Elektrochemische Kinetik der Passiv- und Korrosionsschutzschichten technischer Metalloberflächen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

# **Christian Hammer**

aus Düsseldorf

Düsseldorf 2011

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

1. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. M. M. Lohrengel

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Kleinermanns

Tag der mündlichen Prüfung:06.07.2011

Einige der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse wurden bereits in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht oder auf Tagungen präsentiert:

#### Paper:

Hammer C., Walther B., Karabulut H., Lohrengel M. M., "Oscillating oxygen evolution at Ta anodes", Journal of Solid State Electrochemistry, 09/2010, DOI: 10.1007/s10008-010-1207-5

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

Hammer C., Lohrengel M. M., "Abscheidungskinetik der Zn/Ni-Galvanik – Initialschritte", Tagungsband, Oberflächentage 2010

Hammer C., Lohrengel M. M., "Instationäre Untersuchungen der Phasengrenze zum Verständnis der Zn-Ni-Galvanik" Tagungsband, Galvanik – eine etablierte Technik innovativ angewendet, Dresden 2010

Hammer C., Walther B., Lohrengel M. M., "Oxygen detection and quantification during ECM", Tagungsband, INSECT 2009

#### <u>Vorträge:</u>

Lohrengel M. M., Hammer C., Walther B., Karabulut H., "Ionic and electronic conductivity of anodic oxide films of Ta" International Symposium on Anodizing Science and Technology (AST2008), Sapporo, Japan 2008

Hammer C., Walther B., Lohrengel M. M., "Oxygen detection and quantification during anodization", 60th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Beijing, China 2009

Rataj K. P., Hammer C., Lohrengel M. M., Schramm M., Walther B., "Mobiles universelles Messsystem für elektrochemische Untersuchungen", Oberflächentage 2009, Bremen 2009

Hammer C., Walther B., Lohrengel M. M., "Oxygen detection and quantification during the ECM Process", INSECT, Dresden 2009

Hammer C., Lohrengel M. M., Schramm M., "Non-stationary Impedance Measurements during Deposition of Metals", 8th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, Carvoeiro, Portugal 2010

Hammer C., Lohrengel M. M., "Abscheidungskinetik der Zn/Ni-Galvanik – Initialschritte", Oberflächentage 2010, Berlin 2010

Hammer C., Lohrengel M. M., "Instationäre Untersuchungen der Phasengrenze zum Verständnis der Zn-Ni-Galvanik", Galvanik – eine etablierte Technik innovativ angewendet, Dresden 2010

#### Poster:

Hammer C., Lohrengel M. M., "Micro analysis of oxygen by fluorescence quenching", ISNS, Xiamen, China 2009

Hammer C., Lohrengel M. M., Schramm M., "Non-stationary Impedance: Investigations of Metal Deposition by Pulse Techniques", Electrochemistry 2010: From microscopic understanding to global impact, Bochum 2010 Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Anleitung von Herrn Priv.- Dozent Dr. M. M. Lohrengel.

Mein Dank gilt:

Herrn Priv.-Dozent Dr. M. M. Lohrengel für seine wissenschaftliche Unterstützung, die zahlreichen fachlichen Diskussionen und Anregungen und für die Möglichkeit, meine Ergebnisse bei internationalen Tagungen vorstellen zu können;

Prof. Dr. K. Kleinermanns für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens;

Herrn Dipl.-Ing. M. Schramm für die Einarbeitung in die Messtechnik und seine schnelle Hilfe bei allen elektronischen Problemen;

Herrn Dr. B. Walther für die Einarbeitung in die Mikroelektrochemie, die Messdatenerfassung und Nutzung des Sauerstoffnachweises;

Herrn K. Rataj, Herrn M. Manko, sowie den übrigen Mitarbeitern des Arbeitskreises Mikroelektrochemie;

Frau V. Mendorf und Herrn M. Merkwitz für die Unterstützung hinter den Kulissen, sowie allen Kolleginnen und Kollegen für die gute Zusammenarbeit während meiner Zeit am Institut für Physikalische Chemie II.

Des Weiteren gilt mein Dank den Firmen WHW Walter Hillebrand GmbH & Co.KG, Wickede/Ruhr und GC Galvano Consult GmbH, Wickede/Ruhr für die gute Projektzusammenarbeit und die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

"Der Zweifel ist der Beginn der Wissenschaft. Wer nichts anzweifelt, prüft nichts. Wer nichts prüft, entdeckt nichts. Wer nichts entdeckt, ist blind und bleibt blind."

Marie-Joseph Pierre Teilhard de Chardin (1881-1955), frz. Theologe, Paläontologe und Philosoph

### Zusammenfassung

Obwohl die Prozesse von Korrosion und Korrosionsschutz seit vielen Jahrzehnten wissenschaftlich untersucht werden, verursachen Korrosionsschäden an metallischen Werkstoffen weiterhin jährlich Kosten in Milliardenhöhe. Ziel dieser Arbeit war, technisch relevante Prozesse unter dem Aspekt der Korrosion auf ihre mechanistischen Grundlagen zu reduzieren.

Die wichtigste Methode, um Metalloberflächen vor Korrosion zu schützen, ist die anodische Bildung von oxidischen Passivschichten. Die Eigenschaften, das Wachstum und die Korrosion von Oxiden auf Tantal und Aluminium wurden in Zusammenarbeit mit Fa. HC-Starck, Goslar, untersucht. Das Wachstum erfolgt grundsätzlich nach dem Hochfeldmodell, wobei, im Gegensatz zur wissenschaftlichen Literatur, parallel Sauerstoffentwicklung gefunden und quantitativ erfasst wurde. Dies erforderte den Einsatz einer Mikroanalyse, um die geringen Sauerstoffmengen bei den verwendeten Sinterkörpern von ca. 1 mm<sup>3</sup> nachweisen zu können. Ursache für die nicht erwartete Elektronenleitfähigkeit sind Terme in der Bandlücke, die von den migrierenden Ionen beim Wachstum gebildet werden. Korrosionsströme liegen bei Tantal in gängigen Elektrolyten um 100 nA/cm<sup>2</sup>, bei Al um 0,5  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> und steigen bei geringem Zusatz von Chlorid (0,2 mmoll<sup>-1</sup>) bereits auf 40  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> an. Auch hier zeigt sich Elektronenleitfähigkeit, die aber durch eingebaute Chloridionen verursacht wird.

Die Zinkgalvanik wurde in Zusammenarbeit mit den Firmen WHW Walter Hillebrand GmbH & Co.KG, Wickede/Ruhr und GC Galvano Consult GmbH, Wickede/Ruhr in Hinsicht auf die Keimbildungskinetik und mit Cookson Electronics, Langenfeld, in Hinsicht auf pH-Verschiebungen an der Oberfläche untersucht.

Um die für die Bestimmung der Keimbildungskinetik nötige Probenzahl zu reduzieren, wurde eine speziell angepasste Apparatur für Immersionstransienten aufgebaut. Hierbei wurde ein Probenblech mit konstanter Geschwindigkeit aus dem Elektrolyten gezogen, wobei der absolute Strom so geregelt wurde, dass die Stromdichte des noch benetzten Teils konstant blieb. Eine einzige Probe enthält so die gesamte Zeitinformation, die mit Mikromethoden (elektrochemische Kapillarzelle) abgelesen werden kann. Die erhaltenen abgeschiedenen Stoffmengen folgen Gesetzen der Form q ~ t<sup>n</sup>, wobei der Exponent n Aussagen über

Geometrie und Keimbildungsraten erlaubt (Kap. 5.2) und der Start der Legierungsabscheidung bestimmt werden kann.

Die bei der galvanischen Abscheidung parallel ablaufende Wasserstoffentwicklung verursacht eine lokale Erhöhung des pH-Werts an der Elektrodenoberfläche. Um diese zu untersuchen, wurde für Cookson Electronics eine pH-Mikroelektrode entwickelt und im Labormaßstab bei verschiedenen Elektrolyten eingesetzt. Bei nicht gepufferten Elektrolyten kann sich der pH-Wert von 6 auf 11 erhöhen (Kap. 5.4). Gepufferte Elektrolyte zeigen erst bei hohen Abscheidungsstromdichten von 80 mAcm<sup>-2</sup> eine merkliche Erhöhung des pH-Werts.

#### Abstract

Although the process of corrosion and corrosion protection is investigated for decades, it remains an ongoing topic due to the large cost that is still associated with the damaged metal materials. The transfer of the scientific description to technical electrochemical applications is often difficult, because the construction and dimension of the facilities prevent a detailed parameter acquisition.

The aim of this thesis was to reduce technical relevant processes to their mechanistic basics under the aspect of corrosion.

One of the most important methods for corrosion protection of a metallic surface is the anodic formation of an oxide passive layer. Almost all of the technical used metals (exception noble metals) would degrade in a short period of time without a passive layer and therefore ruin our society. Thin passive films are already formed in contact with air and thickened through anodic oxidation to increase the corrosion protection.

The properties, growth and corrosion from oxides on tantalum and aluminum have been studied in cooperation with HC-Starck, Goslar.

The oxide growth follows in principle the high field law, but, in contrast to common literature, there is a parallel oxygen evolution, which was quantified. To detect the small amounts of oxygen during oxide formation the application of micro analytic was necessary (5.1.1.). The electronic conductivity of the oxide layer is caused by terms in the band gap which are formed by the migrating ions. The corrosion current densities of tantalumpentoxide in the used electrolytes are in the range of 100 nAcm<sup>-2</sup> and for aluminumoxide about 0.5  $\mu$ Acm<sup>-2</sup>, but strongly dependent on the chloride containment. Small amounts of chloride lead to an increase up to 40  $\mu$ Acm<sup>-2</sup>. There is also an electronic conductivity of the oxide, but in contrast it is caused by the chloride ions in the layer.

Another method of passivation is the cathodic deposition of a second metal e.g. zinc, which protects the ground material through a zincoxide- or zinccarbonate-layer. In addition the less noble zinc can be a sacrificial anode, if the layer is damaged. Alloys like zinc/nickel improve the corrosion protection and are used in today's technical applications. The kinetics of nucleus building during metal deposition was investigated in corporation with WHW Walter

Hillebrand GmbH & Co.KG, Wickede/Ruhr und GC Galvano Consult GmbH, Wickede/Ruhr and the change of pH-value near the surface in zinc galvanization with Cookson Electronics, Langenfeld.

To reduce the samples which are necessary for identification of the nucleus building process a special construction for immersion transients was build. A sample sheet was pulled from the electrolyte with constant speed at which the current is controlled so the current density of the part which is still in contact with the electrolyte stays the same. The whole time information of the deposition process is on one sheet with the exact same pretreatment, which can be analyzed by micro methods (electrochemical capillary cell).

The amount of substance (Zn, Ni) follows the law with the form  $q \sim t^n$ , in which the exponent *n* can be used for statements about the geometry and nuclei growth (Kap. 5.2).

The hydrogen evolution as a competition reaction to the metal deposition leads to an increase of the local pH-value at the surface. To detect this, a simple pH-microelectrode which uses the pH-dependence of the gold oxide reduction was developed and used for different electrolytes and current densities. Without a buffer the pH-value can rise from 6 to 11 (Kap. 5.4).

# Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung 1	L <b>2</b>
2.	Zielsetzung1	13
3.	۲ <b>heorie</b> ۱	15
3.1.	Corrosionsschutz von Ventilmetallen 1	5ا
3.1.1	. Hochfeldmodell 1	16
3.1.2	. Pourbaixdiagramm von Aluminium und Tantal	L <b>9</b>
3.1.3	. Anwendung als Korrosionsschutz: Eloxal-Verfahren	20
3.2.	Corrosionsschutz von Zink-Nickel-Legierungen 2	21
3.2.1	. Pourbaixdiagramme von Zink und Nickel 2	21
4.	xperimentelles	26
4.1.	/erwendete Chemikalien und Elektrolyte2	26
4.2.	/erwendete Elektroden	28
4.3.	Messmethoden und Geräte	29
4.4.	Sauerstoffnachweis	31
4.5.	mmersionstransienten	32
4.6.	Kapazitätsmessungen durch kurze Strompulse	35
4.7.	oH-sensitive Goldelektrode	39
4.7.2	. Grundlagen	39
4.7.2	. Kalibrierung 4	11
4.8.	Dberflächenanalytische Untersuchungen mit XPS	13
4.9.	Ellipsometrie	15
5.	rgebnisse und Diskussion	16
5.1.	/erhalten anodisch erzeugter Deckschichten 4	16
5.1.1	. Sauerstoffentwicklung an Tantal 4	16
5.1.1	.1. Bestimmung der Sauerstoffmenge 4	18
5.1.2	. Variation des pH-Werts	51
5.1.3	. Modell zur Sauerstoffentwicklung	53
5.1.3	.1. Vergleich mit Niob-Sinteranoden	58
5.1.4	. Korrosionsstromdichten	59
5.1.5	. Korrosionsmessungen unter Chlorideinfluss	54

5.1.5.1.	Tantal	64
5.1.5.2.	Aluminium	66
5.1.6.	Kapazitäts- und Ellipsometriemessungen am Tantal	71
5.2. Erge	ebnisse kathodische Korrosionsschutzschichten	74
5.2.1.	Immersionstransienten	76
5.2.2.	Potentialtransienten	85
5.2.3.	Kapazitätsmessung mit Strompulsen	88
5.2.4.	Ergebnisse der Mikro-pH-Elektrode aus Gold	90
6. Zusa	ammenfassung	94
Anhang:	a) Röntgen-Photoelektronenspektren	96
	b) Literaturverzeichnis	99

## 1. Einleitung

Korrosion ist nach DIN EN ISO 8044 die Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann. Die durch Korrosion und den daraus entstehenden Folgen, wie Produktionsausfälle entstehende Kosten sind schwer zu beziffern, da Korrosionsschäden nicht immer von Verschleiß getrennt werden können und die Korrosion fast alle Metalle und Branchen betrifft. Die jährlichen Kosten in Deutschland übertreffen jedoch sicherlich die Milliardengrenze. Die Gesellschaft für Korrosionsschutz (GfKORR) schätzt sie auf etwa 3-4% des Bruttosozialprodukts (1). Obwohl es bereits wirksame Methoden gibt, vor Korrosion zu schützen, bleibt die Verbesserung von Korrosionsschutzschichten ein hochaktuelles Forschungsthema. Nur durch genaues Verständnis der Korrosion selbst und der Mechanismen beim Korrosionsschutz ist eine Optimierung möglich.

Zwei der effektivsten Methoden, um vor Korrosion zu schützen, sind:

- 1. Die anodische Bildung von oxidischen Passivschichten auf den Metalloberflächen. Dies ist dann sinnvoll, wenn die Metalle ein Oxid bilden, das eine möglichst perfekte Barriere gegen die Diffusion von Wasser und Sauerstoff darstellt, um eine weitere Oxidation des Grundmetalls zu verhindern. Das bedeutet also, dass sie eine möglichst geringe Ionenund Elektronenleitfähigkeit aufweisen. Auf vielen technisch verwendeten Metallen (Ausnahme Edelmetalle) bilden sich diese Passivschichten in unterschiedlicher Qualität bereits an Luft, können aber vielfach durch Oxidationsmittel oder Anodisierung (z.B. Ventilmetalle wie Aluminium, Tantal, Niob) weiter verdickt werden, um den Korrosionsschutz weiter zu erhöhen.
- 2. Die kathodische Abscheidung eines zweiten Metalls, welches dann vor Korrosion des Grundwerkstoffs schützen kann. Technisch werden häufig unedlere Zink- oder Zinklegierungsschichten eingesetzt um den Werkstoff zu schützen. Die Wirkung ist komplex, sie beruht zum einen auf der Ausbildung einer schützenden Zinkoxid- bzw. Zinkcarbonatschicht, zum anderen kann das unedlere Zink auch bei einer Beschädigung der Schicht als Opferanode wirken. Zink-Legierungen, wie z.B. Zink/Eisen oder Zink/Nickel gewähren einen verbesserten Korrosionsschutz gegenüber reinen Zink-

Schichten. Es ist hierbei auf die richtige Legierungszusammensetzung zu achten, um strukturell geeignete Schichten herzustellen. Bei Zink/Nickel-Legierungen beispielsweise muss der Nickel-Anteil für einen maximalen Korrosionsschutz zwischen 12 und 15% liegen, damit sich die stabile Gammaphase der Legierung (2) bildet.

## 2. Zielsetzung

Technische elektrochemische Prozesse widersetzen sich häufig einer wissenschaftlichen Beschreibung, weil die Anlagen durch Aufbau und Größe eine genaue Verfolgung relevanter Parameter unmöglich machen. Exemplarisch sollen ein anodischer und ein kathodischer Prozess auf seine mechanistischen Grundlagen untersucht werden.

Elektrolytkondensatoren auf Basis von Al, Ta oder NbO erhalten ihr Dielektrikum als anodisches Oxid. Nach der wissenschaftlichen Literatur (*3*, *4*, *5*) sollte das Oxidwachstum ohne Sauerstoffentwicklung ablaufen. Tatsächlich findet im technischen Prozess eine heftige Gasentwicklung statt, wie bereits in der Diplomarbeit Hammer (*6*) erwähnt. Diese Gasentwicklung soll weiter untersucht, quantifiziert und modellhaft erklärt werden, wobei auch die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zum technisch bedeutenderen Aluminium dargestellt werden sollen.

Diese Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Fa. HC-Starck, Goslar, durchgeführt, die ein weltweit wichtiger Hersteller von Ta- und NbO-Pulvern ist.

Galvanische Schutzschichten werden heute zunehmend durch kathodische Abscheidung von Zink/Nickel-Legierungen gebildet, überwiegend noch mit Gleichstrom. Gepulste Abscheidung, wobei in den Pulspausen

- a) ein niedrigerer kathodischer Strom (weitere Abscheidung)
- b) kein Strom oder
- c) ein anodischer Strom (Auflösung, Oxidation der Schicht)

fließt, sind vielversprechend unter verschiedenen Aspekten. Bei anderen Metallen, z.B. Kupfer, wird so eine bessere Schichtdickenverteilung erreicht, speziell bei kompliziert geformten Bauteilen. Ursache hierfür sind Unterschiede in Keimbildung und Keimwachstum. Zu diesem Thema wurden bereits verschiedene Arbeiten veröffentlicht (*7, 8, 9, 10, 11*), wobei die Ergebnisse, abhängig vom Elektrolyten, sehr unterschiedlich ausfallen und meist schwach saure (pH 4-5) chloridhaltige Elektrolyte untersucht wurden. Dabei werden zwar die Eigenschaften der entsprechenden Schichten beschrieben, aber die Ursachen, das heißt die Mechanismen an der Phasengrenze, werden nicht aufgeklärt.

Deshalb soll Keimbildungskinetik der Pulsabscheidung im Vergleich zur Gleichstromabscheidung am Beispiel der Zink-Nickel-Legierungsschichten herausgearbeitet werden.

Diese Untersuchungen erfolgten mit den Firmen WHW Walter Hillebrand GmbH & Co.KG, Wickede/Ruhr und GC Galvano Consult GmbH, Wickede/Ruhr.

## 3. Theorie

## 3.1. Korrosionsschutz von Ventilmetallen

Ventilmetalle (z.B. Al, Ta, Nb) bedecken sich bei Kontakt mit Wasser oder Sauerstoff spontan mit dünnen Oxidschichten (*12*). Bei Raumtemperatur entstehen so ca. 2 bis 4 nm dicke Oxide, die in der Regel keine Elektronen- oder Ionenleitfähigkeit besitzen und somit hervorragende Isolatoren sind. Die Ursachen sind die große Bandlücke von ca. 4 bis 9 eV und die hohe Aktivierungsenergie der Ionenwanderung von 1,4 bis 2,2 eV (*13*). Obwohl diese Schichten nur wenige Atomlagen dick sind (Abb. 3.1), stellen sie praktisch perfekte Barrieren gegen den Durchtritt von Wasser oder Sauerstoff und somit gegen Korrosion dar (*14,15*)



Abb. 3.1 Größenrichtige Darstellung der Atome einer oxidbedeckten Ta-Elektrode. Die Atomradien wurden aus (16) entnommen.

Die Oxidschicht von Aluminium und Tantal bilden sich anodisch nach:

$$2 Al + 3 H_2 O \rightarrow Al_2 O_3 + 6 H^+ + 6e^- \quad (1)$$

und nach:

$$2 Ta + 5 H_2 O \rightarrow Ta_2 O_5 + 10 H^+ + 10 e^-$$
 (2)

### 3.1.1. Hochfeldmodell

Um die Oxidschichten auf Aluminium oder Tantal als wirkungsvolle Korrosionsschutzschichten einzusetzen, müssen sie möglichst dick und gleichmäßig aufgebaut sein. Durch das langsame Erhöhen eines äußeren Potentials, können die Ionen bei hohen Feldstärken ohne Durchschlag wandern (Migration) und so die Dicke entsprechend erhöhen. Das Oxid weist also dabei eine Ionenleitfähigkeit auf, die stark von der Feldstärke abhängig ist (*17*). Bei hohen Feldstärken ergibt sich das Hochfeldgesetz der anodischen Oxidbildung:

$$i = \alpha \rho v e^{\left(\frac{-W}{RT}\right)} e^{\left(\frac{-\alpha azFE}{RT}\right)}$$
 (3)

mit:

v = Schwingungsfrequenza = SprungabstandW = AktivierungsenergieR = GaskonstanteT = absolute Temperatura = DurchtrittsfaktorF = Faradaykonstantez = Ladungszahl der bewegten TeilchenE = elektrische Feldstärkei = Stromdichte $\rho = Ladungsdichte$  Die Feldstärke ergibt sich aus dem Spannungsabfall im Oxid  $\Delta U$  und der Schichtdicke d:

$$E=\frac{\Delta U}{d} \qquad (4)$$

Der Spannungsabfall im Oxid  $\Delta U$  ist dabei die Differenz aus dem elektrochemischen Potential U und dem Flachbandpotential  $U_0$ .

$$\Delta \boldsymbol{U} = \boldsymbol{U} - \boldsymbol{U}_{\mathbf{0}} \tag{5}$$

Am Flachbandpotential ist die Feldstärke Null, es ist in etwa gleich dem Gleichgewichtspotential der entsprechenden Oxidelektrode (bei Tantal  $U_0 \approx -0.9 V$ ) (18).

Die Modellvorstellung für das Wachstum amorpher Oxide geht davon aus, dass Metallionen durch die Phasengrenze Metall/Oxid treten und teilweise durch das Oxid in Richtung Elektrolyt und dass Sauerstoffionen in die entgegengesetzte Richtung durch das Oxid migrieren. So bildet sich gleichzeitig an der Phasengrenze Oxid/Metall und an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt neues Oxid, was experimentell belegt ist (*19, 20*).

Die experimentell oft beobachtete verzögerte Oxidbildung, gefolgt von einem stark beschleunigten Oxidwachstum (Overshoot), lässt sich mit den Vorhersagen des Hochfeldmodells nicht erklären (*21*). Der Overshoot wurde in der Literatur unterschiedlich benannt und sehr kontrovers interpretiert. Zur Erklärung des Overshoots und der Abweichung der Tafelgeraden von der Liniarität wurde die Hochfeldgleichung (3.3) mit der zeitabhängigen Konzentration der beweglichen Ladungsträger erweitert (*22*).

$$i = rac{
ho(t)}{
ho_{\infty}} i_0 e^{eta E}$$
 (6)

### ho(t)= zeitabhängige Ladungsträgerkonzentration

### $ho_{\infty}$ = Maximalwert der Ladungsträgerkonzentration

Die Hochfeldparameter  $i_0$  und  $\beta$  können so weiter verwendet werden, wobei die maximale Konzentration der beweglichen Ladungsträger zusätzlich eine Funktion der Feldstärke  $\rho(E)$  ist. Der Wirkungsgrad der anodischen Oxidbildung auf reinem Tantal wird stets mit >98% angegeben (*3, 4,*). Die Oxidschicht zeigt zwar eine Feldstärke abhängige Ionenleitfähigkeit, aber keine Elektronenleitfähigkeit. Es sollte also keine nennenswerte Sauerstoffentwicklung geben. Die anodischen Deckschichten auf Al oder Ta sind amorph (*21*) oder glasartig (*22, 23*) und kristallisieren nur sehr langsam zu  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, bei höheren Temperaturen (3 Stunden, 800 K) (*24*).

Während des anodischen Wachstums kann es zu einem Einbau von Anionen aus dem Elektrolyt in die Oxidschichten kommen (*25, 26, 27*), was die Eigenschaften des Oxids ändert. Bei Tantal wird dies für verschiedene Elektrolyte in (*28, 29, 30*) untersucht.

Die Kapazität eines Hochfeld-Oxids kann mit der Kondensatorgleichung:

$$c=\frac{\varepsilon*\varepsilon_0 A}{d} \qquad (7)$$

berechnet werden. Dabei ist *d* die Schichtdicke, *A* die Fläche,  $\varepsilon$  die Permittivität des Oxids, und  $\varepsilon_0$  die Permittivität des Vakuums.

## 3.1.2. Pourbaixdiagramm von Aluminium und Tantal

Abbildung 3.2 zeigt ein Pourbaixdiagramm von Aluminium. Die gestrichelten Linien geben die Bereiche von Sauerstoff- und Wasserstoffentwicklung an. Für Al ergeben sich im Gleichgewicht in Wasser drei Bereiche: Im sauren ab pH 4 existiert  $Al^{3+}$ , im Bereich zwischen pH 4 und pH 8 liegt  $Al_2O_3$  vor und ab etwa pH 8 bilden sich Aluminate.



Abb. 3.2: Pourbaixdiagramm von Aluminium nach (31).



Abb. 3.3: Pourbaixdiagramm von Tantal nach (32).

Tantal ist ein ausgeprägter Vertreter der Ventilmetalle und bildet über den gesamten pH-Bereich Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Neben der Oxidbildung kommt es je nach Temperatur, Elektrolyten und angelegtem Potential auch zur chemischen Auflösung der Oxidschicht. Bei konstantem Potential und nach langer Wartezeit kann die Feldstärke in der Oxidschicht als nahezu konstant angesehen werden, Schichtauflösung und -wachstum laufen dann gleich schnell ab und das System ist stationär. Der Schichtbildungsstrom entspricht dann dem Korrosionsstrom. Makroskopisch "frisst" sich die Oxidschicht somit im weiteren Verlauf ins Metall hinein.

## 3.1.3. Anwendung als Korrosionsschutz: Eloxal-Verfahren

Bei Eloxal (d.h. <u>el</u>ektrolytische <u>Ox</u>idation von <u>Al</u>uminium) wird die anodische Verstärkung der Oxidschicht auf Aluminium technisch genutzt. Hierbei wird ein stark saurer Elektrolyt benutzt, um eine dicke, poröse Schicht von 5 bis 25 µm aufzubauen. Anschließend kann die pöröse Schicht mit anorganischen oder organischen Pigmenten eingefärbt werden. Abschließend wird die poröse Aluminiumoxidschicht durch Behandlung in Wasserdampf (Sealing) verschlossen (*33*). Zur Färbung kann auch der Elektrolyt verändert werden, so dass durch Einlagerungen beim Wachstum des Oxids graue oder bronzefarbene Schichten erreicht werden. Bemerkenswert ist die Durchschlagfestigkeit, die bei hartanodisierten Schichten bis zu 300 kV/mm beträgt. Diese Feldstärken sind die höchsten, die in Materie ohne dielektrischen Durchschlag zu erreichen sind (Tabelle 1).

Material	Durchschlagsfestigkeit (in kV/mm)
Luft	2
Schwefelhexafluorid	8
Glas, Emaille	10
Quarzglas	40
Polycarbonat	2535
Polyester	2545
Plexiglas	3540
ABS	bis 120
Polyoxymethylen	bis 120
Glimmer	2542

Tab. 1: Durchschlagfestigkeiten von ausgewählten Materialien (5).

## 3.2. Korrosionsschutz von Zink-Nickel-Legierungen

## 3.2.1. Pourbaixdiagramme von Zink und Nickel

Abbildung 3.4 zeigt das Pourbaixdiagramm von Zink. Es ergeben sich folgende Bereiche: Bis pH 7 löst sich Zink anodisch auf, zwischen pH 7 und 12 liegt Zinkoxid vor und im stark alkalischen kann sich Zink als  $Zn(OH)_3$  oder  $Zn(OH)_4$  auflösen.



Abb. 3.4: Pourbaixdiagramm von Zink nach (34).



Abb. 3.5: Pourbaixdiagramm von Nickel nach (35).

Abbildung 3.5 zeigt das Pourbaixdiagramm von Ni im sauren wird Nickel als Ni<sup>2+</sup> gelöst, im Alkalischen bildet sich zunächst das Nickel(II)-Hydroxid und bei höheren Potentialen dann Nickel(III)-Verbindungen.

#### 3.2.2. Abscheidungsbedingungen bei Zink/Nickel Elektrolyten

Die galvanische Abscheidung von Zink/Nickel erfolgt nicht homogen, sondern lokal an einzelnen Zentren. Für eine Beschreibung ist ein geeignetes Modell für Keimbildung und Keimwachstum nötig. Keime entstehen bevorzugt an speziellen Orten der Substratoberfläche, z.B. an Fehlstellen (Versetzungen, Korngrenzen, Verunreinigungen), die die Keimbildungsenergie erniedrigen.

Da Keime so nur an den wenigen Orten mit niedriger Keimbildungsarbeit entstehen und dies zu einer ungleichmäßigen Bedeckung der Oberfläche führen würde, verwendet man technisch Zusätze (Glanzbildner). Ihre Wirkung beruht auf einer Blockade guter Keimstellen und so zu einer höheren Überspannung und gleichmäßigeren Verteilung.

Die ersten Atome der Abscheidung können durch Epitaxiebeziehungen vom Substrat beeinflusst werden und geben die Richtung der Kristallstruktur des Keims damit vor. Unterschiedlich orientierte Flächen wachsen unterschiedlich schnell, wobei niedrig indizierte Flächen gewöhnlich am schnellsten wachsen. Diese Keime sind dann senkrecht oder parallel zum Substrat orientiert und bestimmen zunächst die weiteren Wachstumsrichtungen.

Da der Nachtransport der Edukte nahe der Oberfläche in einer dünnen Schicht von einigen  $\mu$ m Dicke durch Diffusion bestimmt wird, können kleine Keime bevorzugt sein: Durch hemisphärische Diffusion (Abb. 3.5) ist bei kleinem Radius ein schnellerer Stofftransport möglich als bei planarer Geometrie.



Abb. 3.6 Bei hemisphärischer Diffusion (links) ist der Stofftransport wesentlich größer als bei planarer Geometrie (rechts) (36)

Deutung der Zeitgesetze:

Der Strom I oder die Ladung Q folgen bei Keimbildung und -wachstum gewöhnlich Zeitgesetzen (*37*) der Form,

$$I \sim t^n$$
 (8)  
 $Q \sim t^{n+1}$  (9)

die für Bildung und Keimgeometrie typisch sind (38) und in Tabelle 2 zusammengefasst werden.

Tab.2. Wachstumsgesetze der Keime für verschiedene Geometrien und Keimbildungsarten(39)

Wachstumsmodell	Keimbildung	Strom I	Ladung Q
hemisphärisch	linear progressiv	$l \sim t^3$	$Q \sim t^4$
(3-dimensional)	Instantan	$I \sim t^2$	$Q \sim t^3$
	instantan-regressiv	$l \sim t^1$	$Q \sim t^2$
scheibenartig	linear progressiv	$I \sim t^2$	$Q \sim t^3$
(2-dimensional)	Instantan	$l \sim t^1$	$Q \sim t^2$
	instantan-regressiv	$I \sim t^0$	$Q \sim t^1$
zylindrisch	linear progressiv	$l \sim t^1$	$Q \sim t^2$
(1-dimensional)	Instantan	$I \sim t^0$	$Q \sim t^1$
	instantan-regressiv	$l \sim t^{-1}$	$Q \sim t^0$

Leider treten die meisten Werte von *n* mehrfach auf. Ferner sind Prozesse wie Zusammenwachsen oder Keimsterben noch nicht berücksichtigt.

Korrosionsschutzschichten können aus alkalischen und sauren Zink-Nickel-Elektrolyten abgeschieden werden. Alkalische zeigen eine bessere Metallverteilung, wobei saure eine höhere Abscheiderate und damit höheren Wirkungsgrad haben. Die Stromausbeute kann bei alkalischen Elektrolyten zwischen 60 und 80 % liegen, hingegen wird bei sauren Elektrolyten oft 90 % erreicht.

Falls die Abscheidungskinetik diffusionsbegrenzt ist, kann durch Pulsabscheidung in den Pausen eine Nachdiffusion stattfinden. Damit können sich die Konzentrationen an der Oberfläche und die Zusammensetzung der Legierung ändern. Ferner wird die Keimbildung durch Zusätze wie Komplexbildner und Inhibitoren beeinflusst, die auf Pulsabscheidung anders reagieren können. Der Zerfall der Ausgangskomplexe und die Desorption der Inhibitoren gehen ebenfalls in die Abscheidungskinetik ein.

Alfantzi et al. (40) fand bei einem sauren Zn/Ni Elektrolyten mit steigender Pulsstromdichte und steigender Pausenlänge einen höheren Nickel-Anteil in der erzeugten Schicht, geringere Korngrößen sowie einen niedrigeren Wirkungsgrad. Wohingegen Bajat et al. nicht die absoluten Werte, sondern das Verhältnis von Puls zu Pause für entscheidend hält und für Verhältnisse P<sub>on</sub>/P<sub>off</sub> zwischen 0,5 und 1 einen höheren Korrosionsschutz findet (41). Ramanauskas et al. fand für Pulsabscheidungen in einem alkalischen Elektrolyten kleinere Korngrößen und einen höheren Korrosionswiderstand (42). Für technische Anwendungen stellt sich somit die Frage, ob eine bessere Schichtdickenverteilung, kleinere Körner und ein eventuell verbesserter Korrosionsschutz die Nachteile der Pulsabscheidung aufwiegen. Um gleich dicke Schichten wie bei der Gleichstromabscheidung zu bekommen, das heißt, um die gleiche Ladungsmenge umzusetzen, muss entweder entsprechend länger abgeschieden werden (in Betrieben nicht praktikabel), oder mit höheren Stromdichten gearbeitet werden, wobei der Wirkungsgrad dann fällt. Dazu kommt ein entsprechender apparativer Aufwand (aufwendigere Netzteile).

# 4. Experimentelles

# 4.1. Verwendete Chemikalien und Elektrolyte

Tab. 3: Verwendete Chemikalien

Bezeichnung	Lieferant	Gefahrensymbol
Methanol	Merck	T, F
Natriumacetat Trihydrat	Merck	-
Natriumhydroxid Pellets	J.T. Baker	С
Salzsäure konz.	Fluka	С
Schwefelsäure 98 %	Fluka	С
Schwefelsäure mit 30% SO <sub>3</sub>	Fluka	С
Essigsäure 100 %	Fluka	С
Natriumnitrat	Grüsing	
Kaliumchlorid	Grüsing	
Borsäure	Merk	Т
Dichlorotris(1,10-phenanthrolin)	Aldrich	
ruthenium(II) Hydrat, 98%		
Perchlorsäure (70%)	Fluka	С

Die selbsthergestellten Elektrolyte wurden aus p.a.-Substanzen mit hochreinem (Millipore-) Wasser hergestellt.

Tab. 4: Verwendete Elektrolyte

Bezeichnung	Zusammensetzung	Gefahrensymbol
Polierlösung Tantal	Schwefelsäure mit 30% SO₃ und	С
	Methanol (85%)	
Elektrolyt Zn/Ni	120 g l <sup>-1</sup> NaOH, 35 g l <sup>-1</sup> ZnSO <sub>4</sub> , Ni-	C, N
(alkalisch)	Lösung 7,5 mll <sup>-1</sup> ,	
	40 g l <sup>-1</sup> Komplexbildner	
Polierlösung Eisen	950 ml CH $_3$ COOH , 50 ml HClO $_4$	Xi
Acetatpuffer	123 g $I^{-1}$ NaC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> , 2,9 g $I^{-1}$ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOH,	-

	pH 6,1	
Elektrolyt Zn/Ni	22 g $\int^{-1}$ Zn und 30 g $\int^{-1}$ Ni, als Chloride,	Xi, N
(schwach sauer )	20 g l⁻¹Borsäure	

Wenn die Elektrolyte als technisch bezeichnet werden, wurden die entsprechenden Glanzbilder zugesetzt., mit einer gesamt Konzentration von 5,5 mll<sup>-1</sup> für den alkalische Elektrolyten und 40 mll<sup>-1</sup> für den sauren.

# Entsorgung der Zn/Ni-Elektrolyte

Die Nickel und Komplexbildner haltigen Elektrolyte konnten nach Abschluss aller Messungen an die Projektpartner übergeben werden und effektiv entsorgt werden.

## 4.2. Verwendete Elektroden

Für die Messungen der anodischen Oxidschichten auf Tantal wurden Tantal-Drähte und Tantal-Bleche verwendet, die für die Untersuchungen bei einer Stromdichte von 1,2 A/cm<sup>2</sup> elektropoliert wurden (*43*). Die Tantal-Polierlösung muss für ein konstant gutes Ergebnis auf -20° C gebracht werden.

Für die Kapazitätsmessungen wurden elektropolierte Reineisenfolien von Goodfellow (Dicke: 0,1 mm, Reinheit: 99,5 %, Bestellnummer 336-444-82) verwendet. Das Elektropolieren kann hier bei Raumtemperatur stattfinden.

Die pH-Messungen wurden mit Golddrähten von AlfaAesar (99,99%, EG-Nr.:231-165-99) durchgeführt. Als Gegenelektroden wurden bei den anodischen Experimenten Goldbleche und bei den kathodischen Abscheidungen Streckmetall aus Eisen verwendet.

Als Bezugselektroden dienten immer gekapselte Ag/AgCI-Elektroden (Cypress Systems). Ihr Potential gegen die Standardwasserstoffelektrode, auf das sich hier alle Potentialangaben beziehen, beträgt 198 mV.

#### 4.3. Messmethoden und Geräte

Der verwendete Potentiostat, Stromspannungswandler, Galvanostat (maximal 2 A) und Dreiecksgenerator wurden im Institut von *Dipl.-Ing. M. Schramm* entwickelt und gebaut. Die hierfür verwendete Messdatenerfassung stammt von *B. Walther* und wurde in LabView geschrieben. Zur Aufnahme und Auswertung der Kapazitätsmessungen durch Pulse (siehe Kap. 4.5) wurde dieses Programm modifiziert. Impedanzspektren wurden mit einem Solartron 1255 mit 20 mV Amplitude von 1 MHz bis 10 MHz aufgenommen, der theoretische Hintergrund ist in (*44*) beschrieben. Bei diesen Messung muss möglichst lange nach der Einstellung des Potentials gewartet werden, um einen stationären Zustand möglichst ohne Stromfluss zu untersuchen. Die Impedanzmessungen wurden anschließend in Bode-Diagrammen dargestellt.

Des Weiteren kann man auch über Einfrequenzmessungen mit der Lock-In-Methode Kapazitäten bestimmen (45). Diese Messungen wurden mit 20 mV bei 1 kHz aufgenommen.

Zur Aufnahme von Zyklovoltamogrammen, Pulsabscheidungen und präparativem Arbeiten (z.B. potentiostatische Bildung der Goldoxidschicht) wurde ein *SimPot* benutzt. Dieser intuitiv bedienbare universelle Potentiostat/Galvanostat wurde ebenfalls von *Dipl.-Ing. M. Schramm* entwickelt, wobei *B. Walter* den potentiostatischen und der Autor den galvanostatischen Teil der Software in *LabView* programmiert hat. Sie wurden zunächst für die Lehre konzipiert, nun aber auch erfolgreich in der Forschung eingesetzt. In Zusammenarbeit mit *Herrn Schramm* wurde der *SimPot* weiter entwickelt, so dass nun 300 mA Maximal-Strom (vorher 100 mA) und kathodische Spannungsreserven für die Abscheidung vorhanden sind. Des Weiteren wurde ein *SimPot* speziell für die Immersionstransienten angepasst. Die Software erkennt automatisch die Erweiterung auf 300 mA oder den Anschluss an die Immersionstransietenapparatur. Somit sind die verschiedenen *SimPots* mit einer Software universell für Forschung und Lehre einsetzbar (*46*).

Um ortsaufgelöst messen zu können, eignet sich die in der Arbeitsgruppe häufig verwendete Mikrokapillarzelle bzw. Mikro-Durchflusszelle, die von *A. Moehring* (47) entwickelt wurde. Die aus PMMA bestehende Zelle ermöglicht alle üblichen elektrochemischen Messungen in

potentiostatischer 3-Elektrodenanordnung. Die Gegenelektrode besteht aus einem Golddraht, die Bezugselektrode lässt sich je nach Elektrolyt austauschen (z.B. Hg/HgO, Hg/HgAcetat). Die ausgezogenen und geschliffenen Kapillaren, die für die Zellen verwendet werden, schließen unten mit einem Silikonring ab und ermöglichen, die benetzte Fläche der Arbeitselektrode auf den Kapillardurchmesser und damit auf 10<sup>-3</sup> bis 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup> zu beschränken. Die Positionierung der Kapillare auf der Probe geschieht mittels eines joystickgesteuerten xyz-Tisches. Für die Präparation und Kalibrierung der Kapillaren sei auf die Arbeiten von *A. Moehring (48)* und *C. Rosenkranz (49)* verwiesen.



Abb. 4.1: Mikrokapillarzelle (31)

#### 4.4. Sauerstoffnachweis

Der Nachweis der geringen, in Mikrozellen entstehenden Sauerstoffmengen im sub-µL-Bereich erwies sich als sehr aufwändig. Die Technik der Sauerstoffmessungen beim Tantal ist in (*6*) ausführlich dargestellt, die Grundlagen sind in (*50*) beschrieben. Der Sauerstoffnachweis dabei erfolgt durch Fluoreszenzquenching und wird in der Arbeitsgruppe weiter erfolgreich angewendet, z.B. von K. P. Rataj bei Kupfer und Kobalt.

Als Fluoreszenz wird eine spontane Lichtemission bezeichnet, die nur so lange auftritt, wie das fluoreszierende Molekül, auch Fluorophor genannt, durch Lichtabsorption angeregt wird. Anstatt die aufgenommene Energie als Lichtemission abzugeben, kann das angeregte Molekül diese auch auf ein geeignetes anderes Molekül durch Stoßen übertragen. Diese Stoßübertragung auf ein anderes Molekül nennt man Quenching. Das Molekül, das auch Quencher genannt wird, baut die aufgenommene Energie entweder strahlungsfrei ab, oder emittiert Strahlung auf einer anderen Frequenz als der Fluorophor. Der hier verwendete Farbstoff Dichlorotris(1,10-phenanthrolin)ruthenium(II) absorbiert maximal bei 445 nm und fluoresziert in einem Bereich von 550 bis 700 nm, wobei das Maximum bei 598 nm liegt. Als Anregungslichtquelle wird eine blaue Hochleistungs- LED verwendet. Aus der Abschwächung des Fluoreszenzsignals kann die Konzentration des gelösten Sauerstoffs c(O<sub>2</sub>) berechnet werden. Den mathematischen Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzintensität und der Konzentration beschreibt die Stern-Vollmer Gleichung:

$$I = \frac{I_{o}}{1 + K_{sv} * c(o_{2})}$$
(10)

Dabei ist  $I_0$  die Fluoreszenzintensität in Abwesenheit von Sauerstoff und  $K_{SV}$  die Stern-Vollmer-Konstante.

Durch die mit Sauerstoffentwicklung auf Platin durchgeführte Kalibrierung wurde ein linearer Zusammenhang zwischen  $I_0/I$  und der Sauerstoffladung  $Q(O_2)$  hergestellt:

$$Q(O_2) = \frac{A * V_p}{0.893 \ ml/s} \ 0, \ 015 \ A \tag{11}$$

Wobei Vp die Pumpengeschwindigkeit (Durchflusskapillarzelle) in ml/s und A das Integral der I<sub>0</sub>/I-Kurve ist.

## 4.5. Immersionstransienten

Immersionstransienten wurden in der Arbeitsgruppe bereits früher benutzt. *Rüße* (51) untersuchte damit Hochfeldoxide, wohingegen *Münnighoff* (52) hauptsächlich Gleichstromabscheidungen aus Zinkelektrolyten aufklärte.

Bei Immersionstransienten wird die Probe mit konstanter Geschwindigkeit aus dem Elektrolyten gezogen (oder eingetaucht), wobei der absolute Strom so geregelt wird, dass die Stromdichte im benetzten Teil konstant bleibt. Das bietet den Vorteil, dass auf einer Probe unter exakt gleichen Bedingungen Schichten mit unterschiedlichen Abscheidungszeiten entstehen. Mit ortsauflösenden Methoden kann dann der vollständige zeitliche Verlauf des Prozesses, also z.B. Zn/Ni-Abscheidung in ausgesuchten Zeitfenstern von z.B. einigen Sekunden erfasst werden. Lokale zyklische Voltametrie liefert dann die zeitabhängigen Nickel-, Zink- und daraus auch Wasserstoffmengen.

Zum Zug der Probe wurde ein Schrittmotortrieb (LT-Verschiebetisch von Movtec) mit Mikroschritten (Abb.4.2) verwendet, der einen Verfahrweg von 4 cm bei einer maximalen Geschwindigkeit von 2 cm/s hat. Die Steuerung des Schrittmotors erfolgt durch Mikrocontroller, die von *M. Schramm* programmiert wurden.



Abb.4.2: Schrittmotor mit Ausleger Zur Abscheidung eines Immersionstransienten.



Abb. 4.3: Modifizierter SimPot und Schrittmotorsteuerung.

Als Galvanostat wurde hier ein modifizierter SimPot benutzt. Er verfügt rückseitig über einen Anschluss zur Kommunikation mit der Steuerung (Geschwindigkeit, Start, Stopp, Reset und Initialisierung). Dabei werden an den Mikrocontroller die Pulslängen, die Startstromwerte und die bei jedem Puls abzuziehenden Werte übergeben.

Bei Pulsabscheidungen werden spezielle Stromtransienten erforderlich, wobei auch in den Pulspausen Ströme fließen sollen. Durch die sich verändernde Elektrodenfläche ergeben sich komplexe Stromrampen mit unterschiedlicher Steigung (Abb. 4.4). Diese werden mit LabView vorab im Rechner erzeugt und vom Mikrocontroller in zeitsynchrone Analogsignale umgewandelt. Es sind zehn Zeiten für Pulse und Pausen von 1 ms bis 1000 ms möglich.



Abb. 4.4: Stromrampen mit unterschiedlicher Steigung (rot), Verlauf des Stroms (blau)

Zu Beginn der Messung musste ein weiteres Problem gelöst werden. Die Taktfrequenz kann wegen der Trägheit des Schrittmotors nicht sofort auf den Endwert erhöht werden, sondern muss langsam ansteigen. Dazu wurden die nötigen Berechnungen in LabView durchgeführt und an den Mikrocontroller übergeben. Die so erhaltenen Proben zeigen auf 4 cm den Transienten der Zink/Nickel-Abscheidung. Durch die Geschwindigkeitseinstellung von 0,4 mm/s bis 4 cm/s können sowohl schnell anlaufende Abscheidungen (saure Elektrolyten), als auch stark inhibierte verfolgt werden. Die Auswertung erfolgt über ortsaufgelöste Zyklovoltamogramme mit der Mikrokapillarzelle. Um zu testen, ob die Geschwindigkeitseinstellung, d.h. die Auflösung im richtigen Bereich, für den Elektrolyten ist, kann die Probe zerteilt und konventionell im Becherglas vermessen werden.

Bei der Auswertung wird eine Abhängigkeit der Form

$$I = const \cdot t^n \tag{12}$$

erwartet. Die Darstellung erfolgt dann mit log I gegen log t, die Steigung ergibt dann direkt *n* und lässt damit auf das Wachstumsgesetz schließen:

$$I = const \cdot t^n \Rightarrow \frac{d \log I}{d \log t} = n$$
 (13)

Für die umgesetzte Ladung Q gilt dann:

$$Q = const \cdot t^{n+1}$$
 (14)

Wenn man nur aus dem Exponenten auf das Wachstumsgesetz schließt, kann dies zu falschen Schlüssen führen:

Es wird sich in der Darstellung log / gegen log t nicht immer eine einfache Gerade ergeben. Im weiteren Verlauf können die Keime zusammenwachsen, hemisphärisches Wachstum geht dann oft in nahezu 1-dimensionales Wachstum über, so dass man teilweise zwei Bereiche im log q gegen log t Diagramm unterscheiden muss. Es müssen dann weitere Techniken (z.B. Kapazitätsmessungen und Potentialtransienten) genutzt werden.

#### 4.6. Kapazitätsmessungen durch kurze Strompulse

Um Veränderungen der Oberfläche und den Einfluss der Keimbildung bei kathodischen Abscheidungen verfolgen zu können, bieten sich auch Kapazitätsmessungen an. Die Oberflächenkapazität hängt von verschiedenen Faktoren ab:

• Organische Zusätze (sog. Glanzbildner)

Sie verringern die Oberflächenkapazität, indem sie die kompakteren Wassermoleküle von der Metalloberfläche verdrängen und die Doppelschicht vergrößern, was gemäß Gleichung 7 eine niedrigere Kapazität zur Folge hat.

• pH-Wert

Ein höherer pH führt durch die Anlagerung der kleinen OH<sup>-</sup>-Ionen zu einer dünneren Doppelschicht und einer entsprechend höheren Kapazität. Bei der Anwesenheit von Glanzbildnern und der durch Wasserstoffentwicklung hervorgerufenen pH-Wert-Verschiebung konkurrieren beide Prozesse.

Keimwachstum

Durch die Keimbildung kommt es zur Flächenvergrößerung, wobei sich die Oberfläche je nach Mechanismus (zwei bzw. drei dimensionales Wachstum) unterschiedlich schnell vergrößert und damit zu einer Erhöhung der absoluten Kapazität führt.

In stationären Systemen wird die Oberflächenkapazität mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) ermittelt. Hierbei wird eine Wechselspannung angelegt und die Amplitude und Phasenlage der Stromantwort des Systems bestimmt. Dies wird für verschiedene Frequenzen, normalerweise von 1 Mhz bis 0,1 Hz durchgeführt. Die Messung hat in der Regel einen Zeitbedarf von einigen hundert Sekunden.

Zur Auswertung eines Impedanzspektrums kann die Übertragungsfunktion durch ein Ersatzschaltbild modelliert werden, welches sich elektrisch genauso verhält wie das untersuchte System. Dann müssen den angenommenen Bauteilen (Widerstände, Kondensatoren, Induktivität, etc.) reale Prozesse der Phasengrenze und des Elektrolyten zugeordnet werden.
Da hier der Beginn der Abscheidung im Zeitfenster von einigen Sekunden untersucht werden soll, kann wegen des Zeitbedarfs kein vollständiges Impedanzspektrum aufgenommen werden. Es ist sinnvoll, statt einer kontinuierlichen Wechselspannung, kurze rechteckige Strompulse mit einer schnellen Detektion der resultierenden Spannungsänderung zu verwenden. Hierbei kann man den Elektrolytwiderstand und die Elektrodenkapazität direkt aus dem Antworttransienten bestimmen. Bei galvanostatischer Experimentführung wird zugleich die ins System fließende Ladung kontrolliert.

Der Einsatz von Pulsen zur Kapazitätsbestimmung wurde schon von verschiedenen Arbeitsgruppen benutzt. Dyer und Lech verwendeten kurze Rechteckpulse, um Elektroden mit unterschiedlich leitfähigen Schichten zu untersuchen (*53*). Snook et al. benutzten Strompulse, um Kapazitäten (*54, 55*) sowie Widerstände (*56*) in Salzschmelzen zu bestimmen. König benutzte Strompulse zur Charakterisierung von dünnen Oxidschichten (*57, 58, 59*). Allerdings wurde diese Technik noch nicht bei galvanischen Abscheidungen eingesetzt.

Wenn man bei der Auswertung von einem einfachen Ersatzschaltbild (Abb. 4.6) als Modell



Abb. 4.6: Mögliches Ersatzschaltbild für eine Metallelektrode

ausgeht, kann man mit

$$\frac{dU}{dt} = \frac{I}{c} e^{\frac{-t}{RC}}$$
(15)

und daraus folgend (53)

$$\log \frac{dU}{dt} = \frac{1}{2,3 R_S C_s} \cdot t + \log \frac{I}{C_s}$$
(16)

die Oberflächenkapazität C<sub>s</sub> und den Durchtrittswiderstand R<sub>s</sub> bestimmt.



Abb. 4.7: Schematische Darstellung zum Aufbau der Kapazitätsmessungen

Bei Pulsabscheidungen finden diese Strompulse zur Kapazitätsmessung in den Pulspausen statt. Um Artefakte der Kapazitätsmessung zu vermeiden, folgt auf jeden Messpuls der äquivalente Gegenpuls, um faradaysche Veränderungen der Oberfläche zu vermeiden.



Abb. 4.8: Ablaufskizze der Kapazitätsmessungen bei Gleichstromabscheidungen



Pulsstromabscheidungen

## 4.7. pH-sensitive Goldelektrode

#### 4.7.1. Grundlagen

In der Galvanik läuft parallel zur Zink oder Zink-Nickel-Abscheidung eine Wasserstoffentwicklung ab, die zu einer lokalen Erhöhung des pH-Werts führt und nur direkt vor der Kathode nachweisbar ist. Bei sauren Elektrolyten kann das durch starke pH-Verschiebung zu Ausfällungen im Bereich der Elektrode und zu einer damit verbundenen mangelhaften Beschichtung führen. Puffersysteme als Badzusätze, wie z.B. Borate, könnten diese Verschiebung reduzieren, aber die Wirkung bleibt unklar. Zudem können durch Kapazitätsmessungen erhaltene Hinweise auf pH-Wert-Änderungen überprüft werden.

Notwendig ist eine direkte Messung des pH-Werts an der Oberfläche. Der lokale pH-Wert muss dabei in möglichst geringem Abstand zur Arbeitselektrode (< 1 mm) detektiert werden. In der Literatur wurden verschiedene Systeme zur lokalen pH-Wert-Messung vorgestellt, so z.B. das System Sb/Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (*60, 61*), oder Pd/PdO (*62*). In dieser Arbeit wurde das System Au/Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet. Die Goldoxidbildung und Reduktion erfolgt nach:

$$2Au + 3H_20 \rightleftharpoons Au_20_3 + 6e^- + 6H^+$$
 (17)

Diese Reaktion ist pH-abhängig und sollte sich nach der Nernst-Gleichung

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$
(18)  

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n} log \frac{a_{Au_2O_3} \cdot a_{H^+}^6}{a_{Au} \cdot a_{H_2O}^3}$$
(19)  

$$E = E_0 + \frac{0.059}{6} \cdot log a_{H^+}$$
(20)  

$$E = E_0 - 0.059 \cdot pHv$$
(21)

um 59 mV/pH verschieben, da sowohl sechs Elektronen als auch sechs Protonen an der Reaktion beteiligt sind.

Zunächst wurde ein Golddraht (250  $\mu$ m, 127  $\mu$ m bzw. 50  $\mu$ m) in eine Glaskapillare mit Zwei-Komponenten-Epoxidharzkleber eingeklebt. Der aus der Kapillaren hervorstehende Golddraht kann sehr kurz ausgeführt sein, um punktuell zu messen oder als längeres Stück, wobei er dann exakt parallel zur Arbeitselektrode (WE) ausgerichtet werden muss (Abb. 4.9). Mit einem Mikromanipulator (Abb. 4.10) kann der Golddraht möglichst nah an der zu beschichtenden Elektrode positioniert werden.





Abb. 4.9: Schematische Darstellung des Abb.4.10:MikromanipulatorzurGolddrahts vor der ArbeitselektrodePositionierung der Mikro-pH-Elektrode

Zur Messung muss in einem geeigneten Elektrolyten eine stabile Goldoxidschicht aufgebaut werden. Dies kann potentiostatisch in Acetatpuffer erfolgen. Zuerst werden einige Zyklovoltamogramme zwischen leichter Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung gefahren, bis die Form des Zyklovoltamogramms, also Bildung und Reduktion des Oxids, gleichbleibend sind und damit eine saubere und glatte Oberfläche mit geringer Rauigkeit angezeigt wird (*63*). Anschließend wird Goldoxid bei +1,8V für 600 Sekunden gebildet. Danach wird die Goldelektrode vor der zu untersuchenden Elektrode positioniert und das Potential zwischen der Goldelektrode und einer Ag/AgCl- Bezugselektrode gemessen.

## 4.7.2. Kalibrierung

Um das ganze quantitativ zu erfassen, misst man bei verschiedenen pH-Werten, die mit einer konventionellen Glas-pH-Elektrode gemessen wurden, das Potential der Goldelektrode und erstellt so eine Kalibrierungsgerade (Abb. 4.11).



Abb. 4.11.: Potential der Goldoxidelektrode gegen den pH-Wert.

Die pH-Werte wurden mit Schwefelsäure und Kaliumhydroxid eingestellt. Die sich ergebende Gerade zeigt eine ausreichende Linearität und man erhält eine Steigung von -42 mV/pH.

Da chloridhaltige Elektrolyte die Goldoxidschicht angreifen und auflösen können, wurde eine Eichkurve in 220 g/l Kaliumchlorid aufgenommen (Abb. 4.12). Hier ergibt sich eine Steigung von nur -25 mV/pH. Zur Überprüfung der Zeitstabilität wurde das Potential der Goldoxidelektrode über 600 s vermessen (Abb. 4.13). Das Potential ist über diesen Zeitraum annähernd konstant und die gebildete Goldoxidschicht ist auch in chloridhaltigen Lösungen ausreichend stabil, um eine pH-Änderung bei der Abscheidung zu verfolgen. Allerdings muss für jede Chloridkonzentration eine Eichkurve aufgenommen werden. Andere Anionen, wie Nitrat oder Sulfat, scheinen keinen besonderen Einfluss auf die Goldelektrode zu haben.



Abb. 4.12.: Potential der Goldoxidelektrode gegen den pH-Wert in 220 g/l KCl



Abb. 4.13: Potential der gebildeten Goldoxidelektrode über 600s in 220 g/l KCl

Nach Gleichung 21 sollten die Kalibriergeraden Steigungen von 59 mV/pH haben. Sie sind aber nicht so steil wie erwartet. Dies bedeutet, dass die Reaktion nicht einfach nach

Gleichung 15 abläuft und im Gleichgewicht ist, sondern dass eine komplexere Reaktionskinetik (andere Oxidationszustände bzw. Goldhydroxide), eventuell auch unter Chlorid-Beteiligung, zugrunde liegt.

Bei den Untersuchungen zur pH-Verschiebung bei galvanischer Abscheidung (Kap. 5.2.4.) wurde der pH-Wert des Elektrolyten vor der Abscheidung mit einer Glas-Elektrode gemessen und diente als Ausgangspunkt der Messung.



# 4.8. Oberflächenanalytische Untersuchungen mit XPS

Abb. 4.11: XPS-Anlage zur Oberflächencharakterisierung (Elemente und Oxidationszahl)

Oberflächen Die Zusammensetzung von im Vakuum kann sehr mit gut Röntgenphotoelektrodenspektroskopie ermittelt werden. XPS hat eine Informationstiefe von ca. 5 nm, erfasst also nur die obersten Atomlagen der Probe. Bestimmt werden die Elemente und ihr Oxidationszustand. Die Methode bestimmt nur die relativen Konzentrationen der erfassten Elemente zueinander. Wegen der Inkonstanz der Röntgenquelle an verschiedenen Tagen, der Probenlage und Fokussierung sind keine absoluten Mengen einzelner Elemente bestimmbar. Als Anregungsquelle wurde hier Al-K $_{\alpha}$ -Strahlung verwendet.

Nach der Aufnahme und Analyse des Übersichtsspektrums erfolgte die Festlegung der Energiebereiche für die Einzelspektren. Diese energetisch höher aufgelösten Spektren mit Integrationszeiten für die Ermittlung längeren werden der quantitativen Zusammensetzungen und gegebenenfalls für die Ermittlung von Bindungszuständen der Elemente benötigt. Die XPS- Signale wurden nach Shirley untergrundkorrigiert und die integralen Intensitäten bestimmt. Diese Werte wurden mit den Photoionisationsquerschnitten korrigiert und auf die Gesamtintensität = 100 % normiert.

Wegen der geringen Informationstiefe von ca. 5 nm erhält man keine Information in der Tiefe der Schicht. Hierzu wird die Probe nach jeder Messung gesputtert, d.h. die Oberfläche wird in der Präparationskammer mit Ar<sup>+</sup>-Ionen beschossen, die die Oberfläche gleichmäßig abtragen sollen. So entsteht ein Tiefenprofil.

Bei wohldefinierten Schichten (z.B. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) lässt sich der Abtrag quantitativ bestimmen. Die Sputteraten liegen dann bei 1,2 nm pro Minute. Man geht davon aus, dass die meisten Festkörper ähnliche Abtragsraten haben.

Der Sputterprozess hat auch Grenzen. Neben dem Zeitaufwand trägt der Ionenstrahl ungleichmäßig ab, die Probe raut auf, einzelne Elemente werden bevorzugt gesputtert und der Ionenstrahl kann auch chemische Veränderungen auslösen.

## 4.9. Ellipsometrie

Die Komponenten des polarisierten Lichts, die auf eine glatte Oberfläche fallen, werden unterschiedlich abgelenkt. Das p-polarisierte Licht mit einer Polarisationsebene parallel zur Oberfläche und das s-polarisierte Licht senkrecht dazu erhalten eine unterschiedliche Änderung von Amplitude und Phasenlage. Bei einer oxidbedeckten Metalloberfläche hängen diese Änderungen neben der Dicke der Oxidschicht, dem Absorptionskoeffizienten und dem Brechungsindex auch von den optischen Parametern der Metallelektrode ab. Das Verfahren setzt optisch homogene, nicht-absorbierende Schichten voraus. Bei Aluminium ist diese Technik gut einsetzbar, bei Tantal werden vor allem an den Elektropolierprozess hohe Anforderungen gestellt, zudem macht die deutlich höhere Absorption Schwierigkeiten. Ellipsometriemessungen wurden mit einem SE800 von Sentec-Instruments durchgeführt.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

## 5.1. Verhalten anodisch erzeugter Deckschichten

## 5.1.1. Sauerstoffentwicklung an Tantal

Die Messungen entstanden teilweise in der Übergangszeit von Diplomarbeit und dieser Dissertation und sollen hier umfassend und abschließend dargestellt werden.

Bei Tantal-Sinterkörpern, welche eine besonders hohe Oberfläche bei kleinem Volumen (z.B. 200 cm<sup>2</sup> bei nur 2 mm<sup>3</sup>) haben, zeigen sich bei der Anodisierung nach einem normalen Stromdichteanstieg und einem konstanten Oxidbildungsstrom ab etwa 8 V starke Schwankungen der Stromdichte (Abb. 5.1). Bei den Sinterkörpern ist zu sehen, dass sie sich bei der Anodisierung mit Gasblasen überziehen, die zeitgleich mit dem Stromdichteanstieg abreißen. Diese Zyklen wiederholen sich mehrfach (*64*).



Abb. 5.1: Zyklovoltamogramm einer Tantal-Sinteranode mit 100 mVs<sup>-1</sup> in 3-molarer Schwefelsäure. Ab 8 V oszilliert die Stromdichte.



Abb. 5.2:Tantal-Sinteranode während eines Zyklovoltamogramms bei niedrigen Potentialen ohne Gasentwicklung (links) und mit Gasentwicklung bei 9 V (rechts).Potentialvorschub 100 mV/s (30).

Sauerstoff könnte elektrochemisch als Nebenprodukt während der Oxidbildung entstehen:

$$2 H_2 O \rightarrow O_2 + 4 H^+ + 4 e^-$$
 (22)

Dies würde eine Elektronenleitfähigkeit des Oxids voraussetzen.



Abb. 5.3: Zyklovoltamogramm an Tantal-Sinteranoden mit 10 mVs<sup>-1</sup> und 50 mVs<sup>-1</sup>, zur Vergleichbarkeit wurde die Stromdichte durch den Vorschub geteilt und gegen das Potential aufgetragen.

Bei kleineren Vorschüben (Abb. 4.2) oder einem geringeren Verhältnis von Fläche zu Volumen zeigen sich geringere Stromoszillationen und eine niedrigere Oszillationsfrequenz.

#### 5.1.1.1. Bestimmung der Sauerstoffmenge

Um die Gasentwicklung zu untersuchen, wurde der in der Arbeitsgruppe von *B. Walther* entwickelte Sauerstoffnachweis verwendet. Die Tantal-Sinterkörper wurden in Kapillaren eingeklebt und der verwendete Elektrolyt mit Argon von vorhandenem Sauerstoff befreit. Der entstehende Sauerstoff löscht die Fluoreszenz und führt zu einem geringeren Signal I, das ins Verhältnis zum ungestörten Signal I<sub>o</sub> gesetzt wird. Messungen in Schwefelsäure waren wegen der Korrosionsempfindlichkeit der Elektrolytpumpe nicht möglich. Deshalb wurde als möglichst leitfähiger Elektrolyt 3-molare NaNO<sub>3</sub> verwendet.



Abb.: 5.4 Das Verhältnis der maximalen Intensität I<sub>0</sub> zur gemessenen Intensität I über der Zeit bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (44)

In Abbildung 5.4 sind diese erhaltenen Intensitätsverhältnisse I<sub>0</sub>/I aufgetragen. Es wurden Messungen bei drei verschiedenen Vorschüben durchgeführt. Die an den Sinteranoden bei unterschiedlichen Vorschüben gemessenen Sauerstoffladungen sind in Tabelle 3 angegeben und mit der anodischen Ladung verglichen. Da die Messungen an verschiedenen Proben bei unterschiedlichen Flächen durchgeführt wurden, variieren auch die Gesamtladungen.

	100 mV/s	200 mV/s	400 mV/s
Q Sauerstoff /mC	208	192	141,6
Ladung gesamt /mC	4718	5021	3734
Anteil / %	4,4	3,8	3,8

Tab. 3: Sauerstoffmengen im Vergleich zur Gesamtladung während der Oxidbildung

Die Ergebnisse zeigen, dass etwa 4 % der gesamten Ladung für die Sauerstoffentwicklung verbraucht werden. Überraschend ist, dass die Sauerstoffmenge vom Vorschub praktisch unabhängig ist. Würde im Potentialbereich > 8 V eine konstante elektronische Leitfähigkeit vorliegen, müsste die Sauerstoffmenge proportional zur Zeitdauer in diesem Bereich sein und bei langsamem Vorschub erheblich mehr Sauerstoff entwickelt werden. Tatsächlich ist aber die Sauerstoffmenge proportional zur gebildeten Oxidmenge und damit proportional zur Menge des oxidierten Tantals.

Bei den Sinteranoden ergibt sich also eine oszillierende Stromdichte, weil die innere Oberfläche immer wieder durch die Gasblasen blockiert wird. Wenn sich die Gasbläschen auflösen, geben sie die Fläche wieder frei und die Stromdichte steigt stark an, da das Potential inzwischen ohne Oxidbildung angestiegen ist.



Abb. 5.5: Zyklovoltamogramm an Tantal-Sinteranoden mit 50 mVs<sup>-1</sup> in 3-molarer Schwefelsäure. Das blaue Zyklovoltamogramm wurde bei 6 V gestoppt und anschließend nach 100 s das rote Zyklovoltamogramm (Startwert 5 V) aufgenommen. Das grüne Zyklovoltamogramm zeigt den Potentialdurchlauf unter gleichen Bedingungen ohne Pause.

Wenn man während der anodischen Oxidbildung den Potentialvorschub stoppt und erst nach 100 s wieder fortsetzt (Abb. 5.5), hat der bis dahin entstandene Sauerstoff Zeit, sich im Elektrolyt zu lösen. Es entstehen bei der weiteren Potentialerhöhung Stromoszillationen, die aber im Vergleich zu Messungen ohne Pause weniger ausgeprägt sind.





Abb. 5.6: Zyklovoltamogramm an Tantal-Sinteranoden mit 100 mVs<sup>-1</sup> in 3-molarer Schwefelsäure (schwarz), in 3-molarer Natriumnitrat-Lösung (rot) und in 1-molarer NaOH

Abb. 5.6 zeigt Zyklovoltamogramme an Tantal-Sinteranoden mit 100 mVs<sup>-1</sup> bei drei verschiedenen pH-Werten. Zunächst fallen die schlechtere Leitfähigkeit und der etwas verzögerte Stromanstieg der in Natriumnitrat vermessenen Probe auf.

Zusätzlich sollte der Beginn der Oxidbildung nach Gleichung 2 pH-abhängig sein und sich von 0 auf 7, charakterisiert durch das Halbstufenpotential, um etwa 420 mV verschieben. Dies ist nicht der Fall. Anscheinend kommt es in den Poren der Anoden sofort durch die, bei der Oxidbildung entstehenden Protonen, zu einer starken pH-Erniedrigung, so dass der pH-Wert des Elektrolyten in diesem Fall ohne Einfluss ist. Bedeutsam ist hier das große Verhältnis von Fläche (200 cm<sup>2</sup>) zu Volumen (1mm<sup>3</sup>). Bei einer 1-molaren Natriumhydroxid-Lösung zeigt sich hingegen eine Potentialdifferenz im Stromanstieg von 740 mV. Dies entspricht einer pH-Differenz von 12 Einheiten. Andere Vorschübe zeigen gleiche Ergebnisse. Auch durch starke Rührung erfolgt kein pH-Ausgleich zwischen Sinteranode und Elektrolyt.

Die durch Oxidbildung verursachte pH-Verschiebung kann mit der in Kapitel 4.7. beschriebenen Goldoxid-Mikroelektrode direkt an der Oberfläche, allerdings nicht innerhalb

des Sinterkörpers, bestimmt werden. In Abbildung 5.7 ist ein Potentialtransient des Open-Circuit-Potentials (OPC) der Goldelektrode dargestellt. Auf der linken Ordinate ist das gemessene Potential und rechts der entsprechende pH-Wert aufgetragen. Nach dem für 100 s Oxid gebildet wurde, (t=0 in Abbildung 5.7), kommt es mit einer Verzögerung von etwa 15 s zum Anstiegs des Potentials. Diese Erhöhung entspricht dem Absinken des pH-Werts von etwa sieben auf eins.



Abb. 5.7: OCP des Goldoxiddrahtes. Links das gemessen Potential und rechts der entsprechende pH-Wert in 3-molarer NaNO<sub>3</sub> Lösung, an einer Tantalsinteranode mit etwa 250 cm<sup>2</sup> Fläche.

## 5.1.3. Modell zur Sauerstoffentwicklung

Um eine Elektronenwanderung durch eine stabile Oxidschicht mit ihrer großen Bandlücke zu ermöglichen, müssen Terme im Oxid vorhanden sein. Über diese können sich dann Elektronen nach einem Tunnelmechanismus von der Elektrolytseite zur Metallseite bewegen. Es ergeben sich hier zwei unterschiedliche Erklärungsansätze:

1. Ins Oxidgitter eingebaute Fremdionen sorgen für eine elektronische Leitfähigkeit, denn der Einbau von Elektrolyt-Anionen in Oxidschichten ist bekannt (*66*).

2. Die beweglichen Ladungsträger (Tantal- und/oder Sauerstoffionen) bilden Zwischenterme während Sie durch die Schicht wandern.

Da sich keine Elektrolytabhängigkeit zeigte, soll die zweite Möglichkeit der Sauerstoffentwicklung hier weiter beschrieben werden:

Das Oxidwachstum benötigt mobile Ionen mit entsprechend höherer Energie, die Zwischenterme in der Bandlücke verursachen können (gestrichelte Fläche in Abb. 5.19). Elektronen können so die Bandlücke durch Resonanztunneln durchqueren, in das Leitungsband des Oxides gelangen und sich zum Metall bewegen. Die Anzahl der beweglichen Ionen in der Bandlücke und damit die Leitfähigkeit ist bei etwa konstanter Beweglichkeit dieser Ionen proportional zur Wachstumsrate des Oxids und damit zum Vorschub. Gleichzeitig verringert sich bei hohen Vorschüben die Zeit, in der Sauerstoff gebildet werden kann. Dies führt dazu, dass sich diese beiden Effekte kompensieren und die erzeugte Sauerstoffmenge dadurch vom Vorschub unabhängig wird.

53



Abb. 5.8: Schematisches Bandmodell von anodischem Tantaloxid. Mobile Ionen formen während des Wachstums Terme in der Bandlücke ( 3,9 eV ) des Oxids und ermöglichen, dass Elektronen tunneln (67)

Aus Abbildung. 5.8 bzw. der zugrundeliegenden Modellvorstellung könnte man schließen, dass der Prozess der Sauerstoffentwicklung bei Potentialen ab 3 V abläuft. Die Blasenbildung bei den Experimenten erfolgt aber erst im Bereich ab 6 V. Eine Erklärung dafür ist die poröse Struktur der Anoden.



Abb. 5.9: Zyklovoltamogramm eines Drahtes (oben) und einer Sinteranode (unten). Polarisierung bis 100 V. Der Plateaustrom bleibt beim Tantal-Draht konstant. Schon nach etwa 10 V ist bei der Tantal-Sinteranode ein deutliches Absinken der Stromdichte (Verringerung der Fläche) erkennbar.

Die Kontaktflächen der einzelnen Partikel in den Sinteranoden, die sogenannten Sinterhälse, werden je nach Durchmesser bei verschiedenen Potentialen durchoxidiert. Dadurch verkleinert sich die aktive Fläche der Sinteranode mit steigendem Potential. Mit dem Schichtbildungsfaktor k kann für jedes Potential die Schichtdicke des Oxids berechnet werden:

$$d = (U - U_0) \cdot k \quad (23)$$

Abbildung. 5.9 zeigt Zyklovoltamogramme eines Drahtes und einer Sinteranode bis 100 Volt. Der Plateaustrom bleibt beim Tantal-Draht konstant, aber ab 90 Volt treten vermehrt Durchbrüche auf.

Die Tantal-Sinteranode zeigt schon nach etwa 10 Volt ein deutliches Absinken der Stromdichte und damit eine Verringerung der Fläche. Mit Gleichung 23 kann der minimale Radius der Kontaktfläche aus dem Potential des beginnenden Stromdichteabfalls (10 V) ohne Durchoxidation berechnet werden. Hieraus ergibt sich dann ein Radius der dünnsten Sinterhälse zu 20 nm.

Der durchschnittliche Porendurchmesser beträgt etwa 100 nm. Die Bildung von so kleinen Blasen mit einem Radius r erfordert einen sehr hohen Druck, der von der Oberflächenspannung des Elektrolyten abhängt.

Nach der Laplace-Gleichung gilt:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} \approx 30 \text{ bar}$$
 (24)

mit  $\sigma = 0.075 \text{ N m}^{-1}$ 

Das Elektrolytvolumen der Anoden beträgt etwa 1,6·10<sup>-9</sup> m<sup>3</sup>. Die Konzentration des übersättigten Sauerstoffs, die in diesem Volumen nötig ist, um einen Druck aufzubauen, der die Blasenbildung ermöglicht, kann mit Henry's Gesetz berechnet werden:

$$c = \frac{p}{k} = \frac{30 \text{ bar}}{770 \text{ L bar mol}^{-1}} = 0,039 \text{ mol } \text{L}^{-1}$$
 (25)

Somit ergeben sich bei dem Anodenvolumen von

39 mol m<sup>-3</sup> · 1,6 · 10<sup>-9</sup> m<sup>3</sup> = 6,2 · 10<sup>-8</sup> mol Sauerstoff

und eine Ladung von

 $Q_{\text{supersat}} = 4 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol} = 24 \text{ mC}.$ 

Bei Vorschüben kleiner 20 mVs<sup>-1</sup> findet keine Blasenbildung statt. Von 3 bis 6 V wird eine anodische Ladung von 14 mC umgesetzt. Wenn man davon ausgeht, dass etwa 4 % der Ladung in die Sauerstoffentwicklung fließen, ergibt sich, dass mindestens 560  $\mu$ Cs<sup>-1</sup> gelöst und durch Diffusion aus dem Bereich der Anode entfernt werden.

Bei einem Vorschub von 50 mVs<sup>-1</sup> ist bereits eine deutliche Blasenbildung zu erkennen; die Gesamtladung für die Sauerstoffentwicklung zwischen 3 V und 6 V beträgt hier

 $Q_{\text{oxygen}} = 1.4 \text{ mA} \cdot 60 \text{ s} = 84 \text{ mC}$ 

In der Zeit von 60 s kann bei der oben hergeleiteten Diffusionsrate eine Sauerstoffmenge, die mindestens 34 mC entspricht, abdiffundieren.

 $Q_{\text{diffusion}} > 0.56 \text{ mA} \cdot 60 \text{ s} = 34 \text{ mC}.$ 

Die zur Blasenbildung übriggebliebene Ladung

 $Q_{\text{oxygen}} - Q_{\text{diffusion}} < 50 \text{ mC}$ 

ist in derselben Größenordnung wie die berechnete, zur Blasenbildung nötige Menge  $Q_{supersat}$  von 24 mC. Das ist unter Berücksichtigung des einfachen Modells eine sehr gute Übereinstimmung.





Abb. 5.10 Zyklovoltamogramm an Niob-Sinteranoden mit 10 mVs<sup>-1</sup> und 50 mVs<sup>-1</sup> und 100 mVs<sup>-1</sup> in 3-molarer Schwefelsäure. Zur Vergleichbarkeit wurde die Stromdichte durch den Vorschub geteilt und gegen das Potential aufgetragen.

Die Niob-Elektroden hatten ähnlich große Oberflächen wie die untersuchten Tantal-Anoden. Sie langen bei etwa 200 cm<sup>2</sup>. Es zeigt sich keine Oszillation im Stromverlauf (Abb. 5.10) und es sind keine Gasblasen sichtbar. Es findet somit keine relevante Sauerstoffentwicklung an den untersuchten Nb-Anoden statt.

Messungen von *S. Satinskaya* (Promotion in Vorbereitung) an Zirkonium zeigten eine leichte Sauerstoffentwicklung zwischen 4 und 8 V.

#### 5.1.4. Korrosionsstromdichten

Neben der Elektronenleitfähigkeit des Oxids sollte auch der Potentialabfall an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt den Durchtritt von Elektronen und damit die Sauerstoffentwicklung beeinflussen. Dieser Potentialabfall bestimmt aber zugleich die Korrosion.

Zur Bestimmung der Korrosionsstromdichten wurden in 3-molarer Schwefelsäure und in 3molarer Natriumnitrat-Lösung bei verschiedenen Potentialen Oxidschichten gebildet und anschließend nach 300 s Wartezeit Impedanzspektren aufgenommen. Dabei wurde zunächst angenommen, dass ähnlich wie bei Al, nach diesen Zeiten stationäre Bedingungen erreicht wurden.



Abb. 5.11.: Bode-Darstellung der Impedanzspektren am Tantal-Draht nach 300s in 3-molarer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Oxidschicht wurden bei 3, 5, 7 und 10 V gebildet, Wechselspannungsamplitude von 20 mV.



Abb. 5.12: Bode-Darstellung der Impedanzspektren am Tantal-Draht nach 300 s in 3-molarer NaNO<sub>3</sub>. Die Oxidschichten wurden bei 3, 5, 7 und 10 V gebildet, Wechselspannungsamplitude von 20 mV.

Grundsätzlich sind die Impedanzspektren bei den unterschiedlichen Potentialen ähnlich. Zur Auswertung werden die bei niedrigen Frequenzen erhaltenen Widerstandswerte flächennormiert und gegen das Bildungspotential aufgetragen. Wenn man von Stationarität ausgeht, ergibt die Steigung einen differentiellen Widerstand der Oxidschicht nach:

$$r_{spez.} = rac{1}{eta i_{cor}}$$
 (26)

 $\beta = Hochfeldkonstante f$ ür T $a_2O_5$ 



Abb. 5.13.: Widerstand der Oxidschichten in 3-molarer  $H_2SO_4$  (blau) und in 1-molarer NaNO<sub>3</sub> (rot) aus den Impedanzspektren.

In Abbildung 5.13 zeigt sich kein ausreichender Zusammenhang zwischen Oxidwiderstand und Potential, um so aus der Steigung die Korrosionsstromdichte zu bestimmen. Ein möglicher Grund ist, dass die Bedingung

$$i_{ox} = i_{cor}$$
 (27)

noch nicht gegeben ist.

In potentiostatischen Stromtransienten kann man bei einer doppelt-logarithmischen Auftragung erkennen, wann der stationäre Zustand erreicht ist (68). Dies ist dann der Fall, wenn die Steigung von ungefähr -1 (Hochfeldwachstum) auf null (stationäre Bedingungen) übergeht.

In Abbildung 5.14 ist ein Stromtransient für das Oxidwachstum nach einem Potentialsprung auf 5 V (blaue Kurve) dargestellt. Auch nach 10<sup>4</sup> s liegt die Steigung immer noch bei -1, so dass eine Kompensation von Oxidbildungsstrom und Korrosionsstrom noch nicht erreicht wurde. Zum Vergleich ist in schwarz dargestellt, wie der Übergang in der log/log-Kurve aussehen könnte. Transienten bei verschiedenen Potentialen ergeben dann potentialabhängige Werte für i<sub>cor</sub>.



Abb. 5.14: Stromtransient für das Oxidwachstum von Tantal nach einem Potentialsprung auf 5 V, Messwerte in blau und theoretische Darstellung in schwarz.



Abb. 5.15: Stromtransient für das Oxidwachstum von Tantal nach einem Potentialsprung auf 5 V von 200 bis 50.000 s.

Erst nach 50000s (~14 Stunden) kann man von annähernd stationären Bedingungen ausgehen (Abb. 5.12). Zumindest ergibt dann die Auflösung des Strommesssytems (0,1 nA) eine obere Grenze für den Korrosionsstrom. Potentialabhängig ergeben sich dann die in Abbildung 5.16 dargestellten Korrosionsstromdichten. Sie liegen im Bereich zwischen 40 und 140 nA/cm<sup>2</sup> und zeigen die Tendenz, mit dem Potential zu steigen. Für Natriumnitrat liegen sie zunächst etwas niedriger, gleichen sich aber bei höheren Potentialen denen in Schwefelsäure an. Der Korrosionsstrom erhöht sich gerade im Bereich der Sauerstoffentwicklung ab 6 V, bleibt aber absolut betrachtet sehr niedrig.



Abb. 5.16.: Korrosionsstromdichten für Tantalpentoxid nach Potentialsprüngen. Die Oxidschichten wurden in 3-molarer H2SO4 (blau) und in 1-molarer NaNO3 (rot) hergestellt und vermessen.

#### 5.1.5. Korrosionsmessungen unter Chlorideinfluss

## 5.1.5.1. Tantal

Oxidschichten können besonders stark von Chlorid-Ionen angegriffen werden. Die Chlorid-Ionen können beim Aufbau der Schicht mit eingebaut werden, zu einer lokalen Destabilisierung der Schicht führen und Lochfraßkorrosion auslösen (*69*).

Beim Tantal führt eine starke Chloridzugabe zu keiner Veränderung der Transienten und damit zu keiner Erhöhung der Korrosionstromdichte. Auch nach 30.000 s überwiegt die Oxidbildung (Abb. 5.17).



Abb. 5.17: Stromtransient für das Oxidwachstum von Tantal nach einem Potentialsprung auf 5 V in 3-molarer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 1-molarer NaCl.

Auch in Zyklovoltamogrammen zeigt sich kein Unterschied im Plateaustrom. Wenn Proben, die > 30000 s bei 5V polarisiert wurden, in dem chloridhaltigen Elektrolyt mit 100 mVs<sup>-1</sup> weiter anodisiert werden, kommt es zu Beginn zu einem besonders stark ausgeprägten Strompeak (Overshoot, (*70*)). Dieses Verhalten wird auch analog in chloridfreien Lösungen gefunden. Der in Abbildung. 5.16 gezeigte Overshoot beinhaltet eine Ladung von etwa 1000  $\mu$ Ccm<sup>-2</sup> und liegt damit deutlich über denen in der Literatur erwähnten Werten von bis 200  $\mu$ Ccm<sup>-2</sup> (71).



Abb. 5.18.: Zyklovoltamogramm in 3-molarer H₂SO₄ an Tantaldraht, mit 100 mVs<sup>-1</sup>. Einmal nach einem Polarisierung von 5V für 30000 s mit 1-molarer NaCl (blau) und für 50000 s ohne NaCl (grün).

## 5.1.5.2. Aluminium

Bei Wachstum von Aluminium zeigt sich der Einfluss des Chlorids wesentlich deutlicher. Schon relativ geringe Mengen sollten dazu führen, dass sich keine stabile Deckschicht bildet. Bis zu einer Konzentration von 0,1 mmoll<sup>-1</sup> bildet sich Aluminiumoxid im Acetat-Puffer ohne erkennbaren Chlorideinfluss. Bei mehreren Zyklen, wobei zunächst nach 0 V und dann immer wieder zu steigenden Potentialen gefahren wurde, zeigt sich an der Kurvenform, dass normales Oxidwachstum stattfindet (5.19). Abbildung 5.20 zeigt die numerischen Integrale der Stromspannungskurven aus Abbildung 5.19 und zeigt damit den Ladungsumsatz. Die Rückläufe nehmen keinen Einfluss auf den weiteren Ladungsverlauf.



*Abb. 5.19: Zyklovoltamograme an Aluminium, in Acetatpuffer mit 0,1 mmoll*<sup>-1</sup> *NaCl und 50 mVs*<sup>-1</sup>, *die Potentialfolge ist 0-3-0-5-0-7-0-9 V, um die Stabilität des Oxides zu testen.* 



Abb. 5.20.: Ladungsmengen aus 5.19

Bei 0,2 mmoll<sup>-1</sup> erhält man noch eine stabile Deckschicht, aber der Plateaustrom steigt anfangs langsam an. Der steile Anstieg bei etwa 8,5 V ist von einer Gasentwicklung begleitet (Abb. 5.21) und sollte wie beim Ta Sauerstoffentwicklung sein. Wieder stellt sich die Frage nach der Ursache der Elektronenleitfähigkeit. Abbildung 5.22 zeigt den Ladungsumsatz. Der Korrosionsstrom ist offensichtlich klein, denn der Ladungsverlust z.B. von 7 V nach 0 V und wieder zurück beträgt nur ca. 1 mC cm<sup>-2</sup>. Das entspricht einem mittleren Korrosionsstrom von 1 mC cm<sup>-2</sup> / 280 s = 3,6  $\mu$ A cm<sup>-2</sup> oder einem Verlust von nur ca. 0,5 nm . Das schließt einen Elektronentransport als Tunnelprozess durch eine wesentlich gedünnte Oxidschicht aus. Man muss also annehmen, dass die Einlagerung von Chloridionen, die elektronische Leitfähigkeit ebenso wie mobile Ionen beim Oxidwachstum erhöht. Der Plateaustrom erhöht sich zwischen 3 V und 8 V um ca. 40  $\mu$ Acm<sup>-2</sup>. Das ist 10-fach mehr, als der eben abgeschätzte Korrosionsstrom. Vermutlich setzt also eine leichte Sauerstoffentwicklung bereits ab 4 V ein.

Eine quantitative Sauerstoffbestimmung wie in Kapitel 5.1 kann aus Zeitgründen erst nach Abschluss dieser Arbeit erfolgen.



Abb. 5.21.: Zyklovoltamogramme an Aluminium, in Acetatpuffer mit 0,2 mmol $\Gamma^1$  NaCl und 50 mVs<sup>-1</sup>, die Potentialfolge ist 0-3-0-5-0-7-0-9, um die Stabilität des Oxides zu testen.



Abb. 5.23: Ladung aus 5.21

Bei höheren Konzentrationen kommt es zu einem starken anodischen Stromanstieg bis 5 V, der bei der Potentialerniedrigung im Rücklauf noch zunimmt. Das ist bei vielen Metallen typisch für eine starke anodische Auflösung. Die Probe ist immer noch mit einer sehr dünnen Oxidschicht bedeckt, andernfalls müssten die Stromdichten bei einer Überspannung > 2 V noch viel höher sein. Allerdings ist die Oxidkorrosion so stark, dass der Prozess nicht mehr nur mit dem Hochfeldmodell beschrieben werden kann (Abb. 5.23)

Die Auflösung ist so stark, dass der Draht bei 5 mmol/l und einem Drahtdurchmesser von 0,125 mm im Rücklauf durchkorrodiert (Abb. 5.24). Bei starker Oxidkorrosion kann in lokalen Bereichen auch immer eine chemische Auflösung des Aluminiums unter Wasserstoffentwicklung angenommen werden.



Abb. 5.23: Zyklovoltamogramme an Aluminium, in Acetatpuffer mit 1 mmol $\Gamma^1$  NaCl und 50 mVs<sup>-1</sup>, die Potentialfolge ist 0-3-0-5-0, um die Stabilität des Oxides zu testen



Abb. 5.24: Zyklovoltamogramme (0-5-0) an Aluminium, in Acetatpuffer mit 5 mmol  $\Gamma^1$  NaCl und 50 mVs<sup>-</sup>, die Oxidschicht wurde vorher bei 5 V für 100 s gebildet. Der Draht ist im Rücklauf bei 3,3 V durchkorrodiert.

## 5.1.6. Kapazitäts- und Ellipsometriemessungen am Tantal

Eine Änderung der Elektronenleitfähigkeit beim Tantalpentoxid während der Oxidbildung könnte eine Variation des Kapazitätsverlaufs über eine Änderung der Permeabilitätszahl ergeben. Auch sollten sich die optischen Eigenschaften der Schicht ändern. Deshalb wurde bei elektropolierten Tantal-Blechen während des Oxidwachstums mit Lock-In Technik (Kap. 4.3) die Kapazität detektiert und anschließend direkt mit dem Ellipsometer der Brechungsindex des Oxids bestimmt.



Abb. 5.25.: Auftragung von 1/c gegen U, die Kapazitätswerte wurden aus Einfrequenzmessungen während der Oxidbildung 50 mVs<sup>-1</sup> (grün), 100 mVs<sup>-1</sup> (blau) und 200 mVs<sup>-1</sup> (rot) erhalten.

Aus der Kondensatorgleichung (Gl. 7) und Gleichung 23 folgt das bei gleichbleibender Permeabilitätszahl des Oxids die Auftragung 1/C gegen U eine Gerade sein sollte. Das ist hier der Fall (Abb. 5.25). Die Sauerstoffentwicklung hat offensichtlich keinen Einfluss auf ε. Für unterschiedliche Vorschübe ergeben sich unterschiedliche Steigungen. Dies veranschaulicht die Abhängigkeit des Schichtbildungsfaktors k vom Vorschub.
Zur Bestimmung des Brechungsindex des Oxids mit Ellipsometrie muss ein Schichtmodell angenommen werden und die optischen Parameter des Metalls müssen bekannt sein. Es wurde ein einfaches Schichtmodell verwendet (Abb. 5.26). Für das Grundmetall wurden Brechungsindizes wie bei Palik (*72*) angenommen. Die Schichtdicke wurde aus den Bildungspotentialen und dem Schichtbildungsfaktor k nach Gleichung 23 berechnet.und entsprachen 7 bis 19 nm.

Abbildung 5.27 zeigt die mit der Auswertungssoftware SpectraRay II ermittelten Brechungsindizes. Es zeigt sich, dass hier die Werte des Oxids mit dem Potential bis zur Sauerstoffentwicklung ansteigen und dann konstant werden.



Abb. 5.26.: Modell der Oxidschicht zur Bestimmung der Brechungsindizes.



Abb. 5.27.: Brechungsindizes für die verschiedenen Bildungspotentiale bei 632,8 nm und 70°.

### 5.2. Ergebnisse kathodische Korrosionsschutzschichten

Korrosionschutz kann durch die kathodische Abscheidung eines zweiten Metalls, z.B. Zinkoder Zinklegierungsschichten, erreicht werden. Die Wirkung beruht auf der Ausbildung einer schützenden Zinkoxid- bzw. Zinkcarbonatschicht und der Möglichkeit als Opferanode zu dienen. Zink-Legierungen, wie z.B. Zink/Nickel gewähren einen verbesserten Korrosionsschutz. Die galvanische Abscheidung von Zink/Nickel erfolgt nicht homogen, sondern lokal an einzelnen Zentren. Keimentstehung erfordert Überspannungen, die z.B. durch Variation der Stromdichte (Pulsabscheidung) erreicht werden können.

Zunächst wurde eine Vielzahl von Experimenten durchgeführt, um die möglichen Parameter der Pulsabscheidung für Zink/Nickel in einen sinnvollen Bereich einzugrenzen. Variabel sind neben dem Puls/Pausen-Verhältnis (Tastverhältnis) die Stromdichten im Puls und in der Pause sowie die Gesamtzeit der Abscheidung.

Um Pulsabscheidungen und Gleichstromabscheidungen zu vergleichen, bezieht man sich auf die umgesetzte Ladung. Um also gleich effektiv zu arbeiten, muss bei Pulsbetrieb entweder länger abgeschieden werden, oder die Stromdichten im Puls müssen entsprechend höher sein. Schichtdickenmessungen zur Überprüfung der Effizienz der Abscheidung wurden mit einem Röntgenfluoreszenzspektrometer bei der Firma Hillebrand durchgeführt. Anodische Gegenpulse (Reverse plating) ergaben in keinem Fall das geforderte Nickelverhältnis, sowie deutlich geringere Schichtdicken.

Abbildung 5.28 zeigt Schichtdicken für verschiedene Puls- und Gleichstromabscheidungen in Abhängigkeit der durchschnittlichen Stromdichte für den technischen alkalischen Zn/Ni Elektrolyt. Die schwarze Gerade gibt die Schichtdicke bei 100 % Ladungsausbeute an. Deutlich wird, dass der Prozess bei hoher Stromdichte ineffizienter abläuft. Damit ist der Wirkungsgrad bei Pulsabscheidungen mit höheren Stromdichten tendenziell niedriger.

74



Abb. 5.28: Schichtdicken nach Abscheidung mit unterschiedlichen Stromdichten aus technischem alkalischem Zn/Ni Elektrolyt.

Es zeigte sich, dass auch in der Pulspause der Strom nicht null sein sollte, um ausreichende Schichtdicken zu erhalten. Die Pulsabscheidungen werden deshalb so gewählt, dass auch in der Pause noch 50 % des Pulsstroms fließt.

#### 5.2.1. Immersionstransienten

Zur Verfolgung der Keimbildungsprozesse wurde die in Kap. 4.5 beschriebene Immersionstransientenapparatur verwendet. Abbildung 5.29 zeigt den grundsätzlichen Verlauf der Immersionsexperimente. Die Reineisen-Proben wurden mit 1-molarer Salzsäure gebeizt, elektrolytisch Entfettet und dann wie in Kapitel 4.5 beschrieben unter galvanostatischen Bedingungen beschichtet.



Abb.5.29: Schematische Abfolge der Immersionstransienten

## 5.2.1.1. Auswertung von Immersionstransienten

Nach erfolgter Abscheidung muss die lokale Analyse erfolgen. Die Proben bestehen aus Reineisen als Untergrundmaterial, sowie Zn und Nickel als Deckschicht. Abbildung 5.24 zeigt ein Zyklovoltamogramm an Eisendraht in Acetatpuffer mit dem typischen Fladepeak der aktiven Eisenauflösung bei -0,1 V und anschließender Repassivierung bis 0,4 V. Diese Kurvenform ist somit für die unbedeckte Probenoberfläche charakteristisch.



Abb. 5.30: Zyklovoltamogramm an Eisendraht in Acetatpuffer mit 50 mVs<sup>-1</sup>.

Die Zinkmenge kann im Acetat-Puffer anodisch leicht aufgelöst werden und aus den Ladungsmengen bestimmt werden.

Nickel löst sich im verwendeten Acetatpuffer nicht aktiv auf, stattdessen bilden sich anodisch Nickeloxide (Abb. 5.30). Nach der Oxidation zeigt sich im Rücklauf ein Nickelreduktionspeak bei etwa -1 V. Die Ladung dieses Peaks kann bestimmt werden und damit die Nickelmenge (Abb. 5.31).

Dies setzt einmal voraus, dass sich der Peak ausreichend von der parallel verlaufenden Wasserstoffentwicklung abhebt und dass das Nickeloxid nicht zu dick ist. An reinem Nickel-Draht lässt die maximale Schichtdicke bestimmen, die noch quantitativ oxidiert und reduziert werden kann. Das ergibt eine Ladungsdichte von 5 mC cm<sup>-2</sup> und entspricht einer Nickeloxiddicke von 2,6 nm.



Abb. 5.31: Zyklovoltamogramm eines Nickeldrahts in Acetatpuffer mit 50 mVs<sup>-1</sup>.



Abb. 5.32: Strom-Spannungskurve eines Nickeldrahts in Acetatpuffer mit 50 mV/s, nach vorhergehender Anodisierung mit Hilfsfunktion zur Bestimmung des Nickeloxid-Reduktionspaks.

*Posner (73),* der XP-Spektroskopie an dünnen Zn/Ni-Schichten durchgeführt hat, fand, dass sich zunächst eine Nickel (-reiche) Schicht abscheidet, die etwa 2 nm dick ist. Dies bestätigen die hier durchgeführten Immersionstransienten mit ortsaufgelösten Messungen (Abb. 5.27). Man findet zunächst bis etwa 3 s einen Rückgang des Fladepeaks vom Eisen, der durch die Ni-Bedeckung verursacht ist, aber es zeigt sich noch keine Zinksauflösung.



Abb. 5.33: Zyklovoltamogramme zu unterschiedliche Zeiten der Abscheidung in Acetatpuffer mit 50 mV s<sup>-1</sup>. Die Probe wurde für 5 s mit 2Adm<sup>-2</sup> im alkalischem technischen Zn/Ni-Elktrolyt beschichtet.



Abb. 5.34: Auswertung eines Immersionstransienten über mehrere ortsaufgelöste Zyklovoltamogramme, im Acetatpuffer mit 50 mV s<sup>-1</sup>. Die Probe wurde für 8 s mit 20 mA cm<sup>-2</sup> im alkalischem Zn/Ni-Elktrolyt beschichtet.

Je nach Stromdichte und Elktrolyt wird nach einigen Sekunden (Abb. 5.28) die Zinkauflösung als Peakgruppe zwischen -0,8 und + 0,3 V erkennbar. Gleichzeitig wird durch die zunehmende Bedeckung der Fladepeak des Eisens unterdrückt. Durch Integration der Ströme in Abb. 5.28 können die Ladung und daraus die Mengen von Zink und Nickel zeitabhängig bestimmt werden. Diese Ladungsmengen werden dann in einer doppelt logarithmischen Auftragung gegen die Zeit dargestellt, um den Exponenten n und damit die Keimkinetik wie in Kap. 3.2.2 zu bestimmen (Abb.5.29).



Abb. 5.35: Doppelt-logarithmische Auftragung der Ladungsdichte von Zink gegen die Zeit bis 4 s zur Bestimmung des Exponenten. Die Probe wurde für 4 s mit 20 mA cm<sup>-2</sup> im alkalischem Zn/Ni-Elktrolyt beschichtet.



Abb. 5.36: Doppelt-logarithmische Auftragung der Ladungsdichte von Nickel gegen die Zeit, für Puls- und Gleichstrom sowie mit und ohne den technischen Zusätzen für 20 mA cm<sup>-2</sup>.



Abb. 5.37: *Doppelt-logarithmische Auftragung der Ladungsdichte von Zink gegen die Zeit,* für Puls- und Gleichstrom sowie mit und ohne technischen Zusätzen für 20 mA cm<sup>-2</sup>.

	Ohne Zusätze		technisch	
	DC	AC	DC	AC
Zn	1,7	2,1	1,9	1,4
Ni	0,5	0,8	1,2	1,5

Tab. 4 Steigungen n aus doppelt-logarithmischen Auftragungen für verschiedene Elektrolyte bei 20 mA cm<sup>-2</sup>

Die Beispiele in Tab. 4 zeigen die unterschiedliche Kinetik bei der Abscheidung. Wie bereits vermutet, wird zunächst nur Ni abgeschieden (5.36). Ohne Zusätze hat die Abscheidung bereits nach 0,3 s begonnen. Gleichstrom- und Pulsabscheidung unterscheiden sich kaum. Mit Zusätzen beginnt die Abscheidung erst nach ca. 0,8 s. Nach 2 s sind die Ni-Mengen dann etwa gleich. Glanzbildner nivellieren die Keimbildungsarbeit, indem sie nach dem gängigen Modell Keimstellen mit niedriger Überspannung blockieren. Das erklärt den verspäteten Beginn. Da die Zahl der Keimstellen mit niedriger Überspannung relativ klein ist, verschwindet dieser Effekt nach einigen Sekunden.

Für Nickel mit Zusätzen liegt der Exponent n in der doppelt-logarithmischen Auftragung in Abb. 5.35 nahe 1,5 und damit höher als ohne Zusätze (n < 1). Da die Ni-Keime sowohl 2dimensional (Inseln) als auch 3-dimensional (Hemisphären) wachsen könnten, ist eine Zuordnung mehrdeutig. Immerhin scheinen die Zusätze eine zunehmende Keimzahl zu verursachen.

Mit Zusätzen beginnt sich Zn nach ca. 2 s abzuscheiden, ohne Zusätze erst nach 3 s. Dann bildet sich makroskopisch eine Legierung mit ca. 13% Ni. Die Zusätze scheinen also die Keimbildungsarbeit für Zn zu erniedrigen. Die Steigungen in der doppelt-logarithmischen Auftragung in Abbildung 5.37 sind ähnlich und liegen zwischen 1,5 und 2. Mikroskopische Aufnahmen nach längerer Abscheidung zeigen spindelförmige Keime, die nach Erreichen einer Länge von ca. 1  $\mu$ m nicht weiterwachsen. Das bedeutet ein 1-dimensionales Wachstum mit 3-dimensionalem Anteil und wird von Tabelle 2 nicht erfasst. Man würde dann Werte zwischen 1 und 2 erwarten, wie sie gefunden wurden.



Abb. 5.38: Darstellung von Nickel-Mengen, mit 10 mA cm<sup>-2</sup>, aus dem technischen Zn/Ni-Elektrolyt.

Bei dieser langsameren Abscheidung wurde auch der Start der Nickel-Abscheidung besser aufgelöst erfasst. Und es zeigt sich noch vor Beginn des Zn-Wachstums eine Änderung des Exponenten. Dies könnte der Zeitpunkt der Oberflächenbedeckung sein.

#### 5.2.2. Potentialtransienten



Abb. 5.39: Potentialtransienten während der Abscheidung aus alkalischem Zn/Ni Elektrolyt ohne Zusätze. Während einer DC Abscheidung (blau) und einer Pulsabscheidung (rot) mit 1ms Pulsen mit 20 mA cm<sup>-2</sup>.

Die entsprechenden Potentialverläufe zu den im vorigen Kapitel beschriebenen Messungen sind in den Abb. 5.39 und 5.40 dargestellt. Die Überspannungen für Gleichstrom- und Pulsabscheidung unterscheiden sich nicht, allerdings ergibt sich mit Zusätzen um ca. 0,4 V erhöhte Überspannungen, was wieder dem gängigen Modell einer Blockierung von Keimstellen mit niedriger Überspannung entspricht. Ab 0,2 s erscheint das System stationär; der Übergang von Ni zu Zn/Ni-Abscheidung ist bei diesen Stromdichten nicht erkennbar.



Abb. 5.40: Potentialtransienten während der Abscheidung aus alkalischem Zn/Ni Elektrolyt ohne Zusätze. Während einer DC Abscheidung (blau) und einer Pulsabscheidung (rot) mit 1ms Pulsen mit 20 mA cm<sup>-2</sup>.

Der Bereich der unterschiedlichen Verläufe bis 0,2 s kann mit Ladungsbestimmungen noch nicht erfasst werden. Da sich Potentiale leicht bis in den µs-Bereich messen lassen, wurden die Potentiale auch über dem Logarithmus der Zeit aufgetragen. Man erkennt, dass der Verlauf mit Zusätzen gleichmäßiger ist und die Übergänge von reiner Wasserstoffentwicklung zu Ni und dann zu Zn/Ni-Abscheidung kontinuierlich sind (Abb. 5.33 und 5.34).



Abb. 5.33: Potentialtransienten während der Abscheidung aus einem alkalischem Zn/Ni Elektrolyt ohne Zusätze, bei unterschiedlichen Stromdichten.



Abb. 5.34: Potentialtransienten während der Abscheidung aus einem alkalischem Zn/Ni Elektrolyt mit Zusätzen, bei unterschiedlichen Stromdichten.

## 5.2.3. Kapazitätsmessung mit Strompulsen

Kapazitätsmessungen während der galvanostatischen Abscheidung ergeben zunächst die reinen Spannungsantworten des Systems (Abb. 5.35)



Abb. 5.35: Potentialantwort auf Strompulse von 200 μs mit 250 mA während der Abscheidung aus schwach sauren Zn/Ni Elektrolyt.

Diese Spannungswerte können mit Hilfe der in Kap. 4.6 beschriebenen Gleichungen ausgewertet werden. Man erhält bei der logarithmischen Auftragung der Potentialänderung über der Zeit aus dem y-Achsen Abschnitt der Steigung die Kapazität für die jeweilige Abscheidungszeit.



Abb. 5.36: Auswertung der Potentialantwort auf Strompulse.

Es zeigt sich beim schwach sauren Zn/Ni-Elektrolyt (Abb. 5.37) eine deutliche Erhöhung der Kapazität beim Start der Abscheidung. Dies kann alleine durch die Erhöhung der Oberflächen durch die Bekeimung erfolgen oder durch parallel stattfindende Wasserstoffentwicklung.



Abb. 5.37: Auftragung der Kapazitätswerte gegen die Abscheidungsdauer im schwach sauren Zn/Ni-Elektrolyten.

#### 5.2.4. Ergebnisse der Mikro-pH-Elektrode aus Gold

In der industriellen Anwendung wird diskutiert, wie Puffersysteme (z.B. Borat/Borsäure) bei der Zink-Galvanik wirken, da der eingestellte Elektrolyt pH-Wert zwischen 4,5 und 5,5 liegt und nur Borsäure zugesetzt ist. Die parallel stattfindende Wasserstoffentwicklung kann eine starke Erhöhung des pH-Werts an der Oberfläche verursacht. Diese lokalen pH-Messungen können nur in sauren Zink- oder Zink-Nickel-Elektrolyten sinnvoll durchgeführt werden, da durch den hohen pH-Wert in den alkalischen Zink/Nickel-Elektrolyten (pH >13) keine pH-Änderungen durch Wasserstoffentwicklung (Alkalisierung) messbar sein werden.

Die Mikroelektroden wurden wie in Kapitel 4.7 beschrieben präpariert. Für Testmessungen wurde ein Golddraht mit 250  $\mu$ m Durchmesser verwendet, der für die eigentlichen Messungen durch einen Draht mit 127  $\mu$ m Durchmesser ersetzt wurde, um den Abstand zur Arbeitselektrode möglichst gering halten zu können. Dünnere Drähte sind schlecht handhabbar (getestet wurde zum Beispiel 50  $\mu$ m) und lassen sich nicht ausreichend gut parallel zur Arbeitselektrode positionieren. Entscheidend war, in möglichst geringem,

konstantem Abstand zur Arbeitselektrode zu messen, da die pH-Verschiebung lokal ist (39, 40) und mit dem Abstand von der Elektrode schnell abnimmt. Der mittlere Abstand des Drahtes lag bei den Experimenten bei etwa 100-150 μm. Bei allen Messungen wurden ein elektropoliertes Eisenblech als Arbeitselektrode und eine Edelstahlgegenelektrode verwendet.

Zur Funktionsprüfung der Goldoxidelektrode wurde das Potential gegen die Zeit aufgenommen und der pH-Wert durch Zugabe von Säure und Base geändert (Abb. 5.38):

Die Messung startet bei pH 2,6. Ab etwa hundert Sekunden wird langsam unter Rührung KOH zugegeben. Das Potential sinkt, bei 250 s ist pH 12,5 erreicht. Dann wird eine große Menge HCl zugegeben. Das Potential steigt sofort an. Der pH-Wert am Ende der Messung beträgt 2,2. Das Potential der Goldelektrode folgt also dem pH-Wert zeitnah.



Abb. 5.38: Potentialtransient mit manueller Zugabe von KOH und HCl in 220 g/l KCl



Abb. 5.39: Potentialtransient der Goldoxidelektrode bei einem typischen Strompuls in 220 g $\Gamma^1$  KCl.

Die Messung bei reiner kathodischer Wasserstoffentwicklung zeigt Abbildung 5.39. Der galvanostatische kathodische Strompuls bewirkt im Elektrolyten einen Spannungsabfall zwischen Bezugselektrode und Goldoxidelektrode und macht eine pH-Messung hier unmöglich. Das Potential der Goldoxidelektrode ist nach der Wasserstoffentwicklung niedriger und zeigt den erhöhten pH-Wert an. Durch längeres Warten oder starkes Rühren (in Abb. 5.39 ab 150s) stellt sich wieder das alte Ausgangspotential ein.

Der lokale pH-Wert wurde in unterschiedlichen Elektrolyten als Funktion der kathodischen Stromdichte untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.40 dargestellt, wobei die vermessenen Elektrolyte in Tabelle 4 angegeben sind.

Elektrolyte, die Borsäure enthalten, (Nr. 2, 4 und 5 in Abb.5.40) behalten auch bei höheren Stromdichten ihren pH-Wert im Bereich zwischen 4 bis 7. Beim ungepufferten Elektrolyt 1, der nur Kaliumchlorid und kein Zink enthält, der also nur Wasserstoffentwicklung zeigt, steigt die Alkalisierung der Oberfläche mit der Stromdichte deutlich an. Der schwach saure Zink-Nickel-Elektrolyt 5 steigert den pH-Wert etwas mehr als der vergleichbare Zn-Elektrolyt 4. Dies liegt an dem niedrigeren Wirkungsgrad und der damit vermehrten Wasserstoffentwicklung.

1	220 gl <sup>-1</sup> Kaliumchlorid
2	220 gl <sup>-1</sup> Kaliumchlorid + 25 Borsäure 25 gl <sup>-1</sup> ,
3	220 gl <sup>-1</sup> Kaliumchlorid + 25 Borsäure 25 gl <sup>-1</sup> , 30 gl <sup>-1</sup> Zink
4	220 gl <sup>-1</sup> Kaliumchlorid + 30 gl <sup>-1</sup> Zink
5	schwach saurer Zn/Ni Elektrolyt ( inkl. Borsäure)

Tab. 4: Elktrolyten für die saure Zn Abscheidung



Abb. 5.40: Lokale pH-Verschiebungen in den Elektrolyten der Tab. 4 für verschiedene kathodische Stromdichten.

#### 6. Zusammenfassung

Obwohl die Prozesse von Korrosion und Korrosionsschutz seit vielen Jahrzehnten wissenschaftlich untersucht werden, verursachen Korrosionsschäden an metallischen Werkstoffen allein in der deutschen Wirtschaft weiterhin jährlich Kosten in Milliardenhöhe. Eine Übertragung der wissenschaftlichen Beschreibung auf technische elektrochemische Prozesse versagt häufig, weil die Anlagen durch Aufbau und Größe eine genaue Erfassung der relevanten Parameter unmöglich machen. Ziel dieser Arbeit war, technisch relevante Prozesse unter dem Aspekt der Korrosion auf ihre mechanistischen Grundlagen zu reduzieren.

Die wichtigste Methode, um Metalloberflächen vor Korrosion zu schützen, ist die anodische Bildung von oxidischen Passivschichten. Nahezu alle technisch verwendeten Metallen (Ausnahme Edelmetalle) wurden ohne Passivschichtbildung in kürzester Zeit degradieren und damit unsere gesamte Kultur infrage stellen. Dünne Passivschichten bilden sich bereits an Luft, können aber meist durch Oxidation verdickt werden, um den Korrosionsschutz zu erhöhen.

Die Eigenschaften, das Wachstum und die Korrosion von Oxiden auf Tantal und Aluminium wurden in Zusammenarbeit mit Fa. HC-Starck, Goslar, untersucht. Das Wachstum erfolgt grundsätzlich nach dem Hochfeldmodell, wobei im Gegensatz zur wissenschaftlichen Literatur parallel Sauerstoffentwicklung gefunden und quantitativ erfasst wurde (Kap. 5.1.1). Dies erforderte den Einsatz einer Mikroanalyse, um die geringen Sauerstoffmengen bei den verwendeten Sinterkörpern von ca. 1 mm<sup>3</sup> nachweisen zu können. Ursache für die nicht erwartete Elektronenleitfähigkeit sind Terme in der Bandlücke, die von den migrierenden lonen beim Wachstum gebildet werden. Korrosionsströme liegen bei Ta in gängigen Elektrolyten um 100 nAcm<sup>-2</sup>, bei Al um 0,5  $\mu$ Acm<sup>-2</sup> und steigen bei geringem Chloridzusatz von 0,2 mmoll<sup>-1</sup> bereits auf 40  $\mu$ Acm<sup>-2</sup> an. Auch hier zeigt sich Elektronenleitfähigkeit, die aber durch eingebaute Chloridionen verursacht wird.

Eine Variante der Passivierung ist die kathodische Abscheidung eines zweiten Metalls, z.B. Zink, welches dann durch Ausbildung einer schützenden Zinkoxid- bzw. Zinkcarbonatschicht schützt. Weiterhin kann das unedlere Zink auch bei einer Beschädigung der Schicht als Opferanode wirken. Technisch gewähren Zink-Legierungen, wie z.B. Zink/Nickel, einen

94

verbesserten Korrosionsschutz. Die Zinkgalvanik wurde in Zusammenarbeit mit den Firmen WHW Walter Hillebrand GmbH & Co.KG, Wickede/Ruhr und GC Galvano Consult GmbH, Wickede/Ruhr in Hinsicht auf die Keimbildungskinetik und mit Cookson Electronics, Langenfeld, in Hinsicht auf pH-Verschiebungen an der Oberfläche untersucht.

Um die für die Bestimmung der Keimbildungskinetik nötige Probenzahl zu reduzieren, wurde eine speziell angepasste Apparatur für Immersionstransienten aufgebaut. Hierbei wurde ein Probenblech mit konstanter Geschwindigkeit aus dem Elektrolyten gezogen, wobei der absolute Strom so geregelt wurde, dass die Stromdichte des noch benetzten Teils konstant blieb. Eine einzige Probe enthält so die gesamte Zeitinformation, die mit Mikromethoden (elektrochemische Kapillarzelle) abgelesen werden kann.

Die erhaltenen abgeschiedenen Stoffmengen folgen Gesetzen der Form q  $\sim$  t<sup>n</sup>, wobei der Exponent *n* Aussagen über Geometrie und Keimbildungsraten erlaubt (Kap. 5.2).

Zur Verfolgung der Adsorption von (Glanz-) Zusätzen während der Galvanik wurde ein Kapazitätsmessystem mit Rechteckpulsen entwickelt (Kap. 5.3).

Die bei der galvanischen Abscheidung parallel ablaufende Wasserstoffentwicklung verursacht eine lokale Erhöhung des pH-Werts an der Elektrodenoberfläche. Um diese zu untersuchen, wurde für Cookson Electronics eine pH-Mikroelektrode entwickelt und im Labormaßstab bei verschiedenen Elektrolyten eingesetzt. Bei ungepufferten Elektrolyten kann sich der pH-Wert von 6 auf 11 erhöhen (Kap. 5.4).

Für das im Institut entwickelte mobile elektrochemische Messsystem SIMPOT mit Laptop wurde die Software für galvanostatische Messungen in LabView programmiert.

95

# Anhang:

# a) Röntgen-Photoelektronenspektren



Abb. A.1: Aufspaltung des Ta 4f-Peaks zur Bestimmung des Metall/Oxid-Verhältnis.



Abb. A.2: Sputtertiefenprofil einer durch anodische Oxidation auf 4V erzeugten Tantalpentoxidschicht (In 3-molarer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zur Überprüfung der Schichtdicke (ca. 8 nm).



Abb. A.3: Sputtertiefenprofil (50 mCcm<sup>-2</sup> aus Zn/Ni schwach sauer) der abgeschiedenen Schicht mit den auf 100% normierten Elementverhältnissen.



Abb. A.4: Sputtertiefenprofil (200 mCcm<sup>-2</sup> aus Zn/Ni alkalisch) der abgeschiedenen Schicht mit den auf 100% normierten Elementverhältnissen.

#### b) Literaturverzeichnis

- 1) Koch G., Brongers M., Thompson N., Virmani Y., Payer J., "Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States", FHWA, Washington D.C. 2001
- 2) Bories C., Bonino J-P., Rousett A., (1999) J Appl Electrochem 29: 1045–1051
- 3) Kerrec O., Devillier D., Groult H., Chemla M., (1995) Electrochim Acta 40:719
- 4) Young L., (1954) Trans. Faraday Soc 50:153
- 5) Dell'Oca C. J., Pulfrey D. L., Young L. in M. H. Francombe, R. W. Hoffman (eds.) "Physics of Thin Films" Vol. 6, Academic Press, New York 1971, S. 6
- 6) Hammer C., Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2008
- Halmdienst M., Hansal W. E. G., Kaltenhauser G., Kautek W., (2007) Trans IMF 85: 22-26
- 8) Popov B. N., Ramasubramanian M., Popova S. N., White R. E., Yin K-M., (1996)
- J. Chem. Soc., Faraday Trans., 92(20): 4021-4028
- Ramanauskas R., Gudaviciute L., Kalinicenko A., Juskenas R., (2005) J Solid State Electrochem 9:900-908
- 10) Tang P. T., (2001) Electrochim Acta 47:61-66
- 11) Boonyongmaneerat Y., Saenapitak S., Saengkiettiyut K., (2009) J Alloy Comp 487: 479-482
- 12) Davies J. A., Domeij B., Pringle J. P. S., Brown F. J., (1986) Electrochim Acta 31:585
- Lohrengel M. M., Hammer C., "Einfluss der nativen Oxidschicht von Tantal auf die dielektrischen Eigenschaften von darauf erzeugten Oxidschichten", Düsseldorf, 2007
- 14) Riedel E., "Anorganische Chemie", 2. Verbesserte Auflage, Berlin, de Gruyter, 1990,S. 694
- 15) Lohrengel M. M., "Untersuchungen der elektrochemischen Deckschichtkinetik mit Transientenmethoden", Aachen: Shaker, 1999 S.67ff
- 16) Schmickler W., Schultze J. W., in Bockris J. O'M., Conway B. E., White R. E. (eds.), "Modern Aspects of Electrochemistry" no. 17, Plenum Press, New York 1986, S. 362
- 17) Dell'Oca C. J., Pulfrey D. L., Young L., in Francombe M. H., Hoffman R. W. (eds).Physics of Thin Films, Vol 6. New York, Academic Press, 1971 S6

- Dignam M. J. in Diggle J. W. (ed.) "Oxides and Oxide Films" Vol. 1, MARCEL Dekker; New Yourk (1973) S. 92-286
- 19) Dell'Oca C. J., Young L., J. (1970) Electrochem. Soc. 117:1545;
- 20) Davies J. A., Domeij B., Pringle J. P. S., Brown F., (1965) J. Electrochem. Soc. 112:675
- 21) Skeldon P., Shimizu K., Thompson G.E., Wood G. C., (1985) Thin Solid Films 123:127
- 22) Vermilyea D. A., (1957) J. Electrochem. Soc. 104.485
- 23) Revesz A. G., Kruger J. in R. P. Frankenthal, J. Kruger (eds.) "Passivity of Metals", The Electrochem. Soc., Princeton, New Jersey 1978, S. 137-155
- 24) Yahalom J., Zahavi J., (1970) Electrochim. Acta 15:1429
- 25) Malachesky P. A., in A. J. Bard (ed.) "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements" Vol. VI, Marcel Dekker, New York 1976, S. 128
- 26) Montera I., Albella J. M., Martinez-Duart J. M., (1985) J. Electrochem. Soc. 132:976
- 27) Wood G. C., in Diggle J. W. (ed.) "Oxides and Oxide Films" Vol. 2, Marcel Dekker, New York 1973, S. 217
- 28) Vermilyea D. A., (1954) Acta Met. 2:482
- 29) Rogers G. T., Draper P. H. G., Wood S. S., (1968) Electrochim. Acta 13:251
- 30) Leach J. S. L., Pearson B. R., (1984) Electrochim. Acta 29:1271
- Pourbaix M., Atlas of Electrochemical equilibria in Aqueous Solutions, London: Pergamon Press, 1966,
- 32) Pourbaix M., Atlas of Electrochemical equilibria in Aqueous Solutions, London:Pergamon Press, 1966
- 33) S. Tamija in M. G. Fontana, R. W. Staehle (ed.) "Advances in Corrosion Science and Technology" Vol. 1, Plenum, New York 1970, S. 229-362
- 34) Beverskog B., Puigdomenech I., (1996) Cor. Sci. 39.1:107-114
- 35) Beverskog B., Puigdomenech I., (1997) Cor. Sci. 39.5:969-980
- 36) Münnighoff T. R., Lohrengel M. M., (2010) Galvanotechnik, 101: 509-514
- 37) Jonscher A. K., (1977) Phys. Status Solidi B 83 585
- 38) Schultze J. W., Lohrengel M. M., Ross D., (1983) Electrochim. Acta 28:973
- 39) Lohrengel M.M., Münnighoff T. R., (2010) Galvanotechnik, 101: 730-739
- 40) Alfantazi A. M., Page J., Erb U., (1996) J Appl Electrochem 26: 1225–1234
- 41) Bajat J., Maximovic M., Radovic G. R., (2002) J. Serb. Chem. Soc. 67:625-634

- 42) Ramanauskas R., Gudaviciute L., Scit O., Bucinskiene D., Juskenas R., (2008) Trans IMF 86:103-108
- 43) Piotrowski O., Madore C., Landolt D., (1999) Electrochim Acta 44: 3389-3399
- 44) Walter G. W., (1986) Corros. Sci. 26:681
- 45) Lohrengel, M. M., "Untersuchungen der elektrochemischen Deckschichtkinetik mit Transientenmethoden", Aachen: Shaker, 1999 S.164f
- 46) Rataj K. P., Hammer C., Lohrengel M. M., Schramm M., Walther B. (2010) Galvanotechnik 101: 11
- 47) Lohrengel M. M., Moehring A., Pilaski M., Fresenius (2000) J. Anal. Chem., 367:334
- 48) Moehring A., Dissertation, Heinrich Heine Universität Düsseldorf, 2004
- 49) Rosenkranz C., Dissertation, Heinrich Heine Universität Düsseldorf, 2005
- 50) Walther B., Dissertation, Heinrich Heine Universität Düsseldorf, 2008
- 51) Rüße S., Dissertation, Heinrich Heine Universität Düsseldorf, 1995
- 52) Münnighoff T. R., Diplomarbeit, Heinrich Heine Universität Düsseldorf, 2009
- 53) Deyer C., Leach J., (1974) Electrochim Acta 19:695-700
- 54) Snook G. A., Lanyon M.R., Urban A. J., McGregor K., (2008) J Electroanal Chem 622:225-232
- 55) Snook G. A., McGregor K., Urban A. J., Lanyon M.R., (2009) J Solid State Electrochem 13:591-598
- 56) Snook G. A., McGregor K., Urban A. J., Cooksey M. A., (2009) Electrochim Acta 54:4925
- 57) König U., Lohrengel M. M., Schultze J. W., (1987) Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 91: 426
- 58) Lohrengel M. M., in Ferreira M. G. S., Melendres C. A. (eds.), "Electrochemical and Optical Techniques for the Study and Monitoring of Metallic Corrosion" Kluwer Academic Publishers Dordrecht 1991, S. 69-121
- 59) König U., Lohrengel M. M., (1989) DECHEMA Monogr. 102:99
- 60) Honda T., Murase K., Hirato T., Awakura Y., (1998) J Appl Electrochem 28:617
- 61) Murase K., Honda T., Hirato T., Awakura Y., (1997), MMTB 29 6:1193
- 62) Liu C. C., Bocchicchio P. Overmeyer P. A., Neuman M. R., (1980) Science, 207:188-189

- 63) Hoogvliet J. C., Dijksma M., Kamp B., van Bennekom W. P., (2000) Anal. Chem., 72: 2016-2021
- 64) Lohrengel M. M., Hammer C., Vivekananthan J., "Untersuchungen der Eigenschaften der nativen Oxidschicht auf Tantal (vertraulich)" H.C. Stark , Goslar, 2008
- 65) Hammer C., Walther B., Karabulut H., Lohrengel M. M., (2010) J Solid State Electrochem DOI: 10.1007/s10008-010-1207-5
- 66) Lohrengel, M. M., "Untersuchungen der elektrochemischen Deckschichtkinetik mit Transientenmethoden", Aachen: Shaker, 1999 S.66
- 67) Chun W.J., Ishikawa A., Fujisawa H., Takata T, Kondo J. N., Hara M., Kawai M., Matsumoto Y., Domen K., B (2003) J. Phys. Chem. 107:1798-1803
- 68) Lohrengel, M. M., "Untersuchungen der elektrochemischen Deckschichtkinetik mit Transientenmethoden", Aachen: Shaker, 1999 S.123
- 69) Szklarska-Smialowska Z., (1999) Corrosion Science 41:1743-1767
- 70) Lohrengel, M. M., "Untersuchungen der elektrochemischen Deckschichtkinetik mit Transientenmethoden", Aachen: Shaker, 1999 S.104
- 71) Pilaski M. D. W. W., Dissertation, Heinrich Heine Universität Düsseldorf, 2002
- 72) Palik E-.D. (eds.), Handbook of optical constants of solids II, Academic Press, San Diego (1985)
- 73) Posner R., Diplomarbeit, Heinrich Heine Universität Düsseldorf, 2006

# Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die Promotion mit dem Thema

# "Elektrochemische Kinetik der Passiv- und Korrosionsschutzschichten technischer Metalloberflächen"

am Institut für physikalische Chemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe. Es existieren keine vorherigen Promotionsversuche.

Chinstian Hammer

Düsseldorf, den 15.08.2011