersucht werden. Zunächst wurde die Reduktion von reinem Kupfer(I)oxid untersucht. Hierzu wurde zunächst Kupfer(I)oxid mit unterschiedlichen Polarisationszeiten potentiostatisch gebildet und anschließend potentiodynamisch reduziert. In dem vorliegenden Experiment (Abbildung 44) wurde bei einem Potential von 100 mV für unterschiedliche Zeit polarisiert. Anschließend wurde zu einem etwas negativeren Potential für 1 ms gesprungen, um weitere anodische Ströme zu verhindern. Von dem neuen Potential aus wurde das Oxid mit 1 V/s reduziert. Höhere Reduktionsvorschübe führten zu höheren Strömen und einem breiteren Reduktionspeak, sodass das Oxid beim Endpotential nicht vollständig reduziert wurde. Als Kompromiss ergab sich der Vorschub von 1 V/s, in einigen Fällen auch 2V/s (siehe Abbildung 43).

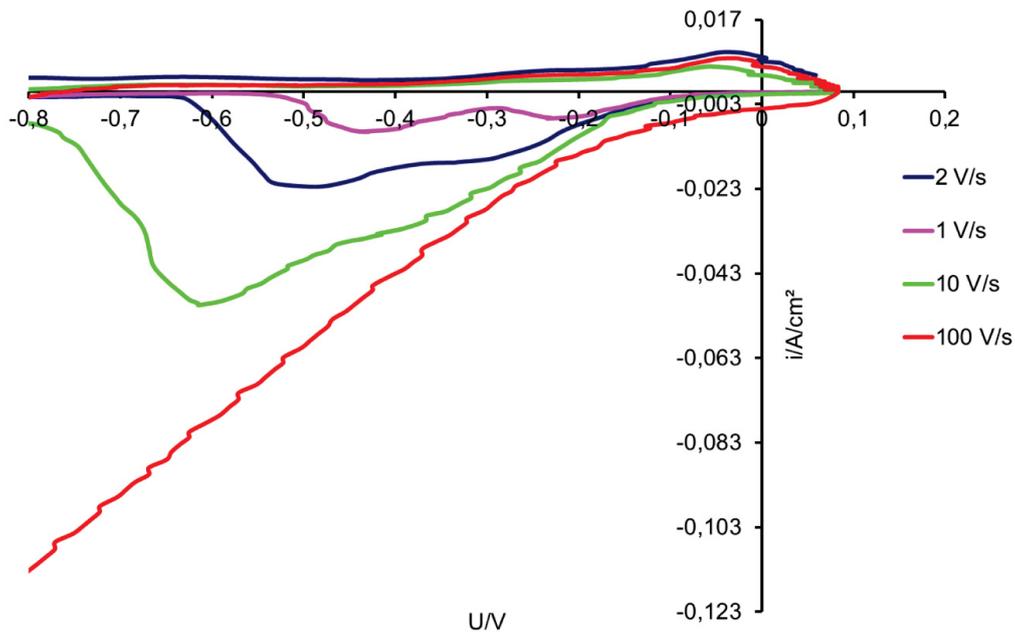


Abbildung 43: Reduktion in Abhängigkeit vom Vorschub. Bei 2V/s sind zwei Reduktionspeaks zu erkennen, die bei 10V/s bereits zusammenlaufen.

Bei der potentiodynamischen Reduktion ist zu erkennen, dass mit steigender Polarisationszeit auch die zu reduzierende Oxidmenge steigt (Abbildung 44). Unterhalb von 10 ms nimmt die Oxidmenge jedoch nicht ab, sodass vermutet werden muss, dass es sich um eine dünne native Schicht handelt, die stets reduziert wird. Auch das Reduktionsmaximum verschiebt sich bei längeren Polarisationszeiten weiter ins Kathodische. Dies spricht für einen Alterungseffekt der Schicht.

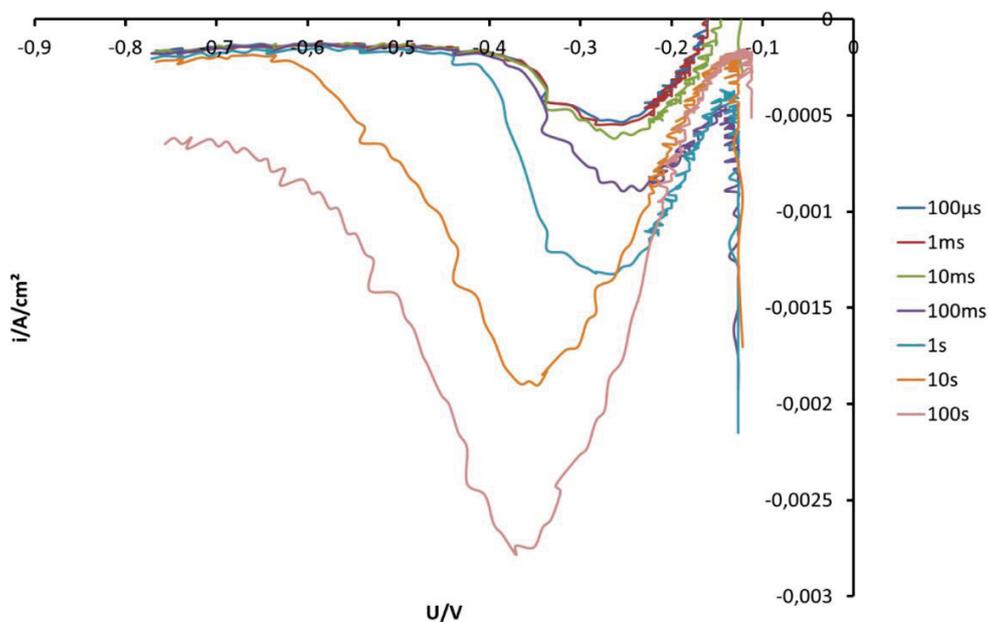


Abbildung 44: Potentiodynamische Reduktion einer Kupfer(I)oxid-Schicht mit

unterschiedlichen Polarisationszeiten bei -100 mV.

Erhöht man das Polarisationspotential, so werden anodisch zwei Oxide gebildet. Auch hier soll die Zeitabhängigkeit dargestellt werden, indem das Umkehrpotential variiert wird.

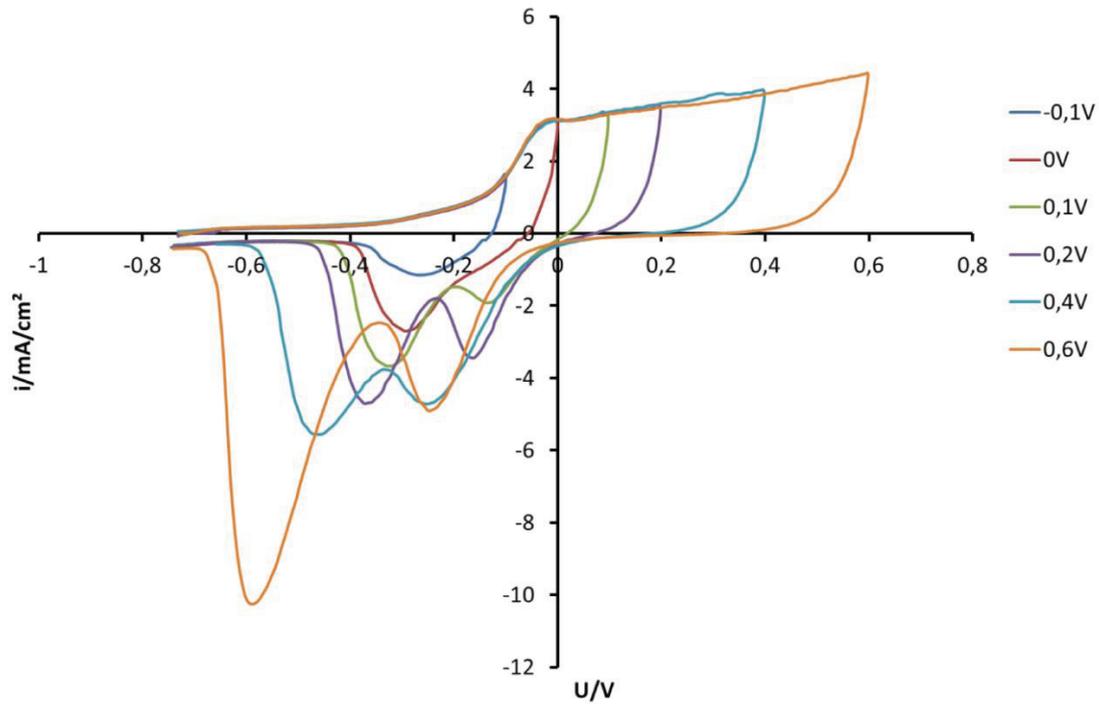


Abbildung 45: Zyklovoltamogramme auf Kupfer mit steigenden Umkehrpotentialen bei pH 11,8

Wie in Abbildung 45 zu erkennen ist, liegen jetzt zwei Reduktionspeaks vor, die sich beide mit steigenden Umkehrpotentialen ins Kathodische verschieben. Auch hier liegt demnach eine Zeitabhängigkeit vor.

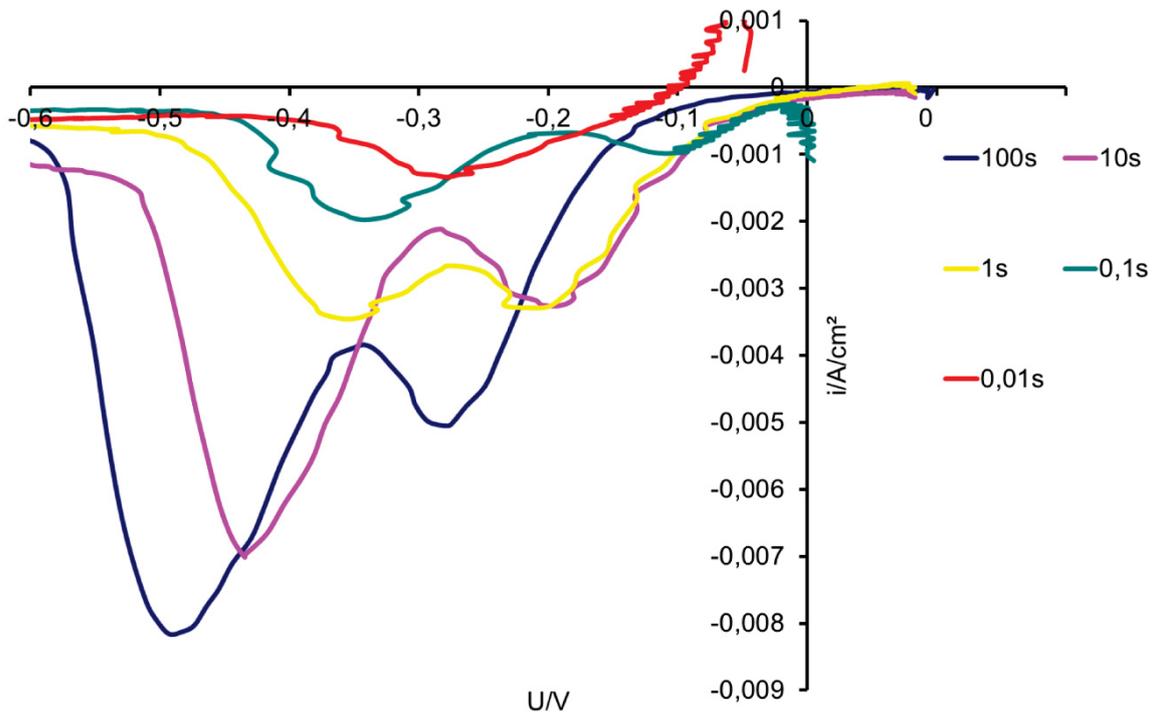


Abbildung 46: Reduktion zweier Oxide mit unterschiedlichen Polarisationszeiten. Bei einer Polarisationszeit von 10 ms findet kathodisch keine Reduktion von Kupfer(II)oxid mehr statt.

Anodisiert man einen Kupferdraht bei +100 mV für unterschiedliche Polarisationszeiten und reduziert anschließend die gebildete Oxidschicht, so stellt man fest, dass beide Reduktionspeaks abnehmen. Während nach einem 100 ms Puls Kupfer(II)oxid noch zu finden ist, liegt bei einer Polarisationszeit von 10 ms nur Kupfer(I)oxid (rote Kurve) vor. Die Zeit scheint demnach nicht ausreichend zu sein, um Kupfer(II)oxid zu bilden. Löst man dieses Zeitintervall genauer auf, so kann man abschätzen, wie viel Zeit benötigt wird, um geringe Mengen Kupfer(II)oxid zu bilden. Diese liegt etwa zwischen 10 und 20 ms (Abbildung 47).

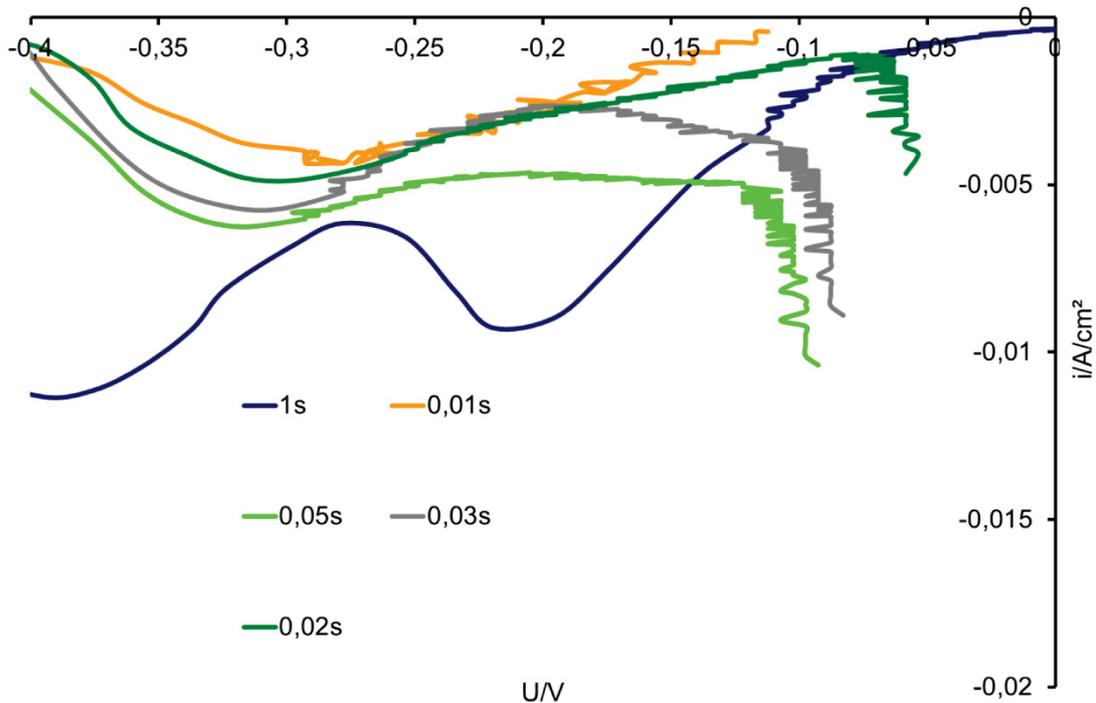


Abbildung 47: Reduktion zweier Oxide mit unterschiedlichen Polarisationszeiten bei pH 11,8. Bei einer Polarisationszeit zwischen 10 ms und 20 ms beginnt das Oxidwachstum von Kupfer(II)oxid.

5.2.4 Nachweis von Kupfer mit Nitroso-R-Salz

Kupfer lässt sich analog zum Cobalt (Kapitel 5.1) als Nitroso-R-Salz-Komplex photometrisch nachweisen [143]. Die einzige Bedingung ist ein leicht saures Milieu, da Kupfer sonst als Kupferhydroxid ausfällt und eine Trübung verursacht. Zwar hat der Komplex im Sauren nicht sein Intensitätsmaximum, die Absorptionen haben jedoch für eine Auswertung ausreichend hohe absolute Werte. Die Bildung des Komplexes findet praktisch sofort statt und ändert die Absorption auch nach 10 min nicht. Bei einer Wellenlänge von 487 nm liegt das Absorptionsmaximum, welches für eine Kalibrierung (Abbildung 48) verwendet werden kann.

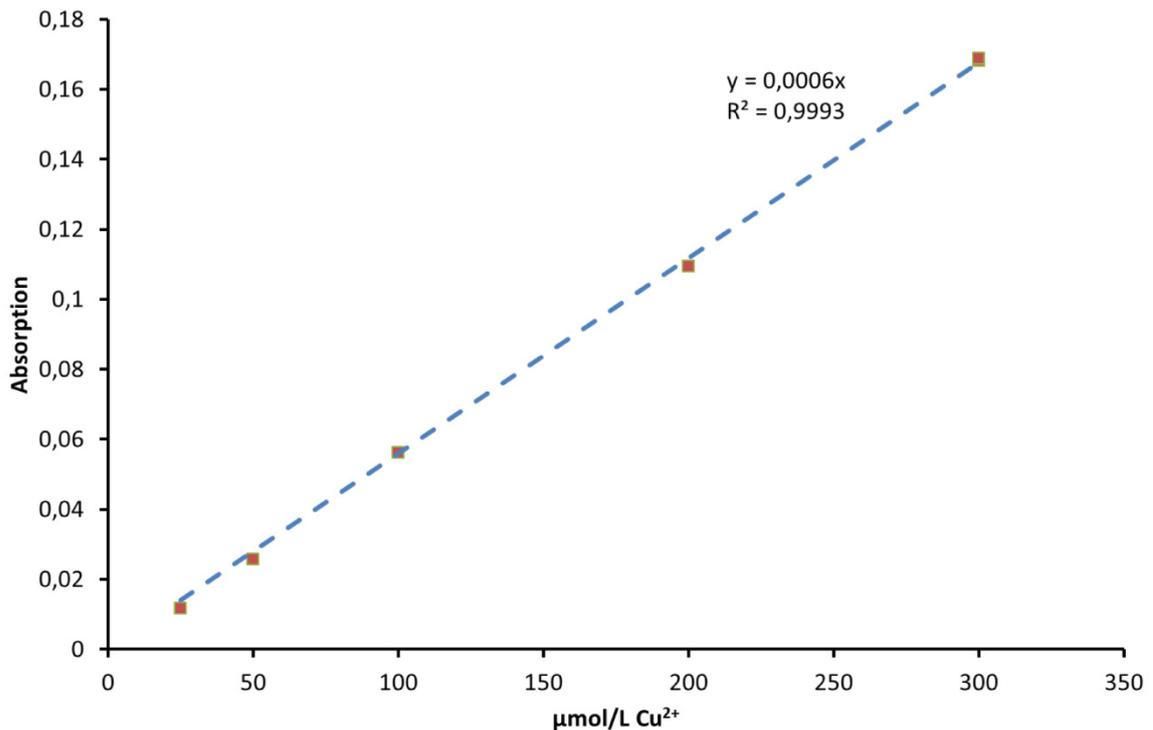


Abbildung 48: Kalibriergerade für Kupfer in Natriumnitrat- Elektrolyten bei pH 3. Zur Kalibrierung wurde Cu²⁺ als Kupfer(II)nitrat 2,5 H₂O verwendet.

Abbildung 49 zeigt Absorptionsspektren des Kupfer-Nitroso-R-Salz-Komplexes. Pulse auf reinem Kupferblech wurden bei unterschiedlichen Potentialen durchgeführt und die Produkte gesammelt. Anschließend wurden die Lösungen angesäuert und mit Nitroso-R-Salz versetzt. Bei 487 nm besitzt der Farbstoffkomplex sein Absorptionsmaximum und kann zur Bestimmung der Konzentration verwendet werden. Da weder Chlorid-Ionen noch Nitrat-Ionen den Nachweis stören, kann diese Nachweismethode mit jeweiliger Kalibrierung für beide Elektrolyte angewandt werden.

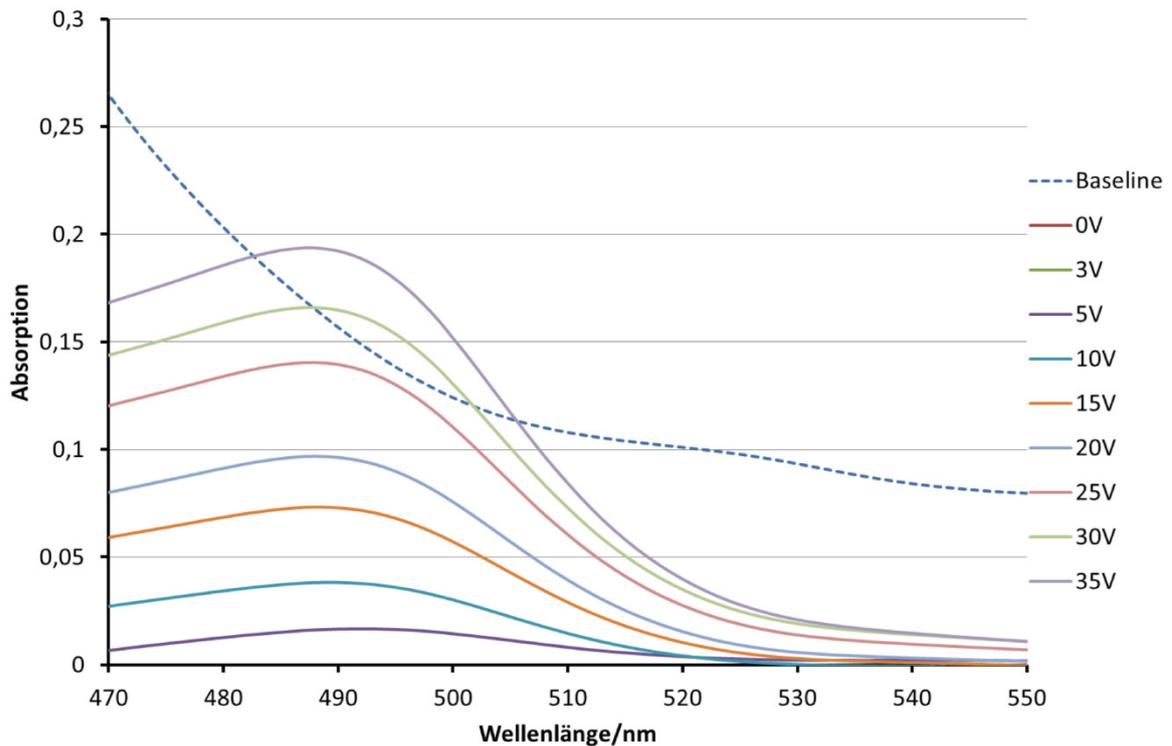


Abbildung 49: Absorptionsspektren von Kupfer mit dem Nitroso-R-Salz Komplex in Natriumnitrat-Elektrolyten bei unterschiedlichen Potentialen. Das Absorptionsmaximum liegt bei 487 nm

5.2.5 Nebenreaktionen

Um die Auflösungsgeschwindigkeit an Kupfer zu untersuchen, wurde ein 500 μm dickes Blech bei vorgegebener Stromdichte solange aufgelöst, bis das Blech durchdrungen wurde. Aus der benötigten Zeit und der vorgegebenen Dicke konnte eine Auflösungsrate in Abhängigkeit von der Stromdichte angegeben werden (Abbildung 50). Zu erkennen ist, dass bei kleinen Stromdichten die Auflösungsrate gering und der Verlauf linear sind. Ab 20 A/cm^2 steigt die Rate fast exponentiell an, was bedeutet, dass die Effizienz einer Parallelreaktion abnimmt.

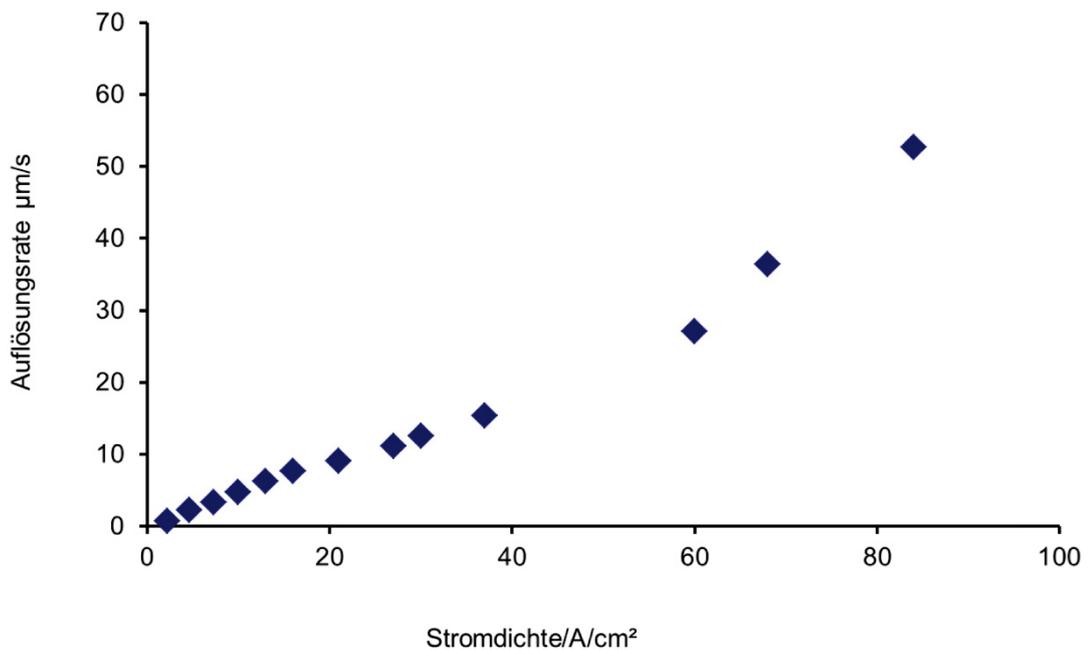
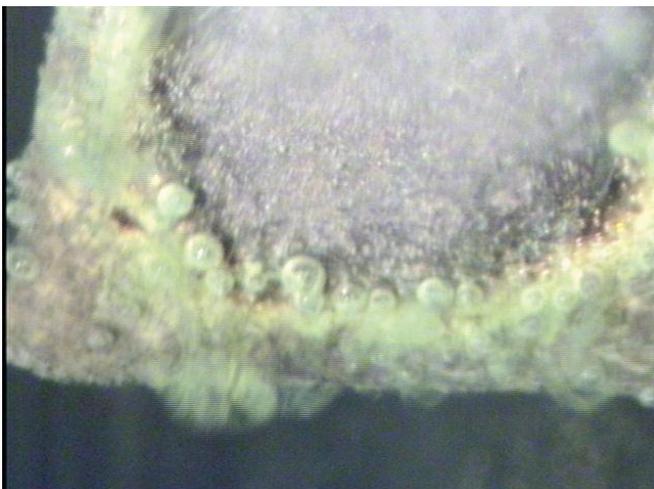


Abbildung 50: Auflösungsrate in Abhängigkeit von der Stromdichte auf Kupfer. Die Rate wurde durch Auflösen einer definierten Probendicke bestimmt.

Es handelt sich um die Sauerstoffentwicklung, die bei Stromdichten $>20 \text{ A/cm}^2$ sukzessiv sinkt. Für einen qualitativen Nachweis von Sauerstoff wurde in einem einfachen Experiment ein electropoliertes Kupferblech ($A=0,5 \text{ cm}^2$) in Natriumnitrat-Elektrolyten getaucht. In einer 2-Elektroden-Anordnung wurde das Blech anodisch mit 10 A belastet und gleichzeitig mit einer Kamera Fotos (Abbildung 51) aufgenommen (vergleiche Kapitel 5.1.13).



*Abbildung 51:
Foto eines Kupferblechs, das während eines Pulses mit 10 A absoluten Strom aufgenommen wurde. Neben der Auflösung von Kupfer ist eine Gasentwicklung zu beobachten, die als Sauerstoff identifiziert wurde.*

5.2.6 Wechselwirkungen zwischen Cu²⁺ und Fluorophor

Da der Natriumnitrat-Elektrolyt neutral bis leicht basisch ist (pH 7-8), fällt das Kupfer während eines Pulses als Kupferhydroxid aus. Zum einen sorgt es dadurch beim Sauerstoffnachweis für eine höhere Streuung des Lichtes, ähnlich der Gasblasenbildung, zum anderen sinkt das Fluoreszenzsignal um 4,5 % ab. Dieser Effekt kann von EDTA unterdrückt werden, da dieses Kupfer schnell komplexiert und der Fluorophor mit EDTA nicht wechselwirkt.

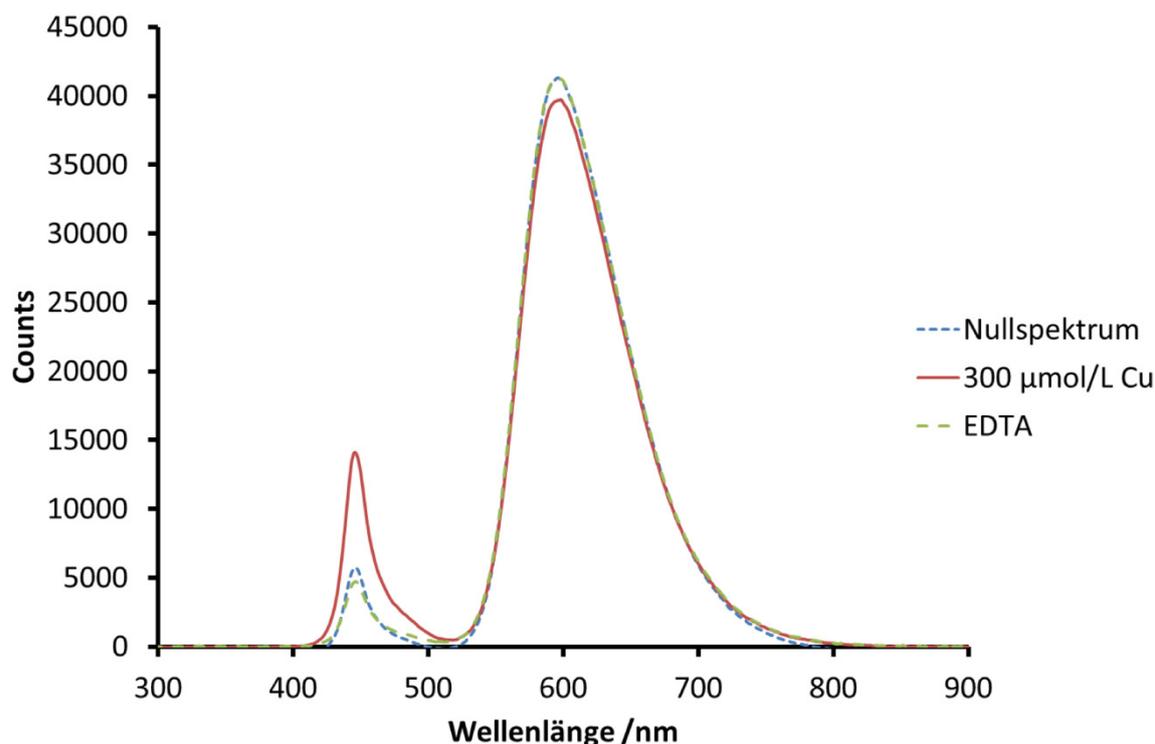


Abbildung 52: Spektrum eines sauerstofffreien Elektrolyten (blau), mit 300 µmol/L Kupfer-Ionen (rot) und nach zusätzlicher Zugabe von EDTA (grün).

Abbildung 52 zeigt die Spektren eines sauerstofffreien Elektrolyten (blau), nach Zugabe von 300 µmol/L Kupfer als Kupfernitrathemipentahydrat (rot) und nach zusätzlicher Zugabe von EDTA (grün).

Durch die Zugabe von Kupfernitrathemipentahydrat fällt dieses als Kupferhydroxid aus, was zu einer verstärkten Streuung bei 445 nm und einer Abschwächung des Fluoreszenzsignals um 4,5% führt. Erst nach Zugabe von EDTA sinkt das Streuspektrum wieder und das Fluoreszenzsignal steigt erneut.

5.2.7 Ladungsausbeute in Nitrat-Elektrolyt

Bei kleinen Stromdichten findet in Nitrat-Elektrolyten größtenteils Sauerstoffentwicklung statt, die mit steigender Stromdichte zugunsten der Auflösung

von Kupfer als Cu^{2+} zurückgeht. Bei Stromdichten $>50 \text{ A/cm}^2$ liegt die Sauerstoffentwicklung etwa bei 10%. Zusammen mit der photometrisch gefundenen Menge an Kupfer ergibt sich eine Ausbeute von etwas über 100 % (Abbildung 53). Schneider et al. [144-146] führten sehr ähnliche Experimente durch und kamen bei höheren Stromdichten ($20\text{-}25 \text{ A/cm}^2$) zu Ladungszahlen von 1,6 für Kupfer. Sie nahmen an, dass sich Kupfer zu einem gewissen Teil auch als Cu^+ auflöst und darum mehr Kupfer gefunden wird als sich aus der Ladung für Cu^{2+} ergibt. Eine andere Möglichkeit ist, dass sich geringe Teile Kupfer chemisch auflösen. Da Sauerstoff entsteht, muss davon ausgegangen werden, dass eine Oxidschicht vorliegt. Jedoch muss nicht die gesamte Fläche komplett bedeckt sein. Einige Stellen, an denen sich das Oxid auflöst, z.B. durch pH-Verschiebung bei Sauerstoffentwicklung, liegen dann aktiv vor. An diesen Stellen kann sich Kupfer unter Wasserstoffentwicklung auflösen. Die Vorgänge entsprechen also weitgehend der Situation beim Co (Kapitel 5.1.17).

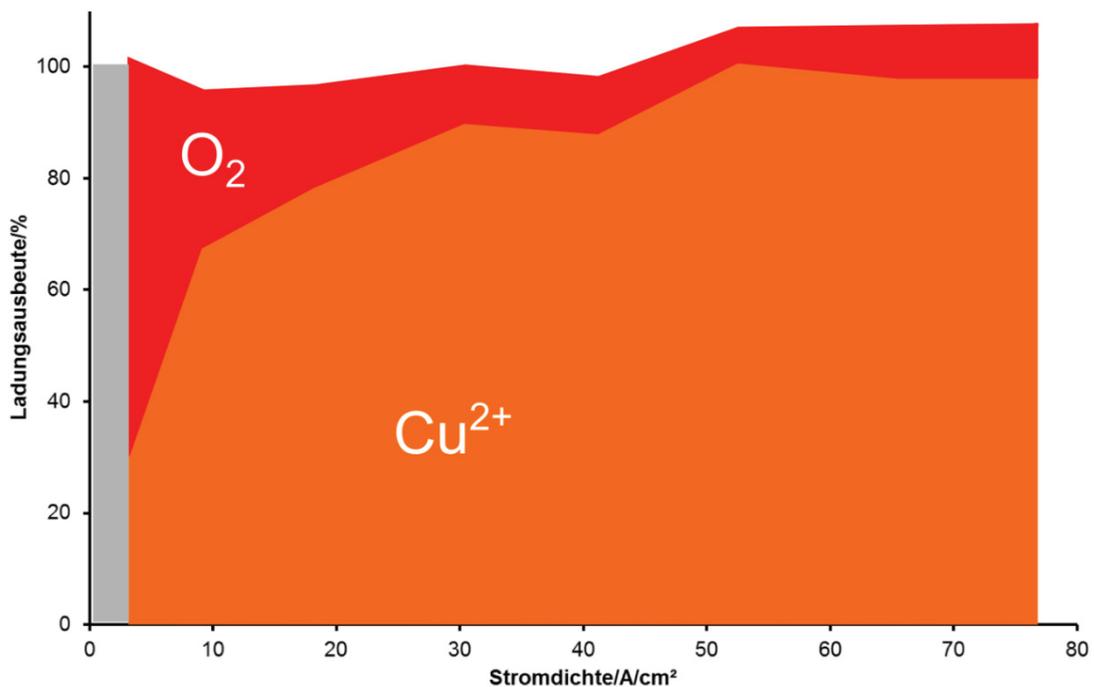


Abbildung 53: Ladungsausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte von Kupfer in Natriumnitrat-Elektrolyten. Das Kupfer wurde photometrisch bestimmt, der Sauerstoff über Fluoreszenzlöschung.

5.2.8 Ladungsausbeute in Chlorid-Elektrolyten

In Chlorid-Elektrolyten löst sich Kupfer nahezu quantitativ aktiv auf. Es werden nur etwa 3 % Sauerstoff (Abbildung 54) gefunden, die sich unter Umständen auf

Oxidbereichen bilden, die z.B. am Rand unter der Silikondichtung einer Mikrokapillare liegen. Auf aktiven Bereichen liegt keine Sauerstoffentwicklung vor und es findet ausschließlich eine Metallauflösung statt.

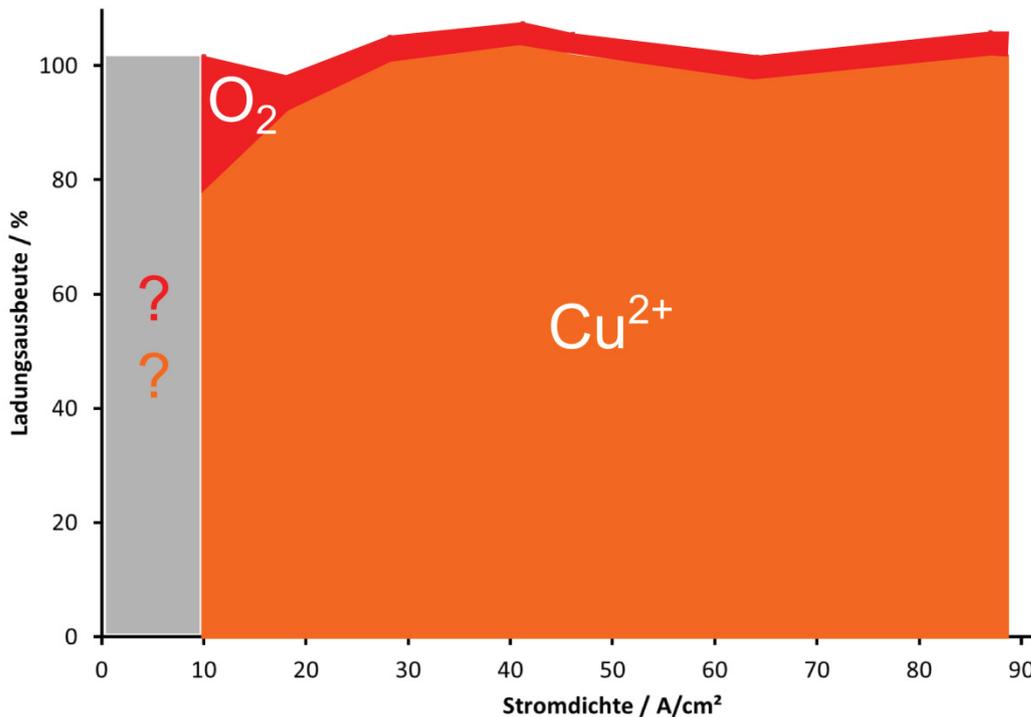


Abbildung 54: Ladungsausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte von Kupfer in Natriumchlorid-Elektrolyten. Das Kupfer wurde photometrisch bestimmt, der Sauerstoff über Fluoreszenzlöschung. Der Chlornachweis würde durch Cu^{2+} gestört werden und konnte nicht durchgeführt werden.

Wie in Kapitel 4.3 vorgestellt, kann in Chlorid-Elektrolyten Chlor als Nebenreaktion eintreten. Dieses würde auch einen positiven Sauerstoffnachweis erbringen. Der Nachweis kann jedoch nicht erbracht werden, da Kupfer-Ionen ebenfalls auf den Chlornachweis ansprechen und eine Separation nicht ermöglichen. Geringe Mengen könnten demnach vorliegen, konnten aber durch den unverkennbaren Geruch von Chlor beim Experiment nicht ermittelt werden.

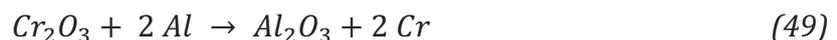
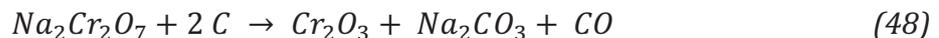
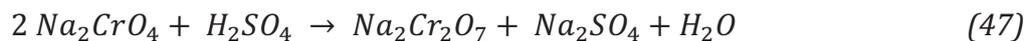
5.3 Untersuchungen an Chrom

5.3.1 Gewinnung

Chrom kommt in der Natur selten in gediegener Form vor, daher wird es meist als Chromit (Chromeisenerz) abgebaut. Andere chromhaltigen Mineralien können sogar reicher an Chrom als Chromit sein, kommen aber sehr selten vor. Chromit wird bei hohen Temperaturen (ca. 1200°C) zu Natriumchromat aufgeschlossen



Mit Schwefelsäure kann das Chromat anschließend ins Dichromat überführt, mit Kohle zu Cr(III) und aluminothermisch weiter zu Chrom reduziert werden.



Auch elektrolytisch lässt sich Chrom herstellen. Zur Verchromung werden noch Chrom(VI)- und immer öfter, aufgrund der geringeren Toxizität, Chrom(III)-Lösungen elektrolysiert [43].

5.3.2 Anodisches Verhalten

Chrom ist eines der bewährtesten Elemente für den Schutz vor Korrosion von meist technischen Stählen. Dabei bildet es eine einige nm dünne Oxidschicht von Cr₂O₃. Die Kinetik der Bildung von Cr₂O₃ folgt dem Hochfeld-Gesetz [41]. Armstrong et al. beschrieben die aktive Auflösung und Passivierung durch Impedanzspektroskopie [147].

Dobbelaar und de Wit beschrieben mit der gleichen Methode ein etwas anderes Modell [148]. Allen gemein ist die Anwesenheit einer dünnen Oxidschicht.

In diesem Kapitel soll auf das elektrochemische Verhalten des Passivfilms in nitrat- und chloridhaltigen Elektrolyten eingegangen werden.

Abbildung 55 und Abbildung 56 zeigen je zwei Zyklovoltamogramme auf Chrom bei niedrigen Potentialen. Die blaue Kurve zeigt einen Zyklus in Natriumnitrat-Elektrolyten. Über den Potentialbereich von -0,3 V bis 1,2 V ist die Stromdichte weitgehend konstant und klein. Die durch Luftoxidation bereits vorhandene etwa 1-2 nm dicke Chromoxidschicht wird nicht aufgelöst. Erst oberhalb von 1,2 V steigt der Strom schnell an, was auf eine beginnende Oxidbildung hinweist. In Natriumchlorid (rote Kurve) ist ein Stromanstieg bei 1,1 V zu erkennen. Das Metall scheint sich in beiden Elektrolyten bei moderaten Potentialen sehr ähnlich zu verhalten.

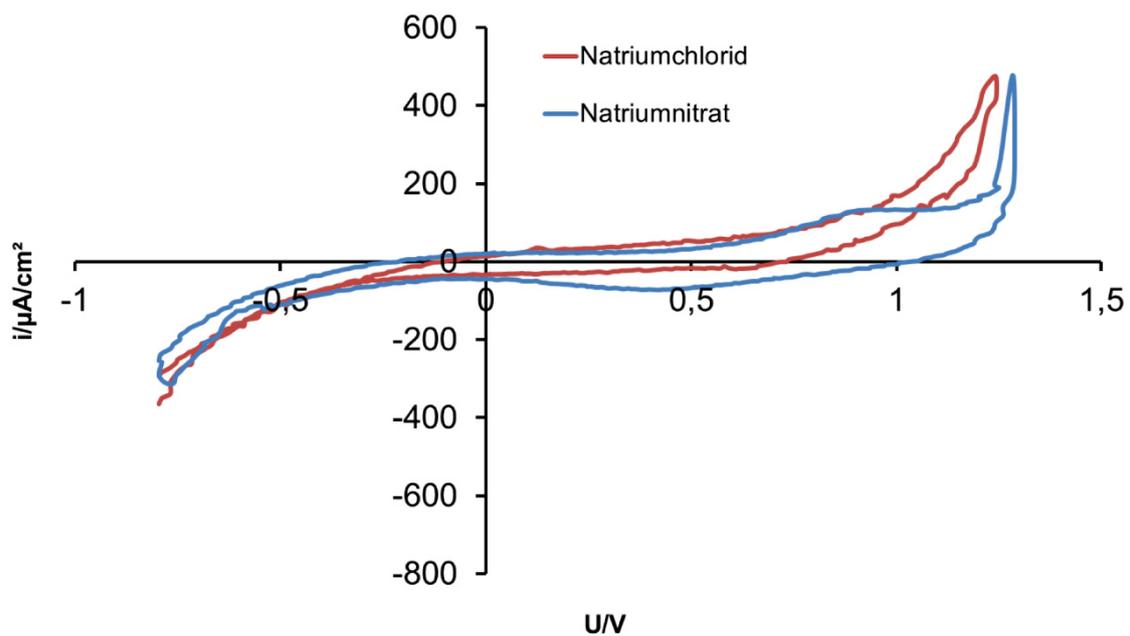


Abbildung 55: Zyklovoltamogramme auf Chrom in Natriumchlorid- (rot) und Natriumnitrat-Elektrolyt (blau) mit 100 mV/s mit einer Mikrokapillarzelle ohne Durchfluss

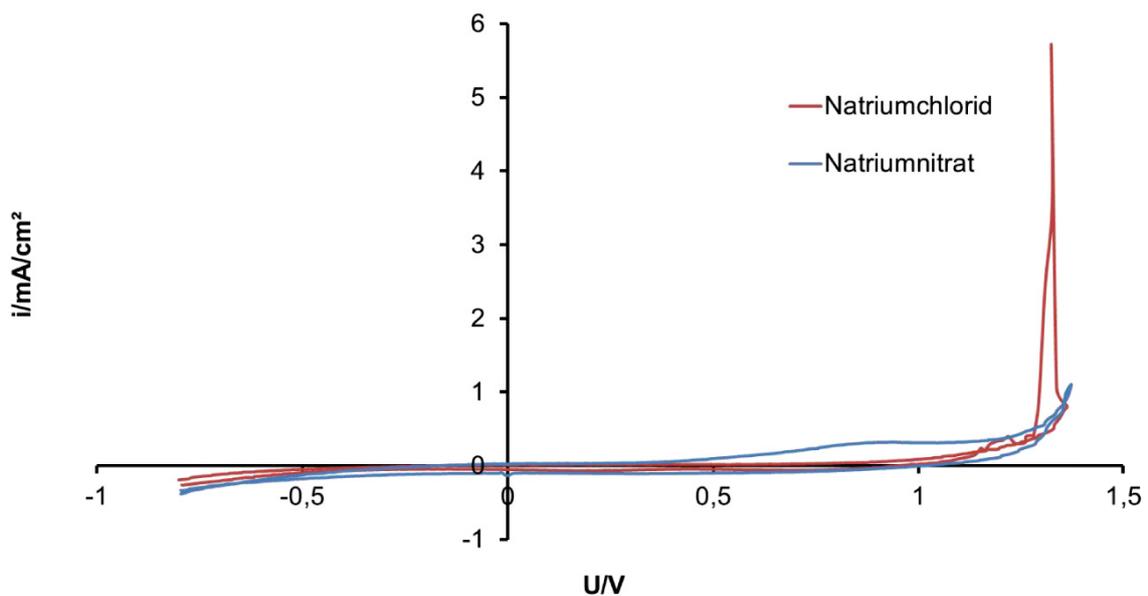


Abbildung 56: Zyklovoltamogramme auf Chrom in Natriumacetatpuffer (blau), Natriumchlorid- (rot) und Natriumnitrat-Elektrolyt (grün) mit 100 mV/s mit einer Mikrokapillarzelle ohne Durchfluss

Abbildung 57 zeigt Zyklovoltamogramme zu etwas höheren Potentialen. Sowohl in Natriumnitrat, als auch in Natriumchlorid findet oberhalb von 1,3 V eine Auflösung von Chrom statt, wobei in Chlorid, wie zu erwarten, höhere Ströme beobachtet werden. Bei Stromdichten $>1 \text{ A/cm}^2$ ist der gewohnte (ohmsche) Verlauf zu sehen. Extrapoliert man die beiden Kurven auf die Stromdichte Null so stellt man fest, dass die Spannung in Nitrat etwa 1,9 V, in Chlorid 1,7 V beträgt. Der Potentialabfall wird durch die vorhandene Cr_2O_3 Schicht verursacht. Sie ist in Nitrat- etwas dicker als in Chlorid-Elektrolyten und bildet eine Barriere gegen eine aktive chemische Auflösung. Es entsteht also ein stationärer Zustand, wobei das Cr_2O_3 auf der Seite Oxid/Elektrolyt aufgelöst wird und sich gleichzeitig auf der Seite Metall/Oxid nachbildet. Formal wandert das Oxid also mit konstanter Dicke in das Metall.

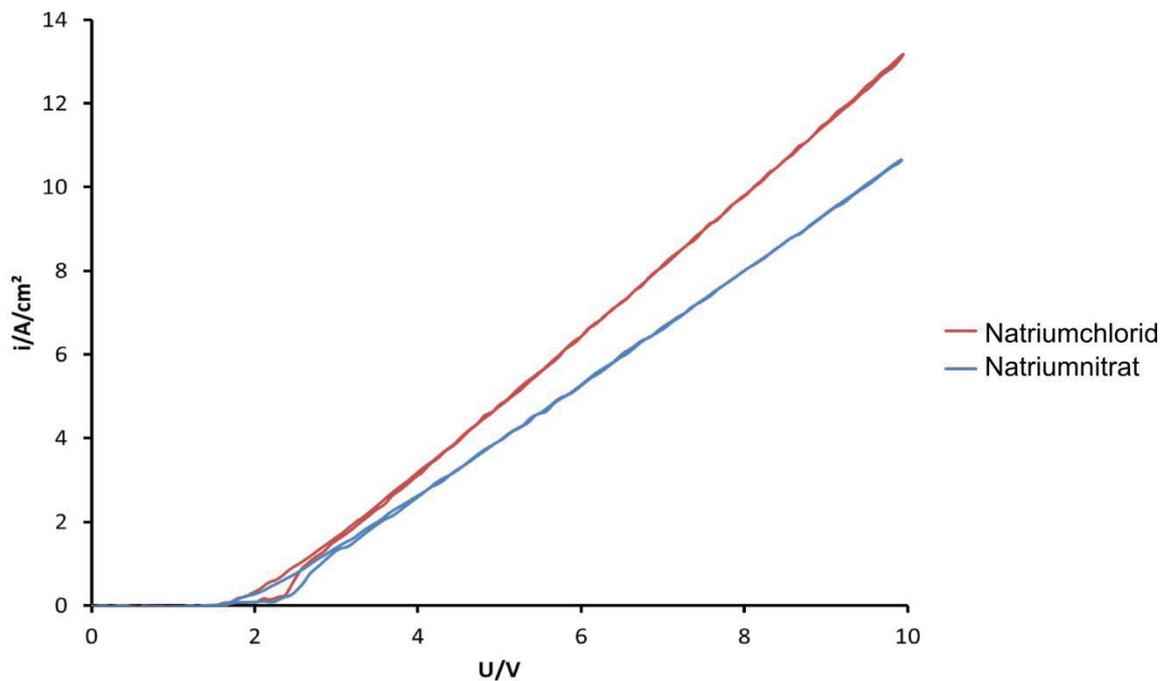
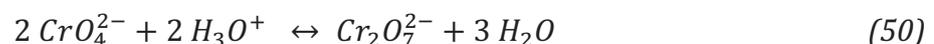


Abbildung 57: Zyklovoltamogramme auf Chrom in Natriumnitrat-Elektrolyt mit 1 V/s im Durchfluss mit einer Mikrokapillarzelle

5.3.3 Nachweis von Chrom in NaNO_3 und NaCl Elektrolyten

Zwischen Chromat und Dichromat besteht in wässrigen Lösungen immer ein chemisches Gleichgewicht. Dieses ist pH abhängig und gehorcht nach dem Prinzip von Le Chatelier. Im Sauren liegt es vermehrt als Dichromat und HCrO_4^- im Alkalischen als Chromat vor. Bei pH Werten unter 1 ausschließlich als Chromsäure [43].



Geringe Substanzmengen lassen sich quantitativ nachweisen, wenn sie oxidiert oder reduziert werden können. Eine Methode die darauf basiert ist die Polarographie, die einem Sonderfall der zyklischen Voltammetrie entspricht. Dabei wird ein Quecksilbertropfen im Elektrolyten als Arbeitselektrode eingesetzt. Aufgrund der Oberflächenspannung kann eine definierte Fläche vorgegeben werden, an der sich die zu untersuchenden Substanzen potentialkontrolliert absorbieren lassen. Anschließend wird ein Potentialbereich abgefahren und die Substanz reduziert. Der Strom ist dabei proportional zur Konzentration der Substanz. Durch das „Abschlagen“

und einer Erneuerung des Tropfens, wird in den Messungen immer mit einer frischen Elektrode gearbeitet, wobei das verbrauchte Quecksilber am Gefäßboden entsorgt werden muss. Der Vorteil dieser Methode ist das Unterscheiden von Oxidationszuständen im wässrigen Medium, der Nachteil ist die lange Akkumulationszeit von bis zu 10 min, je nach Konzentration, in der der Quecksilbertropfen nicht zerstört werden darf. In der Regel scheiden daher hohe Elektrolytgeschwindigkeiten während eines Experimentes aus. Korolczuk und Grabarczyk nutzten diese Methode für einen Nachweis von Chromaten in Wasser [149]. Einen kolorimetrischen Nachweis erbrachten Katz et al., wobei sie Vanadium im wässriger und Chrom im organischer Phase nachwiesen [150]. Auch über Katalyse konnten Cr(III) und Cr (VI) haltige Lösungen nachgewiesen werden [151]. Außerdem lassen sich Chromate durch Komplexierung mit Farbstoff nachweisen [152-157]. Die einfachste Form ist die photometrische Bestimmung von Chrom als Chromat aufgrund einer intensiven Eigenfärbung.

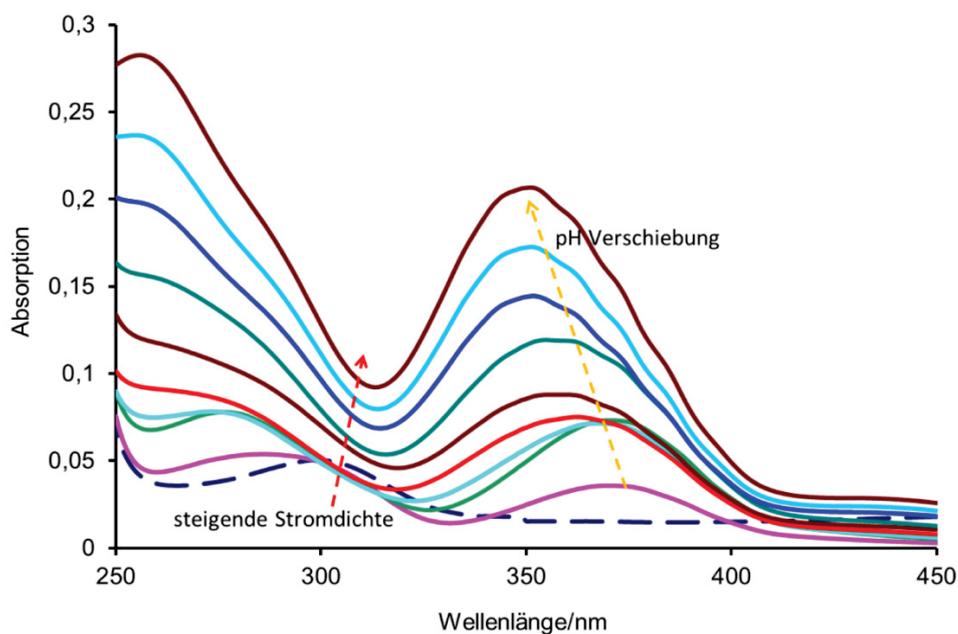


Abbildung 58: Absorptionsspektren von chromhaltigen Proben nach dem ECM in Natriumchlorid-Elektrolyt. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich zu kleineren Wellenlängen aufgrund einer pH Verschiebung. Das Gleichgewicht verschiebt sich von Chromat hin zum Dichromat. Dies spricht für eine Ansäuerung des Elektrolyten bei höheren Stromdichten.

Abbildung 58 zeigt Absorptionsspektren von Chromat/Dichromatlösungen nach elektrochemischer Auflösung bei unterschiedlich hohen Stromdichten. Das Absorptionsmaximum von Chromat liegt bei 372 nm, das von Dichromat bei 354 nm. Mit sinkendem pH-Wert (gelber Pfeil) verschiebt sich das Maximum zu kleineren Wellenlängen und damit zu Gunsten des Dichromats. Gleichzeitig steigt die Absorption aufgrund von mehr Reaktionsprodukten. Eine in-situ Bestimmung ist demnach nicht mit einfachen Mitteln möglich (Rosenkranz [4] und Manko [158] versuchten dies durch Peak-Entflechtung) und muss ex-situ durchgeführt werden.

Liegen die Konzentrationen $> 5 \mu\text{mol/L}$ kann die Cr(VI) Spezies vollständig als Chromat im Basischen oder Dichromat im Sauren nachgewiesen werden. Für die folgenden Untersuchungen wurde der Nachweis im Basischen durchgeführt, wobei NaOH zum Einstellen des pH-Wertes auf 12 verwendet wurde. Abbildung 59 zeigt das Absorptionsspektrum von Kaliumchromat in Natriumchlorid-Elektrolyten bei pH 12 mit steigenden Konzentrationen. Im sichtbaren Bereich liegt das Maximum bei 372 nm im UV-Bereich bei 276 nm. Beide Wellenlängen können zum Nachweis eingesetzt werden, wobei die Intensität im sichtbaren Bereich höher ist. Im Natriumnitrat-Elektrolyten kann nun der Peak im sichtbaren Bereich verwendet werden, da das Nitrat unterhalb von 300 nm absorbiert und diesen überdeckt.

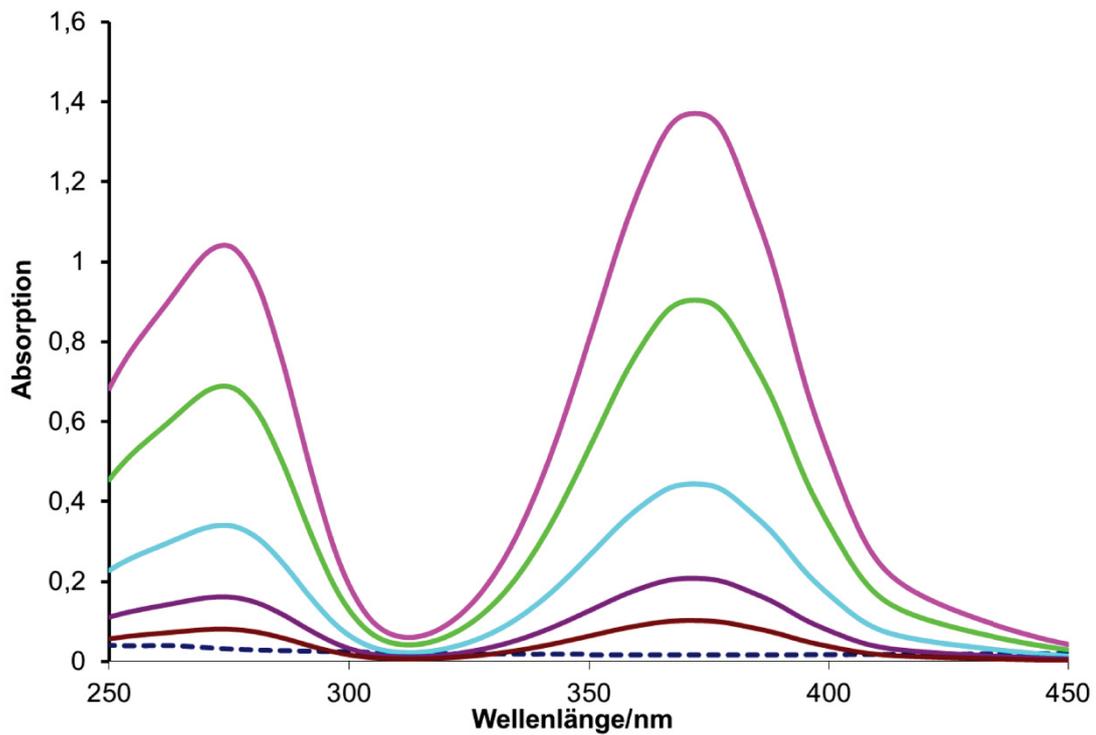


Abbildung 59: Absorptionsspektrum von Kaliumchromat in Natriumchlorid-Elektrolyt. Das Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich liegt bei 372 nm, im ultravioletten bei 276 nm. Beide Maxima können für eine Konzentrationsbestimmung verwendet werden, wobei das Signal im sichtbaren Bereich intensiver ist und durch Natriumnitrat nicht überdeckt wird.

Abbildung 60 zeigt die Kalibriergeraden für Chromat in Natriumnitrat- und Natriumchlorid-Elektrolyten. Im Bereich von 5 $\mu\text{mol/L}$ – 300 $\mu\text{mol/L}$ können die Reaktionsprodukte bestimmt werden.

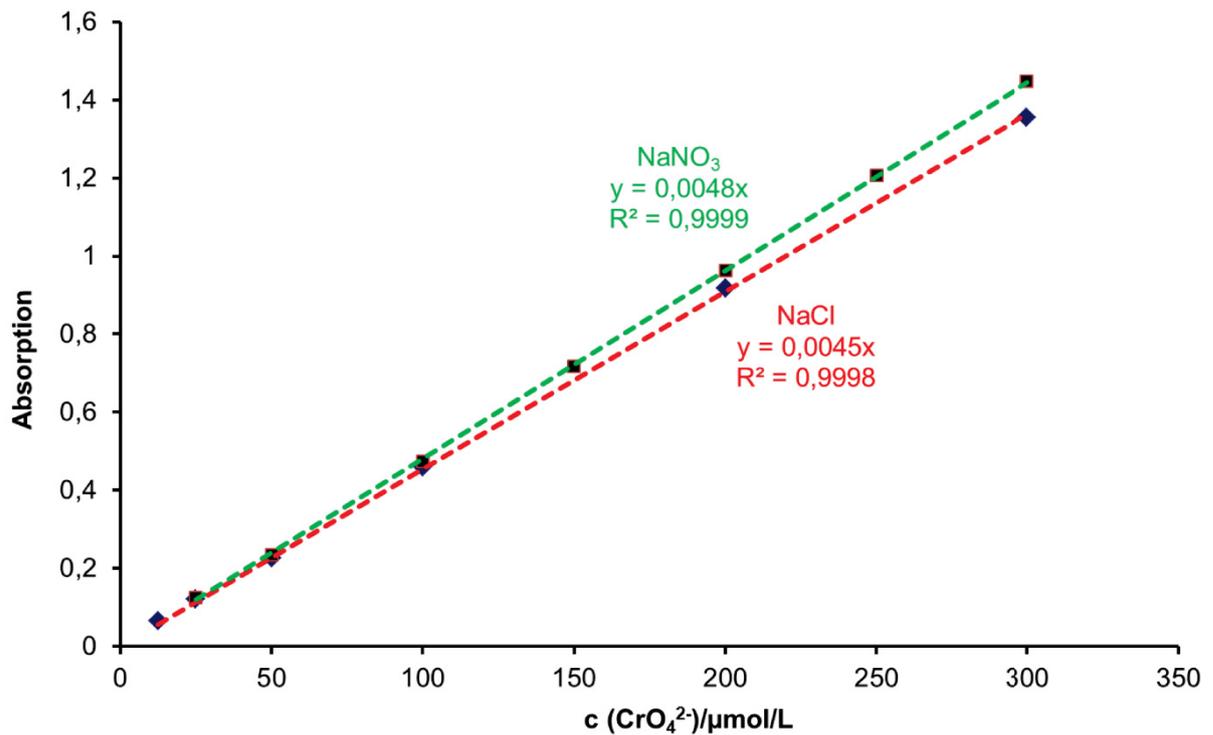


Abbildung 60: Kalibriergeraden für die Bestimmung von Chromat in NaCl- (rot) und NaNO₃-Elektrolyten (grün) bei pH 12. Als Salz wurde Kaliumchromat verwendet, zur pH-Einstellung NaOH.

5.3.4 Wechselwirkungen zwischen Cr(VI) und Fluorophor

Für einen quantitativen Nachweis von Sauerstoff darf es keine Wechselwirkungen zwischen dem Fluorophor und den parallel gebildeten Metallionen geben. Es wurden daher zunächst Absorptionsmessungen des Fluorophors, von Chromat sowie Kombinationen beider durchgeführt.

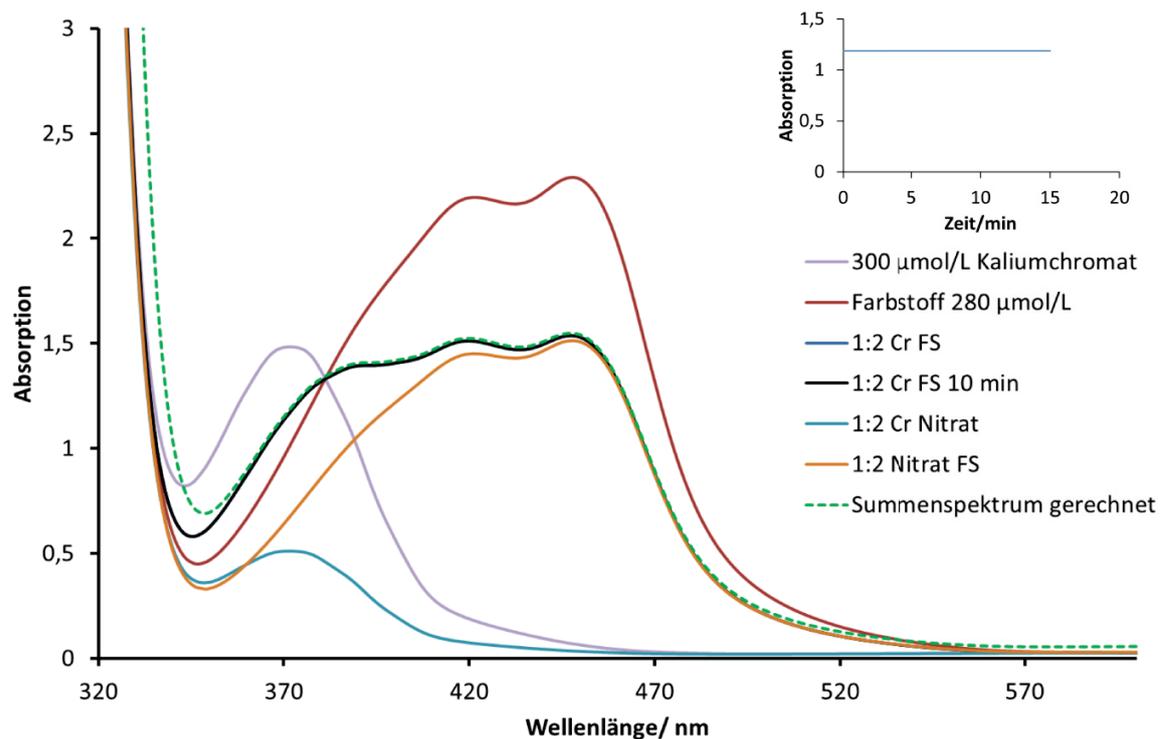


Abbildung 61: Absorptionsspektren mit unterschiedlichen Chrom/ Fluorophor Verhältnissen. Das Summenspektrum aus Fluorophor und Chromat entspricht der Summe der Einzelspektren. Rechts oben: Absorptionsspektrum bei 372 nm über der Zeit. Abbildung 61 zeigt Absorptionsspektren mit unterschiedlichen Fluorophor/Chromat Konzentrationen. Die rote Kurve zeigt ein Spektrum des reinen Fluorophors ($c = 280 \mu\text{mol/L}$) mit zwei Absorptionsmaxima, lila hingegen reines Kaliumchromat ($c = 300 \mu\text{mol/L}$) mit einem Maximum bei 372 nm. Beide Lösungen wurden zunächst mit Nitratlösung verdünnt, um die Konzentration zu erreichen, die sie als Gemisch haben würden (orange, türkis). Anschließend wurde ein Spektrum von einer Chromat/Fluorophor-haltigen Lösung nach 10 Minuten Standzeit aufgenommen (schwarze Kurve). Bei fehlender Wechselwirkung sollte die Summe der Einzelspektren (gestrichelte Kurve) dem Summenspektrum (schwarze Kurve) entsprechen. Dies ist exakt der Fall. Eine Wechselwirkung scheint es demnach nicht zu geben. Auch die Absorption bei 372 nm zeigt keine Veränderung über 15 min (Abbildung 61 rechts oben). Da eine Absorptionsveränderung nicht beobachtet wurde, musste noch die Fluoreszenzlöschung kontrolliert werden. Der Elektrolyt wurde mit dem Fluorophor versetzt und solange mit Argon gespült, bis der maximale Fluoreszenzwert erreicht wurde. Anschließend wurden Cr^{6+} -Ionen (in Form von Kaliumchromat) hinzugegeben, sodass die Endkonzentration $300 \mu\text{mol/L}$ betrug.

Diese Konzentration entspricht in etwa der Konzentration in der Durchflussküvette während eines Pulses bei hohen Stromdichten (60 A/cm^2). Nach einigem Pumpen im Kreis wurde erneut der Fluoreszenzwert gemessen. Wie in Abbildung 62 zu sehen ist, nimmt der maximale Wert um etwa 4% ab. Es gibt demnach eine Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Chromat-Ionen bei der Fluoreszenzlöschung. Für einen quantitativen Nachweis von Sauerstoff kann diese Methode daher nur (bedingt) verwendet werden, wenn der Anteil der Störung bekannt ist.

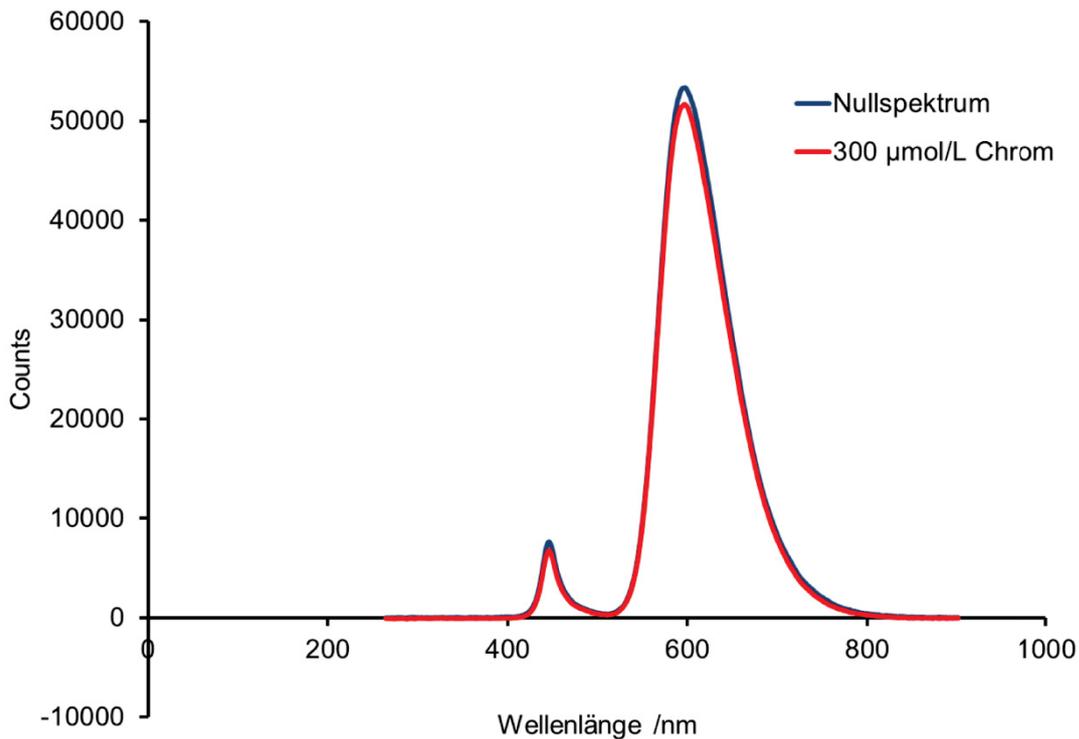


Abbildung 62: Spektrum eines sauerstofffreien Elektrolyten (blau) und nach Zugabe von $300 \mu\text{mol/L Cr(VI)}$ als Kaliumchromat. Die Signallöschung findet aufgrund der Anwesenheit von Chromat statt.

Hierzu wurde ein einfaches Experiment durchgeführt. Da auf Platin auch bei hohen Stromdichten (fast) ausschließlich Sauerstoff entsteht, dient es zu Kalibrierung der Fluoreszenzlöschung von Sauerstoff. Dieses Experiment wurde zweimal unter gleichen Bedingungen durchgeführt, wobei einmal dem Elektrolyten Chromat-Ionen ($300 \mu\text{mol/L}$) zugesetzt wurden. Wenn Chromat-Ionen das Signal löschen, müsste dies durch direkten Vergleich zu erkennen sein. Abbildung 63 zeigt Fluoreszenzlöschsignale für unterschiedliche Stromdichten auf Platin. Durch Zugabe von Chromat wird das Nullsignal wieder um 4 % nach unten verschoben, die relative Löschung jedoch bleibt gleich.

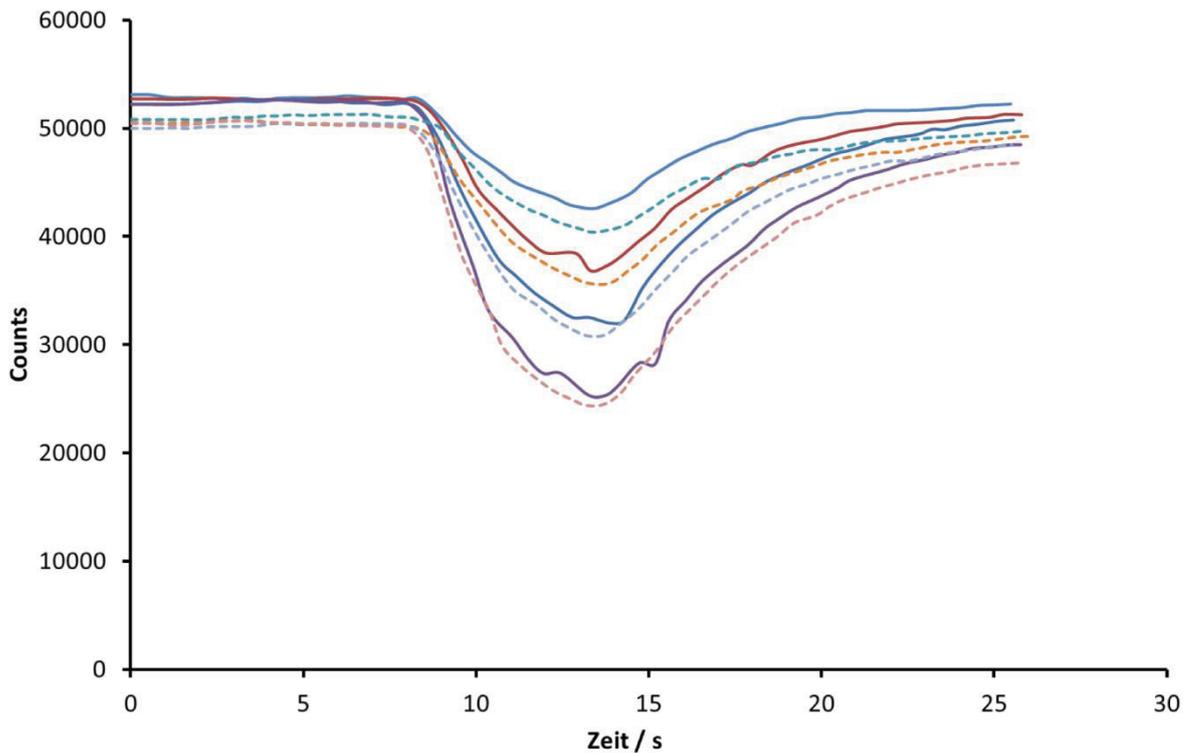


Abbildung 63: Löshsignal auf Platin bei unterschiedlichen Stromdichten ohne Chromatzusatz (durchgezogene Kurven) und mit Chromatzusatz ($300 \mu\text{mol/L}$).

5.3.5 Ladungsausbeute in Nitrat-Elektrolyten

In wässrigem Medium sind zwei stabile Formen von Chrom als Cr(III) und Cr(VI) nachweisbar. Es sollen folgende Annahmen gemacht werden:

- Chrom wird vollständig als Chromat nachgewiesen. Damit ist die Ladungszahl von +6 klar zugeordnet.
- Ausbeuten über 100 % sind, wenn überhaupt, auf teilweise Bildung von Chrom(III)Spezies zurückzuführen.
- Die Existenz von Cr(III) muss photometrisch überprüft werden

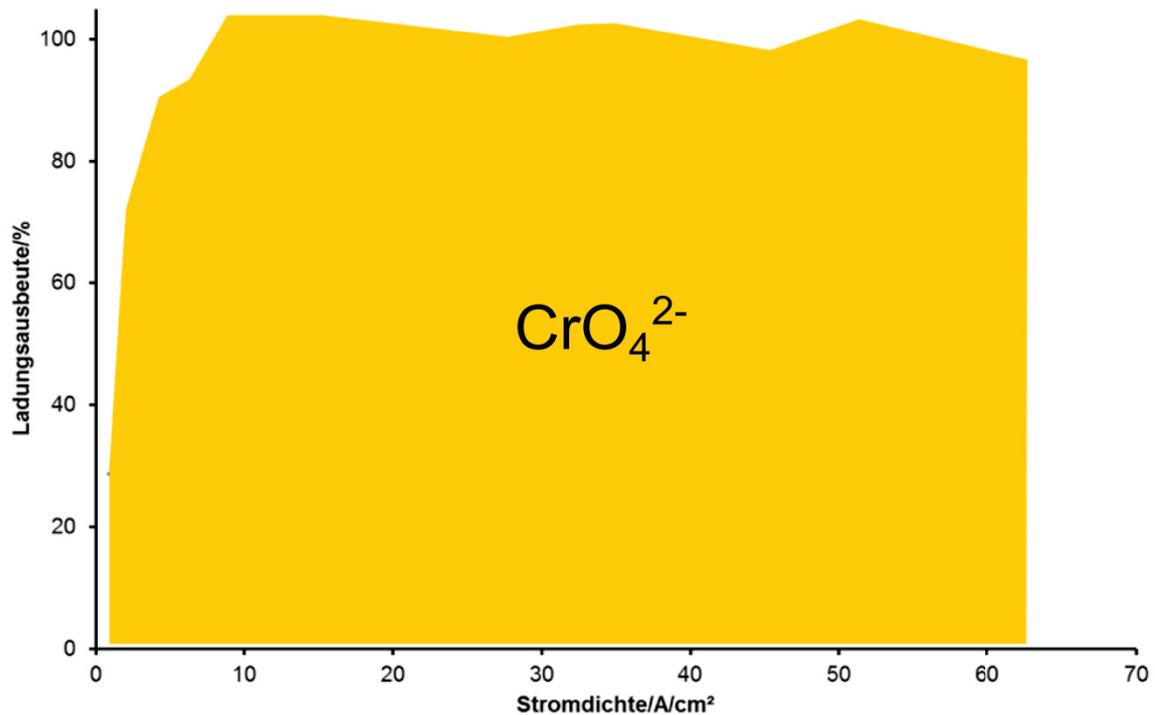


Abbildung 64: Ladungsausbeute für Chrom im Natriumnitrat-Elektrolyten. Die Menge wurde photometrisch als Chromat im Basischen (pH 12) bestimmt.

Abbildung 64 zeigt die Ladungsausbeute für Chrom in Abhängigkeit von der Stromdichte. Der Nachweis erfolgte photometrisch im Basischen bei pH 12 als Chromat. Bei sehr kleinen Stromdichten finden fast ausschließlich Nebenreaktionen statt. Bei Stromdichten $> 10 \text{ A/cm}^2$ kippt das System in eine Auflösung von Chrom als Chromat. Die Restladung schwankt zwischen 0 und 4 %.

Die erste Darstellung (Abbildung 65) zeigt eine Ladungsausbeute, die auf 100 % gerechnet wurde. Der Sauerstoff wurde mit Fluoreszenzlöschung nachgewiesen, wobei bereits gezeigt wurde, dass Chrom(VI)-Spezies den Nachweis stören: Der Fehler beläuft sich auf 4 % (siehe Kapitel 5.3.4). Der erfasste Sauerstoff liegt stromdichteunabhängig bei 14 %, nach Abzug des Fehlers bei 10 %. Als Summe ergeben sich formal Ausbeuten von 100-110 %. Mehrere Ansätze können für eine Erklärung gemacht werden.

1. Niedrigere Oxidationszahl

Bei kleineren Stromdichten löst sich Chrom gemäß



elektrochemisch auf. Als Nebenreaktion findet Sauerstoffentwicklung statt, die nicht ganz quantitativ erfasst werden kann, da der Fluorophor mit Chrom wechselwirkt. Bei höheren Stromdichten scheint die Sauerstoffentwicklung konstant, die Auflösung als Chromat nimmt ab und die Auflösung als niederwertige Spezies nimmt zu.

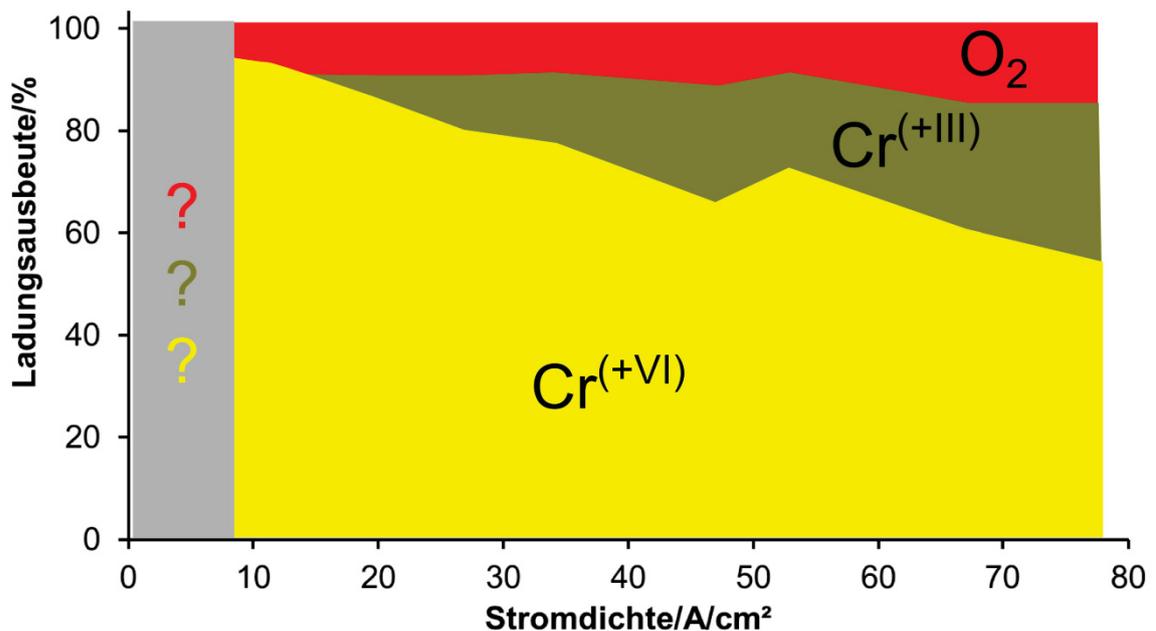


Abbildung 65: Ladungsausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte für Chrom in Natriumnitrat. Der Sauerstoff wurde über Fluoreszenz bestimmt, die gesamte Chrommenge über photometrische Messungen. Das Verhältnis von Cr(III) zu Cr(VI) resultiert aus berechneter Ladungszahl.

2. Chemische Auflösung

In der alternativen Beschreibung liegt zwar weiterhin Sauerstoff zu ca. 10 % vor, die restliche Ladung wird einer elektrochemischen Auflösung von Chrom als +6 zugeschrieben.



Photometrisch gefundene, überschüssige Mengen an Chrom werden einer rein chemischen Auflösung von Chrom zugeschrieben. Diese Annahme ist zwar möglich, jedoch ist unwahrscheinlich, dass blanke Stellen auf Chrom vorliegen und direkt zu Chrom-(VI) oxidieren. Wahrscheinlicher ist, dass die gesamte Probe von einer Cr_2O_3 Schicht (< 1 nm) bedeckt ist und die Schicht in den Elektrolyten korrodiert. Chrom(III) würde im leicht Basischen als $Cr(OH)_3$ ausfallen und eine Trübung verursachen, im sauren Cr(III)-Ionen bilden, die dann aber nicht als Cr(VI) nachgewiesen werden könnten. Denkbar ist auch eine Weiteroxidation durch den entwickelten Sauerstoff.

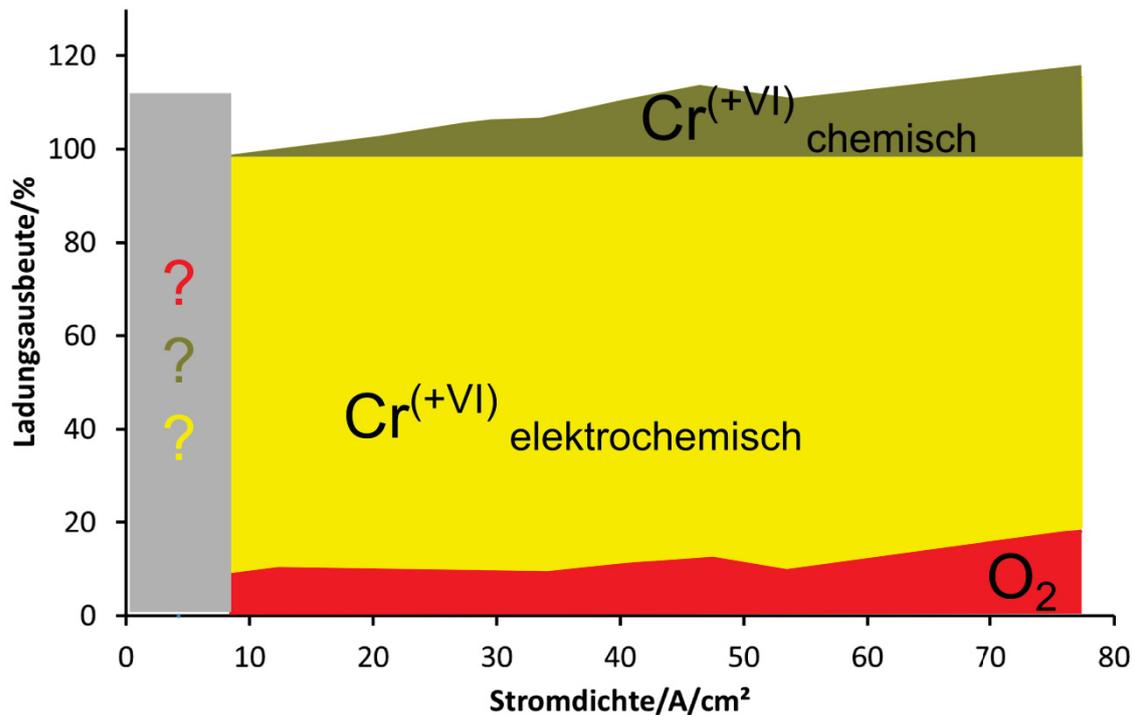


Abbildung 66: Ladungsausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte für Chrom in Natriumnitrat. Der Sauerstoff wurde über Fluoreszenzlöschung bestimmt, die gesamte Chromatmenge über photometrische ex-situ Messungen im Alkalischen (pH 12).

Um eine erste qualitative Aussage über die Anwesenheit von Sauerstoff zu machen, wurde eine Makroelektrode verwendet. Diese bestand aus einem Würfel, der von oben mit einem Draht kontaktiert und eingearzt wurde. Da die Kantenlänge 0,7 cm betrug ergab sich eine Fläche von 1,8 cm². In einer Zwei-Elektroden-Anordnung wurde der Würfel über ein Netzteil mit 20 A in einem Becherglas mit Natriumnitrat-Elektrolyt für 4s belastet. Während der Auflösung wurden Fotos mit einer CCD-Kamera gemacht. Es konnte eine Gasentwicklung beobachtet werden, die etwa eine Sekunde nach dem Einschalten einsetzte.



Abbildung 67: Foto der Würfeloberfläche während eines 20 A Pulses. Die roten Pfeile zeigen auf entstehende Gasblasen.

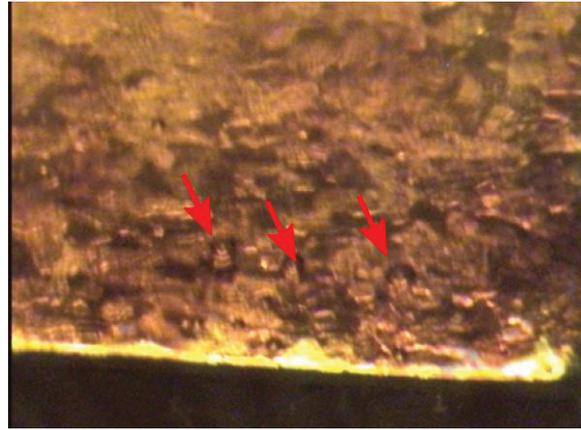


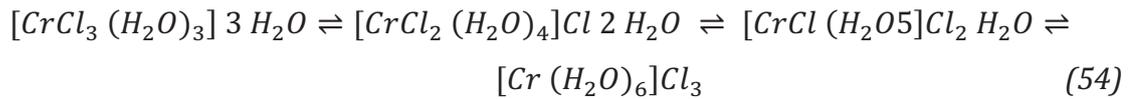
Abbildung 68: Foto des Würfels an der Kante während eines 20 A Pulses. Die roten Pfeile zeigen auf entstehende Gasblasen.

Da es sich um einen anodischen Prozess handelt, ist eine Wasserstoffentwicklung auszuschließen. Da jedoch nicht überall die Stromdichten erreicht werden, die für ECM-Bedingungen gelten, reicht dieses Experiment alleine nicht aus, um Sauerstoff bei höheren Stromdichten nachzuweisen. Für eine klare Aussage wäre daher ein zweiter unabhängiger Nachweis von Sauerstoff erforderlich.

5.3.6 Ladungsausbeute in Chlorid-Elektrolyten

Analog der Untersuchungen im Natriumnitrat-Elektrolyten können ebenfalls Ladungsausbeuten im Natriumchlorid-Elektrolyten angegeben werden. Zu beachten ist auch hier, dass Chlor als Nebenreaktion entwickelt werden kann. Es stellt sich jedoch das Problem wie bei der Fluoreszenzlöschung. Chrom(VI) als starkes Oxidationsmittel stört den Nachweis von Chlor mit DMPD, da es den Farbstoff sofort oxidiert.

Daher können hier höchstens qualitative Aussagen gemacht werden. Mit den beiden oben angegebenen Modellen ergäbe sich für den ersten Fall stromdichteunabhängig ein Sauerstoffanteil bzw. Chloranteil von 40 %, wobei definitiv Chlor und Chrom wechselwirken. Fast die gesamte restliche Ladung würde einer Auflösung mit der Oxidationsstufe +III entsprechen (Abbildung 69). Ausschließlich bei kleinen Stromdichten wären Anteile (< 15 %) an Chrom(VI) zu finden. In reinem Zustand sind aber CrCl_3 Spezies nicht löslich. Das Produkt müsste demnach ausfallen. Läge es als $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ vor, so würde aufgrund der Hydrat-Isomerie am Komplex gebundenes Chlorid allmählich durch Wasser ausgetauscht werden.



Im Widerspruch dazu steht jedoch, dass Chrom in Chlorid als Chrom(VI) nachgewiesen wird. Da Chrom(III) im wässrigen Medium stabil ist, ist eine Oxidation eher auszuschließen.

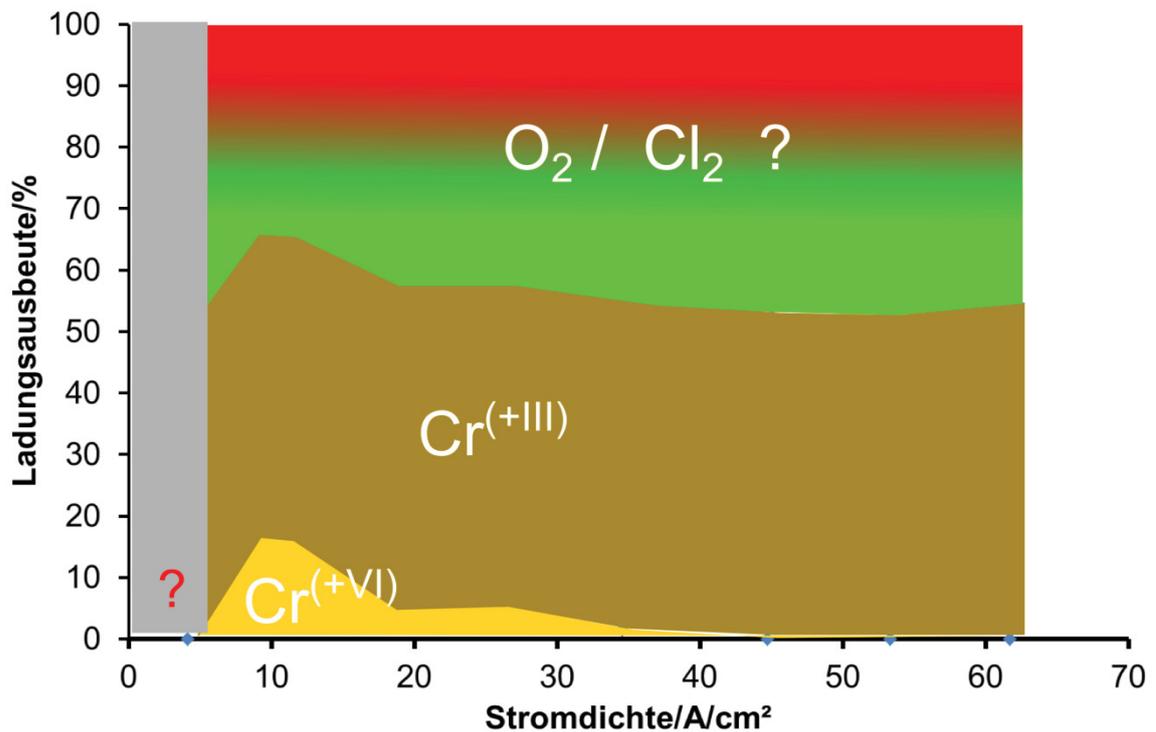


Abbildung 69: Ladungsausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte für Chrom in Natriumchlorid. Die gesamte Chrommenge wurde über photometrische Messungen bestimmt. Das Verhältnis von Cr(III) zu Cr(VI) resultiert nur hypothetisch aus berechneter Ladungszahl. Wie viel Sauerstoff oder Chlor als Nebenreaktion entstehen kann nicht bestimmt werden, da Cr(VI) alle Analysen verfälscht.

Eine andere Möglichkeit ist eine rein chemische Auflösung als Chrom(VI) parallel zur elektrochemischen Auflösung. Dabei entstünden fast stromdichteunabhängig etwa 40 % Sauerstoff und/oder Chlor, 50% Chrom(VI) elektrochemisch, und die gleiche Mengen Chrom(VI) chemisch (Abbildung 70). Auch dies ist unwahrscheinlich, da trotz der Chlorid-Ionen eine dünne Cr_2O_3 Schicht vorliegen sollte, die eine Sauerstoffentwicklung ermöglicht. Betrachtet man ausschließlich die gefundene Menge an Chrom, so entspricht dies einer reinen Auflösung als Cr(VI) fast ohne Nebenreaktionen.

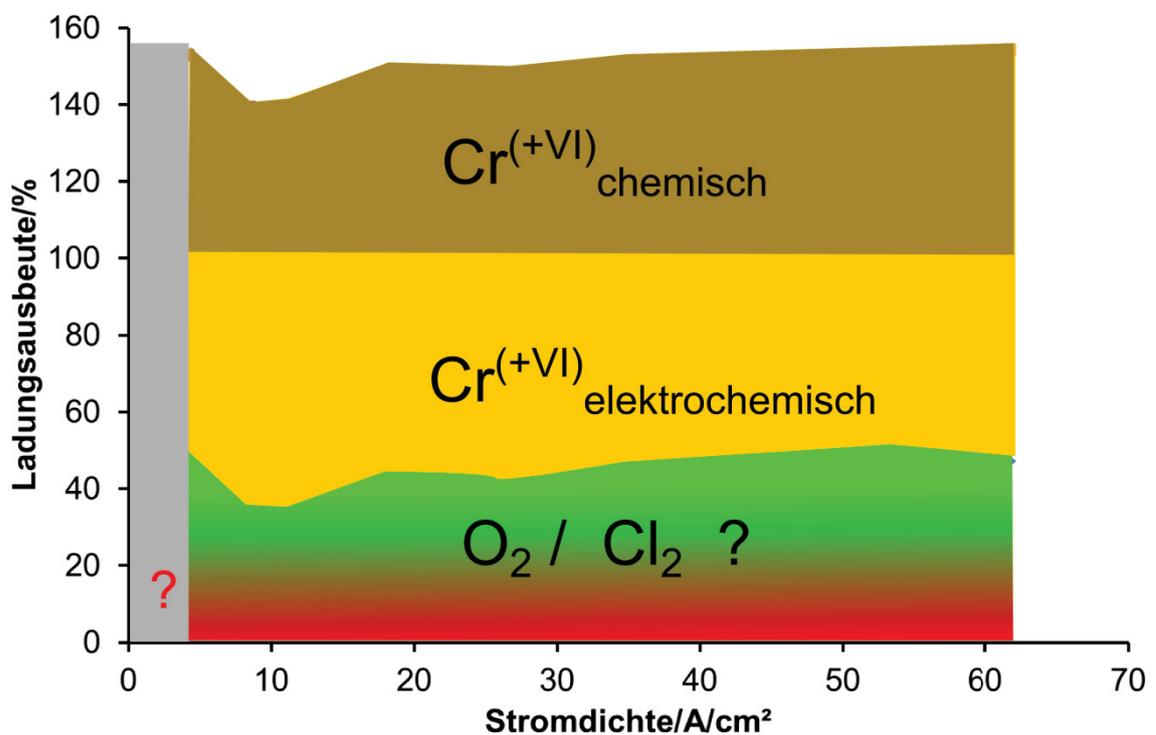


Abbildung 70: Ladungsausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte für Chrom in Natriumnitrat. Die gesamte Chromatmenge wurde photometrisch über ex-situ Messungen im Alkalischen (pH 12) bestimmt. Die Sauerstoff oder Chlornachweise waren zwar positiv, wurden jedoch durch Cr(VI) verfälscht.

5.3.7 Modellvorstellung

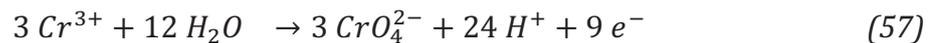
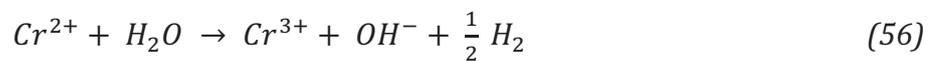
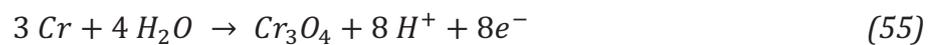
Beim Chrom ist es schwer, ein Modell zu entwickeln, da die Experimente keine eindeutigen Aussagen erlauben. Je nach Herangehensweise kommt der Experimentator zu anderen Ergebnissen. Weist man Chrom photometrisch als Chromat nach, so wird fast die gesamte Ladung (96 %) für die elektrochemische Auflösung in Nitrat und 100 % im Chlorid verbraucht. Führt man einen Nachweis von Sauerstoff durch so ist dieser positiv mit 10 % im Nitrat oder sogar 40 % im Chlorid. Erfahrungsgemäß bildet sich weniger Sauerstoff im Chlorid- als im Nitrat-Elektrolyten und für eine Sauerstoffentwicklung muss eine Oxidschicht vorhanden sein. Eine aktive Auflösung ist damit auszuschließen. Das Korrodieren des Oxides in den Elektrolyten wäre möglich, jedoch werden keine nachweisbaren Mengen Cr(III) gefunden. Im Chlorid-Elektrolyten könnte Chlor als Nebenreaktion statt Sauerstoff entstehen, leider wechselwirken Chromat-Ionen mit dem Farbstoff. Für eine eindeutige Aussage müsste daher zunächst geklärt werden, ob und wie viel Sauerstoff entsteht. Im Chlorid-Elektrolyten müsste zusätzlich mögliches Chlor nachgewiesen werden. Da Chromat-Ionen grundsätzlich immer bei Redox- oder Fluoreszenznachweisen wechselwirken, müssten die entstehenden Gase quantitativ von den Chromat-Ionen getrennt werden. Möglich wäre, die Nebenprodukte über Argonspülung aus dem Elektrolyten zu entfernen und anschließend durch Gaschromatographie oder empfindliche Photometrie nachzuweisen (siehe auch Kapitel 4.2.2 und 4.3.1).

Fasst man die folgenden, eher gesicherten Aspekte zusammen:

- Chromat kann nicht in einem 6-Elektronenschritt gebildet werden. Zuerst bildet sich an der Phasengrenze Metall/Oxid Cr(III), das an der Phasengrenze zum Elektrolyten zu Cr(VI) oxidiert wird.
- Potentiale, die einer aktiven Auflösung entsprechen, werden nicht beobachtet. Cr ist immer mit einer mindestens monomolekularen Oxidschicht bedeckt.
- Sauerstoff kann nur an Oxidschichten gebildet werden.
- Beim ECM von Eisen wandelt sich das Oxid mit steigender Stromdichte vom Fe_2O_3 zum Spinell Fe_3O_4 um und Fe(II) und Fe(III) gehen in Lösung [4].
- Cr(II) ist wesentlich instabiler als Fe(II).

so bleibt ein weiteres Modell:

Das Oxid wandelt sich bei Stromdichten $>5 \text{ A/cm}^2$ analog zum Eisen vom Cr_2O_3 partiell zu einem Spinell Cr_3O_4 um. Damit stehen an der Phasengrenze Oxid/übersättigte Schicht Cr(II) und Cr(III) zur Oxidation zur Verfügung. Wenn hier teilweise Cr(II) zu Cr(III) unter Wasserstoffentwicklung reagiert, um dann elektrochemisch zu Cr(VI) oxidiert zu werden, können die folgenden Bruttogleichungen aufstellen werden:



Es werden also nur 17 statt 18 Elektronen verbraucht, also 5,5% weniger. Höhere Werte sind aber auch denkbar. Vorläufige Ergebnisse von Manko [158] lassen sich dahingehend deuten, dass im Spinell zweiwertige Ionen schneller migrieren als dreiwertige. Diese haben zwar die höhere Ladungszahl, könnten aber ihre Umgebung aufgrund der höheren Ladungsdichte stärker polarisieren und damit unbeweglicher sein. Wie und wo genau der Schritt von Cr(II) nach Cr(III) stattfindet, bleibt aber unklar.

5.3.8 Chromcarbid

Auf Chromcarbid entstehen stromdichteunabhängig etwa 10- 20 % Sauerstoff, wobei auch hier 4% von Chromat verursacht werden. Chrom löst sich wie beim reinen Metall als Chrom(VI) auf. Die restliche Ladung wird der Auflösung von Kohlenstoff zugeschrieben (Abbildung 71). Dabei wird von einem Verhältnis von Chrom zu Kohlenstoff von 3:2 ausgegangen.

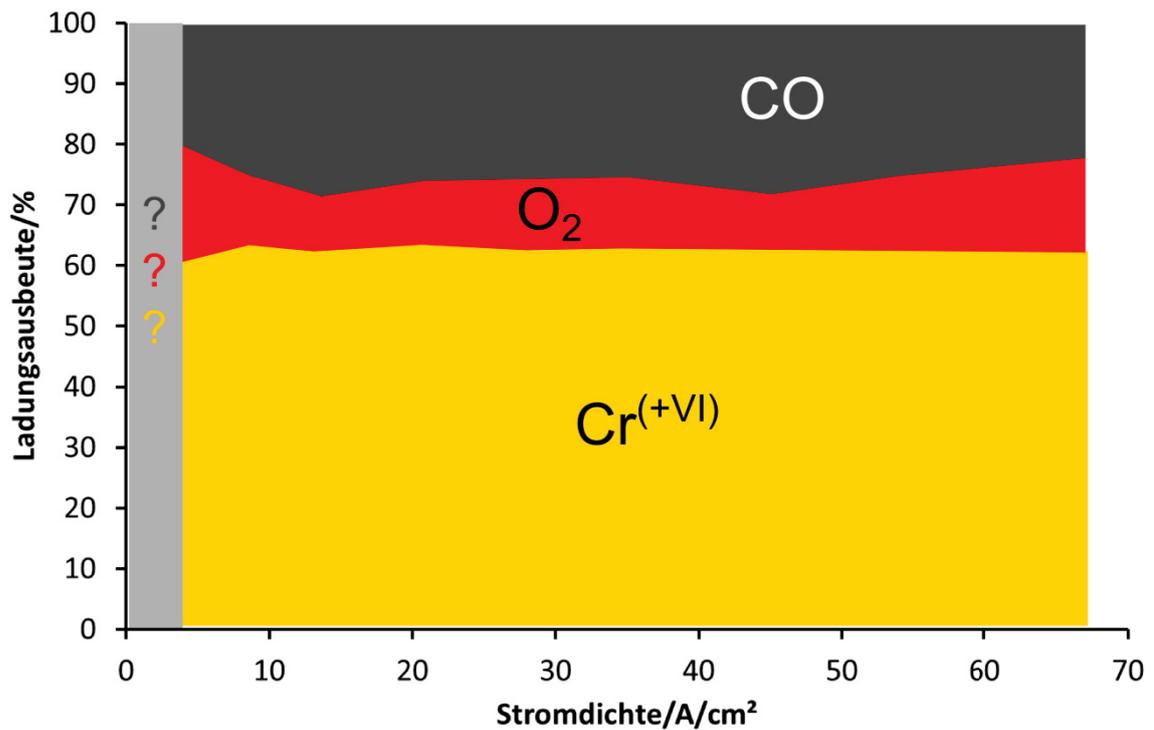


Abbildung 71: Ladungsausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte für Chromcarbid in Natriumnitrat. Der Sauerstoff wurde über Fluoreszenz bestimmt, die gesamte Chrommenge über photometrische Messungen. Die restliche Ladung wird der Auflösung von Kohlenstoff zugeschrieben.

Damit ergibt sich für den Kohlenstoff eine durchschnittliche Ladungszahl +2, also Kohlenmonoxid.

Im Chlorid-Elektrolyt ergibt sich für Chrom(VI) und Sauerstoff bereits eine Ausbeute > 100 %, daher würde keine Ladung für den Kohlenstoff übrig bleiben, was für eine weitaus kompliziertere Zusammensetzung aus Chlorentwicklung, Sauerstoffentwicklung, Chromatbildung und Kohlenstoffauflösung spricht (siehe auch Kapitel 5.3.7).

5.4 Untersuchungen an Molybdän

5.4.1 Gewinnung

Molybdän kann in der Natur aus Erzen gewonnen werden. Hauptsächlich liegt es als Molybdänit (Molybdänglanz, MoS_2) und als Wulfenit (Gelbbleierz; PbMoO_3) vor. Durch Calcinieren kann das MoO_3 gewonnen werden, welches schließlich zum reinen Metall mit Wasserstoff reduziert werden kann. Alternativ können die Erze auch zu Ammoniumheptamolybdat umgesetzt werden und anschließend über MoO_3 in zwei Schritten reduziert werden.



Als häufigste Verwendung dient Molybdän als Zusatz zur Härtung von Stählen. Daraus sind viele Hochleistungswerkstoffe (Hastelloy®, Incoloy®, Nicrofer®) entstanden. Wegen seiner Temperaturbeständigkeit wird es zur Herstellung von Flugzeugelementen oder als Hitzeschild in Raketen eingesetzt. Stoffe, die mit Molybdaten imprägniert werden, sind schwerer entflammbar.

5.4.2 Anodisches Verhalten

Da Molybdän als Bestandteil von Stählen oder Hartmetallen eingesetzt wird, überwiegen Publikationen, die Stahlgemisch statt das Reinmaterial untersuchen. Kuessner [159] beschrieb früh das anodische Verhalten von Molybdän, Mangan, Chrom und Tantal. Weitere Publikationen gehen im Sauren [160, 161] von einer Bildung von Molybdän(IV)oxid (MoO_2) und einer dünnen Schicht MoO_3 aus. Im basischen hingegen wird die Bildung von MoO_3 mit einer Schicht $\text{Mo}(\text{OH})_3$ diskutiert [162], der dann die Bildung von Molybdaten folgt [163].

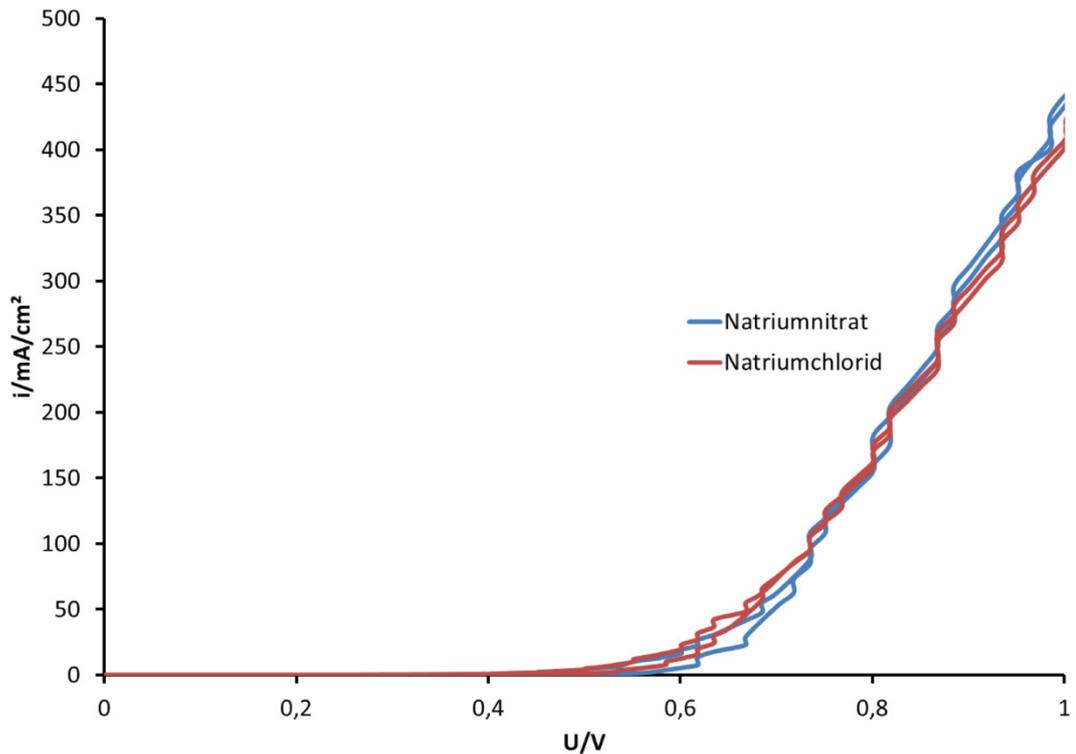


Abbildung 72: Zyklovoltamogramm an Molybdändraht in Natriumnitrat und Natriumchlorid-Elektrolyten mit 100 mV/s Vorschub.

Im Natriumnitrat- und Natriumchlorid-Elektrolyten findet ein Stromanstieg, unabhängig vom Elektrolyten, ab einem Potential von 0,6 V statt. Es handelt sich dabei um eine Auflösung von Molybdän im Passivbereich. Der Potentialabfall wird durch eine native Oxidschicht verursacht (Abbildung 72). Bei höheren Potentialen findet kontinuierlich eine Auflösung von Molybdän in Nitrat- und Chlorid-Elektrolyten statt (Abbildung 73).

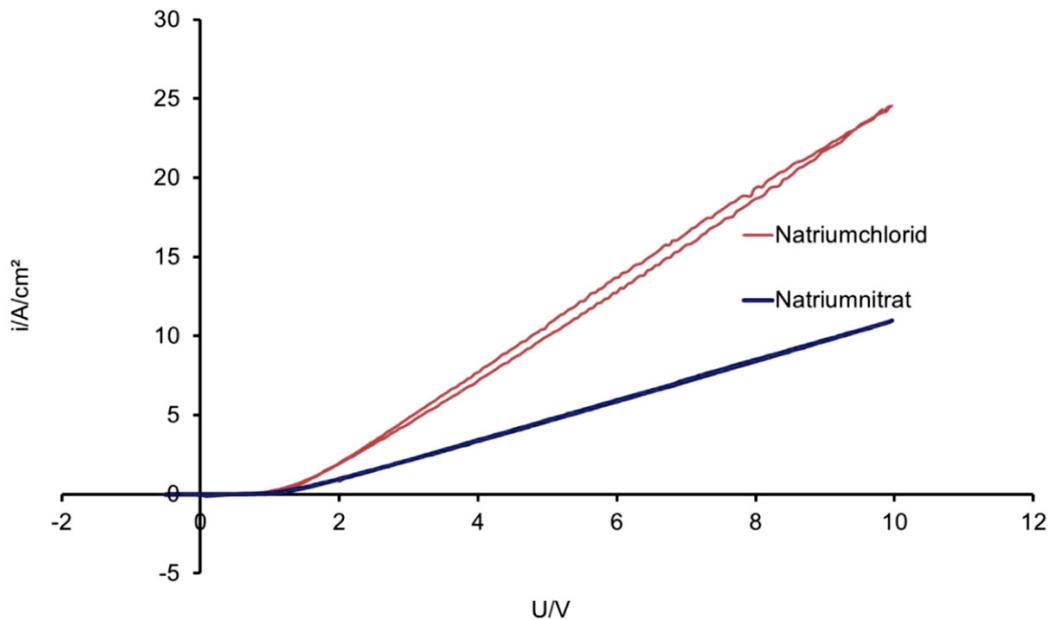


Abbildung 73: Zyklovoltamogramme von Molybdän in Natriumnitrat- (blau) und Natriumchlorid-Elektrolyten (rot) im Durchfluss mit 1 V/s Vorschub

5.4.3 Nachweis von Molybdän in Nitrat und Chlorid

Es gibt zahlreiche Methoden um Molybdän in Lösungen nachzuweisen. Zu den einfachsten gehört der Nachweis mit Natriumhydrogenphosphat und Ammoniumchlorid oder Kaliumchlorid im Sauren, wobei gelbes Ammoniummolybdophosphat oder gelbes Kaliummolybdophosphat ausfällt. Auch als Ammoniumtetrathiomolybdat kann es gefällt, getrocknet und gewogen werden. Diese Analysen funktionieren relativ schnell, jedoch eignen sich diese Methoden nur für absolute Mengen größer als einige Milligramm. In wässrigem und nichtwässrigem Medium [164] eignet sich die Thiocyanat-Methode sehr gut. Hier liegt die Nachweisgrenze im μg -Bereich. Dabei wird im salzsauren Medium mit Thiocyanat und einem milden Reduktionsmittel (z.B. SnCl_2) $[\text{Mo}(\text{SCN})_6]^{3-}$ gebildet, welches eine rötliche Färbung zeigt. Die Intensität dieses Komplexes kann leicht photometrisch [165, 166] nachgewiesen werden. Henrickson und Sandell [167] setzten diese Methode ein, um Spuren von Molybdän in siliziumhaltigen Gesteinen nachzuweisen. Aber auch in Stählen kann der Molybdängehalt durch Thiocyanate oder Thiodiazole [168] bestimmt werden. In Kombination mit der Fließinjektionsanalyse [169] können viele Proben in kurzer Zeit gemessen werden.

5.4.4 Nachweis mit Thiocyanat

Für die Untersuchungen in wässrigem Medium schien diese Methode viele Vorteile zu bringen. Zwar kann Molybdän nicht in-situ nachgewiesen werden, da die Analyse im Sauren durchgeführt werden muss, durch das Sammeln der Produkte und anschließende Analyse können jedoch viele Proben in relativ kurzer Zeit gemessen werden. Dabei wurde nach der Vorschrift von Ellis und Olson [170] gearbeitet, wobei sie Zinnchlorid als Reduktionsmittel gegen Aceton ersetzten.

Dabei wurde wie folgt vorgegangen:

5 ml des Elektrolyten nach einem ECM-Puls wurden zunächst mit 1,75 ml HCl angesäuert. Anschließend wurde 0,6 ml 10%ige KSCN-Lösung zur Komplexierung hinzugefügt. Zum Schluss wurden 3,75 ml Aceton hinzugefügt, die Lösungen verschlossen und 30 min in einem Wasserbad bei 60°C belassen. Dadurch ließ sich die Zeit verkürzen, die für die maximale Absorption benötigt wurde, da ohne Wasserbad die Proben über Nacht für eine vollständige Intensivierung gelagert werden müssten. Die Proben wurden in einem UV/Vis-Spektrometer bei 465 nm gemessen.

Abbildung 74 zeigt die Kalibriergerade für Molybdän in Natriumchlorid. Als Salz wurde Natriummolybdat verwendet, das mit Aceton, Kaliumthiocyanat und Salzsäure umgesetzt wurde. Der ursprüngliche pH-Wert der zu untersuchenden Probe war irrelevant, da durch Zugabe von Salzsäure ein saurer pH Wert ($\text{pH} < 1$) eingestellt wurde.

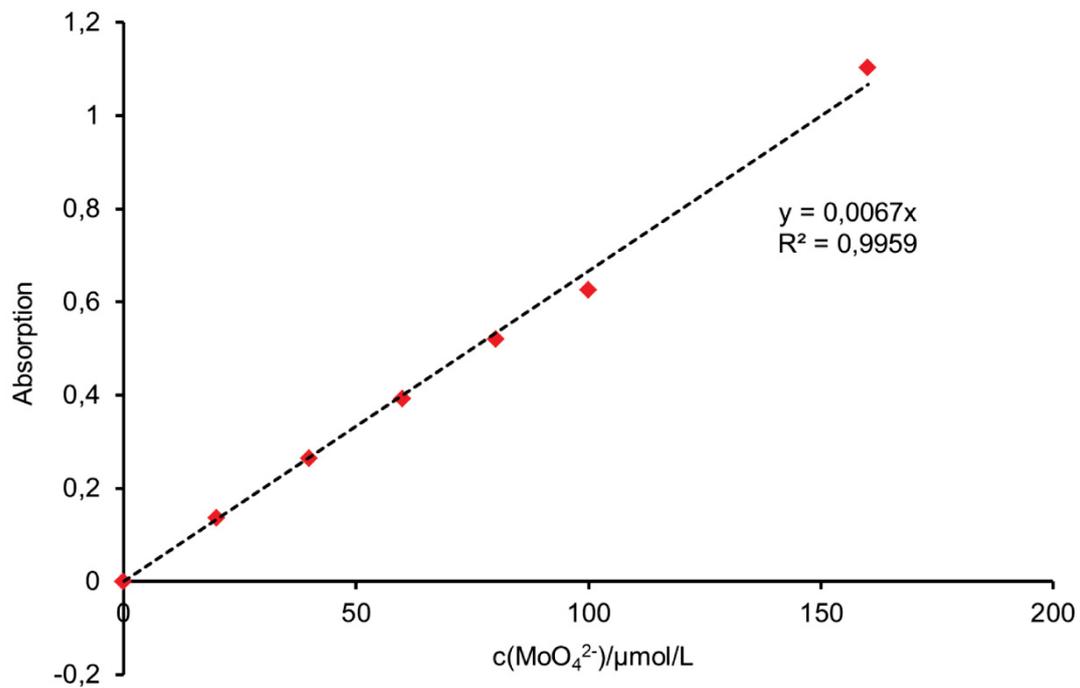


Abbildung 74: Kalibriergerade für Molybdän in Chlorid-Elektrolyten. Als Salz wurde Natriummolybdat eingesetzt, das mit Thiocyanat in Aceton und Salzsäure komplexiert wird.

Diese Methode schien sich für den Nachweis der geringen Mengen an Molybdän zu eignen. Untersuchungen in Natriumnitrat haben jedoch gezeigt, dass es in Gegenwart von 250 g/L Natriumnitrat nicht zu einer Komplexbildung kommt. Bei diesen hohen Mengen an Nitrat-Ionen war eine Maskierung nicht möglich und daher musste, zumindest für nitrathaltige Elektrolyte, eine andere Methode verwendet werden (Kapitel 5.4.5).

5.4.5 Nachweis mit Alizarin S Rot

Alizarin S Rot ist ein Farbstoff, der mit vielen Metallen farbige Komplexe bildet. Die Komplexbildung mit Molybdän wurde oft beschrieben [171-174]. Hierbei wurde durch Voruntersuchungen das optimale Verhältnis zwischen Farbstoff und Molybdän bestimmt. Zunächst wurden 2,5 ml des Produktes mit unbekannter oder bekannter Konzentration mit 1 ml einer Alizarin S Rot-Lösung (1 mmol/L) versetzt und mit 5 ml Schwefelsäure (0,5 mol/L) angesäuert. Das Ansäuern war notwendig, da die Produktlösungen bereits unterschiedliche pH-Werte aufwiesen und somit unterschiedliche Absorptionen liefern würden. Weiterhin waren nur unterhalb eines pH-Wertes von 3 die Absorptionen bei 488 nm am Höchsten. Die vollständige

Komplexierung war sofort erreicht. Abbildung 75 zeigt die Kalibriergerade für Molybdän im Nitrat-Elektrolyten. Die hohe Konzentration an Nitrat-Ionen stört den Nachweis nicht. Nach dieser Methode wurden alle Molybdän-Konzentrationen bestimmt.

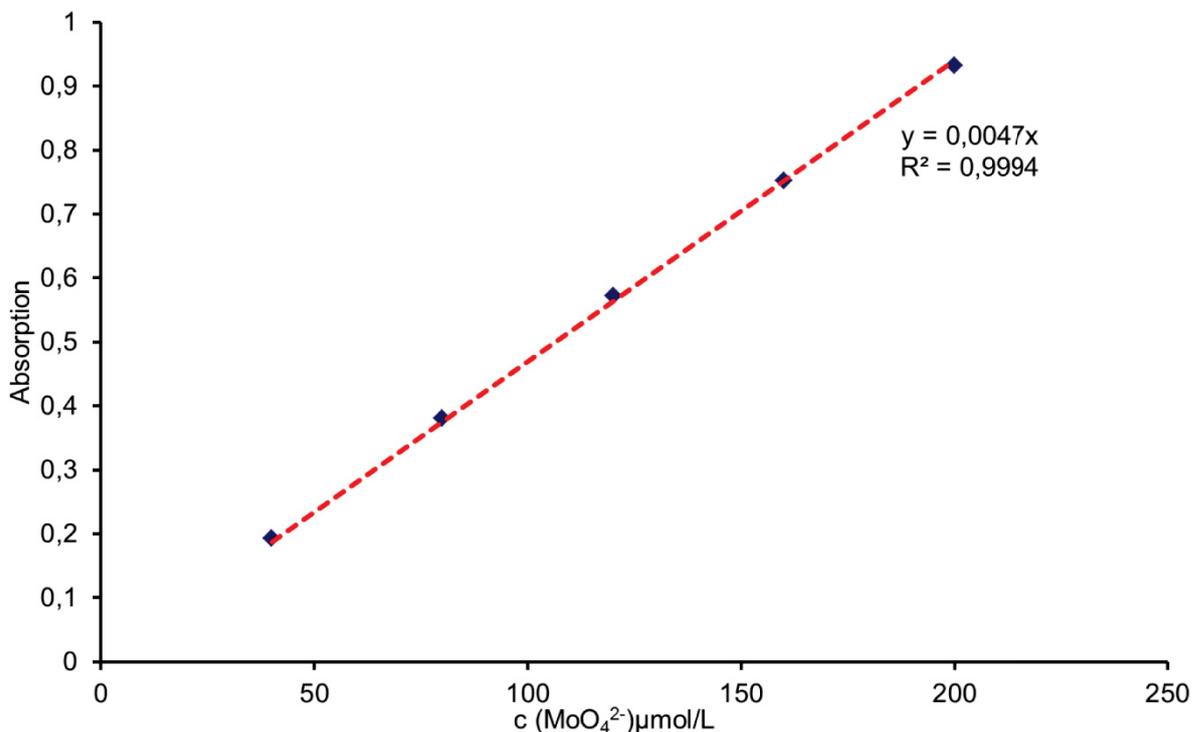


Abbildung 75: Kalibriergerade für Molybdän in Nitrat- und Chlorid-Elektrolyten. Als Salz wurde Natriummolybdat eingesetzt, welches mit Alizarin S Rot im Sauren einen Metallkomplex bildet. Das Absorptionsmaximum bei 488 nm ist bei pH 3 maximal.

5.4.6 Wechselwirkungen zwischen Mo(VI) und Fluorophor

Untersuchungen auf Wechselwirkungen zwischen Fluorophor und Metall-Ionen wurden durchgeführt, indem der Elektrolyt zunächst von Sauerstoff durch Spülen mit Argon befreit wurde. Anschließend wurde im Stickstoffgegenstrom eine adäquate Menge Molybdän als Natriummolybdat zugegeben. Die Lösung wurde kurz im Kreislauf gepumpt und das Absorptionsspektrum vor und nach Zugabe aufgenommen. Wie in Abbildung 76 zu erkennen ist, hat das Molybdat keinen Einfluss auf das Lösungsverhalten des Fluorophors.

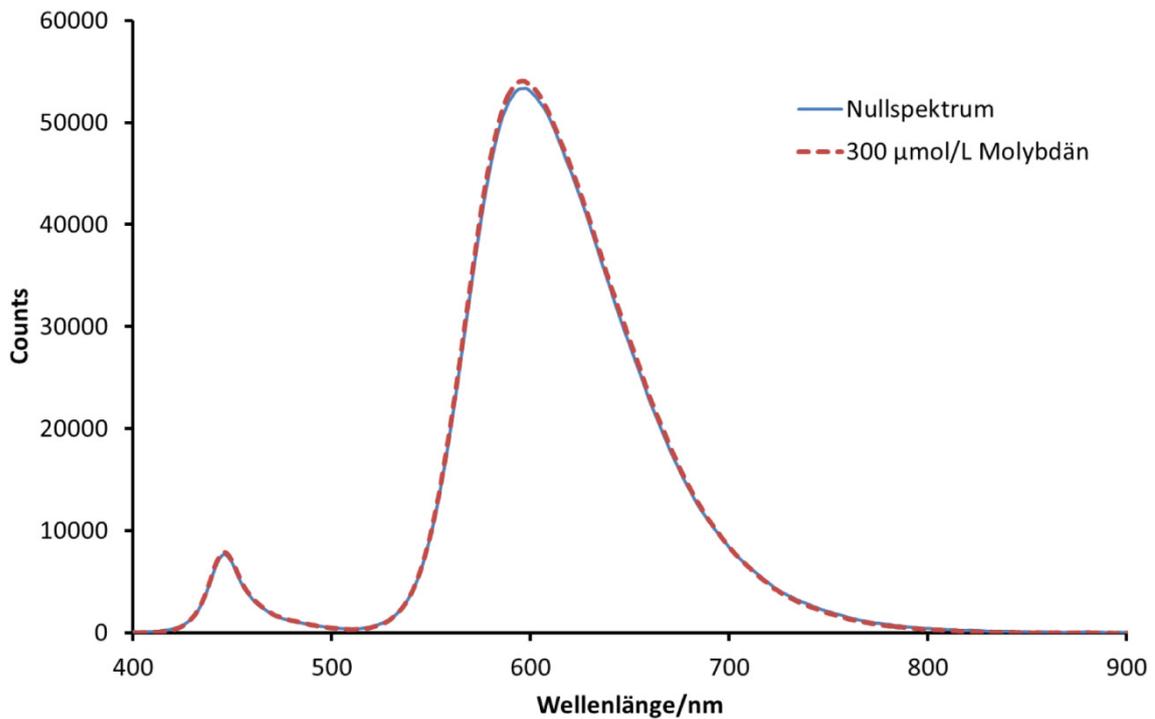


Abbildung 76: Spektrum eines sauerstofffreien Fluorophor-Elektrolyten vor und nach Zugabe von 300 $\mu\text{mol/L}$ Molybdän als Natriummolybdat. Es findet keine Fluoreszenzlöschung statt.

5.4.7 Ladungsausbeute in Nitrat-Elektrolyt

Die Bestimmung der Ladungsausbeute erfolgte nach den in den Kapiteln 5.4.4 und 5.4.5 beschriebenen Methoden für Molybdän, der Sauerstoff wurde über Fluoreszenzlöschung ermittelt. Das Ergebnis ist in Abbildung 77 dargestellt. Unterhalb von 10 A/cm^2 ist keine Sauerstoffentwicklung zu erkennen. Die Ausbeute bei höheren Stromdichten liegt unter 10%. Die restliche Ladung wird der Auflösung von Molybdän als Molybdän(VI) zugeschrieben, die photometrisch nachgewiesen wurde. Experiment und Rechnung nach Faraday stimmen sehr gut überein. Der Fehler zwischen elektrochemisch möglicher und tatsächlich gefundener Menge ist $< 1\%$ für beide Prozesse. Daher ist eindeutig, dass Molybdän in der Oxidationsstufe (VI) in Lösung geht.

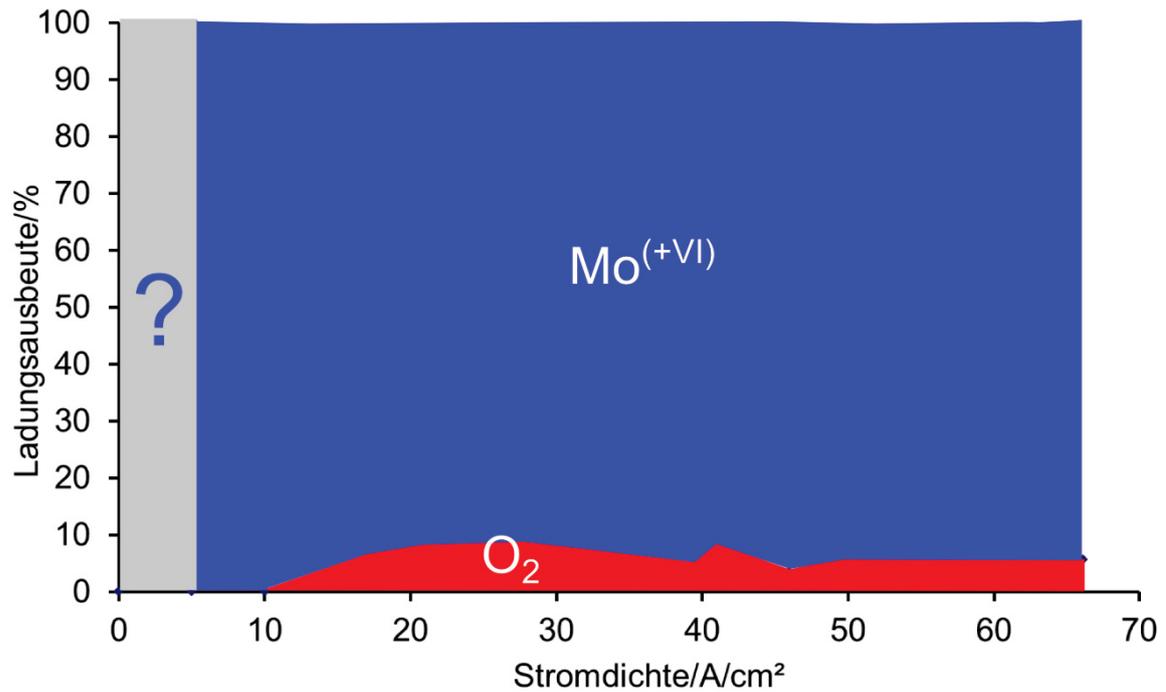


Abbildung 77: Ladungsausbeute für Molybdän in Natriumnitrat-Elektrolyt. Der Sauerstoff wurde durch Fluoreszenzlöschung bestimmt, die Molybdänmenge durch photometrischen Nachweis mit Alizarin S Rot. Es resultiert eine vollständige Auflösung von Molybdän mit der Oxidationsstufen (VI).

5.4.8 Ladungsausbeute in Chlorid-Elektrolyt

Analog der Untersuchungen in Nitrat wurde die Molybdänmenge in Chlorid-Elektrolyten bestimmt. Die gefundene Sauerstoffmenge ist noch deutlich kleiner als im Nitrat-Elektrolyt (< 3%). Da auch Chlor auf die Fluoreszenzlöschung reagiert, könnte es sich bei den geringen Mengen auch um Chlor handeln. Da Molybdän keine Wechselwirkungen im Nachweis (Kapitel 4.3.1) zeigte, wurde der Chlornachweis zwar durchgeführt, die Produktmenge war jedoch zu gering, falls Chlor vorläge. Es liegt ein System vor, bei dem fast die vollständige Ladung in eine Metallauflösung übergeht (Abbildung 78). Weder Chlorgas noch Chlor als Natriumhypochlorit störten den Nachweis von Molybdän mit Alizarin Rot S.

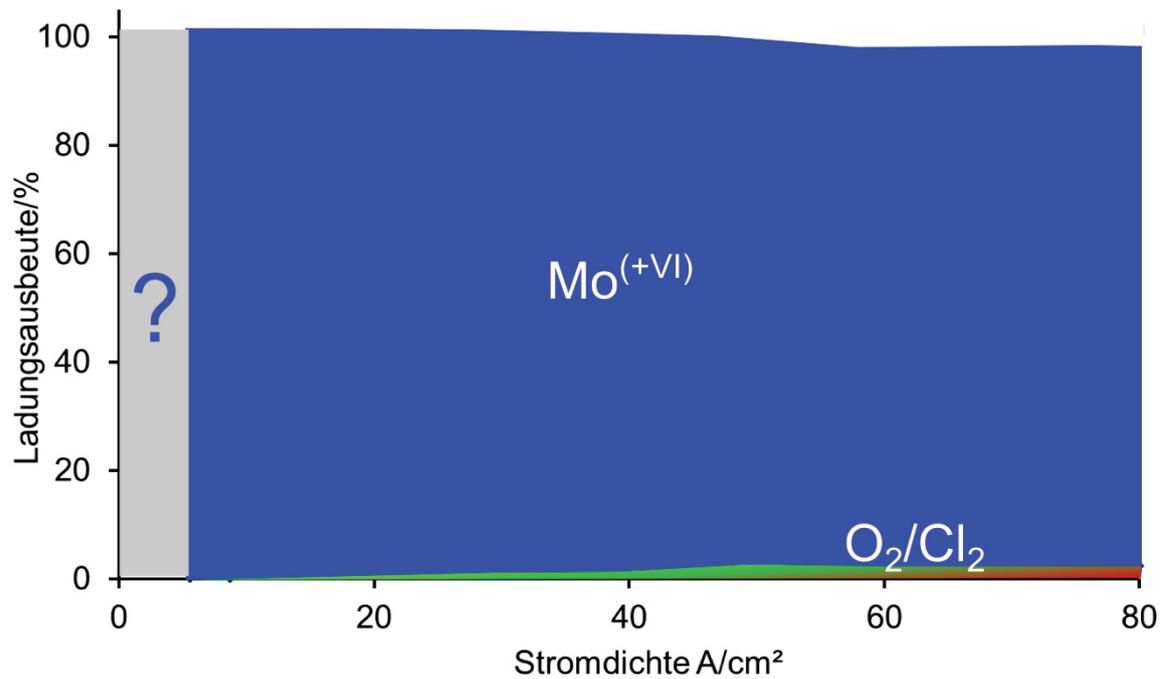


Abbildung 78: Ladungsausbeute für Molybdän in Natriumchlorid-Elektrolyt. Der Sauerstoff wurde durch Fluoreszenzlöschung bestimmt, die Molybdänmenge durch photometrischen Nachweis mit Alizarin S Rot. Es resultiert eine vollständige Auflösung von Molybdän in der Oxidationsstufe (VI).

5.4.9 Modellvorstellung

Molybdän liegt also passiv vor und ist von einer dünnen Schicht MoO₃ bedeckt. Während der Auflösung bei hohen Stromdichten löst sich das Oxid wie üblich auf und neues Oxid wird nachgebildet. Dadurch dringt formal das Oxid in das Metall unter transpassiver Auflösung ein (Abbildung 79). Sauerstoff entsteht nur in geringen Mengen in Natriumnitrat-Elektrolyten, Sauerstoff oder Chlor nur in Spuren im Chlorid-Elektrolyten.

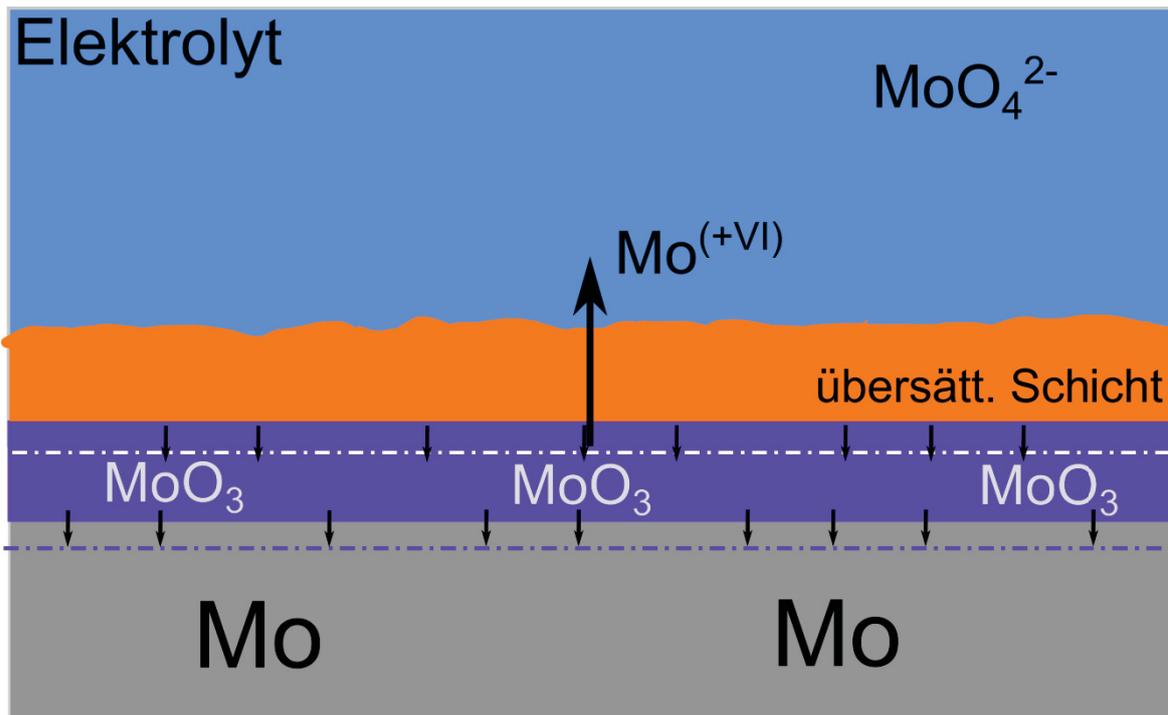


Abbildung 79: Modellvorstellung über das elektrochemische Verhalten von Molybdän bei hohen Stromdichten

5.4.10 Molybdäncarbid

Bei Molybdäncarbid wurde die aufgelöste Molybdänmenge als Mo(VI) angenommen. Nach Abzug der Sauerstoffmenge wurde die restliche Ladung einer Kohlenstoffauflösung zugeschrieben. Wie sich zeigt, entspricht dies lediglich 10 % der Gesamtladung. Geht man davon aus, dass die Zusammensetzung der Probe der Formel Mo_2C entspricht, sollte halb so viel Kohlenstoff wie Molybdän aufgelöst werden. Damit schwankt die Ladungszahl des Kohlenstoffs über den gesamten Stromdichtebereich zwischen 1 und 1,5. Dies würde bedeuten, dass Kohlenstoff zu 50 % als reines Element und zu 50 % als Kohlenmonoxid in Lösung geht. Kompliziertere Zusammensetzungen sind aber auch möglich, z.B. Gemische aus CO_2 , CO und C (Abbildung 80).

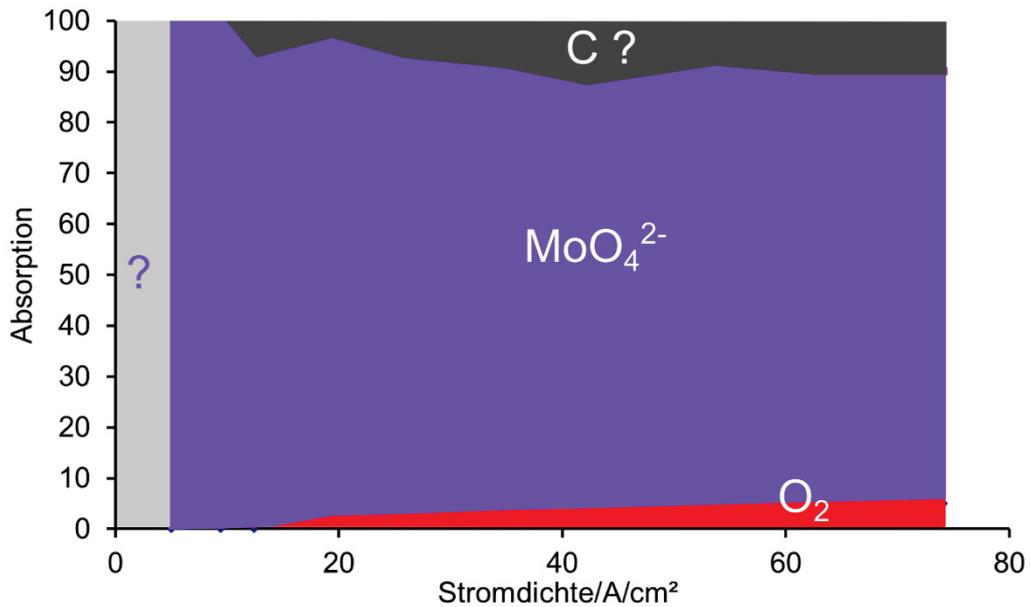


Abbildung 80: Ladungsausbeute für Molybdäncarbid in Natriumnitrat-Elektrolyt. Sauerstoff wurde durch Fluoreszenzlöschung bestimmt, die Molybdänmenge durch photometrischen Nachweis mit Alizarin S Rot, wobei von einer Ladungszahl von +6 ausgegangen wird. Die Restladung wird dem Kohlenstoff zugesprochen.

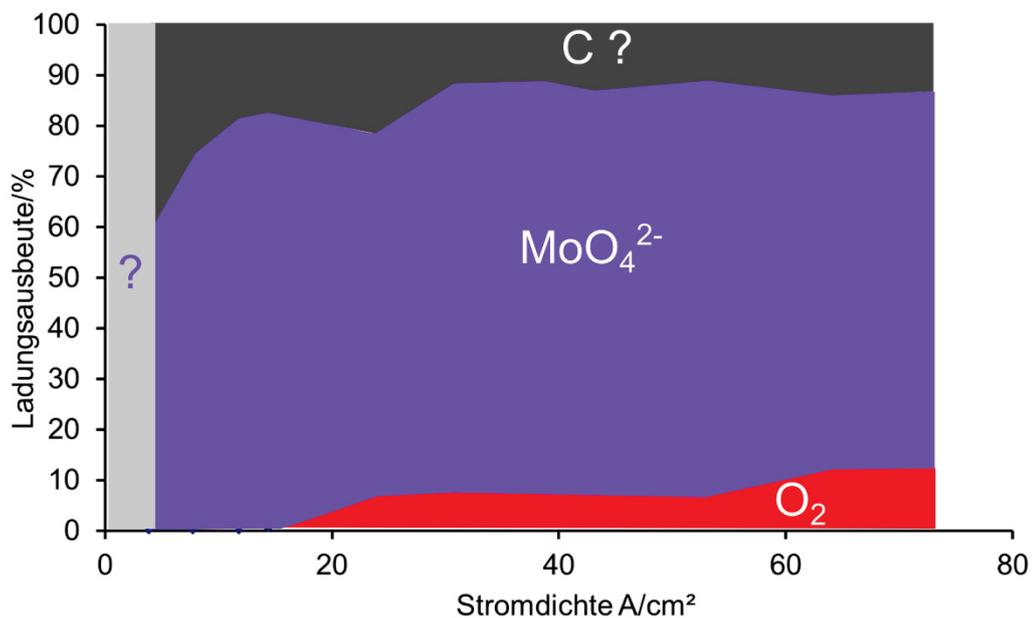


Abbildung 81: Ladungsausbeute für Molybdäncarbid in Natriumchlorid-Elektrolyt. Der Sauerstoff wurde durch Fluoreszenzlöschung bestimmt, die Molybdänmenge durch photometrischen Nachweis mit Alizarin S Rot, wobei von einer Ladungszahl von +6 ausgegangen wird. Die Restladung wird dem Kohlenstoff zugesprochen.

Im Natriumchlorid-Elektrolyten ergibt sich ein etwas anderes Bild (Abbildung 81). Bei kleinen Stromdichten ist die rechnerische Ladungszahl für Kohlenstoff +4, also CO_2 , die aber mit steigender Stromdichte abnimmt (Abbildung 82). Bei Stromdichten $>30 \text{ A/cm}^2$ geht der Kohlenstoff rechnerisch fast vollständig als CO in Lösung. Der Kohlenstoff scheint sich jetzt an der Oberfläche mit einer niedrigeren Oxidationszahl aufzulösen, da diese weniger Wasser verbraucht. Chlor wird nicht gefunden, daher ist nur von Sauerstoffentwicklung auszugehen.

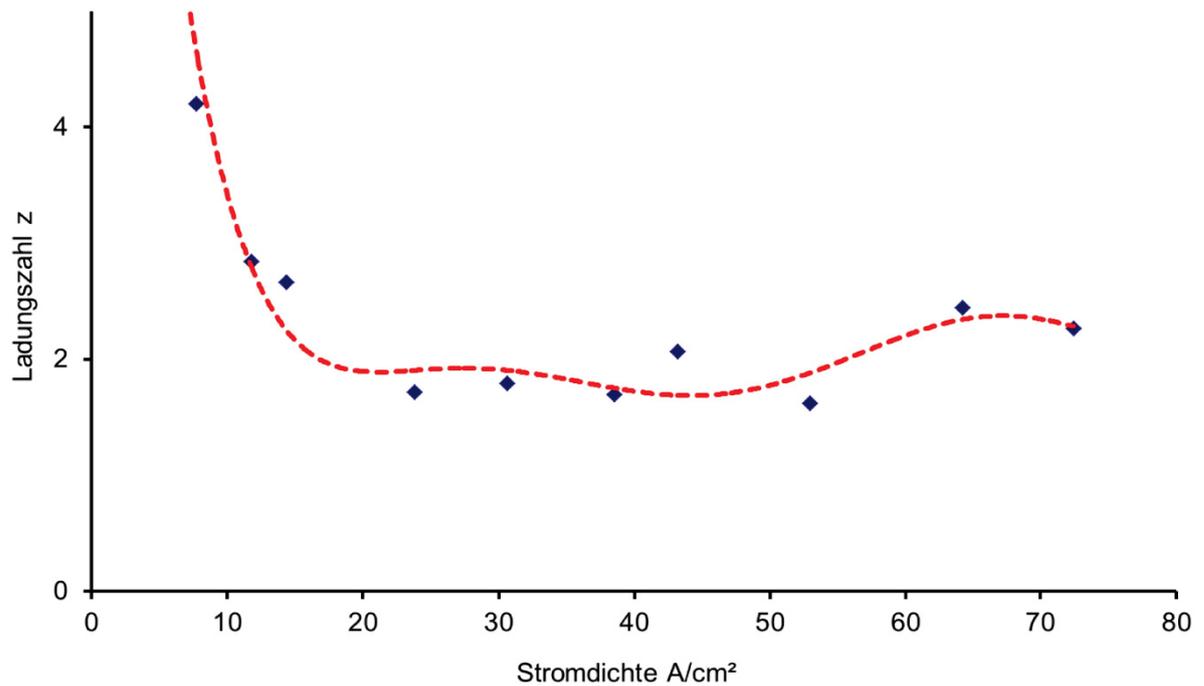


Abbildung 82: Ladungszahl in Abhängigkeit von Stromdichte, die für Mo_2C berechnet wurde in Natriumchlorid-Elektrolyt.

5.5 Untersuchungen an Vanadium

5.5.1 Gewinnung

Vanadium ist ein in der Erdkruste nicht seltenes Metall, das jedoch nicht gediegen vorkommt. Häufig, wenn auch nur in Spuren, ist es in Eisenerzen (Magnetit, Hämatit, Siderit), Tonmineralen und Basalten zu finden. Die wichtigsten Vertreter der Minerale sind monoklines Patronit (VS_4), Vanandit $Pb_5(VO_4)_3Cl$ und Carnotit $K(UO_2)(VO_4) \cdot 1,5 H_2O$. Erze, die Vanadium enthalten, werden mit Natriumchlorid oder Natriumcarbonat bei 700-850°C geröstet. Das Produkt ist Natriummetavanadat, das ausgelaugt und mit Schwefelsäure versetzt Polyvanadate bildet. Bei 700°C entsteht Vanadiumoxid (V_2O_5), welches mit Eisen, Calcium, Aluminium oder Kohlenstoff zu reinem Vanadium reduziert werden kann.



Für reinstes Vanadium kann nach dem van Arkel-de Boer- Verfahren VI_3 thermisch zersetzt werden.



5.5.2 Anodisches Verhalten

Barrado et al. [175] beschrieben fünfbindiges Vanadium in saurer Lösung. Sie beobachteten, dass anodisch Vanadium(II)- zu Vanadium(III)-Spezies oxidiert werden können, die anschließend über Vanadium(IV) zu Vanadium(V) reagieren. Alle Oxidationsstufen (bis auf I) sind somit als Auflösungsprodukte prinzipiell für Vanadium denkbar. In saurer Lösung liegt das Vanadium als VO^{2+} , stark basisch eher als VO_4^{4-} vor [176].

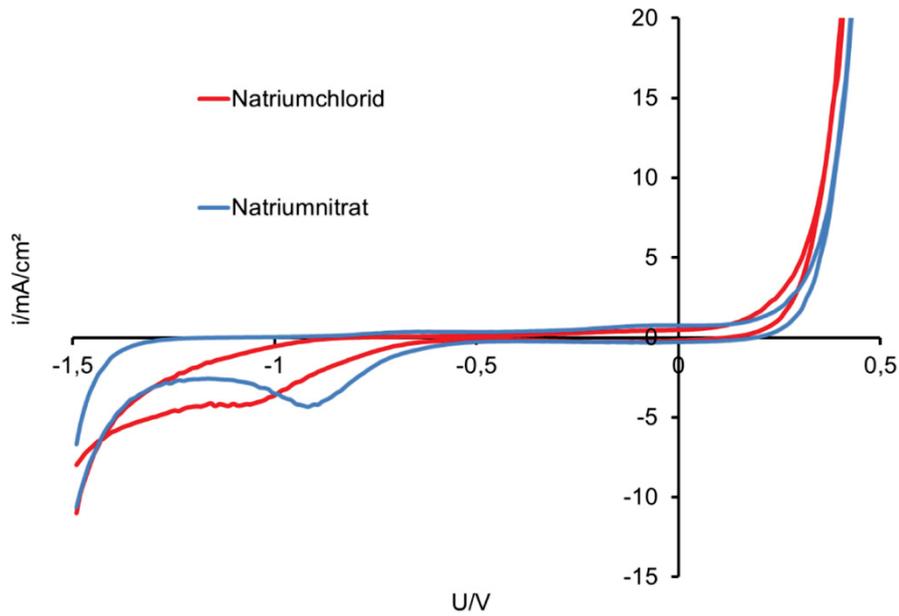


Abbildung 83: Zyklovoltammogramme auf Vanadium in Natriumnitrat (blau) und Natriumchlorid (rot) mit 100 mV/s Vorschub.

Abbildung 83 zeigt Zyklovoltammogramme auf Vanadium. Beide Elektrolyte zeigen ab 0,2 V aktive Auflösung, wobei sich in Chlorid Vanadium marginal schneller auflöst als in Nitrat. Auch bei hohen Stromdichten extrapolieren die Werte auf ca. 0,3 V bei Stromdichte Null (Abbildung 84).

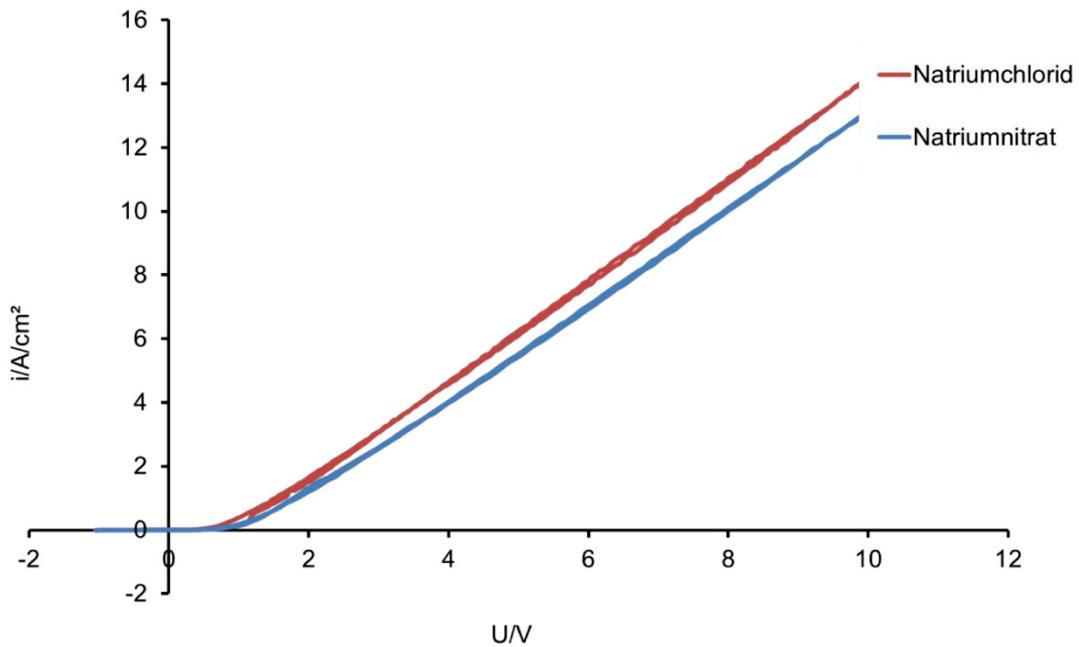


Abbildung 84: Zyklovoltammogramme auf Vanadium in Natriumnitrat- und

5.5.3 Nachweis von Vanadium in NaNO₃- und NaCl-Elektrolyten

Vanandate können prinzipiell in unterschiedlichen Oxidationsstufen (II, III, IV, V) vorliegen und müssten daher vollständig für eine quantitative Analyse nachgewiesen werden, wobei in wässriger Lösung wohl (Poly)vanandate(V) vorliegen. Das Vanadium kann durch Komplexbildung [177, 178], Oxidationswirkung [179], Absorption [180] oder katalytischen Einfluss [181-183] bestimmt werden. Viele Reaktionen mit Stoffen wie Brenzcatechinviolett [184-186], Pyridylfluoronen [187], N- Benzoylphenylhydroxylamin [188], Variamin Blau [189, 190], Maltol [191, 192] und Pyrogallol Rot [193] sind publiziert worden.

Janssen und Umland [194] stellten vier Farbstoffe (Brenzcatechinviolett, Aluminon, Eriochromcyanin R, Chromazurol S) vor, mit denen Vanandate photometrisch nachgewiesen werden können. Nur Brenzcatechinviolett und Chromazurol S schienen sich zunächst zu eignen.

In schwach saurer Lösung bilden diese mit Brenzcatechinviolett intensive Blaufärbungen, deren Intensität photometrisch bestimmt werden kann. Der Nachteil dieser Methode ist ein kurzes Messzeitfenster (20-40 min), da die Absorption mit der Zeit wieder abnimmt [195]. Die Metall-Catechin-Komplexe im wässrigen Medium müssen mit tertiären Aminen [196] (Diphenylguanidin, Tributylamin, Kollidin) oder Säuren [197, 198] extrahiert werden.

Ein sehr schneller Nachweis kann mit N, N,- diethyl-p-phenylendiamin in Gegenwart von Chloraten durchgeführt werden [199]. Die ersten Untersuchungen von Chinonen und Semichinonen wurden von Michaelis [200] durchgeführt, wobei klar wurde, dass es sich um Oxidationen handelt, bei denen ionische Radikale entstehen, die für die Farbveränderung verantwortlich sind. Vanadium spielt bei diesen Oxidationen die Rolle eines Katalysators. Werden para-Phenylendiaminderivate oxidiert, so können sie ein Elektron oder zwei Elektronen abgeben. Im ersten Fall entsteht das Semichinondiimin, im zweiten Fall das Chinondiimin.

In unvollständig oxidierten, wässrigen Lösungen liegen alle drei Spezies nebeneinander vor. Die Semichinone können somit durch Oxidation der Phenylendiaminderivate, Reduktion der Chinondiimine oder Synproportionierung beider entstehen. Die Reaktion wird dabei durch Schwermetallionen beschleunigt. In

dieser Arbeit wurde die katalytische Wirkung von Schwermetallen genutzt, um die Konzentration von Vanadium zu bestimmen. Als Farbstoff wurde N,N-dimethyl-p-phenylendiam (DMPD) eingesetzt. Als Oxidationsmittel wurde eine gesättigte Natriumchloratlösung verwendet. Abbildung 85 zeigt ein Absorptionsspektrum von einer DMPD-Lösung vor Chlorat (rot) und nach Chlorat (blau) Zugabe.

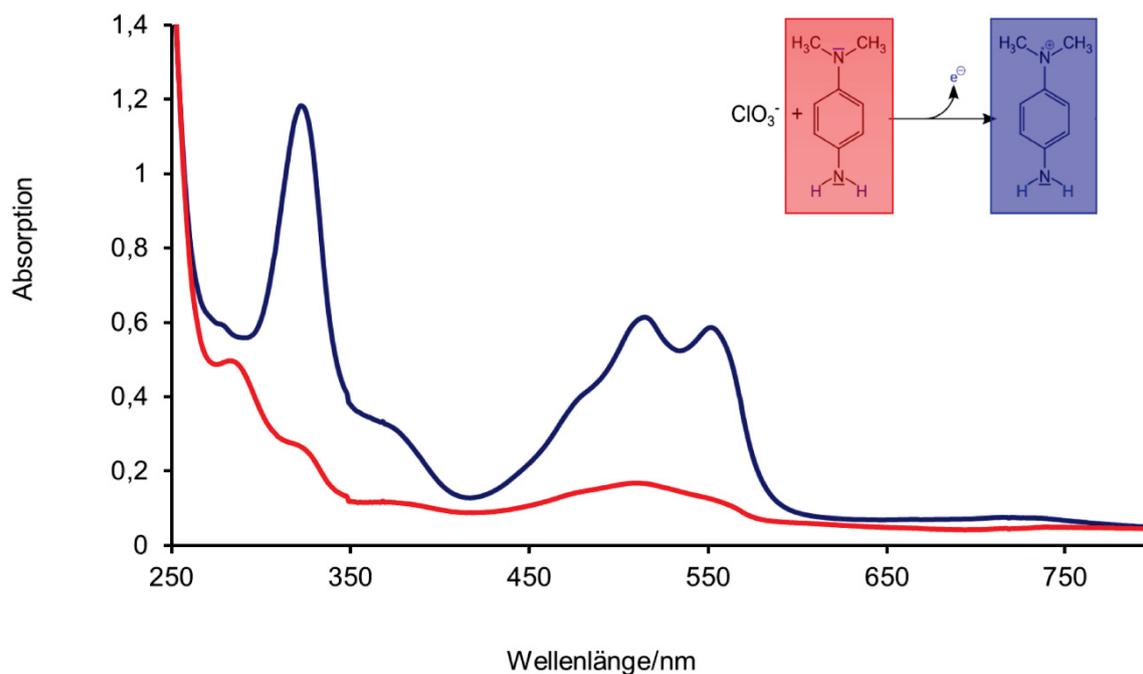


Abbildung 85: Absorptionsspektrum des DMPD Farbstoffes vor Chlorat- (rot) und nach Chlorat-Zugabe (blau). Es bildet sich das farbige Semichinon-Radikal mit drei Absorptionsmaxima.

Diese Reaktion verläuft ohne Zugabe von Schwermetallen relativ langsam. Gibt man zu einer vanadium- und chlorathaltigen Lösung DMPD in Eisessig, so liegt es zunächst fast vollständig als para-Phenylendiamin vor. Mit Chlorat reagiert es dann zum Semichinon wobei die Konzentration an Edukt abnimmt. Zusätzlich wird mit einer geringeren Reaktionskonstante das Chinondiimin gebildet. Aufgrund des Überschusses an Chlorat erreicht das Semichinon nach einiger Zeit sein Konzentrationsmaximum und nimmt aufgrund der Weiteroxidation zum Chinodiimin wieder ab (Abbildung 86).

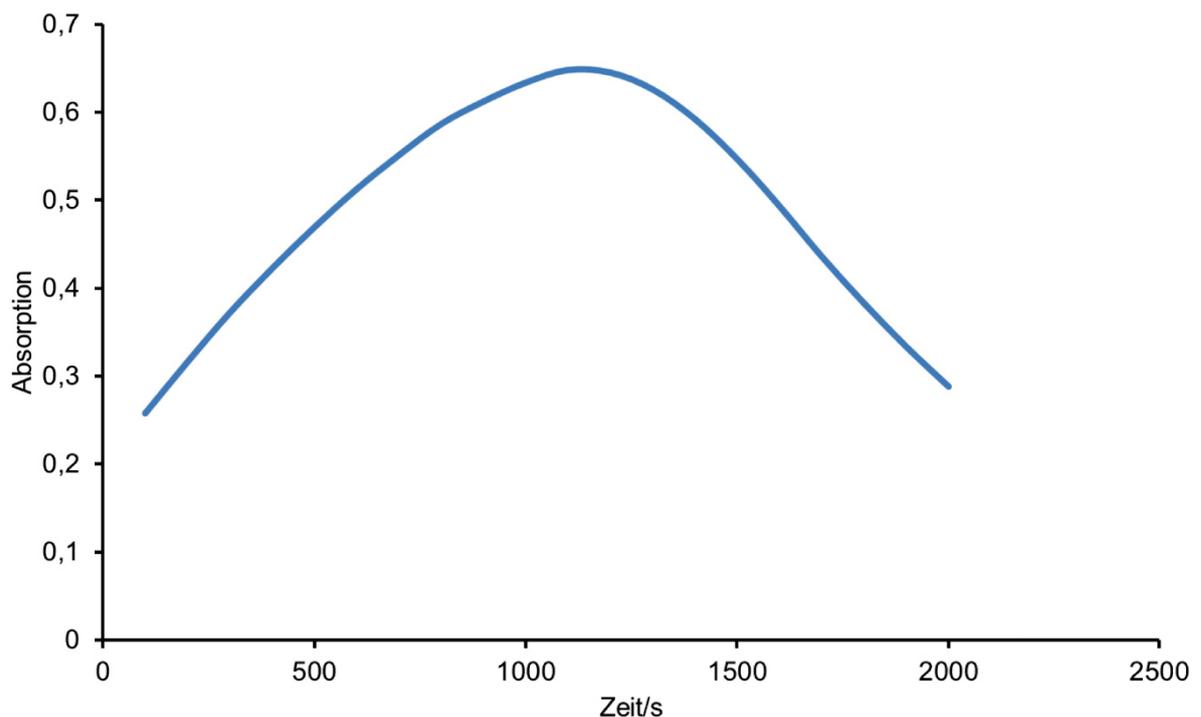


Abbildung 86: Absorption des Semichinons bei 551 nm mit 50 $\mu\text{mol/L}$

Natriummetavanadat. Nach ca. 20 min ist das Maximum erreicht. Danach sinkt das Signal wieder aufgrund des sich bildenden farblosen Chinoimins.

Nach Abschluss der Reaktion liegt der Farbstoff fast vollständig als Chinoimin vor, was an einer farblosen Lösung zu erkennen ist. Diese Gesamtreaktion ist somit nicht nur konzentrations- sondern auch zeitabhängig. Die Untersuchung der Kinetik in den ersten Sekunden dieser komplexen Reaktion wurde mit einem stopped-flow Spektrometer durchgeführt, soll aber nicht Gegenstand dieser Arbeit sein. Für weitere Details sei daher auf den ausführlichen Beitrag von Nickel verwiesen [201].

Für den Nachweis wurde nur der Start der Reaktion (0-60s) beobachtet und aus der zeitlichen Änderung der Konzentration an Farbstoff die Konzentration an Vanadium bestimmt (Abbildung 88). Dabei wurde eine 1%ige Lösung DMPD in Eisessig hergestellt. Für die gesättigte Lösung wurde Natriumchlorat aufgelöst und das überschüssige Salz abfiltriert. Für die Kalibrierung wurde Natriummetavanadat in den Konzentrationen von 5-55 $\mu\text{mol/L}$ eingesetzt. Dabei wurde 1 ml gesättigte Natriumchloratlösung mit 2 ml der definierten oder zu bestimmenden vanadiumhaltigen Lösung in eine Küvette vorgegeben. Nach Zugabe von 10 μl DMPD in Eisessig wurde die Absorptionsänderung bei 551 nm beobachtet. Der Farbstoff musste jeden Tag frisch hergestellt werden, da ältere Ansätze deutliche Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit zeigten. Weiterhin musste der Farbstoff einige Zeit

gerührt werden, um eine vollständige Auflösung zu erhalten. Bei frisch angesetzten Farbstofflösungen kam es zu deutlich niedrigen Steigungswerten. Erst nach einer Zeit von 40 min hatte der Farbstoff seine maximale Intensität (Abbildung 87), sodass sich die Steigung nicht mehr änderte. Die Stabilität des Farbstoffs lag bei einem Tag.

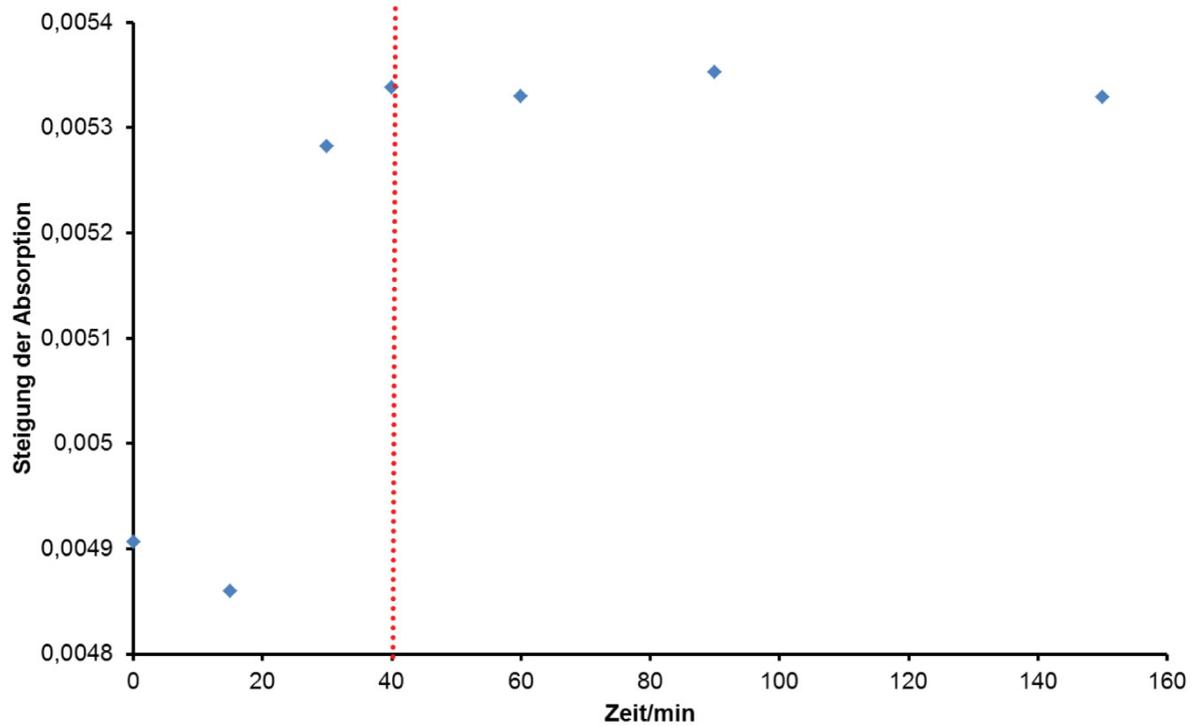


Abbildung 87: Steigung der Absorption in Abhängigkeit der Rührzeit. Als Referenz wurde stets eine frische 50 mmol/L vanadiumhaltige Lösung vorgelegt, in regelmäßigen Zeitabständen Farbstoff frisch zugegeben und die Absorption gemessen. Erst nach 40 min änderte sich die Intensität des Farbstoffs nicht mehr.

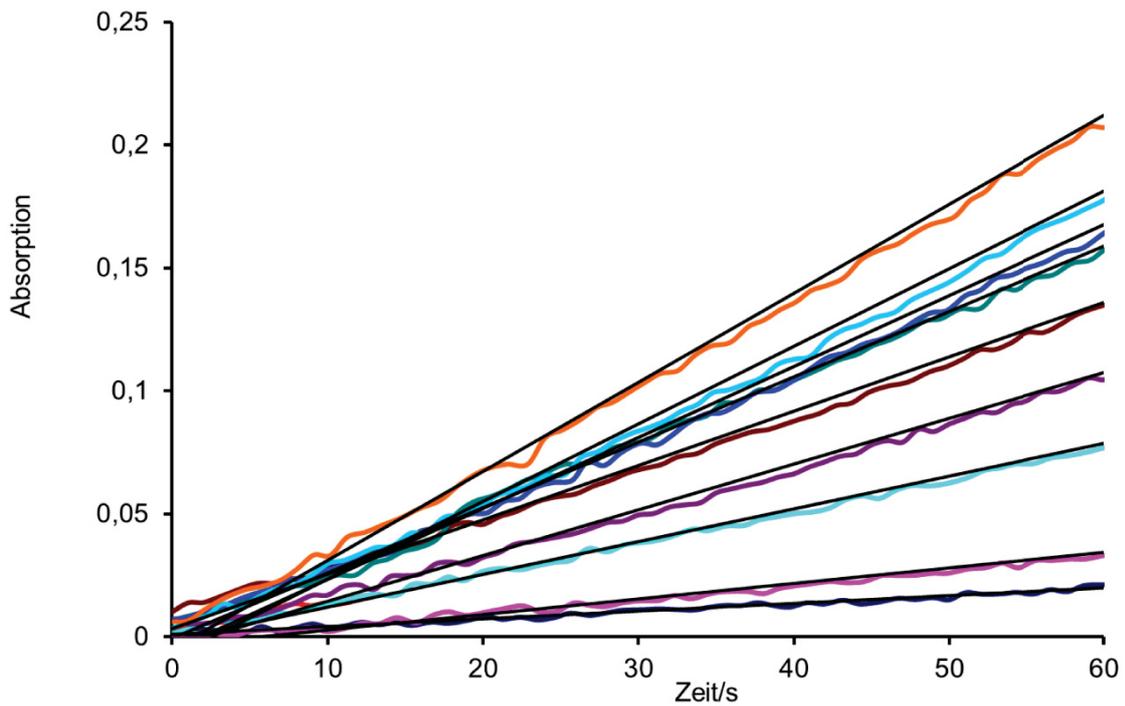


Abbildung 88: Absorptionsänderung des Farbstoffes DMPD bei 551 nm nach Zugabe von Vanadium-Ionen. Je höher die Metallkonzentration, desto höher die Steigung.

Abbildung 88 zeigt die zeitliche Änderung der Absorption in Abhängigkeit von der Konzentration an Vanadium-Ionen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist für die ersten Sekunden linear abhängig von der Vanadiumkonzentration. Daher kann die zeitliche Änderung der Absorption in den ersten 60 s verwendet werden, um die eingesetzte Konzentration zu bestimmen und eine Kalibriergerade zu erstellen (Abbildung 89).

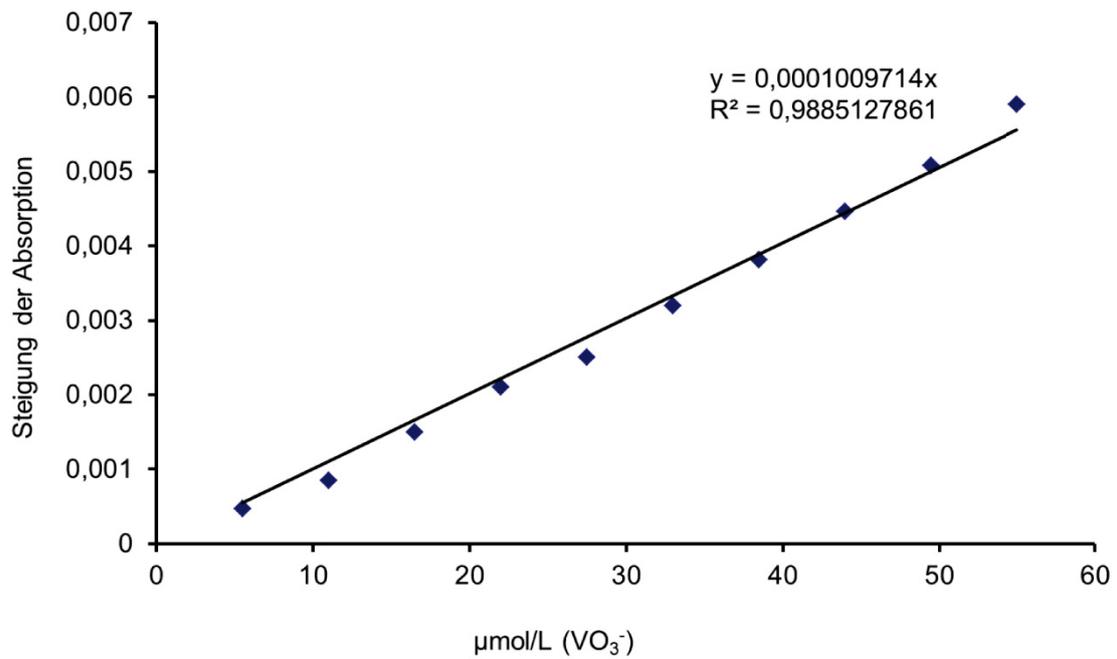


Abbildung 89: Steigung der Absorption in Abhängigkeit von der eingesetzten Vanadiummenge

5.5.4 Wechselwirkungen zwischen V(V) und Fluorophor

Die Wechselwirkungen zwischen Vanadium und Fluorophor wurden untersucht, indem zu einem sauerstofffreien fluorophorhaltigen Elektrolyten 300 µmol/L Vanadium als Natriummetavanadat hinzugegeben wurde. Eine Wechselwirkung konnte nicht gefunden werden, da keine Veränderung des Fluoreszenzspektrums stattfand.

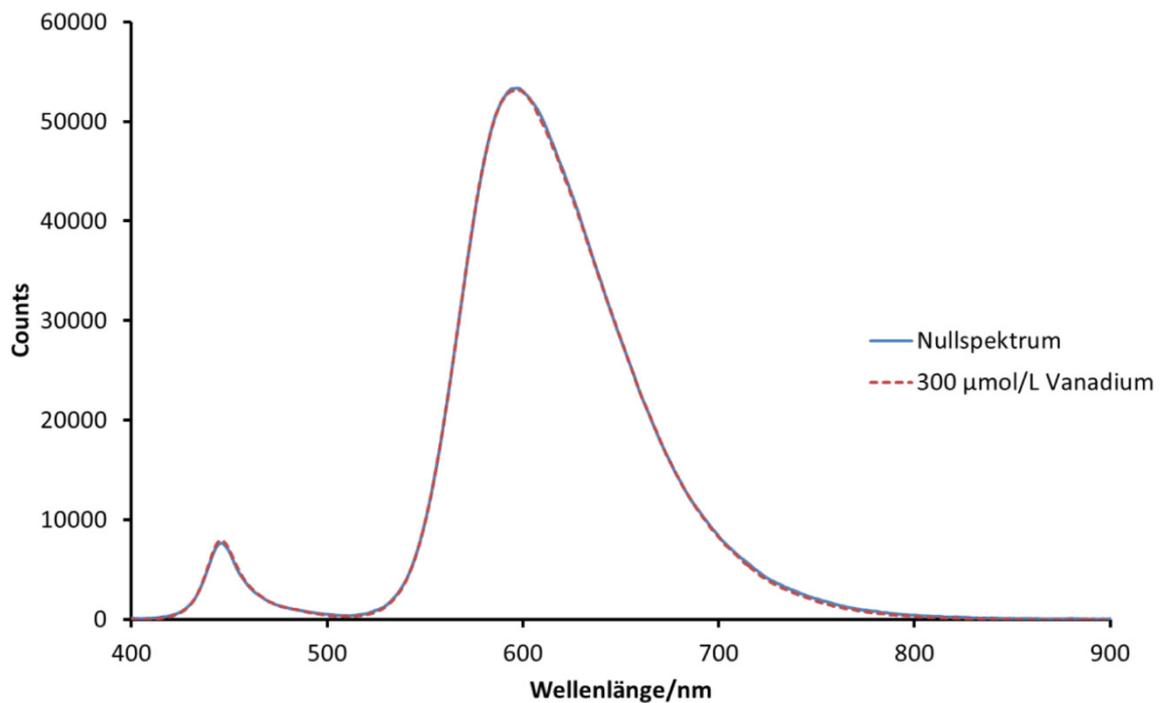


Abbildung 90: Spektrum eines sauerstofffreien Fluorophor-Elektrolyten vor und nach Zugabe von 300 µmol/L Vanadium als Natriummetavanadat. Es findet keine Änderung statt.

5.5.5 Ladungsausbeute in Nitrat-Elektrolyten

Betrachtet man das Zyklovoltamogramm (Kapitel 5.5.2) von Vanadium in Natriumnitrat-Elektrolyten, so stellt man fest, dass es sich eigentlich, wenn auch mit einer sehr dünnen Passivschicht bedeckt, auflösen sollte. Die durchgeführten Pulsexperimente zeigten jedoch ein anderes Ergebnis. Bei kleinen Potentialen < 20 V wurde tatsächlich eine Auflösung von Vanadium gefunden, die Stromdichten lagen aber an der Grenze der klassischen ECM-Bedingungen ($3-15$ A/cm²). Bei höheren Potentialen fällt die Stromdichte innerhalb der ersten Sekunde drastisch ab und es ist nur noch ein kleiner Stoffumsatz möglich (Abbildung 91). Dieser Stromabfall wird durch eine Ausfällung an der Elektrodenoberfläche verursacht. Sauerstoffentwicklung wurde während dieser Pulse durch Nachweis mit Dichlorotris(1,10-phenanthrolin)ruthenium(II)-hydrat nicht gefunden. Man kann annehmen, dass sich bei kleinen Stromdichten eine Vanadiumoxid-Spezies (V₂O₅) an der Oberfläche bildet. Bei größeren Stromdichten nimmt die Dicke der Schicht sukzessiv zu bis Ionen- und Elektronentransport unmöglich sind. Eine Erhöhung der Durchflussgeschwindigkeit verzögert dies, der gesamte Aufbau kommt aber apparativ

an seine Grenzen. Zu hohe Durchflussgeschwindigkeiten führen zu hohen Drücken an der Silikondichtung der Kapillare und zu Elektrolytverlust.

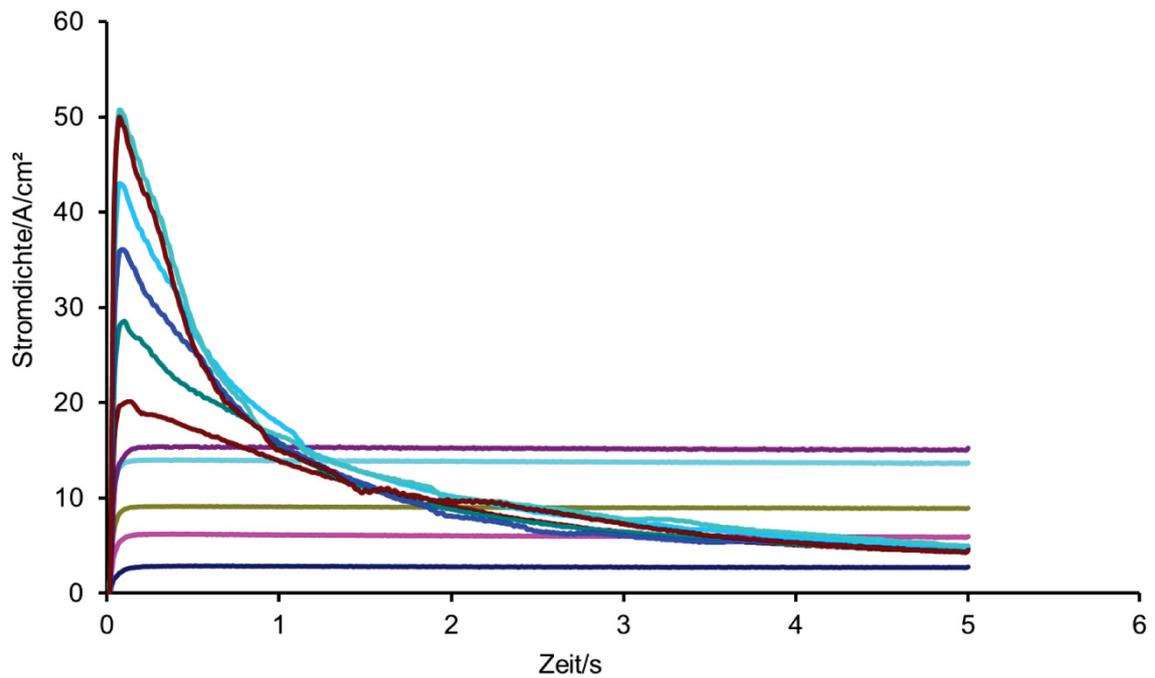


Abbildung 91: Transienten auf Vanadium im Natriumnitrat-Elektrolyten. Mit steigendem Potential nimmt der Widerstand der Schicht zu. Ab 15 A/cm^2 sinkt die Stromdichte sukzessiv ab.

5.5.6 Ladungsausbeute in Chlorid-Elektrolyten

Im Chlorid-Elektrolyten löst sich Vanadium elektrochemisch auf. Die Rechnung nach Faraday (Abbildung 92) gilt formal für die Oxidationsstufe (V).

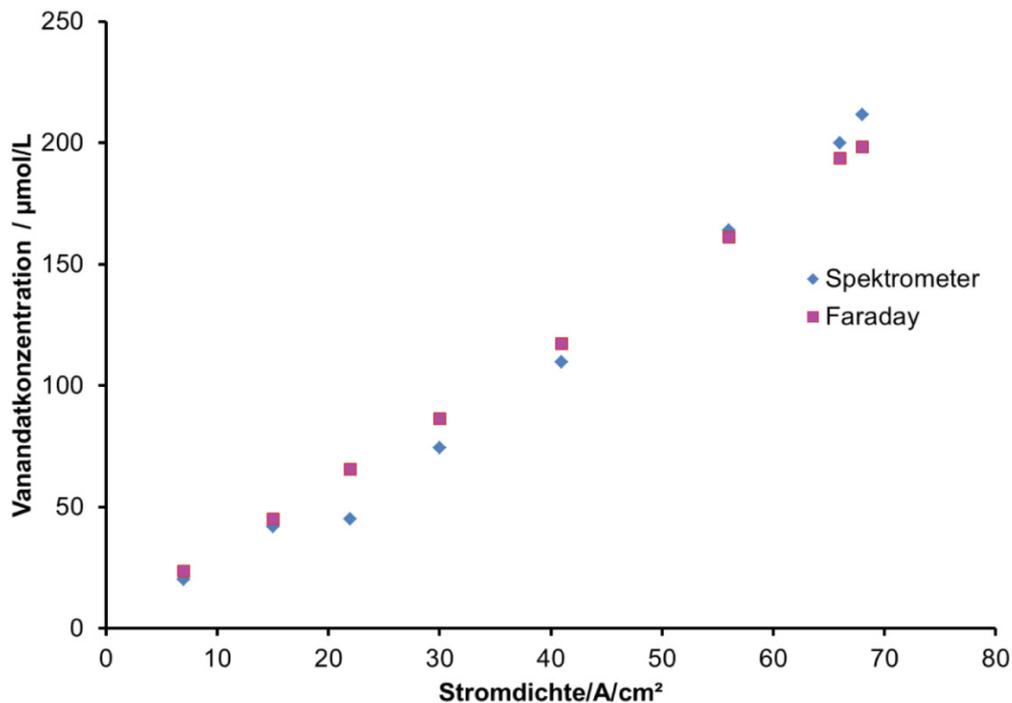


Abbildung 92: Nach Faraday berechnete Menge an Vanadium, wenn eine vollständige Auflösung als V(V) stattfindet ohne Berücksichtigung von Nebenreaktionen wie Sauerstoffentwicklung.

Aus Zyklovoltamogrammen diverser Publikationen (siehe Kapitel 5.5.2) ist bekannt, dass Vanadium in mehreren Oxidationsstufen vorliegen kann und eine mögliche Sauerstoffentwicklung als Nebenreaktion die durchschnittliche Ladungszahl für das Metall weiter erniedrigt. Bei Stromdichten $> 60 \text{ A/cm}^2$ liegt mehr Vanadium vor als nach Faraday gerechnet. Ohne Berücksichtigung von Sauerstoff ergibt sich bis zu einer Stromdichte von 25 A/cm^2 eine Ladungsausbeute von etwa 100 %.

Bei höheren Stromdichten ($> 60 \text{ A/cm}^2$) nimmt die Vanadiummenge formal auf über 100% zu (Abbildung 93). Dies könnte mehrere Gründe haben:

1. Vanadium löst sich in einer niedrigen Oxidationszahl auf.

Vanadium in der Stufe +5 ist zwar die stabilste Spezies, alle anderen Oxidationsstufen des Vanadiums sind aber prinzipiell auch denkbar. Folgend wird zwischen einer passiven Schicht (Oxidbildung) und einer aktiven Schicht (Auflösung) unterschieden.

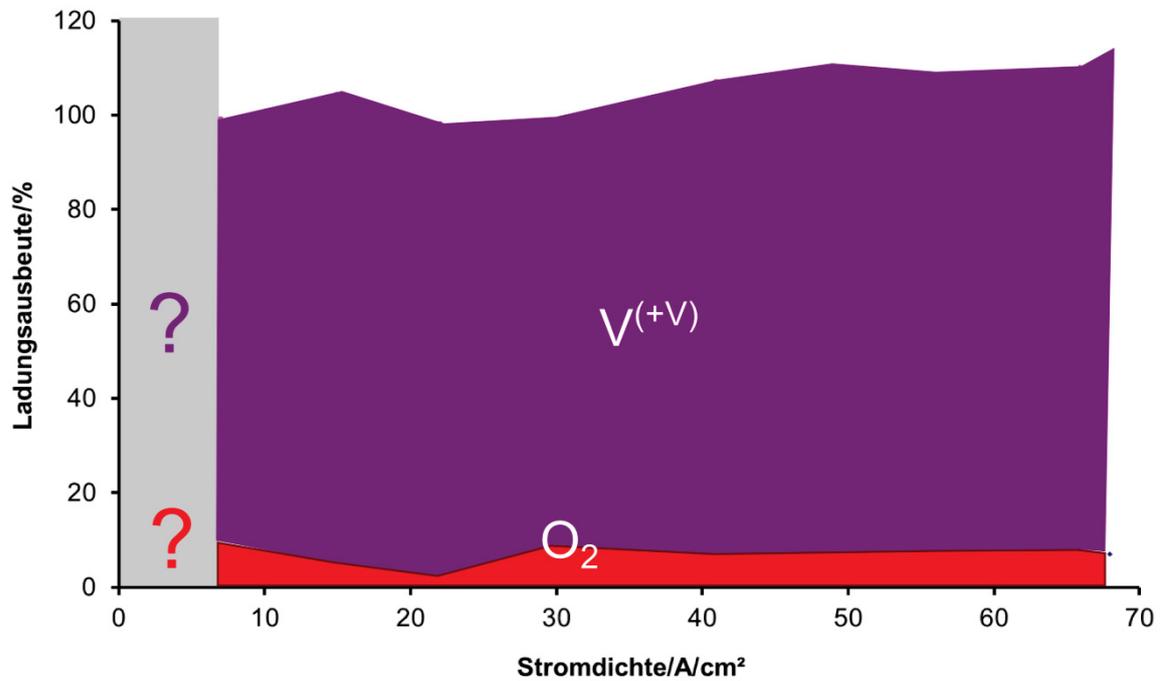


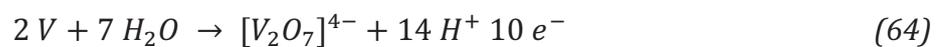
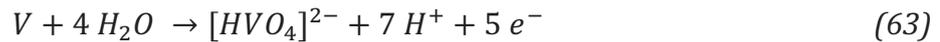
Abbildung 93: Ladungsausbeute für Vanadium in Natriumchlorid-Elektrolyt. Der Sauerstoff wurde durch Fluoreszenzlöschung bestimmt, die Vanadiummenge durch eine katalytische Reaktion mit DMPD unter der Annahme, dass die Oxidationszahl (V) bleibt. Unterhalb von 8 A/cm² sind die Produktmengen so gering, dass weder Vanadium noch Sauerstoff nachgewiesen werden können.

- Es entsteht Vanadiumdioxid (VO₂) an der Oberfläche, so würde es im stark Sauren blaue Oxovanadium(IV)-Ionen bilden.
- Es entsteht Vanadiumtrioxid an der Oberfläche, so würde es im Sauren einen grünen Komplex aus [V(H₂O)₆]³⁺ bilden, jenes wiederum mit Wasser zu VO²⁺ reagieren könnte.
- Es entsteht Vanadiummonoxid (VO) an der Oberfläche, so würde es im Sauren als violette Ion (V(H₂O)₆²⁺) in Lösung gehen.
- V geht als V³⁺ in Lösung. Diese Spezies sind nicht sehr stabil und würden durch Luftsauerstoff oxidiert werden.
- V geht direkt als V^(+II)-Spezies in Lösung.

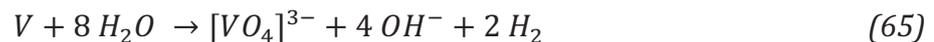
Da die Ladungsausbeute nur etwa 10 % Überschuss zeigt, wären die Produktmengen einer geringeren Oxidationszahl relativ gering und unter diesen Bedingungen nicht differenzierbar.

2. Vanadium geht chemisch in Lösung

Aktive Stellen von Vanadium gehen chemisch in Lösung. Am ehesten bilden sich Vanadium(V)-Spezies elektrochemisch

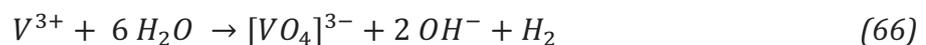


oder auch chemisch unter Wasserstoffentwicklung wie z.B.



wobei die Vanadiumspezies eher als Polyanion vorliegt, da die Monomere nur bei $pH > 13$ existieren.

Zusätzlich sind weitere niedervalente Oxidationen mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung oder mit Luftsauerstoff möglich, bis das Ion als V(V)-Ion photometrisch nachgewiesen wird, z.B.:



Ein sehr einfaches Experiment zeigt viele Zustände von Vanadium. Löst man Natriummetavanadat in Säure und Wasser liegt es anfangs als gelbes VO_2^+ Ion vor. Durch ein Reduktionsmittel (z.B. Zink) kann naszierender Wasserstoff gebildet werden, der die Vanadium(V)-Spezies zu reduzieren vermag. Es entsteht zunächst VO^{2+} anschließend $[V(H_2O)_6]^{3+}$ und weiter violettes $[V(H_2O)_6]^{2+}$.

3. Es entsteht Chlor statt Sauerstoff

Die dritte Möglichkeit ist, dass Vanadium vollständig als $V(V)$ in Lösung geht und als Nebenreaktion ausschließlich Chlor entsteht. Dies wäre über einen Chlornachweis leicht nachzuweisen, jedoch wechselwirken Vanadium-Ionen mit dem Farbstoff, sodass auch hier wie beim Chrom (Kapitel 5.3) für einen eindeutigen Nachweis über die Gasphase gearbeitet werden müsste.

5.5.7 Modellvorstellung

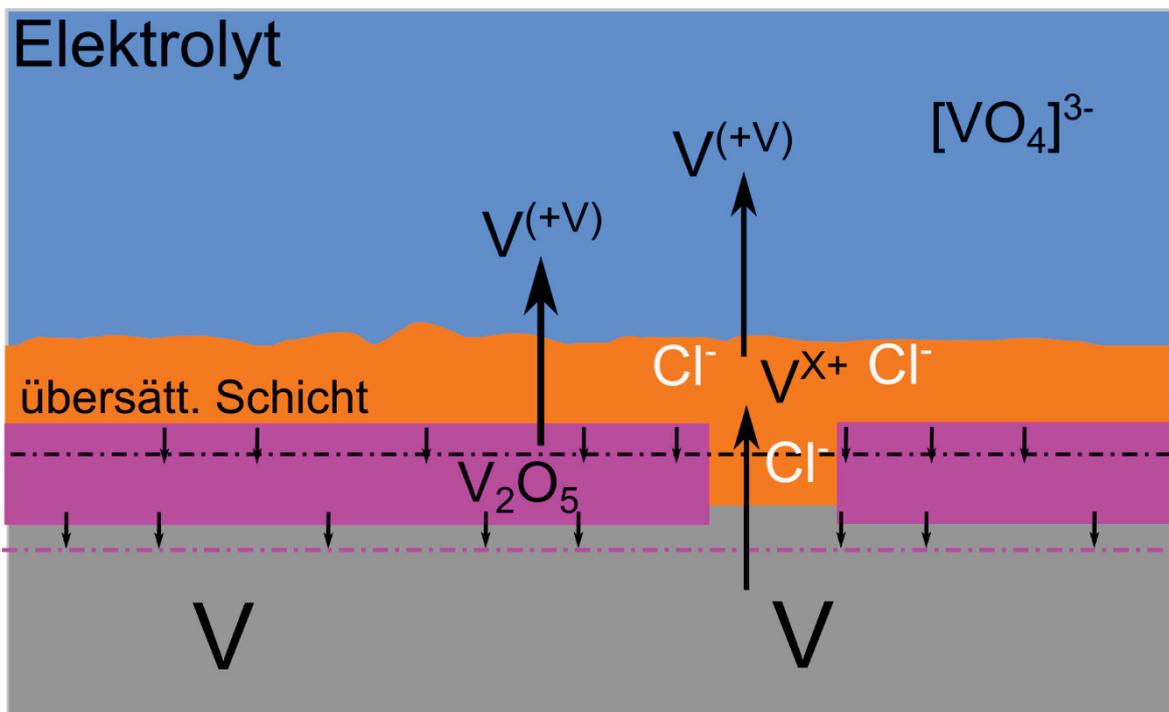


Abbildung 94: Modellvorstellung über das elektrochemische Verhalten von Vanadium bei hohen Stromdichten

Das Vanadium kann in Natriumnitrat-Elektrolyten elektrochemisch nicht aufgelöst werden. Vermutlich bildet sich eine kompakte Ausfällungsschicht, die eine weitere Auflösung verhindert (Abbildung 94). Im Chlorid-Elektrolyten korrodiert die Passivschicht stärker und es kommt zur Auflösung als $V(V)$. Bei besonders hohen Stromdichten kann eine chemische Auflösung oder der Übergang zu einer niedrigeren Oxidationszahl möglich sein. Weiter im Elektrolyten reagieren alle potentiellen Spezies zur stabilen Stufe (V), wodurch eine Differenzierung nicht mehr möglich bzw.

nachvollziehbar ist. Es entsteht entweder Sauerstoff oder Chlor als Nebenreaktion mit geringen Ausbeuten (< 10 %).

5.5.8 Vanadiumcarbid

Untersuchungen an Vanadiumcarbid wurden hinsichtlich der Sauerstoffmenge und der Vanadiummenge untersucht. Entgegen der Tatsache, dass sich reines Vanadium in Nitrat-Elektrolyt nicht auflöst, ist das Carbid durchaus löslich. Die verbleibende Restladung wurde der Auflösung von Kohlenstoff zugeschrieben. Bei der Zusammensetzung wurde von VC ausgegangen.

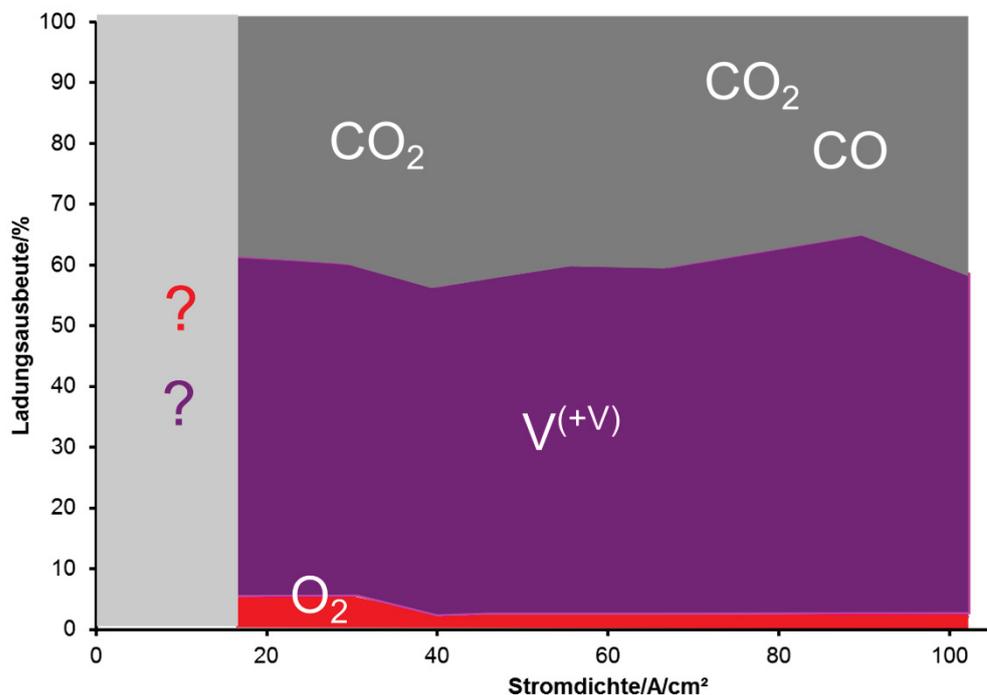


Abbildung 95: Ladungsausbeute in Abhängigkeit der Stromdichte in Natriumnitrat-Elektrolyt. Die Sauerstoffmenge wurde über Fluoreszenzlöschung bestimmt, Vanadium über eine katalytische Reaktion. Die Restladung wird dem Kohlenstoff mit einer berechneten Ladungszahl von +4 zugeschrieben.

Das Ergebnis ist eine Sauerstoffentwicklung, die < 7% und stromdichteunabhängig ist. Unter der Annahme, dass Vanadium als +5 in Lösung geht (Abbildung 95), nimmt die Ladungszahl für Kohlenstoff von +4 nach +3,5 ab. Es ist daher zu erwarten, dass sich bei kleinen Stromdichten Kohlenstoff vollständig als Kohlendioxid oxidiert wird, während bei höheren Stromdichten geringe Teile bereits als Kohlenmonoxid gelöst werden oder auch Vanadium wieder niedervalente Spezies bildet (Abbildung 96).

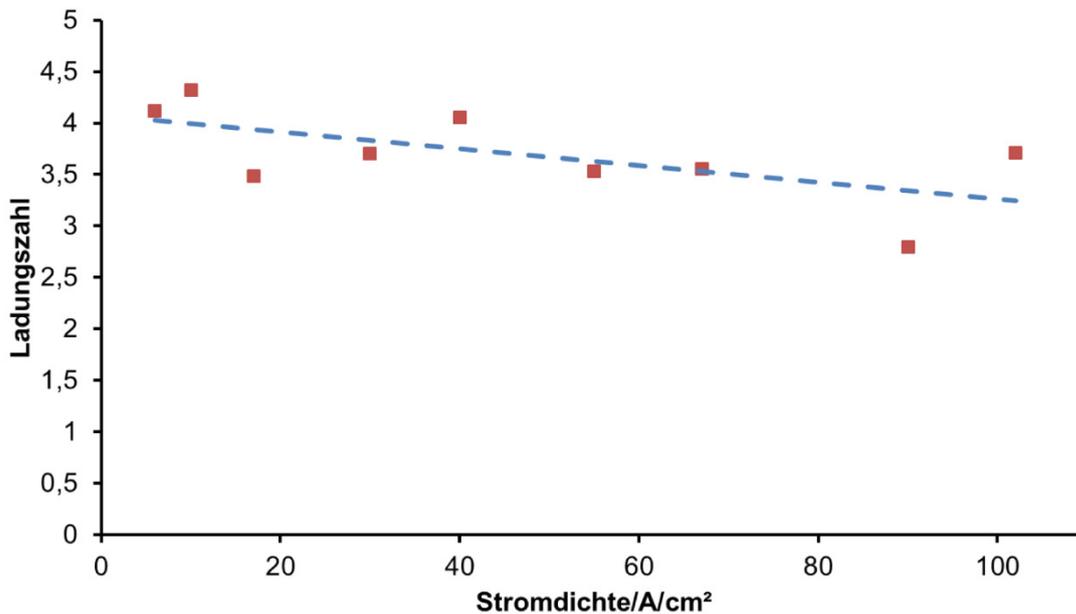


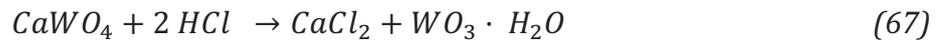
Abbildung 96: Berechnete Ladungszahl für Kohlenstoff von Vanadiumcarbid in Natriumnitrat-Elektrolyt

In Natriumchlorid-Elektrolyten entstehen, entgegen der Erwartung, große Mengen Sauerstoff (ca. 50 % der Gesamtladung). Auch hier mag dies ein Indiz für eine starke Chlorentwicklung zu sein, die fälschlicherweise dem Sauerstoff zugeordnet wird. Die Anteile an Vanadium entsprechen in etwa den Mengen, die auf dem Reinmetall gefunden wurden. In der Summe ergeben sich daher Ausbeuten > 100%, obwohl noch keine Auflösung von Kohlenstoff berücksichtigt wurde. Hier ist eine vollständige Untersuchung bezüglich Chlor, Sauerstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid notwendig. Aufgrund der sehr komplizierten Zusammensetzung wäre die Gaschromatographie oder Laser-Ramanspektroskopie eine Möglichkeit, die Produkte exakt quantitativ zu erfassen.

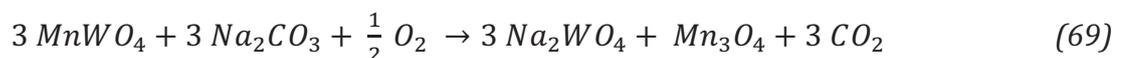
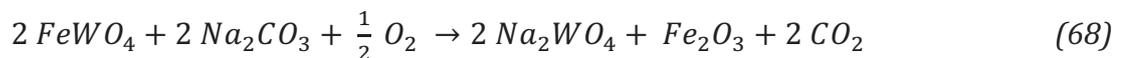
5.6 Untersuchungen an Wolfram

5.6.1 Gewinnung

Wolfram kommt in der Natur als Wolframit $(\text{Mn, Fe})\text{WO}_4$ und als Scheelit CaWO_4 vor. Für die Herstellung reinen Wolframs sind hohe Temperaturen erforderlich. Es gibt unterschiedliche Methoden die natürlichen Verbindungen aufzuschließen. Scheelit wird in der Regel mit konzentrierter Salzsäure in Wolframoxid überführt.



Wolframit hingegen wird mit Soda und Luft in das Natriumsalz überführt. Mit Natronlauge entstehen lösliche Wolframate. Die Eisen- oder Manganoxide können als Hydroxide gefällt und getrennt werden.



Mit konzentrierter Salzsäure wird das Wolframat in das Wolfram(VI)oxidhydrat überführt und entwässert. Das gewonnene Wolframoxid (WO_3) kann durch Reduktion mit Wasserstoff bei 700 -1000°C in das Element überführt werden. Das bei der Reaktion entstandene Pulver kann unter einer Wasserstoffatmosphäre bei 2000-2800°C zum reinen Metall gesintert werden [43].

5.6.2 Anodisches Verhalten

Wolfram ist technologisch ein sehr wichtiges Metall. In saurem Medium [202] passiviert Wolfram schnell unter Bildung von WO_3 , bei pH-Werten < 1 bildet sich eine WO_2^{2+} Spezies aus. Von vielen Autoren wird es als Hochfeldoxid beschrieben. Im basischen Medium [203, 204] bildet es Wolframate, die wasserlöslich sind.

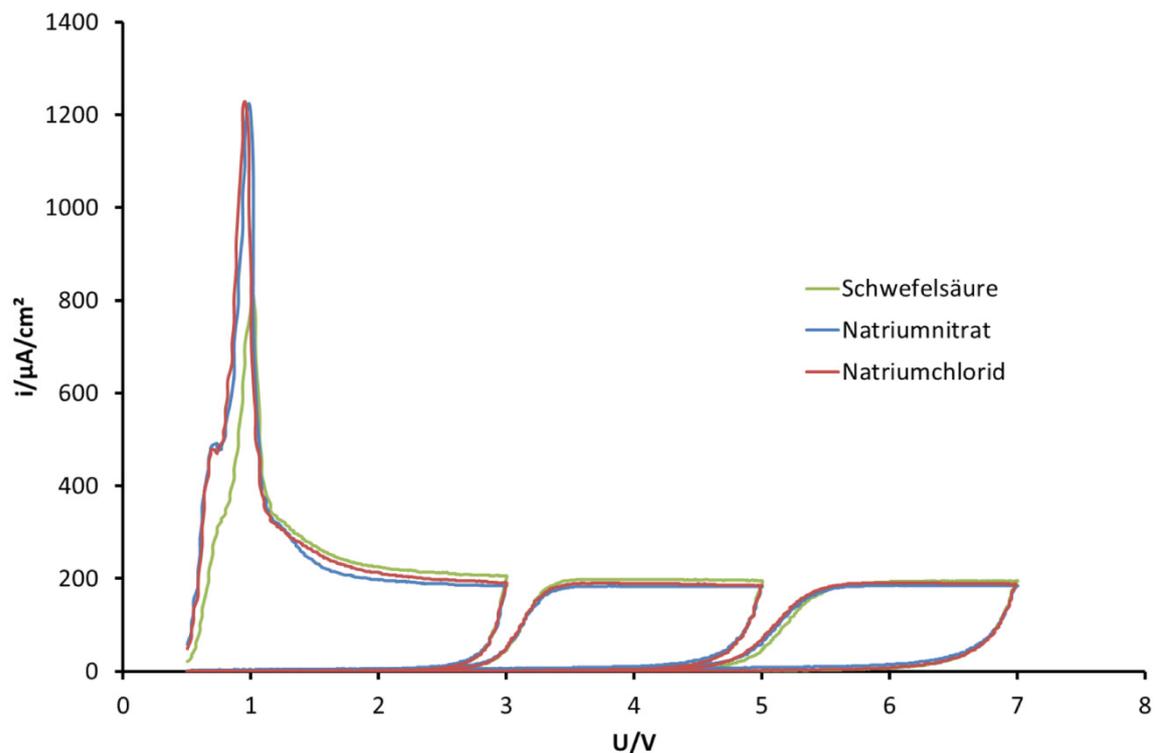


Abbildung 97:Zyklovoltamogramme eines Wolframdrahtes in Natriumnitrat (blau), Natriumchlorid (rot)und Schwefelsäure (grün). Der Verlauf ähnelt dem von Al oder Ta, was für einen typischen Charakter eines Hochfeldoxides spricht.

Abbildung 97 zeigt die Zyklovoltamogramme an einem Wolframdraht. In Schwefelsäure (2 mol/L), in Natriumnitrat und in Natriumchlorid verhält sich das Metall identisch. Nach einem „overshoot“ geht der Strom in einen konstanten Bereich (Plateaustrom) über. Die Oxidschicht wächst dann nach dem Hochfeld- Gesetz weiter.

5.6.3 Nachweis von Wolfram in Nitrat- und Chlorid-Elektrolyten

Der Nachweis von Wolfram [205] kann mit vielen Farbstoffen durchgeführt werden. So wurden die ältesten Nachweise mit Rhodamin B [206], Glykolsäure oder Glycin [207], Thiocyanat [208], Phenylfluorone [209] oder „Curcuma-Farbstoff“ [210] durchgeführt.

Der Autor hat eine einfachere Methode verwendet die, wie bei Molybdän (Kapitel 5.4.5), auch bei Wolfram funktioniert. Zunächst wurde der pH-Wert mit Natronlauge auf pH 8 gestellt. Anschließend wurde lediglich Alizarin S Rot (1 mmol/L) zu der Lösung gegeben. Die Lösungen wurden für den Nachweis mit

Alizarin S Rot explizit $> \text{pH } 7$ gestellt um Bildung von WO_3 zu vermeiden, das ausfallen würde. Als Salz zur Kalibrierung wurde Natriumwolframat-Dihydrat eingesetzt (Abbildung 98).

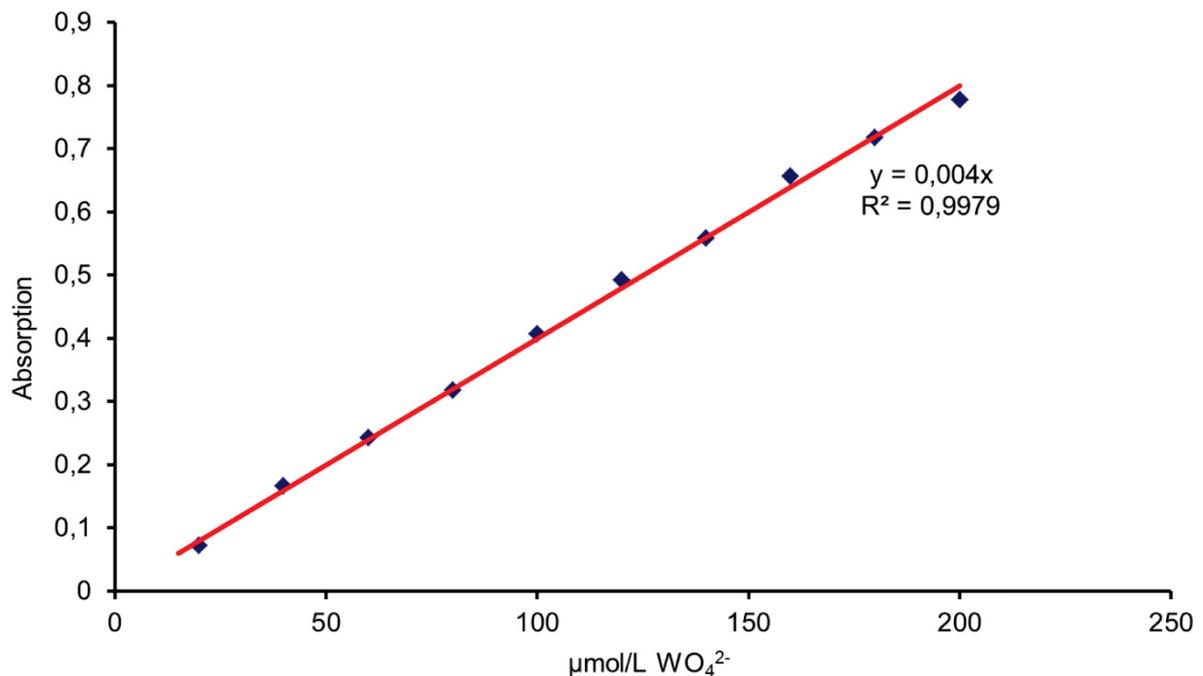


Abbildung 98: Kalibriergerade für Wolfram in Natriumnitrat-Elektrolyt mit Alizarin S Rot. Als Salz wurde Natriumwolframat Dihydrat eingesetzt. Das Absorptionsmaximum liegt bei 470 nm.

5.6.4 Ladungsausbeute in Nitrat- und Chlorid-Elektrolyten

Untersuchungen am Wolfram im Natriumchlorid- und Natriumnitrat-Elektrolyten zeigen, dass sich bis zu Potentialen von 10 V und höher eine Passivschicht bildet. Die Oxidbarriere (WO_3) ist homogen und dicht. Eine Auflösung könnte dennoch prinzipiell wie beim Aluminium möglich sein [211] oder auch nicht funktionieren wie beim Tantal (Kapitel 5.7.2).

Im Natriumnitrat-Elektrolyten ist kaum eine elektrochemische Auflösung des Metalls zu erkennen. Bei Potentialen zwischen 5 und 30 V hat der gemessene Strom einen Plateaustrom-Charakter und liegt bei ca. $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Abbildung 99). Bei höheren Potentialen nimmt der Plateaustrom zu, wobei er bei 60 V etwa $3 \text{mA}/\text{cm}^2$ erreicht. Diese hohe Stromdichte könnte auf verstärkte Korrosion hindeuten. Die vorhandene Oxidschicht wird dennoch nicht vollständig zerstört.

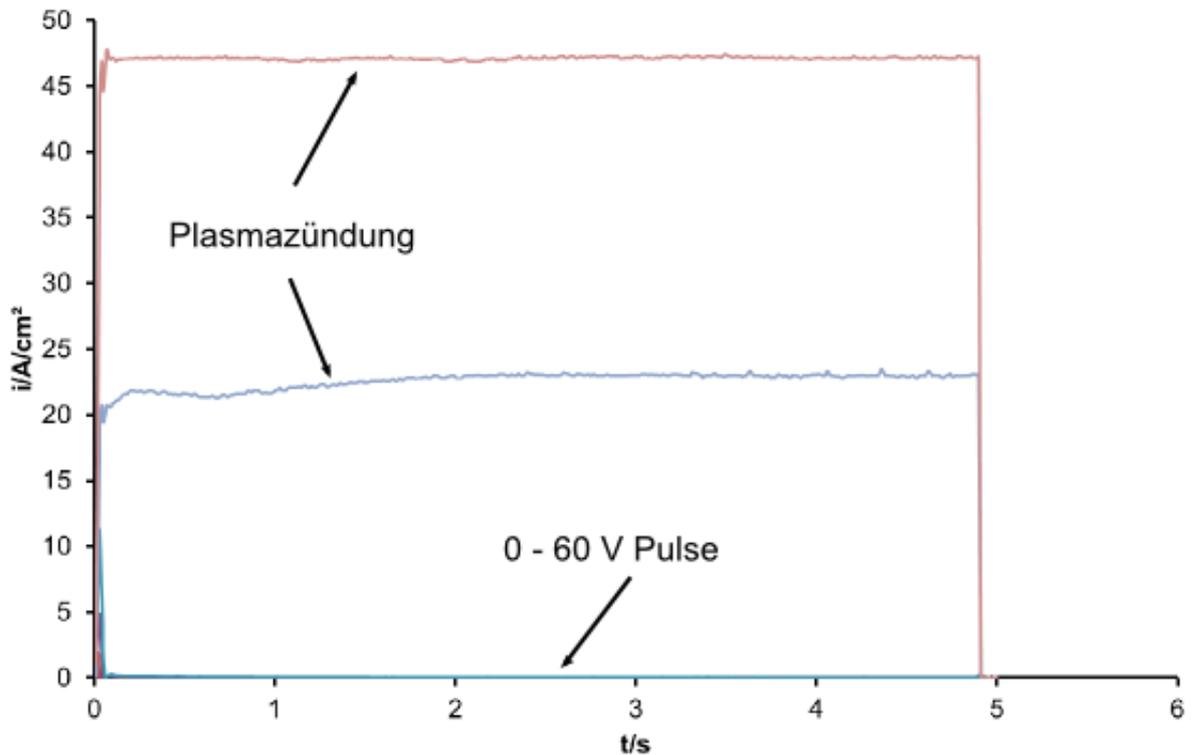


Abbildung 99: Pulse mit steigenden Potentialen auf Wolfram in Natriumnitrat. Erst ab einem Potential von 80 V zündet ein Plasma, wodurch ein hoher Strom fließt.

Bei Potentialen ab 80 V zündet ein Plasma zu erkennen durch ein grelles Licht (Abbildung 100). Der Grund ist ein Durchbruch der Oxidschicht und eine fortschreitende Metallauflösung im Plasma. Es werden dabei Stromdichten von 47 A/cm^2 erreicht. Da die Temperatur in der Kapillare sehr groß ist, verformt sich die Silikondichtung und die Kapillare wird undicht. In einigen Fällen, war sogar ein Abbrennen der Dichtung festzustellen. Wolfram lässt sich demnach im Nitrat-Elektrolyten nicht auflösen.

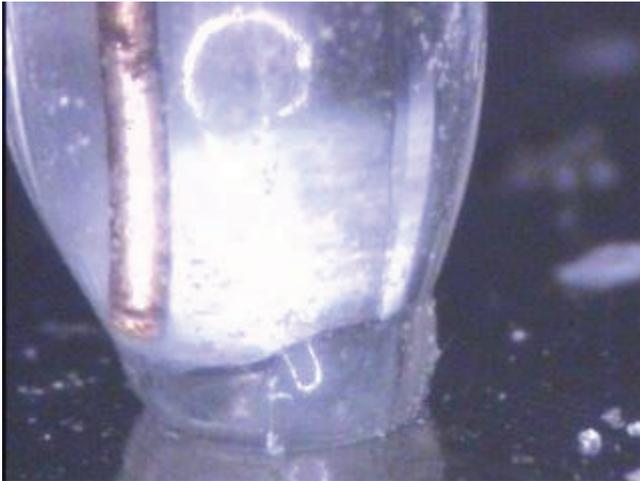


Abbildung 100: Foto der Kapillarenspitze während eines 5 s Pulses von Wolfram im Natriumnitrat-Elektrolyten. Bei 80 V zündet ein Plasma (heller Lichtfleck), da die Oxidschicht zerstört wird und Metall (unkontrolliert) in Lösung geht.

Im Chlorid-Elektrolyten dagegen findet bedingt eine elektrochemische Auflösung statt.

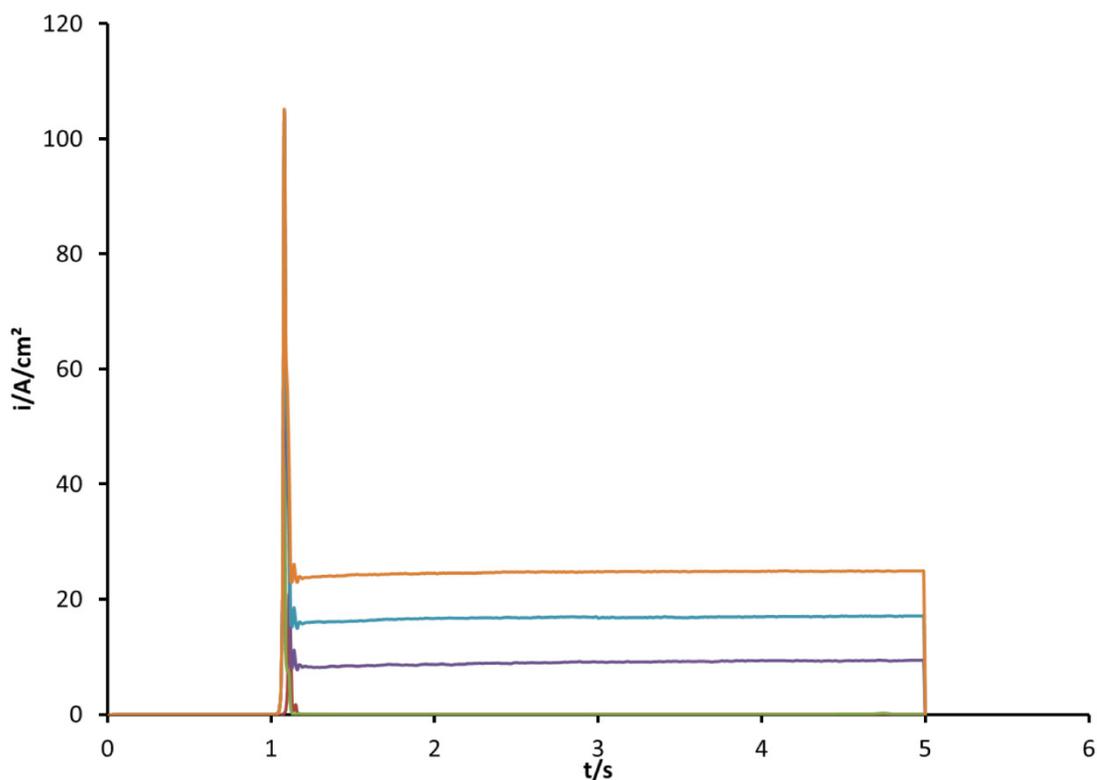


Abbildung 101: 4 s Pulse auf Wolfram im Natriumchlorid-Elektrolyten mit steigenden Potentialen. Bei Potentialen < 30V findet keine Auflösung von Wolfram statt.

Abbildung 101 zeigt 4 s Pulse auf Wolfram. Bei kleinen Potentialen findet praktisch kein Ladungsumsatz statt. Erst bei höheren Potentialen ist eine erhöhte Stromdichte zu detektieren, wobei diese konstant über die gesamten 4 s erhalten bleibt. Ein

zweites Experiment zeigt, dass nicht die Stromdichte, sondern die umgesetzte Ladung ausschlaggebend für das Einsetzen des ECM-Prozesses ist. Abbildung 102 zeigt ein Doppelpuls-Experiment auf Wolfram. Untersucht wurden dabei vier Puls-Kombinationen. Zunächst erfolgte für 5 s ein 20 V Puls, anschließend für 5 s ein 0 V Puls. In der resultierenden blauen Kurve ist kein Ladungsumsatz zu erkennen. Der zweite Puls erfolgte aus der Kombination 40 V und 0 V für je 5 s. Hierbei ist ein Stoffumsatz direkt (rote Kurve) zu erkennen. Durch numerische Integration kann die umgesetzte Ladung im ersten Puls zu 255 mC bestimmt werden. Die dritte Puls-Kombination aus 20 V und 40 V ist als grüne Kurve dargestellt. Während der ersten 5 s findet erneut praktisch kein Ladungsumsatz statt, erst in den zweiten 5 s werden erneut ca. 255 mC umgesetzt. Die letzte Kombination besteht aus einem 40 V und 20 V Puls. Entscheidend ist, dass nach dem 40 V Puls mit 20 V ebenfalls ein Ladungsumsatz stattfindet. Es ist demnach möglich, ECM-Bedingungen bei kleineren Potentialen zu erreichen. Es muss nur eine gewissen Ladung im Vorpuls umgesetzt werden, um die native Oxidschicht zu zerstören.

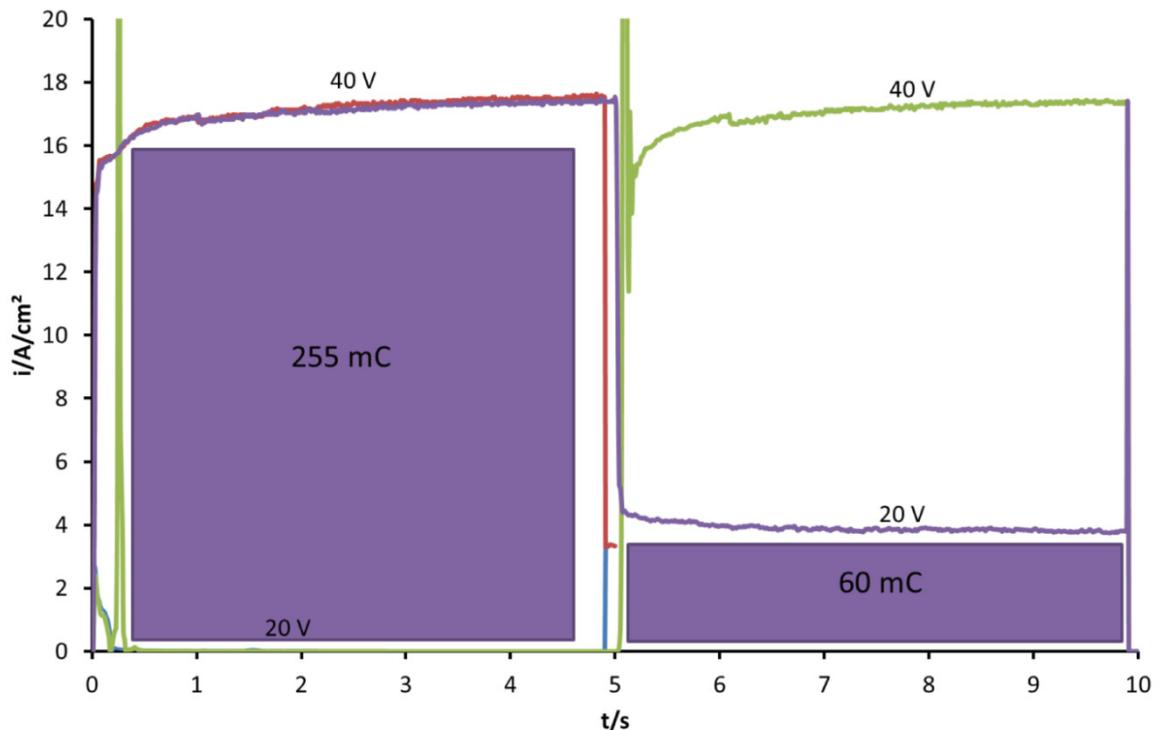


Abbildung 102: Doppelpulsexperiment auf Wolfram in Chlorid-Elektrolyten. Es wurden die Doppelpuls-Kombinationen 20 V und 0 V, 40 V und 0 V, 20V und 40V und 40 V und 20 V untersucht.

Dabei muss in den Vorpulsen nicht viel Ladung umgesetzt werden. Abbildung 103 zeigt Transienten für 5 unterschiedliche Vorpulszeiten. Bei einer Vorpulsdauer von nur 100 ms mit 40 V läuft der Prozess beim zweiten Puls (mit 20 V) weiter.

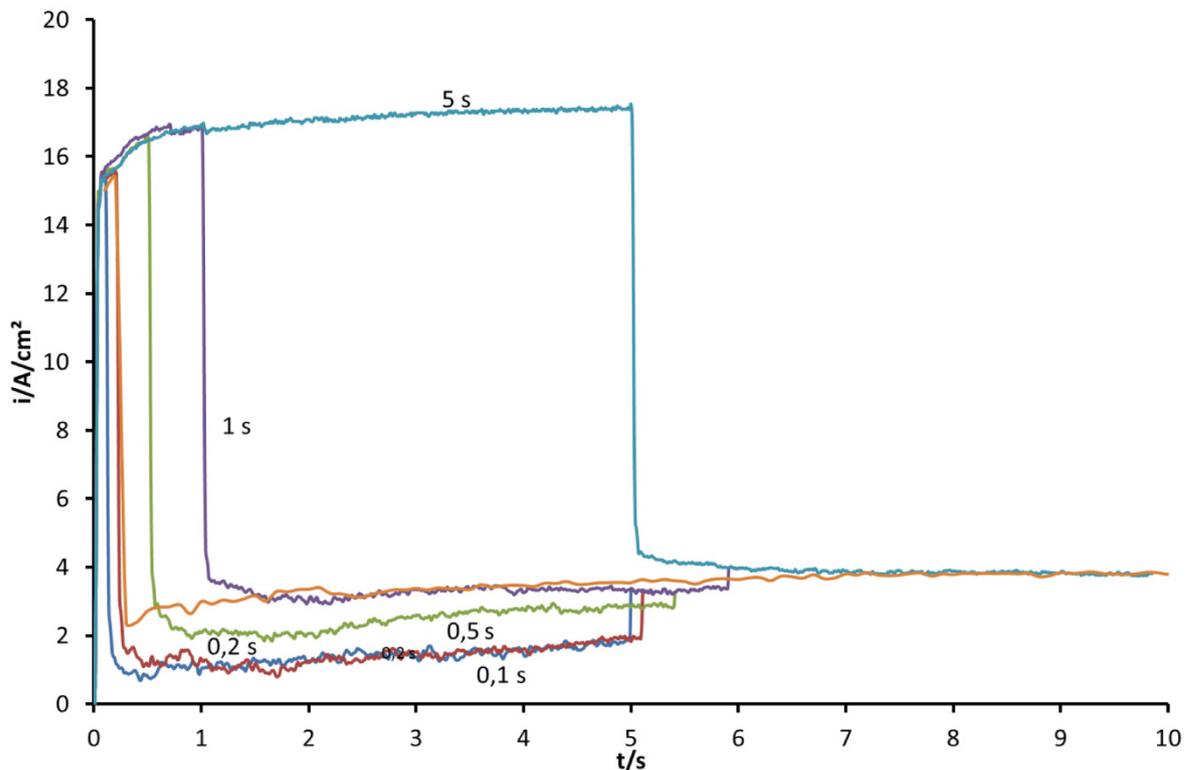


Abbildung 103: Doppelpulsexperiment auf Wolfram in Chlorid-Elektrolyten. Die Vorpulszeit wurde zwischen 0,1 s und 5 s variiert.

Für eine Untersuchung der Ladungsausbeute wurden nur Pulse >25 V durchgeführt. Wolfram wurde mit Alizarin S Rot nachgewiesen. Der pH-Wert des Elektrolyten betrug 8, sodass Wolfram vollständig als Wolframat vorlag. Der Sauerstoff wurde wie gewohnt über Fluoreszenzlöschung nachgewiesen, wobei Wolframate (überprüft mit Natriumwolframat) mit dem Fluorophor nicht wechselwirken. Chlor störte den Sauerstoffnachweis, sodass separat ein Chlornachweis durchgeführt wurde.

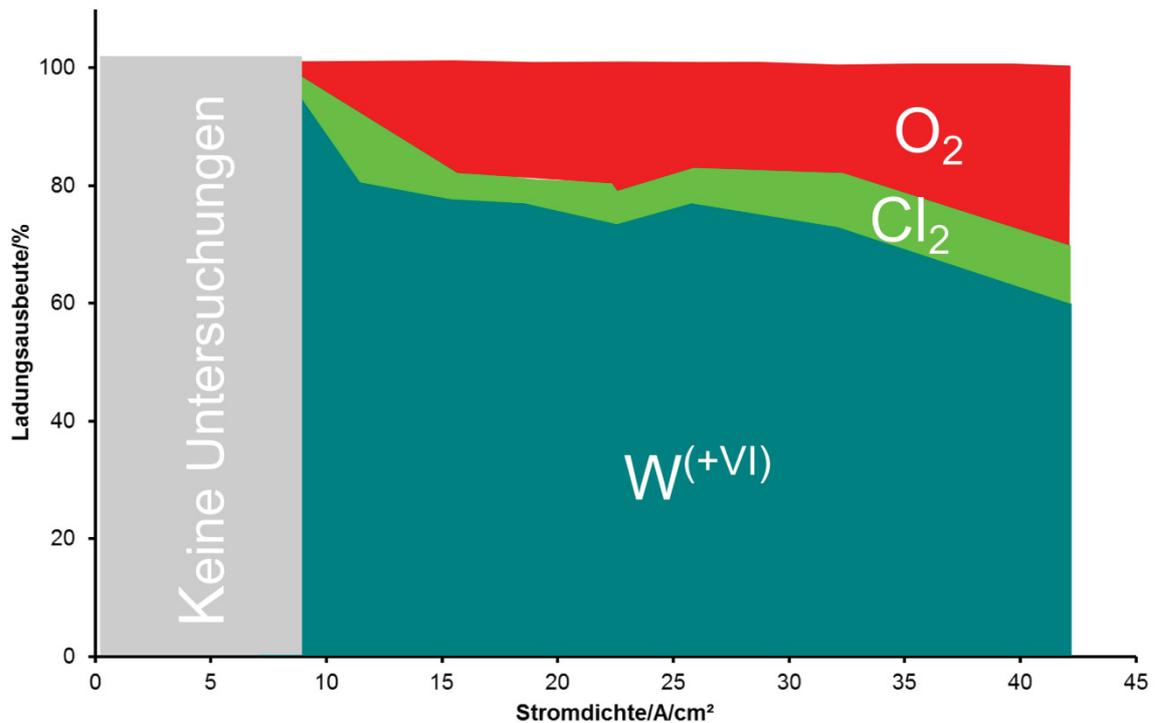


Abbildung 104: Mögliche Ladungsausbeute in Abhängigkeit der Stromdichte in Natriumchlorid-Elektrolyt. Wolfram wurde mit Alizarin S rot nachgewiesen, der Sauerstoff über Fluoreszenzlöschung, Chlor über einen Farbstoffnachweis.

Stromdichten $< 8 \text{ A/cm}^2$ (entspricht einem Potential von 20 V) können ohne Vorpuls praktisch nicht erreicht werden, daher fand eine Analyse nur in den höheren Bereichen statt. Abbildung 104 zeigt nur eine abgeschätzte Ladungsausbeute der Prozesse. Zu Beginn ist eine reine Auflösung von Wolfram als Wolframat wahrscheinlich. Bei höheren Stromdichten nimmt der Sauerstoffanteil zu und erreicht etwa 30 % der Ladungsausbeute, Chlor bildet sich parallel (5 bis 10%). Entgegen der Erfahrung, dass auf Ventilmetalen die Sauerstoffausbeuten $< 5\%$ liegen, finden sich hier deutlich größere Mengen. Erklärt werden kann dies durch eine deutlich dünnere Oxidschicht, wodurch das Tunneln von Elektronen ermöglicht und so eine Sauerstoffentwicklung begünstigt wird. Die Sauerstoffmenge wurde als Differenz zu 100 % gerechnet, da sie nicht parallel zum Chlor quantitativ nachgewiesen werden kann.

5.6.5 Modellvorstellung

Wolfram lässt sich in Natriumnitrat nicht elektrochemisch auflösen und nur mäßig in Natriumchlorid. Der Mechanismus kann durch eine dünne Oxidschicht beschrieben werden, wo Chlorentwicklung und Sauerstoffentwicklung durch Tunnelprozesse ermöglicht werden (Abbildung 105).

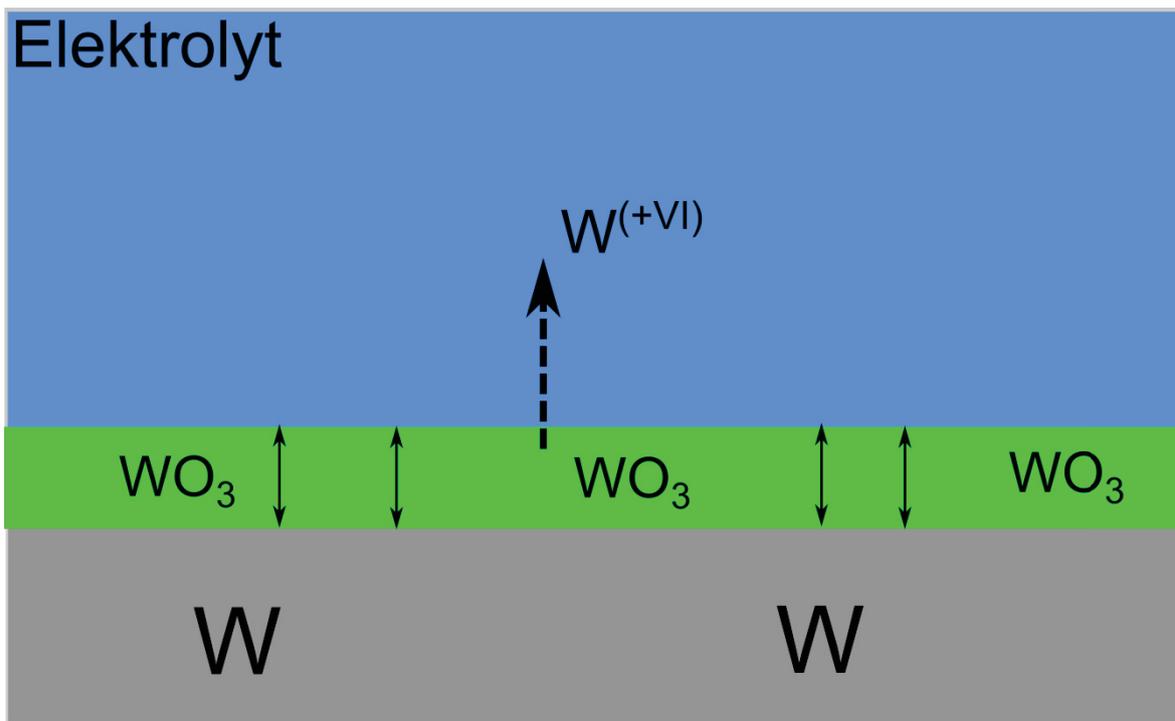


Abbildung 105: Modellvorstellung über das elektrochemische Verhalten von Wolfram bei hohen Stromdichten in Chlorid-Elektrolyten.

5.6.6 Wolframcarbid

Die Wolframcarbid-Probe der Fa. H. C. Starck bestand nur aus den zwei Elementen, was sie deutlich von industriellen Wolframcarbiden als Werkstoff unterscheidet, die 5-10 % Cobalt als Binder enthalten.

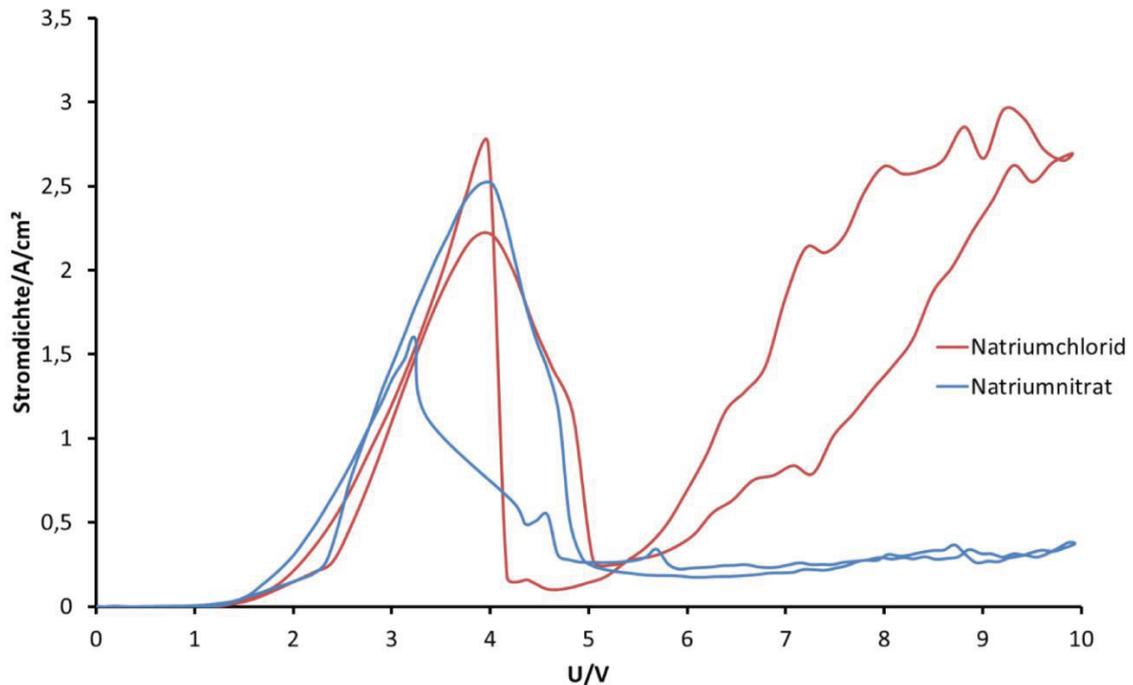


Abbildung 106: Zyklovoltamogramme von Wolframcarbid in Natriumnitrat- (blau) und Natriumchlorid-Elektrolyten (rot). Während in Nitrat eine Passivierung eintritt, löst es sich mäßig in Natriumchlorid auf.

Abbildung 106 zeigt Zyklovoltamogramme von Wolframcarbid in Natriumnitrat- und Natriumchlorid-Elektrolyten. Der Potentialabfall an der nativen Oxidschicht beträgt 1,5 V in beiden Elektrolyten. Bei höheren Potentialen steigt die Stromdichte an, bis sie bei 4 V rapide fällt, was für eine Passivierung spricht. Im Natriumnitrat-Elektrolyten bleibt die Probe passiv, wobei ein deutlich höherer Strom von $< 200 \text{ mA/cm}^2$ fließt. Die Stromdichte bei Pulsen mit hohen Potentialen nimmt in den ersten Hundert ms schnell ab und nähert sich asymptotisch den Plateaustömen (Abbildung 107) an. Im Chlorid-Elektrolyten steigt die Stromdichte sukzessiv wieder an. Die Probe wird, wenn auch nur langsam, aufgelöst.

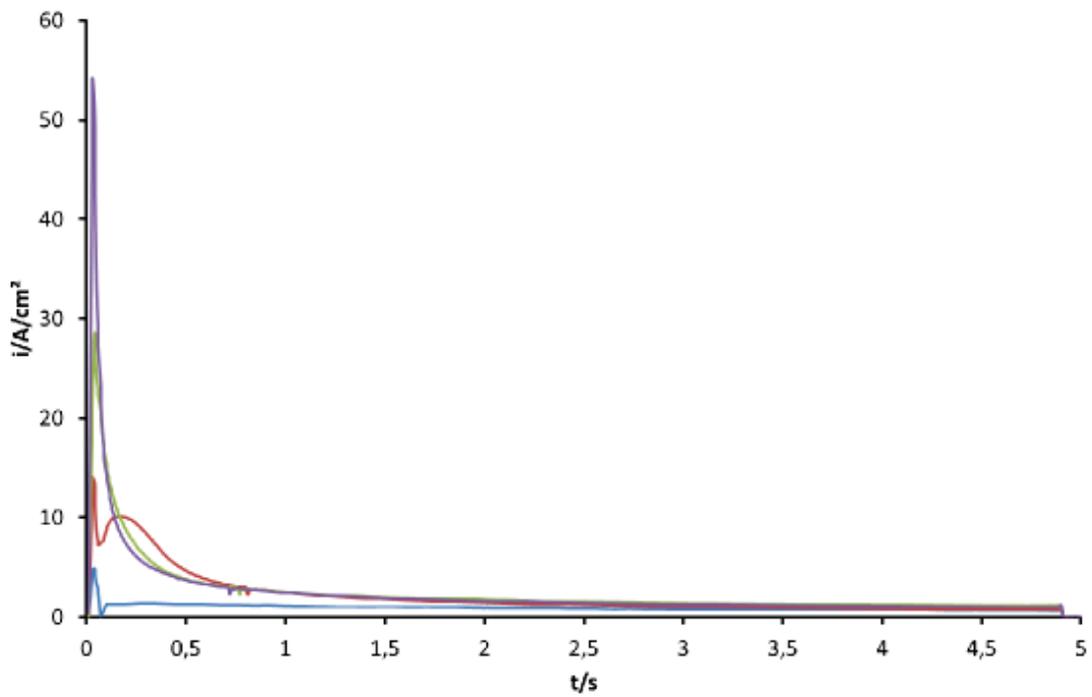


Abbildung 107: Transienten auf Wolframcarbid bei Potentialen von 5-80 V in Natriumnitrat-Elektrolyten. Eine elektrochemische Auflösung ist auch bei hohen Potentialen nicht möglich.

Im Chlorid-Elektrolyten zeigt sich eine Auflösung bei niedrigen Potentialen. Chlor (ca. 10 %) und vermutlich Sauerstoff wurden als Nebenprodukte gefunden. Bei höheren Potentialen können die Stromdichten nicht mehr aufrecht gehalten werden. Die Experimente wurden dadurch nicht mehr reproduzierbar (Abbildung 108).

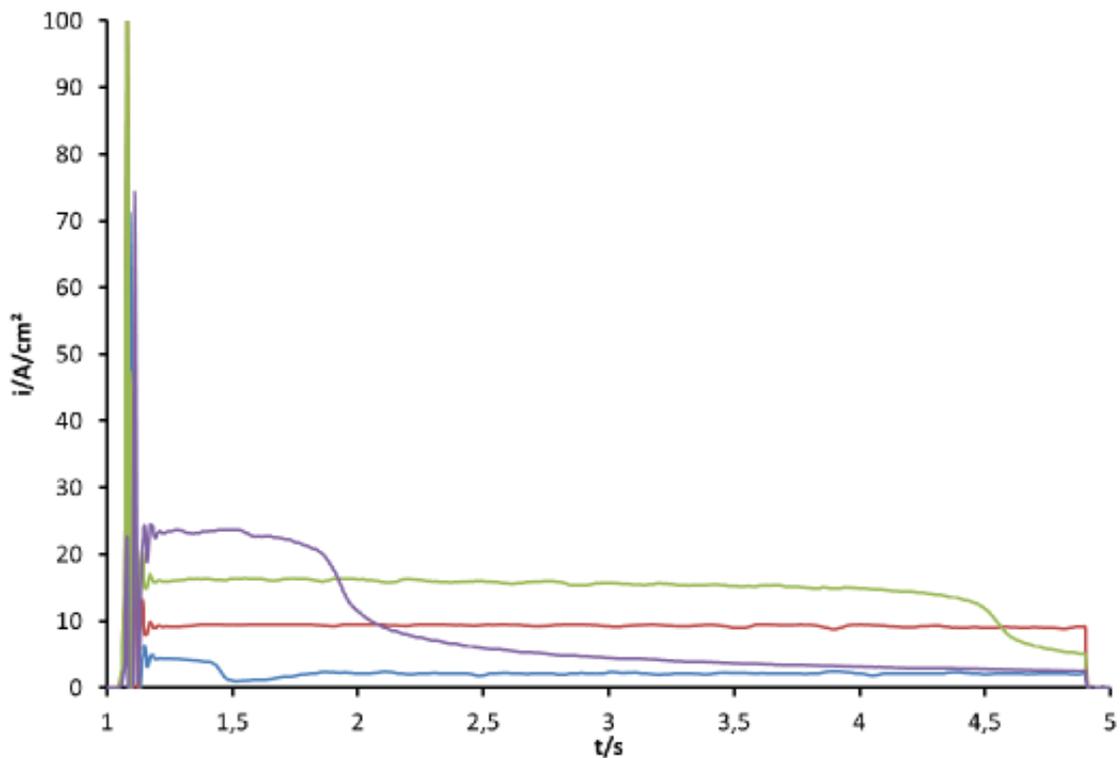


Abbildung 108: Transienten auf Wolframcarbid bei Potentialen von 5-80 V in Natriumchlorid-Elektrolyten.

5.6.7 Kommerzielle Wolframcarbid-Proben

Die kommerziell erhältlichen Proben wurden von der Fa. Ceratizit in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer IKTS Dresden zur Verfügung gestellt. Es handelte sich dabei um Wolframcarbidproben, die 6 % Co als Binder enthielten. Drei unterschiedliche Typen (feine, mittelfeine und mittlere Körnung) wurden bezüglich der Auflösung in reinem Nitrat- oder Chlorid-Elektrolyten untersucht.

Wie auch schon die reine WC-Probe konnten die kommerziellen WC-Proben im Nitrat-Elektrolyten nicht elektrochemisch aufgelöst werden.

Im Chlorid-Elektrolyten ist eine Auflösung nur langsam möglich. In den Zyklovoltamogrammen (Abbildung 109) ist zu erkennen, dass eine Wolframoxid-Schicht vorliegt, die erneut einen 1,5 V Potentialabfall verursacht. Bei der Probe mit mittlerer Körnung (gelb) ist ein Stromanstieg ab etwa 1,5 V zu erkennen, der bei der Gröberen (blau) schwächer, bei der Feinen (grün) gar nicht zu sehen ist. In diesem Potentialbereich sollte das Cobalt als Binder aufgelöst und die Oberfläche mit WC angereichert werden. Ab 2,5 V sehen die Kurven reinem WC sehr ähnlich.

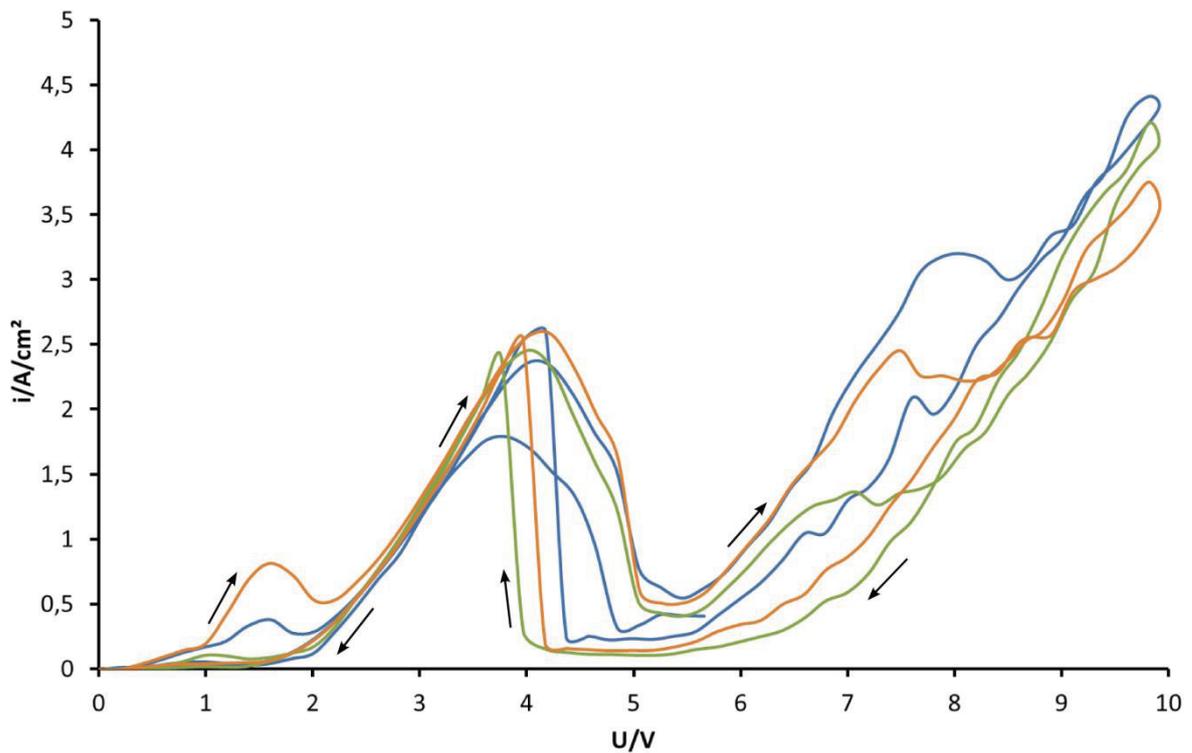


Abbildung 109: Zyklovoltamogramme auf kommerziellen Wolframcarbid-Proben mit unterschiedlicher Körnung in grob (blau), mittel (gelb) und fein (grün) in Natriumchlorid.

Weder Natriumnitrat- noch Natriumchlorid-Elektrolyten eignen sich demnach für eine angemessene quantitative Analyse.

Betrachtet man die umgesetzte Ladung während eines Pulses (10V-60V), so ist zu erkennen, dass nur in den ersten 50 ms ein adäquater Ladungsumsatz pro Zeit stattfindet. Dies kann auf die Bildung einer Oxidschicht zurückgeführt werden. Im weiteren Verlauf nimmt die Steigung sukzessiv ab, bis kaum Umsatz stattfindet (Abbildung 110 und Abbildung 111).

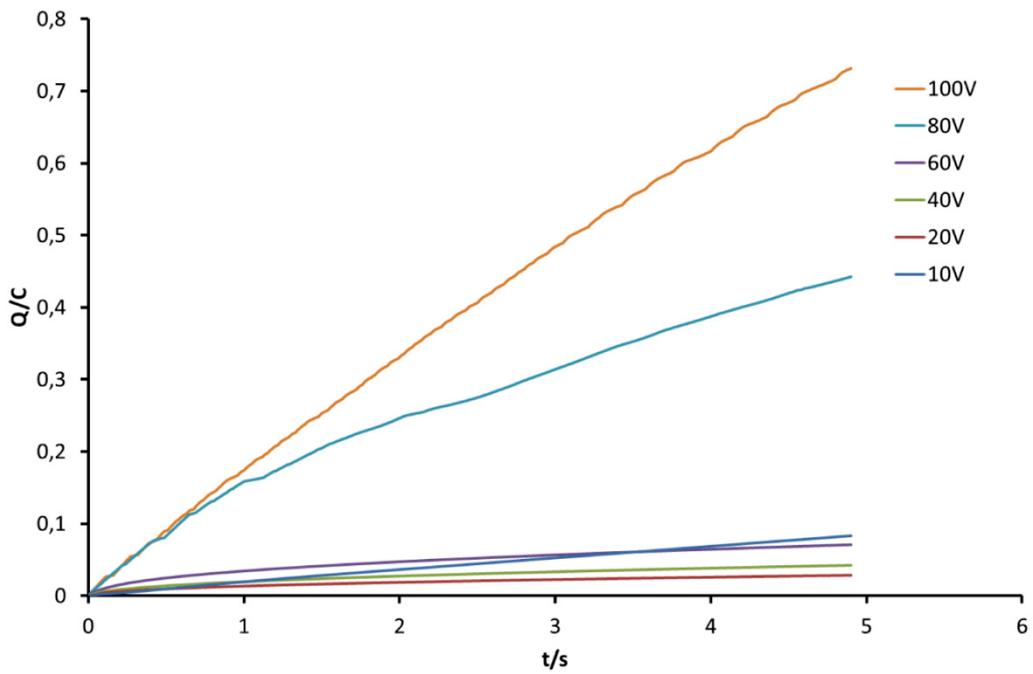


Abbildung 110: Absolute Ladung aufgetragen über der Pulsdauer auf den kommerziellen WC-Proben mit 6 % Co-Binder in Natriumchlorid-Elektrolyten. Während der ersten 100 ms findet ein höherer Ladungsumsatz statt. Nur bei Potentialen um 100 V findet ein konstanter Ladungsumsatz statt.

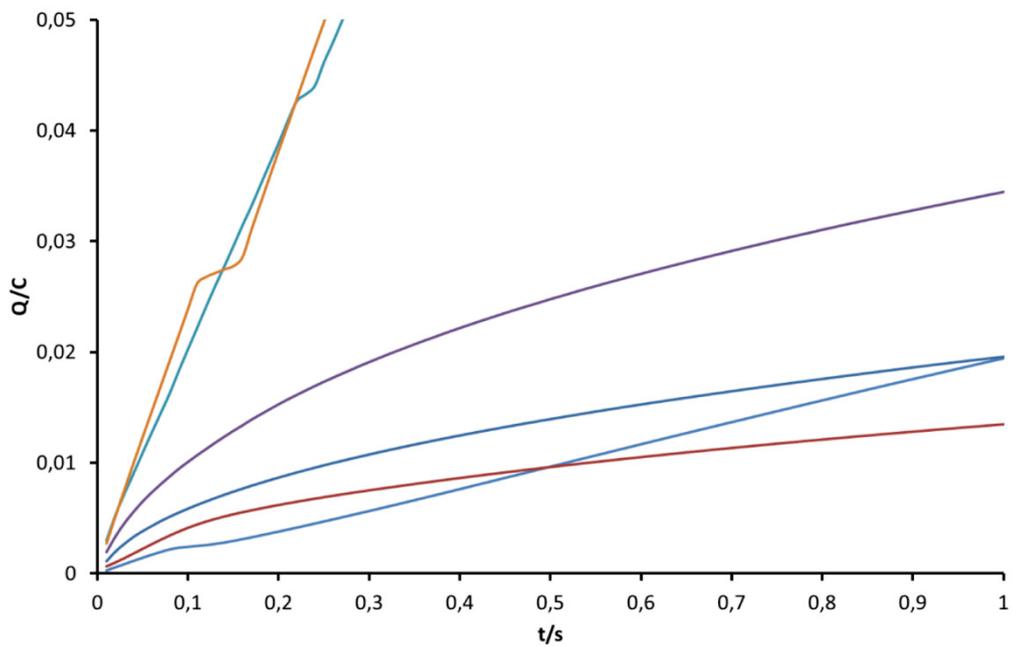


Abbildung 111: Vergrößerung der Abbildung 110. Nach 50 ms sinkt die Steigung der umgesetzten Ladung

5.7 Untersuchungen an Tantal

5.7.1 Gewinnung

Tantal ist ein seltenes Element auf der Erde. Es kommt nicht gediegen, sondern immer als Mineral vor. Da Tantal Niob sehr ähnlich ist, kommt es in der Natur zur Paragenese. Die wichtigsten Mineralien sind Coltan, Columbite und Tantalit. Die Problematik der Darstellung von reinem Tantal liegt in der Ähnlichkeit und somit ähnlichem chemischen Verhalten zu Niob. 1886 wurde das erste Verfahren vom Schweizer Chemiker Jean-Charles Galissard de Marignac entwickelt. Dabei nutzte es die Löslichkeit der Metall-Fluorokomplexe aus. Tantal bildet das nur schlecht lösliche $(\text{Me})_2\text{TaF}_7$, während Niob-Komplexe (z.B. $\text{K}_3\text{NbOF}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) löslich sind.

Heutzutage werden zusätzlich organische Lösungsmittel (z.B. Methylisobutylketon) verwendet, aus denen Tantalfluoride als $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$ gefällt werden. Mit einem Alkali- oder Erdalkalimetall kann der Fluorokomplex zu reinem Tantal reduziert werden.



5.7.2 Anodisches Verhalten

Ta gehört, wie Aluminium und Niob, zu den Ventilmetallen. Dessen Oxid ist so stabil, dass es selbst unter ECM-Bedingungen nicht aufgelöst werden kann. Weder in Natriumnitrat noch in Natriumchlorid konnten Stromdichten erreicht werden, die ECM-Bedingungen entsprechen. Bei kleinen Stromdichten verhält sich Tantal (Abbildung 112) wie die anderen Ventilmetalle Al, Nb, W oder Zr. Der Plateaustrom steigt im Nitrat-Elektrolyten mit der Zeit an, da die Silikondichtung allmählich unterkrochen wird. In Chlorid-Elektrolyten zeigt sich in Hin- und Rücklauf zusätzlich ein potentialunabhängiger Störstrom der stationären Korrosion mit ca. $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

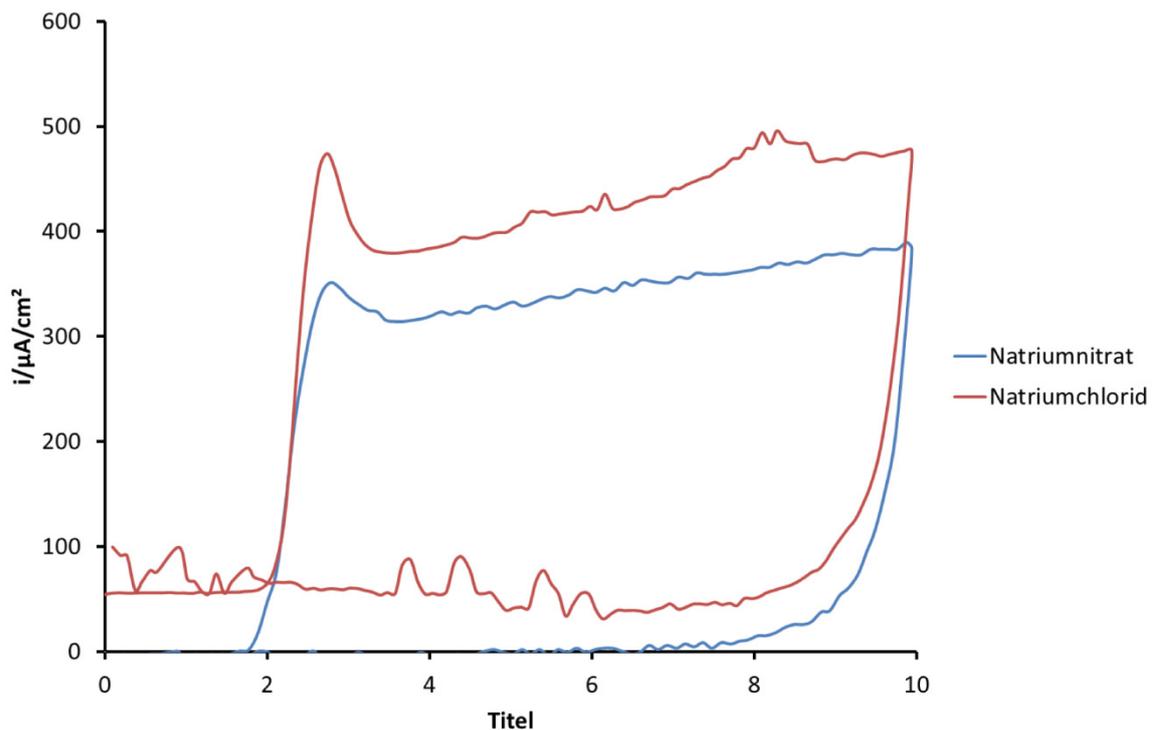


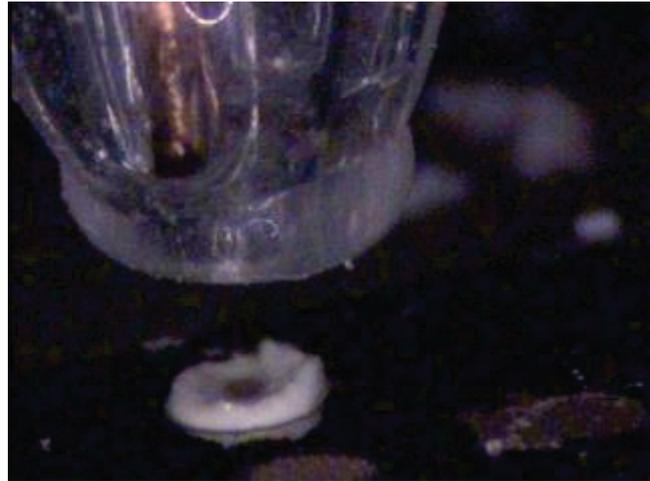
Abbildung 112: Zykelvoltammogramm an einem Tantalblech in Natriumnitrat- und Natriumchlorid-Elektrolyten mit 1 V/s Vorschub mit der Mikrokapillarzelle



Abbildung 113: Die Temperaturentwicklung im Metall ist so groß, dass Elektrolytreste in der Nähe (unten links) sofort auskristallisieren.

Abbildung 113 zeigt ein Foto von der Kapillarspitze auf Tantal. Während eines Pulses erhitzt die Tantalprobe, sodass Elektrolytreste in der näheren Umgebung verdunsten und das Natriumnitrat auskristallisiert. Auch nach Anheben der Kapillare nach einem Puls ist eine dicke Schicht Natriumnitratsalz an der Oberfläche zu erkennen (Abbildung 114).

Abbildung 114: Foto der Metalloberfläche mit angehobener Kapillare nach einem 5 s Puls. An der Oberfläche verbleibt eine dicke Natriumnitrat-Schicht.



5.7.3 Modellvorstellung

Tantal kann weder im Natriumnitrat- noch im Natriumchlorid-Elektrolyten elektrochemisch aufgelöst werden. Es gehört zu der Gruppe der inerten Materialien. Während der Pulse bildet sich eine dicke, homogene Oxidschicht (Abbildung 115), die bei höheren Potentialen durch eine Verfärbung zu erkennen ist.

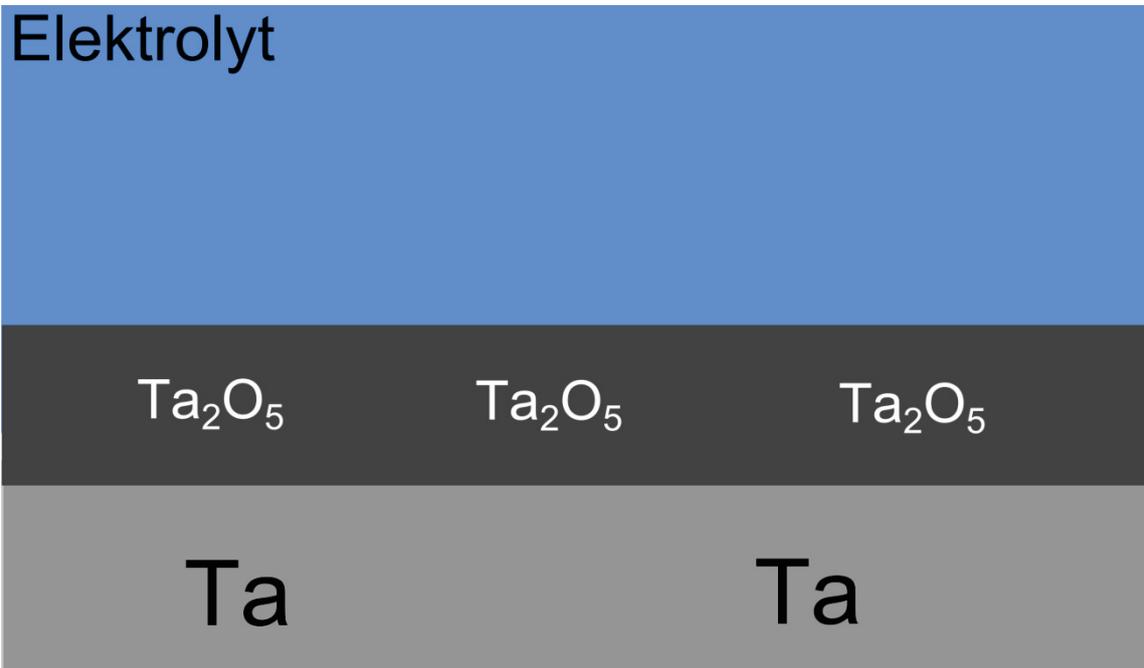


Abbildung 115: Modellvorstellung über das elektrochemische Verhalten von Tantal bei hohen Stromdichten

5.7.4 Tantalcarbid

Tantalcarbid besitzt neben Hafniumcarbid den höchsten Schmelzpunkt aller Stoffe. Es ist chemisch so inert, dass nur Flusssäure oder Schwefelsäure das Carbid lösen. Die

Zyklovoltamogramme in Abbildung 116 zeigen einen sehr hohen Potentialabfall an der Phasengrenze von ca. 4 V.

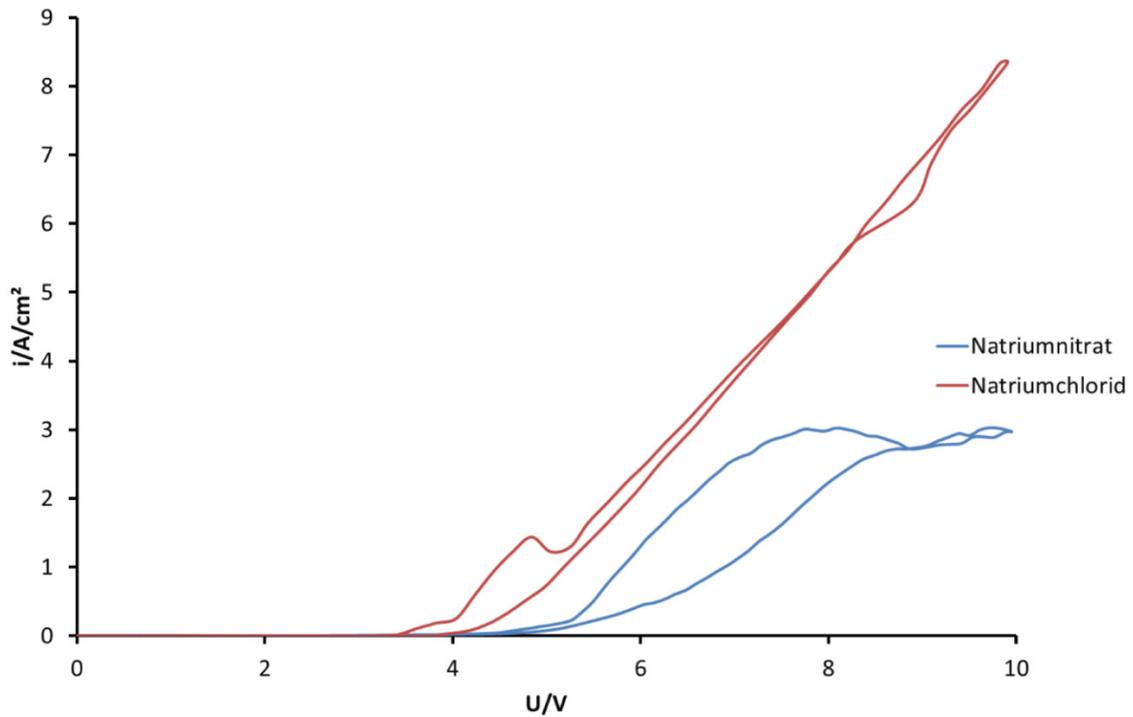


Abbildung 116: Zyklovoltamogramme auf Tantalcarbid in Natriumnitrat- (blau) und Natriumchlorid-Elektrolyt (rot).

Dennoch ist eine relativ hohe Stromdichte bei 10 V, besonders im Natriumchlorid-Elektrolyten, zu erkennen. Pulse auf den Proben zeigen, dass bei höheren Potentialen eine hohe Stromdichte nur über eine kurze Zeit aufrecht gehalten werden kann (Abbildung 117).

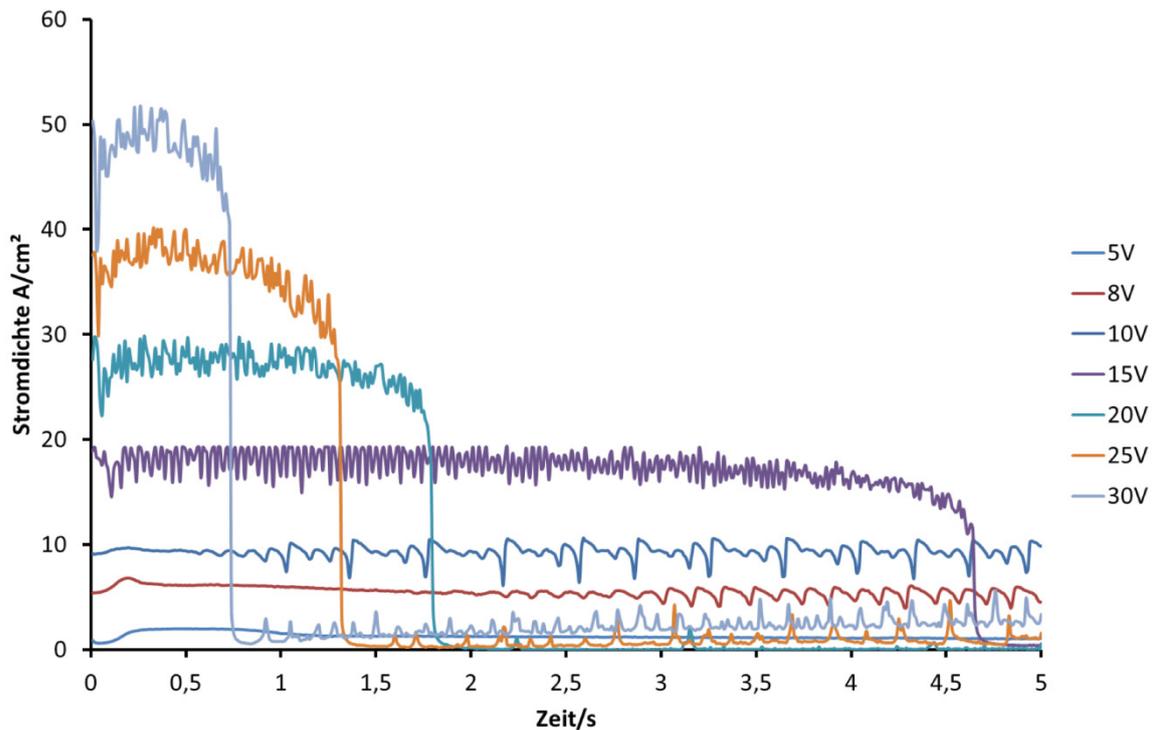


Abbildung 117: Pulse auf Tantalcarbid in Natriumchlorid-Elektrolyten. Bei geringen Potentialen kann das Carbid nur mäßig aufgelöst werden, bei höheren Stromdichten passiviert es schnell und verhindert höhere Ströme.

Die Oberfläche nach Pulsen ist stark gefärbt (Abbildung 118), die auf eine dicke Oxidschicht hinweist. Für weitere Analysen wurden die Eigenschaften des Oxides, vor allem unter industriellen Aspekten, genauer untersucht. Parallel zu Experimenten sollen auch Simulationen nach dem Hochfeldmodell (Kapitel 2.2) behandelt werden, die Abweichungen von experimentellen Befunden zeigen.



Abbildung 118: Foto der bearbeiteten Stellen nach einem Puls auf Tantalcarbid in Natriumchlorid. Die Oberfläche ist gefärbt, nur ein schwacher Abtrag ist zu beobachten.

5.7.5 Tantal in der Industrie

Tantal ist ein wertvoller Rohstoff in der Elektrolytkondensatortechnik. Aufgrund der keramikartigen Eigenschaften des Oxides, wird es für Kondensatoren mit hohen Spannungen eingesetzt. Ziel sind immer höhere Kapazitäten bei kleineren Bauformen. Die Kapazität ist definiert nach

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} A \quad (71)$$

mit ϵ_0 als Permittivität im Vakuum, ϵ_r als Dielektrizitätszahl, A als Fläche und d als Schichtdicke. Da die physikalischen Größen ϵ_0 und ϵ_r als Konstanten angesehen werden, haben nur Schichtdicke und Fläche einen Einfluss auf die Kapazität. Die Schichtdicke ist proportional zum Potential und steigt somit bei höheren Spannungen, wodurch die Kapazität sinkt. Erst durch Vergrößerung der Fläche steigt die Kapazität wieder. Daher sind raue Oberflächen von hohem Interesse. Die Untersuchungen in Kapitel 5.7.2 haben gezeigt, dass eine Bearbeitung oder Aufrauung des Materials schwierig ist. Daher werden in den letzten Jahren Sintermaterialien verwendet, die durch ihre „schwammartige“ Struktur große Flächen aufweisen. Die Anodisierung dieser Sinterkörper kann aber zu neuen Problemen führen. Dadurch entstanden vergleichende Untersuchungen zwischen Tantaldrähten und Sinterkörpern. Um Unterschiede zwischen dem planaren Wachstum von Oxidschichten auf Tantal, nach dem Hochfeldmodell, von Eigenschaften der Sinterkörper zu beschreiben, wurden Simulationen verwendet, die das klassische Wachstum beschreiben, aber auch für das Anodisieren von kleinen Partikeln modifiziert wurden.

5.7.6 Halbstufenpotential und Plateaustromdichten

Wenn der Rauigkeitsfaktor nach dem Elektropolieren eines Drahts oder Blechs nahe 1 liegt, kann der Plateaustrom in einem Zyklovoltammogramm (z.B. bei einem Vorschub von 100 mV/s) als Maß für die Fläche genommen werden. Dann kann die Fläche von beliebig komplizierten Elektroden sehr einfach nach

$$A = \frac{i_{\text{plateau}}}{300 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}} \quad (72)$$

bestimmt werden. Der Plateaustrom ist bei Makroanoden weitgehend potentialunabhängig, sodass Flächen auch bereits anodisierter Proben durch weitere Anodisierung bestimmt werden können (Abbildung 119).

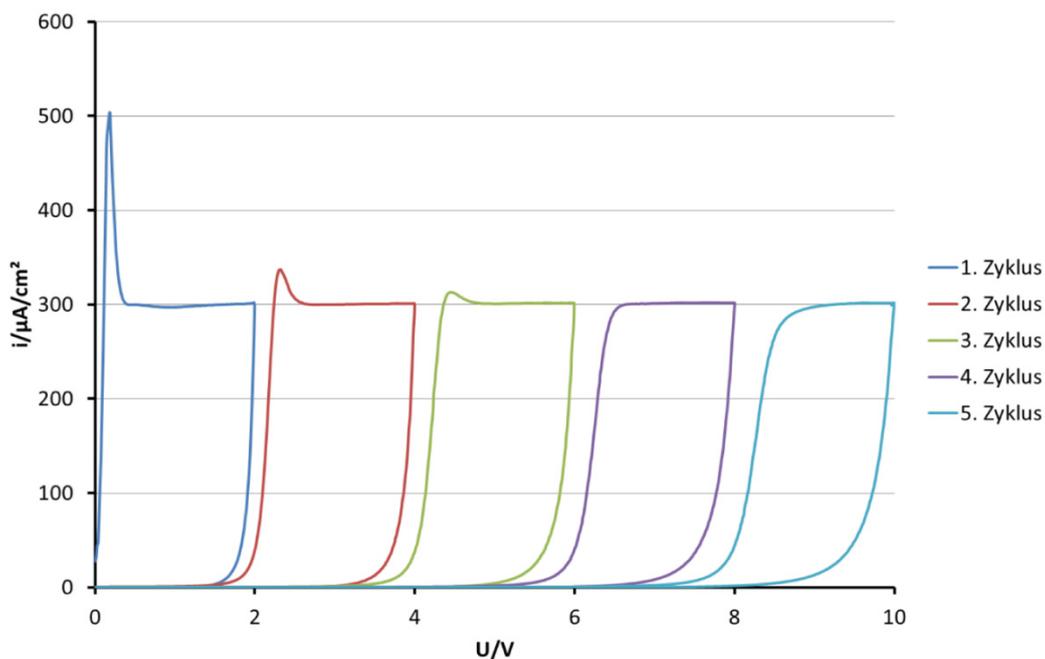


Abbildung 119: Zyklovoltammogramme an einem Tantal draht (1 cm²) mit steigenden Umkehrpotentialen (2 V-10 V) in Schwefelsäure (1,84 mol/L) mit einem Vorschub von 100 mV/s. Der Plateaustrom (und somit die Fläche) ist potentialunabhängig und kann nach jedem Zyklus ermittelt werden.

Eine weitere Information in den Zyklovoltammogrammen gibt das Halbstufenpotential $U_{1/2}$. Dieses Potential, bei dem im Anstieg 50 % der Stromdichte

des Plateaustroms erreicht sind, ist ein Maß für bereits vorhandene Schichtdicke d gemäß

$$d = k (U_{1/2} - U_0) \quad (73)$$

Hier ist k der oxid-spezifische Bildungsfaktor mit $k = 1,65 \text{ nm/V}$. Bei bekanntem Oxidgleichgewichtspotential $U_0 = -0,6 \text{ V}$ kann das Halbstufenpotential $U_{1/2}$ abgelesen und damit die Schichtdicke bestimmt werden. Dies soll in einem komplizierteren Experiment verdeutlicht werden. Ein elektropolierter Draht wird zu ca. einem Viertel in den Elektrolyten getaucht und bis 8 V anodisiert. Anschließend wird er um ein Viertel tiefer getaucht und nur bis 6 V anodisiert. Das erste Viertel wächst nicht weiter, da es bereits bis 8 V anodisiert wurde. So kann der Draht noch zwei weitere Male um ein Viertel eingetaucht und bis 4 V bzw. 2 V anodisiert werden. Zum Schluss erhält man eine Probe mit vier unterschiedlichen Oxiddicken und vier ähnlich großen Flächen. Abschließend wird der Draht vollständig in den Elektrolyten getaucht und ein Zyklovoltammogramm von 0 V bis 10 V wird aufgenommen. Das Ergebnis ist in Abbildung 120 aufgetragen.

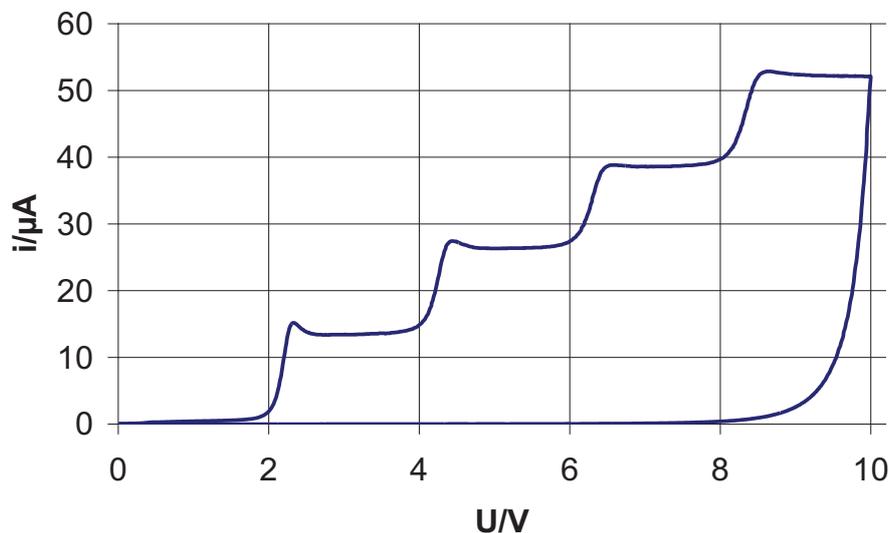


Abbildung 120: Zyklovoltammogramm an einem Tantal Draht mit vier unterschiedlichen Oxiddicken und vier ähnlichen Flächen in Schwefelsäure

Beginnend bei 0 V ist die Stromdichte nahe Null, da alle Bereiche mit einer Oxidschicht bedeckt sind. Bei 2 V steigt der Strom an, da auf dem ersten Viertel des Drahtes neues Oxidwachstum beginnt. Aus dem Halbstufenpotential (ca. 2,1 V) kann die Oxiddicke berechnet werden, aus dem folgenden Plateaustrom bis 4 V die Fläche. Ab 4 V wächst zusätzlich das nächste Viertel des Drahtes. Dies wiederholt sich mit den übrigen Teilen. Die resultierenden Oxiddicken und Flächen sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle 9: Flächen und Oxiddicken für die vier Teilbereiche des Tantaldrahts aus Abbildung 120

$i_{\text{Plateau}} / \mu\text{A}$	$\Delta i / \mu\text{A}$	A / cm^2	$A / \%$	$U_{1/2} / \text{V}$	d / nm
13,4	13,4	0,0446	25,7	2,14	4,5
26,4	13,0	0,0432	24,8	4,22	7,9
38,7	12,4	0,0412	23,7	6,27	11,3
52,2	13,5	0,0449	25,8	8,3	14,7

In nur einem Experiment können somit die nativen Oxiddicken einer Tantalprobe, die elektrochemisch adressierbare Fläche und die Verteilung beider einfach bestimmt werden.

5.7.7 Temperaturabhängigkeit

Nicht nur die Potentialänderung pro Zeit beeinflusst den Plateaustrom, sondern auch die Temperatur.

Aus der vollständigen Hochfeldgleichung

$$i = av\rho \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \exp\left(\frac{z\alpha FE}{RT}\right) \quad (74)$$

folgt eine komplexe Temperaturabhängigkeit, die zur Folge hat, dass bei höheren Temperaturen steigende Plateaströme erhalten werden. Ein einfaches Experiment zeigt diese Abhängigkeit (Abbildung 121). Elektropolierte Tantaldrähte mit zuvor bei Raumtemperatur bestimmten Flächen werden bei unterschiedlichen Elektrolyt-Temperaturen anodisiert.

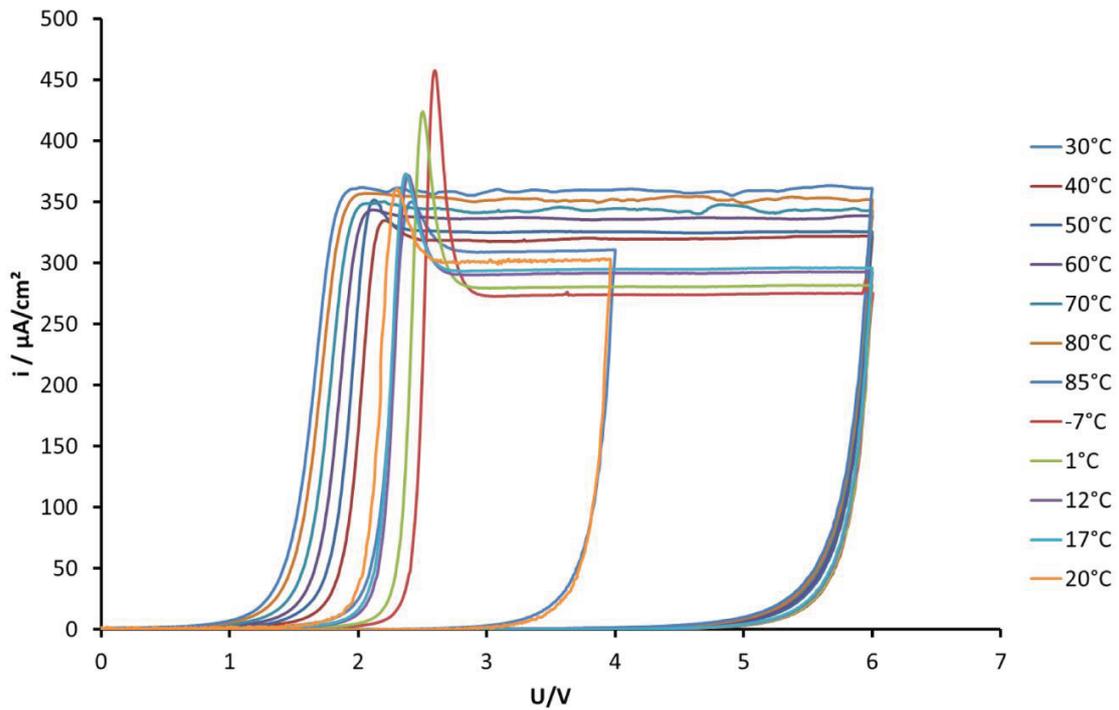


Abbildung 121: Zyklovoltamogramme von Tantaldrähten bei unterschiedlicher Elektrolyt-Temperatur in Schwefelsäure von -7°C bis 85°C . Mit steigender Temperatur nimmt auch die Plateaustromdichte zu.

Der Plateaustrom bei Raumtemperatur entspricht den üblichen $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Bei geringeren Elektrolyt-Temperaturen nimmt die Plateaustromdichte ab, bei höheren zu. Diese Daten können zum einen empirisch bestimmt werden, zum anderen können die Parameter nach dem Hochfeldgesetz angepasst werden. Eine gute Übereinstimmung wird mit den folgenden Parametern erreicht:

$T = 258 \text{ K}$	$i_0 = 1,31 \cdot 10^{-22} \text{ A}/\text{cm}^2$	$\beta = 6,16 \cdot 10^{-6} \text{ cm}/\text{V}$
$T = 283 \text{ K}$	$i_0 = 6,72 \cdot 10^{-20} \text{ A}/\text{cm}^2$	$\beta = 5,61 \cdot 10^{-6} \text{ cm}/\text{V}$
$T = 298 \text{ K}$	$i_0 = 1,73 \cdot 10^{-18} \text{ A}/\text{cm}^2$	$\beta = 5,33 \cdot 10^{-6} \text{ cm}/\text{V}$
$T = 318 \text{ K}$	$i_0 = 8,18 \cdot 10^{-17} \text{ A}/\text{cm}^2$	$\beta = 5,00 \cdot 10^{-6} \text{ cm}/\text{V}$
$T = 343 \text{ K}$	$i_0 = 5,42 \cdot 10^{-15} \text{ A}/\text{cm}^2$	$\beta = 4,63 \cdot 10^{-6} \text{ cm}/\text{V}$
$T = 363 \text{ K}$	$i_0 = 1,03 \cdot 10^{-13} \text{ A}/\text{cm}^2$	$\beta = 4,38 \cdot 10^{-6} \text{ cm}/\text{V}$

Literaturquellen geben für β Werte von $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm/V}$ [212] bis $5,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm/V}$ [213] an und für i_0 um die $5 \cdot 10^{-19} \text{ A/cm}^2$ [214]. Die erhaltenen Werte liegen also in einem vernünftigen Bereich.

Abbildung 122 zeigt Simulation und Experiment im direkten Vergleich. Die roten Punkte stammen aus den Messungen (siehe Abbildung 121), die blaue Linie aus der Simulation mit einer Ladungsträgerkonzentration von 800 C/cm^2 und einer Aktivierungsenergie von $1,5 \text{ eV}$ mit guter Übereinstimmung. Durch die komplexe Temperaturabhängigkeit (Gleichung 74) ergibt sich auch keine einfache Linearität in der Arrhenius- Darstellung (Abbildung 123).

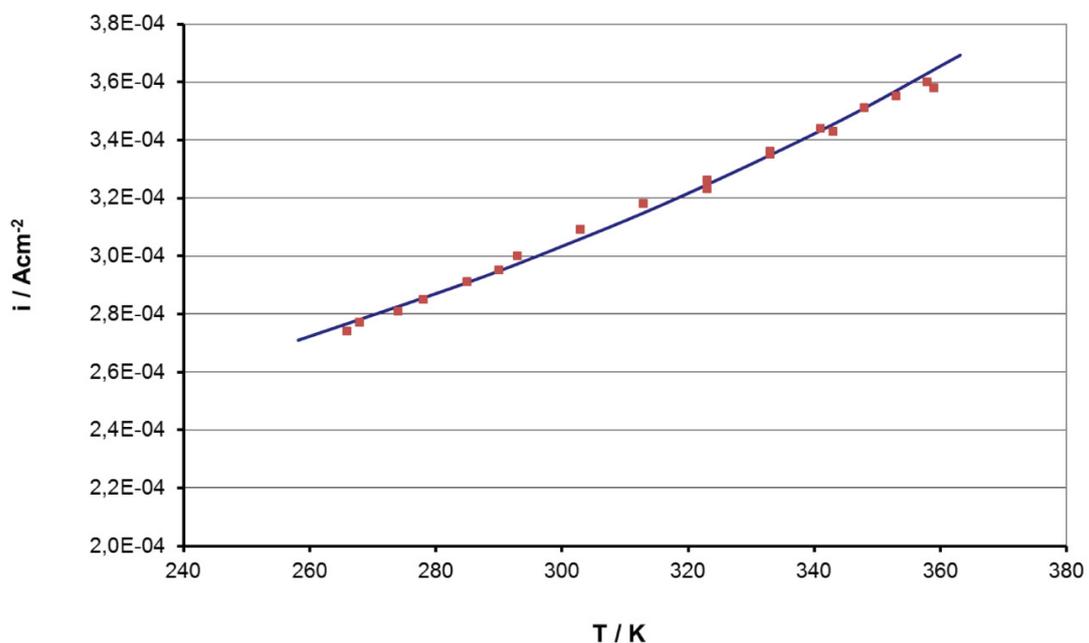


Abbildung 122: Plateaustrom in Abhängigkeit von der Elektrolyt-Temperatur, empirisch bestimmt (Punkte) und gerechnet nach dem Hochfeldgesetz (Linie)

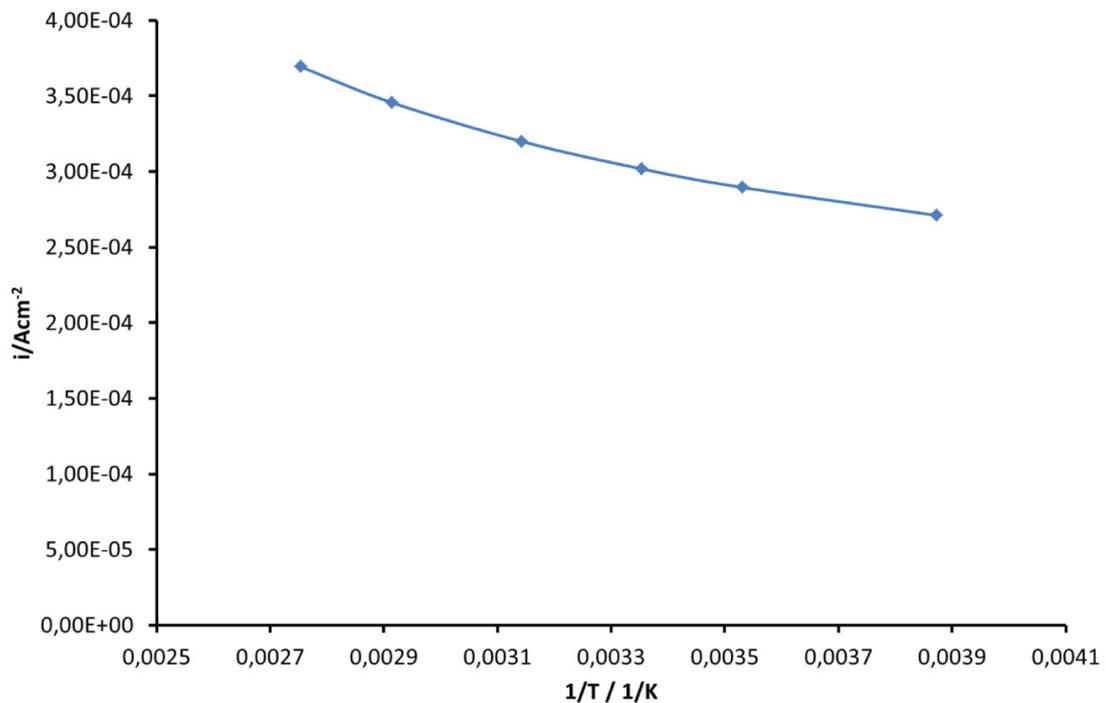


Abbildung 123: Plateaströme, die aus der Simulation hervorgehen, in Abhängigkeit von der inversen Elektrolyt-Temperatur. Die Funktion kann nicht durch eine einfache Arrhenius-Gleichung beschrieben werden.

5.7.8 Sphärisches Oxidwachstum von Tantal

Bei der Behandlung des Oxidwachstums nach dem Hochfeldmodell wurde bei Drähten und Blechen stets von planaren Oberflächen und einer konstanten Feldstärke im Oxid ausgegangen [41, 215]. Auch bei finite-Elemente-Simulationen des „Overshoot“ wurde das Oxid in planare Scheiben parallel zur Oberfläche zerlegt und 1-dimensional behandelt [44, 216]. Immerhin wurde hier eine ortsabhängige Feldstärke berücksichtigt.

Die hier untersuchten Sinterkörper zur Herstellung von Elektrolytkondensatoren bestehen dagegen aus nahezu kugelförmigen Ta-Partikeln, bei denen Radius (z.B. 100 nm) und Oxidschichtdicke (z.B. 20- 40 nm) in derselben Größenordnung liegen (siehe Abbildung 124). Es war also zu prüfen, ob sich für diese Geometrie mathematische Beschreibungen finden lassen.

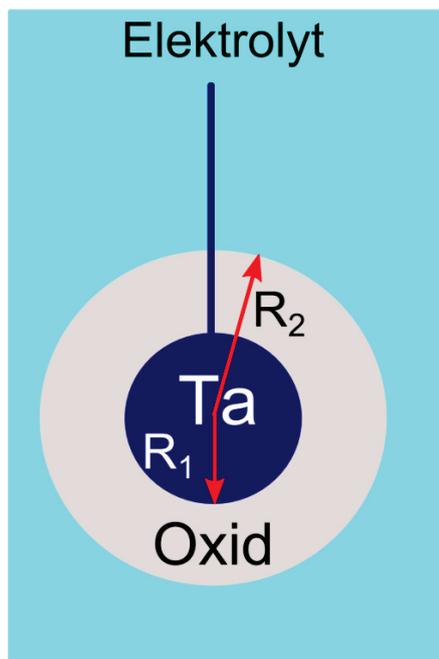
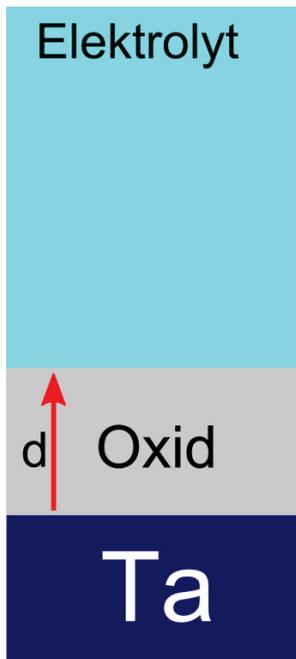


Abbildung 124: links: Schema für ein 1-D Oxidwachstum (z.B. bei Blechen oder Drähten), rechts : Schema für ein 3-D sphärisches Oxidwachstum mit R_1 als Metallradius und R_2 als äußerer Oxidradius (z.B. für Ta-Partikel mit Partikeldurchmesser $< 1\mu\text{m}$)

Beschrieben werden soll das sphärische Oxidwachstum als eine Serie infinitesimal dünner, ineinander geschichteter Schalen mit variablem Radius r . Die Fläche der Schalen ist jeweils gegeben durch $4 \pi r^2$. Das übliche Hochfeldgesetz

$$i = i_0 \exp(\beta E) \tag{75}$$

welches für den planaren Fall gilt, sollte auch für den sphärischen Fall gültig sein, wenn beachtet wird, dass der Absolutstrom I in jeder Schale konstant sein muss, aber die Stromdichte i von r abhängig wird und deshalb das elektrische Feld E mit r abnimmt. Die Stromdichte i kann also durch den Absolutstrom I pro Fläche $4 \pi r^2$ und das elektrische Feld E durch $\partial U / \partial r$ ersetzt werden.

$$i = \frac{I}{4 \pi r^2} = i_0 \exp(\beta E) = i_0 \exp\left(\beta \frac{\delta U}{\delta r}\right) \tag{76}$$

Mit der Auflösung nach $\partial U / \partial r$ ergibt sich

$$\frac{\delta U}{\delta r} = \frac{1}{\beta} \left[\ln\left(\frac{I}{4\pi r^2 i_0}\right) - 2 \ln r \right] \tag{77}$$

Durch Integration ergibt sich mit R_1 als Radius des Metalls und R_2 als äußerer Radius des Oxids:

$$\Delta U = \frac{1}{\beta} \int_{R_1}^{R_2} \left[\ln \left(\frac{I}{4 \pi r^2 i_0} \right) - 2 \ln r \right] \delta r \quad (78)$$

Löst man dann nach I auf, kann der absolute Strom I als

$$I = 4 \pi i_0 \exp \left[\frac{\beta \Delta U - 2(R_2 - R_1) - 2 R_1 \ln R_1 \ln R_1 + 2 R_2 \ln R_2}{(R_2 - R_1)} \right] \quad (79)$$

angegeben werden. I kann jetzt für jede gegebene Geometrie und jeden Spannungsabfall im Oxid berechnet werden.

Für das metallische Ta ist der Zusammenhang zwischen R_1 , der gesamten möglichen Oxidationsladung Q_{Ta} und dem Metallvolumen V_{Ta} gegeben durch

$$V_{Ta} = \frac{4 \pi}{3} R_1^3 = \frac{Q_{Ta} M_{Ta}}{\rho_{Ta} z_{Ta} F} \quad (80)$$

mit $M_{Ta} = 180,9$ g/mol, der Dichte $\rho_{Ta} = 16,65$ g/mol, der Ladungszahl $z_{Ta} = 5$ und F als Faraday-Konstante. Für das Oxid gilt:

$$V_{Ox} = \frac{4 \pi}{3} (R_2^3 - R_1^3) = \frac{Q_{Ox} M_{Ox}}{\rho_{Ox} z_{Oxid} F} \quad (81)$$

Die entsprechenden Daten sind $M_{Oxid} = 441,89$ g/mol, $\rho_{Oxid} = 8,2$ g/mol und die Anzahl an Elektronen, die benötigt werden um ein Molekül Oxid zu bilden, $z_{Oxid} = 10$.

Die letzten drei Gleichungen erlauben nun Prozesse wie z.B. Zyklovoltammogramme durch numerische Integration zu berechnen. Ein kleines Zeitintervall Δt bedeutet

einen Ladungsumsatz $\Delta Q = I \cdot \Delta t$, der einer Ladungsabnahme im Metall und einer Zunahme im Oxid entspricht. So ergeben sich nach jedem Zeitintervall neue Radien für das Metall und das äußere Oxid:

$$R_1 = \sqrt[3]{\frac{(Q_{Ta} - \Delta Q) M_{Ta}}{4 \pi \rho_{Ta} z F}} \quad (82)$$

und

$$R_2 = \sqrt[3]{\frac{3}{4 \pi} \frac{Q_{Ox}}{\rho_{Ox} z F} + \left(\frac{3}{4 \pi} \frac{Q_{Ta} M_{Ta}}{\rho_{Ta} z F} \right)^3} \quad (83)$$

Damit lässt sich ein geänderter Strom nach (Gleichung 76) berechnen. Die folgende Abbildung zeigt ein Zyklovoltammogramm, welches wie oben beschrieben gerechnet wurde. Der ursprüngliche Durchmesser des Tantal-Partikels betrug 20 nm. Die native Oxidschicht wurde mit 2 nm vorgegeben.

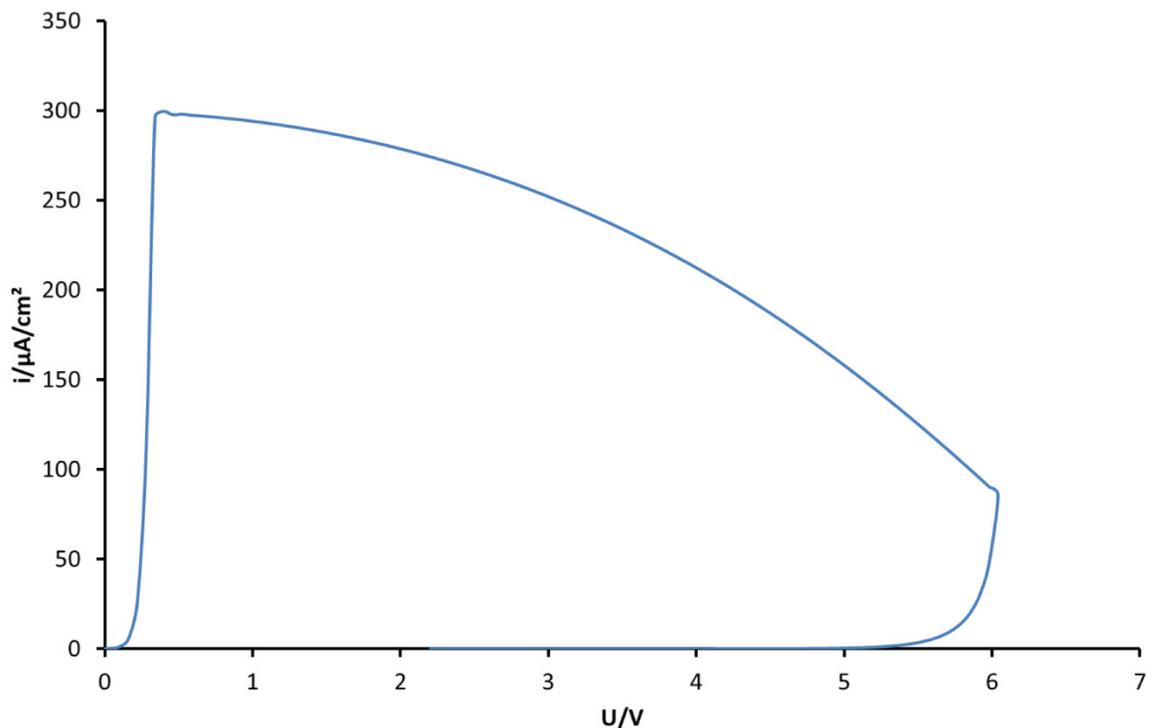


Abbildung 125: Simuliertes Zyklovoltammogramm mit 100 mV/s Vorschub, mit einem Tantal-Partikeldurchmesser von 20 nm und einer nativen Oxidschicht von 2 nm

Ab 0,3 V ist die Feldstärke hoch genug, um weiteres Oxidwachstum zu ermöglichen. Charakteristisch an Anoden aus Drähten oder Blechen ist ein konstanter Plateaustrom über weite Bereiche des Potentials. Bei sphärischen Partikeln zeigt sich ein deutlich abnehmender Plateaustrom, aufgrund einer abnehmenden Metalloberfläche. Bei fast 6 V ist die Metalloberfläche auf nur noch ein Drittel geschrumpft. Im Rücklauf nimmt die Feldstärke im Oxid ab und die Stromdichte nimmt schnell auf einen Wert von fast Null ab, da nun fast kein Oxidwachstum mehr stattfindet. Erst bei Potentialen größer als 6 V wäre ein Wiederanstieg des Stromes zu erwarten.

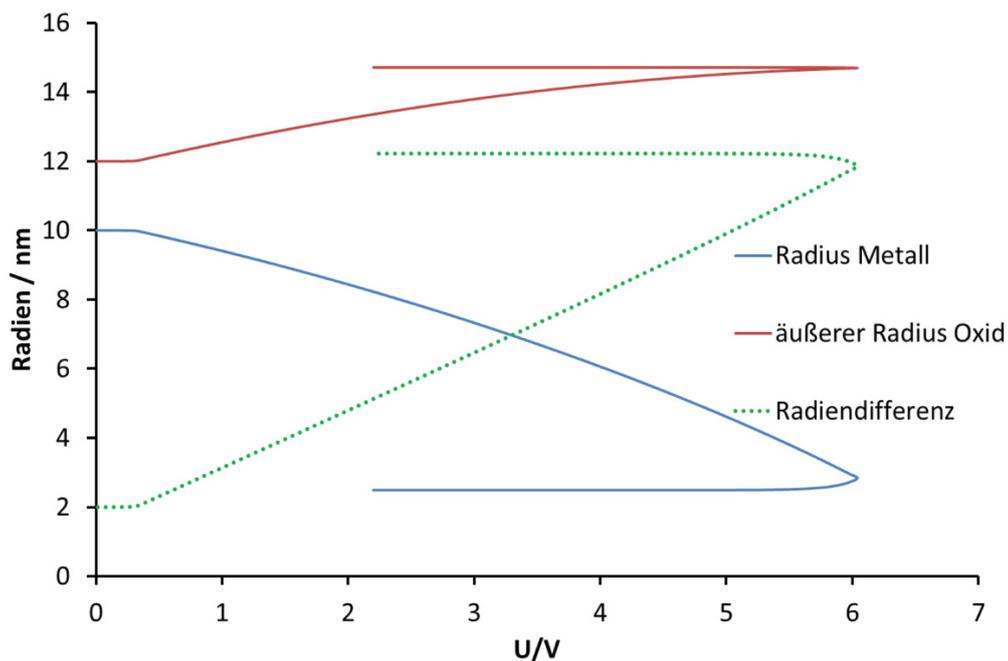


Abbildung 126: Tantalmetall-Radius (blau), äußerer Oxid-Radius (rot) und die Radiendifferenz (Oxiddicke, grün) in Abhängigkeit des Potentials während des Oxidwachstums

Abbildung 126 zeigt die korrespondierenden Radien während des Oxidwachstums. Der Metallradius nimmt ab, während der äußere Oxidradius zunimmt. Aufgrund der unterschiedlichen Dichten von Metall und Oxid nimmt der äußere Radius schneller zu als der Tantalradius ab. Die Radiendifferenz (also Oxiddicke) ist proportional zum steigenden Potential. Im Rücklauf ändern sich die Radien kaum noch.

An Makroelektroden ist die Stromdichte während des Wachstums im gesamten Oxid konstant und auch die Feldstärke kann als konstant angesehen werden. Im sphärischen Wachstum ist dieser Wert nur für den mittleren Teil des Oxides gültig. Zur Metallseite hin ist die Feldstärke etwas größer, zur Elektrolytseite etwas kleiner als in der Mitte (Abbildung 127). Daher ergibt sich folgende Abbildung, die die Feldstärke in Abhängigkeit des Radius zeigt.

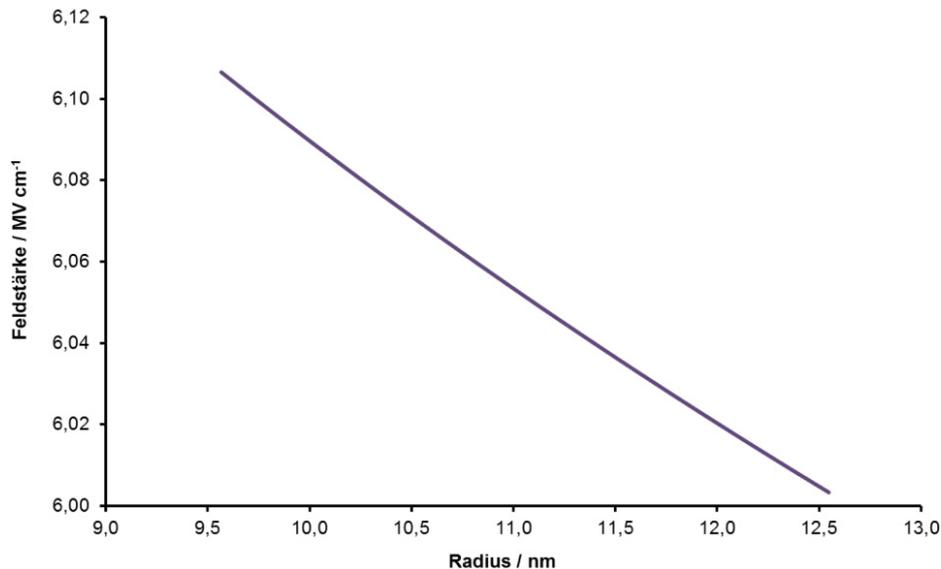


Abbildung 127: Verteilung der Feldstärke in Abhängigkeit des Radius. Simuliert für das Potential von 6V im Zyklovoltammogramm aus Abbildung 125

5.7.9 Transienten auf Tantal

Bei Stromtransienten wird die Stromdichte nach einem Potentialsprung aufgezeichnet. Dabei wird der Übergang von einem nicht-stationären Zustand in einen stationären Zustand verfolgt. Im Gegensatz zu Zyklovoltammogrammen wird hierbei gewöhnlich eine viel größere Stromdichte und ein weiter Zeitbereich überstrichen, weshalb hier doppelt-logarithmische Darstellungen der Stromdichte gegen die Zeit notwendig sind.

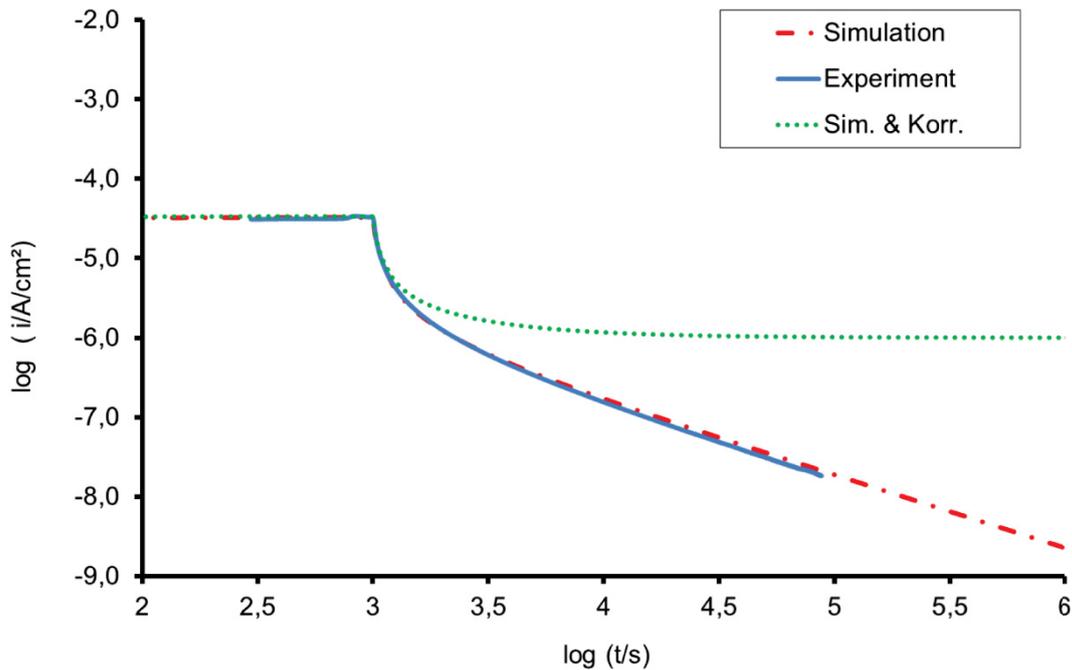


Abbildung 128: Experimentelle Kurve einer porösen Tantalanode ($A = 230 \text{ cm}^2$) bis 10^5 s (blau), Simulation eines Transienten bis 10^6 s (rot), und einer simulierten Kurve mit $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ Leckstrom (grün). Experiment und Simulation stimmen fast perfekt überein.

In Abbildung 128 ist die gemessene Stromdichte einer Anode mit nativer Oxidschicht (3 nm) logarithmisch über sechs Dekaden der Zeit aufgetragen. Der Verlauf bis 100 s entspricht einem linearen Potentialanstieg mit 100 mV/s bis 10 V. Da es sich um den Plateaustrom handelt, liegt der Strom konstant bei $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Nach 1000 s wird das Potential konstant bei 10 V gehalten und der Reststrom detektiert. Dieser folgt, wie vom Hochfeldmodell vorhergesagt, einem logarithmischen Zeitgesetz. Dieses besagt formal, dass mit jeder Dekade der Zeit das Oxid in gleichem Maße an Schichtdicke zunimmt. Abweichungen von diesem Verlauf entsprechen Nebenprozessen, wie z.B. Korrosion. Um diese Prozesse gegebenenfalls abzutrennen, wurde der Transient nach dem Hochfeldgesetz (wie in Kapitel 2.2) zunächst ohne Korrosion (rot) berechnet. Experiment (blau) und Simulation stimmen bis 100000 s perfekt überein.

Um den Einfluss von Korrosion erkennen zu können, wurde bei der grünen Kurve zusätzliche eine fiktive stationäre Korrosionsstromdichte von $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ angenommen. Hier ist ein Übergang in den linearen Bereich der stationären Korrosion gut zu erkennen. Andere Messungen bis 10^6 s (ca. 12 Tage) haben gezeigt,

dass auch nach 6 Dekaden der Zeit die experimentellen Kurven nicht in einen waagerechten Bereich übergehen. Eine experimentell ermittelte Korrosionsstromdichte kann demnach nicht angegeben werden, jedoch ist sie definitiv kleiner als 10 nA/cm^2 . Neuere Experimente zeigen, dass dieser Wert sogar unter 1 nA/cm^2 liegt.

5.8 Untersuchungen an Niob

5.8.1 Gewinnung

Niob gehört eher zu den seltenen Elementen, kommt aber etwa 10 mal häufiger vor als Tantal. Es ist mit Tantal stets vergesellschaftet und besitzt mit diesem ein gemeinsames Mineral, welches bei Nb-Überschuss als Columbit $(\text{Fe,Mn})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ bei Tantal Überschuss als Tantalit bezeichnet wird. Ohne Tantal kommt es als Pyrochlor $(\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F})$ vor, das durch Substitution modifiziert werden kann.

Zur Gewinnung werden diese Erze mit Flusssäure und Schwefelsäure behandelt. Niob geht dadurch als Hexafluorokomplexsäure $\text{H}_2(\text{Nb})\text{F}_7$ in Lösung. So können die Niobkomplexe von Tantalcomplexen getrennt werden. Aluminothermisch kann Nb aus Nb_2O_5 bei 2300°C gewonnen und durch Umschmelzen gereinigt werden. Eine Reduktion mit Kohle ist ebenfalls möglich.

5.8.2 Anodisches Verhalten

Niob zeigt elektrochemisch ein ähnliches Verhalten wie Al, Ta, Zr und W, zählt somit zu den Ventilmetallen. Aufgrund seiner ähnlichen Atom- und Ionenradien findet sein Einsatz in den gleichen Bereichen wie Tantal statt.

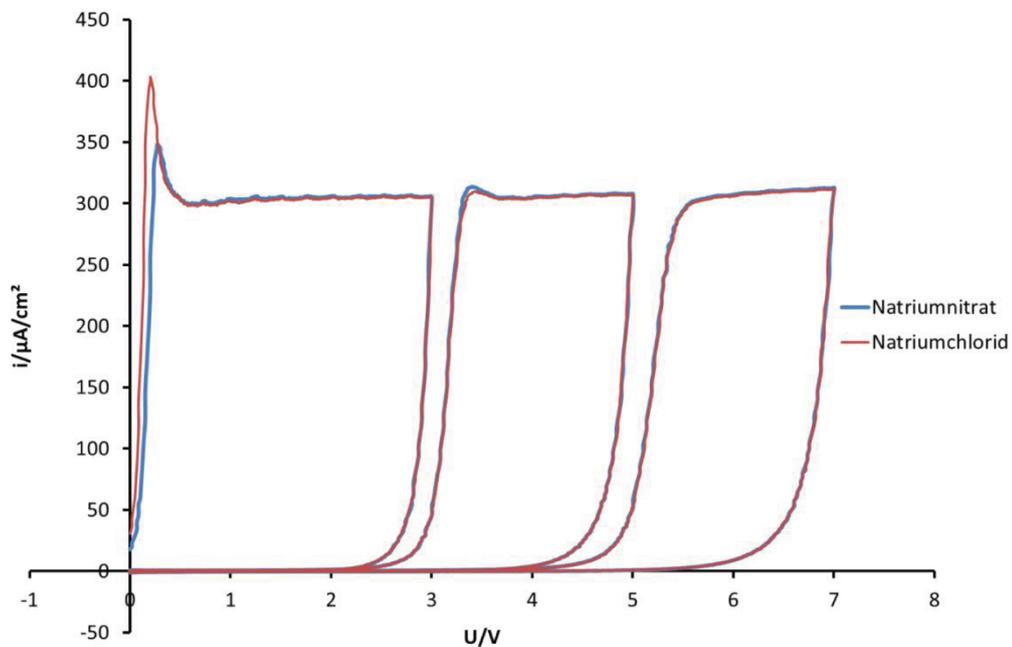


Abbildung 129: Zyklovoltamogramme an Niobdraht in Natriumnitrat (blau) und Natriumchlorid (rot) mit 100 mV/s Vorschub

Abbildung 129 zeigt Zyklovoltamogramme in Natriumnitrat und Natriumchlorid an einem elektropolierten Draht. Das Metall zeigt in beiden Elektrolyten ein identisches Verhalten. Das Oxidwachstum startet um 0 V. Nach dem "overshoot" geht der Strom in einen Plateaustrom von ca. $305 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ über, der ein konstantes Oxidwachstum nach dem Hochfeldmechanismus anzeigt. Im ersten Rücklauf (3 V) geht der Strom schnell gegen Null, da das elektrische Feld kleiner wird und praktisch kein Oxid mehr wächst. Erst wenn das vorherige Potential im 2. Zyklus überschritten wird, steigt der Strom wieder an und endet in einem erneuten Plateau. Das Oxid wächst wie gewohnt weiter. Aufnahmen mit der Mikrokapillarzelle im Durchfluss zeigen bei hohen Stromdichten, dass Niob in Nitrat weiterhin passiv verbleibt, in Chlorid aber durchaus höhere Ströme fließen. Der hohe Strom könnte durch zwei Prozesse hervorgerufen werden. Zum einen ist das Potential groß genug, um Chlor an der Oberfläche zu entwickeln, zum anderen kann das Oxid lokal durchbrechen und wieder repassivieren, wodurch kurzzeitig quasi-ECM-Bedingungen gegeben ist.

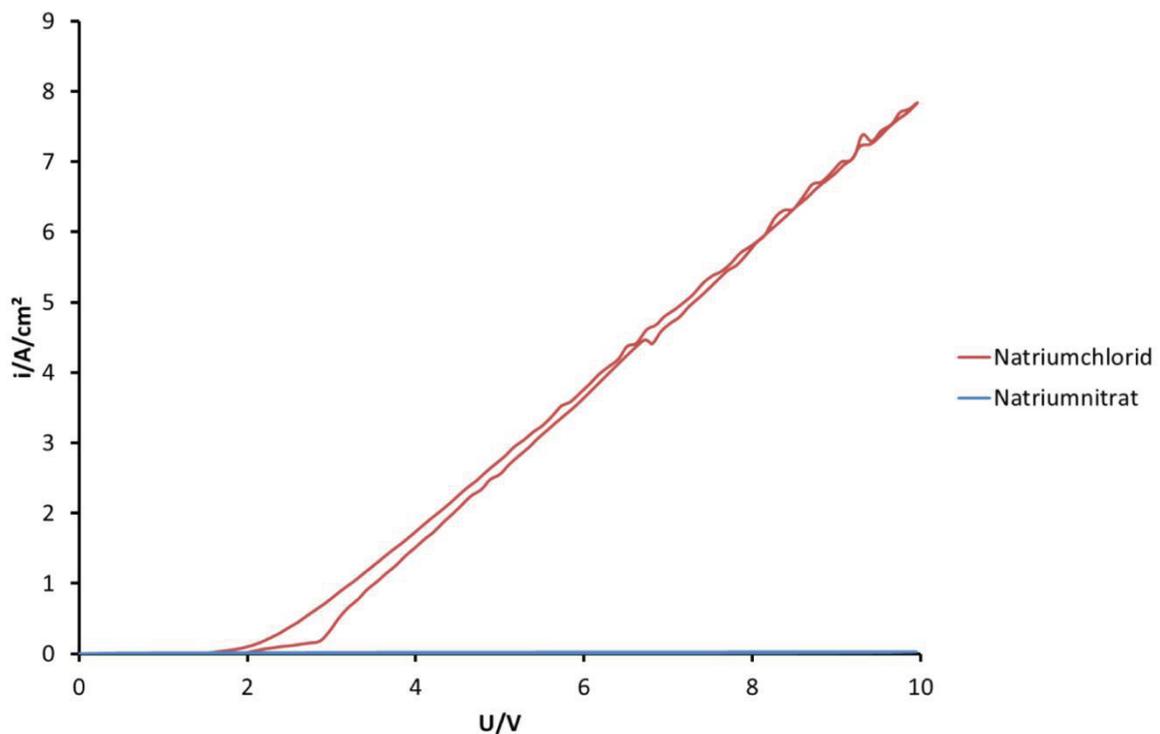


Abbildung 130: Zyklovoltamogramme auf Niob mit der Mikrokapillarzelle in Natriumnitrat (blau) und Natriumchlorid (rot). Der Plateaustrom in Nitrat ist 4 Dekaden kleiner, so dass er praktisch nicht zu erkennen ist.

5.8.3 Ladungsausbeute in Nitrat- und Chlorid-Elektrolyten

Analog zum Tantal findet keine elektrochemische Auflösung von Niob im Natriumnitrat-Elektrolyten statt (Abbildung 131). Die Metalloberfläche bedeckt sich schnell mit einer Oxidschicht (Nb_2O_5) und wirkt als Dielektrikum. In unregelmäßigen Abständen kommt es zu lokalen Durchbrüchen (Peaks, Spikes), die jedoch schnell ($< 100 \text{ ms}$) repassivieren. Sauerstoffentwicklung wurde auf der Probe nicht gefunden.

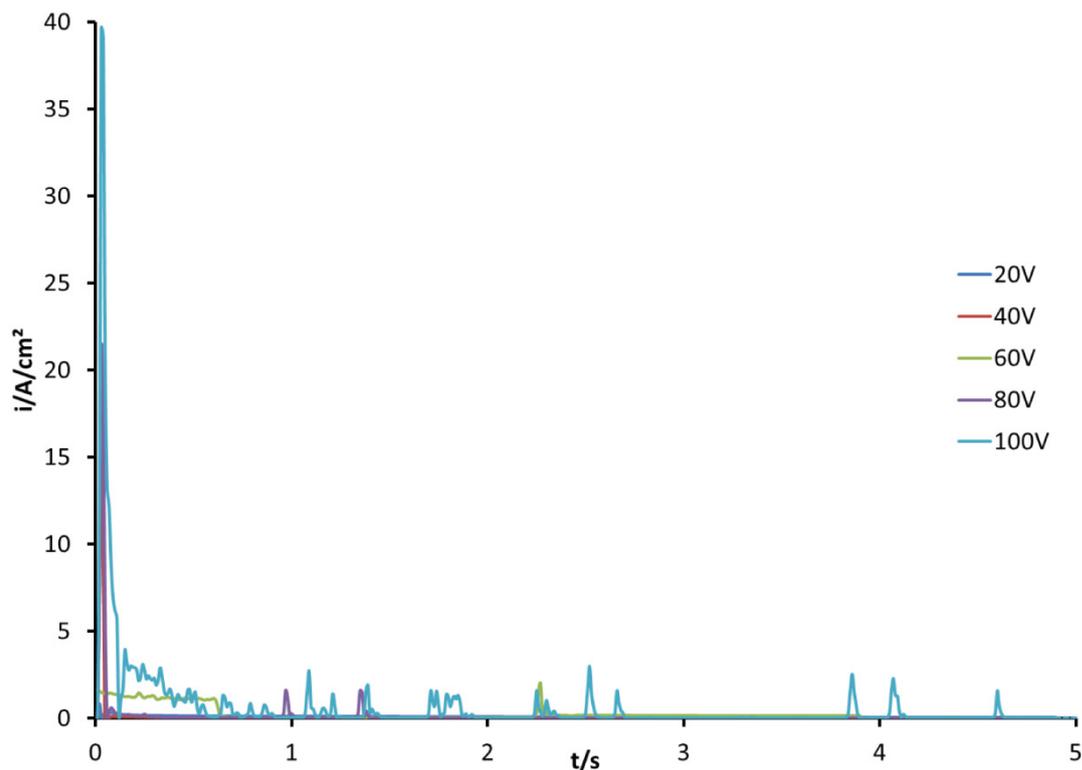


Abbildung 131: Pulse auf Niob in Natriumnitrat-Elektrolyten bei unterschiedlichen Potentialen

Im Chlorid-Elektrolyten (Abbildung 132) verhält sich das Metall ähnlich wie im Nitrat-Elektrolyten. Hier ist die Korrosion deutlich größer als im Nitrat. Im Zyklovoltammogramm ist eine Auflösung oder Chlorentwicklung durch die hohe Stromdichte zu vermuten, bei Pulsen $>10 \text{ V}$ fällt die Stromdichte schnell gegen Werte $< 1 \text{ A}/\text{cm}^2$ ab. Mit steigenden Potentialen steigt auch die Oxidschichtdicke. Zu erkennen ist dies an den sich verändernden Interferenzfarben (Abbildung 133).

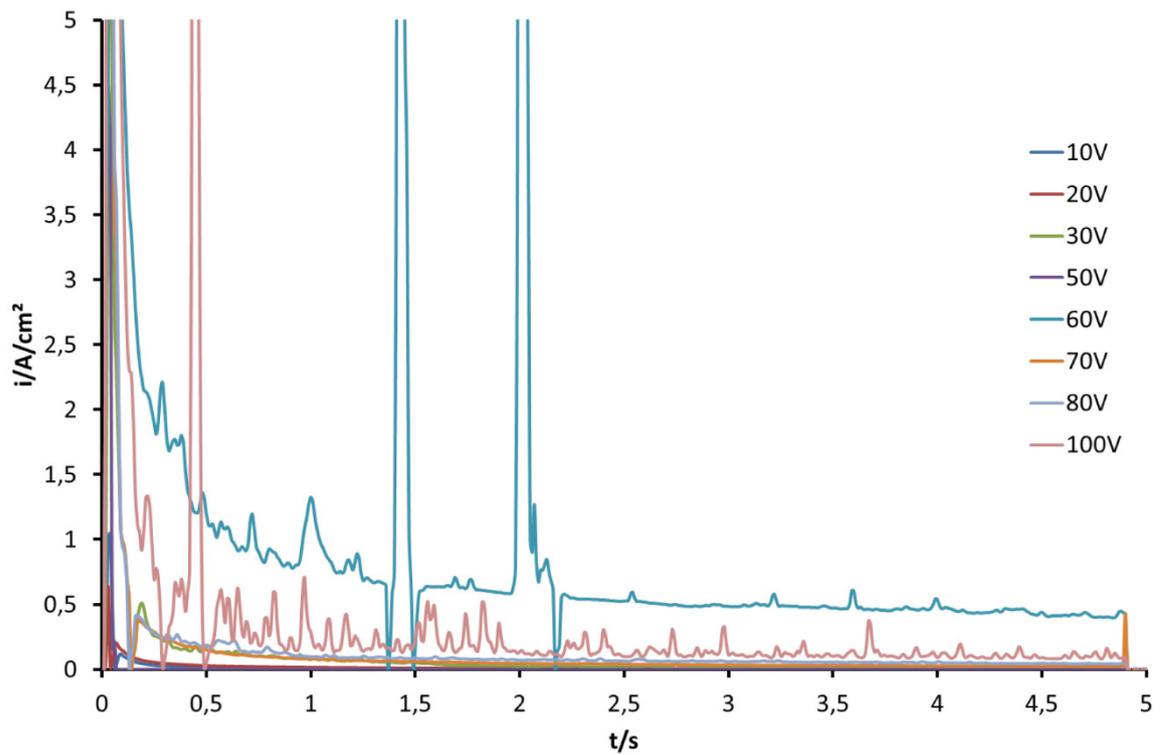


Abbildung 132: Pulse auf Niob in Natriumchlorid-Elektrolyten bei unterschiedlichen Potentialen

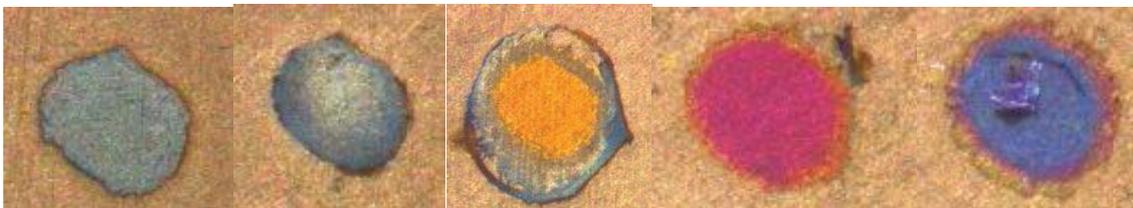


Abbildung 133: Entstandene Oxide mit steigenden Schichtdicken nach einem 5 s Puls in Natriumchlorid-Elektrolyten bei 20 V, 30 V, 60 V, 80 V und 100 V (v. l. n. r).

5.8.4 Modellvorstellung

Niob verhält sich elektrochemisch analog zu Tantal. Es bildet eine homogene, dichte Oxidschicht aus, die im Nitrat-Elektrolyten gar nicht, im Chlorid-Elektrolyten nur mäßig aufgelöst werden kann. Mit steigendem Potential steigt auch die Oxiddicke des Metalls (Abbildung 134) und wird ausschließlich durch die langsamere Korrosion des Oxids in den Elektrolyten limitiert.

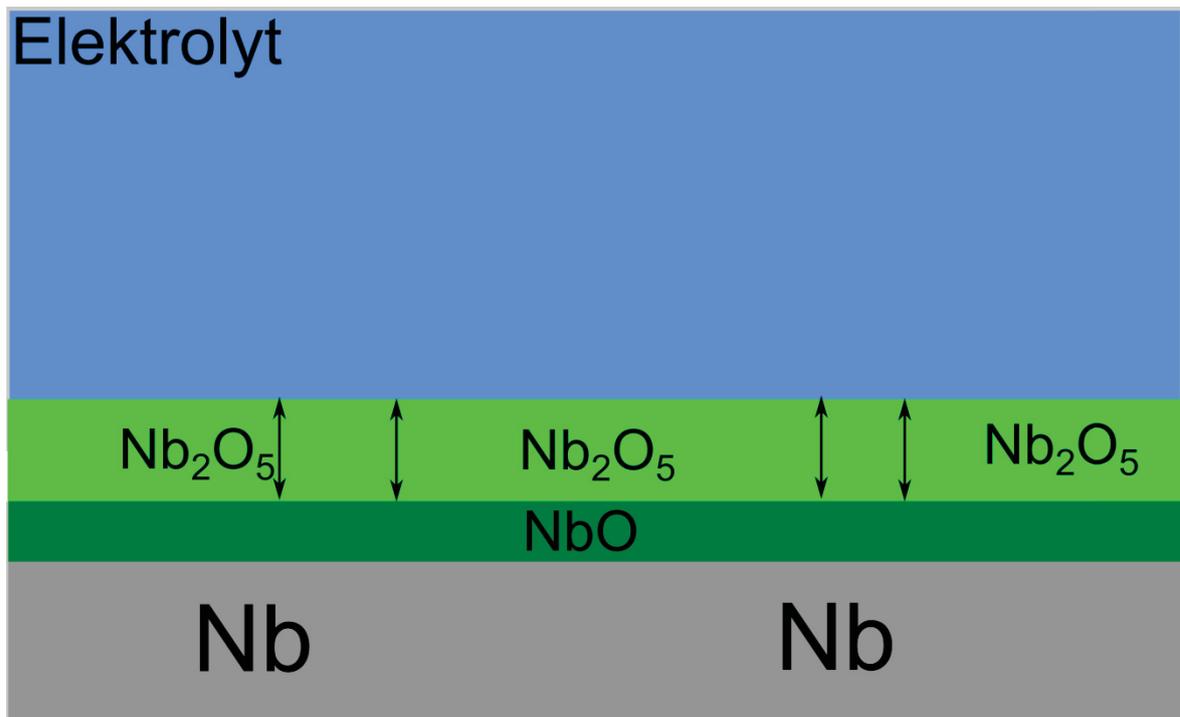


Abbildung 134: Modellvorstellung über das elektrochemische Verhalten von Niob bei hohen Stromdichten

5.8.5 Niobcarbid

Auf Niobcarbid bildet sich analog dem reinen Metall eine dichte Oxidschicht, die keine Auflösung unter ECM-Bedingungen erlaubt (Abbildung 135). Im Chlorid-Elektrolyten findet nur bedingt eine Auflösung statt. Analog zu Wolfram zündet bei hohen Potentialen (in beiden Elektrolyten) ein Plasma, das die Mikrokapillare zerstört (Abbildung 136).

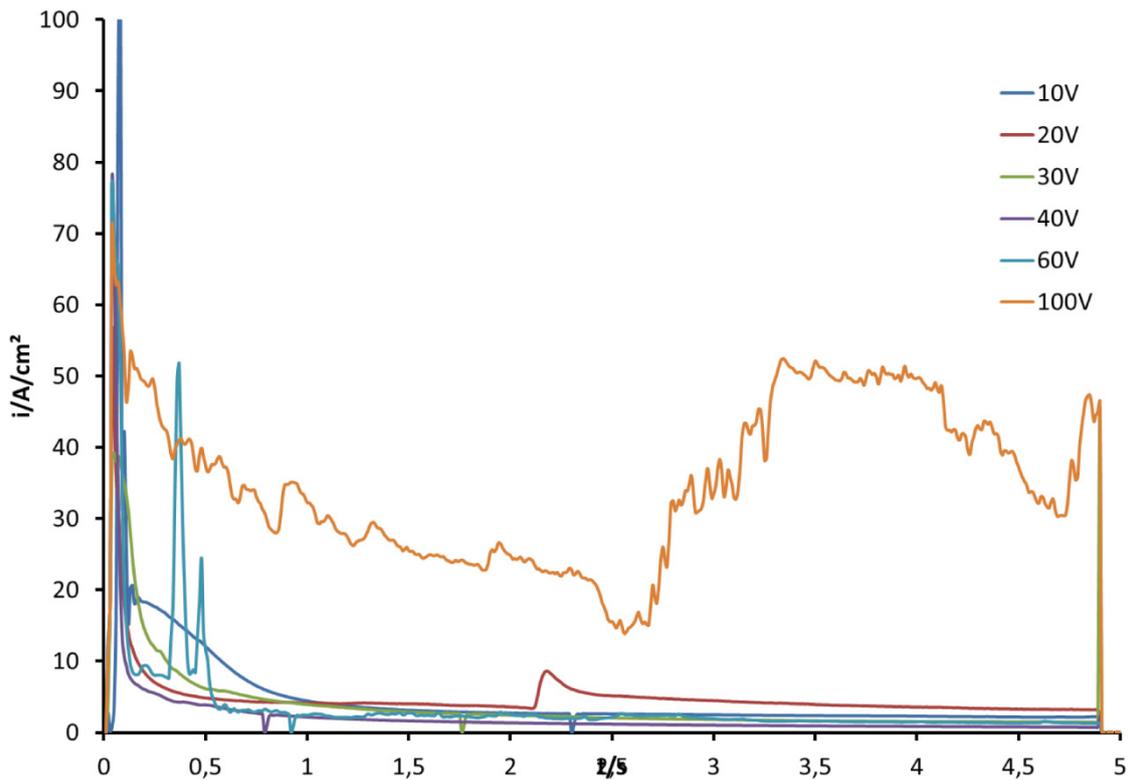


Abbildung 135: Pulse auf Niobcarbid in Natriumnitrat-Elektrolyten bei unterschiedlichen Potentialen



Abbildung 136: Foto der Kapillarenspitze während eines 5s Pulses auf Niobcarbid im Natriumchlorid-Elektrolyten. Bei 100 V zündet ein Plasma (heller Lichtfleck), da die Oxidschicht aufbricht.

Betrachtet man die Stelle auf der Probe nach einem Puls, so ist der Bereich glänzend, an dem die Zündung stattgefunden hat (Abbildung 137). Offensichtlich verdampfen die während der Plasmaoxidation gebildeten Oxide.

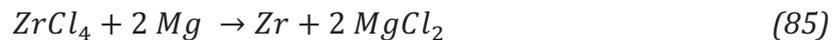
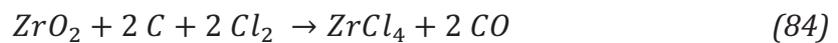


Abbildung 137: Foto einer Stelle auf Niobcarbid nach dem Puls. Der innere Bereich ist nach der Plasmazündung glänzend.

5.9 Untersuchungen an Zirkonium

5.9.1 Gewinnung

In der Natur kommt Zirkonium als Zirkon ($ZrSiO_4$) und Baddeleyit (ZrO_2) vor. ZrO_2 kann mit Koks im Lichtbogen nicht direkt zu reinem Zirkonium reduziert werden, da Carbide und Nitride entstehen, die nur schwer vom Metall zu trennen sind. Daher müssen diese mit Chlor zu $ZrCl_4$ umgesetzt werden. Anschließend kann, wie beim Titan, nach dem Kroll-Verfahren mit Magnesium reines Zirkonium gebildet werden.



Das so gewonnene Zirkonium kann nach den Van Arkel de Boer-Verfahren bei Bedarf noch weiter gereinigt werden [43]:



5.9.2 Anodisches Verhalten

Die stabilste Form des Zirkoniums ist die Oxidationsstufe +4. Niedrigere Oxidationszahlen sind instabil, daher ist z.B. keine Chemie von Zr(III), weder in Wasser noch in organischen Lösungsmitteln, bekannt.

Abbildung 138 zeigt Zyklovoltamogramme an einem Zr-Draht in Natriumnitrat- und Natriumchlorid-Elektrolyten. Im Nitrat passiviert Zirkonium nach dem Hochfeldgesetz mit einem Plateaustrom von etwa $400 \mu A/cm^2$. Es bildet sich eine dichte, homogene ZrO_2 aus. Im Chlorid-Elektrolyten bricht das Oxid bereits bei 0,2 V durch und löst sich aktiv auf. Dabei kann von einem Modell analog einer Lochkorrosion ausgegangen werden. Chlorid-Ionen werden während der Anodisierung eingelagert (siehe Kapitel 2.1.2) oder dringen in die Oxidschicht, sorgen partiell für Schwachstellen und lösen das Oxid lokal auf (Abbildung 138).

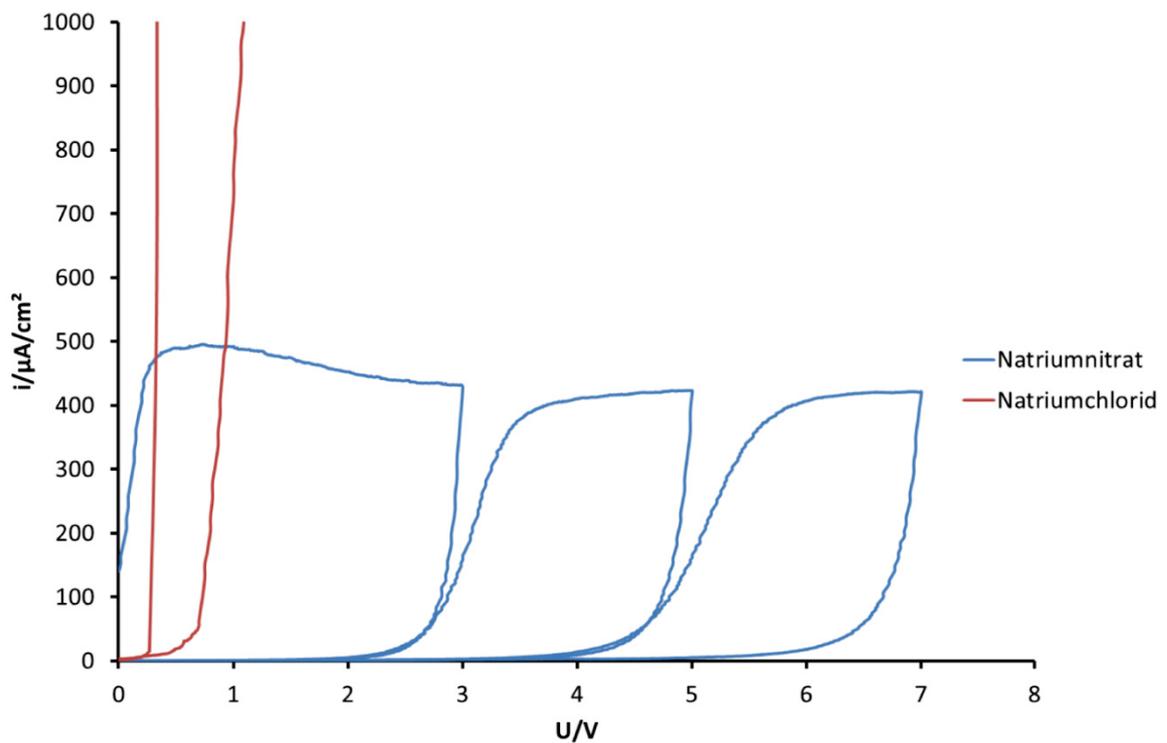


Abbildung 138: Zyklovoltamogramme von Zirkonium in Natriumnitrat (blau) und Natriumchlorid (rot) am Draht. Während sich im Nitrat eine dichte Schicht Oxid bildet, findet im Chlorid schnell ein Durchbruch mit schneller Auflösung statt.

Wiederholt man das Experiment mit der Mikrokapillarzelle mit 1 V/s Vorschub, so erreicht man im Chlorid-Elektrolyten bei 10 V durchaus Stromdichten von 9 A/cm² (Abbildung 139).

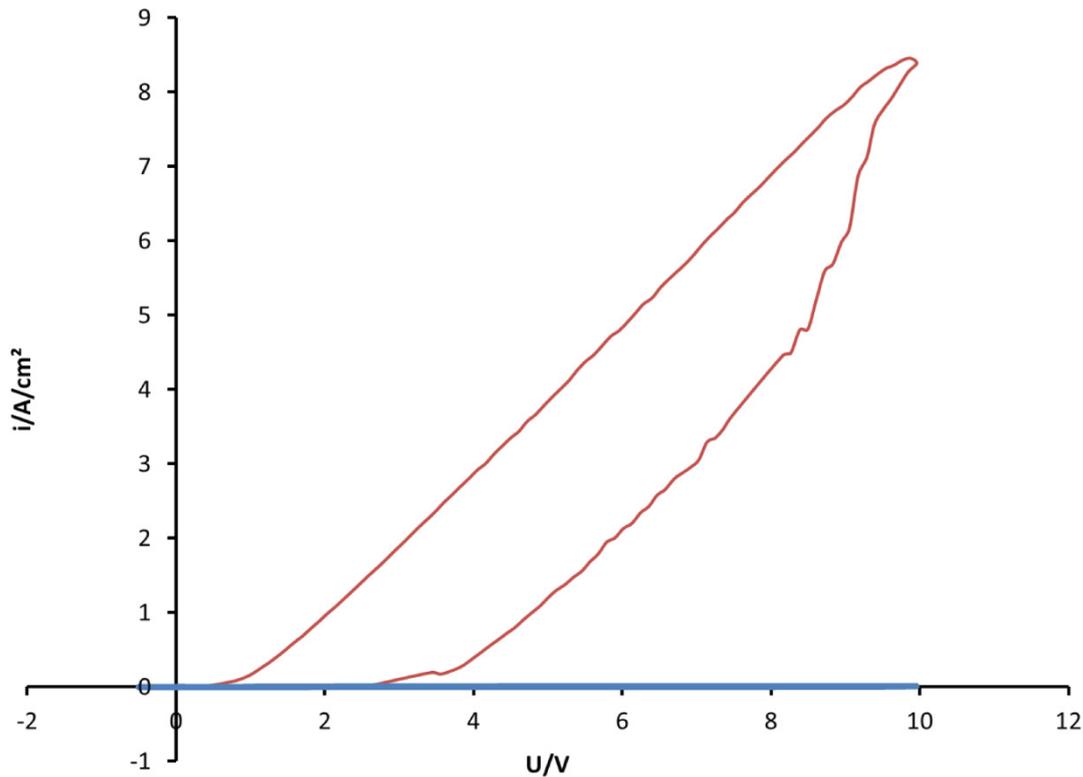


Abbildung 139: Zyklovoltamogramme auf Zirkon mit der Mikrokapillar-Zelle in Natriumnitrat (blau) und Natriumchlorid (rot). Der Plateaustrom in Nitrat ist 4 Dekaden kleiner, so dass er praktisch nicht erkennbar ist.

5.9.3 Ladungsausbeute in Nitrat- und Chlorid-Elektrolyten

Im Nitrat-Elektrolyten findet keine Auflösung von Zirkonium statt. Grundsätzlich fließen potentialabhängig Ströme $< 200 \text{ mA/cm}^2$, was für eine erhöhte Korrosion spricht. Dennoch ist der Ladungsumsatz auch bei hohen Potentialen gering. Etwa 6 C/cm^2 können bei Pulsen mit 100 V umgesetzt werden, das ca. $1,6 \text{ } \mu\text{mol/cm}^2$ Produkt entspricht. Zum Vergleich:

An Cobalt werden bereits bei 50 V etwa 410 C/cm^2 Ladung umgesetzt, das 2 mmol/cm^2 (3 Dekaden mehr Produkt) entspricht.

Im Chlorid-Elektrolyten löst sich Zirkonium bereits bei niedrigen Stromdichten auf. In der Literatur wird von einer Oxidzerstörung oder Abnahme [217] durch Chlorid-Eintritt gesprochen. Der Sauerstoffnachweis ergibt stromdichteunabhängig eine Ausbeute von 2-4 %, Chlor kann aber nicht ausgeschlossen werden. Die Werte für Sauerstoff stimmen mit der Erfahrung anderer Ventilmetalle (Aluminium, Tantal,) in chloridfreien Elektrolyten überein, die Ladungsausbeuten $< 5 \%$ für Sauerstoff haben.

Die Auflösung erfolgt also entweder aktiv an teilweise schichtfreier Elektrode oder an einer sehr dünnen stationären Oxidschicht, die sich ständig auflöst und nachbildet.

5.9.4 Modellvorstellung

In Nitrat-Elektrolyten lässt sich Zirkonium nicht auflösen. Es bildet sich eine dichte Schicht ZrO_2 , die auch bei hohen Potentialen (100 V) nicht aufgelöst werden kann. In Chlorid-Elektrolyten ist eine Auflösung möglich, da die Chlorid-Ionen die Oxidschicht nach und nach zerstören. Von der Metall/Oxid Seite wird neues Oxid nachgebildet. Im Chlorid-Elektrolyten findet mit 3% der Ladung entweder Sauerstoffentwicklung statt, (ähnlich Ta 4 % [218]) oder es entsteht Chlor.

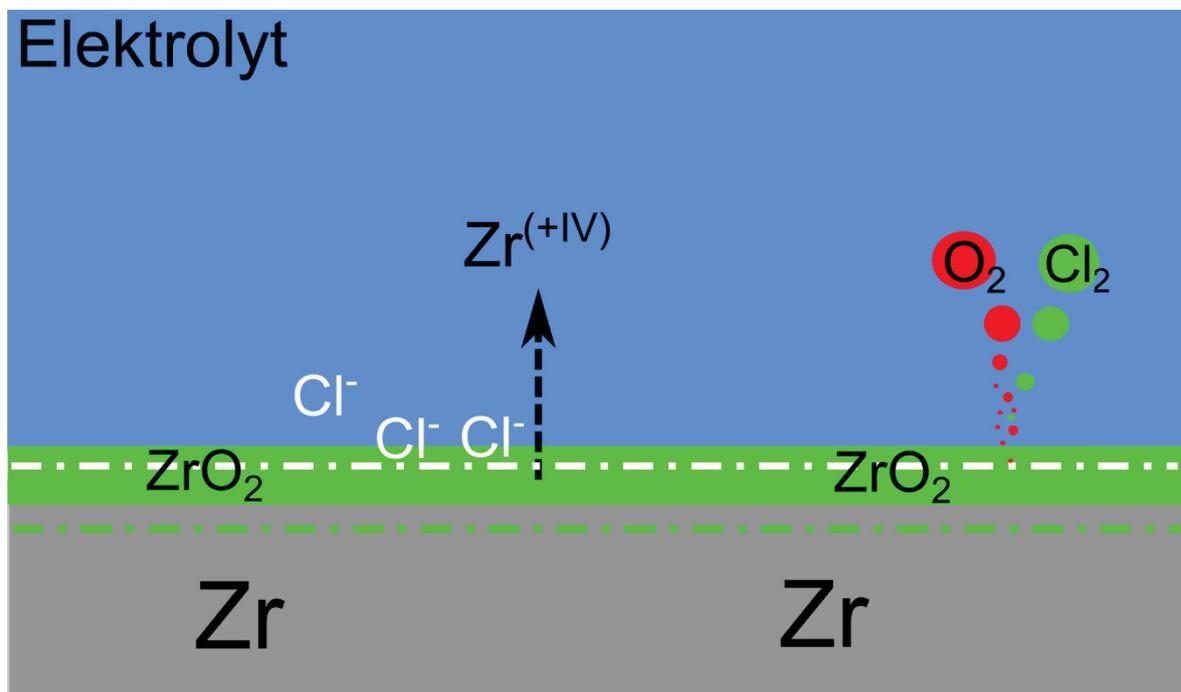


Abbildung 140: Modellvorstellung über das elektrochemische Verhalten von Zirkonium bei hohen Stromdichten.

5.9.5 Zirkoniumcarbid

Ganz im Gegensatz zu reinem Zirkonium löst sich Zirkoniumcarbid im Nitrat-Elektrolyten auf (Abbildung 141). Dies spricht für eine schlecht passivierende ZrO_2 Schicht, die sich durch den hohen Anteil von Kohlenstoff nicht ausbilden kann.

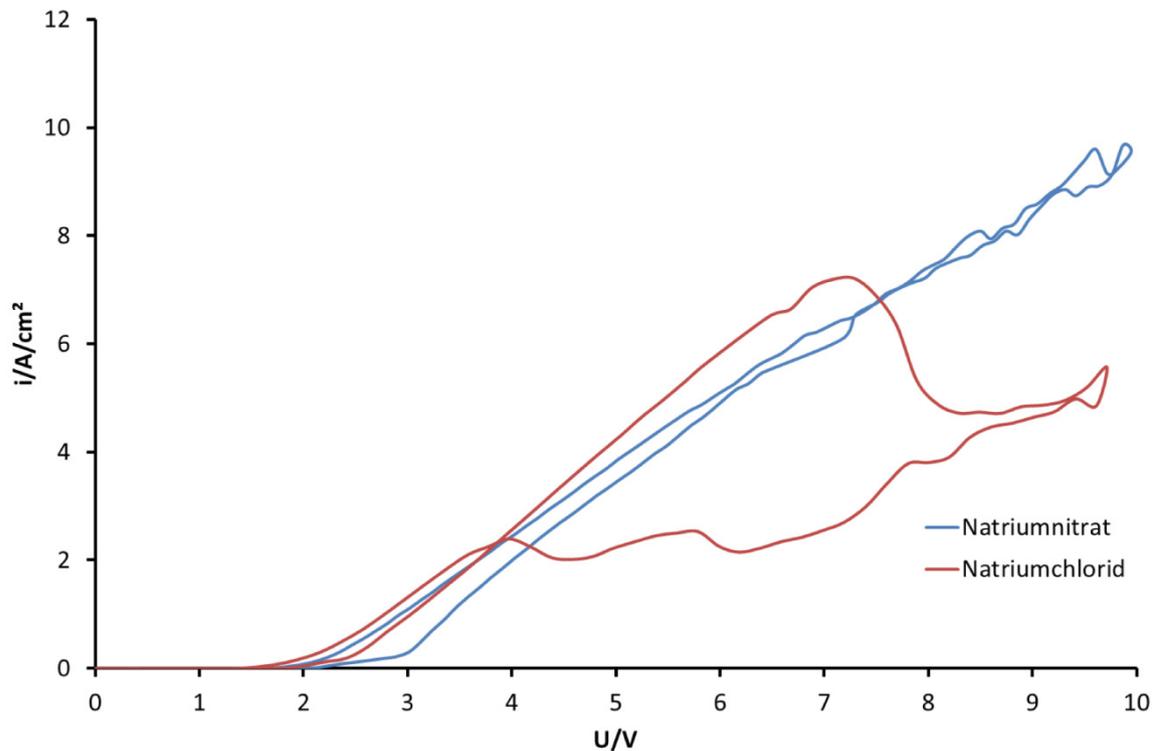


Abbildung 141: Zyklovoltamogramme auf Zirkoncarbid mit der Mikrokapillarzelle in Natriumnitrat (blau) und Natriumchlorid (rot).

Es sind viele photometrische Nachweise von Zirkonium [219-222] bekannt, wobei Xylenolorange der gängigste Vertreter [223-226] ist. Erste Untersuchungen mit Xylenolorange wurden zwar vom Autor durchgeführt, wobei der Farbstoff mit Zirkoniumchlorid eine Kalibriergerade (Absorptionsmaximum bei 535 nm) ergab, eine vollständige, quantitative Produktanalyse war im Rahmen dieser Arbeit aber nicht mehr möglich, da sich ein anderer Komplex in den zu untersuchenden Proben bildete (Absorptionsmaximum bei 559 nm).

Der Sauerstoffanteil, der durch Fluoreszenzlöschung bestimmt wurde, liegt im Bereich von 40 % und ist überraschend hoch. Hier scheint die Sauerstoffentwicklung (Abbildung 142) an kohlenstoffreichen Bereichen stattzufinden.

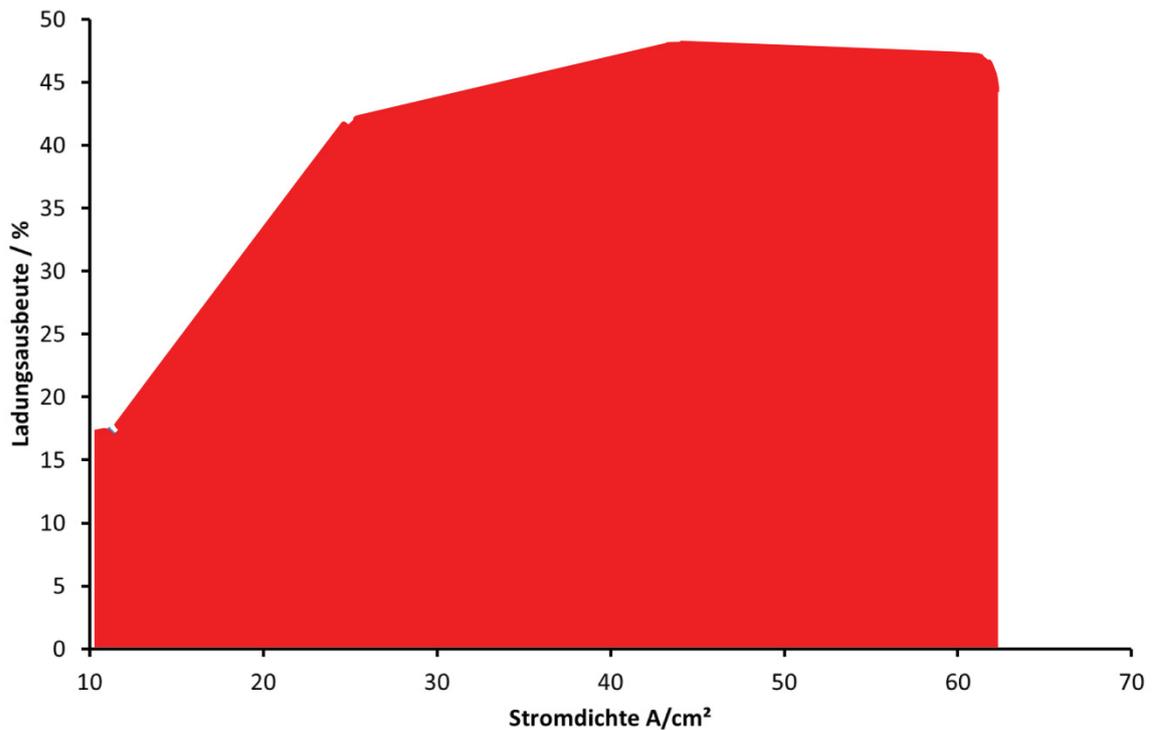


Abbildung 142: Ladungsanteil für eine Sauerstoffentwicklung auf Zirkoniumcarbid in Natriumnitrat-Elektrolyten. Bei höheren Stromdichten entwickelt sich extrem viel Sauerstoff.

Im Chlorid-Elektrolyten ist die Sauerstoffentwicklung deutlich kleiner (< 4%), wobei es sich auch um Chlorentwicklung handeln könnte. Eine eindeutige Zuordnung ist nicht möglich, da Zirkonium in höheren Konzentrationen auf den Chlornachweis-Farbstoff reagiert.

6 Zusammenfassung

Metallische Carbide wie TaC, Mo₂C, NbC, Cr₃C₂, VC, ZrC oder WC gehören zu den härtesten Materialien und sind darum als Werkstoffe interessant, häufig eingebettet in eine Matrix aus weicheren Metallen wie Co, Fe, Ni oder Legierungen. Durch die Härte wird die Bearbeitung schwierig; hier bietet sich Electrochemical Machining (ECM) an, also die berührungslose anodische Auflösung bei extrem hohen Stromdichten. Die Auflösung der genannten Carbide und Metalle erfolgt dabei teilweise durch Oxidschichten von wenigen nm Dicke, wobei diese neben einer guten ionischen Leitfähigkeit auch in einigen Fällen eine elektronische Leitfähigkeit (Sauerstoffentwicklung) zeigen.

Die Metallkomponenten der Carbide gehören fast immer zu den Ventilmetallen, die anodisch quasi-keramische isolierende Oxide nach dem Hochfeld-Mechanismus bilden. Einige Ventilmetalle wie Ta oder Zr gehören andererseits zu den Metallen mit der geringsten Korrosionsneigung, sind also gegen chemische oder anodische Auflösung weitgehend resistent. Die Oxide sind nahezu perfekte Barrieren gegen Ionen-, Sauerstoff- oder Wasserstofftransport und bilden deshalb hervorragende Dielektrika für Kondensatoren.

Beide Aussagen scheinen im Widerspruch zu stehen. Tatsächlich ist aber die Ionenleitfähigkeit der Oxide von der elektrischen Feldstärke abhängig, steigt mit dieser stark an und kann eine anodische Auflösung (ECM) ermöglichen.

In dieser Arbeit wurden die Metalle Co, Cr, Cu, Mo, Nb, Ta, V, W, Zr und die Carbide Cr₃C₂, Mo₂C, NbC, TaC, VC, WC, WC₆Co und ZrC erstmals oder erneut bezüglich ihrer Auflösung unter ECM-Bedingungen in wässrigen, konzentrierten Natriumnitrat- und Natriumchlorid-Lösungen auf die Beteiligung von Oxidschichten untersucht.

Für den Nachweis der ionischen Produkte nach der Auflösung unter ECM-Bedingungen wurden diese im Elektrolyten, teilweise on-line, durch Komplexierung mit Farbstoffen photometrisch nachgewiesen. Sauerstoff als Nebenprodukt wurde über Fluoreszenzlöschung mit einem modifizierten Aufbau nach Walther [5] durchgeführt. Für größere Mengen Sauerstoff musste eine eigens entwickelte Durchflussküvette verwendet werden, die den nötigen hohen Drücken standhalten musste, um den Sauerstoff quantitativ im Elektrolyten gelöst zu halten. Chlor wurde über eine Redoxreaktion mit einem Farbstoff photometrisch bestimmt. Für Angaben

der Oxidationszustände der ionischen Produkte wurden die gefundenen Mengen mit der umgesetzten Ladung verglichen.

Es zeigte sich, dass sich alle untersuchten Materialien in Nitrat unter Bildung von Oxidschichten auflösen. In Chlorid-Lösungen lösen sich Co und Cu aktiv auf, alle anderen bilden Passivschichten, die nur bei Nb und Ta eine nennenswerte Auflösung verhindern.

Allgemein wird davon ausgegangen, dass Sauerstoffentwicklung eine Passivschicht voraussetzt. Alle hier untersuchten passiven Metalle und Carbide entwickeln anodisch zumindest geringe Mengen Sauerstoff. Bei aktiver Auflösung von Co und Cu entsteht grundsätzlich kein Sauerstoff. Da aber besonders bei niedrigen Stromdichten teile der Oberfläche oxidbedeckt sind, findet hier Sauerstoffentwicklung statt. Insgesamt finden bei Co und Cu schlecht reproduzierbare aktiv/passiv-Wechsel statt, die eine Interpretation erschweren. Unter den Bedingungen in dieser Arbeit scheint Chlorentwicklung ebenfalls Oxidschichten vorauszusetzen.

Tabelle 10 und Tabelle 11 fassen die hier gefundenen Ergebnisse für die anodische Auflösung unter ECM-Bedingungen zusammen.

Tabelle 10: Zusammenfassung der bei hohen Stromdichten gelösten ionischen Produkte bei hohen Stromdichten mit Ladungszahlen in Nitrat-Elektrolyten, Ladungsausbeuten für Nebenprodukte, und dazugehörige Oxidschichten.

(k. A. = keine Auflösung, ? = vermutlich)

Metall/Carbid	Passiv in Nitrat	Oxidschicht	Sauerstoff in Nitrat (%)	Kohlenstoff (Ladungszahl)
<i>Co</i>	<i>Co^(+II)</i>	<i>Co(OH)₂</i>	<i>20</i>	
<i>Cr</i>	<i>Cr^(+VI)</i>	<i>Cr₂O₃/Cr₃O₄?</i>	<i>10</i>	
<i>Cr₃C₂</i>	<i>Cr^(+VI)</i>	<i>Cr₂O₃/Cr₃O₄?</i>	<i>10-15</i>	<i>2</i>
<i>Cu</i>	<i>Cu^(+II)</i>	<i>Cu₂O/CuO</i>	<i>< 20</i>	
<i>Mo</i>	<i>Mo^(+VI)</i>	<i>MoO₃</i>	<i>< 8</i>	
<i>Mo₂C</i>	<i>Mo^(+VI)</i>	<i>MoO₃</i>	<i>< 8</i>	<i>1-1,5</i>
<i>Nb</i>	<i>k. A.</i>	<i>NbO/Nb₂O₅</i>	<i>0</i>	
<i>NbC</i>	<i>k. A.</i>	<i>NbO/Nb₂O₅</i>	<i>0</i>	<i>k. A.</i>

Metall/Carbid	Passiv in Nitrat	Oxidschicht	Sauerstoff in Nitrat (%)	Kohlenstoff (Ladungszahl)
Ta	k. A.	Ta ₂ O ₅	0	
TaC	k. A.	Ta ₂ O ₅	0	k. A.
V	k. A.	V ₂ O ₅	0	
VC	V ^(+V)	V ₂ O ₅	< 7	3,5-4
W	k. A.	WO ₃	0	
WC	k. A.	WO ₃	0	k. A.
WC6Co	Co ^(+II)	WO ₃	0	k. A.
Zr	k. A.	ZrO ₂	0	
ZrC	Zr ^(+IV)	ZrO ₂	< 40 %	unbekannt

Tabelle 11: Zusammenfassung der bei hohen Stromdichten gelösten ionischen Produkte bei hohen Stromdichten mit Ladungszahlen in Chlorid-Elektrolyten, Ladungsausbeuten für Nebenprodukte, und dazugehörige Oxidschichten.

(? = vermutlich, k. A. = keine Auflösung)

Metall/Carbid	Aktiv in Chlorid	Passiv in Chlorid	Oxidschicht	Sauerstoff in Chlorid (%)	Chlor in Chlorid (%)	Kohlenstoff (Ladungszahl)
Co	Co ^{(+I)?} / Co ^(+II)		keine	0	< 15	
Cu	Co ^{(+I)?} / Co ^(+II)		keine	< 3	< 3	
Cr		Cr ^{(+II)?} / Cr ^(+VI)	Cr ₂ O ₃ /Cr ₃ O ₄ ?	≥ 0?	≥ 0?	
Cr ₃ C ₂		Cr ^(+VI)	Cr ₂ O ₃ /Cr ₃ O ₄ ?	≥ 0?	≥ 0?	unbekannt
Mo		Mo ^(+VI)	MoO ₃	< 3	< 3	
Mo ₂ C		Mo ^(+VI)	MoO ₃	< 10	0	2-4
V		V ^(+V) / V ^{(II-IV)?}	V ₂ O ₅	< 10 ?	< 10 ?	

Metall/ Carbid	Aktiv in Chlorid	Passiv in Chlorid	Oxidschicht	Sauerstoff in Chlorid (%)	Chlor in Chlorid (%)	Kohlenstoff (Ladungs- zahl)
VC		$V^{(+V)}/$ $V^{(II-IV)?}$	V_2O_5	Störung von Nachweis	Störung von Nachweis	unbekannt
W		$W^{(+VI)}$	WO_3	< 20	10	
WC6Co	$Co^{(II)}$	$W^{(+VI)}$	WO_3	0	0	k. A.
WC		$W^{(+VI)}$	WO_3	0	0	k. A.
Ta		$Ta^{(+V)}$	Ta_2O_5	0	0	
TaC		$Ta^{(+V)}$	Ta_2O_5	0	0	k. A.
Nb		$Nb^{(+II)}/$ $Nb^{(+V)}$	NbO/Nb_2O_5	0	0	
NbC		$Nb^{(+II)}/$ $Nb^{(+V)}$	NbO/Nb_2O_5	0	0	k. A.
Zr		$Zr^{(+IV)}$	ZrO_2	2-4	2-4	
ZrC		$Zr^{(+IV)}$	ZrO_2	< 4	< 4	unbekannt

Zusammen mit den bisherigen in der Arbeitsgruppe gefundenen Ergebnissen für Metalle und Carbide (Tabelle 12)

Tabelle 12: bisherige Ergebnisse aus der Arbeitsgruppe auf Metallen und Carbiden

Metall/ Carbid	Auflösung in Nitrat	Oxidschicht	Sauerstoff in Nitrat (%)	Sauerstoff in Chlorid (%)	Kohlenstoff /Stickstoff (Ladungs- zahl)
$^{(3)}Au$		Au_2O_3	98	98	
$^{(3)}Ag$	$Ag^{(+I)}$	Ag_2O	10		
$^{(3)}Al$	$Al^{(+III)+}$	Al_2O_3	3-4	3-4	
$^{(2)}Co$			6		
$^{(1)}Cr$	$Cr^{(+VI)}$	Cr_2O_3	0		
$^{(4)}Cr$	$Cr^{(+VI)}$	Cr_2O_3	8-10		

Metall/ Carbid	Auflösung in Nitrat	Oxidschicht	Sauerstoff in Nitrat (%)	Sauerstoff in Chlorid (%)	Kohlenstoff /Stickstoff (Ladungs- zahl)
⁽¹⁾ Fe	Fe ^(+II) / Fe ^(+III)	Fe ₂ O ₃ / Fe ₃ O ₄	18-100		
⁽²⁾ Fe	Fe ^(+II) / Fe ^(+III)	Fe ₂ O ₃ / Fe ₃ O ₄	10-90		
⁽³⁾ Fe	Fe ^(+II) / Fe ^(+III)	Fe ₂ O ₃ / Fe ₃ O ₄	3-60		
⁽³⁾ Mg	Mg ^(+II)		2		
⁽⁴⁾ Mn	Mn ^(+II) , Mn ^(+VII)	MnO/Mn ₃ O ₄ / MnO	50-60		
⁽³⁾ Mn	Mn ^(+VII)	Mn ₂ O ₃ / Mn ₃ O ₄ / MnO ₂	20-40		
⁽²⁾ Ni			30-100		
⁽²⁾ Ti	Ti ^(+IV)	TiO ₂	0		
⁽²⁾ TiC	Ti ^(+IV)	TiO ₂	0		3-4
⁽²⁾ TiN	Ti ^(+IV)	TiO ₂	0		0-2

⁽¹⁾C. Rosenkranz [4], ⁽²⁾B. Walther [5], ⁽³⁾T. R. Munninghoff [37], ⁽⁴⁾M. Manko [158]

ergeben sich neben den Carbiden für die Metalle die folgenden Eingruppierungen:

- Hochfeldoxid-Gruppe: Al
- Gruppe der schwachen Oxide: Mg, Co, Cu
- Spinell-Gruppe: Fe, Invar® Fe₆₄Ni₃₆, eventuell Cr, Mn
- Anionen- Gruppe: Cr, Mn, Mo, V, W, Zr
- Inert-Gruppe: Nb, Ta

Tantal und Niob bilden Oxide mit extrem niedriger Korrosionsneigung und lassen sich mit den hier verwendeten Elektrolyten nicht auflösen. Es war zu klären, ob sich neben dem bereits vielfach untersuchten anodischen Oxidwachstum weitere vom Oxid beeinflusste Effekte nachweisen lassen. Diese sollten bei sehr kleinen

Stromdichten ablaufen. Um neben der kürzlich von Hammer am Tantal [218] gefundenen Sauerstoffentwicklung weitere Nebenreaktionen abtrennen zu können, wurden komplexe Transientenexperimente ausgeführt und nach dem Hochfeldgesetz bei sehr guter Übereinstimmung simuliert. Weitere Nebenreaktionen sind also auszuschließen, die Korrosionsstromdichte liegt selbst in Schwefelsäure (1,8 mol/L) unter 1 nA/cm^2 .

Da sich Tantaloxid hervorragend als Dielektrikum für Kondensatoren eignet und bei der industriellen Kondensatorfertigung gesinterte Nano-Partikel als Elektrode verwendet werden, war noch zu klären, wie sich das anodische Oxidwachstum ändert, wenn Partikelradius und Oxiddicke ähnliche Dimensionen annehmen. Dabei geht das planare Wachstum in ein sphärisches über;

Es war zu prüfen, ob sich die Modellvorstellungen des Hochfeldgesetzes für diesen Fall modifizieren lassen. Tatsächlich lässt sich das sphärische Wachstum durch numerische Integration der modifizierten Ausgangsgleichungen quantitativ beschreiben.

7 Anhang

7.1 Literaturverzeichnis

1. Ebling, D., *Elektronische und ionische Prozesse in Submikrostrukturen und deren Präparation im System Al/Al₂O₃*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1991.
2. Rosset, E., et al., *Electrochemical dissolution of stainless steels in flow channel cells with and without photoresist masks*. J. Appl. Electrochem., 1990. **20**: p. 69-76.
3. Schultze, J.W., *Electrochemical Materials Science: An introduction to Symposium 4 of the 50th Anniversary of ISE 'Electrochemistry and Materials: Synthesis and Characterization'*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(20): p. 3193-3203.
4. Rosenkranz, C., *Elektrochemische Prozesse an Eisenoberflächen bei extremen anodischen Stromdichten*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2005.
5. Walther, B., *Produktanalyse beim Electrochemical Machining (ECM) von Ti-basierten Hartmetallen*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2008.
6. McGeough, J.A., Barker, M. B., *Electrochemical machining*. Chem. Tech., 1991. **21**: p. 536.
7. Hamann, C.H., Vielstich, W. , *Elektrochemie*. WILEY-VC Verlag, 4. Aufl., Weinheim, 2005.
8. Zirngiebl, E., *Einführung in die angewandte Elektrochemie*. 1. Aufl., Salle, 1993.
9. Hackert-Oschätzchen, M., et al., *Micro machining with continuous electrolytic free jet*. Precision Engineering, 2012. **36**(4): p. 612-619.
10. Bannard, J., *Electrochemical machining*. Journal of Applied Electrochemistry, 1977. **7**(1): p. 1-29.
11. Moser, S., *Mikrostrukturierung von Metallen durch elektrochemischen Abtrag mit gepulstem Strom (PECM)*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2004.
12. Datta, M., Vercruyse, D., *Transpassive Dissolution of 420 Stainless Steel in Concentrated Acids under Electropolishing Conditions*. Journal of the Electrochemical Society, 1990. **137**(10): p. 3016-3023.
13. Davydov, A.D., Malofeeva, A. N. et al., *Anodic dissolution of metals under pulsed conditions in the presence of an active-passive transition*. Russ. J. Electrochem., 1998. **34**: p. 492.
14. Barcia, O.E., Mattos, O. R., Tribollet, B., *Anodic Dissolution of Iron in Acid Sulfate Under Mass Transport Control*. Journal of The Electrochemical Society, 1992. **139**(2): p. 446-453.
15. Datta, M., et al., *Mass transport effects during electropolishing of iron in phosphoric-sulfuric acid*. Electrochimica Acta, 1992. **37**(13): p. 2469-2475.
16. Ponto, L., Datta, M., Landolt, D., *Electropolishing of iron-chromium alloys in phosphoric acid-sulphuric acid electrolytes*. Surface and Coatings Technology, 1987. **30**(3): p. 265-276.
17. Cagnon, L., Kirchner, V., Kock, M., Schuster, R., Ertl, G., Thomas Gmelin, W., Kück, H., *Electrochemical Micromachining of Stainless Steel by Ultrashort Voltage Pulses*. Z. Phys. Chem. , 2003. **217**: p. 299-313.
18. Modestov, A.D., Cheshko, T.M., Davydov, A.D., *Study of anodic behavior of tungsten in methanesulfonic acid by voltammetric, electrochemical impedance,*

- and photoelectrochemical methods. Russian J. Electrochem., 1998. **34**: p. 1329-1335.
19. Datta, M., Mathieu, H. J., Landolt, D., *Anodic film studies on nickel under high rate transpassive dissolution conditions*. Electrochimica Acta, 1979. **24**(8): p. 843-850.
 20. Mao, K.W., LaBoda, M. A., Hoare, J. P., *Anodic Film Studies on Steel in Nitrate - Based Electrolytes for Electrochemical Machining*. Journal of The Electrochemical Society, 1972. **119**(4): p. 419-427.
 21. Lohrengel, M.M., Klüppel, I., Rosenkranz, C., Bettermann, H., Schultze, J. W., *Microscopic investigations of electrochemical machining of Fe in NaNO₃*. Electrochimica Acta, 2003. **48**(20-22): p. 3203-3211.
 22. Wagner, T., *High rate electrochemical dissolution of iron-based alloys in NaCl and NaNO₃ electrolytes*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2002.
 23. Madore, C., Piotrowski, O., Landolt, D., *Through - Mask Electrochemical Micromachining of Titanium*. Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(7): p. 2526-2532.
 24. Datta, M., Landolt, D., *On the role of mass transport in high rate dissolution of iron and nickel in ECM electrolytes—I. Chloride solutions*. Electrochimica Acta, 1980. **25**(10): p. 1255-1262.
 25. Datta, M., Landolt, D., *Fundamental aspects and applications of electrochemical microfabrication*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(15-16): p. 2535-2558.
 26. Datta, M., Harris, D., *Electrochemical micromachining: An environmentally friendly, high speed processing technology*. Electrochimica Acta, 1997. **42**(20-22): p. 3007-3013.
 27. Hoare, J.P., LaBoda, M. A., McMillan, M. L. , *An Investigation of the Differences Between NaCl and NaClO₃ as Electrolytes in Electrochemical Machining*. J. Electrochem. Soc. , 1969. **116**(2): p. 199-203.
 28. Kuo, H.C., Landolt, D., *Rotating disc electrode study of anodic dissolution of iron in concentrated chloride media*. Electrochimica Acta, 1975. **20**(5): p. 393-399.
 29. Chin, D.T., Mao, K. W., *Transpassive dissolution of mild steel in NaNO₃ electrolytes*. Journal of Applied Electrochemistry, 1974. **4**(2): p. 155-161.
 30. Datta, M., Landolt, D., *On the role of mass transport in high rate dissolution of iron and nickel in ECM electrolytes—II. Chlorate and nitrate solutions*. Electrochimica Acta, 1980. **25**(10): p. 1263-1271.
 31. Datta, M., Mathieu, H. J., Landolt, D., *AES/XPS Study of Transpassive Films on Iron in Nitrate Solution*. Journal of The Electrochemical Society, 1984. **131**(11): p. 2484-2489.
 32. Datta, M., Landolt, D., *Surface Brightening during High Rate Nickel Dissolution in Nitrate Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, 1975. **122**(11): p. 1466-1472.
 33. Davydov, A.D., *Limiting current of electrochemical dissolution of metals under pulse conditions*. . Electrochim. Acta, 1998. **43**: p. 29-33.
 34. Davydov, A.D., Malofeeva, A.N., Shaldaev, V.S., Cheshko, T.M., *Anodic dissolution of metal under pulsed conditions in the presence of an active-passive transition*. Russian J. Electrochem., 1998. **34**: p. 492-495.
 35. Davydov, A.D., Shaldaev, V. S., Malofeeva, A. N., Savotin, I. V., *Electrochemical dissolution of tungsten under pulsed conditions*. Journal of Applied Electrochemistry, 1997. **27**(3): p. 351-354.

36. Davydov, A.D., Engelhardt, G.R., Shaldaev, V.S., Malofeeva, A.N., *Effect of pulsed-current parameters on the limiting current of metal anodic dissolution in binary electrolytes*. Russian J. Electrochem., 1997. **33**: p. 776-778.
37. Munninghoff, T.R., *Mechanismen der anodischen Auflösung von Metallen und Legierungen bei extrem hohen Stromdichten*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2012.
38. Cole, R.R., Hopfenfeld, Y., *An Investigation of Electrolytic Jet Polishing at High Current Densities*. Journal of Engineering for Industry, 1963. **85**(4): p. 395-401.
39. Grimm, R.D., Landolt, D., *Salt films formed during mass transport controlled dissolution of iron-chromium alloys in concentrated chloride media*. Corrosion Science, 1994. **36**(11): p. 1847-1868.
40. Matlosz, M., Magaino, S., Landolt, D., *Impedance Analysis of a Model Mechanism for Acceptor-Limited Electropolishing*. J. Electrochem. Soc. , 1994. **141**: p. 410.
41. Lohrengel, M.M., *Untersuchungen der elektrochemischen Deckschichtkinetik mit Transientenmethoden Habilitation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2004.
42. Rosenkranz, C., Lohrengel, M. M., Schultze, J. W., *The surface structure during pulsed ECM of iron in NaNO₃*. Electrochimica Acta, 2005. **50**(10): p. 2009-2016.
43. Riedel, E., *Anorganische Chemie* 6. Aufl., de Gruyter, Berlin, 2004.
44. Güntherschulze, A., Betz, H., *Die Bewegung der Ionengitter von Isolatoren bei extremen elektrischen Feldstärken*. Zeitschrift für Physik, 1934. **92**(5-6): p. 367-374.
45. Verwey, E.J.W., *Electrolytic conduction of a solid insulator at high fields The formation of the anodic oxide film on aluminium*. Physica, 1935. **2**(1-12): p. 1059-1063.
46. Mott, N.F., *The theory of the formation of protective oxide films on metals.-III*. Transactions of the Faraday Society, 1947. **43**(0): p. 429-434.
47. Cabrera, N., Mott, N. F., *Theory of the oxidation of metals*. Rep. Prog. Phys. , 1949. **12**: p. 163.
48. Kupfer, K., *Materialfeuchtemessung: Grundlagen, Messverfahren, Applikationen, Normen*. Expert Verlag, 1997.
49. Schwarzenbach, G., Flaschka, H., *Die Komplextometrische Titration*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1965.
50. Strähle, J., Schweda, E., *Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum*. 15. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart 2005.
51. Kläntschi, N., Lienemann, P., Richner, P., Vonmont, H., *Elementanalytik. Instrumenteller Nachweis und Bestimmung von Elementen und deren Verbindungen*. Auflage 1, Spektrum Akademischer Verlag, 1996.
52. Multerer, M., *Elektrochemisches Meßsystem mit Quarzmikrowaage: Aufbau und Test sowie Untersuchungen an Elektrolyten für Lithium-Ionen-Zellen*. Suedwestdeutscher Verlag für Hochschulschriften, 2009.
53. Ardenne, M., *Das Elektronen-Rastermikroskop*. Zeitschrift für Physik, 1938. **109**(9-10): p. 553-572.
54. McMullan, D., *Scanning electron microscopy 1928-1965*. Scanning, 1995. **17**(3): p. 175-185.
55. Gross, J.H., *Mass Spectrometry: A Textbook*. 1st ed. 2004. Corr. 2nd printing, Springer, 2004.
56. Smith, R.D., et al., *New developments in biochemical mass spectrometry: electrospray ionization*. Analytical Chemistry, 1990. **62**(9): p. 882-899.
57. Richter, M., *2. Auflage, Reprint 2011, de Gruyter*. 1981.

58. Fries, J., Lange, B., Vejdělek, Z. J. , *Photometrische Analyse, 7., vollständig neubearbeitete Auflage.* Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield, 1980, 634 Seiten, Preis: DM 120.—. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1981. **85**(10): p. 924-924.
59. Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie.* Geord Thieme Verlag, 2005.
60. Bouguer, P., *Essai D'Optique, Sur La Gradation de La Lumiere (1729).* Kessinger Publishing, 2009.
61. Lambert, J.H., *Photometria sive de mensura et gradibus luminis colorum et umbrae (1760).* W. Engelmann, Leipzig 1892, 1892.
62. Beer, A., *Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten.* Annalen der Physik, 1852. **162**(5): p. 78-88.
63. Perkampus, H.-H., *UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis.* Springer Berlin Heidelberg, 1986.
64. Perkampus, H.-H., *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications.* Springer Berlin Heidelberg, 1992.
65. Gottwald, W., Heinrich, K. H., *UV/VIS-Spektroskopie für Anwender (Die Praxis Der Instrumentellen Analytik) 1. Aufl.* Wiley; 2010.
66. Thomas, M.J.K., *Ultraviolet & Visible Spectroscopy 2e: Analytical Chemistry by Open Learning.* 2. Aufl., John Wiley & Sons, 1996.
67. Moehring, A., *Diplomarbeit.* Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2000.
68. Tölle , T.R., H. Dabrowski, and H. Welzl, *Modification of the David-Kopf Puller (DKI 700 C) for the preparation of multi-barrel glass micropipettes.* Journal of Neuroscience Methods, 1984. **10**(4): p. 277-280.
69. Moehring, A., *Entwicklung einer elektrochemischen Mikrodurchflusszelle zur Untersuchung des Elektrochemischen Senkens (ECM, Electrochemical Machining), Dissertation.* Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2004.
70. Walther, B., *Diplomarbeit.* Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2005.
71. Hammer, C., *Elektrochemische Kinetik der Passiv- und Korrosionsschutzschichten technischer Metalloberflächen.* Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2011.
72. Rataj, K. P., Hammer, C., Lohrengel, M. M., Schramm, M., Walther, B., *Mobiles universelles Messsystem für elektrochemische Untersuchungen.* Galvanotechnik, 2010. **101**: p. 11.
73. Andreatta, F., Lohrengel, M. M., Terryn, H., de Wit, J. H. W., *Electrochemical characterisation of aluminium AA7075-T6 and solution heat treated AA7075 using a micro-capillary cell.* Electrochimica Acta, 2003. **48**(20-22): p. 3239-3247.
74. Lohrengel, M.M., Moehring, A., Pilaski, M., *Capillary-based droplet cells: limits and new aspects.* Electrochimica Acta, 2001. **47**(1-2): p. 137-141.
75. Lohrengel, M.M., Heiroth, S., Kluger, K., Pilaski, M., Walther, B., *Microimpedance—Localized material analysis.* Electrochimica Acta, 2006. **51**(8-9): p. 1431-1436.
76. Schreiber, A., Rosenkranz, C., Lohrengel, M. M., *Grain-dependent anodic dissolution of iron.* Electrochimica Acta, 2007. **52**(27): p. 7738-7745.
77. Hildebrand, G., Schreiber, A., Lohrengel, M., Strietzel, R., Liefelth, K., *Localized electrochemical investigations of Pd73Cu13.5 ceramic firing dental alloy in DIN-saliva.* Corrosion Science, 2006. **48**(11): p. 3629-3645.

78. Lohrengel, M.M., Rosenkranz, C., Klüppel, I., Moehring, A., Bettermann, H., Bossche, B. Van den, Deconinck, J., *A new microcell or microreactor for material surface investigations at large current densities*. *Electrochimica Acta*, 2004. **49**(17–18): p. 2863-2870.
79. Hamelmann, T., Lohrengel, M. M., *Electrochemical investigations of single microparticles*. *Electrochimica Acta*, 2001. **47**(1–2): p. 117-120.
80. Park, C.J., Lohrengel, M. M., Hamelmann, T., Pilaski, M., Kwon, H. S., *Grain-dependent passivation of surfaces of polycrystalline zinc*. *Electrochimica Acta*, 2002. **47**(21): p. 3395-3399.
81. Hassel, A.W., Lohrengel, M. M., *The scanning droplet cell and its application to structured nanometer oxide films on aluminium*. *Electrochimica Acta*, 1997. **42**(20–22): p. 3327-3333.
82. Münnighoff, T.R., *Diplomarbeit*. Heinrich Heine Universität Düsseldorf, 2009.
83. da Silva, M.d.C.H., Pasquini, C., *Determination of gaseous species by monosegmented flow systems. Volumetric determination of oxygen and carbon dioxide*. *Analytica Chimica Acta*, 1997. **349**(1–3): p. 377-384.
84. Nestle, N., Baumann, T., Niessner, R., *Oxygen determination in oxygen-supersaturated drinking waters by NMR relaxometry*. *Water Research*, 2003. **37**(14): p. 3361-3366.
85. Shen, X., et al., *Simultaneous determination of oxygen, nitrogen and hydrogen in metals by pulse heating and time of flight mass spectrometric method*. *Talanta*, 2011. **84**(4): p. 1057-1062.
86. Ng, F.T.T., Henry, P. M., *Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Thiocyanate by Tris(1,10-phenanthroline)iron(III) and its Derivatives*. *Canadian Journal of Chemistry*, 1975. **53**(22): p. 3319-3326.
87. Poe, D.P., Diehl, H., *Spectrophotometric determination of dissolved oxygen with tris(4,7-dihydroxy-1,10-phenanthroline)iron(II)*. *Talanta*, 1974. **21**(10): p. 1065-1071.
88. Hoffmann, F., *Sauerstoff-Absorption und Konzentration gas-analytischer Lösungen von Pyrogallol*. *Angewandte Chemie*, 1922. **35**(49): p. 325-328.
89. Williams, D.D., Blachly, C. H., Miller, R. R., *Determination of Trace Oxygen in Gases*. *Analytical Chemistry*, 1952. **24**(11): p. 1819-1821.
90. Rataj, K. P., Hammer, C., Walther, B., Lohrengel, M. M., *Quantified oxygen evolution at microelectrodes*. *Electrochimica Acta*, 2013. **90**(0): p. 12-16.
91. Gomez Meier, H., Vilche, J. R., Arvia, A. J., *The electrochemical behaviour of cobalt in alkaline solutions Part I. The potentiodynamic response in the potential region of the Co/CoO couple*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1982. **134**(2): p. 251-272.
92. Jayaraman, T.R., Venkatesan, V. K., Udupa, H. V. K. , *Cyclic voltammetric studies of electroless cobalt in NaOH*. *Electrochimica Acta*, 1975. **20**(3): p. 209-213.
93. Ohtsuka, T., Sato, N., *Anodic oxide film on cobalt in weakly alkaline solution*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1983. **147**(1-2): p. 167-179.
94. El Rehim, S.S.A., El Basosi, A. A., Osman, M. M., *The influence of halide ions on the corrosion and passivity of cobalt in an alkaline medium*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1993. **348**(1-2): p. 99-106.
95. Schubert, N., Schneider, M., Michaelis, A., *Influence of electrolyte viscosity on the surface quality during ECM of cobalt in alkaline electrolytes*. *Galvanotechnik*, 2012. **103**: p. 1682-1688.

96. Göhr, H., *Über anodisch gebildete oxidische Deckschichten auf Kobalt in wässriger Lösung - I. Zur Thermodynamik des Systems Kobalt-wässrige Lösung.* *Electrochimica Acta*, 1966. **11**(7): p. 827-834.
97. Göhr, H., Krüger, H., *Über anodisch gebildete oxidische Deckschichten auf Kobalt in wässriger Lösung—II. Aktives Kobalt in saurer Lösung.* *Electrochimica Acta*, 1966. **11**(7): p. 835-847.
98. Behl, W.K., Toni, J. E., *Anodic oxidation of cobalt in potassium hydroxide electrolytes.* *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1971. **31**(1): p. 63-75.
99. Benson, P., Briggs, G. W. D., Wynne-Jones, W. F. K., *The cobalt hydroxide electrode - I. Structure and phase transitions of the hydroxides.* *Electrochimica Acta*, 1964. **9**(3): p. 275-280.
100. Benson, P., Briggs, G. W. D., Wynne-Jones, W. F. K., *The cobalt hydroxide electrode - II. Electrochemical behaviour.* *Electrochimica Acta*, 1964. **9**(3): p. 281-288.
101. El Wakkad, A.H., *Electrochemical Behaviour of Cobalt in NaOH Solutions.* *Trans. Faraday Soc.*, 1950. **46**: p. 820.
102. Bewick, A., Gutierrez, C., Larramona, G., *An in-situ IR spectroscopic study of the anodic oxide film on cobalt in alkaline solutions.* *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1992. **333**(1-2): p. 165-175.
103. Cowling, R.D., Riddiford, A. C., *The anodic behaviour of cobalt in alkaline solutions.* *Electrochimica Acta*, 1969. **14**(10): p. 981-989.
104. Burke, L.D., Lyons, M.E., Murphy, O.J., *Formation of hydrous oxide films on cobalt under potential cycling conditions.* *J. Electroanal. Chemistry* 1982. **132**: p. 247-261.
105. Badawy, W.A., Al-Kharafi, F. M., Al-Ajmi, J. R., *Electrochemical behaviour of cobalt in aqueous solutions of different pH.* *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000. **30**(6): p. 693-704.
106. Gallant, D., et al., *Analysis of a complex electrochemical process: The anodic dissolution and passivation of cobalt in aqueous media near neutral pH.* *Corrosion Science*, 2006. **48**(9): p. 2547-2559.
107. Davies, D.H., Burstein, G. T., *The electrochemical behaviour of cobalt in bicarbonate and borate electrolytes.* *Corrosion Science*, 1980. **20**(8-9): p. 973-987.
108. Burstein, G.T., Davies, D. H., *The analysis of anodic films formed on cobalt in bicarbonate and borate electrolytes.* *Corrosion Science*, 1980. **20**(8-9): p. 989-995.
109. Gervasi, C.A., Biaggio, S. R., Vilche, J. R., Arvia, A. J., *The electrochemical behaviour of cobalt in carbonate-bicarbonate solutions.* *Corrosion Science*, 1989. **29**(4): p. 427-437.
110. Gervasi, C.A., et al., *A kinetic study of the electroreduction of anodically formed cobalt oxide layers.* *Electrochimica Acta*, 1991. **36**(14): p. 2147-2152.
111. Gervasi, C.A., Vilche, J. R., Alvarez, P. E., *A transition in the kinetics of electroreduction of anodically formed cobalt oxides. Influence of potentiostatic ageing.* *Electrochimica Acta*, 1996. **41**(3): p. 455-461.
112. Hiraide, M., Chen, Z. S., Kawaguchi, H., *Coprecipitation with disulfide for the determination of traces of cobalt in water by electrothermal atomic absorption spectrometry.* *Talanta*, 1996. **43**(7): p. 1131-1136.

113. Anusuya Devi, V.S., Krishna Reddy, V., *Spectrophotometric Determination of Iron(II) and Cobalt(II) by Direct, Derivative, and Simultaneous Methods Using 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde-p-Hydroxybenzoichydrazone*. International Journal of Analytical Chemistry, 2012.
114. Moreira, F.R., Maia, C. B., Ávila, A. K., *Titanium as a chemical modifier for the determination of cobalt in marine sediments*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002. **57**(12): p. 2141-2149.
115. Niazi, A., Yazdanipour, A., *Simultaneous spectrophotometric determination of cobalt, copper and nickel using 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol by chemometrics methods*. Chinese Chemical Letters, 2008. **19**(7): p. 860-864.
116. Amin, A.S., *Study on the solid phase extraction and spectrophotometric determination of cobalt with 5-(2-benzothiazolylazo)-8-hydroxyquinolene*. Arabian Journal of Chemistry, 2010(0).
117. Ghasemi, J., Ahmadi, S., Torkestani, K., *Simultaneous determination of copper, nickel, cobalt and zinc using zincon as a metallochromic indicator with partial least squares*. Analytica Chimica Acta, 2003. **487**(2): p. 181-188.
118. Garcia Rodriguez, A.M., et al., *Simultaneous determination of iron, cobalt, nickel and copper by UV-visible spectrophotometry with multivariate calibration*. Talanta, 1998. **47**(2): p. 463-470.
119. Brown, W.B., Steinbach, J. F., *Spectrophotometric Determination of Cobalt after Extraction of Thiocyanate Complex with Acetylacetone*. Analytical Chemistry, 1959. **31**(11): p. 1805-1806.
120. Yoe, J.H., Barton, C. J., *Colorimetric Determination of Cobalt with Beta-Nitroso-Alpha-Naphthol*. Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, 1940. **12**(7): p. 405-409.
121. Hall, A.J., Young, R. S., *Colorimetric Determination of Cobalt with Nitroso R Salt in Presence of Copper*. Analytical Chemistry, 1950. **22**(3): p. 497-497.
122. Alizadeh, N., Shamsipur, M., *Spectrophotometric study of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) complexes with some crown ethers in dimethylsulphoxide solution using murexide as a metallochromic indicator*. Talanta, 1993. **40**(4): p. 503-506.
123. Shamsipur, M., Esmaeili, A., Amini, M.K., *Formation of cobalt, nickel and copper complexes with murexide in ethanol-water mixtures*. Talanta, 1989. **36**(12): p. 1300-1302.
124. Shamsipur, M., Alizadeh, N., *Spectrophotometric study of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead complexes with murexide in dimethylsulphoxide solution*. Talanta, 1992. **39**(9): p. 1209-1212.
125. Kruanetr, S., et al., *A cleaner and simple spectrophotometric micro-fluidic procedure for copper determination using nitroso-R salt as chromogenic agent*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2008. **70**(5): p. 1134-1140.
126. Dzherayan, T.G., et al., *Water-soluble polymers for spectrophotometric and flow injection determination of cobalt with nitroso-R-salt*. Talanta, 2002. **57**(1): p. 7-13.
127. Adam, J., Pribil, R., *Extraction with long-chain amines-V: Colorimetric determination of cobalt with nitroso-R salt*. Talanta, 1971. **18**(7): p. 733-737.
128. Ghasemi, J., Shahabadi, N., Seraji, H.R., *Spectrophotometric simultaneous determination of cobalt, copper and nickel using nitroso-R-salt in alloys by partial least squares*. Analytica Chimica Acta, 2004. **510**(1): p. 121-126.

129. Puri, B.K., Balani, S., *Preconcentration of iron (III), cobalt (II) and copper (II) nitroso-R complexes on tetradecyldimethylbenzylammonium iodide-naphthalene adsorbent*. *Talanta*, 1995. **42**(3): p. 337-344.
130. Yun, J., Choi, H., *Micellar colorimetric determination of iron, cobalt, nickel and copper using 1-nitroso-2-naphthol*. *Talanta*, 2000. **52**(5): p. 893-902.
131. Bobtelsky, M., Jungreis, E., *A micro-heterometric determination of traces of iron (III) in alloys and salts with α -nitroso β -naphthol*. *Analytica Chimica Acta*, 1955. **12**(0): p. 351-357.
132. Wünsch, G., *Photometric determination of cobalt with nitroso-R-salt*. *Talanta*, 1979. **26**(2): p. 177-179.
133. Alleman, K.S., Peters, D. G., *Catalytic reduction of iodoethane by cobalt(I) salen electrogenerated at vitreous carbon cathodes*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998. **451**(1-2): p. 121-128.
134. Skljarevski, S., Peverly, A. A., Peters, D. G., *Cyclic voltammetric and spectrophotometric investigation of the catalytic reduction of 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane (CFC-113) by electrogenerated cobalt(I) salen in dimethylformamide saturated with carbon dioxide*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011. **661**(1): p. 39-43.
135. Onishi, M., *Decomposition of formic acid catalyzed by hydrido (phosphonite) cobalt (I) under photoirradiation*. *Journal of Molecular Catalysis*, 1993. **80**(2): p. 145-149.
136. Gach, P.C., Karty, J. A., Peters, D. G., *Catalytic reduction of hexachlorobenzene and pentachlorobenzene by cobalt(I) salen electrogenerated at vitreous carbon cathodes in dimethylformamide*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008. **612**(1): p. 22-28.
137. Hollemann, A.F., Wieberg, N., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 102. Auflage, de Gruyter, 2007.
138. Rataj, K.P., *Der Einfluss der Oberflächenstruktur von Metallen auf anodische Prozesse*. Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2010.
139. Lohrengel, M.M., Schultze, J. W., Speckmann, H. D., *The equivalent circuit diagram of oxide films with a limited potential drop*. *Electrochimica Acta*, 1986. **31**(1): p. 123-126.
140. Tromans, D., Sun, R., *Anodic Polarization Behavior of Copper in Aqueous Chloride/Benzotriazole Solutions*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1991. **138**(11): p. 3235-3244.
141. Antonijevic, M., M., Alagic, S.,C., Petrovic, M., B., Radovanovic, M.,B., Stamenkovic, A., T., *The influence of pH on Electrochemical Behaviour of Copper in Presence of Chloride Ions*. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2009. **4**: p. 516-524.
142. Stephenson, L., Bartlett, J. H., *Anodic Behavior of Copper in HCl*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1954. **101**(11): p. 571-581.
143. Sangal, S.P., *Spectrophotometric Determination of Copper(II) using nitroso R salt as a chromophoric reagent*. *Journal für Praktische Chemie*, 1965. **29**(1-2): p. 76-77.
144. Schneider, M., et al., *In-situ investigation of the surface-topography during anodic dissolution of copper under near-ECM conditions*. *Materials and Corrosion*, 2012. **63**(2): p. 96-104.
145. Schneider, M., et al., *In-situ investigation of the interplay between microstructure and anodic copper dissolution under near-ECM conditions – Part 1: The active state*. *Electrochimica Acta*, 2011. **56**(22): p. 7628-7636.

146. Schneider, M., et al., *In-situ investigation of the interplay between microstructure and anodic copper dissolution under near-ECM conditions—Part 2: The transpassive state*. *Electrochimica Acta*, 2012. **70**(0): p. 76-83.
147. Armstrong, R.D., Henderson, M., Thirsk, H. R., *The impedance of chromium in the active-passive transition*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1972. **35**(1): p. 119-128.
148. Dobbelaar, J.A.L., de Wit, J. H. W., *A detailed analysis of impedance measurements in the study of the passivation of chromium*. *Corrosion Science*, 1990. **31**(0): p. 637-642.
149. Korolczuk, M., Grabarczyk, M., *Application of Voltammetric Method of Total Chromium Determination in the Presence of Cupferron for Selective Determination of Cr(VI) in Water Samples*. *Microchemical Journal*, 1999. **62**(3): p. 311-315.
150. Katz, S.A., McNabb, W. M., Hazel, J. F., *The separation and photometric determination of chromium and vanadium*. *Analytica Chimica Acta*, 1961. **25**(2): p. 193-199.
151. Stoyanova, A.M., *Catalytic Spectrophotometric Determination of Chromium*. *Turk J. Chem.*, 2005. **29**: p. 367-375.
152. Devaragudi, C.S., Hussain Reddy, K., *Analytical properties of 5,5-dimethyl 1,3-cyclohexanedione dithiosemicarbazone monohydrochloride; spectrophotometric determination of chromium(VI) in alloy steels and industrial effluents*. *Talanta*, 1997. **44**(11): p. 1973-1978.
153. Hoshi, S., et al., *The simple and rapid spectrophotometric determination of trace chromium(VI) after preconcentration as its colored complex on chitin*. *Talanta*, 1998. **47**(3): p. 659-663.
154. Eckert, J.M., et al., *Response of chromium(V) to the diphenylcarbazide spectrophotometric method for the determination of chromium(VI)*. *Analytica Chimica Acta*, 1991. **255**(1): p. 31-33.
155. Revanasiddappa, H.D., Kiran Kumar, T. N., *A highly sensitive spectrophotometric determination of chromium using leuco Xylene cyanol FF*. *Talanta*, 2003. **60**(1): p. 1-8.
156. Balogh, I.S., et al., *Spectrophotometric study of the complexation and extraction of chromium(VI) with cyanine dyes*. *Talanta*, 2000. **53**(3): p. 543-549.
157. Ghaedi, M., Asadpour, E., Vafaie, A., *Sensitized spectrophotometric determination of Cr(III) ion for speciation of chromium ion in surfactant media using Î±-benzoïn oxime*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2006. **63**(1): p. 182-188.
158. Manko, M., *Über die Beteiligung von Oxidschichten bei der anodischen Auflösung von Chrom und Mangan* Diplomarbeit, 2013.
159. Kuessner, H., *Über das Anodische Verhalten von Molybdän, Mangan, Chrom und Tantal*. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 1910. **16**(18): p. 754-772.
160. Wikstrom, L.L., Nobe, K., *The Electrochemical Behavior of Molybdenum*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1969. **116**(4): p. 525-530.
161. Lu, Y.C., Clayton, C. R., *An XPS study of the passive and transpassive behavior of molybdenum in deaerated 0.1 M HCl*. *Corrosion Science*, 1989. **29**(8): p. 927-937.
162. Hull, M.N., *On the anodic dissolution of molybdenum in acidic and alkaline electrolytes*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1972. **38**(1): p. 143-157.

163. Badawy, W.A., Al-Kharafi, F. M., *Corrosion and passivation behaviors of molybdenum in aqueous solutions of different pH*. *Electrochimica Acta*, 1998. **44**(4): p. 693-702.
164. Bermejo-Martínez, F., Latas-Pérez, P., *Photometric determination of molybdenum in iron and steels using tin(II) chloride in nonaqueous solvent*. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1973. **264**(2): p. 139-142.
165. Lillie, E.G., Greenland, L. P., *Spectrophotometric determination of molybdenum in rocks with thiocyanate*. *Analytica Chimica Acta*, 1974. **69**(2): p. 313-320.
166. Greenland, L.P., Lillie, E. G., *A solvent extraction study of molybdenum chloride and molybdenum thiocyanate complexes*. *Analytica Chimica Acta*, 1974. **69**(2): p. 335-346.
167. Henrickson, R.B., Sandell, E. B., *Photometric determination of traces of molybdenum after sulfide precipitation*. *Analytica Chimica Acta*, 1952. **7**(0): p. 57-62.
168. Thimmaiah, K.N., Chandrappa, G. T., Sekhar, V. C., *Extraction spectrophotometric investigation of mixed ligand complex of molybdenum(V) with thiocyanate and 4-acetyl-2-(acetylamino)-5-dimethyl- Δ 2-1,3,4-thiadiazole*. *Microchimica Acta*, 1986. **90**(5): p. 277-285.
169. Salem A. Barakat, T.Y.M., *Determination of Molybdenum by flow-injection analysis*. *Acta Chim. Slov.*, 2003. **50**: p. 799-806.
170. Ellis, R., Olson, R. V., *Photometric Determination of Molybdenum by Acetone Reduction of Thiocyanate*. *Analytical Chemistry*, 1950. **22**(2): p. 328-330.
171. Alkan, M., Kharun, M., Chmilenko, F., *Spectrophotometric determination of molybdenum with Alizarin Red S in the presence of poly(sulfonylpiperidinylmethylene hydroxide)*. *Talanta*, 2003. **59**(3): p. 605-611.
172. Seth, R.L., Dey, A. K., *Chelate Formation between Molybdenum (VI) and Sodium Alizarin 3-sulphonate; Studies on the Composition and Stability of the Chelate*. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1963. **321**(5-6): p. 278-283.
173. Campana, A.M.G., et al., *Spectrofluorimetric determination of molybdenum in vegetal tissues and a pharmaceutical compound with Alizarin Red S in micellar medium*. *Analyst*, 1994. **119**(8): p. 1903-1906.
174. Sinha, S.N., Dey, A. K., *Sodium alizarin-3-sulphonate as a chromophoric reagent*. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1963. **195**(6): p. 416-423.
175. Barrado, E., Pardo, R., Castrillejo, Y., Vega, M., *Electrochemical behaviour of vanadium compounds at a carbon paste electrode*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1997. **427**(1-2): p. 35-42.
176. Privman, M., Hepel, T., *Electrochemistry of vanadium electrodes Part 2. Anodic and cathodic polarization over a wide range of pH and temperature*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1995. **382**(1-2): p. 145-152.
177. Plass, W., *Synthesis and characterization of a VO₃⁺ complex of a pentadentate amine alcohol ligand: towards hydrolytically stable ligands forming model complexes for vanadium-dependent haloperoxidases*. *Inorganica Chimica Acta*, 1996. **244**(2): p. 221-229.
178. Jakusch, T., Jin, W., Yang, L., Kiss, T., Crans, D. C., *Vanadium(IV/V) speciation of pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 4-hydroxy-pyridine-2,6-dicarboxylic acid complexes: potentiometry, EPR spectroscopy and comparison across oxidation states*. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2003. **95**(1): p. 1-13.

179. van de Velde, F., Arends, I. W. C. E., Sheldon, R. A., *Biocatalytic and biomimetic oxidations with vanadium*. Journal of Inorganic Biochemistry, 2000. **80**(1-2): p. 81-89.
180. Fernandes, K.G., et al., *Determination of vanadium in urine by electrothermal atomic absorption spectrometry using hot injection and preconcentration into the graphite tube*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2004. **15**: p. 676-681.
181. Szebellédy, L., Ajtai, M., *Die quantitative Bestimmung von Vanadin mittels aktivierter Katalyse*. Microchimica Acta, 1939. **26**(1): p. 87-94.
182. Balaji, B.K., Saravanakumar, G., Murugesan, P., Mishra, G., *A modified catalytical photometric method for the determination of vanadium in chloride rich hydro-geochemical samples*. Talanta, 1998. **46**(6): p. 1299-1304.
183. Ligtenbarg, A.G.J., Hage, R., Feringa, B. L., *Catalytic oxidations by vanadium complexes*. Coordination Chemistry Reviews, 2003. **237**(1&2): p. 89-101.
184. Weinland, R.F., Binder, K., *Über die bei der Eisenchlorid-Reaktion des Brenzcatechins in alkalischer Lösung auftretende Rotfärbung. I*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1912. **45**(1): p. 148-154.
185. Mushran, S.P., Prakash, O., Awasthi, J. N., *Chelate formation of tetravalent vanadium with Pyrocatechol Violet*. Analytical Chemistry, 1967. **39**(11): p. 1307-1309.
186. Majumdar, A.K., Savariar, C. P., *Pyrocatechol violet as a colorimetric reagent for the estimation of molybdenum, vanadium and tungsten*. Naturwissenschaften, 1958. **45**(4): p. 84-84.
187. Asmus, E., Jahny, J., *Reaktion von Vanadium(IV) mit 3'-Pyridylfluoron und seine photometrische Bestimmung*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1972. **259**(4): p. 269-273.
188. Schiewe, G., *Über die photometrische Bestimmung von Vanadium mit N-Benzoylphenylhydroxylamin*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1965. **210**(2): p. 132.
189. Erdey, L., Szabadváry, F., *Variaminblau als colorimetrisches Reagens*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1957. **155**(2): p. 90-96.
190. Kiran Kumar, T., Revanasiddappa, H., *Spectrophotometric determination of vanadium using variamine blue and its application to synthetic, environmental and biological samples*. Journal of the Iranian Chemical Society, 2005. **2**(2): p. 161-167.
191. Jungnickel, H.E., Klinger, W., *Photometrische Bestimmung von Vanadium mit 2-Methyl-3-hydroxy- γ -pyron (Maltol)*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1964. **203**(4): p. 257-260.
192. Sommer, L., *Ein selektiver Nachweis von Vanadium mit Maltol*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1962. **185**(4): p. 263-266.
193. Mushran, S.P., Prakash, O., Awasthi, J. N., *Spectrophotometric and potentiometric study of tetravalent vanadium-pyrogallol red chelate*. Microchemical Journal, 1969. **14**(1): p. 29-36.
194. Janssen, A., Umland, F., *Photometrische Bestimmung von Vanadium mit Brenzcatechinviolett*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1971. **254**(4): p. 286-291.
195. Nestler, C.G., Nobis, M., *Die Anwendung der photometrischen Vanadiumbestimmung mit Brenzcatechin in der Mikroanalyse*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1959. **167**(2): p. 81-90.
196. Patrovsky, V., *Extractive photometric determination of vanadium with catechol and a tertiary amine*. Talanta, 1969. **16**(3): p. 456-459.

197. Salinas, F., Jiménez-Arrabal, M., Durán, I., *2-Pyridylideneiminobenzohydroxamic Acid as Analytical Reagent for the Spectrophotometric Determination of Vanadium(V)*. Bulletin des Sociétés Chimiques Belges, 1985. **94**(2): p. 101-109.
198. Salinas, F., Arrabal, M. J., *Extract-Photometric Determination of Vanadium with Isophthaldihydroxamic Acid*. Analytical Letters, 1983. **16**(13): p. 999-1004.
199. Rockhold, W.T., Talvitie, N. A., *Vanadium Concentration of Urine*. Clinical Chemistry, 1956. **2**(3): p. 188-194.
200. Michaelis, L., Hill, E. S., *Potentiometric Studies on Semiquinones*. Journal of the American Chemical Society, 1933. **55**(4): p. 1481-1494.
201. Nickel, U., *Das Experiment: Reaktionen mit Wursterschen Kationen*. Chemie in unserer Zeit, 1978. **12**(3): p. 89-98.
202. Anik, M., *pH-dependent anodic reaction behavior of tungsten in acidic phosphate solutions*. Electrochimica Acta, 2009. **54**(15): p. 3943-3951.
203. Anik, M., *Anodic reaction characteristics of tungsten in basic phosphate solutions*. Corrosion Science, 2004. **52**(9): p. 3109-3117.
204. Ortiz, P.I., Teijelo, M. L., Giordano, M. C., *Electrochemical behaviour of tungsten in alkaline media: Part I. NaOH solutions*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1988. **243**(2): p. 379-391.
205. Crofutt, C.B., *The L Absorption Limits of Tungsten: Photometric Measurements*. Physical Review, 1926. **27**(5): p. 538-541.
206. Pollock, J.B., *A photometric method for the determination of tungsten in low-grade mine ore and mineral-dressing products*. Analyst, 1958. **83**(990): p. 516-522.
207. Wünsch, G., Nagen K., *Komplexbildung und photometrische Bestimmung von Wolfram(VI) mit Thioglykolsäure und verwandten Chelatbildnern*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1979. **295**(2): p. 119-121.
208. Kosak, A., *Zur photometrischen Bestimmung kleiner Wolframmengen mit Thiocyanat*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1966. **216**(4): p. 432.
209. Nazarenko, V.A., Antonovich, V. P., Veschikova, N. A., *Photometric determination of tungsten in rocks with trihydroxyfluorones*. Talanta, 1987. **34**(1): p. 215-218.
210. Schäfer, H., *Über den Nachweis von Zirkon, Titan und Wolfram mit dem Farbstoff der Cureuma-Wurzel in saurer Lösung*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1937. **110**(1): p. 18-22.
211. Chak, S.K., Venkateswara Rao, P., *Trepanning of Al₂O₃ by electro-chemical discharge machining (ECDM) process using abrasive electrode with pulsed DC supply*. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2007. **47**(14): p. 2061-2070.
212. Van Geel, W.C., Pistorius, C.A., Winkel, P., *Photo Effects with Anodic Oxide Layers on Tantalum and Aluminium*. 1958: Philips research labor.
213. Johansen, H.A., Adams, G. B., Van Rysselberghe, P. , *Anodic Oxidation of Aluminum, Chromium, Hafnium, Niobium, Tantalum, Titanium, Vanadium, and Zirconium at Very Low Current Densities*. Journal of The Electrochemical Society, 1957. **104**(6): p. 339-346.
214. Young, L., *Anodic oxide films on tantalum electrodes*. Transactions of the Faraday Society, 1954. **50**(0): p. 153-171.
215. Lohrengel, M.M., *Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 1993. **11**(6): p. 243-294.

216. Lohrengel, M.M., *Formation of ionic space charge layers in oxide films on valve metals*. *Electrochimica Acta*, 1994. **39**(8-9): p. 1265-1271.
217. Mogoda, A.S., *Electrochemical behaviour of zirconium and the anodic oxide film in aqueous solutions containing chloride ions*. *Thin Solid Films*, 1999. **357**(2): p. 202-207.
218. Hammer, C., et al., *Oscillating oxygen evolution at Ta anodes*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011. **15**(9): p. 1885-1891.
219. Schiewe, G., *Über die photometrische Bestimmung von Zirkonium*. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 1967. **226**(5): p. 432-433.
220. Specker, H., *Über die direkte photometrische Bestimmung von Zirkonium*. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 1963. **195**(4): p. 298-298.
221. Wengert, G.B., *Photometric Determination of Zirconium in Magnesium Alloys*. *Analytical Chemistry*, 1952. **24**(9): p. 1449-1451.
222. Kragten, J., Parczewski, A., *Photometric complex-formation titration of submicromolar amounts of zirconium*. *Talanta*, 1981. **28**(3): p. 149-155.
223. Cheng, K.L., *Determination of zirconium and hafnium with xylenol orange and methylthymol blue*. *Analytica Chimica Acta*, 1963. **28**(0): p. 41-53.
224. Cheng, K.L., *Analytical applications of xylenol orange—I: Determination of traces of zirconium*. *Talanta*, 1959. **2**(1): p. 61-66.
225. Cheng, K.L., *Analytical applications of xylenol orange—II: Spectrophotometric study on the zirconium-xylenol orange complex*. *Talanta*, 1959. **2**(3): p. 266-269.
226. Sato, H., Yokoyama, Y., Momoki, K., *Chelate formation of zirconium with xylenol orange and semi-xylenol orange*. *Analytica Chimica Acta*, 1978. **99**(1): p. 167-175.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die Promotion mit dem Thema

**„Elektrochemische Charakterisierung
technisch relevanter anodischer Oxidschichten
bei niedrigen und höchsten Stromdichten“**

am Institut für physikalische Chemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Anleitung von Priv.-Doz. Dr. M. M. Lohrengel selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt, sowie in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht habe.

Es existierte keine vorherigen Promotionsversuche.

Düsseldorf, den 12.03.2013