

Mechanismen der anodischen Auflösung von Metallen und Legierungen bei extrem hohen Stromdichten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Tim Roger Münninghoff
aus Recklinghausen

Düsseldorf, April 2012

aus dem Institut für
der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

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

Referent: Priv.-Doz. Dr. M. M. Lohrengel
Korreferent: Prof. Dr. C. A. M. Seidel

Tag der mündlichen Prüfung: 12.06.2012

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie (II) der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. M. M. Lohrengel angefertigt.

Für die finanzielle Unterstützung während meiner Arbeit danke ich der AiF Projekt GmbH und dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), das Teile dieser Arbeit im Rahmen des ZIM-Kooperationsprojektes mit der Dr. A Kuntze GmbH aus Meerbusch gefördert hat. Des Weiteren möchte ich mich beim Kuratorium der Dr.-Klaus-Günter-Jung-Stiftung für die großzügige Vergabe von Reisestipendien zu internationalen Tagungen bedanken.

Besonderer Dank gilt:

Herrn Priv.-Doz. Dr. M. M. Lohrengel für die ausgezeichnete Betreuung dieser Arbeit, für die tatkräftige Unterstützung in allen wissenschaftlichen und zum Teil auch nicht-wissenschaftlichen Angelegenheiten sowie für die Möglichkeit, meine Ergebnisse auf zahlreichen internationalen Tagungen präsentieren zu dürfen.

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

Frau Dr. V. Kuntze und Frau K. Holle von der Dr. A. Kuntze GmbH Meerbusch für die angenehme und freundschaftliche Zusammenarbeit innerhalb des ZIM-Kooperationsprojekts, in dessen Rahmen diese Arbeit entstanden ist.

Herrn Dipl.-Ing. M. Schramm, für seine unermüdliche und wertvolle Unterstützung in allen messtechnischen Angelegenheiten.

Frau A. Ricken vom Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie (I) der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf für die Durchführung der AAS-Messungen.

den Mitarbeitern des Instituts und im Speziellen Herrn K. P. Rataj für die Bereitstellung der Ergebnisse zum Kupfer-ECM, für die Hilfe bei fachlichen und nicht-fachlichen Problemen und auch für das freundschaftliche Verhältnis.

Im Rahmen der wissenschaftlichen Arbeit entstanden folgende Veröffentlichungen:

Zeitschriften- und Bücherbeiträge

T. Münninghoff, B. Walther, C. Rosenkranz, M. M. Lohrengel, *Electrochemical Machining – Formgebung harter Werkstoffe durch anodische Auflösung*, Galvanotechnik, 100 (2009) S. 436 – 442 und in „Mobilität – Beiträge der Galvano- und Oberflächentechnik“, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, 2008, S. 60 – 66

M. M. Lohrengel, B. Walther, T. Münninghoff, A. Gebert, M. Uhlemann, *Shaping of new materials by ECM*, in: Proceedings of International Symposium on Electrochemical Machining Technology (INSECT 2009), Dresden, 2009, S. 75 – 80

T. R. Münninghoff, M. M. Lohrengel, *Keimbildungskinetik bei technischen Zink- und Zink-Nickel-Legierungen*, Galvanotechnik, 101 (2010) S. 509 – 514

M. M. Lohrengel, T. R. Münninghoff, *Keimbildung und Keimwachstum bei der Metallabscheidung*, Galvanotechnik, 101 (2010) S. 730 – 734

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

Projektberichte

T. Münninghoff, M. M. Lohrengel, *Bestimmung und Reduktion von Chromat in technischen ECM-Lösungen*, Abschlussbericht zum Forschungsprojekt mit Fa. PemTec SNC Forbach, 2008 (vertraulich)

M. M. Lohrengel, B. Walther, T. Münninghoff, A. Gebert, *Elektrochemisches Verhalten und Formgebung mit ECM von metallischen Gläsern*, Abschlussbericht zum Forschungsprojekt mit dem Fraunhofer IFAM Dresden, 2008 (vertraulich)

T. Münninghoff, M. M. Lohrengel, *Struktur von Konversionsschichten an Zink und Zinklegierungen*, Abschlussbericht zum Forschungsprojekt mit Fa. SurTec GmbH Zwingenberg, 2009 (vertraulich)

M. M. Lohrengel, K. P. Rataj, T. Münninghoff, *MEAS (Mikroelektrodenarray Mess-System für die kontinuierliche, strömungsunabhängige Bestimmung von*

Desinfektionsmitteln mit Selbstreinigung), Abschlussbericht zum AiF-Projekt gemeinsam mit Fa. Dr. A Kuntze GmbH Meerbusch, 2011 (vertraulich)

Vorträge

T. Münninghoff, B. Walther, C. Rosenkranz, M. M. Lohrengel, *Electrochemical Machining – Formgebung harter Werkstoffe durch anodische Auflösung*, 30. Ulmer Gespräch, Neu-Ulm, 2008

T. Münninghoff, M. M. Lohrengel, *Monitoring of initial stages of electrodeposition of zinc*, 60th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), Peking, 2009

T. Münninghoff, M. M. Lohrengel, *Keimbildungskinetik bei technischen Zink- und Zink-Nickel-Legierungen*, Oberflächentage, Bremen, 2009

M. M. Lohrengel, B. Walther, T. Münninghoff, A. Gebert, *Shaping of new materials by ECM*, International Symposium on Electrochemical Machining Technology (INSECT), Dresden, 2009

T. R. Münninghoff, M. M. Lohrengel, *Electrochemical Machining of Intermetallic Phases*, International Symposium on Electrochemical Machining Technology (INSECT), Brüssel, 2010

T. R. Münninghoff, M. M. Lohrengel, *Keimbildungskinetik bei der galvanischen Abscheidung von Zink- und Zink/Nickel-Legierungen*, Symposium Galvanik – eine etablierte Technik innovativ angewendet, Dresden, 2010

M. M. Lohrengel, T. R. Münninghoff, K. P. Rataj, *On the fundamental interface kinetics during ECM*, International Symposium on Electrochemical Machining Technology (INSECT), Wien, 2011

Poster

T. Münninghoff, M. M. Lohrengel, *Nucleation kinetics during electrodeposition of zinc*, International Symposium on Nanoelectrochemistry and Spectroelectrochemistry, Xiamen, 2009

T. Münninghoff, M. M. Lohrengel, *Initial steps of nucleation and growth of zinc and zinc/nickel layers*, Electrochemistry 2010: From Microscopic Understanding to Global Impact, Bochum, 2010

Kurzfassung

„Mechanismen der anodischen Auflösung von Metallen und Legierungen bei extrem hohen Stromdichten“

Die anodische Auflösung zur Formgebung von Metallen und Legierungen bei Stromdichten von bis zu 1000 A/cm^2 , das sog. Electrochemical Machining (ECM) ermöglicht die Bearbeitung von Werkstoffen unabhängig von ihren mechanischen Eigenschaften. Das ECM von einigen metallischen Werkstoffen wie z. B. Eisen, Stählen und Ti-basierten Hartmetallen ist bereits gut untersucht und wird industriell eingesetzt. Neben der anodischen Auflösung laufen aber als weitere anodische Prozesse Oxidbildung oder Sauerstoffentwicklung ab.

Heutzutage kommen industriell fast ausschließlich Legierungen zum Einsatz, weil durch die zulegierten Stoffe die Eigenschaften des Grundmetalls z. B. die Verformbarkeit verbessert werden können. Dabei scheiden sich oft intermetallische Phasen aus der Matrix aus, die z. T. einen signifikanten Einfluss auf das elektrochemische Verhalten haben.

Da die Werkstoffhärte beim ECM-Prozesse keine Rolle spielt, ist das Verfahren speziell für neue Werkstoffe interessant. Deshalb wurden sowohl die reinen Metalle Al, Fe, Mg und Mn als auch bestimmte intermetallische Phasen des Aluminiums mit Metallen wie Fe, Mg, Cu und Mn sowie Fe_3C untersucht. Die Experimente wurden in der im Arbeitskreis entwickelten Mikrozelle bei Elektrolytgeschwindigkeiten von bis zu 10 m/s realisiert. Der ECM-Prozess ist dabei sehr komplex, daher müssen alle Reaktionsprodukte und die Sauerstoffentwicklung quantitativ erfasst werden.

Im Detail wurden Modelle für die Struktur der Phasengrenze bei extrem hohen anodischen Stromdichten an Al, Mg, Mn, Fe, Fe_3C , $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ (Invar®), Al_2Cu , Al_2CuMg , Al_3Fe , Al_4Mn , Al_3Mg_2 und $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ entwickelt. Die Produkte wurden komplexometrisch, mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) oder über Fluoreszenz-Quenching bestimmt. Anhand der Ergebnisse werden die Proben klassifiziert, wodurch Vorhersagen möglich sind.

Alle Proben lösen sich zumindest partiell transpassiv unter Sauerstoffentwicklung als Nebenreaktion auf. Bei Magnesium ist nur ein geringer Teil der Oberfläche belegt und die Auflösung ist größtenteils aktiv. Die Struktur und die Zusammensetzung der beteiligten Oxidschichten konnte für die meisten untersuchten Systeme aufgeklärt werden. Bei intermetallischen Phasen und Legierungen nehmen die Metallionen möglichst Oxidationsstufen ein, die eine Spinellbildung der allgemeinen Struktur $\text{Me(II)Me(III)}_2\text{O}_4$ auf der Oberfläche ermöglichen. Diese Proben wurden der Klasse der Spinell-Oxide zugeordnet. Daneben konnte die Klasse der instabilen Oxide (Mg, Cu), die Klasse der einfachen Hochfeld-Oxide (Al) und die Klasse mit Bildung hochvalenter Anionen (Mn, Auflösung als Permanganat) definiert werden.

Abstract

„Mechanisms of anodic dissolution of metals and alloys at high current densities“

The anodic dissolution for shaping metals and alloys at current densities up to 1000 A/cm^2 , the so called Electrochemical Machining (ECM) allows the machining of materials independent from their mechanical properties. The ECM of metallic materials such as iron, steels and Titanium-based hard metals is investigated detailed in literature and is adopted in industrial applications. In addition to the anodic dissolution, further anodic processes such as oxide formation and oxygen evolution occur.

Nowadays most of the materials used in industrial applications are alloys, because the alloyed metals enhance the properties of the matrix metal, e. g. the formability. Thereby intermetallic phases often precipitate from the metal matrix. The intermetallic phases on the alloy show a significant influence on the electrochemical behaviour of the alloy.

As the hardness of the material is irrelevant in the ECM process, the procedure is interesting, in particular for new materials. Therefore both the pure metals Al, Fe, Mg and Mn and special intermetallic phases of aluminium with metals like Fe, Mg, Cu and Mn plus Fe_3C were investigated. The experiments were carried out in the micro cell, which was developed in the research group. Potentiostatic control with a 3 electrode arrangement and an electrolyte flow up to 10 m/s were realised. ECM is very complex process, so that all reaction products and the oxygen evolution have to be determined quantitatively.

In detail, models of the interface structure at high anodic current densities for Al, Mg, Mn, Fe, Fe_3C , Fe₆₄Ni₃₆ (Invar®), Al_2Cu , Al_2CuMg , Al_3Fe , Al_4Mn , Al_3Mg_2 and $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ were developed. The products were analysed with complexometric methods, via atomic absorption spectroscopy (AAS) or by fluorescence quenching in a special experimental set up. On the basis of the results the specimen were classified to allow predictions.

All specimen dissolve at least partly in a transpassive state with evolution of oxygen in a side reaction. It was found that on magnesium just small areas of the surface passivate while most of the dissolution process is in an active state. The structure and composition of the surface oxide were determined for most of the investigated specimen. On alloys and intermetallic phases the dissolved metal ions are in oxidation states, which allow the formation of spinel-type oxides with an overall composition $\text{Me(II)Me(III)}_2\text{O}_4$. These specimen were categorised in a class of spinel-type oxide. Besides some other classes were defined such as the class of unstable oxides (Mg, Cu), the class of highfield oxides (Al) and the class of formation of anions in high oxidation states (Mn, dissolutions as permanganate).

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	10
1.1 Zielsetzung	11
2 Theoretische Grundlagen	13
2.1 Anodische Prozesse an Metallelektroden	13
2.1.1 Oxidbildung	14
2.1.2 Sauerstoffentwicklung	19
2.1.3 Metallauflösung	22
2.1.3.1 Aktive Metallauflösung	22
2.1.3.2 Passive und transpassive Metallauflösung.....	24
2.2 elektrochemische Metallbearbeitung/ Electrochemical Machining	24
2.2.1 Grundlagen des ECM.....	26
2.2.1.1 Modelle zum ECM.....	27
2.2.2 technische ECM-Verfahren	28
3. Experimentelles	31
3.1 Chemikalien und Elektrolyte	31
3.2 Proben und Probenpräparation.....	36
3.3 Technische und sonstige Geräte	38
3.4 Ortsaufgelöste Elektrochemie/ Mikrokapillarzelle.....	40
3.5 UV/Vis-Spektroskopie	43
3.5.1 Quantitative Analyse mittels UV/Vis-Spektroskopie.....	45
3.6 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)	48
3.6.1 Grundlagen der Atomspektroskopie.....	48
3.6.2 Experimentelle Technik der Atomabsorptionsspektroskopie	50
4 Experimente und Auswertung	52
4.1 Aluminium	52
4.1.1 Die elektrochemische Metallbearbeitung von Aluminium	52
4.1.2 Quantitativer Nachweis von Aluminium	54
4.1.3 Sauerstoffnachweis.....	61
4.1.3.1 Experimenteller Aufbau	66
4.1.3.2 Kalibrierung des Sauerstoffnachweises	68
4.1.4 anodische Auflösung des Aluminiums unter ECM-Bedingungen	71
4.1.4.1 Mechanismus der Aluminiumpulverauflösung	78
4.1.5 Modell zum ECM von Aluminium.....	85
4.2 Kupfer.....	88
4.2.1 Anodische Oxidbildung an Kupfer.....	88

4.2.2 Anodische Auflösung von Kupfer unter ECM-Bedingungen	90
4.3 Magnesium	94
4.3.1 Elektrochemie von Magnesium.....	94
4.3.2 Quantitativer Nachweis von Magnesium.....	95
4.3.3 Experimente unter ECM-Bedingungen an Magnesium.....	96
4.4 Mangan.....	101
4.4.1 Quantitativer Nachweis von Mangan	101
4.4.2 Experimente unter ECM-Bedingungen an Mangan.....	103
4.5 Eisen.....	107
4.5.1 Electrochemical Machining an Eisen	107
4.5.2 Experimente zum ECM an Eisen.....	109
4.6 Elemente der 1. Nebengruppe (Gruppe 11).....	112
4.6.1 Silber	112
4.6.1.1 ECM-Versuche an Silber.....	112
4.6.2 Gold	116
4.6.2.1 ECM-Versuche an Gold	116
4.7 Intermetallische Phasen des Aluminium	122
4.7.1 Al ₂ Cu	123
4.7.2 Al ₂ CuMg	128
4.7.3 Al ₃ Fe.....	132
4.7.4 Al ₄ Mn.....	136
4.7.5 Magnesiumhaltige intermetallische Phasen	141
4.8 Eisenverbindungen/ -legierungen.....	146
4.8.1 Fe ₃ C.....	146
4.8.2 INVAR® (Eisen-Nickel-Legierung)	149
5 Diskussion	153
6 Zusammenfassung.....	158
Anhang.....	163
Bestimmung des spezifischen Widerstands von Aluminium.....	163
Literaturverzeichnis	165

1 Einleitung

Elektrochemische Zellreaktionen bestehen immer aus oxidativen und reduktiven (Teil-)Reaktionen. Aufgrund des Neutralitätsprinzips laufen die Teilreaktionen nie einzeln ab. *Per definitionem* werden reduktive Reaktionen als kathodisch und oxidative Reaktionen als anodisch bezeichnet.

Da Rohstoffe und Werkstoffe meist Luftkontakt haben, liegen sie eher in höheren Oxidationszuständen vor. Technisch ist deshalb oft entweder der kathodische Teilprozess wichtig, z. B. bei der Herstellung von Gebrauchsmetallen (Al), oder aber, kathodischer und anodischer Teilprozess sind gleich relevant, wie z. B. bei Batterien, Brennstoffzellen oder elektrolytischer Raffination (Cu). Selten liegt das Interesse bei technischen Anwendungen ausschließlich beim anodischen Prozess, so z. B. beim Electrochemical Machining (ECM), also der gezielten Metallauflösung zur Formgebung. Als Nebenreaktion kann (anodisch) zusätzlich Sauerstoff entwickelt werden. Die kathodischen Reaktionsprodukte sind dabei nur von geringer Bedeutung.

Daher beschränkt sich diese Arbeit auf wenige anodische Reaktionen, die im Folgenden näher erläutert werden sollen. Für weitere Informationen über kathodische Prozesse und die näheren Zusammenhänge, sei auf die bekannten Standardwerke der Elektrochemie, z. B. [2, 3] verwiesen.

Die drei grundlegenden anodischen Prozesse, Oxidbildung, Sauerstoffentwicklung und Metallauflösung treten bei jedem Metall in unterschiedlicher starker Ausprägung und abhängig von Parametern wie Elektrolyt, Temperatur oder pH-Wert auf. In vielen Fällen sind die anodischen Prozesse nicht unabhängig voneinander, sondern laufen nacheinander oder auch gleichzeitig ab. Sauerstoffentwicklung ist beispielsweise ohne (vorherige) Oxidbildung bisher nicht nachgewiesen worden.

Die Oxidbildung garantiert zwar als Passivität die Beständigkeit der Gebrauchsmetalle, läuft aber spontan ab und muss daher nur selten elektrochemisch unterstützt werden, so beim Eloxal-Verfahren oder bei Elektrolytkondensatoren. Auch die anodische Sauerstoffentwicklung hat nur eine relativ geringe technische Relevanz, wohingegen die anodische Metallauflösung durch Verfahren wie das Elektropolieren, das elektrochemische Entgraten und auch das ECM-Verfahren intensiver eingesetzt wird.

Diese Arbeit entstand im Rahmen des DFG-Projekts „Auflösungskinetik innovativer Werkstoffe beim Electrochemical Machining“ und des AiF-Projekts „MEAS – (Mikroelektrodenarray Mess-System für die kontinuierliche, strömungsunabhängige Bestimmung von Desinfektionsmitteln mit Selbstreinigung)“, letzteres in Zusammenarbeit mit der Fa. Dr. A. Kuntze GmbH aus Meerbusch. Ein Teilziel dieses Projektes war, die Entwicklung eines Sensors auf Basis von Gold-Mikroelektroden zur kontinuierlichen Analyse von Desinfektionsmitteln wie Chlor. Das Projekt beinhaltete sowohl die Herstellung von kostengünstigen Mikroelektroden, als auch alle elektrochemischen Untersuchungen zum Einsatz als Sensor, zur Reproduzierbarkeit und zur Reinigung bei möglicher Verschmutzung. Durch den starken Bezug der Untersuchungen zur technischen Anwendung, konnten die Messergebnisse in dieser Arbeit nicht verwendet werden.

1.1 Zielsetzung

In der metallbearbeitenden Industrie und allgemein der Metallindustrie kommen heutzutage fast ausschließlich Legierungen zum Einsatz. Legierungen haben den Vorteil, dass durch den Zusatz weiterer Metalle die Eigenschaften wie die Korrosionsbeständigkeit und die Verformbarkeit beeinflusst werden können.

Dabei treten im Falle des Aluminiums häufig aus der Matrix kristallisierte intermetallischen Phasen auf, die definierte Stöchiometrien, wie z. B. Al_3Fe aufweisen und sich von der Matrix in ihren elektrochemischen Eigenschaften stark unterscheiden [4]. Die Mechanismen der Metallauflösung und auch der Oxidbildung werden dadurch komplexer und sind in der Literatur nur vereinzelt analysiert werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, den Mechanismus der anodischen Auflösung an den reinen Metalle Aluminium, Eisen, Magnesium, Mangan und Kupfer, sowie die anodischen Prozesse an Legierungen, speziell Invar® ($\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$), an der Verbindung Fe_3C und an den intermetallischen Phasen Al_2Cu , Al_2CuMg , Al_3Fe , Al_4Mn , Al_3Mg_2 und $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ zu untersuchen. Hauptschwerpunkt ist dabei die anodische Auflösung im technisch eingesetzten Natriumnitrat-Elektrolyten unter ECM-Bedingungen, also unter extrem hohen Stromdichten und hohen Durchflussgeschwindigkeiten.

Die im Arbeitskreis vorhandenen Technik der Mikrokapillarzelle soll an das untersuchte Metall, die untersuchte Legierung oder die intermetallische Phase angepasst werden um eine Analyse aller möglichen Reaktionsprodukte zu erreichen.

Dabei können vor allem Methoden wie die komplexometrische Bestimmung der Metallionen und die Sauerstoffanalyse durch Fluoreszenz-Quenching eingesetzt werden.

Durch Bestimmung der Reaktionsprodukte ergeben sich Erkenntnisse über die Struktur der Metall- bzw. Legierungsoberfläche bei den extrem hohen Stromdichten, die es ermöglichen ein Modell der Oberflächenstruktur während des ECM-Prozesses zu entwickeln. Die erhaltenen Phasengrenzstrukturen und Mechanismen sollen eine Klassifizierung der Gemeinsamkeiten und Unterschiede ermöglichen, um Vorhersagen für bisher nicht untersuchte Werkstoffe treffen zu können.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Anodische Prozesse an Metallelektroden

An Metallelektroden in inerten Leitelektrolyten laufen nur relativ wenige anodische Prozesse ab, die sich gut klassifizieren lassen. Das Auftreten der einzelnen anodischen Reaktionen ist von vielen verschiedenen Parametern wie z. B. dem Metall selber, dem Potential und dem pH-Wert abhängig.

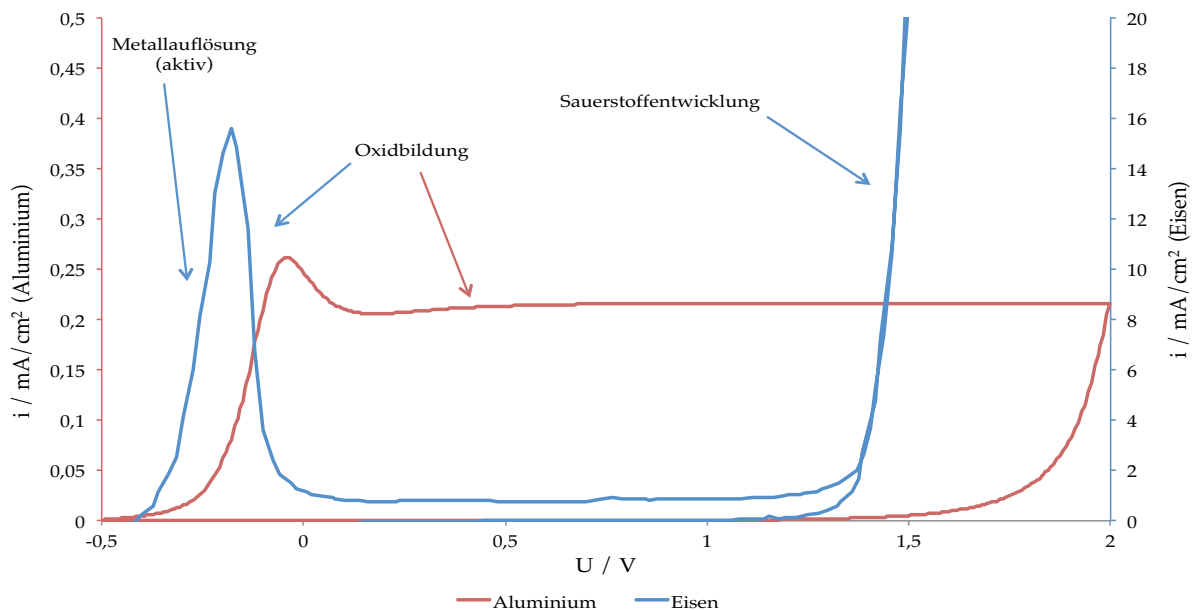


Abb. 1: Cyclovoltammogramme an Eisen (blaue Kurve) und Aluminium (rote Kurve) in Acetapuffer pH 6. Vorschub: 100 mV/s

Anhand der Cyclovoltammogramme (CV) an Aluminium und Eisen unter gleichen Bedingungen kann diese Abhängigkeit exemplarisch dargestellt werden (Abb. 1). Die Cyclovoltammogramme wurden jeweils bei Raumtemperatur in Acetapuffer pH 6 mit einem Vorschub von 100 mV/s aufgenommen.

Aluminium passiviert sich unter diesen Bedingungen im ganzen Potentialbereich unter Bildung einer oxidischen Deckschicht mit einer konstanten Stromdichte von ca. 200 – 250 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Eisen hingegen löst sich zunächst aktiv auf, passiviert sich aber ab etwa 0V (dem Flade-Potential) durch die Bildung von Eisenoxiden. Bei Potentialen $> 1,3\text{V}$ steigt die Stromdichte wieder stark an. Es kommt zu einer Sauerstoffentwicklung und bei größeren Potentialen zu einer vermehrten Metallauflösung, der transpassiven Metallauflösung.

Die typischen anodischen Prozesse an einer Metallelektrode sind also die Oxidbildung, die Sauerstoffentwicklung und die Metallauflösung.

2.1.1 Oxidbildung

Die anodischen Oxidschichten sind bei vielen Metallen intensiv untersucht worden, z.B. im Bezug auf die chemische Zusammensetzung der Oxide. In der Literatur gibt es eine Vielzahl von Publikationen zum Thema Oxidschichten. Einen guten Literaturüberblick zu oxidischen Deckschichten liefert beispielsweise Lohrengel in seiner Habilitationsschrift [5].

In der wissenschaftlichen Literatur werden die Metalle oft hinsichtlich der Eigenschaften ihrer Oxide klassifiziert. Einige Metalle bilden bei Kontakt mit Luft oder Wasser eine dünne Barriere-Oxidschicht aus, die eine weitere Oxidation (Metallauflösung) verhindert. Diese Metalle werden zusammengefasst als Ventilmetalle bezeichnet, da mit ihnen elektrolytische Gleichrichter aufgebaut werden können. Uneinigkeit herrscht lediglich darüber, welche Metalle den Ventilmetallen zuzurechnen sind. Die typischen Ventilmetalle sind Aluminium (Al), Tantal (Ta) und Niob (Nb) [6], andere Autoren zählen aber auch Hafnium (Hf), Bismut (Bi), Wolfram (W) und Zirkonium (Zr) dazu [7].

Der Mechanismus der anodischen Oxidbildung auf Ventilmetallen ist experimentell sowie theoretisch vielfach untersucht worden. Die entwickelten Modelle sind dabei zum Teil gegensätzlich. Das heutzutage weithin akzeptierte Modell der Oxidbildung ist der Hochfeld-Mechanismus. Die Vorstellungen dieses Modells beruhen auf den grundlegenden Arbeiten von Güntherschultze und Betz [8], Verwey [9], sowie (mit etwas anderer Interpretation) Cabrera und Mott [10, 11].

Zu Erwähnen ist in diesem Zusammenhang noch das „Point Defect Model“ von Macdonald *et al.* [12], das 1981 erstmals publiziert wurde. Es ist gerade in der wissenschaftlichen Literatur in den USA häufig rezipiert worden, weist aber einige Schwachstellen auf, so kann es nach Hurlen und Gulbrandsen z. B. experimentelle Daten nicht erklären [13]. Es wurde nur unter den Bedingungen der stationären Korrosion entwickelt und ist daher auf nicht-stationäre Prozesse nicht unbedingt übertragbar. Das Hochfeld-Modell soll im Folgenden kurz erläutert werden; Ausführlichere Informationen können den Publikationen von Lohrengel [5, 14] entnommen werden.

Ventilmetalloxide sind zumeist weder elektronen- noch ionenleitend. Betrachtet man das Bandschema von Aluminiumoxid (Al_2O_3) fällt die große Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband auf. Bei Aluminiumoxid beträgt dieser Abstand etwa 8 eV^1 und ist zu groß, so dass eine Anregung von Elektronen in das Leitungsband nahezu ausgeschlossen ist. Al_2O_3 ist also ein elektronischer Isolator. In Ausnahmefällen müssen Ventilmetalloxide dennoch über eine gewisse elektronische Leitfähigkeit verfügen (z.B. bei der Sauerstoffentwicklung). Man geht in diesem Fall von Zwischenbandzuständen im Bandschema aus, die Tunnelprozesse ermöglichen. Diese Zwischenbandzustände konnten für Al_2O_3 experimentell nachgewiesen werden [15].

Die ionische Leitfähigkeit von Ventilmetalloxiden ist bei niedrigen Feldstärken ebenfalls sehr gering. Treten aber hohe elektrische Feldstärken auf, so wie es bei anodischen Potentialen der Fall ist, zeigen die Oxidschichten eine gewisse ionische Leitfähigkeit. Die Feldstärken, die dabei im Oxid vorherrschen, liegen bei etwa $5 - 10 \text{ MV/cm}$. Dies sind die höchsten erreichbaren Feldstärken in Festkörpern ohne elektrischen Durchschlag.

Nach dem Hochfeld-Modell erfolgt das Wachstum des Oxids durch einen feldunterstützten Ionentransport. Die Grundlage für den Transport ist ein einfacher Sprungmechanismus („hopping mechanism“). Die Ionen befinden sich auf Gitter- oder Zwischengitterplätzen (Minima der potentiellen Energie) und können zu benachbarten Minima, also z.B. Leer- oder Fehlstellen im Gitter springen. Ein solcher Sprung erfordert eine gewisse Aktivierungsenergie W , die zunimmt je größer die Sprungdistanz a ist. Daher sind nur Sprünge zu Nachbarminima zu berücksichtigen. Die Aktivierungsenergie W ist zudem abhängig von der Feldstärke E (Abb. 2). Ohne ein elektrisches Feld sind die Aktivierungsenergien für die Sprünge in beiden Richtungen gleich, ist aber ein elektrisches Feld vorhanden, so ändert sich die Energiekurve und die Aktivierungsenergie wird abhängig von der Sprungrichtung. Ein Sprung entgegen dem elektrischen Feld benötigt eine um den Faktor $(1-\alpha)zFaE$ erhöhte Aktivierungsenergie, wohingegen ein Sprung in Feldrichtung eine um den Faktor $\alpha zFaE$ geringere Aktivierungsenergie erfordert. Dabei ist α der Durchtrittsfaktor, der die Symmetrie der Energiemaxima beschreibt. Der Betrag der Ladungszahl der Ionen ist z und F ist die Faraday-Konstante.

¹ In den letzten Jahren gibt es Diskussionen zu diesem Wert. Es wird vermutet, dass die Bandlücke um einige eV kleiner ist (siehe Kapitel 4.1.4)

² Nach Vetter [1] ist zwar bisher kein H_2O_2 bei der Sauerstoffentwicklung nachgewiesen

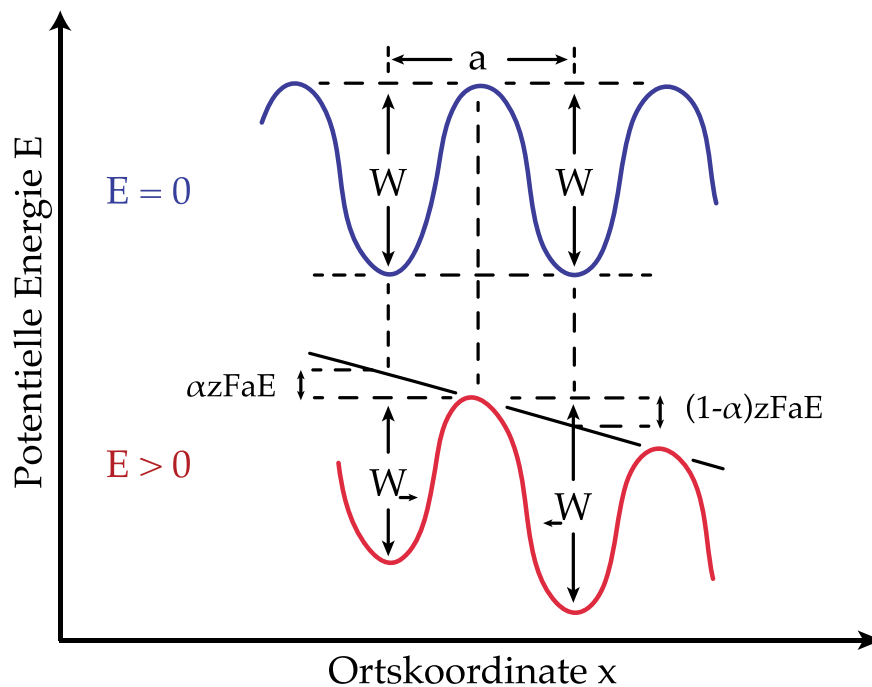


Abb. 2: Feldeinfluss auf die Aktivierungsenergie eines Sprungs. Ist die Feldstärke > 0 (rote Kurve) erniedrigt sich die Aktivierungsenergie für den Sprung in Feldrichtung. Nach Lohrengel und Heiroth [4, 5].

Die mathematische Beschreibung dieser Prozesse kann auf einen eindimensionalen Transportvorgang reduziert werden, weil die Triebkräfte für den Transport zum einen die Diffusion durch Konzentrationsgradienten, sowie zum anderen die Migration durch Feldgradienten sind. Im Idealfall einer homogenen Oxidschicht wirken diese Kräfte nur senkrecht zu den Phasengrenzen und die Einflüsse auf andere Sprungrichtungen können vernachlässigt werden.

Verfolgt man diese Ansätze mathematisch konsequent weiter (vollständige Herleitung ebenfalls bei Lohrengel [5]), so gelangt man unter Einbeziehung der Stromdichte i , aufgrund ihrer leichten Messbarkeit, zu folgender als Hochfeldgesetz bezeichneter Beziehung,

$$i = i_0 e^{\beta E} \quad (1)$$

welche die Konstanten

$$i_0 = \nu \rho a e^{\left(-\frac{W}{RT}\right)} \quad (2)$$

und

$$\beta = \frac{\alpha azF}{RT} \quad (3)$$

mit R als allgemeine Gaskonstante, ν als Frequenzfaktor und ρ als die Konzentration der beweglichen Ladungsträger, enthält. Das Hochfeldgesetz ist von Güntherschulze und Betz bereits 1934 experimentell bewiesen worden [8].

Betrachtet man einen anodischen Potentialsprung kann über das Hochfeldmodell die zeitliche Änderung der Oxidschichtdicke ermittelt werden. Nach dem Hochfeldmodell ist die Oxidbildung aber eine selbstinhibierende Reaktion, da die Feldstärke durch das Anwachsen der Oxidschicht verringert wird. Die Stromdichte strebt dann einem Grenzwert von null zu, aber die Oxidschichtdicke wächst kontinuierlich weiter, nur mit der Zeit immer langsamer. Ein stationärer Zustand, der in Experimenten nachgewiesen wurde, wird nach dem Modell nie erreicht. Dieser stationäre Zustand kann aber nach Vetter [2] auf die Korrosion des Oxids zurückgeführt werden.

Man kann aus der Abhängigkeit der Feldstärke von der Potentialdifferenz ΔU folgern, dass die Schichtdicke d des Oxids nur von der angelegten anodischen Spannung U abhängt:

$$d = k(U - U_0) \quad (4)$$

Hierbei ist U das angelegte Potential, U_0 das Gleichgewichtspotential der oxidbedeckten Elektrode und k der Proportionalitätsfaktor bzw. Schichtbildungsfaktor.

Damit ist aber noch nichts über die Natur der wandernden Ladungsträger gesagt, die für das Wachstum der Oxidschicht sorgen. Dazu gibt es eine große Zahl von Publikationen, die wiederum bei Lohreggel [5] ausführlich beschrieben werden. Die meisten Experimente wurden mit Tracermethoden durchgeführt, das heißt vor dem Oxidwachstum wurden radioaktive, immobile Marker in die initiale Oxidschicht inkorporiert. Durch die Lage dieser markierten Oxidschicht nach weiterem Wachstum der Oxidschicht können die Überföhrungszahlen und somit der Mechanismus bestimmt werden.

Im Prinzip gibt es drei Möglichkeiten:

Wanderung der Anionen: Einzig die Anionen (O^{2-}) tragen zum Ladungstransport bei. Die Überföhrungszahl t^- ist 1 (und $t^+ = 0$). Das Wachstum der Oxidschicht findet nur

an der Phasengrenze Metall/Oxid statt und die markierte Oxidschicht ist nach dem Experiment an der Oberfläche zu finden.

Wanderung der Kationen: Ausschließlich die Kationen (Me^{z+}) sorgen für den Ladungstransport. t^+ ist in diesem Fall gleich 1 und $t^- = 0$. Das Oxidwachstum findet nur an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt statt; die markierte Oxidschicht wird vollständig von der neu gebildeten begraben.

Wanderung von Anionen und Kationen: Anionen und Kationen tragen zum Ladungstransport bei. Beide Überföhrungszahlen sind dann zwischen 0 und 1, wobei gilt: $t^+ + t^- = 1$. Das Oxid wächst dann an beiden Grenzflächen und die markierte Schicht befindet sich je nach Anteil der Anionen- bzw. Kationenwanderung etwa in der Mitte der finalen Oxidschicht.

Die Bildung kristalliner Oxide auf Hf und Zr erfolgt fast ausschließlich unter Wanderung der Sauerstoffanionen. Die Überföhrungszahlen der Kationen sind nahe Null [16]. Es zeigte sich zwar, dass an Zr auch Kationen mobil sind, aber langsamer als Sauerstoffanionen wandern [17]. Bei der Bildung der amorphen Oxide auf Aluminium, Niob und Tantal findet der Ladungstransport durch Anionen und Kationen statt [18-21]. Die Überföhrungszahlen t^+ und t^- gleichen sich zu höheren Feldstärken auf einen Wert von ungefähr 0,5 an.

Der Mechanismus für die Oxidbildung auf Al kann wie folgt zusammengefasst werden (siehe Abb. 3): Bei Anlegen eines Potentials und der damit verbundenen Erhöhung der Feldstärke bewegen sich Sauerstoffanionen (O^{2-}) und Al-Kationen (Al^{3+}) über den erwähnten Sprungmechanismus in gegensätzlicher Richtung durch das Oxid. Die Al^{3+} -Ionen migrieren zur Phasengrenze Oxid/Elektrolyt und bilden dort mit O^{2-} -Ionen Aluminiumoxid (Al_2O_3). Gleichzeitig wandern O^{2-} -Ionen durch das Oxid und rekombinieren an der Phasengrenze Metall/Oxid zu Al_2O_3 . Die Oxidschicht wächst damit an beiden Phasengrenzen (dunkelblaue Pfeile in Abb. 3) mit ungefähr gleicher Geschwindigkeit. Eine Rekombination in der Mitte des Oxids ist zu vernachlässigen, weil sich die migrierenden An- und Kationen aufgrund der Polarisierung ihrer Umgebung (Elektronenwolken) nicht treffen.

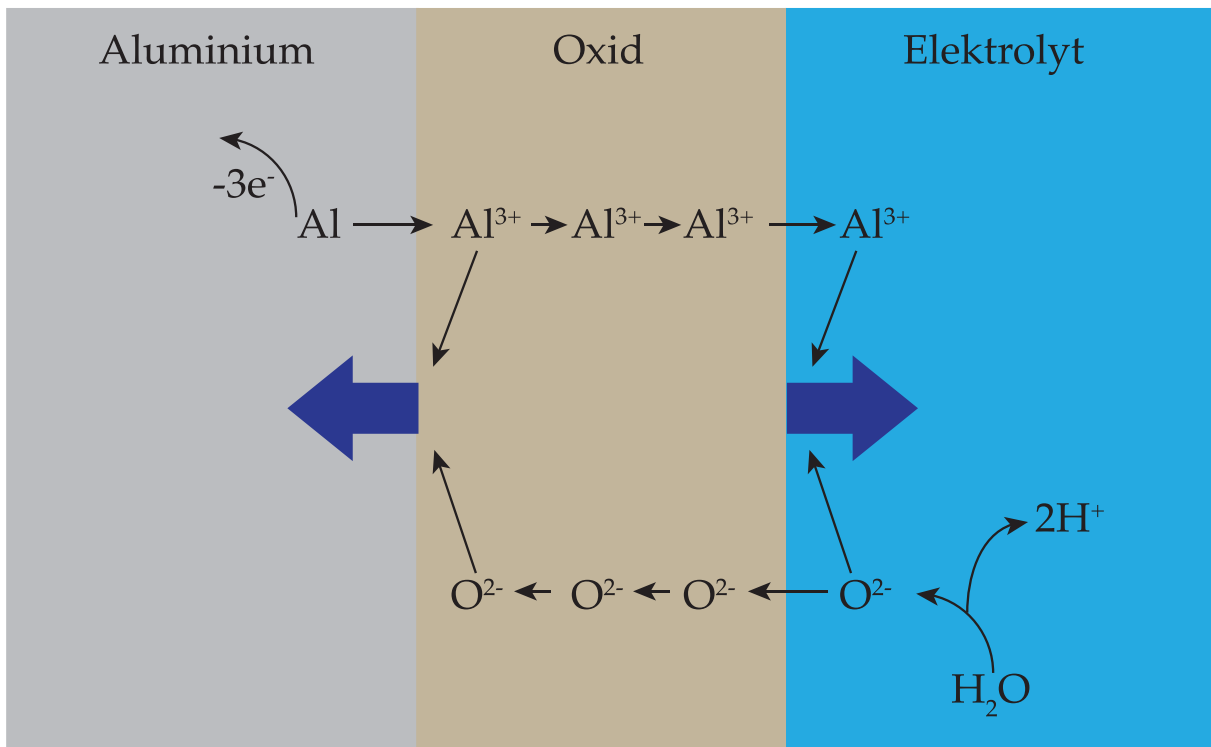


Abb. 3: Schema zur anodischen Oxidbildung auf Aluminium nach dem Hochfeld-Modell mit Überföhrungszahlen um 0,5. Oxid wächst an beiden Phasengrenzen durch die Migration von Sauerstoff- und Aluminium-Ionen durch das Oxid.

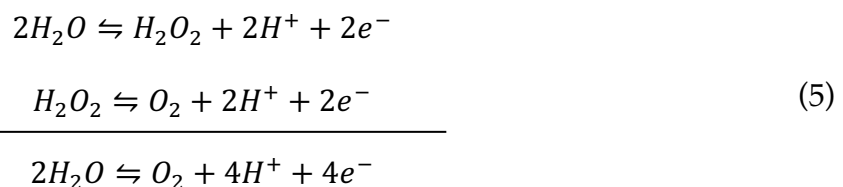
Das Hochfeldmodell kann auf weitere Metalle wie z.B. Eisen (Fe) oder Kupfer (Cu) übertragen werden. Diese Metalle bilden ebenfalls eine Oxidschicht, die allerdings bei höheren Potentialen von Sauerstoffentwicklung und Korrosion überlagert wird. Dies ist im Cyclovoltammogramm von Eisen (blaue Kurve in Abb. 1) zu sehen, wo der passive Bereich nur zwischen 0V und etwa 1,3V liegt und dann die Sauerstoffentwicklung einsetzt. Bei Ventilmetallen, wie Aluminium (rote Kurve in Abb. 1) entsteht nach bisherigen aufgrund der großen Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband kein Sauerstoff. Der Passivbereich wird nur durch elektrische Durchbrüche, die teilweise erst bei Potentialen > 50V auftreten, begrenzt. Neuere Untersuchungen geben aber Anlass zur Vermutung, dass auch bei Ventilmetallen geringe Mengen an Sauerstoff entstehen [22, 23].

2.1.2 Sauerstoffentwicklung

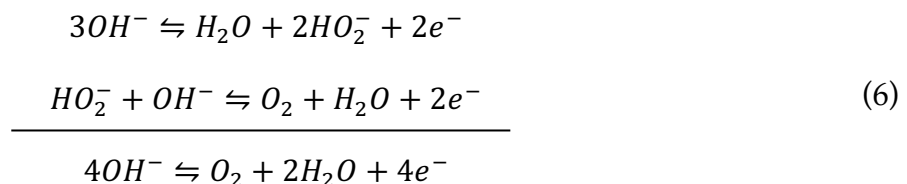
Im Gegensatz zur kathodischen Sauerstoffreduktion, die an blanken und mit Oxid bedeckten Metallelektroden auftreten kann, findet die anodische Sauerstoffentwicklung nur statt, wenn die Metalloberfläche mit Oxid bedeckt ist [24]. Die Oxidschicht muss, um die Entstehung von Sauerstoff zu ermöglichen, eine

gewisse elektrische Leitfähigkeit aufweisen, damit freiwerdende Elektronen in das Metall abfließen können [2]. Der Mechanismus der Sauerstoffentwicklung ist bis heute nicht vollständig aufgeklärt. In der Literatur werden grundsätzlich zwei Reaktionsmechanismen diskutiert.

Der eine Mechanismus wird in entgegengesetzter Reaktionsrichtung bei der kathodischen Reduktion von Sauerstoff behandelt. Es handelt sich um einen Adsorptionsmechanismus. Die Reaktion führt über die Bildung der adsorbierten Radikale OH und HO₂ [2, 3, 25]. Als Zwischenprodukt wird in saurer Lösung Wasserstoffperoxid (H₂O₂) angenommen². Für saure Lösungen ergeben sich folgende Reaktionsgleichungen. Zur Vereinfachung wurden alle Zwischenschritte weggelassen.



In alkalischer Lösung hingegen wird nicht H₂O₂ sondern OH₂⁻ als Zwischenprodukt gebildet. Die Reaktionsgleichungen lauten in diesem Fall:

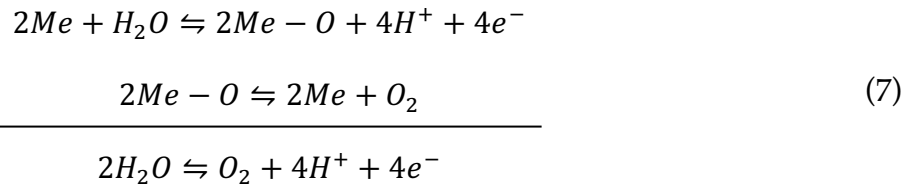


Die einzelnen Zwischenschritte sind auch hier nicht berücksichtigt worden. Diese sind in den bereits zitierten Lehrbüchern von Hamann/ Vielstich und Vetter ausführlich beschrieben.

Der andere Mechanismus verläuft über die Bildung von Oxiden, Hydroxiden u.ä. an der Metalloberfläche und ist ein Chemisorptionsmechanismus. Dieser Mechanismus beruht auf Untersuchungen von Rozenthal und Veselovski [26], die das Sauerstoffisotop O¹⁸ verwendeten. Dabei bildeten sie an Platin Oxid, das mit O¹⁸ angereichert war und entwickelten in einem nicht angereicherten Elektrolyten Sauerstoff. Die massenspektrometrische Analyse des entwickelten Sauerstoffs ergab, dass dieser ebenfalls angereichert war. Das Ergebnis würde die Beteiligung des

²Nach Vetter [1] ist zwar bisher kein H₂O₂ bei der Sauerstoffentwicklung nachgewiesen worden. Es sei aber zu vermuten, dass es sehr schnell weiterreagiere, was für die Oxidation von H₂O₂ nicht unüblich sei.

Metalloxids am Reaktionsmechanismus beweisen, wenn man ausschließen könnte, dass es zwischen (angereichertem) Oxid und (nichtangereichertem) Elektrolyt einen Austausch gäbe³. Der Reaktionsmechanismus wurde in der Literatur für saure und alkalische Lösungen diskutiert, u.a. bei Bockris und Huq [27], Conway und Liu [28], Khanova *et al.* [29] und Iwakura *et al.* [30]. Eine detaillierte Literaturübersicht zu diesem Reaktionsmechanismus findet sich bei Bockris und Khan [24]. Der allgemeine Mechanismus wäre so zu formulieren:



Zu beiden Mechanismen, vor allem zu Gl. 7 gibt es eine Vielzahl von Varianten, die in der Literatur behandelt werden. Eindeutige experimentelle Befunde, die den einen oder den anderen Mechanismus beweisen fehlen allerdings bisher. Der Reaktionsmechanismus der anodischen Sauerstoffentwicklung ist also bis heute nicht vollständig aufgeklärt worden.

Der Mechanismus an sich enthält keine Information zur elektrischen Leitfähigkeit der Metalloxidschicht. Wie eingangs erwähnt, ist eine solche Leitfähigkeit die notwendige Bedingung für die Sauerstoffentwicklung. Betrachtet man nur Oxide die entweder Halbleiter oder Isolatoren sind, fällt auf, dass diese Oxide zum Teil durch eine relativ große Bandlücke von einigen eV zwischen Leitungs- und Valenzband gekennzeichnet sind. Nach der Boltzmann-Verteilung weisen nur sehr wenige Elektronen die notwendige Energie auf um diese Barriere zu überwinden und in das Leitungsband gelangen zu können. Vetter und Schultze nahmen an, dass Elektronen durch die Energiebarriere tunneln [31, 32] und dadurch in das Leitungsband gelangen. Als ein weiterer Hinweis auf Tunnelprozesse in Oxidschichten lassen sich die Untersuchungen von Hammer [22, 23] interpretieren. Es gelang der Nachweis, dass auch am Ventilmaterial Ta geringe Mengen an Sauerstoff (etwa 4% der Gesamtladung) bei der Oxidbildung entstehen. Aufgrund der großen Bandlücke und der relativ hohen Oxidschichtdicke sind zwar direkte Tunnelprozesse unmöglich,

³ Ein Austausch zwischen Oxid und Elektrolyt würde dazu führen, dass der Elektrolyt sich in der Nähe der Oberfläche mit O¹⁸ anreichert. Damit wäre der entwickelte Sauerstoff auch angereichert, wenn kein Metalloxid an der Bildung beteiligt ist (Gl. 5). Dieser Einwand konnte bisher nicht widerlegt werden.

allerdings könnten die mobilen Ladungsträger beim Oxidwachstum Zwischenbandterme erzeugen über die das Tunneln der Elektronen möglich wird.

2.1.3 Metallauflösung

Die Auflösung eines Metalls meint den Übergang vom metallischen Zustand in die gelöste Form eines Metallions. Die allgemeine und sehr vereinfachte Reaktionsgleichung lautet:



Der Mechanismus dieser Reaktion ist zum Teil komplizierter und umfasst verschiedene Zwischenstufen (siehe folgende Abschnitte).

Korrosion gehört thematisch ebenfalls zur Metallauflösung. Nach DIN EN ISO 8044 ist Korrosion definiert als „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. In den meisten Fällen ist die Reaktion elektrochemischer Natur, [...]“[33]. Korrosion ist außerdem (im Gegensatz z. B. zum ECM) ein freiwillig ablaufender⁴ und nach außen hin stromloser Prozess, da sich die anodischen und kathodischen Teilströme gegenseitig aufheben. Daher soll die Korrosion in dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden. Detailliertere Informationen zur Korrosion können z.B. dem Lehrbuch von Kaesche [1] entnommen werden.

2.1.3.1 Aktive Metallauflösung

Der Übergang eines Metallatoms aus dem metallischen Zustand in das hydratisierte Metallkation verläuft über verschiedene Zwischenstufen. Die Metallauflösung ist prinzipiell die Umkehrung der Metallabscheidung. In der Literatur werden analog dazu die Vorstellungen zum Kristallwachstum von Kossel [34] und Stranski [35] auf die (aktive) Auflösung von Metallen angewendet.

Der Reaktionsmechanismus verläuft im ersten Schritt von einem Metallatom auf einem Gitterplatz (Me_{Gitter}) zu einem ad-Atom (Me_{ad}), dem sogenannten Gitterabbau. Diese ad-Atome sind im Gegensatz zu den Gitteratomen frei beweglich auf der Oberfläche und befinden sich in Halbkristalllage, d. h. einerseits noch mit dem Metallgitter verbunden aber andererseits bereits teilweise hydratisiert. Die

⁴Die Korrosion, z. B. das Rosten von Eisen an feuchter Luft, läuft ohne das Anlegen eines äußeren Potentials ab.

nachfolgenden Schritte werden in Lehrbüchern unterschiedlich beschrieben. Bei Hamann und Vielstich [3] erfolgt als nächster Schritt der direkte Durchtritt in den Elektrolyten, während bei Kaesche [1] noch eine Zwischenstufe existiert: Die Durchtrittsreaktion durch die Doppelschicht. Erst danach erfolgt der Transport in den Elektrolyten. Die Teilreaktionen zu Gl. 8 sind:

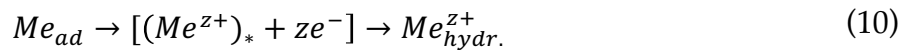


Abb. 4 zeigt ein Schema der Reaktionsschritte.

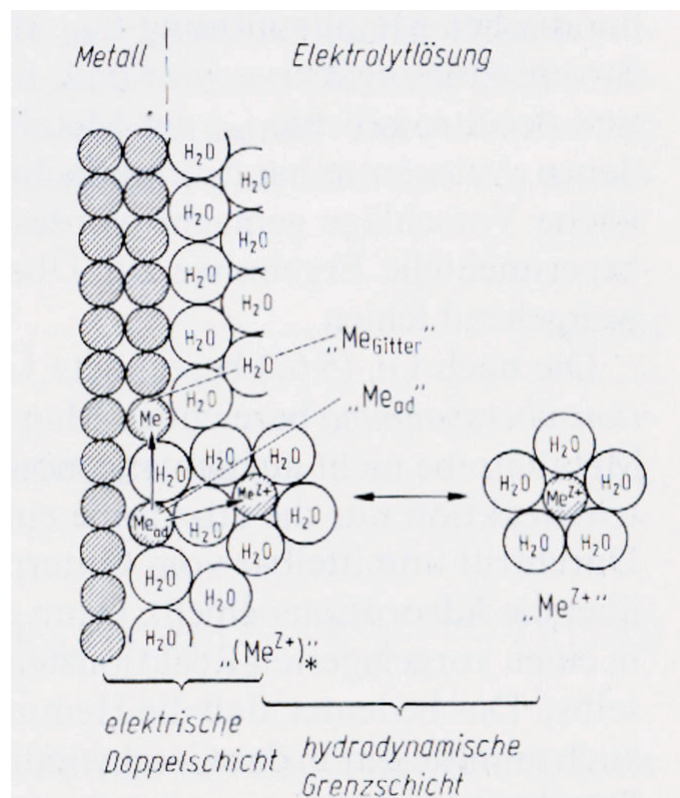


Abb. 4: Schema der Metallauflösung mit den verschiedenen Zwischenstufen. Abbildung aus Kaesche [1] mit freundlicher Genehmigung des Springer Verlags, Berlin. Der Pfeil von Me_{Gitter} zu Me_{ad} zeigt in die falsche Richtung. Der Fehler entstammt dem Original.

Neben diesem Mechanismus ist der direkte Übergang eines Metallatoms zum hydratisierten Metallion nach Gl. 8 aber ebenfalls möglich. Gerade wenn wie beim ECM hohe Stromdichten von über 10 A/cm^2 vorliegen, sind die formulierten Zwischenstufen vernachlässigbar, der Gitterabbau ist ungehemmter. Ein Beispiel ist die aktive Auflösung von Magnesium unter ECM-Bedingungen (siehe Kapitel 4).

2.1.3.2 Passive und transpassive Metallauflösung

Eine Metallauflösung an passivierenden Metallen wie z. B. Fe und Al nennt man passive bzw. transpassive Metallauflösung. Die Metallauflösung findet also statt, obwohl eine (schützende) Deckschicht auf der Metalloberfläche ist oder weil diese Deckschicht zerstört wird (Lochfraßkorrosion). In der Literatur gibt es verschiedene Ansätze (trans)passive Metallauflösung zu erklären; Übereinstimmung herrscht aber dahingehend, dass ein anodischer Durchbruch der Oxidschicht für die transpassive Auflösung nötig ist (u. a. siehe Schultze und Lohrengel [36]).

MacDonald beschreibt die transpassive Metallauflösung anhand seines Point Defect Models [37], der Ionentransport im Oxid erfolgt über Defekte im Kristallgitter. Auf dieses Modell beziehungsweise wurden Experimente an Nickel [38], Chrom [39], an Eisen und Eisenlegierungen bzw. Stählen [40-42] und an Nickel-Chromlegierungen [43] interpretiert.

Einen anderen Ansatz verfolgten Datta und Landolt in ihren Arbeiten. Bei der transpassiven Metallauflösung vermuteten sie, dass ein Salzfilm an der Metalloberfläche ausgebildet wird [44]. Das entwickelte Modell wurde auf das Electrochemical Machining (ECM) übertragen und ist ausführlicher unter Kapitel 2.2 dargestellt. Ausführliche Untersuchungen gab es an Nickel [45-48], aber auch Experimente an Eisen [49], Stählen [50, 51] und Titan [52] wurden mit diesem Modell erklärt.

Es gibt wenige Ansätze in der Literatur bezüglich eines detaillierten Reaktionsmechanismus der transpassiven Metallauflösung. Keddam *et al.* vermuten anhand ihrer Experimente einen mehrstufigen Mechanismus für die transpassive Auflösung des Nickels [53]. Beck *et al.* nehmen bei der transpassiven Auflösung von Eisen in alkalischer Lösung einen Mechanismus der Auflösung an der Grenzfläche Oxid/Elektrolyt an [54]. Ein allgemeiner Mechanismus ist aufgrund der Vielzahl an Metallen und ihrer Oxidschichten sowie der großen Menge an Elektrolyten vermutlich kaum zu realisieren.

2.2 elektrochemische Metallbearbeitung/ Electrochemical Machining

Die elektrochemische Metallbearbeitung durch das Senken der Werkzeugelektrode (*engl.* Electrochemical Machining, kurz ECM) ist ein Sammelbegriff für unterschiedliche technische Verfahren unter Einfluss hoher Stromdichten. In der Literatur werden Stromdichten bis 100 A/cm^2 [51, 55], bis 200 A/cm^2 [56] oder sogar

bis 1000 A/cm^2 [57, 58] für den ECM-Prozess angegeben. Die Gemeinsamkeit aller Verfahren ist, dass das Werkstück als Anode geschaltet ist und durch anodische Auflösung bearbeitet wird [33]. Die Kathoden sind speziell geformt und prinzipiell das Negativ des resultierenden Produkts, weil sich das Werkstück nur an den Stellen auflöst, die der Kathode am nächsten sind. Dabei gibt es keinen mechanischen Kontakt zwischen Werkstückanode und Kathode; zwischen den Elektroden verbleibt nur ein wenige μm schmaler Spalt. Der Elektrolyt wird bei der elektrochemischen Metallbearbeitung mit hoher Geschwindigkeit (mehrere m/s) durch den Spalt geleitet und sorgt für den Abtransport der anodisch aufgelösten Stoffe ebenso wie für eine Kühlung des Werkstücks. Fast alle Verfahren der mechanischen, spanabhebenden Metallverarbeitung können auch elektrochemisch ausgeführt werden (siehe Abb. 5).

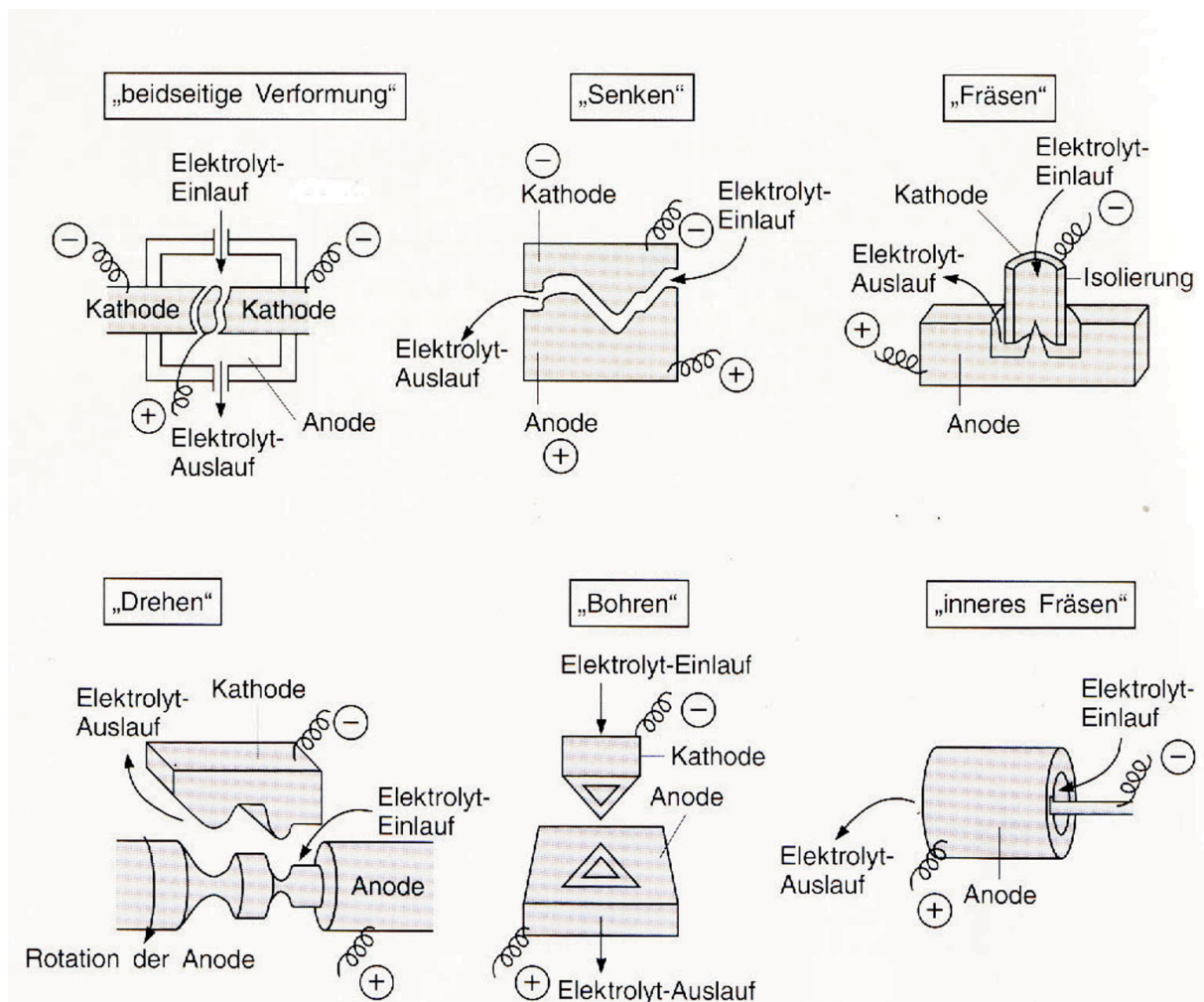


Abb. 5: Schemata der verschiedenen elektrochemischen Verfahren zur Metallbearbeitung mit der Bezeichnung des jeweils entsprechenden spanabhebenden Verfahrens. Abbildung aus Zirngiebl [33] mit freundlicher Genehmigung des Rechteinhabers.

2.2.1 Grundlagen des ECM

In Abhängigkeit vom zu bearbeitenden Werkstoff werden unterschiedliche Elektrolyte zum ECM eingesetzt [59]. Der Elektrolyt sorgt im Arbeitsspalt für den Ladungstransport. Grundsätzlich können für das ECM-Verfahren viele verschiedene Elektrolytlösungen verwendet werden [60]. In der Literatur werden sowohl (konzentrierte) Salzlösungen [61], als auch saure [50, 62-65] oder basische Elektrolyte [66, 67] erwähnt, die z. T. mit organischen Zusätzen versetzt werden [68, 69]. Daneben gibt es neuere Untersuchungen zum ECM in Ionischen Flüssigkeiten (Ionic Liquids) auf Basis von Cholinchlorid [70].

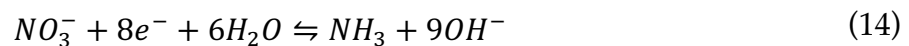
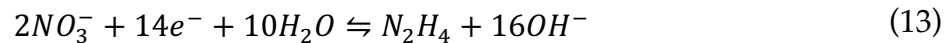
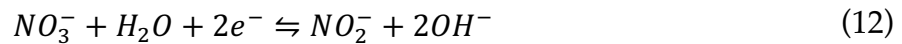
Die Auswahl des Elektrolyten ist in der technischen Anwendung wichtig, da es zur Güte des Werkstücks z. B. im Bezug auf die Oberflächenqualität beiträgt. Im technischen ECM-Verfahren haben sich neutrale, konzentrierte Salzlösungen als Elektrolyte durchgesetzt, basierend auf Natriumnitrat (NaNO_3) [48, 49, 71-74] oder Natriumchlorid (NaCl) [44, 48, 71, 72, 75-79], aber auch auf Basis anderer Natriumsalze [72, 78, 80-87]. Aus wirtschaftlichen und umwelttechnischen Gründen werden hauptsächlich konzentrierte NaNO_3 - und NaCl -Lösungen benutzt [60]. Daher sollen in dieser Arbeit nur diese beiden Elektrolyte berücksichtigt werden.

Der Metallabtrag erfolgt durch das Anlegen einer Gleichspannung zwischen Werkstückanode und Kathode. Die Metallauflösung erfolgt allgemein wie unter Gl. 8 angegeben. Die gebildeten Metallionen werden hydratisiert und bleiben in Lösung, oft werden sich aber auch Hydroxide der allgemeinen Summenformel $\text{Me}(\text{OH})_x$ bilden, die meist unlöslich sind und ausfallen. Zusätzlich zur Metallauflösung kann als Nebenreaktion eine Sauerstoffentwicklung auftreten (siehe Gl. 5 – 7).

An der Kathode können viele unterschiedliche Reaktionen stattfinden. Die vermutlich wichtigste Reaktion ist die Wasserstoffentwicklung:



Eine Metallabscheidung an der Kathode ist theoretisch ebenfalls denkbar, allerdings ist dies aufgrund der hohen Durchflussgeschwindigkeiten unwahrscheinlich [57]. In der Literatur werden Reduktionen des Elektrolyten, vor allem die Reduktion der Nitrationen zu Nitrit, Hydrazin oder Ammoniak als Kathodenreaktion diskutiert [51, 52, 88].



Die an der Kathode stattfindenden Reaktionen haben aufgrund der hohen Elektrolytgeschwindigkeit keinen unmittelbaren Einfluss auf die anodischen Prozesse und werden deshalb in dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt.

2.2.1.1 Modelle zum ECM

In der Literatur sind verschiedene Modelle zum Electrochemical Machining diskutiert worden. Die Modelle sollten die durch das ECM erreichte Oberflächenqualität⁵ ebenso erklären, wie den Mechanismus des ECM. Im Gegensatz zur zumeist aktiven Auflösung des Metalls in NaCl-Elektrolyten, ist der Mechanismus aufgrund der vielen möglichen Oberflächenschichten (Oxide o. ä.) in passivierenden Elektrolyten (z. B. NaNO₃-Lösungen) komplexer. Gerade Elektrolyte auf Basis von NaNO₃ erzeugen beim ECM auf Eisen und auch Nickel eine besonders gute Oberflächenqualität [89].

Der Prozess des Elektropolierens ist dem ECM ähnlich, aber das von Landolt entwickelte Modell [90, 91] kann nur schwer übertragen werden, weil die beim Elektropolieren eingesetzten Elektrolyte Säuren bzw. saure Lösungen sind, meist viskositätserhöhende Substanzen zugesetzt werden und die Stromdichten erheblich kleiner sind.

Die wichtigsten Modelle zum ECM-Mechanismus sind folgende:

- Die Beobachtung, dass die Oberflächenqualität sich mit steigender Stromdichte beim ECM verbessert, war für Cole und Hopfenfeld [92] darauf zurückzuführen, dass durch den im Elektrolyten herrschenden Potentialgradienten bevorzugt abstehende Kanten oder Spitzen aufgelöst werden. Dieses Modell wird auch als elektrostatisches Modell bezeichnet. Landolt *et al.* wiesen aber am Kupfer nach, dass auch die Strömungsgeschwindigkeit und der Auflösungsmechanismus selbst einen

⁵ Beim ECM wird eine hohe Oberflächenqualität erreicht. Die metallischen Werkstück weisen einen metallischen Glanz auf, d.h. beim ECM kommt es zu einer Einebnung der Oberfläche.

Einfluss auf die Oberflächenqualität haben [93-95], was durch dieses Modell nicht erklärt werden kann.

- Das von Datta und Landolt publizierte Modell der kompakten Salzschrift [47, 48, 73-75, 96, 97] hat die Ausfällung eines Salzfilms zur Grundlage. Dazu sind ausreichend hohe Stromdichten notwendig, weil erst dann aufgrund des begrenzten Stoffabtransports, die Metallionenkonzentration an der Oberfläche so groß wird, dass das Löslichkeitsprodukt des Salzes überschritten wird. Der limitierte Stofftransport in der Salzschrift sorgt für den Oberflächenglanz.
- Das Modell der kompakten Salzschrift wurde von Grimm und Landolt weiterentwickelt, da sich mit kompakten Salzschriften Impedanzspektren nicht erklären ließen. Die Erweiterung bestand darin, dass sie eine weitere poröse Deckschrift postulierten [98]. Das Modell der Duplexschicht ist in der Literatur trotzdem nicht weiter verfolgt worden.
- Das Modell, dass die bisherigen Ergebnisse zum ECM in Nitratlösungen am besten zu erklären scheint, ist das Modell eines übersättigten, viskosen Films zu sein [99-101]. Bei diesem Modell wird angenommen, dass sich durch die hohe Konzentration der Metallionen in der Nähe der Metalloberfläche keine Salzschrift bildet, sondern ein viskoser Film („Honig“) aus wasserarmen Metallnitraten. Die Existenz solcher viskosen Schichten konnte von Rosenkranz und Heiroth [56, 102] nachgewiesen werden. In diesem viskosen Film herrscht Wassermangel, so dass die Nachdiffusion von Wasser zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird. Durch die unterschiedlichen langen Diffusionswege innerhalb der Schicht erfolgt der Abtransport der Reaktionsprodukte unterschiedlich schnell und die Oberfläche wird eingeebnet [57].

2.2.2 technische ECM-Verfahren

In der industriellen Anwendung gibt es verschiedene Varianten des ECM-Verfahrens zur Metallbearbeitung [56, 103], die hier kurz erwähnt werden sollen.

- **Elektrochemisches Senken/ Electrochemical Sinking:** Das elektrochemische Senken ist die Grundlage aller anderen Verfahren. Dabei wird die speziell geformte Kathode (das Negativ) möglichst nah an das Werkstück gebracht. Durch hohe Potentiale und daraus resultierenden hohen Stromdichten wird die Anode aufgelöst und die Kathode entsprechend der

Auflösungsgeschwindigkeit nachgeführt. Der Elektrolyt wird mit hohem Druck durch den Spalt zwischen Anode und Kathode gespült.

- **Pulsed ECM (PECM)** [104-108]: Das Pulsed-ECM ist eine Weiterentwicklung des Senkens zur Verbesserung der Abbildungsgenauigkeit auf dem Werkstück. Anstatt einen kontinuierlichen Gleichstrom an die Anode anzulegen wie beim Senken, werden beim PECM Strompulse mit Frequenzen zwischen 50 und 100 Hz eingesetzt. Zusätzlich oszilliert die Kathode in vertikaler Richtung. Im Moment des geringsten Abstands (beim PECM etwa 10 – 50 μm) von Kathode zu Werkstück wird ein Strompuls abgegeben. Aufgrund der deutlich verbesserten Präzision im Gegensatz zum Elektrochemischen Senken, ist das PECM eines der industriellen Hauptverfahren des ECM.
- **Electrochemical Jet Machining** [109-112]: Das Electrochemical Jet Machining oder auch Jet-ECM ist ein Verfahren zur Erlangung hoher Präzision, bei geringen Abtragungsgeschwindigkeiten. Die Kathode ist dabei eine feine Düse, aus der Elektrolyt mit hoher Geschwindigkeit auf das Werkstück gespritzt wird. Die Auflösung des Metalls findet nur direkt unterhalb der Kathodendüse statt, da nur an diesem Ort beide Elektroden kontaktiert sind. Mit dieser Technik werden kleinste Löcher mit Durchmessern im Bereich von wenigen μm in Metalle gebohrt. Eine Erweiterung dieses Verfahrens ist die zusätzliche Nutzung von Laserstrahlen zur besseren Metallauflösung [113-115] Dies wurde bisher aber nur in der Literatur diskutiert und ist nicht industriell angewendet worden.
- **Electrochemical Machining mit ultrakurzen Spannungspulsen (μ -PECM)** [116-120]: Durch die Verwendung von sehr kurzen Spannungs- bzw. Strompulsen in der Größenordnung von Nanosekunden (ns), können die, im Vergleich zu den anderen Verfahren höchsten lateralen Auflösungen (sub- μm) erreicht werden. Dabei wird ausgenutzt, dass durch die kurzen Pulse nur die Doppelschichtkapazität in Bereichen direkt unterhalb der Kathode umgeladen wird und Metall sich dort anodisch auflöst. In weiter entfernten Bereichen kann die Doppelschichtkapazität nicht umgeladen werden, weil die Pulse nicht ausreichend lang sind. Dies führt zu der besonders guten Präzision dieses Verfahrens. Aufgrund der relativ geringen Abtragungsgeschwindigkeit von nur wenigen $\mu\text{m}/\text{min}$ ist ein großtechnischer Einsatz relativ beschränkt.

-
- **Electrochemical Micro Machining (EMM)** [68, 80, 88, 91, 121-123]: Beim EMM wird das Werkstück vorher an allen Stellen, die nicht aufgelöst werden sollen, mit einem Lack geschützt (sog. Photoresist-Lack). Da die anodische Auflösung nur an ungeschützten Stellen des Werkstücks stattfindet, ist auch mit diesem Verfahren eine hohe Präzision erreichbar. EMM wird z. B. zur Herstellung kleinster elektronischer Bauteile verwendet. In der Literatur werden bereits Kombinationen aus EMM und μ -PECM diskutiert [124, 125], was aber industriell bisher noch nicht eingesetzt wurde.

3 Experimentelles

3.1 Chemikalien und Elektrolyte

Die in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyte sind in Tabelle 1 aufgelistet, die verwendeten Chemikalien in Tabelle 2.

Tab. 1: Verwendete Elektrolyt- und sonstige Lösungen

Bezeichnung	Zusammensetzung
Acetatpuffer pH 6	123 g/l Natriumacetat-Trihydrat 3,1 g/l Eisessig
Aluminium-Standard (Al^{3+} / 0,1 mol/l)	37,5 g/l Aluminiumnitrat Nonahydrat
Aluminon-Pufferlösung (Aluminium-Nachweis)	0,5 g/l 4,4'-Dihydroxyfuchson-3,3',3''-tricarbonsäure-Ammoniumsalz (Aluminon) 250 g/l Ammoniumacetat 40 ml/l Eisessig
Ammoniak-Ammonium-Puffer pH 10 (Mangan-Nachweis)	11 g/l Ammoniumchlorid 70 ml/l Ammoniak 25%
Calmagit-Lösung (Magnesium-Nachweis)	3,56 g/l 3-Hydroxy-4-(6-hydroxy-m-tolylazo)-naphthalin-1-sulfonsäure (Calmagit)
Citratpuffer pH 3	17,9 g/l Citronensäure-Monohydrat 4,26 g/l tri Natriumcitrat Dihydrat
Citronensäure 0,2 mol/l	38,426 g/l Citronensäure-Monohydrat
Eisen(II)-Standard (Fe^{2+} / 0,1 mol/l)	39,2 g/l Ammoniumeisen(II)-sulfat Hexahydrat
Eisen(III)-Standard (Fe^{3+} / 0,1 mol/l)	40,04 g/l Eisen(III)-nitrat
Elektropolierlösung f. Aluminium	950 ml/l Eisessig 50 ml/l Perchlorsäure (70%ig)
Formoxim-Lösung 0,24 mol/l (Mangan-Nachweis)	100 ml/l N-Hydroxyformaldoxim-Lösung 10%
halbkonzentrierte Salpetersäure (Wechselstromätzen Gold und Platin)	500 ml/l Salpetersäure (65%)
Kaliumchlorid-Natriumhydroxid-Puffer pH 12 (Magnesium-Nachweis)	24 ml Natriumhydroxid-Lösung (0,2 M) 100 ml Kaliumchlorid-Lösung (0,2 M)
Kaliumpermanganat-Standard 0,1 mol/l	15,8 g/l Kaliumpermanganat

Bezeichnung	Zusammensetzung
Kupfer(II)-Standard für AAS	0,125 g/l Kupfer(II)sulfat
Magnesium-Standard 0,1 mol/l	25,64 g/l Magnesiumnitrat Hexahydrat
Magnesium-Standard für AAS	0,211 g/l Magnesiumnitrat Hexahydrat
Mangan(II)-Standard (Mn^{2+} / 0,1 mol/l)	25,1 g/l Mangan(II)-nitrat Tetrahydrat
Morin-Lösung (Aluminium-Nachweis)	0,338 g/l Morin Dihydrat auf 1 l mit Ethanol
Chlorid-Elektrolyt	150 g/l Natriumchlorid
Chlorid-Elektrolyt mit Natriumcyanid (ECM an Gold)	150 g/l Natriumchlorid 4,9 g/l Natriumcyanid
Nitrat-Elektrolyt	250 g/l Natriumnitrat
Nitrat-Elektrolyt (Fe-Nachweis)	250 g/l Natriumnitrat 2 g/l 1,10-Phenanthrolinium- hydrochlorid
Nitrat-Elektrolyt (O_2 -Nachweis)	250 g/l Natriumnitrat 0,1 g/l Dichlorotris(1,10-phenanthrolin) ruthenium(II) Hydrat
Natriumthiosulfat-Lösung (Maskierung v. Kupfer bei Aluminium-Nachweis)	250 g/l Natriumnitrat 2,48 g/l Natriumthiosulfat
Nitrat-Chlorid-Elektrolyt	125 g/l Natriumnitrat 75 g/l Natriumchlorid
Perchlorsäure 0,1 mol/l	8,54 ml/l Perchlorsäure (70%)
Phenanthrolin-Lösung 0,04 mol/l (Eisen- Nachweis)	9,387 g/l 1,10-Phenanthrolinium- hydrochlorid
Schwefelsäure 0,2 mol/l	1,1 ml/l Schwefelsäure 96-98%
Xylidyl-Blau-Lösung (Magnesium- Nachweis)	0,15 g/l Natrium-3-[[3-[[2,4- dimethylphenyl)amino]carbonyl]-2- hydroxy-1-naphthyl]azo]-4- hydroxybenzolsulfonat (Xylidyl Blau I) auf 1 l mit Ethanol

Alle aufgeführten Lösungen und Elektrolyte wurden, sofern nicht anders angegeben, mit dreifach deionisiertem Wasser aus einer Millipore®-Filteranlage angesetzt.

Tab. 2: Verwendete Chemikalien

Bezeichnung	Hersteller / Lieferant	Reinheit / Konzentration	R- und S-Sätze	Gefahrensymbol
1,10-Phenanthroliniumchlorid Monohydrat	Merck	p.a.	R 25 – 50/53 S 37-45-61	T, N
3-Hydroxy-4-(6-hydroxy-m-tolylazo)-naphthalin-1-sulfonsäure (Calmagit)	TCI Europe	-	R 36/37/38 S 26-36	Xn
4,4'-Dihydroxyfuchson-3,3',3''-tricarbonsäure-Ammoniumsalz (Aluminon)	TCI Europe	-	R 36/38 S 26-36	Xn
Aceton	VWR	p.a.	R 11-36-66-67 S 9-16-26	F, Xi
Aluminiumnitrat Nonahydrat	Fluka	p.a.	R 8-36/38 S 17-26-36	O, Xi
Ammoniak	Grüssing	25%	R 34-50 S 26-36/37/39-45-61	C, N
Ammoniumacetat	Grüssing	98% reinst	-	-
Ammoniumchlorid	Janssen	p.a.	R 22-36 S 22	Xn
Ammoniumeisen(II)-sulfat Hexahydrat	Merck	p.a.	-	-
Borax-Decahydrat	Sigma-Aldrich	p.a.	R 60-61 S 53-45	T
Chrom(III)-nitrat	Merck	p.a.	R 8-36/38 S 26	O, Xi
Citronensäure-Monohydrat	Riedel-de Haen	p.a.	R 36 S 26	Xi
Dichlorotris(1,10-phenanthrolin) ruthenium(II) Hydrat	Aldrich	98%	-	-
Eisen(II)-sulfat Heptahydrat	Merck	p.a.	R 22-36/38 S 46	Xn

Bezeichnung	Hersteller / Lieferant	Reinheit / Konzentration	R- und S-Sätze	Gefahrensymbol
Eisen(III)-sulfat	Sigma-Aldrich	p.a.	R 22-36/37 S 26	Xn
Eisessig (Essigsäure)	VWR	100%	R 10-35 S 23-26-45	C
Essigsäure	VWR	98%	R 10-35 S 23-26-45	C
Ethanol	VWR	abs.	R 11 S 7-16	F
Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)	Serva	p.a.	R 36 S 26	Xi
Gold(III)-chlorid	Merck	99+	R 34 S 26-36/37/39	C
Hexachloroplatin(IV)säure-Hexahydrat	Merck	-	R 25-34-42/43 S 22-26-36/37/39-45	T
Kaliumcarbonat	J. T. Baker	p.a.	R 36/37/38 S 22-26	Xi
Kaliumpermanganat	Merck	p.a.	R 8 -22-50/53 S 60-61	O, Xn, N
Kupfer(II)-sulfat	Merck	p.a.	R 22-36/38-50/53 S 22-60-61	Xn, N
Magnesiumnitrat Hexahydrat	Aldrich	99%	R 8 S 24/25	O
Mangan(II)-nitrat Tetrahydrat	Merck	p.a.	R 8-22-34-48/20-52/53	O
Morin Dihydrat	Roth	p.a.	R 36/37/38 S 26-36	Xi
N-Hydroxyformaldoxim	TCI Europe	ca. 2,4 mol/l 10% in Wasser	-	-
Natrium-3-[[3-[[2,4-dimethylphenyl)amino]carbonyl]-2-hydroxy-1-naphthyl]azo]-4-hydroxybenzolsulfonat (Xylidyl Blau I)	Alfa Aesar	10% in Wasser ca. 2,4 mol/l	-	-
Natriumacetat-Trihydrat	AppliChem	p.a.	-	-

Bezeichnung	Hersteller / Lieferant	Reinheit / Konzentration	R- und S-Sätze	Gefahrensymbol
Natriumchlorat	Merck	p.a.	R 9-22-51/53 S 13-17-46-61	O, Xn, N
Natriumchlorid	Carlo Erba	p.a.	-	-
Natriumchlorit	Sigma-Aldrich	p.a.	R 8-22-24-32-34 S 17-26-36/37/39-45	T, O
Natriumcyanid	Merck	p.a.	R 26/27/28-32-50/53 S 7-28-29-45-60-61	T+, N
Natriumhydrogencarbonat	Sigma-Aldrich	p.a.	-	-
Natriumhydroxid	Roth	p.a.	R 35 S 26-37/39-45	C
Natriumnitrat	AppliChem	p.a.	R 8-22 S 22-41	O
Natriumperchlorat-Monohydrat	AppliChem	p.a.	R 9-22 S 12-22-27	O, Xn
Natriumsulfat	KMF	p.a.	-	-
Nickel(II)-nitrat	Merck	p.a.	R 45-8-22-43 S 53-24-27-28-37/39-45	T, O
Quecksilber	Merck	p.a.	R 61-26-48/23-50/53 S 53-45-60-61	T+, N
Quecksilber(II)-oxid	Merck	p.a.	R 26/27/28-33-50/53 S 45-13-28-60-61	T+, N
Salpetersäure	Grüssing	65%	R 8-35 S 23-26-36-45	C, O
Schwefelsäure	Sigma-Aldrich	95-97%	R 35 S 26-30-45	C
Tetrachloridogold-säure	selbst hergestellt	-	R 34-43 S 26-36/37/39-45	C
tri-Natriumcitrat Dihydrat	Merck	p.a.	-	-

3.2 Proben und Probenpräparation

In dieser Arbeit wurden verschiedene intermetallische Phasen des Aluminiums untersucht. Die Proben wurden im makroskopischen Maßstab hergestellt und konnten von Heiroth [4] übernommen werden. Die Auswahl der intermetallischen Phasen richtete sich nach dem Auftreten in technischen Aluminiumlegierungen. Die Herstellung der Proben erfolgte schmelzmetallurgisch aus den reinen Elementen am Fraunhofer IFW in Dresden. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die verwendeten intermetallischen Phasen.

Tab. 3: Liste der verwendeten intermetallischen Phasen

Al_3Fe	Al_2Cu	Al_2CuMg	Al_4Mn	Al_8Mg_5	$\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$
------------------------	------------------------	--------------------------	------------------------	--------------------------	--------------------------------

Die Probenpräparation wurde anhand der Vorgaben von Heiroth [4] durchgeführt. Wenige mm dicke Scheiben wurden von den zylinderförmigen Stangen (\varnothing ca. 15mm) der jeweiligen intermetallischen Phasen abgetrennt. Auf eine der Stirnflächen wurde durch Ankleben mit Leitsilbersuspension eine Litze angebracht, um dadurch die Probe elektrisch kontaktieren zu können. Die so präparierten Scheiben wurden in Epoxidharz (Zweikomponentensystem Epo-Thin®, Fa. Bühler) eingebettet, metallographisch geschliffen und poliert. Für das Schleifen, sowie für das Polieren der Proben wurde auf Wasser und Poliermittel auf Wasserbasis verzichtet, weil eine Artefaktbildung auf der Oberfläche durch Schleifen/ Polieren in wässrigem Medium diskutiert wird [126]. Die Proben wurden mit SiC-Schleifpapier (sukzessiv feinere Körnung von P320 – P4000) unter Verwendung von Lappöl als Schmiermittel geschliffen. Das anschließende Polieren erfolgte mit Diamantsuspensionen auf Ölbasis in der Reihenfolge 6 μm , 3 μm , 1 μm (Korngrößen der Diamantpartikel). Nach jeder einzelnen Schleif- bzw. Polierstufe wurden die Proben gründlich mit Aceton gespült und abgetupft. Vor dem Einbau in die Messapparatur wurden die Proben noch gründlich mit deionisiertem Wasser abgespült um mögliche Verunreinigungen mit Aceton zu vermeiden.

Als Vergleich dienten im Rahmen dieser Arbeit die verschiedenen reinen Metalle aus den intermetallischen Phasen sowie einige andere Metalle. Die Reinheitsgrade und die Lieferanten/ Hersteller der einzelnen Metalle sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tab. 4: Liste der verwendeten Metalle

Metall	Reinheit	Hersteller/ Lieferant
Aluminium Blech (Al)	99,99 %	Goodfellow
Aluminium Draht (Al)	99,8%	Alfa Aesar
Eisen (Fe)	99,8%	Goodfellow
Zementit (Fe ₃ C)	-	-
Gold Blech (Au)	99,95%	Alfa Aesar
Gold Draht (Au)	99,998%	Alfa Aesar
Blattgold (Au)	24 Karat	g-Goldfinger
Invar® (Eisen-Nickel-Legierung, Fe65/Ni35)	99,5%	Goodfellow
Magnesium Stab (Mg)	99,8%	Alfa Aesar
Mangan (Mn)	99,99%	chempur
Palladium Draht (Pd)	99,9%	Goodfellow
Platin Blech (Pt)	99,9%	Goodfellow
Silber Draht (Ag)	-	JMC
Silber Blech (Ag)	99,9%	Alfa Aesar

Die Aluminium-Proben wurden vor den Experimenten in der eigens hergestellten Elektropolierlösung (siehe Tabelle 2) präpariert. Dazu wurden die Bleche bzw. Drähte in die Lösung getaucht und bei ca. 20V einige s elektropoliert (Gegenelektrode: Au-Blech), bis sich ein schwarzer Film von der Oberfläche löste. Danach wurden die Aluminium-Proben gründlich mit destilliertem Wasser gespült.

Die Gold- und Platin-Proben wurden zur Präparation in halbkonzentrierter Salpetersäure für 10 – 15s wechselstromgeätzt [127], die Gegenelektroden waren entweder Gold (für Gold-Proben) oder Platin (Platin-Proben). Dazu wurde ein Trafo der Fa. Märklin verwendet. Danach wurden die Proben noch etwa 30s stromlos in der Lösung stengelassen um eine Restrukturierung der Oberfläche zu erreichen. Abschließend wurden die Proben gründlich abgspült.

Alle anderen Proben wurden wie die intermetallischen Phasen vorbehandelt. Die Proben wurden in Epoxidharz eingebettet, mit SiC-Schleifpapier geschliffen und anschließend mechanisch poliert. Die Proben wurden nach jeder Schleif- bzw. Polierstufe gründlich mit Aceton gespült. Nach dem letzten Polieren wurden die Metall-Proben nach der Reinigung mit Aceton noch sorgfältig mit destilliertem Wasser gesäubert.

3.3 Technische und sonstige Geräte

Die in dieser Arbeit verwendeten Potentiostaten, sowie der Dreiecksgenerator und die Strom/Spannungs-Wandler (I/U-Wandler) wurden von M. Schramm im Institut entworfen und gebaut. Diese Geräte sind in einigen Arbeiten dieses Instituts bereits verwendet und beschrieben worden [23, 56, 57, 60, 128]. Die dazugehörige Messdatenerfassung wurde von B. Walther in seiner Diplomarbeit [129] entwickelt, in LabVIEW® geschrieben und stetig verbessert, u. a. von C. Hammer [23].

Zur Aufnahme von Cyclovoltammogrammen und weiteren Messungen wurde z. T. ein im Institut neu entwickelter Potentiostat „SimPot“ benutzt. Dieser Potentiostat und auch Galvanostat ist einfach zu bedienen, weil die Steuerung ausschließlich Software-basiert [130] ist. Der Simpot wurde ebenfalls von M. Schramm entwickelt und gebaut, die Software wurde von B. Walther (potentiostatischer Teil) und C. Hammer (galvanostatischer Teil) geschrieben. Mit dem „Booster“, einem Erweiterungsmodul des „SimPot“ ist eine Verzehnfachung der Ausgangsspannung möglich, die für einige Messungen erforderlich war.

Tabelle 5 gibt einen Überblick über alle Geräte, die im Institut entwickelt wurden, sowie einige technische Daten.

Tab. 5: Liste der im Institut entwickelten technischen Geräte

Gerät/ Komponente	Hersteller	technische Daten
„SimPot“	M. Schramm (Konzept, Hardware) B. Walther und C. Hammer (Software)	-3 V bis +10 V, max. 100 mA (erweiterbar bis 300 mA)
„Booster“	M. Schramm	-30 V bis +100V, max. 100 mA
Potentiostat	M. Schramm (Konzept, Hardware) B. Walther <i>et al.</i> (Software)	+/- 10 V, max. 2A
Hochspannungspotentiostat	M. Schramm	bis 100 V, max. 100 mA
Dreiecksgenerator	M. Schramm	Vorschub: 0,1 mV/s bis 150 V/s
I/U-Wandler „FACCON“	M. Schramm	max. 2 A
I /U-Wandler „HIDYN“	M. Schramm	
Pulsgenerator	M. Schramm	+/- 10 V, 1 μ s bis 9999 ks

Alle übrigen Geräte und Komponenten, die in dieser Arbeit verwendet wurden, sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tab. 6: Liste der verwendete Geräte und Komponenten

Gerät/ Komponente	Hersteller	technische Daten
Netzteil PE 1541	Philips	bis 75 V, max. 1,6 A
Kaltlichtlampe KL 1500 mit Schwanenhalslichtleiter	Schott	150 W, Länge ca. 60 cm
Prismentisch	Spindler & Hoyer	Kippbar +/- 5° (zweichsig)
Videokamera KamPro 04 mit Mikroskopobjektiv	EHD Imaging	SVHS, 70-fache vergrößerung
Kaltlichtquelle Halolux 150 mit Lichtleiter und Ringbeleuchtung	Streppel Glasfaseroptik	150 W
USB-Videograbber Renkforce DVD Maker II	Renkforce	Auflösung bis zu 720 x 576 Pixel
motorisierter Lineartisch (XY-Trieb) Limes 90 (insg. 2)	OWIS	55 mm Stellweg, Auflösung 0,1 µm
motorisierter Hubtisch (Z-Trieb) HVM 100	OWIS	30mm Hub, Auflösung 0,1 µm
UV/Vis-Spektrometer Cary 300	Varian/ Agilent Technologies	Wellenlängenbereich 190 – 900 nm
Atomabsorptionsspektrometer AAnalyst 100	PerkinElmer	Detektorbereich 185 – 860 nm
Motorcontroller DC 500	OWIS	RS-232 Schnittstelle, 1 – 4 Achsen
Kraftsensor KD 45 (inkl. Messverstärker)	ME-Meßsysteme	max. 2 N
Mikrozahnringpumpe m zr-7205	HNP Mikrosysteme	Volumenstrom bis 288 ml/ min, Differenzdruck bis 40 bar
Netzteil (für Pumpe) SMPS 2410	Voltcraft	max. 24 V, max. 10 A
UV/Vis-Spektrometer EPP2000C mit Deuterium/ Halogen Lichtquelle SL5	StellarNet/ Scientific Instruments	Wellenlängenbereich 190 – 900 m
Wasserbad mit Umwälzthermostat Paratherm	Julabo	Temperaturbereich: bis max. 150°C
LED Royal Blue L XK2-PR14-R00	Philips Lumileds	Leistung max. 750 mW (bei 1,5 A)

3.4 Ortsaufgelöste Elektrochemie/ Mikrokapillarzelle

Die elektrochemischen Experimente zum ECM-Prozess wurden mit der im Institut entwickelten Mikrokapillarzelle (Abb. 6) durchgeführt. Die Zelle ist von Moehring zunächst mit einkanaliger Kapillare und ohne Durchfluss entwickelt und eingesetzt worden [131, 132]. Um den ECM-Prozess untersuchen zu können, wurde die Zelle weiterentwickelt, indem ein Elektrolytdurchfluss mit der für den Prozess notwendigen Strömungsgeschwindigkeit ermöglicht wurde [128].

Durch die Verwendung von Kapillaren mit sehr kleinen Durchmessern (300 – 1000 μm) ist es bei der Mikrokapillarzelle möglich, die Oberfläche der Arbeitselektrode lokal elektrochemisch zu untersuchen. Dies hat beim ECM den Vorteil, dass mit nur geringen absoluten Strömen von wenigen 10 – 100 mA relativ große Stromdichten von mehreren 10 A/cm^2 realisiert werden können. Mit den im Institut vorhandenen Potentiostaten und Netzteilen, die über einen maximalen Ausgangsstrom von $\leq 2 \text{ A}$ verfügen, sind damit Experimente unter ECM-Bedingungen möglich.

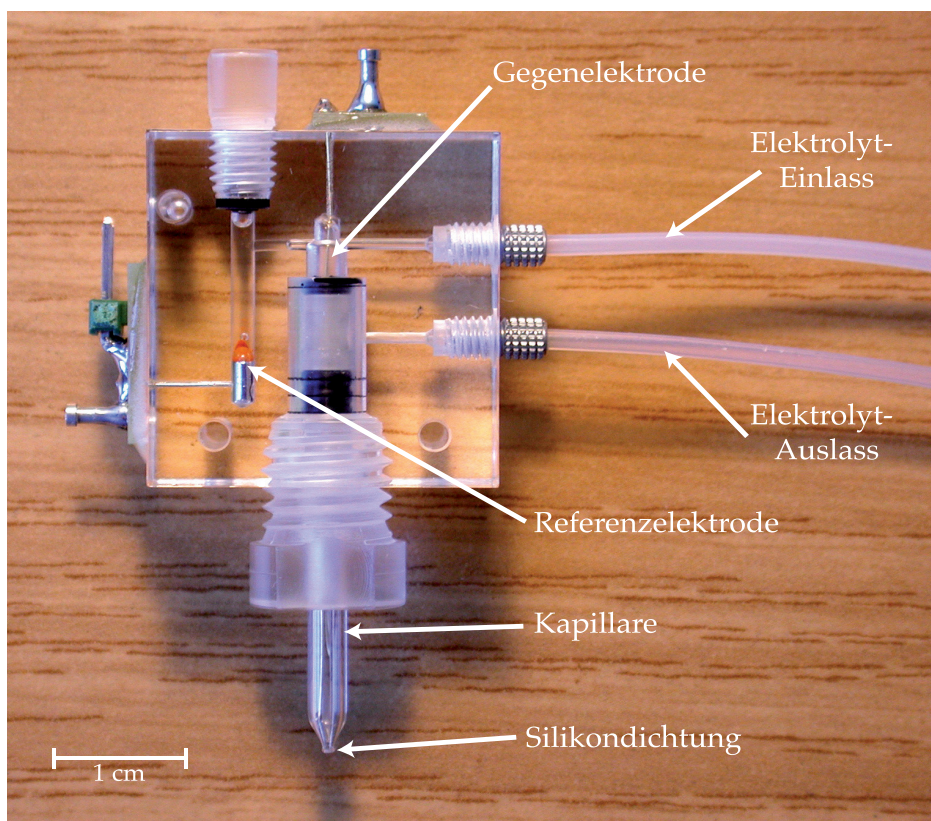


Abb. 6: Foto einer typischen Mikrokapillarzelle nach Moehring. Ein Carrier aus PMMA (Plexiglas®) enthält alle Anschlüsse und Elektroden. An der Unterseite ist die Theta-Kapillare mit Silikondichtung über eine Schraubverbindung eingesetzt. Foto von C. Rosenkranz [56].

Mit der Mikrokapillarzelle ist eine, für elektrochemische Messungen übliche 3-Elektrodenanordnung möglich. Die Gegenelektrode aus einem dünnen Golddraht, eine Referenzelektrode (sowohl das System Hg/HgO als auch das System Hg/HgAcetat sind einsetzbar) sowie deren Anschlüsse sind im PMMA-Carrier integriert.

Um den Elektrolyt analog zum ECM über die Oberfläche der Arbeitselektrode strömen zu lassen, wurde eine zweikanalige, sog. Theta-Kapillare verwendet. In der Spitze der Kapillare muss die Trennwand entfernt werden, damit der Elektrolyt über die Oberfläche strömen kann. Ein Kanal dient dabei dem Zufluss des Elektrolyten, der andere dem Abfluss. Im Gegensatz zu Moehring [128] und Rosenkranz [56] wurden die Gegenelektrode wie bei Walther [57] in den Abflusskanal verlegt, um die dort gebildeten Reaktionsprodukte nicht über die Arbeitselektrode zu spülen und dadurch mögliche Nebenreaktionen auszuschließen. Durch die Verformung des Silikonrings an der Unterseite der Kapillare (s. Schema in Abb. 7) wird die Kapillare beim Andrücken auf die Arbeitselektrode abgedichtet. Ein Auslaufen des Elektrolyten wird so verhindert.

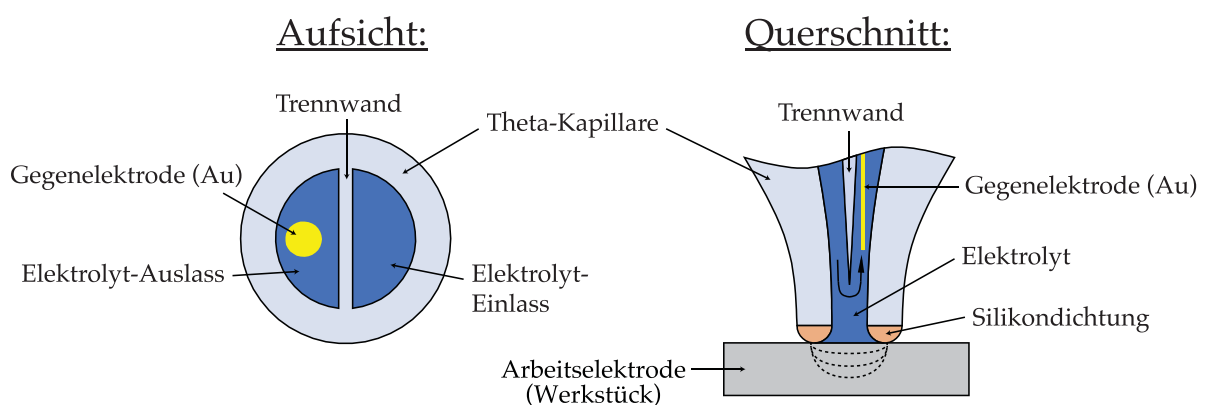


Abb. 7: Schematische Darstellung der benutzten Theta-Kapillare. Die zweikanalige Kapillare ermöglicht einen Elektrolytfluss ähnlich dem des ECM über die Oberfläche der Arbeitselektrode. Dazu wird die Trennwand in der Spitze der Kapillare entfernt (s. Querschnitt). Modifiziert nach Rosenkranz, Walther und Moehring [56, 57, 128].

Die Kapillare wird auf der Probe positioniert, indem die Probe selbst mittels zweier Linear- und eines Hubtisches (alle Fa. OWIS) bewegt wird. Über diese Tische ist eine Bewegung in alle drei Raumrichtungen möglich. Die Ansteuerung der motorisierten Tische erfolgt über die Steuerungseinheit direkt am Motorcontroller. Die Positionierung wird über ein Videokamerasystem überwacht. Die Kapillare wird

durch das Anheben der Probe auf die Oberfläche angedrückt. Dabei ist ein konstanter Andruck notwendig, weil sich der Silikonring druckabhängig verformt und sich die Fläche der Arbeitselektrode verändert. Zur Kontrolle des Anpressdrucks wird ein Kraftsensor (KD 45, ME-Meßsysteme) verwendet.

Die Kapillaren werden vor den Experimenten durch das Bestimmen des Kapillardurchmessers kalibriert. Dies geschieht bei definiertem Anpressdruck und über cyclische Voltammetrie an elektropoliertem Aluminium. Die potentiodynamische Oxidbildung an Aluminium erfolgt mit einem konstanten Schichtbildungsstrom von $250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. In Abhängigkeit von der benetzten Fläche ergibt sich daher eine Stromdichte, aus der der Kapillardurchmesser berechnet werden kann. Eine ausführlichere Beschreibung der Kalibration von Kapillaren findet man sowohl bei Moehring [128] als auch bei Rosenkranz [56]. Unter dem Anpressdruck bei dem die Kapillare kalibriert wurde, muss auch das Experiment stattfinden.

Die komplizierte Präparation der Kapillaren soll hier nicht erwähnt werden. Diese ist bereits bei Moehring und Rosenkranz [56, 128] hinlänglich beschrieben worden. Im Unterschied zu dem dort beschriebenen Verfahren wurde aus toxikologischen Gründen auf den Einsatz von Flußsäure verzichtet. Die Trennwand an der Spitze der Kapillare wurde stattdessen mit einer feinen Pinzette herausgebrochen.

Zur Erzeugung des Elektrolytflusses durch die Kapillare (und über die Oberfläche) wird eine Mikrozahnringpumpe mit einem maximalen Volumendurchsatz von $4,8 \text{ ml/s}$ eingesetzt. Der schnelle Elektrolytfluss gewährleistet, dass die Reaktionsprodukte zügig von der Oberfläche entfernt werden. Die Fließgeschwindigkeit hat damit einen starken Einfluss auf die Reaktion selbst. In der Literatur sind verschiedene Untersuchungen zu diesem Thema publiziert, die zum Teil auf Computersimulationen beruhen [96, 108, 133-135]. Diese Ergebnisse sind aber nur schwer mit den Bedingungen in der Kapillare vergleichbar, weil die Kapillargeometrie starke Turbulenzen hervorrufen kann. Rosenkranz zeigt in seiner Arbeit Simulationen zu den hydrodynamischen Verhältnissen in der Kapillare [56, 136]. Es kann durch die Turbulenzen einerseits zu einem inhomogenen Metallabtrag kommen, andererseits führen die Turbulenzen tendenziell zu einem schnelleren Metallabtrag, da die Diffusionsschichten an der Arbeitselektrode kleiner sind als bei laminaren Strömungen ohne Turbulenzen. Die Kapillargeometrie sollte daher in den Ergebnissen berücksichtigt und diskutiert werden.

3.5 UV/Vis-Spektroskopie

Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte in dieser Arbeit häufig über die UV/Vis-Spektroskopie. Der Vorteil dieser Methode ist, dass auch sehr geringe Mengen der Reaktionsprodukte, i. d. R. Metallionen quantitativ erfasst werden können. Die Methodik soll hier deshalb kurz erläutert werden. Ausführliche Informationen findet man in den Lehrbüchern der Spektroskopie [137-141].

Die Grundlage der UV/Vis-Spektroskopie ist die Anregung von Elektronen (meist Valenzelektronen) eines Moleküls durch elektromagnetische Strahlung im Bereich des sichtbaren (Vis, von *engl.* visible) und ultravioletten (UV) Lichts. Abb. 8 veranschaulicht diese Bereiche der elektromagnetischen Strahlung.

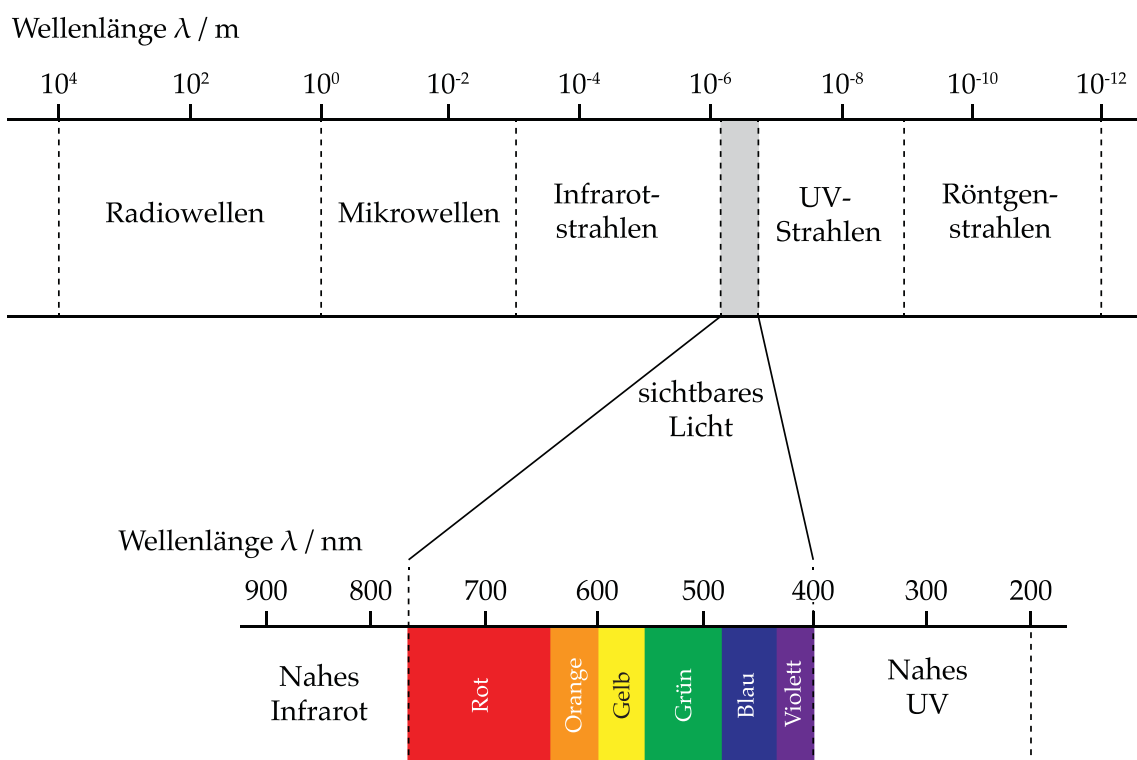


Abb. 8: Bereich des sichtbaren und ultravioletten Lichts im elektromagnetischen Spektrum. In der UV/Vis-Spektroskopie werden Wellenlängen von ca. 900 – 180 nm untersucht (nahes Infrarot bis nahes UV). Zeichnung modifiziert nach Otto [142].

Durch die Absorption von Licht geeigneter Frequenz ν gelangt ein Molekül in einen elektronisch angeregten Zustand. Die Anregung erfolgt also aus dem Singulett-Grundzustand S_0 in die höheren Singulett-Zustände S_1 , S_2 , usw. Dieser Vorgang ist extrem schnell und dauert nur wenige fs (Femtosekunde, 10^{-15} s). Der angeregte

Zustand S_n ist energetisch ungünstig; Das System ist bestrebt in den Grundzustand (S_0) zurückzukehren. Eine Rückkehr zum Grundzustand ist nur aus dem ersten angeregten Zustand S_1 möglich. Dazu gibt es verschiedene Möglichkeiten, die im Termschema nach Jablonski [143, 144] in Abb. 9 zusammengefasst dargestellt sind.

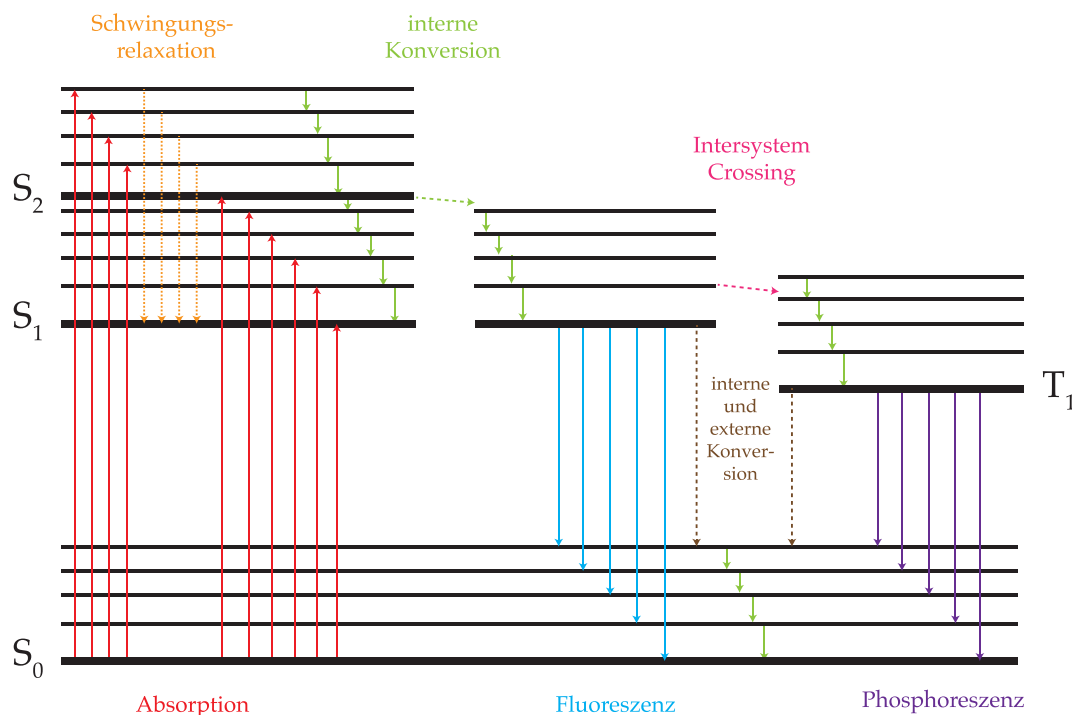


Abb. 9: Termschema nach Jablonski. Die Rückkehr in den Grundzustand S_0 aus den angeregten Zuständen (S_1 , S_2 und T_1) ist über die verschiedenen, dargestellten Wege möglich. Zeichnung (erweitert und überarbeitet) nach Otto [142].

Die Energieabgabe verläuft in den häufigsten Fällen strahlungslos. Dissipative Prozesse bei gleichem Elektronenzustand heißen Schwingungsrelaxation (von *engl.* vibrational relaxation). Dies tritt bei Kollision mit anderen Molekülen (z. B. Lösemittelmolekülen) auf. Im Gegensatz dazu ändert sich bei der internen Konversion⁶ unter Abgabe von Energie (von *engl.* internal conversion) der elektronische Zustand. Diese Übergänge sind sehr wahrscheinlich, weil viele Elektronenzustände sich energetisch sehr ähnlich sind. Erfolgen diese Übergänge durch Stöße mit anderen Molekülen (z. B. Lösemittelmolekülen) wird der Prozess externe Konversion genannt.

⁶ In der deutschsprachigen Literatur wird der Prozess z. T. auch als interne bzw. innere Umwandlung bezeichnet.

Verläuft der Übergang in einen anderen elektronischen Zustand unter Spinumkehr des Elektrons wird dies als Intersystem Crossing bezeichnet. Formal sind Prozesse unter Spinumkehr quantenphysikalisch verboten [145, 146], können aufgrund von Spin-Bahn-Kopplungen dennoch stattfinden, wenn auch sehr langsam und, in Abhängigkeit von der Größe des Moleküls⁷, mit geringer Intensität.

Strahlende Desaktivierung geschieht unter Aussendung von Licht (Luminiszenz). Der Übergang vom niedrigsten angeregten Zustand S_1 in den Grundzustand S_0 wird als Fluoreszenz bezeichnet (s. Abb. 9). Die Dauer des Übergangs ist im Bereich von wenigen μs bis ns, so dass die Fluoreszenz nur beobachtet werden kann solange eine Anregung stattfindet. Aus dem Termschema kann entnommen werden, dass die Energie der Fluoreszenzübergänge geringer ist als die der Absorptionsübergänge. Daher sind die Emissionsspektren zu den Absorptionsspektren zu längeren Wellenlängen verschoben (siehe Kapitel 4.1.3).

Phosphoreszenz ist die emittierte Strahlung durch den Übergang vom Triplett-Zustand T_1 in den Grundzustand S_0 . Dazu ist ein vorheriges Intersystem Crossing notwendig. Die Phosphoreszenz ist ebenfalls mit einer elektronischen Spinumkehr verbunden. In Analogie zum Intersystem Crossing ist die Lebensdauer der Phosphoreszenz deutlich größer und im Bereich von ms bis vielen s. Phosphoreszierende Stoffe leuchten also häufig auch nach Abschalten der Anregungsquelle weiter.

3.5.1 Quantitative Analyse mittels UV/Vis-Spektroskopie

Die Grundlage zur Nutzung der UV/Vis-Spektroskopie zur quantitativen Analyse ist die mathematische Gesetzmäßigkeit der Abschwächung der Intensität eines Lichtstrahls beim Durchgang durch ein (wässriges) Medium. Dies beruht auf den Untersuchungen von Bouguer, Lambert und Beer und wird heutzutage allgemein als Lambert-Beersches-Gesetz bezeichnet [147]:

$$E_\lambda = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (15)$$

Dabei sind E_λ die Extinktion der Lösung, ε_λ der molare dekadische Extinktionskoeffizient, c die Konzentration des absorbierenden Stoffes, d die

⁷Die Spin-Bahn-Kopplung nimmt zu, je größer ein Atom ist. Folglich werden Prozesse unter Spinumkehr wahrscheinlicher, wenn z. B. Schwermetallatome eingebaut werden.

Schichtdicke der Küvette, I_0 die Intensität des abgegeben Strahlung und I die Intensität nach Durchlaufen des untersuchten Mediums. Der molare dekadische Extinktionskoeffizient ist stoffspezifisch und abhängig von der Wellenlänge des einstrahlenden Lichtes.

Ein typisches Extinktionsspektrum einer Substanz besteht aus der Auftragung der Extinktion über die Wellenlänge in nm.

Nach vorheriger Kalibrierung mit Extinktionen (auch Absorption bzw. A genannt) von Lösungen bekannter Konzentrationen, können unbekannt Konzentrationen anhand der Extinktion über die Eichkurve bestimmt werden. Das Lambert-Beersche-Gesetz gilt aber nur für verdünnte Lösungen mit Konzentrationen bis ca. $c = 0,01$ mol/l. Bei höheren Konzentrationen treten intermolekulare Wechselwirkungen auf, die zu einer Änderung des Extinktionskoeffizient führen. Dadurch sind Konzentration und Extinktion nicht mehr direkt proportional zueinander.

Zur Bestimmung von I_0 wird vor der Aufnahme der eigentlichen Spektren ein sog. Untergrundspektrum aufgenommen. Dabei wird die Lösung ohne Farbstoff gemessen. Die nachfolgenden Messungen sind in derselben Küvette zu verwenden.

Die UV/Vis-Spektren in dieser Arbeit wurden an zwei verschiedenen Geräten aufgenommen. Bei sehr schnellen Farbreaktionen wie der Bildung des Phenanthrolin-Komplexes von Eisen, konnte die spektroskopische Bestimmung direkt nach dem Auslass der Mikrokapillarzelle (siehe Kapitel 3.4) erfolgen und in den elektrochemischen Aufbau integriert werden. Die Messung erfolgte also simultan mit den ECM-Experimenten. Dazu wurde ein UV/Vis-Spektrometer der Fa. StellarNet (EPP2000C) verwendet. Es hat den Vorteil, dass damit sehr schnelle Messungen möglich sind, weil im Gegensatz zu klassischen Spektrometern alle Wellenlängen gleichzeitig analysiert werden [56].

Zur kontinuierlichen Analyse der Farbreaktion der Reaktionsprodukte während des ECM, wurden verschiedene Durchflussküvetten aus Quarzglas und PMMA verwendet (s. Tab. 7).

Tab. 7: Liste der verwendeten Durchflussküvetten

Hersteller	Material	Schichtdicke	Messbereich	Volumen
Hellma	Quarzglas	10 mm	200 – 2500 nm	80 μ l
Hellma	Quarzglas	5 mm	200 – 2500 nm	375 μ l
Hellma	Quarzglas	2 mm	200 – 2500 nm	80 μ l
K. Rataj	PMMA	1 mm	300 – 800 nm	ca. 200 μ l

Einige Farbreaktion benötigten mehr Zeit, sodass eine direkt nachgeschaltete Analyse in der ECM-Apparatur nicht möglich war. In diesen Fällen wurde ein UV/Vis-Spektrometer von Varian (Cary 300) eingesetzt. Die Küvette aus Quarzglas von Hellma hatte eine Schichtdicke von 10 mm und ein Volumen von 4 ml.

3.6 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

In dieser Arbeit konnten Kupfer (Cu) und Magnesium (Mg) nicht mittels der UV/Vis-Spektroskopie quantitativ bestimmt werden. Durch die hohe Konzentration an Natriumnitrat war die Bestimmung mit den metallspezifischen Farbstoffen (siehe Kapitel 4.2) nicht möglich. Zur quantitativen Analyse wurde deshalb die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) benutzt. Die Messungen selbst wurden freundlicherweise von Fr. A. Ricken am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie (Lehrstuhl I) an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf übernommen.

Die Grundlagen der Atomspektroskopie und die experimentelle Technik sollen hier kurz vorgestellt werden. Für weitergehende Informationen sei auf die entsprechenden Lehrbücher und Monographien, z. B. [148-155], verwiesen.

3.6.1 Grundlagen der Atomspektroskopie

Im Gegensatz zur UV/Vis-Spektroskopie, die auf der Absorption von Molekülen und Komplexen basiert, wird in der Atomspektroskopie die Absorption von Atomen untersucht. Es gibt eine Reihe möglicher atomspektroskopischer Methoden, u. a. die Atomemissionsspektroskopie (AES), die Atomfluoreszenzspektroskopie (AFS) und die bereits erwähnte Atomabsorptionsspektroskopie (AAS).

Zum Verständnis sind Kenntnisse des Atombaus erforderlich, die hier nicht beschrieben werden. Informationen zum Atombau sind in jedem Lehrbuch allgemeiner und anorganischer Chemie zu finden, z. B. in [156, 157].

In der Atomspektroskopie werden die Atome, analog zu den Molekülen bei der UV/Vis-Spektroskopie, in Zustände höherer Energie angeregt. Durch Wärmezufuhr (AES) oder durch elektromagnetische Strahlung (AAS, AFS) werden Elektronen der äußeren Schalen (Valenzelektronen) in höhere Energieniveaus gehoben, das Atom ist im elektronisch angeregten Zustand (vgl. Molekülspektren in Kapitel 3.5). Die Übergänge vom Grundzustand in die verschiedenen angeregten Zustände *et vice versa* sind für jedes Element nur bei bestimmten Wellenlängen im Bereich des sichtbaren Lichts möglich [158], d. h. die resultierenden Atomspektren sind elementspezifisch. Im Atomspektrum sind die Übergänge zwischen den verschiedenen elektronischen Zuständen des Elements als Spektrallinien dargestellt. Beobachtet man nur die Anregung zu angeregten Zuständen durch optische Strahlung entsteht ein elementtypisches Absorptionsspektrum (s. Abb. 10).

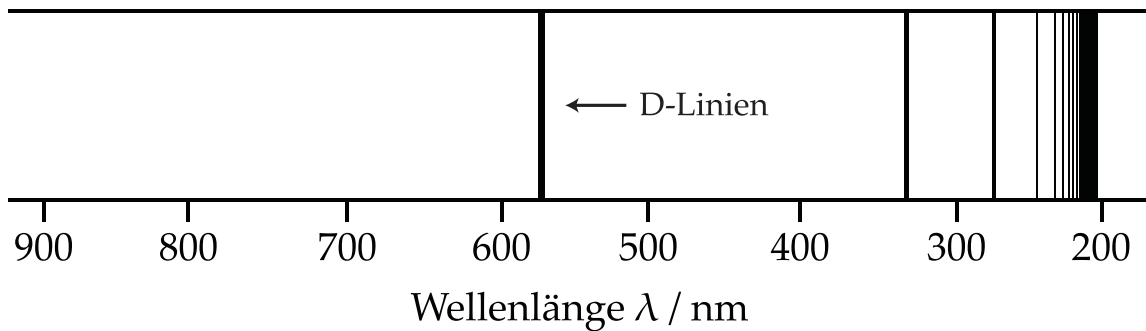


Abb. 10: Absorptionsspektrum des Natriums. Die einzelnen Linien zeigen die verschiedenen spezifischen Übergänge von Elektronen in höhere Energieniveaus. Die wichtigste Spektrallinie (D-Linie) des Natriums besteht aus zwei verschiedenen Spektrallinien, die energetisch sehr nahe beieinander liegen (Dublett). Diese Linie zeigt die Übergänge, sog. Resonanzübergänge vom Grundzustand $3^2S_{1/2}$ zu den angeregten Zuständen $3^2P_{1/2}$ (bei 589,59 nm) und $3^2P_{3/2}$ (bei 588,97 nm). Dies sind die ersten angeregten Zustände und die Übergänge besitzen daher eine hohe Intensität. Nach [148].

In der experimentellen Technik wird jeweils nur eine wichtige Spektrallinie eines Elements analysiert. Die Auswahl des zu untersuchenden Übergangs hängt z. T. vom Medium oder von der Gegenwart anderer Elemente ab. Die wichtigsten Daten der untersuchten Metalle Kupfer und Magnesium sind in Tab. 8 aufgelistet.

Tab. 8: Liste der wichtigsten Daten zur Atomspektroskopie von Kupfer und Magnesium

	Kupfer [159-161]	Magnesium [162, 163]
untersuchte Spektrallinie	324,8 nm	285,2 nm
Übergang	$4s^2S_{1/2} \rightarrow 4p^2P_{3/2}$	$3s^2^1S_0 \rightarrow 3s^13p^1^1P_1$
möglicher Messbereich	linear bis ca. 4 ppm, Kalibr. von 1 - 5 ppm	linear bis ca. 0,5 ppm, Kalibr. von 0,01 - 1 ppm
Spaltbreite	0,7 nm	0,7 nm
Störungen durch andere Elemente [164]	-	Al (sehr gering)

3.6.2 Experimentelle Technik der Atomabsorptionsspektroskopie

Ein Atomabsorptionsspektrometer besteht grundsätzlich aus den folgenden funktionellen Einheiten (siehe Abb. 11):

- Primärstrahlungsquelle (meist Hohlkathodenlampe)
- Atomisierungseinheit
- Monochromator (optional) und Detektor
- Auswerte- und Steuereinheit (PC)

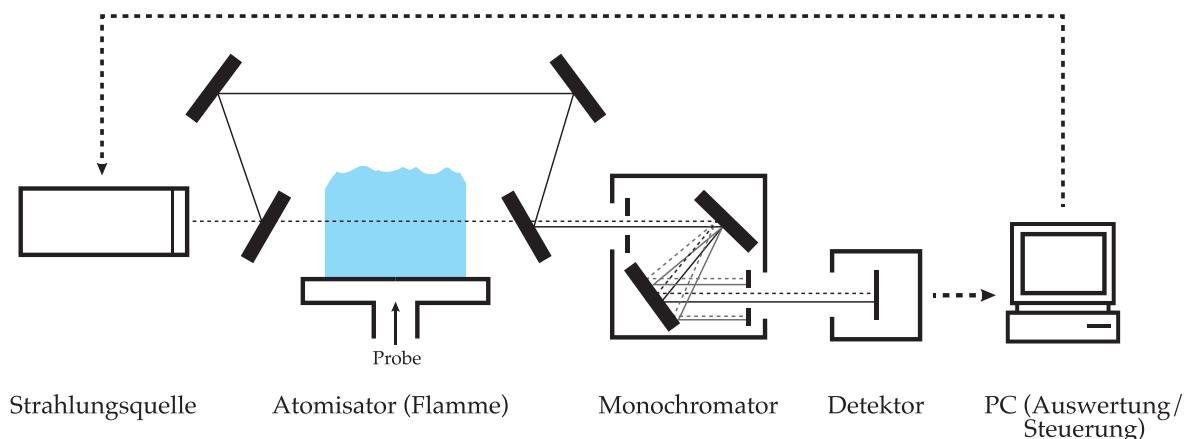


Abb. 11: Schema eines Atomabsorptionsspektrometers (Zweistrahlspektrometer). Der Primärstrahl wird durch semipermeable Spiegel aufgespalten. Ein Strahl (gestrichelte Linie) geht durch die Probe, der andere dient als Referenz (I_0). Der Monochromator spaltet das Licht nach den einzelnen Wellenlängen auf, sodass nur die für das zu untersuchende Element spezifische Licht zum Detektor gelangt. Werden als Strahlungsquelle elementspezifische schmalbandige Lampen verwendet, wird kein Monochromator benötigt. Der Detektor ist meist ein Photomultiplier [165, 166], in den letzten Jahren werden aber auch sog. solid state detectors immer häufiger eingesetzt [167, 168]. Der PC dient sowohl der Messdatenerfassung und -auswertung als auch der Steuerung des Spektrometers. Die Zeichnung basiert auf einer Grafik aus [148].

Zur Atomisierung bzw. Verflüchtigung der Proben gibt es verschiedene Techniken. Die spektroskopischen Messungen in dieser Arbeit wurden mittels der Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie (F-AAS) durchgeführt. Die Methodik soll hier kurz erläutert werden. Weitere Techniken der AAS sind z. B. die Graphitrohr-AAS (GF-AAS, engl. graphite furnace atomic absorption spectroscopy) oder die Kaltdampftechnik (CV-AAS, engl. cold vapour atomic absorption spectroscopy). Umfangreichere Informationen zu diesen Techniken geben beispielsweise Welz [148] oder Haswell [169].

Die Aufgabe der Atomisierung ist die Erzeugung möglichst vieler freier Atome im Grundzustand. Bei der Flammen-AAS können nur (wässrige) Lösungen untersucht werden, die zunächst von einem Zerstäuber in ein feines Aerosol (Dispersion aus flüssigen Schwebeteilchen in Gas) überführt werden. Das Aerosol wird in die Flamme eingebracht, wo die Lösung sowohl verdampft als auch die Probe atomisiert wird. Dazu muss in der Flamme eine hohe Temperatur vorherrschen. Das gebräuchlichste Gasgemisch besteht aus Luft und Acetylen und erzeugt eine maximale Flammentemperatur von 2250°C [148]. Dieses Gasgemisch kann zahlreiche Elemente atomisieren und zeigt nur eine geringe Eigenabsorption.

Die quantitative Analytik bei der Atomabsorptionsspektroskopie erfolgt analog zur UV/Vis-Spektroskopie anhand der Schwächung eines Lichtstrahls durch Absorption beim Durchgang durch das Medium. Die Auswertung erfolgt daher anhand des Lambert-Beerschen-Gesetzes (s. Gl. 15 in Kapitel 3.5). Über eine vorherige Eichkurve mit Extinktionen aus Standard-Lösungen kann die Konzentration eines Elements in einer Probenlösung bestimmt werden.

Für die AAS-Messungen wurden das Spektrometer AAnalyst 100 von PerkinElmer benutzt. Einige wichtige Daten zu diesem Spektrometer sind in Tab. 9 aufgelistet.

Tab. 9: ausgewählte technische Daten zum verwendeten Spektrometer

PerkinElmer AAnalyst 100	
Methode	Flammen-AAS
Brenner/ Mischkammer	Titan-Brennkopf (Einschlitz, 10 cm) / korrosionsbeständige Kunststoffmischkammer
Monochromator	Littrow-Gittermonochromator Brennweite: 274 nm Wellenlängenbereich: 189 – 860 nm
Brenngas	Acetylen/ Luft Temperatur: 2125 – 2400°C entw. Wärmemenge: 50 – 100 kcal/min
Lichtquelle	Hohlkathodenlampe Typ: Lumina/ Intensitron
Software	AA WinLab, Version 2.61

4 Experimente und Auswertung

In dieser Arbeit wurde das anodische Verhalten verschiedener Metalle, Legierungen und intermetallischer Phasen unter z. T. sehr hohen Stromdichten untersucht. Es sollen zunächst die reinen Metalle diskutiert werden, um auf Basis dessen das elektrochemische Verhalten der Legierungen und intermetallischen Phasen zu interpretieren.

4.1 Aluminium

Aluminium wird industriell hauptsächlich als Konstruktionswerkstoff z. B. im Automobil- und Flugzeugbau und in der Elektrotechnik sowie Elektronik, z. B. in Elektrolytkondensatoren verwendet [5]. Aluminium wird nicht nur elektrochemisch hergestellt, ein technisch wichtiges, elektrochemisches Verfahren ist das Eloxal-Verfahren [170, 171], wobei die Oberfläche mit einer mehrere 10 μm dicken Oxidschicht bedeckt wird, die einerseits vor Korrosion schützt und andererseits zur Veredlung verwendet wird (z. B. durch Einfärben). Zum Prozess der elektrochemischen Oxidbildung auf Aluminium existiert, wie eingangs dieser Arbeit bereits erwähnt, eine große Menge an Publikationen. Einen guten Überblick über die Literatur zu diesem Thema bietet Lohrengel [5].

Der größte Teil der industriellen Bearbeitung und Fertigung von Aluminium-Werkstücken wird durch Walzen (Bleche) und Strangziehen (Profile) sowie mit klassischen, zerspanenden Methoden durchgeführt. Als nicht zerspanendes (elektrochemisches) Verfahren zur Metallbearbeitung ist vor allem das Electrical Discharge Machining (EDM) von technischer Bedeutung [172].

4.1.1 Die elektrochemische Metallbearbeitung von Aluminium

Die rein elektrochemische Metallbearbeitung von Werkstücken hat beim Aluminium eine relativ geringe technische Bedeutung. Ein Einsatzgebiet ist das z. B. das elektrochemische Entgraten von Aluminium-Werkstücken nach der mechanischen Bearbeitung [173]. Das elektrochemische Entgraten ist eine Variante des ECM-Verfahrens und beruht auf dem gleichen Prinzip, der anodischen Metallauflösung unter hohen Stromdichten, zur Entfernung sog. Grate, also z. B. scharfen Kanten.

In der Literatur sind einige allgemeine Untersuchungen zur anodischen Auflösung von Aluminium publiziert. Die teils theoretischen Untersuchungen bezogen sich dabei auf unterschiedliche Elektrolyte, wie z. B. NaCl-Lösungen [174, 175], NaOH- bzw. allgemein alkalische Lösungen [176, 177] oder auch organische Lösungen [178], sowie die anodische Auflösung von Aluminium-Legierungen [179]. Eine Übertragung der Ergebnisse auf den ECM-Prozess ist schwierig, weil nicht unter den spezifischen Bedingungen, wie z. B. unter hohen Stromdichten gearbeitet wurde.

Spezielle Untersuchungen zum ECM an Aluminium befassten sich z. B. mit der Elektrolytzusammensetzung [180], den Oberflächenfilmen [181] und Verhalten von verschiedenen Aluminiumlegierungen [182-189] während des ECM. Experimente zur Kinetik und dem Mechanismus des ECM an reinem Aluminium wurden an rotierenden Scheibenelektroden durchgeführt [190-192]. Eine Übertragung auf den ECM-Prozess ist aufgrund der Unterschiede in den Elektrolytströmungsverhältnissen zumindest fraglich.

Daneben gibt es einige Publikationen im Hinblick auf die Methodik des ECM [193, 194] und die allgemeine Prozessoptimierung. Bannard *et al.* [195] untersuchten beispielsweise verschiedene Elektrolyte im Hinblick auf die nach dem Prozess entstehende Oberflächentopologie. Untersuchungen zu sehr speziellen Techniken wie dem laserunterstützten Electrochemical Machining von Aluminium [196, 197] oder dem ECM an Metallmatrix-Verbundwerkstoffen (MMC, *engl.* metal matrix composites) auf Basis von Aluminium [198, 199] seien ebenso erwähnt, haben für diese Arbeit aber keine Relevanz.

Eine wissenschaftliche Kontroverse entstand bezüglich des Auftretens von monovalenten Aluminium-Kationen. Das Auftreten niedervalenter Kationen (Al^+) wurden sowohl bei oxidischen Deckschichten (dazu siehe Lohregel [5]) als auch bei der anodischen Auflösung diskutiert. Diese Annahme geht auf Wöhler und Buff [200] zurück, die im Jahr 1857 monovalente Kationen bei der anodischen Auflösung von Aluminium postulierten. Eine wenig beachtete Untersuchung von Norden [201] konnte dies, durch den Nachweis von metallischem Aluminium im Oxid, bereits 1899 widerlegen. Untersuchungen von Saito *et al.* [202] an Aluminiumoxiden kamen ca. 94 Jahre später zu dem gleichen Ergebnis.

Trotz der fehlenden experimentellen Bestätigung werden monovalente Kationen bei der anodischen Auflösung und beim ECM z. T. weiterhin angenommen [203-205]. Dies soll erklären, warum die Menge an aufgelöstem Metall unter bestimmten

Bedingungen die nach dem Faraday'schen Gesetz berechnete Menge überschreitet. Dieser Effekt kann aber auch mit einer zusätzlichen chemischen Auflösung [206] zusammenhängen, die aufgrund der Sauerstoffentwicklung beim ECM durch ein Ansäuern der Oberfläche erfolgen könnte. Eine weitere Erklärung geben Marsh und Schaschl [207] über das zusätzliche Abtragen von metallischen Clustern aus z. T. nur wenigen Atomen (Chunk-Effekt) während der anodischen Auflösung.

4.1.2 Quantitativer Nachweis von Aluminium

Die Bestimmung der Stromausbeute und des Mechanismus des ECM kann nur durch eine Analyse der Reaktionsprodukte erfolgen. Der quantitative Nachweis von Aluminium gelingt in der Regel über die spezifische Färbung von Aluminium-Komplexen anhand der UV/Vis-Spektroskopie. In der Literatur sind einige Reagenzien beschrieben, die spektrophotometrisch eine quantitative Analytik des Aluminiums ermöglichen. Zu den experimentell wichtigsten Reagenzien für Aluminium gehören 8-Hydroxychinolin [208-212], Aluminon (Aurintricarboxylat) [213-217], Alizarin S (Na-Salz) [218-221], Chromazurol-S [222-224], Stilbazo [225-227], Eriochromcyanin R [228-231] und Morin [232-238]. Es gibt viele weitere Reagenzien zur Analyse des Aluminiums, die an dieser Stelle nicht erwähnt werden sollen. Einen Überblick gibt z. B. das Nachschlagewerk von Onishi [239].

Tab. 10: Liste möglicher Reagenzien zur quantitativen Bestimmung von Aluminium [213, 240-242], mit einigen spezifischen Angaben zum spektrophotometrischen Nachweis. Die Elemente mit der deutlichsten Störung des Nachweises sind unterstrichen.

Reagenz	linearer Bereich der Al ³⁺ Konz.	pH-Wert (optimal)	Wellenlänge/Absorption	Lösungsmittel	Störungen
8-Hydroxychinolin	bis ca. 1 mg/l	5,0	390 nm	Chloroform	<u>Fe</u> , Co, Ti u. a.
Aluminon	bis ca. 0,5 mg/l	4,0 – 8,0	532 nm	Wasser	<u>Fe</u> , Ti, Cr u. a.
Alizarin S	bis ca 0,5 mg/l	3,6 – 4,5	490 nm	Wasser	<u>Fe</u> , Cr u. a.
Chromazurol S	bis ca. 1,2 mg/l	4,0 – 6,6	568 nm	Wasser/Ethanol	<u>Fe (III)</u> , Ti, Cu u. a.
Stilbazo	bis ca. 0,8 mg/l	5,6	500 nm	Wasser	<u>Cr (III)</u> , Fe, Ti u. a.
Eriochromcyanin R	bis ca. 0,8 mg/l	4,5 – 6,0	535 nm	Wasser	<u>Fe</u> , Ti (IV), Cu u. a.
Morin	bis ca. 1,2 mg/l	3,0 – 6,0	420 nm	Wasser/Ethanol	<u>Cu</u> , Fe u. a.

Die quantitative Analytik nach dem ECM stellt bestimmte Anforderungen an die Nachweismethode und an das zu verwendende Reagenz:

- Die Analytik muss trotz der hohen Konzentrationen an NaNO_3 bzw. NaCl erfolgen können.
- Der Nachweis muss im Bereich der vorhandenen kleinen Produktkonzentrationen (ca. $10^{-3} - 10^{-4}$ mol/l) möglich sein.
- Die Basis für die Nachweismethode sollten wässrige Lösungen oder Gemische sein, d. h. Nachweise in organischen Lösungen werden ausgeschlossen.
- Der optimale pH-Wert sollte annähernd im neutralen Bereich sein oder mit geeigneten Pufferlösungen zügig eingestellt werden können.
- Die für den Nachweis optimale Temperatur sollte bei etwa 20 - 25°C liegen und die Abweichungen von der Kalibrierkurve (bei Änderung der Temperatur um wenige Grad) sehr klein sein.
- Störungen durch andere Metallionen sollten im besten Falle nicht vorliegen oder verschwindend gering sein. Bei stärkeren Störungen sollten einfache Methoden zur Maskierung der störenden Spezies angewendet werden können.
- Die Farbreaktion sollte möglichst schnell erfolgen um den Nachweis schon während des Experiments oder direkt im Anschluss durchführen zu können.
- Der Nachweis sollte ohne aufwendige Verfahren wie z. B. das Ausschütteln oder das Aufkochen der Lösung stattfinden können.

Aufgrund dieser Anforderungen ließ sich die Anzahl der möglichen Reagenzien für den Nachweis von Aluminium deutlich reduzieren. Aluminon und Morin entsprachen am besten diesen Anforderungen.

Zur Analyse des Aluminiums mit Aluminon gibt es viele verschiedene Arbeitsvorschriften in der Literatur (siehe obige Quellenangaben). Die Aluminon-Methode erfordert leicht saure pH-Werte, sodass dazu ein Aluminonpuffer (s. Kapitel 3.1) hergestellt wurde, der sowohl für das saure Milieu sorgte als auch Aluminon selbst beinhaltet. Das Verfahren beruht auf der Vorschrift von Giebler [240]. Beim Ansetzen der Pufferlösung wurden entgegen der Vorschrift sowohl auf Benzoesäure als auch auf Gelatine verzichtet. Um eine einfache Nachweismethode

zu erhalten, wurde auch das in der Literatur häufig erwähnte Erhitzen der Probelösungen unterlassen.

Die Versuchsmessungen mit der Aluminon-Methode hatten folgenden Ablauf: 5 ml der Probe wurden zunächst mit 2 ml Aluminon-Pufferlösung vermischt und im Dunklen stengelassen. Die Extinktion wurde nach zwei Stunden bei einer Wellenlänge von 532 nm mit dem UV/Vis-Spektrometer gemessen. Die Kalibrierung über eine Verdünnungsreihe mit dem Aluminium-Standard zeigte befriedigende Ergebnisse. Im Bereich von ca. 10^{-4} mol/l folgt die Kurve annähernd dem Lambert-Beerschen-Gesetz (siehe Abb. 12) und ermöglicht somit den quantitativen Al-Nachweis in Nitrat- und Chlorid-Elektrolyten.

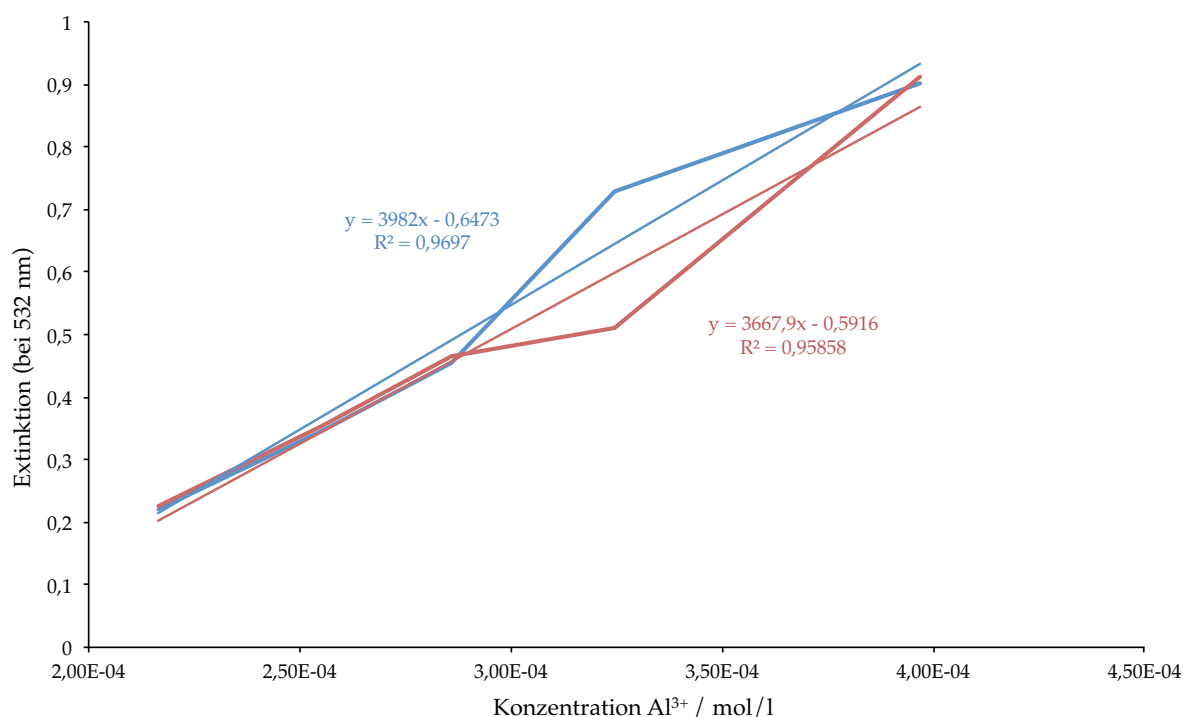


Abb. 12: Kalibrierkurve des Aluminium-Nachweises mit Aluminon. Die Extinktion bei einer Wellenlänge von 532 nm ist gegen die Konzentration der Al^{3+} -Ionen aufgetragen. Die blaue Kurve zeigt die gemessenen Extinktionen und die entsprechende Ausgleichsgerade. Für die rote Kurve wurde vom Autor eine zusätzliche Korrektur vorgenommen⁸.

Ein wesentliches Problem dieser Methode ist die lange Dauer (ca. 100 – 120 Minuten) bis zur Einstellung der maximalen Absorption, wie dies in Abb. 13 exemplarisch für eine bestimmte Al^{3+} -Konzentration gezeigt ist. Dies ist vermutlich auf die starke

⁸ Es wurde eine zusätzliche manuelle Untergrundkorrektur durchgeführt. Dabei wurde die Extinktion bei 650 nm (der Komplex absorbiert dort nicht) von den gemessenen Extinktionen bei 532 nm subtrahiert.

Vereinfachung der Arbeitsvorschrift zurückzuführen. Durch das (hier ausgelassene) Erhitzen der Probelösung wird die Reaktion der solvatisierten Aluminium-Ionen mit den Farbstoffmolekülen wahrscheinlich stark beschleunigt. Eine entsprechende Durchführung war aufgrund der Anforderungen an den Nachweis im Rahmen dieser Arbeit aber nicht umsetzbar. Daher wurde im weiteren Verlauf der Untersuchungen auf die Aluminon-Methode verzichtet.

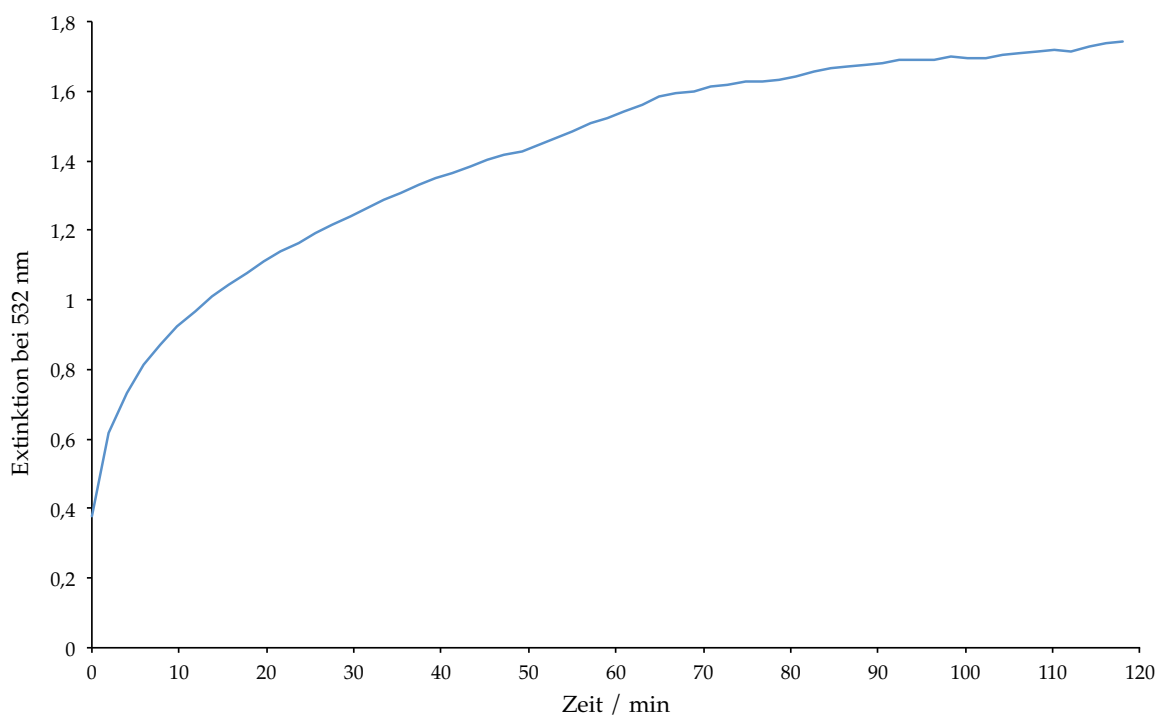


Abb. 13: Zeitabhängige Extinktion der Aluminon-Methode bei einer Al-Konzentration von $3,25 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Alle 2 Minuten wurde eine Messung durchgeführt (Ave. Time: 0,3 s).

Die Fluoreszenz des Aluminium-Morin-Komplexes ist bereits im 19. Jahrhundert von Goppelsroeder entdeckt worden [235]. Trotzdem ist die genaue Stöchiometrie des Komplexes bis heute nicht vollständig geklärt. Die Angaben im Bezug zum Verhältnis Aluminium : Morin variieren in der Literatur von 1 : 1 [243] über 1 : 2 [244] und 2 : 3 [238] bis hin zu 1 : 3 [236]. Neuere Untersuchungen von Gutierrez und Gehlen deuten aber an, dass die wahrscheinlichsten Stöchiometrien 1 : 1 (in Methanol) und 1 : 2 (in saurer Lösung) sind [245]. In der vorliegenden Arbeit wurde der Nachweis in einer Mischung aus Ethanol und Essigsäure durchgeführt. Es ist daher zu vermuten, dass beide Stöchiometrien in der Analyselösung vorliegen (siehe Abb. 14).

Die in der Literatur erwähnten Arbeitsvorschriften zum Morin-Nachweis waren aufgrund der spezifischen Anforderungen nicht anwendbar. Stattdessen wurden verschiedene Zusammensetzungen (Tab. 11) auf ihre Einsetzbarkeit als Nachweismethode hin getestet.

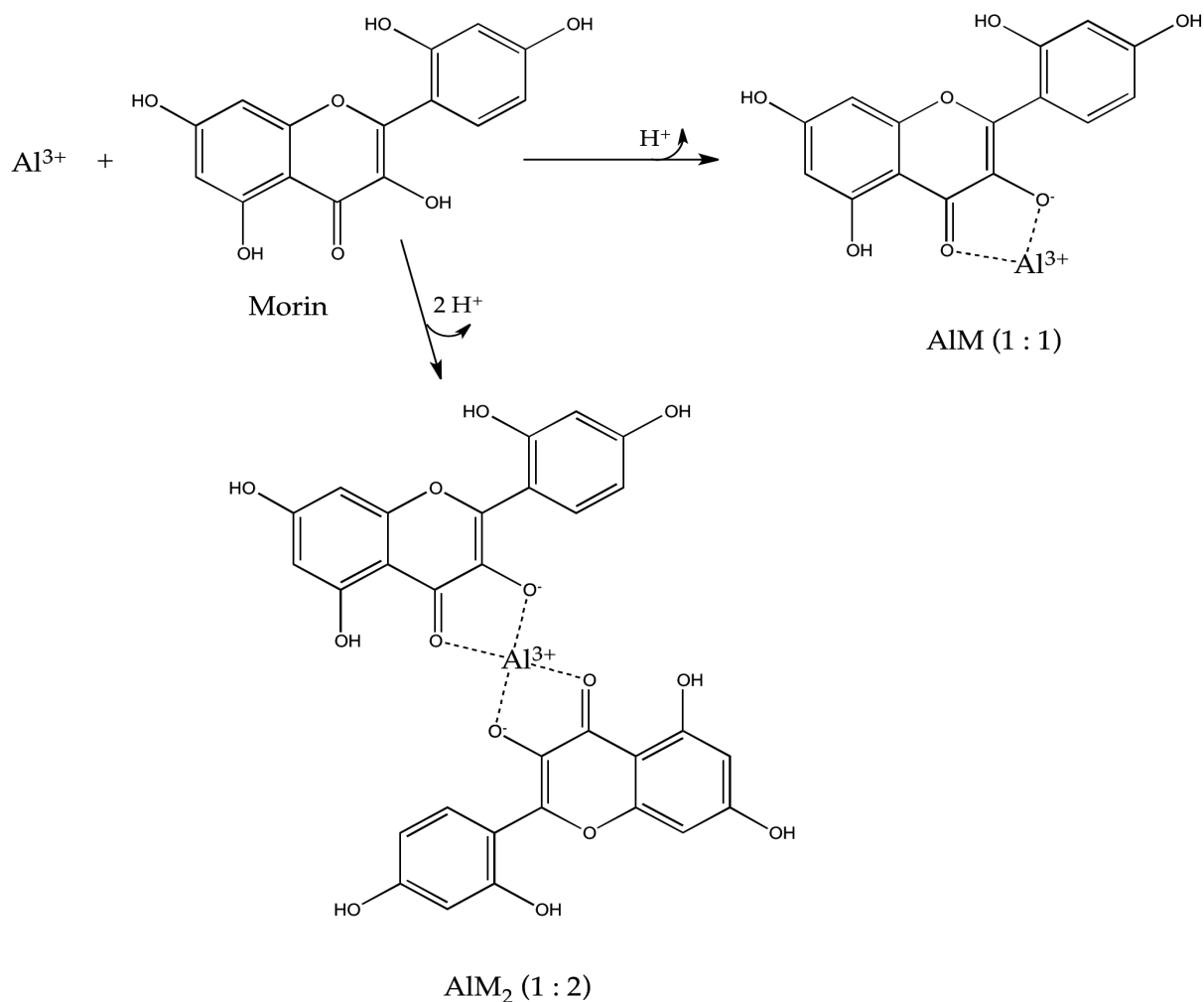


Abb. 14: Schema zur Bildung der Aluminium-Morin-Komplexe der allgemeinen Summenformel AlM (rechts oben) und AlM_2 (unten).

Die Methoden unterscheiden sich durch die unterschiedlichen Mischungsverhältnisse von Probenlösung (Elektrolyt nach ECM), Ethanol, Nitrat-Lösung, Morin-Lösung und Essigsäure.

Tab. 11: untersuchte Zusammensetzungen zum Morin-Nachweis

	Zusammensetzung
Methode 1	5 ml Probelösung, 2 ml Essigsäure, 3 ml Morin-Lösung
Methode 2	5 ml Probelösung, 1 ml Ethanol, 1 ml Essigsäure, 1 ml Morin-Lösung
Methode 3	1 ml Probelösung, 3 ml Nitrat-Lösung, 2 ml Essigsäure, 3 ml Morin-Lösung
Methode 4	5 ml Probelösung, 1 ml Ethanol, 1 ml Essigsäure, 2 ml Morin-Lösung
<u>Methode 5</u>	4 ml Probelösung, 1 ml Nitrat-Lösung, 2 ml Essigsäure, 3 ml Morin-Lösung

Mit allen Zusammensetzungen wurde der Nachweis über eine Verdünnungsreihe aus einem Aluminium-Standard kalibriert. Die resultierenden Kalibrierkurven sind in Abb. 15 aufgetragen.

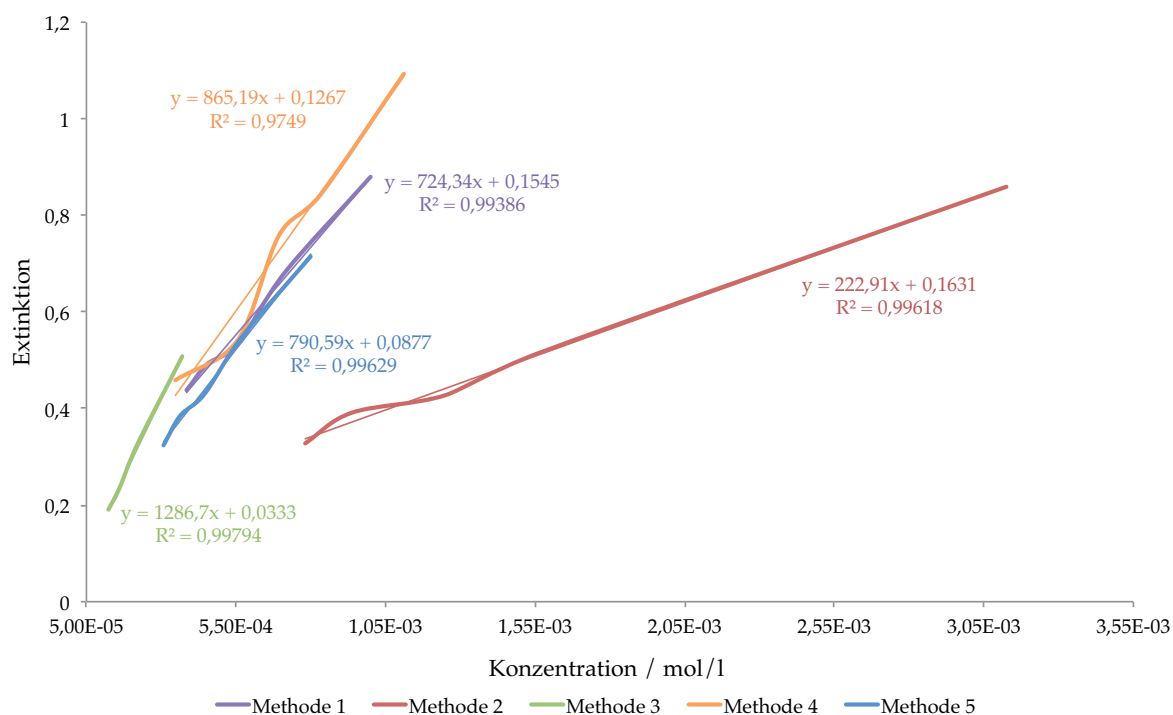


Abb. 15: Kalibriergeraden der verschiedenen getesteten Methoden durch Auftragung der Extinktion gegen die Konzentration der Al³⁺-Ionen. Zur späteren Aluminium-Bestimmung wurde Methode 5 verwendet (blaue Kurve).

Aufgrund der spezifischen Anforderungen an die Nachweismethode bezüglich der Konzentration und der einfachen Ausführung wurde Methode 5 zur quantitativen Bestimmung des Aluminiums benutzt. Der Ablauf eines typischen Experiments war

wie folgt: Während der ECM-Experimente wurde der Elektrolyt nach dem Durchlauf durch die Zelle in einem Gefäß aufgefangen und enthielt somit die gesamte Menge des aufgelösten Aluminiums. 4 ml dieser Probe wurden mit 1 ml Nitrat-Lösung und 2 ml Essigsäure vermischt. Danach wurden 3 ml Morin-Lösung hinzugefügt und die ganze Probelösung bis zur vollständigen Farbreaktion 20 Minuten stehengelassen. Dann wurde die Extinktion (E_{Probe}) bei 420 nm gemessen.

Über die Kalibrierungsgerade (siehe blaue Kurve in Abb. 15) kann die Aluminium-Konzentration nach Gl. 16 berechnet werden.

$$c_{\text{Al}^{3+}} = \frac{E_{\text{Probe}} - 0,0877}{790,59} \quad (16)$$

Zur Berechnung der zur Aluminiumpulverauflösung benötigten Ladung nach dem Faradayschen Gesetz muss zunächst die gesamte Masse an Aluminium im jeweiligen Probevolumen nach Gl. 17 bestimmt werden. Das Probevolumen V_{Probe} ist durch das erwähnte Auffangen des Elektrolyten in einem Gefäß einfach zu bestimmen.

$$m_{\text{Al}^{3+}}(\text{g}) = c_{\text{Al}^{3+}}(\text{mol/l}) \cdot V_{\text{Probe}}(\text{l}) \cdot M_{\text{Al}}(\text{g/mol}) \quad (17)$$

M_{Al} ist dabei die molare Masse des Aluminiums (26,98 g/mol). Die physikalischen Einheiten der einzelnen Größen sind blau eingefärbt.

Die für die Auflösung benötigte Ladung Q_{Al} ist dann aus dem Faradayschen Gesetz (Gl. 18) zu berechnen.

$$Q_{\text{Al}}(\text{C}) = \frac{m_{\text{Al}^{3+}}(\text{g}) \cdot z \cdot F(\text{C/mol})}{M_{\text{Al}}(\text{g/mol})} \quad (18)$$

Dabei ist z die Anzahl der ausgetauschten Elektronen (für Al: $z = 3$) und F die Faraday-Konstante.

Aus dem Wert für Q_{Al} ist der Anteil der Aluminiumpulverauflösung an der gesamten, während des Experiments geflossenen Ladung mittels Division $Q_{\text{Al}} / Q_{\text{gesamt}}$ zu berechnen (die Ladungsausbeute).

Neben der spektrophotometrischen Bestimmung der Masse des aufgelösten Aluminiums gibt es weitere Möglichkeiten. Die Masse kann gravimetrisch bestimmt werden indem die Aluminiumprobe vor und nach dem Experiment mit einer Präzisionswaage von Precisa gewogen wird.

Eine weitere Möglichkeit ist, die Masse $m_{Al^{3+}}$ anhand der entstandenen Löcher in der Aluminiumprobe (s. Schema in Abb. 16) zu berechnen. Die Löcher entsprechen ungefähr dem geometrischen Körper eines Kegelstumpfes. Über das Volumen des Kegelstumpfes (Gl. 20) ist mit der Dichte ρ_{Al} des Aluminiums die beim ECM aufgelöste Masse berechenbar (Gl. 19).

$$m_{Al^{3+}}(g) = V_{Kegelstumpf}(cm^3) \cdot \rho_{Al}(g/cm^3) \quad (19)$$

Dabei ist $V_{Kegelstumpf}$ definiert als:

$$V_{Kegelstumpf} = \frac{h \cdot \pi}{3} \cdot \left(\left(\frac{d_1}{2} \right)^2 + \frac{d_1 \cdot d_2}{4} + \left(\frac{d_2}{2} \right)^2 \right) \quad (20)$$

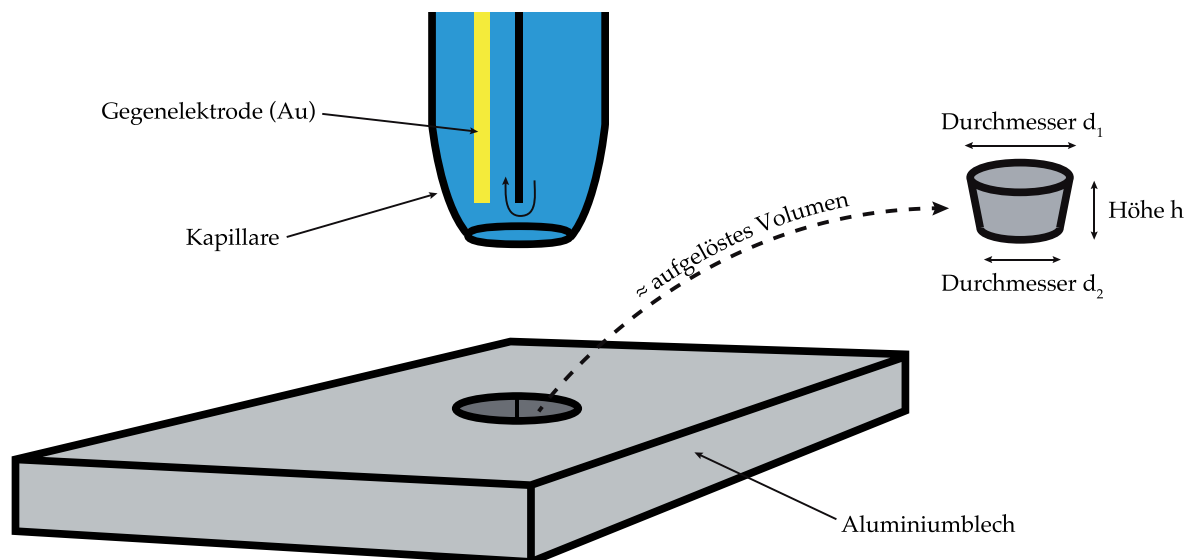


Abb. 16: Schema zur Bestimmung der Masse aus den entstandenen Löchern beim ECM mit der Mikrokapillarzelle. Das Loch entspricht in etwa einem Kegelstumpf, über dessen Volumen sich die Masse des aufgelösten Aluminiums berechnen lässt. Nach Rataj [246].

Die Durchmesser der Löcher nach dem ECM wurden mit einem Mikroskop bestimmt. Eine Beispielrechnung und die Ergebnisse der Experimente sind in Kapitel 4.1.4 zu finden.

4.1.3 Sauerstoffnachweis

Eine mögliche Nebenreaktion zur Metallauflösung während des ECM-Verfahrens ist die anodische Sauerstoffentwicklung. Um eine vollständige Beschreibung der Prozesse beim ECM zu ermöglichen bedarf es nicht nur des quantitativen

Metallnachweises sondern auch einer quantitativen Bestimmung des (möglicherweise) entstehenden Sauerstoffs.

Volumetrische Bestimmungen der Sauerstoffmengen wurden von Beginn an ausgeschlossen, da die unter den experimentellen Bedingungen entstehenden Sauerstoffmengen unter 20 μl liegen. Siehe dazu auch Walther [57], der den im Arbeitskreis verwendeten Sauerstoffnachweis entwickelte.

Für den Nachweis von gelöstem Sauerstoff in wässrigen Systemen gibt es eine Vielzahl von möglichen Methoden. Eine der ersten Publikationen zu diesem Thema ist von Winkler [247] und 1888 erschienen. Der Sauerstoff wird dabei indirekt über Iodometrie nachgewiesen. So oxidiert der gelöste Sauerstoff quantitativ Iodid (I^-) zu Iod (I_2). Die Iodmenge wird dann per Titration mit Thiosulfat bestimmt. Es gibt zahlreiche Publikationen zur Verbesserung der Winkler-Methode, z. B. [248-251]. Dennoch ist das Verfahren bei Anwesenheit von Salzen störungsanfällig [252, 253] und rein optische Messungen von Sauerstoffkonzentrationen unter 0,5 mg/l sind problematisch [254]. Zusätzlich zu diesen Problemen ist eine einfache Applikation in die elektrochemische Apparatur hier nicht möglich. Nachgeschaltete Messungen durch Auffangen des Elektrolyten hätten das Problem, dass sich Sauerstoff aus der Luft im Probevolumen lösen kann. Ein quantitativer Nachweis mit der Winkler-Methode ist daher aufgrund der Anforderungen an den Nachweis nicht möglich.

Eine spektrophotometrische Methode zum Sauerstoffnachweis wurde erstmals von Loomis publiziert [255, 256] und in der Folge weiterentwickelt [257, 258]. Die Sauerstoffmenge wird durch die Reaktion mit Indigocarmin im alkalischen pH-Bereich bestimmt. Partiiell oxidiertes Indigocarmin wird durch den gelösten Sauerstoff vollständig oxidiert und ändert dadurch seine Farbe. Die Absorption ist abhängig von der Sauerstoffkonzentration. Der Einsatz dieser Methode während der ECM-Experimente ist aufgrund von Störungen durch Metallionen wie Fe^{3+} und des alkalischen pH-Wertes nicht möglich.

Die technische Sauerstoffbestimmung in Lösung wird häufig amperometrisch durchgeführt. Eine Vielzahl von unterschiedlichen Anwendungen und Elektrodenmaterialien für dieses Verfahren sind publiziert, so z. B. in [252, 259-266]. Die Grundlage dafür ist die Detektion des elektrischen Stroms zur Reduktion von Sauerstoff an der Kathode bei konstantem Potential. In schnell fließenden Elektrolyten wie beim ECM sind amperometrische Messungen allerdings kaum möglich, da der Reduktionsstrom mit steigendem Elektrolytfluss ansteigt. Die

Methode beruht außerdem darauf, dass man die Anwesenheit anderer reduzierbarer Spezies wie Nitrat-Ionen ausschließt. Aufgrund dessen wurde in dieser Arbeit auf die amperometrische Sauerstoffbestimmung verzichtet.

Die in dieser Arbeit verwendete Methode beruht auf den Untersuchungen von Walther, der den Sauerstoffnachweis im Rahmen seiner Arbeit zum ECM an Ti-basierten Hartmetallen entwickelte. Die Methodik soll hier zwar kurz vorgestellt werden, für ausführlichere Informationen sei auf die Dissertation von Walther [57] verwiesen.

Das Messverfahren beruht auf der Fluoreszenzlöschung (auch *engl.* Quenching) durch Sauerstoff. Das Quenching erfolgt durch Desaktivierung der angeregten Fluorophor-Moleküle z. B. über Stöße mit dem anderen Molekülen (sog. Quencher). Dadurch nimmt die Intensität der Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Konzentration des Quenchers ab. Dies wird mathematisch durch die Stern-Volmer-Gleichung (Gl. 21) beschrieben:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{SV} \cdot [O_2] \quad (21)$$

Dabei ist F_0 die Intensität der Fluoreszenz ohne Quencher, F die Fluoreszenzintensität bei Anwesenheit eines Quenchers, K_{SV} die Stern-Volmer-Konstante und $[O_2]$ die Konzentration des Quenchers (hier: Sauerstoff).

Durch die Auftragung von F_0/F gegen $[O_2]$ ergibt sich ein linearer Zusammenhang.

In der Literatur ist eine Vielzahl geeigneter Moleküle und Molekülklassen zur Bestimmung von Sauerstoff durch Quenching publiziert. Die drei wichtigsten Molekülarten sind Pyren und Pyren-Derivate [267-269], Ruthenium(II)-Komplexe [270-274] und Platin(II)-Komplexe [275-277]. Die Moleküle werden dabei üblicherweise in eine Polymermatrix eingebunden, um zu verhindern, dass das fluoreszierende Molekül mit anderen Spezies reagiert. Der Nachteil ist, dass der Sauerstoff erst durch die Matrix diffundieren muss und sich daher eine Verzögerung des Quenchings von einigen Sekunden ergibt [278-282].

Die Verzögerung des Quenchings und die Verwendung einer Polymermatrix sind hinsichtlich der ECM-Untersuchungen nicht brauchbar. Walther [57] benutzte den fluoreszierenden Farbstoff (Fluorophor) daher direkt im Elektrolyten. Aufgrund der spektroskopischen Eigenschaften und der Wasserlöslichkeit entschied sich Walther für Dichlorotris(1,10-phenanthrolin)ruthenium(II). Die Struktur des Komplexes ist in

Abb. 17 dargestellt. Der Sauerstoffnachweis in dieser Arbeit wurde mit diesem Farbstoff in ähnlicher Weise durchgeführt.

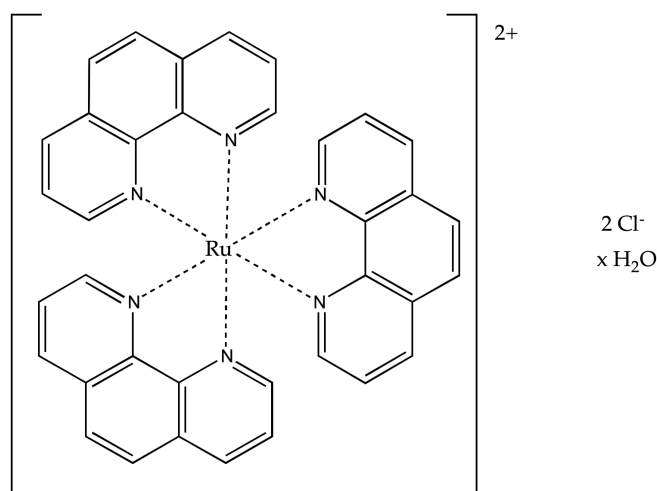


Abb. 17: Molekülstruktur von Dichlorotrakis(1,10-phenanthroline)ruthenium(II).

Das Lösen des Fluorophors im Elektrolyten kann dazu führen, dass Reaktionsprodukte die während des ECM entstehen, mit dem Fluorophor wechselwirken und den Sauerstoffnachweis stören. Versuche mit zu erwartenden Störelementen wie $\text{Fe}^{2+/3+}$ und theoretische Berechnungen der Komplexbildungsenergien des Phenanthrolins mit verschiedenen Schwermetallen zeigten jedoch, dass Störungen unter den ECM-typischen Bedingungen nicht zu erwarten oder verschwindend gering sind [57].

Das Anregungsspektrum und das Emissionsspektrum des verwendeten Fluorophors sind in Abb. 18 gezeigt. Eine Anregung des Komplexes ist im Bereich von 350 – ca. 500 nm möglich. Die Emission des Fluoreszenzlichts erfolgt zwischen 550 und 675 nm. Die Differenz bzw. Verschiebung zwischen den Maxima der Anregung und der Emission wird als Stokes-Shift bezeichnet. Der vergleichsweise große Stokes-Shift von ca. 150 nm ist hier von Vorteil, weil keine optischen Filter benötigt werden um Anregung und Emission zu separieren [57]. Die allgemeinen spektroskopischen Daten des Fluorophors sind in Tab. 12 zusammengefasst. Die Lebensdauer τ des angeregten Zustands ist klein genug (1 μs) um diese unter den experimentellen Bedingungen zu vernachlässigen.

Tab. 12: Spektroskopische Daten von Tris(1,10-phenanthrolin)ruthenium(II) nach Paaschen [283]. Die Daten wurden den eigenen Untersuchungen entsprechend z. T. aktualisiert.

Anregung (max.) nm	Emission (max.) nm	τ μs	ϵ $\text{l/mol}\cdot\text{cm}$	Φ	K_{SV} l/mol
445 nm	594 nm	1,0	18100	0,058	4900

Dabei ist τ die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustands, ϵ der molare dekadische Extinktionskoeffizient, Φ die Quantenausbeute (Verhältnis zwischen emittierten und absorbierten Photonen) und K_{SV} die Stern-Volmer-Konstante.

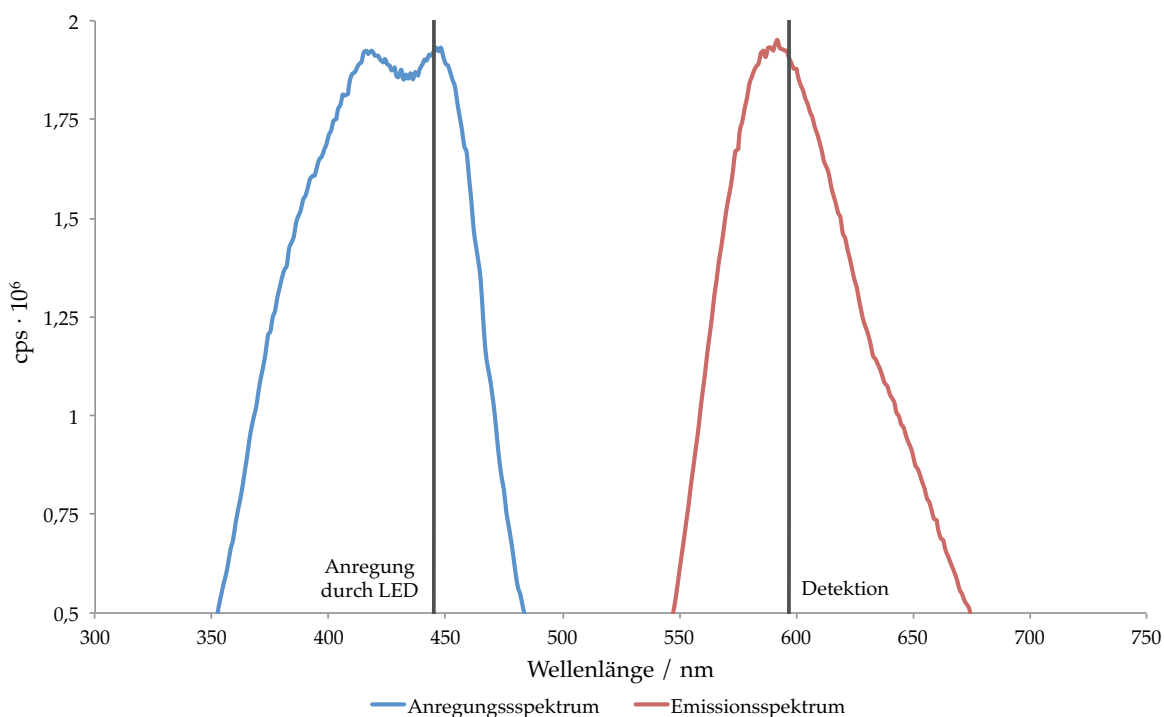


Abb. 18: Anregungs- (blau) und Emissionsspektrum (rot) einer Lösung von 0,01 g/l Dichlorotris(1,10-phenanthrolin)ruthenium(II) in deionisiertem Wasser. Es besteht ein großer Stokes-Shift zwischen Extinktion und Emission, so dass eine Messung der Fluoreszenz ohne optische Filter möglich ist. Die Spektren wurden von B. Walther an einem FluoroLog®-Spektrometer der Fa. Horiba aufgenommen. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit wurde die Fluorophor-Lösung im Vergleich zu den späteren Messungen zehnfach verdünnt. Die Messdaten wurden mit freundlicher Genehmigung aus der Dissertation von B. Walther [57] übernommen.

Die weiteren Versuchsbedingungen wie z. B. die Konzentration des Fluorophors und die Anregungsintensität wurden von Walther für den Einsatz beim ECM optimiert. Die Einzelheiten sind seiner Dissertation zu entnehmen [57]. Walther zeigte zudem,

dass die hohen Konzentrationen von Natriumnitrat im Elektrolyten keinen Einfluss auf die Fluoreszenzmessung haben.

4.1.3.1 Experimenteller Aufbau

Der grundlegende experimentelle Aufbau wurde von B. Walther übernommen und ist schematisch in Abb. 19 dargestellt. Der Messplatz soll hier nur kurz vorgestellt werden. Ausführliche Informationen zum Aufbau enthält die Dissertation von Walther [57].

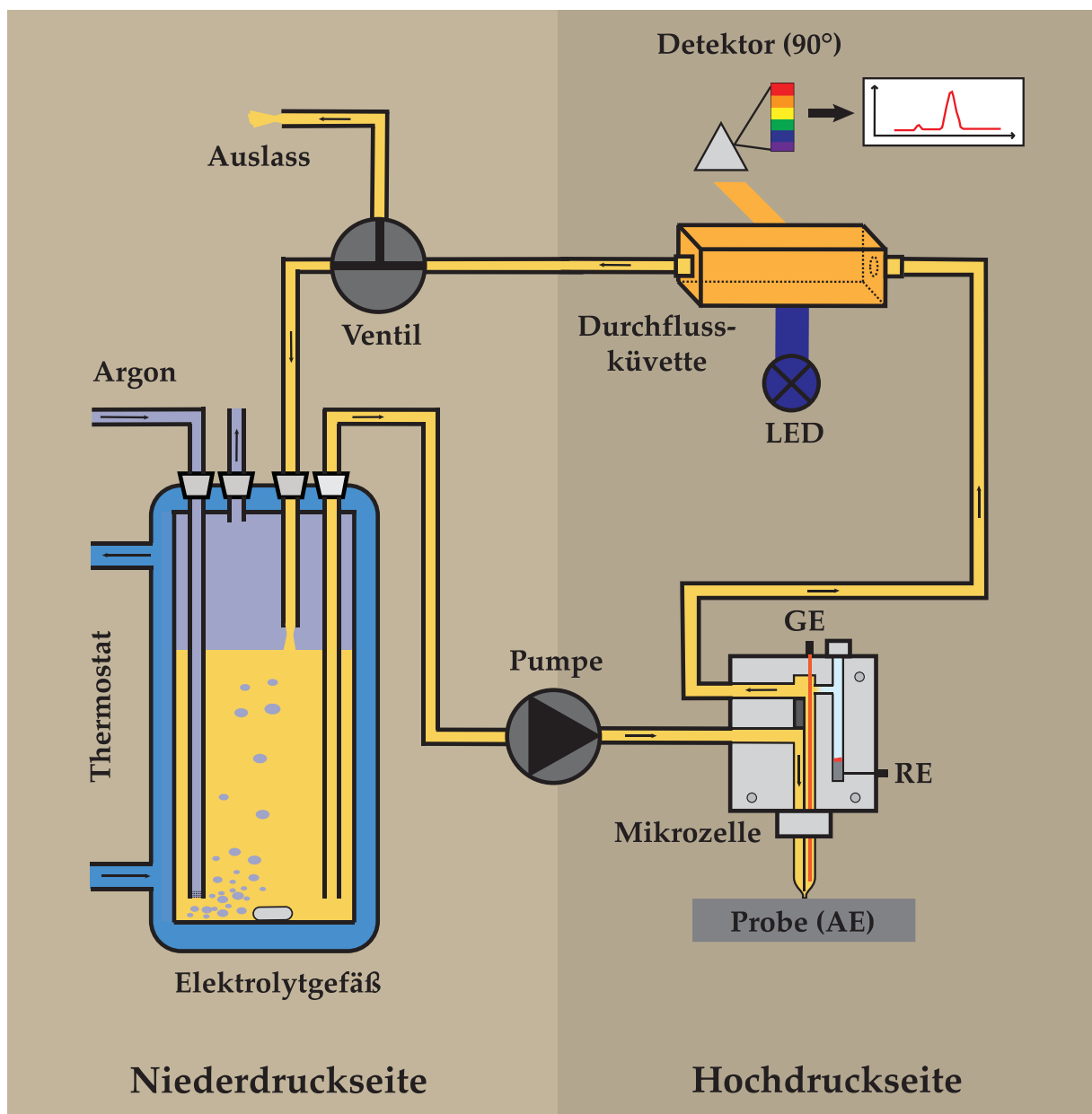


Abb. 19: Schema des experimentellen Aufbaus zur Sauerstoffmessung nach Walther [57].
Modifiziert nach B. Walther.

Das allgemeine Prinzip der Sauerstoffmessung beruht auf den bereits erwähnten ECM-Experimenten mit der Mikrokapillarzelle. Der Elektrolytversorgung erfolgt über eine Mikrozahnringpumpe. Der Elektrolyt mit Fluorophor wird zur Beseitigung von Umgebungssauerstoff in einem speziellen Vorratsbehälter kontinuierlich mit Argon gespült. Durch den Thermostat wird eine konstante Elektrolyttemperatur von 20°C gehalten, weil die Quantenausbeute stark mit der Temperatur variiert. Der direkte Nachweis des Sauerstoffs findet in einer dem Elektrolytauslass (der Mikrozelle) nachgeschalteten Durchflussküvette statt. Dabei wird der Fluorophor durch eine Hochleistungs-LED bei einer Wellenlänge von 445 nm angeregt und die Fluoreszenz mit einem UV/Vis-Spektrometer in einem Winkel von 90° detektiert. Das Fluoreszenzsignal wird mit einer Rate von 5 Messpunkten/s zeitaufgelöst erfasst. LED, Potentiostat, UV/Vis-Spektrometer und Mikrozahnringpumpe werden über eine LabView®-Software gesteuert.

Im Vergleich zum Messaufbau von Walther wurden zur Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit einige Veränderungen von K. P. Rataj vorgenommen, die hier kurz erläutert werden sollen. Genauere Informationen sind der Dissertation von Rataj [284] zu entnehmen.

- Austausch der Durchflussküvette: Die von Walther verwendete Küvette hatten den Nachteil, dass das Volumen nicht variiert werden konnte und so, die z. T. sehr großen Sauerstoffmengen nicht mehr quantitativ erfasst werden konnten. Deshalb wurde eine neue Durchflusskapillare von K. P. Rataj selbst konzipiert und aus PMMA in der hiesigen feinmechanischen Werkstatt hergestellt. Das Volumen in der Kapillare konnte zwischen 200 µl und 3 ml eingestellt werden.
- Austausch des UV/Vis-Spektrometers: Das von Walther verwendete Spektrometer hatte eine maximale Auflösung von 4096 counts. Bei Messungen mit sehr geringen Mengen an Sauerstoff ist die Auflösung nicht mehr ausreichend um möglichst genaue Ergebnisse zu erzielen. Das Spektrometer wurde von K. P. Rataj gegen ein baugleiches Spektrometer mit höherer Auflösung ausgetauscht.
- Einbau von Schläuchen mit kleineren Durchmessern: Der quantitative Nachweis von Sauerstoff gelingt nur unter der Voraussetzung, dass der gesamte Sauerstoff in Lösung geht. Dazu verwendete Walther ein Reduzierventil um einen genügend hohen Gegendruck in den Schläuchen zu

erzeugen, so dass keine Sauerstoffbläschen entstehen können. K. P. Rataj erreichte das gleiche Ergebnis durch Schläuche mit geringeren Querschnitten, die dadurch einen hohen Gegendruck erzeugen.

4.1.3.2 Kalibrierung des Sauerstoffnachweises

Die Kalibrierung des Sauerstoffnachweises erfordert definierte Mengen an Sauerstoff. Aufgrund der undefinierten Löslichkeit von Sauerstoff im Nitrat-Elektrolyten kann Sauerstoff nicht direkt z. B. durch eine Gasbombe in den Elektrolyten eingebracht werden.

Walther löst dieses Problem indem er Sauerstoff elektrochemisch an Platin erzeugte [57]. Da, geeignete Potentiale vorausgesetzt, nahezu die gesamte Ladung⁹ in die Sauerstoffentwicklung fließt, kann die Kalibrierung durch definierte Potentialpulse durchgeführt werden. Die elektrochemisch erzeugte Menge an Sauerstoff kann dann anhand des Faradayschen Gesetzes (s. Gl. 18) berechnet werden. Im Gegensatz zu Walther wurde die Kalibrierung hier an Gold durchgeführt. Gold verhält sich im Vergleich zu Platin ähnlich, d. h. bei anodischer Belastung entsteht ebenfalls fast ausschließlich Sauerstoff (siehe Kapitel 4.6.2).

Bei einem typischen Experiment wird das Goldblech für eine definierte Pulsdauer von $t = 3\text{ s}$ anodisch polarisiert. Die Potentiale lagen im Bereich von 2 – 10 V. Zeitgleich mit dem Potentialpuls wird die Messung der Fluoreszenz gestartet. Ein typisches Experiment zeigt Abb. 20. Man erkennt, dass deutliche Absinken der Fluoreszenzintensität durch die Anwesenheit von Sauerstoff im Bereich von 7s bis 14s (rote Kurve in Abb. 20). Das Quenchen des Fluoreszenzsignals steigt mit steigender Stromdichte der Pulse und der dadurch entstehenden größeren Sauerstoffmenge (Abb. 21). Die zeitliche Verzögerung des Quenchens beruht auf dem Totvolumen in den Schläuchen von der Mikrozelle bis zur Küvette. Nach etwa 7s gelangt der gelöste Sauerstoff in die Küvette. Das relativ langsame Ansteigen und Abklingen des Quenchens wird durch eine Vermischung des Sauerstoffs innerhalb der Schläuche aufgrund des hohen Elektrolytstroms hervorgerufen. Eine Kalibrierung könnte demnach eigentlich nur über eine Integration des Fluoreszenzsignals erfolgen, also über die Flächeninhalte der Peaks. Walther konnte in seiner Arbeit aber nachweisen, dass zur Kalibrierung des Sauerstoffnachweises trotzdem das Intensitätsverhältnis F_0/F nach der Stern-Volmer-Gleichung (s. Gl. 21)

⁹ Die Ladung, die für das Oxidwachstum aufgewendet werden muss, ist zu vernachlässigen, weil auf Platin nur wenige Monolagen Oxid gebildet werden.

verwendet werden kann, da die Flächenanteile des ansteigenden und abfallenden Fluoreszenzsignals identisch sind [57].

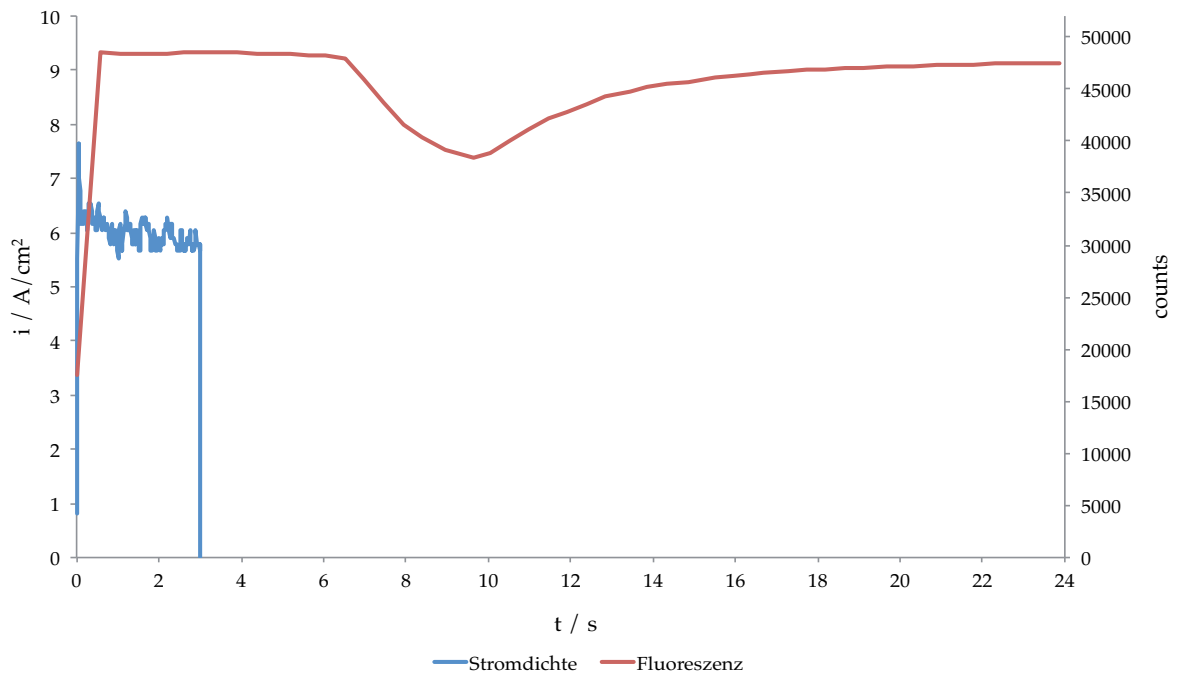


Abb. 20: Ein typisches Experiment zur Sauerstoffentwicklung an Gold. Aufgetragen ist die zeitliche Änderung der Stromdichte (blau) und der Fluoreszenzintensität bei 597,5 nm in counts (rot). Die Pulsdauer t betrug 3s bei einem Potential von 5 V.

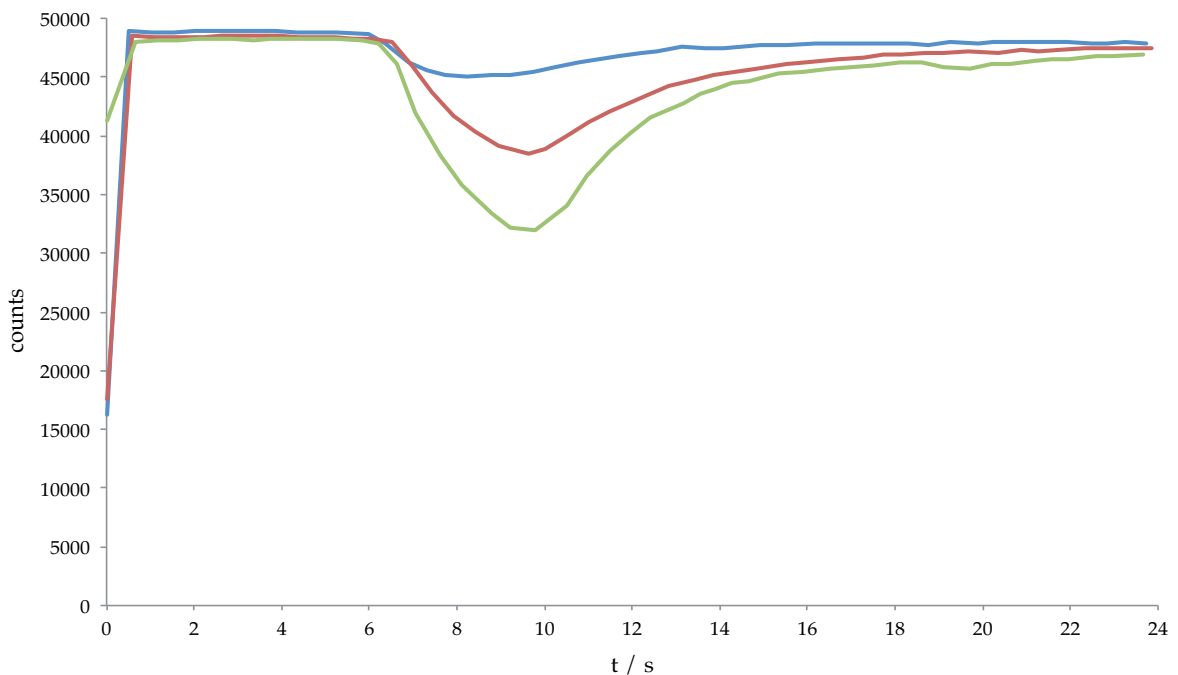


Abb. 21: Fluoreszenzsignal bei verschiedenen Strompulsen gegen die Zeit. Durch das stärkere Absinken des Signals bei höheren Sauerstoffmengen (zu höheren Strömen) kann der Nachweis kalibriert werden. Die Pulsdauer betrug 3 s.

Die typischen Kalibrierkurven des Intensitätsverhältnisses F_0/F gegenüber der Konzentration an Sauerstoff sind in Abb. 22 dargestellt. Die Konzentration c_{O_2} des Sauerstoffs wird über folgende Gleichung errechnet:

$$c_{O_2} = \frac{n(\text{mol})}{V_{El}(\text{l})} = \frac{Q(\text{C})/z \cdot F(\text{C/mol})}{t_{Exp}(\text{s}) \cdot Q_{El}(\text{l/s})} \quad (22)$$

Dabei ist n die Stoffmenge an Sauerstoff (nach dem Faradayschen Gesetz), V_{El} das Elektrolytvolumen, Q die durch den Puls in das System gebrachte Ladung, z die Zahl der ausgetauschten Elektronen (für die Sauerstoffentwicklung sind das 4 e^-), F die Faraday-Konstante, t_{Exp} die Dauer der Fluoreszenzmessung und Q_{El} der Elektrolytvolumenstrom, also das Volumen, das sich in einer bestimmten Zeit durch einen Schlauch bewegt.

Nach der Stern-Volmer-Gleichung (s. Gl. 21) schneidet die Kurve die y-Achse bei einem Wert von 1. Dies wurde beim Erstellen der Ausgleichsgerade berücksichtigt. Dadurch vermindert sich das Bestimmtheitsmaß R^2 zwar geringfügig, die Werte ($> 0,99$) sind dennoch sehr gut (Abb. 22).

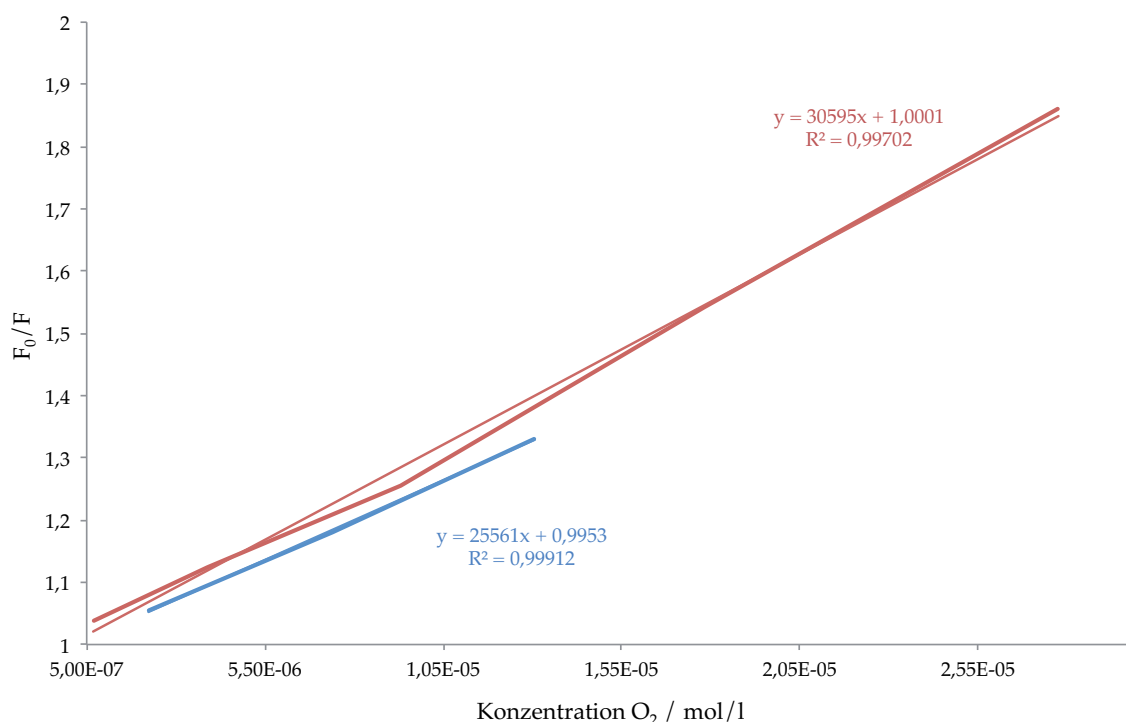


Abb. 22: Kalibriergeraden für elektrochemisch an Gold erzeugten Sauerstoff unterschiedlicher Konzentration. Aufgetragen ist das Verhältnis von maximaler Fluoreszenz (bei Abwesenheit von Sauerstoff) F_0 und gemessener Fluoreszenz bei maximalem Quenching F gegenüber der errechneten Menge an Sauerstoff. Die unterschiedlichen Kalibrierkurven entstehen durch Verwenden unterschiedlicher Kapillaren.

Der Sauerstoffnachweis ist sehr empfindlich gegenüber Veränderungen der experimentellen Bedingungen. Die Parameter wie z. B. die Pulsdauer t und der Elektrolytvolumenstrom Q_{El} sind möglichst konstant zu halten. Bereits das Austauschen der verwendeten Kapillare verändert den Nachweis und die Kalibrierung erheblich (Abb. 22, bei den beiden Kalibrierkurven wurden unterschiedliche Kapillaren verwendet, alle anderen Parameter blieben gleich), weil sich aufgrund der verschiedenen Kapillargeometrien unterschiedliche Strömungsverhältnisse ergeben. Jede neue Kapillare ist daher vor den Messungen zu kalibrieren. Die, bei den Pulsen an den untersuchten Metallen entstandenen, Sauerstoffmengen sind dann durch Einsetzen des gemessenen Fluoreszenzverhältnisses F_0/F in die Kalibrierkurve zu errechnen.

4.1.4 anodische Auflösung des Aluminiums unter ECM-Bedingungen

Zur Untersuchung der Aluminiumauflösung unter ECM-Bedingungen wurden die Al-Proben mit potentiostatischen Pulsen verschiedener Pulsdauern t_{puls} polarisiert. Die Pulspotentiale U_{Puls} wurden in einer Messreihe sukzessive erhöht und lagen im Bereich zwischen 5 V und 75 V. Daraus ergaben sich in Abhängigkeit von der verwendeten Kapillare Stromdichten von 6 A/cm² bis zu 75 A/cm². Vor Beginn jedes Pulsexperiments wurde eine neue Stelle auf der Probe mit der Kapillare adressiert um mögliche Einflüsse aus vorherigen Experimenten auszuschließen.

Bei Verwendung von Pulszeiten von 5s, 10s und 15s fällt auf, dass die resultierende Stromdichte über die Pulsdauer ansteigt (Abb. 23). Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch den Metallabtrag die adressierte Fläche größer wird, weil sich ein etwa halbkugelförmiges Loch bildet. Vergleicht man beispielsweise die Kreisfläche mit der halben Kugeloberfläche bei einem typischen Kapillardurchmesser d von 800 μm vergrößert sich die Fläche um den Faktor 2 (Gl. 23 und 24):

$$A_{\text{Kreis}} = \pi \cdot r^2 = 3,14 \cdot (0,0004 \text{ m})^2 = 5,027 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \quad (23)$$

$$A_{\text{Kugeloberfläche}} = \pi \cdot d^2 = 3,14 \cdot (0,0008 \text{ m})^2 = 1,005 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \quad (24)$$

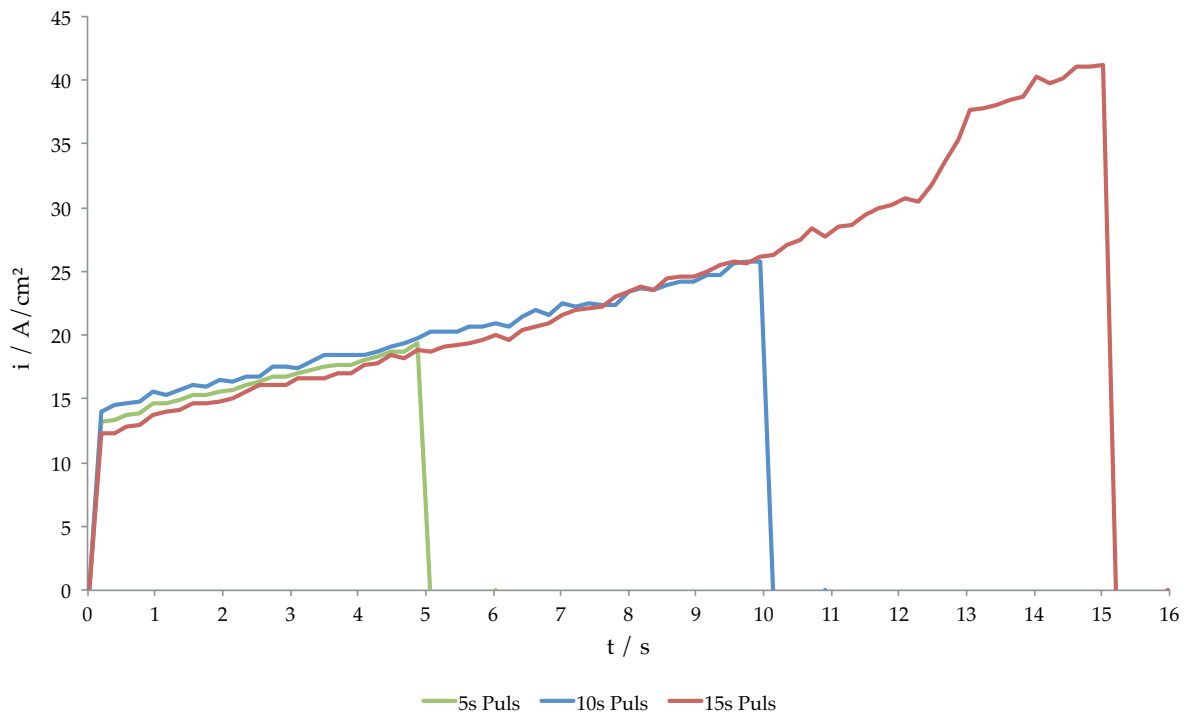


Abb. 23: Potentialpulse verschiedener Pulszeiten t_{Puls} unter ECM-Bedingungen an Aluminium. Das Potential U_{Puls} betrug bei allen dargestellten Pulsen 15 V.

Durch die Flächenvergrößerung steigt der absolute Strom an, weil der Metallabtrag höher ist. Die größer werdende Fläche wird in der Software aber nicht berücksichtigt, sodass eine scheinbar größere Stromdichte aufgezeichnet wird. Um dieses Problem zu verringern, wurden möglichst kurze Pulszeiten gewählt. Andererseits muss die aufgelöste Menge an Aluminium mit Morin nachweisbar sein. Es zeigte sich, dass, aufgrund der Nachweisgrenze dieses Aluminiumnachweises, die Pulsdauer mindestens 5s betragen muss.

Die in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Methoden zur quantitativen Analyse (Wiegen, Loch, Morin) wurden anhand eines Pulses verglichen (Abb. 24). Um ein Loch durch das Aluminiumblech hindurch zu erzeugen müssen in Abhängigkeit vom Pulspotential lange Pulszeiten eingestellt werden. Für dieses Experiment wurde das Aluminiumblech für 60s mit 25 V polarisiert. Aus den nach der jeweiligen Methode bestimmten Aluminiummengen wurde die dafür notwendige Ladung berechnet. Anhand der Ladung Q_{Gesamt} die während des Pulses geflossen ist kann dann die Ladungsausbeute η nach Gl. 25 errechnet werden.

$$\eta = \frac{Q_{\text{Al}}}{Q_{\text{Gesamt}}} \cdot 100 \quad (25)$$

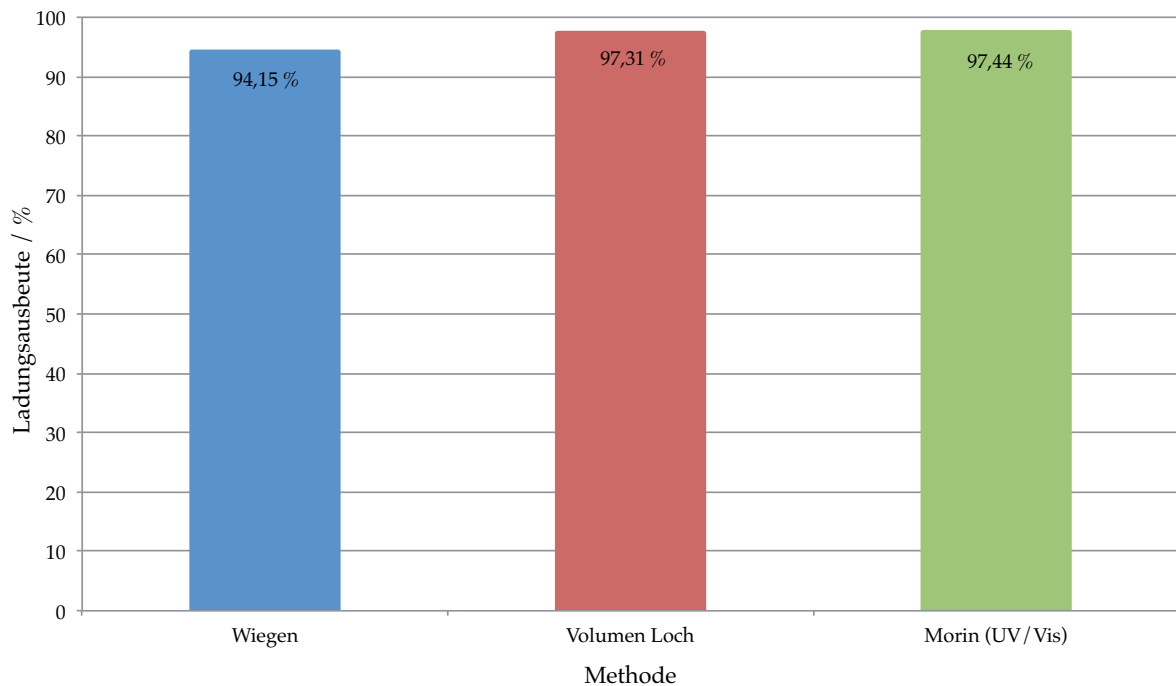


Abb. 24: Vergleich der Ladungsausbeuten nach den verschiedenen Methoden zur quantitativen Analyse des Aluminiums.

Alle Methoden zeigen ähnliche Ergebnisse: Für die Aluminiumauflösung werden mehr als 97 % der geflossenen Ladung aufgewendet. Die Abweichung zum Wiegen von wenigen % begründet sich in der kleinen Menge des aufgelösten Aluminiums von > 1 mg. Selbst mit der hiesigen Präzisionswaage kann diese Masse nicht hinreichend genau bestimmt werden. In den anschließenden Experimenten wurde daher auf das Wiegen verzichtet.

Die Ergebnisse aus dem Vergleichsversuch bestehen über einen Stromdichtenbereich von ca. $8 - 75$ A/cm². In Abb. 25 ist dies veranschaulicht.

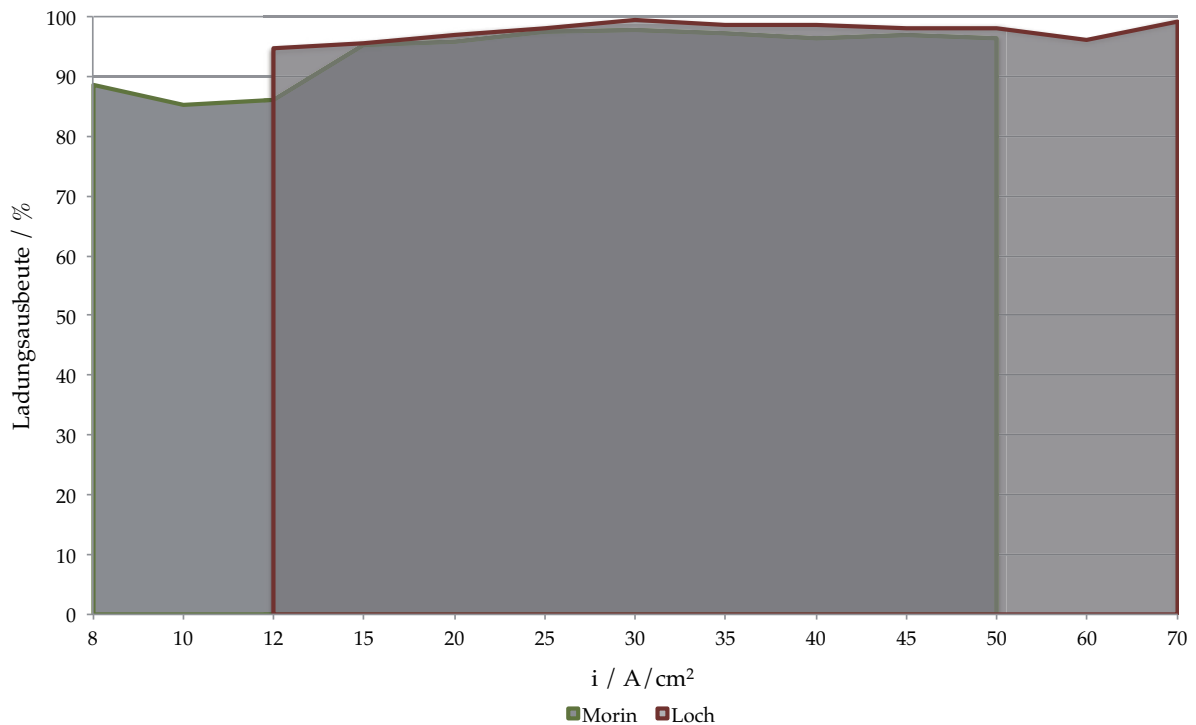


Abb. 25: Ladungsausbeute in % bei potentiostatischen Pulsen unter ECM-Bedingungen in 250 g/l Nitrat-Lösung. Die Auswertung erfolgte einerseits über die Morin-Methode (grüne Umrandung, hintere Kurve) und andererseits über die Berechnung des Volumens der entstandenen Löcher. Für den Morin-Nachweis war die Pulszeit $t_{\text{Puls}} = 5\text{s}$, für die Methode über die Löcher variierten die Pulszeiten zwischen 20s und 60s. Die Ergebnisse zeigen übereinstimmend eine Ladungsausbeute von etwa 97% für die Aluminiumpulverauflösung. Die Ergebnisse der kürzeren Pulse sind auf längere Pulszeiten übertragbar und vice versa.

Obwohl die Pulszeiten bei der Analyse über die gebildeten Löcher deutlich größer waren, entsprechen sich die Ergebnisse. Über fast den gesamten untersuchten Stromdichtebereich bis etwa 75 A/cm² fließt der Hauptteil der Ladung in die Aluminiumpulverauflösung. Im Bereich von 8 – 12 A/cm² kann kein Nachweis über die Löcher erfolgen, da zu große Pulszeiten (> 90s) bis zum Erreichen des Loches eingestellt werden müssen. Der Messaufbau mit auf die Probe gedrückter Kapillare ist für einen so langen Zeitraum kaum konstant zu halten. Ab einer Stromdichte von 50 A/cm² ist die Menge des entstandenen Aluminiums zu groß, um über Morin nachgewiesen werden zu können. Der Nachweis über die Loch-Methode kann diese Messungen ergänzen. Die Ausbeute der Metallaupflösung im Bezug zur Gesamtladung ist fast im ganzen Bereich bei $\geq 97\%$. Die restliche Ladungsmenge von $\leq 3\%$ der Gesamtladung könnte der Sauerstoffentwicklung als Nebenreaktion zuzuordnen sein.

Der Sauerstoffnachweis musste in unabhängigen Messreihen detektiert werden, da bei Anwesenheit des Fluorophors im Elektrolyten ein nachgeschalteter Morin-Nachweis nicht mehr möglich ist. Der Stromdichtebereich wurde analog zum Morin-Nachweis bis 50 A/cm^2 untersucht (Abb. 26).

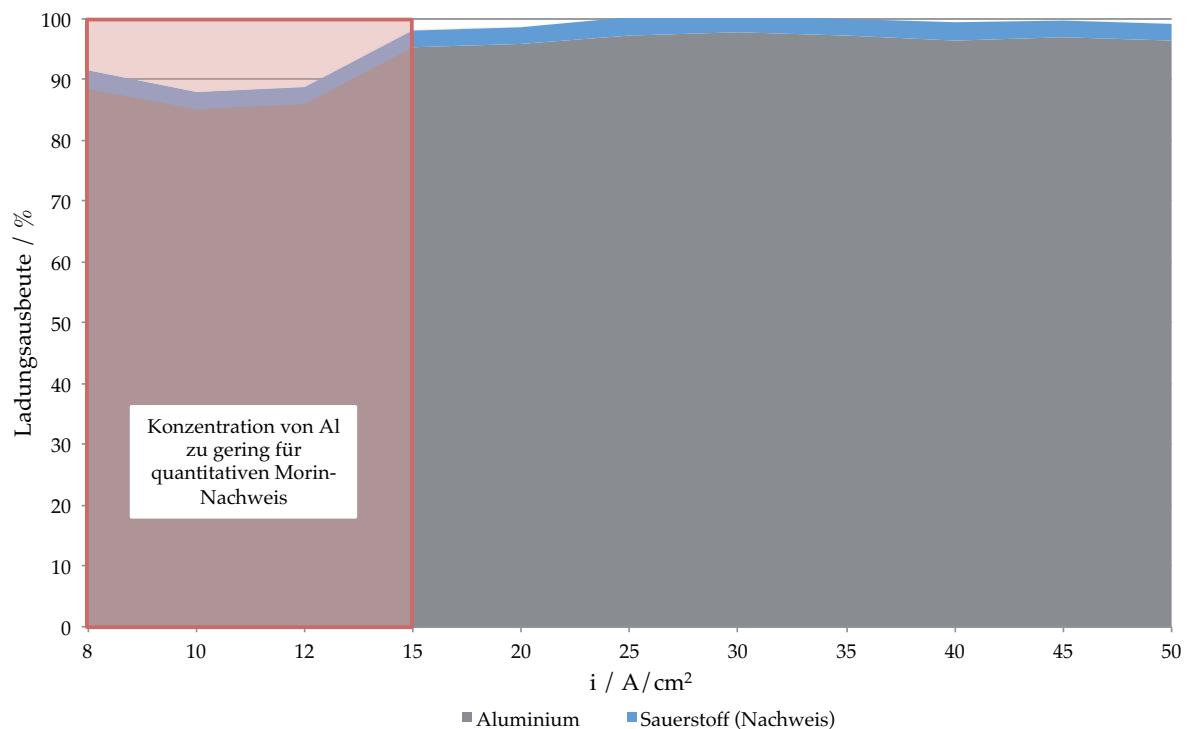


Abb. 26: Ladungsausbeute für potentiostatische Pulse unter ECM-Bedingungen in 250 g/l Nitrat-Lösung. Die Ergebnisse aus dem Sauerstoffnachweis sind der Kurve hinzugefügt. Die Ladungsausbeute liegt im Bereich von $2,7 - 3,5 \%$ für den gesamten Stromdichtebereich und entspricht damit den Ergebnissen des Morin-Nachweises. Im Bereich von $8 - \text{ca. } 15 \text{ A/cm}^2$ ist der Morin-Nachweis nicht quantitativ. Die Aluminiummenge liegt vermutlich unterhalb der Nachweisgrenze.

Der mittels Sauerstoffnachweis detektierte Anteil der Ladungsmenge für die Sauerstoffentwicklung entspricht errechneten Werten (jeweils ca. 3%). Eine mögliche Erklärung für das Entstehen von Sauerstoff an Aluminium soll im folgenden Kapitel (4.1.5) gegeben werden.

Im Bereich von 8 A/cm^2 bis ca. 15 A/cm^2 ist die während des Pulses entstandene Menge an Al^{3+} vermutlich zu klein um mit der Morin-Methode quantitativ erfasst zu werden (Abb. 26). Auch in diesem Stromdichtebereich wurde nur ein Ladungsanteil von 3% für die Sauerstoffentwicklung gefunden.

Pulse unter ECM-Bedingungen wurden an Aluminium auch in einem Chlorid-Elektrolyten und einer 50:50 Mischung aus Nitrat- und Chlorid-Elektrolyten

durchgeführt. Die Menge des aufgelösten Aluminiums konnte nicht mit der Morin-Methode ermittelt werden. Obwohl Chlorid mit dem Aluminium-Morin-Komplex eigentlich nicht interferieren sollte [237, 285], zeigte sich in den Vorversuchen keine Farbreaktion der Lösung. Es ist zu vermuten, dass die hier eingesetzten Cl^- -Konzentration von 1,8 – 3,2 mol/l, die im Vergleich zu den in der Literatur getesteten Cl^- -Konzentrationen deutlich höher sind, trotzdem für die Entfärbung verantwortlich sind. Die Auswertung erfolgte daher mit der Loch-Methode.

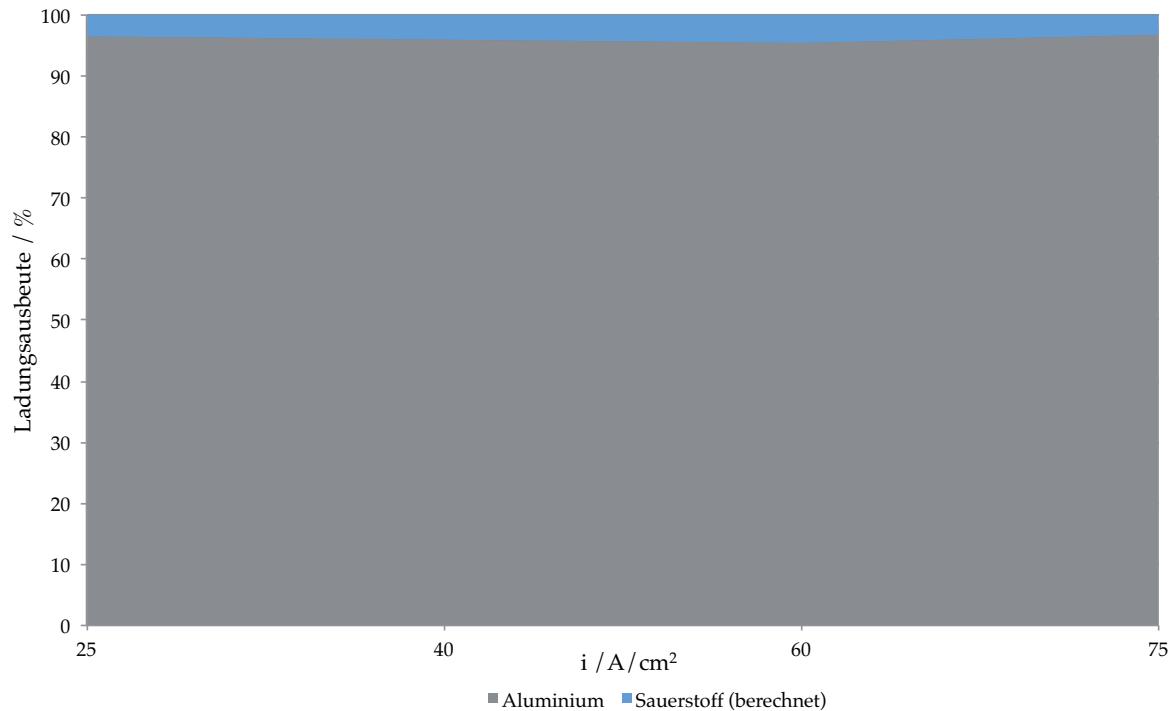


Abb. 27: Ladungsausbeute für potentiostatische Pulse unter ECM-Bedingungen in 180 g/l Chlorid-Lösung. Die Auswertung erfolgte ausschließlich anhand der Loch-Methode, sodass zu höheren Stromdichten sukzessiv kürzere Pulszeiten verwendet wurden (bis ca. 20s). Die Ausbeuten liegen zwischen 96 – 97%.

Die Ladungsausbeute im Chlorid-Elektrolyten ähnelt den Ergebnissen im Nitrat-Elektrolyten (Abb. 27). 96 – 97 % der Ladung werden zur Aluminiumpulverauflösung aufgewendet. Der Sauerstoffnachweis in Chlorid-Elektrolyten ließ sich nicht ohne größeren Aufwand einsetzen und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht realisiert werden. Eine Abschätzung zeigt, dass Sauerstoffanteil der Ladung ebenfalls ca. 3 - 4% betragen könnte. Da sich Aluminium in Chlorid-Elektrolyten jedoch aktiv auflöst, sollte eigentlich keine Sauerstoff entstehen können.

Im Nitrat-Chlorid-Elektrolyten ist die Ladungsausbeute für die Auflösung von Aluminium in der gleichen Größenordnung und beträgt zwischen 96% und 98% (s. Abb. 28). Die restliche Ladung könnte in die Sauerstoffentwicklung fließen.

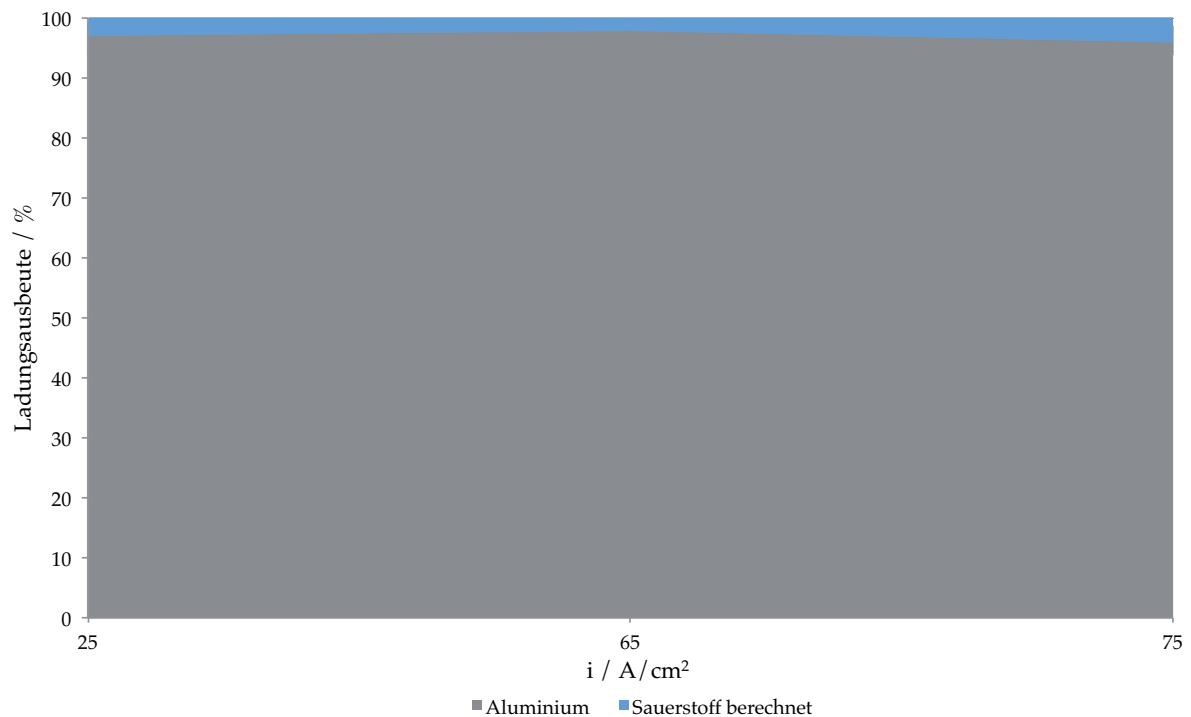


Abb. 28: Ladungsausbeute für potentiostatische Pulse unter ECM-Bedingungen in 50:50 Nitrat-Chlorid-Lösung. Die Auswertung erfolgte ausschließlich anhand der Loch-Methode, sodass zu höheren Stromdichten sukzessiv kürzere Pulszeiten verwendet wurden (bis ca. 20s). Die Ausbeuten liegen zwischen 96 – 98%.

Die Ladungsausbeuten für die Al-Auflösung und die Sauerstoffentwicklung in den drei Elektrolyten sind in Tab. 13 aufgelistet. Die Ausbeuten sind in allen Elektrolyten in der gleichen Größenordnung. Die Aluminiumpulverauflösung ist beim ECM stark bevorzugt. Die Ausbeuten liegen zwischen 95 – 97 % für die Auflösungsreaktion. Eine Sauerstoffentwicklung findet vermutlich in allen Elektrolyten statt, auch wenn diese nur im Nitrat-Elektrolyten direkt nachgewiesen werden konnte.

Tab. 13: Übersicht über die Ladungsausbeuten für die Aluminiumauflösung und die Sauerstoffentwicklung in verschiedenen Elektrolyten.

Elektrolyt	Ladungsanteil Al ³⁺ (Morin)	Ladungsanteil Al ³⁺ (Loch)	Ladungsanteil O ₂ (Nachweis)	Ladungsanteil O ₂ (berechnet)
Nitrat-Elektrolyt	95 – 97 %	95 – 99 %	2,7 – 3,5 %	1 – 5 %
Chlorid-Elektrolyt	-	96 – 97 %	-	3 – 4 %
Chlorid-Nitrat-Elektrolyt	-	96 – 98 %	-	2 – 4 %

4.1.4.1 Mechanismus der Aluminiumauflösung

Aluminium bildet sowohl bei Kontakt mit Luft als auch in Elektrolyten eine passivierende Oxidschicht aus Al₂O₃, die weder ionen- noch elektronenleitend ist. Eine Erhöhung der Feldstärke bewirkt, dass diese Deckschicht ionenleitend wird und weiteres Oxid aufwächst (siehe Kapitel 2.1.1). Selbst bei sorgfältiger Präparation der Aluminiumproben, z. B. durch Elektropolieren kann nicht verhindert werden, dass sich bei Luft- und/oder Elektrolytkontakt sofort eine dünne Oxidschicht aus wenigen Monolagen bildet. Daraus ergibt sich ein Einfluss der Eigenschaften der Oxidschicht auf den Prozess der Aluminiumauflösung, gerade auch unter ECM-Bedingungen.

In Abb. 29 sind potentiodynamische Experimente unter ECM-Bedingungen an einer Aluminiumprobe in den drei verwendeten Elektrolyten abgebildet. Die Messung im Nitrat-Elektrolyten (blaue Kurve) zeigt zunächst ein passives Verhalten des Aluminiums, dass ab etwa 3 V in eine Metallauflösung übergeht. Die Stromdichte steigt dabei stark an. Der Anstieg verläuft nahezu linear mit dem Potential und ist auf den dominierenden ohmschen Widerstand des Elektrolyten zurückzuführen. Extrapoliert man den linearen Bereich auf die x-Achse ergeben sich Potentiale zwischen 2,1 V und 2,6 V. Das entspricht einer Auflösung unter Beteiligung einer Oxidschicht, die für den stromdichteunabhängigen Potentialabfall von mehr als 2 V verantwortlich ist. Diese Deckschicht bleibt bis zu hohen Stromdichten bestehen oder wird durch eine Deckschicht mit ähnlichen Eigenschaften ersetzt, weil sich Hin- und Rücklauf der Kurve auf ähnliche Werte extrapolieren lassen. Eine Änderung des Mechanismus hätte eine signifikante Änderung der Stromdichte zur Folge.

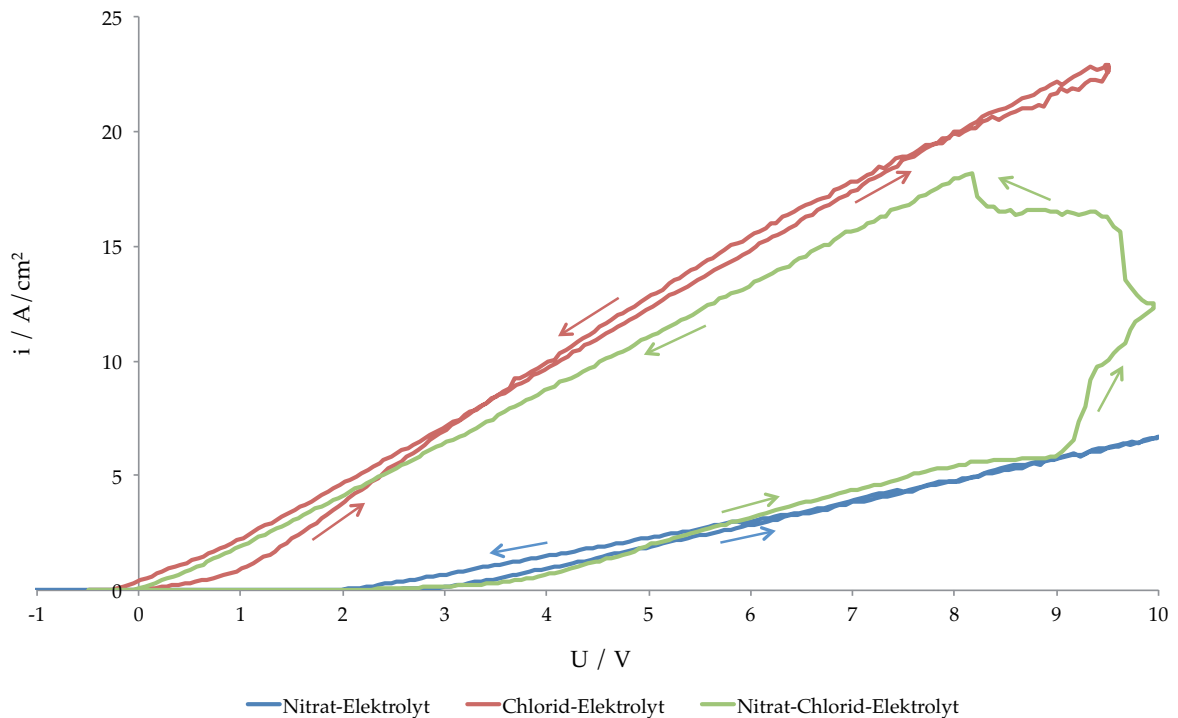


Abb. 29: Cyclovoltammogramm (CV) an Aluminium unter ECM-Bedingungen in 250 g/l Nitrat-Lösung (blaue Kurve), 180 g/l Chlorid-Elektrolyten (rote Kurve) und einer 50:50 Mischung aus Nitrat- und Chlorid-Lösung. Die Probe wurde mit einem Vorschub von 0,5 V/s von -0,5 V bis 10V polarisiert. In Nitrat-Lösung lässt sich auf eine transpassive Auflösung schließen, wohingegen in Chlorid-Lösung eine aktive Auflösung stattfindet. In der Mischung aus beiden Elektrolyten wechselt der Auflösungsmechanismus bei ca. 9 V von passiv (Hinlauf) zu aktiv (Rücklauf).

Im Gegensatz zum Nitrat-Elektrolyten deutet die Messung im Chlorid-Elektrolyten (rote Kurve) auf eine aktive Auflösung hin. Der Anstieg der Stromdichte erfolgt im Hinlauf bei etwa 0,2 V – 0,4 V (extrapoliert auf x-Achse). Im Rücklauf ist das extrapolierte Potential negativer und liegt bei ca. -0,1 V. Dies liegt nicht in einer Änderung des Mechanismus begründet, sondern hat seine Ursache in der dünnen Oxidschicht, die sich vor dem Experiment auf dem Aluminium befindet. Diese Oxidschicht wird offensichtlich durch eine dünne wasserarme Schicht übersättigter Chloride des Aluminiums ersetzt. Der korrosive Effekt von Chlorid-Ionen ist in der Literatur vielfach untersucht worden. Der allgemeine Mechanismus ist aber bis heute nicht vollständig aufgeklärt. In Abhängigkeit von pH-Wert und Chlorid-Konzentration ist das (gleichzeitige oder gekoppelte) Auftreten verschiedener Mechanismen wahrscheinlich [286-293]. Dazu zählen das Auflösen des Oxids, die Migration der Chlorid-Ionen durch das Oxid mit Reaktion an der Phasengrenze Metall/Oxid und die Oberflächenreaktion des Chlorids mit Oxidmolekülen.

Das Cyclovoltammogramm (grüne Kurve in Abb. 29) im Elektrolyt bestehend aus Nitrat- und Chlorid-Lösung zu gleichen Anteilen kombiniert im Prinzip die Kurven aus den jeweils reinen Elektrolyten. Im Hinlauf steigt die Stromdichte ab etwa 3 V stark an, was einer transpassiven Auflösung entspricht. Im Rücklauf schneidet die Kurve die x-Achse bei ca. 0 V, die Auflösung ist aktiv. Während des Experiments findet also ein Wechsel des Mechanismus von transpassiver zu aktiver Auflösung statt. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist die auf die Chlorid-Korrosion inhibierende Wirkung der Nitrat-Ionen [294-296]. Nitrat ist oberflächenaktiv, d. h. es belegt die Metalloberfläche und behindert so vermutlich den Durchtritt des Chlorids zum Oxid. Die Inhibition des Nitrats ist begrenzt, denn ab etwa 5 A/cm² steigt die Stromdichte stark an und Chlorid kann auf das Oxid einwirken. Die Auflösung wird unter Einfluss des Chlorids aktiv, die Extrapolation der Rücklaufkurve ist bei kleinerem Potential.

Die Eigenschaften der Oxidschicht an Aluminium während des ECM-Prozesses ändern sich, weil neben der beschriebenen Metallauflösung auch eine geringe Sauerstoffentwicklung nachgewiesen wurde. Das widerspricht prinzipiell den Erkenntnissen zum Aluminiumoxid. Das Oxid ist nichtleitend für Elektronen und sollte demnach keine Sauerstoffentwicklung ermöglichen. Chlorid und Nitrat müssen daher auf das Oxid einwirken und eine gewisse Elektronenleitfähigkeit erzeugen. Die möglichen Änderungen der Oxidstruktur bei Anwesenheit von Chlorid wurden bereits beschrieben. Im Bezug zu Nitrat konnte in verschiedenen Publikationen der Einbau von 10 – 27% Nitrat in das Oxid nachgewiesen werden [297, 298], ist aber auch für andere Anionen, wie z. B. Phosphat und Sulfat belegt [5]. Ein solcher Einbau erzeugt Fehlstellen im Oxidgitter. Die Fehlstellen ähneln einer Dotierung und könnten die Eigenschaften des Oxids stark verändern [299], z. B. auch die Elektronenleitfähigkeit. Dies wird durch Cyclovoltammogramme in Acetatpuffer bestätigt (Abb. 30). Bei Zugabe von 0,1 mol/l Nitrat ist Aluminium nicht mehr über einen Potentialbereich bis 10 V passiv, sondern es gibt einen starken Stromanstieg ab etwa 2 V – 2,1 V bei sichtbarer Gasentwicklung an der Al-Arbeits Elektrode, bei Zugabe von Chlorid geschieht dies bereits bei 0,1 V – 0,2 V. Der korrosive Effekt der des Chlorids ist außerdem bereits bei kleinen Konzentrationen von 0,01 mol/l deutlich zu erkennen. Eine Repassivierung findet in beiden Fällen nicht statt. Die beobachtete Gasentwicklung ist entweder auf eine Sauerstoffentwicklung oder auf eine rein chemische Wasserstoffentwicklung durch direkten Kontakt von unbedecktem Al-Metall mit dem Elektrolyten zurückzuführen.

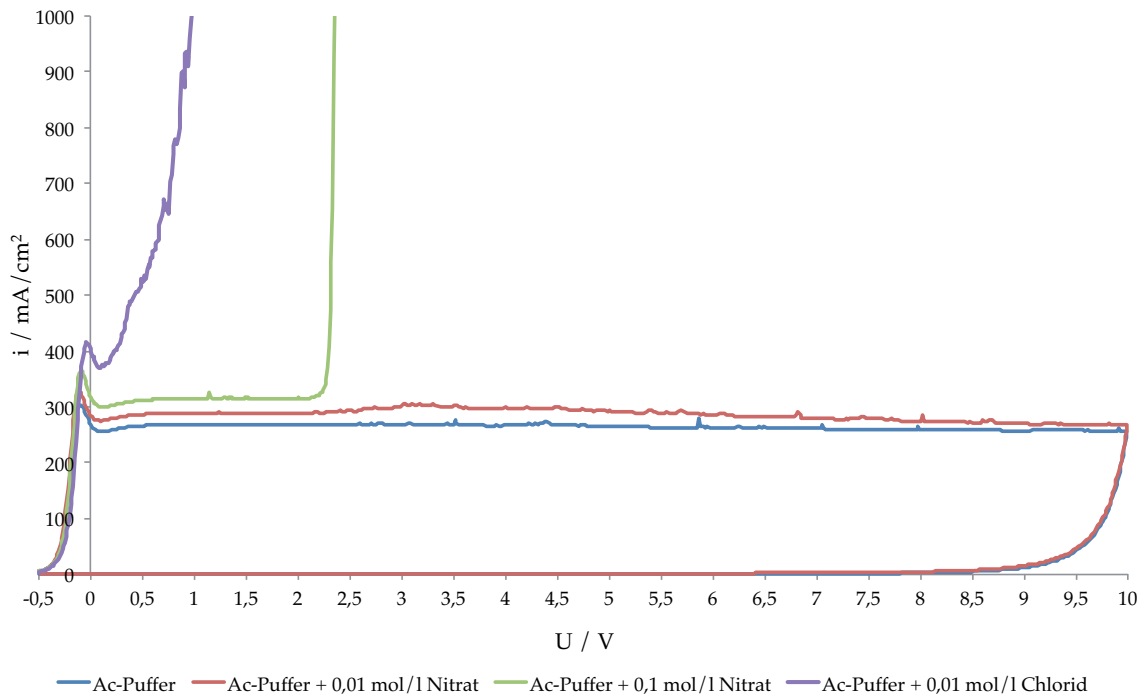


Abb. 30: Cyclovoltammogramme an Aluminium in Acetatpuffer pH 5,9 mit einem Vorschub von 100 mV/s. In reinem Acetatpuffer sowie mit 0,01 mol Natriumnitrat kann Aluminium bis 10 V passiviert werden. Bei Zugabe von 0,1 mol Nitrat entwickelt sich ab ca. 2,2 V Sauerstoff, die Stromdichte steigt dabei stark an. Durch Chlorid bildet sich kaum Oxid. Bereits bei 0,1 bis 0,2 V steigt die Stromdichte stark an.

Bei der Messung von Cyclovoltammogrammen zu verschiedenen Umkehrpotentialen (Abb. 31) ist Aluminium auch im Rücklauf weiterhin passiv. Damit ist eine Sauerstoffentwicklung wahrscheinlich, da die Entwicklung von Wasserstoff nur über eine aktive Auflösung von Aluminium möglich ist, die hier nicht gegeben ist. Die Oxidschicht wird zu höheren Umkehrpotentialen stärker abgebaut. Die Stromdichten sinken im Rücklauf erst bei sukzessiv kleineren Potentialen stark ab. Die im Hinlauf gebildete Oxidschicht wurde abgetragen, aber auch die Struktur wurde verändert. In Acetatpuffer pH 5,9 (Abb. 30) ergeben sich relativ konstante Werte für die Oxidbildungsstromdichte (Hinlauf) und die Stromdichte im Rücklauf (ca. 0,5 – 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Bei höheren Umkehrpotentialen sind die Stromdichten in den Rückläufen aber signifikant fallend von etwa 60 – 70 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Dieses Verhalten ist von porösen Oxidschichten bekannt (Abb. 34) und ist hier vermutlich auf den Einbau von Nitrat und den damit verbundenen Fehlstellen im Gitter zurückzuführen.

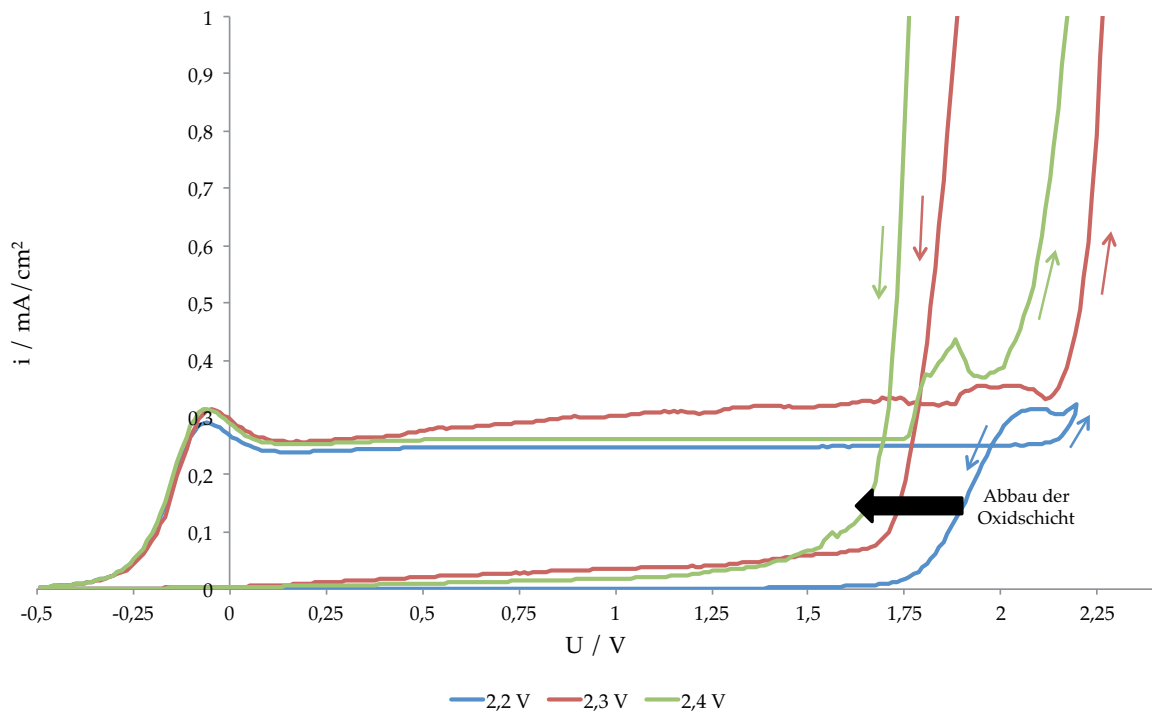


Abb. 31: Cyclovoltammogramme an Aluminium in Acetatpuffer pH 5,9 mit 0,1 mol/l Natriumnitrat bei einem Vorschub von 100 mV/s. Bei höheren Umkehrpotentialen, also einer stärkeren Sauerstoffentwicklung, wird die Oxidschicht stärker abgebaut. Das Passivverhalten des Aluminiums tritt bei sukzessiv kleineren Potentialen auf (blaue Kurve zu grüner Kurve).

Ähnliche Ergebnisse ergeben sich in reinen Nitrat-Lösungen (250 g/l) bei Vorschüben zwischen 10 und 100 mV/s (Abb. 32) und auch bei sehr kleinen Vorschüben und geringeren Konzentrationen [298]. Der Stromanstieg beginnt bei ca. 1,9 V – 2 V etwas früher als in Acetatpuffer. In den Rückläufen (Abb. 33) ist analog zum Acetatpuffer passives Aluminium vorhanden, es findet keine aktive Auflösung statt. Die beobachtete Gasentwicklung sollte demnach ebenfalls anodisch entwickelter Sauerstoff sein. Die früher beginnende Sauerstoffentwicklung als auch der Anstieg der Stromdichte im Bereich der Oxidbildung könnten auf eine Veränderung der Oxidstruktur hinweisen, also dem Einbau von Nitrat in das Oxidgitter.

Der Einbau von Nitrationen hat offensichtlich einen deutlichen Einfluss auf das Verhalten des Aluminiums. Eine Passivierung ist bei Anwesenheit von Nitrat nur bis etwa 2 – 2,2 V möglich, dann beginnt eine starke Gasentwicklung. Das Aluminium bleibt auch im Rücklauf passiv, so dass das entwickelte Gas wahrscheinlich Sauerstoff ist. Die Nitrationen erzeugen folglich im Gegensatz zu Acetatpuffer eine Elektronenleitfähigkeit des Oxids.

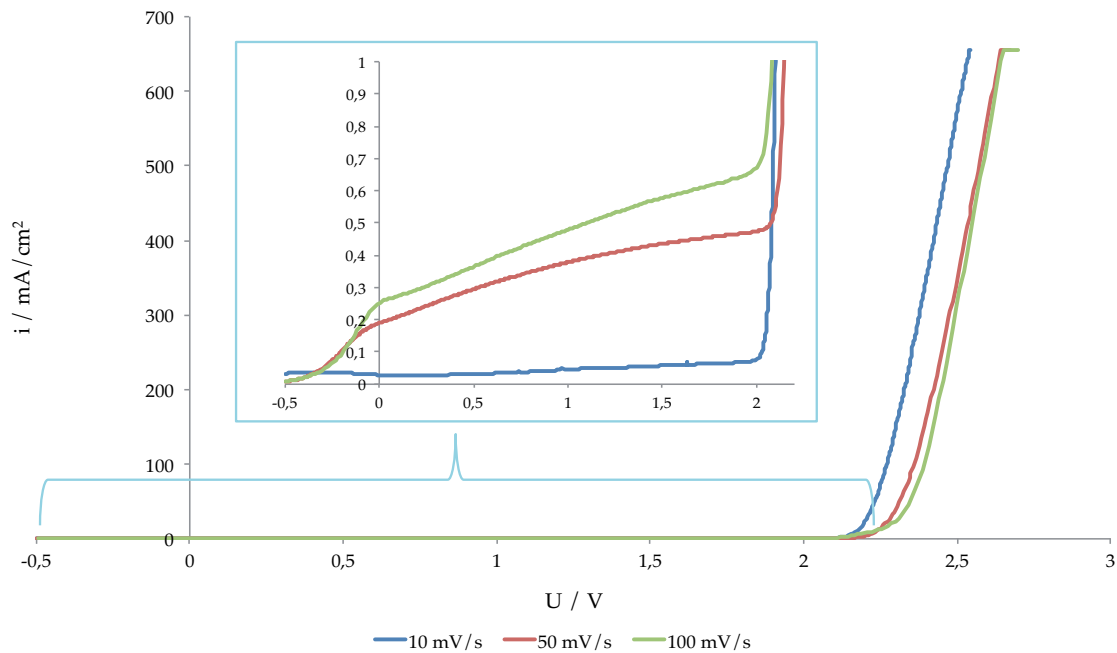


Abb. 32: Cyclovoltammogramme an Aluminium in 250 g/l Nitrat-Lösung bei verschiedenen Vorschüben. Jede Messung wurde mit einer neuen Aluminium-Probe durchgeführt. Die Sauerstoffentwicklung beginnt vorschubsunabhängig bei ca. 2 V (siehe vergrößerten Ausschnitt).

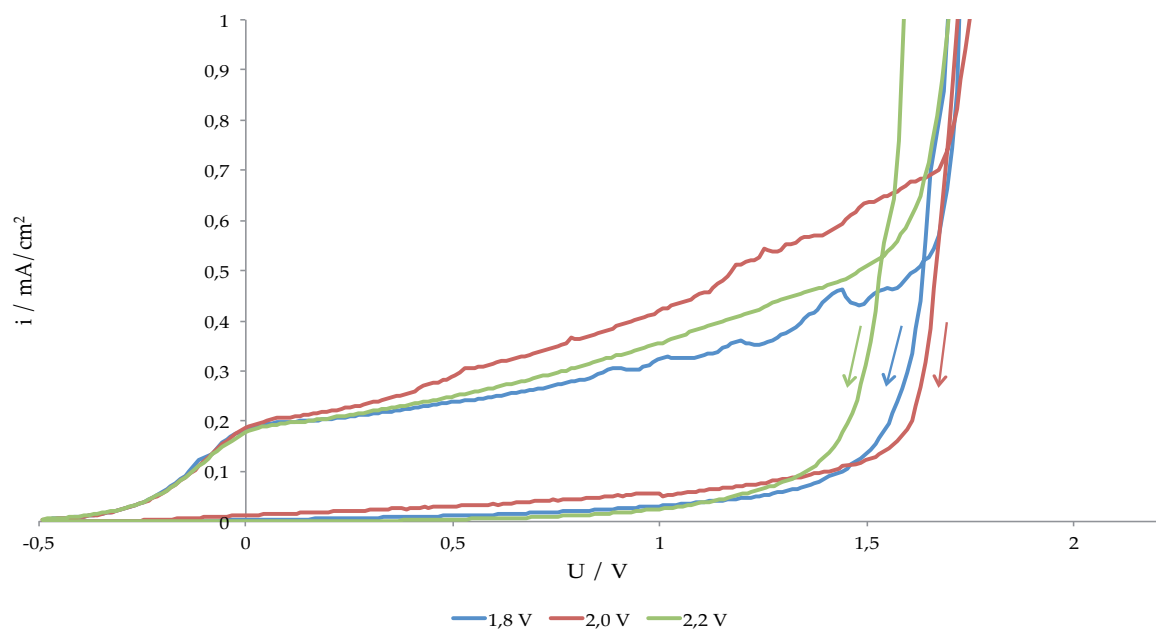


Abb. 33: : Cyclovoltammogramme an Aluminium in 250 g/l Nitrat-Lösung von -0,5 V zu unterschiedlichen Umkehrpotentialen. Für jede Kurve wurde eine neue Aluminium-Probe verwendet. Der Vorschub betrug 100 mV/s. Der Anstieg der Stromdichte bis zur Sauerstoffentwicklung deutet auf ein im Vergleich zum Acetatpuffer strukturell verändertes Oxid hin.

Nitrat ist ein Beispiel für den Einfluss von Anionen auf die Oxidschicht des Aluminiums. Bei Anwesenheit anderer Anionen entstehen, aufgrund unterschiedlicher Oberflächenaffinitäten der Anionen sowie den daraus resultierenden unterschiedlichen Oxidbildungsmechanismen Oxide mit veränderter Struktur (z. B. Einbau) und Eigenschaften (z. B. Elektronen- / Ionenleitfähigkeit.). Cyclovoltammogramme in Schwefel- und Citronensäure (Abb. 34) sind ein weiteres Beispiel. Aluminium bildet in schwefelsauren Lösungen poröse Oxide [300-305] und die Oxidbildungsstromdichten sind deutlich größer als in Citronensäure oder auch in Acetatpuffer. Bei Mischungen aus Citronen- und Schwefelsäure sinkt der Oxidbildungsstromdichten, je mehr Citronensäure die Mischung enthält. Die Porenzahl wird durch Citronensäure verringert. In reiner Citronensäurelösung bildet sich ein dichtes Barriereoxid, ähnlich dem in Acetatpuffer. Die spezifischen Widerstände der Oxide liegen im Bereich von $10^{11} - 10^{12} \Omega\text{cm}$ (s. im Anhang: Bestimmung des spezifischen Widerstands von Aluminium).

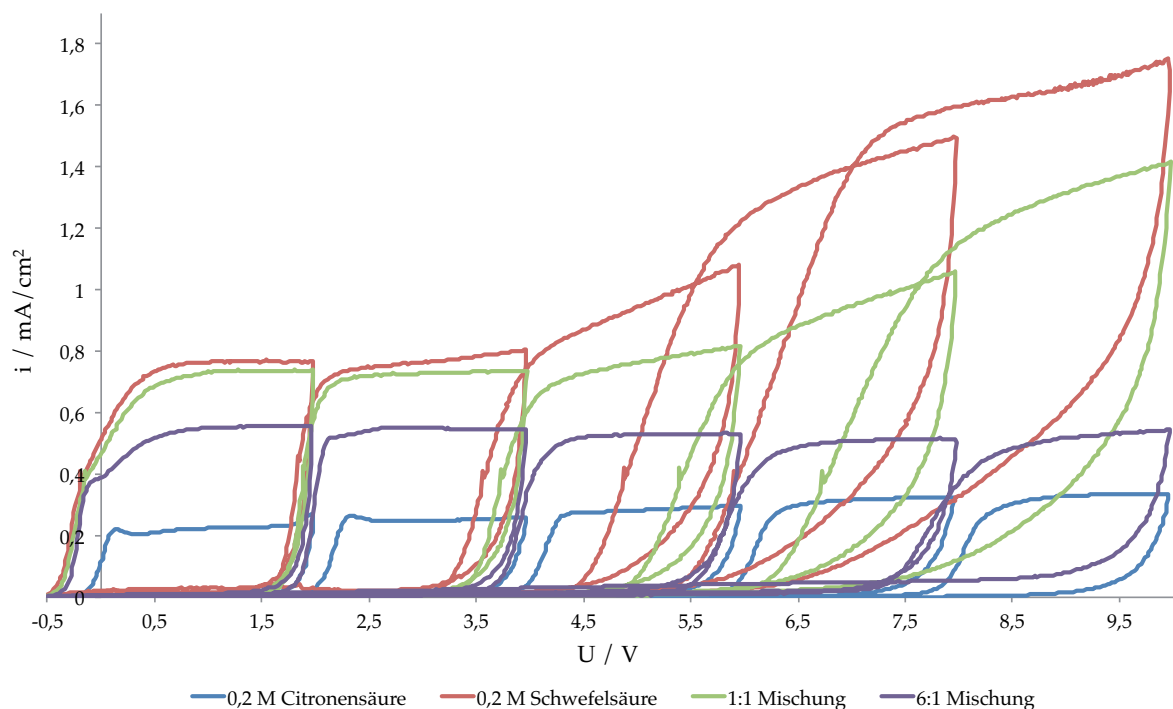


Abb. 34: Cyclovoltammogramme an Aluminium von $-0,5 \text{ V} - 10 \text{ V}$ bei einem Vorschub von 100 mV/s . Die CVs wurden in $0,2 \text{ M}$ Citronensäure (blau), $0,2 \text{ M}$ Schwefelsäure (rot), einer $1:1$ Mischung beider Säuren (grün) und einer $6:1$ Mischung (Citronensäure : Schwefelsäure; violett) aufgenommen. Aluminium bildet in schwefelsauren Lösungen ein poröses Oxid, so dass die Stromdichten der Oxidbildung sehr groß sind. In Citronensäure bildet Aluminium ein dichtes Oxid. Bei Mischung der beiden Säuren sinkt der Oxidbildungsstrom im Vergleich zu der Schwefelsäure. Durch die Citronensäure nimmt die Porosität ab.

4.1.5 Modell zum ECM von Aluminium

Aluminium löst sich bei hohen Stromdichten sowohl aktiv (Chlorid-Elektrolyt) als auch transpassiv auf (Nitrat-Elektrolyt). Dabei entstehen kleine Mengen an Sauerstoff, die über den untersuchten Potentialbereich etwa 3% der Ladung ausmachen.

Da man davon ausgehen muss, dass der Sauerstoff an der Phasengrenze Oxid / Elektrolyt entwickelt wird, muss eine elektronische Leitfähigkeit des Oxids existieren, die in der Literatur aufgrund der großen Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband gewöhnlich ausgeschlossen wird. Für die Bandlücke des Aluminiumoxids werden üblicherweise Werte zwischen 7 – 9 eV angegeben, so z. B. bei Simmons [306]. Als Transportmechanismus der Elektronen und Löcher werden grundsätzlich Tunnelprozesse angenommen. Nach Schultze und Vetter [307], beruhend auf einer Publikation von Gerischer [308], ist die Tunnelwahrscheinlichkeit W_i abhängig von der Dicke d des Oxids und der Höhe der Energiebarriere ΔE_t (hier: die Bandlücke).

$$W_i \sim \exp \left[-\frac{4\pi d}{h} \sqrt{(2m_e \cdot \Delta E_t)} \right] \quad (26)$$

Dabei ist m_e die Elektronenmasse und h das Plancksche Wirkungsquantum.

Je dicker das Oxid und je größer die Bandlücke ist, desto kleiner ist die Tunnelwahrscheinlichkeit. Typischerweise nimmt man als Obergrenze der Schichtdicke 1 bis 2 nm an ab der das Tunnel sehr unwahrscheinlich ist. Aufgrund der dickeren Oxidschichten und der großen Bandlücke sollte an Aluminiumoxid eigentlich keine Sauerstoffentwicklung stattfinden. Da sich trotzdem Sauerstoff bildet muss die Tunnelwahrscheinlichkeit erhöht sein, wofür die es mehrere Ursachen geben kann:

- Bandlücke < 9 eV: Neuere Untersuchungen haben ergeben, dass die Bandlücke für das Aluminiumoxid eher im Bereich zwischen 3 und 5 eV liegt [309, 310].
- Abgerundete Kanten der Barriere: In vielen Darstellungen der Energiezustände sind die Kanten der einzelnen Energieniveaus scharf abgeknickt. Hassel und Diesing konnten zeigen, dass dies nur unter bestimmten Voraussetzungen zutrifft, die experimentell nicht zu erreichen

sind [311]. Die Kanten sind vielmehr abgerundet, so dass die schematische Tunnelstrecke kleiner wird.

- Einbau von Ionen, Fehlstellen: Der Einbau von Anionen wie Nitrat (o. ä.) führt einerseits zu einer Dotierung und andererseits zu Fehlstellen im Oxidgitter. Dotierungen und Fehlstellen im Gitter sind Plätze höherer Energie und können Zwischenbandzustände erzeugen über die Elektronen tunneln können. Hammer hat dies bereits für die Sauerstoffentwicklung am Tantal beschrieben [22, 23], für Aluminium wurde zumindest eine Verkleinerung der Bandlücke durch den Einbau von Fremdstoffen nachgewiesen [312, 313].

Im allgemeinen Fall sind die Effekte der kleineren Bandlücke und der abgerundeten Kanten nicht groß genug um die Sauerstoffentwicklung erklären zu können. Abgesehen davon würde es die Unterschiede zwischen den einzelnen Elektrolyten (z. B. Acetatpuffer und Nitrat-Lösung) nicht erläutern können. Daher ist davon auszugehen, dass der Einbau von Nitrat und die wandernden Ionen Zwischenbandterme erzeugen über die Elektronen bzw. Löcher tunneln können.

Ein allgemeines Modell der Oberflächenstruktur beim ECM von Aluminium in Nitrat-Elektrolyten kann daher wie in Abb. 35 dargestellt zusammengefasst werden.

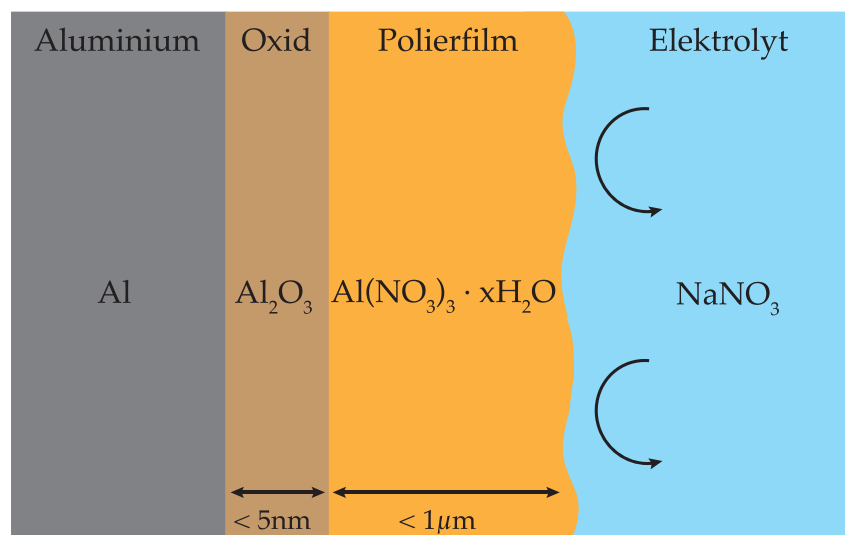


Abb. 35: Schema zur Oberflächenstruktur des Aluminiums während des ECM-Prozesses in Nitrat-Elektrolyten. Direkt auf dem Aluminium befindet sich eine dünne Oxidschicht, mit einer Dicke von wenigen nm. Darauf befindet sich ein sog. Polierfilm der aus einer übersättigten, wasserarmen Al-Nitrat-Lösung besteht, in dem ein starker Wassermangel herrscht. Die Dicke des Polierfilm lässt sich auf einige 100 nm bis ca. 1 µm abschätzen. Der Elektrolyt sorgt für Verwirbelungen und den Abtransport der Produkte. Die Zeichnung entspricht dem Modell von Rosenkranz zum ECM von Eisen [56].

Unter ECM-Bedingungen befindet sich auf Aluminium in Nitrat-Elektrolyten eine dünne Oxidschicht von Al_2O_3 mit einem gewissen Einbau von Nitrat. Die Auflösung ist also transpassiv (vgl. CV's unter ECM-Bedingungen in Abb. 29). Die Oxidschicht ist auch bei hohen Stromdichten vorhanden, die Struktur basiert auf Al_2O_3 mit einem gewissen Einbau an Nitrationen. Auf der Oxidschicht befindet sich ein hochviskoser Film bestehend aus übersättigter Aluminiumnitrat-Lösung („Polierfilm“). In dieser Schicht besteht starker Wassermangel und die Wasseraktivität ist damit sehr klein. Der Aufbau dieser Schicht wurde erstmals von Rosenkranz und Lohrengel publiziert [56, 99, 106] und stimmt mit Simulationen des Konzentrationsprofils an der Oberfläche der Arbeitselektrode überein.

Viele bekannte Metallnitratre besitzen relativ geringe Schmelztemperaturen und bilden übersättigte Lösungen in ihrem Kristallwasser, die auch nach mehreren Wochen nicht auskristallisieren [56]. Aluminiumnitrat-Nonahydrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) hat z. B. eine Schmelztemperatur von 73°C . Eine Rekristallisation ist beim ECM sehr unwahrscheinlich, weil die mittlere Aufenthaltszeit eines Ions vor der Elektrode deutlich kleiner als 1 s ist. Zusätzlich ist mit einer starken Erwärmung aufgrund des hohen Stromflusses zu rechnen, was die Rekristallisation verhindert. Datta und Landolt schätzten den Temperaturunterschied ΔT auf 30 K ab [48, 314]. Neuere Finite-Element-Simulationen von Smets, Deconick *et al.* ergeben Temperaturen von 40°C bis zu $> 100^\circ\text{C}$ an der Arbeitselektrode [315-321].

Der Polierfilm kann die geringe Sauerstoffentwicklung aufgrund des Wassermangels erklären. Hat sich der Polierfilm ausgebildet, ist eine Sauerstoffentwicklung kaum noch möglich, weil die Wasseraktivität sehr klein ist. Beim Aluminium könnte das bedeuten, dass sich bis ca. 100 ms noch Sauerstoff entwickelt, so wie es beim CV der Fall ist. Ist der Film gebildet, löst sich fast nur noch Metall auf.

4.2 Kupfer

Kupfer ist nach Eisen und Aluminium das wichtigste Gebrauchsmetall und wird aufgrund seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit vor allem in der Elektronikindustrie (z. B. Kabel) verwendet. Aufgrund der ebenfalls hohen thermischen Leitfähigkeit wird Kupfer z. B. auch in Wärmetauschern eingesetzt. Weitere wichtige Verwendungsgebiete sind u. a. das Decken von Dächern mit Kupferblechen, Legierungen, wie z. B. Messing (legiert mit Zink) und Bronze (legiert mit Zinn) und die Münzherstellung. Die Elemente der Kupfergruppe (Kupfer, Silber, Gold) werden deshalb auch als Münzmetalle bezeichnet.

Durch die hohe Dehnbarkeit von Kupfer beruht die industrielle Metallbearbeitung vor allem auf klassischen mechanischen Verarbeitungsverfahren wie dem Walzen, Ziehen oder zerspanenden Verfahren. Der industrielle Einsatz des Electrochemical Machining zur Bearbeitung von Kupfer ist bisher begrenzt und beschränkt sich auf das Erzeugen schmaler, tiefer Löcher, was mit dem klassischen Bohren nur schwer erreicht werden kann [322]. Allgemeine experimentelle Untersuchungen zum ECM wurden bereits in der russischen Fachzeitschriften publiziert [323-327]. Der Fokus lag dabei zumeist auf der Prozesstechnik.

Die nachfolgenden Messungen wurden von K. P. Rataj durchgeführt und werden mit freundlicher Genehmigung kurz zusammengefasst. Ausführliche Informationen zu den Messmethoden und den Ergebnissen sind seiner Diplomarbeit und Dissertation zu entnehmen [284, 328].

4.2.1 Anodische Oxidbildung an Kupfer

Die anodische Oxidbildung findet an Kupfer nur in alkalischen Elektrolyten statt, in neutralen und sauren Elektrolyten löst sich Kupfer auf. Ein typisches Cyclovoltammogramm von Kupfer ist in Abb. 36 dargestellt.

In der Literatur werden unterschiedliche Angaben zu Oxidations- und Reduktionspeaks der Kupferoxide gemacht. Speckmann gibt in seiner Dissertation einen detaillierten Überblick über die möglichen Spezies [329]. Die Arbeiten von Rataj beschränken sich auf die dominanten und für die Untersuchungen relevanten Kupferoxidpeaks. Die Zuordnung der Reaktionen zu den Peaks erfolgt analog zu den Publikationen von Speckmann und Lohrengel [330, 331]. Es zeigt sich, dass sich auf Kupfer ein Duplex-Film aus den Oxiden CuO und CuO_2 bildet.

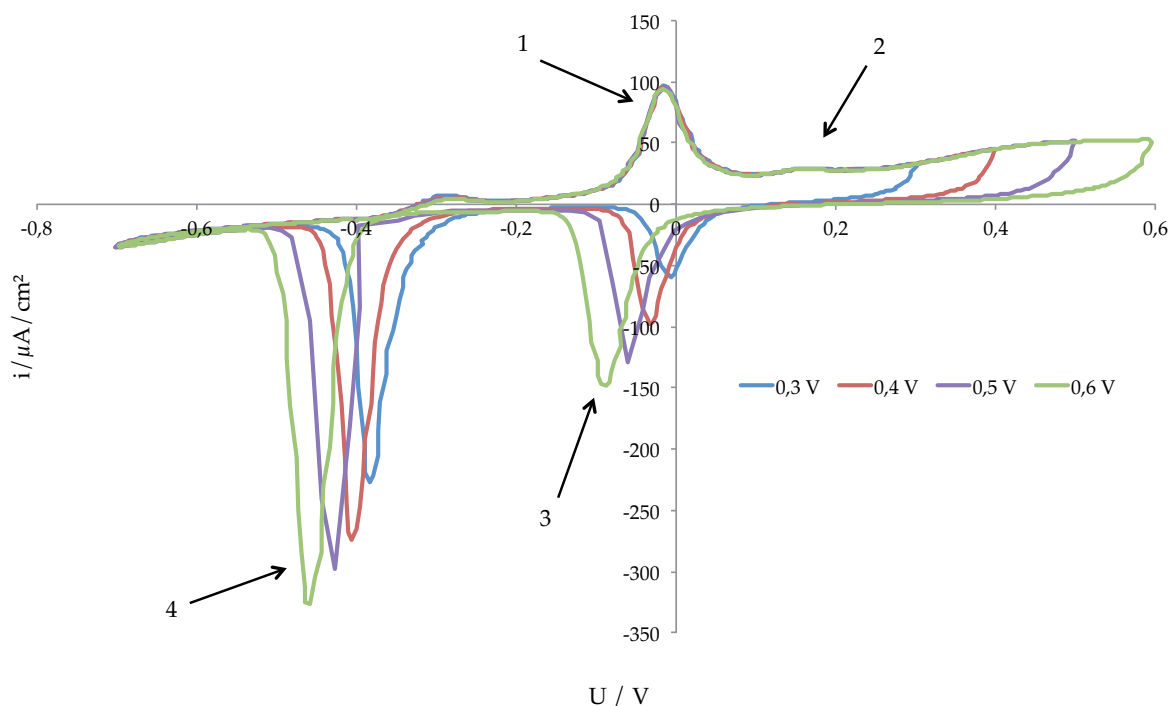
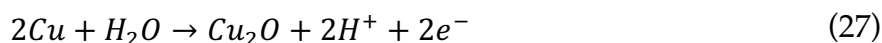
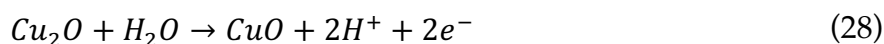


Abb. 36: Cyclovoltammogramme an Kupfer in einem Natriumperchlorat-Natriumhydroxid-Elektrolyten pH 11,8 zu verschiedenen Umkehrpotentialen. Vorschub: 20 mV/s. Im Hinlauf bildet sich zunächst Kupfer(I)oxid (1), das bei höheren Potentialen in Kupfer(II)oxid umgewandelt wird (2). Im Rücklauf wird Kupfer(II)oxid zu Kupfer(I)oxid reduziert (3). Danach erfolgt die Reduktion von Kupfer(I)oxid zu metallischem Kupfer (4). Die kathodische Verschiebung der Reduktionspeaks mit dem Umkehrpotential beruht auf einer Umstrukturierung des Oxids, so dass dieses Oxid erst bei höheren Überspannungen reduziert werden kann [329]. Die Messdaten wurden dem Autor mit freundlicher Genehmigung von K. P. Rataj zur Verfügung gestellt.

Im anodischen Hinlauf des Cyclovoltammogramms findet eine Oxidbildung statt. Der erste Peak beginnend bei ca. -0,1 V (1 in Abb. 36) ist die Bildung von Kupfer(I)oxid aus metallischem Kupfer:



Das Kupfer(I)oxid wird ab einer Oxidschichtdicke von ca. 1 nm bei ca. 0,2 V teilweise in Kupfer(II)oxid umgewandelt (2 in Abb. 36). Es ergibt sich eine Duplex-Schicht aus beiden Oxiden.



Zusätzlich wird weiteres Kupfer(II)oxid bis zu einem Potential von etwa 0,9 V gebildet, danach setzt die Sauerstoffentwicklung ein. Das Kupfer(II)oxid hat an diesem Punkt eine Dicke von etwa 2 nm. Im kathodischen Rücklauf bei ca. -0,1 V wird zunächst Kupfer(II)oxid zu Kupfer(I)oxid reduziert (3 in Abb. 36). Das gesamte

gebildete Oxid liegt dann als Cu_2O vor. Bei ca. $-0,4\text{ V}$ wird dieses Oxid zu metallischem Kupfer reduziert (4 in Abb. 36).

Die beiden Oxide des Kupfers unterscheiden sich stark in ihren Eigenschaften. Kupfer(I)oxid ist als Hochfeldoxid eher ein Dielektrikum (spezifischer Widerstand ca. $10^{13}\ \Omega\text{cm}$, vergleichbar mit Aluminium). Kupfer(II)oxid ist im Gegensatz dazu ein Halbleiter (nahezu unabhängig von der Oxidschichtdicke).

4.2.2 Anodische Auflösung von Kupfer unter ECM-Bedingungen

K. P. Rataj untersuchte die Kupfer-Auflösung unter ECM-Bedingungen in einem Stromdichte-Bereich von $4\ \text{A}/\text{cm}^2$ bis ca. $87\ \text{A}/\text{cm}^2$ mit Pulszeiten von 10s. Dabei fiel auf, dass die erhaltenen Ladungsausbeuten (ähnlich den eigenen Ergebnissen an Magnesium) größer waren, als es nach Auswertung des Sauerstoffnachweises (Abb. 37) möglich gewesen wäre. Dieser Effekt wurde bereits von Kinoshita und Landolt an Kupfer beobachtet [93, 94, 332] und ebenfalls in kürzlich erschienenen Arbeiten von Schneider *et al.* beschrieben [333-335].

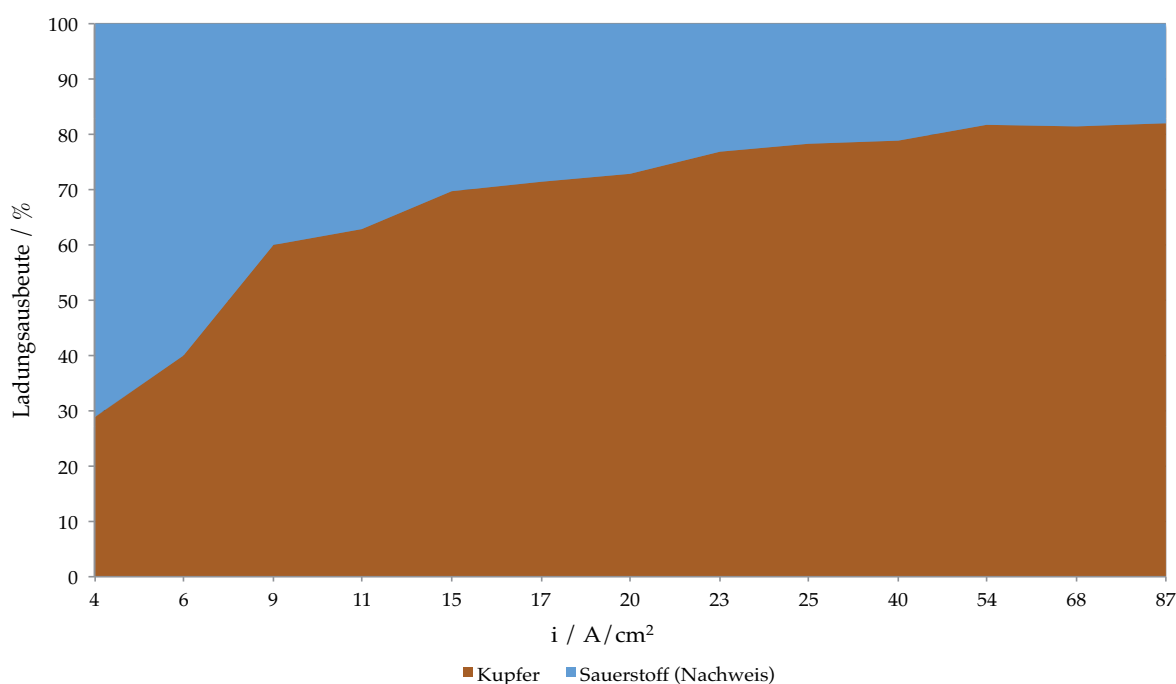


Abb. 37: Ladungsausbeute der anodischen Kupferauflösung unter ECM-Bedingungen in 250 g/l Nitrat-Elektrolyt. Die Ladungsausbeute für die Kupferauflösung ist größer als nach Auswertung des Sauerstoffnachweises möglich. Das Diagramm enthält daher nur die Ergebnisse der Sauerstoffquantifizierung. Bei kleinen Stromdichten dominiert die Sauerstoffentwicklung, deren Anteil zu größeren Stromdichten sukzessive abnimmt. Im Bereich hoher Stromdichten beträgt der Anteil etwa 20%. Die Messdaten wurden dem Autor mit freundlicher Genehmigung von K. P. Rataj zur Verfügung gestellt.

Sowohl Kinoshita [332] als auch Schneider [333, 334] beschreiben den Mechanismus des Kupfer-ECM durch einen Wechsel von aktiver Auflösung bei kleinen Stromdichten zu transpassiver Auflösung bei hohen Stromdichten, aufgrund der von ihnen gemessenen steigenden Überspannungen. Im Bereich hoher Stromdichten soll neben Cu^{2+} auch Cu^+ entstehen, weil die nach dem Faradayschen Gesetz berechnete Valenzzahl des Kupfer von 2 zu etwa 1,5 – 1,6 sinkt. Die Verminderung der Valenzzahl konnte auch von K. P. Rataj beobachtet werden.

Die Ergebnisse von K. P. Rataj lassen allerdings eine andere Schlussfolgerung zu, die im Folgenden erläutert werden soll. Der Mechanismus läuft über den untersuchten Stromdichtebereich eher bei transpassiven Bedingungen ab. Die Extrapolation von Hin- und Rücklauf des Cyclovoltammogramms unter ECM-Bedingungen in Nitrat-Lösung (Abb. 38) ergibt einen Wert von 2V. Es sollte demnach eine Oxidschicht auf der Oberfläche sein, womit auch die gemessene Sauerstoffentwicklung erklärt werden kann. Schneider berichtet von Gasblasen an der Kupfer-Probe bei kleinen Stromdichten [333], die damit einer Sauerstoffentwicklung zuzurechnen sind.

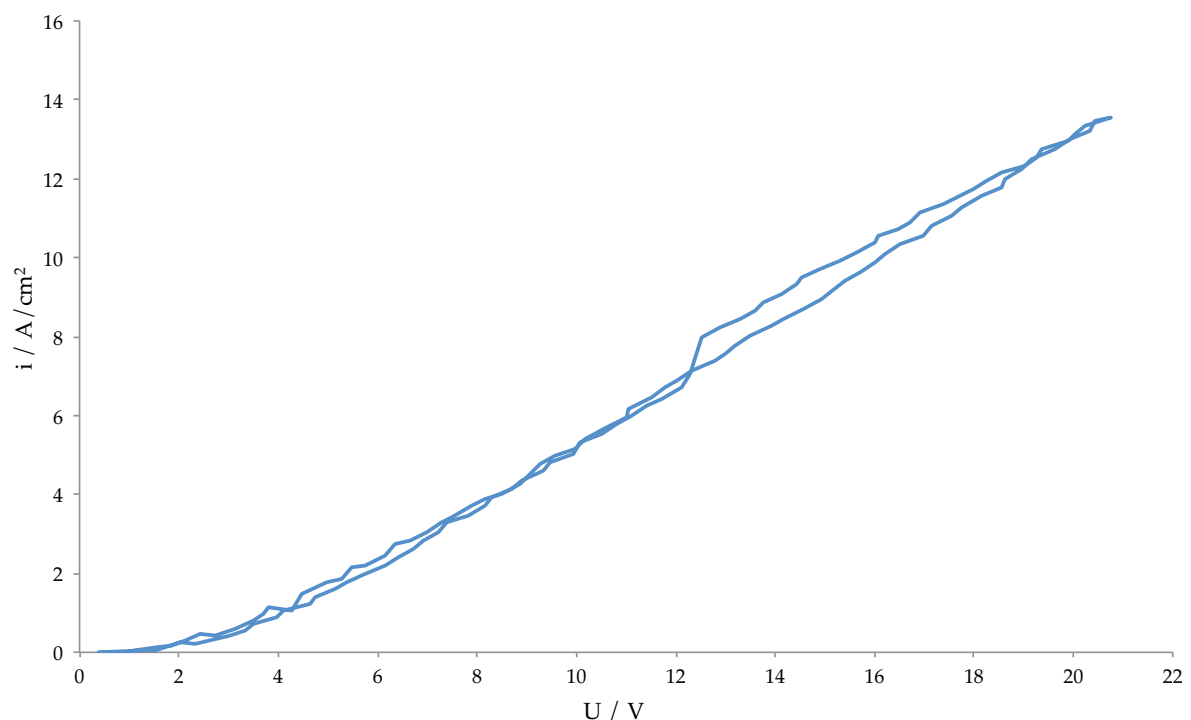


Abb. 38: Cyclovoltammogramm (CV) an Kupfer unter ECM-Bedingungen in 250 g/l Nitrat-Lösung. Die Probe wurde mit einem Vorschub von 0,5 V/s von 0,3 V bis 21V untersucht. Die Extrapolation auf die x-Achse zeigt eine transpassive Auflösung. Es findet keine Änderung des Mechanismus statt, Hin- und Rücklauf liegen nahezu exakt übereinander. Die Messdaten wurden dem Autor mit freundlicher Genehmigung von K. P. Rataj zur Verfügung gestellt.

Zu hohen Stromdichten nimmt der Sauerstoffanteil ab (Abb. 37), möglicherweise durch die Ausbildung des von anderen Metallen bekannten Polierfilms. Schneider beobachtet zu hohen Stromdichten keine Gasblasen [334], was vermutlich daran liegt, dass sich aufgrund der kleineren Mengen an Sauerstoff keine Gasblasen mehr bilden können, sondern der Sauerstoff in Lösung bleibt.

Zu hohen Stromdichten verändert sich formal auch die Auflösungsvalenz von 2 auf etwa 1,5 – 1,6. Kinoshita und Schneider postulieren zur Erklärung dieses Phänomens die Bildung von Cu^+ , obwohl ein direkter Nachweis wegen der sofortigen Disproportionierung von Cu^+ in wässriger Lösung nach Gl. 29 nicht möglich ist.



Eine andere Erklärung ist analog zum Magnesium (s. Kapitel 4.3) eine chemische Auflösung unter Wasserstoffentwicklung parallel zur anodischen Auflösung. Die lokale Ansäuerung des ECM-Elektrolyten an der Oberfläche würde diesen Effekt verstärken. Eine Sauerstoffentwicklung ist aber an blanken Metallelektroden nicht bekannt, sollte bei aktiver Auflösung also nicht auftreten. Die Oberfläche muss also nebeneinander sowohl passive als auch aktive Bereiche haben, ähnlich dem Magnesium. Das Absinken der Sauerstoffentwicklung wäre dann neben der Ausbildung des Polierfilms auch mit der kleiner werdenden passiven Fläche zu erklären. Diese Wechsel im Mechanismus erklären auch die relativ schlechte Reproduzierbarkeit der Experimente.

Zusammengefasst ergibt sich der folgende Mechanismus: Bei kleinen Stromdichten ist die Oberfläche passiv, die Auflösung erfolgt mit hohem Anteil an Sauerstoffentwicklung. Auf der Oberfläche befindet sich also eine Oxidschicht, vermutlich die bekannte Duplex-Struktur aus CuO und Cu_2O . Durch die hohe Feldstärke im Hochfeldoxid Cu_2O ist ausreichende Ionenleitfähigkeit garantiert. Mit größer werdender Stromdichte sinkt die Sauerstoffentwicklung ab. Im Bereich hoher Stromdichten ab etwa 25 A/cm^2 bricht ein Teil der Oxidschicht zusammen, wahrscheinlich durch erhöhte Korrosion. Es resultieren Inseln ohne Oxidschicht, an denen zusätzlich eine chemische Auflösung ablaufen kann.

Grundsätzlich ist die Auflösung des Kupfers als Cu^+ nicht auszuschließen, da ein direkter Nachweis nicht durchführbar ist, denn die Ionen würden sich vor der Oberfläche unter Wasserstoffentwicklung zu Cu^{2+} umsetzen. Makroskopisch sind beide Mechanismen gleichwertig. Kinoshita konnte Cu^+ aber in Chlorid-Elektrolyten durch die Bildung von Komplexen stabilisieren und per Titration nachweisen [332].

Eine Übertragung dieses Ergebnisses auf Nitrat-Elektrolyten ist schwierig, weil sich die Mechanismen z. T. deutlich unterscheiden (vgl. Eisen und Aluminium). Allerdings sind die Untersuchungen von K. P. Rataj auch noch nicht abgeschlossen.

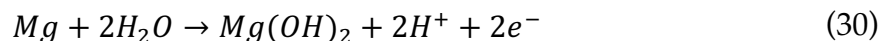
4.3 Magnesium

Magnesium ist ein sehr leichtes Metall mit geringer Dichte, gehört aber mit einem Standardpotential E_0 von -2,37 V zu den unedelsten Metallen. Daher wird reines Magnesium industriell nur selten verwendet, beispielsweise aber als Opferanode im Korrosionsschutz. Ein Hauptverwendungsgebiet ist die Herstellung von Legierungen, zumeist mit Aluminium, Zink und Mangan. Aufgrund des geringen Gewichts werden Magnesium-Legierungen u. a. in den Bereichen Luftfahrt, Maschinenbau und der Automobilindustrie eingesetzt.

Die hohe Verformbarkeit von Magnesium und seinen Legierungen ist der Grund für die hauptsächlich mechanische Bearbeitung in der Industrie. Über den Einsatz von ECM zur Magnesiumbearbeitung ist bisher nichts bekannt.

4.3.1 Elektrochemie von Magnesium

Das elektrochemische Verhalten von Magnesium ist in anodischer Richtung geprägt von der Auflösung unter Bildung von (solvatisiertem) Magnesiumhydroxid.



In nur wenigen Elektrolyten vermag Magnesium eine über einen größeren Potentialbereich passivierende Deckschicht aufzubauen, z. B. in Lösungen mit Fluoridionen [336-339]. Dabei wird sowohl die Bildung von Magnesiumfluorid als auch von Magnesiumhydroxyfluoriden vermutet. Bei Anwesenheit von Chromaten, Vanadaten und Phosphaten wird die anodische Auflösung z. T. durch Bildung von Konversionsschichten zumindest deutlich verzögert [340-342].

In den meisten neutralen bis alkalischen Elektrolyten (z. B. mit den Anionen Chlorid, Nitrat, Hydroxid und Sulfat) bildet sich eine oxidische, hydroxidische oder oxihydroxide Schicht aus MgO und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ aus, die im Gegensatz zu den Oxiden von Aluminium und Eisen nur eine geringe schützende Wirkung haben [343-348]. Sehr viele Publikationen gibt es in diesem Zusammenhang zur Chlorid-Korrosion. Einen detaillierten Literaturüberblick gibt dazu Gulbrandsen [349].

Zum ECM von Magnesium sind nur wenige Untersuchungen publiziert, darunter ein russisches Patent über einen Elektrolyten auf Basis von Ammonium- und Natriumnitrat [350]. Eine weitere Publikation befasst sich mit der Prozessoptimierung des elektrochemischen Entgratens von Magnesium [351].

4.3.2 Quantitativer Nachweis von Magnesium

Der quantitative Nachweis des Magnesiums sollte spektrophotometrisch erfolgen. In der Literatur sind zahlreiche Farbstoffe und Reagenzien publiziert, die einen quantitativen Nachweis ermöglichen, z. B. [352-354]. In dieser Arbeit wurde sich aufgrund der relativ einfachen Durchführbarkeit auf Calmagit [355-358] und Xylidyl Blau I [359, 360] beschränkt. Die Eigenschaften beider Farbstoffe sind in Tab. 14 aufgelistet, die resultierenden Extinktionskurven in Abb. 39.

Tab. 14: Spezifische Eigenschaften der untersuchten Farbstoffe zum quantitativen Magnesiumnachweis

Reagenz	linearer Bereich der Al^{3+} Konz.	pH-Wert (optimal)	Wellenlänge/Absorption	Lösungsmittel	Störungen
Calmagit	bis ca. 0,5 mg/l	≥ 12	525 nm	Wasser	Ca, Cu, Fe, Al
Xylidyl Blau I	bis ca. 0,5 mg/l	9	510 bzw. 540 nm	Wasser/ Ethanol	Ca, Co, Al, Fe

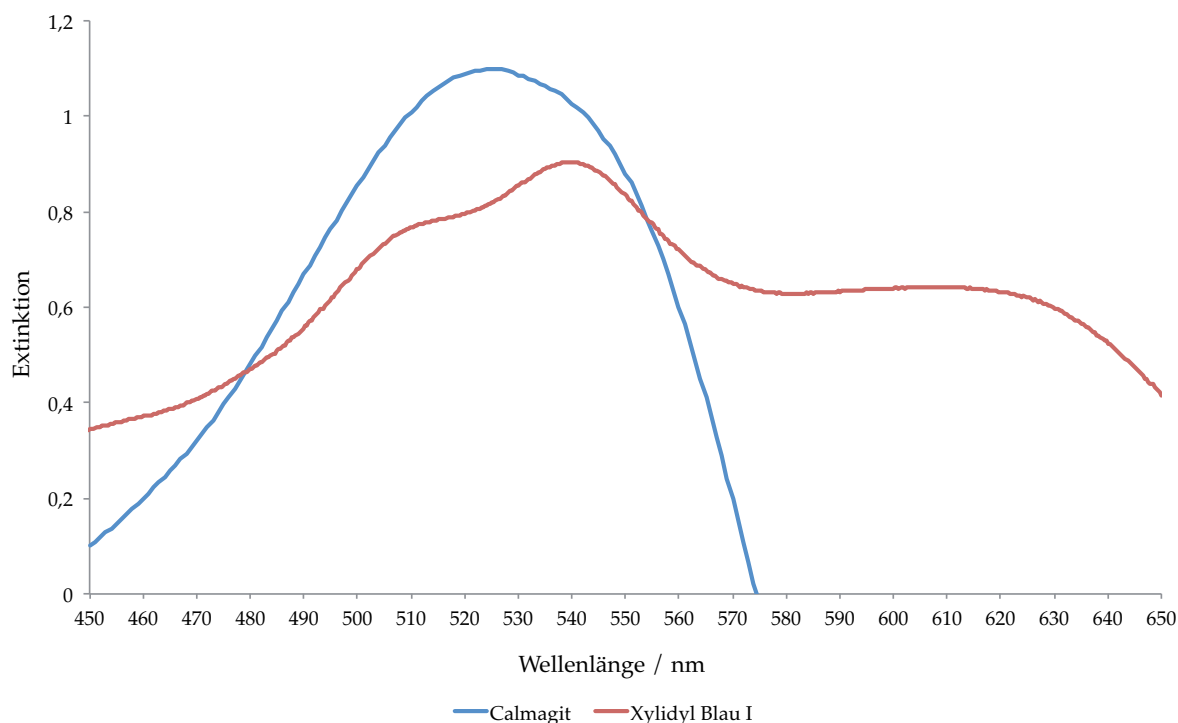


Abb. 39: UV/Vis-Spektren der Farbstoffe Calmagit (blau) und Xylidyl Blau I (rot) bei einer Mg^{2+} -Konzentration von 10^{-4} mol/l. Calmagit zeigt die höchste Absorption bei 525 nm. Die Eigenabsorption von Calmagit wurde von der Kurve abgezogen, so dass sich ab etwa 575 nm negative Werte ergeben. Xylidyl Blau hat zwei Maxima bei 510 und 540 nm.

Eine Kalibrierung mit den beiden Farbstoffen konnte nur unter Ausschluss von Nitrat durchgeführt werden. Bei Zugabe einer Nitrat-Lösung erfolgte ein sofortiger Farbumschlag, der eine Bestimmung des Magnesiums im ECM-Elektrolyten nicht mehr zuließ. Infolgedessen wurde die aufgelöste Magnesiummenge mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt.

4.3.3 Experimente unter ECM-Bedingungen an Magnesium

Die Magnesiumauflösung unter ECM-Bedingungen wurde anhand von Potentialpulsen mit $t_{\text{Puls}} = 5\text{s}$ untersucht. Die Stromdichten lagen im Bereich zwischen $0,5$ und 60 A/cm^2 . Magnesium löst sich unter ECM-Bedingungen in Nitrat-Elektrolyten aktiv auf (Abb. 40). Die Extrapolation des linearen Bereichs auf die x-Achse ergibt $0 - 0,1\text{ V}$.

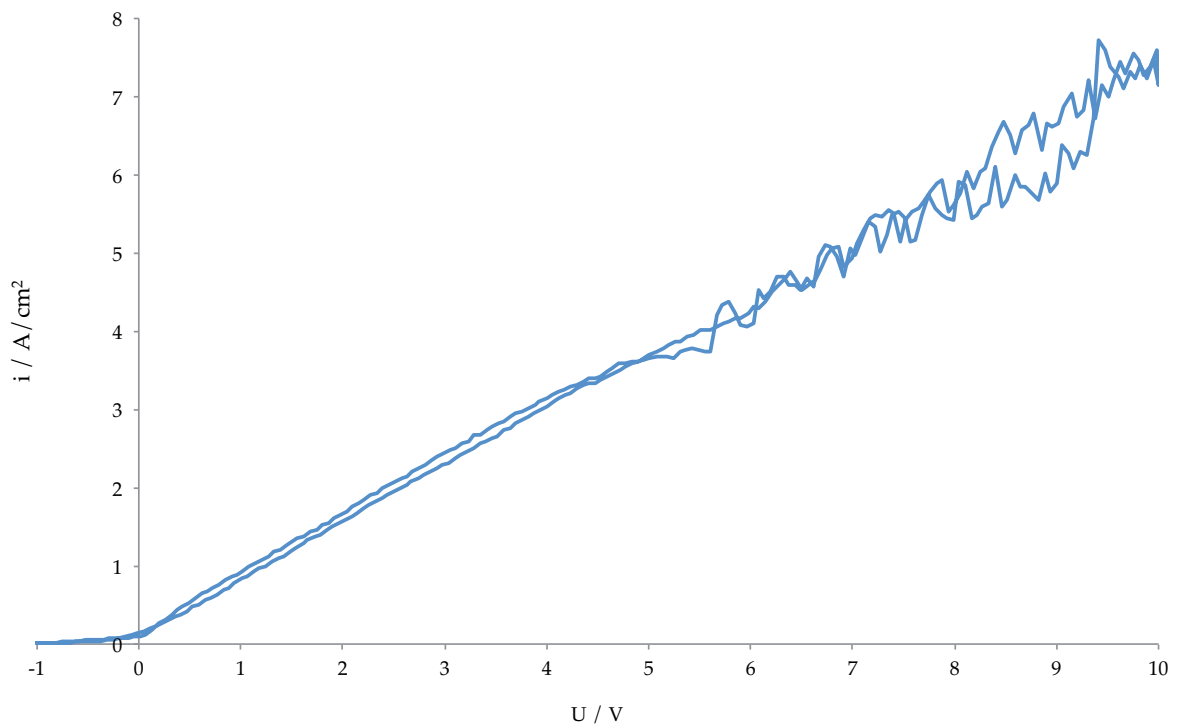


Abb. 40: Cyclovoltammogramm (CV) an Magnesium unter ECM-Bedingungen in 250 g/l Nitrat-Lösung. Die Probe wurde mit einem Vorschub von $0,5\text{ V/s}$ von -1 V bis 10 V polarisiert. Die Extrapolation auf die x-Achse zeigt eine aktive Auflösung des Magnesiums.

Über die mittels AAS bestimmten Mengen des aufgelösten Magnesiums konnten die Ladungsausbeuten berechnet für die jeweiligen Stromdichten berechnet werden. Dabei fiel auf, dass für eine Auflösung als Mg^{2+} die Ladungsausbeuten $> 100\%$ sind (Abb. 41). Die Ladungsausbeuten für die Bildung eines angenommenen Mg^+ -Ions liegt dann natürlich unter 100% .

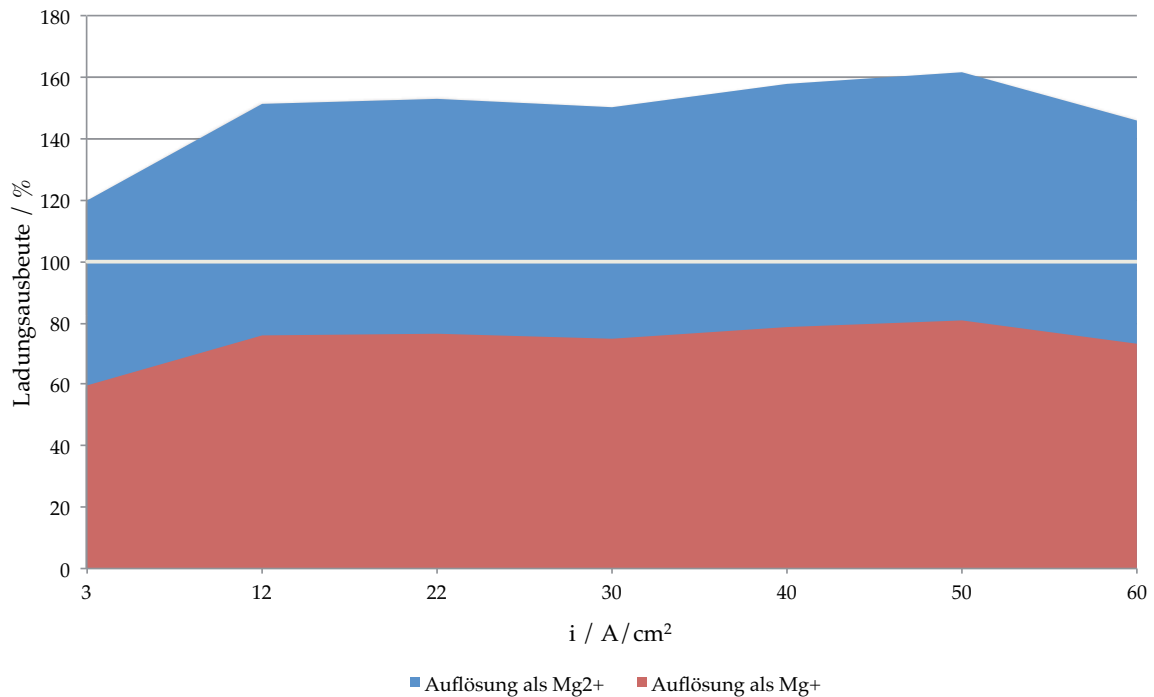


Abb. 41: Ladungsausbeute für potentiostatische Pulse an Magnesium in 250 g/l Nitrat-Elektrolyten. Die benötigten Ladungsmengen wurden sowohl für Mg^{2+} als auch für Mg^+ berechnet. Bei einer Auflösung als Mg^{2+} sind die Ladungsausbeuten $> 100\%$. Dieses Ergebnis kann unterschiedlich erklärt werden.

Zur Erklärung dieses Phänomens sind verschiedene Ursachen denkbar, die mit einem anderen Phänomen korrelieren. Die Menge an entwickeltem Wasserstoff nimmt in anodischer Richtung zu, anstatt abzunehmen. Dies wird in der Literatur auch als negative difference effect (NDE) bezeichnet [342]. Beide Phänomene könnten die gleiche Ursache haben:

- Chemische Auflösung und Chunk-Effekt [361-363]: Blankes Magnesium reagiert wie die Alkalimetalle mit Wasser unter Bildung von Wasserstoff. Eine zusätzlich zur elektrochemischen Auflösung stattfindende chemische Auflösung würde gleichzeitig erklären, warum sich mehr Magnesium auflöst und mehr Wasserstoff gebildet wird.
- Bildung von niedervalentem Magnesiumionen [207, 364-366]: Die aus der Magnesiummenge berechnete Ladungswalenz beträgt 1,33 – 1,36 und entspricht den Ergebnissen von Beck und Chan die einen Wert von 1,4 ermittelten [366]. Mehr als die Hälfte des Magnesiums würde sich demnach als Mg^+ auflösen. Es würde beide Phänomene erklären können, weil Mg^+ instabil ist und sofort unter Wasserstoffentwicklung zu Mg^{2+} oxidiert würde.

- Partieller Durchbruch der Deckschicht [344, 345, 367]: Ein Durchbruch der oxidischen und/oder hydroxidischen Deckschicht hätte zur Folge, dass an manchen Stellen blankes Magnesium vorliegt. Ein chemischer Angriff wäre wie beschrieben unter Wasserstoffentwicklung möglich und könnte erhöhte Ladungsausbeute und den negative difference effect erklären.
- Bildung von Magnesiumhydrid (MgH_2) [339, 349, 368]: Ein publizierter Mechanismus verläuft über die Bildung von MgH_2 als Zwischenstufe. Das Hydrid ist nicht stabil und würde unter Wasserstoffentwicklung zerfallen. Gulbrandsen postuliert eine elektrochemische Bildung des Hydrids [349], was zwar den NDE erklären könnte, nicht aber die erhöhte Ladungsausbeute. Die Ladungsalenz des Magnesiums wäre in diesem Fall 2. Experimentell wurden 1,3 bis 1,4 ermittelt. Auf diesen Mechanismus wird in der weiteren Diskussion daher verzichtet.

In Abb. 42 sind die Ergebnisse des Sauerstoffnachweises beim ECM von Magnesium zusammengefasst.

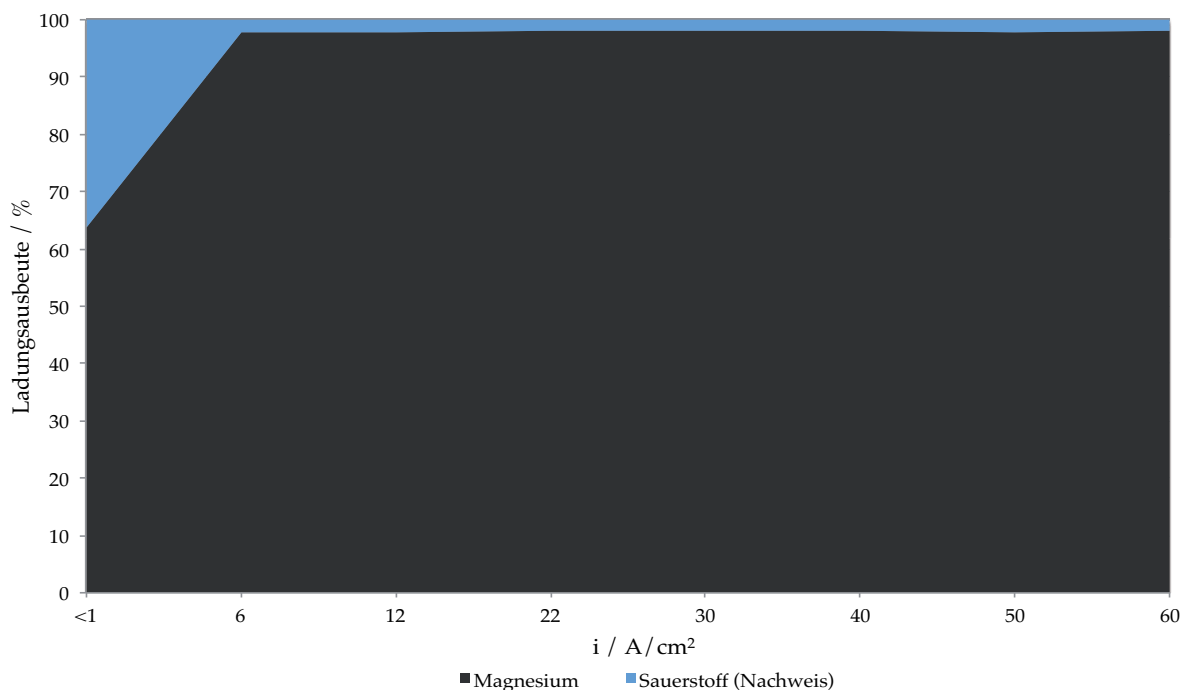


Abb. 42: Ladungsausbeute für ECM-Pulse an Magnesium. Der Sauerstoff wurde quantitativ bestimmt. Im Bereich kleiner Stromdichten gehen etwa 36% der Ladung in die Sauerstoffentwicklung. Ab dem ECM-Bereich von ca. $6 A/cm^2$ löst sich fast nur noch Magnesium auf und der Sauerstoffanteil liegt bei etwa 2%.

Im Bereich des ECM ab ca. $5 A/cm^2$ beträgt der Ladungsanteil des entwickelten Sauerstoffs etwa 2%. Zur Sauerstoffentwicklung ist aber eine oxidische oder auch

hydroxidische Deckschicht notwendig. Eine anodische Sauerstoffentwicklung an blanken Metallelektroden ist nicht bekannt. Die Anwesenheit einer Deckschicht widerspricht prinzipiell der experimentell ermittelten aktiven Auflösung und der erhöhten Ladungsausbeute. Es ist aber denkbar, dass Korrosionsprodukte ausfallen oder dass sich, aufgrund der Strömungsverhältnisse in der Kapillare und der Kapillargeometrie allgemein, passive Inseln auf dem Magnesium ausbilden, während der Großteil der Fläche sich aktiv auflöst. Ein Schema der Oberflächenstruktur ist in Abb. 43 gezeigt.

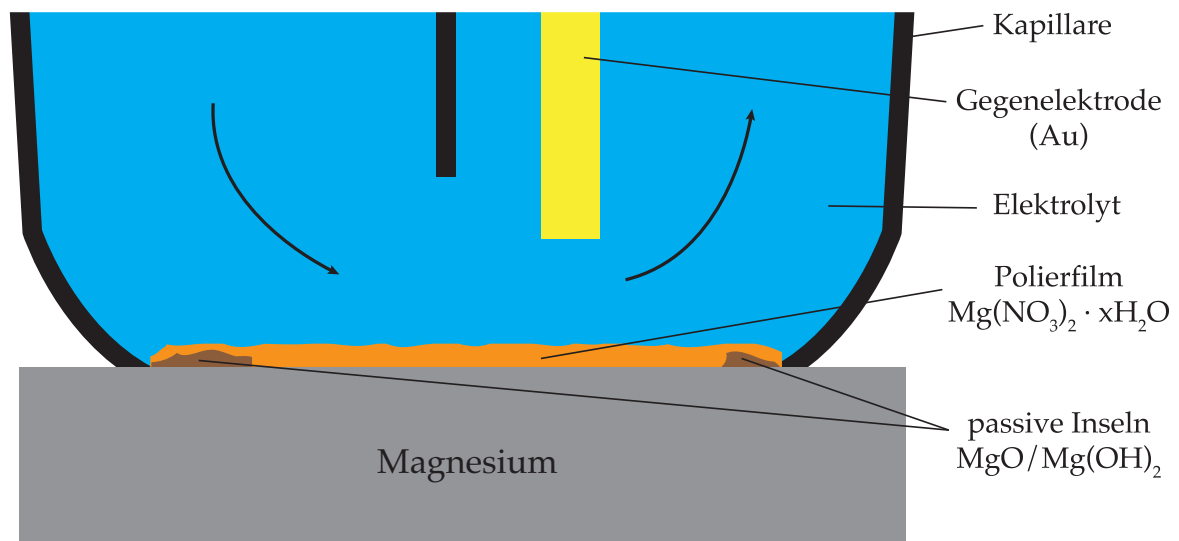


Abb. 43: Schema der Oberflächenstruktur des Magnesiums unter ECM-Bedingungen in Nitrat-Elektrolyten (mit Kapillare). Auf dem Großteil der Fläche löst sich Magnesium aktiv auf, ein Polierfilm ähnlich denen an Eisen und Aluminium ist bei der hohen Auflösungsrate denkbar. Auf kleinen Inseln bilden sich Passivschichten aus $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ und ermöglichen so eine geringe Sauerstoffentwicklung.

Die Passivschicht der kleinen Inseln sollte aus Oxid sowie Hydroxid (und möglicherweise Nitrationen) bestehen. Diese Schichten sind in z. B. auch Chloridhaltigen Lösungen gefunden worden [348]. Reines MgO ist ein Isolator (spezifischer Widerstand ca. $10^{12} \Omega\text{cm} - 10^{13} \Omega\text{cm}$), Sauerstoffentwicklung wäre an reinem MgO nicht möglich. Vor Erreichen des ECM-Bereichs ($i < 5 \text{ A}/\text{cm}^2$) sind die passiven Bereiche möglicherweise größer. Zusätzlich ist der übersättigte Film noch nicht ausgebildet, so dass die Diffusion von Wasser zur Oberfläche nur wenig eingeschränkt ist. Daher ist der Sauerstoffanteil bei kleinen Stromdichten größer.

Die erhöhte Ladungsausbeute wird vermutlich auf chemische Auflösung zurückzuführen sein, möglicherweise auch durch den Chunk-Effekt (Herausbrechen

metallischer Cluster). Während des ECM-Prozess wird der pH-Wert an der Oberfläche deutlich ins saure verschoben, was eine chemische Auflösung des Magnesiums begünstigt. Die Bildung von niedervalentem Mg^+ ist unwahrscheinlich, kann aber nicht vollständig ausgeschlossen werden.

4.4 Mangan

Mangan ist das zweithäufigste Schwermetall (nach Eisen) und sein Anteil beträgt etwa 0,1 % an der Erdkruste. Mangan ist ein relativ unedles Metall mit einem Standardpotential E_0 von -1,18 V. Dennoch besitzt es durch Ausbildung oxidischer Schichten (z. B. MnO , MnO_2 , Mn_3O_4) eine relativ gute Korrosionsbeständigkeit. Mangan kann in zahlreichen Oxidationsstufen von +2 bis +7 vorliegen. Die wichtigsten Oxidationsstufen sind +2 (Mn^{2+}), +4 (MnO_2 , „Braunstein“) und +7 (MnO_4^- , Permanganat).

Reines Mangan wird hauptsächlich in der Stahlindustrie verwendet und dient der Desoxidation und Entschwefelung. Daneben wird es als Legierungszusatz zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit z. B. von Eisen und Aluminium eingesetzt. Das Oxid MnO_2 ist ein wichtiger Bestandteil der industriellen Batterietechnik, z. B. in der Alkali-Mangan-Zelle.

Zur Elektrochemie des Mangans gibt es nur wenige Publikationen, z. B. [369]. Unter ECM-Bedingungen wurde Mangan bisher nicht untersucht.

4.4.1 Quantitativer Nachweis von Mangan

Der Nachweis von Mangan in wässrigen Lösungen erfordert z. T. großen Aufwand oder es lassen sich nur bestimmte Oxidationsstufen des Mangans nachweisen [370-373]. Nach [374, 375] kann mit Formaldoxim Mangan in allen Oxidationsstufen zeitgleich nachgewiesen werden. Andere Publikationen zufolge kann mit Formaldoxim aber nur der Mn^{2+} -Gehalt bestimmt werden [376-378].

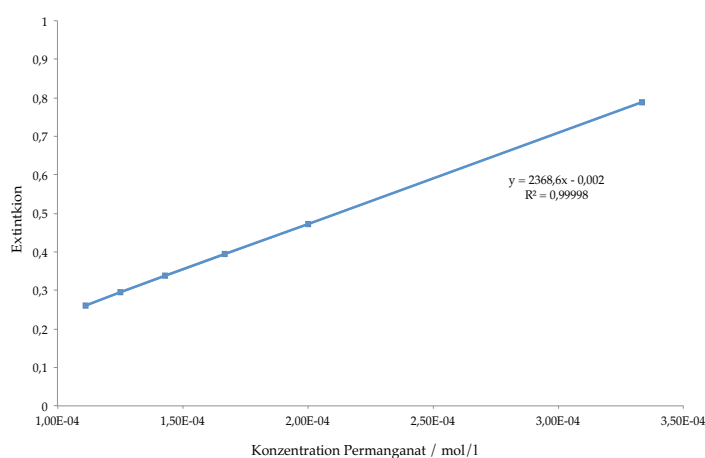


Abb. 44: Kalibrierkurve der Extinktion ($\lambda = 527 \text{ nm}$) von Permanganat in Abhängigkeit von der Konzentration.

Im Verlauf der Experimente wurde deutlich, dass Mangan sich während des ECM hauptsächlich als Permanganat auflöst. Ähnliche Ergebnisse sind von Pichkhaya und Agladze publiziert, allerdings untersuchten sie dabei Legierungen des Mangans, u.a. mit Phosphor [379]. Permanganat zeichnet sich durch seine intensive violette Färbung auf,

sodass dadurch eine spektrophotometrische Bestimmung des Mangans bei einer Wellenlänge von 527 nm durchgeführt werden konnte. Die Kalibrierkurve ist in Abb. 44 dargestellt. Dabei wurde die Extinktion von Kaliumpermanganat-Lösungen verschiedener Konzentrationen gemessen.

Permanganate sind starke Oxidationsmittel und werden technisch z. B. zur Wasseraufbereitung verwendet. Die Reaktion mit Wassermolekülen ist in neutralen Lösungen kinetisch gehemmt. Um dennoch eine Reaktion mit Wasser oder anderen Substanzen möglichst auszuschließen und die gesamte Menge des Permanganats zu bestimmen, wurde die UV/Vis-Analytik mittels einer Durchflussküvette direkt in den Messaufbau integriert (siehe Kapitel 4.5), ähnlich den Messungen an Eisen.

Abb. 45 veranschaulicht die Ergebnisse eines typischen ECM-Experiments in Nitrat-Lösung an Mangan. Dabei wurde Mangan bei einer Pulsdauer t_{puls} von 5 s mit einer Stromdichte von etwa 53 A/cm^2 anodisch aufgelöst. Die Extinktion wird aufgrund des Totvolumens in den Schläuchen und der Küvette etwa 3 s später registriert. Permanganat absorbiert bei einer Wellenlänge von 527 nm. Durch Gasbläschen in der Küvette wird eine Untergrundextinktion durch Streuung des einfallenden Lichts erzeugt, die bei einer Wellenlänge von 750 nm ebenfalls aufgezeichnet wurde.

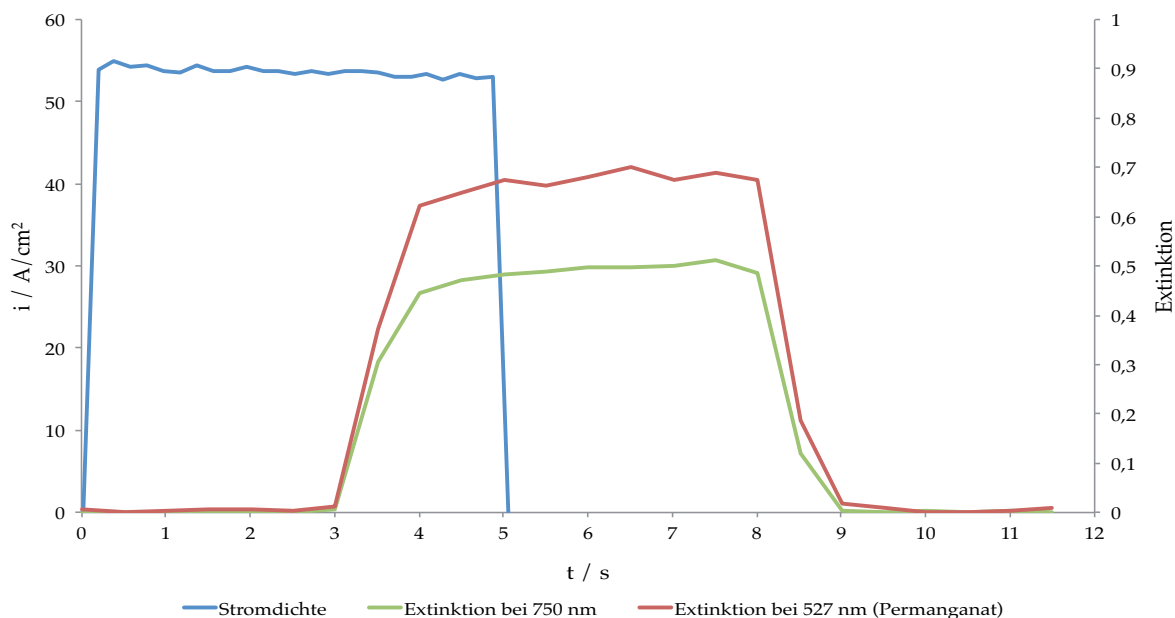


Abb. 45: Typisches Experiment zum ECM an Mangan in Nitrat-Lösung. Aufgetragen sind die Stromdichte (blaue Kurve) sowie die Extinktionen des Permanganats (rote Kurve) und der Streuung durch Gasblasen (grüne Kurve). Die Pulszeit betrug 5 s und der Elektrolytvolumenstrom $0,91 \text{ ml/s}$. Die Verzögerung der Extinktion im Vergleich zum Strompuls ist auf das Totvolumen der Schläuche und der Küvette zurückzuführen.

Die spektroskopischen Daten werden gemittelt und die Extinktion der Gasblasenstreuung von der Permanganat-Extinktion abgezogen. Durch Einsetzen der korrigierten Extinktion in die Kalibrierkurve ist unter Berücksichtigung des Elektrolytvolumenstroms die aufgelöste Menge des Mangans zu ermitteln. Über die Faraday-Gleichung (s. Gl. 18) ist die zur Auflösung dieser Menge benötigte Ladung zu berechnen. In diesem exemplarischen Experiment gehen ca. 76 % der Ladung in die Manganauflösung. Die restliche Ladung wird zur Entwicklung von Sauerstoff aufgewendet. Dies konnte durch den Sauerstoffnachweis bestätigt werden.

4.4.2 Experimente unter ECM-Bedingungen an Mangan

Der untersuchten Stromdichten der ECM-Experimente an Mangan liegen zwischen 2 A/cm^2 und ca. 73 A/cm^2 . Nach quantitativer Bestimmung von Mangan und Sauerstoff ergibt sich das in Abb. 46 gezeigte Ladungsausbeute-Diagramm. Beide Nachweise wurden in separaten Experimenten durchgeführt. Die Auswertung führt aber zu übereinstimmenden Ergebnissen.

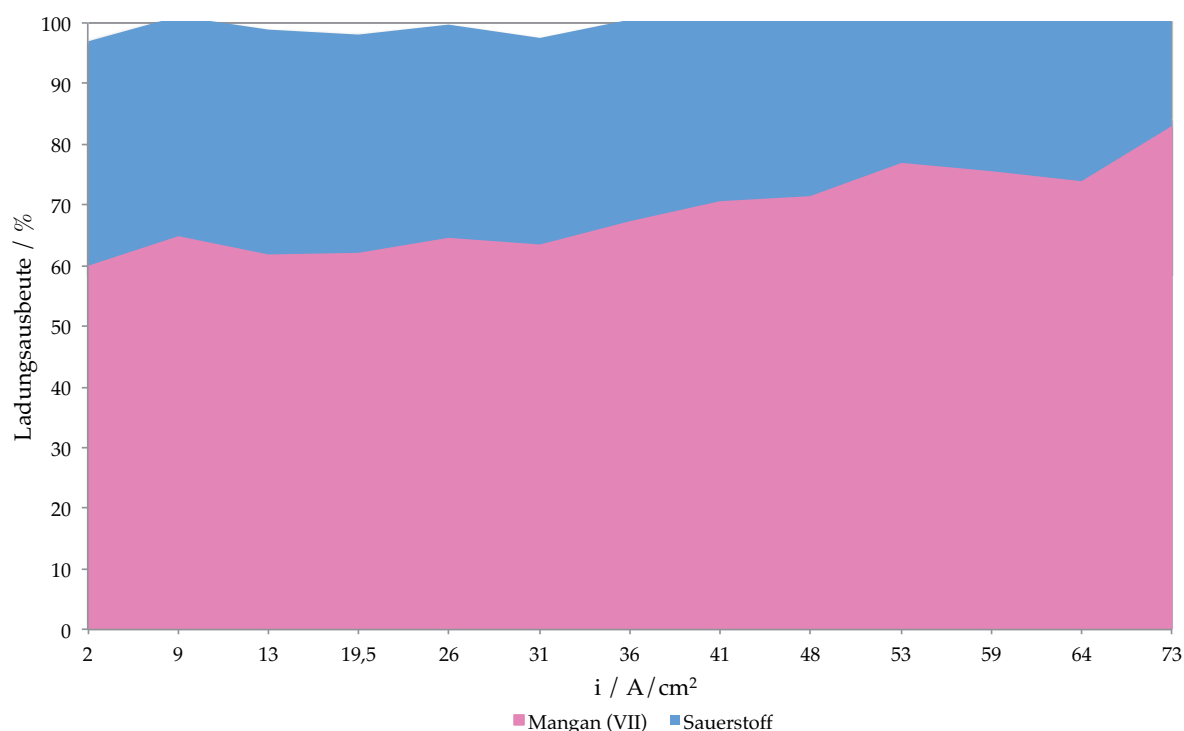


Abb. 46: Ladungsausbeute für potentiostatische Pulse an Mangan in 250 g/l Nitrat-Elektrolyten. Die Mengen von Mangan und Sauerstoff wurden in getrennten Experimenten ermittelt. Die Sauerstoffentwicklung nimmt mit zunehmender Stromdichte ab.

Bei anodischer Auflösung des Mangans entstehen signifikante Mengen an Sauerstoff. Bei kleinen Stromdichten ist der Ladungsanteil des Sauerstoffs bei etwa 40% und

nimmt zu hohen Stromdichten sukzessive ab. Bei Stromdichten $> 70 \text{ A/cm}^2$ werden nur noch ca. 20% der Ladung für die Sauerstoffentwicklung aufgewendet. Die Oberfläche sollte daher auch bei hohen Stromdichten mit einer Oxid- bzw. Deckschicht belegt sein.

Bei ECM-Experimenten an unpolierten Manganproben, auf denen sich eine Oxidschicht hauptsächlich aus braungefärbtem MnO_2 befindet, zeigt sich ein deutlich erhöhter Sauerstoffanteil bis zu Stromdichten von etwa 23 A/cm^2 (Abb. 47). Zu hohen Stromdichten hin entsprechen sich die Ladungsanteile von polierten und unpolierten Proben. Demnach sollte die Oxidschicht auf unpolierten Manganproben eine zeitlang erhalten bleiben und sich erst nach und nach in die Hochstrom-Variante umwandeln.

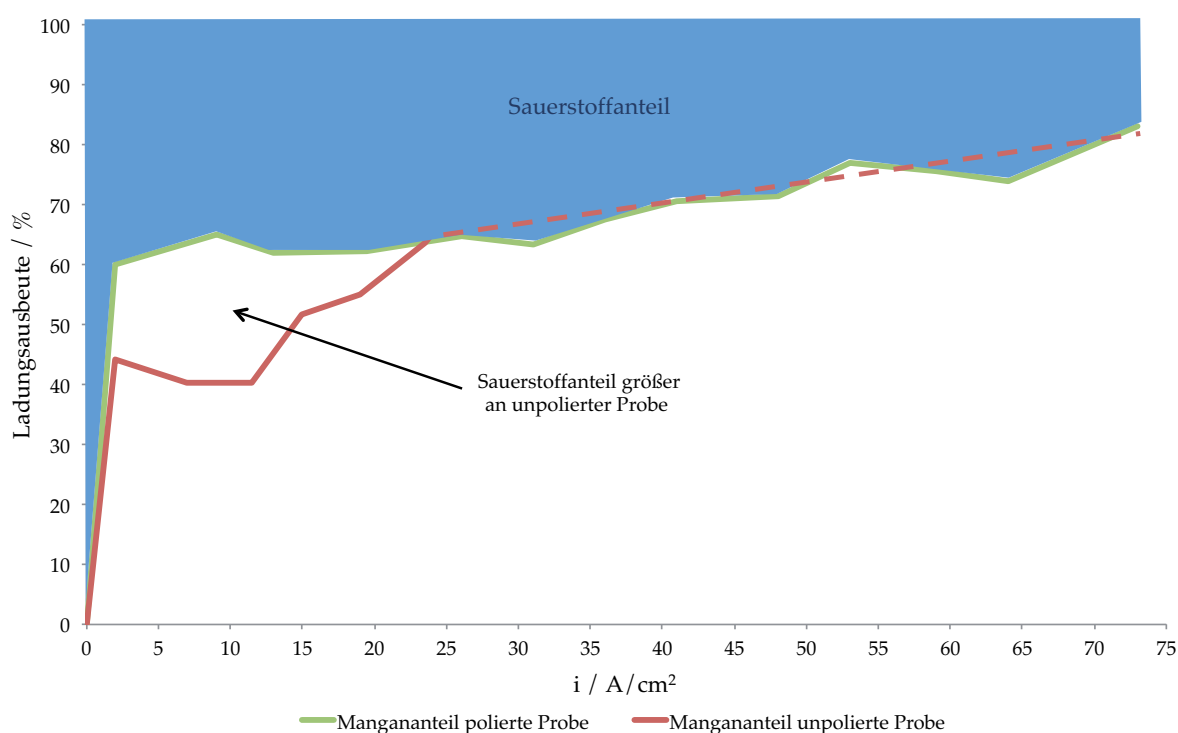


Abb. 47: Vergleich der Ladungsanteile von Manganauflösung und Sauerstoffentwicklung an polierten (nahezu oxidfreien) und unpolierten (mit Oxid belegten) Manganproben. Bei kleinen Stromdichten ist der Sauerstoffanteil an unpolierten Manganproben deutlich größer, gleicht sich aber zu hohen Stromdichten an den Sauerstoffanteil der polierten Proben an.

Die Cyclovoltammogramme unter ECM-Bedingungen, wie in Abb. 48 dargestellt, deuten auf eine transpassive Manganauflösung (als Permanganat) hin. Bevor es zur Auflösung als Permanganat kommt, durchläuft Mangan im CV die Oxidationsstufen +2/+3 und +4. Danach erfolgt jeweils eine Repassivierung, möglicherweise durch den Ausfall der Oxide $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ (1. Peak) und MnO_2 (2. Peak). Eine Oxid- bzw.

Deckschicht ist auch bei hohen Stromdichten auf der Oberfläche, die Extrapolation der MnO_4^- -Auflösung auf die x-Achse ergibt einen Spannungsabfall von etwa 2 V. Hin und Rücklauf liegen im ohmschen Bereich übereinander, ein Wechsel des Mechanismus findet im ECM-Bereich ab 5 A/cm^2 nicht mehr statt.

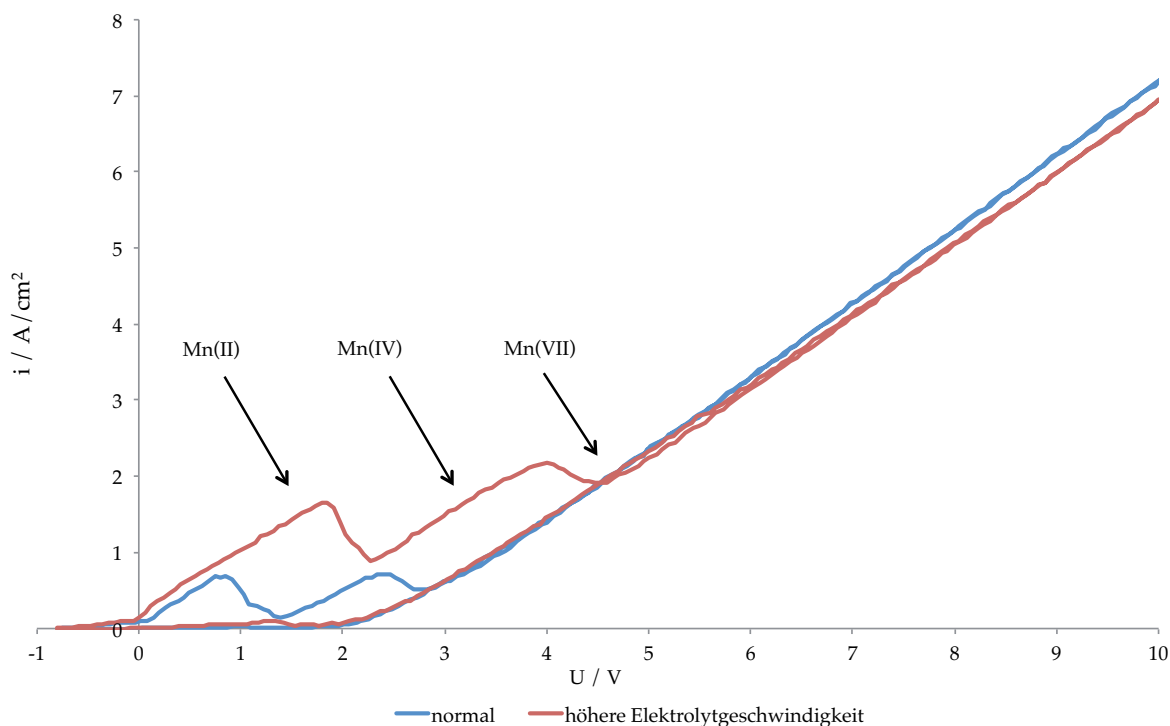


Abb. 48: Cyclovoltammogramme an Mangan unter ECM-Bedingungen in 250 g/l Nitrat-Lösung bei unterschiedlichen Elektrolytgeschwindigkeiten. Der Vorschub betrug $0,5 \text{ V/s}$, die Proben wurden von $-0,8 \text{ V}$ bis 10 V polarisiert. Mangan löst sich zunächst als Mn^{2+} auf. Nach Repassivierung erfolgt die Auflösung als Mn^{4+} und nach erneuter Repassivierung als MnO_4^- . Ab etwa 2 A/cm^2 wird nur noch Permanganat gebildet. Die Auflösung ist transpassiv, eine Oxidschicht unter Beteiligung von MnO und MnO_2 (oder als Mn_2O_3) ist denkbar.

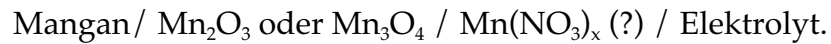
Die Oberflächenstruktur kann nicht endgültig aufgeklärt werden. Eine Oxidschicht unter Beteiligung von Mn^{7+} kann ausgeschlossen werden, weil es kein Manganoxid mit einer Oxidationsstufe von +7 (für Mn) gibt. Die Deckschicht der Oberfläche sollte bei hohen Stromdichten aus MnO_2 bestehen. Mangandioxid hat eine relativ hohe ionische und elektronische Leitfähigkeit [380-382]. Eine Sauerstoffentwicklung wäre folglich ebenso möglich wie eine Migration von Mn(VII) . Die Schichtstruktur ist dann

Mangan / MnO_2 / Übersättigung MnO_4^- / Elektrolyt.

Bei kleinen Stromdichten sollte sich Mangan aktiv als Mn^{2+} mit der Schichtstruktur



auflösen (1. Peak im ECM-CV), die Repassivierung führt zur Ausbildung von Mn_2O_3 oder Mn_3O_4 . Zu größeren Stromdichten wird Mn^{4+} gebildet und die Schichtstruktur ist vermutlich



Das Oxid wird bei sehr hohen Stromdichten in MnO_2 umgewandelt (2. Peak im ECM-CV). Das Ausbilden eines Polierfilms ist nur bei kleineren Stromdichten möglich, weil Mangan(II)nitrat das einzige bekannte Nitratsalz ist. Gegen die Ausbildung eines Polierfilms sprechen auch die relativ großen Sauerstoffmengen, weil durch die Wasserarmut im Polierfilm die Diffusion zur Grenzfläche Oxid/Elektrolyt stark eingeschränkt wäre. Bei Anwesenheit von Polierfilmen findet fast nur noch Metallauflösung statt (siehe Aluminium oder Eisen).

4.5 Eisen

Eisen ist das wichtigste (industrielle) Gebrauchsmetall und die Weltjahresproduktion ist ca. zehnmal so groß wie die aller anderen Metalle zusammen. Eisen und Stahl (Eisenlegierungen mit bis zu 2% Kohlenstoff u. a. Metallen) sind in der Industrie allgegenwärtig, die Einsatzgebiete sollen hier nicht einzeln aufgezählt werden.

Die industrielle Eisen- und Stahlbearbeitung wird vornehmlich mechanisch, zerspanend vorgenommen. Großindustrielle ECM oder ECM-ähnliche Verfahren haben sich in der Stahlindustrie nur für Anwendungen, wie z. B. das Entgraten, das elektrochemische Schleifen oder allgemein bei der Herstellung sehr präziser Produkte durchgesetzt [383]. Die zerspanenden Produktionsmethoden sind in den allermeisten Fällen kostengünstiger.

4.5.1 Electrochemical Machining an Eisen

Eisen neigt in neutralen, wässrigen Elektrolyten nach anfänglicher aktiver Auflösung (bei ca. -0,5 V, siehe auch Abb. 1 in Kapitel 2.1) zur Ausbildung einer passivierenden Oxidschicht (ab ca. 0V, „Flade-Potential“). Die Oxidschicht besteht elektrolytseitig aus Fe_2O_3 und zum Metall hin aus einer dünnen Fe_3O_4 -Schicht. Die elektrochemische Bildung der Passivschicht auf Eisen sind in der Literatur detailliert untersucht worden, z. B. in [384-393] und sollen nur im Bezug zum ECM erwähnt werden. Ein guter Literaturüberblick ist bei Stimming und Schultze zu finden [388].

Im Gegensatz zu Aluminium wächst die Oxidschicht an Eisen nicht über einen weiten Potentialbereich. Bei Potential $> 1,3$ V findet ein erneuter Stromanstieg durch transpassive Sauerstoffentwicklung statt. Zu höheren Stromdichten bzw. Potentialen kippt das System und eine signifikante Metallauflösung beginnt, die zu hohen Stromdichten stärker wird. Dieser Effekt, die transpassive Metallauflösung, wird beim ECM an Eisen ausgenutzt.

In der Literatur sind seit Ende der 1960er Jahre Untersuchungen zum ECM von Eisen und Stählen publiziert. Viele dieser Publikationen, gerade in der russisch-sprachigen Literatur, befassen sich allgemeine mit der Prozessoptimierung [78, 394-408], z. B. im Bezug zur Elektrolytzusammensetzung und der Stromausbeute. Der Mechanismus des ECM, die möglichen Oxidschichten auf der Oberfläche sowie die entstehenden Reaktionsprodukte wurden für verschiedene Elektrolyte (z. B. Chlorid, Nitrat, Chlorat) z. T. kontrovers diskutiert [48, 49, 51, 72, 75, 78, 82, 84, 409-417]. Allgemein

verläuft die anodische Auflösung von Eisen in Chlorid-Elektrolyten aktiv und in Nitrat-Elektrolyten transpassiv. Auf der Oberfläche befindet sich dann ein dünner Oxidfilm.

Ein allgemeines Modell (der Oberfläche) des ECM in Nitrat-Elektrolyten unter Berücksichtigung der beiden wichtigsten Ladungswerten (+2 und +3) des Eisens konnte Rosenkranz in seiner Dissertation am hiesigen Institut formulieren [56], siehe auch [99, 106, 136, 314, 418-420]. Es zeigt sich, dass Eisen sowohl als Fe^{2+} als auch als Fe^{3+} aufgelöst wird, was in der Literatur bisher kaum berücksichtigt worden war. Dabei befindet sich zusätzlich zum Oxidfilm ein Polierfilm auf der Oberfläche (Abb. 49), der sowohl die bei hohen Stromdichten verminderte Sauerstoffentwicklung erklärt, als auch mit Simulationen des Konzentrationsprofils der Ionen an der Oberfläche korreliert.

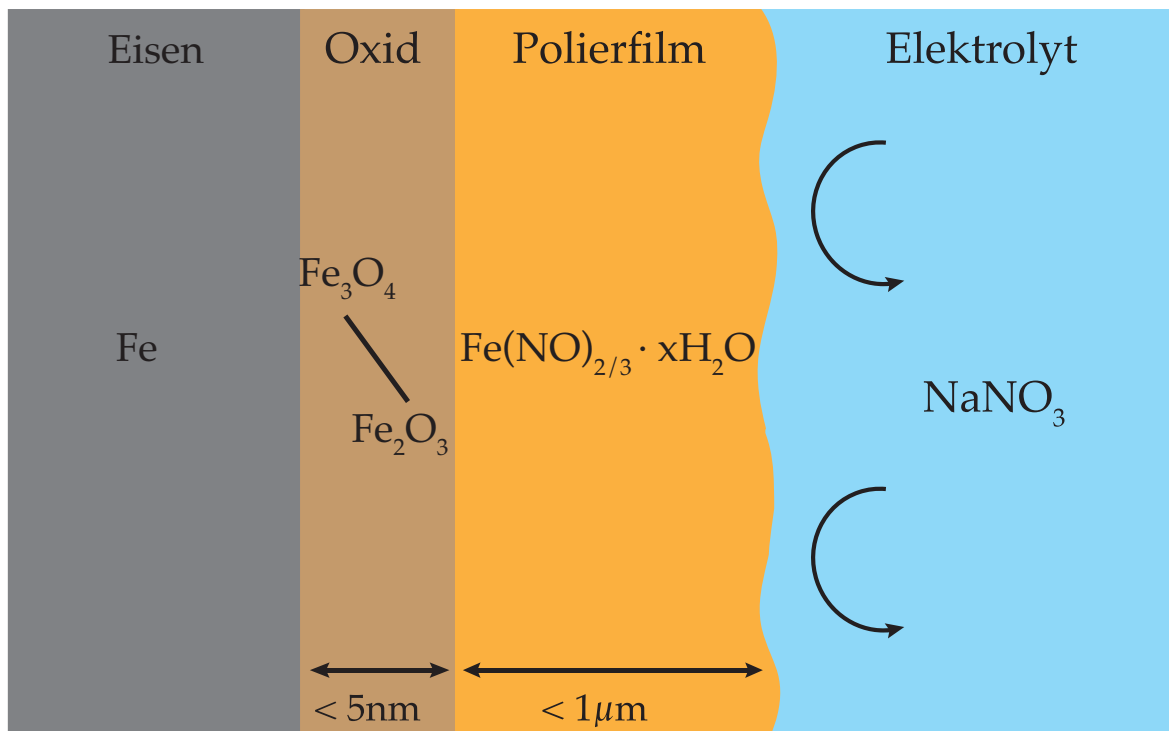


Abb. 49: Schema der Eisenoberfläche unter ECM-Bedingungen in Nitrat-Elektrolyt nach Rosenkranz [56]. Metallseitig befindet sich Fe_3O_4 , das zum Elektrolyten hin in Fe_2O_3 übergeht. Auf der Oxidschicht befindet sich ein Film aus übersättigten Eisennitraten. Durch die starke Wasserverarmung in diesem Film wird die Sauerstoffentwicklung unterdrückt. Die Dicke des Polierfilms ist abhängig von der Stromdichte. Bei kleinen Stromdichten, bildet sich kein Polierfilm aus und bei mittleren Stromdichten wird dieser kontinuierlich durch den Elektrolyt abgetragen. Erst bei hohen Stromdichten sollte sich ein stationärer Zustand ergeben, bei dem der Polierfilm vollständig aufgebaut ist. Zeichnung modifiziert nach Rosenkranz [56].

4.5.2 Experimente zum ECM an Eisen

Die von Rosenkranz beschriebenen Experimente wurden in dieser Arbeit wiederholt, um einen Vergleich zu den Ergebnisse des ECM an Eisenlegierungen (s. Kapitel 4.8) gewährleisten zu können. Der eigene Aufbau enthielt aber einige technische Verbesserungen, wie z. B. ein UV/Vis-Spektrometer mit höherer Auflösung und ein andere Mess-Software. Die zugrundeliegende Nachweismethodik soll nur sehr kurz erläutert werden. Detailliertere Information können der Dissertation von Rosenkranz entnommen werden [56].

Der quantitative, spektrophotometrische Nachweis erfolgt mit 1,10-Phenanthrolin, das mit beiden Eisenionen unterschiedlich gefärbte Komplexe bildet [421]. Rosenkranz konnte dadurch einen gleichzeitigen Nachweis von Fe^{2+} und Fe^{3+} nach dem ECM erreichen, da sich die Wellenlängen der maximalen Absorption deutlich unterscheiden. Die UV/Vis-Analytik wurde direkt in den Aufbau integriert (Durchflussküvette und Spektrometer nach dem Auslass der Mikrozelle), so wie es bei Mangan (Kapitel 4.4) bereits beschrieben ist. Daher wurden 0,01 mol/l 1,10-Phenanthrolin zum Elektrolyten hinzugefügt. Die Bildung der Eisenkomplexe ist hinreichend schnell, um eine quantitative Bestimmung beider Eisenspezies sofort nach dem ECM zu ermöglichen. Eine Auswertung ist durch vorherige Kalibrierung des Farbstoffes in reinen Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Lösungen möglich.

In den eigenen Experimenten zum ECM wurde Eisen im Stromdichtebereich zwischen 7 und ca. 52 A/cm² untersucht. Die Pulszeiten betragen 5s. Abb. 50 zeigt die ermittelten Ladungsausbeuten für die Auflösung als Fe^{2+} und Fe^{3+} . Die Ergebnisse von Rosenkranz können größtenteils bestätigt werden. Die Sauerstoffentwicklung ist bei kleinen Stromdichten anteilig deutlich größer als bei kleinen Stromdichten (Ausbildung des Polierfilms zu größeren Stromdichten). Rosenkranz beschreibt die Oxidschicht über das Stoffmengenverhältnis x von Fe^{3+} zu Fe^{2+} (beim ECM).

$$x = \frac{n_{\text{Fe(III)}}}{n_{\text{Fe(II)}}} \quad (31)$$

Rosenkranz findet bei kleinen Stromdichten ein Verhältnis von $x = 4$ und bei hohen Stromdichten $x \approx 1,5$. Er schließt daraus, dass bei kleineren Stromdichten eine Fe_2O_3 -ähnliche Oxidschicht vorhanden ist, die sich zu hohen Stromdichten in eine Fe_3O_4 -Schicht mit etwas erhöhtem Fe^{2+} -Anteil umwandelt [56]. Das belegen auch ECM-Experimente mit bipolaren Pulsen [106]: Wenn die Fe_2O_3 -Schicht vor dem anodischen

Puls kathodisch reduziert wird, wird weniger Sauerstoff entwickelt und das System geht schneller in die stationäre Auflösung über. Das normale Passivoxid (Fe_2O_3) ist also nicht identisch mit der Oxidschicht beim ECM und muss erst entfernt oder umgewandelt werden.

Das in den eigenen Versuchen ermittelte Verhältnis x liegt nahezu im ganzen Stromdichtebereich zwischen 1,35 und 1,7. Die Ausbildung einer Fe_3O_4 -Schicht ist auch hier zu vermuten. Eine Änderung der Oxidstruktur von kleinen zu hohen Stromdichten, konnte hier jedoch nicht gefunden werden.

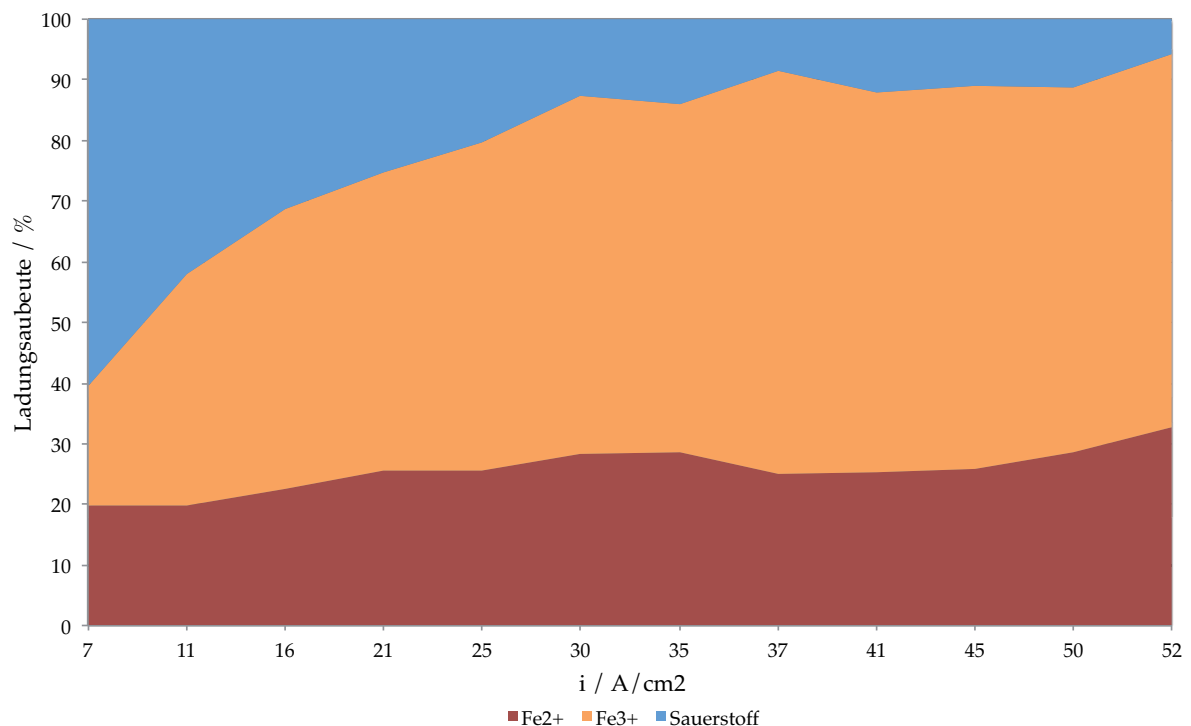


Abb. 50: Ladungsabbeute für potentiostatische Pulse an Eisen unter ECM-Bedingungen im Nitrat-Elektrolyten (gestapelte Flächen). Das Eisenverhältnis ist nahezu über den ganzen Stromdichtebereich konstant. Bei kleinen Stromdichten entsteht anteilig mehr Sauerstoff (ca. 60% der Gesamtladung). Im Bereich hoher Stromdichten ab ca. 30 A/cm² ist der Anteil Sauerstoffentwicklung kleiner, aber konstant bei ca. 10%.

Der Sauerstoffnachweis wurde von B. Walther im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt [57]. Vergleicht man die Ergebnisse (Gesamtanteil der Ladung für die Auflösung von Fe^{2+} und Fe^{3+}) der Versuchsreihen von Walther (O_2 -Nachweis) und Rosenkranz (Fe-Nachweis) mit den hier ermittelten Daten ergibt sich eine gewisse Abweichung (s. Abb. 51). Im Vergleich mit Rosenkranz sind die eigenen Ladungsausbeuten für die Eisenauflösung größer. Die Ursache könnte einerseits in der unterschiedlichen Kapillargeometrie liegen, andererseits durch die verbesserte

Auflösung des verwendeten Spektrometers verursacht werden. Walther findet jedoch bei hohen Stromdichten nur sehr geringe Mengen an Sauerstoff (3 – 4% der Gesamtladung), während der berechnete Wert hier bei etwa 10% liegt. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass aufgrund der kurzen Zeit (etwa 3 s) vom ECM-Prozess bis zur Messung der Extinktion der Eisen-Komplexe nicht alle Eisenionen komplexiert werden konnten und somit nicht quantitativ erfasst wurden. Am Modell des grundlegenden Mechanismus ergeben sich daraus aber keine Veränderungen, weil zumindest das Stoffmengenverhältnis quantitativ ermittelt werden kann.

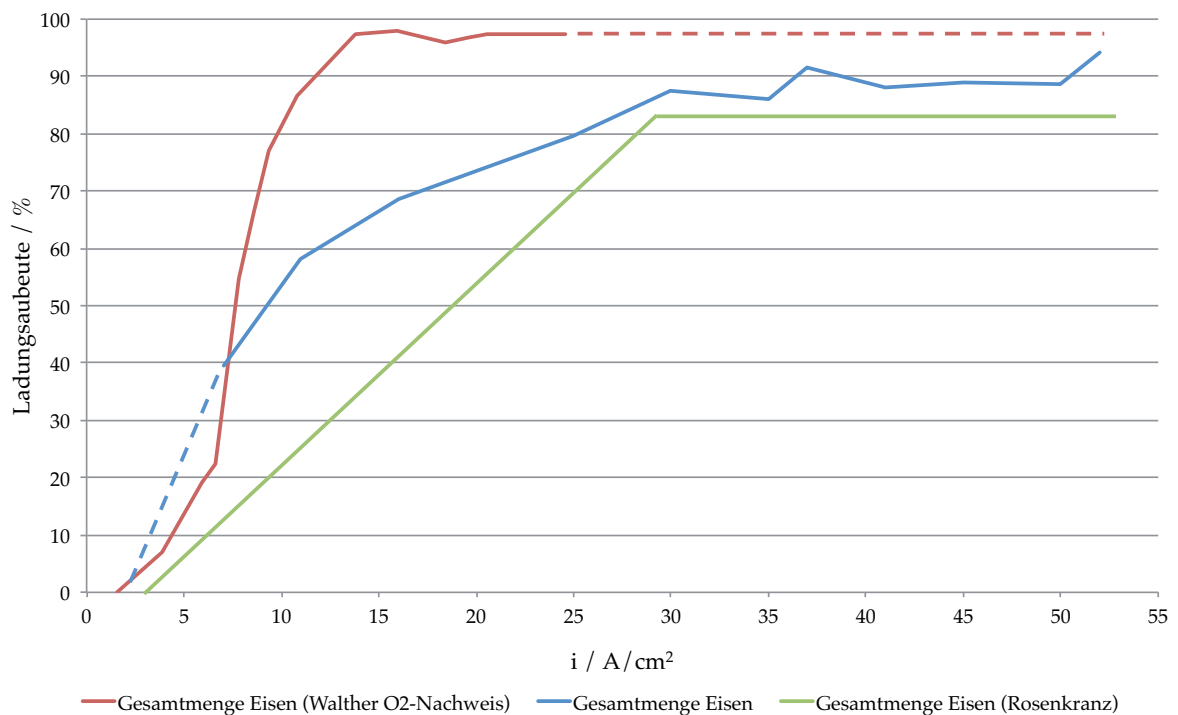


Abb. 51: Vergleich der Ladungsausbeuten von Rosenkranz (grüne Kurve) und Walther (rote Kurve) mit den eigenen Ergebnissen. Die Daten von Rosenkranz konnten nur qualitativ wiedergegeben werden, da die Originaldaten dem Autor nicht vorlagen. Gestrichelte Linien zeigen eine Extrapolation an. Die Ladungsausbeuten für die Eisen-Auflösung sind bei Walther größer und deuten daraufhin, dass der Eisennachweis möglicherweise nicht quantitativ erfolgt ist. Im Vergleich mit Rosenkranz ist davon auszugehen, dass durch Veränderungen im Versuchsaufbau der Eisennachweis verbessert werden konnte.

4.6 Elemente der 1. Nebengruppe (Gruppe 11)

Zur ersten Nebengruppe gehören neben Kupfer auch die Elemente Gold (Au) und Silber (Ag). Aufgrund ihrer historischen Verwendung werden die Elemente zusammengefasst auch als Münzmetalle bezeichnet. Die Münzmetalle sind edle Metalle (das Standardpotential nimmt in der Reihe $\text{Cu} < \text{Ag} < \text{Au}$ zu) und kommen daher in der Natur auch elementar vor. Der ECM-Prozess von Kupfer wurde bereits im vorangegangenen Kapitel behandelt.

4.6.1 Silber

Silber gehört auch zu den Edelmetallen, kommt in der Natur dennoch fast nur in seinen Erzen (häufig: Silbersulfid Ag_2S) vor. Silber wird nur von oxidierenden Säuren wie Salpetersäure angegriffen. Es besitzt die höchste elektrische und thermische Leitfähigkeit aller Metalle und ist nach Gold das dehnbarste Metall.

Für industrielle Anwendungen wird Silber zur Erhöhung der Härte zumeist mit Kupfer legiert. Es wird hauptsächlich für die Herstellung von Münzen und Schmuck verwendet, sowie in der Elektronikindustrie für elektrische Kontakte. In den letzten Jahren wird Silber aufgrund seiner bakteriziden Eigenschaften vermehrt in der Medizintechnik und für Hygieneartikel verwendet. Die technische Bearbeitung von Silber und seinen Legierungen erfolgt ausschließlich mechanisch, elektrochemische Metallbearbeitung wie das ECM haben keine Bedeutung.

4.6.1.1 ECM-Versuche an Silber

Die Elektrochemie von Silber in wässrigen Elektrolyten ist in der Literatur weitestgehend untersucht. In alkalischen Elektrolyten bildet sich eine Oxidschicht aus Ag_2O und AgO [422-424]. Einen Literaturüberblick dazu geben Hecht *et al.* in ihren Arbeiten [425, 426]. Auch in schwefelsaure Lösungen wurden Oxidschichten durch Oxidation Silbersulfat von Briggs und Dugdale nachgewiesen [427, 428], hauptsächlich dürfte aber Silbersulfat an der Phasengrenze ausgefällt werden [429, 430].

Bei Anwesenheit von Ionen, die lösliche Silberverbindungen bilden, wird Silber anodisch aufgelöst. Untersuchungen zur anodischen Auflösung wurden z. B. für Chlorid und allgemein Halogeniden [431-433], Sulfat und Thiosulfat [434, 435], Nitrat [435, 436] und Acetat [437] publiziert. Deckschichten sind dann häufig nicht oxidisch, sondern resultieren aus dem Ausfall der Silberverbindungen durch

Überschreiten des Löslichkeitsprodukts. Die Cyclovoltammogramme an Silber in verschiedenen Elektrolyten zeigt Abb. 52.

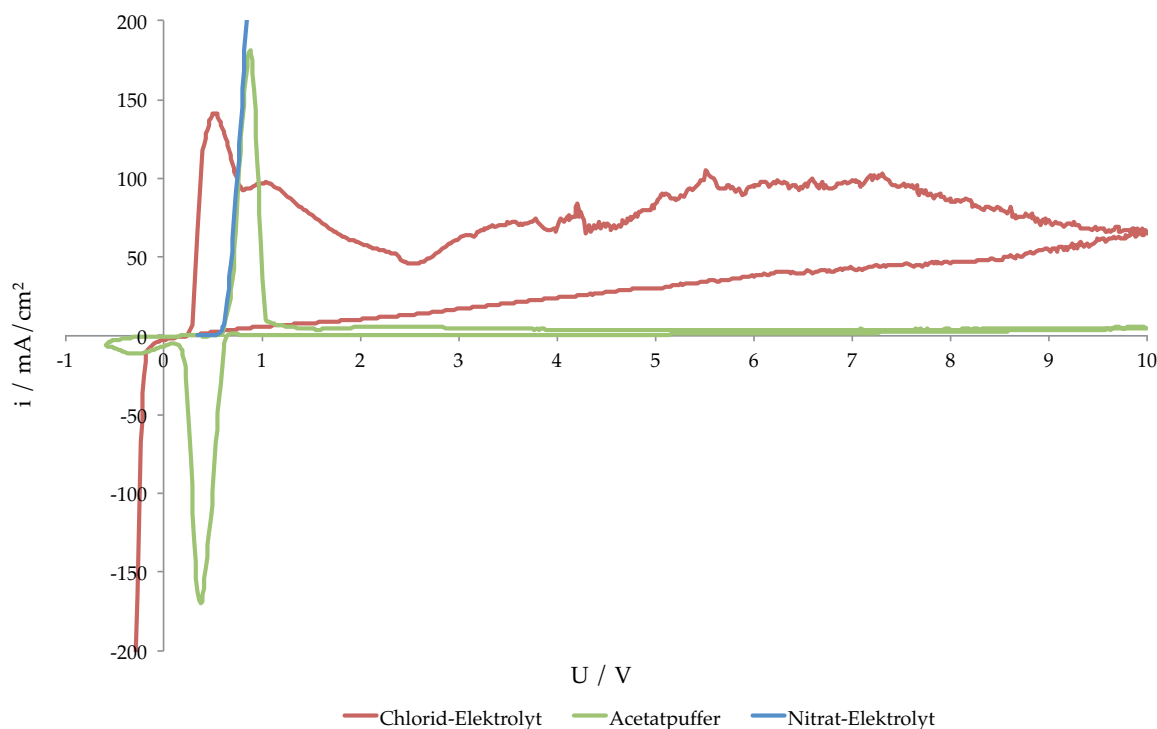


Abb. 52: Cyclovoltammogramme an Silber im Chlorid-Elektrolyten (rote Kurve), Nitrat-Elektrolyten (blaue Kurve) und Acetatpuffer pH 5,9 (grüne Kurve). Der Vorschub betrug jeweils 100 mV/s. In allen Elektrolyten steigt die Stromdichte durch die Silberauflösung stark an. Im Chlorid-Elektrolyten (partiell) und in Acetatpuffer sinkt die Stromdichte durch Repassivierung wieder ab. Die gebildeten Deckschichten bestehen vermutlich aus AgCl (Chlorid-Elektrolyt) und AgAc (Acetatpuffer). Silber wird weiter anodisch aufgelöst, der Durchtritt ist durch die Deckschicht aber behindert, sodass sich kleinere Stromdichten ergeben. Im Nitrat-Elektrolyten konnte keine Repassivierung beobachtet werden. Silbernitrat ist leicht löslich und fällt nicht aus.

In den untersuchten Elektrolyten löst sich Silber anodisch auf. In Chlorid-Elektrolyten und Acetatpuffer findet eine partielle Repassivierung statt, die in der Literatur durch die Bildung von Deckschichten aus AgCl (Chlorid-Elektrolyt) und Silber(I)acetat (AgAc, Acetatpuffer) erklärt werden [432, 433, 437]. Die Ausbildung einer Oxidschicht ist für diese Elektrolyten nicht bekannt.

Die Auswertung der ECM-Experimente ergibt die in Abb. 53 dargestellten Ladungsausbeuten für die Silberauflösung zu Ag^+ . Auch unter den extremen ECM-Bedingungen sollte sich kein Ag^{2+} bilden, da Ag^{2+} in wässriger Lösung nicht stabilisiert werden kann. Die Analyse der aufgelösten Silbermenge erfolgte mit der unter Kapitel 4.1.2 beschriebenen Loch-Methode. Ein photometrischer Nachweis

konnte nicht erfolgreich angewendet werden, da die in der Literatur beschriebenen Methoden unter den hiesigen Bedingungen nicht funktionieren [438-440].

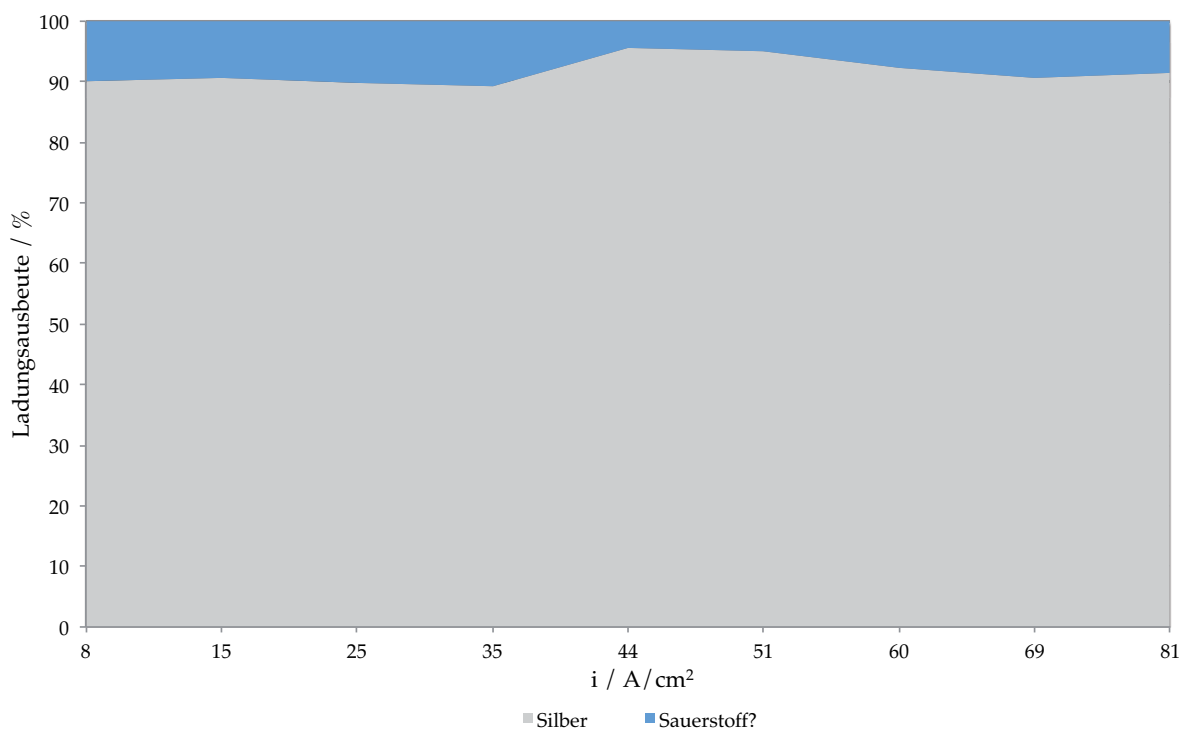


Abb. 53: Ladungsausbeute für ECM-Pulse an Silber in 250 g/l Nitrat-Lösung. Die Pulszeiten wurden sukzessive mit der Stromdichte verkürzt. Die Auswertung erfolgte anhand der gebildeten Löcher. Der Sauerstoff konnte im Rahmen der Arbeit nicht mehr mittels der Quenching-Methode bestimmt werden. Die Ladungsausbeute für die Silberauflösung ist im ganzen Stromdichtebereich bei $\geq 90\%$.

Die Ladungsausbeute für die Auflösung von Silber zu Ag^+ beträgt im untersuchten Stromdichtebereich $\geq 90\%$. Der Rest der geflossenen Ladung könnte möglicherweise für die Sauerstoffentwicklung aufgewendet werden. Dazu wäre eine zumindest dünne Oxidschicht nötig, die in der Literatur bisher nicht beschrieben wurde. Bei Aufnahme eines Cyclovoltammogramms im Nitrat-Elektrolyten zeigt sich im Hin- und Rücklauf je ein zusätzlicher Peak (Abb. 54). Dies könnte als Bildung einer dünnen Oxidschicht aus Ag_2O im Hinlauf, die im Rücklauf wieder reduziert wird interpretiert werden. Ag_2O ist analog zum Cu_2O ein Halbleiter und würde, bei geringer Oxidschichtdicke den Ionen- und Elektronendurchtritt kaum behindern [441, 442]. Sauerstoffentwicklung und Metallauflösung könnten also stattfinden. Eine genaue Analyse konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden, so dass daraus kein abschließendes Modell der Silberoberfläche während des ECM-Prozesses abgeleitet werden kann. Es ist denkbar, dass sich eine dünne Oxidschicht

ausbildet und ein gewisser Teil der Ladung in die Entwicklung des Sauerstoffs fließt. Die Silberauflösung wäre dann transpassiv. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass die Auflösung damit größtenteils aktiv ist, weil der Sauerstoffnachweis im Rahmen der Arbeit nicht mehr realisiert werden konnte und daher nicht direkt nachgewiesen wurde.

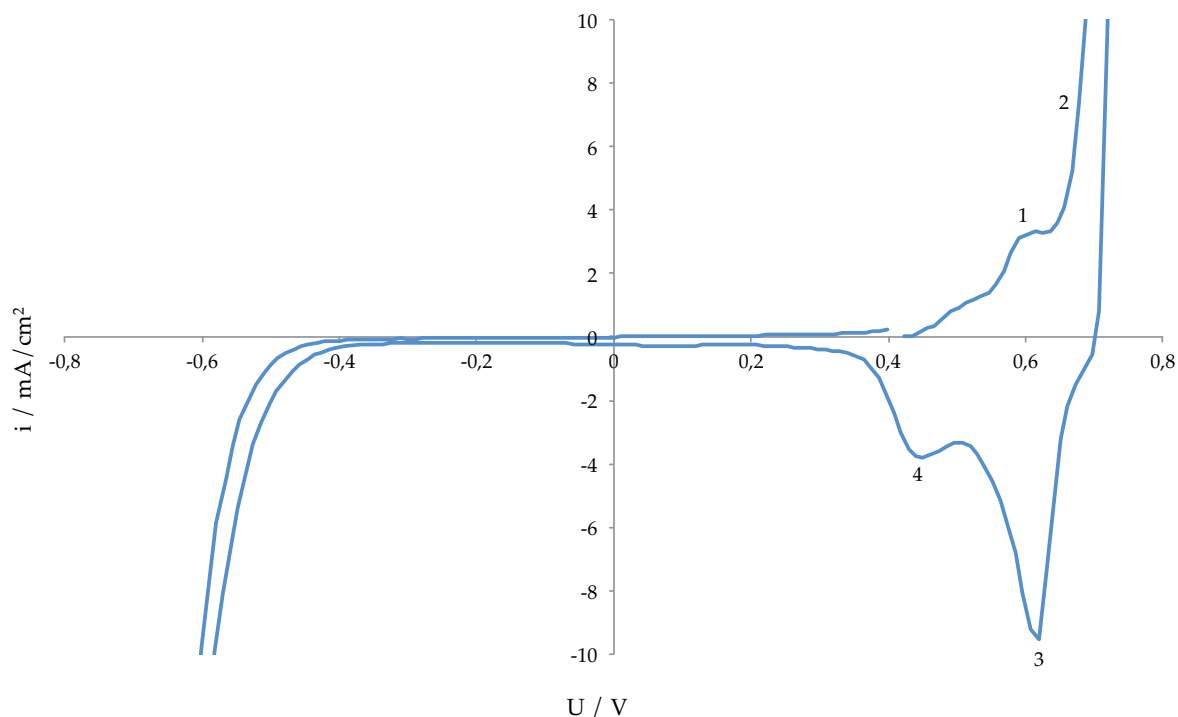


Abb. 54: Cyclovoltammogramm an Silber im Nitrat-Elektrolyten mit einem Vorschub von 100 mV/s. Vor der anodischen Auflösung (2) ist ein weiterer Peak (1, bei ca. 0,6 V) zu erkennen, der möglicherweise die Oxidation von Silber zu Silber(I)oxid zuzuordnen ist. Im Rücklauf wird erst Silbernitrat reduziert (3, bei 0,6 V). Der zusätzliche Peak (4, bei ca. 0,4 V) könnte die Reduktion des Silber(I)oxids zu Silber sein.

4.6.2 Gold

Gold ist chemisch sehr inert und das edelste Metall bezogen auf das Standardpotential. Nur in Königswasser und in Cyanid-Lösungen (bei Anwesenheit von Sauerstoff) löst sich Gold unter Komplexbildung auf. Reines Gold ist das dehnbare Metall und lässt sich zu Blattgold mit Dicken von wenigen 100 nm auswalzen.

Industrielle Bedeutung hat Gold ebenso wie Silber vor allem bei der Herstellung von Münzen und Schmuck (meist als Legierung, um die Härte zu erhöhen). Daneben wird es in der Elektronikindustrie verwendet. Aufgrund der hohen Dehnbarkeit wird reines Gold häufig durch Walzen oder Ausziehen bearbeitet. Electrochemical Machining hat für die Goldbearbeitung keine Bedeutung.

4.6.2.1 ECM-Versuche an Gold

Die Experimente an Gold-Elektroden unter ECM-Bedingungen wurden im Nitrat-Elektrolyt, im Chlorid-Elektrolyt und in einem Chlorid-Elektrolyten mit Zusatz von 0,1 mol/l Natriumcyanid (NaCN) durchgeführt. Cyanid ist bekanntermaßen ein Komplexbildner für Goldionen. In wässrigen Lösungen bildet sich der sehr stabile Tetracyanoaurat(III)-Komplex der Summenformel $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$. Durch Zugabe von Cyanid zum ECM-Elektrolyten sollte die Rate der anodischen Auflösung verbessert werden.

In allen Elektrolyten konnten hohe Stromdichten bis ca. 100 A/cm^2 realisiert werden. Dabei wurden Pulszeiten bis 180s eingestellt (s. Abb. 55). Eine signifikante Goldauflösung konnte trotz langer Pulszeiten in keinem der untersuchten Elektrolyten festgestellt werden, auch nicht bei Zugabe von Cyanid, das Gold komplexieren kann. Die in den Experimenten geflossene Ladung geht also fast ausschließlich in die Sauerstoffentwicklung, Gold löst sich sehr wenig auf. Dies wurde bei der Kalibrierung des Sauerstoff-Nachweises durch Fluoreszenz-Quenching ausgenutzt. Die geringe Goldauflösung wurde dabei berücksichtigt.

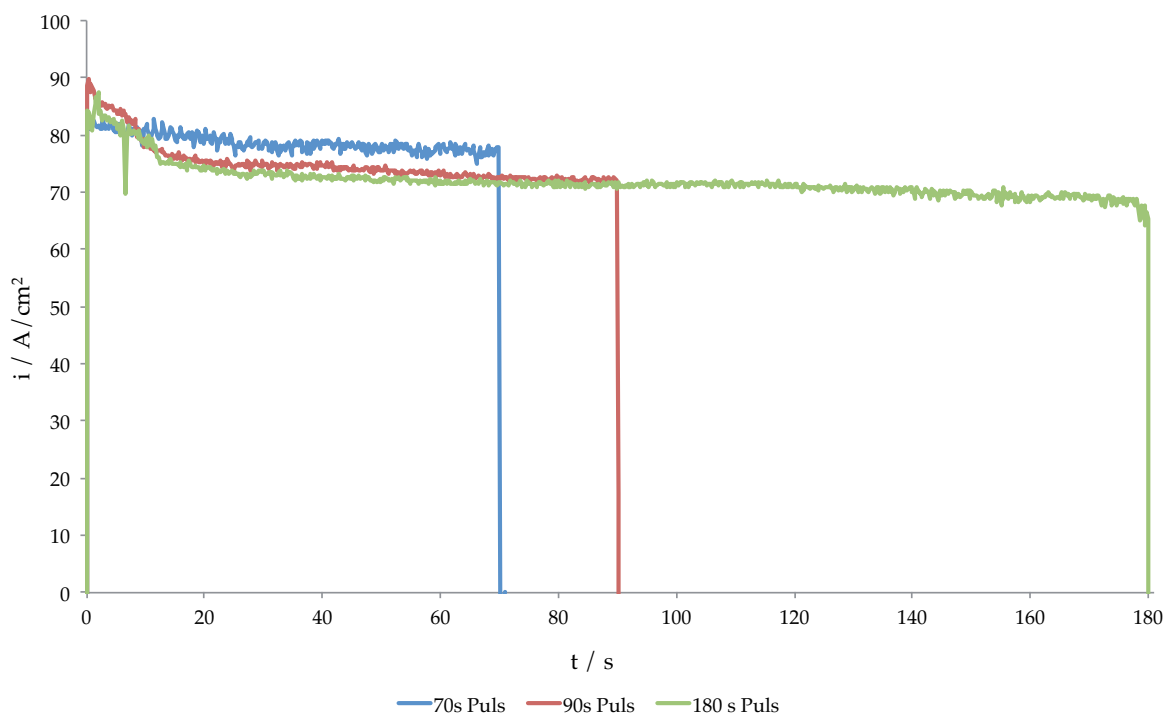


Abb. 55: Potentiostatische Pulse an Gold unter ECM-Bedingungen im Chlorid-Elektrolyt mit 0,1 mol/l Natriumcyanid. Die Pulszeiten wurden sukzessive erhöht, dennoch konnte keine signifikante Goldauflösung festgestellt werden. Die resultierende Ladung geht fast ausschließlich in die Sauerstoffentwicklung.

Ein einfacher Goldnachweis (als Au^{3+}) zur Bestimmung der Ladungsausbeute konnte nicht realisiert werden. Die in der Literatur erwähnten Nachweise benötigen zumeist großen präparativen Aufwand, siehe z. B. [443, 444]. Die Bestimmung der

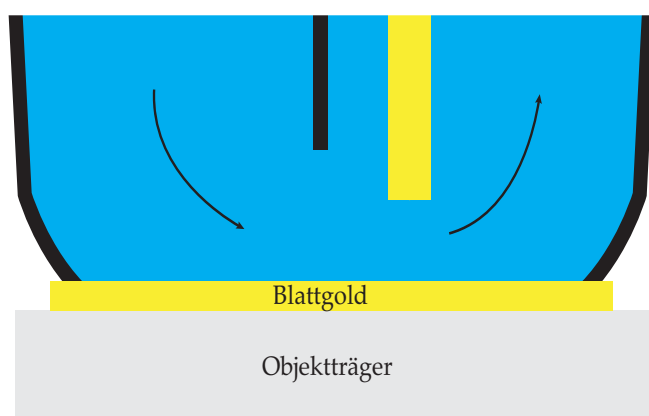


Abb. 56: Schema des Versuchsaufbaus zum ECM von Gold. Das Blattgold hatte eine Dicke zwischen 65 nm und 84 nm.

Ladungsausbeute gelang über eine speziell präparierte Probe, wie es schematisch in Abb. 56 gezeigt ist. Die üblicherweise benutzten Goldbleche (Dicke 0,5 mm) wurden durch Blattgold ausgetauscht. Das Blattgold wurde auf einem Objektträger befestigt und über Leitsilber kontaktiert. Durch die geringe Dicke des Blattgoldes (nach Herstellerangaben ca. 65 – 84 nm) konnte innerhalb sehr kurzer

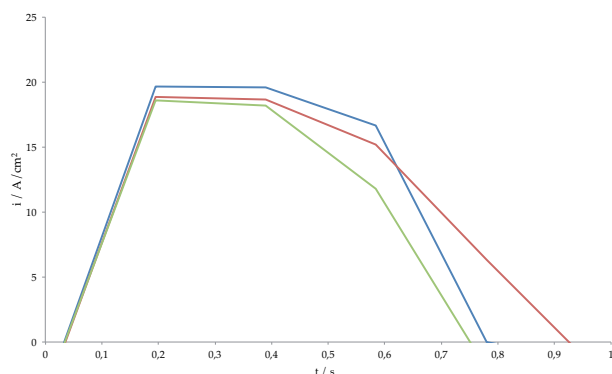


Abb. 57: Potentiostatische Pulse an Blattgold an verschiedenen Stellen. Die erreichten Stromdichten liegt bei etwa $18 - 20 \text{ A/cm}^2$. Nach $< 1 \text{ s}$ ist ein Loch im Blattgold entstanden und die Stromdichte sinkt stark ab.

Pulszeiten ein Loch im Blattgold erzeugt werden. Ist soviel Gold aufgelöst, dass das Loch gebildet wurde, sinkt die Stromdichte sofort stark ab (Abb. 57).

Diese ECM-Versuche wurden im Nitrat-Elektrolyten ausgeführt. Über die bereits bei Aluminium in Kapitel 4.1.2 beschriebene Loch-Methode konnten die Ladungsausbeuten abgeschätzt werden. Dabei wurden die

Ladungsausbeuten jeweils für maximale (84 nm) und minimale Dicke (65 nm) des Blattgoldes berechnet.

Die Ergebnisse sind in Abb. 58 dargestellt. Es zeigt sich, dass mehr als 95% der geflossenen Ladung zur Entwicklung von Sauerstoff aufgewendet werden, während die Ladungsausbeute für die Goldauflösung nur etwa 2 – 4% beträgt. Die Berechnungen gelten für die Auflösung als Au^{3+} , da es die beständigste Oxidationsstufe von Gold ist.

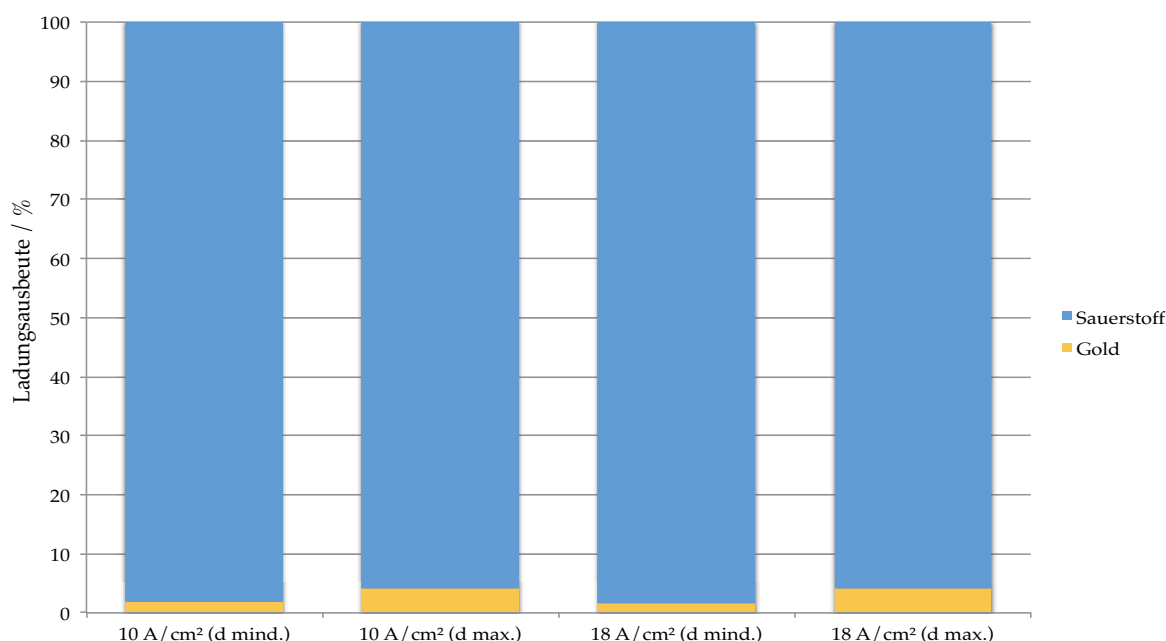


Abb. 58: Ladungsausbeuten für potentiostatische Pulse an Gold unter ECM-Bedingungen im Nitrat-Elektrolyten. Die Stromdichten waren 10 A/cm^2 und 18 A/cm^2 . Die Ladungsausbeute der Goldauflösung (als Au^{3+}) beträgt in Abhängigkeit von der Dicke d des Blattgoldes mindestens 2% und maximal 4%. Die Dicken sind: $d \text{ mind.} = 65 \text{ nm}$ und $d \text{ max.} = 84 \text{ nm}$.

Unter ECM-Bedingungen verhält sich das Gold in Nitrat-Elektrolyten kaum anders als bei niedrigen Stromdichten (Abb. 59). Es bilden sich zunächst ca. 1,5 nm eines Hochfeldoxids, vermutlich Au_2O_3 . Dann setzt ab 1,7 V zunehmend Sauerstoffentwicklung ein, begleitet von einer erhöhten Korrosionsrate, die ab 2,1 V zur Bildung einer zusätzlichen Gold(III)hydroxid-Schicht ($\text{Au}(\text{OH})_3$) führt [445]. Gold(III)oxid ist ein Halbleiter und die Bandlücke beträgt ca. 0,85 eV [446]. Das Hydroxid enthält vermutlich große Mengen Elektrolyt, ist daher gut leitfähig und wird nur durch einen zweiten, diffusen Reduktionspeak nachweisbar. Es ist thermodynamisch instabil und zerfällt langsam zu amorphem Gold. Ein übersättigter Nitratfilm mit kleiner Wasseraktivität, der die Sauerstoffentwicklung reduziert, wird nicht gebildet.

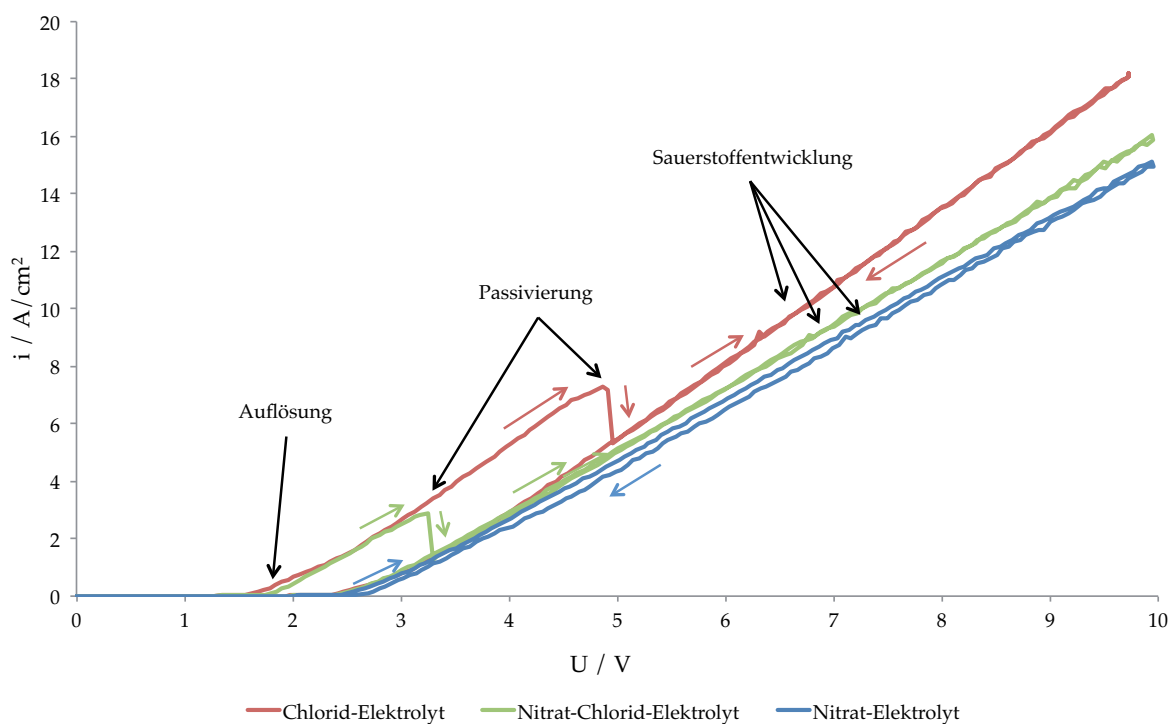
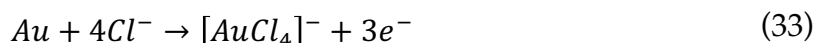
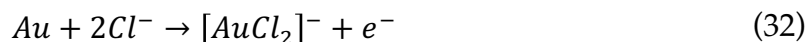


Abb. 59: Cyclovoltammogramme unter ECM-Bedingungen an Gold in verschiedenen Elektrolyten. Im Nitrat-Elektrolyten (blaue Kurve) entsteht hauptsächlich Sauerstoff und auf der Oberfläche befindet sich eine Oxidschicht (Extrapolation auf x-Achse: ca. 2,5 V). Im Chlorid-Elektrolyten (rote Kurve) und im Chlorid-Nitrat-Elektrolyten löst sich erst Gold durch Komplexbildung mit Cl^- auf, passiviert sich und bildet dann ebenfalls hauptsächlich Sauerstoff. Im Rücklauf zeigt sich ebenfalls eine oxidische Deckschicht (Extrapolation auf x-Achse: ca. 2,5 V).

Im Cyclovoltammogramm bei Anwesenheit von Chlorid-Ionen steigt die Stromdichte bei etwa 1,6 – 1,7 V an. Dies ist vermutlich die aktive Auflösung von Gold unter Bildung von Chloridkomplexen. In der Literatur wurde dieses Phänomen

für saure Elektrolyte bereits beschrieben [447-452], eine gute Literaturübersicht bietet dazu Nicol [453]. Der genaue Mechanismus ist nicht geklärt, die Auflösung unter Bildung sowohl von Au(I)-Komplexen als auch von Au(III)-Komplexen nach Gl. 32 und 33 ist wahrscheinlich.



In Abhängigkeit von der Chlorid-Konzentration repassiviert sich Gold ab etwa 1,5 V [453]. Im ECM-CV (Abb. 59) findet dies aufgrund des hohen Vorschubs und der hohen Durchflussgeschwindigkeit später statt. Cyclovoltammogramme in den untersuchten ECM-Elektrolyten mit geringeren Vorschüben bestätigen das (Abb. 60). Je größer die Chlorid-Konzentration, desto größer ist die aktive Auflösung. Die Repassivierung findet bei höheren Potentialen statt.

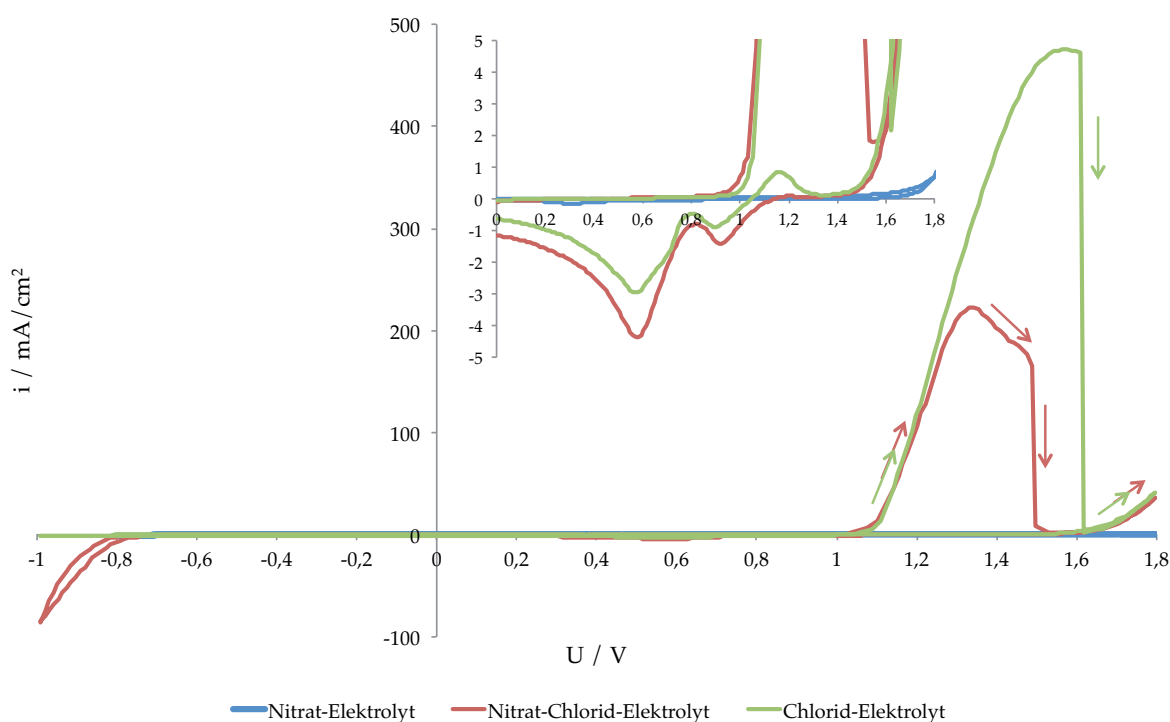


Abb. 60: Cyclovoltammogramme an Golddrähten in den verschiedenen ECM-Elektrolyten im Potentialbereich zwischen -1 V und 1,8 V mit einem Vorschub von 100 mV/s. Im Nitrat-Elektrolyten (blaue Kurve) passiviert sich Gold und ab etwa 1,7 V setzt die Sauerstoffentwicklung ein. In den beiden chloridhaltigen Elektrolyten (grüne und rote Kurve) steigt der Strom ab 1,1 V an. Gold löst sich aktiv unter Bildung von Chlorid-Komplexen auf. In Abhängigkeit von der Chlorid-Konzentration passiviert sich Gold und bildet ab 1,7 V Sauerstoff. Je höher die Chlorid-Konzentration, desto größer ist die aktive Auflösung und desto später findet die Repassivierung statt.

Im Bereich der Repassivierung bildet sich wieder eine Oxidschicht von Au_2O_3 [453]. Ähnlich wie im Nitrat-Elektrolyten beginnt ab etwa 1,7 V die Sauerstoffentwicklung. Im Rücklauf wird das Oxid reduziert (Abb. 60). In den Cyclovoltammogrammen unter ECM-Bedingungen ist die Extrapolation auf die x-Achse im Rücklauf bei gleichem Wert wie in Nitrat-Lösung (Abb. 59). Die Oxidschicht bleibt bestehen, eine Reaktivierung findet wenn überhaupt nur sehr begrenzt statt.

4.7 Intermetallische Phasen des Aluminium

Nach Sauthoff ist der Begriff intermetallische Phase eine Sammelbezeichnung für Verbindungen zwischen verschiedenen Metallen und eine eigene Materialklasse zwischen Legierungen und Keramiken [454, 455]. Eine einfache Definition ist, dass intermetallische Phasen aus zwei oder mehr Metallen aufgebaut sind und sie im Vergleich zu den reinen Metallkomponenten unterschiedliche Kristallstrukturen aufweisen [456]. Es existieren zahlreiche intermetallische Phasen mit einer Vielzahl an Kristallstrukturen, z. B. Zintl- oder Laves-Phasen. Dabei zeichnen sich die intermetallischen Phasen häufig durch komplexe Bindungsverhältnisse aus, weil neben metallischen Bindungen auch ionische und kovalente Bindungsanteile auftreten.

In dieser Arbeit lag der Schwerpunkt auf intermetallischen Phasen des Aluminiums. Allgemeine Informationen zu anderen intermetallischen Phasen können z. B. dem Lehrbuch von Sauthoff entnommen werden [457].

In der industriellen Anwendung sind fast nur Aluminiumlegierungen von Bedeutung, gerade im Bereich der Konstruktionswerkstoffe z. B. in der Luft- und Raumfahrtindustrie. Die Mikrostruktur dieser Aluminiumlegierungen wird durch Ausscheidungen intermetallischer Phasen aus der Legierungsmatrix dominiert. Die Partikelgröße liegt im Bereich zwischen einigen 10 nm bis zu einigen μm . Die Partikel haben u. a. für die Härte der Aluminiumlegierung eine entscheidende Bedeutung [458]. Der Fremdmetallgehalt ist in den Partikeln im Vergleich zur Matrix deutlich erhöht und das elektrochemische Verhalten unterscheidet sich z. T. stark von dem des Aluminiums [4, 459]. Die (lokale) Korrosionsbeständigkeit wird in den meisten Fällen (Ausnahme: einige Al-Mg-Legierungen) durch die intermetallische Phasen vermindert. Die Partikel bilden aufgrund der galvanischen Kopplung Lokalelemente, wobei diese sowohl als Anode (Auflösung des Partikels) als auch als Kathode (Auflösung der Matrix) wirken können. In der Literatur sind zahlreiche Arbeiten zu dem Einfluss bestimmter intermetallischer Phasen auf die Korrosion publiziert [460-477].

Im Vergleich zu den zahlreichen Publikation zur Korrosion von intermetallischen Phasen ist das anodische Verhalten bestimmter intermetallischen Phasen bisher wenig untersucht [460, 468, 470], nicht zuletzt weil sie sich makroskopisch rein schlecht herstellen lassen. Heiroth untersuchte daher im hiesigen Institut solche

Proben auf die anodische Oxidbildung und deren Einfluss auf die Oxidbildung der Al-Legierung AA 2024 [4, 459]. Seine Messungen wurden in dieser Arbeit um die anodische Auflösung einzelner intermetallischer Phasen unter ECM-Bedingungen erweitert.

Heiroth weist in seiner Arbeit darauf hin, dass die makroskopisch hergestellten Proben z. T. mehrere intermetallische Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung beinhalten (z. B. Al_2Cu und Al_3Cu_2). Die Flächenanteile der Zielphasen sind aber bei den meisten Proben $> 90\%$, sodass das Auftreten unterschiedlicher intermetallischer Phasen in dieser Arbeit nur in wenigen Fällen überhaupt berücksichtigt werden muss (z. B. bei Al_3Mg_2).

4.7.1 Al_2Cu

Das anodische Verhalten von reinem Al_2Cu und Al_2Cu -Partikeln ist bezüglich der Korrosion und der Oxidbildung in der Literatur bereits für verschiedene Elektrolyte untersucht worden [4, 478-485]. Dabei fällt auf, dass bei anodischer Polarisation zunächst ein Oxidfilm gebildet wird, analog zum Aluminium. Zu höheren Potentialen entwickelt sich ab etwa 1,5 V Sauerstoff (Abb. 61).

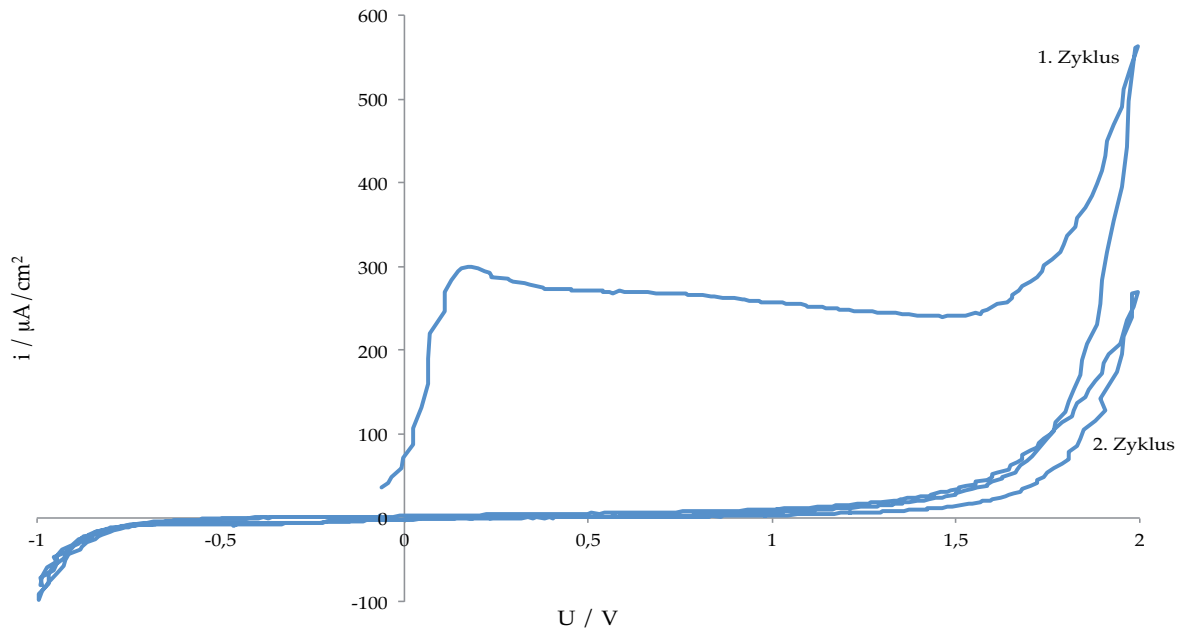


Abb. 61: Cyclovoltammogramme an Al_2Cu in Acetatpuffer pH 5,9 mit einem Vorschub von 100 mV/s. Von etwa 0 V – 1,5 V bildet sich analog zum Aluminium eine Oxidschicht. Ab etwa 1,5 V steigt die Stromdichte durch die Sauerstoffentwicklung stark an. Im Rücklauf und im 2. Zyklus ist die Oxidschicht weiterhin vorhanden, die Stromdichten sind bis zur Sauerstoffentwicklung sehr klein.

Die Oxidschicht verfügt über eine erhöhte Elektronenleitfähigkeit, so dass im Gegensatz zu reinem Aluminium auch in Acetatpuffer Sauerstoff gebildet wird. Demnach sollte die Oxidschicht an Al_2Cu eine im Vergleich zum Aluminium veränderte Struktur aufweisen, die mit der erhöhten elektronischen Leitfähigkeit einhergeht. Strehblow *et al.* [480, 485] und Habazaki *et al.* [481, 483] finden in ihrem Arbeiten keine Inkorporation von Cu im Oxid, das Oxid ist also reines Al_2O_3 , sondern eine Anreicherung von Cu an der Phasengrenze Legierung/Oxid.

Die Anreicherung von Cu ist plausibel, da der Durchtritt durch die Phasengrenze Metall/Oxid beim edleren Cu eine höhere Potentialdifferenz erfordert als beim Al. Wenn sich lokal mindestens eine Monolage Cu angereichert hat, kann die Al_2O_3 -Schicht nicht mehr weiterwachsen. Die Feldstärke steigt deshalb lokal an, bis jetzt auch Kupfer durchtritt. Da sich keine Hinweise auf dielektrische Durchbrüche ergeben, bildet sich wohl lokal ein Spinell ähnlich CuAl_2O_4 , der eine höhere Elektronenleitfähigkeit zeigt und Sauerstoffentwicklung ermöglicht. Heiroth beschreibt die Leitfähigkeit in ähnlicher Weise durch die Entstehung von Zwischenbandtermen im Oxid durch die Kupferionen [4, 459].

Unter ECM-Bedingungen löst sich Al_2Cu transpassiv auf (Abb. 62), die Extrapolation von Hin- und Rücklauf führt zu ähnlichen Potentialen (2,3 – 2,7 V) und ähnelt damit dem ECM von Aluminium.

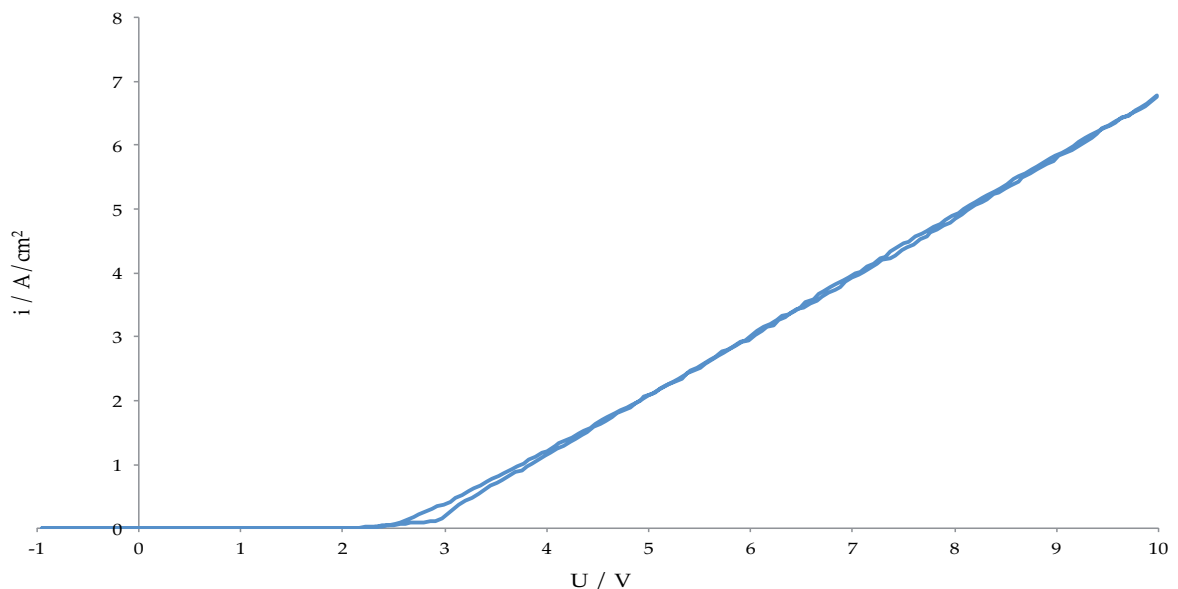


Abb. 62: Cyclovoltammogramm an Al_2Cu unter ECM-Bedingungen in 250 g/l Nitrat-Lösung. Die Probe wurde mit einem Vorschub von 0,5 V/s von -1 V bis 10V polarisiert. In Nitrat-Lösung lässt sich auf eine transpassive Auflösung schließen (Extrapolation Hinlauf ca. 2,3 V, Rücklauf ca. 2,7 V).

Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte sowohl mittels UV/Vis-Spektrometrie (Aluminium) als auch mittels Atomabsorptionsspektroskopie (Kupfer). Kupfer stört den Nachweis von Aluminium mit Morin, daher musste Kupfer durch den Zusatz einer geeigneten Substanz maskiert werden. In der Literatur wird häufig die Maskierung durch EDTA erwähnt, z. B. bei Cheng [486], die bei den hohen Nitrat-Gehalten nicht erfolgreich eingesetzt werden konnte. Eine weitere einfache Methode ist die Kupfer-Maskierung durch Thiosulfat [487], womit sich auch unter den gegebenen Bedingungen Kupfer quantitativ maskiert werden konnte (Abb. 63).

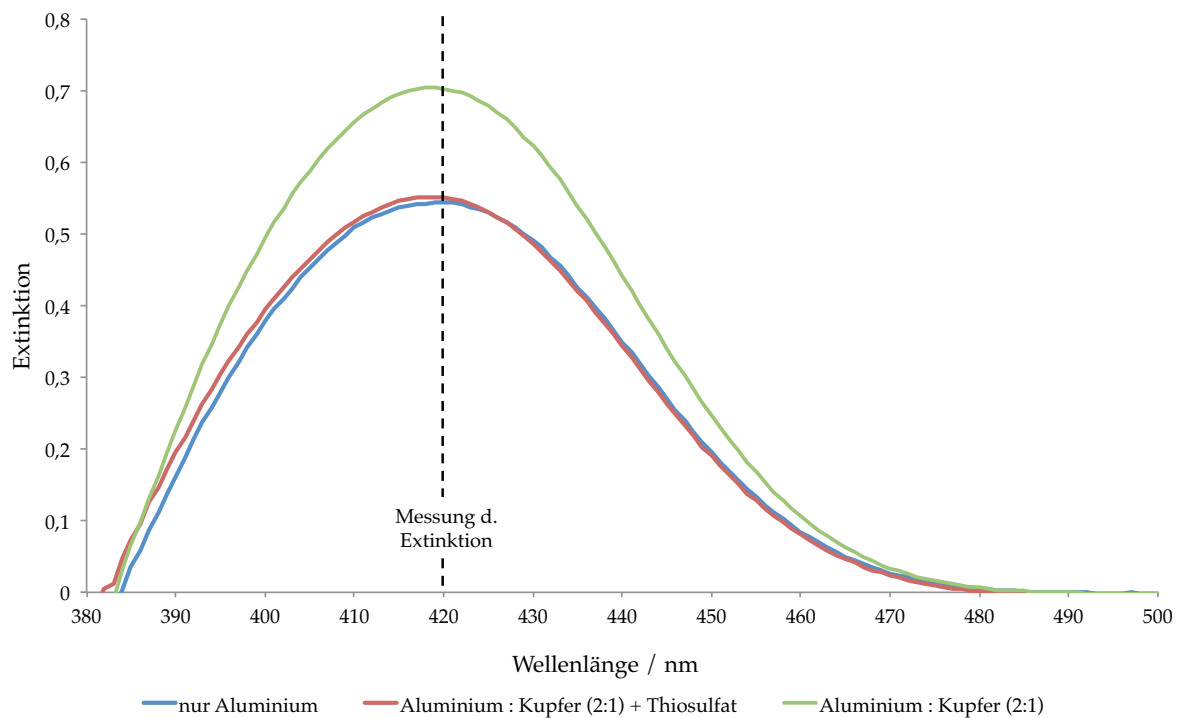


Abb. 63: Morin-Nachweis von Aluminium (0,001 mol/l) mit und ohne Zusatz von Kupfer. Aufgetragen ist die Extinktion der Lösungen über die Wellenlänge in nm. Bei gleicher Aluminium-Konzentration erhöht die Zugabe von 0,0005 mol/l Kupfer die Extinktion deutlich (grüne Kurve). Durch Thiosulfat kann Kupfer maskiert werden (rote Kurve) und die Extinktion ist nahezu gleich der Extinktion in Abwesenheit von Kupfer (blaue Kurve). Die Thiosulfat-Konzentration betrug 0,01 mol/l.

In den nachfolgenden Pulsexperimenten zeigte sich aber, dass Kupfer ab einer bestimmten Menge nicht mehr quantitativ maskiert werden kann. Bei Stromdichten $> 25 \text{ A/cm}^2$ ist die aufgelöste Kupfermenge so groß, dass der Aluminiumnachweis gestört wird. Die Kupfermengen wurden aufgrund des Fehlens einer geeigneten spektrophotometrischen Methode mittels AAS bestimmt. Die Aluminiummengen wurden dann rechnerisch aus der Zusammensetzung der intermetallischen Phase

bestimmt. Die ermittelten Ladungsausbeuten veranschaulicht Abb. 64. Es zeigt sich, dass sich beide Analysemethoden (AAS und UV/Vis-Spektroskopie) gut ergänzen.

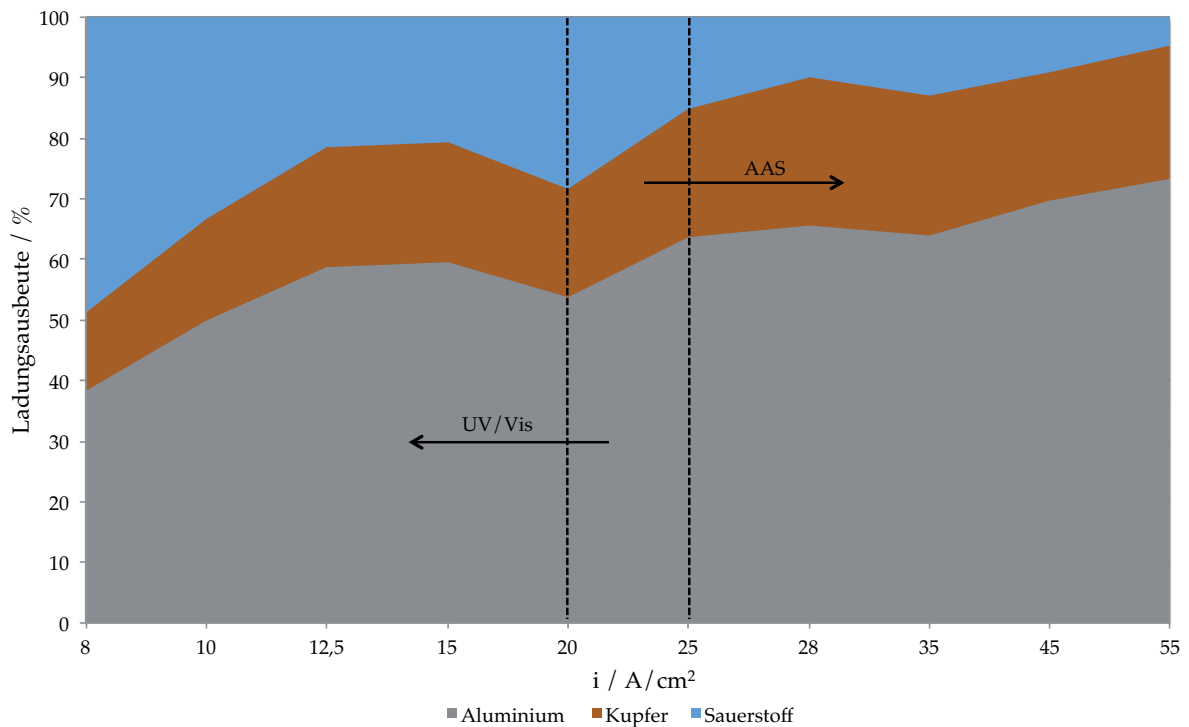


Abb. 64: Ladungsausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte bei ECM-Pulsen an Al_2Cu . Die Aluminiummengen konnten bis etwa $25 A/cm^2$ mit Morin bestimmt werden. Bei höheren Stromdichten wurde der Nachweis durch die höhere Kupfer-Konzentration gestört. Kupfer wurde mittels AAS bestimmt. Die Methoden ergänzen sich. Im Bereich kleiner Stromdichten entwickelt sich viel Sauerstoff (50% der Gesamtladung). Der Anteil der Sauerstoffentwicklung nimmt sukzessive zu höheren Stromdichten ab.

Kupfer löst sich im untersuchten Stromdichtebereich als Cu^{2+} auf, während Aluminium als Al^{3+} in Lösung geht. Mit dem Sauerstoffnachweis konnten die ermittelten Ladungsausbeuten bestätigt werden.

Bei kleinen Stromdichten entsteht anteilig viel Sauerstoff (etwa 50 % der Gesamtladung). Die initial gebildete Oxidschicht sollte wie schon von Heiroth vermutet Al_2O_3 sein. Kupfer reichert sich an und bildet mindestens zeitweilig Spinelle. Gleichzeitig gehen Aluminium und Kupfer in Lösung und bilden wieder einen Polierfilm. Folglich nimmt die Sauerstoffentwicklung zu höheren Stromdichten ab und entspricht ab $45 A/cm^2$ nur noch etwa 4 – 10%. Die Sauerstoffmengen sind signifikant geringer als die von K. P. Rataj an reinem Kupfer bestimmten Mengen.

Eine Duplexschicht aus Al_2O_3 und $CuAl_2O_4$ ist in der Literatur bereits nachgewiesen worden [488, 489], allerdings in Salzschnmelzen. Da Cu^{2+} viel schneller migriert als

Al^{3+} , kann seine Konzentration klein bleiben und wurde daher von Strehblow und Habazaki auch nicht nachgewiesen [480, 481, 483, 485].

CuAl_2O_4 ist ein Halbleiter [490, 491], so dass eine Sauerstoffentwicklung weiterhin möglich ist. Die mögliche Oberflächenstruktur von Al_2Cu beim ECM ist in Abb. 65 schematisch dargestellt.

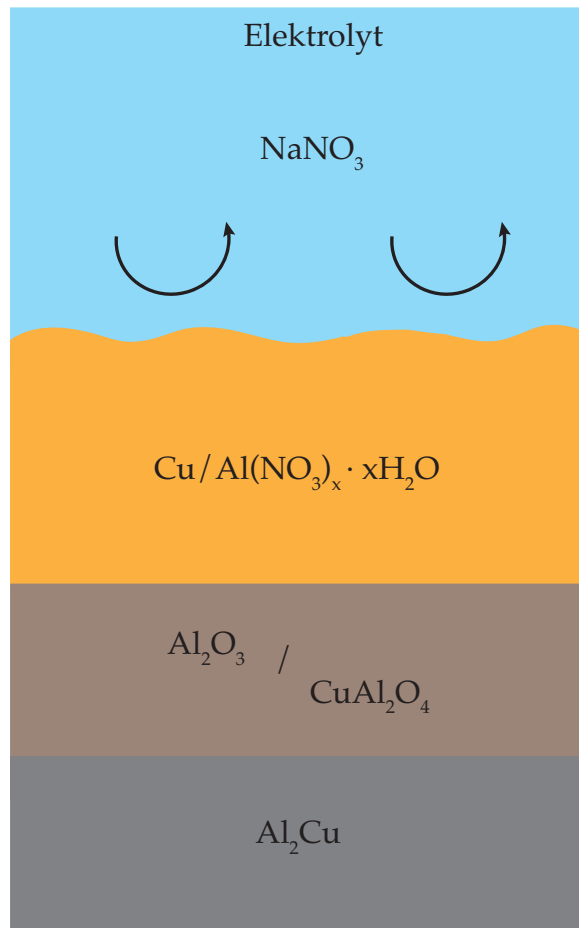


Abb. 65: Schema zur Oberflächenstruktur von Al_2Cu während des ECM-Prozesses in Nitrat-Elektrolyten. Direkt auf der Legierung befindet sich eine Schicht aus CuAl_2O_4 . Aufgrund der höheren Migrationsgeschwindigkeit der Cu -Ionen wird Cu an der Grenzfläche zum Metall verarmen. Die Spinellstruktur ist dann defekt und ähnelt Al_2O_3 mit nur wenigen besetzten Oktaederlücken. Zum Elektrolyten hin wird sich der Polierfilm ausbilden, der sowohl Kupfer- als auch Aluminiumnitrate enthält. Die genaue Stöchiometrie im Polierfilm kann allerdings nicht bestimmt werden.

4.7.2 Al₂CuMg

Elektrochemische Untersuchungen an Al₂CuMg in reiner Form und als Partikel in Aluminiumlegierungen bezogen sich fast ausschließlich auf die Korrosion in Chlorid-Elektrolyten [126, 462, 474, 492-497]. Es gibt keine Arbeiten zur anodischen Auflösung von Al₂CuMg. Die Oxidbildung wurde zuerst von Heiroth in seiner Diplomarbeit im hiesigen Arbeitskreis beschrieben [4, 459].

Das Cyclovoltammogramm in neutralem Acetatpuffer ähnelt im Vergleich der Kurve an Al₂Cu (Abb. 66). Es bildet sich eine passivierende Deckschicht aus und es entwickelt zu höheren Potentialen Sauerstoff.

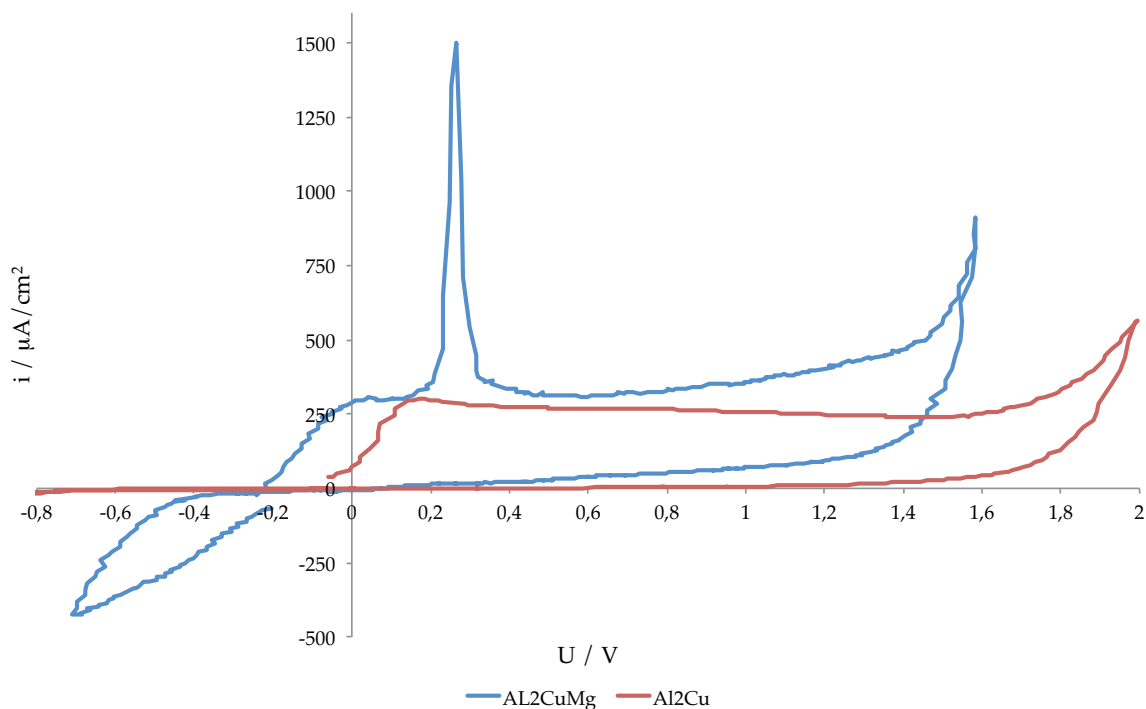


Abb. 66: Vergleich der Cyclovoltammogramme an Al₂CuMg (blaue Kurve) und Al₂Cu (rote Kurve) in Acetatpuffer pH 5,9 mit einem Vorschub von 100 mV/s. An beiden intermetallischen Phasen bildet sich eine Oxidschicht aus (Abfall der Stromdichte im Rücklauf). An Al₂CuMg beginnt die Sauerstoffentwicklung früher. Der anodische Peak bei etwa 0,3 V entspricht vermutlich der Oxidation von Kupfer.

Im Gegensatz zu Al₂Cu beginnt die Sauerstoffentwicklung an Al₂CuMg früher (1,5 V) und im Rücklauf sind die Stromdichten größer. Möglich wäre eine poröse Oxidstruktur. Der anodische Peak konnte von Heiroth der Oxidation von Kupfer (zu Cu₂O bzw. CuO/Cu(OH)₂) zugeordnet werden, da sich bei Zusatz eines Inhibitors (1H-Benzotriazol, „BTA“) der Kupferoxidation kein anodischer Peak beobachtet werden konnte [4]. Die Oxidation von Kupfer ist auf die selektive Auflösung (*engl.*

dealloying) der unedleren Komponenten Aluminium und Magnesium zurückzuführen, der in der Literatur gerade auch für diese intermetallische Phase beschrieben wurde [498, 499]. Durch die Auflösung von Aluminium und Magnesium bleibt vermehrt Kupfer an der Oberfläche und kann bei ausreichender Anreicherung oxidiert werden. Die im weiteren Verlauf des Experiments gebildete Deckschicht besteht aus Al_2O_3 . Eine gewisse Porosität wäre durch gleichzeitig zur Oxidbildung ablaufende Magnesiumauflösung möglich.

Unter ECM-Bedingungen beginnt der Anstieg der Stromdichte im Vergleich zum Al_2Cu früher, bei etwa 1,5 V im Hinlauf (Abb. 67). Die Auflösung beim ECM ist aber auch in diesem Fall transpassiv.

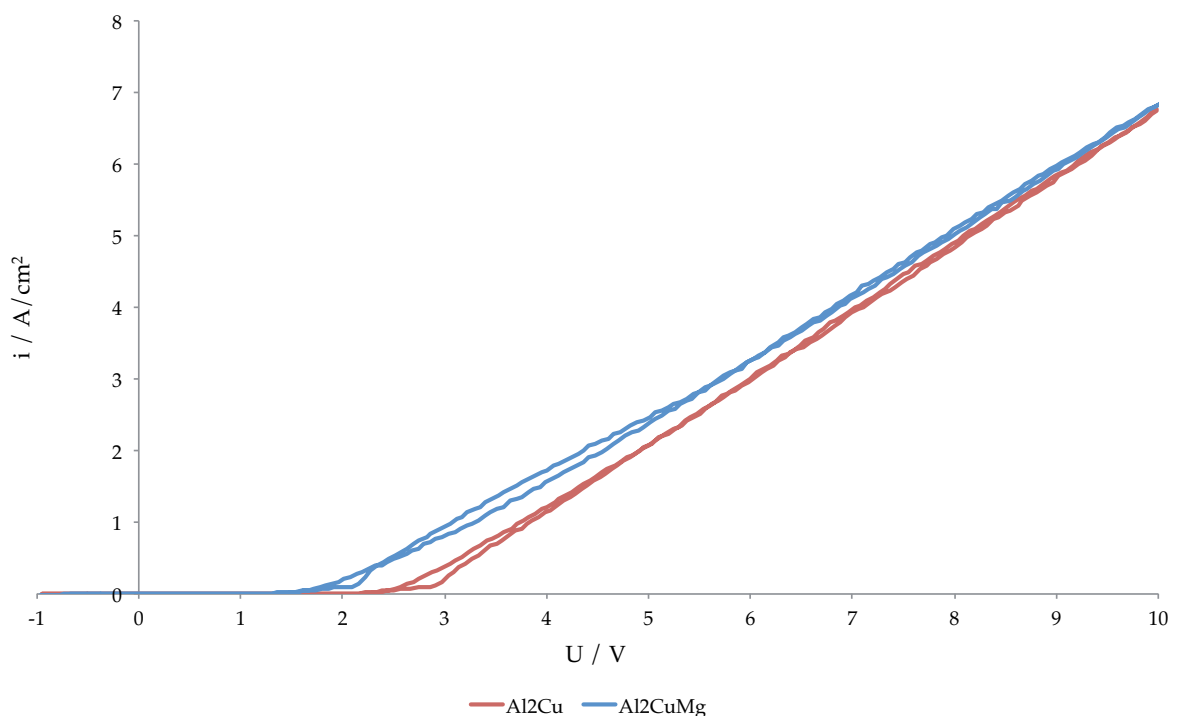


Abb. 67: Cyclovoltammogramme an Al_2CuMg (blaue Kurve) und Al_2Cu (rote Kurve) unter ECM-Bedingungen in 250 g/l Nitrat-Lösung. Die Proben wurde mit einem Vorschub von 0,5 V/s von -1 V bis 10V polarisiert. Die Auflösung ist transpassiv, im Vergleich zu Al_2Cu zeigt die Extrapolation geringere Potentiale (etwa 1,5 bis ca. 2V). Die Oxidschicht ist, den Experimenten in Acetatpuffer entsprechend, dünner und weist vermutlich eine andere Struktur auf.

Die Bestimmung der Reaktionsprodukte wurde im Anschluss zu den Pulsexperimenten sowohl für Magnesium als auch für Kupfer mittels AAS durchgeführt. Das Konzentrationsverhältnis von Mg : Al ist über den ganzen untersuchten Stromdichtebereich bei ca. 1 : 1 und entspricht damit formal der

Stöchiometrie in der intermetallischen Phase. Die Aluminiummenge wurde rechnerisch bestimmt. Anhand der Stoffmengen lässt sich auf die Ladungswalenzen von +2 für Kupfer (Cu^{2+}) und Magnesium (Mg^{2+}) und +3 für Aluminium (Al^{3+}) schließen. Die Ladungsausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte veranschaulicht Abb. 68.

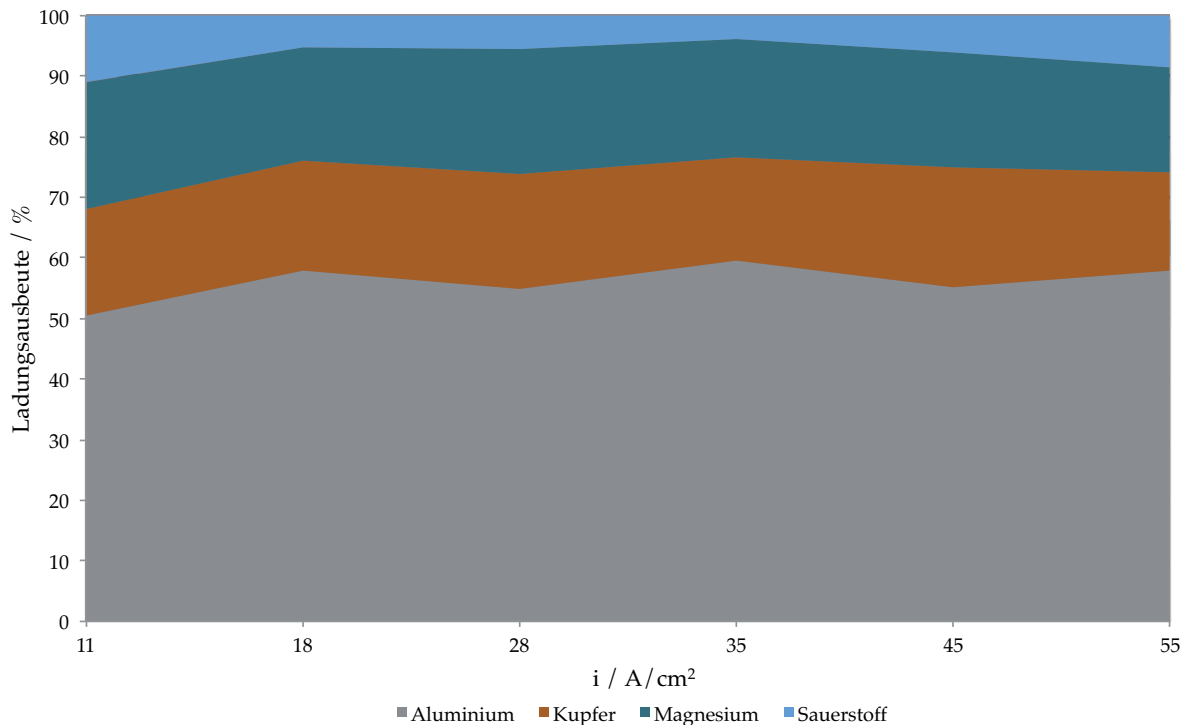


Abb. 68: Ladungsausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte bei ECM-Pulsen an Al_2CuMg . Kupfer und Magnesium wurden mittels AAS bestimmt, das Konzentrationsverhältnis entspricht formal der Stöchiometrie (Al : Mg 1:1). Die Sauerstoffmenge ist konstant bei $\leq 10\%$ und damit auch bei kleineren Stromdichten deutlich geringer als bei Al_2Cu .

Beim ECM an Al_2CuMg entwickelt sich wie bereits bei Al_2Cu beobachtet wurde Sauerstoff. Der Anteil ist aber geringer und liegt im untersuchten Stromdichtebereich bei $\leq 10\%$. Dies konnte durch die Analyse des Sauerstoff (Quenching-Methode) bestätigt werden.

Eine Erklärung ist der erhöhte Spinellanteil von MgAl_2O_4 . Die elektronische Leitfähigkeit ist im Vergleich zum CuAl_2O_4 geringer. MgAl_2O_4 ist zwar ionisch leitfähig [500-502], aber ein elektronischer Isolator. So wird die elektronische Leitfähigkeit des Oberflächenoxids beim ECM geringer sein als bei Al_2Cu . Die Oberflächenstruktur ist schematisch in Abb. 69 gezeigt.

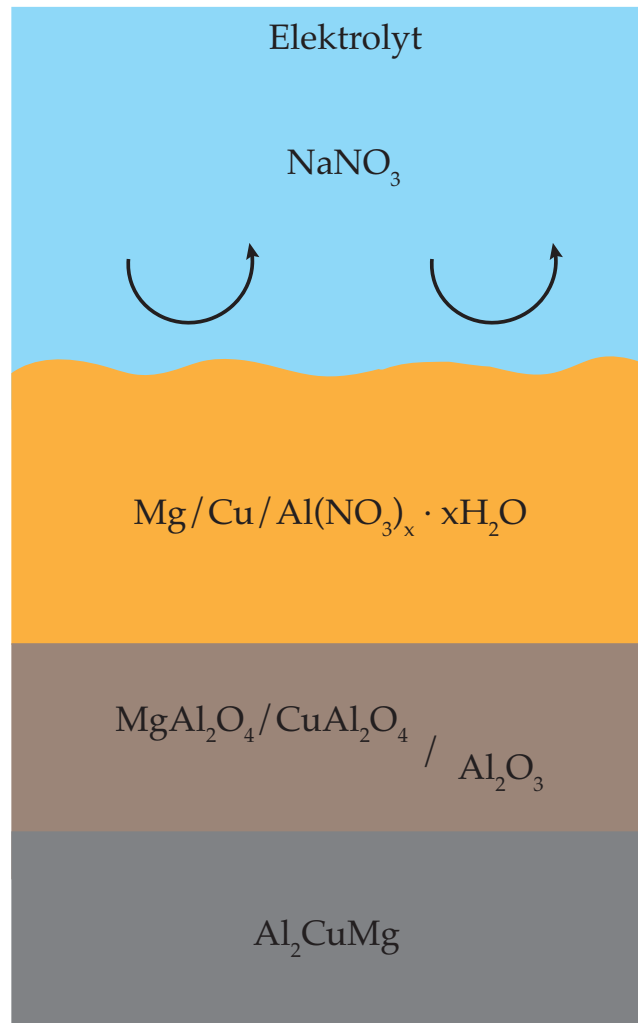


Abb. 69: Schema zur Oberflächenstruktur von Al_2CuMg während des ECM-Prozesses in Nitrat-Elektrolyten. Das Oberflächenoxid besteht aus den Spinellen MgAl_2O_4 und CuAl_2O_4 . Aufgrund höherer Migrationsgeschwindigkeiten von Cu und Mg ist das Oxid metallseitig reicher an Al_2O_3 . Zum Elektrolyten hin wird sich ein Polierfilm ausbilden, der Kupfer-, Magnesium- und Aluminiumnitrate enthält. Die genaue Stöchiometrie im Polierfilm kann allerdings nicht bestimmt werden.

4.7.3 Al₃Fe

Analog zu den intermetallischen Phasen Al₂Cu und Al₂CuMg behandeln die Publikationen zumeist das Korrosionsverhalten von Al₃Fe [471, 503-508]. Oxidbildung und -struktur wurden dabei nur beiläufig untersucht.

Das Cyclovoltammogramm in Acetatpuffer weist im Vergleich zu reinem Aluminium einerseits höhere Stromdichten, sowie andererseits einem dem Plateaustrom überlagerten Anstieg der Stromdichte auf (Abb. 70). Heiroth vermutet eine Sauerstoffentwicklung zusätzlich zum Oxidwachstum [4, 459].

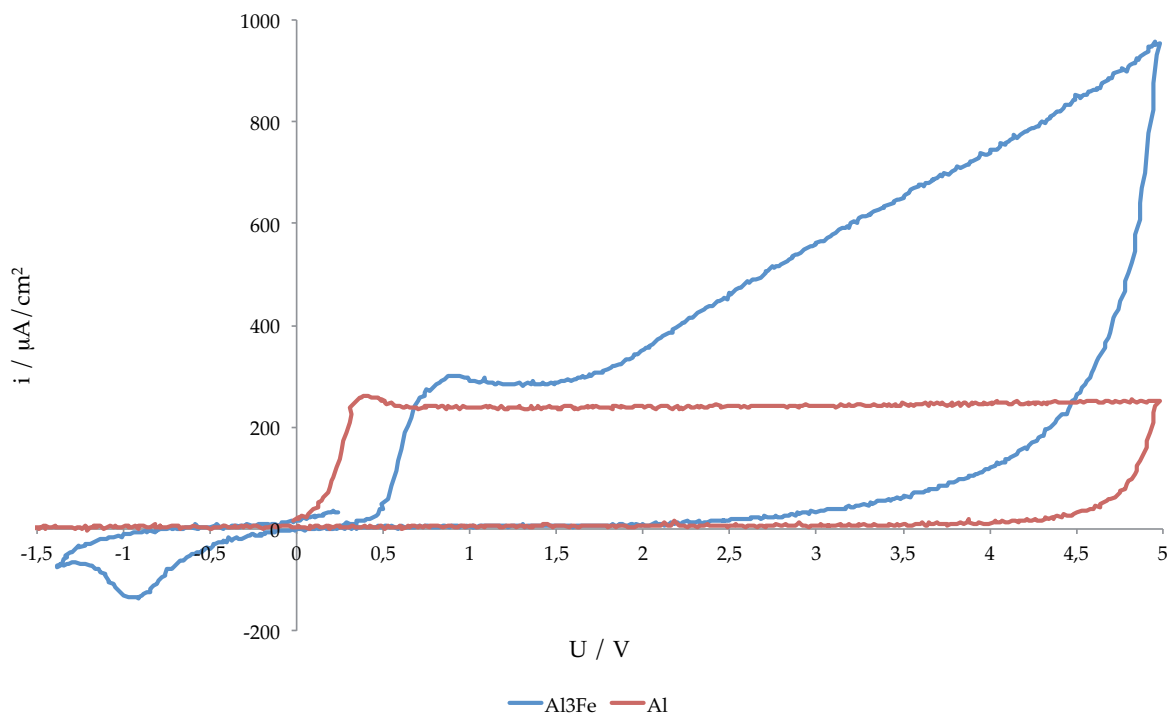


Abb. 70: Vergleich der Cyclovoltammogramme an Al₃Fe (blaue Kurve) und reinem Aluminium (rote Kurve) in Acetatpuffer pH 5,9 mit einem Vorschub von 100 mV/s. An Al₃Fe ist der Plateaustrom größer und wird nach Heiroth von der Sauerstoffentwicklung überlagert [4]. Der Reduktionspeak entspricht einer Reduktion von Fe³⁺.

Heiroth konnte die Oxidstruktur mittels Impedanzspektroskopie und XPS (engl. X-ray photoelectron spectroscopy) aufklären [4]. Die initiale Oxidschicht nach Luftoxidation besteht aus Al₂O₃, Eisen reichert sich dadurch an der Phasengrenze Legierung/Oxid an. Dies korreliert mit Arbeiten von Shimizu *et al.*, die eine Anreicherung an der Phasengrenze durch Ultramikrotomie und anschließender EDX-Analyse an Al₃Fe und Al₆Fe nachweisen konnten [509-511].

Bei anodischer Polarisation verändert sich die Oxidstruktur. An der Grenzfläche zum Elektrolyten bildet sich ein Oxid, das mit Fe angereichert ist. Der Gehalt an Eisenionen nimmt in der Schicht sukzessive ab. Heiroth findet dabei sowohl Fe^{2+} als auch Fe^{3+} , mit einem deutlich höheren Anteil an Fe^{3+} . Heiroth hält ein Oxid im Spinelltyp (FeAl_2O_4) für möglich, aufgrund des hohen Anteils an Fe^{3+} ist aber die Bildung eines Mischoxids aus Fe_2O_3 und Al_2O_3 wahrscheinlicher. Beide Oxide kristallisieren in ähnlichen Kristallstrukturen.

Im CV unter ECM-Bedingungen erfolgt die Auflösung transpassiv. Die Oxidschicht wird bei ECM-Pulsen möglicherweise strukturell leicht verändert. Im Rücklauf ergibt die Extrapolation ein etwas kleineres Potential (Abb. 71).

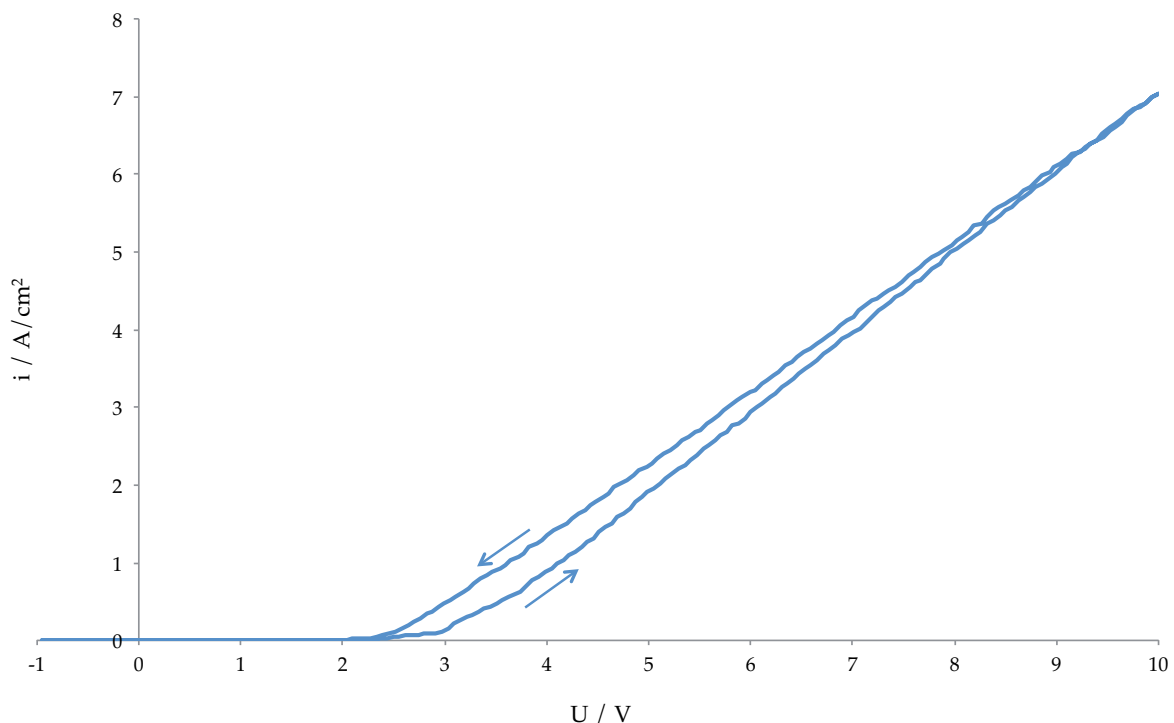


Abb. 71: Cyclovoltammogramm an Al_3Fe unter ECM-Bedingungen in 250 g/l Nitrat-Lösung. Die Probe wurde mit einem Vorschub von 0,5 V/s von -1 V bis 10V polarisiert. Die Auflösung ist transpassiv (Extrapolation auf die x-Achse zeigt Potentiale > 2V). Im Hinlauf könnte die Oxidschicht geringfügig dicker sind, sich aber auch im Verlauf des Experiments strukturell verändern, weil die Extrapolation des Rücklaufs ein etwas kleineres Potential ergibt.

Die Reaktionsprodukte konnte analog der Eisenbestimmung (s. Kapitel 4.5) während des Experiments durchgeführt werden. Aluminium stört den Eisennachweis nicht. Die Sauerstoffmenge wurde nach der Quenching-Methode bestimmt. Aus diesen Ergebnissen konnte der Anteil der Ladung der für die Aluminiumpulverung aufgewendet wird berechnet werden. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit

der Stöchiometrie in der Legierung. Die Ladungsausbeute der einzelnen Spezies in Abhängigkeit von der Stromdichte ist in Abb. 72 dargestellt.

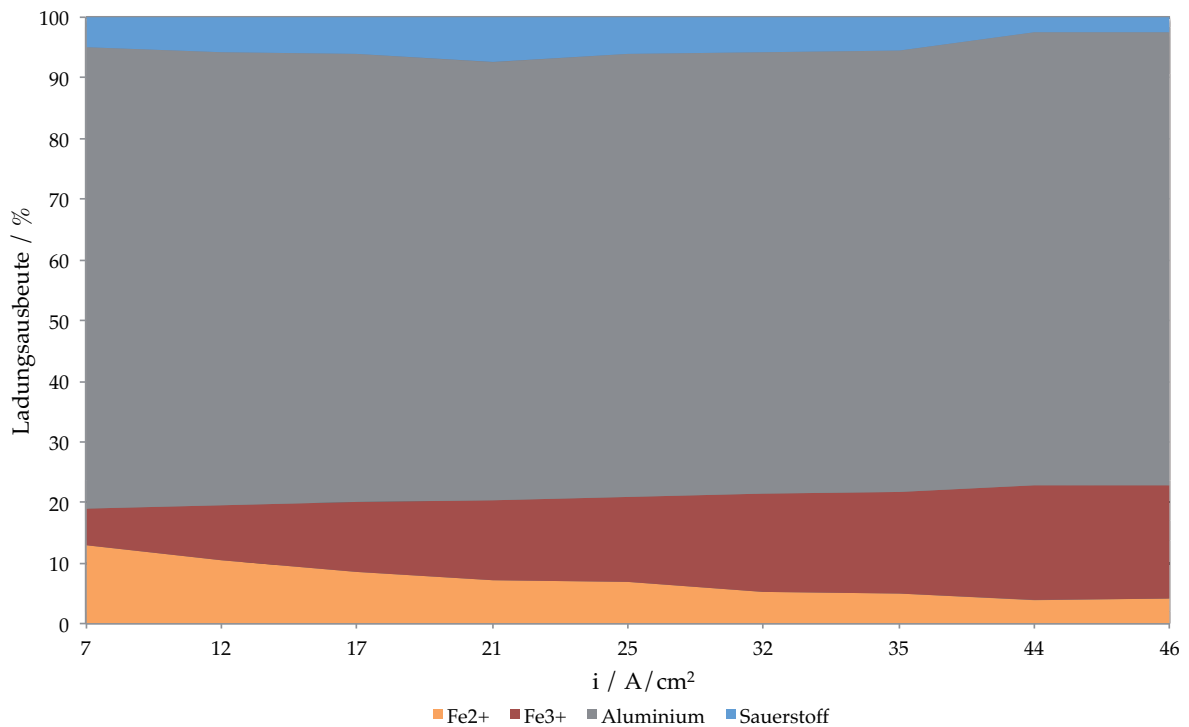


Abb. 72: Ladungsausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte bei ECM-Pulsen an Al_3Fe . Eisen und Aluminium lösen sich nach ihrem stöchiometrischen Verhältnis in der intermetallischen Phase auf (Verhältnis $\text{Al} : \text{Fe} = 3 : 1$). Im Bereich kleiner Stromdichten ist der Anteil von Fe^{2+} größer und nimmt mit steigender Stromdichte ab. Dies könnte auf die Änderung der Oxidstruktur hindeuten ($\text{FeAl}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Mischoxid}$).

Bei kleinen Stromdichten ist der Fe^{2+} -Anteil größer und sinkt mit steigender Stromdichte ab. Dies korreliert mit der Annahme, dass sich das Oxid strukturell verändert. Zu Beginn sollte sich zumindest teilweise FeAl_2O_4 bilden. Diese Oxid des Spinelltyps enthält Fe^{2+} -Ionen. Zu höheren Stromdichten wird weniger Fe^{2+} gebildet. Der größte Teil der eisenhaltigen Oxidschicht sollte dann ein Mischoxid aus Al_2O_3 und Fe_2O_3 sein. Beide Oxide können in der Defekt-Spinellstruktur kristallisieren. Der geringe Anteil an Fe^{2+} wäre über eine Besetzung der Oktaederlücken in der Defektstruktur zu erklären.

Ein abschließendes Modell der Oberflächenstruktur während des ECM-Prozesses an Al_3Fe ist schematisch in Abb. 73 zusammengefasst.

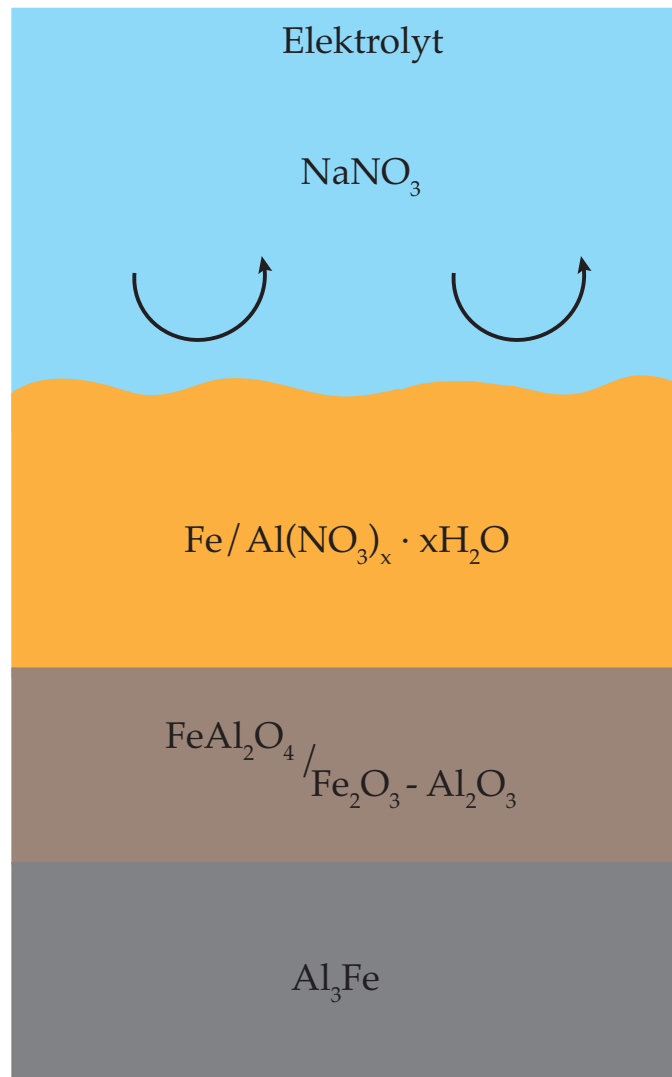


Abb. 73: Schema zur Oberflächenstruktur von Al_3Fe während des ECM-Prozesses in Nitrat-Elektrolyten. Bei kleinen Stromdichten bildet sich ein Spinell der Struktur FeAl_2O_4 , das zu hohen Stromdichten in ein Mischoxid aus Fe_2O_3 und Al_2O_3 umgewandelt wird. In der Defekt-Spinellstruktur könnte Fe^{2+} die Oktaederlücken besetzen. Dies korreliert mit den Ergebnissen von Heiroth [4, 459]. Zum Elektrolyten hin wird sich ein Polierfilm ausbilden, der Eisen- und Aluminiumnitrate enthält. Die genaue Stöchiometrie im Polierfilm kann allerdings nicht bestimmt werden.

4.7.4 Al₄Mn

In der Literatur zu Al₄Mn sind hauptsächlich Arbeiten zur Kristallstruktur verschiedener Modifikationen oder zur Kristallisation aus der Legierungsschmelze publiziert, u. a. in [512-515]. Elektrochemische Untersuchungen haben ihren Fokus meist auf der Korrosion von Legierungen die Aluminium-Mangan-Phasen beinhalten. Al₄Mn wird, wenn überhaupt, nur randständig betrachtet, so z. B. bei Merino *et al.* [516].

Heiroth findet bei Ruhepotentialmessungen, dass sich in etwa das Standardpotential einer Mn/Mn²⁺-Elektrode einstellt [4, 459]. Er erklärt dies über eine selektive Auflösung des Mangans durch ein möglicherweise gequollenes Aluminiumoxid. Ähnliches wurde bei Korrosionsuntersuchungen, allerdings in Chlorid-Elektrolyten, festgestellt. Die untersuchten Deckschichten enthielten kein Mangan [517, 518]. Mangan scheint im Vergleich zum Aluminium eine höhere Auflösungsrate zu haben. Allgemeine Aussagen über die Oxidstruktur (abgesehen von der Bildung von Al₂O₃) macht Heiroth hingegen nicht [4, 459]. Ein typisches Cyclovoltammogramm an Al₄Mn zeigt Abb. 74 im Vergleich zu reinem Aluminium.

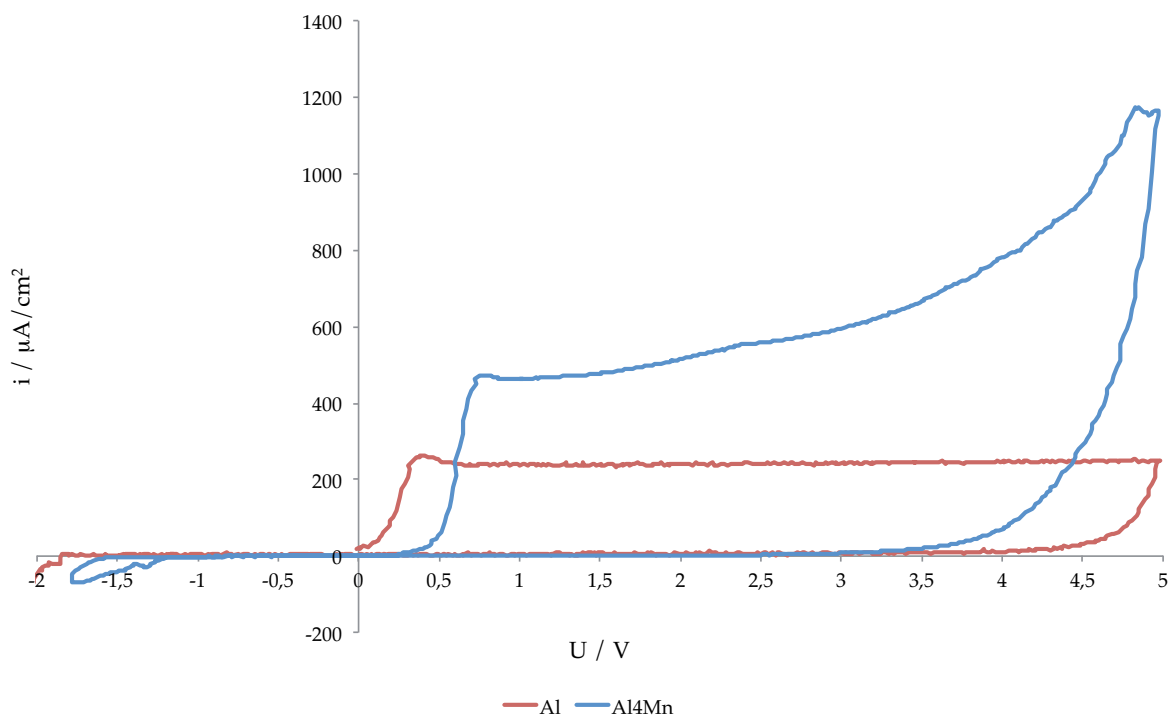


Abb. 74: Vergleich der Cyclovoltammogramme an Al₄Mn (blaue Kurve) und reinem Aluminium (rote Kurve) in Acetatpuffer pH 5,9 mit einem Vorschub von 100 mV/s. An Al₄Mn ist der Plateaustrom deutlich größer, möglicherweise durch eine überlagerte Sauerstoffentwicklung oder aufgrund einer veränderten Oxidstruktur. Der Anstieg bei etwa 4 V dürfte allerdings einer Sauerstoffentwicklung zuzuordnen sein.

Im Vergleich mit den reinen Elementen Aluminium und Mangan verhält sich Al_4Mn im CV unter ECM-Bedingungen nahezu wie reines Aluminium (Abb. 75). Der Anstieg der Stromdichte erfolgt allerdings bereits bei geringeren Potentialen (ca. 2,2 V im Hinlauf). Die bei Mangan beobachteten Oxidationen/Repassivierungen bleiben aus. Möglicherweise liegt Mangan hier in nur einer einzigen Oxidationsstufe vor.

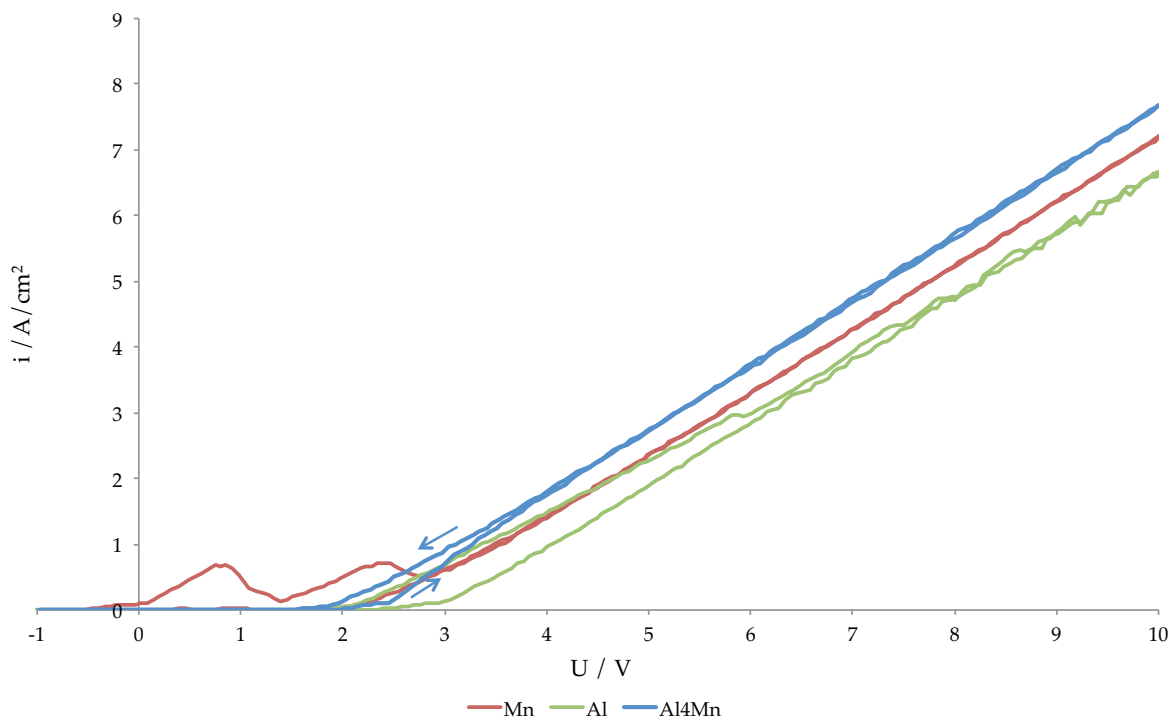


Abb. 75: Cyclovoltammogramme an Al_4Mn (blaue Kurve), reinem Al (grüne Kurve) und reinem Mn (rote Kurve) unter ECM-Bedingungen in 250 g/l Nitrat-Lösung. Die Probe wurde mit einem Vorschub von 0,5 V/s von -1 V bis 10V polarisiert. Die Auflösung ist tranpassiv (Extrapolation auf die x-Achse zeigt Potentiale > 2V). Die Auflösung von Al_4Mn ähnelt der Auflösung des reinen Aluminiums, der Anstieg der Stromdichte erfolgt aber etwas früher. Die Oxidstruktur ist möglicherweise verändert. Im Vergleich zu reinem Mangan konnten keine zusätzlichen Oxidationen/Repassivierungen festgestellt werden. Mangan könnte hier in nur einer einzigen Oxidationsstufe vorliegen.

Bei den anodischen ECM-Pulsen zeigte sich, dass Mangan sich nicht als Mn^{7+} auflöst. Die Auflösung erfolgt bei der Legierung mit Aluminium in niederwertigeren Oxidationsstufen. Die aufgelöste Menge an Mangan wurde daher mit der bereits erwähnten Formaldoxim-Methode bestimmt. Daneben wurden die Stoffmengen an Aluminium und an Sauerstoff mittels Morin-Methode (für Al) bzw. Fluoreszenz-Quenching (für O_2) ermittelt. Einen Überblick über die aus den jeweiligen Stoffmengen berechneten Ladungsausbeuten in Abhängigkeit von der Stromdichte gibt Abb. 76.

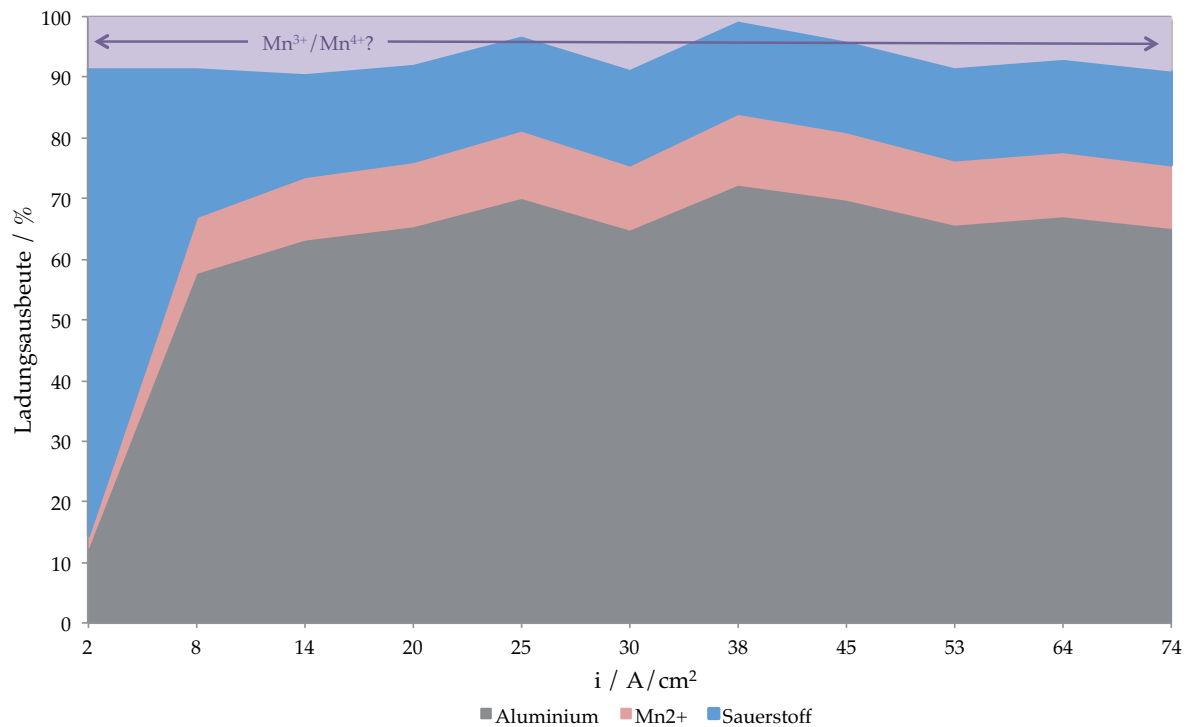


Abb. 76: Ladungsausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte bei ECM-Pulsen an Al_4Mn . Die Auflösung der Metalle ist etwas größer als das stöchiometrischen Verhältnis in der intermetallischen Phase (Verhältnis $Al : Mn \approx 4,1 : 1$). Im Bereich kleiner Stromdichten ist der Anteil der Sauerstoffentwicklung größer. Ein möglicher Polierfilm kann sich noch nicht ausbilden. Es fällt auf, dass die Summe aller Ladungsbeuten häufig nur ca. 92 – 94% ist. Möglicherweise bildet sich zusätzlich Mn^{3+} oder Mn^{4+} , was durch Formaldoxim nicht bestimmt werden kann (siehe folgenden Abschnitt).

Im Ladungsausbeute-Diagramm fällt auf, dass die Summe aller Ladungsausbeuten fast im ganzen Stromdichte-Bereich $< 100\%$ ist. Die Ursache dafür könnte sein:

- unzureichende Homogenität: Heiroth weist in seiner Diplomarbeit darauf hin, dass auch in den makroskopischen intermetallischen Phasen sich gewisse Domänen ausbilden, die z. T. anderen intermetallischen Phasen entsprechen. Seiner XPS-Analyse ist die Homogenität bei allen hier untersuchten makroskopischen Proben $< 90\%$. Al_4Mn stellt dabei das Minimum mit 90% dar. Die quantitative Analyse der Aluminiummengen ergab, dass tatsächlich etwas mehr Aluminium aufgelöst wird als es nach dem stöchiometrischen Verhältnis möglich wäre. Eine Erklärung für die geringeren Ladungsausbeuten ist es jedoch nicht, da Aluminium direkt nachgewiesen wurde.
- Auflösung als Mn^{3+} und/oder Mn^{4+} : Eine zumindest partielle Auflösung als Mn^{3+} oder Mn^{4+} wäre möglich. Der Nachweis verschiedener Manganionen

mit Formaldoxim ist in der Literatur widersprüchlich beschrieben. Während Müller *et al.* davon ausgehen, dass Mangan in allen Oxidationsstufen mit Formaldoxim bestimmt werden kann [374], eignet sich Formaldoxim anderen Publikationen zufolge nur zur Bestimmung von Mn^{2+} , siehe z. B. [375-377].

Da die Reaktionsprodukte eine Analyse der Oberflächenstruktur zulassen und die Auflösung transpassiv ist, könnten Mn^{3+} oder Mn^{4+} in der Deckschicht beim ECM vorhanden sein. Das Auftreten von Mangan(III)-oxid (Mn_2O_3) in Deckschichten auf Aluminium-Mangan-Legierungen wurde bereits nachgewiesen, sowohl bei anodischer als auch bei thermischer Oxidation [519, 520]. In Mn/ Al_2O_3 -Katalysatoren wurden sowohl Mn_2O_3 als auch Mangan(IV)oxid (MnO_2) nachgewiesen, sowie das Mischoxid Mangan(II,III)oxid (Mn_3O_4) [521]. Allen Publikationen ist gemein, dass auch der Manganspinell $MnAl_2O_4$ gefunden wurde, sowie auch bei Kido *et al.* in ihrer Untersuchung an $Al_{86}Mn_{14}$ [522].

Es bleiben also als wahrscheinliche Komponenten Al_2O_3 sowie die Spinelle $MnAl_2O_4$ und Mn_3O_4 . Aufgrund der höheren Migrationsgeschwindigkeit der Mn-Ionen werden sich die Mn-Oxidschichten eher auf der Oberseite bilden. Nach Crossland *et al.* befindet sich Mn_2O_3 an der Phasengrenze zum Elektrolyten während Mn^{2+} vermehrt in der Oxidschicht gefunden wird, gleichzeitig weisen sie aber auch auf eine manganreiche Schicht an der Phasengrenze Legierung/Oxid [520]. Jackson *et al.* lokalisieren den Manganspinell an der Phasengrenze Legierung/Oxid [519]. Im Hinblick auf die Ruhepotentialmessung von Heiroth [4, 459] ist eine Lokalisation an der Phasengrenze Legierung/Oxid durchaus passend. Damit ergibt sich als Modell der Oxidschicht überwiegend ein Spinell $MnAl_2O_4$, der metallseitig einen höheren Anteil an Al_2O_3 und elektrolytseitig eventuell Anteile von Mn_3O_4 enthält (Abb. 77).

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Oxide des Mangans Halbleiter sind [382]. Damit kann auch die Sauerstoffentwicklung erklärt werden.

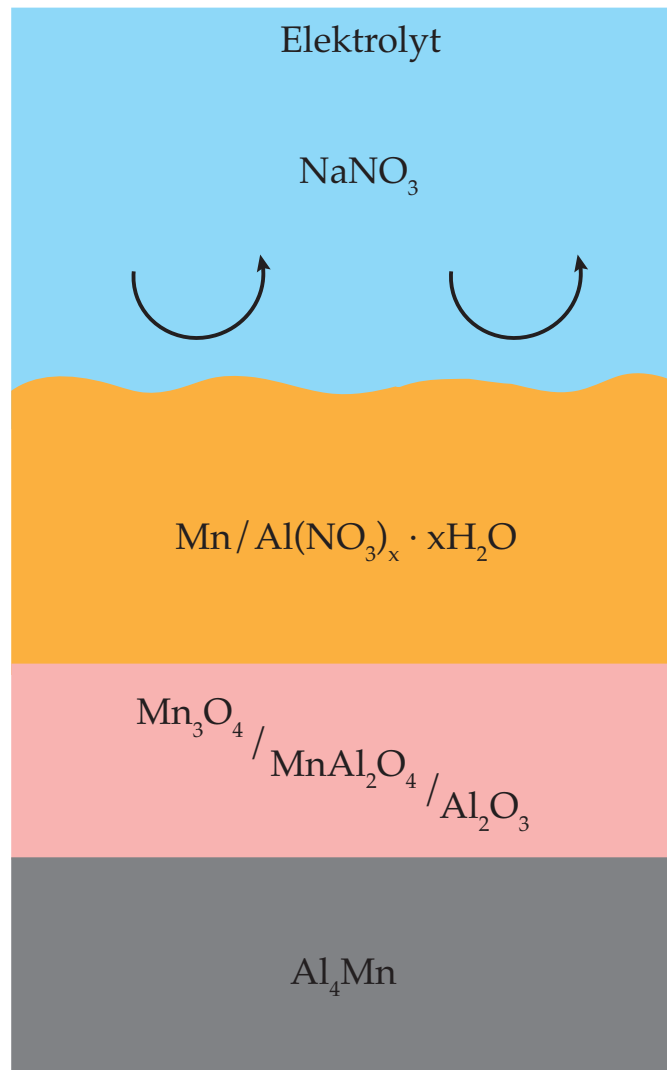


Abb. 77: Schema zur Oberflächenstruktur von Al_4Mn während des ECM-Prozesses in Nitrat-Elektrolyten. Der Hauptbestandteil des Oberflächenoxids ist der Manganspinell MnAl_2O_4 . Aufgrund der höheren Migrationsgeschwindigkeit von Mn-Ionen wird zum Elektrolyten hin eventuell der Spinell Mn_3O_4 gebildet und metallseitig ein höherer Anteil von Al_2O_3 vorhanden sein. Elektrolytseitig wird sich ein Polierfilm ausbilden, der Mangan- und Aluminiumnitrate enthält. Die genaue Stöchiometrie im Polierfilm kann allerdings nicht bestimmt werden.

4.7.5 Magnesiumhaltige intermetallische Phasen

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene intermetallischen binäre Phasen des Aluminiums untersucht: Al_3Mg_2 und $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$. Ursprünglich waren zusätzlich ECM-Experimente an der Phase Al_8Mg_5 geplant. Heiroth konnte jedoch per XPS-Analyse nachweisen, dass es sich ebenfalls um Al_3Mg_2 handelt [4]. Al_3Mg_2 und $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ sind die stabilsten Al-Mg-Phasen [523].

Analog zu den bereits diskutierten intermetallischen Phasen gibt es eine Vielzahl von Publikationen zur Korrosion binärer Legierungen aus Aluminium und Magnesium, die Al_3Mg_2 - und $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ -Partikel enthalten in Chlorid-Lösungen, z. B. [524-527]. Dennoch wurde im Bezug zur Korrosion auch die Bildung und Zusammensetzung der (oxidischen) Deckschichten von verschiedenen Autoren untersucht [528-533]. Die Ergebnisse werden anhand der eigenen Ergebnisse diskutiert.

Im Vergleich der Cyclovoltammogramme von Al_3Mg_2 und $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ in Acetatpuffer pH 5,9 (Abb. 78) zeigen beide Phasen bereits bei kleinen bzw. negativen Potentialen hohe Stromdichten.

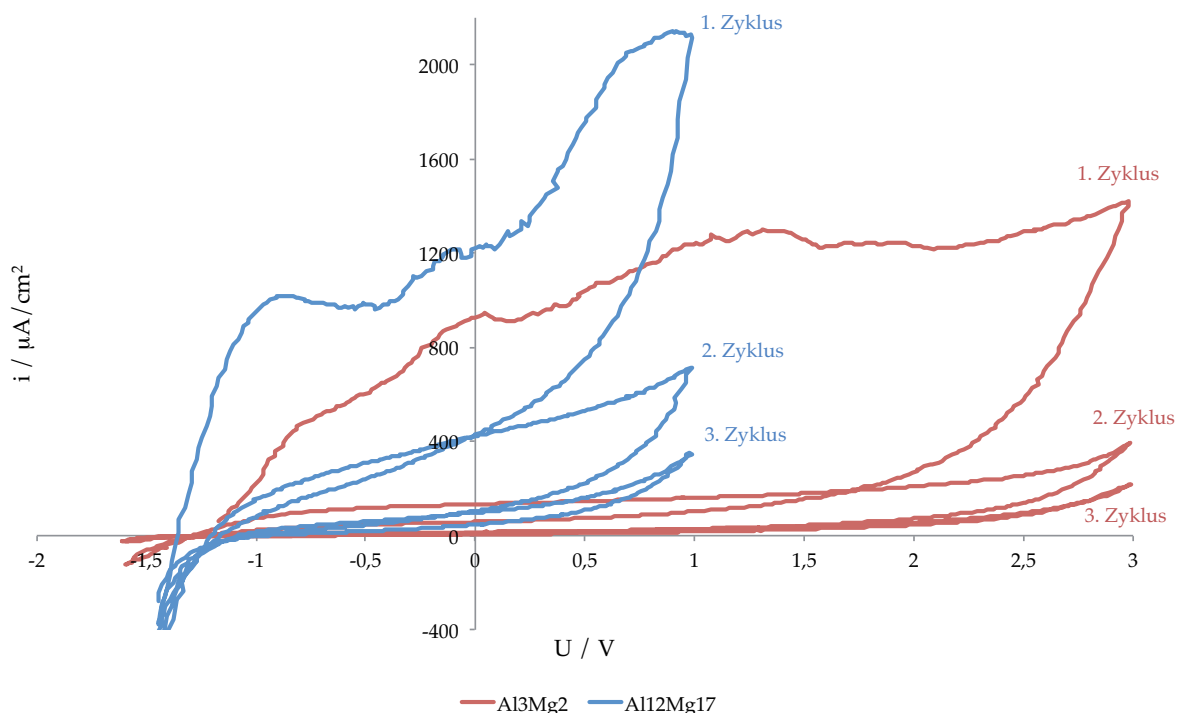


Abb. 78: Vergleich der Cyclovoltammogramme an Al_3Mg_2 (rote Kurve) und $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ (blaue Kurve) in Acetatpuffer pH 5,9 mit einem Vorschub von 100 mV/s . Der zu beobachtende Abfall der Stromdichte im Rücklauf deutet auf den Abtrag einer (oxidischen) Deckschicht hin. Magnesium wird sich vermutlich aktiv auflösen, sodass das etwas edlere Aluminium angereichert wird und Aluminiumoxid bildet. Dafür sprechen auch die kleineren Stromdichten im jeweils 2. und 3. Zyklus.

Aufgrund des hohen Gehalts an Magnesium in den beiden intermetallischen Phasen wird eine wirksame Passivierung verhindert. Magnesium wird sich aktiv auflösen, die Stromdichten sind im Vergleich mit anderen intermetallischen Phasen etwa 3–6 mal höher. Heiroth [4, 459] konnte mittels Kapazitätsmessungen während der potentiodynamischen Experimente zeigen, dass die Oberfläche zwar durch eine (instabile) Oxidschicht bedeckt ist, diese aber im Rücklauf zumindest teilweise abgetragen wird (gleichbedeutend mit einem Anstieg der Kapazität). Die Instabilität der gebildeten Passivschicht ist auch an den Durchbrucherscheinungen bei Potentialen $\geq 1V$ zu erkennen. Bei Aufnahme weiterer Zyklen nehmen die Stromdichten kontinuierlich ab, die Auflösung von Magnesium wird stark gehemmt. Heiroth erklärt dies durch eine sukzessive Verarmung der Probenoberfläche an Magnesium (sog. *dealloying*, s. a. Kapitel 4.7.1), wodurch der Anteil von Aluminium in der Oxidschicht zunimmt und der passivierende Charakter steigt [4].

Bei Cyclovoltammogrammen unter ECM-Bedingungen kann ein Abtrag der Oxidschicht ebenfalls festgestellt werden (s. Abb. 79).

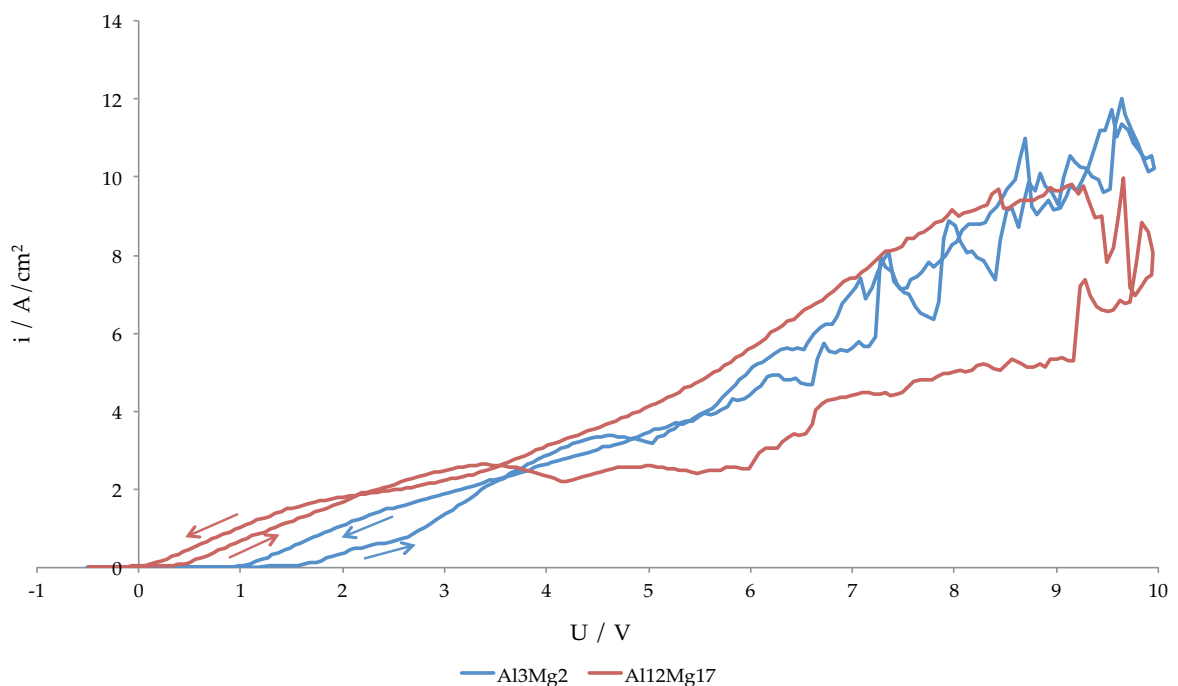


Abb. 79: Cyclovoltammogramme an Al_3Mg_2 (blaue Kurve) und $Al_{12}Mg_{17}$ (rote Kurve) unter ECM-Bedingungen in 250 g/l Nitrat-Lösung. Die Probe wurde mit einem Vorschub von 0,5 V/s von -0,5 V bis 10V polarisiert. Auf beiden intermetallischen Phasen sollten sich wenn auch sehr dünne Deckschichten befinden. Im Falle von $Al_{12}Mg_{17}$ ist die Deckschicht kleiner, der Stromanstieg beginnt früher. Das System ist aufgrund des hohen Magnesiumanteils an der Grenze zur aktiven Auflösung. Die Deckschicht im Verlauf des Experiments abgebaut, beide Rückläufe zeigen bei Extrapolation kleinere Potentiale. Die deutlichen Schwankungen in der Stromdichte sind auf die hohen Auflösungsraten zurückzuführen.

Al_3Mg_2 löst sich anodisch transpassiv auf, die Extrapolation auf die x-Achse ergibt Potentiale $> 1\text{V}$. Im Rücklauf ist das Potential etwas kleiner, was wie im Acetatpuffer über die Korrosion der Oxidschicht erklärt werden kann. Der höhere Magnesiumanteil in der Phase $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ verändert die Oberflächenstruktur deutlich. Eine auf der Oberfläche befindliche Passivschicht ist nur sehr dünn, die Auflösung ist an der Grenze zu aktivem Verhalten. Im Rücklauf ist das Potential bei Extrapolation auch in diesem Fall etwas geringer.

Die Bestimmung der Reaktionsprodukte wurde für Magnesium mittels AAS und für Sauerstoff mittels Fluoreszenz-Quenching durchgeführt. Die entsprechenden Aluminiummengen konnten mittels des restlichen Ladungsanteils berechnet werden. Die jeweiligen stöchiometrischen Verhältnisse der Metalle in den Legierungen ($\text{Al} : \text{Mg} = 3 : 2$, bzw. $12 : 17$) entsprechen den ermittelten Konzentrationsverhältnissen nach dem ECM. Die Ladungsausbeuten beim ECM an beiden intermetallischen Phasen sind in den Abb. 80 und Abb. 81 zusammengefasst.

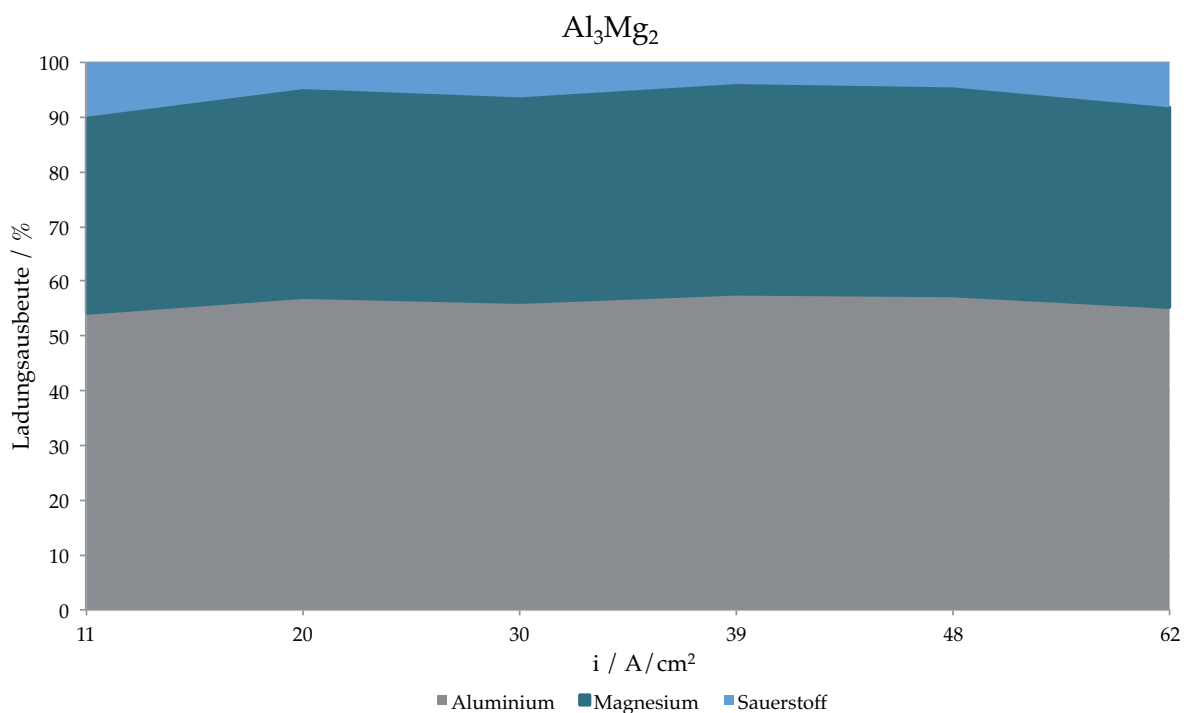


Abb. 80: Ladungsausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte bei ECM-Pulsen an Al_3Mg_2 . Die Auflösung der Metalle entspricht dem stöchiometrischen Verhältnis in der intermetallischen Phase (Verhältnis $\text{Al} : \text{Mg} \approx 3 : 1$). Im ganzen Stromdichtebereich entwickelt sich Sauerstoff. Damit kann auf eine oxidische Deckschicht geschlossen werden. Der Ladungsanteil der Sauerstoffentwicklung an der gesamten Ladung beträgt zwischen 6% und 10%.

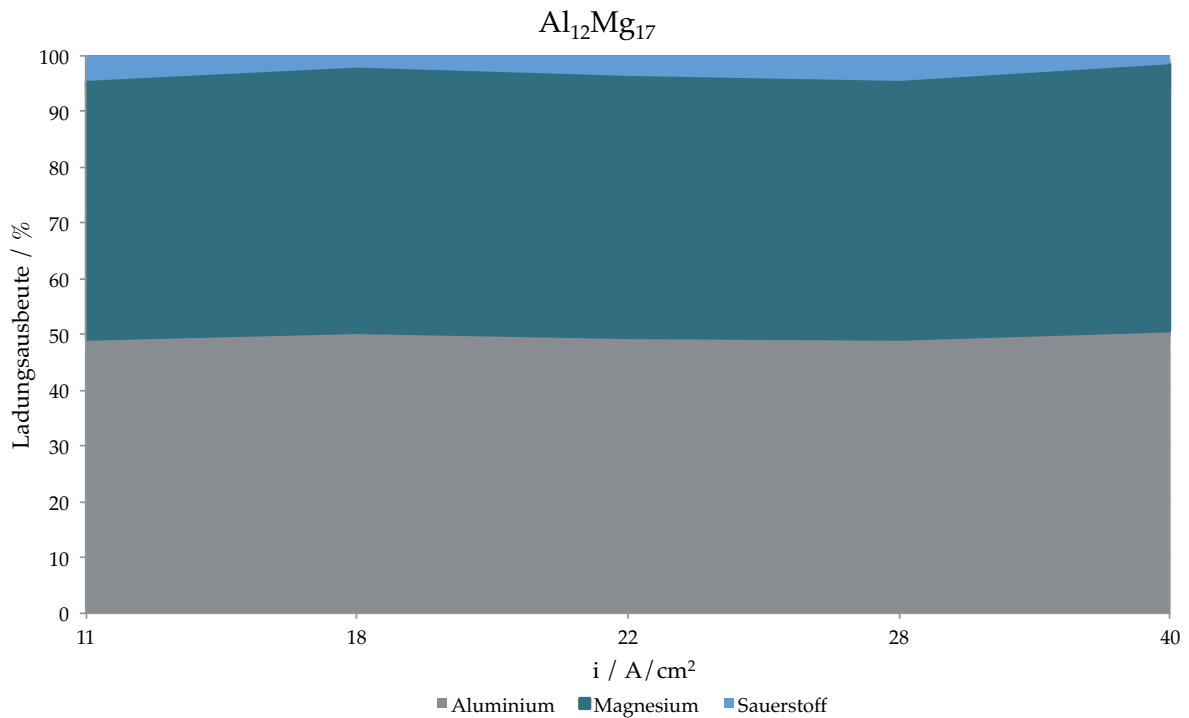


Abb. 81: Ladungsausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte bei ECM-Pulsen an $Al_{12}Mg_{17}$. Die Auflösung der Metalle entspricht dem stöchiometrischen Verhältnis in der intermetallischen Phase (Verhältnis Al : Mg \approx 12 : 17). Auch hier entwickelt sich Sauerstoff, wenn auch geringere Mengen im Vergleich zu Al_3Mg_2 . Damit kann auch hier auf eine oxidische Deckschicht geschlossen werden, die aber dünner ist als bei Al_3Mg_2 . Der Anteil der Sauerstoffentwicklung an der gesamten Ladung beträgt zwischen 2% und 4%.

Die Auflösung von $Al_{12}Mg_{17}$ ist an der Grenze zur aktiven Auflösung. An beiden intermetallischen Phasen entwickelt sich Sauerstoff, die Sauerstoffmengen sind bei $Al_{12}Mg_{17}$ anteilmäßig kleiner und liegen bei etwa 2 – 4% (vgl. Al_3Mg_2 ca. 7 – 10%). Die Struktur der Oxidschicht ergibt sich aus den Ladungszahlen. Aluminium löst sich als Al^{3+} auf und Magnesium als Mg^{2+} .

In der Literatur wird bei anodischer und auch thermischer Oxidation von Aluminium-Magnesium-Legierungen häufig der Spinell $MgAl_2O_4$ im Oxid gefunden [530-534], ebenso wie an den reinen Phasen Al_3Mg_2 und $Al_{12}Mg_{17}$ [528, 529, 535]. Zusätzlich wurde in den zitierten Publikationen MgO und Al_2O_3 nachgewiesen. Die Bildung des Spinells ist aufgrund der Standardbildungsenthalpie aber begünstigt. Der Spinell wurde dabei aufgrund der höheren Migrationsgeschwindigkeit der Mg^{2+} -Ionen an der Oberfläche des Oxids lokalisiert, mit steigenden Anteilen von Al_2O_3 zur Metallseite.

Ein zusammenfassendes Modell der Oberflächenstruktur während des ECM an magnesiumreichen intermetallischen Phasen ist in Abb. 82 dargestellt.

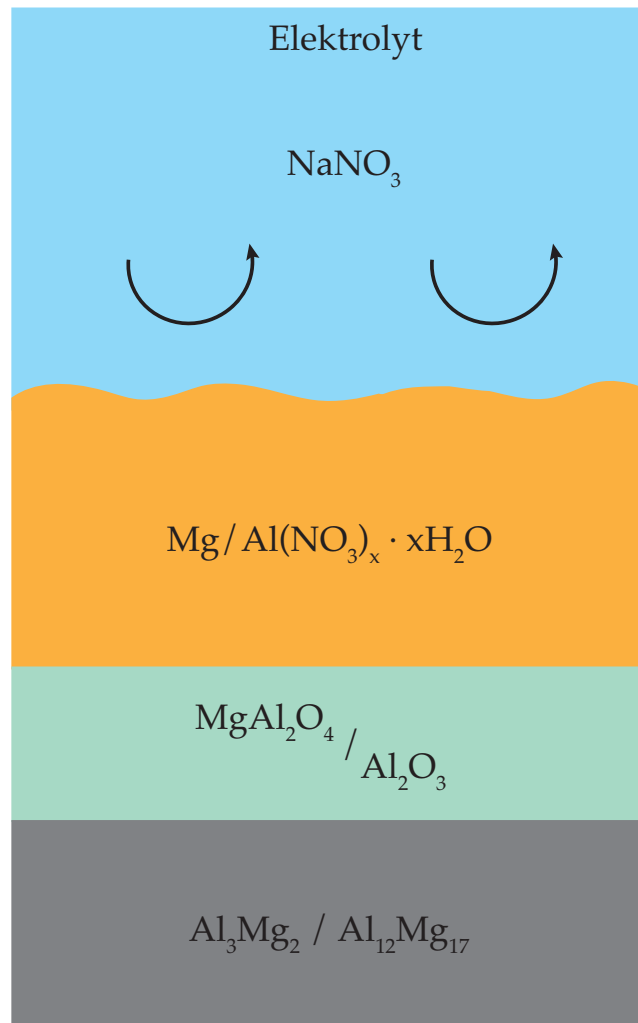


Abb. 82: Schema zur Oberflächenstruktur der magnesiumreichen Phasen Al_3Mg_2 und $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ während des ECM-Prozesses in Nitrat-Elektrolyten. Die Deckschicht besteht aus hauptsächlich aus dem Spinell MgAl_2O_4 . Magnesium migriert aber in der Schicht schneller, so dass metallseitig ein höherer Anteil an Al_2O_3 vorhanden sein dürfte. Elektrolytseitig wird sich ein Polierfilm ausbilden, der Magnesium- und Aluminiumnitrate enthält. Die genaue Stöchiometrie im Polierfilm kann allerdings nicht bestimmt werden.

4.8 Eisenverbindungen/ -legierungen

4.8.1 Fe₃C

Das Eisencarbid Fe₃C (Zementit) ist eine metastabile Phase des Eisen-Kohlenstoff-Systems, die sich als Ausscheidung in Stählen bildet. Fe₃C ist weniger stabil als Graphit, eine Umwandlung erfolgt in Stählen auch nicht nach langen Zeiten [536]. Reines Fe₃C besitzt eine hohe Härte und wird der Klasse der Keramiken zugeordnet. Die Zementit-Partikel beeinflussen daher die mechanischen Eigenschaften von Stählen ebenso wie die Korrosion oder den ECM-Prozess [537].

Im Hinblick auf den Einfluss des Kohlenstoff-Gehalts und speziell des Zementits auf die Korrosion sind in der Literatur zahlreiche Publikationen erschienen, z. B. [538-544]. Potentiodynamische Experimente deuten auf ein dem Eisen ähnliches Verhalten hin [545-548]. Bei Potentialen zwischen 0 – 0,2 V löst sich Fe₃C nach Gl. 34 auf. In allen Publikationen wird dabei davon ausgegangen, dass der Kohlenstoff elektrochemisch inert ist und nicht oxidiert wird.



Zu größeren Potentialen repassiviert sich Fe₃C analog zum Eisen unter Bildung der Oxide Fe₃O₄ und Fe₂O₃, wobei zum Elektrolyten hin auch Eisen(III)oxidhydroxid (FeO(OH) bzw. Fe₂O₃ · H₂O) gefunden wird [549, 550] und geht in eine Sauerstoffentwicklung über.

Untersuchungen zum ECM beschäftigten sich hauptsächlich mit Stählen und dem Einfluss des Kohlenstoffgehalts und damit von Fe₃C-Partikeln auf die Prozesseigenschaften wie z. B. der Strom- bzw. Ladungsausbeute [71, 551-556]. Dabei wird übereinstimmend nachgewiesen, dass bei steigendem C-Gehalt die Stromausbeute z. T. deutlich absinkt. Üblicherweise wird eine Ladungsausbeute von etwa 60 – 70% für die Eisenauflösung aus Stählen angegeben. ECM-Untersuchungen an reinem Fe₃C sind bisher nicht publiziert.

Im Cyclovoltammogramm unter ECM-Bedingungen im Nitrat-Elektrolyten (Abb. 83) zeigt sich eine transpassive Eisenauflösung, die reinem Eisen ähnelt (vgl. Kapitel 4.5 und Dissertation von Rosenkranz [56]). Die Oberfläche des Zementits ist also mit einer Oxidschicht belegt, vergleichbar mit der an reinem Eisen.

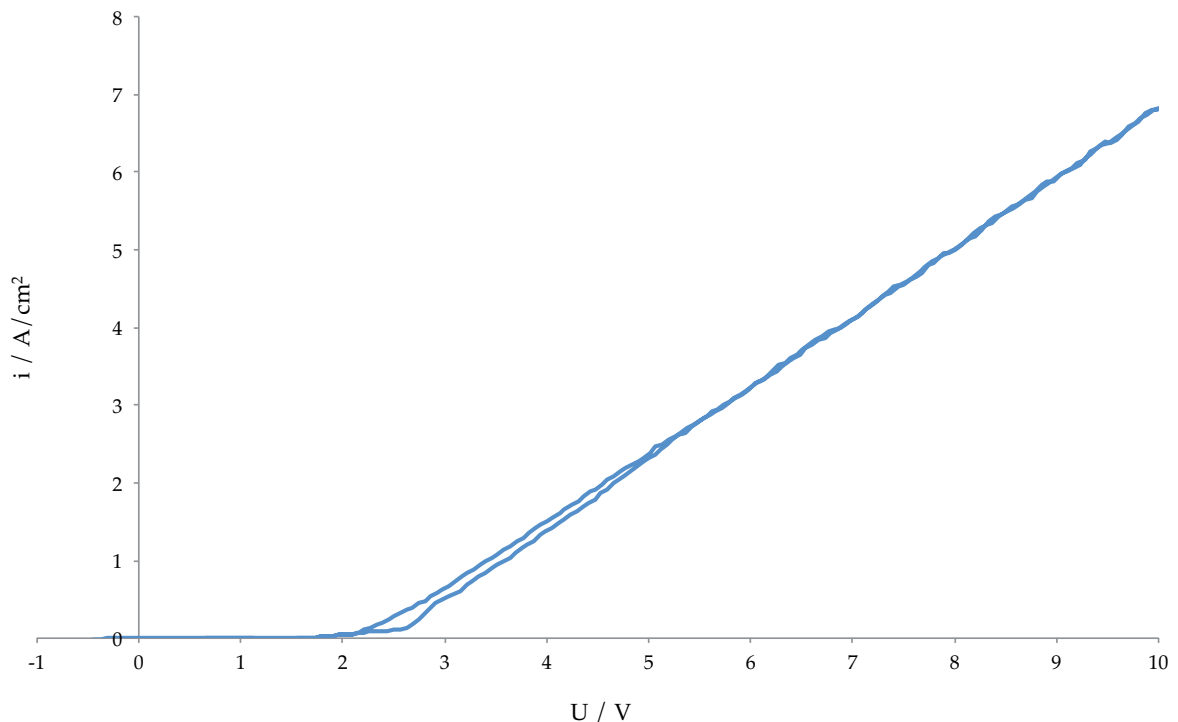


Abb. 83: Cyclovoltammogramm (CV) an Fe_3C unter ECM-Bedingungen in 250 g/l Nitrat-Lösung. Die Probe wurde mit einem Vorschub von 0,5 V/s von -0,2 V bis 10 V untersucht. Die Extrapolation auf die x-Achse zeigt eine transpassive Auflösung. Es findet keine Änderung des Mechanismus statt, Hin- und Rücklauf liegen nahezu exakt übereinander.

Um einen Rückschluss auf die Oberflächenstruktur ziehen zu können, wurden die Reaktionsprodukte bei ECM-Pulsexperimenten untersucht. Die Pulszeit betrug jeweils 5 s. Die beiden möglichen Eisenspezies (Fe^{2+} und Fe^{3+}) wurden, wie an reinem Eisen, mit 1,10-Phenanthrolin nachgewiesen. Die Extinktionen wurden mit einem, dem Auslass der Mikrozelle nachgeschalteten UV/Vis-Spektrometer gemessen. Zusätzlich wurde in separaten Experimenten die Sauerstoffmenge mittels Fluoreszenz-Quenching bestimmt. Die Pulszeiten und Potentiale bzw. resultierenden Stromdichten waren entsprechend gleich.

Das ermittelte Ladungsausbeute-Diagramm ist in Abb. 84 dargestellt. Im Bereich kleiner Stromdichten entwickelt sich ausschließlich Sauerstoff. Dies stimmt mit den Untersuchungen von Rosenkranz [56], Walther [57] und den eigenen Experimenten an reinem Eisen (Kapitel 4.5) sowie den Experimenten von Wagner/Haisch [557] an Stählen überein. Zu höheren Stromdichten wird Eisen als $\text{Fe}^{2+/3+}$ aufgelöst, wobei zu hohen Stromdichten kontinuierlich mehr Fe^{3+} entsteht. Die Ladungsausbeute für die gesamte Eisenauflösung ist maximal bei etwa 70%, was den publizierten Ausbeuten an Stählen entspricht. Eisenauflösung und gemessene Sauerstoffmenge addieren sich

über den ganzen Stromdichte-Bereich zu 100%. Damit ist eine Oxidation des Kohlenstoffs praktisch ausgeschlossen. Dies ist insofern besonders, da Walther zeigte, dass der Kohlenstoff beim ECM von Titancarbid zu CO_2 und CO oxidiert wird [57, 558].

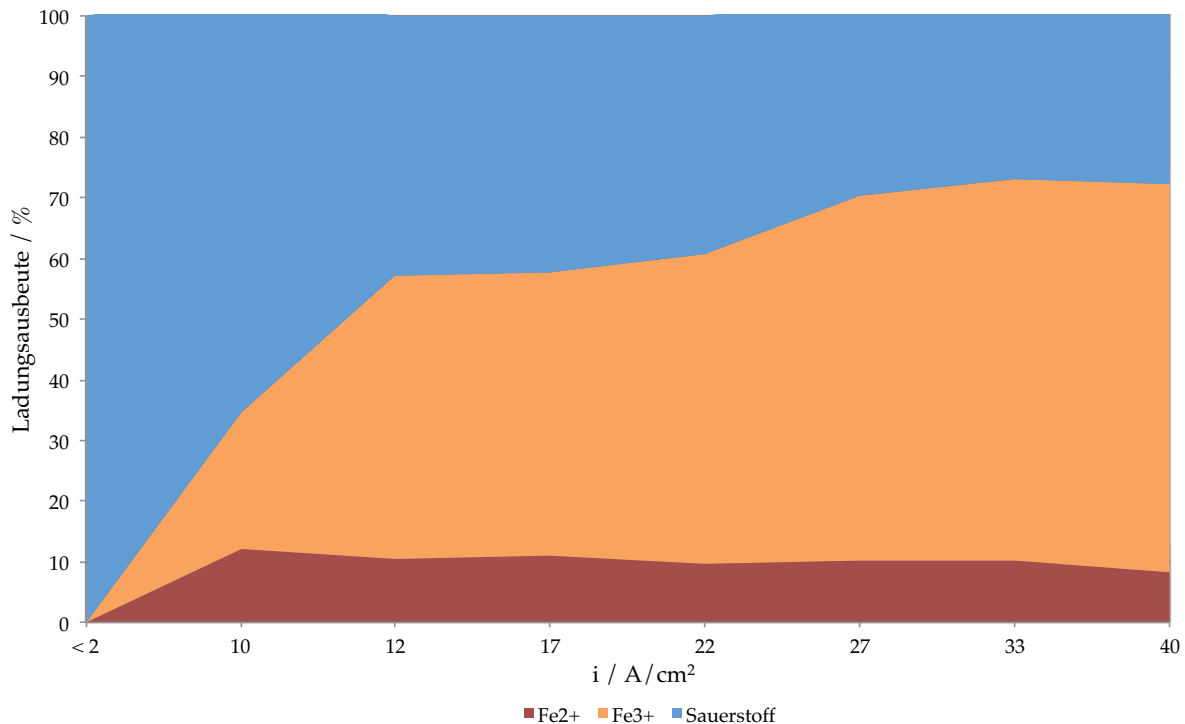


Abb. 84: Ladungsaberte für potentiostatische Pulse an Fe_3C unter ECM-Bedingungen im Nitrat-Elektrolyten. Im ganzen Stromdichte-Bereich wird der Kohlenstoff nicht oxidiert. Die in separaten Versuchen ermittelten Ladungsanteile von Sauerstoff und Eisen (gesamt) ergeben immer ca. 100%. Eisen löst sich zu höheren Stromdichten vermehrt als Fe^{3+} auf, der Fe^{2+} -Anteil ist nahezu konstant.

Auch McGeough [555] geht davon aus, dass Kohlenstoff im ECM-Prozess nicht oxidiert wird. Haisch geht beim ECM am Stahl 100Cr6 sogar davon aus, dass die gesamten Fe_3C -Partikel elektrochemisch inert sind und die Oberfläche blockieren [71, 552, 553]. Seine Annahme beruht auf Untersuchungen mittels Augerelektronenspektroskopie (AES) der Oberfläche. Er findet einen höheren Kohlenstoffgehalt an der Oberfläche und in der Oxidschicht.

Nach den eigenen Untersuchungen ist davon auszugehen, dass sich Fe_3C und damit auch Fe_3C -Partikel in Stählen auflösen. Durch die selektive Auflösung des Eisens wird sich Kohlenstoff im Oxidfilm und der Oberfläche anreichern. Damit könnten die Ergebnisse von Haisch anders interpretiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte nicht geklärt werden, wo der atomar oder in Clustern vorliegende

Kohlenstoff verbleibt. Denkbar ist eine Anreicherung an der Oberfläche der Oxidschicht oder im Oxid. Möglich wäre auch, dass Kohlenstoffatome bzw. -Cluster durch den hohen Elektrolytstrom mitgerissen werden. Ein Abplatzen von Partikeln der Oberfläche wurde von Lesch nachgewiesen [556], ob es sich dabei wie von Lesch angenommen um Fe_3C -Partikel oder um Kohlenstoff-Cluster handelt wurde nicht überprüft.

Ein Modell der Oberflächenstruktur sollte allgemein dem Eisen ähneln, also eine dünne Oxidschicht aus Fe_3O_4 und Fe_2O_3 beinhalten. Eine Anreicherung von Kohlenstoff im Oxid oder auf der Oberfläche ist zu erwarten, konnte aber nicht abschließend geklärt werden.

4.8.2 INVAR® (Eisen-Nickel-Legierung)

Invar ist eine eingetragene Marke der Firma Imphy Alloys Frankreich und bezeichnet eine Eisen-Nickel-Legierung mit einem Nickel-Gehalt von 36%. Der Begriff Invar wird auch allgemein auf eine Klasse von Legierungen angewendet, deren Gemeinsamkeit der Invar-Effekt ist. Dieser wurde 1897 von Guillaume an einer Eisen-Nickel-Legierungen mit einem Nickel-Gehalt von 35% entdeckt [559]. Alle Legierungen dieser Klasse zeichnen sich dadurch aus, dass sie in einem weiten Temperaturbereich sehr geringe Wärmeausdehnungskoeffizienten haben [560].

Invar wird industriell eingesetzt, wenn eine hohe Längstabilität in großen Temperaturbereichen benötigt wird, z. B. bei Präzisionswerkzeugen oder Lasergehäusen. Dabei wird Invar industriell fast ausschließlich mit klassischen, zerspanenden Methoden bearbeitet. Elektrochemische Verfahren wie das ECM haben keine Bedeutung.

Aufgrund des Einsatzes in der industriellen Technik sind die Korrosionseigenschaften der Invar-Legierungen wichtig. Elektrochemische Untersuchungen wurden daher meist im Bezug auf die Korrosion von Invar- bzw. Eisen-Nickel-Legierungen im Allgemeinen publiziert [561-563]. Im Rahmen dessen untersuchten Martini *et al.* Invar u. a. mit cyclischer Voltammetrie in Phosphatpuffer pH 6 [564]. Invar liegt im Bezug zu den elektrochemischen Eigenschaften zwischen Eisen und Nickel. Die aktive Auflösung vor der Ausbildung einer Oxidschicht ist im Gegensatz zu Eisen (vgl. Abb. 1) nicht so ausgeprägt. Martini *et al.* gehen dabei von der Bildung einer inneren, metallseitigen Schicht aus Nickeloxid NiO bzw.

Mischoxiden sowie einer äußeren Schicht aus Eisenoxiden (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) aus, weil Eisen die höhere Auflösungsrate besitzt [564].

Analog zu Eisen und Fe_3C ist die Auflösung von Invar unter ECM-Bedingungen ebenfalls transpassiv, wie sich im Cyclovoltammogramm im Nitrat-Elektrolyten zeigt (s. Abb. 85).

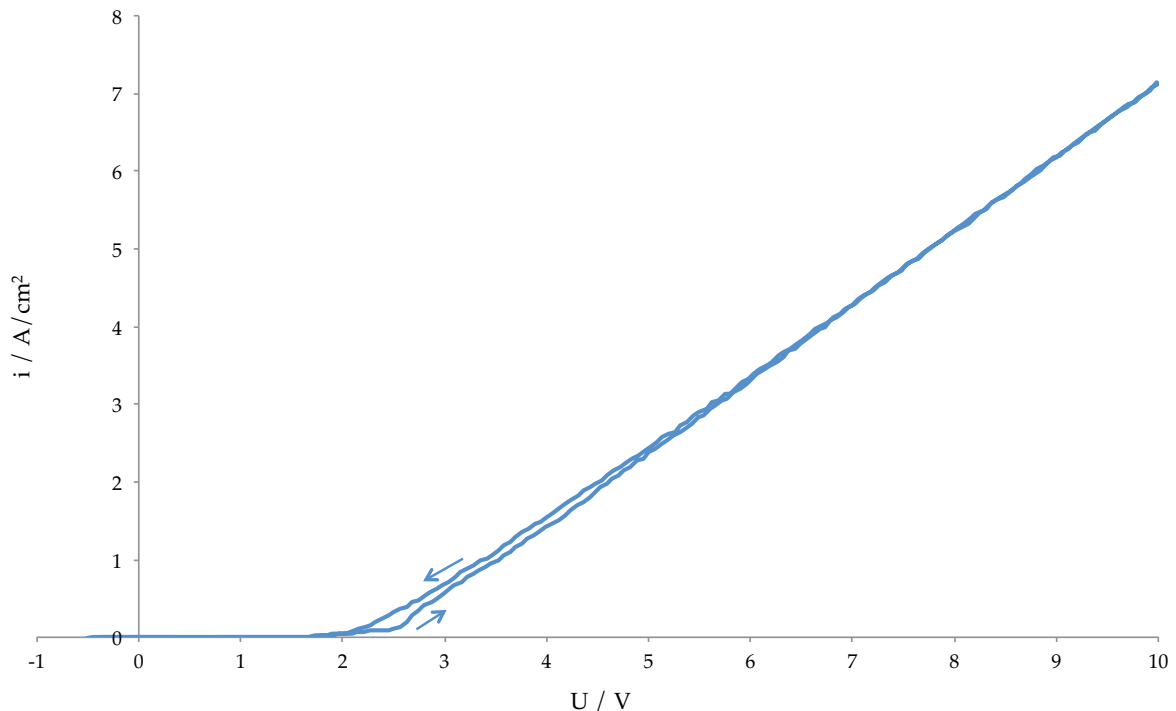


Abb. 85: Cyclovoltammogramm (CV) an Invar unter ECM-Bedingungen in 250 g/l Nitrat-Lösung Die Probe wurde mit einem Vorschub von 0,5 V/s von -0,2 V bis 10 V untersucht. Die Extrapolation auf die x-Achse zeigt eine transpassive Auflösung. Es findet keine Änderung des Mechanismus statt, Hin- und Rücklauf liegen nahezu exakt übereinander.

Sowohl im Hin- und Rücklauf ist die Oberfläche beim ECM passiv. Im Rücklauf zeigt die Extrapolation etwas geringere Potentiale, die Oxidschicht sollte geringfügig abgetragen worden sein.

Eisen (mit 1,10-Phenanthrolin) und Sauerstoff (durch Fluoreszenz-Quenching) wurden in Abhängigkeit von der Stromdichte quantitativ analysiert, so dass sich aus der Restladung der Ladungsanteil der Nickelauflösung ergibt. Eine photometrische Nickel-Bestimmung konnte unter den experimentellen Bedingungen nicht durchgeführt werden (siehe auch Rosenkranz [56]). Das resultierende Diagramm der Ladungsausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte ist in Abb. 86 dargestellt.

Die Ausbildung der Oxidschicht führt zur Bildung von Sauerstoff, dessen Anteil bei 5 A/cm² bei etwa 50% liegt und bei kleineren Stromdichten noch größer sein sollte,

so wie es von Eisen und Eisenverbindungen bekannt ist. Der Sauerstoffanteil an der Gesamtladung nimmt kontinuierlich mit zunehmender Stromdichte ab, möglich ist hier ebenfalls die Ausbildung eines übersättigten Polierfilms.

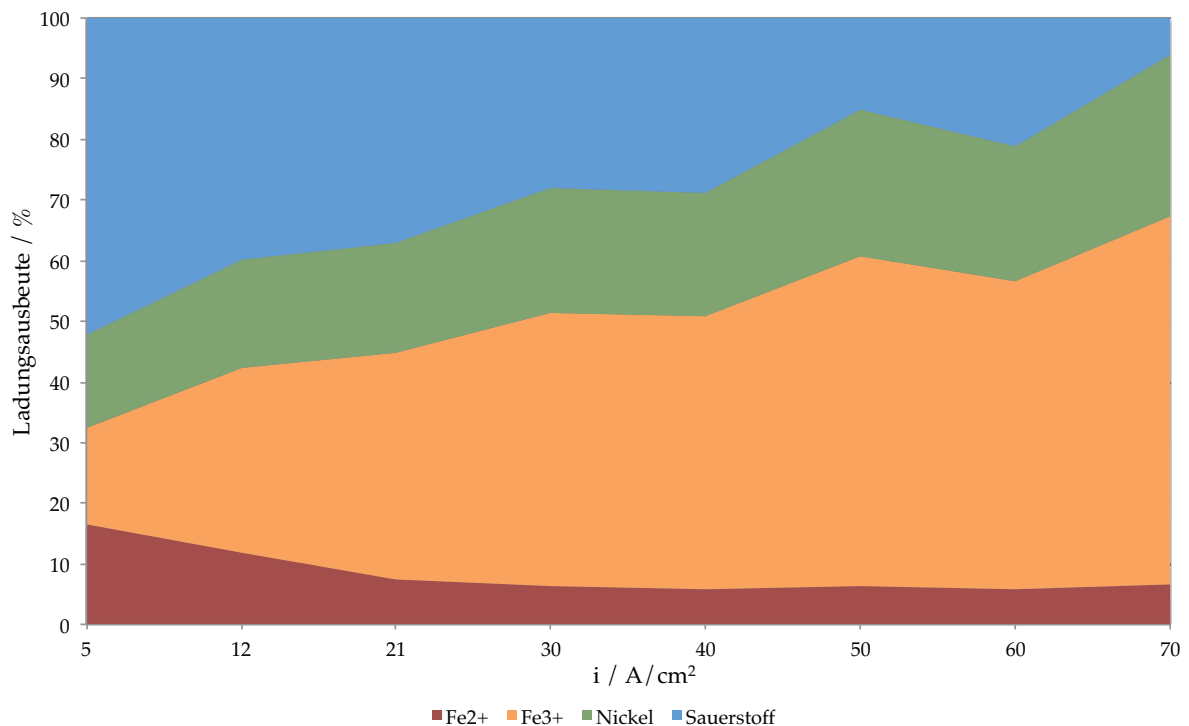


Abb. 86: Ladungsaubeute für potentiostatische Pulse an Invar unter ECM-Bedingungen im Nitrat-Elektrolyten. Bei kleinen Stromdichten entsteht etwa 50% Sauerstoff. Der Anteil der Sauerstoffentwicklung nimmt kontinuierlich mit der Stromdichte ab. Möglich ist die Bildung des bereits für andere Systeme beschriebenen Polierfilms. Nickel löst sich als Ni^{2+} auf. Zu hohen Stromdichte scheinen die Nickelionen den Platz der Fe^{2+} -Ionen einzunehmen. Der Anteil an Fe^{2+} bleibt in einem weiten Bereich konstant bei < 10%.

Nickel löst sich im ganzen Stromdichte-Bereich als Ni^{2+} auf. Betrachtet man die Anteile der Metallionen an der Ladungsaubeute fällt auf, dass die Ni^{2+} -Ionen die Fe^{2+} -Ionen im zu hohen Stromdichten ersetzen. Der Anteil der Fe^{2+} -Ionen bleibt im Gegensatz zu ECM an Eisen (Kapitel 4.5) und Fe_3C (Kapitel 4.8.1) über einen weiten Bereich konstant bei < 10%. Auf der Oberfläche befindet sich ein Spinell der grundlegenden Struktur $Ni_xFe_{1-x}Fe_2O_4$. Nickel besetzt also die Oktaederlücken im Spinell und ersetzt damit die Fe^{2+} -Ionen. Je größer die Stromdichte desto geringer sollte der Fe^{2+} -Anteil in $Ni_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ sein. $NiFe_2O_4$ ist ein Halbleiter [565] und vergleichbar mit, den auf intermetallischen Phasen des Aluminiums gefunden Spinellen (allgemein: $MeAl_2O_4$). Die Bildung von $NiFe_2O_4$ bzw. $Ni_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ ist nach anodischer und thermischer Oxidation von Eisen-Nickel-Legierungen experimentell

nachgewiesen worden [566-570], so dass dies auch unter ECM-Bedingungen wahrscheinlich ist.

Die Oberflächenstruktur besteht zusammengefasst aus einer NiFe_2O_4 - bzw. einer $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -Schicht. Zum Elektrolyten wird diese Schicht nickelärmer, die Oktaederlücken sind zunehmend unbesetzt. Im Elektrolyten wird sich bei hohen Stromdichten ein Polierfilm aus Eisen- und Nickelnitraten ausbilden. Die Oberflächenstruktur ist schematisch in Abb. 87 veranschaulicht.

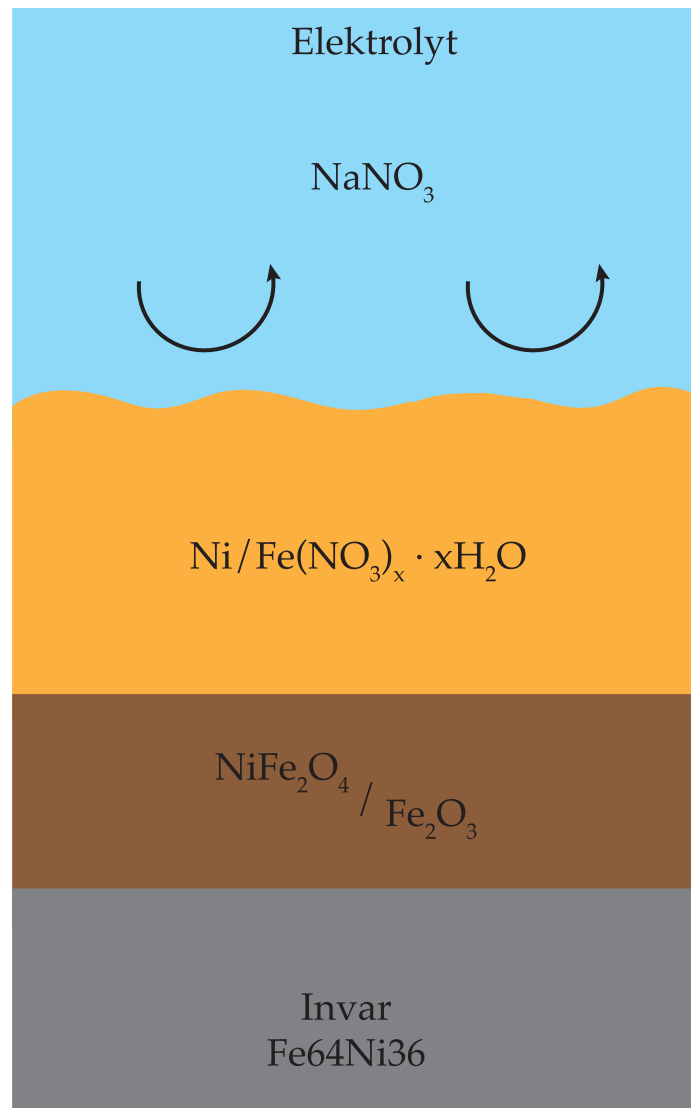


Abb. 87: Schema zur Oberflächenstruktur von Invar während des ECM-Prozesses in Nitrat-Elektrolyten. Auf der Legierung befindet sich eine Schicht aus NiFe_2O_4 - bzw. $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, einem Spinell. Darüber wird sich aufgrund der höheren Migrationsgeschwindigkeit Fe_2O_3 befinden. Beide Schichten sind sehr scharfkantig gezeichnet, dürften realistisch betrachtet aber eher fließend ineinander übergehen. Zum Elektrolyten wird sich ein Polierfilm ausbilden, der aufgrund der Wasserarmut die Bildung von Sauerstoff behindert.

5 Diskussion

Bei anodischer Polarisation können grundsätzlich drei elektrochemische Reaktionen ablaufen: Oxidbildung, Sauerstoffentwicklung und/oder Metallauflösung. Eine Analyse der Oberflächenstruktur und des Reaktionsmechanismus kann nur unter Berücksichtigung aller Reaktionen stattfinden, da diese beispielweise beim Electrochemical Machining nacheinander oder sogar zeitgleich ablaufen können.

Die Analyse des ECM-Prozesses an verschiedenen Metallen und Legierungen in Nitrat-Elektrolyten zeigt, dass in den meisten Fällen eine transpassive Auflösung unter Beteiligung einer oxidischen Passivschicht vorliegt. Auf dieser Oxidschicht kann sich in einer Nebenreaktionen Sauerstoff entwickeln, der für alle untersuchten Systeme in unterschiedlichen Mengen nachgewiesen werden konnte. Der Unterschied in den Sauerstoffmengen folgert aus dem Mechanismus der Auflösung auf den die Oberflächenstruktur großen Einfluss hat.

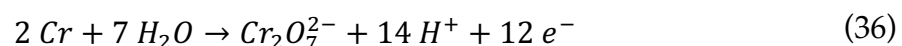
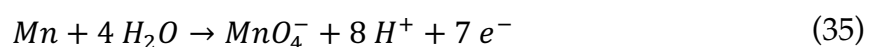
Zusammenfassend kann das Verhalten einer Metallelektrode beim ECM aufgrund der unterschiedlichen Metallchemie wie folgt klassifiziert werden:

- Bildung von Anionen,
- Bildung einfacher Hochfeldoxide,
- Bildung instabiler Oxide, und
- Bildung von Spinellen.

Die Klassifikation erfolgt in Analogie zu einer Publikation des Autors mit M. M. Lohrengel und K. P. Rataj [571]. Die vier 4 Klassen sollen einzeln beschrieben werden:

Bildung von Anionen

Zu dieser Klasse gehören z. B. Mangan und Chrom, die sich als Permanganate bzw. Chromate (Gl. 35 und 36) auflösen. Dies konnte bei Mangan vom Autor selbst und bei Chrom von Rosenkranz und Rataj [56, 284] spektroskopisch ermittelt werden.



Diese Reaktionen verbrauchen mehr Wasser als die Bildung zwei- oder dreiwertiger Anionen; Ihr Ablauf ist also überraschend, weil in den anderen Systemen von einer gehemmten Andiffusion des Wassers ausgegangen wird. Da bei Mn eine Oxidschicht nachgewiesen wurde und am Cr bei niedrigen Stromdichten eine Chromatbildung anodisch immer erst nach der Oxidbildung (Cr_2O_3) erfolgt, ist ein mehrstufiger Mechanismus zu vermuten. An der Phasengrenze vom Metall zum Oxid (MnO_2 bzw. Cr_2O_3) verläuft die erste Oxidation zu Mn^{4+} und Cr^{3+} . Diese Ionen migrieren durch das Oxid. An der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt ist der Potentialabfall ausreichend groß, um die Weiteroxidation zu Cr^{6+} und Mn^{7+} zu ermöglichen. Voraussetzung ist allerdings, dass die dabei umgesetzten Elektronen zum Metall gelangen. Passivschichten auf Cr sind meist nur einige nm dick, hier sind Tunnelprozesse möglich. MnO_2 ist elektronenleitend (Festelektrolyt in Batterien und Elektrolytkondensatoren). Entsprechend wird in beiden Systemen Sauerstoff entwickelt. Die allgemeine Schichtfolge wäre

Metall (Mn, Cr) / Oxid (Cr_2O_3 , MnO_2) / Übersättigung / Elektrolyt.

Im Fall von Mangan repassiviert sich das System zweimal im CV unter ECM-Bedingungen (siehe Abb. 48, Kapitel 4.4.2). Zunächst wird Mn aktiv als Mn^{2+} aufgelöst, repassiviert sich dann als Mn(II)- oder Mn(III)oxid. Danach folgt die Auflösung als Mn^{3+} und/ oder Mn^{4+} und es bildet sich Mn(IV)oxid auf der Oberfläche. Die Oxidschicht wird also umgewandelt, zunächst bildet sich vermutlich Mn_2O_3 und dann MnO_2 . Bei Erreichen der stationären ECM-Auflösung bei Stromdichten $> 1,5 \text{ A/cm}^2$ entsteht als Produkt MnO_4^- .

Bildung einfacher Hochfeldoxide

Aluminium gehört in diese Klasse. Die Oberfläche wird durch Bildung eines Hochfeldoxids passiviert, im Falle von Aluminium bildet sich Al_2O_3 . Die Oberfläche besitzt damit die Schichtfolge

$\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{übersättigter Polierfilm (Aluminium(III)nitrate)}/\text{Elektrolyt}$

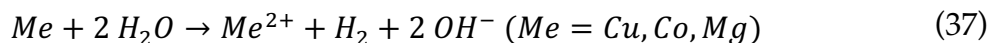
Die Hochfeldoxide auf Ventilmetallen zeichnen sich durch ihren hohen elektronischen Widerstand aus, aufgrund dessen eine Sauerstoffentwicklung normalerweise nicht stattfindet. Beim ECM an Aluminium werden aber geringe Mengen an Sauerstoff entwickelt (etwa 2 – 4% der Gesamtladung), was durch den Sauerstoffnachweis bewiesen werden konnte.

Mögliche Erklärungen für das Auftreten von Sauerstoff wurden bereits in Kapitel 4.1.4 beschrieben, so könnte es durch den Einbau von Nitrat oder durch die bei der Auflösung wandernden Ionen zur Entstehung von Zwischenbandzuständen kommen, über die Elektronen bzw. Löcher tunneln können.

Bildung instabiler Oxide

In den vorherigen Klassen werden stabile Oxide gebildet. Bei Magnesium (s. Kapitel 4.3), Kupfer (Kapitel 4.2 bzw. [284]) und Cobalt [284] sind die anodischen Oxide instabil und passivieren das jeweilige Metall unzureichend bis gar nicht.

Eine Gemeinsamkeit dieser Klasse ist, dass sich mehr Metall auflöst als es nach dem Ladungsumsatz zu erwarten wäre. In der Literatur wird daher häufig die Entstehung niedervalenter Ionen (Cu^+ , Co^+ , Mg^+) diskutiert. Diese Ionen können aber nur in relativ exotischen Verbindungen stabilisiert werden. Wahrscheinlicher ist deshalb eine zur elektrochemischen Auflösung parallele chemische Auflösung nach (Gl. 37), gerade auch bei Ansäuerung an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt wie es typisch für das ECM ist.



Magnesium ist bei der Auflösung unter ECM-Bedingungen fast ausschließlich aktiv, während auf Cobalt und Kupfer relativ große passive Bereiche gebildet werden. An Cobalt und Kupfer wurde Sauerstoff von Rataj nachgewiesen [284]. Überraschenderweise entwickelt sich aber auch an Magnesium Sauerstoff (ca. 2% der Gesamtladung).

Offenbar treten unter ECM-Bedingungen schlecht reproduzierbare, lokale Wechsel zwischen aktiver und passiver Auflösung statt. Die passiven Bereiche sind bei Magnesium sehr klein, da sich nur wenig Sauerstoff bildet. Bei Cobalt und Mangan fließen z. T. 20% der Ladung in eine Sauerstoffentwicklung, so dass die passiven Bereiche deutlich ausgeprägter sind. Ein Einfluss der Kapillargeometrie und damit der Strömungsverhältnisse auf die lokalen Phänomene ist zusätzlich möglich.

Bildung von Spinellen

Die Spinelle gehören zur Mineralklasse der Oxide, deren Gemeinsamkeit die Spinell-Struktur des Kristallgitter ist. Die Bezeichnung geht auf den Trivialnamen des Magnesiumaluminats (MgAl_2O_4) zurück.

Die allgemeine Summenformel lautet AB_2O_4 , die Summe der Kationenladungen ist immer +8. Deshalb sind für A i. d. R. zweiwertige Ionen und B dreiwertige Ionen gemeint. Ausnahmen sind z. B. WNa_2O_4 (W^{6+} und Na^+) und Mg_2TiO_4 (Mg^{2+} und Ti^{4+}). Als Metalle kommen für A und B u. a. folgende in Betracht:

- A, zweiwertige Ionen: Magnesium (Mg^{2+}), Mangan (Mn^{2+}), Eisen (Fe^{2+}), Zink (Zn^{2+}), Kupfer (Cu^{2+}), Nickel (Ni^{2+}), Cobalt (Co^{2+});
- B, dreiwertige Ionen: Eisen (Fe^{3+}), Aluminium (Al^{3+}), Chrom (Cr^{3+}), Vanadium (V^{3+}), Cobalt (Co^{3+}), Mangan (Mn^{3+}).

Einige Metalle treten in der Spinell-Struktur in beiden Wertigkeiten auf ($A = B$), z. B. bei Fe_3O_4 ($Fe(II) Fe(III)_2O_4$, Magnetit) oder bei Mn_3O_4 ($Mn(II) Mn(III)_2O_4$, Hausmannit).

Die allgemeinen Eigenschaften der Oxide mit Spinell-Struktur sind mit denen eines Hochfeldoxids vergleichbar. So sind sie chemisch relativ stabil und zeigen ähnliche Ionenleitfähigkeiten. Die elektronischen Leitfähigkeiten sind bei den Spinell-Strukturen aber deutlich größer. Viele Spinell-Oxide sind Halbleiter und können sehr einfach durch den Einbau von Fremdionen dotiert werden.

Die Produktanalyse deutet bei vielen Metallen, Legierungen und intermetallischen Phasen auf die Bildung von Spinell-Oxiden hin. Einen Überblick über die unter ECM-Bedingungen gebildeten Spinell-Oxide gibt Tab. 15.

Tab. 15: Übersicht über die, unter ECM-Bedingungen gebildeten Oxidschichten.

Metall/ Legierung/ intermetallische Phase	Spinell-Oxid
Eisen	Fe_3O_4
Al_2Cu	$CuAl_2O_4$
Al_2CuMg	$MgAl_2O_4 / CuAl_2O_4$
Al_3Fe	$FeAl_2O_4$
Al_4Mn	$MnAl_2O_4$
Al_3Mg_2	$MgAl_2O_4$
$Al_{12}Mg_{17}$	$MgAl_2O_4$
Fe_3C	Fe_3O_4
Invar® ($Fe_{64}Ni_{36}$)	$NiFe_2O_4, Ni_xFe_{1-x}Fe_2O_4$

Die typische Schichtfolge

Anode / Spinell-Oxid AB_2O_4 / übersättigter Film / Elektrolyt

gilt für Eisen, Al_2Cu , Al_2CuMg , Al_3Fe , Al_3Mg_2 , $Al_{12}Mg_{17}$, Al_4Mn , Fe_3C und Invar®.

Gold

Die beobachtete geringe Auflösungsrate von Gold unter ECM-Bedingungen bei gleichzeitiger, starker Sauerstoffentwicklung (96 – 98% der Gesamtladung) passt zu keiner der Klassen. Das gebildete Oxid Au_2O_3 ist ein Hochfeldoxid und wird erst bei Potentialen $> 1,6$ V elektronenleitend. Die bei hohen Stromdichten gebildeten Hydroxide sind nicht wasserlöslich und erfüllen damit nicht die Eigenschaften der übersättigten Filme. Unter ECM-Bedingungen bildet Gold eine eigene Klasse, zu der auch Platin gehören sollte.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit umfasst grundlegende Untersuchungen zu anodischen Prozessen bei hohen Stromdichten an reinen Metallen, Legierungen und intermetallischen Phasen des Aluminiums, unter Bedingungen wie sie technisch beim Electrochemical Machining (ECM) auftreten. In wässrigen Nitrat-Elektrolyten zeigt sich eine komplexe Wechselwirkung zwischen Auflösung, Oxidbildung und Sauerstoffentwicklung. Chloridhaltige Elektrolyte zeichnen sich dagegen in den meisten Fällen durch aktive Auflösung und damit durch einen einfacheren Reaktionsmechanismus aus. Daher wurde auf eine detaillierte Untersuchung in diesen Elektrolyten verzichtet.

In dieser Arbeit wurden die folgenden Metalle, Legierungen und intermetallischen Phasen untersucht:

- reine Metalle: Eisen, Aluminium, Mangan, Magnesium, Kupfer (Experimente von Rataj), Silber und Gold
- Legierungen/Carbide: Invar® (Fe₆₄Ni₃₆), Eisencarbid (Fe₃C)
- intermetallische Phasen des Aluminiums: Al₂Cu, Al₂CuMg, Al₃Fe, Al₄Mn, Al₃Mg₂ und Al₁₂Mg₁₇

Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte metallspezifisch mittels UV/Vis-Spektroskopie unter Bestimmung der Oxidationsstufe (Aluminium, Mangan, Eisen), mittels Atomabsorptionsspektroskopie (Kupfer, Magnesium) und über die Berechnung der Volumina der entstandenen Löcher in der Probe („Loch-Methode“, Aluminium, Silber, Gold). Aufgrund der schnellen Komplexbildung von Eisenionen (Fe^{2+/3+}) mit 1,10-Phenanthrolin, sowie der Auflösung des reinen Mangans als Mn⁷⁺ konnte die UV/Vis-Messung direkt in den Aufbau integriert werden und dadurch kontinuierlich gemessen werden.

Eine Analyse des entstehenden Sauerstoffs konnte anhand des von Walther entwickelten [57] und von Rataj modifizierten [284] Nachweises über das Fluoreszenz-Quenching an einem Ruthenium-Phenanthrolin-Komplexes erreicht werden.

Dabei technisch relevante wurden Stromdichten von bis zu 100 A/cm² bei Pulszeiten von $t_{\text{Puls}} = 5$ s untersucht. In Ausnahmefällen, z. B. zur Erzeugung der Löcher bei

Analyse über die Loch-Methode wurden an einigen Metallen auch längere (Silber, Aluminium, bis zu 90 s) oder kürzere Pulszeiten (Blattgold, ca. 1 s) verwendet.

Es konnte sowohl durch den Sauerstoffnachweis, der ja eine Oxidschicht voraussetzt, als auch durch cyclische Voltammetrie unter ECM-Bedingungen gezeigt werden, dass in Nitrat-Lösung meist eine Oxidschicht beim ECM vorliegt, die Auflösung also transpassiv ist. Magnesium ist das einzige der untersuchten Metalle, dass sich in Nitrat-Lösungen aktiv auflöst. Trotzdem bilden sich auch an Magnesium Sauerstoff, der über die intermediäre Entstehung lokaler Oxidschichten erklärt werden kann. Einen Überblick über die Ergebnisse der ECM-Experimente an den untersuchten Systemen gibt Tab. 16.

Tab. 16: Übersicht der ermittelten Ladungsanteile von Metallauflösung und Sauerstoffentwicklung bei niedrigen Stromdichten ($< 20 \text{ A/cm}^2$) und hohen Stromdichten (ab 20 A/cm^2 bis zu 100 A/cm^2) aller untersuchten Proben in Nitrat-Elektrolyten.

Probe	geringe Stromdichten ($< 20 \text{ A/cm}^2$)		hohe Stromdichten (ab 20 A/cm^2)	
	Anteil Metallauflösung	Anteil Sauerstoff	Anteil Metallauflösung	Anteil Sauerstoff
Aluminium	96 – 98%	2 – 4%	96 – 98%	2 – 4%
Eisen	0 ($< 5 \text{ A/cm}^2$) – 70%	30 – 100%	88 – 94%	6 – 12%
Kupfer	30 – 70%	30 – 70%	70 – 82%	18 – 30%
Mangan	60 – 64%	36 – 40%	64 – 80%	20 – 36%
Magnesium	96 – 98%	2 – 4%	98%	2%
Gold	2 – 4%	96 – 98%	-	-
Silber	90%	10%	90 – 95%	5 – 10%
Invar®	48 – 60%	40 – 52%	60 – 90%	10 – 40%
Fe ₃ C	0 ($< 2 \text{ A/cm}^2$) – 60%	40 – 100%	60 – 75%	25 – 40%
Al ₂ Cu	50 – 80%	20 – 50%	80 – 90%	10 – 20%
Al ₂ CuMg	90 – 98%	2 – 10%	90 – 98%	2 – 10%
Al ₃ Fe	93 – 95%	5 – 7%	95 – 98%	2 – 15%
Al ₄ Mn	12 – 85%	15 – 88%	85 – 90%	10 – 15%
Al ₃ Mg ₂	90 – 95%	5 – 10%	95 – 96%	4 – 5%
Al ₁₂ Mg ₁₇	95 – 97%	3 – 5%	97 – 99%	1 – 3%

Es zeigt sich, dass an allen untersuchten Proben Sauerstoff entsteht, wenn auch z. T. in sehr geringen Mengen.

Mit diesen Ergebnissen konnten Modelle der Oberfläche beim ECM entwickelt werden, dass metallspezifische Eigenschaften und verschiedene Auflösungsvalenzen vereint. Anhand der im Prozess vorhandenen Oxidschichten konnten die verschiedenen Metalle, Legierungen und intermetallischen Phasen klassifiziert werden.

Aluminium gehört zur Klasse der einfachen Hochfeldoxide. Die Oberflächenstruktur setzt sich wie folgt zusammen:

Aluminium / Al_2O_3 / übersättigter Film aus $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ / Elektrolyt

Trotz des hohen spezifischen Widerstands der Al_2O_3 -Schicht kann sich Sauerstoff entwickeln. Vermutet wird hierbei ein Tunnel von Elektronen oder Löchern durch Zwischenbandterme, die von Fehlstellen im Gitter oder wandernden Ionen erzeugt werden.

Einige Metalle bilden aufgrund starker Korrosion instabile Oxide. Dazu gehören Magnesium, Kupfer und vermutlich auch Silber. Die Oberfläche wird höchstens lokal passiviert. Dort kann dann Sauerstoff entstehen; die Oberfläche weist also sowohl aktive als auch passive Bereiche auf.

Wo es möglich ist, entspricht die Zusammensetzung der Oxidschicht formal Spinellen, so bei reinem Eisen und auch Fe_3C (Magnetit Fe_3O_4), bei Al_2Cu (CuAl_2O_4), Al_2CuMg (CuAl_2O_4 und echter Spinell MgAl_2O_4), Al_3Fe (Hercynit FeAl_2O_4), Al_4Mn (Galaxit MnAl_2O_4), Al_3Mg_2 (echter Spinell MgAl_2O_4), $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ (echter Spinell MgAl_2O_4) und Invar® (Trevorit NiFe_2O_4), wobei die entsprechenden Spinelle jeweils in Klammern angegeben sind. Die Metallkationen nehmen also stets gerade die Oxidationszahl an, die zur Spinellbildung nötig ist. Da die Ausgangsmaterialien nicht immer die Bildung stöchiometrischer Spinelle ermöglichen, muss man teilweise Mischungen aus Spinell und reinem Oxid annehmen. Diese fließenden Übergänge sind auch typisch für natürlich vorkommende Spinelle. Als Oberflächenstruktur ergibt sich dann

Probe / Spinell (+ mögl. weiteres Oxid) / übersättigter Film / Elektrolyt

Spinell-Oxide sind zumeist Halbleiter und können durch Fremdionen relativ einfach dotiert werden, so dass die nachgewiesene Sauerstoffentwicklung ebenfalls erklärt werden kann.

Reines Mangan bildet interessanterweise Permanganat, ein höhervalentes Anion. Mangan hat dabei die Oxidationszahl +7. Auf der Oberfläche bilden sich vermutlich nacheinander Mn(III)- und Mn(IV)-oxide bzw. Mischoxide. So ergibt sich wohl bei kleinen Stromdichten eine Schichtstruktur wie



also aktive Auflösung ohne Oxidschicht; bei mittleren Stromdichten vermutlich



und bei hohen Stromdichten



Gold und Platin lassen sich nicht eingruppiert, da eine Auflösung kaum stattfindet.

Tab. 17 fasst die Oberflächenstrukturen der untersuchten Metalle, Legierungen und intermetallischen Phasen zusammen.

Tab. 17: Schichtaufbau der untersuchten Proben beim ECM in Nitrat-Lösung.

Probe	Oxid	mögl. weiteres Oxid	übersättigter Film
Aluminium	Al_2O_3	-	Al(III)nitrat
Eisen	Fe_3O_4	Fe_2O_3	Fe(II,III)nitrat
Kupfer	größtenteils aktiv, lokal CuO, Cu_2O möglich		Cu(II)nitrat
Mangan	MnO_2	Mn_2O_3 , Mn_3O_4	MnO_4^-
Magnesium	größtenteils aktiv, lokal MgO möglich		Mg(II)nitrat
Gold	Au_2O_3	-	-
Silber	mögl. Ag_2O		Ag(I)nitrat
Invar®	NiFe_2O_4	Fe_2O_3	Fe(II, III)nitrat, Ni(II)nitrat
Fe_3C	Fe_3O_4	Fe_2O_3	Fe(II,III)nitrat
Al_2Cu	CuAl_2O_4	Al_2O_3	Al(III)nitrat, Cu(II)nitrat
Al_2CuMg	CuAl_2O_4 , MgAl_2O_4	Al_2O_3	Al(III)nitrat, Cu(II)nitrat, Mg(II)nitrat
Al_3Fe	FeAl_2O_4	Fe_2O_3 , Al_2O_3	Fe(II,III)nitrat, Al(III)nitrat
Al_4Mn	MnAl_2O_4	Al_2O_3	Al(III)nitrat, Mn(II)nitrat

Probe	Oxid	mögl. weiteres Oxid	übersättigter Film
Al_3Mg_2	MgAl_2O_4	Al_2O_3	Al(III)nitrat, Mg(II)nitrat
$\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$	MgAl_2O_4	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}$	Al(III)nitrat, Mg(II)nitrat

Grundsätzlich lässt sich beim ECM in Nitrat-Lösungen immer dann bei hohen Stromdichten anwenden, wenn die folgenden Bedingungen erfüllt sind. Zunächst bilden sich stabile Hochfeldoxide, teilweise Spinelle. An diesen entwickelt sich meist Sauerstoff als unerwünschte Nebenreaktion, die aber zu einer lokalen Ansäuerung führt und damit durch gesteigerte Korrosion ein weiteres Anwachsen des Oxids bremst. Mit steigendem Potential steigt auch die Feldstärke im Oxid an und die Ionenwanderung nimmt stark zu. Kationen treten zum Elektrolyten durch und bilden übersättigte, viskose, metastabile Produkt-Nitrate, die auch eine Polierwirkung erklären. Jetzt bildet sich ein stationärer Zustand mit der allgemeinen Schichtfolge

Metall/ Oxid / übersättigter Film / Elektrolyt

an der Oberfläche aus, wobei sich ständig metallseitig neues Oxid bildet, das sich zur übersättigten Schicht auflöst. Diese wird wiederum vom Elektrolyten abgewaschen, so dass letztendlich alle Schichtdicken konstant bleiben.

Durch die hohe Übersättigung wird fast alles Wasser zur Hydratisierung der Kationen verbraucht. Die Aktivität des freien Wassers nimmt ab und reduziert die Sauerstoffentwicklung sowie weiteres Oxidwachstum. Der viskose Film muss gut ionenleitfähig sein, leicht wasserlöslich, um elektrolytseitig ständig aufgelöst zu werden und darf nicht kristallisieren oder feste Ausfällungsprodukte bilden. Diese Bedingungen sind offenbar bei Al, Fe, Ni und Mn erfüllt.

Bei Metallen wie Cu, Mg und Au sind diese Bedingungen nicht erfüllt. Die Oxide auf Cu sind unter ECM-Bedingungen nicht stabil; bei Mg und Au entstehen keine übersättigten Nitratfilme, sondern Ausfällungen von Hydroxiden.

Anhang

Bestimmung des spezifischen Widerstands von Aluminium

Der spezifische Widerstand R_s kann mittels Impedanzspektroskopie ermittelt werden. Die theoretischen Grundlagen sollen hier nicht erwähnt werden, dazu sei auf die Literatur, z. B. [572, 573] verwiesen. Die Impedanzspektren an Aluminium bei verschiedenen Potentialen in Acetatpuffer pH 5,9 sind in Abb. 88 dargestellt. Die Potentiale wurden manuell am Potentiostaten eingestellt, für 10 min. konstant gehalten und anschließend das Impedanzspektrum aufgenommen.

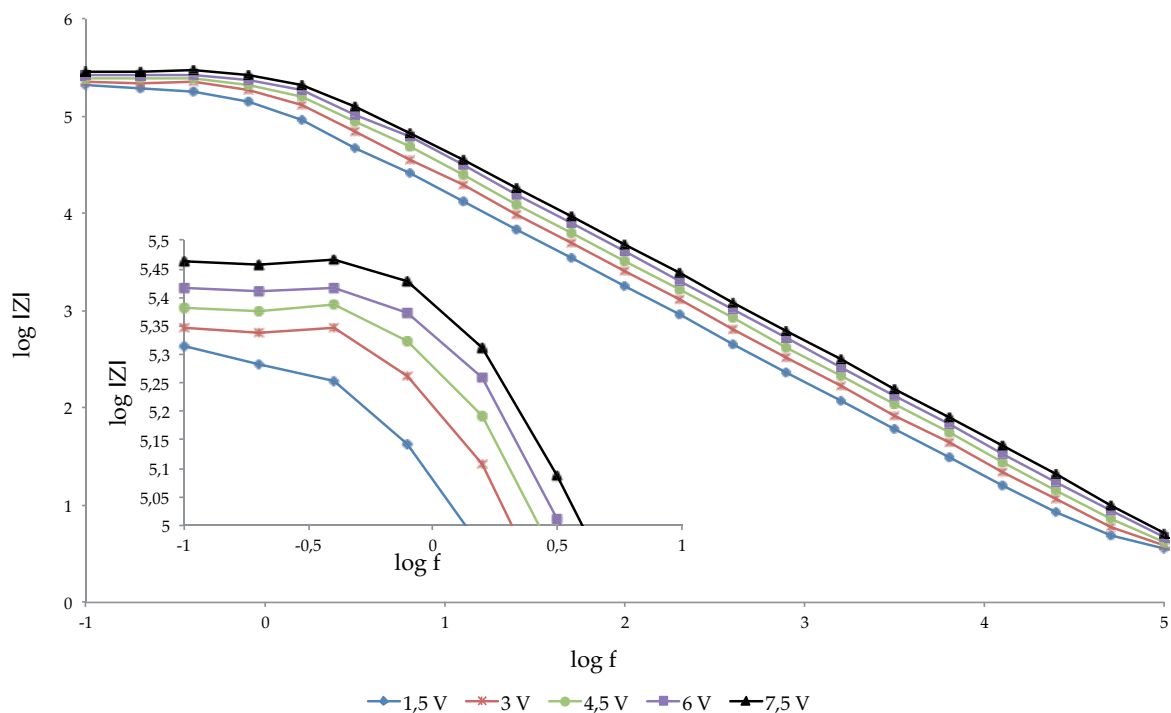


Abb. 88: Bode-Darstellung der Impedanzspektren an Aluminium in Acetatpuffer pH 5,9. Es wurden Oxidschichten sukzessive zwischen 1,5 V bis 7,5 V gebildet. Die Wartezeit betrug 600s und die Wechselspannungsamplitude 20 mV. Zur Vereinfachung wurde auf die Darstellung der Phasenlage verzichtet.

Aus den Impedanzdaten können die Oxidschichtwiderstände R_{ox} bei sehr kleinen Frequenzen (0,1 Hz, $\log f = -1$) ermittelt werden. Für den Oxidschichtwiderstand gilt:

$$R_{ox} = R_s \cdot d \quad (38)$$

Dabei ist R_s der spezifische Widerstand und d die Dicke der Oxidschicht. Nach dem Hochfeld-Mechanismus ist die Oxidschichtdicke nur abhängig von der Feldstärke

und damit vom angelegten Potential. Die Oxidschichtdicken können für Aluminium nach Gl. 39 berechnet werden.

$$d = k \cdot (U - U_0) = 1,6\text{nm/V} \cdot (U + 1,6\text{V}) \quad (39)$$

Trägt man R_{ox} gegen d auf (Abb. 89), entspricht die Steigung dem spezifischen Widerstand R_s .

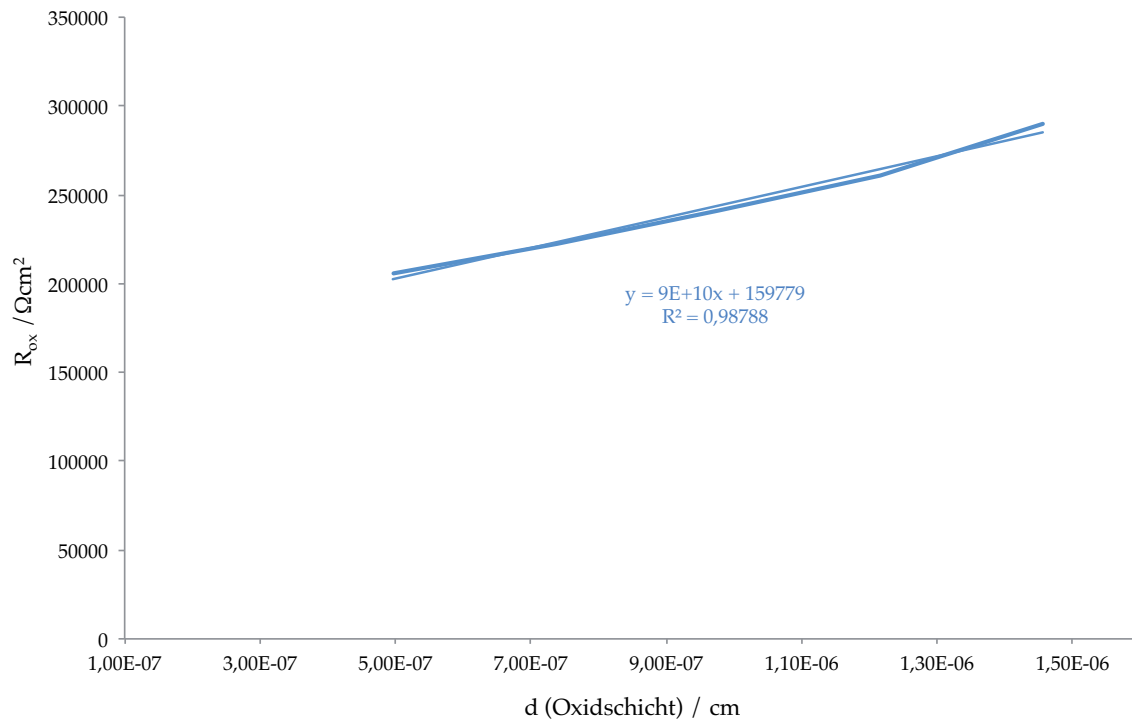


Abb. 89: Auftragung des Oxidschichtwiderstands R_{ox} gegen die Oxidschichtdicke d an Aluminium. Die Steigung entspricht dem spezifischen Widerstand R_s .

Der spezifische Widerstand der Oxidschicht auf Aluminium in Acetatpuffer pH 5,9 ist ca. $9,0 \cdot 10^{10} \Omega\text{cm}$. Da die Feldstärke unter den experimentellen Bedingungen immer noch hoch ist (ca. 50% der Bildungsfeldstärke), wird der Wert bei geringeren Feldstärken höher sein.

Literaturverzeichnis

- [1] Kaesche, H., *Die Korrosion der Metalle*, 2., völlig Neubearb. u. erw. Aufl., Springer, Berlin, 1979
- [2] Vetter, K. J., *Elektrochemische Kinetik*, Springer, Berlin u.a., 1961
- [3] Hamann, C. H., Vielstich, W., *Elektrochemie*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 1998
- [4] Heiroth, S., Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2006
- [5] Lohrengel, M. M., *Untersuchungen der elektrochemischen Deckschichtkinetik mit Transientenmethoden*, Shaker, Aachen, 2004
- [6] Hurlen, T., Simon, C. et al., *Model studies on passive metal electrodes*, *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 519
- [7] Young, L., *Anodic Oxide Films*, Academic Press, London, 1961
- [8] Güntherschulze, A., Betz, H., *Die Bewegung der Ionengitter von Isolatoren bei extremen elektrischen Feldstärken*, *Z. Phys.*, 92 (1934) 367
- [9] Verwey, E. J. W., *Electrolytic conduction of a solid insulator at high fields The formation of the anodic oxide film on aluminium*, *Physica*, 2 (1935) 1059
- [10] Mott, N. F., *The theory of the formation of protective oxide films on metals.-III*, *Trans. Faraday Soc.*, 43 (1947) 429
- [11] Cabrera, N., Mott, N. F., *Theory of the oxidation of metals*, *Rep. Prog. Phys.*, 12 (1949) 163
- [12] Chao, C. Y., Lin, L. F. et al., *A Point Defect Model for Anodic Passive Films*, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 1187
- [13] Hurlen, T., Gulbrandsen, E., *Growth of Anodic films on valve metals*, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 2169
- [14] Lohrengel, M. M., *Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime*, *Mater. Sci. Eng., R*, 11 (1993) 243
- [15] Sukamto, J. P. H., McMillan, C. S. et al., *Photoelectrochemical investigations of thin metal-oxide films: TiO₂, Al₂O₃, and HfO₂ on the parent metals*, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 15
- [16] Whitton, J. L., *The Measurement of Ionic Mobilities in the Anodic Oxides of Tantalum and Zirconium by a Precision Sectioning Technique*, *J. Electrochem. Soc.*, 115 (1968) 58

- [17] Rogers, G. T., Draper, P. H. G. *et al.*, *Anion impurities in anodic oxide films on zirconium*, *Electrochim. Acta*, 13 (1968) 251
- [18] Perrière, J., Siejka, J. *et al.*, *Investigation of ionic movements during anodic oxidation of superimposed metallic layers by the use of rutherford backscattering techniques and nuclear microanalysis*, *Corros. Sci.*, 20 (1980) 91
- [19] Pringle, J. P. S., *The anodic oxidation of superimposed metallic layers: theory*, *Electrochim. Acta*, 25 (1980) 1423
- [20] Khalil, N., Leach, J. S. L., *The anodic oxidation of valve metals—I. Determination of ionic transport numbers by α -spectrometry*, *Electrochim. Acta*, 31 (1986) 1279
- [21] Davies, J. A., Domeij, B. *et al.*, *The Migration of Metal and Oxygen during Anodic Film Formation*, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 675
- [22] Hammer, C., Walther, B. *et al.*, *Oscillating oxygen evolution at Ta anodes*, *J. Solid State Electrochem.*, 15 (2011) 1885
- [23] Hammer, C., *Elektrochemische Kinetik der Passiv- und Korrosionsschutzschichten technischer Metalloberflächen* (Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2011)
- [24] Bockris, J. O. M., Khan, S. U. M., *Surface electrochemistry a molecular level approach*, Plenum Press, New York, 1993
- [25] Forker, W., *Elektrochemische Kinetik*, 2. bearb. Aufl., Akad.-Verl., Berlin, 1989
- [26] Rozenhal, K. I., Veselovski, V. I., *Dokl. Akad. Nauk*, 111 (1956) 637
- [27] Bockris, J. O. M., Huq, A. K. M. S., *The Mechanism of the Electrolytic Evolution of Oxygen on Platinum*, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 237 (1956) 277
- [28] Conway, B. E., Liu, T. C., *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 91 (1987) 461
- [29] Khanova, L. A., Kasatkin, E. V. *et al.*, *Elektrokhimiya*, 10 (1974) 1098
- [30] Iwakura, C., Fukuda, K. *et al.*, *The anodic evolution of oxygen on platinum oxide electrode in alkaline solutions*, *Electrochim. Acta*, 21 (1976) 501
- [31] Schultze, J. W., Vetter, K. J., *The influence of the tunnel probability on the anodic oxygen evolution and other redox reactions at oxide covered platinum electrodes*, *Electrochim. Acta*, 18 (1973) 889
- [32] Schultze, J. W., *Potentiostatische Messungen zur Sauerstoffentwicklung und Oxidschichtbildung an Platinelektroden*, *Z. Phys. Chem.*, 73 (1970) 29

- [33] Zirngiebl, E., *Einführung in die angewandte Elektrochemie*, 1. Aufl., Salle, Frankfurt am Main, 1993
- [34] Kossel, W., *Zur Theorie des Kristallwachstums*, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl., (1927) 135
- [35] Knacke, O., Stranski, I., *Die Theorie des Kristallwachstums* in S. Flügge and F. Trendelenburg, *Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften*, 26. Band, Springer Berlin, 1952, S. S. 383-427
- [36] Schultze, J. W., Lohrengel, M. M., *Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research*, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2499
- [37] Macdonald, D. D., *The point defect model for the passive state*, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 3434
- [38] Sikora, E., Macdonald, D. D., *Nature of the passive film on nickel*, *Electrochim. Acta*, 48 (2002) 69
- [39] Bojinov, M., Fabricius, G. *et al.*, *The Mechanism of the Transpassive Dissolution of Chromium in Acidic Sulfate Solutions*, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 2043
- [40] MacDonald, D. D., *Theoretical investigation of the evolution of the passive state on Alloy 22 in acidified, saturated brine under open circuit conditions*, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 7411
- [41] Macdonald, D. D., Sun, A., *An electrochemical impedance spectroscopic study of the passive state on Alloy-22*, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 1767
- [42] Bojinov, M., Fabricius, G. *et al.*, *Transpassivity mechanism of iron–chromium–molybdenum alloys studied by AC impedance, DC resistance and RRDE measurements*, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 4331
- [43] Bojinov, M., Fabricius, G. *et al.*, *The mechanism of transpassive dissolution of Ni–Cr alloys in sulphate solutions*, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2791
- [44] Datta, M., Landolt, D., *Fundamental aspects and applications of electrochemical microfabrication*, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2535
- [45] Datta, M., Landolt, D., *Stoichiometry of anodic nickel dissolution in NaCl and NaClO₃ under active and transpassive conditions*, *Corros. Sci.*, 13 (1973) 187
- [46] Datta, M., Landolt, D., *Film Breakdown on Nickel under Transpassive Dissolution Conditions in Sodium Nitrate Solutions*, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 483
- [47] Datta, M., Mathieu, H. J. *et al.*, *Anodic film studies on nickel under high rate transpassive dissolution conditions*, *Electrochim. Acta*, 24 (1979) 843

- [48] Datta, M., Landolt, D., *On the role of mass transport in high rate dissolution of iron and nickel in ECM electrolytes—II. Chlorate and nitrate solutions*, *Electrochim. Acta*, 25 (1980) 1263
- [49] Chin, D. T., Mao, K. W., *Transpassive dissolution of mild steel in NaNO₃-electrolytes*, *J. Appl. Electrochem.*, 4 (1974) 155
- [50] Datta, M., Vercruysse, D., *Transpassive Dissolution of 420 Stainless Steel in Concentrated Acids under Electropolishing Conditions*, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 3016
- [51] Rosset, E., Datta, M. *et al.*, *Electrochemical dissolution of stainless steels in flow channel cells with and without photoresist masks*, *J. Appl. Electrochem.*, 20 (1990) 69
- [52] Madore, C., Landolt, D., *Electrochemical micromachining of controlled topographies on titanium for biological applications*, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 7 (1997) 270
- [53] Keddam, M., Takenouti, H. *et al.*, *Transpassive Dissolution of Ni in Acidic Sulfate Media: A Kinetic Model*, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 2561
- [54] Beck, F., Kaus, R. *et al.*, *Transpassive dissolution of iron to ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions*, *Electrochim. Acta*, 30 (1985) 173
- [55] J.W, S., *Electrochemical Materials Science: An introduction to Symposium 4 of the 50th Anniversary of ISE 'Electrochemistry and Materials: Synthesis and Characterization'*, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 3193
- [56] Rosenkranz, C., *Elektrochemische Prozesse an Eisenoberflächen bei extremen anodischen Stromdichten* (Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2005)
- [57] Walther, B., *Produktanalyse beim Electrochemical Machining (ECM) von Ti-basierten Hartmetallen* (Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2008)
- [58] McGeough, J. A., Barker, M. B., *Electrochemical machining*, *Chem. Tech.*, 21 (1991) 536
- [59] Bannard, J., *Electrochemical machining*, *J. Appl. Electrochem.*, 7 (1977) 1
- [60] Moser, S., *Mikrostrukturierung von Metallen durch elektrochemischen Abtrag mit gepulstem Strom (PECM)* (Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2004)
- [61] McGeough, J. A., *Principles of Electrochemical Machining*, Chapman and Hall, London, 1974

- [62] Davydov, A. D., Malofeeva, A. N. *et al.*, *Anodic dissolution of metals under pulsed conditions in the presence of an active-passive transition*, Russ. J. Electrochem., 34 (1998) 492
- [63] Barcia, O. E., Mattos, O. R. *et al.*, *Anodic Dissolution of Iron in Acid Sulfate Under Mass Transport Control*, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 446
- [64] Datta, M., Vega, L. F. *et al.*, *Mass transport effects during electropolishing of iron in phosphoric-sulfuric acid*, Electrochim. Acta, 37 (1992) 2469
- [65] Ponto, L., Datta, M. *et al.*, *Electropolishing of iron-chromium alloys in phosphoric acid-sulphuric acid electrolytes*, Surf. Coat. Technol., 30 (1987) 265
- [66] Davydov, A. D., Shaldaev, V. S. *et al.*, Russ. J. Electrochem., 33 (1997) 772
- [67] Davydov, A. D., Zhukova, T. B. *et al.*, Russ. J. Electrochem., 26 (1990) 1207
- [68] Madore, C., Piotrowski, O. *et al.*, *Through-Mask Electrochemical Micromachining of Titanium*, J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 2526
- [69] Datta, M., Romankiw, L. T., *Surface Finishing of High Speed Print Bands*, J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 3052
- [70] Schneider, M., Schrith, S. *et al.*, *Choline Chloride Based Ionic Liquid - an Alternative Electrolyte for ECM* aus: B. Mollay and M. M. Lohrengel, INSECT 2011 Wien Conference Proceedings, Düsseldorf, 2011, S. 25 - 30
- [71] Haisch, T., Mittemeijer, E. *et al.*, *Electrochemical machining of the steel 100Cr6 in aqueous NaCl and NaNO₃ solutions: microstructure of surface films formed by carbides*, Electrochim. Acta, 47 (2001) 235
- [72] Mao, K.-W., *ECM Study in a Closed-Cell System*, J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 1876
- [73] Datta, M., Mathieu, H. J. *et al.*, *AES/XPS Study of Transpassive Films on Iron in Nitrate Solution*, J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 2484
- [74] Datta, M., Landolt, D., *Surface Brightening during High Rate Nickel Dissolution in Nitrate Electrolytes*, J. Electrochem. Soc., 122 (1975) 1466
- [75] Datta, M., Landolt, D., *On the role of mass transport in high rate dissolution of iron and nickel in ECM electrolytes—I. Chloride solutions*, Electrochim. Acta, 25 (1980) 1255
- [76] Davydov, A. D., Kaschtschejev, V. D., Elektrokhimiya, 9 (1974) 154
- [77] Datta, M., Harris, D., *Electrochemical micromachining: An environmentally friendly, high speed processing technology*, Electrochim. Acta, 42 (1997) 3007

- [78] Hoare, J. P., LaBoda, M. A. *et al.*, *An Investigation of the Differences Between NaCl and NaClO₃ as Electrolytes in Electrochemical Machining*, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 199
- [79] Kuo, H. C., Landolt, D., *Rotating disc electrode study of anodic dissolution of iron in concentrated chloride media*, Electrochim. Acta, 20 (1975) 393
- [80] Datta, M., *A 'Greener' Method of Producing Metal Parts*, The Interface, 4 (1995) 32
- [81] Gibbs, D. B., Cohen, M., *On the Potentiostatic Oxidation of Iron in Neutral Sulfate Solution*, J. Electrochem. Soc., 119 (1972) 416
- [82] Chin, D.-T., *Anodic Films and ECM Dimensional Control: A Study of Steel Electrodes in Solutions Containing Na₂SO₄ and NaClO₄*, J. Electrochem. Soc., 119 (1972) 1043
- [83] Bojinov, M., Fabricius, G. *et al.*, *Transpassive dissolution of Ni–Cr alloys in sulphate solutions—comparison between a model alloy and two industrial alloys*, Electrochim. Acta, 47 (2002) 1697
- [84] Mao, K.-W., *ECM Study in a Closed-Cell System*, J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 1870
- [85] Hoare, J. P., Chartrand, A. J. *et al.*, *Electrochemical Machining of High-Temperature Alloys in NaClO₃ Solutions*, J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 1071
- [86] LaBoda, M. A., Chartrand, A. J. *et al.*, *ECM of Nickel in NaClO₃ Solution*, J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 643
- [87] Mao, K.-W., Chin, D.-T., *Anodic Behavior of Mild Steel in NaClO₃ at High Current Densities*, J. Electrochem. Soc., 121 (1974) 191
- [88] Allen, D. M., Gillbanks, P. J., *Manufacture of some SIMS components from tantalum foils by electrolytic photoetching*, Precision Engineering, 7 (1985) 105
- [89] Laboda, M. A., McMillan, M. L., *A New Electrolyte For Electrochemical Machining*, Electrochemical Technology, 5 (1967) 340
- [90] Landolt, D., *Fundamental aspects of electropolishing*, Electrochim. Acta, 32 (1987) 1
- [91] Landolt, D., Chauvy, P. F. *et al.*, *Electrochemical micromachining, polishing and surface structuring of metals: fundamental aspects and new developments*, Electrochim. Acta, 48 (2003) 3185
- [92] Cole, R. R., Hopenfeld, Y., *An Investigation of Electrolytic Jet Polishing at High Current Densities*, Journal of Engineering for Industry, 85 (1963) 395

- [93] Landolt, D., Muller, R. H. *et al.*, *High Rate Anodic Dissolution of Copper*, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 1384
- [94] Landolt, D., Muller, R. H. *et al.*, *Crystallographic Factors in High-Rate Anodic Dissolution of Copper*, J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 36
- [95] Landolt, D., Muller, R. H. *et al.*, *Anode Potentials in High-Rate Dissolution of Copper*, J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 40
- [96] Datta, M., Landolt, D., *Electrochemical machining under pulsed current conditions*, Electrochim. Acta, 26 (1981) 899
- [97] Rothwell, G. P., Hoar, T. P., *The influence of solution flow on anodic polishing—II. Magnesium in ethanolic o-phosphoric acid and nickel in aqueous sulphuric acid*, Electrochim. Acta, 10 (1965) 403
- [98] Grimm, R. D., Landolt, D., *Salt films formed during mass transport controlled dissolution of iron-chromium alloys in concentrated chloride media*, Corros. Sci., 36 (1994) 1847
- [99] Lohrengel, M. M., Klüppel, I. *et al.*, *Microscopic investigations of electrochemical machining of Fe in NaNO₃*, Electrochim. Acta, 48 (2003) 3203
- [100] Glarum, S. H., Marshall, J. H., *The Anodic Dissolution of Copper into Phosphoric Acid*, J. Electrochem. Soc., 132 (1985) 2872
- [101] Matlosz, M., Magaino, S. *et al.*, *Impedance Analysis of a Model Mechanism for Acceptor-Limited Electropolishing*, J. Electrochem. Soc., 141 (1994) 410
- [102] Heiroth, S., Lohrengel, M. M., *Final Report for GROWTH Project SPECTRUM G1RD-CT2000-00421*, Düsseldorf, 2004
- [103] Rajurkar, K. P., Zhu, D. *et al.*, *New Developments in Electro-Chemical Machining*, CIRP Annals - Manufacturing Technology, 48 (1999) 567
- [104] Rajurkar, K. P., Wei, B. *et al.*, *Modelling and Monitoring Interelectrode Gap in Pulse Electrochemical Machining*, CIRP Annals - Manufacturing Technology, 44 (1995) 177
- [105] Rajurkar, K. P., Kozak, J. *et al.*, *Study of Pulse Electrochemical Machining Characteristics*, CIRP Annals - Manufacturing Technology, 42 (1993) 231
- [106] Rosenkranz, C., Lohrengel, M. M. *et al.*, *The surface structure during pulsed ECM of iron in NaNO₃*, Electrochim. Acta, 50 (2005) 2009
- [107] Kozak, J., Rajurkar, K. P. *et al.*, *Modelling and analysis of pulse electrochemical machining (PECM)*, Journal of Engineering for Industry, 116 (1994) 316

- [108] Yu, C. Y., Liu, C. S. *et al.*, *The Investigation of the Flow Characteristics of the Gap in the Pulse Electrochemical Machining (PECM)*, CIRP Annals - Manufacturing Technology, 31 (1982) 119
- [109] Kozak, J., Rajurkar, K. P. *et al.*, *Study of Electrochemical Jet Machining Process*, Journal of Manufacturing Science and Engineering, 118 (1996) 490
- [110] Sen, M., Shan, H. S., *A review of electrochemical macro- to micro-hole drilling processes*, International Journal of Machine Tools and Manufacture, 45 (2005) 137
- [111] Kunieda, M., Yoshida, M. *et al.*, *Influence of micro indents formed by electrochemical jet machining on rolling bearing fatigue life* aus: K. F. Ehrman, Proceedings of the 1993 ASME Winter Annual Meeting, New York, 693-699
- [112] Datta, M., Romankiw, L. T. *et al.*, *Jet and Laser-Jet Electrochemical Micromachining of Nickel and Steel*, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 2251
- [113] Pajak, P. T., De Silva, A. K. M. *et al.*, *Modelling the aspects of precision and efficiency in laser-assisted jet electrochemical machining (LAJECM)*, J. Mater. Process. Technol., 149 (2004) 512
- [114] DeSilva, A. K. M., Pajak, P. T. *et al.*, *Modelling and Experimental Investigation of Laser Assisted Jet Electrochemical Machining*, CIRP Annals - Manufacturing Technology, 53 (2004) 179
- [115] Pajak, P. T., Desilva, A. K. M. *et al.*, *Precision and efficiency of laser assisted jet electrochemical machining*, Precision Engineering, 30 (2006) 288
- [116] Kock, M., Kirchner, V. *et al.*, *Electrochemical micromachining with ultrashort voltage pulses—a versatile method with lithographical precision*, Electrochim. Acta, 48 (2003) 3213
- [117] Schuster, R., Kirchner, V. *et al.*, *Electrochemical Micromachining*, Science, 289 (2000) 98
- [118] Kirchner, V., Cagnon, L. *et al.*, *Electrochemical machining of stainless steel microelements with ultrashort voltage pulses*, Appl. Phys. Lett., 79 (2001) 1721
- [119] Trimmer, A. L., Hudson, J. L. *et al.*, *Single-step electrochemical machining of complex nanostructures with ultrashort voltage pulses*, Appl. Phys. Lett., 82 (2003) 3327
- [120] Jason, A. K., Gyeong, S. H., *Electrochemical machining with ultrashort voltage pulses: modelling of charging dynamics and feature profile evolution*, Nanotechnology, 16 (2005) S309
- [121] Bhattacharyya, B., Munda, J., *Experimental investigation into electrochemical micromachining (EMM) process*, J. Mater. Process. Technol., 140 (2003) 287

- [122] Datta, M., Romankiw, L. T., *Application of Chemical and Electrochemical Micromachining in the Electronics Industry*, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 285C
- [123] Rosset, E., Landolt, D., *Experimental investigation of shape changes in electrochemical micromachining through photoresist masks*, Precision Engineering, 11 (1989) 79
- [124] Park, J. W., Lee, E. S. *et al.*, *Development of electrochemical micro machining for air-lubricated hydrodynamic bearings*, Microsystem Technologies, 9 (2002) 61
- [125] Pa, P. S., *Super finishing with ultrasonic and magnetic assistance in electrochemical micro-machining*, Electrochim. Acta, 54 (2009) 6022
- [126] Buchheit, R. G., Grant, R. P. *et al.*, *Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al₂CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3*, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 2621
- [127] Winkels, S., *Untersuchungen zur mikroskopischen und molekularen Struktur leitfähiger Polymere* (Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2000)
- [128] Moehring, A., *Entwicklung einer elektrochemischen Mikrodurchflusszelle zur Untersuchung des Elektrochemischen Senkens (ECM, Electrochemical Machining)* (Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2004)
- [129] Walther, B., Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2005
- [130] Rataj, K., Hammer, C. *et al.*, *Mobiles universelles Messsystem für elektrochemische Untersuchungen*, Galvanotechnik, 11 (2010) 2492
- [131] Moehring, A., Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2000
- [132] Lohrengel, M. M., Moehring, A. *et al.*, *Electrochemical surface analysis with the scanning droplet cell*, Fresenius J. Anal. Chem., 367 (2000) 334
- [133] Bannard, J., *Effect of flow on the dissolution efficiency of mild steel during ECM*, J. Appl. Electrochem., 7 (1977) 267
- [134] Dabrowski, L., Paczkowski, T., *Computer simulation of two-dimensional electrolyte flow in electrochemical machining*, Russ. J. Electrochem., 41 (2005) 91
- [135] Purcar, M., Bortels, L. *et al.*, *3D electrochemical machining computer simulations*, J. Mater. Process. Technol., 149 (2004) 472
- [136] Lohrengel, M. M., Rosenkranz, C. *et al.*, *A new microcell or microreactor for material surface investigations at large current densities*, Electrochim. Acta, 49 (2004) 2863

- [137] Hesse, M., Meier, H. *et al.*, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. überarb. Aufl., Thieme, Stuttgart, 2002
- [138] Perkampus, H.-H., *Encyclopedia of spectroscopy*, Wiley-VCH, Weinheim, 1995
- [139] Skrabal, P. M., *Spektroskopie*, VDF-Hochschulverl., Zürich, 2009
- [140] Gauglitz, G., *UV, Vis-, Fluoreszenz-Spektroskopie*, Wiley-VCH, Weinheim, 1994
- [141] Thomas, M. J. K., *Ultraviolet and visible spectroscopy*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Chichester, 1996
- [142] Otto, M., *Analytische Chemie*, 4. überarb. und erg. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2011
- [143] Jabłoński, A., *über das Entstehen der breiten Absorptions- und Fluoreszenzbanden in Farbstofflösungen*, Z. Phys., 73 (1932) 460
- [144] Jabłoński, A., *Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes*, Nature, 131 (1933) 839
- [145] Siegert, S., *Anionen-Photodetachment-Photoelektronen-Spektroskopie als neuer, systematischer Zugang zu dunklen, angeregten Neutralzuständen* (Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2011)
- [146] Atkins, P. W., de Paula, J., *Physikalische Chemie*, 4. vollst. überarb. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2006
- [147] Wedler, G., *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 5. vollst. überarb. und aktualisierte Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2004
- [148] Welz, B., Sperling, M., *Atomabsorptionsspektrometrie*, 4. Neubearb. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 1997
- [149] Lajunen, L. H. J., Peramaki, P., *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, 2. Aufl., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2004
- [150] Cowan, R. D., *The theory of atomic structure and spectra*, Univ. of California Pr., Berkeley, 1981
- [151] Heckmann, P. H., Träbert, E., *Introduction to the spectroscopy of atoms*, Elsevier, Amsterdam, 1989
- [152] Herzberg, G., *Atomspektren und Atomstruktur*, Steinkopff, Dresden, 1936
- [153] Kuhn, H. G., *Atomic spectra*, 2. Aufl., Acad. Pr., New York, 1969

- [154] Shore, B. W., Menzel, D. H., *Principles of atomic spectra*, Wiley, New York, 1968
- [155] Sobelman, I. I., *Introduction to the theory of atomic spectra*, 1. Aufl., Pergamon Press, Oxford, 1972
- [156] Holleman, A. F., Wiberg, E. *et al.*, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. stark umgearb. und verb. Aufl., de Gruyter, Berlin, 2007
- [157] Riedel, E., Janiak, C., *Anorganische Chemie*, 8. Aufl., de Gruyter, Berlin 2011
- [158] Menzies, A. C., *A Study of Atomic Absorption Spectroscopy*, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 898
- [159] Allan, J. E., *The determination of copper by atomic absorption spectrophotometry*, *Spectrochim. Acta*, 17 (1961) 459
- [160] Khalifa, H., Svehla, G. *et al.*, *Precision of the determination of copper and gold by atomic absorption spectrophotometry*, *Talanta*, 12 (1965) 703
- [161] Aleksakhin, I. S., Borovik, A. A. *et al.*, *Excitation of copper atoms by electron impact*, *J. Appl. Spectrosc.*, 30 (1979) 158
- [162] Willis, J. B., *Determination of Calcium and Magnesium in Urine by Atomic Absorption Spectroscopy*, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 556
- [163] Godone, A., Novero, C., *The Magnesium Frequency Standard*, *Metrologia*, 30 (1993) 163
- [164] Schinkel, H., *Bestimmung von Calcium, Magnesium, Strontium, Kalium, Natrium, Lithium, Eisen, Mangan, Chrom, Nickel, Kupfer, Cobalt, Zink und Cadmium*, *Z. anal. Chem.*, 317 (1984) 10
- [165] Laqua, K., Schrader, B. *et al.*, *Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-XI. Detection of radiation*, *Pure Appl. Chem.*, 67 (1995) 1745
- [166] Laqua, K., Schrader, B. *et al.*, *Detection of radiation*, *Spectrochim. Acta, Part B*, 52 (1997) 537
- [167] Harnly, J. M., *The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array detector*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 14 (1999) 137
- [168] Radziuk, B., Rodel, G. *et al.*, *Solid state detector for simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 10 (1995) 415
- [169] Haswell, S. J., *Atomic absorption spectrometry*, Elsevier, Amsterdam, 1991

- [170] Schmitt, H., *Die Entwicklung des Eloxal-Verfahrens, Teil I*, Chem. Ing. Tech., 37 (1965) 622
- [171] Elze, J., *Die Entwicklung des Eloxal-Verfahrens, Teil II*, Chem. Ing. Tech., 37 (1965) 625
- [172] Ostermann, F., *Anwendungstechnologie Aluminium*, 2. neu bearbeitete und aktualisierte Aufl., Springer, Berlin, 2007
- [173] Schulz, D., *Neutralreiniger ersetzt Gefahrstoffe*, mav Kompetenz in der spanenden Fertigung, 9 (2009) 84
- [174] Lee, W.-J., Pyun, S.-I., *Effects of hydroxide ion addition on anodic dissolution of pure aluminium in chloride ion-containing solution*, Electrochim. Acta, 44 (1999) 4041
- [175] Guseva, O., Schmutz, P. *et al.*, *Modelling of anodic dissolution of pure aluminium in sodium chloride*, Electrochim. Acta, 54 (2009) 4514
- [176] Branzoi, V., Branzoi, F. *et al.*, *Anodic dissolution of aluminium in NaOH solution of different concentrations with and without surfactants*, Sci. Bull. - Univ. "Politeh." Bucharest, Ser. B, 61 (1999) 67
- [177] Scarano, E., Forina, M., *Anodic formation and dissolution of oxide films on aluminium in NaOH solutions. Electrode potential-time curves during the dissolution*, Ann. Chim. , 56 (1966) 444
- [178] Peter, L., Arai, J., *Anodic dissolution of aluminium in organic electrolytes containing perfluoroalkylsulfonil imides*, J. Appl. Electrochem., 29 (1999) 1053
- [179] Nestoridi, M., Pletcher, D. *et al.*, *Further studies of the anodic dissolution in sodium chloride electrolyte of aluminium alloys containing tin and gallium*, J. Power Sources, 193 (2009) 895
- [180] Krivobokov, Y. A., Kudimov, Y. N. *et al.*, *Effect of the composition of electrolytes on anodic behavior of aluminum under electrochemical machining conditions*, 1981
- [181] Rumyantsev, E. M., Nevskii, O. I. *et al.*, *Effect of surface films on the nature of anodic dissolution of metals at high current densities*, Elektron. Obrab. Mater., (1980) 17
- [182] Wu, J.-m., Xu, J.-w. *et al.*, *Technical experimental study of aluminum alloy in electrochemical machining*, Cailiao Gongcheng, (2008) 61
- [183] Ibragimova, A. F., Sedykina, O. F., *Anodic dissolution of aluminum-copper and aluminum-copper-magnesium alloys*, Elektromekh. i Elektrofiz. Metody Obrab. Materialov, Tula, (1982) 20

- [184] Evtushenko, N. A., Panov, G. N. *et al.*, *Study of anodic dissolution of a D16T aluminum alloy by a pulsed current* aus: 111-17
- [185] Sedykina, O. F., Postanogov, V. K. *et al.*, *Study of the machinability of the aluminum alloy D20-1 by electrochemical machining*, *Elektrokhim. i Elektrofiz. Metody Obrab. Met.*, Tula, (1979) 28
- [186] Kornilov, E. N., Pokrovskii, Y. Y. *et al.*, *Electrochemical machining of the alloy D20-1*, *Issled. v Obl. Elektrofiz. i Elektrokhim. Metodov Obrab. Met.*, (1977) 19
- [187] Nechaev, A. V., Levin, A. I., *Effect of pH of an electrolyte on anodic dissolution of aluminum alloys at high current densities*, v sb., *Issled. Rastvoreniya Met. i Splavov v Elektrolitakh*, (1975) 7
- [188] Nechaev, A. V., Levin, A. I., *Certain regularities of the electrochemical machining of aluminum alloys in solutions of nitrates*, v sb., *Razmern. Elektrokhim. Obrabotka Detalei Mashin.*, (1975) 50
- [189] Nechaev, A. V., Rossina, N. G. *et al.*, *Anodic dissolution of aluminum alloys in sodium chlorate solutions at high current densities*, *Elektron. Obrab. Mater.*, (1979) 22
- [190] Nechaev, A. V., Levin, A. I., *Kinetics of the anodic dissolution of aluminum at high current densities*, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.*, 17 (1974) 1009
- [191] Nechaev, A. V., Levin, A. I., *Anodic behavior of aluminum in the electrochemical machining process* aus: 36-45
- [192] Levin, A. I., Evseeva, M. A. *et al.*, *Mechanism and features of the electrochemical machining of metals at high current densities*, *Elektron. Obrab. Mater.*, (1973) 5
- [193] Sato, T., Hamabuchi, A. *et al.*, *Chemical machining. IV. Machining of aluminum. 4. Application of electrochemical dissolution*, *Nagoya Kogyo Gijutsu Shikensho Hokoku*, 8 (1959) 819
- [194] Sato, T., Hamabuchi, A. *et al.*, *Chemical machining. V. Machining of aluminum. 5. Machined surface by electrochemical dissolution*, *Nagoya Kogyo Gijutsu Shikensho Hokoku*, 9 (1960) 305
- [195] Bannard, J. E., Duncan, J. R. *et al.*, *Electrochemical machining as a method of preparing grained aluminium surfaces*, *J. Appl. Electrochem.*, 11 (1981) 253
- [196] Kikuchi, T., Takahashi, H., *Micromachining of aluminum by anodizing, laser irradiation, and electrochemical etching*, *ECS Trans.*, 1 (2006) 175
- [197] Pajak, P. T., De Silva, A. K. M. *et al.*, *Process Energy Analysis for Aluminium Alloy and Stainless Steel in Laser-Assisted Jet Electrochemical Machining*, *Proc. Inst. Mech. Eng. Pt. B J. Eng. Manufact.*, 220 (2006) 405

- [198] Senthilkumar, C., Ganesan, G. *et al.*, *Study of electrochemical machining characteristics of Al/SiCp composites*, Int. J. Adv. Manuf. Tech., 43 (2009) 256
- [199] Kumar, K. L. S., Sivasubramanian, R., *Modeling of metal removal rate in machining of aluminium matrix composite using artificial neural network*, J. Compos. Mater., (2011)
- [200] Wöhler, F., Buff, H., *Ueber eine Verbindung von Silicium mit Wasserstoff*, Justus Liebigs Annalen der Chemie, 103 (1857) 218
- [201] Norden, K., *Über den Vorgang an der Aluminiumanode*, Zeitschrift für Elektrochemie, 6 (1899) 188
- [202] Saito, M., Shiga, Y. *et al.*, *Unoxidized Aluminum Particles in Anodic Alumina Films*, J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 1907
- [203] Mukherjee, S. K., Kumar, S. *et al.*, *Effect of valency on material removal rate in electrochemical machining of aluminium*, J. Mater. Process. Technol., 202 (2008) 398
- [204] Garreau, M., Bonora, P. L., *On the role of the anions on the anomalous anodic dissolution of aluminium*, J. Appl. Electrochem., 7 (1977) 197
- [205] Hoey, G. R., Cohen, M., *Corrosion of Anodically and Cathodically Polarized Magnesium in Aqueous Media*, J. Electrochem. Soc., 105 (1958) 245
- [206] Straumanis, M. E., *Valency of Ions Formed during Anodic Dissolution of Metals in Acids*, J. Electrochem. Soc., 108 (1961) 1087
- [207] Marsh, G. A., Schaschl, E., *The Difference Effect and the Chunk Effect*, J. Electrochem. Soc., 107 (1960) 960
- [208] Bloom, P. R., Weaver, R. M. *et al.*, *The Spectrophotometric and Fluorometric Determination of Aluminum with 8-Hydroxyquinoline and Butyl Acetate Extraction*, Soil Sci. Soc. Am. J., 42 (1978) 713
- [209] Gentry, C. H. R., Sherrington, L. G., *The direct photometric determination of aluminium with 8-hydroxyquinoline*, Analyst, 71 (1946) 432
- [210] Okura, T., Goto, K. *et al.*, *Forms of Aluminum Determined by 8-Hydroxyquinolate Extraction Method*, Anal. Chem., 34 (1962) 581
- [211] Gentry, C. H. R., Sherrington, L. G., *Extraction and photometric estimation of some metals with 8-hydroxyquinoline*, Analyst, 75 (1950)
- [212] Wiberley, S. E., Bassett, L. G., *Colorimetric Determination of Aluminum in Steel*, Anal. Chem., 21 (1949) 609
- [213] Dougan, W. K., Wilson, A. L., *The absorptiometric determination of aluminium in water. A comparison of some chromogenic reagents and the development of an improved method*, Analyst, 99 (1974)

- [214] Hsu, P. H., *Effect of initial pH, phosphate, and silicate on the determination of aluminum with aluminon*, Soil Science, 96 (1963) 230
- [215] Robertson, G., *The colorimetric determination of aluminium in silicate materials*, J. Sci. Food Agric., 1 (1950) 59
- [216] Hammet, L. P., Sottery, C. T., *Note*, J. Am. Chem. Soc., 47 (1925) 142
- [217] Yoe, J. H., Hill, W. L., *An investigation of the reaction of aluminum with the ammonium salt of aurintricarboxylic acid under different experimental conditions, and its application to the colorimetric determination of aluminum in water*, J. Am. Chem. Soc., 49 (1927) 2395
- [218] Cholak, J., Hubbard, D. *et al.*, *Determination of Aluminum in Biological Material*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 15 (1943) 57
- [219] Atack, F. W., *A new reagent for the detection and colorimetric estimation of aluminium*, J. Soc. Chem. Ind., 34 (1915) 936
- [220] Yoe, J. H., Hill, W. L., *An Investigation of the reaction of sodium alizarin mono-sulfonate with aluminium under different experimental conditions with reference to its use in colorimetry*, J. Am. Chem. Soc., 50 (1928) 748
- [221] Underhill, F. P., Peterman, F. I., *Studies in the metabolism of aluminium: I. Method for Determination of Small Amounts of Aluminium in Biological Material*, American Journal of Physiology -- Legacy Content, 90 (1929) 1
- [222] Fröde, M., Rollin, J., *Die Aluminiumbestimmung mit Chromazurol-S in Lebensmitteln*, Food / Nahrung, 26 (1982) 409
- [223] Pakalns, P., *Spectrophotometric determination of aluminium with chrome azurol s*, Anal. Chim. Acta, 32 (1965) 57
- [224] Kennedy, J. A., Powell, H. K. J., *Colorimetric determination of aluminium(III) with chrome azurol S and the reactivity of hydrolysed aluminium species*, Anal. Chim. Acta, 184 (1986) 329
- [225] Wetlesen, C. U., Omang, S. H., *Spectrophotometric determination of aluminium with stilbazo*, Anal. Chim. Acta, 24 (1961) 294
- [226] Wetlesen, C. U., *Spectrophotometric determination of aluminium in steel with stilbazo*, Anal. Chim. Acta, 26 (1962) 191
- [227] Ditz, J., *Stilbazo als metallochromer Indikator*, Z. anal. Chem., 178 (1960) 274
- [228] Eegriwe, E., *Beiträge zum Nachweis von Aluminium mittels Farbstoffreagenzien*, Z. anal. Chem., 76 (1929) 438
- [229] Millner, T., Kúnos, F., *Die colorimetrische Aluminiumbestimmung mittels Eriochromcyanin-R*, Z. anal. Chem., 113 (1938) 102

- [230] Jones, L. H., Thurman, D. A., *The determination of aluminium in soil, ash and plant materials using Eriochrome Cyanine R.A*, Plant and Soil, 9 (1957) 131
- [231] Hill, U. T., *Direct Photometric Determination of Aluminum in Iron Ores*, Anal. Chem., 28 (1956) 1419
- [232] Katyal, M., Prakash, S., *Analytical reactions of hydroxyflavones*, Talanta, 24 (1977) 367
- [233] Mohan, K., *Flavones as analytical reagents—a review*, Talanta, 15 (1968) 95
- [234] Lian, H.-z., Kang, Y.-f. *et al.*, *Morin applied in speciation of aluminium in natural waters and biological samples by reversed-phase high-performance liquid chromatography with fluorescence detection*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 376 (2003) 542
- [235] Goppelsroeder, F., *Ueber eine fluorescirende Substanz aus dem Kubaholze und über Fluoreszenzanalyse*, Z. anal. Chem., 7 (1868) 195
- [236] Schantl, E., *Ueber die Goppelsroedersche Al-Reaktion und ihre Anwendung in der Mikrochemie*, Mikrochemie, 2 (1924) 174
- [237] White, C. E., Lowe, C. S., *Determination of Aluminum by Photometric Fluorescence Measurement*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 12 (1940) 229
- [238] Ahmed, M. J., Hossan, J., *Spectrophotometric determination of aluminium by morin*, Talanta, 42 (1995) 1135
- [239] Onishi, H., *Photometric determination of traces and metals*, 4. Aufl., Wiley-VCH, New York, 1989
- [240] Giebler, G., *Vergleichende Untersuchungen der zur Bestimmung von Aluminiumionen im Wasser gebräuchlichen Methoden*, Z. anal. Chem., 184 (1961) 401
- [241] Corbett, J. A., Guerin, B. D., *The determination of aluminium in iron and steel*, Analyst, 91 (1966)
- [242] Shokrollahi, A., Ghaedi, M. *et al.*, *Selective and sensitive spectrophotometric method for determination of sub-micro-molar amounts of aluminium ion*, J. Hazard. Mater., 151 (2008) 642
- [243] Braco, L., Carrion, J. L. *et al.*, *Interaction study of the aluminum-morin system with non-ionic surfactants*, J. Mol. Struct., 143 (1986) 489
- [244] Al-Kindy, S. M. Z., Suliman, F. O. *et al.*, *A sequential injection method for the determination of aluminum in drinking water using fluorescence enhancement of the aluminum–morin complex in micellar media*, Microchem. J., 74 (2003) 173

- [245] Gutierrez, A. C., Gehlen, M. H., *Time resolved fluorescence spectroscopy of quercetin and morin complexes with Al³⁺*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 58 (2002) 83
- [246] Rataj, K. P., Lohrengel, M. M., *Electrochemical Machining and Anodic Behaviour of Copper* aus: J. Deconinck and M. M. Lohrengel, INSECT 2010 Conference Proceedings, Brussels, 2011,
- [247] Winkler, L. W., *Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes*, Ber. Dtsch Chem. Ges., 21 (1888) 2843
- [248] Bryan, J. R., Riley, J. P. *et al.*, *A winkler procedure for making precise measurements of oxygen concentration for productivity and related studies*, J. Exp. Mar. Biol. Ecol., 21 (1976) 191
- [249] Montgomery, H. A. C., Thom, N. S. *et al.*, *Determination of dissolved oxygen by the winkler method and the solubility of oxygen in pure water and sea water*, J. Appl. Chem., 14 (1964) 280
- [250] Perley, G. A., *Determination of dissolved oxygen in aqueous solutions*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 11 (1939) 240
- [251] Duval, W. S., Brockington, P. J. *et al.*, *Spectrophotometric Determination of Dissolved Oxygen Concentration in Water*, J Fish Res Board Can, 31 (1974) 1529
- [252] Von Schmid, M., Mancy, K., *Die elektrochemische Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs mit Hilfe einer modifizierten Membranelektrode*, Aquatic Sciences - Research Across Boundaries, 32 (1970) 328
- [253] Carpenter, J. H., *The Accuracy of the Winkler Method for Dissolved Oxygen Analysis*, Limnol. Oceanogr., 10 (1965) 135
- [254] Berka, A., Glassl, H. *et al.*, *Die Bestimmung kleiner Konzentrationen gelösten Sauerstoffes im Wasser*, Mikrochim. Acta, 55 (1967) 828
- [255] Loomis, W. F., *Rapid Microcolorimetric Determination of Dissolved Oxygen*, Anal. Chem., 26 (1954) 402
- [256] Loomis, W. F., *Improved Rapid Colorimetric Microdetermination of Dissolved Oxygen*, Anal. Chem., 28 (1956) 1347
- [257] Buchoff, L. S., Ingber, N. M. *et al.*, *Colorimetric Determination of Low Concentrations of Dissolved Oxygen in Water*, Anal. Chem., 27 (1955) 1401
- [258] John, P. A. S., Winefordner, J. D. *et al.*, *Microdetermination of dissolved oxygen in water by a rapid spectrophotometric method*, Anal. Chim. Acta, 30 (1964) 49

- [259] Mancy, K. H., Okun, D. A. *et al.*, *A galvanic cell oxygen analyzer*, Journal of Electroanalytical Chemistry (1959), 4 (1962) 65
- [260] Tödt, F., *Grundlagen und Anwendung der elektrochemischen Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs*, Gesundheits-Ingenieur, 65 (1942) 76
- [261] Mackereth, F. J. H., *An improved galvanic cell for determination of oxygen concentrations in fluids*, Journal of Scientific Instruments, 41 (1964) 38
- [262] Hutton, L., Newton, M. E. *et al.*, *Amperometric Oxygen Sensor Based on a Platinum Nanoparticle-Modified Polycrystalline Boron Doped Diamond Disk Electrode*, Anal. Chem., 81 (2008) 1023
- [263] Cui, H.-F., Ye, J.-S. *et al.*, *Electrocatalytic reduction of oxygen by a platinum nanoparticle/carbon nanotube composite electrode*, J. Electroanal. Chem., 577 (2005) 295
- [264] Ambühl, H., *Die praktische Anwendung der elektrochemischen Sauerstoffbestimmung im Wasser*, Aquatic Sciences - Research Across Boundaries, 20 (1958) 341
- [265] Ambühl, H., *Die praktische Anwendung der elektrochemischen Sauerstoffbestimmung im Wasser*, Aquatic Sciences - Research Across Boundaries, 17 (1955) 123
- [266] Lipner, H., Witherspoon, L. R. *et al.*, *Adaptation of a Galvanic Cell for Microanalysis of Oxygen*, Anal. Chem., 36 (1964) 204
- [267] Knopp, J. A., Longmuir, I. S., *Intracellular measurement of oxygen by quenching of fluorescence of pyrenebutyric acid*, Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects, 279 (1972) 393
- [268] Vaughn, W. M., Weber, G., *Oxygen quenching of pyrenebutyric acid fluorescence in water. Dynamic probe of the microenvironment*, Biochemistry, 9 (1970) 464
- [269] Lübbers, D. W., Opitz, N., *The pCO₂-/pO₂-optode: a new probe for measurement of pCO₂ or pO₂ in fluids and gases (authors transl)*, Die pCO₂-/pO₂-Optode: Eine neue pCO₂- bzw. pO₂-Messsonde zur Messung des pCO₂ oder pO₂ von Gasen und Flüssigkeiten, 30 (1975) 532
- [270] Demas, J. N., DeGraff, B. A., *Applications of luminescent transition platinum group metal complexes to sensor technology and molecular probes*, Coord. Chem. Rev., 211 (2001) 317
- [271] Carraway, E. R., Demas, J. N. *et al.*, *Photophysics and oxygen quenching of transition-metal complexes on fumed silica*, Langmuir, 7 (1991) 2991

- [272] Carraway, E. R., Demas, J. N. *et al.*, *Photophysics and photochemistry of oxygen sensors based on luminescent transition-metal complexes*, *Anal. Chem.*, 63 (1991) 337
- [273] Wolfbeis, O. S., Weis, L. J. *et al.*, *Fiber-optic fluorosensor for oxygen and carbon dioxide*, *Anal. Chem.*, 60 (1988) 2028
- [274] Bacon, J. R., Demas, J. N., *Determination of oxygen concentrations by luminescence quenching of a polymer-immobilized transition-metal complex*, *Anal. Chem.*, 59 (1987) 2780
- [275] Vander Donckt, E., Camerman, B. *et al.*, *Fibre-optic oxygen sensor based on luminescence quenching of a Pt(II) complex embedded in polymer matrices*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 32 (1996) 121
- [276] Li, X.-M., Wong, K.-Y., *Luminescent platinum complex in solid films for optical sensing of oxygen*, *Anal. Chim. Acta*, 262 (1992) 27
- [277] Lee, W. W. S., Wong, K. Y. *et al.*, *Luminescent dicyanoplatinum(II) complexes as sensors for the optical measurement of oxygen concentrations*, *Anal. Chem.*, 65 (1993) 255
- [278] Bossi, M. L., Daraio, M. E. *et al.*, *Luminescence quenching of Ru(II) complexes in polydimethylsiloxane sensors for oxygen*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 120 (1999) 15
- [279] McNamara, K. P., Li, X. *et al.*, *Fiber-optic oxygen sensor based on the fluorescence quenching of tris (5-acrylamido, 1,10 phenanthroline) ruthenium chloride*, *Anal. Chim. Acta*, 361 (1998) 73
- [280] Singer, E., Duvencek, G. L. *et al.*, *Fiber optic sensor for oxygen determination in liquids*, *Sensors and Actuators A: Physical*, 42 (1994) 542
- [281] Weigl, B. H., Draxler, S. *et al.*, *Optical sensor instrumentation using absorption- and fluorescence-based capillary waveguide optodes* aus: A. V. Scheggi, *Proc. SPIE (Vol. 2508)*, 199
- [282] Peterson, J. I., Fitzgerald, R. V. *et al.*, *Fiber-optic probe for in vivo measurement of oxygen partial pressure*, *Anal. Chem.*, 56 (1984) 62
- [283] Paaschen, T.-O., *Detaillierte Untersuchung des Stoffübergangs in Blasenströmungen* (Dissertation, Universität Hannover Hannover, 1998)
- [284] Rataj, K. P., - (Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, in Vorbereitung)
- [285] Alonso-Mateos, A., Almendral-Parra, M. *et al.*, *Online Monitoring of Aluminium in Drinking Water with Fluorimetric Detection*, *Journal of Fluorescence*, 18 (2008) 183

- [286] Bogar, F. D., Foley, R. T., *The Influence of Chloride Ion on the Pitting of Aluminum*, J. Electrochem. Soc., 119 (1972) 462
- [287] Brett, C. M. A., *The application of electrochemical impedance techniques to aluminium corrosion in acidic chloride solution*, J. Appl. Electrochem., 20 (1990) 1000
- [288] Dražić, D. M., Zečević, S. K. *et al.*, *The effect of anions on the electrochemical behaviour of aluminium*, Electrochim. Acta, 28 (1983) 751
- [289] Frers, S. E., Stafenel, M. M. *et al.*, *AC-Impedance measurements on aluminium in chloride containing solutions and below the pitting potential*, J. Appl. Electrochem., 20 (1990) 996
- [290] Lampeas, N., Koutsoukos, P. G., *The importance of the solution pH in electrochemical studies of aluminum in aqueous media containing chloride*, Corros. Sci., 36 (1994) 1011
- [291] Stevanović, R. M., Despić, A. R. *et al.*, *Activation of aluminium in chloride containing solutions*, Electrochim. Acta, 33 (1988) 397
- [292] Szklarska-Smialowska, Z., *Pitting corrosion of aluminum*, Corros. Sci., 41 (1999) 1743
- [293] Tomcsányi, L., Varga, K. *et al.*, *Electrochemical study of the pitting corrosion of aluminium and its alloys—II. Study of the interaction of chloride ions with a passive film on aluminium and initiation of pitting corrosion*, Electrochim. Acta, 34 (1989) 855
- [294] Blanc, C., Gastaud, S. *et al.*, *Mechanistic Studies of the Corrosion of 2024 Aluminum Alloy in Nitrate Solutions*, J. Electrochem. Soc., 150 (2003) B396
- [295] Nguyen, T. H., Foley, R. T., *The Chemical Nature of Aluminum Corrosion*, J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 2563
- [296] Samuels, B. W., Sotoudeh, K. *et al.*, *Inhibition and Acceleration of Aluminum Corrosion*, Corrosion, The Journal of Science and Engineering, 37 (1981) 92
- [297] Augustynski, J., Berthou, H. *et al.*, *XPS study of the interactions between aluminium metal and nitrate ions*, Chem. Phys. Lett., 44 (1976) 221
- [298] Koudelkova, M., Augustynski, J., *Some Aspects of the Anodic Behavior of Aluminum in Nitrate-Chloride Solutions*, J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 1659
- [299] Llewelyn Leach, J. S., Pearson, B. R., *The effect of foreign ions upon the electrical characteristics of anodic ZrO₂ films*, Electrochim. Acta, 29 (1984) 1271
- [300] Heber, K. V., *Studies on porous Al₂O₃ growth—I. Physical model*, Electrochim. Acta, 23 (1978) 127

- [301] Hitzig, J., Jüttner, K. *et al.*, *AC-impedance measurements on porous aluminium oxide films*, *Corros. Sci.*, 24 (1984) 945
- [302] Li, F., Zhang, L. *et al.*, *On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide*, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 2470
- [303] Ono, S., Masuko, N., *Evaluation of pore diameter of anodic porous films formed on aluminum*, *Surf. Coat. Technol.*, 169–170 (2003) 139
- [304] Patermarakis, G., Papandreadis, N., *Effect of the structure of porous anodic Al₂O₃ films on the mechanism of their hydration and pore closure during hydrothermal treatment*, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 1413
- [305] Diggle, J. W., Downie, T. C. *et al.*, *Anodic oxide films on aluminum*, *Chem. Rev.*, 69 (1969) 365
- [306] Simmons, J. G., *Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film*, *J. Appl. Phys.*, 34 (1963) 1793
- [307] Vetter, K. J., Schultze, J. W., *Tunnelübergang der Elektronen und thermische Aktivierung bei der anodischen Sauerstoffentwicklung*, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 77 (1973) 945
- [308] Gerischer, H., *Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und an Halbleitern*, *Z. Phys. Chem.*, 26 (1960) 325
- [309] Rose, V., Franchy, R., *The band gap of ultrathin amorphous and well-ordered Al₂O₃ films on CoAl(100) measured by scanning tunneling spectroscopy*, *J. Appl. Phys.*, 105 (2009) 07C902
- [310] Aguilar-Frutis, M., Garcia, M. *et al.*, *Optical and electrical properties of aluminum oxide films deposited by spray pyrolysis*, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (1998) 1700
- [311] Hassel, A. W., Diesing, D., *Breakdown of ultrathin anodic valve metal oxide films in metal-insulator-metal-contacts compared with metal-insulator-electrolyte contacts*, *Thin Solid Films*, 414 (2002) 296
- [312] Zhao, Z. W., Tay, B. K. *et al.*, *Oxygen lone-pair states near the valence band edge of aluminum oxide thin films*, *J. Appl. Phys.*, 95 (2004) 4147
- [313] Costina, I., Franchy, R., *Band gap of amorphous and well-ordered Al₂O₃ on Ni₃Al(100)*, *Appl. Phys. Lett.*, 78 (2001) 4139
- [314] Lohrengel, M. M., *Pulsed Electrochemical Machining of iron in NaNO₃: Fundamentals and new aspects*, *Mater. Manuf. Processes*, 20 (2005) 1

- [315] Damme, S., Nelissen, G. *et al.*, *Numerical model for predicting the efficiency behaviour during pulsed electrochemical machining of steel in NaNO₃*, J. Appl. Electrochem., 36 (2006) 1
- [316] Deconinck, D., Van Damme, S. *et al.*, *Study of the effects of heat removal on the copying accuracy of the electrochemical machining process*, Electrochim. Acta, 56 (2011) 5642
- [317] Smets, N., Van Damme, S. *et al.*, *Calculation of temperature transients in pulse electrochemical machining (PECM)*, J. Appl. Electrochem., 37 (2007) 315
- [318] Smets, N., Van Damme, S. *et al.*, *Time averaged temperature calculations in pulse electrochemical machining. Part I: theoretical basis*, J. Appl. Electrochem., 37 (2007) 1345
- [319] Smets, N., Van Damme, S. *et al.*, *Time averaged temperature calculations in pulse electrochemical machining, part II: numerical simulation*, J. Appl. Electrochem., 38 (2008) 551
- [320] Smets, N., Van Damme, S. *et al.*, *Time averaged concentration calculations in pulse electrochemical machining*, J. Appl. Electrochem., 38 (2008) 1577
- [321] Smets, N., Van Damme, S. *et al.*, *Time averaged temperature calculations in pulse electrochemical machining, spectral approach*, J. Appl. Electrochem., 39 (2009) 791
- [322] Davis, J. R., *ASM Specialty Handbook - Copper and Copper Alloys*, ASM International, Materials Park (OH), 2001
- [323] Rafikova, L. G., Amirkhanova, N. A., *Anodic behavior of copper and tungsten-copper pseudoalloy at high current densities*, Probl. Elektrokhim. Korroz. Met., 1 (1977) 49
- [324] Nevskii, O. I., Volkov, V. I. *et al.*, *Anodic dissolution of copper in chloride and nitrate solutions under galvanostatic conditions*, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol., 25 (1982) 203
- [325] Kochetkova, Z. I., *Selection of an electrolyte for electrochemical machining of copper*, Elektrokhim. I Elektrofiz. Metody Obrab. Materialov, Tula, (1985) 45
- [326] Domente, G. S., Zaidman, G. N. *et al.*, *Embossing during electrochemical machining of copper in nitrate solutions*, Elektron. Obrab. Mater., (1983) 17
- [327] Dikusar, A. I., Domente, G. *et al.*, *Anodic dissolution of copper in concentrated solutions of nitrates at high current densities*, Elektron. Obrab. Mater., (1983) 21
- [328] Rataj, K. P., *Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf*, 2010

- [329] Speckmann, H.-D., *Elektrochemische und oberflächenanalytische Untersuchungen an elektrochemisch gebildeten Kupferoxidschichten* (Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1987)
- [330] Speckmann, H. D., Lohrengel, M. M. *et al.*, *The Growth and Reduction of Duplex Oxide Films on Copper*, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 89 (1985) 392
- [331] Lohrengel, M. M., Schultze, J. W. *et al.*, *Growth, corrosion and capacity of copper oxide films investigated by pulse techniques*, Electrochim. Acta, 32 (1987) 733
- [332] Kinoshita, K., Landolt, D. *et al.*, *Stoichiometry of Anodic Copper Dissolution at High Current Densities*, J. Electrochem. Soc., 117 (1970) 1246
- [333] Schneider, M., Schroth, S. *et al.*, *In-situ investigation of the interplay between microstructure and anodic copper dissolution under near-ECM conditions – Part 1: The active state*, Electrochim. Acta, 56 (2011) 7628
- [334] Schneider, M., Schroth, S. *et al.*, *In-situ investigation of the interplay between microstructure and anodic copper dissolution under near-ECM conditions - Part 2: The transpassive state*, Electrochim. Acta, Accepted Manuscript, In Press (2012) doi:10.1016 / j.electacta.2012.03.066
- [335] Schneider, M., Schroth, S. *et al.*, *In-situ investigation of the surface-topography during anodic dissolution of copper under near-ECM conditions*, Mater. Corros., 63 (2012) 96
- [336] Cowan, K. G., Harrison, J. A., *The dissolution of magnesium in Cl⁻ and F⁻ containing aqueous solutions*, Electrochim. Acta, 24 (1979) 301
- [337] Cowan, K. G., Harrison, J. A., *The automation of electrode kinetics – III. The dissolution of Mg in Cl⁻, F⁻ and OH⁻ containing aqueous solutions*, Electrochim. Acta, 25 (1980) 899
- [338] Bradford, P. M., Case, B. *et al.*, *Ion beam analysis of corrosion films on a high magnesium alloy (Mgnoxi Al 80)*, Corros. Sci., 16 (1976) 747
- [339] Gulbrandsen, E., Taftø, J. *et al.*, *The passive behaviour of Mg in alkaline fluoride solutions. Electrochemical and electron microscopical investigations*, Corros. Sci., 34 (1993) 1423
- [340] Rudd, A. L., Breslin, C. B. *et al.*, *The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium*, Corros. Sci., 42 (2000) 275
- [341] Gray, J. E., Luan, B., *Protective coatings on magnesium and its alloys – a critical review*, J. Alloys Compd., 336 (2002) 88

- [342] Ghali, E., Revie, R. W., *Corrosion and Its Control of Aluminum and Magnesium Alloys Understanding, Engineering, and Performance*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2010
- [343] Udhayan, R., Bhatt, D. P., *On the corrosion behaviour of magnesium and its alloys using electrochemical techniques*, J. Power Sources, 63 (1996) 103
- [344] Tunold, R., Holtan, H. *et al.*, *The corrosion of magnesium in aqueous solution containing chloride ions*, Corros. Sci., 17 (1977) 353
- [345] Song, G., Atrens, A. *et al.*, *The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions*, Corros. Sci., 39 (1997) 1981
- [346] Baril, G., Pébère, N., *The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions*, Corros. Sci., 43 (2001) 471
- [347] Mizutani, Y., Kim, S. J. *et al.*, *Anodizing of Mg alloys in alkaline solutions*, Surf. Coat. Technol., 169–170 (2003) 143
- [348] Ono, S., Asami, K. *et al.*, *Structure of Anodic Films Formed on Magnesium*, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) L62
- [349] Gulbrandsen, E., *Anodic behaviour of Mg in HCO₃⁻/CO₂-3 buffer solutions. Quasi-steady measurements*, Electrochim. Acta, 37 (1992) 1403
- [350] Nechaev, A. V., Levin, A. I., *Electrolyte for electrochemical machining of magnesium and its alloys*, Patentnr.: SU477811A1, 1975
- [351] Lee, E.-S., Won, J.-K. *et al.*, *Investigation of machining characteristics for electrochemical micro-deburring of the AZ31 lightweight magnesium alloy*, International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 13 (2012) 339
- [352] Harvey, A. E., Komarmy, J. M. *et al.*, *Colorimetric Determination of Magnesium with Eriochrome Black T*, Anal. Chem., 25 (1953) 498
- [353] Taras, M., *Photometric Determination of Magnesium in Water with Brilliant Yellow*, Anal. Chem., 20 (1948) 1156
- [354] Gillam, W., *Photometric Method for Determination of Magnesium*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 13 (1941) 499
- [355] Ingman, F., Ringbom, A., *Spectrophotometric determination of small amounts of magnesium and calcium employing Calmagite*, Microchem. J., 10 (1966) 545
- [356] Chauhan, U. P. S., Ray Sarkar, B. C., *Use of calmagite for the determination of traces of magnesium in biological materials*, Anal. Biochem., 32 (1969) 70
- [357] Lindstrom, F., Diehl, H., *Indicator for the Titration of Calcium Plus Magnesium with (Ethylenedinitrilo)tetraacetate*, Anal. Chem., 32 (1960) 1123

- [358] Hofer, A., Heidinger, R., *Über eine rasche spektralphotometrische Methode zur Bestimmung von Magnesium in Aluminium und Aluminiumlegierungen*, Z. anal. Chem., 230 (1967) 95
- [359] Mann, C. K., Yoe, J. H., *Spectrophotometric Determination of Magnesium with Sodium 1-Azo-2-hydroxy-3-(2,4-dimethylcarboxanilido)-naphthalene-1'-(2-hydroxybenzene-5-sulfonate)*, Anal. Chem., 28 (1956) 202
- [360] Mann, C. K., Yoe, J. H., *Spectrophotometric determination of magnesium with 1-azo-2-hydroxy-3-(2,4-dimethylcarboxanilido)-naphthalene-1-(2-hydroxybenzene)*, Anal. Chim. Acta, 16 (1957) 155
- [361] Lee, C., Kang, C. *et al.*, *Effects of chunk breakage and surface protective film on negative difference effect of magnesium alloys*, Metals and Materials International, 7 (2001) 385
- [362] Makar, G. L., Kruger, J., *Corrosion Studies of Rapidly Solidified Magnesium Alloys*, J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 414
- [363] Straumanis, M. E., Bhatia, B. K., *Disintegration of Magnesium While Dissolving Anodically in Neutral and Acidic Solutions*, J. Electrochem. Soc., 110 (1963) 357
- [364] Przyłuski, J., Pałka, E., *Untersuchung der Kinetik der anodischen oxydation des magnesiums in einer ammoniumchloridlösung*, Electrochim. Acta, 15 (1970) 853
- [365] Robinson, J. L., King, P. F., *Electrochemical Behavior of the Magnesium Anode*, J. Electrochem. Soc., 108 (1961) 36
- [366] Beck, T. R., Chan, S. G., *Corrosion of Magnesium at High Anodic Potentials*, J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 1289
- [367] Song, G., Atrens, A. *et al.*, *The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl*, Corros. Sci., 39 (1997) 855
- [368] Perrault, G. G., *The potential-pH diagram of the magnesium-water system*, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 51 (1974) 107
- [369] Messaoudi, B., Joiret, S. *et al.*, *Anodic behaviour of manganese in alkaline medium*, Electrochim. Acta, 46 (2001) 2487
- [370] Goto, K., Taguchi, S. *et al.*, *Spectrophotometric determination of manganese with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and a non-ionic surfactant*, Talanta, 24 (1977) 752
- [371] Shibata, S., *Solvent extraction and spectrophotometric determination of metals with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol*, Anal. Chim. Acta, 25 (1961) 348

- [372] Wei, Q., Yan, L. *et al.*, *Kinetic spectrophotometric determination of trace manganese (II) with dahlia violet in nonionic microemulsion medium*, *Talanta*, 59 (2003) 253
- [373] Otto, M., Rentsch, J. *et al.*, *Optimized spectrophotometric determination of trace cobalt and manganese by their catalysis of the tiron—hydrogen peroxide reaction*, *Anal. Chim. Acta*, 147 (1983) 267
- [374] Müller, A., Petrowsky, J. *et al.*, *Automatisierte Labormethoden zur Wasserbeschaffenheitsuntersuchung unter Anwendung der kontinuierlichen Fließanalytik*, *Acta Hydroch. Hydrob.*, 19 (1991) 573
- [375] Henriksen, A., *An automatic, modified formaldoxime method for determining low concentrations of manganese in water containing iron*, *Analyst*, 91 (1966) 647
- [376] Goto, K., Komatsu, T. *et al.*, *Rapid colorimetric determination of manganese in waters containing iron : A modification of the formaldoxime method*, *Anal. Chim. Acta*, 27 (1962) 331
- [377] Hydes, D. J., *Continuous-flow determination of manganese in natural waters containing iron*, *Anal. Chim. Acta*, 199 (1987) 221
- [378] Sideris, C. P., *Colorimetric Microdetermination of Manganese*, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 9 (1937) 445
- [379] Pichkhaya, L. K., Agladze, R. I., *Anodic dissolution of some phosphorus-containing manganese alloys*, *Elektrochim. Margantsa*, 4 (1969) 297
- [380] Ivanova, N. D., Kirillov, S. A. *et al.*, *Electrochemical behaviour of non-stoichiometric manganese oxide—hydroxide*, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 2305
- [381] Bhide, V. G., Dani, R. H., *Electrical conductivity in oxides of manganese and related compounds*, *Physica*, 27 (1961) 821
- [382] Preisler, E., *Semiconductor properties of manganese dioxide*, *J. Appl. Electrochem.*, 6 (1976) 311
- [383] McGeough, J. A., *Electrochemical Machining in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 2000, S.
- [384] Markovac, V., Cohen, M., *The Anodic Deposition of Iron Oxide Films on Iron*, *J. Electrochem. Soc.*, 114 (1967) 674
- [385] Wilhelm, S. M., Yun, K. S. *et al.*, *Semiconductor Properties of Iron Oxide Electrodes*, *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979) 419
- [386] Diez-Perez, I., Gorostiza, P. *et al.*, *First Stages of Electrochemical Growth of the Passive Film on Iron*, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) B307

- [387] Nagayama, M.-i., Cohen, M., *The Anodic Oxidation of Iron in a Neutral Solution*, J. Electrochem. Soc., 109 (1962) 781
- [388] Stimming, U., Schultze, J. W., *A semiconductor model of the passive layer on iron electrodes and its application to electrochemical reactions*, Electrochim. Acta, 24 (1979) 859
- [389] Vetter, K. J., Gorn, F., *Kinetics of layer formation and corrosion processes of passive iron in acid solutions*, Electrochim. Acta, 18 (1973) 321
- [390] Sato, N., Cohen, M., *The Kinetics of Anodic Oxidation of Iron in Neutral Solution*, J. Electrochem. Soc., 111 (1964) 512
- [391] Sato, N., Cohen, M., *The Kinetics of Anodic Oxidation of Iron in Neutral Solution*, J. Electrochem. Soc., 111 (1964) 519
- [392] Moshtev, R. V., *Temperature dependence of passive film growth on iron at constant current*, Electrochim. Acta, 15 (1970) 657
- [393] Foley, C. L., Kruger, J. et al., *Electron Diffraction Studies of Active, Passive, and Transpassive Oxide Films Formed on Iron*, J. Electrochem. Soc., 114 (1967) 994
- [394] Davydov, A. D., Kabanov, B. N. et al., *Effect of electrolyte pH on the anodic dissolution of iron during electrochemical treatment*, Fiz. Khim. Obrab. Mater., (1970) 48
- [395] Davydov, A. D., Kashcheev, V. D. et al., *Anodic dissolution of iron- and nickel-based alloys during electrochemical machining in sodium chloride solutions*, Fiz. Khim. Obrab. Mater., (1973) 32
- [396] Romashkan, A. D., Davydov, A. D. et al., *Dissolution of iron in sodium chlorate solutions at high anodic potentials*, Elektrokimiya, 10 (1974) 109
- [397] Saushkin, B. P., *Anodic dissolution of iron, chromium, and chromium steels in neutral solutions of sodium chloride and sodium chlorate at high current densities*, Elektron. Obrab. Mater., (1974) 5
- [398] Varenko, E. S., Galushko, V. P. et al., *Electrochemical dissolution of iron at high current densities in relation to its electrochemical machining*, Khim. i elektrokhim. obrabotka prokata, (1974) 42
- [399] Atanasyants, A. G., Dlugach, D. Y. et al., *Anodic behavior of "KhVG" steel in nitrate and chloride electrolytes at high current densities*, Zh. Fiz. Khim., 50 (1976) 1054
- [400] Fukunaga, H., Maruyama, M., *Effects of carbon content and microstructures on the current efficiency in case of electrochemical machining of iron-carbon alloys*, CIRP Ann., 30 (1981) 117

- [401] Yamamoto, H., *Electrochemical machining with sodium nitrate aqueous solution containing sodium sulfite*, *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, 49 (1981) 231
- [402] Slipchenko, V. A., Vyazovskaya, L. M. *et al.*, *Effect of the anionic and cationic composition of mineral impurities in water on the dissolution of an iron anode*, *Elektron. Obrab. Mater.*, (1982) 47
- [403] Khaselev, O. I., Zaidman, G. N. *et al.*, *High-speed anodic dissolution of iron and chromium steels in sodium chloride solutions*, *Elektron. Obrab. Mater.*, (1989) 57
- [404] Davydov, A. D., Kashcheev, V. D., *Kinetics and mechanism of the electrochemical machining of iron*, *Fiz. Khim. Obrab. Mater.*, (1968) 40
- [405] Belyakova, A. N., Davydov, A. D. *et al.*, *Change in electrolyte pH during anodic dimensional machining of iron*, *Fiz. Khim. Obrab. Mater.*, (1969) 49
- [406] Chin, D.-T., Wallace, J. A. J., *Anodic Current Efficiency and Dimensional Control in Electrochemical Machining*, *J. Electrochem. Soc.*, 120 (1973) 1487
- [407] Postlethwaite, J., Kell, A., *Periodic phenomena during the anodic dissolution of iron in sodium chloride solutions*, *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972) 1351
- [408] Yakhova, E. A., Yushchenko, S. P. *et al.*, *Anodic dissolution of iron and steel in neutral chlorate solutions in pulsed surface treatment*, *Elektron. Obrab. Mater.*, (2001) 9
- [409] Hoare, J. P., *Oxide Film Studies on Iron in Electrochemical Machining Electrolytes*, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 142
- [410] Kanda, M., Saji, T., *Metal dissolution under high current densities. II. Anodic polarization characteristics of iron under high current densities*, *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, 24 (1973) 693
- [411] Kanda, M., Saji, T., *Metal dissolution under high current densities. I. Electrochemical machining of iron in various aqueous solutions*, *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, 24 (1973) 687
- [412] Mitikov, K., *Anodic polarization of steels in ECM electrolytes*, *IEE Conf. Publ.*, 133 (1975) 154
- [413] Sugie, Y., Fujii, S. *et al.*, *Fundamental studies on electrochemical machining. Part 2. Effect of ferrous and ferric ions upon anodic polarization behavior in electrochemical machining*, *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, 44 (1976) 57
- [414] Luedenbach, H., Franke, L., *Coulometric studies of transpassively formed oxide films on iron in nitrate solution*, *Z. Chem.*, 17 (1977) 183

- [415] Sugie, Y., Sakamoto, C. *et al.*, *Role of oxide film on steel surfaces for electrochemical machining*, *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, 32 (1981) 403
- [416] Mileham, A. R., Jones, R. M. *et al.*, *Changes of valency state during electrochemical machining*, *Precis. Eng.*, 4 (1982) 168
- [417] Mount, A. R., Muir, R. N., *Dissolution Characteristics of Iron and Stainless Steels in Chloride under Electrochemical Machining Conditions*, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) E57
- [418] Lohrengel, M. M., Rosenkranz, C., *Microelectrochemical surface and product investigations during electrochemical machining (ECM) in NaNO₃*, *Corros. Sci.*, 47 (2005) 785
- [419] Lohrengel, M. M., Rosenkranz, C. *et al.*, *The iron/electrolyte interface at extremely large current densities*, *Microchimica Acta*, 156 (2006) 163
- [420] Schreiber, A., Rosenkranz, C. *et al.*, *Grain-dependent anodic dissolution of iron*, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 7738
- [421] Blau, F., *Über neue organische Metallverbindungen*, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, 19 (1898) 647
- [422] Tilak, B. V., Perkins, R. S. *et al.*, *Impedance and formation characteristics of electrolytically generated silver oxides—I formation and reduction of surface oxides and the role of dissolution processes*, *Electrochim. Acta*, 17 (1972) 1447
- [423] Lăzărescu, V., Radovici, O. *et al.*, *Voltammetric studies on anodic oxidation of silver*, *Electrochim. Acta*, 30 (1985) 1407
- [424] Hampson, N. A., Lee, J. B. *et al.*, *The electrochemistry of oxides of silver—a short review*, *Electrochim. Acta*, 16 (1971) 637
- [425] Hecht, D., Borthen, P. *et al.*, *In situ examination of anodic silver oxide films by EXAFS in the reflection mode*, *J. Electroanal. Chem.*, 381 (1995) 113
- [426] Hecht, D., Borthen, P. *et al.*, *An X-ray absorption fine structure study of the initial stages of the anodic oxidation of silver*, *Surf. Sci.*, 365 (1996) 263
- [427] Briggs, G. W. D., Dugdale, I. *et al.*, *An x-ray diffraction study of the anodic oxidation of Ag in H₂SO₄ solution*, *Electrochim. Acta*, 4 (1961) 55
- [428] Dugdale, I., Fleischmann, M. *et al.*, *The anodic oxidation of silver sulphate to silver oxide at constant potential*, *Electrochim. Acta*, 5 (1961) 229
- [429] Grishina, E. P., Rummyantsev, E. M., *Influence of Sulfuric Acid Concentration on the Anodic Behavior of Silver during Potentiodynamic Polarization*, *Russ. J. Electrochem.*, 37 (2001) 409

- [430] Grishina, E. P., Udalova, A. M. *et al.*, *Anodic Oxidation of Silver Alloys in Concentrated Sulfuric Acid Solutions*, Russ. J. Electrochem., 39 (2003) 903
- [431] Jaya, S., Rao, T. P. *et al.*, *Mono- and multilayer formation studies on silver anodic film formation of silver bromide*, J. Appl. Electrochem., 18 (1988) 459
- [432] Lal, H., Thirsk, H. R. *et al.*, *The anodic polarization of silver in halide solutions. Part II.-Periodic phenomena occurring during polarization*, Trans. Faraday Soc., 47 (1951) 999
- [433] Lal, H., Thirsk, H. R. *et al.*, *A study of the behaviour of polarized electrodes. Part I.-The silver/silver halide system*, Trans. Faraday Soc., 47 (1951) 70
- [434] Bek, R., Shevtsova, O., *Kinetics of silver anodic dissolution in thiosulfate electrolytes*, Russ. J. Electrochem., 47 (2011) 248
- [435] Lesnykh, N., Tutukina, N. *et al.*, *The effect of sulfate and nitrate ions on the passivation and activation of silver in alkaline solutions*, Prot. Met, 44 (2008) 437
- [436] Tarasevich, M. R., Chernysheva, L. S. *et al.*, *Electrooxidation of Silver in the Presence of Some Amino Acids*, Russ. J. Electrochem., 37 (2001) 440
- [437] Bukhtiarov, A. V., Ryazanov, A. I., *Electrochemical dissolution of silver in an alkali solution in the presence of acetate ion*, Elektrokhimiya, 11 (1975) 1665
- [438] El-Ghamry, M. T., Frei, R. W., *Spectrophotometric determination of trace amounts of silver(I)*, Anal. Chem., 40 (1968) 1986
- [439] Budesinsky, B. W., Svec, J., *Photometric determination of silver and mercury with glyoxal dithiosemicarbazone*, Anal. Chim. Acta, 55 (1971) 115
- [440] Sandell, E., Neumayer, J., *Photometric Determination of Traces of Silver*, Anal. Chem., 23 (1951) 1863
- [441] Fortin, E., Weichman, F. L., *Photoconductivity in Ag₂O*, Phys. Status Solidi B, 5 (1964) 515
- [442] Jiang, Z., Huang, S. *et al.*, *Semiconductor properties of Ag₂O film formed on the silver electrode in 1 M NaOH solution*, Electrochim. Acta, 39 (1994) 2465
- [443] Amuse, M. A., Kuchekar, S. R. *et al.*, *Extractive photometric determination of gold(III) with 1-(2',4',6'-trichlorophenyl)-4,4,6-trimethyl-(1H,4H)-2-pyrimidinethiol in presence of tri-iso-octylamine*, Talanta, 32 (1985) 1008
- [444] Pal, A., *Photoinitiated gold sol generation in aqueous Triton X-100 and its analytical application for spectrophotometric determination of gold*, Talanta, 46 (1998) 583

- [445] Lohrengel, M. M., Schultze, J. W., *Electrochemical properties of anodic gold oxide layers—I: Potentiostatic oxide growth and double layer capacity*, *Electrochim. Acta*, 21 (1976) 957
- [446] Shi, H., Asahi, R. *et al.*, *Properties of the gold oxides Au₂O₃ and Au₂O: First-principles investigation*, *Phys. Rev. B*, 75 (2007) 205125
- [447] Lovreček, B., Moslavac, K. *et al.*, *Anodic dissolution and passivation of gold, particularly in presence of chloride*, *Electrochim. Acta*, 26 (1981) 1087
- [448] Gaur, J. N., Schmid, G. M., *Electrochemical behavior of gold in acidic chloride solutions*, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 24 (1970) 279
- [449] Gallego, J. H., Castellano, C. E. *et al.*, *The electrochemistry of gold in acid aqueous solutions containing chloride ions*, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 66 (1975) 207
- [450] Frankenthal, R. P., Siconolfi, D. J., *The Anodic Corrosion of Gold in Concentrated Chloride Solutions*, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 1192
- [451] Cadle, S. H., Bruckenstein, S., *A ring-disk study of the effect of trace chloride ion on the anodic behavior of gold in 0.2 M H₂SO₄*, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 48 (1973) 325
- [452] Podestá, J. J., Piatti, R. C. V. *et al.*, *Periodic current oscillations at the gold/acid aqueous interfaces induced by HCl additions*, *Electrochim. Acta*, 24 (1979) 633
- [453] Nicol, M., *The anodic behaviour of gold*, *Gold Bulletin*, 13 (1980) 46
- [454] Sauthoff, G., *Intermetallics in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, S. 393
- [455] Sauthoff, G., *Intermetallic phases*, *Adv. Mater.*, 1 (1989) 53
- [456] Schulze, G. E. R., *Metallphysik*, Akademie-Verlag, Berlin, 1967
- [457] Sauthoff, G., *Intermetallics*, Wiley-VCH, Weinheim, 1995
- [458] Lyle, J. P., Granger, D. A. *et al.*, *Aluminum Alloys in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, S. 481
- [459] Heiroth, S., Lohrengel, M. M., *Intermetallic Phases in Light Metal Alloys _ Investigations of Localized Corrosion by Micro Techniques*, Full Papers of EUROCORR 2005,
- [460] Andreatta, F., Lohrengel, M. M. *et al.*, *Electrochemical characterisation of aluminium AA7075-T6 and solution heat treated AA7075 using a micro-capillary cell*, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 3239

- [461] Birbilis, N., Buchheit, R. G., *Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys*, J. Electrochem. Soc., 152 (2005) B140
- [462] Buchheit, R. G., *The Electrochemistry of θ (Al₂Cu), S (Al₂CuMg) and T1 (Al₂CuLi) and Localized Corrosion and Environment Assisted Cracking in High Strength Al Alloys*, Material Science Forum, 331 (2000) 1641
- [463] Buchheit, R. G., Grant, R. P. *et al.*, *Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al₂CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3*, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 2621
- [464] Buchheit, R. G., *A Compilation of Corrosion Potentials Reported for Intermetallic Phases in Aluminum Alloys*, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 3994
- [465] Seegmiller, J. C., Bazito, R. C. *et al.*, *Visualization of Cathode Activity for Fe-Rich and Cu-Rich Intermetallic Particles via Cathodic Corrosion from Dioxygen Reduction at Aluminum Alloy 2024-T3*, Electrochem. Solid-State Lett., 7 (2004) B1
- [466] Seegmiller, J. C., Buttry, D. A., *A SECM Study of Heterogeneous Redox Activity at AA2024 Surfaces*, J. Electrochem. Soc., 150 (2003) B413
- [467] Afseth, A., Nordlien, J. H. *et al.*, *Filiform corrosion of binary aluminium model alloys*, Corros. Sci., 44 (2002) 2529
- [468] Andreatta, F., Terryn, H. *et al.*, *Corrosion behaviour of different tempers of AA7075 aluminium alloy*, Electrochim. Acta, 49 (2004) 2851
- [469] Schmidt, W., Stratmann, M., *Scanning kelvinprobe investigations of filiform corrosion on aluminum alloy 2024-t3*, Corros. Sci., 40 (1998) 1441
- [470] Andreatta, F., Terryn, H. *et al.*, *Effect of solution heat treatment on galvanic coupling between intermetallics and matrix in AA7075-T6*, Corros. Sci., 45 (2003) 1733
- [471] Ambat, R., Davenport, A. J. *et al.*, *Effect of iron-containing intermetallic particles on the corrosion behaviour of aluminium*, Corros. Sci., 48 (2006) 3455
- [472] Yasakau, K. A., Zheludkevich, M. L. *et al.*, *Role of intermetallic phases in localized corrosion of AA5083*, Electrochim. Acta, 52 (2007) 7651
- [473] Barbucci, A., Cerisola, G. *et al.*, *Activation of aluminium anodes by the presence of intermetallic compounds*, Electrochim. Acta, 42 (1997) 2369
- [474] Blanc, C., Freulon, A. *et al.*, *Modelling the corrosion behaviour of Al₂CuMg coarse particles in copper-rich aluminium alloys*, Corros. Sci., 48 (2006) 3838

- [475] Vander Kloet, J., Hassel, A. W. *et al.*, *Effect of Pretreatment on the Intermetallics in Aluminum Alloy 2024-T3*, *Z. Phys. Chem.*, 219 (2005) 1505
- [476] Davoodi, A., Pan, J. *et al.*, *The Role of Intermetallic Particles in Localized Corrosion of an Aluminum Alloy Studied by SKPFM and Integrated AFM/SECM*, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) C211
- [477] Bethencourt, M., Botana, F. J. *et al.*, *Behaviour of the alloy AA2017 in aqueous solutions of NaCl. Part I: Corrosion mechanisms*, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 518
- [478] Schneider, M., Yezerska, O. *et al.*, *Anodic oxide formation on AA2024: electrochemical and microstructure investigation*, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 43 (2008) 304
- [479] Mazurkiewicz, B., Piotrowski, A., *The electrochemical behaviour of the Al₂Cu intermetallic compound*, *Corros. Sci.*, 23 (1983) 697
- [480] Strehblow, H. H., Melliar-Smith, C. M. *et al.*, *Examination of Aluminum-Copper Films during the Galvanostatic Formation of Anodic Oxide*, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978) 915
- [481] Habazaki, H., Paez, M. A. *et al.*, *The importance of surface treatment to the anodic oxidation behaviour of Al □ Cu alloys*, *Corros. Sci.*, 38 (1996) 1033
- [482] Páez, M. A., Foong, T. M. *et al.*, *Barrier-type anodic film formation on an Al-3.5 wt% Cu alloy*, *Corros. Sci.*, 38 (1996) 59
- [483] Habazaki, H., Shimizu, K. *et al.*, *Oxidation of copper and mobility of copper ions during anodizing of an Al–1.5 wt.% Cu alloy*, *Surf. Interface Anal.*, 23 (1995) 892
- [484] Son, K. A., Missert, N. *et al.*, *Growth and Oxidation of Thin Film Al₂Cu*, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) B260
- [485] Strehblow, H. H., Doherty, C. J., *Examination of Aluminum Copper Films during Anodic Oxidation*, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978) 30
- [486] Cheng, K. L., *EDTA as Masking Agent in Selective Spectrophotometric Determination of Copper with Triethylenetetramine. An Interpretation of Masking*, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 1392
- [487] Ferreira, S. L. C., Araújo, N. M. L. *et al.*, *Spectrophotometric determination of zinc in copper-base alloys with TAN*, *Microchimica Acta*, 118 (1995) 123
- [488] Susnitzky, D. W., Carter, C. B., *The formation of copper aluminate by solid-state reaction*, *J. Mater. Res.*, 6 (1991) 1958
- [489] Xu, J., Shi, Z. *et al.*, *Corrosion behavior of Cu- Ni- Ag- Al alloy anodes in aluminium electrolysis*, *Tran. Nonferrous Met. Soc. China*, 14 (2004) 397

- [490] Leu, L. C., Norton, D. P. *et al.*, *Optical and dielectric properties of CuAl₂O₄ films synthesized by solid-phase epitaxy*, Thin Solid Films, 515 (2007) 6938
- [491] Ingram, B. J., Mason, T. O. *et al.*, *Electronic structure and small polaron hole transport of copper aluminate*, Phys. Rev. B, 64 (2001) 155114
- [492] Buchheit, R. G., Martinez, M. A. *et al.*, *Evidence for Cu Ion Formation by Dissolution and Dealloying the Al₂CuMg Intermetallic Compound in Rotating Ring-Disk Collection Experiments*, J. Electrochem. Soc., 147 (2000) 119
- [493] Buchheit, R. G., Montes, L. P. *et al.*, *The Electrochemical Characteristics of Bulk-Synthesized Al₂CuMg*, J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 4424
- [494] Lacroix, L., Ressler, L. *et al.*, *Statistical Study of the Corrosion Behavior of Al₂CuMg Intermetallics in AA2024-T351 by SKPFM*, J. Electrochem. Soc., 155 (2008) C8
- [495] Mokaddem, M., Tardelli, J. *et al.*, *Atomic emission spectroelectrochemical investigation of the anodization of AA7050T74 aluminum alloy*, Electrochem. Commun., 13 (2011) 42
- [496] Mokaddem, M., Volovitch, P. *et al.*, *The anodic and cathodic dissolution of Al and Al–Cu–Mg alloy*, Electrochim. Acta, 55 (2010) 3779
- [497] Shao, M., Fu, Y. *et al.*, *A study on pitting corrosion of aluminum alloy 2024-T3 by scanning microreference electrode technique*, Mater. Sci. Eng., A, 344 (2003) 323
- [498] Dimitrov, N., Mann, J. A. *et al.*, *Dealloying of Al₂CuMg in Alkaline Media*, J. Electrochem. Soc., 147 (2000) 3283
- [499] Kendig, M., Jeanjaquet, S. *et al.*, *Electrochemical aspects of dealloyed Al₂CuMg*, Proc. - Electrochem. Soc., 2000-23 (2001) 1
- [500] Kim, J., Lee, K. *et al.*, *Crystal structure and the effect of annealing atmosphere on the dielectric properties of the spinels MgAl₂O₄, NiFe₂O₄ and NiAlFeO₄*, J. Electroceram., 22 (2009) 233
- [501] Bates, J. L., Gamier, J. E., *Electrical Conductivity of MgAl₂O₄ and Y₃Al₅O₁₂*, J. Am. Ceram. Soc., 64 (1981) C
- [502] Sonder, E., *Ionic Transference Numbers and Electrical Conduction in MgAl₂O₄ Spinel*, J. Am. Ceram. Soc., 66 (1983) 50
- [503] Liao, C.-M., Wei, R. P., *Galvanic coupling of model alloys to aluminum — a foundation for understanding particle-induced pitting in aluminum alloys*, Electrochim. Acta, 45 (1999) 881

- [504] Zahavi, J., Zangvil, A. *et al.*, *Structure and Stability of Anodic Films Formed on Aluminum Containing Dispersed Al₃Fe Phase*, J. Electrochem. Soc., 125 (1978) 438
- [505] Grauer, R., Wiedmer, E., *Elektrochemische Untersuchungen an aluminiumreichen intermetallischen Phasen*, Werkstoffe und Korrosion, 31 (1980) 550
- [506] De Graeve, I., Terry, H. *et al.*, *AC-anodising of aluminium: Contribution to electrical and efficiency study*, Electrochim. Acta, 52 (2006) 1127
- [507] Nisancioglu, K., *Electrochemical Behavior of Aluminum-Base Intermetallics Containing Iron*, J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 69
- [508] Nisancioglu, K., *Electrochemical behavior of Al₃Fe intermetallic compound*, Japonais, 43 (1993) 319
- [509] Shimizu, K., Brown, G. M. *et al.*, *Selective oxidation of aluminium and interfacial enrichment of iron during anodic oxide growth on an Al₆Fe phase*, Corros. Sci., 42 (2000) 831
- [510] Shimizu, K., Mitani, T., *Application Example 13: Cross-Sectional Examination of a Porous Anodic Oxide Film Grown on a Heterogeneous Al-Fe Alloy* in K. Shimizu and T. Mitani, *New Horizons of Applied Scanning Electron Microscopy (Springer Series in Surface Sciences)*, 45, Springer Verlag, Berlin, 2010, S. 39-40
- [511] Shimizu, K., Thompson, G. E. *et al.*, *Anodic oxide growth on Al₃Fe particles dispersed in an Al-0.5%Fe alloy*, J. Mater. Sci. Lett., 10 (1991) 709
- [512] Uchida, M., Horiuchi, S., *The structure of approximant [mu]-Al₄Mn interpreted as a modulated crystal*, J. Appl. Crystallogr., 32 (1999) 417
- [513] Kreiner, G., Franzen, H. F., *The crystal structure of λ-Al₄Mn*, J. Alloys Compd., 261 (1997) 83
- [514] Wolny, J., Kokoszka, R. *et al.*, *Activation energies for crystallization of Al₄Mn and Al₄(Cr_{0.5}Fe_{0.5}) quasicrystals*, J. Non-Cryst. Solids, 156–158, Part 2 (1993) 923
- [515] Yu, R. C., Zhang, F. X. *et al.*, *Nucleation of the Al₄Mn alloy during containerless solidification in a drop tube*, J. Appl. Phys., 77 (1995) 4334
- [516] Merino, M. C., Pardo, A. *et al.*, *Influence of chloride ion concentration and temperature on the corrosion of Mg–Al alloys in salt fog*, Corros. Sci., 52 (2010) 1696
- [517] Moffat, T. P., Stafford, G. R. *et al.*, *Pitting corrosion of electrodeposited aluminum-manganese alloys*, J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 2779

- [518] Zhang, J., Zhang, W. *et al.*, *Corrosion behaviors of Zn/Al–Mn alloy composite coatings deposited on magnesium alloy AZ31B (Mg–Al–Zn)*, *Electrochim. Acta*, 55 (2009) 560
- [519] Jackson, P. R. S., Wallwork, G. R., *High temperature oxidation of iron-manganese-aluminum based alloys*, *Oxid. Met.*, 21 (1984) 135
- [520] Crossland, A. C., Thompson, G. E. *et al.*, *Formation of manganese-rich layers during anodizing of Al–Mn alloys*, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 2053
- [521] Strohmeier, B. R., Hercules, D. M., *Surface spectroscopic characterization of manganese/aluminum oxide catalysts*, *The Journal of Physical Chemistry*, 88 (1984) 4922
- [522] Kido, O., Suzuki, H. *et al.*, *Transition temperature to crystal phase of Al₈₆Mn₁₄ quasicrystal ultrafine particles determined by direct observation and characterization of surface oxide layer*, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 25 (2005) 619
- [523] Murray, J., *The Al–Mg (Aluminum–Magnesium) system*, *J. Phase Equilib.*, 3 (1982) 60
- [524] Searles, J., Gouma, P. *et al.*, *Stress corrosion cracking of sensitized AA5083 (Al-4.5Mg-1.0Mn)*, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32 (2001) 2859
- [525] Doig, P., Edington, J. W., *The Influence of Solute Depleted Zones on the Stress-Corrosion Susceptibility of Aged Al-7.2 Mass% Mg and Al-4.4 Mass% Cu Alloys*, *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 339 (1974) 37
- [526] Song, G., Atrens, A. *et al.*, *Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D*, *Corros. Sci.*, 41 (1998) 249
- [527] Spencer, K., Zhang, M. X., *Heat treatment of cold spray coatings to form protective intermetallic layers*, *Scripta Mater.*, 61 (2009) 44
- [528] Liu, M., Schmutz, P. *et al.*, *Electrochemical reactivity, surface composition and corrosion mechanisms of the complex metallic alloy Al₃Mg₂*, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 562
- [529] Liu, M., Zanna, S. *et al.*, *A first quantitative XPS study of the surface films formed, by exposure to water, on Mg and on the Mg–Al intermetallics: Al₃Mg₂ and Mg₁₇Al₁₂*, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 1115
- [530] Khaselev, O., Yahalom, J., *Constant Voltage Anodizing of Mg-Al Alloys in KOH-Al(OH)₃ Solutions*, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 190
- [531] Khaselev, O., Weiss, D. *et al.*, *Anodizing of Pure Magnesium in KOH-Aluminate Solutions under Sparking*, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 1757

- [532] Zhou, X., Thompson, G. e. *et al.*, *Film formation and detachment during anodizing of Al–Mg alloys*, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 1599
- [533] Liu, Y., Skeldon, P. *et al.*, *Anodic film growth on an Al–21at.%Mg alloy*, *Corros. Sci.*, 44 (2002) 1133
- [534] Hsiao, H.-Y., Chung, P. *et al.*, *Baking treatment effect on materials characteristics and electrochemical behavior of anodic film formed on AZ91D magnesium alloy*, *Corros. Sci.*, 49 (2007) 781
- [535] de Noirfontaine, M. N., Baldinozzi, G. *et al.*, *High Temperature Oxidation of the Al3Mg2 Complex Metallic Alloy*, *Oxid. Met.*, 73 (2010) 219
- [536] Hornbogen, E., Eggeler, G. *et al.*, *Werkstoffe - Aufbau und Eigenschaften*, 10. Aufl., Springer Verlag, Berlin, 2011
- [537] Hamelmann, T., Lohrengel, M. M., *Electrochemical investigations of single microparticles*, *Electrochim. Acta*, 47 (2001) 117
- [538] Mora-Mendoza, J. L., Turgoose, S., *Fe₃C influence on the corrosion rate of mild steel in aqueous CO₂ systems under turbulent flow conditions*, *Corros. Sci.*, 44 (2002) 1223
- [539] Tajima, O., Nakao, K. *et al.*, *Behavior of iron carbide (Fe₃C) during corrosion of iron-iron carbide (Fe₃C) alloys*, *Imono*, 48 (1976) 769
- [540] Flis, J., *Effect of carbon on the corrosion of iron in ammonium nitrate solution within a wide potential range*, *Corros. Sci.*, 10 (1970) 745
- [541] Yumoto, H., Nagamine, Y. *et al.*, *Corrosion and stability of cementite films prepared by electron shower*, *Vacuum*, 65 (2002) 527
- [542] Green, J. A. S., Parkins, R. N., *Electrochemical properties of ferrite and cementite in relation to stress corrosion of mild steels in nitrate solutions*, *Corrosion*, 24 (1968) 66
- [543] Shul'ga, A. V., Nikishanov, V. V., *Corrosion-electrochemical properties of carbide phases*, *Zashch. Met.*, 27 (1991) 209
- [544] Staicopolus, D. N., *The Role of Cementite in the Acidic Corrosion of Steel*, *J. Electrochem. Soc.*, 110 (1963) 1121
- [545] Gruner, W., *Electrochemical characterization of solid materials in volume range III. Voltammetric studies on isolated Fe₃C*, *Microchimica Acta*, 88 (1986) 301
- [546] Keller, H., *Electrochemical properties of some carbides with regard to their isolation from the steels*, *Arch. Eisenhuettenwes.*, 45 (1974) 611

- [547] Syugaev, A., Lomaeva, S. *et al.*, *Electrochemical properties of iron silicocarbide and cementite in acidic and neutral environments*, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 45 (2009) 81
- [548] Ujimine, K., Tsutsumi, A., *Electrochemical characteristics of iron carbide as an active material in alkaline batteries*, *J. Power Sources*, 160 (2006) 1431
- [549] Flis, J., Oranowska, H. *et al.*, *An ellipsometric study of surface films grown on iron and iron-carbon alloys in 0.05 M KOH*, *Corros. Sci.*, 30 (1990) 1085
- [550] Odziemkowski, M., Flis, J. *et al.*, *Raman spectral and electrochemical studies of surface film formation on iron and its alloys with carbon in Na₂CO₃/NaHCO₃ solution with reference to stress corrosion cracking*, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 2225
- [551] Fukunaga, H., Maruyama, M. *et al.*, *Effects of Carbon Content and Microstructures on the Current Efficiency in Case of Electrochemical Machining of Fe-C Alloys*, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 30 (1981) 117
- [552] Haisch, T., Mittemeijer, E., *Electrochemical machining: The role of steel microstructure in high-rate anodic dissolution*, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 54 (2002) 38
- [553] Haisch, T., Mittemeijer, E. J. *et al.*, *On the influence of microstructure and carbide content of steels on the electrochemical dissolution process in aqueous NaCl-electrolytes*, *Mater. Corros.*, 53 (2002) 740
- [554] Jeng, M.-C., Doong, J.-L. *et al.*, *The effects of carbon content and microstructure on the metal removal rate in electrochemical machining*, *J. Mater. Process. Technol.*, 38 (1993) 527
- [555] McGeough, J. A., *Some effects of carbon content on the efficiency of electrochemically machined carbon steels and cast iron*, *International Journal of Production Research*, 9 (1971) 311
- [556] Lesch, A., Wittstock, G. *et al.*, *External control of anodic dissolution mechanisms of 100Cr6 in nitrate/chloride mixed electrolytes*, *J. Electrochem. Sci. Eng.*, 1 (2011) 39
- [557] Wagner, T., *High rate electrochemical dissolution of iron-based alloys in NaCl and NaNO₃ electrolytes* (Dissertation, Universität Stuttgart, 2002)
- [558] Walther, B., Schilm, J. *et al.*, *Electrochemical dissolution of hard metal alloys*, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 7732
- [559] Guillaume, C. E., *Recherches sur les aciers au nickel. Dilatations aux températures elevees; resistance electrique*, *CR. Acad. Sci.*, 125 (1897) 235

- [560] van Schilfgaarde, M., Abrikosov, I. A. *et al.*, *Origin of the Invar effect in iron-nickel alloys*, Nature, 400 (1999) 46
- [561] Beck, W., Bockris, J. *et al.*, *Diffusivity and solubility of hydrogen as a function of composition in Fe-Ni alloys*, Metallurgical and Materials Transactions B, 2 (1971) 883
- [562] Boughrara, D., Hamadou, L. *et al.*, *Thin electrolyte layer thickness effect on corrosion behaviour of invar in sulphate solutions*, Corrosion Engineering, Science and Technology, 42 (2007) 207
- [563] Tyurin, A., *On the effect of nickel on the corrosion-electrochemical behavior of iron-nickel alloys*, Prot. Met, 36 (2000) 61
- [564] Martini, E. M. A., Amaral, S. T. *et al.*, *Electrochemical behaviour of Invar in phosphate solutions at pH=6.0*, Corros. Sci., 46 (2004) 2097
- [565] Ponpandian, N., Balaya, P. *et al.*, *Electrical conductivity and dielectric behaviour of nanocrystalline NiFe₂O₄ spinel*, J. Phys.: Condens. Matter, 14 (2002) 3221
- [566] Lee, K. H., Cho, J.-H. *et al.*, *A Study on the Surface Precipitation and the Formation of Oxide Film on Fe-36Ni Invar Alloys* J. Korean Inst. Met. Mater., 31 (1993) 417
- [567] Lee, K. H., Cho, J.-H. *et al.*, *A study on the formation of oxide layers on Fe-36 wt.% Ni Invar Alloy*, J. Korean Inst. Met. Mater., 32 (1994) 1390
- [568] Wandelt, K., Ertl, G., *Electron spectroscopic studies of the oxidation of Fe/Ni alloys*, Surf. Sci., 55 (1976) 403
- [569] Foley, R. T., *Oxidation of Iron-Nickel Alloys*, J. Electrochem. Soc., 109 (1962) 1202
- [570] Goswami, K. N., Staehle, R. W., *Growth kinetics of passive films on Fe, Fe-Ni, Fe-Cr, Fe-Cr-Ni alloys*, Electrochim. Acta, 16 (1971) 1895
- [571] Lohrengel, M. M., Rataj, K. P. *et al.*, *Struktur und Prozesse - die Metalloberfläche beim Electrochemical Machining*, Galvanotechnik, 103 (2012) 260
- [572] Ende, D., Mangold, K.-M., *Impedanzspektroskopie*, Chem. unserer Zeit, 27 (1993) 134
- [573] Walter, G. W., *A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals*, Corros. Sci., 26 (1986) 681

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die Dissertation mit dem Thema

„Mechanismen der anodischen Auflösung von Metallen und Legierungen bei extrem hohen Stromdichten“

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

Es existieren keine vorherigen Promotionsversuche.

Düsseldorf, den 30. April 2012