

**Charakterisierung von elektrochemisch präparierten
Deckschichten auf Vanadium, Eisen-Vanadium- und Eisen-
Chrom-Vanadium-Legierungen mit Röntgenphotoelektronen-
spektroskopie (XPS)**

Inaugural-Dissertation

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

Andreas Drexler
aus Meerbusch

Januar 2006

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

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

| | |
|-----------------------------|---------------------------|
| Referent(in): | Prof. Dr. H.-H. Strehblow |
| Korreferent(in): | Prof. Dr. K. Kleinermanns |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 11.01.2006 |

Für Emily

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

Teilhard de Chardin (1881-1955)
franz. Theologe, Paläontologe und Philosoph

Danksagung

Mein Dank gilt folgenden Personen, ohne deren Hilfe die Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Herrn Prof. Dr. Hans-Henning Strehblow für das interessante Thema, für sein Interesse am Fortgang der Arbeit, die Bereitstellung der erforderlichen Geräte und Sachmittel, die wissenschaftlichen Denkanstöße und für den Freiraum, den er mir bei der Bearbeitung des Themas ließ.

Herrn **Prof. Dr. Karl Kleinermanns** für die freundliche Übernahme der Aufgaben des Zweitgutachters.

Ferner gilt mein Dank der **Deutschen Forschungsgemeinschaft** für die finanzielle Förderung dieser Arbeit im Rahmen des Projektes Str 200/23-1.

Bei den Mitgliedern der **Arbeitsgruppe**, insbesondere **Dipl.-Chem. Petra Keller**, bedanke ich mich für die gemeinsam an der ESCA-Anlage verbrachte Zeit, die vielen Diskussionen und die stete Hilfsbereitschaft. Für die vielen (nicht nur) fachlichen Diskussionen, die schnelle Hilfe, die „Kaffeerunden“ in der Uni und danach danke ich **Dr. Arnd Bressel** und **Dr. Andre Kurowski**.

Mein Dank gilt auch **Dipl.- Ing. Martin Schramm** für die kompetente und schnelle Unterstützung bei elektronischen Problemen der ESCA-Anlage und der Beseitigung messtechnischer Fragen und Zweifel in der Elektrochemie. Für die Unterstützung bei der Anfertigung der SEM Aufnahmen und der EDX Analysen danke ich **Marcel Merkwitz**.

Ich danke nicht zuletzt meinen **Eltern** für die Möglichkeit mein Studium zu absolvieren.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau **Berit** für ihre moralische Unterstützung und das kontinuierliches Verständnis bei fehlender Zeit.

Der Dank, den ich meiner Tochter **Emily** schulde, dass sie mich nach langen Arbeitstagen mit einem Lächeln empfangen hat, ist nicht in Worte zu kleiden. Ihr Lachen ist für mich Motivation genug.

Auszüge dieser Arbeit sind an folgenden Stellen veröffentlicht worden:

Vorträge

- A. Drexler, H.-H. Strehblow: „Passivity of V and Fe₉₀V₁₀ in alkaline media“ *4th Kurt Schwabe Corrosion Symposium*, Espoo, Finnland (2004)
- A. Drexler, H.-H. Strehblow: „Passivity of Fe₉₀V₁₀ and Fe₇₅Cr₁₅V₁₀ in alkaline media“, *Passivity-9 - 9th International Symposium on the Passivation of Metals and Semiconductors and the Properties of Thin Oxide Layers*, Paris, Frankreich (2005)
- A. Drexler, H.-H. Strehblow: „Passivity of Fe₉₀V₁₀ and Fe₇₅Cr₁₅V₁₀ in alkaline media“, *Institute of Physical Chemistry - Polish academy of science*, Warschau, Polen (2005)

Poster

- A. Drexler, H.-H. Strehblow: „*Passivität von Fe₉₀V₁₀ in alkalischer Lösung*“, 79. AGEF Symposium, Düsseldorf, Deutschland, 2004

Tagungsbände

- A. Drexler, H.-H. Strehblow: „Passivity of Vanadium and Fe₉₀V₁₀ in alkaline media“ *4th Kurt Schwabe Corrosion Symposium*, Proceedings, Espoo, Finnland (2004)
- A. Drexler, H.-H. Strehblow: „Passivity of Fe₉₀V₁₀ and Fe₇₅Cr₁₅V₁₀ in alkaline media“, *Passivity-9 - 9th International Symposium on the Passivation of Metals and Semiconductors and the Properties of Thin Oxide Layers*, Proceedings, Paris, Frankreich (2005)

Inhalt

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Einleitung..... | 1 |
| 2 | Theoretische Grundlagen..... | 4 |
| 2.1 | Grundlagen der röntgeninduzierten Photoelektronenspektroskopie... 4 | |
| 2.1.1 | Prinzip | 4 |
| 2.1.2 | Informationstiefe..... | 8 |
| 2.1.3 | Chemische Verschiebung | 9 |
| 2.1.4 | Quantifizierung und Schichtdickenberechnung | 10 |
| 2.1.5 | Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie | 12 |
| 2.2 | Grundlagen der Rasterelektronenmikroskopie..... | 13 |
| 2.3 | Grundlagen der energiedispersiven Röntgenanalyse | 15 |
| 2.4 | Elektrochemische Deckschichtbildung | 16 |
| 2.4.1 | Passivität | 16 |
| 2.4.2 | Anodische Deckschichtbildung und Hochfeldmodell | 21 |
| 2.4.3 | Thermodynamische Betrachtungen..... | 23 |
| 2.5 | Kristallographische Daten, physikalische und chemische Eigenschaften | 31 |
| 2.5.1 | Vanadium | 31 |
| 2.5.2 | Vanadiumoxide | 34 |
| 2.5.3 | Eisen..... | 37 |
| 2.5.4 | Eisenoxide | 40 |
| 2.5.5 | Eisenhydroxide. | 41 |
| 2.5.6 | Chrom..... | 42 |
| 2.5.7 | Chromoxide | 43 |
| 2.5.8 | System Fe-V | 45 |
| 2.5.9 | System Fe-Cr-V | 45 |
| 3 | Experimenteller Teil..... | 47 |
| 3.1 | Elektrodenmaterialien..... | 47 |
| 3.2 | Elektrochemische Untersuchungen..... | 50 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 3.2.1 | Probenpräparation..... | 50 |
| 3.2.2 | Elektrochemische Versuchsanordnung..... | 51 |
| 3.3 | Oberflächenanalytik | 53 |
| 3.3.1 | Aufbau des Ultrahochvakuum-Spektrometers..... | 53 |
| 3.3.2 | Sputtertiefenprofilierung..... | 55 |
| 3.3.3 | Probenpräparation..... | 57 |
| 3.4 | Aufnahme und Auswertung der XPS-Signale | 58 |
| 3.4.1 | Aufnahme der XP-Spektren | 58 |
| 3.4.2 | Quantifizierung der Intensitäten durch Standardspektren | 60 |
| 3.4.3 | Standarderstellung | 61 |
| 3.4.4 | Methoden der Schichtdickenbestimmung | 69 |
| 4 | Untersuchungen zu den reinen Elementen | 72 |
| 4.1 | Elektrochemisches Verhalten von Vanadium..... | 72 |
| 4.1.1 | Alkalische Medien (pH 13.0 und 9.3)..... | 72 |
| 4.1.2 | Saure Medien (pH 5.5 und pH 0.3) | 76 |
| 4.2 | XPS-Untersuchungen von Vanadium | 78 |
| 4.2.1 | Untersuchungen in 1.0 M NaOH (pH 13.9)..... | 78 |
| 4.2.2 | Untersuchungen in Phthalatpuffer (pH 5.5) | 83 |
| 4.3 | Elektrochemisches Verhalten von Eisen..... | 86 |
| 4.3.1 | Alkalische Medien (pH 13.9 und pH 9.3)..... | 86 |
| 4.3.2 | Saure Medien (pH 5.5 und pH 0.3) | 89 |
| 5 | Untersuchungen zu den binären Fe-V-Legierungen | 92 |
| 5.1 | Elektrochemische Untersuchungen..... | 92 |
| 5.1.1 | Alkalische Medien (pH 13.9 und pH 9.3)..... | 92 |
| 5.1.2 | Saure Medien (pH 5.5 und pH 0.3) | 97 |
| 5.2 | XPS-Untersuchungen von Fe ₉₀ V ₁₀ in 1.0 M NaOH..... | 103 |
| 5.2.1 | Potentialabhängigkeit der Schichtbildung | 103 |
| 5.2.2 | Winkelabhängige Studien..... | 108 |
| 5.2.3 | Potentialabhängigkeit der Schichtdicke | 111 |
| 5.2.4 | Schichtaufbau bei tiefen und hohen Potentialen..... | 116 |
| 5.2.5 | Entwicklung eines Modellbildes..... | 119 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 5.2.6 | Zeitabhängigkeit der Schichtbildung in 1.0 M NaOH | 120 |
| 5.3 | XPS-Untersuchungen von Fe90V10 in Phthalatpuffer (pH 5.5)..... | 126 |
| 5.3.1 | Potentialabhängigkeit der Schichtbildung | 126 |
| 5.3.2 | Winkelabhängige Studien..... | 130 |
| 5.3.3 | Potentialabhängigkeit der Schichtdicke | 132 |
| 5.3.4 | Schichtaufbau bei hohen und tiefen Potentialen..... | 133 |
| 5.3.5 | Entwicklung eines Modelbildes | 138 |
| 6 | Untersuchungen zur ternären Fe-Cr-V-Legierung..... | 140 |
| 6.1 | Elektrochemische Untersuchungen..... | 140 |
| 6.2 | XPS Untersuchungen in 1.0 M NaOH (pH 13.9)..... | 142 |
| 6.2.1 | Potentialabhängigkeit der Schichtbildung | 142 |
| 6.2.2 | Potentialabhängigkeit der Schichtdicke | 144 |
| 6.2.3 | Schichtaufbau in verschiedenen Potentialbereichen..... | 147 |
| 6.2.4 | Entwicklung eines Modellbildes | 152 |
| 7 | Zusammenfassung der Ergebnisse | 156 |
| 8 | Literaturverzeichnis | 160 |
| 9 | Anhang | 163 |
| 9.1 | Abbildungsverzeichnis | 163 |
| 9.2 | Tabellenverzeichnis..... | 168 |

1 Einleitung

Das 1801 von Manuel del Rio in Mexiko entdeckte Vanadium wird bereits seit Anfang des letzten Jahrhunderts großtechnisch verwendet. Der erste Vanadiumstahl wurde 1903 in England hergestellt und schon 1905 setzte Henry Ford bei der Automobilproduktion Vanadiumstähle ein. Die Stahlindustrie ist mit 85 % auch heute der größte Abnehmer der weltweit rund 35.000 Tonnen vanadiumhaltiger Rohmaterialien, die pro Jahr produziert werden (Stand: 1993, [Sto93]). Die restlichen 15 % verteilen sich auf die Nichteisen Metallurgie (9 %), die chemische Industrie (4 %) und sonstige Verbraucher (2 %). Bei den Nichteisenlegierungen handelt es sich in der Regel um Titanlegierungen und Nickelbasis-Superlegierungen für die Raumfahrtindustrie. Reines Vanadium hat nur geringe technische Bedeutung. Eingesetzt wird vor allem das Ferrovandium als Legierungszusatz für Stähle: Baustähle enthalten $< 0,2$ %, Werkzeugstähle bis 0,5 % und Schnelldrehstähle bis 5,0 % Vanadium. Es erhöht durch die Bildung von Carbiden und Nitriden die Festigkeit und Zähigkeit der Stähle.

Obwohl Vanadium in großtechnischem Maßstab eingesetzt wird, sind Studien über die Passivität von Vanadium in wässrigen Elektrolyten nur vereinzelt vorhanden. R. Kammel [Kam70] hat Passivität von Vanadium im pH Bereich von 5 bis 6 festgestellt, konnte jedoch kein Modell für einen Schichtaufbau liefern, da die Ergebnisse auf reinen elektrochemischen Untersuchungen beruhen. S. Hornkjol [Hor91] stellte fest, dass Vanadium in sauren Elektrolyten anodisch in Lösung geht. Lediglich bei pH-Werten > 4 und der Zugabe von Barium-Ionen zeigt Vanadium passives Verhalten. Eine Untersuchung der sich bildenden Schicht mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie liefert keinen Schichtaufbau, sondern lediglich den Nachweis von Barium in der Schicht. Ein Tiefenprofil der Schicht wurde nicht angefertigt.

Das Auflösungsverhalten in Salzsäure und Perchlorsäure war von Armstrong und Henderson [Arm70] untersucht worden. Sie erkannten, dass die Auflösung von Vanadium als V(IV) vom pH Wert und den Anionen unabhängig

ist. Ein Passivbereich wurde nicht nachgewiesen. Eine weitere Studie zum elektrochemischen Verhalten von Vanadium führten Al-Kharafi und Badawy [Alk97] durch. Sie untersuchten den Einfluss von Sauerstoff im Elektrolyten auf das Korrosionsverhalten von Vanadium. Im Ergebnis konnte kein Einfluss von im Elektrolyten gelösten Sauerstoff in sauren Lösungen auf das Korrosionsverhalten nachgewiesen werden. Bei alkalischen pH-Werten ist die Elektrode mit einem Oxidfilm überzogen. Al-Kharafi ging von einem nichtstöchiometrischen Oxidfilm aus. Für ein Modell der Passivschicht bezüglich ihrer Zusammensetzung und Schichtdicke konnte er keinen direkten analytischen Beweis liefern, da die Untersuchungen ausschließlich auf elektrochemischen Messungen beruhen. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchungen sind, dass Vanadium in saurer Lösung bei Zugabe von Bariumionen bzw. bei pH Werten um 5,5 sowie in alkalischer Lösung eine Passivschicht ausbildet. Insgesamt ist festzuhalten, dass es noch kein eindeutig belegtes Modell zur Passivschichtbildung des Vanadiums gibt.

Auch zum elektrochemischen Verhalten von reinen Eisen-Vanadium Legierungen sind bisher keine grundlegenden Studien durchgeführt worden. Von Rajalakshmi [Raj01] existiert eine elektrochemische Untersuchung einer Legierung aus ZrCrFeCoV die den Einsatz dieser Legierung als Elektrode in einem Ni-MH-Akkumulator beschreibt. Hubschmid [Hub95] hat Passivfilme auf Fe₂₅Cr₆V mittels XPS und AES studiert. Ziel war, den Einfluss des dritten Legierungspartners (u.a. Vanadium) auf die Passivschicht im Vergleich zur reinen Eisen-Chrom Legierung zu ermitteln. Als Ergebnis ließ sich feststellen, dass Vanadium, wie auch die anderen untersuchten Elemente (Mo, Si, Nb), in der Passivschicht detektiert und das Verhalten gegenüber Lochkorrosion in sulfat- und chloridhaltigen Lösungen verbessert wurde.

Aus dieser Übersicht ist zu erkennen, dass grundlegende Untersuchungen zur Passivität und Aufbau und Struktur von elektrochemisch erzeugten Oxidschichten auf Eisen-Vanadium-Legierungen bislang nicht vorhanden sind, obwohl solche systematischen Untersuchungen eine wichtige Ergänzung hinsichtlich ihrer technischen Anwendungsgebiete liefern könnten.

Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zum Verständnis des passiven Vanadiums bezüglich des Aufbaus, den Eigenschaften und des Wachstums von Oxidschichten zu erbringen. Die elektrochemischen und oberflächenanalytischen Untersuchungen zweier binärer Vanadium-Eisen-Legierungen (Fe₉₀V₁₀, Fe₈V₉₂) und einer ternären Vanadium-Eisen-Chrom-Legierung (Fe₇₅Cr₁₅V₁₀) in verschiedenen pH-Bereichen sollen in der Entwicklung einer Modellvorstellung zur Deckschichtbildung münden. Auf der Grundlage der Deckschichteigenschaften des Vanadiums, der binären und der ternären Legierungen sollen Aussagen zum Einfluss des Vanadiums auf die Korrosionsschutzwirkung getroffen werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Grundlagen der röntgeninduzierten Photoelektronenspektroskopie

2.1.1 Prinzip

Bei der röntgeninduzierten Photoelektronenspektroskopie XPS (engl. x-ray photoelectron spectroscopy) handelt es sich um eine Methode mit einer hohen Oberflächensensitivität. Ihre maximale Informationstiefe liegt bei 9 nm. Des Weiteren zeichnet sich die XP-Spektroskopie vor allem durch die sehr gute Quantifizierbarkeit und die Möglichkeit aus, Aussagen über die Bindungszustände der nachgewiesenen Elemente zu treffen. Nachteilig ist die relativ geringe laterale Auflösung. Durch Blenden und Linsensysteme, welche den Zugang zum Analysator nur Photoelektronen aus bestimmten Probenbereichen erlaubt, ist es möglich die laterale Auflösung auf $150\ \mu\text{m}$ zu reduzieren (sog. „small area mode“).

Für die Untersuchung muss die Probe zunächst ins Ultrahochvakuum ($p \leq 10^{-9}$ mbar) überführt werden. Dies bedingt die Stabilität der Probe gegenüber den geringen Drücken, was bei den in dieser Arbeit untersuchten Deckschichten gegeben ist. Die Probe wird nach Ausrichtung in die Messposition großflächig mit monochromatischer Röntgenstrahlung angeregt. In der Praxis haben sich Magnesium und Aluminium als Röntgenanoden bewährt. Die bei der Erzeugung der Röntgenstrahlung ebenfalls auftretende Bremsstrahlung bewirkt einen Untergrund, der dafür sorgt, dass die Basislinie in den XP-Spektren nicht ganz auf Null abfällt.

Die eingestrahlenen Röntgenquanten sind energiereich genug, um kernnahe Elektronen aus den Atomverbänden des Festkörpers herauszuschlagen. Diese Photoelektronen können nach dem Austritt bezüglich ihrer kinetischen Energie und ihrer Anzahl im Spektrometer detektiert werden. Der Emissionsprozess kann formal mit halbempirischem Dreistufenmodell nach Berglund [Ber64] beschrieben werden. Im Rahmen dieses Modells wird die

Photoemission als sequentielle Abfolge der folgenden Teilprozesse beschrieben:

1. Absorption eines Röntgenquants und Anregung eines Photoelektrons
2. Transport des Photoelektrons zur Oberfläche
3. Überwindung der Austrittsarbeit und Übergang des Photoelektrons ins Vakuum

Die beiden ersten Schritte sind bei der quantitativen Auswertung der Signale von großer Bedeutung. Die Abschwächung der Photoelektronen durch inelastische Streuprozesse auf dem Weg zur Oberfläche, in Anhängigkeit von der kinetischen Energie und der Matrix, bedingt im Wesentlichen die Oberflächensensitivität der Methode. Schließlich können nur Elektronen die Probe verlassen, die eine Mindestenergie entsprechend der Austrittsarbeit der Probe haben.

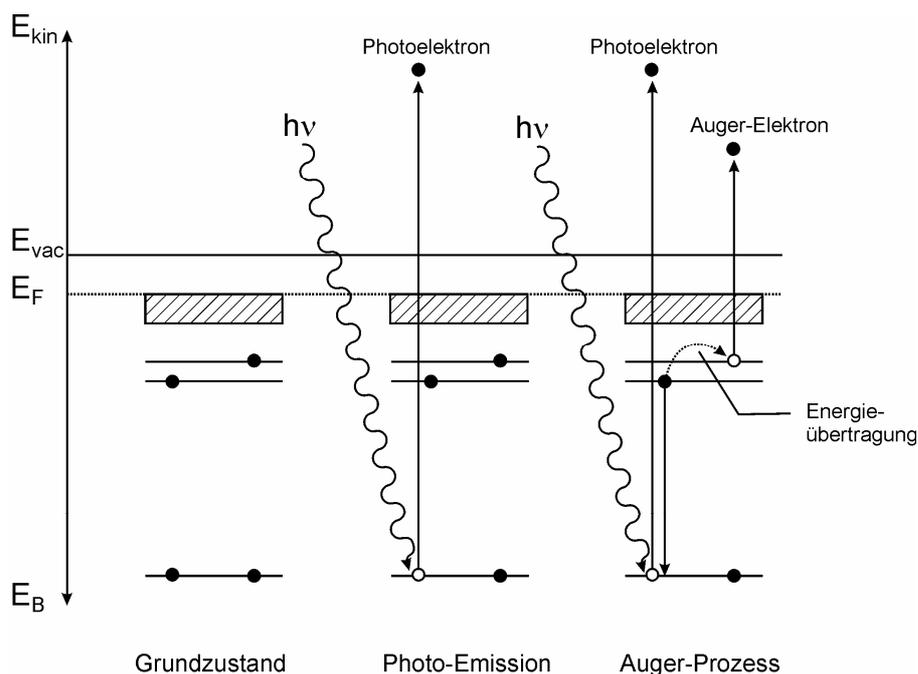


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Elektronenemission durch Anregung mit Röntgenstrahlung

Als zusätzlicher Prozess zum XPS Prozess tritt der Auger-Effekt auf. Wird ein kernnahes Elektron aus dem Atomverband herausgelöst, so hinterlässt das ausgetretene Elektron ein Loch, das durch ein energetisch höher liegendes Elektron besetzt wird. Die hierbei frei werdende Energie kann durch innere

Stöße auf ein weiteres Elektron übertragen werden, dessen Energie dann ausreicht den Atomverband zu verlassen. Ein solcher Übergang wird als strahlungsloser Übergang, das emittierte Elektron als Auger-Elektron bezeichnet (Abbildung 2-1).

Die Photoelektronen müssen zum Austritt aus der Probe sowohl die Bindungsenergie E_B^P bezogen auf das Fermi-niveau E^F der Probe als auch die Probenaustrittsarbeit Φ^P überwinden (Abbildung 2-2). Sie besitzen dann die kinetische Energie E_{kin}^P bezogen auf die Probe. Mit dem Spektrometer wird jedoch die kinetische Energie der Photoelektronen bezogen auf den Analysator E_{kin}^A bestimmt. Aus diesem Grund sind die Probe und der Analysator leitend verbunden. Unter der Annahme, dass keine Bremsspannung von außen aufgeprägt ist, ist für beide das Fermi-niveau gleich. Die kinetischen Energien der Photoelektronen bezogen auf Probe bzw. Analysator unterscheiden sich als nur in der Differenz der Austrittsarbeiten von Probe und Analysator $\Phi^P - \Phi^A$. Die konstante Analysatoraustrittsarbeit wird von der Datenerfassungssoftware korrigiert, so dass E_{kin}^A direkt in die Bindungsenergie der Elektronen E_B^F umgerechnet werden kann.

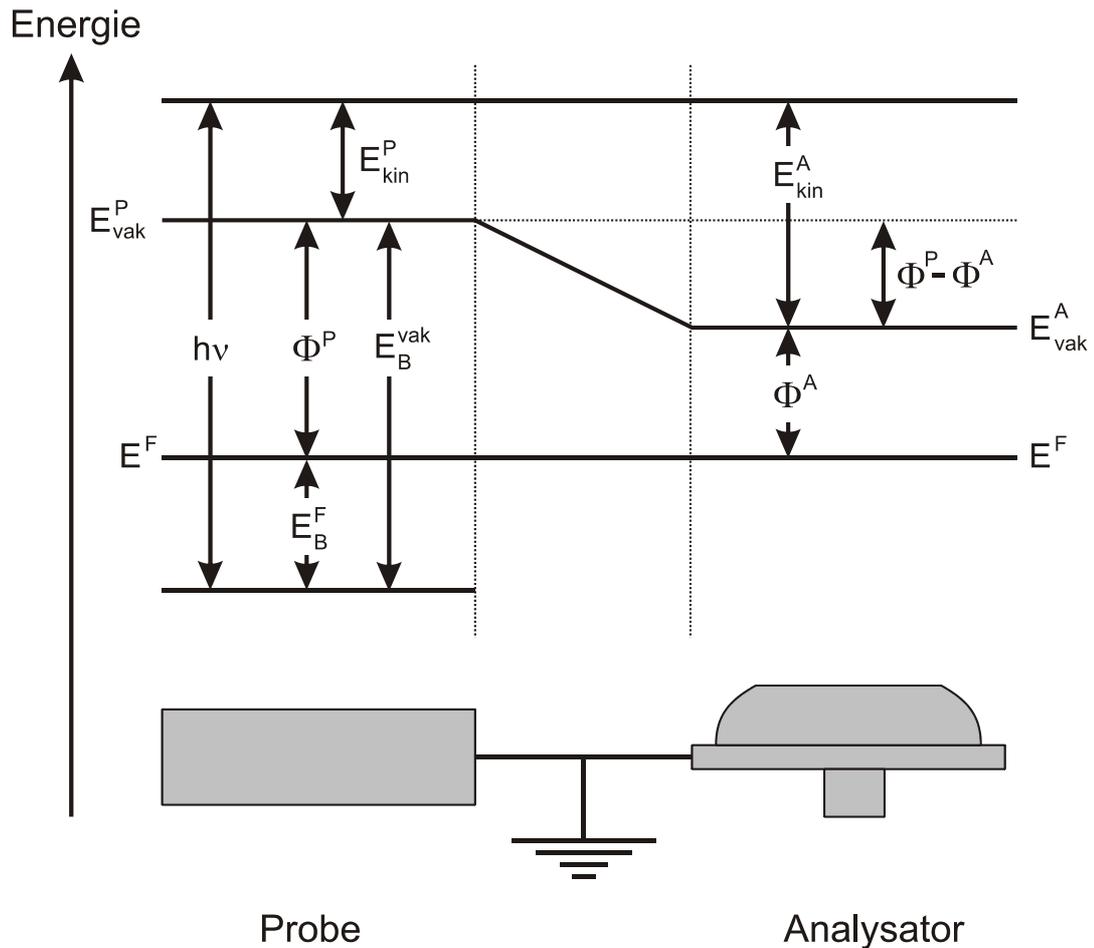
Die Kernaussage aus Abbildung 2-2 lässt sich auch in Form der folgenden Gleichungen ausdrücken:

$$h\nu = E_B^F + \Phi^P + E_{kin}^P \quad \text{Gleichung 2-1}$$

$$h\nu = E_B^F + \Phi^A + E_{kin}^A \quad \text{Gleichung 2-2}$$

Daraus ergibt sich für die Umrechnung der gemessenen kinetischen Energien E_{kin}^A in die Bindungsenergien E_B^F folgender Zusammenhang:

$$E_B^F = h\nu - \Phi^A + E_{kin}^A \quad \text{Gleichung 2-3}$$



- $h\nu$ Energie des eingestrahnten Röntgenquants
- E^F über Masse angegliche Fermi-niveaus von Probe und Analysator
- E_{kin}^A, E_{kin}^P kinetische Energie des ausgelösten Elektrons bezogen auf das Vakuumniveau des Analysators, der Probe
- E_{vak}^A Vakuumniveau des Analysators
- E_{vak}^P Vakuumniveau der Probe
- E_B^F Bindungsenergie des ausgelösten Elektrons bezogen auf das Fermi-niveau
- E_B^{vak} Bindungsenergie des ausgelösten Elektrons bezogen auf das Vakuumniveau der Probe (Ionisierungsenergie)
- Φ_A, Φ_P Austrittsarbeit des Analysators, der Probe

Abbildung 2-2: Schematisches Energiediagramm zur Anregung und Detektion von Photoelektronen

2.1.2 Informationstiefe

Die Informationstiefe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie begründet sich nicht in der Eindringtiefe der Röntgenstrahlung; diese bewirkt eine Anregung bis zu mehreren μm in der Probe. Die um ein vielfaches geringere Informationstiefe von einigen nm wird durch die Ausdringtiefe der Photoelektronen hervorgerufen. Die maximale Ausdringtiefe beträgt für 95% der Photoelektronen in etwa das Dreifache der mittleren freien Weglänge λ und ist eine Funktion der kinetischen Elektronenergie. Seah und Dench fanden für die Beschreibung der mittleren freien Weglänge λ folgende Gleichungen [SEA79].

$$\lambda_i = \frac{A_i}{E_{kin}^2} + B_j \sqrt{E_{kin}} \quad \text{Gleichung 2-4}$$

A_i und B_j sind empirische Konstanten die in Tabelle 2-1 für anorganische Substanzen und Elemente angegeben sind.

Tabelle 2-1: Empirische Faktoren zur Berechnung der mittleren freien Weglänge [SEA79]

| | Elemente | anorganische Verbindungen |
|-------|-----------------|----------------------------------|
| A_j | 143 | 641 |
| B_j | 0.054 | 0.096 |

Somit ergeben sich für die in dieser Arbeit hauptsächlich benutzten Signale folgende Werte:

Tabelle 2-2: Mittlere freie Weglängen der Photoelektronen berechnet nach Gleichung 2-4

| Vanadium [λ / nm] | | | Eisen [λ / nm] | | | Chrom [λ / nm] | | |
|---|--------------------|-------------------------------|--|--------|---------|--|---------------------|--------------------------------|
| Metall | V(OH) ₃ | V ₂ O ₃ | Metall | Fe(II) | Fe(III) | Metall | Cr(OH) ₃ | Cr ₂ O ₃ |
| 1,470 | 2,612 | 2,609 | 1,263 | 2,242 | 2,239 | 1,408 | 2,499 | 2,498 |

Diese Gleichungen führen zu der häufig als „Universalkurve“ bezeichneten Auftragung der mittleren freien Weglänge der Elektronen gegen ihre kinetische Energie.

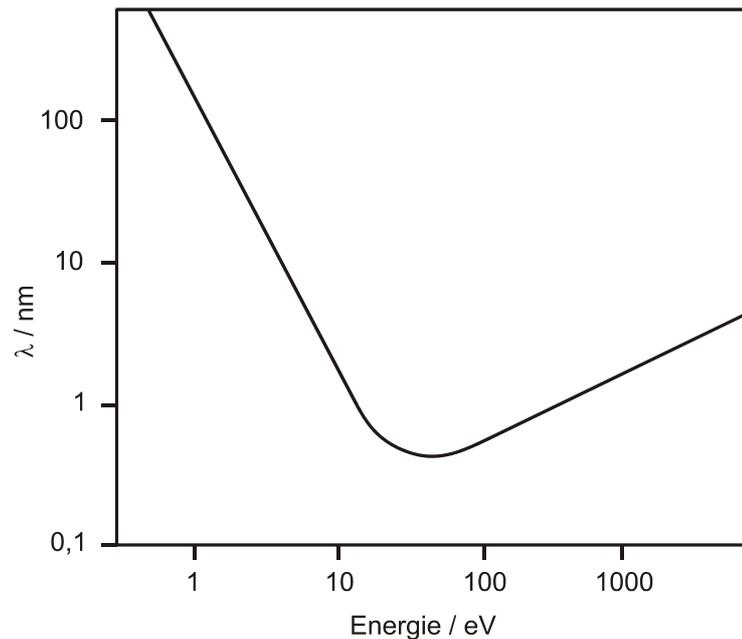


Abbildung 2-3: Freie Weglänge von Elektronen in Elementen in Abhängigkeit von der Energie nach Seah und Dench [Sea79]

Im Bereich von 10 eV bis ca. 1100 eV haben Elektronen eine relative Reichweite von ungefähr $1 \text{ nm} < \lambda < 3 \text{ nm}$, d.h. Photoelektronen mit diesen kinetischen Energien stammen hauptsächlich aus den obersten Schichten der Probe.

2.1.3 Chemische Verschiebung

Die nachstehende Abbildung 2-4 zeigt ein Übersichtsspektrum der ternären Legierung Fe75Cr15V10.

Im Übersichtsspektrum sind die Bindungsverhältnisse schwierig zu ermitteln, weil die energetische Auflösung hier zu gering ist. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wählt man anhand des Übersichtsspektrums die zu vermessenden Einzelregionen aus.

Informationen, besonders über die Oxidationszahl bzw. die Valenz der detektierten Elemente und somit über deren chemischer Umgebung, erhält man aus der chemischen Verschiebung. Bei Verbindungen von Elementen unterschiedlicher Elektronegativität (z.B. Metallen mit Sauerstoff) sind die Bindungselektronen stärker zum elektronegativeren Bindungspartner verschoben. Dies führt zu einer Kontraktion der kernnahen Orbitale des elektropositiveren Bindungspartners, um die Elektronendichte am Kern zu

erhöhen und damit die positive Ladung zu kompensieren. Diese Elektronen sind jetzt stärker gebunden und erscheinen im Spektrum zu höherer Bindungsenergien respektive niedrigeren kinetischen Energien verschoben. Der gleiche Effekt wird durch nicht kompensierte positive Ladung bei höheren Oxidationsstufen hervorgerufen. Auch hier erscheinen die höher valenten Spezies bei höheren Bindungsenergien bzw. geringeren kinetischen Energien.

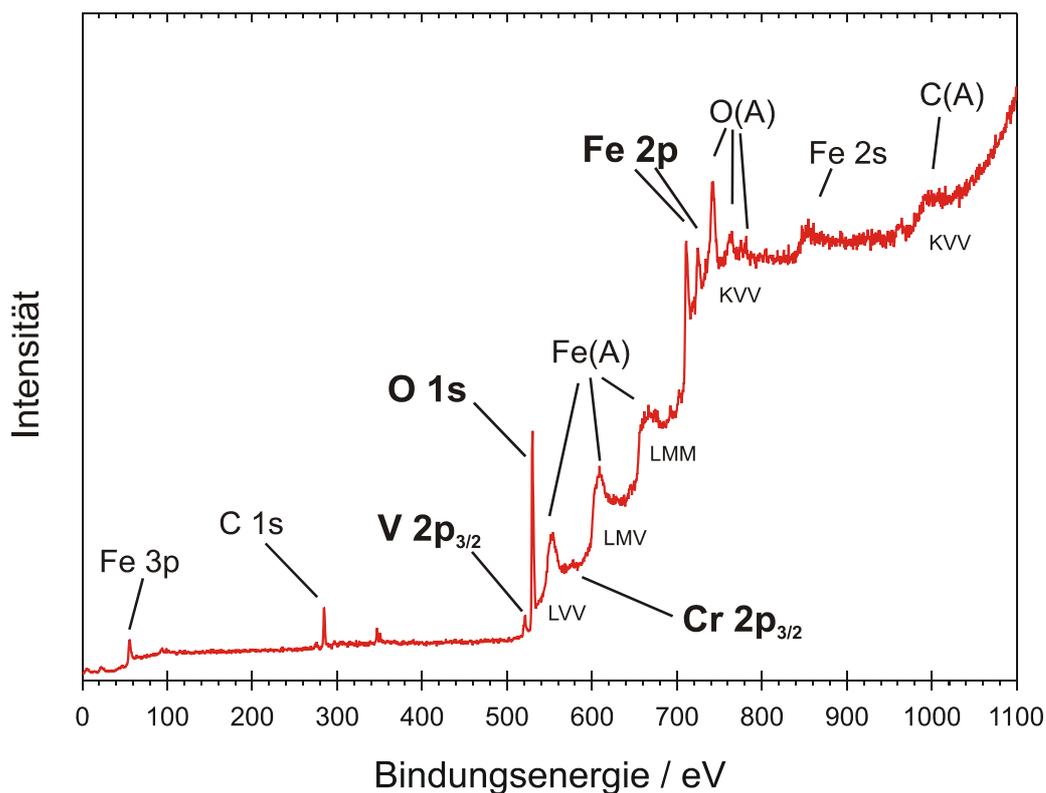


Abbildung 2-4: XPS Übersichtsspektrum von Fe₇₅Cr₁₅V₁₀ passiviert in 1.0 M NaOH (pH 13.9, E = 0,80 V, t = 300 s)

Ein weiterer Effekt, der hauptsächlich bei schlecht leitenden Proben und Isolatoren auftritt, ist die Aufladung. Wenn durch Photoionisation die Ladung der Probe erhöht wird und es keinen Ausgleich über die Erdung des Spektrometers gibt, lädt sich die Probe mit der Zeit positiv auf. Dies führt ebenfalls zu einer Verschiebung des Signals zu höheren Bindungsenergien.

2.1.4 Quantifizierung und Schichtdickenberechnung

Die Intensität der XP Signale hängt von vielen Faktoren ab. So gilt für die Intensität eines Signals, die direkt aus der Anzahl detektierter Elektronen für

die betreffende kinetische Energie $E_{\text{kin}}^{\text{A}}$ ermittelt wird, der in Gleichung 2-5 gegebene allgemeine funktionelle Zusammenhang:

$$I = \int K \cdot T \cdot \sigma \cdot N(z) \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cdot \cos(\Theta)}\right) dz \quad \text{Gleichung 2-5}$$

mit K = Gerätekonstante
 T = Transmissionsfunktion
 σ = Photoionisationsquerschnitt
 $N(z)$ = Verteilung des Elements in der Tiefe z
 λ = mittlere freie Weglänge
 Θ = Emissionswinkel zur Oberflächennormalen

Dabei enthält die Gerätekonstante K alle anlagenspezifischen Parameter wie die geometrische Anordnung der Bauteile und die Leistung der Röntgenröhre sowie des Detektorsystems. T ist die energieabhängige Transmissionsfunktion des Detektors. Im Falle des für diese Arbeit verwendeten Concentric-Hemisphericalsector-Analyser (CHA) ist sie proportional zu $\sqrt{E_{\text{kin}}^{\text{A}}}$. Die gesuchte Größe $N(z)$ ist nach Gleichung 2-5 direkt proportional zur gemessenen Intensität.

Durch inelastische Streuverluste der austretenden Elektronen entsteht ein Untergrundrauschen, welches von den eigentlichen spezifischen elastischen Effekten (Photoemission, Auger-Effekt) separiert werden muss. Das gebräuchlichste Verfahren zur Korrektur des Untergrundes ist von Shirley [Shi72] entwickelt worden und findet auch in dieser Arbeit Verwendung.

Die Empfindlichkeit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist für verschiedenen Elemente bzw. verschiedenen Prozesse unterschiedlich. Um eine quantitative Aussage treffen zu können, müssen die Empfindlichkeitsfaktoren der jeweiligen Elemente berücksichtigt werden. Die Photoionisationsquerschnitte ("cross sections") nach Scofield [Sco76] beschreiben die Wahrscheinlichkeit mit der ein Photoelektron ausgelöst wird. Die Photoionisationsquerschnitte sind auf das 1s-Signal des Kohlenstoffs normiert.

Die Integration von Gleichung 2-5 ergibt für eine homogene Probe:

$$I_{\infty} = K \cdot T \cdot \sigma \cdot N \cdot \lambda \cdot \cos(\Theta) \quad \text{Gleichung 2-6}$$

Wird auf eine homogene Probe eine Deckschicht aufgebracht, so werden die Signale des Substrats durch die Deckschicht in Abhängigkeit von der Schichtdicke d geschwächt. In Gegensatz dazu nehmen die Intensitäten der Deckschichtsignale entsprechend ihrer Dicke zu. Allgemein lässt sich für ein Mehrschichtsystem, das aus m Einzelschichten besteht, der folgende Zusammenhang aufstellen:

$$I_n = I_n^0 \cdot A_1 \cdot A_2 \cdot A_3 \cdot \dots \cdot A_{n-1} \quad \text{mit } 1 \leq n \leq m \quad \text{Gleichung 2-7}$$

Hierbei sind I_n^0 und der Abschwächungsterm A_i gegeben durch

$$I_n^0 = K \cdot T_n \cdot \sigma_n \cdot N_n \cdot \lambda_n \cdot \cos \Theta \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{d_n}{\lambda_n \cdot \cos \Theta}\right) \right] \quad \text{Gleichung 2-8}$$

$$A_i = \exp\left(-\frac{d_i}{\lambda_{n,i} \cdot \cos \Theta}\right) \quad \text{Gleichung 2-9}$$

Anhand der Abschwächung des XPS Signal durch übereinander liegende Schichten lässt sich die Schichtdicke zerstörungsfrei bestimmen. Wenn die Intensitätsverhältnisse der metallischen und oxidischen Spezies gebildet werden, erhält man einen Satz von Gleichungen aus denen die einzelnen Atomdichten berechnet werden können. Die allgemeine Form eines derartigen Intensitätsverhältnisses lautet nach T. A. Carlson [Car82]:

$$\frac{I_{Me}}{I_{Ox}} = \frac{K_{Me} \cdot \sigma_{Me} \cdot N_{Me} \cdot \lambda_{Me}}{K_{Me} \cdot \sigma_{Me} \cdot N_{Ox} \cdot \lambda_{Ox}} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{d}{\lambda_{Ox} \cdot \cos \Theta}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{Ox} \cdot \cos \Theta}\right)} \quad \text{Gleichung 2-10}$$

2.1.5 Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie

Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie AR-XPS (engl. angular resolved XPS) ist ein Verfahren, mit dem die Oberflächensensitivität der XP-Spektroskopie erhöht werden kann. Durch Variation des Winkels Θ zwischen

der Probenormalen und der Austrittsrichtung der Photoelektronen wird der Weg der Elektronen durch das Material verändert und damit auch die Schichtdickenerfassung d variiert. Die folgende Abbildung verdeutlicht die Zusammenhänge:

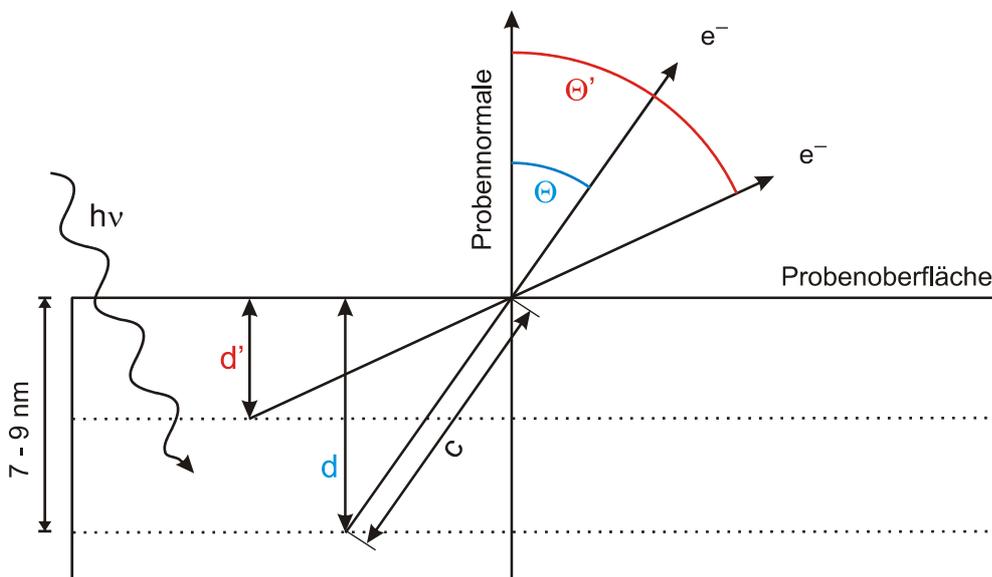


Abbildung 2-5: Verringerung der Schichtdickenerfassung zur Variation des Winkels α

Nach Abbildung 2-5 ergibt sich für die Schichtdickenerfassung d ein einfacher geometrischer Zusammenhang, der unter Berücksichtigung der kinetischen Energie der austretenden Photoelektronen eine Berechnung der Informationstiefe gestattet.

$$\cos \Theta \cdot c = d$$

Gleichung 2-11

2.2 Grundlagen der Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (SEM, scanning electron microscopy) ist ein mikroskopisches Verfahren zur umfassenden strukturellen, mikroanalytischen und morphologischen Charakterisierung von Oberflächen, das, im Gegensatz zur klassischen Lichtmikroskopie, Elektronenstrahlung verwendet, die das Präparat punktweise abrastert. Das erste Elektronenmikroskop wurde von Ruska, von Borries, Knoll und Mitarbeitern bereits in den Jahren 1931 bis 1933 entwickelt und gebaut. Elektronenmikroskope wurden entwickelt, um das auf ca. 200 nm begrenzte Auflösungsvermögen lichtoptischer Mikroskope

zu übertreffen. Das erste Rasterelektronenmikroskop wurde im Jahre 1942 gebaut und war im Jahre 1965 erstmals kommerziell erhältlich.

Das räumliche Auflösungsvermögen eines Mikroskops hängt wesentlich von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung ab. Aufgrund der De-Broglie-Beziehung (Gleichung 2-12) ist die Wellenlänge λ der verwendeten Partikel (Elektronen) abhängig von der Elektronengeschwindigkeit v . Mit heutigen Elektronenmikroskopen lassen sich Strukturen mit atomarer Auflösung von etwa 0,1 nm abbilden.

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

Gleichung 2-12

Kernstück eines Elektronenmikroskops ist die Mikroskopsäule mit dem evakuierbaren Innenrohr, in dem der Elektronenstrahl mit Hilfe von Linsen und Blenden von der Elektronenquelle zum Präparat und von dort zu einem Fluoreszenzschirm oder einem anderen Nachweismedium geführt wird. Ein Vakuum von mindestens 10^{-3} Pa ist erforderlich, um die mittlere freie Weglänge der Elektronen auf mindestens 1 m, der Distanz zwischen Elektronenquelle und Elektronennachweis, zu vergrößern. Als Elektronenquelle wird überwiegend ein geheizter haarnadelförmiger Wolframdraht (Kathode) verwendet, aus dessen Krümmungsbereich durch Glühemission Elektronen austreten. Die Kathode ist umgeben vom Wehnelt-Zylinder, der gegenüber der Glühkathode auf einem negativen Potential liegt. Es bildet sich eine Raumladungswolke um die Kathode aus. Die Elektronen werden durch eine angelegte positive Beschleunigungsspannung durch eine Öffnung im Wehnelt-Zylinder zur Anode beschleunigt (vgl. Abbildung 2-6).

Eine Elektronenoptik, bestehend aus diversen Linsen und Blenden, fokussiert die aus der Anode austretenden Elektronen zu einem schmalen monochromatischen Strahl. Der elektronenoptische Strahlengang wird im Wesentlichen, ähnlich der lichtmikroskopischen Abbildung, durch ein dreistufiges Linsensystem bestimmt. Aus technischen Gründen werden heute fast ausschließlich magnetische Linsen verwendet. Die Elektronen treten in

Wechselwirkung mit dem Präparat, werden nachgewiesen und in ein Bild umgewandelt.

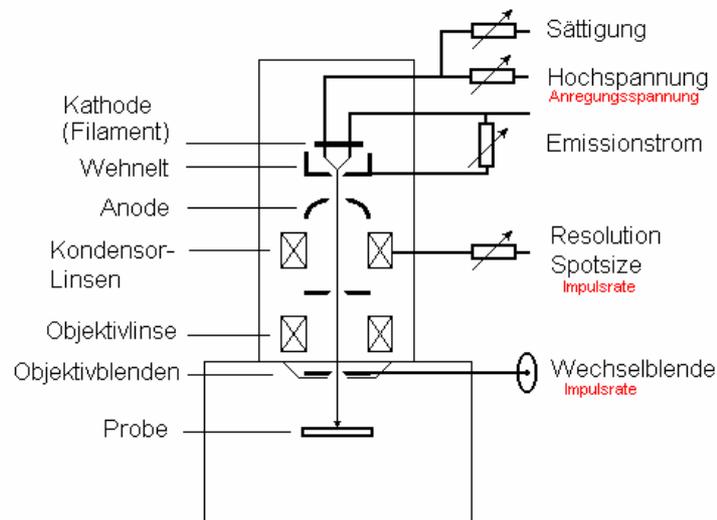


Abbildung 2-6: Elektronenstrahlensystem eines Rasterelektronenmikroskops

2.3 Grundlagen der energiedispersiven Röntgenanalyse

Die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) beruht auf dem Prinzip, die Probe zur Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung anzuregen. Sie wird üblicherweise in Kombination mit Rasterelektronenmikroskopen betrieben. Dabei wird der Elektronenstrahl der Rasterelektronenmikroskope dazu benutzt, die Probe zur Röntgenemission anzuregen. Die emittierten Röntgenstrahlen werden von einem seitlich angebrachten Detektor erfasst, der die Energie jedes eintreffenden Röntgenphotons misst. Dieser besteht aus einem zylindrischen Si(Li)-Kristall mit 3 mm bis 5 mm Dicke. Die Röntgenphotonen werden in dem Kristall absorbiert, wodurch im Kristall Elektronen-Loch-Paare entstehen, deren Anzahl proportional zur Energie des Photons ist. Die notwendige Kühlung des Si(Li)-Kristalls erfolgt mit Hilfe von flüssigem Stickstoff. Als Ergebnis der Messung erhält man ein Röntgenspektrum. Zur Identifikation von Elementen werden die aus dem Bremsstrahlungsspektrum herausragenden elementspezifischen Röntgenpeaks ausgewertet (Abbildung 2-7).

Der Vorteil der Kombination von SEM und EDX besteht darin, dass eine Probe nicht nur integral als Gesamtheit analysiert, sondern auch die örtliche Verteilung der Elementzusammensetzung bestimmt werden kann. Dazu wird während der EDX-Messung die Strahlsteuerung des SEM an den EDX-Detektor übergeben. Die örtliche Genauigkeit einer solchen Messung wird durch die Eindringtiefe des Elektronenstrahls in das Material begrenzt. Man erhält die Elementverteilung über eine große Probeoberfläche von $2\ \mu\text{m} \cdot 2\ \mu\text{m}$ (sog. „mapping“) und kann Aussagen über die Homogenität der Probe treffen.

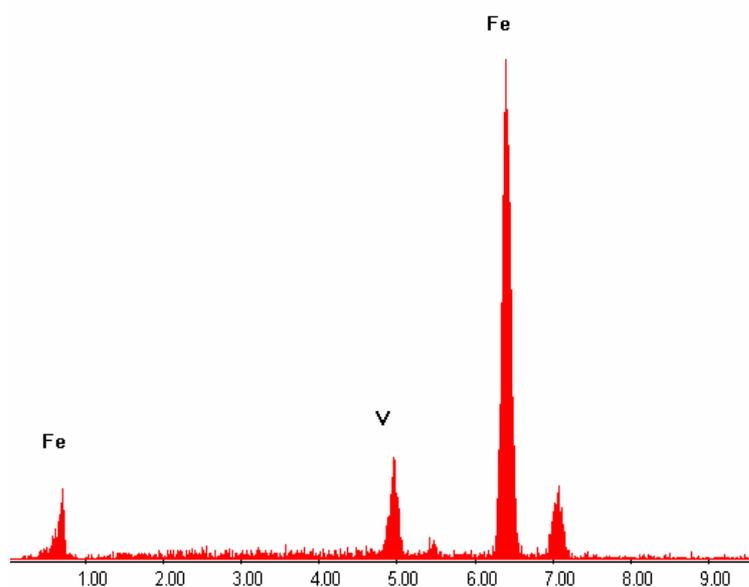


Abbildung 2-7: Beispielhaftes EDX-Spektrum einer Fe₉₀V₁₀ Probe

2.4 Elektrochemische Deckschichtbildung

2.4.1 Passivität

Die Bildung von anodischen Deckschichten auf Metallelektroden ist seit langem Gegenstand der elektrochemischen Forschung. Die gebildeten Oxidschichten haben häufig durch Passivierung der Oberfläche eine korrosionshemmende Wirkung. Passivität bezeichnet demnach einen elektrochemischen Zustand von Metalloberflächen, der durch ein stark verringertes Reaktionsvermögen in einem gegebenen Medium gekennzeichnet ist. Nach DIN 50900-2 (1984-01) wird die Passivität definiert als „*geringfügiger elektrolytischer Metallabtrag im passiven Zustand der Werkstoffoberfläche*“

bei Wirkung einer besonderen Reaktionshemmung durch schützende Passivschichten". Der bei typischen Gebrauchsmetallen (Al, Sn, Fe, Cr, Pb, Co, Ni) auftretende Effekt ist dadurch gekennzeichnet, dass die Metalle ein den Edelmetallen ähnliches Verhalten zeigen. Sie sind dann gegenüber Chemikalien, von denen sie im normalen (aktiven) Zustand angegriffen werden, beständig und weisen eine geringere Lösungsgeschwindigkeit auf.

Durch die Passivierung bildet sich auf den Metallen eine porenfreie Deckschicht aus. Die Dicke dieser Passivschicht kann wenige nm bis hin zu mehr als 100 nm betragen. Technisch und wirtschaftlich ist die Passivität von Metalloberflächen von enormer Bedeutung. Sie ist bei selbsttätig passivierenden Metallen wie Nickel, Chrom und deren Legierungen (wie den nichtrostenden Stählen) ein Schutz vor Korrosion. Analog verhalten sich durch anodische Oxidation (z.B. Eloxal-Verfahren) hergestellte Oxidschichten.

Der sich ausbildende Oxidfilm bildet eine Barriere, die den Durchtritt von Kationen in den Elektrolyten sowie von Elektronen in den Probenkörper (bzw. aus dem Probenkörper) hemmt. Für die Ausbildung einer passiven Deckschicht kann man folgende allgemeine Elektrodenreaktionen aufstellen.



Dabei sinkt die Stromdichte i im Vergleich zur aktiven Auflösung um mehrere Dekaden deutlich ab. Das Elektrodenpotential, bei dem dies geschieht, nennt man Flade-Potential E_{Flade} . Der Bereich geringer Stromdichte wird als Passivbereich bezeichnet. Die Abhängigkeit der Stromdichte vom Potential ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

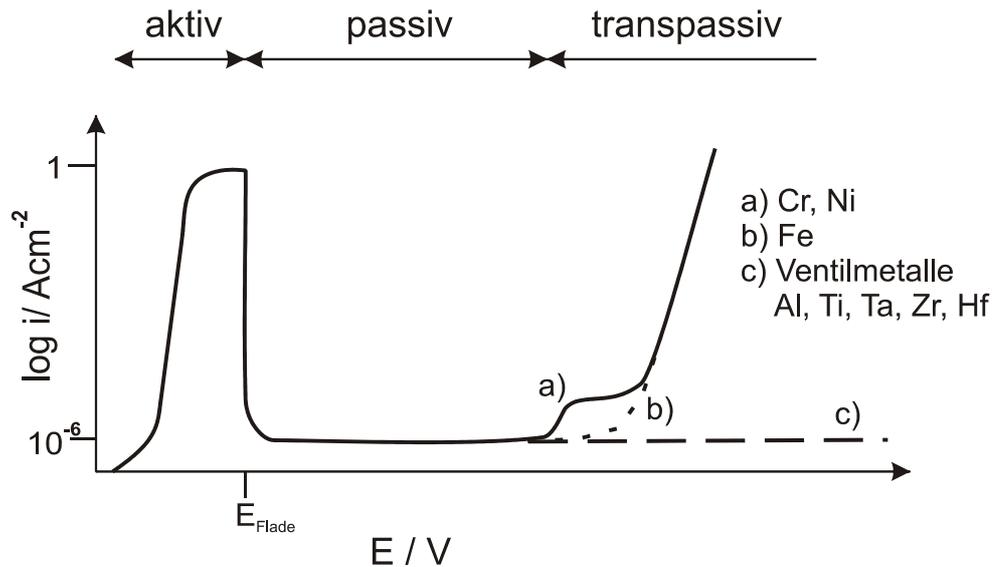
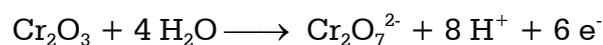


Abbildung 2-8: Stromdichte-Potential-Kurve von Metallen

Ausgehend von der Wasserstoffentwicklung lässt sich die Polarisationskurve in drei Bereiche einteilen.

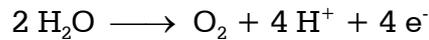
Im Bereich der aktiven Auflösung kann die Stromdichte i Werte von wenigen $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ bis zu einigen $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei starker Auflösung annehmen. Falls das System Passivität zeigt, sinkt die Stromdichte beim Fladepotential E_{Flade} bis auf wenige $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ab. Hier beginnt der Passivbereich. Im dem Fall, dass das untersuchte System kein Passivverhalten aufweist, wird Korrosion beobachtet. Es bildet sich keine Passivschicht aus und der Strom steigt weiter an. Es ist jedoch auch möglich, dass an einer bereits gebildeten Passivschicht Korrosion auftritt. Die Passivschicht wird z. B. durch aggressive Anionen wie Chlorid oder Sulfat angegriffen und lokal zerstört. Diese Art der Korrosion führt zur Lochkorrosion. An den Bereich der Passivität schließt sich bei höheren Potentialen der transpassive Bereich an.

Der Anstieg der Stromdichte nach dem Passivbereich, der in Abbildung 2-8 als transpassiver Bereich gekennzeichnet ist, kann zwei Ursachen haben. Möglich ist eine transpassive Metallauflösung (Abbildung 2-8a), wie sie beispielsweise beim Chrom in der Form



auftreten kann. Die andere Möglichkeit ist die transpassive anodische Sauerstoffentwicklung (Abbildung 2-8b). Diese kann nur stattfinden, wenn

die Passivschicht elektronenleitend ist. Die Elektronen, die bei Ablauf der Reaktion



frei werden, müssen durch die Passivschicht hindurch zum Metall gelangen können.

Die Passivschichten der Ventilmetalle (Abbildung 2-8c) sind für Elektronen nichtleitend. Daher setzt selbst bei extremen Überspannungen keine Sauerstoffentwicklung ein, und die Stromausbeute der Schichtbildung beträgt nahezu 100 %. In diesem Fall wächst die Passivschicht bis zu Potentialen von 100 V auf mehr als 100 nm an. Die Passivschicht des Eisens besitzt eine gute Elektronenleitfähigkeit, so dass eine Sauerstoffentwicklung stattfinden kann.

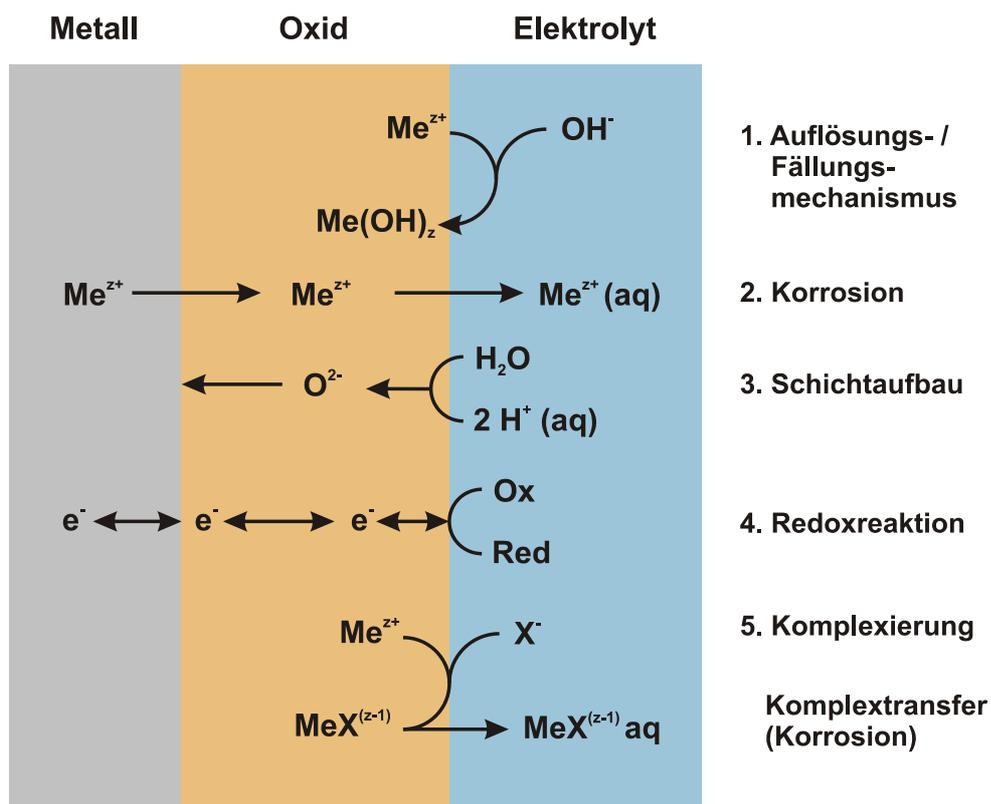


Abbildung 2-9: Modellhafte Darstellung der möglichen Reaktionen an einer passiven Elektrode.

Abbildung 2-9 zeigt ein vereinfachtes Modell der am Aufbau von Passivschichten ablaufenden Prozesse und Elektrodenreaktionen. Hier ist eine oxidbedeckte Metallelektrode dargestellt, die im Kontakt mit einem

Elektrolyten steht. Insbesondere in alkalischen Elektrolyten können die Metallionen vor der Elektrode mit Hydroxid aus dem Elektrolyten kombinieren und an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt ausfallen (Abbildung 2-9, Nr. 1). Die Oxidschicht wächst, wenn die Metallelektrode weitere Kationen freisetzt, die, nachdem sie durch das Oxid getreten sind, an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt mit den aus dem Wasser stammenden Anionen kombinieren und die Oxidschichtdicke so erhöhen (Abbildung 2-9, Nr. 3.) Ist der Kationentransfer nicht vollständig durchtrittsgehemmt, findet Auflösung von Metallionen an der fest/flüssig Phasengrenze statt (Abbildung 2-9, Nr. 2). Des Weiteren können an der Phasengrenze Redoxreaktionen ablaufen, wenn die Oxidschicht elektronenleitend ist (Abbildung 2-9, Nr. 4). Letztlich sind Komplexbildungs-Reaktionen zu berücksichtigen (Abbildung 2-9, Nr. 5). Je nach Löslichkeit können die entstandenen Komplexe mit in die Schichten eingebaut oder aber im Elektrolyten gelöst werden.

Diese Reaktionen tragen alle zu der im Passivbereich messbaren Reststromdichte bei. Welche Reaktion überwiegt, wenn der stationäre Zustand erreicht ist, hängt vom untersuchten System ab.

Im Falle der Reduktion geht man im Allgemeinen davon aus, dass es sich um die einfache Umkehrung der an der Oxidation beteiligten Prozesse handelt. Allerdings stellen sich häufig die Fragen, ob ein gebildetes Oxid tatsächlich vor der Wasserstoffentwicklung elektrochemisch reduziert werden kann und ob Oberflächenprozesse, wie Diffusion bei dem Wiedereinbau der reduzierten Metallatome in das Oberflächengitter des Substrates das Erscheinungsbild der reduzierten Substratoberfläche beeinflussen können.

Die vorangegangenen Überlegungen haben gezeigt, dass die bei der Oxidation beteiligten Prozesse sowohl durch kinetische als auch durch thermodynamische Faktoren bestimmt sind, aber auch strukturelle Aspekte müssen berücksichtigt werden, was in den folgenden Abschnitten näher diskutiert wird.

2.4.2 Anodische Deckschichtbildung und Hochfeldmodell

Das Wachstum der Passivschicht hängt von zwei Durchtrittsreaktionen ab: Einerseits müssen Sauerstoff-Ionen an der Phasengrenze Elektrolyt/Oxid und andererseits Metall-Ionen an der Phasengrenze Oxid/Metall durch die Oxidschicht hindurch treten können. Diese Durchtrittsreaktionen und der Transport der Ionen in der Deckschicht sind im Vergleich zur Diffusion im Elektrolyten langsam und bestimmen somit in der Regel die Gesamtkinetik der Schichtbildung und damit auch die maximale Stromdichte des Systems. Die hohe Aktivierungsenergie des Stofftransports durch die Oxidschicht wird durch die herrschenden hohen Feldstärken von 10^6 bis 10^7 V · cm⁻¹, die sich aufgrund des Potentialabfalls ΔE im Oxid einstellen, erniedrigt. Dieser Mechanismus wird durch das Hochfeldmodell erklärt, welches auf der Vorstellung beruht, dass die Ionen in Richtung des elektrischen Feldes von Zwischengitterplatz zu Zwischengitterplatz springen.

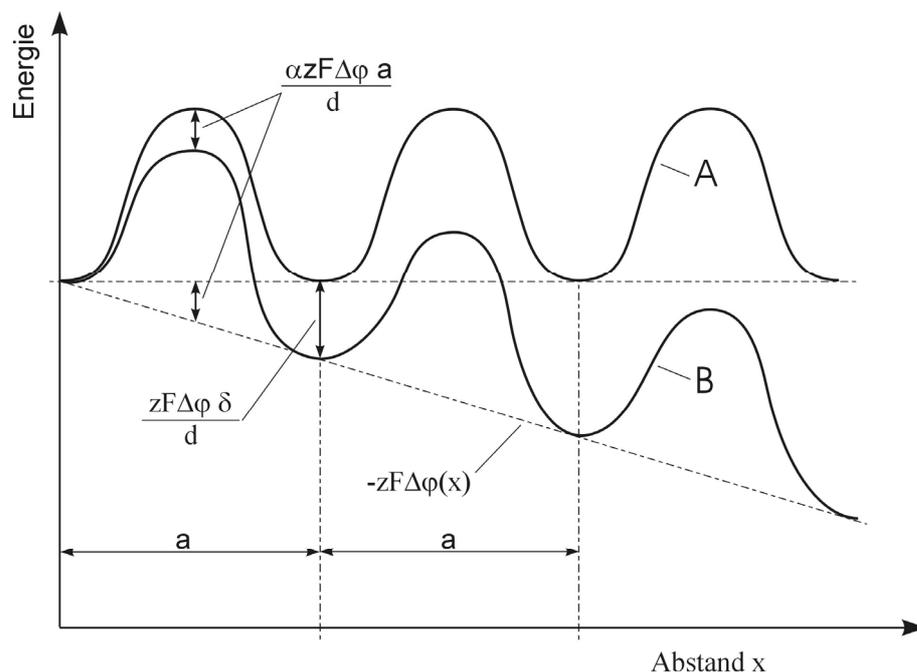


Abbildung 2-10: Aktivierungsenergie für die Ionenwanderung nach [Cab48]. Fall A Teilchenenergie ohne elektrisches Feld; Fall B Teilchenenergie mit elektrischem Feld

Nach Cabrera und Mott [Cab48] ist die Ionenstromdichte i exponentiell abhängig von der Feldstärke:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha z F a \Delta\varphi}{RTd}\right)$$

Gleichung 2-13

- mit: $\Delta\varphi$ = Potentialabfall im Oxid
 d = Dicke der Schicht,
 z = Ladung des Metall-Ions,
 F = Faraday-Konstante,
 R = allgemeine Gaskonstante,
 T = absolute Temperatur
 a = Sprungentfernung beim Platzwechsel eines Ions
 α = Durchtrittsfaktor ($\alpha \approx 0,5$)

Die Aktivierungsenergie, die zum Transport der Ionen aufgebracht werden muss, wird um einen zur Feldstärke proportionalen Betrag ($\alpha z F a \Delta\varphi / d$) verringert.

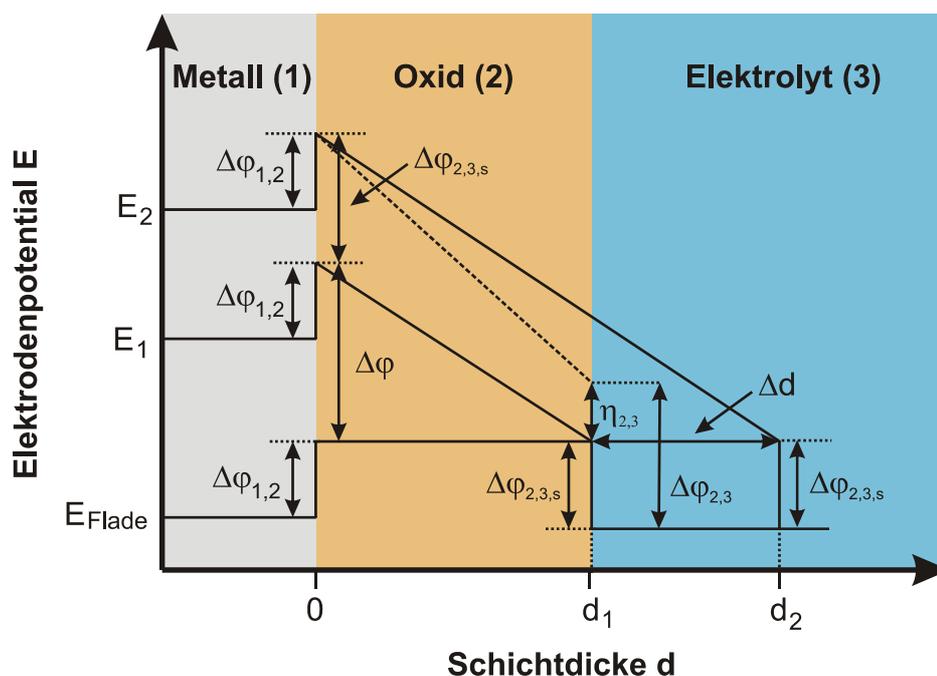


Abbildung 2-11: Schematische Darstellung des Potentialverlauf durch die Passivschicht unter stationären und instationären Bedingungen nach [Vet54], Erläuterungen im Text.

Nach Gleichung 2-13 kann die Stromdichte nur für ein konstantes Verhältnis von $\Delta\varphi / d$ konstant sein. Hieraus folgt, dass (im Rahmen der Gültigkeit dieses Gesetzes) die Passivschichtdicke linear mit dem Elektrodenpotential ansteigt (Abbildung 2-11). Eine Erhöhung des Potentials von E_1 auf E_2 führt dazu, dass das System Metall/Oxid/Elektrolyt mit der Schichtdicke d_1 in

einen nicht stationären Zustand überführt wird, der eine Überspannung $\eta_{2,3}$ an der Phasengrenze zum Elektrolyten verursacht. Dies führt zu einem erhöhten Kationenstrom durch das Oxid und damit zu einem Schichtdickenzuwachs. Daneben findet auch eine erhöhte Auflösung bzw. Durchtritt von Kationen in den Elektrolyten statt. Dieser Prozess endet, sobald der Potentialabfall zum Elektrolyten wieder den Wert $\varphi_{2,3,s}$ erreicht hat. Die Schicht ist gewachsen und die Schichtdicke auf d_2 angestiegen.

Die vorangegangenen Überlegungen haben nur dann Gültigkeit, wenn die gesamte Stromdichte zum Schichtaufbau beiträgt. Dies trifft bei Ventilmetallen zu (vgl. Abbildung 2-8, Seite 18), was im Falle des Tantals z. B. bei der Kalibrierung von Sputterabtragsraten ausgenutzt wird. Im Allgemeinen wird sich die Passivschicht gleichzeitig zu ihrem Aufwachsen mit der Korrosionsstromdichte i_{kor} wieder auflösen. In diesem Fall wird nur der Anteil $(i - i_{\text{kor}})$ zum Schichtaufbau verwendet.

2.4.3 Thermodynamische Betrachtungen

Unter der Berücksichtigung von ausschließlich thermodynamischen Daten, wie Löslichkeiten oder Standardbildungspotentiale der Oxidbildung bzw. Umoxidation von Metallen, lassen sich Potential-pH-Diagramme (Pourbaix-Diagramme [Pou66]) aufstellen. Diese Diagramme stellen eine Hilfe bei der Korrosionsbetrachtung dar, da sich in diesen Diagrammen die Bereiche von Passivität, Korrosion und Immunität klar unterscheiden lassen. Als Beispiel ist das vereinfachte Potential-pH-Diagramm von Vanadium in Abbildung 2-12 dargestellt.

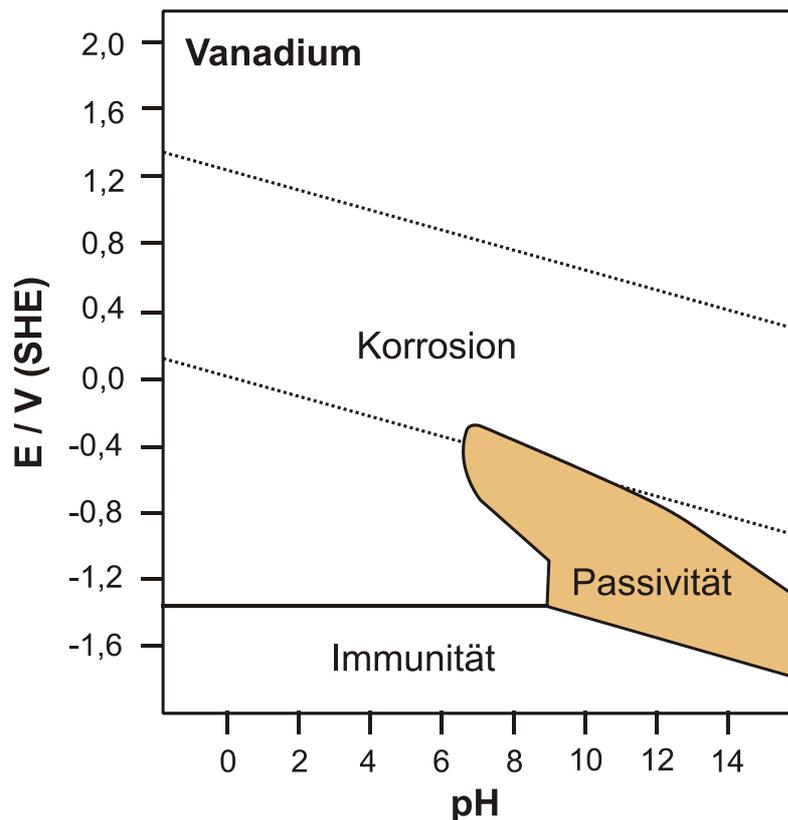


Abbildung 2-12: Theoretische Bereiche der Korrosion, Immunität und Passivität von Vanadium bei 25°C [Pou66]

In den Potential-pH-Diagrammen sind neben Gleichgewichten von Metall und Metalloxid auch die pH-abhängigen Gleichgewichte der H₂/H⁺-Elektrode (untere gestrichelte Linie) und der O₂/OH⁻-Elektrode (obere gestrichelte Linie) mit der Steigung 0,059 V/pH dargestellt. Diese beiden Redoxsysteme sind bei Korrosionsprozessen die wesentlichen Oxidationsmittel. Die senkrechten Linien in Potential-pH-Diagrammen beschreiben die potentialunabhängigen Lösungsgleichgewichte der Oxide.

Vanadium. Das so erstellte Potential-pH-Diagramm von Vanadium ist in der folgenden Abbildung dargestellt [Pou66]. Die Potentiale für die verschiedenen Reaktionen sind in der Tabelle 2-3 (S. 26) zusammengefasst. Zur Vereinfachung sind bei konzentrationsabhängigen Potentialen, wie bspw. die Oxidation von Vanadium(III)-oxid zum Vanadat, nur die Linien für die Konzentration 1,0 mol · l⁻¹ eingezeichnet.

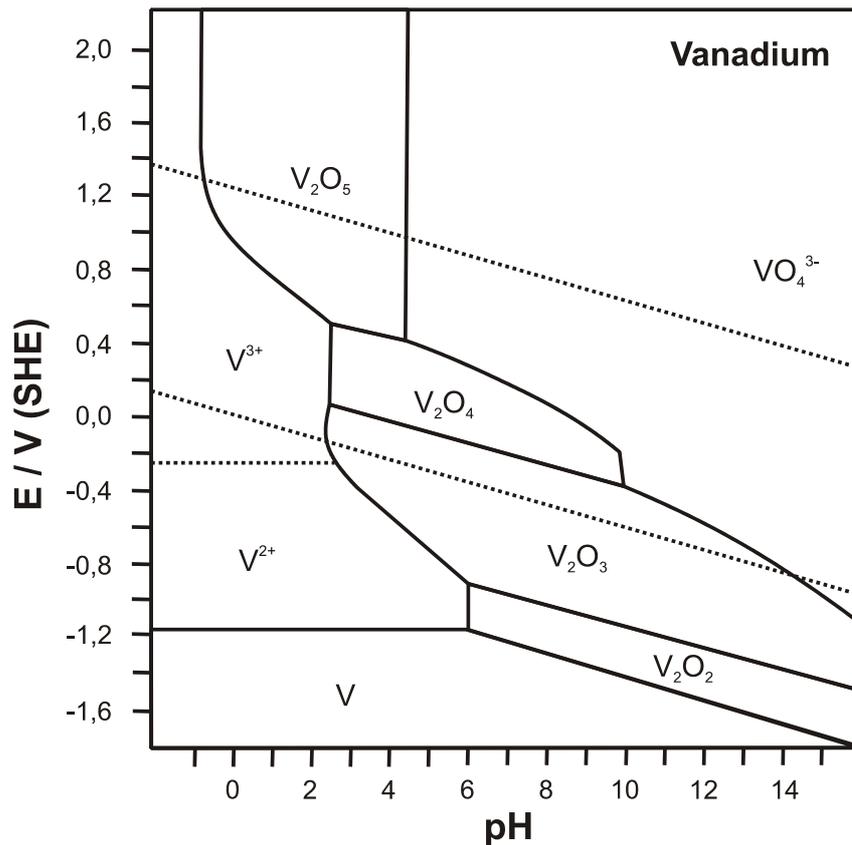


Abbildung 2-13: Potential-pH-Diagramm von Vanadium [Pou66]

Wie man aus der Abbildung 2-13 ersehen kann ist Vanadium ein sehr unedles Metall. Die thermodynamischen Stabilitätsbereiche liegen weit unterhalb des Stabilitätsbereichs des Wassers. Vanadium kann folglich in wässrigen Elektrolyten unabhängig von pH-Wert leicht unter Wasserstoffentwicklung in Lösung gehen. Das elektrochemische Verhalten von Vanadium ist, ebenso wie das Standardpotential, wenig untersucht. In Tabelle 2-3 wird das Standardpotential für die Oxidation von Vanadiummetall zum V(II) mit -1,175 V angegeben. Dieses beruht jedoch auf reinen thermodynamischen Berechnungen, ausgehend von der freien Standardbildungsenthalpie für V(II).

Betrachtet man das Potential-pH-Diagramm von Vanadium näher, sieht man, dass von den vier Vanadiumoxiden V_2O_2 , V_2O_3 , V_2O_4 und V_2O_5 das Vanadium(IV)-oxid den größten Stabilitätsbereich im Hinblick auf die Oxidation und Reduktion hat. Es liegt komplett im Stabilitätsbereich des Wassers, während das Vanadium(II)-oxid in Wasser instabil ist. Das dreiwertige Vanadiumoxid V_2O_3 ist in Wasser nur dann stabil, wenn dieses

frei von Oxidationsmitteln, wie gelöstem Sauerstoff, ist. An der Luft reagiert Vanadium(III)-oxid zu V_2O_4 .

Tabelle 2-3: Elektrochemische Daten für das System V / wässriger Elektrolyt [Pou66]

| Redoxsystem | Reaktion Potential / V (SHE) |
|----------------------|---|
| V / V_2O_2 | $2 V + 2 H_2O \rightarrow V_2O_2 + 4 H^+ + 4 e^-$ $E = -0,820 - 0,059 \text{ pH}$ |
| V_2O_2 / V_2O_3 | $V_2O_2 + H_2O \rightarrow V_2O_3 + 2 H^+ + 2 e^-$ $E = -0,549 - 0,059 \text{ pH}$ |
| V_2O_3 / V_2O_4 | $V_2O_3 + H_2O \rightarrow V_2O_4 + 2 H^+ + 2 e^-$ $E = 0,210 - 0,059 \text{ pH}$ |
| V_2O_4 / V_2O_5 | $V_2O_4 + H_2O \rightarrow V_2O_5 + 2 H^+ + 2 e^-$ $E = 0,666 - 0,059 \text{ pH}$ |
| V / V^{2+} | $V \rightarrow V^{2+} + 2 e^-$ $E = -1,175 + \log c(V^{2+})$ |
| V^{2+} / V^{3+} | $V^{2+} \rightarrow V^{3+} + e^-$ $E = -0,255$ |
| V_2O_3 / V^{2+} | $V_2O_3 + 6 H^+ + 2 e^- \rightarrow 2 V^{2+} + 3 H_2O$ $E = 0,161 - 0,177 \text{ pH} - 0,059 \log c(V^{2+})$ |
| V_2O_3 / VO_4^{3-} | $V_2O_3 + 5 H_2O \rightarrow 2 VO_4^{3-} + 10 H^+ + 4 e^-$ $E = 1,238 - 0,148 \text{ pH} + 0,0295 \log c(VO_4^{3-})$ |

Eisen. Nach dem Potential-pH-Diagramm (Abbildung 2-14) erscheint Eisen als ein unedles Metall. In stark sauren Medien sollte Eisen nach dem Pourbaix-Diagramm bei allen Potentialen Korrosion zeigen. Der Immunitätsbereich liegt bei diesen pH-Werten weit unterhalb des Zustandsbereichs von Wasser. Experimentelle Untersuchungen zeigen jedoch für Eisen ein passives Verhalten oberhalb von Potentialen $E_p = 0,58 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}$. Dieses Potential ist mit einer gestrichelten Linie in Abbildung 2-14 gekennzeichnet.

Oberhalb dieses Passivierungspotentials E_p ist Eisen weit vom Lösungsgleichgewicht entfernt. Der Grund für das passive Verhalten liegt in der langsamen Kinetik der Auflösungsreaktion begründet. Hier zeigt sich ein allgemeiner Schwachpunkt der Potential-pH-Diagramme. In diesen sind nur rein thermodynamische Daten einbezogen. Kinetische Einflüsse bleiben vollkommen unberücksichtigt.

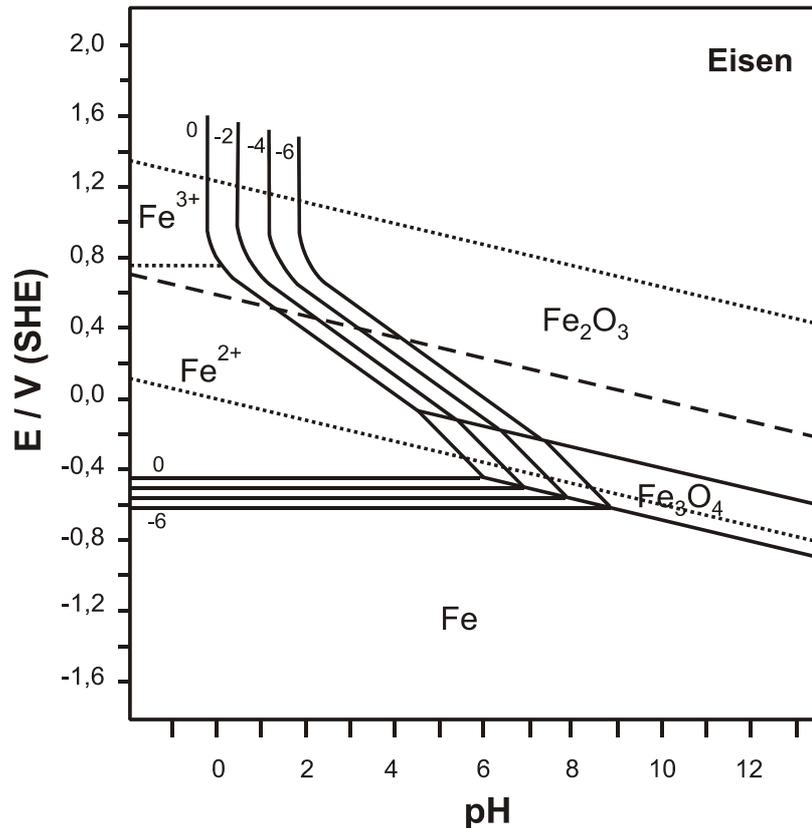


Abbildung 2-14: Potential-pH-Diagramm von Eisen [Pou66]

Die Korrosion des Eisens findet nach Vetter [Vet55] in saurer Lösung im Passivbereich unter Lösung von Fe^{3+} -Ionen statt. Die Passivierung eines Metalls ist durch das Fladepotential charakterisiert, welches das Potential beschreibt, oberhalb dessen der Aufbau einer Passivschicht stattfindet. Das Oxid ist in sauren Elektrolyten nicht im Gleichgewicht mit dem Elektrolyt, trotzdem stimmen nach Vetter die berechneten Oxidbildungspotentiale in vielen Fällen mit den experimentellen Passivierungspotentialen überein. Die Bildungspotentiale der bekannten Eisenoxide FeO ($E_p = -0,06 \text{ V}$), Fe_3O_4 ($E_p = -0,040 \text{ V}$) und Fe_2O_3 ($E_p = -0,015 \text{ V}$) [Vet67] liegen alle zufällig bei einem ähnlichen Wert, der von dem Fladepotential um ca. $-0,6 \text{ V}$ abweicht. Daher kann das Fladepotential nicht mit dem aus thermodynamischen Daten berechnetem Bildungspotential der Oxide aus metallischem Eisen identifiziert werden. Die für die Passivierung des Eisens in saurer Lösung maßgebliche Reaktion lautet nach einem Vorschlag von Vetter, Göhr und Lange:

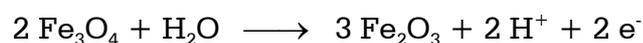


Tabelle 2-4: Elektrochemische Daten für das System Fe / wässriger Elektrolyt [Pou66]

| Redoxsystem | Reaktion Potential / V (SHE) |
|---|--|
| Fe / Fe ₃ O ₄ | 3 Fe + 4 H ₂ O → Fe ₃ O ₄ + 8 H ⁺ + 8 e ⁻ E = -0,085 – 0,059 pH |
| Fe ₃ O ₄ / Fe ₂ O ₃ | 2 Fe ₃ O ₄ + H ₂ O → 3 Fe ₂ O ₃ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ E = 0,022 – 0,059 pH |
| Fe / Fe ²⁺ | Fe → Fe ²⁺ + 2 e ⁻ E = -0,44 + 0,0295 log c(Fe ²⁺) |
| Fe ²⁺ / Fe ³⁺ | Fe ²⁺ → Fe ³⁺ + e ⁻ E = 0,771 + 0,059 log {c(Fe ³⁺) / c(Fe ²⁺)} |
| Fe ₃ O ₄ / Fe ²⁺ | 3 Fe ²⁺ + 4 H ₂ O → Fe ₃ O ₄ + 8 H ⁺ + 2 e ⁻ E = 0,98 – 0,2364 pH – 0,0886 log c(Fe ²⁺) |
| Fe ₂ O ₃ / Fe ²⁺ | 2 Fe ²⁺ + 3 H ₂ O → Fe ₂ O ₃ + 6 H ⁺ + 2 e ⁻ E = 0,728 – 0,1773 pH 0,059 log c(Fe ²⁺) |
| Fe ₂ O ₃ / Fe ³⁺ | 2 Fe ³⁺ + 3 H ₂ O → Fe ₂ O ₃ + 6 H ⁺ pH = -0,24 – 0,333 log c(Fe ³⁺) |

In alkalischer Lösung tritt die Passivität schon in Potentialbereichen ein, wo lediglich Fe₃O₄ existiert, welches sich unter diesen Bedingungen im Lösungsgleichgewicht befindet und damit stabil ist. Für die experimentell gefundenen Passivierungspotentiale gilt:

Für saure Medien nach [Fra49]:

$$E = 0,58 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH} \quad \text{Gleichung 2-14}$$

Für alkalische Medien:

$$E = -0,058 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH} \quad \text{Gleichung 2-15}$$

In beiden Fällen wird eine Abhängigkeit vom pH-Wert mit 0,059 V/pH beobachtet.

Tabelle 2-5: Passivierungspotentiale des Eisens

| | | | |
|----------------------|---------|----------|----------|
| pH | 5,5 | 9,3 | 13,9 |
| E_p | 0,256 V | -0,607 V | -0,878 V |

Die nach Gleichung 2-14 und Gleichung 2-15 berechneten Passivierungspotentiale in den verwendeten Elektrolyte sind in Tabelle 2-5 angegeben.

Chrom. Das System Chrom-Wasser ist sehr komplex und in einem einzelnen Pourbaix-Diagramm nicht darzustellen. Für chloridfreie Elektrolyte müssen vielmehr zwei Diagramme für das hydratisierte Chromoxid, also das $\text{Cr}(\text{OH})_3$ und für das wasserfreie Chromoxid, Cr_2O_3 , aufgestellt werden. Die beiden vereinfachten Potential-pH-Diagramme, die die theoretischen Bereiche von Korrosion, Passivität und Immunität des Systems Chrom-Wasser bei 25°C beschreiben, sind in der Abbildung 2-15 dargestellt.

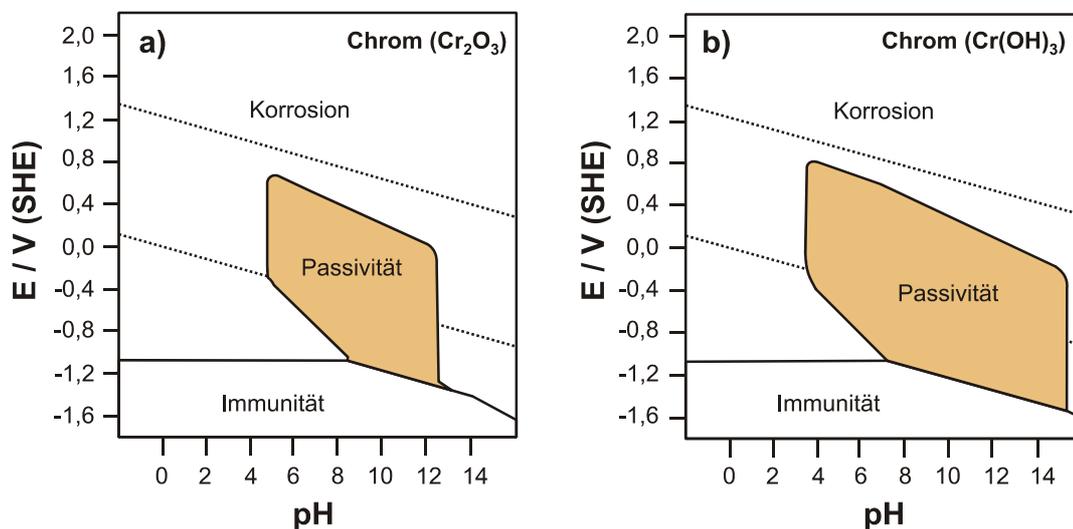


Abbildung 2-15: Theoretische Bereiche der Korrosion, Immunität und Passivität von Chrom bei 25°C unter der Annahme von a) Chrom(III)-oxid und b) Chrom(III)-hydroxid [Pou66]

Aus diesen vereinfachten Diagrammen erkennt man jedoch bereits, dass Chrom ein unedles Metall ist. Die Immunitätsbereiche liegen weit unterhalb des Zustandsbereichs von Wasser. Bei dieser Betrachtungsweise scheint Chrom mit einem Standard-Auflösungspotential von $E = -0,913$ V (SHE) (vgl. Tabelle 2-6) sogar unedler als Zink zu sein, dessen Standard-Auflösungspotential bei $E = -0,763$ V (SHE) liegt.

Betrachtet man das Potential-pH-Diagramm des Chrom genauer (Abbildung 2-16), erkennt man, dass sich in stark saurem Elektrolyten keine Passivschicht ausbilden sollte.

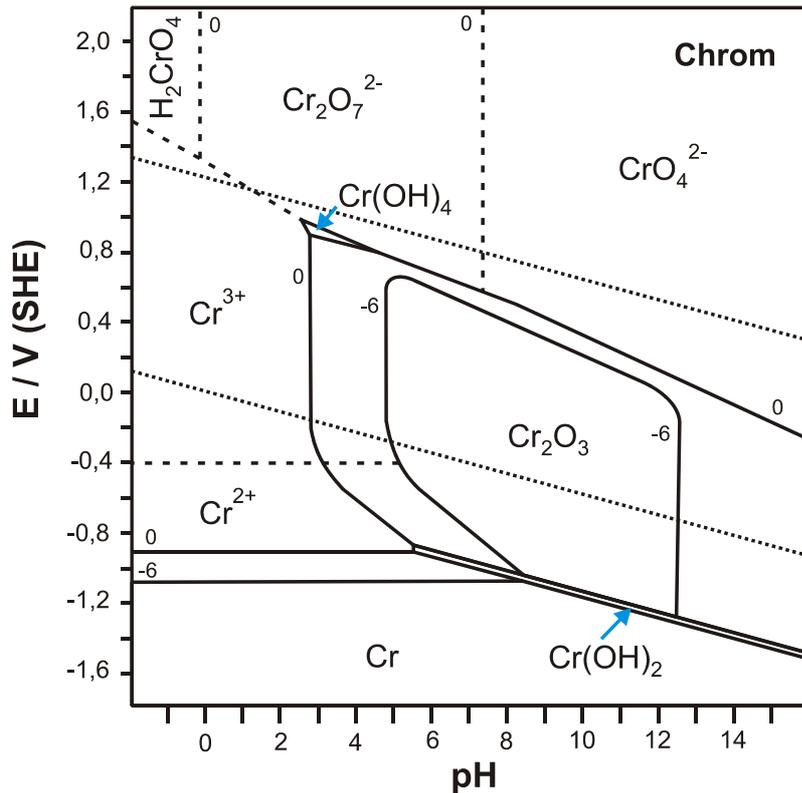


Abbildung 2-16: Potential-pH-Diagramm von Chrom [Pou66]

Am Beispiel des Chroms zeigt sich erneut, wie bereits weiter oben bei Eisen beschrieben, der Schwachpunkt der Potential-pH-Diagramme nach Pourbaix. Obwohl dieses Diagramm Korrosion vorhersagt, ist aus der Literatur [Bar86] [Bas77], [Arm72a], [Oku85], [Arm71], [Heu63], [Kno72], [Pli69], [Arm72b] und [Heu55] hinreichend bekannt, dass sich Chrom auch in einem sauren Elektrolyt passiv verhält. Kombinierte elektrochemische und oberflächenanalytische Untersuchungen in 0,5 M H_2SO_4 [Hau87a] haben dies bestätigt und das Vorhandensein einer Cr(III)-Passivschicht gezeigt.

Tabelle 2-6: Elektrochemische Daten für das System Cr / wässriger Elektrolyt [Pou66]

| Redoxsystem | Reaktion Potential / V (SHE) |
|--|--|
| Cr / Cr_2O_3 | $2 \text{Cr} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$ $E = -0,579 - 0,059 \text{ pH}$ |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{CrO}_4^{2-}$ | $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CrO}_4^{2-} + 10 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$ $E = 1,311 - 0,099 \text{ pH} + 0,020 \log c(\text{CrO}_4^{2-})$ |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$ $E = 1,168 - 0,079 \text{ pH} + 0,010 \log c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ |

| Redoxsystem | Reaktion Potential / V (SHE) |
|---|---|
| $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Cr}^{2+}$ | $2 \text{Cr}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ $E = 0,088 - 0,177 \text{ pH} - 0,059 \log c(\text{Cr}^{2+})$ |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Cr}^{3+}$ | $2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+$ $\text{pH} = 2,80 + 0,333 \log c(\text{Cr}^{3+})$ |
| $\text{Cr}^{3+} / \text{H}_2\text{CrO}_4$ | $\text{Cr}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_4 + 6 \text{H}^+ + 3 \text{e}^-$ $E = 1,33 - 0,118 \text{ pH}$ |
| $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | $2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$ $E = 1,33 - 0,138 \text{ pH} - 0,010 \log c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ |
| $\text{H}_2\text{CrO}_4 / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | $2 \text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$ $\text{pH} = -0,09 - 0,5 \log c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{CrO}_4^{2-}$ | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$ $\text{pH} = 7,29 + 0,5 \log c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ |
| $\text{Cr} / \text{Cr}^{2+}$ | $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{2+} + 2 \text{e}^-$ $E = -0,913 + 0,0295 \log c(\text{Cr}^{2+})$ |
| $\text{Cr} / \text{Cr}^{3+}$ | $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^-$ $E = -0,744 + 0,0194 \log c(\text{Cr}^{3+})$ |

2.5 Kristallographische Daten, physikalische und chemische Eigenschaften

2.5.1 Vanadium

Vanadium ist ein typisches Übergangsmetallelement und steht neben Niob und Tantal in der fünften Nebengruppe. Es ist am Aufbau der Erdkruste mit $9,0 \cdot 10^{-3} \%$ beteiligt. Es ist damit ein relativ häufiges Element, tritt jedoch ähnlich wie Titan diffus auf, während typische Vanadiumerze selten sind. Von technischer Bedeutung sind vor allem die Vorkommen in Eisenerzen, Bauxit und Phosphaten. In einigen Erdölsorten finden sich mengenmäßig nicht unbedeutende Vanadiumvorkommen in tetra-pyrrolligand-komplexierter Form. Der Vanadiumgehalt der Böden beträgt etwa 200 ppm, während Pflanzen etwa 1 ppm Vanadium in der Trockensubstanz aufweisen. Vanadium tritt in zwei natürlichen Isotopen auf und hier hauptsächlich als das stabile V^{51} . Es sind ferner zwei nicht natürliche Vanadiumisotope mit

geringer Halbwertszeit bekannt (Tabelle 2-7). Vanadium kristallisiert im kubisch-innenzentrierten Gittertyp mit den Gitterkonstanten $a = b = c = 3,03 \cdot 10^{-10}$ m und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Tabelle 2-7: Wichtige Isotope des Vanadiums

| Isotop | natürliche Häufigkeit [%] | Atommasse | Halbwertszeit $T_{1/2}$ |
|-----------------|---------------------------|-----------|-----------------------------|
| ^{48}V | 0,0 | 47,952 | 15,98 Tage |
| ^{49}V | 0,0 | 48,949 | 331,0 Tage |
| ^{50}V | 0,25 | 49,947 | $> 3,9 \cdot 10^{17}$ Jahre |
| ^{51}V | 99,75 | 50,944 | stabil |

Vanadium ist in reinem Zustand ein hellweißes, duktiles, hämmer- und walzbares Metall, das durch ein kubisch-raumzentriertes Gitter gekennzeichnet ist. Verunreinigungen mit den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff oder Sauerstoff bewirken jedoch eine Verminderung der Dehnbarkeit und eine Erhöhung der Härte. Bei Temperaturen unter 250°C ist Vanadium an der Luft beständig und wird von nichtoxidierenden Säuren sowie verdünnten Alkalilaugen bei Raumtemperatur nicht angegriffen. Es löst sich jedoch in heißer Salpetersäure, konzentrierter Schwefelsäure und Königswasser.

Vanadium ist ein biologisch bedeutsames Spurenelement, das im Säugetierorganismus besondere Beziehungen zum Fettstoffwechsel aufweist, im Blutfarbstoff einiger Meeresbewohner als Hämovanadium auftritt und die Stickstoffbindung durch Bakterien begünstigt. In höherer Konzentration sind Vanadiumverbindungen jedoch für den Menschen stark toxisch. Dauereinwirkung führt zu chronischen Vergiftungen, hohe Dosen wirken lähmend auf das Atemzentrum.

Tabelle 2-8: Allgemeine chemische und physikalische Eigenschaften des Vanadiums

| | |
|-------------------------|---|
| mittleres Atomgewicht | $50,9415 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| Dichte | $6,1 \text{ g cm}^{-3}$ |
| Molvolumen | $8,34 \text{ cm}^3$ |
| Oxidationszahlen | -III, -I, 0, II, III, IV, V |
| photoelektrische Arbeit | 4,3 eV |

| | |
|--|---|
| Siedetemperatur | 3650,0 K |
| Schmelztemperatur | 2160,0 K |
| Siedeenthalpie | 459,7 kJ · mol ⁻¹ |
| Schmelzenthalpie | 17,6 kJ · mol ⁻¹ |
| Wärmeleitfähigkeit | 30,7 W · m ⁻¹ · K ⁻¹ |
| spezifische Wärme | 0,486 kJ · kg ⁻¹ · K ⁻¹ |
| thermischer Längenausdehnungskoeffizient | 8,3 · 10 ⁻⁶ K ⁻¹ |
| spezifischer Widerstand | 24,8 · 10 ⁻⁸ Wm |
| Elektronenkonfiguration | [Ar] 3d ³ 4s ² |
| 1. Ionisierungsenergie | 6,50 eV |
| 2. Ionisierungsenergie | 14,14 eV |
| Elektronegativität (Pauling) | 1,63 |
| Ionenradius (V ⁵⁺) | 0,054 nm |
| Ionenradius (V ³⁺) | 0,064 nm |
| Atomradius | 0,132 nm |

Die anorganischen Vanadium(V)-Verbindungen sind in Übereinstimmung mit der Stellung des Vanadiums in der 5. Nebengruppe des Periodensystems am beständigsten und wichtigsten. Charakteristisch ist jedoch der leichte Wechsel der Oxidationsstufen des Vanadiums in wässrigen Lösungen seiner Salze.

Bei Weißglut bildet Vanadium mit Kohlenstoff silberweißes Vanadiumcarbid (VC), mit Stickstoff graues Vanadiumnitrid (VN). Es reagiert bei erhöhter Temperatur mit Sauerstoff zu Vanadiumpentoxid (V₂O₅) und mit Chlor zu Vanadiumtetrachlorid (VCl₄). Mit Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Aluminium, Zinn, Platin u.a. Metallen lässt sich das Metall leicht legieren. Vanadium reduziert Edelmetall-Salzlösungen zu den Metallen, Hg²⁺ zu Hg⁺ und Fe³⁺ zu Fe²⁺.

Es wird in der Regel als Legierungsbestandteil in der Stahlindustrie eingesetzt. Unter Vanadium-Stählen versteht man legierte Stähle, denen maximal bis zu 1 Gew.-% Vanadium zugesetzt werden. Vanadium wirkt als gutes Desoxidationsmittel, verbessert die Härte, Zähigkeit, Stoßfestigkeit, Hitzebeständigkeit und unterdrückt die Grobkornbildung (und damit die

Sprödigkeit). Als Desoxidationsmittel werden Elemente eingesetzt, die in der Stahlschmelze den gelösten Sauerstoff weitgehend in fester oxidischer Form stabil abbinden und damit den Stahl beruhigt erstarren lassen. Vanadium-Stähle dienen als Feder-, Vergütungs-, Warmarbeits- und Schnellarbeitsstähle. Metallisches Vanadium wird in reiner Form bzw. als Hauptlegierungsbestandteil in nuklearen Reaktoren eingesetzt [Häh87]. Aufgrund seiner höheren thermischen Leitfähigkeit bzw. Wärmebeständigkeit, geringeren thermischen Ausdehnung und der niedrigeren Dichte als Edelstahl wird überlegt, Vanadium oder Vanadiumbasislegierungen als Material zur Auskleidung von Kernreaktoren einzusetzen. Vanadium ist ferner Bestandteil von Hochtemperaturlegierungen. Vanadiumverbindungen werden in der heterogenen Katalyse als Sauerstoffüberträger z. B. bei der SO_2 -Oxidation oder der Naphthalenoxidation und in der homogenen Katalyse als Katalysatorkomponenten bei der Niederdruckethenpolymerisation verwendet.

2.5.2 Vanadiumoxide

Ähnlich wie das System Ti-O, das im Periodensystem links neben dem Vanadium steht, existieren im System V-O nicht nur die Oxide mit den Oxidationsstufen +2, +3 +4 und +5, sondern auch zahlreiche weitere Oxide mit gemischten Oxidationsstufen. Bei einigen Phasen reicht die Zusammensetzung über einen sehr weiten Bereich. Die wichtigsten Oxide werden im Folgenden näher beschrieben.

Vanadium(V)-oxid, Divanadiumpentoxid, V_2O_5 . Das technisch wichtigste und zugleich beständigste Oxid des Vanadiums ist das Vanadium(V)-oxid. Es bildet orangegelbe bis rote, rhombische Nadeln (Dichte $3,357 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt $690 \text{ }^\circ\text{C}$, Siedepunkt etwa $1750 \text{ }^\circ\text{C}$, $M 181,88 \text{ g mol}^{-1}$ [Roe95]). V_2O_5 hat eine hochmolekulare Struktur, die der des blattförmigen Silicat-Ions $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ entspricht, ist in Wasser wenig, mit saurer Reaktion löslich und geht in Salz- oder Salpetersäure mit dunkel- oder gelbroter Farbe kolloidal in Lösung. Mit starken Laugen reagiert V_2O_5 unter Bildung von Orthovanadaten M_3VO_4 , die mit entsprechenden Phosphaten(V), Arsenaten(V) und Manganaten(V) isomorph kristallisieren. Säurezusatz zu wässrigen

Vanadatlösungen führt über Kondensationsvorgänge zu Polyvanadiumsäuren (Vanadate).

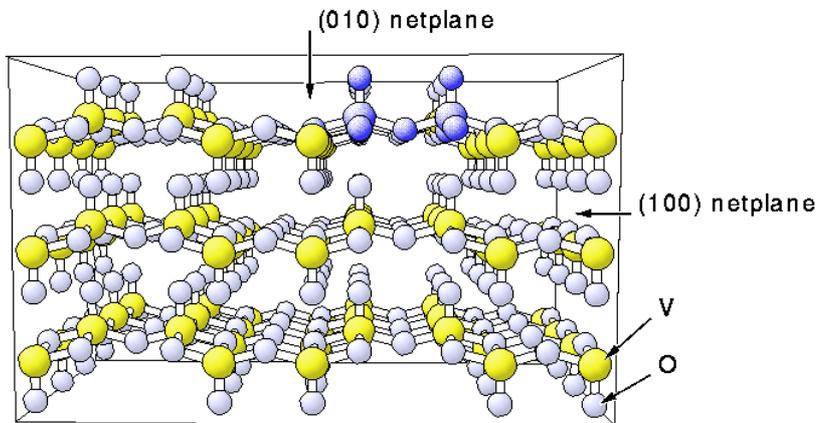


Abbildung 2-17: Kristallstruktur von V_2O_5 [Her04]

Man erhält reines V_2O_5 z. B. durch Erhitzen von Ammoniumvanadat NH_4VO_3 oder durch Oxidation von pulverförmigem Vanadium mit Sauerstoff. V_2O_5 ist ein technisch wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung von Vanadium. Es wird zur Herstellung von Ferrovandium und als Katalysator bei großtechnischen Oxidationsverfahren verwendet, wobei es als Sauerstoffüberträger dient, so beim Kontaktverfahren zur Gewinnung von Schwefelsäure, bei der Oxidation von Naphthalen zu Phthalsäureanhydrid und von Anthracen zu Anthrachinon. Weiter wird V_2O_5 zur Herstellung von Vanadaten für die Textilfärberei sowie für UV-absorbierende Gläser verwendet. Es ist Ausgangsprodukt für weitere Vanadium(V)-Verbindungen.

Vanadium(IV)-oxid, Vanadiumdioxid, VO_2 . Vanadiumdioxid (Dichte $4,339 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 1637°C , Siedepunkt 1967°C , $M \ 82,94 \text{ g mol}^{-1}$ [Roe95], [Lex00]) ist blauschwarz und zeigt amphoterer Verhalten. Im Allgemeinen sind die niederen Oxide des Vanadiums von geringerer technischer Bedeutung. Sie zeigen mit abnehmender Wertigkeit des Metalls zunehmende Basizität und werden ausgehend vom V_2O_5 dargestellt. Durch gelinde Reduktion, z. B. mit Schwefeldioxid oder Oxalsäure, überführt man V_2O_5 in das in einem verzerrten Rutilgitter kristallisierenden Vanadium(IV)-oxid.

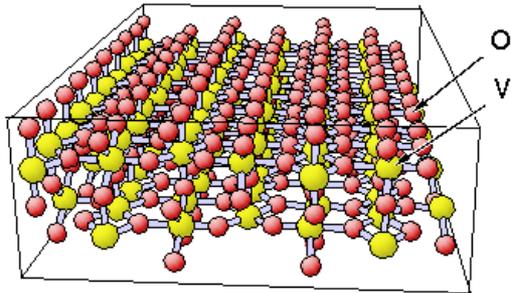


Abbildung 2-18: Kristallstruktur von VO_2 [Her04]

Vanadium(III)-oxid, Vanadiumtrioxid, V_2O_3 . Vanadiumtrioxid ist ein glänzendes, schwarzes, Korundstruktur aufweisendes Pulver. Die Korundstruktur bleibt bis zu einer Zusammensetzung $\text{VO}_{1,35}$ erhalten. (Dichte $4,87 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 1970°C , $M 149,88 \text{ g mol}^{-1}$ [Roe95], [Lex00]). Es entsteht beim Glühen von Vanadiumpentoxid im Wasserstoffstrom. Mit einer Reihe von Oxiden MeO bildet V_2O_3 Spinelle des Typs MeV_2O_4 ($\text{Me} = \text{Mg, Zn, Cd, Co, Fe, Mn}$).

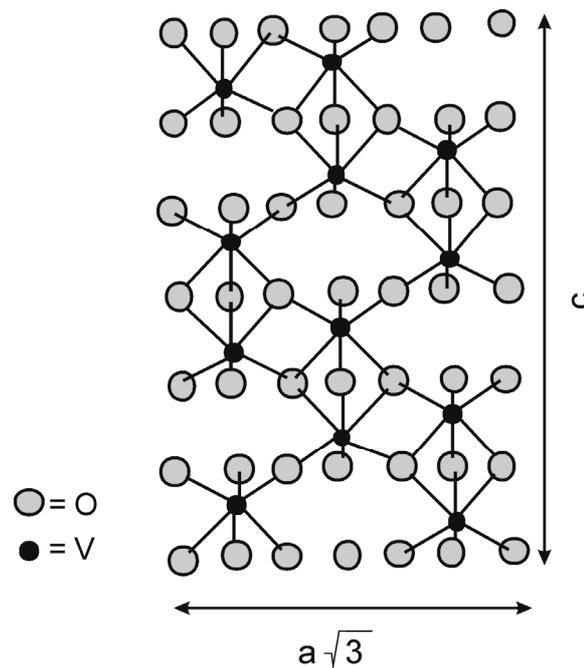


Abbildung 2-19: Kristallstruktur von V_2O_3 (Korund-Typ) nach [Roe95]. Gitterparameter:
 $a = 495,17 \text{ pm}$, $c = 1400,5 \text{ pm}$, $c/a = 2,8283$ [Bel78]

Vanadium(II)-oxid, Vanadiummonoxid, VO . Vanadium(II)-oxid ist eine grauschwarze, im Steinsalzgitter kristallisierende, metallisch glänzende, den elektrischen Strom gut leitende Verbindung (Dichte $5,758 \text{ g cm}^{-3}$ [Roe95]). Sie wird zweckmäßigerweise durch Reduktion von Vanadium(V)-oxidtri-

chlorid dargestellt. Es wird durch verdünnte Säuren unter Bildung von $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ gelöst.

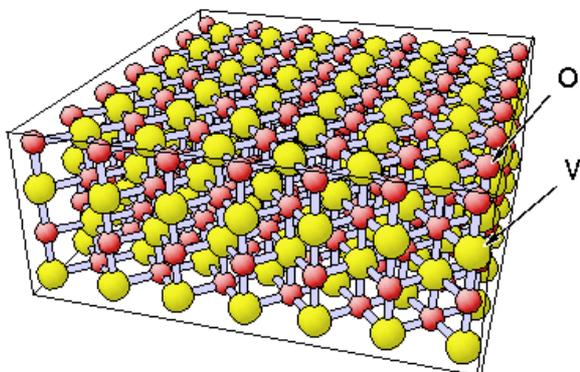


Abbildung 2-20: Kristallstruktur von VO [Her04]

2.5.3 Eisen

Eisen (lat. *Ferrum*, Fe) steht in der 8. Nebengruppe des Periodensystems, der nach ihm benannten Eisengruppe. Es ist das häufigste (4,7 % der Erdkruste) und technisch wichtigste Schwermetall (Ordnungszahl 26). Da gediegenes Eisen etwa 90 % des Erdkernes ausmacht, stellt Eisen das meistverbreitete Element der Erde dar. Darüber hinaus weisen die zahlreichen Eisenmeteorite darauf hin, dass Eisen im gesamten Sonnensystem häufig vorkommt. Die auf der Erde weit verbreiteten Eisenerzvorkommen sind vor allem oxidischer und sulfidischer Natur. Die wichtigsten und technisch in großem Umfang genutzten Eisenerze sind Magnetit (Magnetisenstein) Fe_3O_4 , Hämatit (Roteisenstein, Eisenglanz) Fe_2O_3 , Limonit (Brauneisenstein) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{FeO}(\text{OH})$), Siderit (Spateisenstein) FeCO_3 , und Pyrit (Schwefelkies, Eisenkies) FeS_2 . Eisen ist im Boden weit verbreitet, Eisen(III)-oxid und Eisen(III)-oxid-Hydrate verleihen dem Erdboden die charakteristischen roten, braunen oder gelben Farbtönungen.

Reines Eisen ist ein silberweißes, relativ weiches, durch hohe magnetische Suszeptibilität gekennzeichnetes, recht reaktionsfreudiges Metall, das in drei enantiotropen Modifikationen auftritt. Das bis 928 °C stabile α -Eisen (kubisch-raumzentriert, Gitterkonstante 286,6 pm) verliert bei 770 °C seine ferromagnetischen Eigenschaften, wird paramagnetisch und dann zuweilen auch als β -Eisen bezeichnet. Die weiteren Umwandlungen in kubisch-

flächenzentriertes γ -Eisen (Gitterkonstante 364,7 pm) und kubisch-raumzentriertes δ -Eisen (Gitterkonstante 293,2 pm) erfolgen bei 928 bzw. 1398 °C.

Tabelle 2-9: Wichtige Isotope des Eisens [Lex00]

| Isotop | Natürliche Häufigkeit [%] | Atommasse | Halbwertszeit $T_{1/2}$ |
|------------------|---------------------------|------------|-------------------------|
| ^{52}Fe | 0,0 | 51,948114 | 8,28 Stunden |
| ^{54}Fe | 5,8 | 53,9396120 | stabil |
| ^{55}Fe | 0,0 | 54,938296 | 2,7 Jahre |
| ^{56}Fe | 91,7 | 55,9349390 | stabil |
| ^{57}Fe | 2,2 | 56,9353960 | stabil |
| ^{58}Fe | 0,3 | 57,9332780 | stabil |
| ^{59}Fe | 0,0 | 58,934877 | 44,51 Tage |
| ^{60}Fe | 0,0 | 59,934080 | ca. 105,0 Jahre |

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Eisens werden durch Zusatz anderer Elemente stark beeinflusst: So hat kohlenstoffhaltiges Eisen im Gegensatz zu reinem Eisen permanenten Magnetismus. Der Kohlenstoffgehalt des Eisens bestimmt die Verarbeitbarkeit, Härte und Sprödigkeit des im technischen Maßstab gewonnenen Metalls. An trockener Luft und im sauerstoff- und kohlendioxidfreien Wasser verändert sich Eisen infolge der Existenz einer zusammenhängenden Oxidschicht nicht. Durch konzentrierte Schwefelsäure und konzentrierte Salpetersäure wird Eisen passiviert, löst sich dagegen in verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung. Konzentrierte Natronlauge greift Eisen auch unter Luftabschluss an, dieses geht dabei unter Hydroxoferrat(II)-Bildung in Lösung.

In seinen Verbindungen tritt Eisen hauptsächlich in den Oxidationsstufen +II und +III auf. Eisen ist ein guter Komplexbildner, besondere Bedeutung haben oktaedrische Eisen(II)-Komplexe. Eisen ist ein außerordentlich wichtiges Bioelement, das in allen lebenden Zellen auftritt. In der Biosphäre ist es an Elektronenübertragungsreaktionen (Ferredoxine) bei wichtigen Prozessen wie Photosynthese und Luftstickstoffbindung, ferner am Atmungsprozess (Hämoglobine) beteiligt. Auf diese Bedeutung wird im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen.

Die großtechnische Gewinnung des Eisen durch Reduktion oxidischer Eisenerze mit Koks im Hochofen führt zu Roheisen, das durch einen Kohlenstoffgehalt von etwa 4 % gekennzeichnet ist und zu Stahl (< 1,7 % C) weiterverarbeitet wird. Auch chemisch reines Eisen wird gegenwärtig, wenn auch in wesentlich geringerem Umfang, im technischen Maßstab erzeugt. Als Verfahren hierfür werden Vakuumbehandlung von Stahl, thermische Zersetzung von Eisenpentacarbonyl, Reduktion von Eisen(III)-chlorid mit Wasserstoff oder kathodische Abscheidung aus wässriger Lösung unter Verwendung von Weicheisenanoden und Ammoniumeisenoxalat- oder Eisen(II)-chlorid-Elektrolyten angewandt. Eisen sehr hoher Reinheit wird durch Zonenschmelzen aus Elektrolyt- oder Carbonyleisen gewonnen. Als technisch wichtigstes Gebrauchsmetall wird Eisen in großem Umfang in Legierungsform (Stahl) eingesetzt. Reines Eisen wird in der Pulvermetallurgie und Magnettechnik (als Magnetkern) verwendet.

Tabelle 2-10: Allgemeine, chemische und physikalische Eigenschaften des Eisens

| | |
|---|---|
| mittleres Atomgewicht | 55,847 g mol ⁻¹ |
| Dichte | 7,874 g cm ⁻³ |
| Molvolumen | 7,09 cm ³ |
| Oxidationszahlen | -II, 0, II, III , VI |
| Siedetemperatur | 3023,0 K |
| Schmelztemperatur | 1808,0 K |
| Siedeenthalpie | 354,1 kJ mol ⁻¹ |
| Schmelzenthalpie | 15,47 kJ mol ⁻¹ |
| Wärmeleitfähigkeit | 80,2 W m ⁻¹ K ⁻¹ |
| spezifische Wärme | 0,452 kJ kg ⁻¹ K ⁻¹ |
| thermischer Längenausdehnungskoeffizient | 12,3 · 10 ⁻⁶ K ⁻¹ |
| spezifischer Widerstand | 10,1 · 10 ⁻⁸ Wm |
| spezifische magnetische Suszeptibilität (α -Fe) | ferromagnetisch |
| Elektronenkonfiguration | [Ar] 3d ⁶ 4s ² |
| 1. Ionisierungsenergie | 7,871 eV |
| 2. Ionisierungsenergie | 16,183 eV |
| Elektronenaffinität | 0,151 eV |
| Elektronegativität (Pauling) | 1,8 |

| | |
|---|----------|
| Ionenradius (Fe^{3+} , high spin) | 0,064 nm |
| Ionenradius (Fe^{3+} , low spin) | 0,055 nm |
| Atomradius | 0,124 nm |

2.5.4 Eisenoxide

Eisen(II)-oxid, FeO. FeO weist entgegen der Formel FeO stets Eisenunterschuss auf und ist eine schwarze Verbindung ("Wüstit-Phase") der Zusammensetzung $\text{Fe}_{0,9}\text{O}$ bis $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$, die man durch Oxidation von Eisen mit Sauerstoff oder Wasserdampf oberhalb 566°C erhält. Dieses Oxid ist oberhalb 566°C stabil, bei Raumtemperatur metastabil und kann im Labor durch thermische Zersetzung von Eisen(II)-oxalat im Vakuum als pyrophores Pulver gewonnen werden:



Eisen(II,III)-oxid, Fe_3O_4 . Eisen(II,III)-oxid (Dichte $5,18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 1538°C unter Zersetzung) ist das beständigste Eisenoxid. Die tiefschwarze und ferromagnetische Verbindung kristallisiert mit inverser Spinellstruktur ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$). Fe_3O_4 wird durch Überleiten von Wasserdampf über Eisen unterhalb 566°C gemäß



oder durch kräftiges Glühen von Eisen(III)-oxid hergestellt und entsteht auch als "Hammerschlag" beim Verbrennen der beim Schmieden von Eisen abspringenden Eisenteile. In der Natur kommt Fe_3O_4 in großen Lagerstätten als Magnetit (Magnetisenstein) vor und bildet einen sehr begehrten Rohstoff für die Eisen- und Stahlgewinnung. Es dient als Elektrodenmaterial für die Chloralkalielektrolyse, als Glasfärbe- und Poliermittel sowie unter den Bezeichnungen Eisenoxidschwarz oder Eisenschwarz als Pigment.

Eisen(III)-oxid, Fe_2O_3 . Eisen(III)-oxid (Dichte 5,12 bis $5,24 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 1565°C) ist eine dimorphe Verbindung. In der Natur als Hämatit in verschiedenen Abarten vorkommend, ist $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ die beständige Form (rhomboedrisch, paramagnetisch), während das kubisch kristallisierende $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei vorsichtiger Oxidation von Fe_3O_4 gemäß



gebildet wird und beim Erhitzen auf $> 300 \text{ }^\circ\text{C}$ in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ übergeht. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ erhält man auch durch Erhitzen von Eisen(III)-oxid-Hydrat oder Eisen(III)-salzen flüchtiger Säuren. Beim Erhitzen auf $> 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ an der Luft geht Fe_2O_3 unter Sauerstoffabspaltung in Fe_3O_4 über. Fe_2O_3 wird in großen Mengen unter den Bezeichnungen Eisenoxidrot oder Eisenrot als Pigment eingesetzt. Geglühtes Fe_2O_3 ist sehr hart, es kann daher als Poliermittel für Glas, Metall und Edelsteine (Polierrot) verwendet werden.

Die Eisenoxidpigmente sowie Eisenoxidgelb (Eisenhydroxide) sind sehr widerstandsfähig und weisen vorzügliche Eigenschaft bzgl. der Farbechtheit auf. Sie eignen sich für alle Bindemittel, ferner als färbender Zusatz für Zement, Bau- und Kunststoffe, in der Keramik und im graphischen Gewerbe. Eisenoxidrot ist auch von großer Bedeutung für Rostschutzanstriche von Stahlkonstruktionen und Schiffskörpern.

2.5.5 Eisenhydroxide.

Eisen(II)-hydroxid, $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Eisen(II)-hydroxid ist eine weiße, durch Fällung aus Eisen(II)-salzlösungen mit Alkalilauge unter Luftabschluss zugängliche Verbindung, die an der Luft schnell über grau-dunkelgrüne und schwärzliche Zwischenprodukte in Eisen(III)-hydroxid übergeht. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ist in Säuren löslich.

Eisen(III)-hydroxid, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [Eisen(III)-oxid-Hydrat]. Eisen(III)-hydroxid ist ein wasserreiches Hydrogel, das bei der Fällung von Eisen(III)-salzlösungen mit Alkalilauge oder Ammoniak entsteht und beim Trocknen über Kondensationsreaktionen in kristallines $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ übergeht. Unter den Bezeichnungen Eisenoxidgelb oder Eisengelb wird Eisen(III)-hydroxid als Pigment verwendet. Durch Erhitzen von frisch gefälltem Eisen(III)-oxid-Hydrat in 2,0 M Natronlauge mit überhitztem Wasserdampf bildet sich Eisen(III)-oxid-hydroxid, $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ (Dichte $4,28 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Eine unbeständige Modifikation von FeOOH ist das in roten Blättchen kristallisierende $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$; es tritt bei Korrosionsvorgängen als Rost in Erscheinung. Das hohe

Adsorptionsvermögen von frisch gefälltem Eisen(III)-oxid-Hydrat wird z. B. bei der Wasserreinigung genutzt.

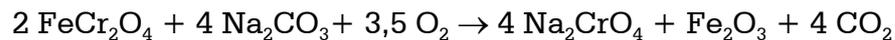
2.5.6 Chrom

Chrom ist ein silberweißes, in reiner Form zähes, dehn- und schmiedbares, im kubisch-raumzentrierten Gitter kristallisierendes Metall. Bereits geringe Mengen an Verunreinigungen, z. B. Sauerstoff, erhöhen die Härte von Chrom und führen zu Sprödigkeit. Das kompakte Metall wird weder durch Luft noch durch Wasser merklich oxidiert. Bei hohen Temperaturen verbindet sich Chrom mit Nichtmetallen wie Sauerstoff, Halogenen, Stickstoff, Bor oder Phosphor.

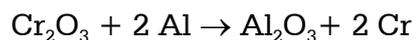
Das Verhalten von Chrom gegenüber Säuren hängt von seiner Vorbehandlung ab. Mäßig verdünnte Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure lösen Chrom in der Kälte langsam, in der Hitze schneller auf, dagegen wird es von Salpetersäure und oxidierenden Säuregemischen nicht angegriffen. Es findet im Gegenteil sogar eine Passivierung statt (vgl. Kap. 2.4.1, Seite 16), so dass sich das Metall nachher für einige Zeit selbst in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure nicht mehr auflöst. Entsprechend seiner Stellung in der 6. Nebengruppe des Periodensystems tritt Chrom als typisches Übergangsmetall in den Oxidationsstufen 0 bis +6 auf. In sauren Lösungen wird die Oxidationsstufe +3 bevorzugt, in Gegenwart von Alkalien lässt sich Chrom leicht zu den besonders beständigen 6-wertigen Verbindungen oxidieren. Cr(V)-Verbindungen sind in wässrigen Lösungen nicht stabil, sondern disproportionieren zu Cr(III) und Cr(VI).

Als Spurenelement ist Chrom essentiell und von Bedeutung für den Glucose-Stoffwechsel. Der tägliche Bedarf liegt zwischen 0,05 und 0,5 mg für Erwachsene. Von toxikologischer Bedeutung sind nur die 6-wertigen Chromverbindungen. Besonders Chrom(VI)-oxid („Chromsäure“) und Alkalimetallchromate sind giftig und wirken als starke Oxidationsmittel ätzend auf Haut und Schleimhäute. Metallisches Chrom und 3-wertige Verbindungen sind weder hautreizend noch mutagen oder cancerogen.

Chrom ist am Aufbau der Erdkruste mit $6,4 \cdot 10^{-3}\%$ beteiligt. Das wichtigste Chromerz ist Chromit (Chromeisenstein) FeCr_2O_4 . Chrom kommt in Boden und Pflanzen als Spurenelement in wechselnden Mengen (um 200 bzw. 2 ppm) vor. Zur Gewinnung wird durch Flotation angereicherter und fein gemahlener Chromit unter Zusatz von Natriumcarbonat in Flamm- oder Drehrohröfen unter Luftzutritt bei 1000 bis 1300°C zu Natriumchromat oxidiert:



Das Reaktionsgut wird nach Abkühlung mit einer Natriumcarbonatlösung extrahiert. Schwefelsäurezusatz oder CO_2 -Zufuhr überführt Natriumchromat in Natriumdichromat, das beim Eindampfen als Dihydrat $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ anfällt. Reduktion mit Schwefel oder Kohle führt zu Chrom(III)-oxid, aus dem man aluminothermisch Chrom gewinnt:



Die technisch wichtige Chrom-Eisen-Legierung, Ferrochrom, wird durch ein elektrothermisches Verfahren unter Koksatz aus Chromit hergestellt. Chrom dient durch Verchromen anderer Metalle als wirksamer Schutz gegen oxidativen Angriff. Im breiten Umfang wird es zur Herstellung von Legierungen verwendet. Es ist Hauptlegierungselement der Chromlegierungen und wird auch z.B. Nickellegierungen und Superlegierungen beigemischt. Chrom dient ferner als Legierungselement für Schneidmetalle.

2.5.7 Chromoxide

Chrom(II)-oxid, Chrommonoxid, CrO. ($M = 68,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ist eine schwarze, im NaCl-Gitter kristallisierende Verbindung. CrO entsteht bei der thermischen Zersetzung von Chromhexacarbonyl bei 200 bis 250°C im Vakuum. Wird es auf höhere Temperaturen erhitzt, tritt Disproportionierung ein:



Chrom(III)-oxid, Cr_2O_3 . Chrom(III)-oxid (Dichte $5,21 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 2435°C , Siedepunkt ca. 4000°C , $M 152,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) kristallisiert im Korund-Typ

und ist eine in Wasser unlösliche grüne Verbindung, die je nach Herstellung auch in schwarzen, metallisch glänzenden, harten, hexagonalen Kristallen auftritt. Es ist in Säuren bei Raumtemperatur extrem langsam löslich und wird wegen seiner großen Härte in Schleifmitteln und hochtemperaturbeständigen Werkstoffen verwendet. Daneben dient es als Katalysator in zahlreichen organischen Synthesen und in den Chrom-Pigmenten. Als Beimengung (0,25%) zu Al_2O_3 verursacht es dessen Rotfärbung zum Rubin. Das amorphe Cr_2O_3 ist ein unter den Bezeichnungen Chromoxidgrün, Laubgrün viel verwendetes Pigment, das sich durch außerordentliche Beständigkeit, starkes Färbevermögen, gute Deckkraft und Mischbarkeit auszeichnet. Man verwendet es zur Herstellung von Öl-, Lack- und Druckfarben.

Chrom(IV)-oxid, Chromdioxid, CrO_2 . Chromdioxid (Dichte $4,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, M $84,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ist eine schwarze, im Rutilgitter kristallisierende, tetragonale Nadeln bildende Verbindung. Man erhält CrO_2 durch thermischen Abbau von CrO_3 . Es ist ferromagnetisch und dient neben Eisen(III)-oxid als Magnettonträger in magnetischen Aufzeichnungsbändern.

Chrom(VI)-oxid, Chromtrioxid, CrO_3 . Chromtrioxid (Dichte $2,70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, Schmelzpunkt $196 \text{ }^\circ\text{C}$, M $100,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) bildet lange, dunkelrote, nadelförmige, rhombische Kristalle und ist bereits bei seiner Schmelztemperatur merklich flüchtig. Es ist äußerst giftig. CrO_3 ist von hochpolymerer Struktur: Oberhalb $50 \text{ }^\circ\text{C}$ spaltet CrO_3 leicht Sauerstoff ab und geht über Zwischenstufen in Cr_2O_3 über. Infolge der leichten Sauerstoffabgabe ist es ein starkes Oxidationsmittel und reagiert mit oxidierbaren Stoffen z. T. explosionsartig. Man verwendet CrO_3 vor allem zur Oberflächenbehandlung von Metallen, ferner für Elektrolysebäder in der Galvanotechnik, als Oxidationsmittel in der präparativen Chemie, als Ätzmittel in der Medizin, zum Härten mikroskopischer Präparate, als Beizmittel in Färberei und Gerberei sowie zum Bleichen von Erdwachs.

2.5.8 System Fe-V

Das Schmelzverhalten des System Fe-V weist ein Azeotrop mit Siedepunktminimum bei 1468°C auf und bildet drei verschiedene feste Phasen aus. Bei erhöhten Temperaturen unterhalb der Liquiduskurve bildet sich eine feste Lösung (α Fe,V) aus, die fast über den gesamten Zusammensetzungsbereich stabil ist. Daneben bildet sich bei geringen Vanadiumgehalten kleiner 1,3 At.-% V eine γ -Fe Phase aus. Im Bereich mittlerer Vanadiumgehalte tritt noch eine σ -Phase auf. Die Umwandlungsgeschwindigkeit von der α - in die σ -Phase ist bei Raumtemperatur jedoch so gering [Vil95], dass durch Abschrecken die α -Phase auch im Gebiet mittlerer Zusammensetzung darstellbar ist.

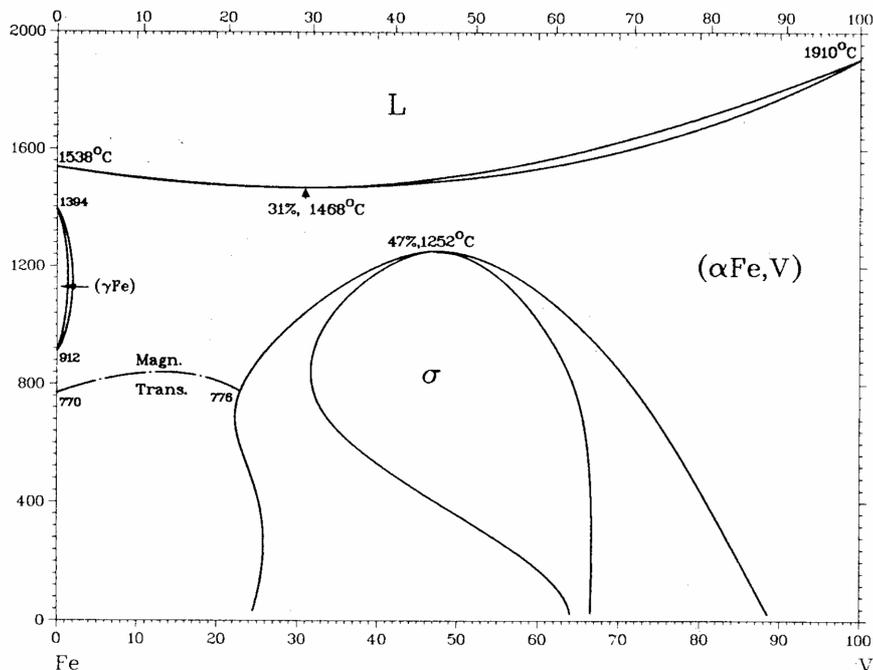


Abbildung 2-21: Phasendiagramm Fe-V [Mas90]

2.5.9 System Fe-Cr-V

Nach der Gibbsschen Phasenregel kann ein aus drei Komponenten aufgebautes System maximal vier Freiheitsgrade besitzen. Diese Freiheiten wären beispielsweise Druck, Temperatur und die Molenbrüche von zwei Komponenten. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt für das System Eisen-Chrom-Vanadium die Darstellung der Zusammensetzung bei konstanter Temperatur und konstantem Druck. Um die Abhängigkeiten von der Zusammensetzung

in diesem Drei-Komponenten-System darzustellen, verwendet man Phasendiagramme in Dreieckskordinaten. In der Abbildung 2-22 ist das ternäre Phasendiagramm des System Eisen-Chrom-Vanadium bei 25°C dargestellt. Die Dreieckseiten repräsentieren die binären Systeme Fe-V, Fe-Cr, V-Cr, während in den Eckpunkten die reinen Komponenten vorliegen. Aus der Abbildung 2-22 geht hervor, dass die untersuchte ternäre Legierung Fe75Cr15V10 in einem Einphasengebiet (schraffiert gekennzeichnet) liegt.

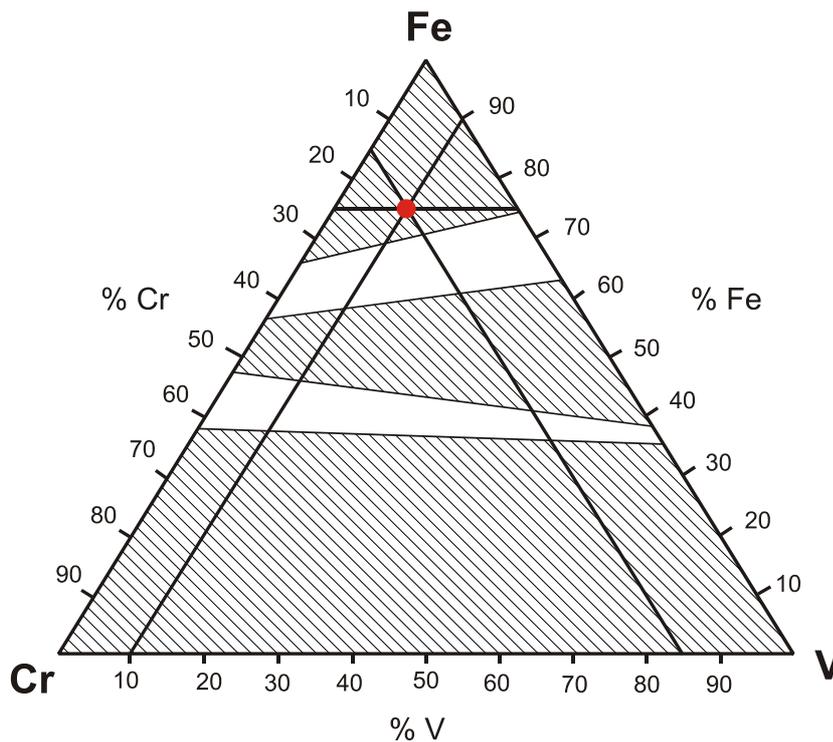


Abbildung 2-22: Ternäres Phasendiagramm des Systems Eisen-Chrom-Vanadium bei 25°C und 1013 hPa nach [Vil95]

3 Experimenteller Teil

3.1 *Elektrodenmaterialien*

Für die oberflächenanalytischen und die elektrochemischen Messungen wurde ein Vanadiumstab (\varnothing 10 mm, Länge 100 mm) der Reinheit 99,9 % von der Firma Chempur erworben. Die untersuchten Legierungen wurden vom Leibniz Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW, Helmholtzstraße 20, 01069 Dresden) speziell angefertigt. Die Herstellungsverfahren sind in der Tabelle 3-1 zusammenfasst.

Tabelle 3-1: Verwendete Probenmaterialien

| Probe | Geometrie | Hersteller /Lieferant | Verfahren / Reinheit |
|-------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|
| V | Stab \varnothing 10 mm | Chempur, Karlsruhe | 99.9 % |
| Fe90V10 | Stab \varnothing 10 mm | IFW, Dresden | Kalttiegelverfahren |
| Fe8V92 | Stab \varnothing 8 mm | IFW, Dresden | Lichtbogenofen |
| Fe75Cr15V10 | Stab \varnothing 12 mm | IFW, Dresden | Induktionsschmelzofen |

Die Legierungen wurden mittels EDX hinsichtlich ihrer Homogenität und Zusammensetzung untersucht. Die Zusammensetzung wurde mittels einer 7 bzw. 8 Punkt Analyse durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3-2 zusammengestellt und zeigen, dass die Legierungen den gestellten Anforderungen genügen. Die EDX Analysen und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden am Lehrstuhl für Molekulare Physikalische Chemie an der Heinrich-Heine Universität mit dem Rasterelektronenmikroskop Philips XL-30 ESEM (mit einem EDAX Phoenix EDX-System) angefertigt.

Tabelle 3-2 Mit EDX bestimmte Zusammensetzung der verwendeten binären und ternären Legierungen.

| Probe | V / At.% | Fe / At.% | Cr. / At.% |
|-------------|----------------|----------------|----------------|
| Fe75Cr15V10 | 10,8 \pm 0,2 | 72,9 \pm 0,4 | 15,9 \pm 0,2 |
| Fe90V10 | 10,6 \pm 0,1 | 89,4 \pm 0,1 | --- |
| Fe8V92 | 92,6 \pm 2,1 | 7,4 \pm 2,1 | --- |

Für die elektrochemischen Messungen und die oberflächenanalytischen Messungen wurden die Proben vor jeder Messung mit polykristalliner Diamantsuspension der Körnung $1\ \mu\text{m}$ poliert (vgl. Kap. 3.2.1, Seite 50 und Kap. 3.3.3, Seite 57). Von diesen Proben wurden im Vorfeld rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen erstellt, um die Oberflächenbeschaffenheit zu bestimmen. In der Abbildung 3-1 ist die SEM Aufnahme von Vanadium nach der letzten Politur gezeigt.

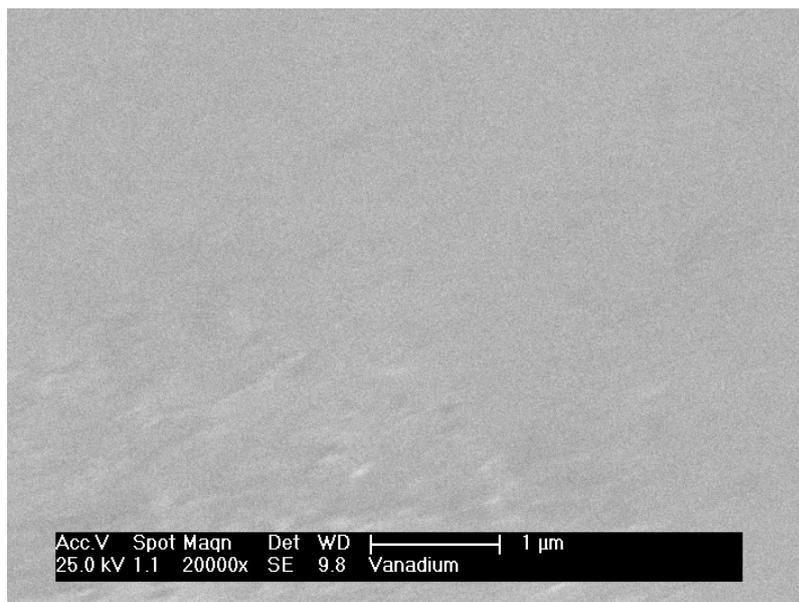


Abbildung 3-1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Vanadium in 25000-facher Vergrößerung.

Die Probe weist über einen großen Bereich eine glatte Oberfläche auf. Lediglich am unteren, linken Bildrand zeigen sich eine paar kleine Unebenheiten. Hieran kann man sehr gut die Sprödigkeit des Vanadiums erkennen, die eine Präparation einer fehlerstellenfreien Oberfläche sehr erschwert.

Demgegenüber weist die binäre Legierung $\text{Fe}_{90}\text{V}_{10}$ sehr gute Poliereigenschaften auf. In der in Abbildung 3-2 dargestellten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme erkennt man eine glatte, riefenfreie Oberfläche. Des Weiteren zeigt die Aufnahme rund $100\ \text{nm}$ helle, nadelförmige Erscheinungen. Diese treten in noch größerem Maße bei der ternären Legierung auf (vgl. Abbildung 3-4). Ein EDX Mapping (vgl. Kap. 2.3, Seite 15ff) zeigte keine Veränderung der Zusammensetzungen zwischen diese Nadeln

und der restlichen Oberfläche sowie eine homogene Verteilung der Elemente auf der Oberfläche.

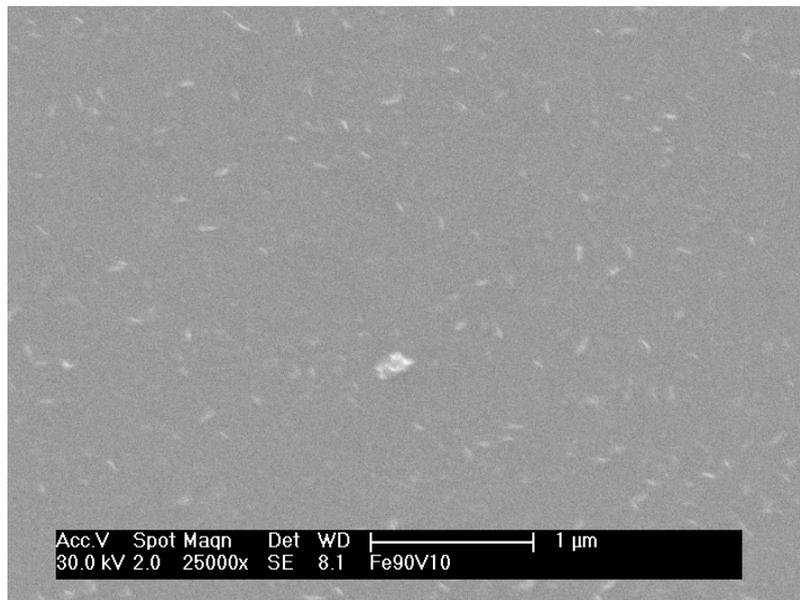


Abbildung 3-2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fe90V10 in 25000-facher Vergrößerung.

Bei der binären Legierung mit sehr geringem Eisengehalt Fe8V92 (Abbildung 3-3) treten diese Erscheinungen, ebenso wie beim reinen Vanadium, nicht auf. Vermutlich ist ein Mindestgehalt an Eisen in der Legierung für die Ausbildung dieser Strukturen erforderlich.

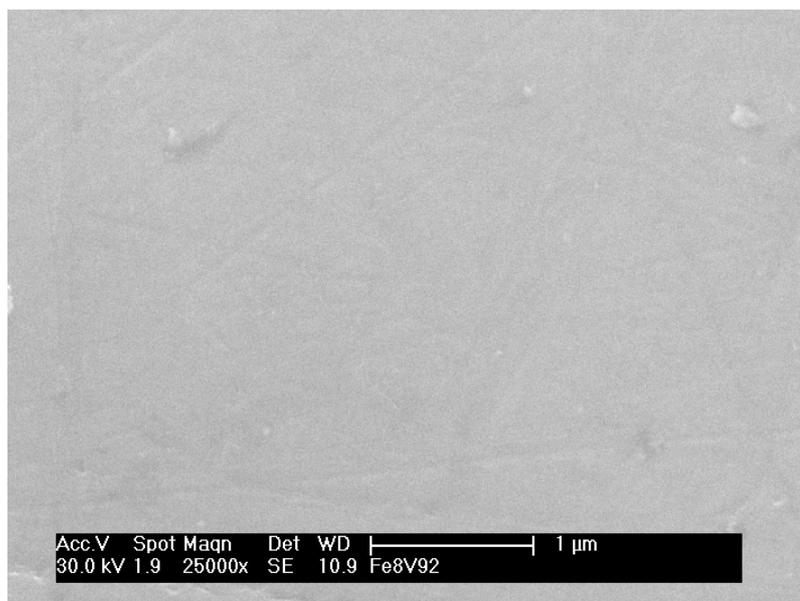


Abbildung 3-3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fe8V92 in 25000-facher Vergrößerung.

Das in der Abbildung 3-4 gezeigte SEM Bild zeigt die polierte Oberfläche der ternären Legierung. Von den bereits beschriebenen nadelförmigen Strukturen abgesehen, erkennt man eine sehr glatte Oberfläche.

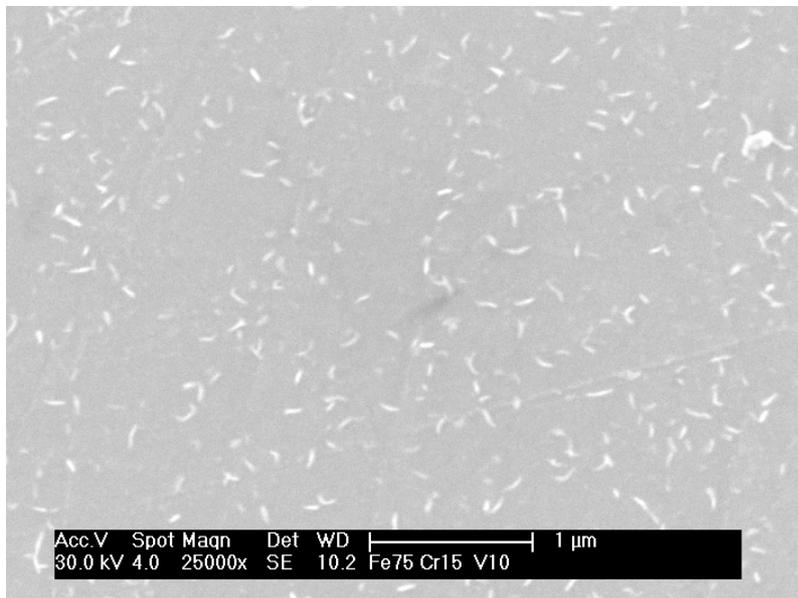


Abbildung 3-4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fe75Cr15V10 in 25000-facher Vergrößerung.

Wie die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigen, kann das in den folgenden Kapiteln näher beschriebene Polierverfahren als geeignet bezeichnet werden.

3.2 Elektrochemische Untersuchungen

3.2.1 Probenpräparation

Für die elektrochemischen Untersuchungen wurden die Proben in Epoxydharz (Epoxydharz L und Härter L, Fa. R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH, 71111 Waldenbuch) eingebettet. Die Proben wurde dann mit Siliciumcarbid-Schleifpapier (Buehler-MET SiC Nass-Schleifpapier, Fa. Buehler GmbH, 40599 Düsseldorf) der Körnungen P800 (ca. 22 μm), P1200 (ca. 15 μm), P2500 (ca. 10 μm) und P4000 (ca. 5 μm) geschliffen. Zwischen den einzelnen Schleifstufen wurden die Proben mit entionisiertem Wasser in Ultraschallbad gereinigt. Um eine definierte Oberfläche zu erhalten erfolgte nach der Planschliff die Politur mit Diamantsuspensionen (MEDADI[®] SUPREME, Fa. Buehler, 40599

Düsseldorf). Die verwendeten Kombinationen aus Körnung und Poliertuch sind in der Tabelle 3-3 zusammengestellt.

Tabelle 3-3: Zusammenstellung der Poliermittel

| Körnung | Schmiermittel | Poliertuch ¹ |
|---|---------------------------|-------------------------|
| 6 μm Metadi [®] supreme | Metadi [®] Fluid | Magnet Sat |
| 3 μm Metadi [®] supreme | Metadi [®] Fluid | Magnet Sat |
| 1 μm Metadi [®] supreme | Metadi [®] Fluid | Magnet B |

Vor jeder elektrochemischen Messung wurden die Proben erneut mit 1 μm Diamantsuspension poliert und mit entionisiertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt.

3.2.2 Elektrochemische Versuchsanordnung

Für die elektrochemischen Untersuchungen bzw. Probenpräparationen stand ein Potentiostat mit integriertem Funktionsgenerator sowie ein separater Pulsgenerator zur Verfügung. Beide Geräte stammen aus dem Elektroniklabor von Dipl.-Ing. Schramm (Universität Düsseldorf, Lehrstuhl für Molekulare Physikalische Chemie). Der Potentiostat besitzt eine Anstiegszeit von $> 10^6$ V/s, einen maximalen Ausgangsstrom von 1 A und einen einstellbaren Spannungsbereich von ± 10 V. Er stellt im Prinzip einen Regelkreis dar, der die Potentialdifferenz zwischen Mess- und Bezugselektrode mit einer an dem Funktionsgenerator eingestellten Sollspannung vergleicht und durch einen entsprechenden Stromfluss durch die Gegenelektrode in sehr kurzen Zeiten (μs) nachregelt. Die Verwendung dieser Drei-Elektroden-Anordnung ist erforderlich, da das Potential einer stromdurchflossenen Elektrode (Messelektrode) nicht gegen die ebenfalls stromdurchflossenen Gegenelektrode erfolgen kann. An dieser bildet sich eine Überspannung aus, die diese Elektrode als Bezugspunkt unbrauchbar macht. Deshalb wird als Referenzpunkt eine dritte Elektrode (die Bezugselektrode) in die Messanordnung eingebracht, die keiner Strombelastung unterliegt. Hierfür bieten sich Elektroden zweiter Art an. Die

¹ Fa. ESCIL, 69682 Chassieu (Frankreich)

Messung des Elektrodenpotentials erfolgt stromlos über einen Impedanzwandler, der mittels einer Haber-Luggin-Kapillare das Potential relativ zu dem der Bezugs elektrode misst.

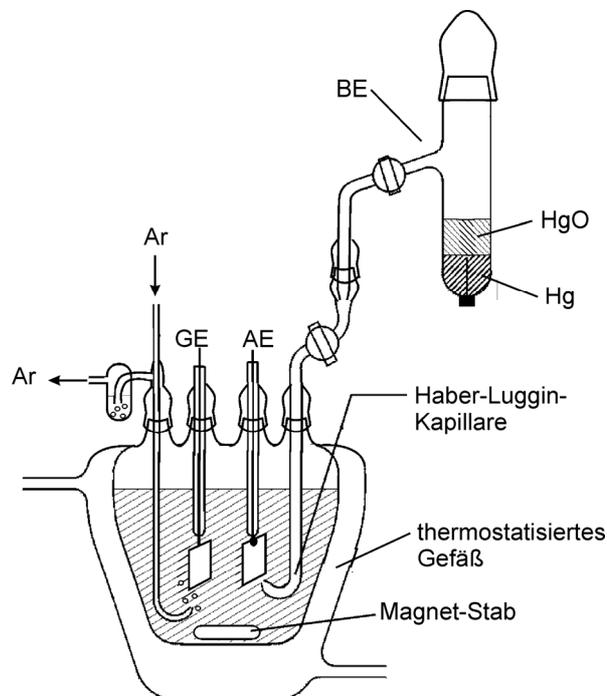


Abbildung 3-5: Prinzipskizze einer Elektrochemiemesszelle (AE = Arbeitselektrode, GE = Gegenelektrode, BE = Bezugs elektrode)

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden bei 25°C in thermostatisierbaren Doppelmantelzellen durchgeführt. Je nach pH-Wert wurden verschiedenen Bezugs elektroden (Tabelle 3-4) benutzt. Alle angebenen Potentiale sind auf das Bezugspotential der Standard-Wasserstoff-Elektrode (*standard hydrogen electrode*, SHE) korrigiert. Die Gegenelektroden bestehen aus einem Platinblech.

Tabelle 3-4: Verwendete Bezugs elektroden

| pH Bereich | Bezugs elektrode | Standardpotential |
|--------------------------|--|-------------------|
| Saure Lösung | Hg/HgSO ₄ /0.5 M H ₂ SO ₅ | E = 680 mV / SHE |
| Alkalische Lösung | Hg/HgO/1.0 M NaOH | E = 140 mV / SHE |

Für eine oxidfreie Metalloberfläche, die im Kontakt mit dem Elektrolyten steht, wird das in der Abbildung 3-6 dargestellte, vereinfachte Ersatzschaltbild angenommen. Die Elektrodenkapazität C bildet mit dem

parallel geschalteten Widerstand R eine RC Kombination, die in Reihe mit dem Elektrolytwiderstand R_{EL} liegt.

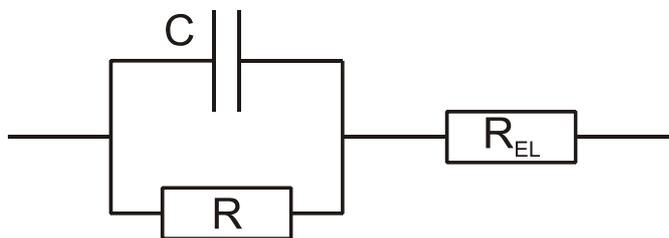


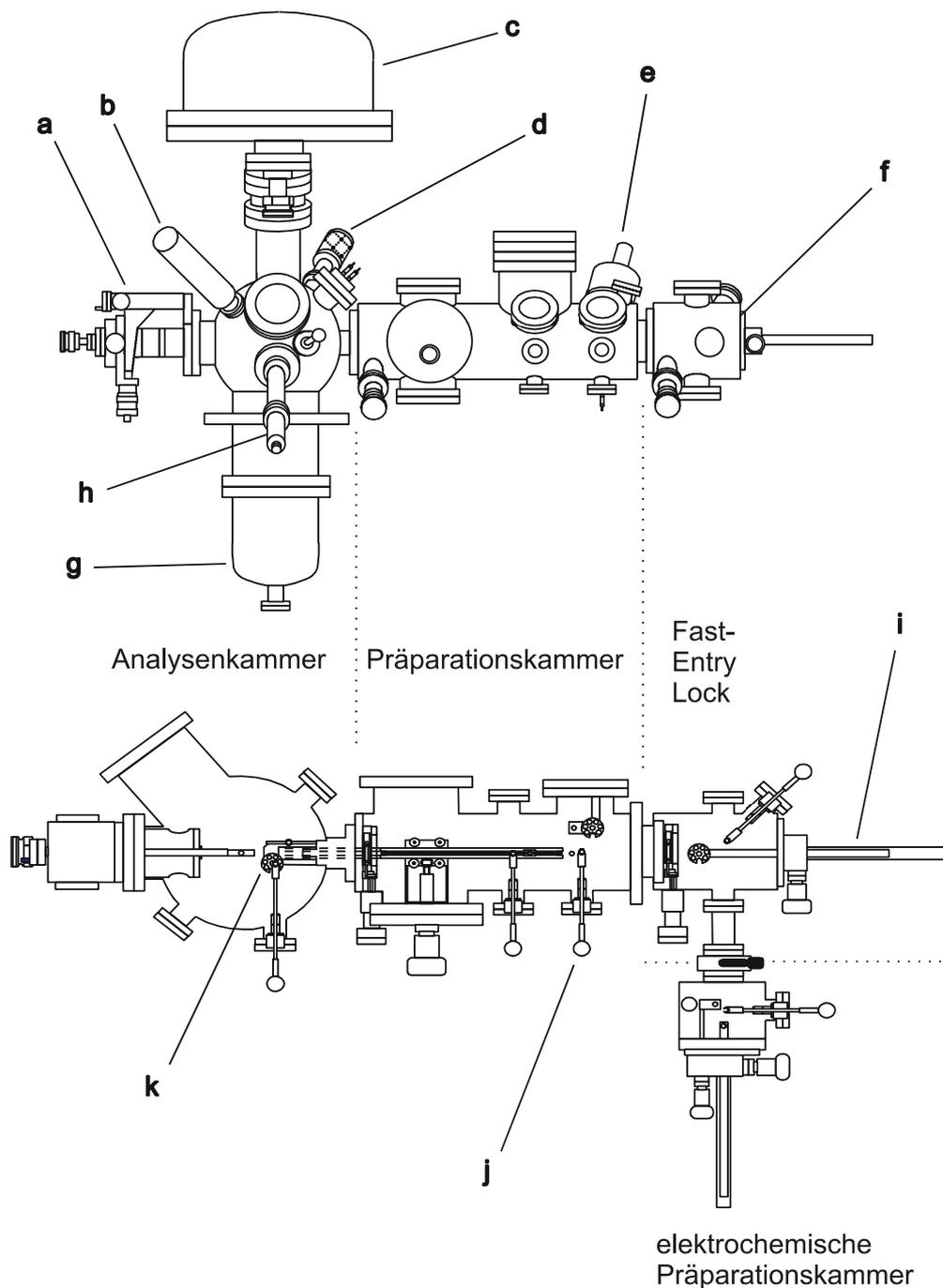
Abbildung 3-6: Ersatzschaltbild für eine Metallelektrode (Elektrodenkapazität C , Übergangswiderstand R , Elektrolytwiderstand R_{EL})

Die Steuerung des elektrochemischen Messplatzes sowie die Aufnahme der stromproportionalen Ausgangsspannung des Meßsystems bzw. des Elektrodenpotentials der Arbeitselektrode erfolgt mittels einer 12 Bit AD/DA Wandlerkarte (ME2600, Fa. Meilhaus), die durch eine im Arbeitskreis entwickelte LabView[®] Anwendung angesprochen wird.

3.3 Oberflächenanalytik

3.3.1 Aufbau des Ultrahochvakuum-Spektrometers

Zur Durchführung der oberflächenanalytischen Untersuchung wurde ein kommerzielles Ultrahochvakuum-Spektrometer (UHV) VG ESCALab 200X benutzt. Der Nachweis der Photoelektronen erfolgte mittels eines Kugelsektoranalysators und eines fünffach Channeltron-Array. Das Channeltron-Array zum Nachweis der Photoelektronen beruht auf dem Prinzip des Sekundärelektronen-Vervielfachers. Es ist ein Glasröhrchen, das auf der Innenseite mit einer Schicht hohen Widerstands und hoher Sekundärelektronen-Emissionsrate bedampft ist. Trifft ein Elektron auf diese Schicht, so löst es aufgrund der angelegten Hochspannung eine Lawine von Sekundärelektronen aus, die am Ende aus 10^7 bis 10^8 Elektronen besteht und so als Spannungspuls von typischerweise 10 ns Dauer nachgewiesen werden kann. Zum Ende hin ist das Channeltron gebogen, damit die bei einem Wandstoß erzeugten Sekundärelektronen sicher wieder auf die Wand auftreffen.



- | | | | |
|---|---|---|---|
| a | Probenmanipulator | g | Titansublimationspumpe |
| b | Röntgenquelle mit Twinanode | h | Ionenquelle ISS |
| c | Analysator mit fünffach Channeltron-Array | i | Schubstangenmechanismus für den Probentransport |
| d | UV-Quelle | j | Bewegungsstab |
| e | Ionenquelle (Sputtern) | k | Probenkarussell zur Aufnahme |
| f | Fast-Entry-Lock (Probenschleuse) | | |

Abbildung 3-7: Schematischer Aufbau des verwendeten VG ESCA Lab 200X

Die UHV-Anlage besteht standardmäßig aus drei Kammern (Schleusen-Präparations- und Analysenkammer). An der Schleusenkammer ist zusätzlich eine in Arbeitskreis entwickelte vierte Kammer für elektrochemische Präparationen angeflanscht. Diese kann mit Argon geflutet werden und ermöglicht eine inerte Passivierung von Proben, die kontaminationsfrei in das Ultrahochvakuum überführt werden. Die detaillierte Beschreibung der Anlage und die besondere Art der Probenpräparation wurde bereits in Veröffentlichungen [Hau85], [Hau86a], [Hau86b] beschrieben.

Die Anregung der Photoelektronen erfolgte mit Mg K_{α} -Strahlung, zu deren Erzeugung eine Mg/Al-Zwillingsanode (Leistung 300 W, Beschleunigungsspannung 15 kV, Filamentstrom 20 mA) benutzt wurde. Der Winkel zwischen Probennormalen und Analysator betrug, mit Ausnahme der winkelabhängigen Studien, 15° .

3.3.2 Sputtertiefenprofilierung

Unter der Sputtertiefenprofilierung versteht man die Kombination einer oder mehrerer oberflächenanalytischer Methoden mit dem Ionenätzen (Sputtern). Das Sputtern leistet durch den kontrollierten Abtrag der Probenoberfläche die Verlagerung des Informationsbereiches entlang der Probennormalen. Das Sputtern ist ein atomistischer Impulsübertragungsprozess, in dessen Zuge Energie von den Primärteilchen auf die Atome oder Ionen des Festkörpers übertragen wird. Auf diese Weise werden Festkörperatome oder -ionen aus der Probenoberfläche geschleudert, worauf der Materialabtrag beruht.

Aufgrund des hohen Energieeintrags sind für den Sputtervorgang zahlreiche Parameter zu berücksichtigen, die sowohl die Homogenität des Abtrags wie auch das anschließende Analyse-Ergebnis beeinflussen. Dazu gehören u.a. Art und Energie der Projektil-Ionen, Einschusswinkel, Masse und Bindungsenergie der Festkörperbausteine, Kristallorientierung und die Oberflächenrauigkeit. Ebenfalls können Veränderungen in der Probe durch Ionenimplantation, selektives Sputtern, Sputtermixing oder Restgasadsorption auftreten.

Für diese Tiefenprofilierung wurde eine Penning Sputterquelle (Specs PS IQP 10/63) benutzt. Diese wurde so betrieben, dass zum einen die gesamte Probenoberfläche gleichmäßig abgetragen wurde und zum anderen der Abtrag klein genug war, um eine sinnvolle Tiefenauflösung zu erhalten (Argondruck $9 \cdot 10^{-6}$ mbar, Entladungsstrom 4,5 mA, Entladungsspannung 520 V, Beschleunigungsspannung 3,5 kV).

Auf zwei weitere Sputterartefakte soll noch kurz eingegangen werden. So kommt es durch unterschiedliche Targetmassen und Gitterplätze durch den Ionenbeschuss zu dem sogenannten präferentiellen oder selektiven Sputtern. Dabei werden aus Probenoberflächen, die aus mehreren Element-Sorten aufgebaut sind, einige Spezies stärker abgetragen als andere. Dies führt im Fortgang der Profilerstellung zu einer überproportionalen Abreicherung an den bevorzugt abgetragenen Elementen bzw. Molekülen und damit zu einer Verfälschung der Probenzusammensetzung. Der zweite Artefakt beruht auf der Ausbildung von Stoßkaskaden, die neben Profilverbreitungen auch zur Implantation von Elementen in größere Probentiefen führen. So wird üblicherweise nach dem Vermessen einer Oxidschicht auch im Volumen der Probe ein Restsauerstoffgehalt nachgewiesen, der einige Prozent betragen kann.

Zur Umrechnung der direkt messbaren Größe "Sputterzeit" in einen Sputterabtrag mit der Dimension Länge ist die Kalibrierung des Tiefenmaßstabs notwendig. Unter der Annahme eines homogenen Sputterabtrags kann mit guter Genauigkeit eine mittlere Abtragsrate mit Hilfe von aufgedampften Schichten oder Oxidschichten bekannter Dicke bestimmt werden. Dazu eignen sich besonders die Oxide von Ventilmetallen (vgl. Kap. 2.4.1, Seite 16), deren Schichtdicken durch elektrochemische Präparation sehr genau eingestellt werden können [You57]. In dieser Arbeit wurde die Kalibrierung mit einer definierten Tantaloxidschicht durchgeführt und die Abtragsrate für die o.a. Bedingung mit 1,7 nm/min bestimmt. Diese gilt streng genommen nur für das vermessene Ta_2O_5 . Der Vergleich der durch Sputtertiefenprofilierung erhaltenen Schichtdicken mit durch Berechnungen

bestimmten Schichtdicken zeigte, dass bei dem in dieser Arbeit untersuchten Systemen beide Methoden vergleichbare Ergebnisse liefern.

3.3.3 Probenpräparation

Für die oberflächenanalytischen Untersuchungen werden Proben benötigt, die mit einem M3-Gewinde versehen sind. Die zu untersuchende plane Oberfläche kann so problemlos elektrochemisch präpariert werden, da durch die Verschraubung im Probenträger keine störende Halterung am Rand der Probe notwendig ist und eine leitfähige Verbindung mit dem Spektrometer geschaffen wird. Aus dem reinen Vanadium, den Eisen-Vanadium-Legierungen und der Eisen-Chrom-Vanadium-Legierung wurden diese Proben in der Institutswerkstatt durch Zerspanen hergestellt. Obwohl insbesondere die reine Vanadiumprobe und die V92Fe8-Legierung spröde sind, waren sie mechanisch bearbeitbar.

Die Proben wurden zunächst mit SiC-Schleifpapier (Körnungen wie im Kap. 3.2.1, Seite 50) plan geschliffen und im Ultraschallbad gereinigt. Anschließend erfolgte die Politur mit Diamantsuspensionen (Fa. Buehler) bis zu einer Körnung von $1\ \mu\text{m}$. Danach wurden die Proben erneut im Ultraschallbad in entionisiertem Wasser (System Millipore[®]) gereinigt und ins UHV überführt.

Nach dem Einschleusen wurden sie 600s „oxidfrei“ (vgl. Kap. 3.4.1 weiter unten) gesputtert. Die Präparation der Proben bei verschiedenen Potentialen erfolgte unter Argon-Atmosphäre in der Elektrochemiezelle der UHV-Anlage. Diese ist mit einem Schnellventil von der UHV-Anlage trennbar und kann für die Präparation mit Argon geflutet werden. Die Aufbauskinne dieser Kammer ist in Abbildung 3-8 dargestellt. In der Kammer befindet sich ein Glasgefäß mit einem Platindraht, der als Gegenelektrode (GE) dient, einem Probenmanipulator, der das Eintauchen der Arbeitselektrode (AE) in den Elektrolyten "über Kopf" mit der Probenoberfläche ermöglicht (hängender Meniskus), einem Glasröhrchen, welches zum Abblasen der Probenoberfläche mit Argon nach dem Spülen mit Wasser verwendet wird, sowie Zuleitungen für Elektrolyt und Spülwasser. Die Bezugselektrode (BE) befindet sich außerhalb der UHV-Apparatur und ist durch einen Normschliff

über eine elektrolytgefüllte Zuleitung mit der Zelle verbunden. Die Elektrolyten werden vor der Befüllung der Zelle durch 30 minütiges Spülen mit Argon vom Sauerstoff befreit. Die Potentialkontrolle wird durch einen Potentiostat gewährleistet, der mit der Arbeits-, Gegen-, und Bezugselektrode verbunden ist (vgl. Kap. 3.2.2 Elektrochemische Versuchsanordnung, S. 51).

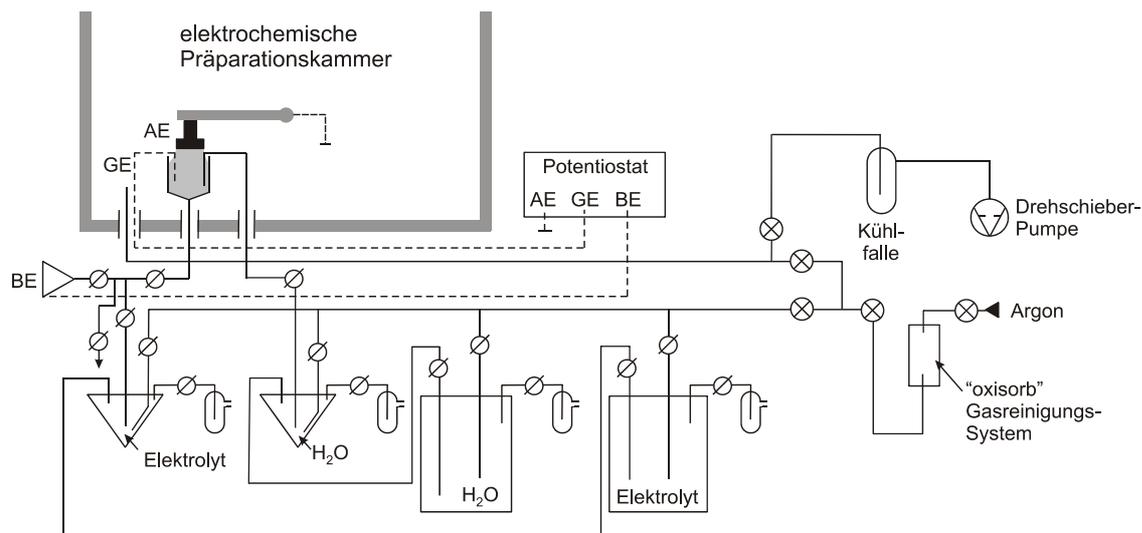


Abbildung 3-8: Aufbauskitze der elektrochemischen Präparationszelle des UHV-Spektrometers

3.4 Aufnahme und Auswertung der XPS-Signale

3.4.1 Aufnahme der XP-Spektren

Vor der Aufnahme der Spektren wurde die Probe 600s oxidfrei gesputtert. Anschließend wurde ein Übersichtsspektrum aufgenommen, um eventuelle Verunreinigungen zu ermitteln. Ein beispielhaftes Übersichtsspektrum der Legierung Fe75Cr15V10 ist in Abbildung 2-4 (Seite 10) dargestellt. Die Legierungen weisen nach dem Sputtern einen Restsauerstoffgehalt von 3 bis 4 At.% auf. Aus diesem Grund wurde vor jeder Präparation die gesputterte Probe vermessen, um die Reinheit der Probe zu bestätigen. Untersuchungen an reinem Vanadium haben ergeben, dass auch nach 30 Minuten sputtern noch ein Restsauerstoffgehalt > 10 % detektierbar ist (vgl. Abbildung 3-9). Dies wird wahrscheinlich durch elementar gelösten Sauerstoff hervorgerufen,

da im Vanadiumsignal kein oxidisches Signal auftritt. Dieses Phänomen ist bereits 1983 von Kasperkiewicz [Kas83] beschrieben worden.

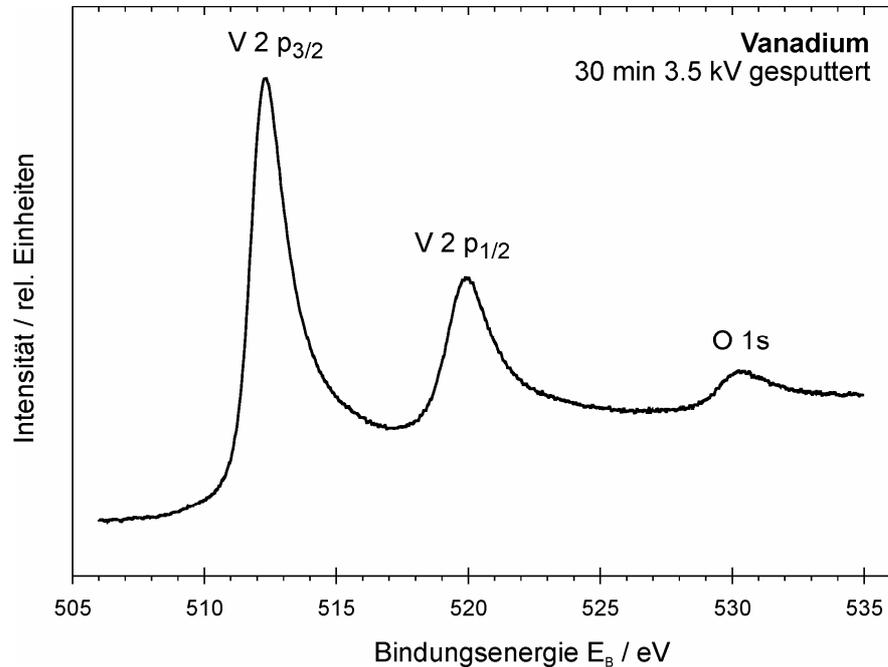


Abbildung 3-9: V 2p_{3/2} und O 1s Region von Vanadium nach 30 min sputtern

In dem Übersichtsspektrum sind die Bindungsverhältnisse schwierig zu ermitteln, weil die energetische Auflösung hier im Allgemeinen zu gering ist. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wählt man anhand des Übersichtsspektrums die zu vermessenden Einzelregionen aus, die mit einer höheren Auflösung und mehrfach wiederholt vermessen wurden. Die Tabelle 3-5 fasst die Messparameter zusammen:

Tabelle 3-5: XPS Messparameter

| Region | Energiebereich | Schrittweite | Integrationszeit | Anzahl der Scans |
|--------|----------------|--------------|------------------|------------------|
| Survey | 0 – 1100 eV | 0,5 eV | 100 ms | 1 |
| C 1s | 278 – 290 eV | 0,05 eV | 20 ms | 3 |
| O 1s | 524 – 541 eV | 0,05 eV | 20 ms | 4 |
| V 2p | 505 – 529 eV | 0,05 eV | 20 ms | 5 |
| Fe 2p | 700 – 740 eV | 0,05 eV | 20 ms | 3 |
| Cr 2p | 566 – 594 eV | 0,05 eV | 20 ms | 4 |

3.4.2 Quantifizierung der Intensitäten durch Standardspektren

Im Anschluss an die Untergrundkorrektur nach Shirley [Shi72] werden die Spektren iterativ durch Gauss-Lorentz-Kurven angeglichen. Begründet in ihren elektronischen Eigenschaften zeigen die Signale zum Teil ein asymmetrisches Tailing zu niedrigeren kinetischen Energien hin. Alle zu der gleichen Spezies gehörigen Gauss-Lorentz-Funktionen werden zusammengefasst und als Parameterdatei für diese Spezies abgespeichert. Im weiteren Verlauf werden die Parameterdateien als **Standards** bezeichnet. Die XPS-Signale einer präparierten Probe werden nach Untergrundkorrektur durch additive Überlagerung von Standardspektren aller auftretenden Spezies nachgebildet. Während der Fitprozedur werden diese Standards nur noch in ihrer Höhe variiert, bis das gemessene Spektrum durch die Summe der Standards optimal nachgebildet wird. Um energetische Verschiebungen aufgrund möglicher Oberflächen-Aufladungen zu kompensieren, können die Standards gegebenenfalls geringfügig in ihrer energetischen Lage variiert werden. Aus den Flächenanteilen (integrale Intensitäten) der Standards am Gesamtsignal erhält man die Verteilung auf die verschiedenen Oxidationsstufen. Die integralen Intensitäten werden durch die in Tabelle 3-6 angegebenen Photoionisationsquerschnitte dividiert und die Summe aller derart korrigierten Intensitäten auf 1 normiert (vgl. Kap. 2.1.4 „Quantifizierung“, S. 10). Daraus ergibt sich direkt die atomprozentuale Zusammensetzung. Für die Evaluierung der Spektren wurde ein in der Arbeitsgruppe entwickeltes Programmpaket [Abe97] benutzt. Die verwendeten Photoionisationsquerschnitte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 3-6: Photoionisationsquerschnitte nach Scofield [Sco76]

| Element | Übergang | Photoionisationsquerschnitt σ |
|-------------|------------|--------------------------------------|
| Chrom | $2p_{3/2}$ | 7,69 |
| Eisen | $2p_{3/2}$ | 10,82 |
| Kohlenstoff | 1s | 1,00 |
| Sauerstoff | 1s | 2,85 |
| Vanadium | $2p_{3/2}$ | 6,33 |

3.4.3 Standarderstellung

Die Fe(0) und Cr(0) Standards wurden von einer sauber gesputterten Fe₈₀Cr₂₀ Legierung entwickelt. Eine weitere häufig angewandte Methode zur Darstellung von definierten Metalloxiden ist die thermische Oxidation, wobei durch Variation der Parameter (Temperatur, Sauerstoffpartialdruck, Feuchtigkeit und Oxidationszeit) gezielt verschiedene Oxide definiert präpariert werden können. Die XPS-Signale von thermisch oxidierten Metallproben zeigen jedoch geringere Halbwertsbreiten als die elektrochemisch dargestellten Oxide, was auf eine stärker geordnete Gitterstruktur der ersteren hindeutet. Diese Art der Präparation erweist sich daher als ungeeignet.

Tabelle 3-7: Peakparameter der verwendeten Standards

| | E_B / eV | Höhe | Breite | G/L | TM | CT | ET |
|------------------------------------|------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| Fe(0) | 706,57 | 0,991 | 0,627 | 0,693 | 0,048 | 0,000 | 0,066 |
| | 711,01 | 0,046 | 1,800 | 0,023 | 0,510 | 0,000 | 0,105 |
| Fe(II) | 709,45 | 0,792 | 1,354 | 0,014 | 0,343 | 0,000 | 0,049 |
| | 711,60 | 0,405 | 1,855 | 0,034 | 0,749 | 0,000 | 0,136 |
| Fe(III) | 710,61 | 0,971 | 1,169 | 0,064 | 0,049 | 0,000 | 0,072 |
| | 712,88 | 0,166 | 1,033 | 0,190 | 0,561 | 0,000 | 0,071 |
| V(0) | 512,52 | 0,989 | 0,685 | 0,825 | 0,005 | 0,018 | 0,041 |
| V(OH)₃ | 514,08 | 0,331 | 0,604 | 0,481 | 0,476 | 0,010 | 0,061 |
| V₂O₃ | 515,69 | 0,812 | 1,064 | 0,455 | 0,505 | 0,010 | 0,063 |
| Cr(0) | 574,18 | 0,877 | 0,740 | 0,874 | 0,000 | 0,000 | 0,077 |
| Cr₂O₃ | 576,51 | 0,814 | 1,540 | 0,498 | 0,501 | 0,010 | 0,202 |
| Cr(OH)₃ | 577,11 | 0,951 | 1,326 | 0,426 | 0,200 | 0,008 | 0,110 |
| O²⁻ | 529,99 | 0,947 | 0,815 | 0,422 | 1,000 | 0,000 | 1,000 |

| | E_b / eV | Höhe | Breite | G/L | TM | CT | ET |
|-----------------------|------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| OH⁻ | 531,56 | 0,893 | 0,867 | 0,000 | 1,000 | 0,000 | 1,000 |
| H₂O | 533,47 | 0,086 | 0,933 | 0,000 | 1,000 | 0,000 | 1,000 |

Der beste Weg zur Erstellung von brauchbaren oxidischen Standards ist die gezielte elektrochemische Präparation von Oxidschichten auf den metallischen Proben. Der Fe³⁺- und der O²⁻-Standard wurde durch anodische Oxidation ($E = 0,34$ V (SHE), $t = 300$ s, 1.0 M NaOH) einer sauber gesputterten Fe80Cr20 Probe erhalten. Durch Reduktion ($E = -0,96$ V (SHE), $t = 300$ s) einer durch anodische Oxidation ($E = 0,14$ V (SHE), $t = 300$ s, 1.0 M NaOH) präparierten Fe(III)-oxidschicht wurden die Fe²⁺-, OH⁻- und H₂O-Standards entwickelt [Hau86a], [Hau87a]. Die durch anodische Oxidation ($E = 0,14$ V (SHE), $t = 300$ s, 1.0 M NaOH) präparierte Passivschicht auf Fe80Cr20 wurde auch zur Entwicklung der Cr₂O₃-Standards herangezogen. Der Cr(OH)₃ Standard wurde durch Passivierung der Legierung ($E = 0,64$ V (SHE), $t = 900$ s, 1.0 M NaOH) gefolgt von einer Reduktion ($E = -0,96$ V (SHE), $t = 900$ s, 1.0 M NaOH) erstellt [Kel04].

Während die Elemente V, Cr und O mit jeweils einem Gauss-Lorentz-Peak beschrieben werden können, ist beim Eisen ist die Situation komplizierter. Die beim metallischen Eisen (3d⁶ 4s² Konfiguration) zu erwartende Multiplettaufspaltung des 2p_{3/2}-Signals ist auf Grund der geringen Peakbreite nicht auflösbar. Um 4.4 eV zu höherer Bindungsenergie (geringerer kinetischer Energie) vom Fe 2p_{3/2}-Signal verschoben, zeigt sich ein sehr schwacher zusätzlicher Peak (Abbildung 3-10). Es handelt sich hier um ein Satellitsignal aufgrund einer Anregung durch Röntgenphotonen mit höherer Energie.

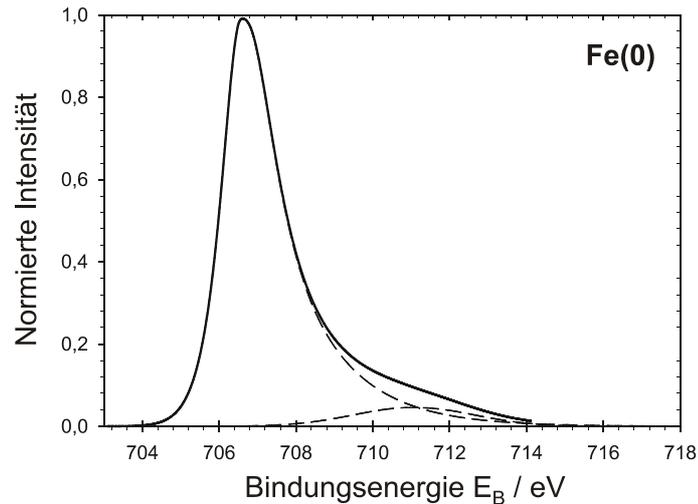


Abbildung 3-10: Normierter Fe(0) XPS-Standard des Fe 2p_{3/2} Signals

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Spektrometer ist die Anregungsstrahlung nicht streng monochromatisch. Neben der verwendeten K_{α1,2} Linie (vgl. Kap. 3.3.1) treten weitere Emissionslinien auf (Tabelle 3-8).

Tabelle 3-8: Satellitensignale bezogen auf Mg K_{α1,2}

| Satellitensignal | K _{α3} | K _{α4} | K _β |
|-------------------------|-----------------|-----------------|----------------|
| kinetische Energielagen | +8,4 eV | +10,0 eV | +48 eV |
| Intensitäten | 9,2 % | 5,1% | 2,0% |

Das in der Eisenregion registrierte Satellitensignal liegt bei kleinerer kinetischer Energie (d.h. größerer Bindungsenergie). Es kann sich somit nicht um ein Fe 2p_{3/2} Satellitensignal handeln, da dieses nur bei höherer kinetischer Energie zu finden ist. Folglich kommt nur der K_{α3} Satellit des Fe 2p_{1/2} Signals in Frage. Das Fe 2p_{1/2} Signal ist durch die Spin-Bahn-Kopplung um 13.2 eV vom Fe 2p_{3/2} Signal separiert. Die energetische Verschiebung des Satelliten beträgt 8,4 eV bezogen auf K_{α1,2} (Tabelle 3-8). Somit sollte das Signal bei 4,8 eV höherer Bindungsenergie (geringerer kinetischer Energie) als das Fe 2p_{3/2} Signal liegen, was der beobachteten Verschiebung von 4.4 eV recht gut entspricht.

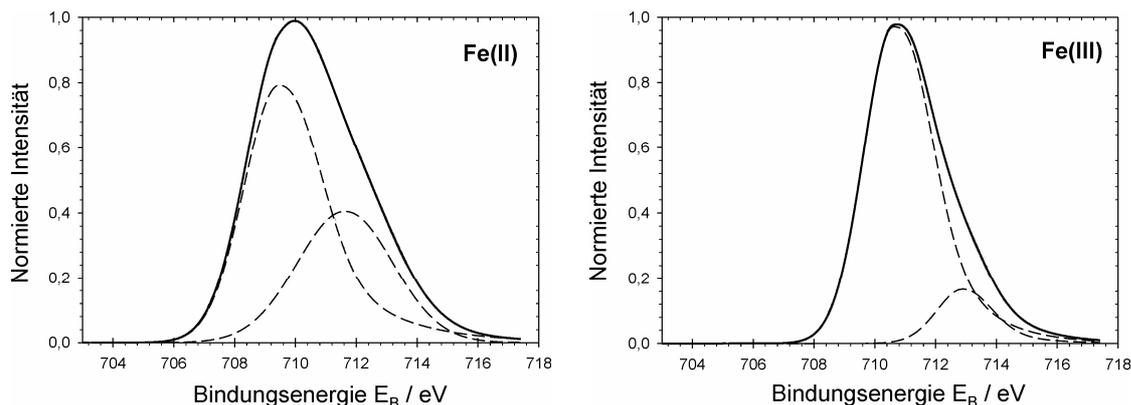


Abbildung 3-11: Normierte Fe(II) und Fe(III) XPS-Standard des Fe 2p_{3/2} Signals

Die Eisenoxide liegen als high spin Komplexe mit ungepaarten Elektronen vor. Daher erklärt sich die Zusammensetzung der Hauptpeaks aus jeweils zwei Einzelpeaks (Abbildung 3-11). Diese Multiplettaufspaltung beim Fe(II) und Fe(III) Signal wird durch die Austauschwechselwirkung des nach der Photoemission ungepaart zurückbleibenden 2p Elektrons mit dem Gesamtspin der 3d Elektronen verursacht. Eine beispielhafte Peakanpassung mit den oben beschriebenen Standards für das Fe 2p_{3/2} Signal ist in der folgenden Abbildung 3-12 aufgetragen. Das gemessene Signal (durchgezogene schwarze Linie) wird sehr gut durch die drei Standards nachgebildet.

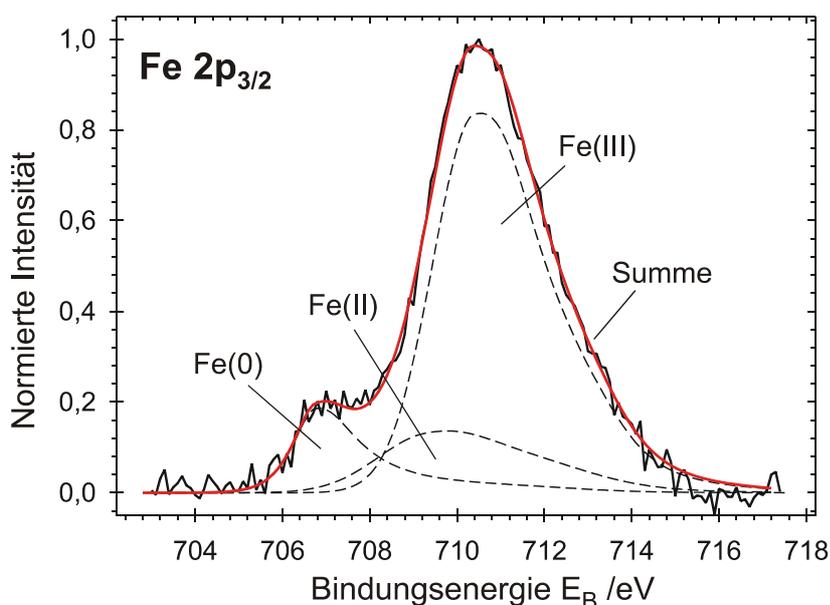


Abbildung 3-12: Beispielhafte Peakanpassung des Fe 2p_{3/2} Signals

Die drei Sauerstoffspezies Oxid, Hydroxid und Wasser lassen sich gut durch jeweils einen Gauss-Lorentz-Peak beschreiben (Abbildung 3-13). Die

Bindungsenergien der Standards liegen hinreichend weit auseinander, um eine gute Trennung der Signale zu gewährleisten (vgl. Tabelle 3-5).

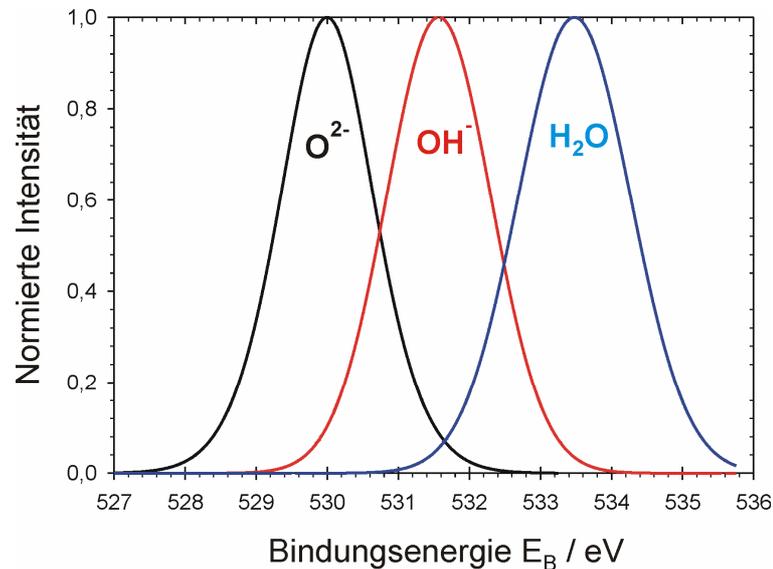


Abbildung 3-13: Normierte XPS-Standards des O 1s Signals

Eine beispielhafte Anpassung des O 1s Signals ist in der folgenden Abbildung 3-14 dargestellt. Auch hier sieht man, dass die Summe der Standards (rote Kurve) das gemessene O 1s Signal (durchgezogene schwarze Kurve) sehr gut nachbilden. In diesem gewählten Beispiel ist kein Wasser auf der Oberfläche der Probe nachweisbar.

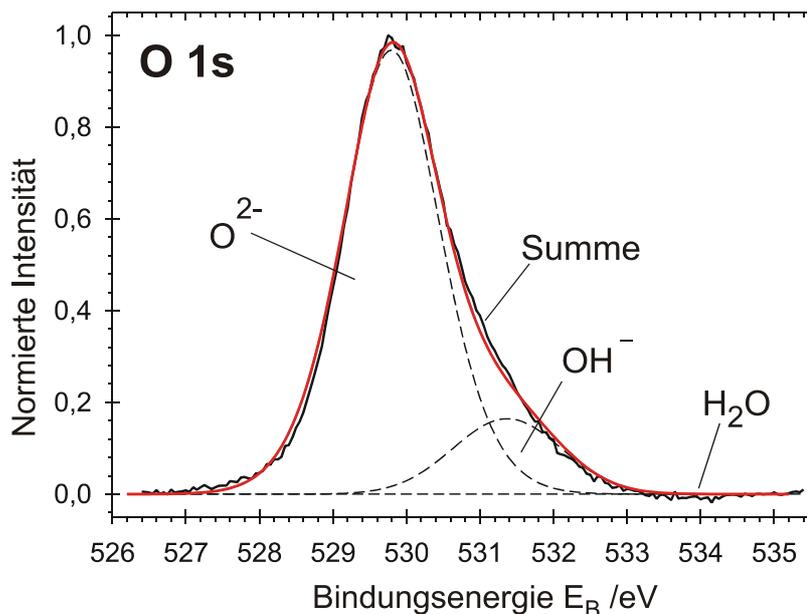


Abbildung 3-14: Beispielhafte Peakanpassung des O 1s Signals (kein Wasser nachweisbar)

Die Erstellung der Vanadiumstandards war mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Der Weg über die elektrochemische Darstellung der verschiedenen Vanadiumoxide ist nicht möglich. Wie auch schon aus dem Potential-pH-Diagramm Abbildung 2-13, Seite 25 ersichtlich wurde, liegt der Stabilitätsbereich der meisten Oxide unterhalb von Wasser. Wie oben bereits beschrieben, sind die durch thermische Oxidation präparierten Schichten als Standard nicht geeignet.

Als Alternative wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, über gepresste Pulverproben der reinen Oxide die Energielage der Oxidationsstufen zu ermitteln. Hierfür wurde die Vanadiumoxide VO, V_2O_3 , VO_2 und V_2O_5 , d.h. die Oxidationsstufe +2, +3, +4 und +5, vermessen. Die Vanadiumoxide wiesen sämtlich eine Reinheit von $\geq 99,9$ auf. Wie schon in früheren Arbeiten [Sch97], stellte sich auch hier heraus, dass die Spektren stark verrauscht und aufgeladen waren. Auch eine Korrektur durch das Signal des Kohlenstoffs C 1s, das, bedingt durch die verwendeten Öl-Diffusionspumpen, immer in geringer Konzentration in dem Ultrahochvakuum-Spektrometer vorhanden ist, brachte keinen Erfolg. Die aus den erhaltenen Spektren entwickelten Standards weisen nur geringe Unterschiede in der Bindungsenergie auf (Abbildung 3-15) und liegen außerdem alle bei sehr viel höheren Bindungsenergien im Vergleich zu elektrochemisch präparierten Proben.

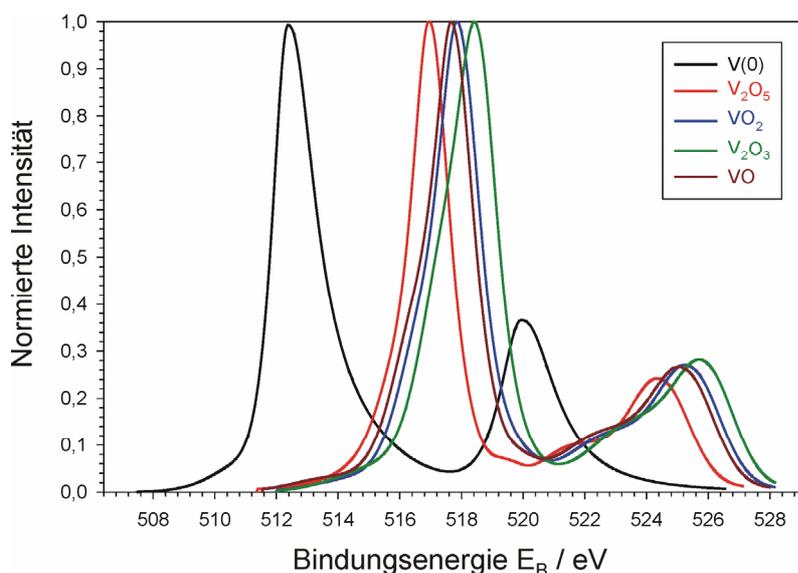


Abbildung 3-15: Aus XPS-Messungen von Pulverproben der reinen Vanadiumoxide entwickelte V 2p Standards

Der einzig gangbare Weg war demnach die Entwicklung von Parameterdateien aus anodisch oxidierten Schichten ($E = -0,20 \text{ V (SHE)}$, $t = 300 \text{ s}$, $1,0 \text{ M NaOH}$) der Legierung Fe90V10. Ein typisches Signal der V $2p_{3/2}$ -Region ist in der Abbildung 3-16 dargestellt. Man kann deutlich das Vanadiummetall des Bulks erkennen. Des Weiteren sieht man auch das oxidische Signal ($513,5 \text{ eV} \leq E_B \leq 518,5 \text{ eV}$) von zwei verschiedenen Vanadiumspezies gebildet wird. Betrachtet man das Potential-pH-Diagramm von Vanadium (Abbildung 2-13, Seite 25), so sieht man das für die gewählten Bedingungen ($\text{pH } 13,9$, $E = -0,20 \text{ V}$) die thermodynamisch stabile Form das dreiwertige Vanadiumoxid (V_2O_3) ist. Der Vergleich mit Literaturdaten [Col78], [Hor81] bestätigt, dass die Bindungsenergie von $E_B = 515,7 \text{ eV}$ dem V_2O_3 zugeordnet werden kann. Die Zuordnung des Peaks bei der Bindungsenergie von $E_B = 514,1 \text{ eV}$ als V(OH)_3 kann ebenfalls mit Literaturdaten [Hor81] untermauert werden. Eine Bestätigung für eine hydroxidische Spezies liefern auch die XPS-Tiefenprofile (siehe weiter unten), durch die neben einer oxidischen auch eine hydroxidische Spezies in der Passivschicht nachgewiesen wurde.

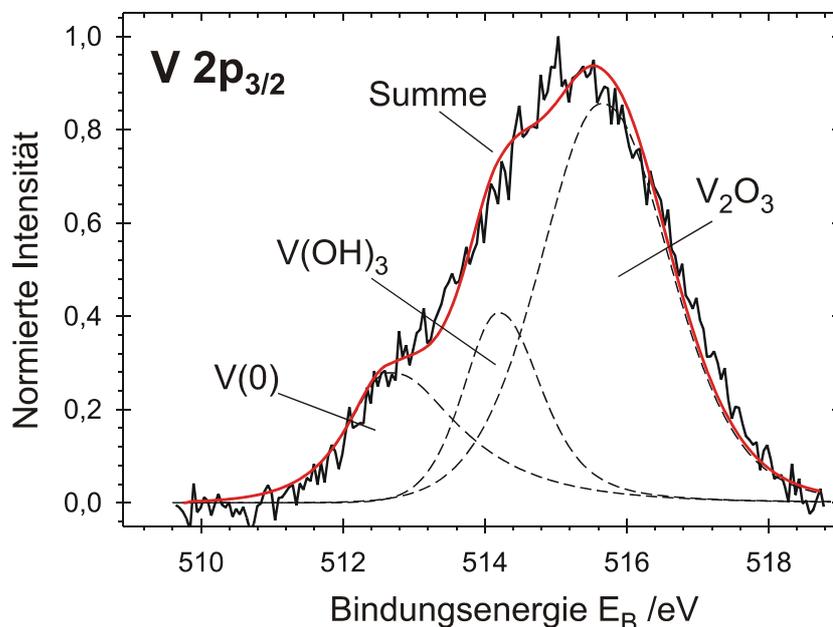


Abbildung 3-16: Beispielhafte Peakpassung des V $2p_{3/2}$ Signals

Die so entwickelten Standards werden hinreichend genau durch eine Gauß-Lorentz-Kurve beschrieben und sind energetisch ausreichend voneinander separiert. Eine Peakpassung und Trennung der Signale ist somit auch bei

niedriger Intensität gesichert. Die normierten Standards sind in der Abbildung 3-17 aufgetragen.

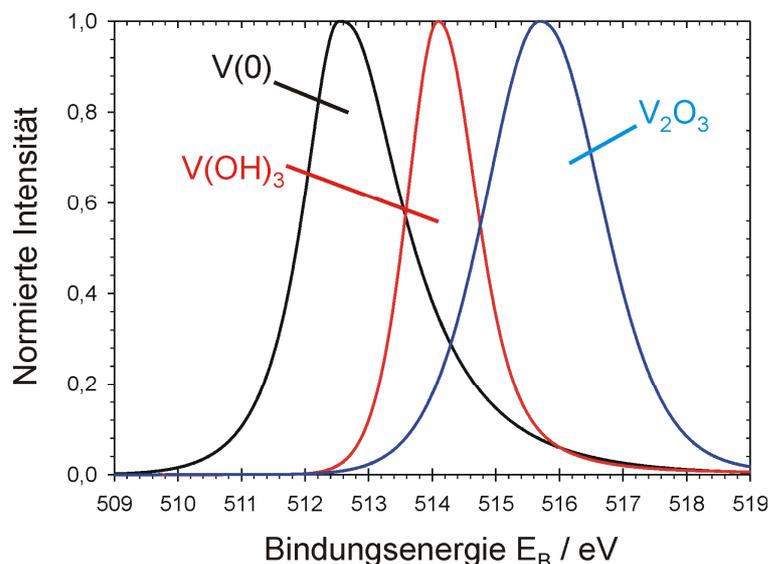


Abbildung 3-17: Normierte XPS-Standards des V $2p_{3/2}$ Signals

Auch die Spezies des Legierungselements Chrom können durch eine Gauss-Lorentz-Kurve beschrieben werden. Die in der Tabelle 3-7 zusammengefassten Peakparameter sind in der Abbildung 3-18 graphisch dargestellt.

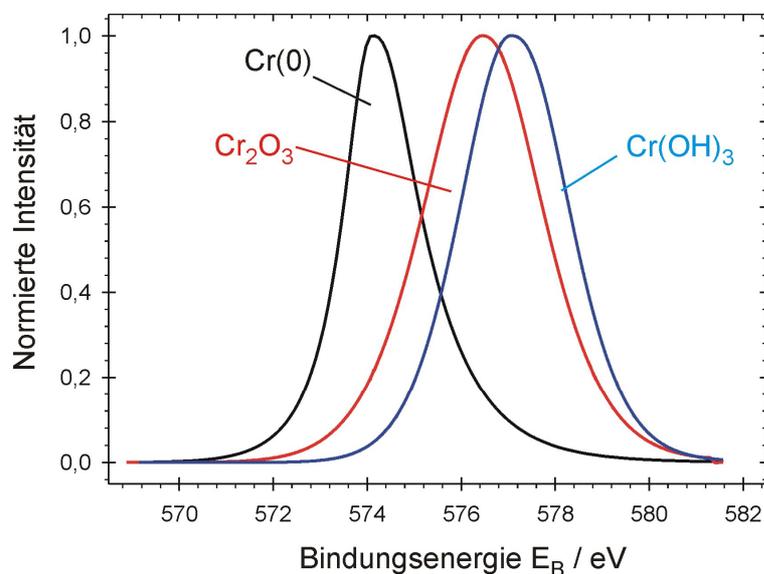


Abbildung 3-18: Normierte XPS-Standards des Cr $2p_{3/2}$ Signals

Obwohl die Standards für Chrom(III)-oxid und Chrom(III)-hydroxid energetisch nahe beieinander liegen ist eine Trennung dieser beiden Spezies

möglich und wurde auch schon erfolgreich durchgeführt [Kel04]. Eine beispielhafte Peakanpassung ist in der Abbildung 3-19 aufgetragen.

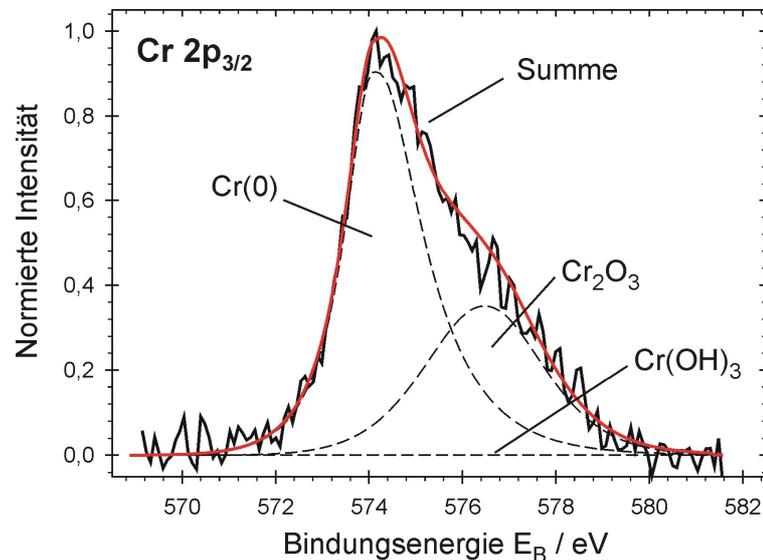


Abbildung 3-19: Beispielhafte Peakanpassung des Cr 2p₃ Signals (kein Chrom(III)-hydroxid nachweisbar)

3.4.4 Methoden der Schichtdickenbestimmung

Zur Bestimmung der Schichtdicke sind in dieser Arbeit zwei verschiedenen Methoden angewendet worden. Ein gängiges Verfahren zur Ermittlung ist das Sputtertiefenprofilierung, deren Prinzip in Kapitel 3.3.2 (Seite 55ff) beschrieben ist. Üblicherweise definiert man die Lage der inneren Phasengrenze, d.h. den Übergang vom Metall zum Oxidfilm, durch das Verschwinden des Sauerstoffsignals. Wie bereits im Kap. 3.4.1 beschrieben, lässt sich durch Sputtern im Falle des Vanadiums keine sauerstofffreie Oberfläche erhalten. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit der Abfall des Sauerstoffsignals unter 5 At.-% als Lage der inneren Phasengrenze definiert. Hierfür wird der Schnittpunkt der Geraden, die durch Extrapolation des Sauerstoffsignals im Sputtertiefenprofil erhalten wird, mit der Gerade bei 5 At.-% genutzt. Die Abbildung 3-20 erläutert dieses Vorgehen. Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, dass durch den Sputterprozess die Oxidschicht zerstört wird. Außerdem wird durch den Sputterprozess eine Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) induziert, so dass sich bei Untersuchung der Schichtstruktur nicht mehr zwischen diesen beiden Oxidationsstufen

unterschieden werden kann. Einen Einfluss auf die Schichtdickenbestimmung hat dieser Prozess allerdings nicht.

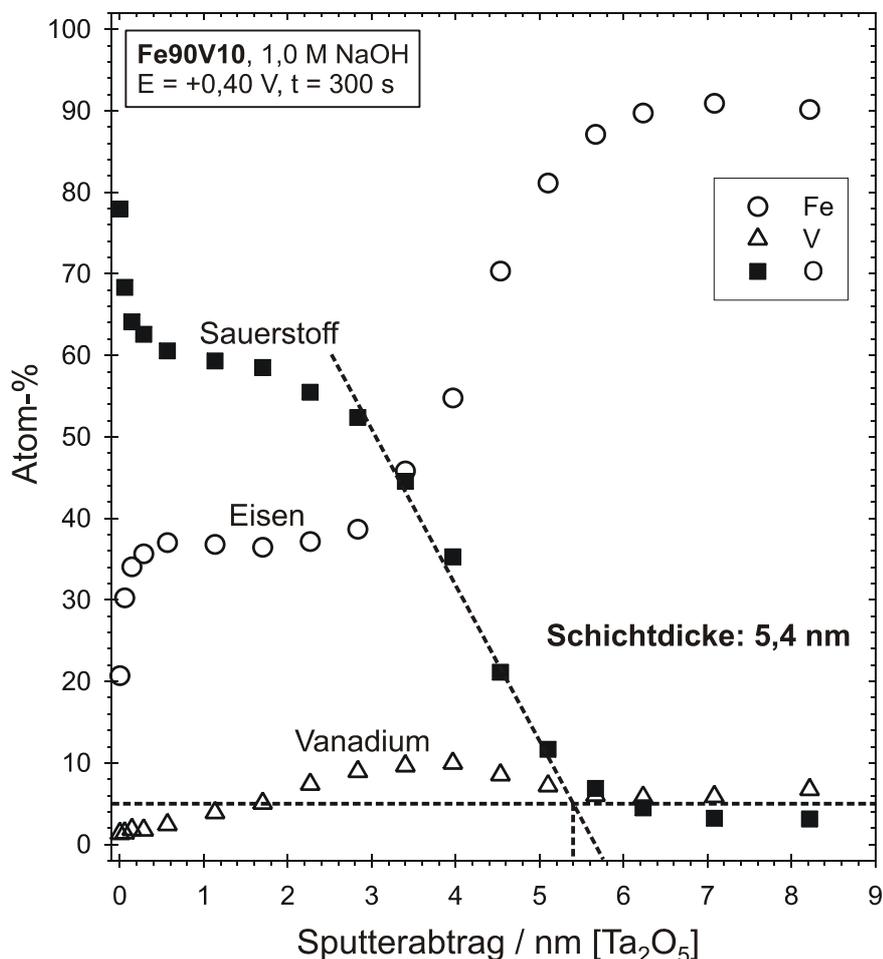


Abbildung 3-20: Definition der Oxidschichtdicke aus Sputtertiefenprofilen. Die Phasengrenze Oxid/Metall wird durch den Abfall des Sauerstoffgehaltes unter 5,0 At.-% definiert.

Die zweite Methode zur Bestimmung der Schichtdicke einer Oxidschicht beruht auf der in Kap. 2.1.4 beschriebenen Intensitätsschwächung durch Deckschichten. Um diese Methode anzuwenden zu können, muss jedoch ein Deckschichtmodell postuliert werden. Für reines Eisen kann als Grenzfall eine Deckschicht mit einer homogenen Fe(II) und Fe(III) angenommen werden. Vernachlässigt man die Vanadiumkationen aufgrund ihres geringen Anteils in der Deckschicht, erhält man die folgende Gleichung für das Intensitätsverhältnis $I(\text{Fe}_{\text{ox}}) / I(\text{Fe})$; mit $\text{Fe}_{\text{ox}} = \text{Fe(II)} + \text{Fe(III)}$:

$$\frac{I(Fe_{ox})}{I(Fe)} = \frac{D(Fe_{ox}) \cdot \lambda(Fe_{ox})}{D(Fe) \cdot \lambda(Fe)} \cdot \left[\exp\left(\frac{d}{\lambda(Fe_{ox}) \cdot \cos \Theta}\right) - 1 \right] \quad \text{Gleichung 3-1}$$

λ = mittlere freie Weglänge nach [Sea79]; Gleichung 2-4 (S. 8)

D = Atomdichte $D = \rho / M$ [mol · cm⁻³]

d = Schichtdicke

Θ = Ausdringwinkel der Photoelektronen

Die verwendeten Werte sind im Folgenden zusammengestellt.

$$\lambda(Fe_{ox}) = 2,7 \text{ nm}$$

$$\lambda(Fe) = 1,5 \text{ nm}$$

$$D(Fe_{ox}) = 0,066 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (\text{Die mittlere Atomdichte der Fe-Kationen in der Schicht wird näherungsweise gleich } D(\text{Fe(III)}) \text{ gesetzt.})$$

$$D(Fe) = 0,141 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\Theta = 15^\circ$$

Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass hiermit die Schichtdicke zerstörungsfrei bestimmt wird. Des Weiteren kann diese Methode auch auf ein Zwei-Schicht-Modell angewandt werden, so dass hier eine Lokalisierung der Fe(II) und der Fe(III) in der Schicht grundsätzlich möglich ist. Dies wird später noch ausführlicher diskutiert. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt in der Annahme eines Deckschichtmodells und der Vernachlässigung des Vanadiums.

Wie später in Kapitel 5.2.1 (Seite 103ff) noch gezeigt wird, sind die mit den beiden verschiedenen Methoden bestimmten Schichtdicken vergleichbar. Es können somit beide Verfahren zur Untersuchung der Schichtstruktur herangezogen werden.

4 Untersuchungen zu den reinen Elementen

4.1 *Elektrochemisches Verhalten von Vanadium*

4.1.1 Alkalische Medien (pH 13.0 und 9.3)

Um ein umfassendes Bild vom elektrochemischen Verhalten des Vanadiums zu erhalten, wurden potentiodynamische Strom-Spannungskurven bei verschiedenen pH-Werten aufgenommen. In Abbildung 4-1 ist die Stromdichte-Potential Kurve von Vanadium in stark alkalischer Lösung (0.1 M NaOH) dargestellt. Die Probe wurde potentialkontrolliert im Bereich der Wasserstoffentwicklung bei $E = -1,5 \text{ V (SHE)}$ eingetaucht und mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s anodisch polarisiert. Bei einem Potential von ca. $E = -1,2 \text{ V}$ wird der Strom positiv. Für den folgenden Bereich von $1,0 \text{ V}$ bleibt die Stromdichte auf einem Niveau kleiner $100 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, steigt jedoch bei $E = -0,20 \text{ V}$ rasant bis zu Werten von $i = 14 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ an. Im Potentialbereich $-0,20 \text{ V} < E < +0,60 \text{ V}$ sind zwei breite Peaks VA II und VA III zu erkennen, die der anodischen Auflösung als Vanadat(V) (VO_4^{3-}) zuzuordnen sind.

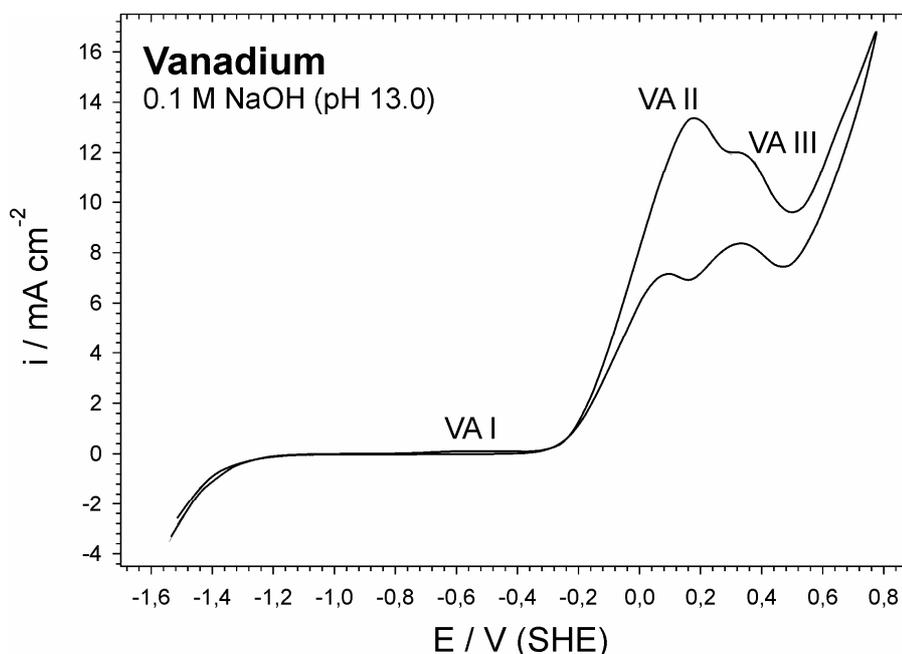


Abbildung 4-1: Stromdichte-Potential-Kurven von Vanadium in 0.1 M NaOH (pH 13.0), $dE/dt = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Argon gespülter Elektrolyt

Bei genauerer Betrachtung des Potentialbereiches vor der anodischen Auflösung ($-1,0 \text{ V} < E < -0,2 \text{ V}$) erkennt man einen weiteren Peak VA I. In der Abbildung 4-2 ist dieser Bereich vergrößert dargestellt.

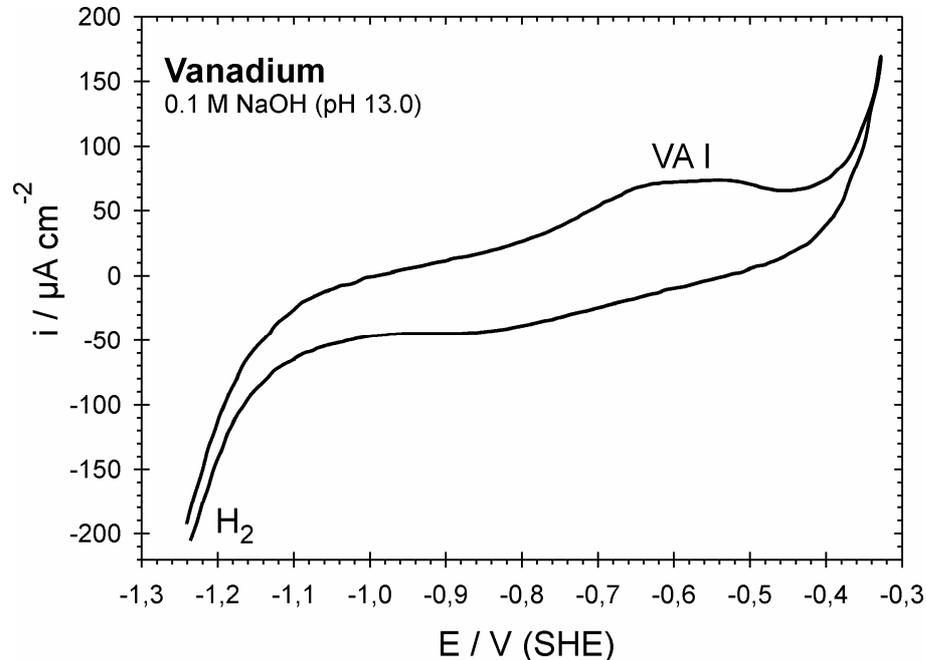


Abbildung 4-2: Stromdichte-Potential-Kurven von Vanadium in 0.1 M NaOH (pH 13.0), im Bereich vor der Auflösung, $dE/dt = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Argon gespülter Elektrolyt

Beginnend bei einem Potential von $E = -0,8 \text{ V}$ bis $E = -0,7 \text{ V}$ steigt die Stromdichte leicht um ca. $40 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ an, erreicht bei $E = -0,6 \text{ V}$ ein Plateau, fällt danach leicht ab, bis bei $E = -0,35 \text{ V}$ die Auflösung einsetzt. Eine Integration des Peaks VA I liefert eine Ladung von $244 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Bei diesem anodischen Prozess handelt es sich um die Oxidation des Vanadiums zum V(III), wie dies auch durch oberflächenanalytische Untersuchungen bestätigt wird. Mit Hilfe der Kristallstruktur von Vanadium (bcc, Gitterkonstante $0,303 \text{ nm}$) kann man berechnen, dass die geflossene Ladung der Oxidation von jedem zweiten Vanadiumatom einer Monolage zum V(III) entspricht. Aus der Kristallstruktur des Vanadiums ergibt sich die Anzahl der Atome pro Flächeneinheit zu $1,089 \cdot 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$ ($0,303 \text{ nm} \cdot 0,303 \text{ nm/Atom}$). Mit Hilfe der Avogadrokonstante kann man diese Größe in Mol pro Flächeneinheit umrechnen und erhält: $1,808 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$.

Mit Hilfe des Faraday Gesetz:

$$Q = n \cdot z \cdot F$$

Gleichung 4-1

folgt, dass für die Umsetzung von einer Monolage Vanadiumatome in V(III) die Ladung von

$$Q = 1,808 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^2 \cdot 3 \cdot 96\,485,309 \text{ C/mol} = 523 \mu\text{C/cm}^2$$

erforderlich sind. Die geflossene Ladungsmenge reicht demnach nur zur Oxidation von jedem zweiten Vanadiumatom zum V(III) aus. Als Vorstufe zur eigentlichen Oxidbildung (V_2O_3) erscheint die Bildung einer OH-Adsorbatschicht wahrscheinlich. Dies ist auch bei anderen Metallen (Cu, Co) durch in-situ Rastertunnelmikroskopie [Kun02] [Foe04] beobachtet worden. Abbildung 4-3 zeigt ausgehend von den Kristallstruktur einen Modellvorschlag, in dem jedes zweite Vanadiumatom zum V(III) oxidiert ist und von 3 OH-Anionen koordiniert wird. Eine Oxidation der gesamten obersten Lage der Vanadiumatome ist ohne Auflösen der Kristallstruktur nicht möglich.

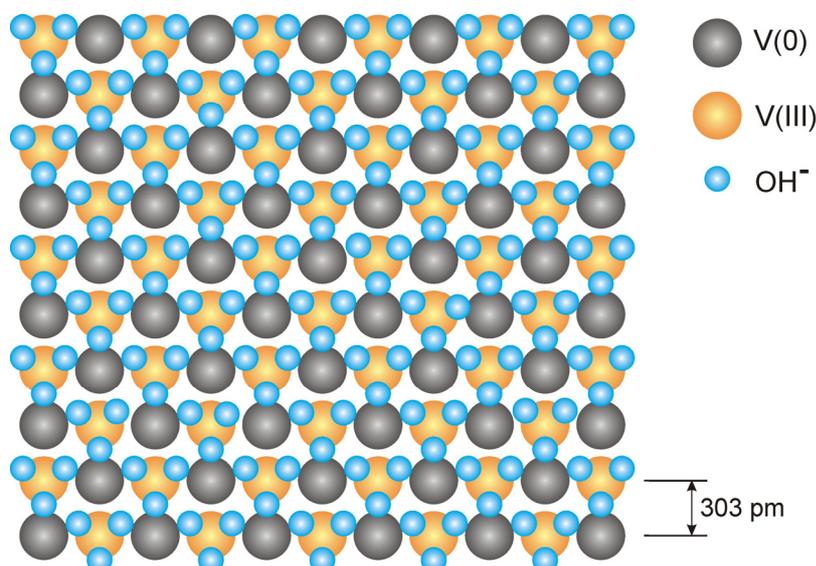


Abbildung 4-3: Modellvorschlag für die Oxidation jedes zweiten Vanadiumatoms und Koordinierung durch jeweils drei Hydroxid-Anionen.

In Abbildung 4-4 ist das Stromdichte-Potential-Diagramm von Vanadium in schwach alkalischer Lösung bei pH 9,3 im Boratpuffer gezeigt. Auch hier erfolgte das Eintauchen der Probe in den Elektrolyten im Bereich der Wasserstoffentwicklung. Bei anodischer Polarisation erkennt man um $E = -0,35 \text{ V (SHE)}$ einen Peak VA I mit einer maximalen Stromdichte von

$50 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Bei Potentialen $E > -0,10 \text{ V}$ setzt die anodische Auflösung ein. Die korrespondierende Rückreaktion VC I findet bei $E = -0,50 \text{ V}$ (SHE) statt.

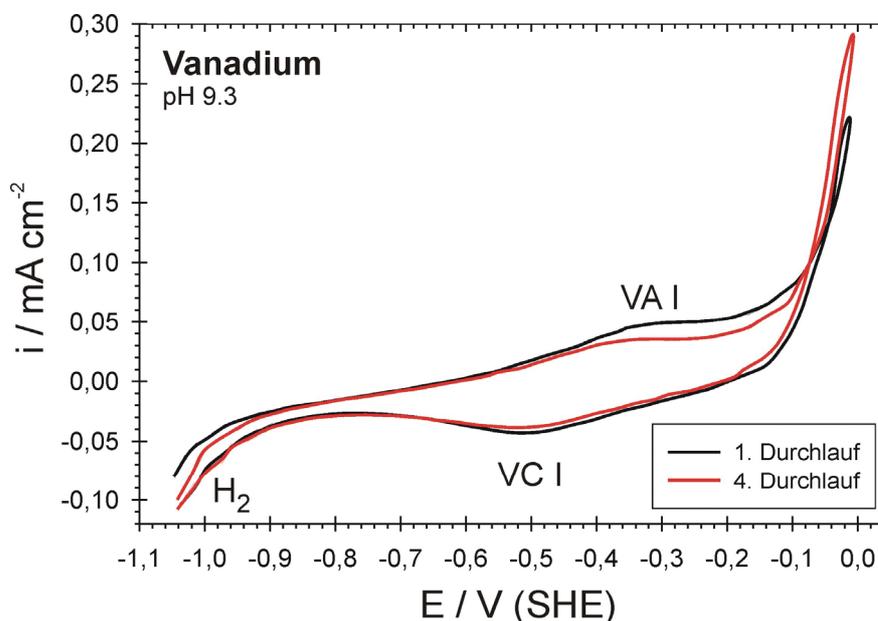


Abbildung 4-4: Stromdichte-Potential-Kurven von Vanadium in Boratpuffer (pH 9.3), $dE/dt = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Argon gespülter Elektrolyt

Die oben beschriebene Oxidation jedes zweiten Vanadiumatoms in 1.0 M NaOH bei pH 13.0 und die Koordinierung mit drei Hydroxidationen ist mit $-0,059/\text{pH}$ vom pH-Wert abhängig. Unter Berücksichtigung dieser Abhängigkeit ergibt sich eine Verschiebung zwischen pH 13.0 und pH 9.3 um 0,22 V zu positiveren Potentialen. Die Potentialdifferenz zwischen dem Peak VA I in 1.0 M Natronlauge ($E = -0,6 \text{ V}$) und Boratpuffer ($E = -0,35 \text{ V}$) beträgt 0,25 V und entspricht damit sehr gut der berechneten pH-Abhängigkeit.

Bei einer genaueren Betrachtung dieser Redoxreaktion zeigt sich deren Reversibilität. In der Abbildung 4-5 ist der Potentialbereich zwischen $-1,0 \text{ V} < E < +0,1 \text{ V}$ vergrößert für mehrere Durchläufe dargestellt. Während die Peaks VA I und VC I im ersten Durchlauf ein leicht erhöhtes Maximum der Stromdichte ($50 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) aufweisen, liegen sie in den folgenden Durchläufen nahezu deckungsgleich aufeinander. Die hierbei ausgetauschte Ladung beträgt für die Oxidation VA I im ersten Durchlauf, $Q = 163 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$.

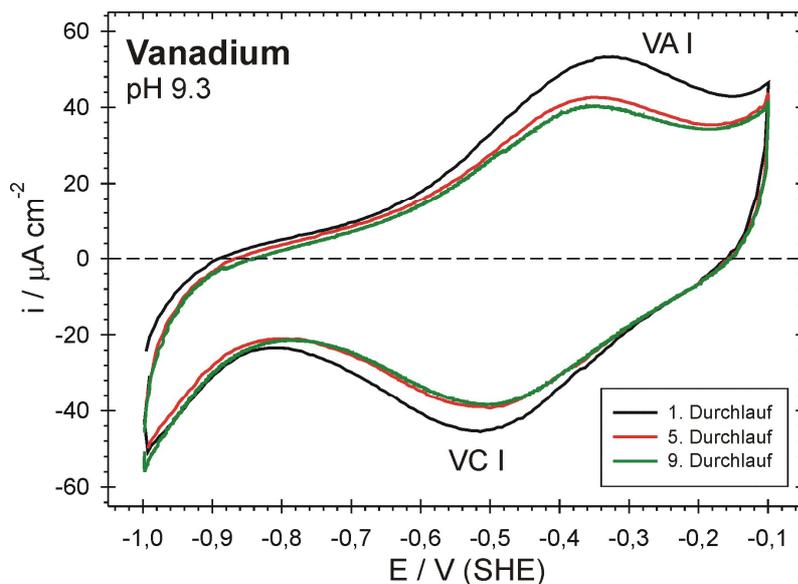


Abbildung 4-5: Stromdichte-Potential-Kurven von Vanadium in Boratpuffer (pH 9.3), $dE/dt = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Argon gespülter Elektrolyt

Die bestimmte Ladungsmenge entspricht nicht ganz der in 1.0 M Natronlauge ermittelten Ladung. Dies kann mit dem geringeren Angebot an Hydroxidationen im Boratpuffer erklärt werden, die für eine flächendeckende Bildung der in Abbildung 4-3 dargestellten $\text{V}(\text{OH})_3$ Komplexe nicht ausreichend ist.

4.1.2 Saure Medien (pH 5.5 und pH 0.3)

Das Zyklovoltamogramm von Vanadium in stark sauren pH Bereich (0,5 M H_2SO_4) ist in der Abbildung 4-6 aufgetragen. Neben der Wasserstoffentwicklung bei $E = -0,6 \text{ V}$ ist hier vor allen die anodische Auflösung als V^{3+} zu erkennen, die bei einem $E = +0,3 \text{ V}$ einsetzt.

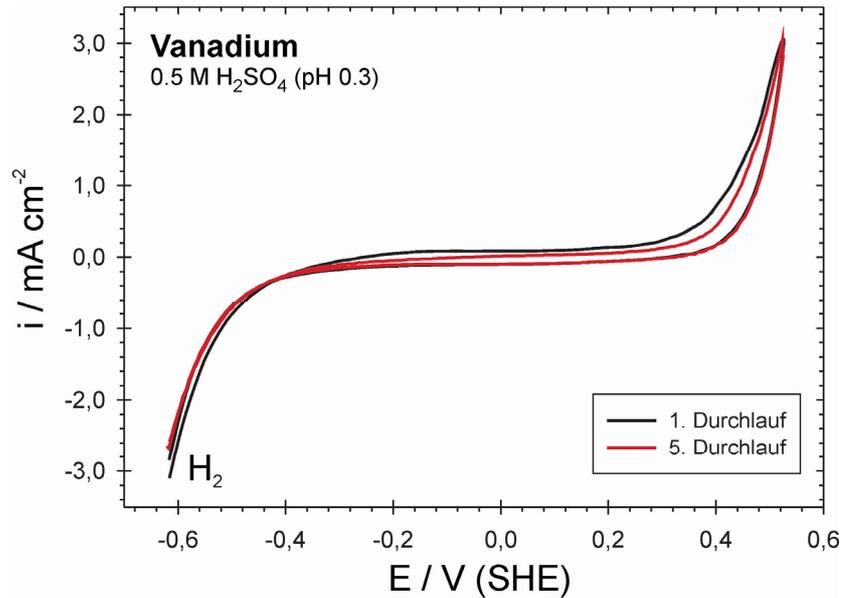
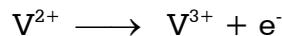


Abbildung 4-6 Stromdichte-Potential-Kurven von Vanadium in 0.5 M H₂SO₄ (pH 0.3), dE/dt = 20 mV · s⁻¹, Argon gespülter Elektrolyt

Nach den Gleichungen in Tabelle 2-3 berechnet sich das Potential der Reaktion



zu E = -0,255 V, so dass das experimentell ermittelte Auflösungspotential gut mit den theoretischen Berechnungen korreliert werden kann.

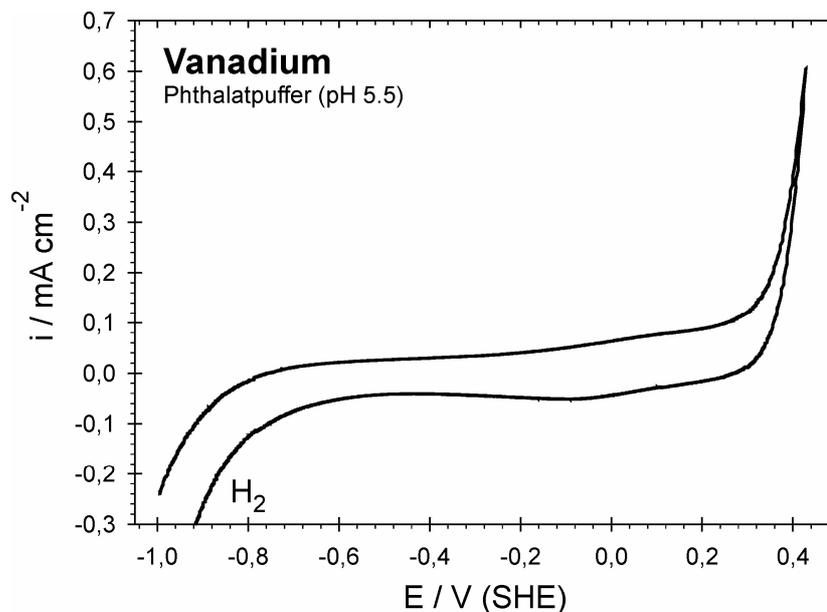


Abbildung 4-7: Stromdichte-Potential-Kurven von Vanadium in Phthalatpuffer (pH 5.5), dE/dt = 20 mV · s⁻¹, Argon gespülter Elektrolyt

In schwach sauren Lösungen zeigt Vanadium einen Passivbereich von fast 1,0 V Ausdehnung, erst ab einem Potential von $E = +0,2 \text{ V}$ setzt die anodische Auflösung ein, die bei steigenden Potential mit großen Stromdichten bis zu $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Abbildung 4-8) erfolgt.

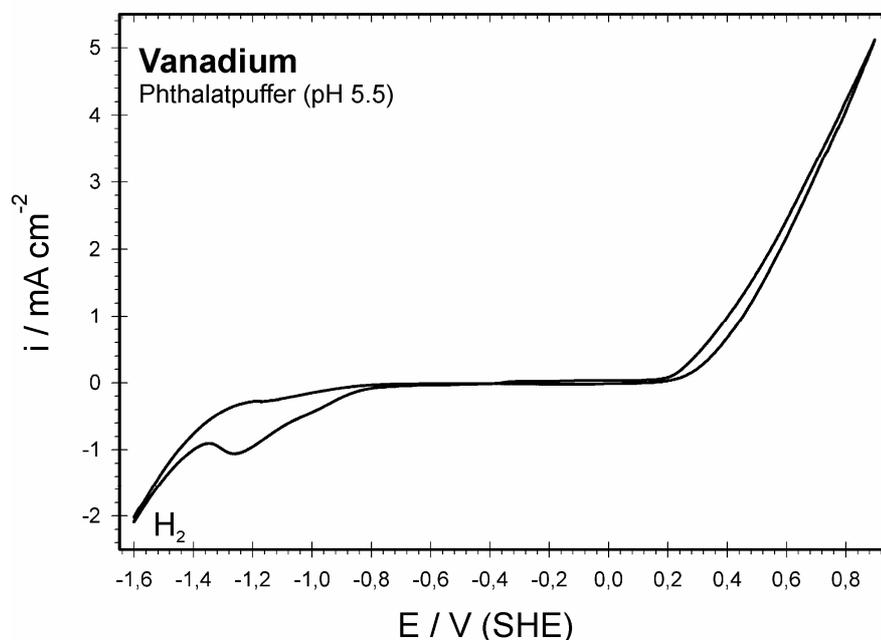


Abbildung 4-8: Stromdichte-Potential-Kurven von Vanadium in Phthalatpuffer (pH 5.5), $dE/dt = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Argon gespülter Elektrolyt

4.2 XPS-Untersuchungen von Vanadium

4.2.1 Untersuchungen in 1.0 M NaOH (pH 13.9)

Zum Verständnis der elektrochemischen Untersuchungen von Vanadium in den vorherigen Kapiteln sind zusätzliche oberflächenanalytische Messungen durchgeführt worden. Um die Zusammensetzung und Struktur der anodischen Deckschicht zu klären, wurden Vanadiumproben bei verschiedenen Potentialen für 300 s passiviert und anschließend mit XPS untersucht. Das Ergebnis der Peak-Fit-Analyse (vgl. Kap. 3.4f, Seite 58ff), der Kationenbruch als Funktion des Potentials, ist in der Abbildung 4-9 zusammengefasst. Der Kationenbruch berechnet sich nach der folgenden Gleichung:

$$X(V_2O_3) = \frac{n(V_2O_3)}{n(V_2O_3) + n(V(OH)_3)}$$

Gleichung 4-2

Aus der Abbildung geht hervor, dass der Hauptbestandteil der Deckschicht Vanadium(III)-oxid ist.

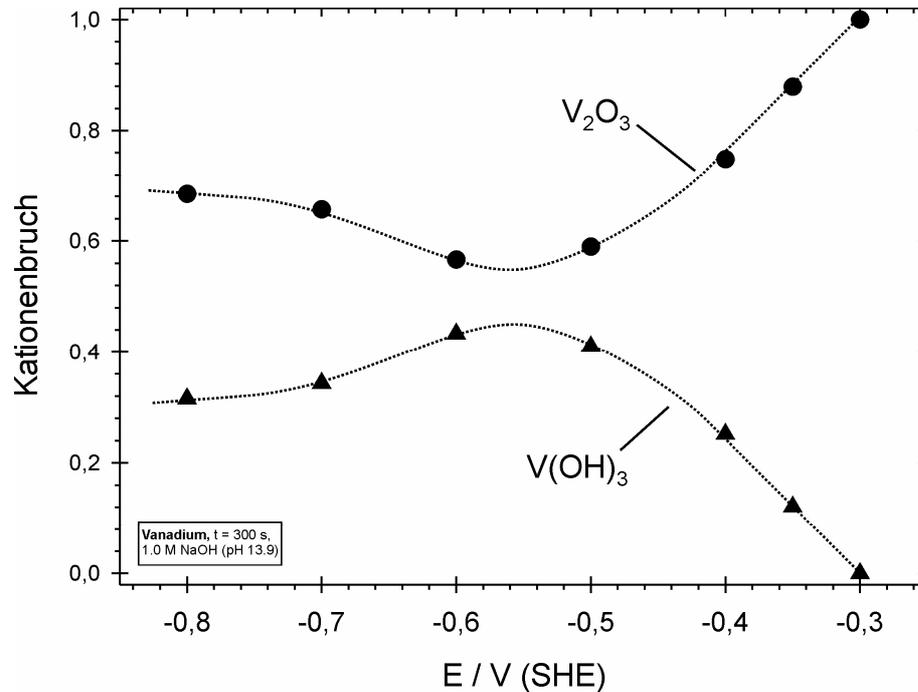


Abbildung 4-9: Kationenbruch der Deckschicht auf Vanadium in 1.0 M NaOH in Abhängigkeit vom Passivierungspotential ($t_p = 300$ s)

Bei Potentialen $E \leq -0,50$ V ist nur eine geringe Potentialabhängigkeit zu beobachten. Der Anteil des Vanadium(III)-oxides liegt zwischen $0,6 \leq X(V_2O_3) \leq 0,7$ und der des Vanadium(III)-hydroxides dementsprechend zwischen $0,3 \leq X(V(OH)_3) \leq 0,4$. Oberhalb dieses Potentials erfolgt die Ausbildung einer oxidreichen Schicht. $X(V_2O_3)$ steigt für Potential $E > -0,50$ V stark linear an. Bei $E = -0,30$ V liegt eine reine Vanadium(III)-oxidschicht vor.

Die Messung der Schichtdicke wurde mit Hilfe der Schwächung der XPS-Intensitäten durchgeführt. Das Prinzip dieser Methode ist in Kap. 3.4.4 auf Seite 69ff erläutert. Als einfaches Modell zur Abschätzung der Schichtdicke wird eine homogene Vanadium(III)-oxidschicht angenommen. Dies führt zu der folgenden Gleichung 4-3.

$$\frac{I(V_{ox})}{I(V)} = \frac{D(V_{ox}) \cdot \lambda(V_{ox})}{D(V) \cdot \lambda(V)} \cdot \left[\exp\left(\frac{d}{\lambda(V_{ox}) \cdot \cos \Theta}\right) - 1 \right] \quad \text{Gleichung 4-3}$$

Löst man diese Gleichung nach der Schichtdicke d auf, erhält man:

$$d = \ln\left(\frac{I(V_{ox}) \cdot D(V) \cdot \lambda(V)}{I(V) \cdot D(V_{ox}) \cdot \lambda(V_{ox})} + 1\right) \cdot \lambda(V_{ox}) \cdot \cos \Theta \quad \text{Gleichung 4-4}$$

Die verwendeten Konstanten sind in der folgenden Tabelle 4-1 zusammengefasst.

Tabelle 4-1: Verwendete Konstanten zur Schichtdickenberechnung unter der Annahme einer homogenen V_2O_3 Schicht

| | | |
|--|-------------------|--|
| mittlere freie Weglänge | $\lambda(V^{ox})$ | 2,61 nm |
| | $\lambda(V)$ | 1,47 nm |
| Atomdichte | $D(V_2O_3)$ | $0,032 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ |
| | $D(V)$ | $0,012 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ |
| Ausdringungswinkel der Photoelektronen | Θ | 15° |

Aufgrund der vereinfachten Annahme einer homogenen Deckschicht sind die Werte insbesondere bei tiefen Potentialen fehlerbehaftet. Die so erhaltenen Werte sind in der Abbildung 4-10 als Funktion des Potentials aufgetragen.

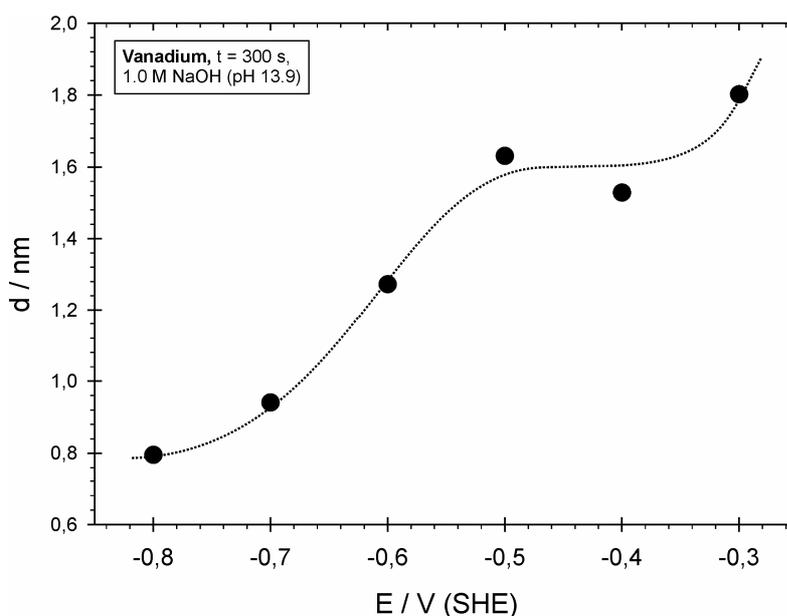


Abbildung 4-10: Aus den Intensitätsverhältnissen $I(V_{ox}) / I(V)$ ermittelte Schichtdicken in Abhängigkeit vom Potential für Vanadium in 1.0 M NaOH, $t = 300 \text{ s}$

Aus dieser Auftragung sieht man, dass die Schichtdicke bei Werten $E > -0,50 \text{ V}$, d.h. im Bereich der Vanadium(III)-oxid dominierten Schicht, in Bereich zwischen 1,6 und 1,8 nm liegt.

Um die Struktur der Deckschicht zu untersuchen, wurden an den präparierten Schichten winkelaufgelöste XP-Spektren aufgenommen (vgl. Kap. 2.1.5, Seite 12).

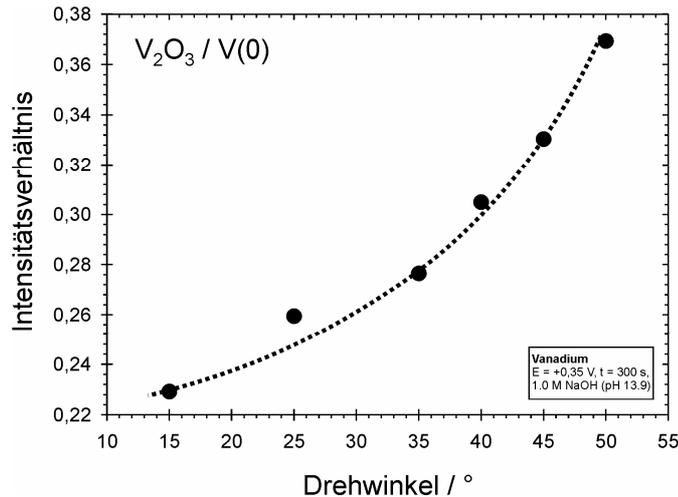


Abbildung 4-11: Winkelaufgelöste Intensitätsverhältnisse $V_2O_3 / V(0)$ von Vanadium, $E = -0,35 \text{ V}$, $t = 300 \text{ s}$, $1,0 \text{ M NaOH}$ (pH 13.9)

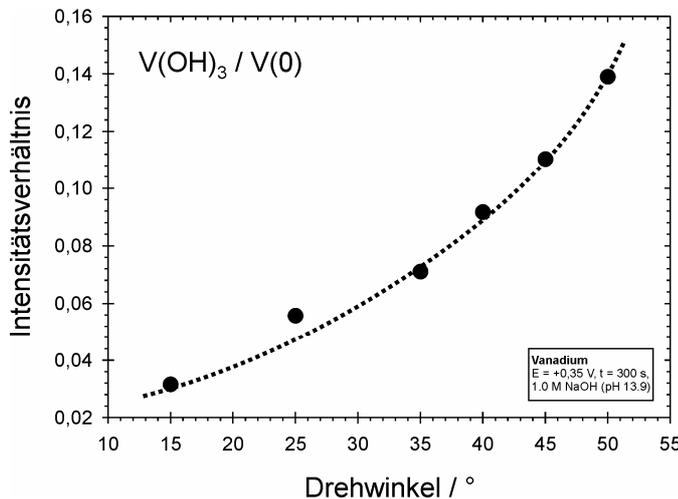


Abbildung 4-12: Winkelaufgelöste Intensitätsverhältnisse $V(OH)_3 / V(0)$ von Vanadium, $E = -0,35 \text{ V}$, $t = 300 \text{ s}$, $1,0 \text{ M NaOH}$ (pH 13.9)

In Abbildung 4-11 und Abbildung 4-12 sind die Intensitätsverhältnisse gegen den Austrittswinkel der Photoelektronen aufgetragen. Aus den zu höheren Austrittswinkeln aufsteigend gekrümmten Intensitätsverhältnissen ist

eindeutig zu sehen, dass die Ionen über dem Substratmaterial liegen. Da die Deckschicht immer oberhalb des Substratmaterials liegt, ist diese Auftragung jedoch trivial.

Von größerem Interesse ist jedoch die Abfolge von Oxid und Hydroxid in der Schicht. Dies lässt sich aus der Abbildung 4-13 leicht entnehmen. Da die Kurve mit steigendem Austrittswinkel abfällt, ist die im Nenner aufgetragene Spezies an der Oberfläche angereichert.

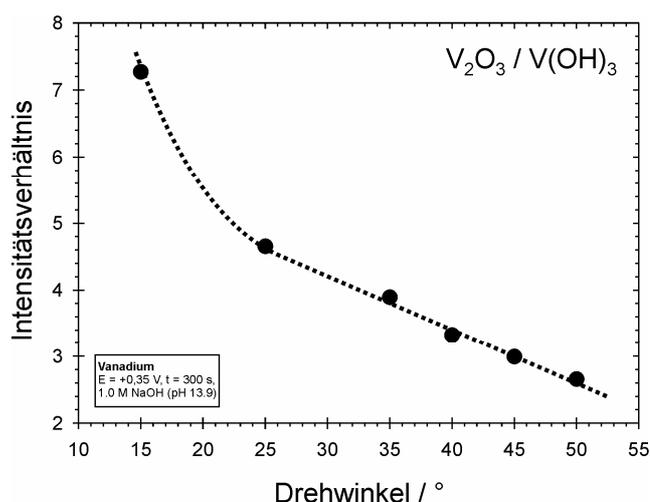


Abbildung 4-13 Winkelaufgelöste Intensitätsverhältnisse $V_2O_3 / V(OH)_3$ von Vanadium, $E = -0,35 \text{ V}$, $t = 300 \text{ s}$, $1,0 \text{ M NaOH}$ (pH 13.9)

Aus den bisher vorgestellten Untersuchungen kann ein Modellbild für die Deckschicht auf Vanadium 1.0 M NaOH entwickelt werden. An eine äußere Schicht, bestehend aus Vanadium(III)-hydroxid, schließt sich die Vanadium(III)-oxidschicht an. Die Ausbildung einer elektolytseitigen Hydroxidschicht ist auch von anderen Metallen (Fe, Co) in Natronlauge bekannt. Die Abbildung 4-14 fasst die Ergebnisse in einem schematischen Modellbild für das Potential $E = -0,30 \text{ V}$ (SHE) zusammen.

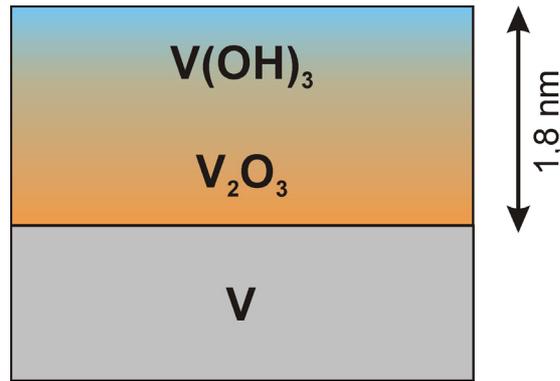


Abbildung 4-14: Modellbild der Deckschicht auf Vanadium in 1.0 M NaOH (pH 13.9) nach der Präparation für $t = 300$ s bei $E = -0,30$ V (SHE).

4.2.2 Untersuchungen in Phthalatpuffer (pH 5.5)

In der Abbildung 4-7 ist die Stromdichte als Funktion des Potentials aufgetragen. Aus diesem Zyklovoltamogramm geht hervor, dass bei Potentialen oberhalb von 0,2 V (SHE) bis 0,3 V (SHE) ein merklicher Anstieg der anodischen Stromdichte zu verzeichnen ist. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der oberflächenanalytischen Untersuchungen liefert hierfür die Erklärung.

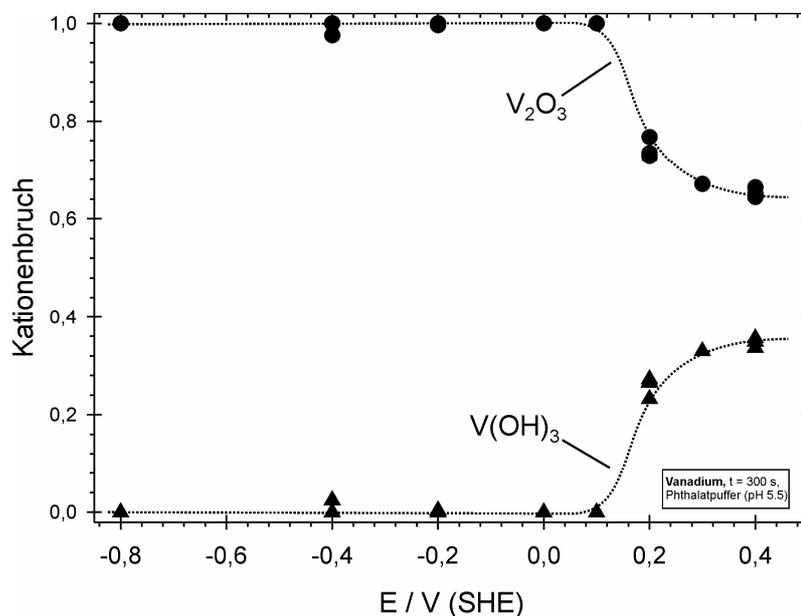


Abbildung 4-15: Kationenbruch der Deckschicht auf Vanadium in Phthalatpuffer (pH 5.5) in Abhängigkeit vom Passivierungspotential ($t_p = 300$ s)

In der vorstehenden Abbildung 4-15 ist der nach Gleichung 4-2 berechnete Kationenbruch in Abhängigkeit vom Potential aufgetragen. Bei

Passivierungspotentialen $E \leq +0,1 \text{ V (SHE)}$ besteht die Schicht fast nur aus Vanadium(III)-oxid. Bei höheren Potentialen fällt der Anteil des Oxides auf $X(\text{V}_2\text{O}_3) = 0,6$ und der Anteil des Hydroxids steigt dementsprechend auf $X(\text{V}(\text{OH})_3) = 0,4$.

Damit man die Abbildung 4-15 richtig deutet, muss man berücksichtigen, wie groß der Anteil der oxidierten Vanadiumspezies (d.h. der Kationen) ist. Im Potentialbereich unter $E = +0,1 \text{ V}$ liegt auf der Oberfläche nur eine sehr dünne Schicht vor. Der Gehalt an oxidierten Spezies in diesem Potentialbereich beträgt nur 10%. Die restlichen 90% sind dem metallischen Signal zuzuordnen, wie aus der Abbildung 4-16 hervorgeht.

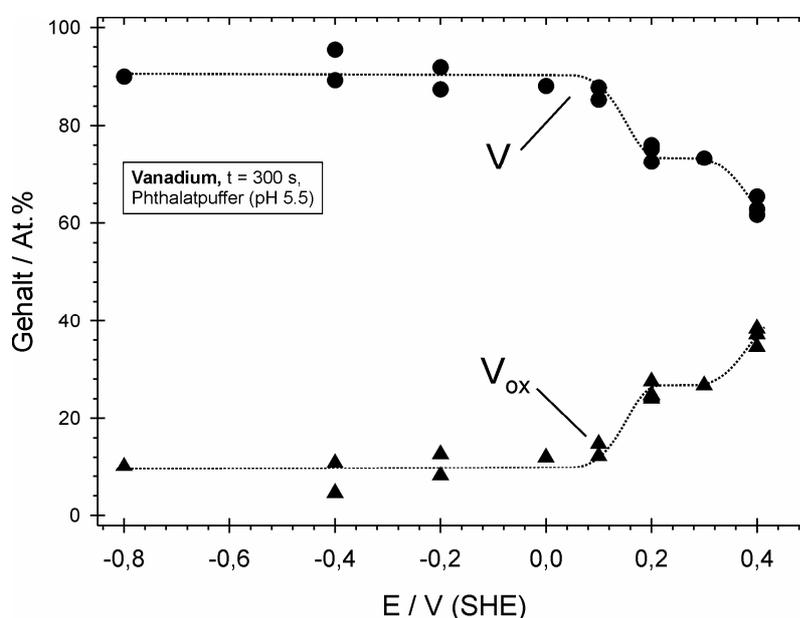


Abbildung 4-16: Verlauf des Gehaltes von oxidierten (V_{ox}) und metallischen (V) Spezies in Abhängigkeit vom Potential in Phthalatpuffer (pH 5.5), $t_p = 300 \text{ s}$.

Auch im Phthalatpuffer kann, wie im vorherigen Kapitel schon gezeigt, die Schichtdicke über die Schwächung des XPS-Signals durch eine auf dem Metallsubstrat liegende Oxidschicht bestimmt werden. Unter Verwendung derselben Annahmen (homogene V_2O_3 -Schicht) wird die Schichtdicke erneut mit der Gleichung 4-4 berechnet. Das Ergebnis dieser Berechnungen ist in der Abbildung 4-17 als Funktion des Potentials aufgetragen.

Es zeigt sich, dass in dem Potentialbereich, in dem der Anteil der Vanadium(III)-oxid bzw. Vanadium(III)-hydroxid unter 10% liegt, d.h. bei $E \leq$

0,10 V (SHE), auch die Schichtdicke sehr gering ist. Sie beträgt potentialunabhängig in diesem Bereich um 0,5 nm. Für Potentiale $E \geq +0,20$ V steigt die Schichtdicke sprunghaft auf 1,5 nm an und nimmt mit steigendem Potential weiter zu.

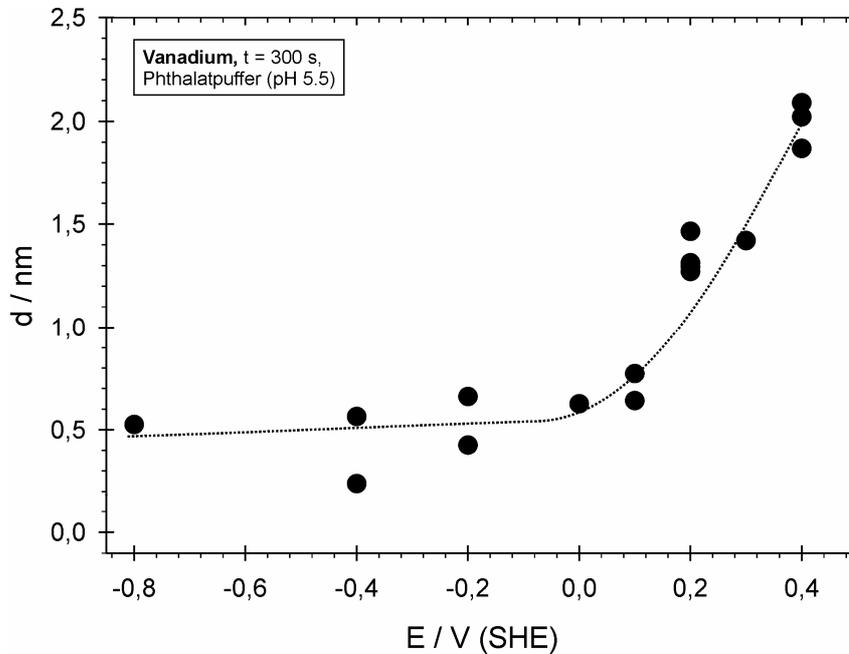


Abbildung 4-17: Aus den Intensitätsverhältnissen $I(V_{ox}) / I(V)$ ermittelte Schichtdicken in Abhängigkeit vom Potential für Vanadium in Phthalatpuffer (pH 5.5), $t = 300$ s

Bei tiefen Potentialen $E \leq +0,10$ V besteht die Schicht nur aus V_2O_3 , welches im Korund-Typ kristallisiert. Mit Hilfe der Gitterparameter ($a = 495,17$ pm, $c = 1400,5$ pm [Bel78]) ergibt sich, dass eine O—V—O Schicht in der c -Richtung 233 pm dick ist. Die V_2O_3 -Schicht besteht demzufolge aus zwei solchen Sandwich-Schichten (O—V—O—V—O) mit einer Dicke von 0,47 nm. Dies stimmt gut mit durch XPS bestimmten Schichtdicken überein.

Die Ausbildung dieser zwei Monolagen V_2O_3 erfolgt aufgrund des sehr unedlen Charakters des Vanadiums vermutlich unabhängig vom Potential allein durch den Kontakt mit dem Elektrolyt. Erst bei Potentialen oberhalb von $E = 0,10$ V erfolgt ein Aufbau einer geschlossenen Oxidschicht.

4.3 Elektrochemisches Verhalten von Eisen

4.3.1 Alkalische Medien (pH 13.9 und pH 9.3)

Abbildung 4-18 zeigt eine typische Stromdichte-Potentialkurve von Eisen in 1.0 M NaOH (pH 13.9). Die potentiodynamischen Polarisationskurven geben einen guten Überblick über die Oxidations- und Reduktionsprozesse eines passiven Metalls. Die Eisenprobe wurde unter Potentialkontrolle in der Wasserstoffentwicklung bei $E = -1.1$ V (SHE) eingetaucht und anodisch mit einem Potentialvorschub von $dE/dt = 30$ mV/s polarisiert. Das Zyklovoltamogramm entspricht dem aus der Literatur [Hau87b], [Lyo84], [Sch79], [Wie85] bekannten Verhalten von Eisen.

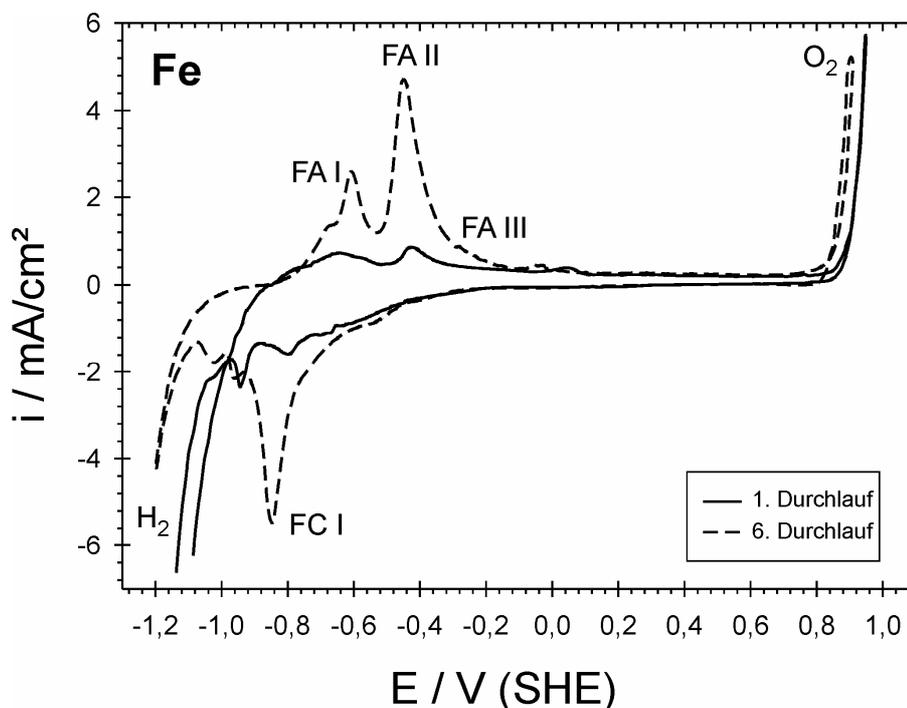
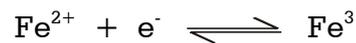


Abbildung 4-18: Stromdichte-Potential-Kurven von Eisen in 1.0 M NaOH (pH 13.9)

Der anodische Peak FA I bei $E = -0.6$ V (SHE) entspricht nach [Wie85] und [Hau87a] einer erhöhten Fe(II) Auflösung. Diese wurde durch Messungen mit einer rotierenden Ring-Scheibe Elektrode von Haupt nachgewiesen. Das Potential der einsetzenden Fe(II) Korrosion beträgt nach [Hau87a] $E = -0,66$ V (SHE) und stimmt damit sehr gut mit dem in dieser Arbeit gefundenen Ergebnis überein. In diesem Bereich wird jedoch durch XPS Messungen bereits eine erste Eisen(III)-oxid Bildung nachgewiesen [Hau87a]. Bei

einem Potential von $E = -0,45 \text{ V}$ (FA II) erfolgt die Oxidation von Fe(II)-hydroxid- und Fe(II)-oxidfällungsschichten zu Fe(III). Bei einer oxidfreien Probe ist dieser Peak nicht vorhanden. Die Stromdichte fällt nach dem Maximum von Peak FA II nicht steil ab, weil im Potentialbereich um $E = -0,2 \text{ V}$ die Oxidation (FA III) einer inneren Eisen(II)-oxidschicht zu Eisen(III)-oxid erfolgt [Hau87a]. An den Peak FA III schließt sich der Passivbereich mit sehr geringen Stromdichten an, bis bei einem Potential von $E = +0,9 \text{ V}$ (SHE) die Sauerstoffentwicklung einsetzt. Die im Rücklauf bei einem Potential von $E = -0,85 \text{ V}$ ablaufende Reduktion der Fe(III)-oxidschicht ist mit FC I gekennzeichnet. Insgesamt lässt sich festhalten, dass Eisen in 1.0 M NaOH passives Verhalten im Potentialbereich von $-0,1 < E < +0,9$ zeigt.

Eine Betrachtung der geflossenen Ladungsmengen für die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III), FA II in der obigen Abbildung,



und die entsprechenden Reduktionsladung liefert den in der Abbildung 4-19 dargestellten Zusammenhang.

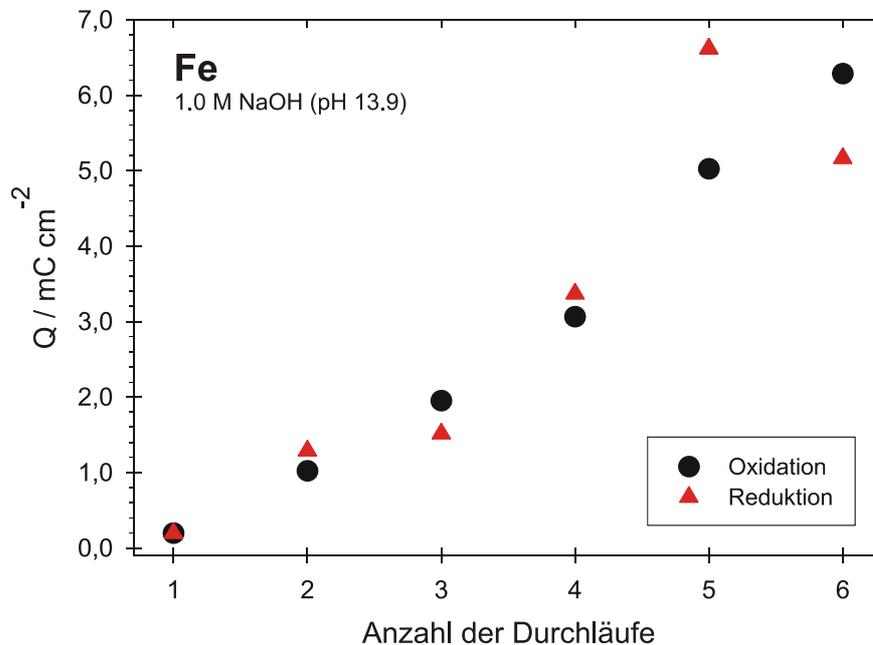


Abbildung 4-19: Durch Integration der Peaks FA II und FC I ermittelte Oxidations- und Reduktionsladung für das Fe(II) / Fe(III) Redox-Gleichgewicht in Abhängigkeit der Zyklenzahl.

Die Ladungen für die Oxidation und Reduktion sind bis einschließlich zum vierten Durchlauf gleich groß, die $\text{Fe(II)} \rightleftharpoons \text{Fe(III)}$ Reaktion ist reversibel. Der Anstieg der Ladungsmengen pro Durchlauf kann mit einer Oberflächenvergrößerung erklärt werden. Durch die wiederholten Oxidationen und Reduktionen wird die Oberfläche aufgeraut und vergrößert. Dies wirkt sich auch insbesondere auf die Ladungsmenge der beiden letzten Durchläufe aus. Mit Hilfe der Faradayschen Gesetze lässt sich die Gleichung 4-5 aufstellen, mit der man aus einer geflossenen Ladungsmenge auf die Schichtdicke schließen kann.

$$d = \frac{Q \cdot M}{z \cdot F \cdot \rho} \qquad \text{Gleichung 4-5}$$

Für den ersten Durchlauf ergibt sich nach Gleichung 4-5 sowohl aus der Oxidations- als auch aus der Reduktionsladung für den Ein-Elektronen-Prozess bei einer Ladungsmenge von $Q = 0,196 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ und einer Molmasse der Eisen(III)-oxidschicht von $M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ eine Schichtdicke von 0,62 nm.

Um das Verhalten von Eisen in schwach alkalischen Medium zu untersuchen, wurden potentiodynamische Strom-Spannungskurven in Boratpuffer (pH 9.3) aufgenommen, die in der Abbildung 4-20 dargestellt sind. Es fällt auf, dass das Verhalten sehr dem bei höheren pH-Werten (vgl. 1.0 M NaOH, Abbildung 4-18) ähnelt. Allerdings sind die hier vorliegenden Stromdichten um den Faktor 10 kleiner als in 1.0 M NaOH.

Auch in diesem Fall wurde die Probe potentialkontrolliert im Bereich der Wasserstoffentwicklung bei $E = -0,80 \text{ V}$ eingetaucht und anodisch oxidiert. Der Peak FH bei $E = -0,5 \text{ V}$ kann der Oxidation von adsorbierten Wasserstoff zugeordnet werden. Dies ist auch vom Verhalten des Eisens in Natronlauge bekannt [Hau87a]. Die Verschiebung des Peaks FH im Boratpuffer entspricht ca. 0,3 V gegenüber der Wasserstoffadsorption in 1.0 Natronlauge [Hau87a], was gut der pH Wert Abhängigkeit von $-0,059 \text{ V} / \text{pH}$ entspricht.

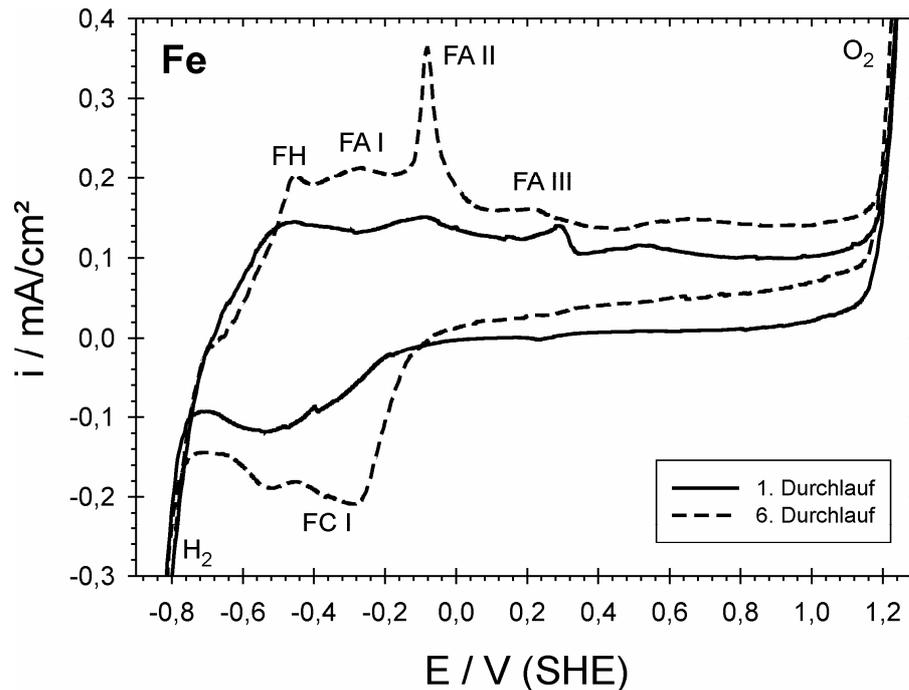


Abbildung 4-20: Stromdichte-Potential-Kurven von Eisen in Boratpuffer (pH 9.3)

Die erhöhte Eisen(II)-Auflösung (FA I) erfolgt bei einem Potential von $E = -0,3$ V. Die Oxidation von Fe(II)-hydroxid und Fe(II)-oxidschichten zu Fe(III) bei $E = -0,10$ V (FA II) tritt wie bei pH 13.9 erst nach mehrmaligen Durchläufen signifikant auf. Bei Potentialen um $E = +0,2$ V erfolgt vermutlich die Umoxidation einer inneren Fe(II)-Schicht analog dem Verhalten in 1.0 M NaOH. Es schließt sich der Passivbereich an, der sich bis zu einem Potential von $E = +1,2$ V erstreckt. Im Rücklauf lassen sich die entsprechenden Reduktionsreaktionen (FC I) beobachten. Hierbei erfolgt die Reduktion des Fe(III) zum Fe(II) bei $E = -0,3$ V und die Reduktion zum Metall bei $E = -0,55$ V. Die Möglichkeit zur Reduktion von Fe(III) in alkalischer Lösung wurde mit XP-Spektroskopie nachgewiesen [Hau87a].

4.3.2 Saure Medien (pH 5.5 und pH 0.3)

Das Verhalten von Eisen in 0,5 M Schwefelsäure ist in der Vergangenheit von vielen Autoren untersucht und beschrieben worden. Über diese zahlreichen Untersuchungen geben Vetter [Vet67] und Heusler [Heu82] einen guten Überblick. Die Abbildung 4-21 beschreibt das Verhalten des Eisen in 0,5 M H_2SO_4 . Es handelt sich hierbei jedoch nicht um ein potentiodynamisches Zyklovoltammogramm; sondern die Strom-Spannungskurve beruht auf

potentiostatischen Messungen verschiedener Autoren [Fra54], [Wei52], [Her61], die Kaesche [Kae90] zusammengefasst hat.

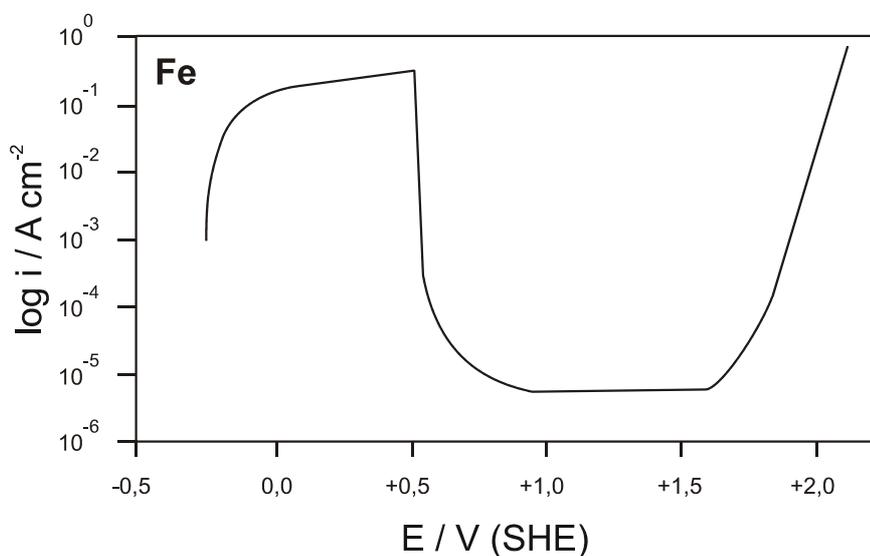


Abbildung 4-21: Stationäre Strom-Spannungskurve von Eisen in 0,5 M H_2SO_4 (pH 0.3) nach [Kae90]

Ausgehend von Ruhepotential der aktiven Elektrode bei $E = -0,25$ V steigt der Strom zunächst steil an, durchläuft dann ein Plateau mit einer Stromdichte von ca. 200 bis 300 mA cm⁻² und fällt beim Fladepotential um $E = 0,50$ V steil um den Faktor 10^5 ab. Im sich anschließenden Passivbereich liegt die Stromdichte zwischen 10 und 1 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Bei ca. $E = 1.6$ V setzt die Sauerstoffentwicklung ein.

Die Stromdichte-Potential-Kurven des Eisens in Phthalatpuffer (pH 5.5) Abbildung 4-22 zeigen einen qualitativ einen ähnlichen Verlauf wie bei pH 0,3. Aus der Wasserstoffentwicklung kommend steigt die Stromdichte von zunächst negativen Werten immer weiter an und wird ab $E = -0,5$ (SHE) positiv. Der anodische Peak FA I bei $E = -0,3$ V entspricht vermutlich einer erhöhten Fe(II) Auflösung. Im Anschluss hieran erscheint ein großer Oxidationspeak FA II, der im ersten Durchlauf bei $E = +0,1$ V sein Maximum mit einer Stromdichte von ca. 5 mA cm⁻² erreicht. Bei $E = 0,2$ V schließt sich der Passivbereich an. Ab $E = 1,5$ V setzt die Sauerstoffentwicklung ein. Der theoretische Wert des Fladepotentials nach Franck berechnet sich bei pH 5.5 nach Gleichung 2-14 zu $E_{Flade} = 0,58 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \cdot 5,5 = 0,256 \text{ V}$ und stimmt damit gut mit den experimentellen Ergebnissen überein.

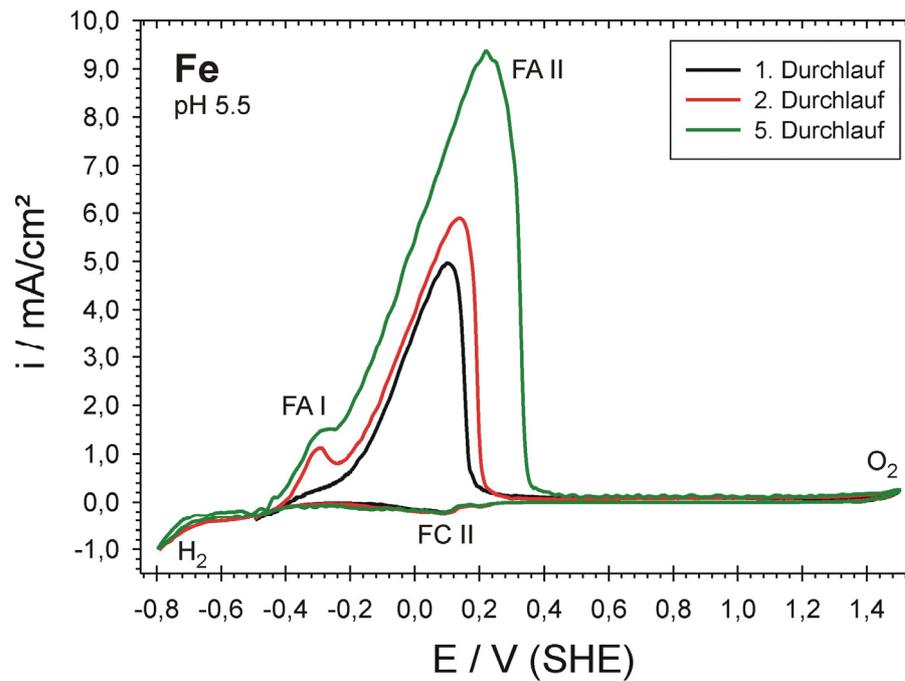


Abbildung 4-22: Stromdichte-Potential-Kurven von Eisen in Phthalatpuffer (pH 5.5), $dE/dt = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

5 Untersuchungen zu den binären Fe-V-Legierungen

5.1 *Elektrochemische Untersuchungen*

5.1.1 Alkalische Medien (pH 13.9 und pH 9.3)

In der Abbildung 5-1 ist die Stromdichte-Potentialkurve der binären Vanadiumbasislegierung Fe8V92 in 1.0 M NaOH (pH 13.9) im Vergleich mit reinem Vanadium dargestellt. Man erkennt sofort das qualitativ gleiche Verhalten von Vanadium und Legierung. Ausgehend von der Wasserstoffentwicklung bei $E = -1,60$ V (SHE) schließt sich der Immunitätsbereich von Metall und Legierung an. Die für Eisen typischen Oxidationspeaks FA I bei $E = -0,6$ V und FA II bei $E = -0,45$ V in 1.0 M NaOH (vgl. Abbildung 4-18) treten bei der Legierung nicht auf und sind von den Reaktionen des Vanadiums überlagert. Dieses löst sich beginnend bei einem Potential von $E = -0,25$ V mit hohen Stromdichten von bis zu $140 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ als fünfwertiges Vanadat VO_4^{3-} auf.

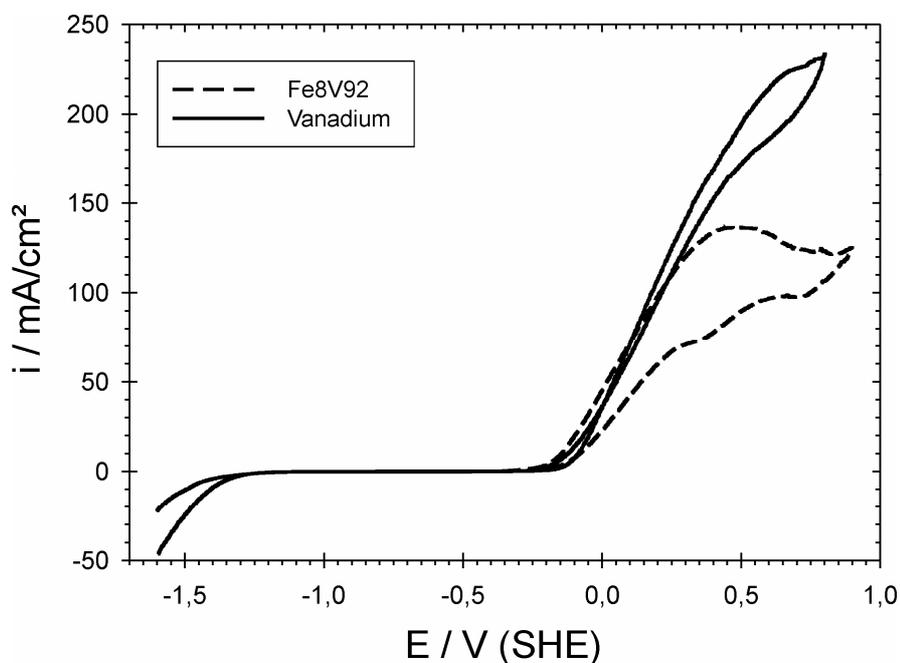


Abbildung 5-1: Vergleich der Stromdichte-Potential-Kurven von Fe8V92 und Vanadium in 1.0 M NaOH (pH 13.9)

In der Legierung Fe8V92 ist der Gehalt des Eisens offenbar nicht ausreichend, um einen merklichen Einfluss auf das Passivitätsverhalten auszuüben. Die Triebkraft der Vanadiumauflösung ist offenbar so groß, dass es zu keiner Ausbildung einer Eisenoxiddeckschicht kommen kann.

Demgegenüber beeinflusst der Anteil von 10 Gew.-% Vanadium in der Legierung Fe90V10 deutlich das elektrochemische Verhalten der Legierung in 1.0 M NaOH gegenüber dem reinen Eisen.

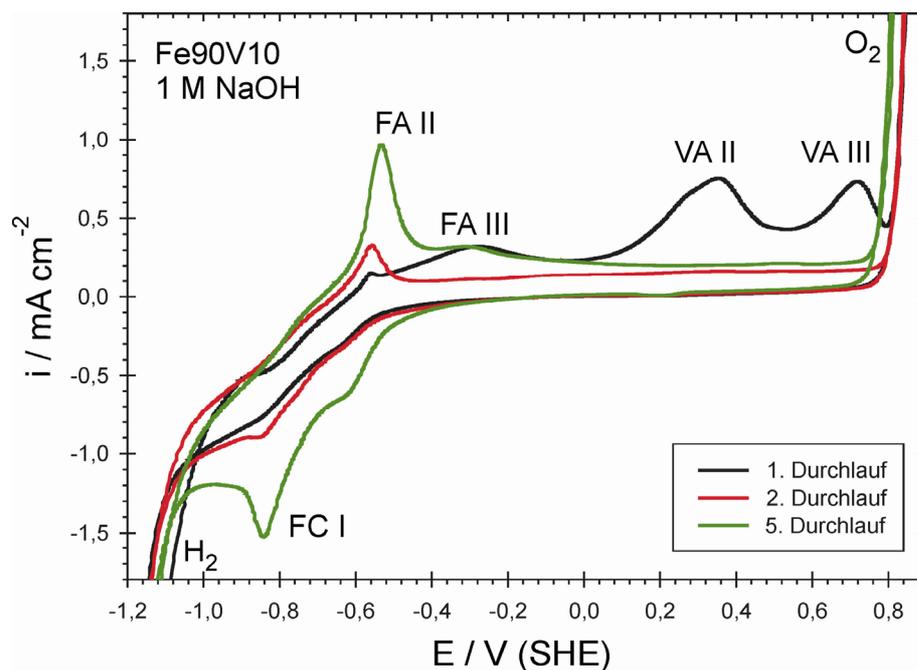


Abbildung 5-2: Stromdichte-Potential-Kurven von Fe90V10 in 1.0 M NaOH, Potentialvorschub $dE/dt = 20 \text{ mV/s}$, Ar gespülter Elektrolyt.

Das Zyklovoltamogramm von Fe90V10 bei pH 13.9 ist in der Abbildung 5-2 für mehrere Zyklen dargestellt und zeigt eine detaillierte Peakstruktur. Ausgehend von der Wasserstoffentwicklung bei $E = -1,1 \text{ V}$ erkennt man zwei anodische Peaks FA II und FA III, die in Kombination mit dem Verhalten von reinem Eisen (Abbildung 4-18) wie folgt gedeutet werden. Wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben, erfolgt bei FA II die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) und die Bildung einer Fe_2O_3 Deckschicht. Der korrespondierende Reduktionspeak FC I liegt bei $E = -0,85 \text{ V}$. Diese Peaks nehmen mit der Anzahl der Durchläufe immer weiter zu, wie dies von Eisen und auch anderen Eisen-Legierungen bekannt ist [Hau86a], [Hau87b], [Hau89]. Der breite Peak FA III bei $E = -0,30 \text{ V}$ entspricht der unvollständigen Oxidation einer äußeren $\text{Fe}(\text{OH})_2$

Schicht. Die transpassive Auflösung des Vanadium als Vanadat (VO_4^{3-}) beginnt bei $E = +0,10 \text{ V}$ mit zwei breiten anodischen Peaks VA II und VA III, die nur im ersten Durchlauf gefunden werden.

Die Passivschichtbildung auf Fe90V10 bei pH 13.9 wurde durch Stromtransientenmessungen im Potentialbereich zwischen $-0,40 \text{ V} < E < 0,50 \text{ V}$ ergänzt. Die Proben wurden potentialkontrolliert bei $E = -0,96 \text{ V}$ in den Elektrolyten eingetaucht und anschließend anodisch polarisiert. Um eine schnelle Potentialänderung zu erreichen, wurde der Potentialsprung mit einem Pulsgenerator (Dipl.-Ing. M. Schramm, Flankensteilheit $> 10 \text{ V}/\mu\text{s}$) durchgeführt. Die resultierende Stromantwort des Systems wurde über eine DA-Wandler-Karte (Meilhaus ME 2600) elektronisch aufgezeichnet. Die erhaltenen Kurven sind für vier Sprungpotentiale exemplarisch in Abbildung 5-3 dargestellt.

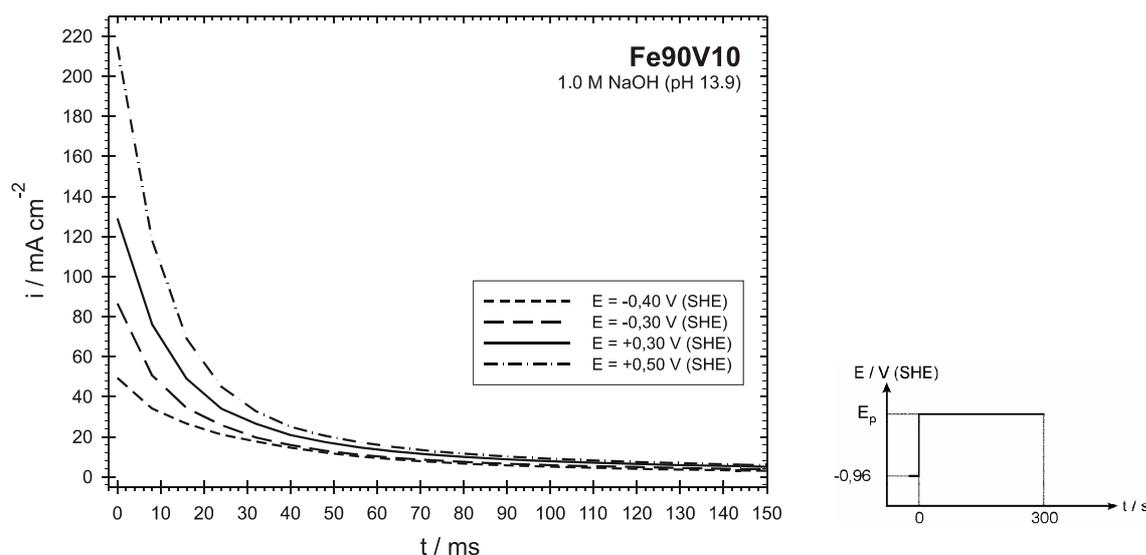


Abbildung 5-3: Strom-Zeit-Diagramm von Fe90V10 in 1.0 M NaOH, Ausgangspotential $E = -0,96 \text{ V (SHE)}$, Sprung auf E_p .

Die Flächen unter den Kurven entsprechen den geflossenen Ladungen, die durch numerische Integration ermittelt und gegen das Sprungpotential aufgetragen wurden. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang (Abbildung 5-4) mit einem Regressionskoeffizienten von $r = 0,989$.

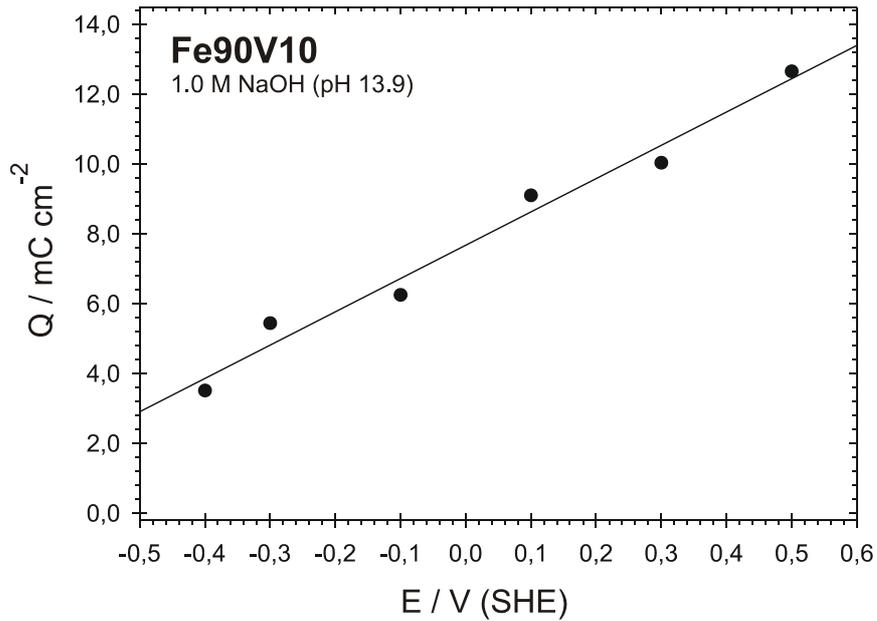
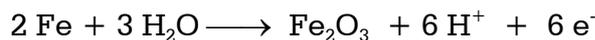


Abbildung 5-4: Aus Abbildung 5-3 durch Integration ermittelte Ladungen für Fe90V10 in 1.0 M NaOH (pH 13.9)

Wie XPS Messungen ergeben haben (vgl. 5.2, S. 103ff), besteht die Passivschicht auf Fe90V10 überwiegend aus Eisen(III)-oxid. Mit der Vereinfachung, dass die gesamte Ladungsmenge zu Bildung einer Fe₂O₃ Deckschicht eingesetzt wird, lässt sich mit Gleichung 4-5 (Seite 88) die Dicke der gebildeten Passivschicht abschätzen. Dieser Abschätzung liegt die folgende Reaktionsgleichung zu Grunde:



Die so ermittelten Schichtdicken sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst und liegen sämtlich über den mittels XP-Spektroskopie bestimmten Werten. Es zeigt sich, dass die Annahme von der Eisen(III)-oxidschichtbildung als einziger Elektronen liefernder Prozess nicht zutreffend ist. Die Oxidation bzw. Auflösung des Vanadiums darf nicht vernachlässigt werden.

Tabelle 5-1: Aus Ladungsmengen ermittelten Schichtdicken auf Fe90V10 in 1.0 M NaOH

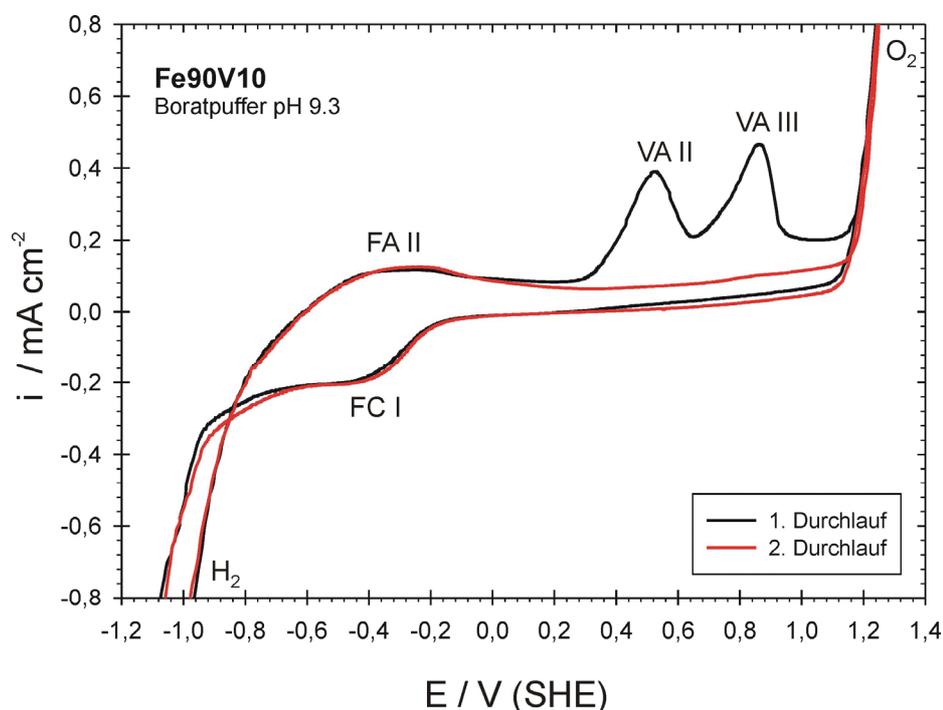
| | | | | | | |
|---------------------|------|------|------|------|-------|-------|
| Sprungpotential / V | -0,4 | -0,3 | -0,1 | +0,1 | +0,3 | +0,5 |
| Schichtdicke / nm | 3,71 | 5,74 | 6,59 | 9,59 | 10,57 | 13,33 |

Zum Vergleich sind in der Tabelle 5-2 die aus XPS Sputtertiefenprofilen (vgl. Kap 5.2.3, Seite 111ff) bestimmten Schichtdicken zusammengefasst.

Tabelle 5-2: Aus XPS Sputtertiefenprofilen ermittelte Schichtdicken auf Fe90V10 in 1.0 M NaOH

| E / V (SHE) | -1,0 | -0,5 | -0,4 | -0,2 | 0,0 | 0,2 | 0,4 |
|---|------|------|------|------|-----|-----|-----|
| Schichtdicke / nm [Ta ₂ O ₅] | 2,7 | 2,8 | 2,9 | 4,5 | 4,0 | 5,2 | 5,7 |

Das Verhalten der Eisenbasislegierung in schwach alkalischer Lösung im Boratpuffer bei pH 9.3 ähnelt dem in 1.0 M NaOH (Abbildung 5-5). Die Probe wurde potentialkontrolliert im Bereich der Wasserstoffentwicklung eingetaucht und anodisch mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $dE/dt = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ polarisiert. Die anodische Auflösung des Vanadiums als Vanadat (Peaks VA II und VA III) tritt auch im Boratpuffer nur im ersten Durchlauf auf. In den weiteren Durchläufen bleibt der Strom im Bereich um $100 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Im Gegensatz zu dem Verhalten bei pH 13.9 tritt der Peak FA II der Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) im schwach alkalischen Bereich kaum in Erscheinung.


Abbildung 5-5: Stromdichte-Potential-Kurven von Fe90V10 in Boratpuffer (pH 9.3), Potentialvorschub $dE/dt = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Ar gespülter Elektrolyt.

Eine Erklärung dafür, dass die Peaks VA II und VA III nur im ersten Durchlauf auftreten, könnte die Ausbildung einer Eisenoxid-, -hydroxid Schicht sein. Im

ersten Durchlauf löst sich das Vanadium als Vanadat aus der oberen Schicht heraus. Ein Hinweis darauf, dass das Eisen die Auflösung des Vanadiums behindert, findet sich auch beim Vergleich des Stromdichte-Potential-Diagramme von Vanadium und der Vanadiumbasislegierung Fe8V92, die in der folgenden Abbildung 5-6 dargestellt ist.

Man kann der Abbildung leicht entnehmen, dass das Potential der Vanadiumauflösung in der Legierung um ca. 600 mV zu positiveren Potentialen verschoben ist. Auch hier ist die Bildung einer Eisenhydroxid/-oxid Schicht, die als Barriere der Auflösung entgegen wirkt, denkbar. Bei genügend positiven Potentialen ist die Triebkraft der Vanadiumauflösung jedoch so groß, dass die Schicht durchbrochen oder abgesprengt wird.

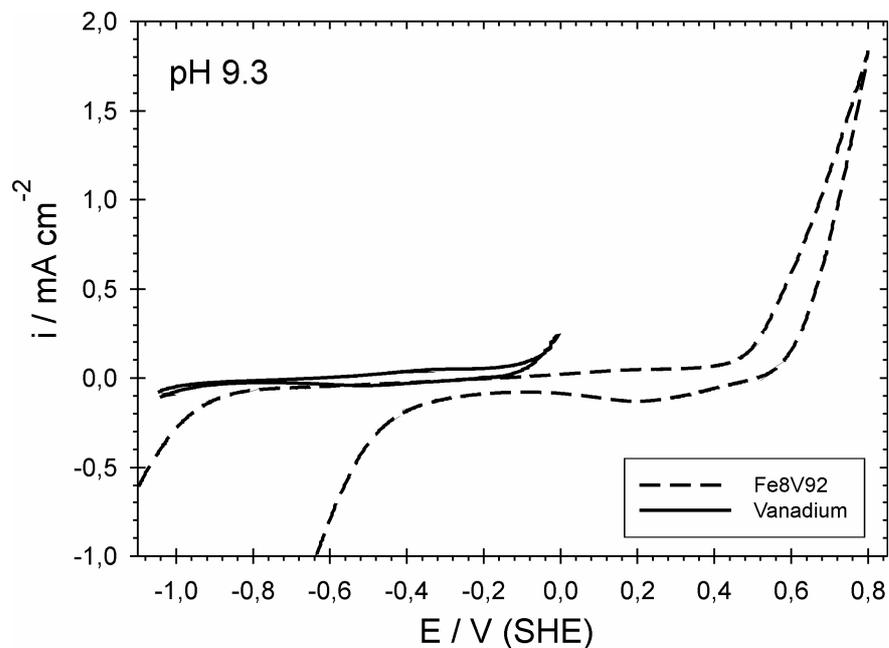


Abbildung 5-6: Vergleich der Stromdichte-Potential-Kurven von Fe8V92 und Vanadium in Boratpuffer (pH 9.3)

5.1.2 Saure Medien (pH 5.5 und pH 0.3)

Das Verhalten der binären Legierung in Phthalatpuffer ist deshalb sehr interessant, weil bei diesem pH-Wert das Potential von Vanadiumauflösung ($E = +0,20 \text{ V}$) und das nach Gleichung 2-14 (Seite 28) berechnete Passivierungspotential von Eisen ($E = +0,26 \text{ V}$) dicht beieinander liegen. Ein Vergleich der beiden Stromdichte-Potential-Diagramme zeigt die folgende

Abbildung. Hier ist insbesondere die Frage, inwieweit das Vanadium Einfluss auf die Ausbildung der Eisenpassivschicht nimmt, von Interesse.

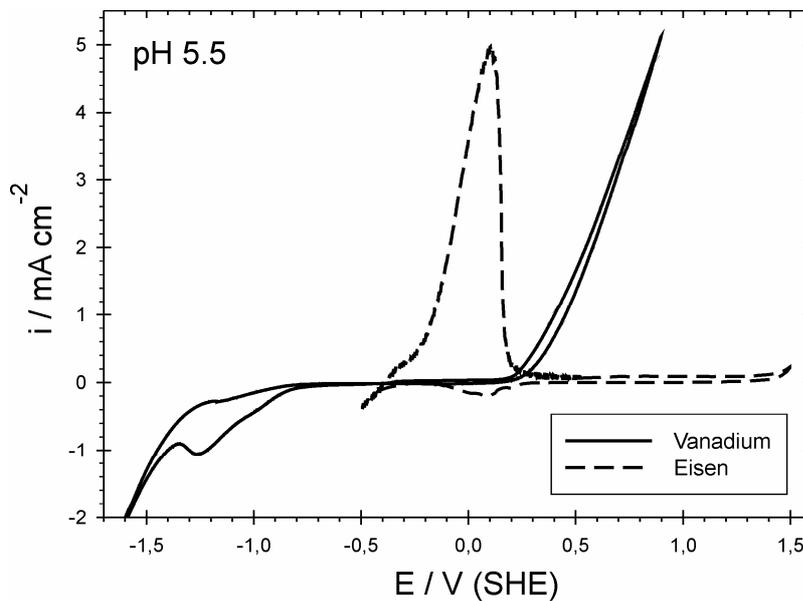


Abbildung 5-7: Vergleich der Stromdichte-Potential-Kurven von Eisen und Vanadium in Phthalatpuffer (pH 5.5)

Wie aus der Stromdichte-Potential-Kurve der binären Eisenbasislegierung Fe90V10 (Abbildung 5-8) zu erkennen ist, ist der Einfluss des Vanadiums eher gering. Aus der Wasserstoffentwicklung kommend erscheint bei $E = -0,4$ V der Peak FA I, welcher nur im ersten Durchlauf auftritt. Dieser Peak kann, wie beim Eisen bereits beschrieben (vgl. S. 89f), einer erhöhten Auflösung von Fe(II) zugeordnet werden. Bei weiterer anodischer Polarisation erfolgt bei einem Potential von $E = +0,1$ V die Bildung von Fe(III)-oxid (FA II). Die Stromdichte von FA II ist jedoch um den Faktor 10 geringer als im reinen Eisen. Auch der für das Fladepotential charakteristische steile Abfall der Stromdichte ist bei der binären Eisenbasislegierung nicht zu beobachten. Vermutlich stört die beginnende Vanadiumauflösung die Ausbildung einer geschlossenen Fe(III)-oxid Deckschicht und führt zur Verbreiterung des Peaks FA II.

Bei Potentialen oberhalb von $E = +0,30$ V ist keine Vanadiumauflösung zu erkennen, sondern es schließt sich der Passivbereich an. Hier bildet sich eine Eisenoxiddeckschicht aus, die eine Vanadiumauflösung wirksam verhindert.

Der Passivbereich erstreckt sich bis zum Bereich der Sauerstoffentwicklung die bei $E = +1,5 \text{ V}$ einsetzt.

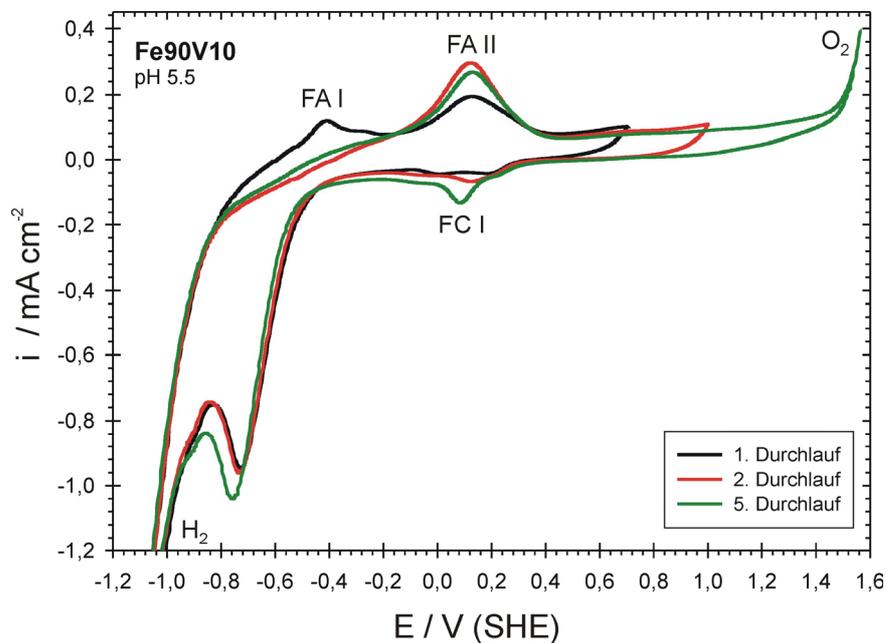


Abbildung 5-8: Stromdichte-Potential-Kurven von Fe90V10 in Phthalatpuffer (pH 5.5), Potentialvorschub $dE/dt = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Ar gespülter Elektrolyt.

Für die Eisenbasislegierung bleibt festzuhalten, dass nach den elektrochemischen Studien der Vanadiumgehalt in schwach sauren Lösungen wie pH 5.5 keinen passivitätsstörenden Einfluss ausübt. Dies wird durch oberflächenanalytische Studien (Kap. 5.3, Seite 126ff) untermauert.

Wie im Folgenden dargelegt wird, kann diese Aussage für stark saure Lösungen nicht bestätigt werden. Das Verhalten der vanadiumreichen binären Legierung (Fe8V92) in 0.5 M Schwefelsäure beschreibt die Abbildung 5-9, die die Zyklovoltamogramme von Vanadium und Fe8V92 in einem Diagramm zusammenfasst. Reines Eisen bildet in 0.5 M Schwefelsäure, wie bereits schon in Kap 4.3.2 (Seite 89ff) beschrieben, eine passivierende Deckschicht aus [Kae90]. Im Falle der binären vanadiumreichen Legierung Fe8V92 ist jedoch im Vergleich zum reinen Vanadium das Potential für die aktive Auflösung um ca. 100 mV herabgesetzt. Beim Potential $E = +0,28 \text{ V}$ setzt in diesem Fall bereits die Auflösung mit sehr hohen Stromdichten von bis zu $16 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ein. Der geringe Eisenanteil von

8 Gew.% reicht offensichtlich in stark saurer Lösung nicht zur Ausbildung einer Passivschicht aus.

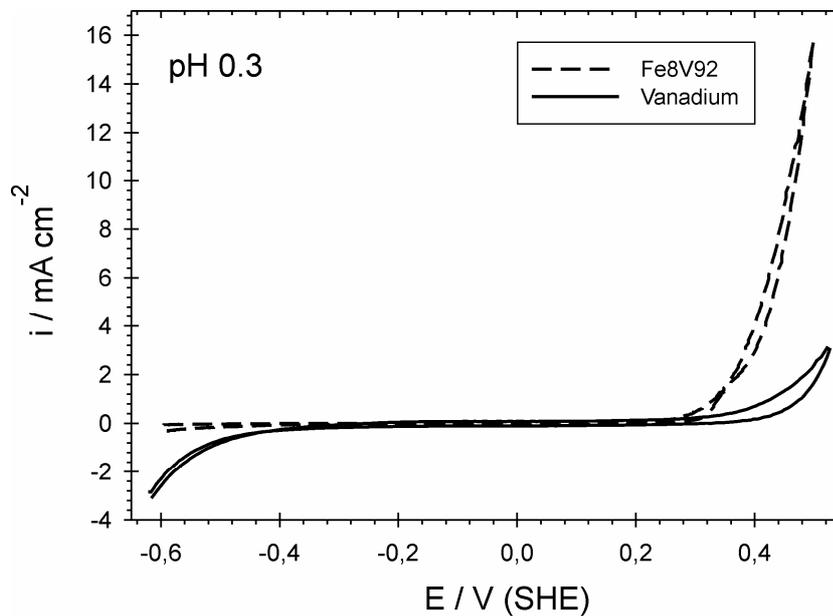


Abbildung 5-9: Vergleich der Stromdichte-Potential-Kurven Vanadium und Fe8V92 in 0,5 M H_2SO_4 (pH 0.3)

Interessant ist nun die Frage, ob ein Eisenanteil von 90 Gew.%, wie in der Legierung Fe90V10, für die Bildung einer Passivschicht reicht. Zur Klärung wurden potentiodynamische Strom-Spannungskurven mit Stromtransientenmessungen kombiniert.

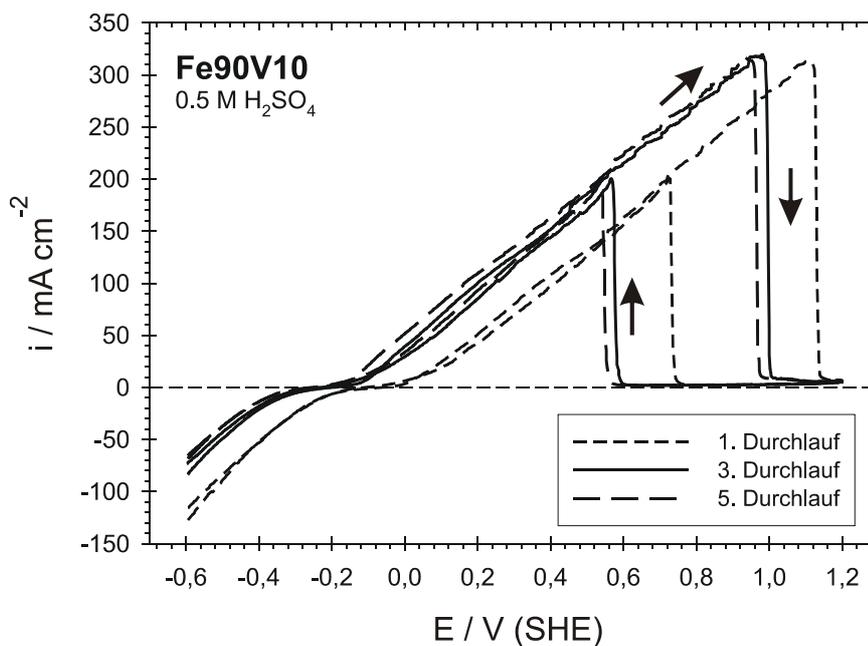


Abbildung 5-10: Stromdichte-Potential-Kurven von Fe90V10 in 0,5 M H_2SO_4 (pH 0,3), Potentialvorschub $dE/dt = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Ar gespülter Elektrolyt.

In der Abbildung 5-10 ist das Stromdichte-Potentialdiagramm für Fe₉₀V₁₀ in 0,5 M Schwefelsäure für mehrere Durchläufe abgebildet. Die Probe wurde potentialkontrolliert bei $E = -0,60 \text{ V (SHE)}$ in die Lösung eingetaucht und anodisch polarisiert. Man erkennt, dass die Auflösung der Probe bei $E = -0,1 \text{ V}$ einsetzt und die Stromdichte linear mit dem Potential bis zu Werten von $i > 300 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ansteigt. Bei einem Potential von $E = +1,12 \text{ V}$ fällt die Stromdichte steil auf sehr kleine Werte $i < 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ab. Im Rücklauf erfolgt bei $E = +0,72 \text{ V}$ erneut ein Anstieg auf sehr hohe Stromdichten vom mehreren $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Im weiteren Verlauf fällt die Stromdichte linear mit dem Potential ab. Mit zunehmender Anzahl der Durchläufe verschiebt sich das gesamte Zyklovoltamogramm zu negativeren Potentialen. Dabei nähert sich der Anstieg im Rücklauf asymptotisch dem Fladepotential des Eisens, dass sich nach Gleichung 2-14 zu $0,56 \text{ V}$ berechnet:

$$E_{\text{Flade}} = 0,58 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \cdot 0,3 = 0,56 \text{ V}$$

Das oben beschriebene Verhalten kann man wie folgt erklären. Ausgehend von der Wasserstoffentwicklung bei $E = -0,60 \text{ V}$ erfolgt die Auflösung von Eisen und Vanadium mit den erwähnten hohen Stromdichten. Bei Erreichen des Fladepotentials des Eisens erfolgt jedoch keine Bildung einer Passivschicht, weil die weitere Auflösung des Vanadiums diesem Prozess entgegenwirkt. Die Überlagerung der Schichtbildung von der Auflösungsreaktion wird auch durch die geringen Schwankungen in der Stromdichte bei Potentialen oberhalb von $0,56 \text{ V}$ deutlich. Erst nach Überschreiten eines Potentials von $+1,12 \text{ V}$ ist die Triebkraft des Eisens groß genug, eine Deckschicht zu bilden.

Der Grund für die asymptotische Annäherung des Stromdichteanstiegs im Rücklauf an das Fladepotential des Eisens liegt in einer allmählichen Auflösung des Vanadiums aus den oberen Schichten der Legierung. Durch diese Abreicherung des Vanadiums in der Elektrode nimmt sein Einfluss auf das elektrochemische Verhalten der Legierung weiter ab. Mit steigendem Eisenanteil an der Phasengrenze Elektrolyt/Legierung nähert sich das Verhalten der Legierung folglich immer mehr dem des reinen Eisens an.

Die Untersuchungen zur Deckschichtbildung auf Fe90V10 in 0,5 M H₂SO₄ werden durch Strom-Zeit-Messungen ergänzt. Die Proben wurde bei E = -0,60 V eingetaucht und anodisch polarisiert. Wie bereits auf Seite 94 beschrieben, erfolgt die Polarisierung mit einem Pulsgenerator, um eine schnelle Potentialänderung zu gewährleisten. Die resultierenden Stromdichte-Zeit-Kurven sind in der Abbildung 5-11 im Zeitbereich von 0 bis 6 s aufgetragen.

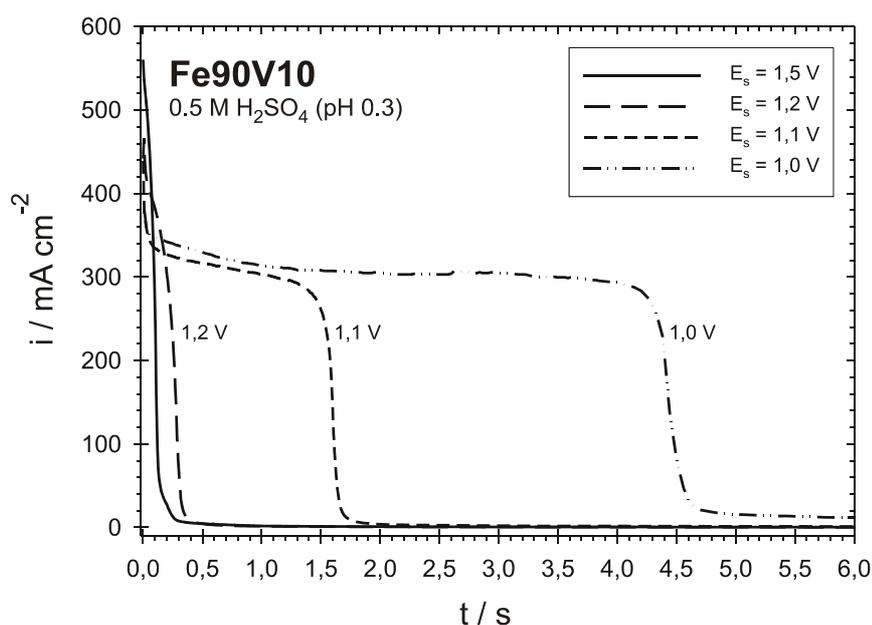


Abbildung 5-11: Strom-Zeit-Diagramm von Fe90V10 in 0,5 M H₂SO₄, Sprung auf E_s .

Die für die Ausbildung einer passivierenden Deckschicht benötigte Zeit ist sehr stark potentialabhängig. Bei dem Sprung auf $E = +1,0 \text{ V}$ dauert es ca. 4,5 s bis die Strom auf kleine Werte abfällt. Die geflossenen Ladungen lassen sich durch numerische Integration der Kurven ermitteln und sind in der Abbildung 5-12 gegen das Sprungpotential aufgetragen.

Aus dieser Auftragung folgt, dass die Ladungsmenge exponentiell mit steigendem Sprungpotential abfällt. Die hohe Ladung für den Sprung auf $E = +1,0 \text{ V}$ von fast $1600 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ zeigt deutlich, dass der Passivschichtbildung eine bzw. mehrere Auflösungsreaktionen überlagert sind.

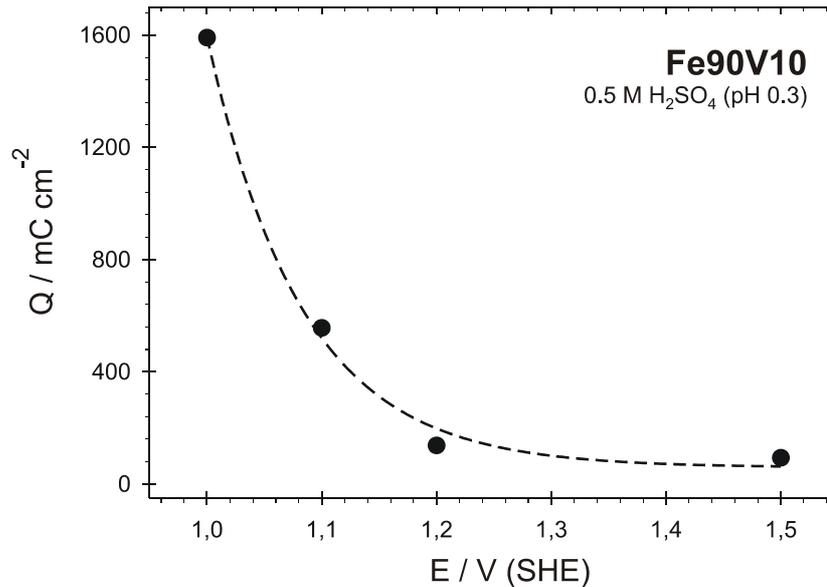


Abbildung 5-12 Aus Abbildung 5-11 durch Integration ermittelte Ladungen für Fe90V10 in 0.5 M H₂SO₄ (pH 0.3)

5.2 XPS-Untersuchungen von Fe90V10 in 1.0 M NaOH

Zur Interpretation der im Kapitel 5.1 vorgestellten elektrochemischen Untersuchungen wurden anodische Oxidschichten potentiostatisch präpariert und mittels XPS auf ihre Schichtzusammensetzung untersucht. Mit dieser Methode können die verschiedenen Oxidationsprodukte in den angesprochenen Potentialbereichen identifiziert und die Schichtstruktur aufgeklärt werden.

5.2.1 Potentialabhängigkeit der Schichtbildung

Zum Verständnis der Oberflächenchemie, der Struktur und Zusammensetzung der Passivschicht wurden Fe90V10 Proben für 300s in 1.0 M NaOH im Potentialbereich von $-1,0 \text{ V} < E < +0,4 \text{ V}$ passiviert und mit XPS untersucht. Abbildung 5-13 zeigt einige der gemessenen Fe2p_{3/2} Spektren mit zunehmendem Passivierungspotential. Diese Abbildung dient der Veranschaulichung und qualitativen Abschätzung der Kationenverhältnisse in den präparierten Schichten. Die Energielagen der Peakmaxima der verwendeten Standardspektren für das metallische Signal ($E_B = 706,6 \text{ eV}$) und die beiden Oxidationsstufe Fe(II) ($E_B = 709,5 \text{ eV}$) und Fe(III) ($E_B =$

710,6 eV) sind ebenfalls markiert. Auf eine analoge Auftragung für das V $2p_{3/2}$ Signal wird aufgrund der geringen Signalintensität verzichtet.

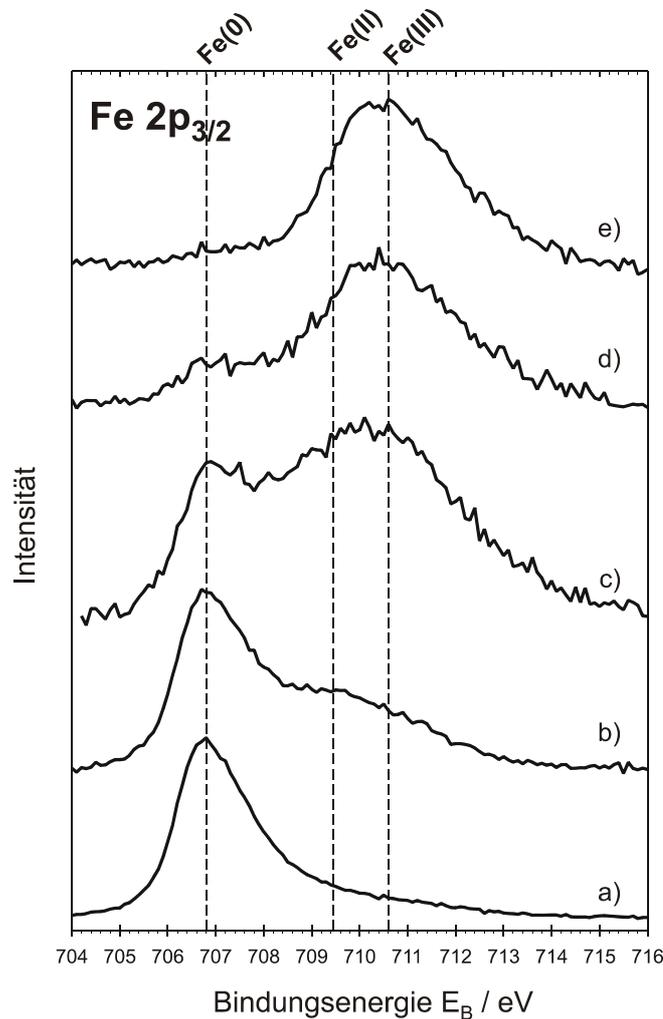


Abbildung 5-13: Entwicklung der Fe $2p_{3/2}$ XP-Spektren von Fe90V10-Passivschichten mit steigendem Passivierungspotential ($t_p = 300s$) a) 600 s gesputtert, b) $E = -0,40 V$, c) $E = -0,60 V$, d) $E = 0,0 V$, e) $E = +0,40 V$

Es zeigt sich deutlich, dass mit zunehmendem Potential die gebildeten Deckschichten dicker werden, da das Signal des reinen Metalls im Verhältnis zu den oxidischen Signalen immer kleiner wird. Bei $E = +0,40 V$ (SHE) ist es in dieser Auftragung gar nicht mehr erkennbar und kann nur durch die Peak-Fit-Analyse noch detektiert werden. Die bei höheren Potentialen passivierten Deckschichten zeigen einen Shift zu höheren Bindungsenergien, da die Deckschicht in diesem Potentialbereich auch hauptsächlich aus Fe(III) besteht.

Die quantitative Auswertung durch die im Kap. 3.4, Seite 58ff beschriebene Peak-Fit-Analyse der XPS-Signale liefert die genaue Zusammensetzung der Passivschicht. In der Abbildung 5-14 ist der Kationen- bzw. der Anionenbruch der Passivschicht in Abhängigkeit vom Passivierungspotential aufgetragen.

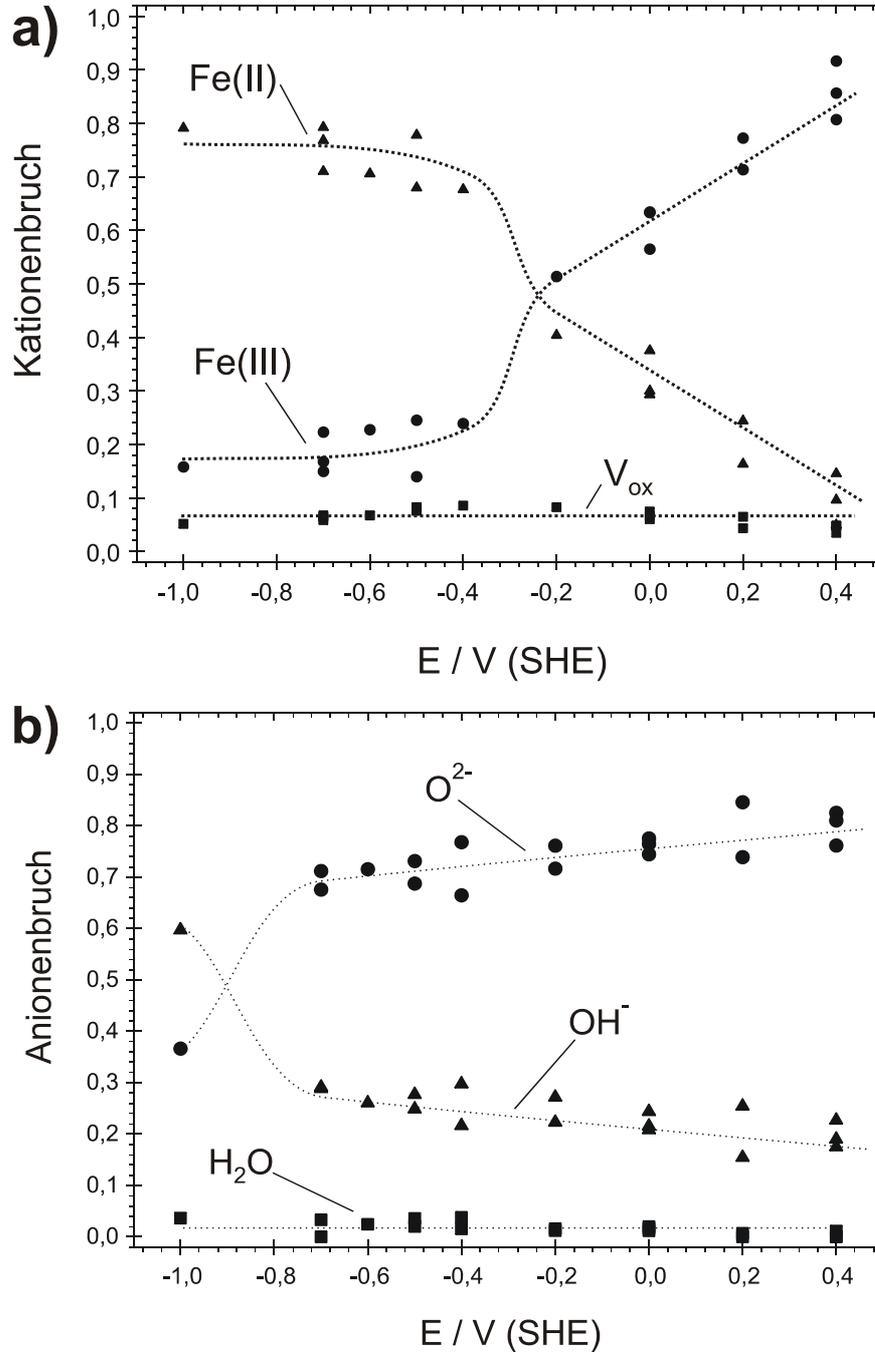


Abbildung 5-14: Quantitative Zusammensetzung der Passivschichten auf Fe90V10 in 1.0 M NaOH in Abhängigkeit vom Passivierungspotential ($t_p = 300$ s): a) Kationenbruch; b) Anionenbruch

Der Kationenbruch berechnet sich nach der folgenden Gleichung:

$$X(Fe^{3+}) = \frac{n(Fe^{3+})}{\sum_i n(Me^{z+})_i} = \frac{n(Fe^{3+})}{n(Fe^{3+}) + n(Fe^{2+}) + n(V_2O_3) + n(V(OH)_3)} \quad \text{Gleichung 5-1}$$

Aufgrund des geringen Anteils von Vanadiumoxiden in der Passivschicht, wurde in der Abbildung 5-14 nicht zwischen den verschiedenen Spezies unterschieden, sondern das Summensignal $X(V_{ox})$ aufgetragen. Dies berechnet sich wie folgt:

$$X(V_{ox}) = \frac{n(V_{ox})}{\sum_i n(Me^{z+})_i} = \frac{n(V_2O_3) + n(V(OH)_3)}{n(Fe^{3+}) + n(Fe^{2+}) + n(V_2O_3) + n(V(OH)_3)} \quad \text{Gleichung 5-2}$$

Die Abbildung 5-14a) kann in zwei Bereiche unterteilt werden. Bei Potentialen $E < -0,20$ V besteht die Passivschicht überwiegend aus Fe(II). Der Anteil an Fe(III) bleibt für Potentiale $E < -0,20$ V konstant auf niedrigem Niveau, steigt jedoch im Potentialbereich $-0,20 \text{ V} \leq E \leq -0,30 \text{ V}$ sprunghaft auf einen Wert $X(Fe(III)) = 0,5$ an. Bei höheren Potential steigt der Kationenbruch für Fe(III) linear mit den Potential bis auf Werte von $X(Fe(III)) = 0,8$ an. Dieses Verhalten ist auch beim reinen Eisen bekannt und wurde von Haupt und Strehblow [Hau87b], [Hau89] beschrieben. Der Gesamtanteil an Vanadiumkationen in der Schicht $X(V_{ox})$, der sich nach Gleichung 5-2 berechnet, liegt im gesamten Potentialbereich bei Werten $X(V_{ox}) < 0,1$ und bleibt konstant.

Der in Abbildung 5-14b) aufgetragene Anionenbruch $X(O^{2-})$ berechnet sich analog dem Kationenbruch nach Gleichung 5-3.

$$X(O^{2-}) = \frac{n(O^{2-})}{n(O^{2-}) + n(OH^-) + n(H_2O)} \quad \text{Gleichung 5-3}$$

Entsprechende Gleichungen lassen sich für die Anionenbrüche $X(OH^-)$ und $X(H_2O)$ aufstellen. Aus der Auftragung geht hervor, dass sich fast über den gesamten Potentialbereich eine Oxid-/Hydroxid-Mischschicht ausbildet. Für Potentiale $E \geq -0,8$ V bleibt der Hydroxidgehalt zwischen $0,2 \leq X(OH^-) \leq 0,3$ und sinkt mit steigendem Potential leicht linear ab. Wasser ist nicht in der

Schicht eingelagert. Die Signale für das Wasser liegen im Bereich der Nachweisgrenze und der Fehlergrenzen der Peak-Fit-Analyse.

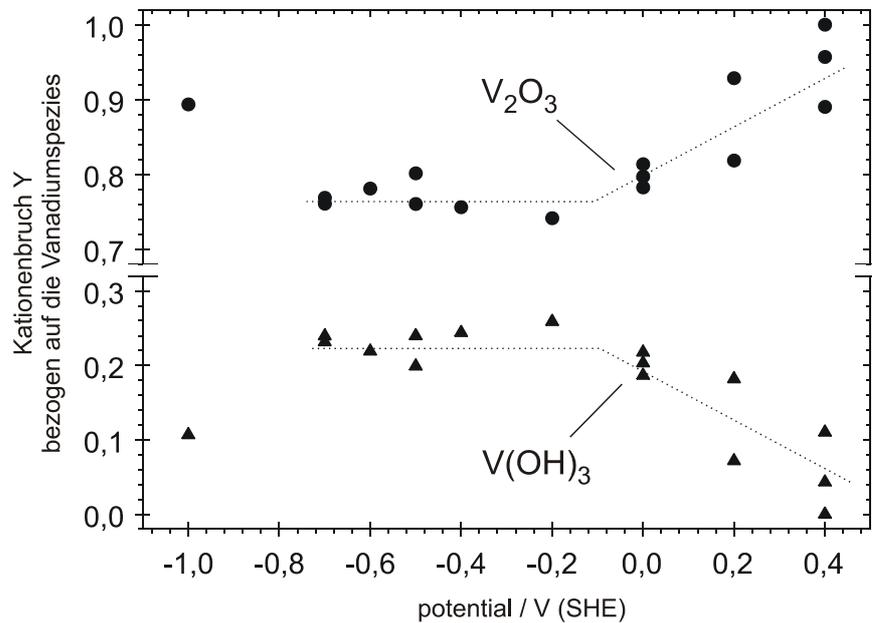


Abbildung 5-15: Änderung der Zusammensetzung der Vanadiumkationen in der Passivschicht auf Fe90V10 in 1.0 M NaOH in Abhängigkeit vom Passivierungspotential ($t_p = 300$ s)

Obwohl nach der Abbildung 5-14a) die Zusammensetzung des Vanadiumanteils im Kationenbruch potentialunabhängig zu sein scheint, liefert eine genauere Betrachtung auch hier eine ähnliche Abhängigkeit von Potential, wie beim Eisen. Abbildung 5-15 zeigt den nur auf die Vanadiumspezies bezogenen Kationenbruch $Y(V(OH)_3)$ und $Y(V_2O_3)$ in Abhängigkeit vom Potential im Potentialbereich $-1,0 \text{ V} \leq E \leq +0,4 \text{ V}$. Der Kationenbruch $Y(V(OH)_3)$ ist nach Gleichung 5-4 definiert. Eine analoge Gleichung ergibt sich für $Y(V_2O_3)$.

$$Y(V(OH)_3) = \frac{n(V(OH)_3)}{n(V_{ox})} = \frac{n(V(OH)_3)}{n(V_2O_3) + n(V(OH)_3)} \quad \text{Gleichung 5-4}$$

Für Potentiale $E \leq -0,2 \text{ V}$ beträgt der Vanadium(III)-hydroxid-Anteil potentialunabhängig $Y(V(OH)_3) = 0,23$. Der Vanadium(III)-oxid-Anteil liegt dementsprechend bei $Y(V_2O_3) = 0,77$. Für Potentiale oberhalb von $-0,2 \text{ V}$ steigt der V_2O_3 Gehalt bzw. fällt der $V(OH)_3$ Gehalt linear mit dem Potential an bzw. ab. Dieses Verhalten der Vanadiumkationen korrespondiert mit dem

der Eisenkationen in Abbildung 5-14. Bei $E = -0,2$ V beginnt die Bildung von Eisen(III)-oxid.

5.2.2 Winkelabhängige Studien

Um die innere Strukturierung der Passivschicht zu untersuchen wurden an den präparierten Schichten winkelaufgelöste XP-Spektren aufgenommen (vgl. Kap. 2.1.5, Seite 12). Die Passivschicht auf Reineisen besteht elektrolytseitig fast nur aus Fe(III)-Oxid, während sich in Richtung der Phasengrenze Oxid/Metall eine Schicht aus Fe(II) und Fe(III)-Oxid befindet [Vet58]. Da die Passivschicht als porenfrei [Vet51] anzusehen ist, kann das Wachstum nur über Ionenwanderung durch diese Schicht stattfinden. In früheren Arbeiten wurde mit winkelaufgelösten XPS-Untersuchungen an in 1.0 M NaOH passiviertem Eisen eine Schichtung der verschiedenen Oxidationsstufen gefunden [Hau89].

Bei den winkelaufgelösten Auftragungen der Intensitätsverhältnisse wurden die Intensitäten mit den entsprechenden Photoionisationsquerschnitten korrigiert (vgl. Kap. 2.1.4). Die Signale bei den größeren Winkeln sind sehr intensitätsschwach und verrauscht. Daher sind die relativen Fehler hier größer als bei geringen Winkeln, was besonders bei Spezies mit geringeren Konzentrationen oder kleinen Photoionisationsquerschnitten zu Abweichungen führen kann.

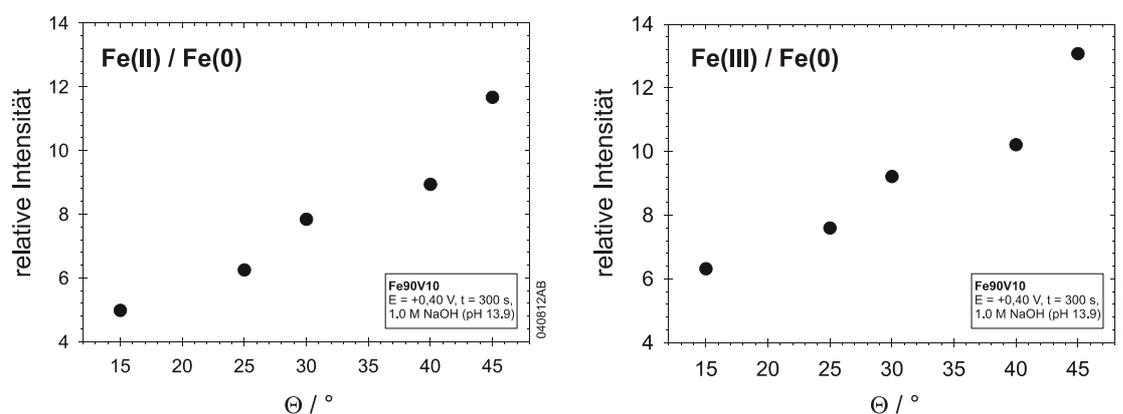


Abbildung 5-16: Winkelaufgelöste Intensitätsverhältnisse Fe(II) / Fe(0) und Fe(III) / Fe(0) von Fe90V10, $E = +0,40$ V, $t = 300$ s, 1,0 M NaOH (pH 13,9)

In Abbildung 5-16 sind die Intensitätsverhältnisse gegen den Austrittswinkel der Photoelektronen aufgetragen. Aus den zu höheren Austrittswinkeln

aufsteigend gekrümmten Intensitätsverhältnissen ist eindeutig zu sehen, dass die Fe(II) Ionen und Fe(III) Ionen über dem Substratmaterial (Fe) liegen. Die Winkelabhängigkeit dieser Intensitätsverhältnisse ist jedoch trivial, da sich die Passivschicht immer über dem Metall befindet und dient nur zur Verdeutlichung dieser Art der Auftragungen.

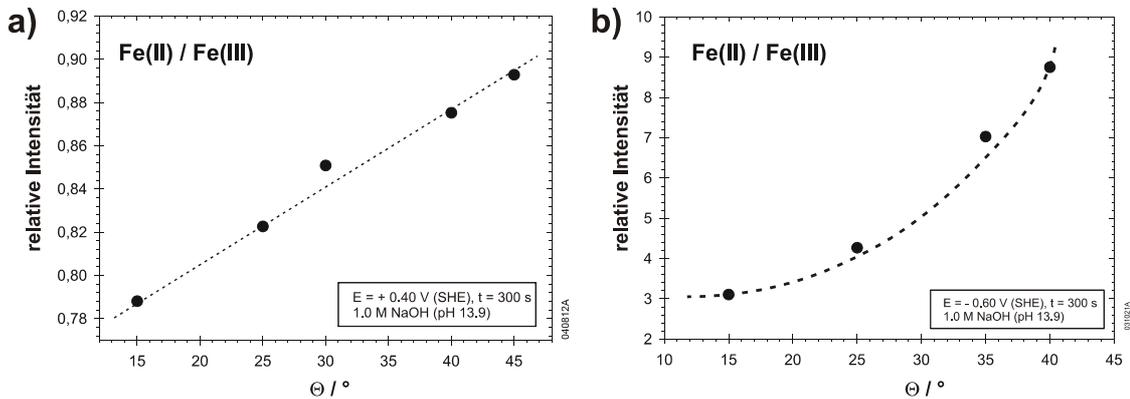


Abbildung 5-17: Winkelaufgelöste XPS-Intensitätsverhältnisse Fe(II)/Fe(III) von Fe90V10 in 1.0 M NaOH, t = 300 s, a) E = +0,40 V, b) E = -0,60 V

Das Intensitätsverhältnis des Fe $2p_{3/2}$ Signals der Eisenkationen Fe(II) und Fe(III) in Abhängigkeit von Austrittswinkel für die beiden Potentiale $E = +0,40$ V und $E = -0,60$ V ist in Abbildung 5-17 aufgetragen. Der Anstieg des Intensitätsverhältnisses mit dem Winkel zeigt eine Anreicherung des Fe(II) an der Phasengrenze Deckschicht/Elektrolyt während die Fe(III)-Kationen im Inneren der Deckschicht lokalisiert sind. Dies ist besonders interessant, da bei reinem Eisen [Vet58] und anderen Eisenlegierungen genau die umgekehrte Schichtung, d.h. Fe(III) elektrolytseitig und Fe(II) im Inneren der Schicht gefunden worden ist [Hau86a] [Hau87b]. Dieses Verhalten wird später noch genauer diskutiert.

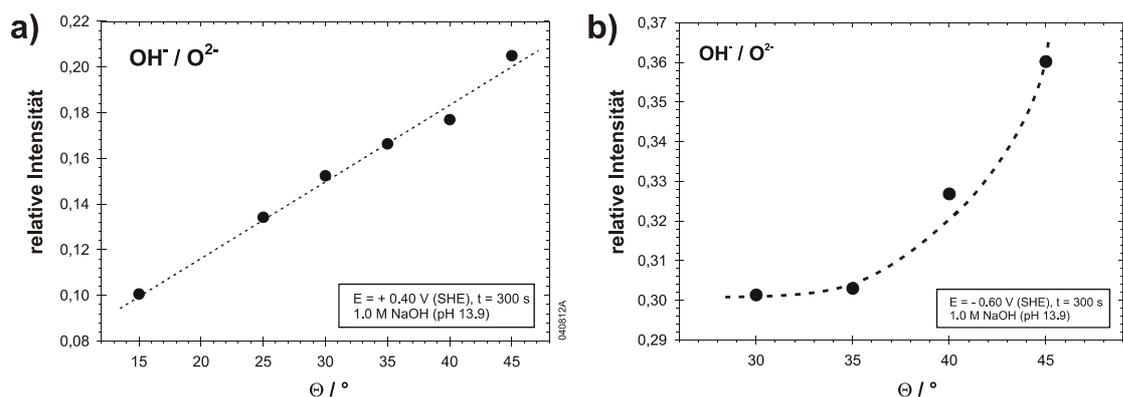


Abbildung 5-18: Winkelaufgelöste XPS-Intensitätsverhältnisse OH⁻/O²⁻ von Fe₉₀V₁₀ in 1,0 M NaOH, t = 300 s, a) E = +0,40 V, b) E = -0,60 V

Die analoge Auswertung der Intensitätsverhältnis der oxidischen und hydroxidischen Anteile des O 1s XPS Signal bei den gleichen Potentialen ist in der Abbildung 5-18 dargestellt. Diese zeigen eine Anreicherung des Hydroxides an der äußeren Phasengrenze Oxid/Elektrolyt.

Um eine Aussagen über die Schichtstruktur in Bezug auf die beiden Legierungsbestandteile zu treffen, wurden das Intensitätsverhältnis der kationischen Summensignale Fe_{ox} und V_{ox} in Abhängigkeit vom Austrittswinkel der Photoelektronen aufgetragen (Abbildung 5-19). Die kationischen Summensignale sind wie folgt definiert:

$$I(\text{Fe}_{\text{ox}}) = I(\text{Fe(II)}) + I(\text{Fe(III)}) \quad \text{Gleichung 5-5}$$

$$I(\text{V}_{\text{ox}}) = I(\text{V}_2\text{O}_3) + I(\text{V(OH)}_3) \quad \text{Gleichung 5-6}$$

Die in Gleichung 5-5 und Gleichung 5-6 verwendeten Intensitäten sind vorher mit den entsprechenden Photoionisationsquerschnitten der Elemente korrigiert worden (vgl. Kap. 2.1.4). Der Anstieg des Intensitätsverhältnisses mit dem Austrittswinkel Θ zeigt, dass die Eisenkationen an der äußeren Phasengrenze Oxid/Elektrolyt lokalisiert sind, während die Vanadiumkationen an der inneren Phasengrenze Legierung/Oxid anzutreffen sind.

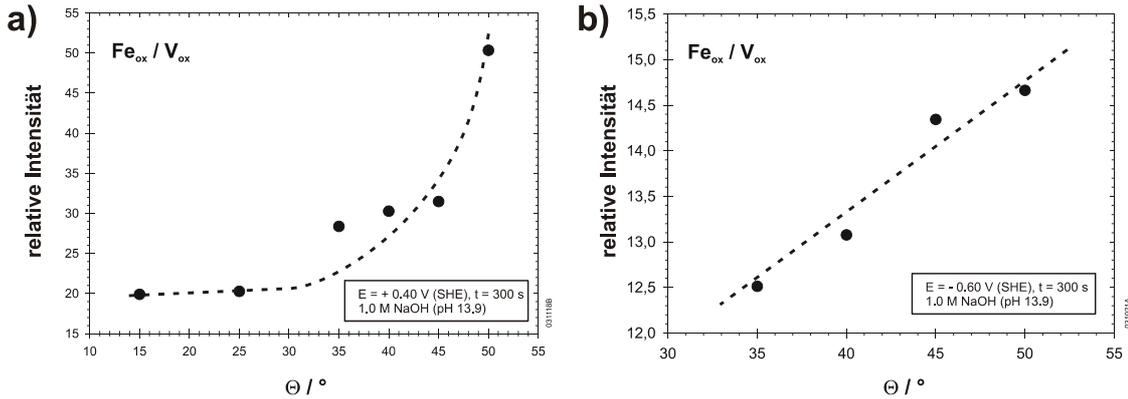


Abbildung 5-19: Winkelaufgelöste XPS-Intensitätsverhältnisse $\text{Fe}_{\text{ox}} / \text{V}_{\text{ox}}$ von Fe90V10 in 1.0 M NaOH, $t = 300 \text{ s}$ [$\text{Fe}_{\text{ox}} = \text{Fe(II)} + \text{Fe(III)}$; $\text{V}_{\text{ox}} = \text{V}_2\text{O}_3 + \text{V(OH)}_3$], a) $E = +0,40 \text{ V}$, b) $E = -0,60 \text{ V}$

5.2.3 Potentialabhängigkeit der Schichtdicke

Zur Bestimmung der Potentialabhängigkeit der Schichtdicke wurde sowohl die Sputtertiefenprofilierung als auch die Bestimmung über die Schwächung der Intensitäten durchgeführt. Das Prinzip der beiden Verfahren ist in Kap. 3.4.4, Seite 69ff erläutert. In Abbildung 5-20 sind die Sputtertiefenprofile für zwei beispielhafte Potentiale dargestellt: a) $E = +0,40 \text{ V}$ und b) $E = -0,50 \text{ V}$. Man erkennt sofort, dass die Schichtdicke beim höheren Potential größer ist. Wie oben erläutert, wird die Schichtdicke aus dem Verlauf des Sauerstoffgehaltes bestimmt.

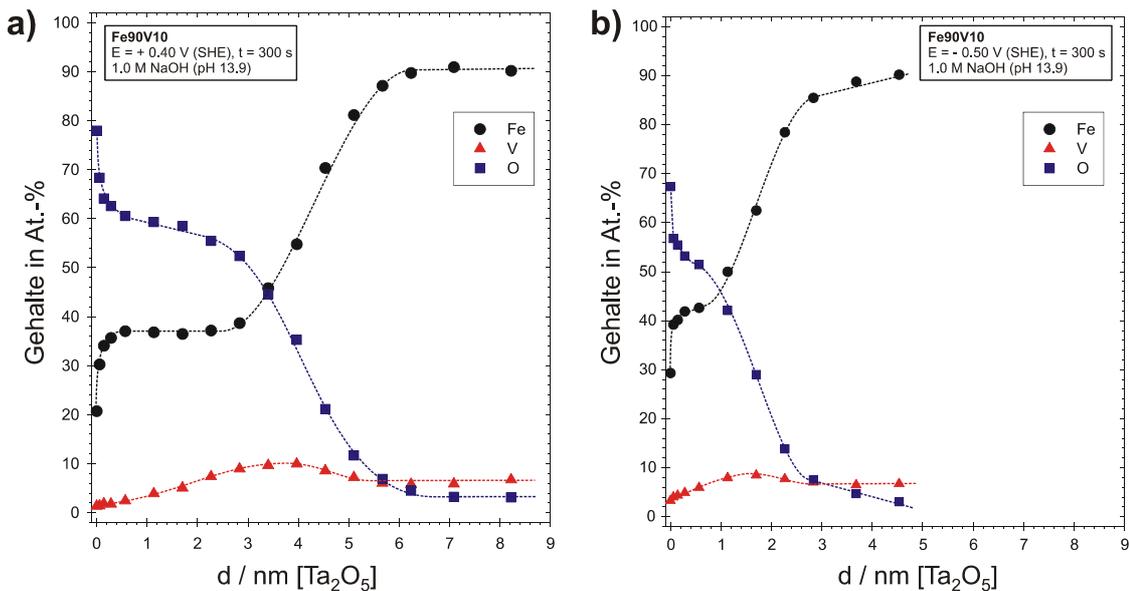


Abbildung 5-20: XPS Sputtertiefenprofile von Fe90V10 zur Schichtdickenbestimmung, passiviert in 1.0 M NaOH, $t = 300 \text{ s}$, a) $E = +0,40 \text{ V}$, b) $E = -0,50 \text{ V}$

Die aus diesen Sputtertiefenprofilen ermittelte Schichtdicke als Funktion des Passivierungspotentials ist in der Abbildung 5-21 dargestellt. Bei Potentialen $E \leq -0,40$ V (SHE) beträgt die Schichtdicke potentialunabhängig um 2,8 nm bezogen auf Ta_2O_5 . Erfolgt die Passivierung der Legierung Fe90V10 bei höheren Potentialen als $-0,40$ V tritt ein Schichtdickenwachstum auf. Die Schichtdicke steigt bei Werten $E > -0,40$ V (SHE) linear mit dem Potential bis auf Werte zwischen 5,4 und 6,0 nm an.

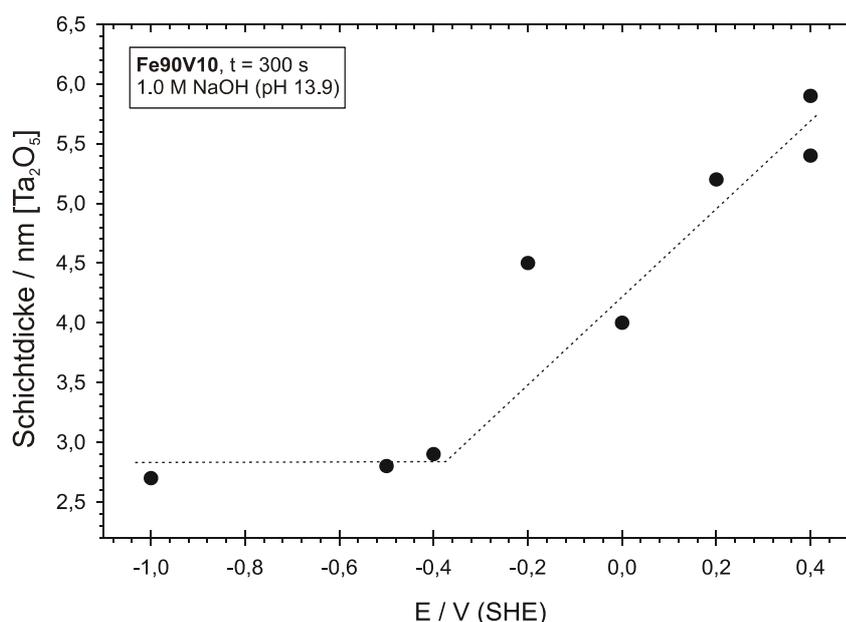


Abbildung 5-21: Aus Sputtertiefenprofilen ermittelte Schichtdicken in Abhängigkeit vom Potential für Fe90V10 in 1.0 M NaOH, $t = 300$ s

Die zweite Möglichkeit zur Bestimmung der Schichtdicke besteht in der Nutzung der Intensitätsschwächung der XPS Signale des Metalls bzw. der Legierung durch eine aufliegende Oxidschicht. Als einfachstes Grenzmodell zur Abschätzung der Schichtdicke wird zunächst eine homogene Eisen(III)-oxidschicht auf einer Eisenmatrix angenommen. Das Vanadium wird aufgrund seines geringen Gehaltes an der Oberfläche vernachlässigt. Mit Hilfe dieser Vereinfachungen und der Gleichung 3-1 kann man die Schichtdicke d durch Iteration bestimmen. Die so erhaltenen Werte sind in der Abbildung 5-22 als Funktion des Potentials aufgetragen.

Diese Auftragung liefert die gleiche Abhängigkeit der Schichtdicke vom Potential wie die Auswertung der Sputtertiefenprofile. Auch hier ist die Schichtdicke im Potentialbereich bis $E = -0,40$ V (SHE) potentialunabhängig

und steigt bei Potentialen oberhalb dieses Werte linear mit den Potential an. Allerdings liegen die bestimmten Schichtdicken aus den XPS-Intensitäten alle oberhalb der Schichtdicken aus den Sputtertiefenprofilen. Dies kann mit den oben erläuterten starken Vereinfachungen und Modellannahmen begründet werden. Insbesondere die Vernachlässigung des Vanadiums als Deckschicht- und Legierungsbestandteil wirkt sich hier aus.

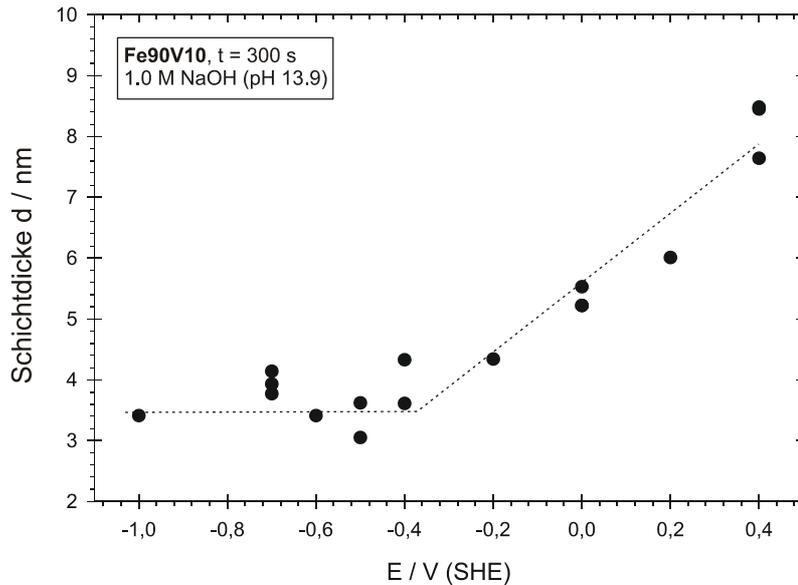


Abbildung 5-22: Aus den Intensitätsverhältnissen $I(\text{Fe}_{\text{ox}}) / I(\text{Fe})$ ermittelte Schichtdicken in Abhängigkeit vom Potential für Fe90V10 in 1.0 M NaOH, t = 300 s

Des Weiteren muss man berücksichtigen, dass die Skala der Sputtertiefenprofile auf die Sputtereigenschaften des Tantalpentoxids bezogen ist, die von denen der Legierung abweichen können. Im Falle des Gangs über die Intensitätsschwächung muss in die Unsicherheit der mittleren freien Weglänge nach Seah und Dench [Sea79] in die Überlegung mit einbezogen werden. Im Rahmen dieser Fehlergrenzen stimmen die Ergebnisse der beiden Methoden gut überein.

Aus den oben beschrieben winkelaufgelösten XPS Messungen folgt, dass sich in 1.0 M NaOH elektrolytseitig eine Fe(II) Schicht ausbildet. Weiter in Richtung Legierung folgt eine Fe(III) Schicht. Ausgehend von diesem Zwei-Schicht-Modell können mit Hilfe eines Gleichungssystems die partiellen Schichtdicken über die Schwächung der XPS Signale berechnet werden. Um dieses Gleichungssystem anwenden zu können, müssen verschiedenen An-

nahmen gemacht werden: Die innere Schicht besteht aus Fe_2O_3 (d_1), während die äußere Schicht aus $Fe(OH)_2$ (d_2) aufgebaut ist. Die Gesamtschichtdicke setzt sich additiv aus den partiellen Schichtdicken zusammen ($d = d_1 + d_2$). Auch in diesem Modell wird das Vanadium vernachlässigt. Die Ergebnisse können aus diesem Grund nur als Richtschnur für die Potentialabhängigkeit der Schichtzusammensetzung gelten. Mit diesen Voraussetzungen berechnet sich die Schichtdicke d_1 der inneren Fe(III) Schicht nach:

$$\frac{I(Fe_2O_3)}{I(Fe^0)} = R_2 \cdot \left[\exp\left(\frac{d_1}{\lambda(Fe^{ox}) \cdot \cos(\Theta)}\right) - 1 \right] \quad \text{Gleichung 5-7}$$

$$R_2 = \frac{D(Fe_2O_3) \cdot \lambda(Fe^{ox})}{D(Fe^0) \cdot \lambda(Fe^0)} \quad \text{Gleichung 5-8}$$

Bei der Berechnung der Dicke d_2 der äußeren Fe(II) Schicht muss auch die Schwächung durch die innere Fe(III) berücksichtigt werden. Es ergibt sich:

$$\frac{I(Fe(OH)_2)}{I(Fe^0)} = R_3 \cdot F_1 \cdot F_2 \quad \text{Gleichung 5-9}$$

$$R_3 = \frac{D(Fe(OH)_2) \cdot \lambda(Fe^{ox})}{D(Fe^0) \cdot \lambda(Fe^0)} \quad \text{Gleichung 5-10}$$

$$F_1 = \exp\left(\frac{d_2}{\lambda(Fe^{ox}) \cdot \cos(\Theta)}\right) - 1 \quad \text{Gleichung 5-11}$$

$$F_2 = \exp\left(\frac{d_1}{\lambda(Fe^{ox}) \cdot \cos(\Theta)}\right) \quad \text{Gleichung 5-12}$$

Die verwendeten Konstanten sind in der Tabelle 5-3 zusammengefasst.

Tabelle 5-3: Verwendete Konstanten zur Schichtdickenberechnung

| | | |
|------------------------------------|--------------------|------------------------------|
| mittlere freie Weglänge | $\lambda(Fe^{ox})$ | 2,7 nm |
| | $\lambda(Fe^0)$ | 1,5 nm |
| Atomdichte | $D(Fe_2O_3)$ | 0,066 mol · cm ⁻³ |
| | $D(Fe(OH)_2)$ | 0,038 mol · cm ⁻³ |
| | $D(Fe)$ | 0,141 mol · cm ⁻³ |
| Ausdringwinkel der Photoelektronen | Θ | 15° |

Die Berechnung der partiellen Schichtdicken erfolgt durch iterative Annäherung. Die Ergebnisse für die in 1.0 M NaOH passivierte Fe90V10 Legierung fasst die Abbildung 5-23 zusammen.

Unterhalb von $E \leq -0.40$ V ist die Schichtdicke der inneren und äußeren Schicht unabhängig vom angelegten Potential. Die innere Fe_2O_3 Schicht ist mit einer Dicke (d_1) von ungefähr 1,2 nm sehr dünn. Die Dicke der äußeren $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (d_2) beträgt ca. 3 nm. Die Schichtdicke des Eisen(III)-oxid wächst bei Potentialen oberhalb von $E > -0,40$ linear mit dem Potential bis zu Werten von 8 nm an, während die Dicke der äußeren Eisen(II)-hydroxidschicht linear mit dem Potential abnimmt. Dieses Verhalten stimmt sehr gut mit dem potentialabhängigem Wachstum der Gesamtschichtdicke (Abbildung 5-22) überein.

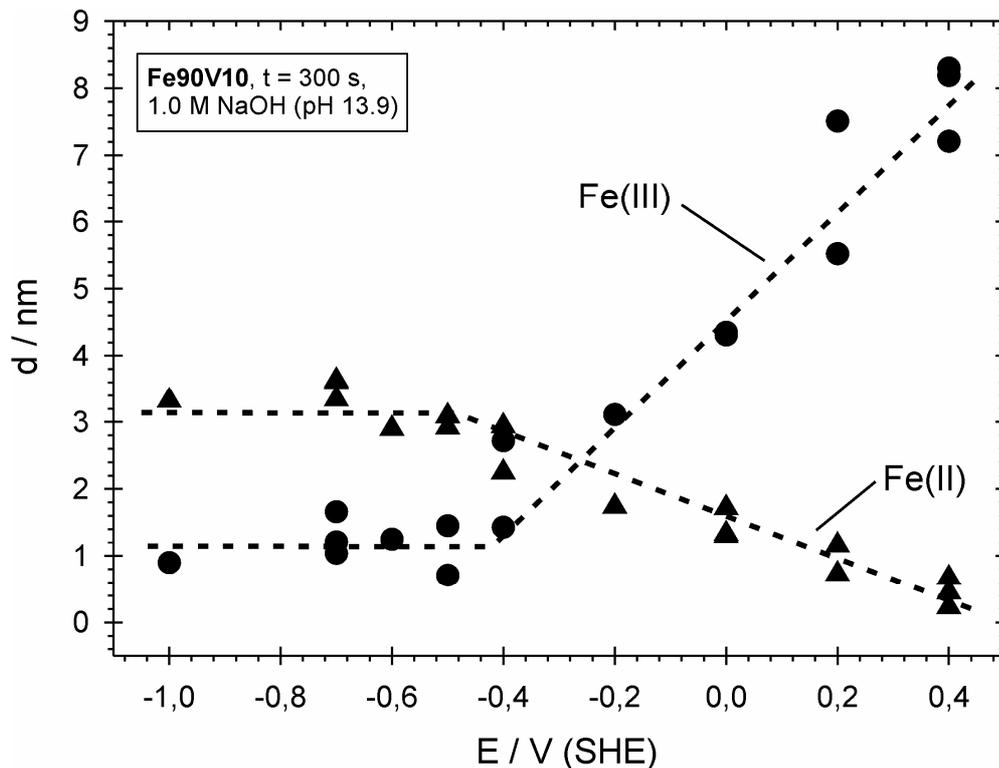


Abbildung 5-23: Potentialabhängigkeit der partiellen Schichtdicke der äußeren Fe(II) und inneren Fe(III) Deckschicht.

Offensichtlich ist für das Schichtdickenwachstum die Bildung einer Eisen(III)-oxidschicht verantwortlich. Diese Änderung der Schichtdicke mit dem Potential stimmt sehr gut mit der quantitativen Auswertung der XPS-Signale von Fe(II) und Fe(III) und dem Kationenbruch als Funktion des Potentials

(Abbildung 5-14 a) überein. Bei Potentialen oberhalb von $E > -0,40 \text{ V}$ wird die $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Schicht mit zunehmendem Potential zu einer Fe_2O_3 -Schicht oxidiert.

5.2.4 Schichtaufbau bei tiefen und hohen Potentialen

Die im Kap. 5.2.1 (Potentialabhängigkeit der Schichtbildung) dargestellten Auftragungen geben nur die Zusammensetzung der äußeren Schichten wieder. Sie enthalten keine Information über die Verteilung der verschiedenen Kationen und Anionen in der Tiefe. Hierfür wurden Sputtertiefenprofile angefertigt, die für zwei Potentiale vorgestellt werden. Der Schichtaufbau bei tiefen Potentialen wird durch die Tiefenprofile bei $E = -0,50 \text{ V}$ erläutert, während die Struktur bei hohen Potentialen durch die Messung bei $E = +0,40 \text{ V}$ verdeutlicht wird.

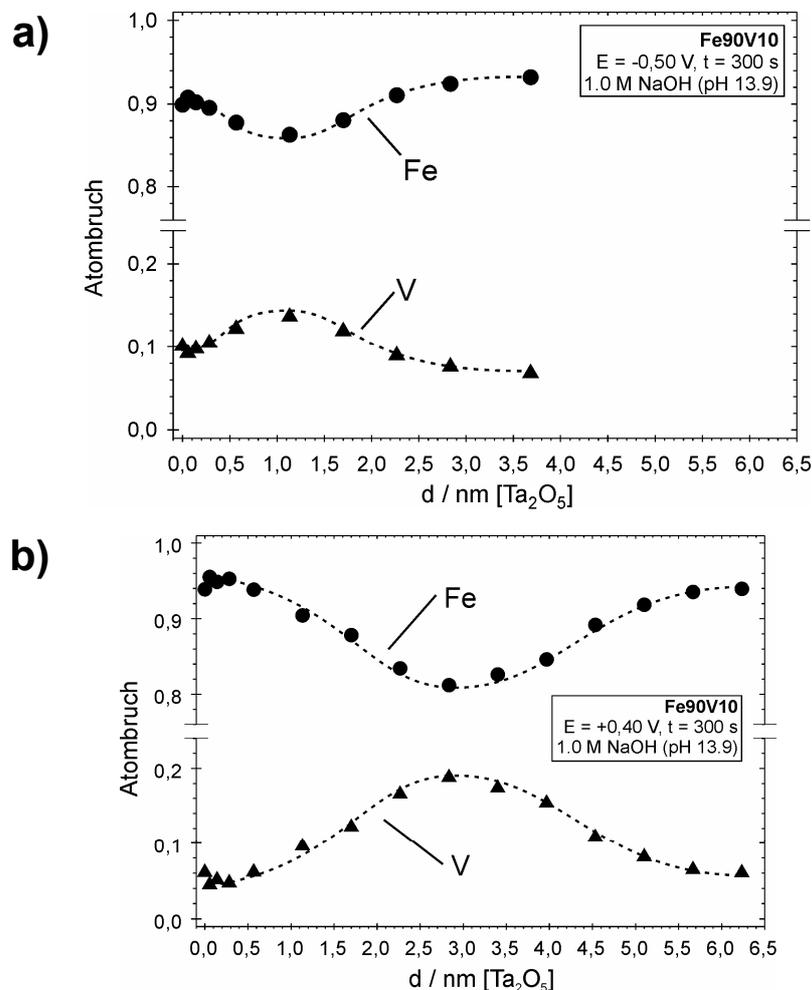


Abbildung 5-24: Atombruch als Funktion der Sputtertiefe. Fe90V10 passiviert in 1.0 M NaOH, $t = 300 \text{ s}$, a) $E = -0,50 \text{ V}$ (SHE), b) $E = +0,40 \text{ V}$ (SHE)

Der in Abbildung 5-24 dargestellte Atombruch von Fe und V als Funktion der Sputtertiefe bezogen auf Tantalpentoxid zeigt eine Anreicherung des Vanadiums im Inneren der Deckschicht bis zu 20%. Dies entspricht einer Verdoppelung des Gehaltes in der Legierung. Aus dieser Auftragung lässt sich des Weiteren entnehmen, dass die Schichtdicke bei tiefen Potentialen geringer als bei hohen Potentialen ist.

In dieser Auftragung wird jedoch nicht zwischen metallischen und oxidischen Spezies unterschieden, d.h. einen Aussage über die oxidische bzw. hydroxidische Deckschicht ist nur eingeschränkt möglich, da immer auch die unter der Deckschicht liegende Legierung mit gemessen wird. Um Aussagen über die Struktur der Deckschicht zu erhalten dürfen nur die kationischen Spezies, d.h. der Kationenbruch berücksichtigt werden. Da durch den Sputterprozess eine Reduktion von Fe(III) zum Fe(II) induziert wird, sind in der Abbildung 5-25 die Summen der Kationen (Fe^{ox} und V^{ox}) aufgetragen.

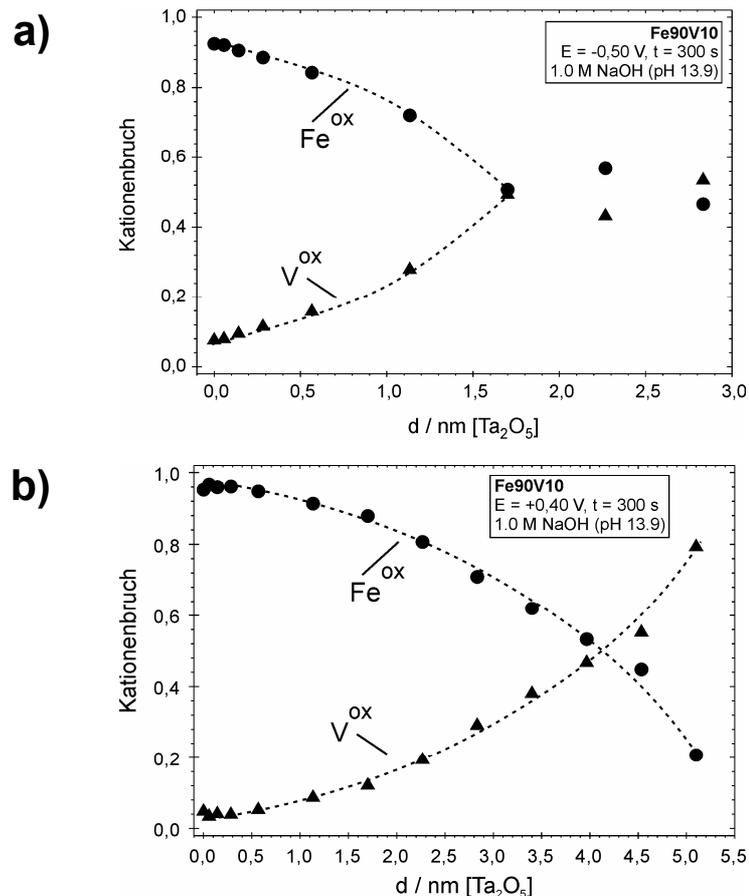


Abbildung 5-25: Kationenbruch als Funktion der Sputtertiefe. Fe90V10 passiviert in 1.0 M NaOH, $t = 300 \text{ s}$, a) $E = -0,50 \text{ V}$ (SHE), b) $E = +0,40 \text{ V}$ (SHE)

Man erkennt sofort eine Anreicherung der Vanadiumoxide an der inneren Phasengrenze Oxid/Legierung. Bei einem Potential von $E = -0,50 \text{ V}$ beträgt die Anreicherung 50%; bei dem positiveren Potential von $E = +0,40 \text{ V}$ sogar bis zu 80%. Diesem hohen Gehalt der Vanadiumoxide im Inneren der Deckschicht steht eine Abreicherung an der äußeren Phasengrenze Oxid/Elektrolyt entgegen. Hier liegt der Anteil der Vanadiumkationen sogar unter 10%, die der Zusammensetzung der Legierung entsprechen.

Der Kationenbruch berücksichtigt jedoch naturgemäß nur die Hälfte der Spezies der Deckschicht. Daneben muss auch die Anionenverteilung als Funktion der Sputtertiefe in die Überlegung mit einbezogen werden.

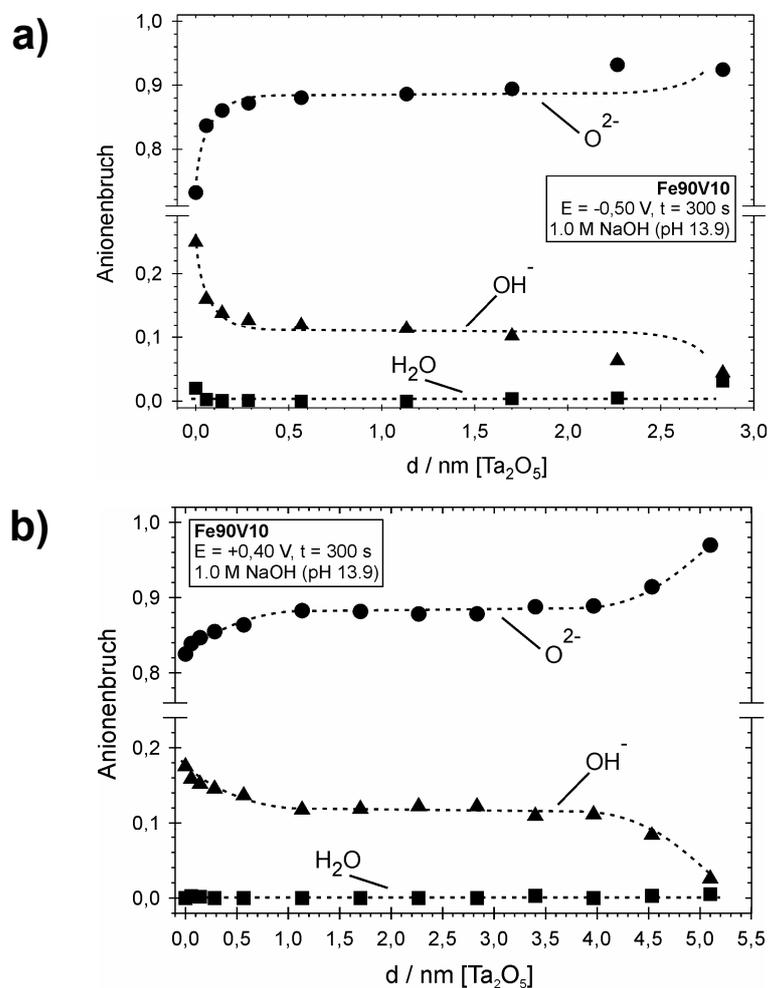


Abbildung 5-26: Anionenbruch als Funktion der Sputtertiefe. Fe90V10 passiviert in 1,0 M NaOH, $t = 300 \text{ s}$, a) $E = -0,50 \text{ V}$ (SHE), b) $E = +0,40 \text{ V}$ (SHE)

Die Verteilung der Anionen als Funktion der Sputtertiefe ist in der Abbildung 5-26 aufgetragen. Der Verlauf ist bei hohen und bei tiefen Potentialen

prinzipiell gleich. Nach einer oberflächlichen Anreicherung des Hydroxides an der äußeren Phasengrenze Oxid/Elektrolyt auf 26% (Abbildung 5-26a) bzw. 18% (Abbildung 5-26b) fällt der Gehalt auf 12%. Innerhalb der Schicht bleibt der Anteil der hydroxidischen Spezies konstant auf 12%. Spuren von Wasser sind lediglich bei tiefen Potentialen ($E = -0,50 \text{ V}$) im Bereich von 1 bis 2 % an der Oberfläche, d.h. Phasengrenze Deckschicht/Elektrolyt, zu beobachten. Dementsprechend setzt sich die Deckschicht aus den beschriebenen 12 % Hydroxid und korrespondierenden 88% Oxid zusammen. Dieses Verhältnis tritt bei beiden Potentialen auf.

5.2.5 Entwicklung eines Modellbildes

Aus den bisher vorgestellten Untersuchungen lässt sich ein Modellbild für die Deckschicht auf Fe90V10 in 1.0 M NaOH entwickeln. Das reaktivere Vanadium wird offensichtlich bevorzugt oxidiert und geht aus den oberflächlichen Bereichen als Vanadat in Lösung. Als Konsequenz erfolgt eine Anreicherung von Eisenkationen an der äußeren Phasengrenze. Die andauernde Oxidation der Legierung unter dem Schutz einer Eisenoxid/hydroxidschicht führt zwangsläufig zu einer Anreicherung der Vanadiumkationen an der inneren Phasengrenze. Die innere Oxidschicht wird durch ein gemischtes Vanadium(III)- und Eisen(III)-oxid $(\text{Fe, V})_2\text{O}_3$ gebildet. V_2O_3 und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kristallisieren beide in der Korundstruktur. Außerdem sind die Ionenradien² von V(III) und von Fe(III) nahezu identisch, so dass die beiden Kationen leicht gegeneinander ausgetauscht werden können. Eine weitere Auflösung des Vanadiums wird durch die Insertion in die Eisen(III)-oxidmatrix unterbunden. Als Vorstufe des gemischten Oxids im Sinne einer Precursorfunktion tritt in der Deckschicht das Vanadium(III)-hydroxid $\text{V}(\text{OH})_3$ auf.

Durch winkelabhängige Studien wurde an der äußeren Phasengrenze bevorzugt Fe(II) gefunden. In Kombination mit dem Verlauf des Anionenbruchs als Funktion der Sputtertiefe (Abbildung 5-26), die eine

² $r(\text{V}^{3+}) = 64 \text{ pm}$, $r(\text{Fe}^{3+, \text{high spin}}) = 64 \text{ pm}$; $r(\text{Fe}^{3+, \text{low spin}}) = 55 \text{ pm}$

Anreicherung von Hydroxid an der Phasengrenze Deckschicht/Elektrolyt zeigt, kann eine äußere dünne $\text{Fe}(\text{OH})_2$ Schicht postuliert werden.

Die Abbildung 5-27 fasst die Ergebnisse der XPS Sputtertiefenprofile und der winkelaufgelösten XPS Messungen in einem schematischen Modellbild für die exemplarischen Potentiale $E = -0,50 \text{ V}$ und $E = +0,40 \text{ V}$ zusammen.

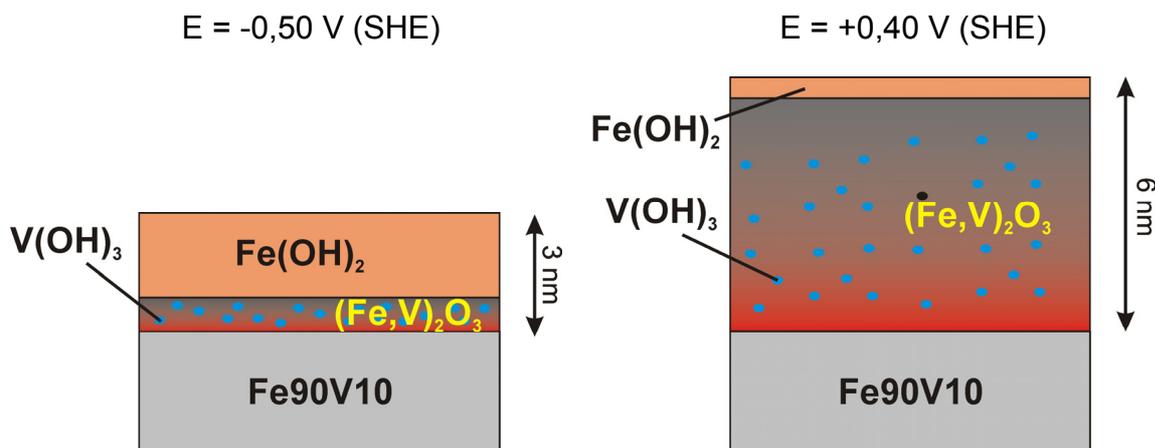


Abbildung 5-27: Modellbild der Deckschicht auf Fe90V10 in 1.0 M NaOH (pH 13.9) nach der Präparation für $t = 300 \text{ s}$ bei hohen und tiefen Potentialen.

Studien am reinen Eisen [Hau87b] [Hau89] haben wie bereits mehrfach beschrieben eine innere Fe(II) und eine äußerer Fe(III) Deckschicht ergeben. In dieser Arbeit wurde die umgekehrte Sequenz gefunden. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Triebkraft der Vanadiumoxidation groß genug ist, um die Oxidation des Eisens bei tiefen Potentialen zu behindern (vgl. Kap. 2.5.1, Seite 31ff). Die Oxidation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ erfolgt erst bei ausreichend positiven Potentialen. Dementsprechend nimmt die Schichtdicke der $\text{Fe}(\text{OH})_2$ Schicht bei positiveren Potentialen ab und die Fe(III)-oxidschichtdicke zu (vgl. Abbildung 5-23). Eine weitere Möglichkeit könnte in einer schlechten Elektronenleitfähigkeit der Deckschicht liegen. Leider sind über die elektronische Leitfähigkeit des Mischoxides $(\text{Fe},\text{V})_2\text{O}_3$ keine Literaturdaten bekannt, so dass dies nicht verifiziert werden konnte.

5.2.6 Zeitabhängigkeit der Schichtbildung in 1.0 M NaOH

Die Variation der Passivierungszeit erlaubt die Untersuchung der gebildeten Schichten im Initialstadium der Oxidbildung. Bei elektrochemischen Reaktio-

nen stellt sich dabei häufig ein zur Potentialskala analoger Prozessablauf ein. Somit zeigt die zeitlich aufgelöste Passivschichtgenese bei kurzen Zeiten eine ähnliche Schichtstruktur wie die Passivierungen bei negativen Potentialen. Die Abbildung 5-28 zeigt die Ergebnisse der Schichtanalyse von Fe90V10 für ein konstantes Potential ($E = +0,40 \text{ V}$) nach verschiedenen Passivierungszeiten.

Aufgetragen ist der nach Gleichung 5-1 berechnete Kationenbruch als Funktion der Passivierungszeit. Wie bei den potentialabhängigen Messungen ist der Kationenbruch für die oxidierten Vanadiumspezies sehr gering. Deshalb wird in der Abbildung 5-28 das Summensignal $X(V_{ox})$ aufgetragen, das nach Gleichung 5-2 (Seite 106) berechnet wurde.

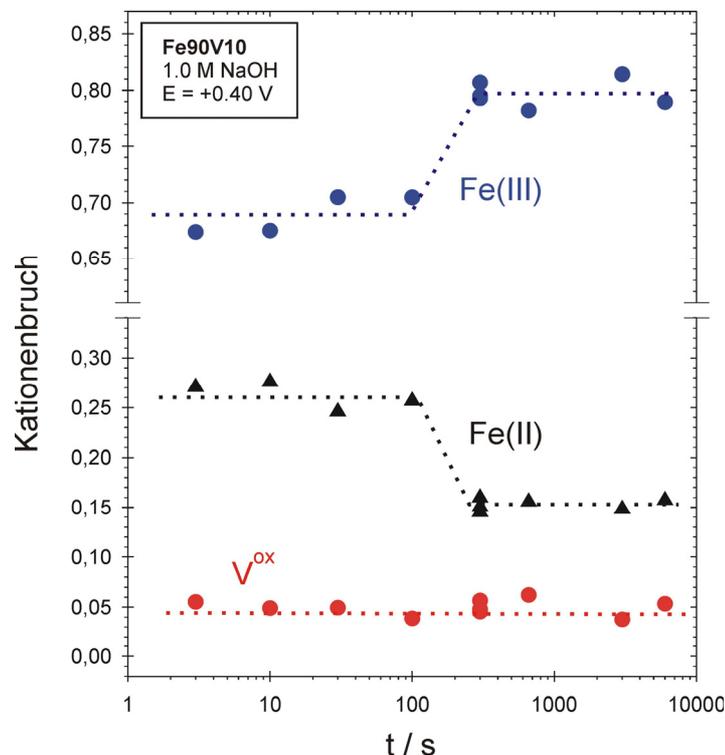


Abbildung 5-28: Kationenbruch als Funktion der Passivierungszeit. Fe90V10 passiviert in 1.0 M NaOH, $E = +0,40 \text{ V}$ (SHE)

Bei allen Passivierungszeiten setzt sich die Deckschicht zu 95% aus Fe(II) und Fe(III) zusammen, wobei das Fe(III) der Hauptbestandteil ist. Der Anteil der Vanadiumkationen liegt unabhängig von der Passivierungszeit bei 5%. Allerdings kann der Verlauf des Kationenbruchs in Abhängigkeit von der Passivierungszeit, ähnlich wie im Fall der Potentialabhängigkeit (vgl. Abbildung 5-14, S. 105), in zwei Bereich unterteilt werden. Bei kurzen bis mittleren Präpara-

tionszeiten bis zu $t = 100$ s liegt konstant ein höherer Anteil von $X(\text{Fe(II)}) \approx 0,26$ in der Deckschicht vor. Bei längeren Passivierungszeiten sinkt dieser Fe(II) Anteil zu Gunsten des Fe(III) auf $X(\text{Fe(II)}) \approx 0,15$ ab und bleibt auch bei sehr langen Passivierungszeiten auf diesem Niveau. Die obige Auftragung berücksichtigt allerdings nur die äußeren Schichten der Probe. Wie schon in Kap. 5.2.4 erläutert, müssen für die Tiefeninformation und die Struktur der Deckschicht andere Verfahren herangezogen werden. Deshalb wurden auch hier Sputtertiefenprofile angefertigt, die für zwei exemplarische Passivierungszeiten von $t = 3$ s und $t = 3000$ s vorgestellt werden. In der folgenden Abbildung 5-29 ist der Atombruch in Abhängigkeit von der Sputtertiefe relativ zu Ta_2O_5 aufgetragen.

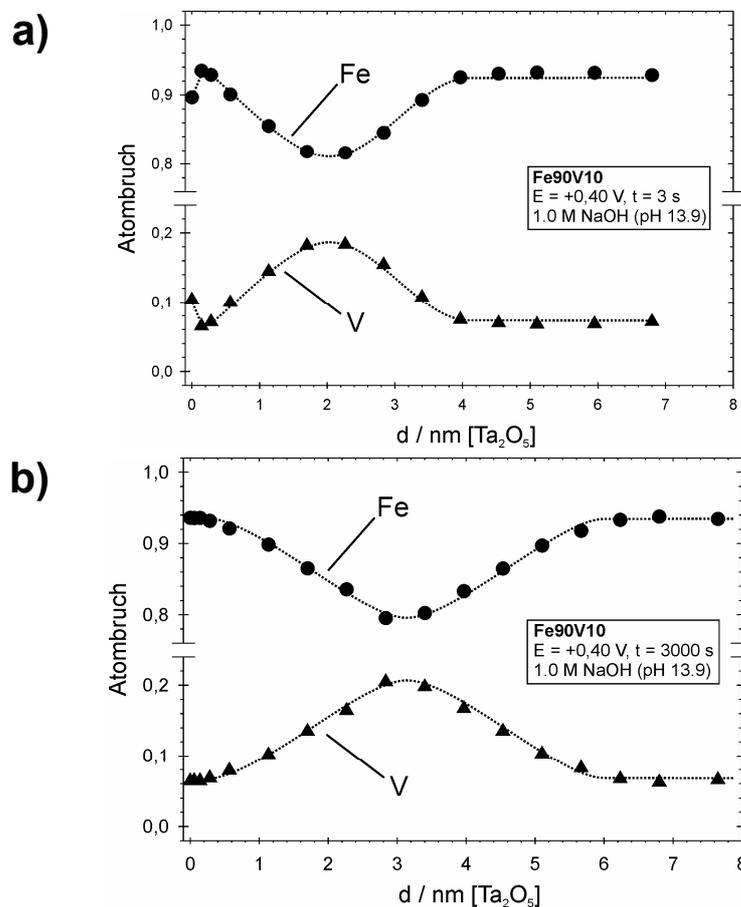


Abbildung 5-29: Atombruch als Funktion der Sputtertiefe. Fe90V10 passiviert in 1.0 M NaOH, $E = +0,40$ V (SHE), a) $t = 3$ s , b) $t = 3000$ s

Zunächst kann man feststellen, dass der Verlauf des Atombruchs sowohl bei kurzen ($t = 3$ s) als auch bei langen ($t = 3000$ s) Zeiten prinzipiell gleich ist. Es tritt die schon bekannte Anreicherung von Vanadium im Inneren der

Schicht auf bis zu 20% auf. Dies findet auch schon bei den kurzen Passivierungszeiten statt, ein Indiz für die große Triebkraft der Vanadiumauflösung. Des Weiteren kann man aus der Auftragung aus sehr gut die unterschiedlichen Schichtdicken erkennen. Die Zeitabhängigkeit der Schichtdicke wird weiter unten erläutert. Die Auftragung des Atombruchs bringt jedoch wieder erneut das Problem mit sich, das hier die metallischen Spezies einbezogen sind, so dass keine detaillierten Aussagen über die Deckschicht allein möglich sind. Als Ausweg wird auch bei der Zeitabhängigkeit der Deckschichtbildung der Kationenbruch als Funktion der Passivierungszeit aufgetragen (Abbildung 5-30).

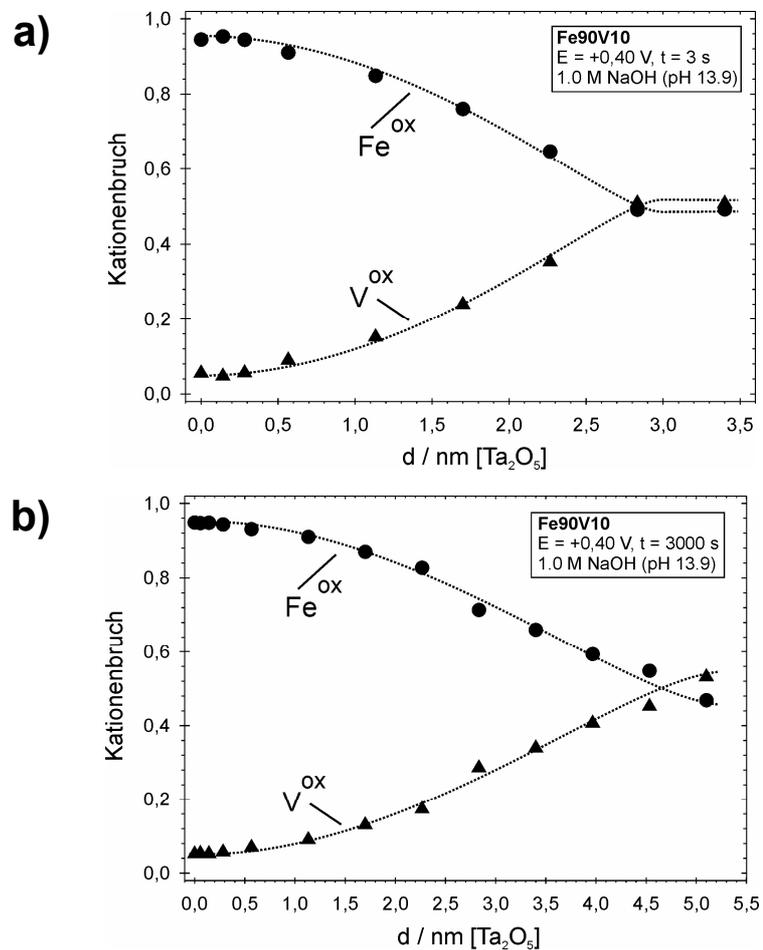


Abbildung 5-30: Kationenbruch als Funktion der Sputtertiefe. Fe90V10 passiviert in 1.0 M NaOH, E = +0,40 V (SHE), a) t = 3 s, b) t = 3000 s

Wie ebenfalls schon oben beschrieben, werden hier nur die Summen der Kationen (Fe^{ox} und V^{ox}) aufgetragen. Aus der Abbildung 5-30 lässt sich sofort entnehmen, dass auch schon bei kurzen Passivierungszeiten eine

Anreicherung der Vanadiumoxide bis zu 50% an der inneren Phasengrenze Deckschicht/Legierung stattfindet. Dieser Anreicherung der Vanadiumkationen an der inneren Phasengrenze steht dementsprechend eine Anreicherung der Eisenkationen an der äußeren Phasengrenze Deckschicht/Elektrolyt gegenüber.

Neben den Kationen müssen aber auch die entsprechenden Anionen in der Deckschicht berücksichtigt werden. Dies erfolgt durch die Auftragung des Anionenbruches als Funktion des Sputtertiefes in Abbildung 5-31.

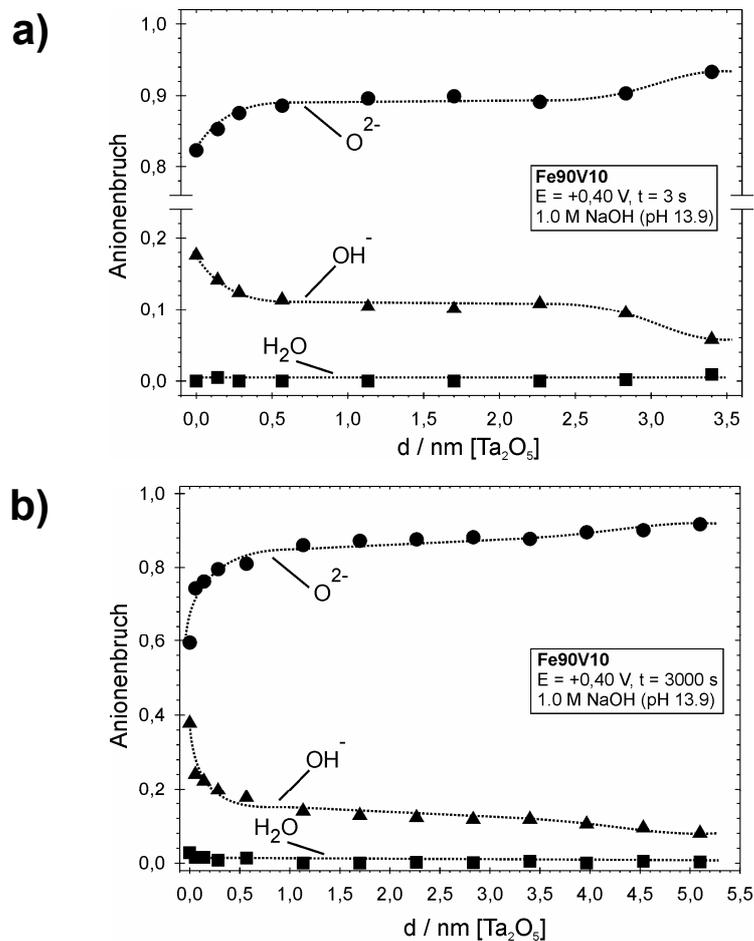


Abbildung 5-31: Anionenbruch als Funktion der Sputtertiefe. Fe90V10 passiviert in 1.0 M NaOH, E = +0,40 V (SHE), a) t = 3 s, b) t = 3000 s

Auch der Anionenbruch zeigt sowohl bei kürzeren ($t = 3\text{ s}$) als auch bei längeren ($t = 3000\text{ s}$) Passivierungszeiten das gleiche prinzipielle Verhalten wie bei einer Passivierungszeit von $t = 300\text{ s}$ (vgl. Abbildung 5-26). Es zeigt sich eine Anreicherung von Hydroxid an der äußeren Phasengrenze Deck-

schicht/Elektrolyt, die nach $\sim 0,3$ nm auf $X(\text{OH}^-) = 0,12$ abfällt. Dieser Gehalt an Hydroxid ist durch die gesamte Deckschicht konstant.

Wie bereits oben bei der Auftragung des Atombruchs in Abhängigkeit von der Passivierungszeit erwähnt, zeigt sich eine Abhängigkeit der Schichtdicke von der Passivierungszeit. Die Auswertung der Sputtertiefenprofile zur Bestimmung der Schichtdicke ist bereits hinreichend erläutert worden. Sie führt zu der in der Abbildung 5-32 dargestellten Abhängigkeit. Die Schichtdicke ist für Passivierungszeiten $t \leq 100$ s mit 4,1 nm konstant. Erst bei längeren Präparationszeiten zeigt sich ein Anstieg der Schichtdicke.

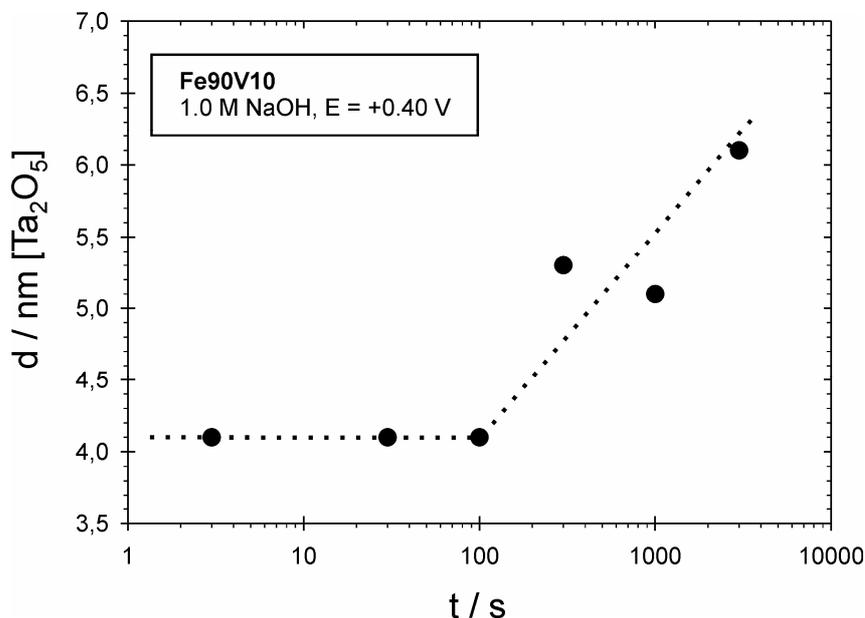


Abbildung 5-32: Zeitabhängigkeit der Schichtdicke von Fe90V10 in 1.0 M NaOH (pH 13.9) bei $E = +0,40$ V (SHE)

Aus den Untersuchungen zur Zeitabhängigkeit der Schichtbildung lässt sich herleiten, dass die Ausbildung der Deckschicht auf Fe90V10 bei einem Potential von $E = +0,40$ V sehr schnell erfolgt. Bereits nach 3 s ist eine Deckschicht von rund 4 nm gebildet, die auch schon die bekannte Schichtstruktur mit einer Anreicherung des Vanadiums an der inneren Phasengrenze zwischen Deckschicht und Legierung aufweist. Wesentlich längere Passivierungszeiten, wie die Verlängerung um den Faktor 10^3 , bewirkt keine wesentliche Änderung des Schichtaufbaus. Lediglich ein leichtes Wachstum der Schichtdicke mit zunehmender Passivierungszeit ist zu beobachten.

5.3 XPS-Untersuchungen von Fe90V10 in Phthalatpuffer (pH 5.5)

Um die aus den elektrochemischen Untersuchungen gewonnenen Aussagen zum Verhalten der binären Fe-V Legierung zu vervollständigen, wurden ergänzende oberflächenanalytische Messungen durchgeführt.

5.3.1 Potentialabhängigkeit der Schichtbildung

Um den Aufbau der Deckschicht auf Fe90V10 in einem leicht sauren Medium, wie dem Phthalatpuffer, zu verstehen, wurde die Legierung bei verschiedenen Potentialen passiviert und mit XPS untersucht. Das Ergebnis der Peak-Fit-Analyse, wie in Kap. 3.4 (Seite 58ff) ausführlich beschrieben, ist der Kationen- und Anionenbruch als Funktion des Potentials.

Die Berechnung von Kationenbruch und Anionenbruch sind bei der Diskussion der Potentialabhängigkeit der Schichtbildung in 1.0 M NaOH ausführlich erläutert worden. Hier sei nur auf die verwendeten Gleichungen (Gleichung 5-1 bis Gleichung 5-3, Seite 106) verwiesen.

Das Ergebnis dieser Berechnung ist der Verlauf des Kationen- und des Anionenbruchs in Abhängigkeit vom Potential. Diese sind in der Abbildung 5-33 dargestellt. Die Abbildung lässt sich in zwei Potentialbereiche unterteilen. Bei Potentialen $E \leq +0,40$ V setzt sich die Deckschicht hauptsächlich aus Fe(II) und V_2O_3 zusammen. Daneben tritt noch in geringem Maße $X(V(OH)_3) \approx 0,08$ Vanadium(III)-hydroxid auf. Fe(III) ist in diesem Potentialbereich nicht nachweisbar. Bei einer Potentialerhöhung über $E = +0,40$ V (SHE) ändert sich dies allerdings grundlegend. Bei Erhöhung des Potentials auf Werte $E \geq 0,60$ V steigt der Fe(III)-Anteil steil an, während der Fe(II) Anteil ebenso schnell abfällt. Offensichtlich findet hier die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) statt. Dies wird auch durch die Stromdichte-Potentialdiagramme von Eisen (Abbildung 4-22, Seite 91) und von Fe90V10 (Abbildung 5-8, Seite 99) untermauert. Bei der Betrachtung des Vanadiums fällt auch eine, wenn auch nicht so deutlich ausgeprägte Änderung, beim Potentialwerten oberhalb von $E = +0,40$ V auf. Hier fällt der Anteil von

Vanadium(III)-oxid von $X(\text{V}_2\text{O}_3) = 0,45$ auf $X(\text{V}_2\text{O}_3) = 0,08$. Vanadium(III)-hydroxid fällt auf sehr kleine Gehalte nahe der Nachweisgrenze ab.

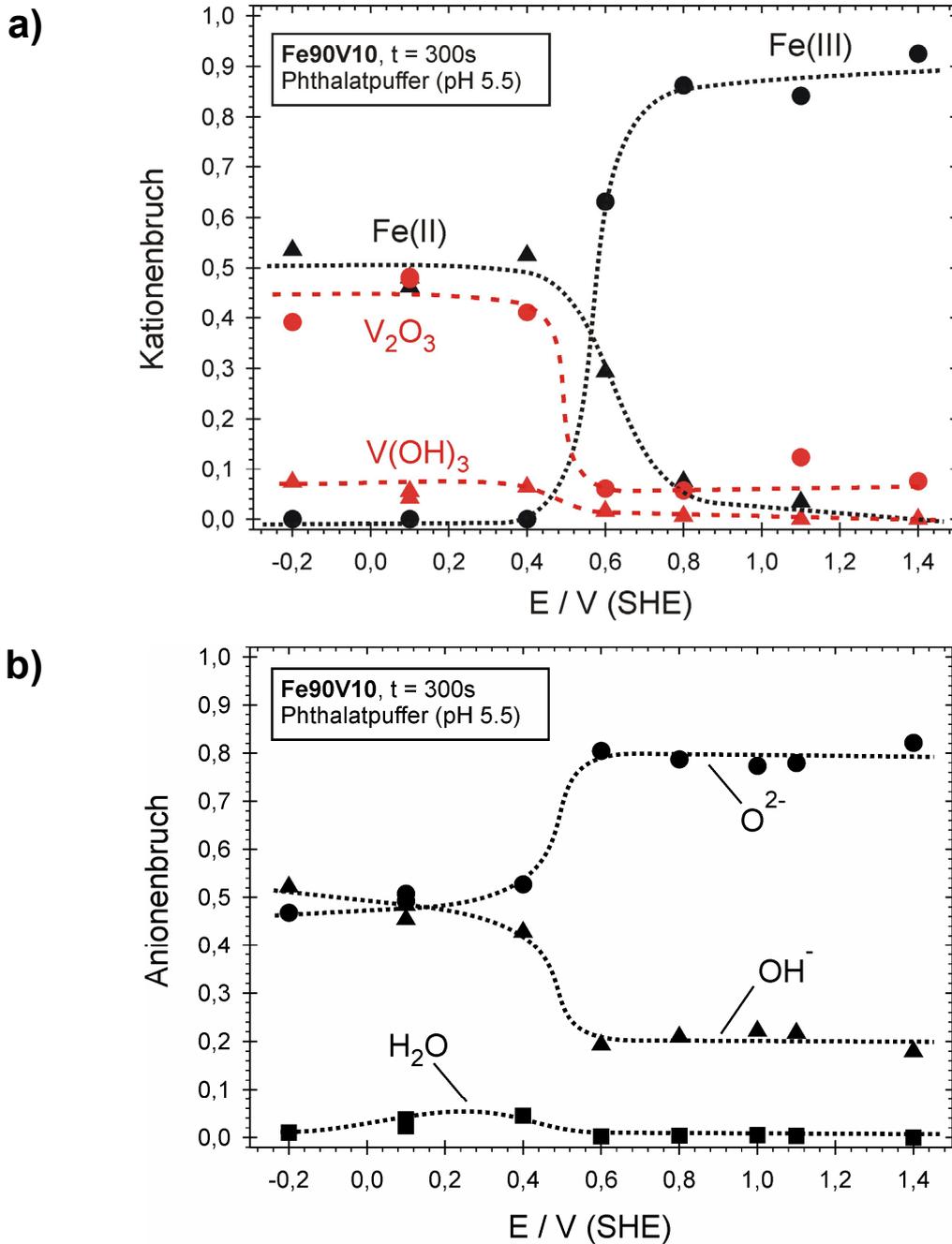


Abbildung 5-33: Quantitative Zusammensetzung der Passivschicht auf Fe90V10 in Phthalatpuffer (pH 5.5) in Abhängigkeit vom Passivierungspotential (t = 300 s): a) Kationenbruch; b) Anionenbruch

Die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) bzw. die Bildung von Fe(III) bei Potentialen oberhalb von $E = +0,40$ V kann man sehr gut erkennen, wenn nur die Eisenkationen als Funktion des Potentials aufgetragen werden (Abbildung

5-34). Der Kationenbruch Y wird nach Gleichung 5-13 analog dem Vorgehen in Kap. 5.2.1 berechnet:

$$Y(Fe(III)) = \frac{n(Fe(III))}{n(Fe_{ox})} = \frac{n(Fe(III))}{n(Fe(II)) + n(Fe(III))} \quad \text{Gleichung 5-13}$$

Bei tiefen Potentialen unterhalb des Schwellenwertes von $E = +0,40 \text{ V}$ liegt auf der Probe nur $Fe(II)$ und kein $Fe(III)$ vor. Erst bei positiveren Potentialen erfolgt die Bildung von $Fe(III)$, wobei allerdings immer auch $Fe(II)$ in kleinen Konzentrationen vorliegt.

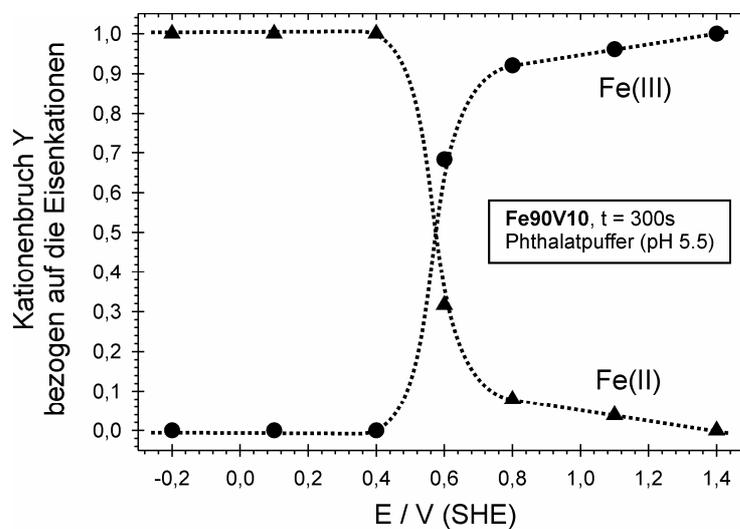


Abbildung 5-34: Änderung der Zusammensetzung der Eisenkationen in der Passivschicht auf Fe90V10 in Phthalatpuffer (pH 5.5) in Abhängigkeit vom Passivierungspotential ($t = 300 \text{ s}$)

Den recht komplizierten Verlauf der Abbildung 5-33a) kann man durch die Betrachtung der Summesignale $X(V^{ox})$ und $X(Fe^{ox})$ vereinfachen. Dabei sind die Kationenbrüche wie folgt zusammengefasst: $X(V^{ox}) = X(V_2O_3) + X(V(OH)_3)$ und $X(Fe^{ox}) = X(Fe(II)) + X(Fe(III))$.

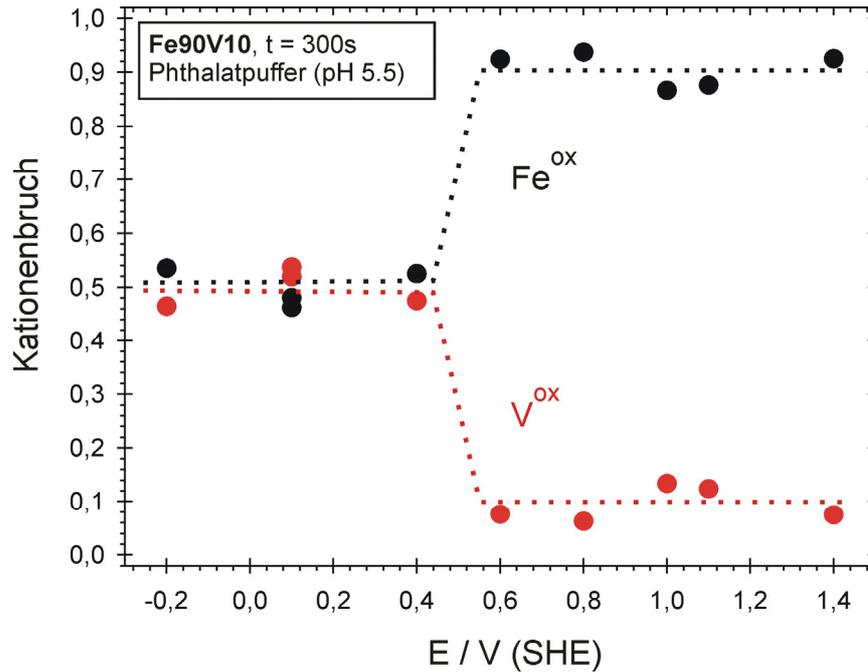


Abbildung 5-35: Quantitative Zusammensetzung der Passivschicht auf Fe90V10 in Phthalatpuffer (pH 5.5) in Abhängigkeit vom Passivierungspotential ($t = 300$ s), summierte Kationen.

Die vereinfachte Auftragung ist in Abbildung 5-35 dargestellt. Man erkennt sofort, dass sich bei Potentialen $E \leq +0,40$ eine Deckschicht ausbildet, die an der äußeren Phasengrenze zu 50% aus Eisenkationen und zu 50% aus Vanadiumkationen besteht. Bei höheren Potentialen oberhalb von $E = 0,40$ V ändert sich die Zusammensetzung in 90% Eisenkationen und 10% Vanadiumkationen.

Bei der bisherigen Diskussion ist jedoch nur der kationische Anteil berücksichtigt worden. Der in Abbildung 5-33b) aufgetragenen Anionenbruch in Abhängigkeit von Potential zeigt einen den summierten Kationen sehr ähnlichen Verlauf. Im Potentialbereich $E \leq +0,40$ V beträgt sowohl der Anteil an Oxid $X(O^{2-}) \approx 0,5$ als auch der Anteil an Hydroxid $X(OH) \approx 0,5$. Hinzu kommen noch Spuren von Wasser, die jedoch alle im Bereich $X(H_2O) \leq 0,05$ liegen. Im Vergleich mit den Ergebnissen der Studien in alkalischer Lösung deutet dies darauf hin, dass sich bei tiefen Potentialen ($E \leq 0,40$ V) eine $Fe(OH)_2$ Schicht ausbildet. Bei hohen Potentialen bildet sich das bekannte $(Fe,V)_2O_3$ Mischoxid aus. Dies wird in den folgenden Kapiteln näher erläutert.

5.3.2 Winkelabhängige Studien

Um Aussagen über die Schichtstruktur von dünnen Deckschichten treffen zu können, bieten sich winkelabhängige XPS-Messungen an. Das Prinzip und die Vorteile sind in Kap. 2.1.5 (Seite 12) beschrieben. Vor der Auftragung der Intensitätsverhältnisse als Funktion des Austrittswinkels der Photoelektronen wurden die gemessenen Intensitäten mit den entsprechenden, in Tabelle 3-6 zusammengefassten, Photoionisationsquerschnitten korrigiert.

Um die Abfolge der Fe(II)- und der Fe(III)-Kationen zu bestimmen, kann aufgrund der Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) kein Sputtertiefenprofil angewendet werden. Dem in Abbildung 5-36 aufgetragenen Verlauf des Intensitätsverhältnisses Fe(II) / Fe(III) als Funktion des Austrittswinkels kommt eine besondere Bedeutung zu. Es zeigt sich, dass auch bei der Passivierung in schwach saurer Lösung eine Anreicherung der Fe(II)-Kationen an der Phasengrenze Deckschicht/Elektrolyt erfolgt. Damit entspricht die Verteilung der Fe(II)- und der Fe(III)-Kationen dem Verhalten der binären Legierung in 1.0 M Natronlauge.

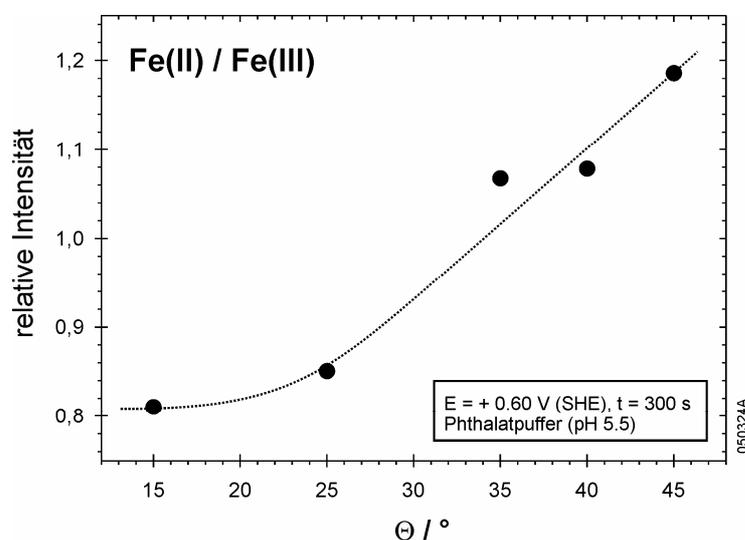


Abbildung 5-36: Winkel aufgelöste XPS-Intensitätsverhältnisse Fe(II)/Fe(III) von Fe90V10 in Phthalatpuffer (pH 5.5), E = +0,60 V, t = 300 s.

Die analoge Auswertung des O 1s-XPS Signals liefert die Abfolge der Anionen. Aus der Peak-Fit-Analyse sind die um den Photoionisationsquerschnitt korrigierten Intensitäten der verschiedenen Sauerstoffspezies zugänglich. Aus dem Verlauf des $\text{OH}^- / \text{O}^{2-}$ Intensitätsverhältnisse in Abhängig-

keit vom Austrittswinkel der Photoelektronen (Abbildung 5-37) lässt sich eine Anreicherung der hydroxidischen Spezies an der äußeren Phasengrenze Deckschicht/Elektrolyt feststellen.

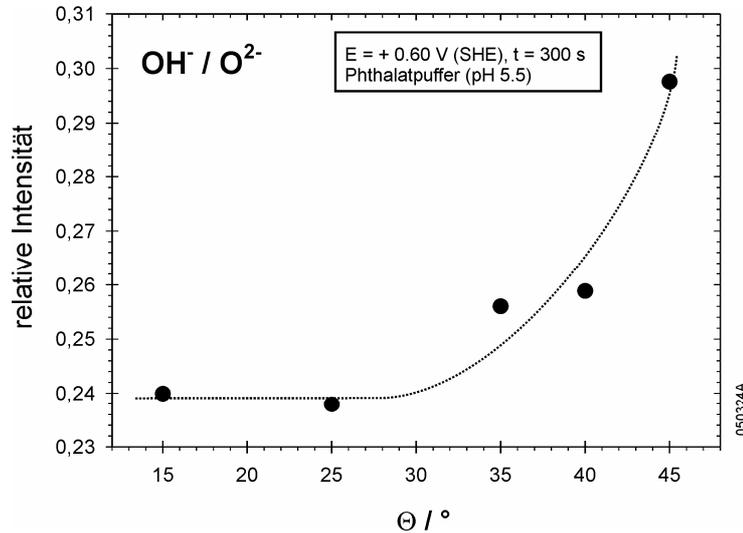


Abbildung 5-37: Winkelaufgelöste XPS-Intensitätsverhältnisse $\text{OH}^- / \text{O}^{2-}$ von Fe90V10 in Phthalatpuffer (pH 5.5), $E = +0,60 \text{ V}$, $t = 300 \text{ s}$.

Neben der Verteilung der verschiedenen Eisenkationen und der Anionen ist jedoch auch die Schichtung der Vanadium- und der Eisenkationen von Interesse. Aus diesem Grund ist in der Abbildung 5-38 das Intensitätsverhältnis $\text{Fe}_{\text{ox}} / \text{V}_{\text{ox}}$ gegen den Austrittswinkel aufgetragen. Die Intensitäten der Summensignale sind nach Gleichung 5-5 $[I(\text{Fe}_{\text{ox}})]$ und nach Gleichung 5-6 $[I(\text{V}_{\text{ox}})]$ berechnet.

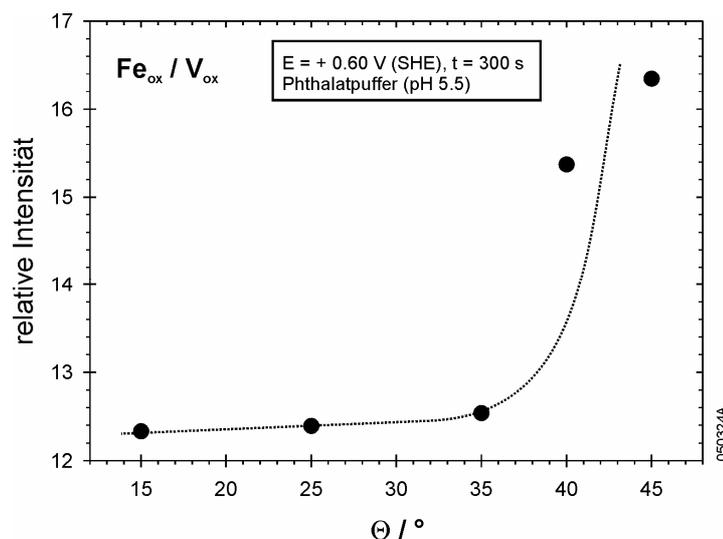


Abbildung 5-38: Winkelaufgelöste XPS-Intensitätsverhältnisse $\text{Fe}_{\text{ox}} / \text{V}_{\text{ox}}$ von Fe90V10 in Phthalatpuffer (pH 5.5), $E = +0,60 \text{ V}$, $t = 300 \text{ s}$ [$\text{Fe}_{\text{ox}} = \text{Fe(II)} + \text{Fe(III)}$; $\text{V}_{\text{ox}} = \text{V}_2\text{O}_3 + \text{V(OH)}_3$].

Der Anstieg des Intensitätsverhältnisses in der obigen Abbildung zeigt, dass auch im Phthalatpuffer eine Anreicherung der Vanadiumkationen im Inneren der Deckschicht erfolgt. Dieses Verhalten wird im Folgenden auch durch Sputtertiefenprofile untermauert.

5.3.3 Potentialabhängigkeit der Schichtdicke

Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgte wie im Kap. 3.4.4 (Seite 69ff) erläutert mit Hilfe von Sputtertiefenprofilen. Der Abfall des Sauerstoffgehaltes unter 5 At.-% markiert die Lage der inneren Phasengrenzen Deckschicht/Legierung (vgl. Abbildung 3-20). In Abbildung 5-39 sind zwei Sputtertiefenprofile exemplarisch für die beiden Potentiale a) $E = +0,10 \text{ V (SHE)}$ und b) $E = +1,40 \text{ V (SHE)}$ dargestellt. Man erkennt sofort die verschiedenen Schichtdicken bei hohen und bei tiefen Potentialen.

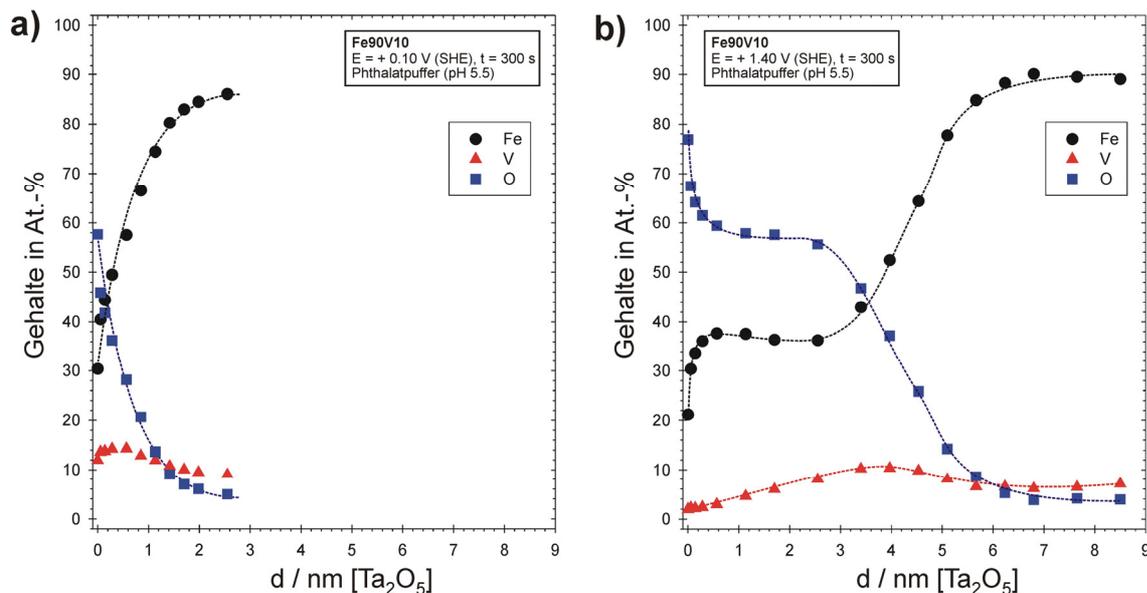


Abbildung 5-39: XPS Sputtertiefenprofile von Fe₉₀V₁₀ zur Schichtdickenbestimmung, passiviert in Phthalatpuffer (pH 5.5) für t = 300 s, a) E = +0,10 V (SHE), b) E = +1,40 V (SHE)

Die aus obigen Sputtertiefenprofilen bestimmten Schichtdicken sind in Abhängigkeit vom Passivierungspotential in der folgenden Abbildung 5-40 aufgetragen. Die Zweiteilung in hohe ($E > +0,40 \text{ V}$) und in tiefe Potentiale ($E \leq +0,40 \text{ V}$), die bei der Auswertung der Kationen- und Anionenbrüche festgestellt wurde, manifestiert sich auch in der Schichtdicke als Funktion des Potentials.

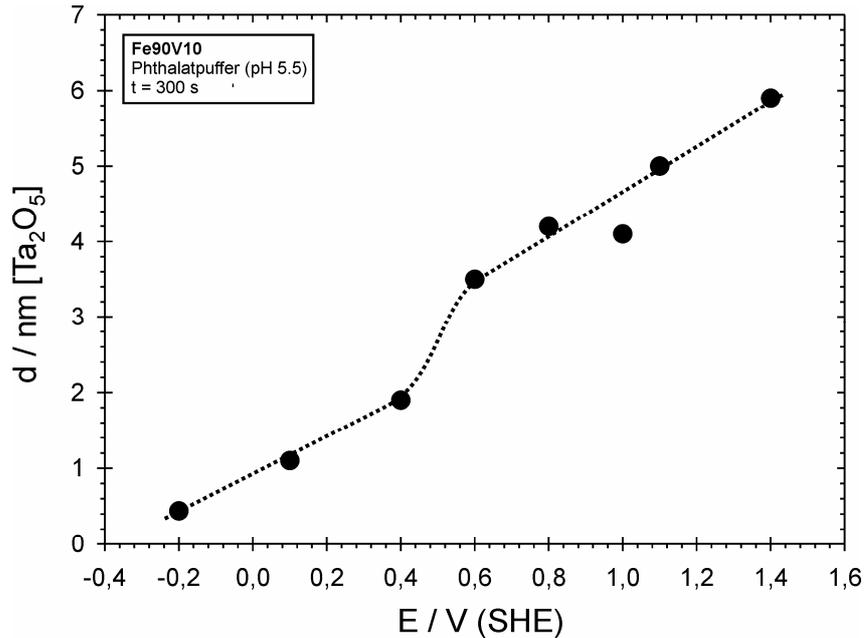


Abbildung 5-40: Aus Sputtertiefenprofilen ermittelte Schichtdicken in Abhängigkeit vom Potential für Fe90V10 in Phthalatpuffer (pH 5.5), $t = 300$ s.

Die Schichtdicken im Tiefpotentialbereich betragen zwischen 0,4 nm und 1,9 nm, während bei hohen Potentialen Schichtdicken bis zu 5,9 nm erreicht werden.

In beiden Potentialbereichen erfolgt ein lineares Schichtwachstum mit dem Potential. Die Steigungen der beiden Geraden sind vergleichbar. Bei tiefen Potentialen beträgt der Wachstumsfaktor 2,4 nm/V, während im hohen Potentialbereich die Schicht mit einem Faktor von 2,9 nm/V wächst. Zwischen +0,40 V und +0,60 V erfolgt jedoch ein sprunghafter Anstieg der Schichtdicke. Dies wird durch die einsetzende Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) hervorgerufen.

5.3.4 Schichtaufbau bei hohen und tiefen Potentialen

Wie im vorherigen Kapitel erläutert wurde, betragen die Schichtdicken auf Fe90V10 in Phthalatpuffer bis zu 5,9 nm. Bei der Betrachtung der Kationen- und Anionenbrüche wurde über die gesamte Schicht gemittelt. Zur genauen Untersuchung des Schichtaufbaus fehlt die Verteilung der verschiedenen Spezies in der Tiefe. Zur Klärung des Schichtaufbaus sind Sputtertiefenprofile eine gängige Methode. Die unterschiedliche Struktur der Deckschicht bei

hohen und tiefen Potentialen, die auch schon in Kap. 5.3.1 (Seite 126ff) beschrieben wurde, zeigt sich auch in den folgenden Tiefenprofilen.

Der Schichtaufbau wird für jeweils ein beispielhaftes Potential im Tief- und Hochpotentialbereich erläutert. In Abbildung 5-41 ist der Atombruch von Eisen und Vanadium als Funktion der Sputtertiefe, relativ zu Tantalpentoxid, für die beiden Potentiale $E = +0,10 \text{ V}$ und $E = 1,40 \text{ V}$ aufgetragen. Der Atombruch berechnet sich ähnlich dem Kationenbruch, allerdings werden hier auch die metallischen Spezies mit einbezogen.

$$X(\text{Fe}) = \frac{n(\text{Fe}^0) + \sum_i n(\text{Fe}^{z+})_i}{\sum_i n(\text{Me}^0)_i + \sum_i n(\text{Me}^{z+})_i} \quad \text{Gleichung 5-14}$$

$$= \frac{n(\text{Fe}^0) + n(\text{Fe}^{2+}) + n(\text{Fe}^{3+})}{n(\text{Fe}^0) + n(\text{V}^0) + n(\text{Fe}^{2+}) + n(\text{Fe}^{3+}) + n(\text{V}_2\text{O}_3) + n(\text{V}(\text{OH})_3)}$$

$$X(\text{V}) = \frac{n(\text{V}^0) + \sum_i n(\text{V}^{z+})_i}{\sum_i n(\text{Me}^0)_i + \sum_i n(\text{Me}^{z+})_i} \quad \text{Gleichung 5-15}$$

$$= \frac{n(\text{V}^0) + n(\text{V}_2\text{O}_3) + n(\text{V}(\text{OH})_3)}{n(\text{Fe}^0) + n(\text{V}^0) + n(\text{Fe}^{2+}) + n(\text{Fe}^{3+}) + n(\text{V}_2\text{O}_3) + n(\text{V}(\text{OH})_3)}$$

Aus dem Verlauf des Atombruchs ergibt sich zunächst, dass bei den beiden dargestellten Potentialen die Schichtdicke unterschiedliche Werte annimmt. Bei $E = +0,10 \text{ V}$ erkennt man außerdem eine Anreicherung von Vanadium an der äußeren Phasengrenze Deckschicht/Elektrolyt bis zu $X(\text{V}) \approx 0,3$. Mit zunehmender Tiefe fällt der Vanadiumanteil exponentiell ab, bis er in einer Tiefe von $\sim 2,5 \text{ nm}$ die Legierungszusammensetzung von 10% erreicht.

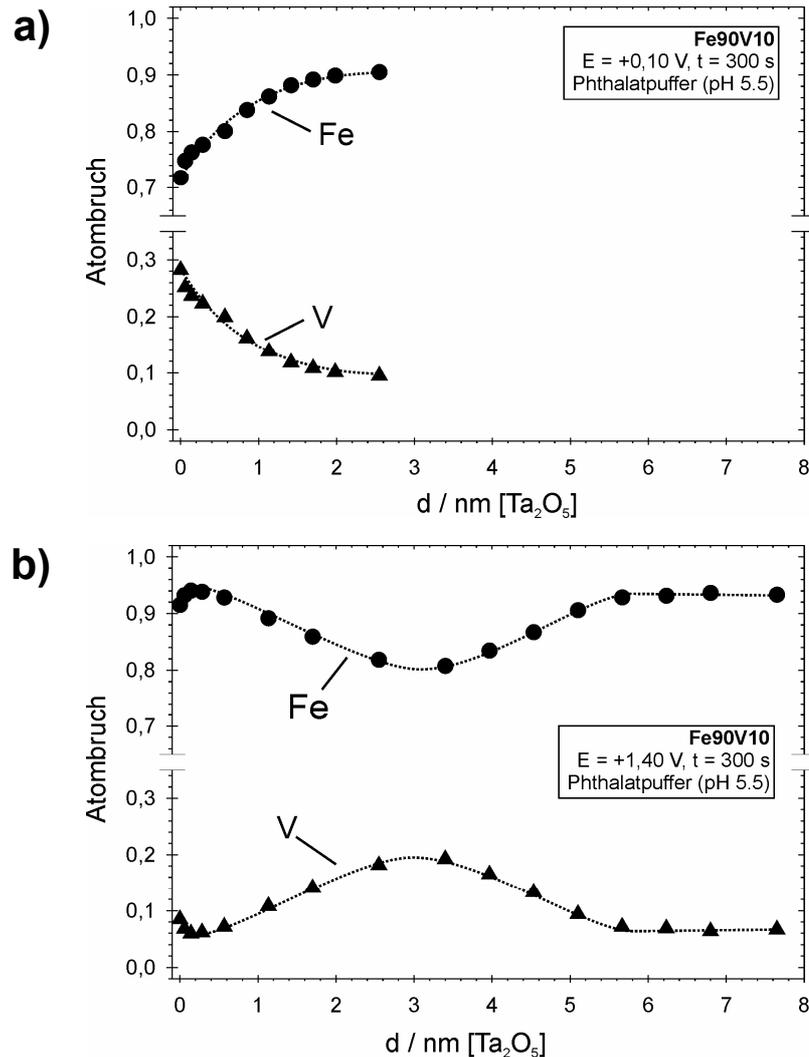


Abbildung 5-41: Atombruch als Funktion der Sputtertiefe. Fe90V10 passiviert in Phthalatpuffer (pH 5.5), t = 300 s, a) E = +0,10 V, b) E = +1,40 V

Demgegenüber zeigt der Verlauf des Atombruchs bei hohem Potential den aus der Natronlauge bekannten Verlauf. An der Phasengrenze zwischen Deckschicht und Elektrolyt liegt der Atombruch des Vanadiums nahe der Legierungszusammensetzung von 10%. Mit zunehmender Sputtertiefe steigt der Anteil des Vanadium auf bis zu $X(V) = 0,2$. Bei dem dargestellten Potential $E = +1,40 \text{ V}$ liegt das Maximum der Anreicherung in einer Tiefe von 3,2 nm [Ta₂O₅]. Mit zunehmender Tiefe fällt der Vanadiumanteil wieder auf den Wert der Legierungszusammensetzung ab. In einer Tiefe von 6 nm liegt die innere Phasengrenze Deckschicht/Legierung; die Deckschicht ist komplett abgetragen. Eine wesentlich größere Aussagekraft als der Atombruch, haben jedoch die Kationen- und Anionenbrüche, die im Folgenden betrachtet werden.

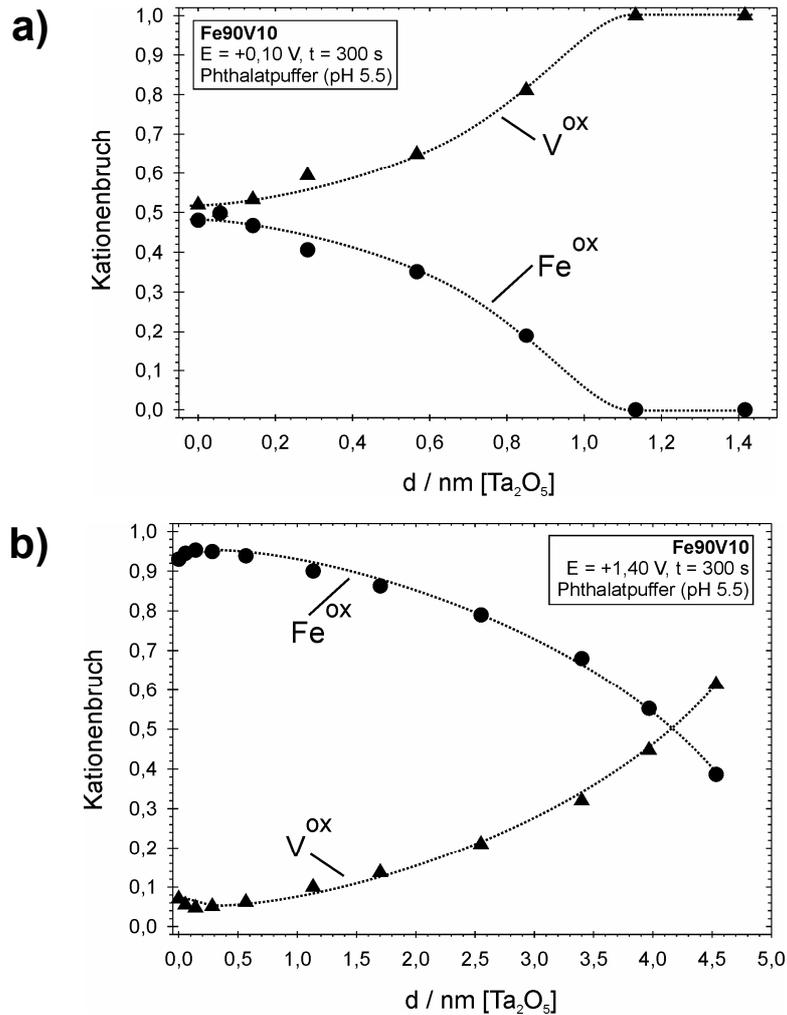


Abbildung 5-42: Kationenbruch als Funktion der Sputtertiefe. Fe90V10 passiviert in Phthalatpuffer (pH 5.5), $t = 300$ s, a) $E = +0,10$ V, b) $E = +1,40$ V

In der Abbildung 5-42 ist der Kationenbruch für die beiden Potentiale in Abhängigkeit von der Sputtertiefe aufgetragen. Aus den in Kap. 5.2.4 erläuterten Gründen sind auch hier nur die summierten Anteile aufgetragen. Während an der inneren Phasengrenze zwischen Deckschicht und Legierung bei beiden Potentialen eine Anreicherung der Vanadiumkationen zu verzeichnen ist, ist an der äußeren Phasengrenze das Verhalten unterschiedlich.

Nach einer Präparation bei $E = +0,10$ V beträgt der Gehalt des Vanadiums an der Oberfläche immer noch 50%, während der Kationenbruch des Vanadiums bei einer Präparation bei $E = +1,40$ V nur $X(\text{V}^{\text{ox}}) = 0,06 - 0,08$ beträgt. Hier wird der unterschiedliche Aufbau der Deckschicht, bei Potentialen $E \leq +0,40$ V und $E > 0,40$ V deutlich, der auch schon aus der

Anhängigkeit des Kationenbruch vom Potential (vgl. Abbildung 5-33a) ersichtlich war.

Zur abschließenden Beurteilung und zur Entwicklung eines Modellbildes des Schichtaufbaus in den beiden Potentialbereichen sind jedoch nicht nur die Kationen, sondern auch die Anionen zu betrachten. In der Abbildung 5-43 ist der Anionenbruch für die beiden Potentiale in Abhängigkeit von der Sputtertiefe aufgetragen. Auch in den Anionenbrüchen zeigen sich Gemeinsamkeiten in den beiden Potentialbereichen, aber auch Unterschiede. Bei beiden dargestellten Potentialen findet man in der Schicht einen Hydroxidanteil von $X(\text{OH}^-) \approx 0,1$. Dies stimmt mit dem Hydroxidanteil in der Deckschicht auf der Legierung überein, die sich in alkalischer Lösung ausbildet (vgl. Abbildung 5-26).

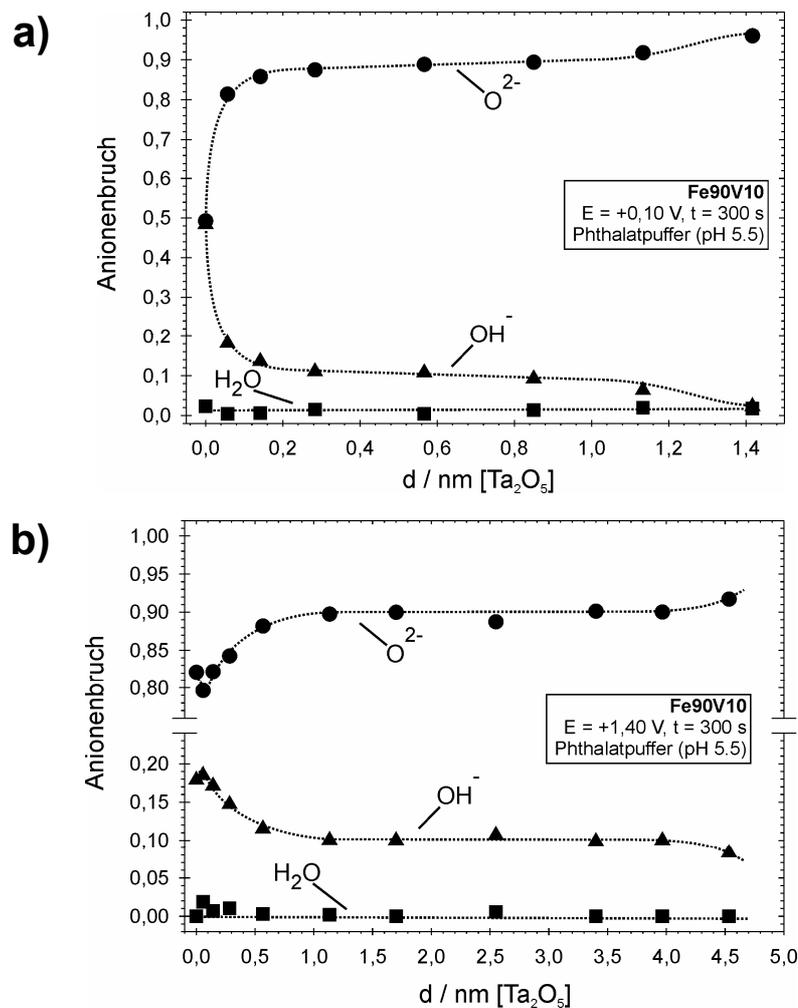


Abbildung 5-43: Anionenbruch als Funktion der Sputtertiefe. Fe90V10 passiviert in Phthalatpuffer (pH 5,5), $t = 300 \text{ s}$, a) $E = +0,10 \text{ V}$, b) $E = +1,40 \text{ V}$

Bei beiden Potentialen findet auch eine Anreicherung von Hydroxid an der äußeren Phasengrenze zum Elektrolyt statt. Allerdings ist die Anreicherung beim tiefen Potential von $E = +0,10$ wesentlich ausgeprägter. Hier beträgt $X(\text{OH}^-) = 0,5$. Dieser Wert fällt jedoch sehr schnell innerhalb von $0,3$ nm auf $X(\text{OH}^-) = 0,1$ ab. Wasser ist bei beiden Potentialen nur in Spuren an der äußeren Phasengrenze nachzuweisen. Dieses ist vermutlich nur ein Adsorbat. Im Inneren der Schicht ist kein Wasser nachweisbar.

5.3.5 Entwicklung eines Modelbildes

Mit Hilfe der in den vorherigen Kapiteln vorgestellten Ergebnisse kann ein Modellbild für die Deckschicht auf Fe90V10 in Phthalatpuffer entwickelt werden. Bei dem untersuchten System muss zwischen dem Verhalten bei tiefen ($E \leq +0,40$ V) und bei hohen Potentialen ($E > +0,40$ V) unterschieden werden.

Bei tiefem Potential besteht die Deckschicht elektrolytseitig aus einer $\text{Fe}(\text{OH})_2$ Schicht. Mit zunehmender Tiefe nimmt der Anteil dieser Fe(II) Schicht immer mehr zu Gunsten einer Vanadium(III)-oxid Schicht ab. Ein Mischoxid $(\text{Fe},\text{V})_2\text{O}_3$, wie dies in der 1.0 M NaOH diskutiert wurde, tritt hier nicht auf. Es wurde in diesem Potentialbereich kein Eisen in der Oxidationsstufe +3 nachgewiesen. Dafür besteht in diesem Potentialbereich die Deckschicht zu ca. 10% aus $\text{V}(\text{OH})_3$. Dieses Hydroxid nimmt auch hier die Funktion einer Vorstufe des Vanadium(III)-oxid ein. Die Schichtdicke in diesem Potentialbereich liegt um 1 bis 2 nm. Die folgende Abbildung 5-44 fasst die Ergebnisse zusammen.

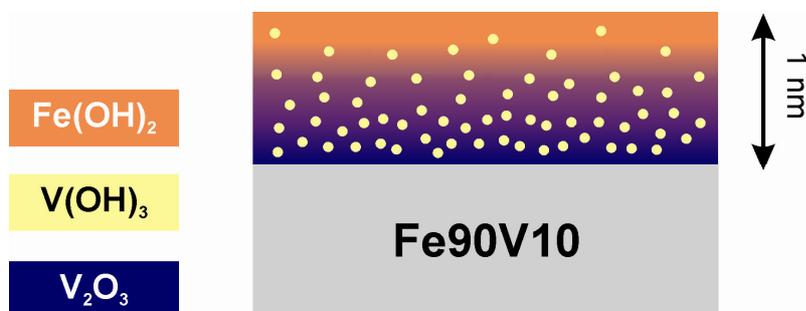


Abbildung 5-44: Modellbild der Deckschicht auf Fe90V10 in Phthalatpuffer (pH 5.5) nach der Präparation für $t = 300$ s bei tiefen Potentialen ($E = +0,10$ V)

Bei hohen Potentialen ist die Dicke der ausgebildeten Schicht größer und liegt im Bereich von 3 bis 6 nm. Das Eisen tritt hier in der Oxidationsstufe +3 auf und bildet elektrolytseitig eine FeOOH Schicht aus, wie aus den Drehwinkelexperimenten deutlich wird. Diese zeigen, dass das Eisen an der äußeren Phasengrenze lokalisiert ist.

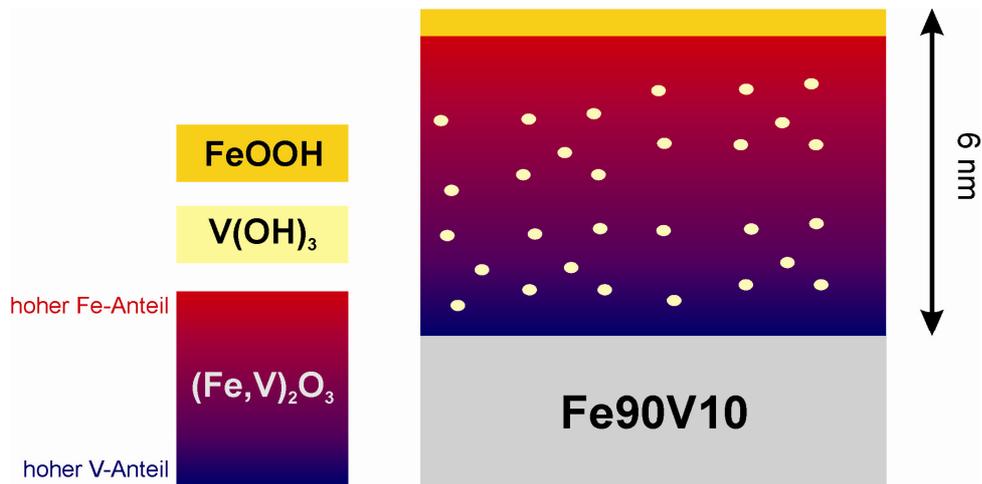


Abbildung 5-45: Modellbild der Deckschicht auf Fe₉₀V₁₀ in Phthalatpuffer (pH 5.5) nach der Präparation für t = 300 s bei hohen Potentialen (E = +1,40 V)

An diese dünne Schicht schließt sich ein Eisen-Vanadium-Mischoxid (Fe,V)₂O₃ an, das sich auch in alkalischem Milieu bildet. Dieses Mischoxid weist eine variable Zusammensetzung auf. Der Vanadiumanteil nimmt zur inneren Phasengrenze hin immer mehr zu. Dies liegt an dem sehr unedlen Charakter des Vanadiums, das sich aus den äußeren Metallschichten herauslöst. Durch die Einlagerung der V(III)-Kationen in die Fe₂O₃-Matrix ist das Vanadium vor weiterer Auflösung geschützt. Die Möglichkeit des Ionenaustausches in dem (Fe,V)₂O₃-Mischoxid wurde schon im Kap. 5.2.5, Seite 119f diskutiert.

6 Untersuchungen zur ternären Fe-Cr-V-Legierung

Legierung

6.1 *Elektrochemische Untersuchungen*

In der Abbildung 6-1 ist das Stromdichte-Potential-Diagramm der ternären Legierung Fe75Cr15V10 in 1.0 M NaOH aufgetragen. Die Probe wurde potentialkontrolliert bei $E = -0,95$ V eingetaucht und anodisch polarisiert. Es zeigen sich im ersten Durchlauf ausgehend von der Wasserstoffentwicklung in anodischer Richtung ein sehr kleiner Peak bei $E = -0,4$ V (FA I) und beginnend bei $E = +0,3$ V ein sehr breiter Peak (VA I) mit einer maximalen Stromdichte von $i = 2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Nach Durchlaufen eines Stromdichteminimums bei $E = +0,82$ V setzt die Sauerstoffentwicklung ein. Im Rücklauf setzt bei $E = -0,35$ V die Reduktion (FC I) ein, die in die Wasserstoffentwicklung mündet.

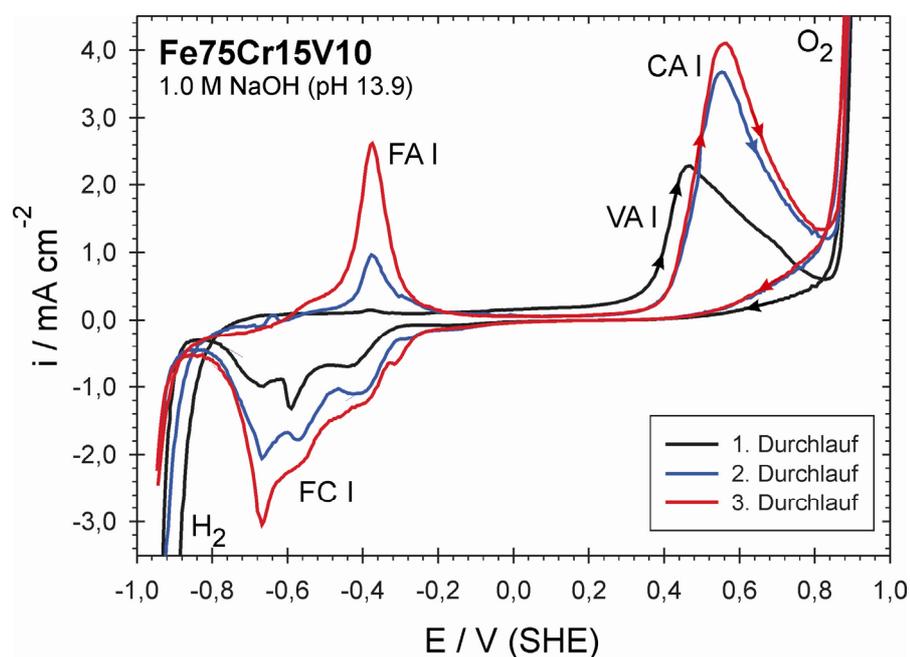


Abbildung 6-1: Stromdichte-Potential-Kurven von Fe75Cr15V10 in 1.0 M NaOH (pH 13.9), Potentialvorschub $dE/dt = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Ar gespülter Elektrolyt.

In den folgenden Durchläufen wird der Oxidationspeak FA I und der dazugehörige Reduktionspeak FC I mit jedem Durchlauf größer. Dieses Verhalten ist von verschiedenen Eisenlegierungen bekannt und in dieser Arbeit schon beschrieben worden (vgl. Kap. 5.1.1, Seite 92). Im

Potentialbereich zwischen $+0,3 \text{ V} < E < +0,85 \text{ V}$ sind bei genauer Betrachtung zwischen dem ersten und den folgenden Durchläufen deutliche Unterschiede festzustellen. Die Maxima der beiden Peaks (VA I und CA I) liegen ca. 100 mV auseinander. Um die Ursache hierfür zu finden bzw. den Einfluss des Vanadiums zu klären, sind vergleichende Messungen an der binären Fe₈₅Cr₁₅ Legierung durchgeführt worden. In der Abbildung 6-2 sind die Stromdichte-Potential-Kurven in 1.0 M NaOH der binären und ternären Legierung vergleichend dargestellt.

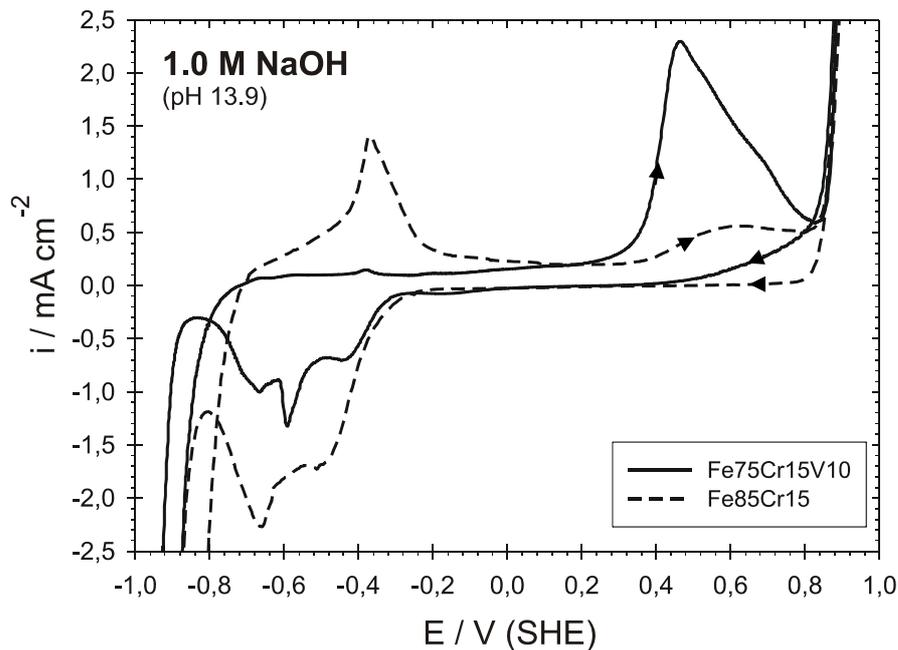


Abbildung 6-2: Vergleich der Stromdichte-Potential-Kurven Fe₇₅Cr₁₅V₁₀ und Fe₈₅Cr₁₅ in 1,0 M NaOH (pH 13.9)

Man erkennt, dass in der ternären Legierung der Oxidationspeak FA I bei $E = -0,4 \text{ V}$ im ersten Durchlauf wesentlich kleiner als in der binären Vergleichslegierung Fe₈₅Cr₁₅ ist. Dagegen sieht man deutlich, dass die Stromdichten im transpassiven Bereich ($E > +0,3 \text{ V}$) bei der vanadiumhaltigen Legierung viermal so groß sind wie in der Eisen-Chrom-Legierung.

6.2 XPS Untersuchungen in 1.0 M NaOH (pH 13.9)

6.2.1 Potentialabhängigkeit der Schichtbildung

Zu Klärung der beiden oben beschriebenen Einflüsse des Vanadiums auf das elektrochemische Verhalten der ternären Legierung wurden XPS Messungen bei verschiedenen Potentialen durchgeführt.

In der folgenden Abbildung 6-3 ist der Kationenbruch als Funktion des Passivierungspotentials dargestellt. Es ist das Ergebnis der in Kapitel 3.4, Seite 58ff vorgestellten Peak-Fit-Analyse.

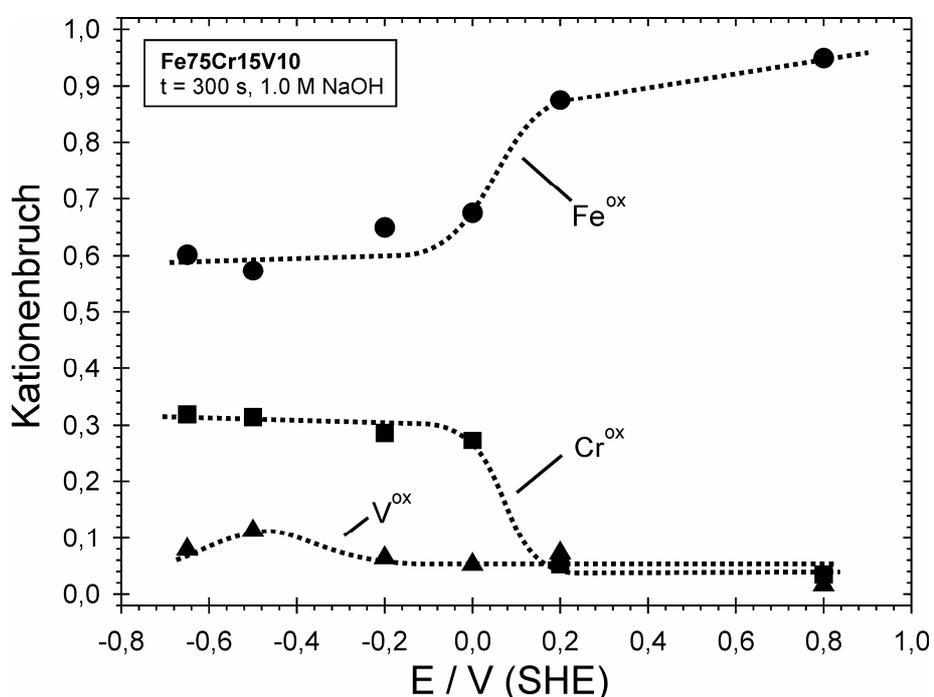


Abbildung 6-3: Quantitative Zusammensetzung (Kationenbruch) der Passivschicht auf Fe75Cr15V10 1.0 M NaOH (pH 13.9) in Abhängigkeit vom Passivierungspotential (t = 300 s)

Im Falle der vorliegenden ternären Legierung berechnet sich der Kationenbruch beispielsweise von Fe^{ox} nach:

$$X(Fe^{ox}) = \frac{n(Fe^{ox})}{\sum_i n(Me^{z+})_i}$$

Gleichung 6-1

$$= \frac{n(Fe^{2+}) + n(Fe^{3+})}{n(Fe^{3+}) + n(Fe^{2+}) + n(V_2O_3) + n(V(OH)_3) + n(Cr_2O_3) + n(Cr(OH)_3)}$$

Die Kationenbrüche $X(Cr^{ox})$ und $X(V^{ox})$ berechnen sich analog. Die Abbildung kann in zwei Potentialbereiche unterteilt werden. Bei Potentialen $E \leq 0,0$ V (SHE) sind die Anteile der Kationen in gewissen Grenzen potentialunabhängig. Die Deckschicht wird hauptsächlich aus Eisenkationen ($X(Fe^{ox}) = 0,62 \pm 0,04$) gebildet. Gegenüber der Konzentration in der Legierung hat sich erwartungsgemäß das Chrom als oxidische Spezies in der Deckschicht angereichert. Der Chromoxidanteil liegt in der Schicht bei $X(Cr^{ox}) = 0,30 \pm 0,02$. Beim dritten Legierungselement (V^{ox}) ist gegenüber der Legierungszusammensetzung fast keine Änderung zu erkennen. Der Kationenbruch der Vanadiumoxide liegt bei $X(V^{ox}) = 0,08 \pm 0,02$.

Während bei tiefen Potentialen eine Abreicherung des Eisens im Vergleich zur Legierungszusammensetzung erfolgt, sind die Eisenkationen bei hohen Potentialen, d.h. $E > 0,0$ V (SHE), angereichert. Der Kationenbruch liegt zwischen $X(Fe^{ox}) = 0,88$ und $X(Fe^{ox}) = 0,95$. Die Chrom- und die Vanadiumoxide ergeben die restlichen 12% bzw. 5%. Bei der bisherigen Betrachtung ist jedoch nur die oberflächliche Schicht berücksichtigt worden. Es sind keine Betrachtungen hinsichtlich der Verteilung der Kationen in der Tiefe der Deckschicht erfolgt. Die Aussage bzgl. der An- bzw. Abreicherung bezieht sich demnach nur auf die obersten Schichten.

Eine genauere Betrachtung des Fe 2p3 Signals liefert die in der Abbildung 6-4 dargestellte Abhängigkeit des Kationenbruchs Y vom Potential. Dieser Kationenbruch ist nur auf die Eisenkationen bezogen. Die Vanadium- und Chromspezies werden hierbei nicht berücksichtigt.

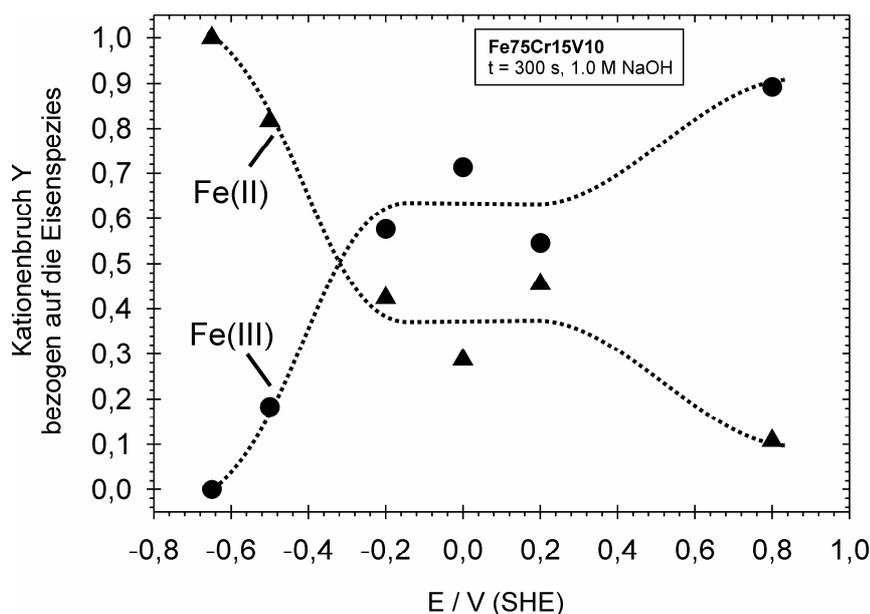


Abbildung 6-4: Änderung der Zusammensetzung der Eisenkationen in der Passivschicht auf Fe75Cr15V10 in 1.0 M NaOH in Abhängigkeit vom Passivierungspotential ($t = 300 \text{ s}$)

Der Kationenbruch Y (Fe(II)) und Y (Fe(III)) berechnet sich ähnlich der Gleichung 5-4 nach:

$$Y(\text{Fe(II)}) = \frac{n(\text{Fe(II)})}{n(\text{Fe}_{\text{ox}})} = \frac{n(\text{Fe(II)})}{n(\text{Fe(II)}) + n(\text{Fe(III)})} \quad \text{Gleichung 6-2}$$

Mit dieser Betrachtung kann sehr anschaulich gezeigt werden, dass der Peak FA I im Stromdichte-Potential-Diagramm von Fe75Cr15V10 (Abbildung 6-1) der Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) entspricht. Bei Potentialen $E > -0,2 \text{ V}$ besteht die Schicht hauptsächlich aus Fe(III), während Fe(II) bei tiefen Potentialen dominiert. Der Fe(III)-Anteil wächst bei positiveren Potentialen weiter an.

6.2.2 Potentialabhängigkeit der Schichtdicke

Neben der Zusammensetzung der Deckschicht, die im vorherigen Kapitel diskutiert wurde, ist die Schichtdicke eine wichtige Größe zur Charakterisierung der Deckschicht. Bei der vorliegenden Legierung wurde wiederum die Sputtertiefenprofilierung zur Schichtdickenbestimmung angewandt. Der Verlauf des Sauerstoffgehaltes diente auch hier zur Bestimmung der Lage der inneren Phasengrenze (vgl. die Diskussion in Kap. 3.4.4, Seite 69ff). In der

Abbildung 6-5 sind zwei Sputtertiefenprofile bei verschiedenen Passierungspotentialen ($E = 0,0 \text{ V}$ und $E = 0,80 \text{ V}$) dargestellt, aus denen schon die deutlich unterschiedlichen Dicken der Deckschicht erkennbar sind.

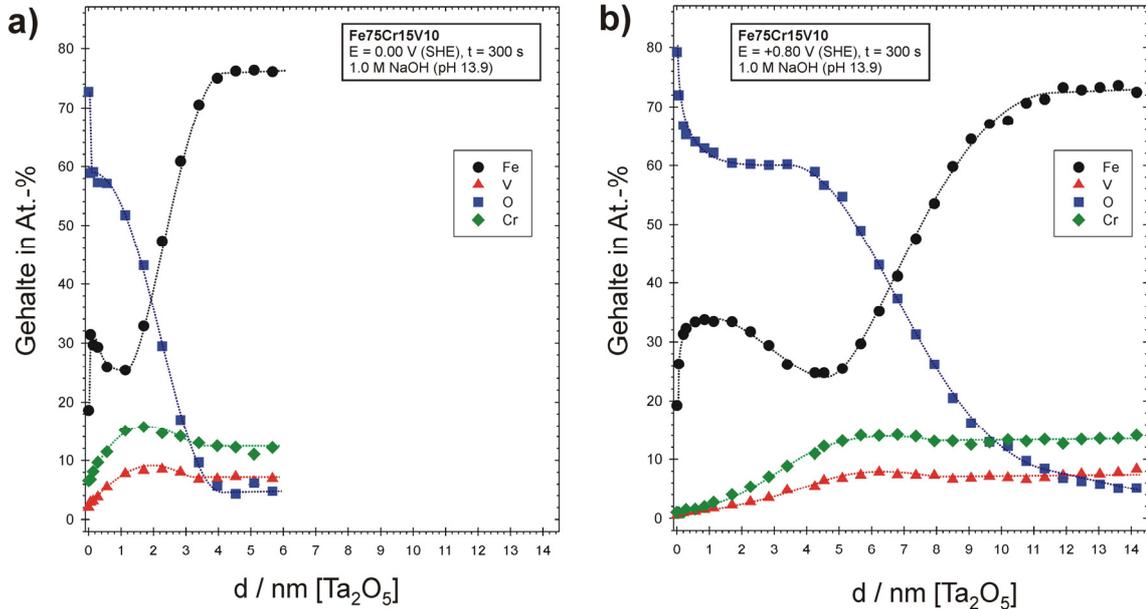


Abbildung 6-5: XPS Sputtertiefenprofile von Fe75Cr15V10 zur Schichtdickenbestimmung, passiviert in 1.0 M NaOH (pH 13.9) für $t = 300 \text{ s}$, a) $E = 0,00 \text{ V}$ (SHE), b) $E = +0,80 \text{ V}$ (SHE)

Der Verlauf des O 1s XPS-Signals mit der Sputtertiefe ist in der Abbildung 6-6 aufgetragen. Auf der x- bzw. y-Achse ist die Bindungsenergie in eV und Sputtertiefe bezogen auf Ta_2O_5 dargestellt. Mit Hilfe einer solchen Illustration kann man mit einem Blick das Prinzip der Schichtdickenbestimmung erfassen.

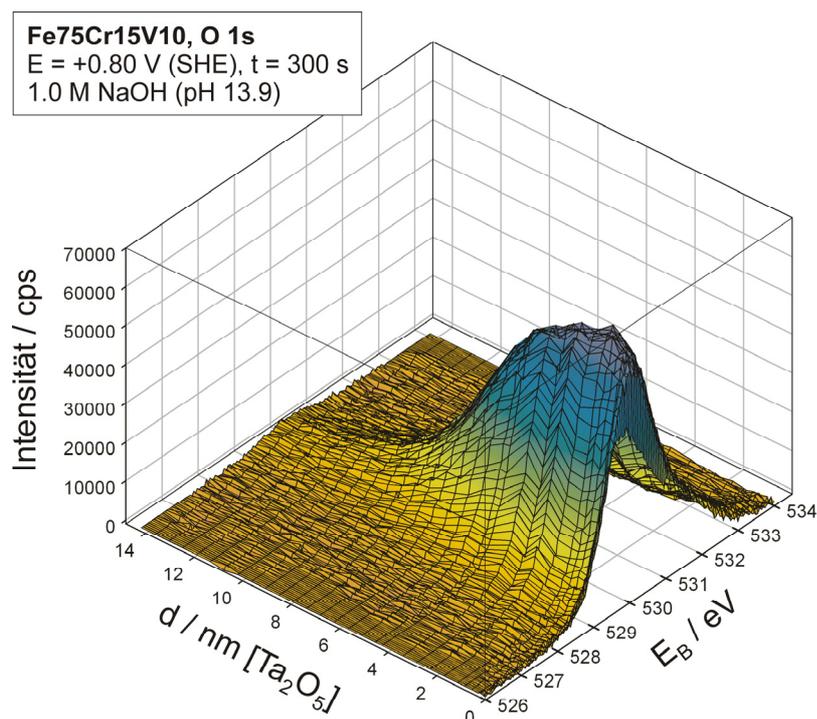


Abbildung 6-6: Intensität des O 1s XPS-Signals als Funktion der Sputtertiefe und der Bindungsenergie. Fe75Cr15V10, E = +0,80 V (SHE), t = 300 s.

Die Auswertung der Sputtertiefenprofile liefert die Dicke der Deckschicht in Abhängigkeit von Passivierungspotential, die in der folgenden Abbildung 6-7 dargestellt ist. Es zeigt sich, dass die Schichtdicke im Bereich der tiefen Potentiale bei $E < +0,2$ V nur leicht linear mit dem Potential ansteigt. Der Wachstumsfaktor beträgt 1,8 nm/V.

Zwischen $E = 0,0$ V und $E = 0,20$ V wächst die Schichtdicke sprunghaft um mehr als das Doppelte von 3,7 nm auf 8,6 nm an. Bei weiterer Erhöhung des Potentials wächst die Schichtdicke weiter auf bis zu 10,9 nm bei $E = 0,80$ V. Diese Schichtdicken liegen im Bereich der maximalen Informationstiefe der XP-Spektroskopie, d.h. es werden nur die oberflächlichen Teile der Deckschicht vermessen. Dies führt dazu, dass an der inneren Phasengrenze angereicherte Oxide nicht ausreichend erfasst werden. Insoweit ist in der Abbildung 6-3 in diesem Potentialbereich nur die Zusammensetzung des äußeren Teils der Deckschicht berücksichtigt. Zur Klärung dieses Problems müssen weitere Sputtertiefenprofile herangezogen werden.

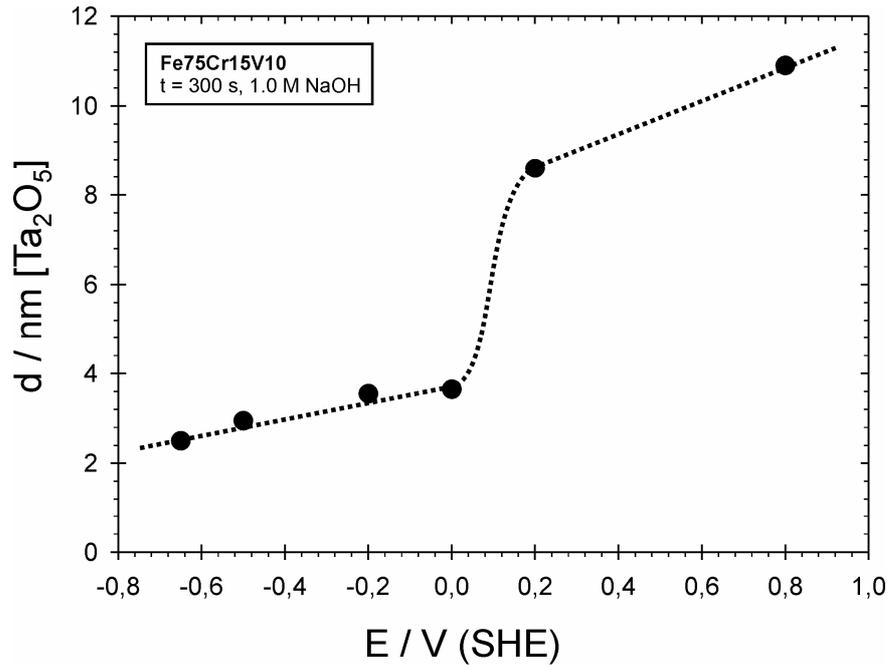


Abbildung 6-7: Aus Sputtertiefenprofilen ermittelte Schichtdicken in Abhängigkeit vom Potential für Fe75Cr15V10 in 1.0 M NaOH (pH 13.9), t = 300 s

6.2.3 Schichtaufbau in verschiedenen Potentialbereichen

Die Auswertung der Sputtertiefenprofile zur Klärung des Aufbaus der Deckschicht soll für drei Potentiale exemplarisch vorgestellt werden. In der Abbildung 6-8 ist der Atombruch der drei Komponenten als Funktion der Sputtertiefe für die Potentiale $E = -0,65 \text{ V}$, $E = 0,0 \text{ V}$ und $E = +0,80 \text{ V}$ aufgetragen. Die Potentiale wurden so gewählt, dass der Bereich vor der Fe(II)-Oxidation, der Passivbereich als auch der Transpassivbereich berücksichtigt werden. Die Berechnung des Atombruchs erfolgt analog der Darstellungen bei der binären Fe-V-Legierung. Als Beispiel wird die Berechnung für $X(\text{Fe})$ vorgestellt:

$$X(\text{Fe}) = \frac{n(\text{Fe}^0) + \sum_i n(\text{Fe}^{z+})_i}{\sum_i n(\text{Me}^0)_i + \sum_i n(\text{Me}^{z+})_i} \quad \text{Gleichung 6-3}$$

$$= \frac{n(\text{Fe}^0) + n(\text{Fe}^{2+}) + n(\text{Fe}^{3+})}{n(\text{Fe}^0) + n(\text{V}^0) + n(\text{Cr}^0) + n(\text{Fe}^{2+}) + n(\text{Fe}^{3+}) + n(\text{V}_2\text{O}_3) + n(\text{V}(\text{OH})_3) + n(\text{Cr}_2\text{O}_3) + n(\text{Cr}(\text{OH})_3)}$$

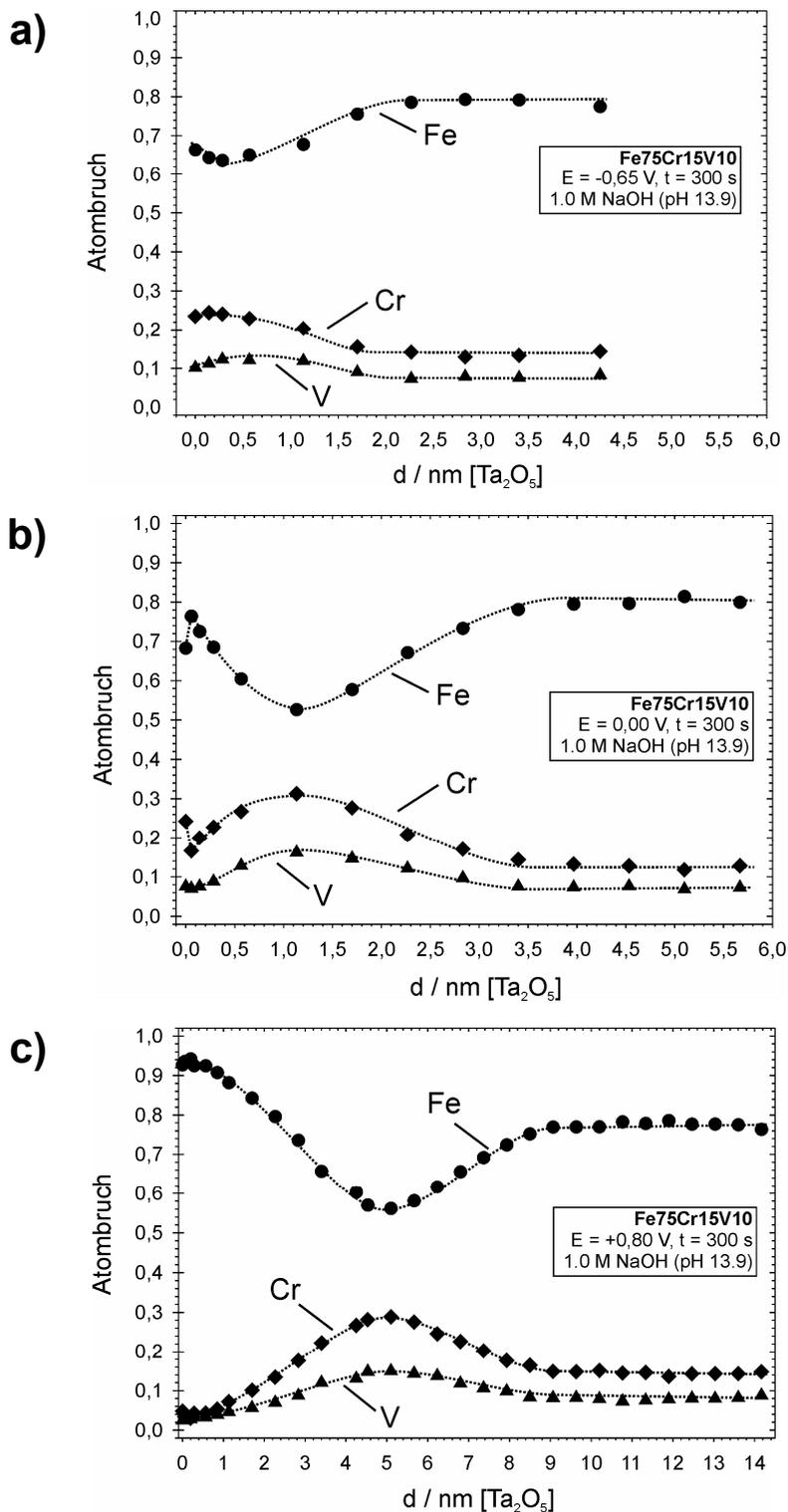


Abbildung 6-8: Atombruch als Funktion der Sputtertiefe. Fe75Cr15V10 passiviert in 1.0 M NaOH (pH 13.9), $t = 300 \text{ s}$, a) $E = -0,65 \text{ V}$, b) $E = 0,00 \text{ V}$, c) $E = +0,80 \text{ V}$

Aus der obigen Auftragung erkennt man, dass das Chrom und das Vanadium sich gleich verhalten, während das Eisen ein komplementäres Verhalten

aufweist. Bei allen drei Potentialen reichert sich Eisen ab, während der Gehalt von Vanadium und Chrom zunimmt. Bei $E = -0,65 \text{ V}$ liegt der Bereich dieser Zone noch sehr oberflächennah in einer Tiefe von $0,4 \text{ nm}$. Er verlagert sich mit steigendem Potential immer mehr in die Tiefe. Bei $E = 0,0 \text{ V}$ liegt das Minimum von $X(\text{Fe})$ bei $1,1 \text{ nm}$ und bei $E = +0,80 \text{ V}$ befindet es sich in einer Tiefe von $5,0 \text{ nm}$.

Am deutlichsten wird dieses Verhalten beim Potential $E = +0,80 \text{ V}$. An der äußeren Phasengrenze ist der Atombruch des Eisens ca. $0,92$ während der Chrom- und Vanadiumgehalt nur jeweils ca. 4% beträgt. Der Anteil von Vanadium und Chrom steigt mit zunehmender Sputtertiefe an, beide erreichen in einer Tiefe von 5 nm ihre Maxima mit Gehalten oberhalb der Legierungszusammensetzung erhalten.

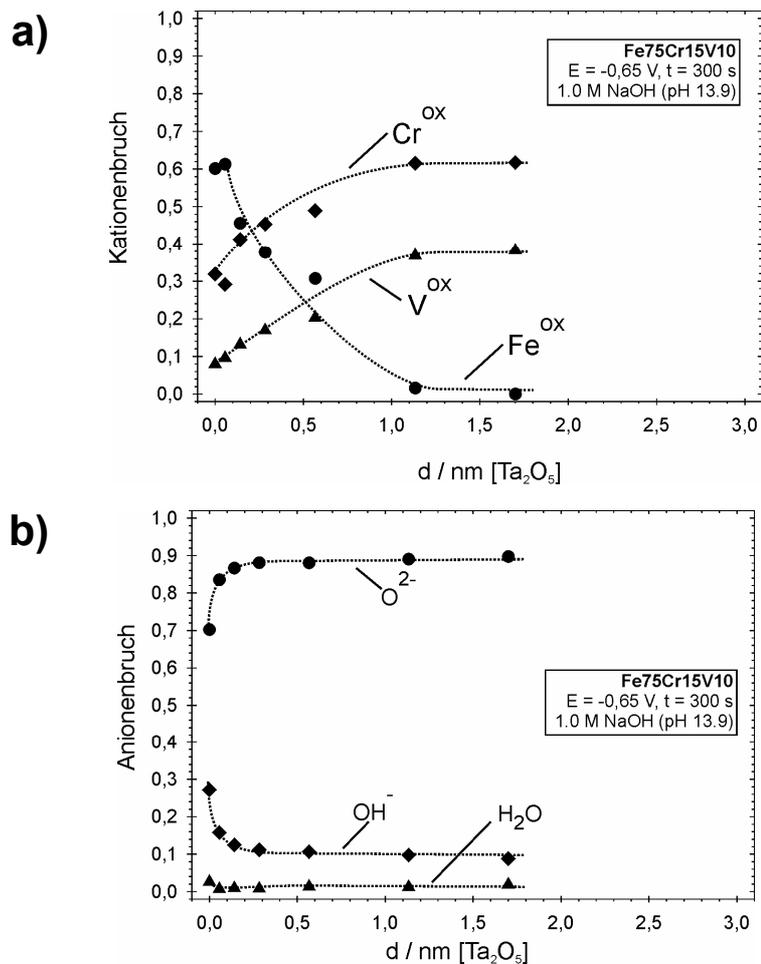


Abbildung 6-9: Kationen- (a) und Anionenbruch (b) als Funktion der Sputtertiefe von $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{15}\text{V}_{10}$ passiviert bei $E = -0,65 \text{ V}$ (SHE) für $t = 300 \text{ s}$ in $1,0 \text{ M NaOH}$ (pH 13.9).

Wie bereits schon mehrfach erläutert, berücksichtigt der Atombruch auch die metallischen Spezies und spiegelt somit nicht exakt die Verhältnisse in der Deckschicht wieder. Hierfür muss der Kationenbruch betrachtet werden. Der Kationenbruch der Summensignale, d.h. $\text{Fe}^{\text{ox}} = \text{Fe(II)} + \text{Fe(III)}$ etc., für das Potential $E = -0,65 \text{ V (SHE)}$ ist in der Abbildung 6-9a aufgetragen. Das entsprechende Verhalten der Anionen beschreibt für dieses Potential die Abbildung 6-9b.

Aus dem Kationenbruch kann man in Kombination mit dem Anionenbruch und der Abbildung 6-3 ableiten, dass der Hauptbestandteil an der Phasengrenze Deckschicht/Elektrolyt Fe(II)-hydroxid ist. Das Potential ist zu negativ, um Fe(III) zu bilden. Gegenüber der Legierungszusammensetzung von 75 Gew.-% Eisen ist das Fe(OH)_2 abgereichert. Während die Vanadiumkationen mit $X(\text{V}^{\text{ox}}) = 0,08$ ungefähr der Legierungszusammensetzung entsprechen, hat sich der Anteil des Chromoxids mit $X(\text{Cr}^{\text{ox}}) \approx 0,3$ im Vergleich zur Legierung verdoppelt. Der Anteil von Cr(III) und V(III) steigt in Richtung innere Phasengrenze noch weiter an, während der Anteil von Fe(OH)_2 schon in einer Tiefe von 1,1 nm fast Null ist.

Erhöht man das Passivierungspotential auf $E = 0,0 \text{ V (SHE)}$ ergibt sich das in Abbildung 6-10 dargestellte Bild. In diesem Fall entspricht der Anteil der Eisenkationen an der Oberfläche ungefähr der Legierungszusammensetzung. Die Anreicherung von Hydroxid an der äußeren Phasengrenze im Anionenbruch lässt den Schluss zu, dass sich bei diesem Potential elektrolytseitig eine dünne Fe(OH)_2 Schicht ausbildet. Der Kationenbruch $X(\text{Fe}^{\text{ox}})$ fällt sehr schnell auf Werte kleiner 0,1 ab. Diesem Abfall stehen erneut die Anstiege der Kationenbrüche von Cr(III) und V(III) gegenüber. Der Kationenbruch $X(\text{Cr}^{\text{ox}})$ schwankt an der äußeren Phasengrenze um 0,25 und liegt damit deutlich über der Legierungszusammensetzung. Er steigt mit zunehmender Sputtertiefe auf Werte um 0,6. Dies bedeutet, dass sich die Chromoxide an der inneren Phasengrenze auf das vierfache der Legierungszusammensetzung anreichern. Das gleiche Verhalten weist $X(\text{V}^{\text{ox}})$ auf. Auch hier beträgt die Anreicherung an der Phasengrenze Deckschicht/Legierung fast das Vierfache des Anteils in der Legierung.

Bei diesem Potential deutet sich schon die Ausbildung einer Duplexschicht mit einer äußeren Fe^{ox} und einer inneren Cr^{ox} / V^{ox} Schicht an. Diese Duplexschicht ist bei noch höherem Potential weitaus ausgeprägter.

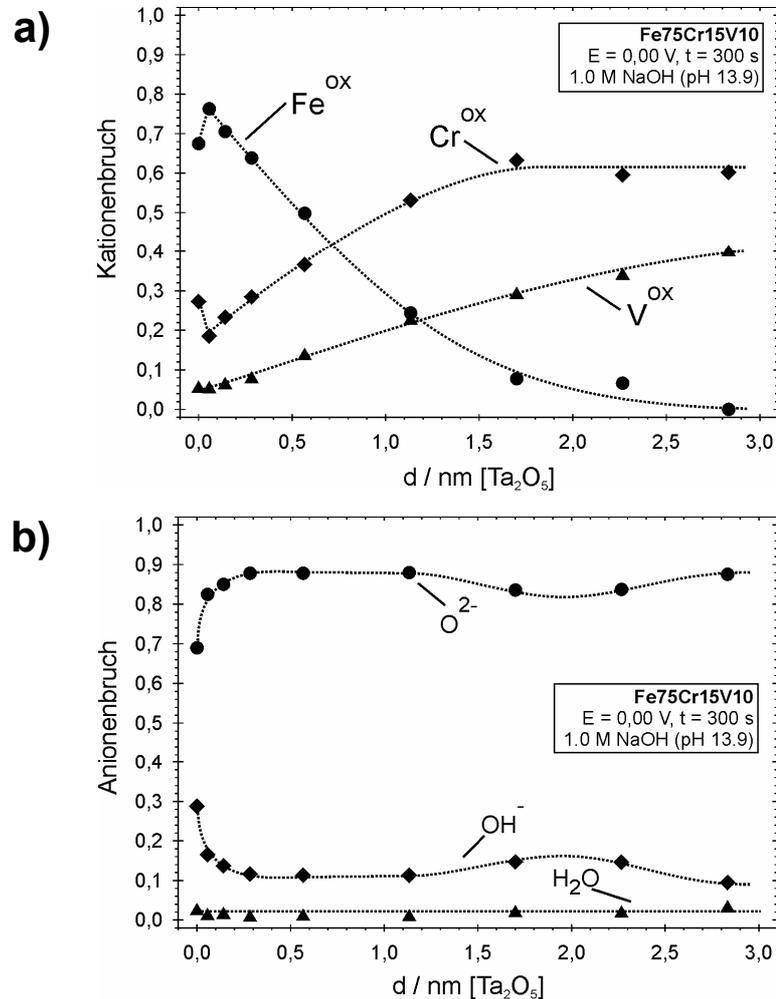


Abbildung 6-10: Kationen- (a) und Anionenbruch (b) als Funktion der Sputtertiefe von Fe75Cr15V10 passiviert bei $E = 0,00 \text{ V}$ (SHE) für $t = 300 \text{ s}$ in $1,0 \text{ M NaOH}$ (pH 13.9).

In der Abbildung 6-11 ist der Kationen- und der Anionenbruch für eine Präparation bei $E = +0,80 \text{ V}$ aufgetragen. Der Kationenbruch in Abbildung a) zeigt sehr deutlich, dass sich in einer Tiefe von $4,2 \text{ nm}$ eine innere Phasengrenze in der Deckschicht befindet. Die äußere, elektrolytseitige Schicht setzt sich aus hauptsächlich Fe(III)-oxid und etwas Fe(OH)_2 zusammen. Wie der Anionenbruch in Abbildung b) andeutet, befindet sich das Fe(OH)_2 vermutlich als oberste Schicht an der Phasengrenze zum Elektrolyten.

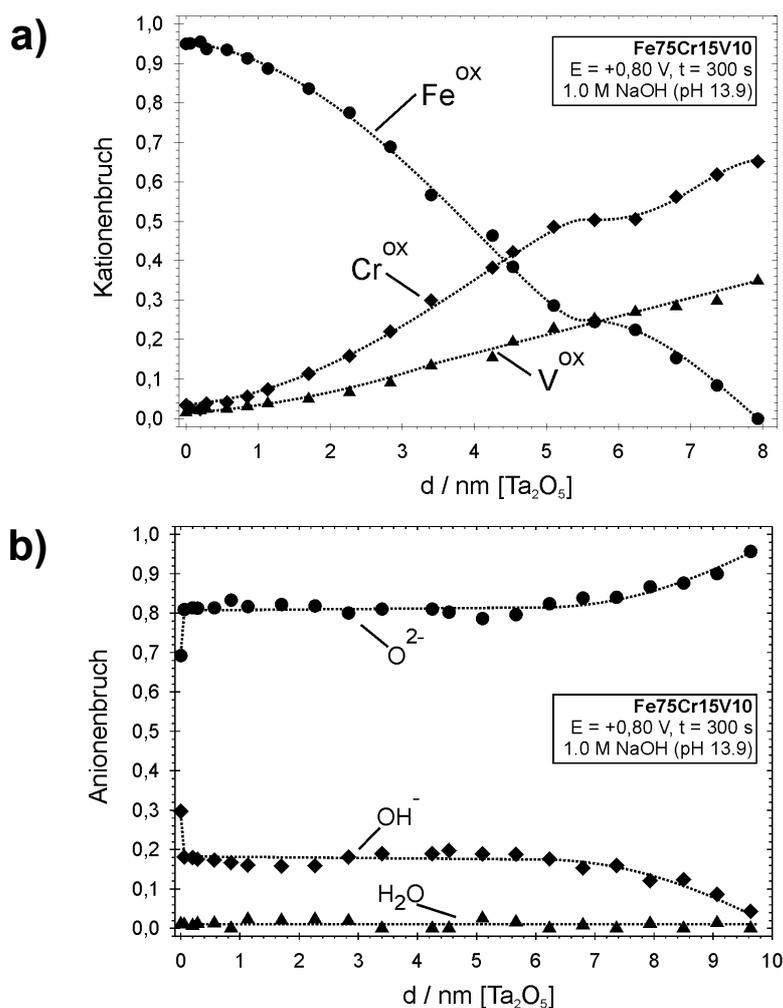


Abbildung 6-11: Kationen- (a) und Anionenbruch (b) als Funktion der Sputtertiefe von Fe75Cr15V10 passiviert bei $E = +0,80 \text{ V}$ (SHE) für $t = 300 \text{ s}$ in 1.0 M NaOH (pH 13.9).

Die innere Schicht setzt sich aus einer gemischten Chrom-Vanadium-Oxidschicht zusammen. Die Ausbildung eines Mischoxides in der Form $(\text{Cr},\text{V})_2\text{O}_3$ ist wahrscheinlich, da beide Oxide im Korund-Typ kristallisieren. Des Weiteren sind die Ionenradien von V^{3+} (64 pm) und Cr^{3+} (61 pm) sehr ähnlich. Neben diesem Mischoxid liegt außerdem noch $\text{V}(\text{OH})_3$ im Innern der Schicht vor, dass hier, wie in der binären Fe90V10-Legierung, als Vorstufe zum Oxid zu werten ist.

6.2.4 Entwicklung eines Modellbildes

Mit Hilfe der bisherigen Untersuchungen kann ein Modellbild für die Duplexschicht bei hohen Potentialen entwickelt werden. Hierfür sind die dreidimensionalen Darstellungen der Sputtertiefenprofile sehr hilfreich. In der

Abbildung 6-12 ist das Fe 2p₃ Signal in Abhängigkeit von der Bindungsenergie und der Sputtertiefe dargestellt. Bei der XP-Spektroskopie liegen die oxidierten und die höher valenten Spezies bei einer höheren Bindungsenergie (vgl. Tabelle 3-7, Seite 61). Es ist leicht zu erkennen, dass an der äußersten Phasengrenze Deckschicht/Elektrolyt Eisenoxid vorliegt. Die Intensität des Oxides erscheint in dieser Darstellung kleiner als der Anteil in Wirklichkeit ist. Dies liegt daran, dass das metallische Eisensignal in der Tiefe aufgrund des hohen Anteils von 75 Gew.-% in der Legierung sehr stark zum Gesamtsignal beiträgt.

Man kann in dieser Art der Darstellung auch sehr gut die Abnahme des Oxides bzw. die entsprechende Zunahme der metallischen Spezies mit der Sputtertiefe verfolgen.

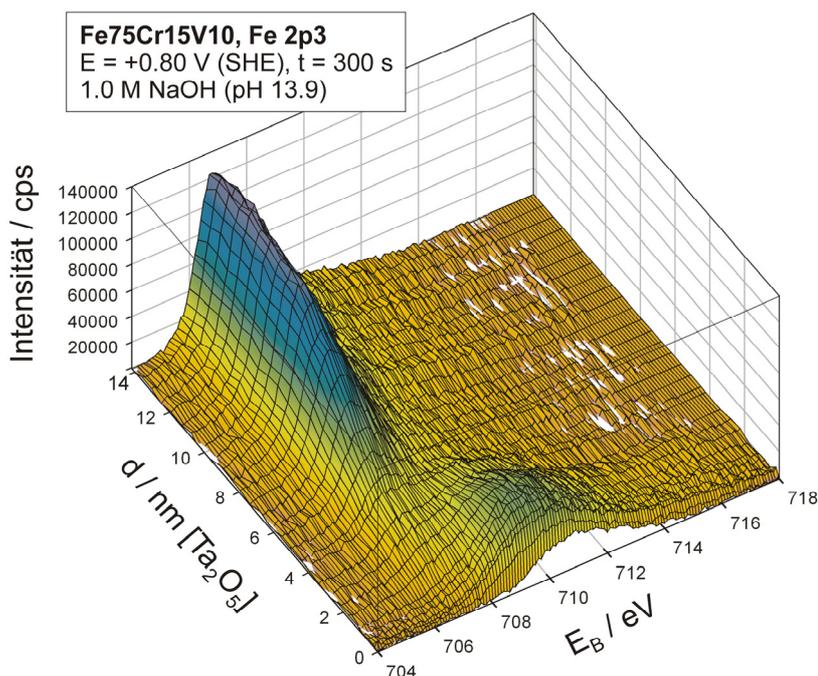


Abbildung 6-12: Intensität des Fe 2p₃ XPS-Signals als Funktion der Sputtertiefe und der Bindungsenergie. Fe75Cr15V10, E = +0,80 V (SHE), t = 300 s.

In der Abbildung 6-13 ist das V 2p₃ Signal und in der Abbildung 6-14 das Cr 2p₃ Signal in einer analogen dreidimensionalen Darstellung aufgetragen. Man erkennt an der geringeren Signalintensität und den etwas verrauschteren Spektren, dass das Vanadium in einer geringen Konzentration vorliegt.

Trotzdem kann man leicht feststellen, dass an der äußeren Phasengrenze zum Elektrolyten weder metallische noch oxidierte Vanadiumspezies vorhanden sind. Erst in einer Sputtertiefe von ca. 4 nm treten Vanadiumkationen bei Bindungsenergien um 515 eV auf. In dieser Darstellung lässt sich auch sehr gut der Verlauf der inneren Phasengrenze zwischen der Deckschicht und der Legierung verfolgen.

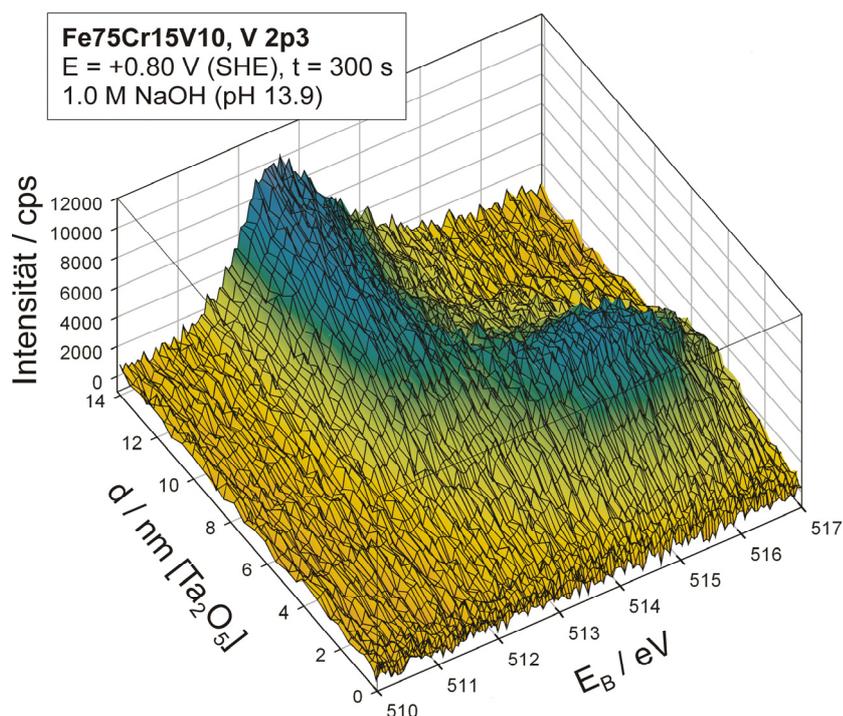


Abbildung 6-13: Intensität des V 2p3 XPS-Signals als Funktion der Sputtertiefe und der Bindungsenergie. Fe75Cr15V10, E = +0,80 V (SHE), t = 300 s.

Ein sehr ähnliches Verhalten wie das Vanadium weist das Chrom auf. Angesichts des höheren Chromanteils sowohl in der Deckschicht als auch in der Legierung sind die Spektren in der Abbildung 6-14 nicht so stark verrauscht wie im Falle des V 2p3 Signals.

Auch das Chrom ist weder in der metallischen Form noch als Kation an der äußeren Phasengrenze nachweisbar. Es tritt als Chrom(III) erst in einer Tiefe ab ca. 4 nm auf, wie aus dem Intensitätsanstieg bei ca. 577 eV ersichtlich ist. Der Verlauf des Cr 2p3 Signals macht auch deutlich, dass es sich bei der inneren Phasengrenze zwischen der Deckschicht und der Legierung nicht um einen scharfen Übergang handelt.

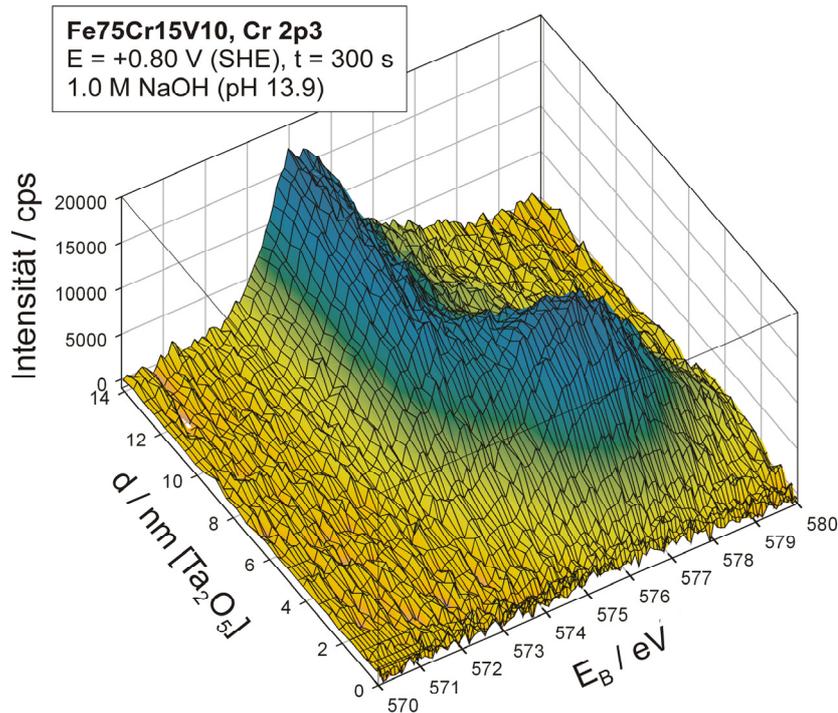


Abbildung 6-14: Intensität des Cr 2p3 XPS-Signals als Funktion der Sputtertiefe und der Bindungsenergie. Fe75Cr15V10, E = +0,80 V (SHE), t = 300 s.

Die bisherigen Ergebnisse zur Deckschicht auf der ternären Fe-Cr-V Legierung sind in der Abbildung 6-15 in einem Modellbild zusammengefasst. Die Deckschicht besteht elektrolytseitig aus einer dünnen Fe(OH)₂ Schicht, an die sich eine Eisen(III)-oxidschicht mit einer Dicke von ca. 4 nm anschließt. Der innen liegende Teil der Duplexschicht wird vermutlich von einem Chrom(III)-Vanadium(III)-Mischoxid gebildet, in das V(OH)₃ eingelagert ist.

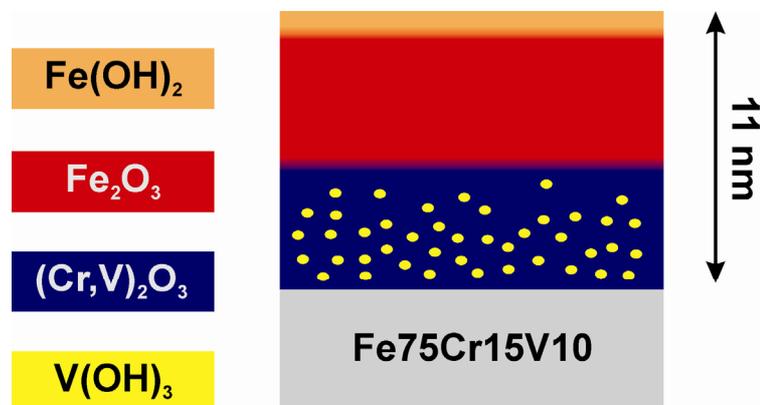


Abbildung 6-15: Modellvorschlag der Deckschicht auf Fe75Cr15V10 in 1.0 M NaOH (pH 13.9) nach der Präparation für t = 300 s bei E = +0,80 V

7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Mit der vorliegenden Arbeit sollte das Ziel verfolgt werden, grundsätzliche Studien zum Passivitätsverhalten des Vanadiums in verschiedenen pH-Bereichen zu sammeln. Trotz des großtechnischen Einsatzes des Vanadiums sind bis heute keine grundlegenden Studien zum Wachstum, zur Struktur und zu den Eigenschaften von Passivschichten auf Vanadium durchgeführt worden. Als zweiter wichtiger Punkt sollte der Einfluss von Vanadium in hoher und niedriger Konzentration auf die Passivschichtbildung von Eisen-Vanadium-Legierung untersucht werden. Hierbei stand die Frage im Vordergrund, ob und wie das Zulegieren von Vanadium Einfluss auf die Korrosionsstabilität des Eisens nimmt. Vanadium wird in der Stahlindustrie verwendet, um die Zähigkeit und Festigkeit der Stähle zu erhöhen. Untersuchungen bezüglich des Einflusses auf das Korrosionsverhalten sind bislang nicht erfolgt. Basierend auf den Untersuchungen am reinen Vanadium und an den binären Eisen-Vanadium-Legierungen ist im dritten Schritt eine ternäre Eisen-Chrom Vanadium Legierung (Fe75Cr15V10) studiert worden.

Durch kombinierte elektrochemischen und oberflächenanalytischen Messungen in alkalischer (1.0 M NaOH, pH 13.9) und schwach saurer Lösung (Phthalatpuffer, pH 5.5) konnte ein Modellbild für die Deckschicht auf Vanadium entwickelt werden. Es zeigte sich, dass in alkalischer Lösung sich eine maximal 1,8 nm dünne Deckschicht ausbildet. Elektrolytseitig besteht diese Deckschicht aus Vanadium(III)-hydroxid, die an der inneren Phasengrenze Deckschicht/Legierung in eine Vanadium(III)-oxid-Schicht übergeht (Abbildung 4-14, Seite 83). Die Anreicherung von Vanadium(III)-hydroxid an der äußeren Phasengrenze wurde durch winkelaufgelöste XPS Messungen ermittelt. Durch Ladungsberechnung konnte außerdem gezeigt werden, dass im Potentialbereich von $-0,8 \text{ V} < E < -0,7 \text{ V}$ eine Oxidation von jedem zweiten Vanadiumatom zum $\text{V}(\text{OH})_3$ erfolgt (Abbildung 4-3, Seite 74). Dieses Vanadium(III)-hydroxid nimmt vermutlich die Funktion eines Precursors für die V_2O_3 Bildung ein. In leicht saurer Lösung bei pH 5.5 bildet sich bei ausreichend positiven Potentialen ($E \geq +0,2 \text{ V}$) eine Vanadium(III)-oxid-Schicht aus, deren Dicke im untersuchten Potentialbereich maximal

2,0 nm erreicht. Eine elektrolytseitige hydroxidische Schicht tritt hier nicht auf.

Aufbauend auf den Erkenntnissen des reinen Vanadiums wurde die eisenreiche Eisen-Vanadium-Legierung elektrochemisch und oberflächenanalytisch charakterisiert. In alkalischer Lösung bei pH 13.9 bildet sich auf Fe90V10 potentialunabhängig die gleiche Deckschichtstruktur aus, welche elektrolytseitig aus einer Eisen(II)-hydroxidschicht besteht. An diese Schicht schließt sich in Richtung der Legierung eine $(\text{Fe,V})_2\text{O}_3$ Mischoxidschicht an, die potentialabhängig stark in ihrer Dicke variiert. Bei der Ausbildung der Schichtstruktur erkennt man deutlich den Einfluss des Vanadiums. Im Vergleich zu Untersuchungen am reinen Eisen, bei dem sich eine innen liegende Eisen(II)-hydroxidschicht ausbildet, liegt hier der umgekehrte Fall vor. Als möglichen Ursachen hierfür sind in Kap. 5.2.5 (Seite 119f) die Triebkraft der Vanadiumauflösung oder die elektronischen Eigenschaften des sich bildenden Eisen(III)-Vanadium(III)-Mischoxides diskutiert worden. Wie zeitabhängige Untersuchungen zeigten, bildet sich die $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Schicht auch schon bei kurzen Präparationszeiten aus.

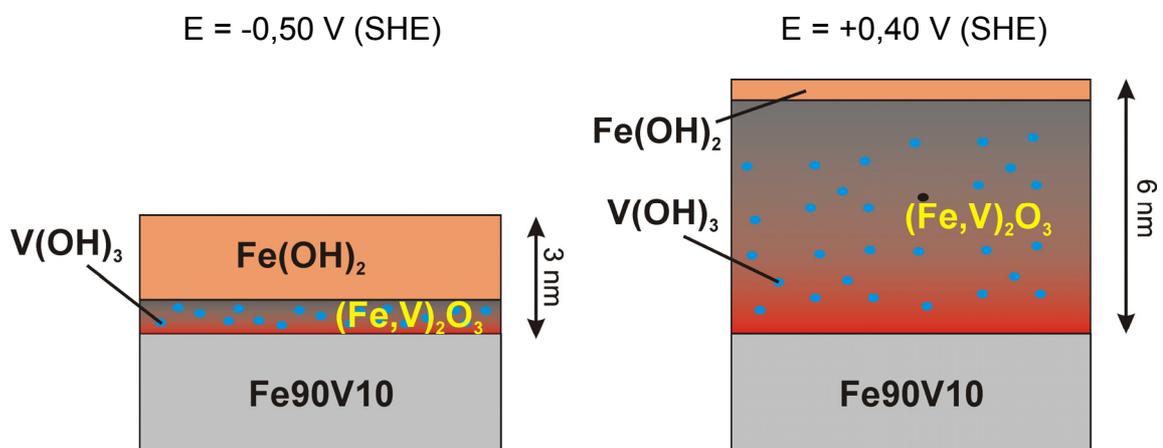


Abbildung 5-27: Modellbild der Deckschicht auf Fe90V10 in 1.0 M NaOH (pH 13.9) nach der Präparation für $t = 300 \text{ s}$ bei hohen und tiefen Potentialen.

Demgegenüber ist die Deckschicht auf Fe90V10 in schwach saurer Lösung bei pH 5.5 bei tiefen und hohen Potentialen unterschiedlich aufgebaut. Hier bildet sich bei tiefen Potentialen, d.h. $E \leq +0,4 \text{ V}$, kein Fe(III) aus, sondern das Eisen tritt maximal in der Oxidationsstufe +2 auf. Folglich kann sich hier

auch kein Eisen(III)-Vanadium(III)-Mischoxid ausbilden. Die Deckschicht besteht elektrolytseitig aus Eisen(II)-hydroxid, an die sich in Richtung Legierung eine Vanadium(III)-oxidschicht anschließt, in die Vanadium(III)-hydroxid eingelagert ist. Bei hohen Potentialen $E > +0,4 \text{ V}$ tritt das bekannte Eisen(III)-Vanadium(III)-Mischoxid auf. Allerdings besteht die Schicht an der äußeren Phasengrenze Deckschicht/Elektrolyt nicht aus Fe(II)-hydroxid, sondern aus FeOOH.

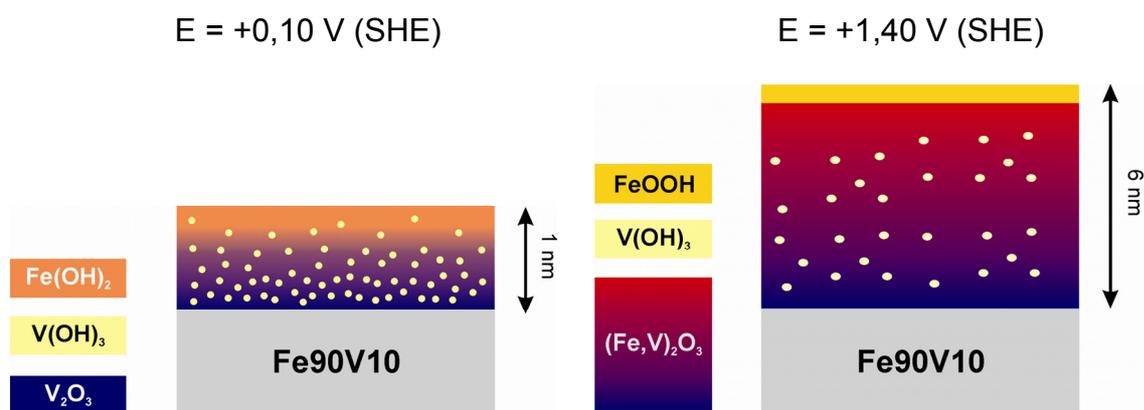


Abbildung 5-44 / Abbildung 5-45: Modellbild der Deckschicht auf Fe90V10 in Phthalatpuffer (pH 5.5) nach der Präparation für $t = 300 \text{ s}$ bei hohen und tiefen Potentialen.

Abschließend wurden die gesammelten Erkenntnisse zur Untersuchung der Deckschichtbildung auf der ternären Eisen-Chrom-Vanadium-Legierung Fe75Cr15V10 in 1.0 M NaOH genutzt. An der äußeren Phasengrenze bildet sich auch hier eine dünne Fe(II)-hydroxidschicht aus. Bei der ternären Legierung tritt eine Duplexschicht auf, die sich aus einer Eisen(III)-oxidschicht und einer Chrom(III)-Vanadium(III)-Mischoxidschicht zusammensetzt. Das Vanadium bildet also in diesem Fall mit dem Chrom eine Mischoxid und nicht, wie in der binären Legierung, mit dem Eisen. Die Möglichkeit dieser Mischoxidbildung ist im vorherigen Kapitel ausreichend erläutert worden. Die Ausbildung einer Duplexschicht zeigt sich in allen untersuchten Potentialbereichen $-0,7 \text{ V (SHE)} \leq E \leq +0,8 \text{ V (SHE)}$. Sie tritt jedoch besonders deutlich bei hohen Potentialen auf, da hier die Schichtdicke mit bis zu 11 nm relativ groß ist. In das Chrom(III)-Vanadium(III)-Mischoxid

ist wiederum Vanadium(III)-hydroxid als Vorstufe zur Oxidbildung eingelagert.

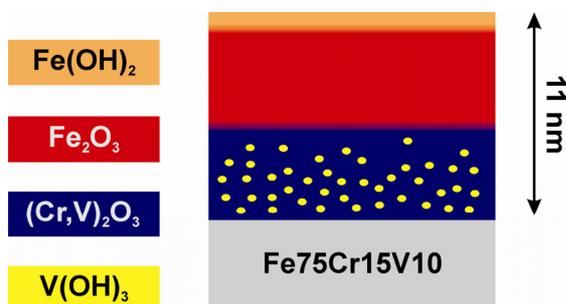


Abbildung 6-15: Modellvorschlag der Deckschicht auf Fe75Cr15V10 in 1.0 M NaOH (pH 13.9) nach der Präparation für $t = 300$ s bei $E = +0,80$ V

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass Vanadium als Legierungsbestandteil mit Eisen bzw. mit Eisen-Chrom einen merklichen Einfluss auf die Struktur der Passivschicht hat, der sich in der Bildung der Mischoxide manifestiert.

8 Literaturverzeichnis

- [Abe97] J. M. Abels, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1997)
- [Alk97] F. M Al-Kharafi, W. A. Badawy, *Electrochemica Acta*, 42 (1997) 4, 579-586
- [Arm70] R. D. Armstrong, M Henderson, *J. Electroanal. Chem.*, 26 (1970) 381-386
- [Arm71] R. D. Armstrong, M. Henderson, *J. Electroanal. Chem.*, 32 (1971) 1
- [Arm72a] R. D. Armstrong, M. Henderson, H. R. Thirsk, *J. Electroanal. Chem.*, 35 (1972) 119
- [Arm72b] R. D. Armstrong, M Henderson, *J. Electroanal. Chem.*, 40 (1972) 121
- [Bar86a] K. Niki, A. Yamada, N. Tanaka, E. Itabashi, W. Hartford, Chromium, in A. J. Bard (Ed.), *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*, Marcel Dekker, New York (1986)
- [Bas77] M. S. Basiouny, S. Haruyama, *Corr. Sci*, 17 (1977) 405
- [Bel78] R. Belbéoch, R. Kleinberger, M. Roulliery, *Solid State Commun.* 25 (1978) 1043
- [Ber64] C. N. Berglund, W. E. Spicer, *Phys. Rev.*, 136 (1964) A1030
- [Cab48] N. Cabrera, N.F. Mott, *Rep. Progr. Phys.*, 12 (1948/49) 163
- [Car82] T. A. Carson, *Surf. Interface Anal.*, 4(4), (1982), 125
- [Col78] R. J. Colton, A. M. Guzman, J. W. Rabalais, *J. Appl. Phys.*, 49 (1978) 409-416
- [Foe04] A. Foelske, Oberflächenanalytische Untersuchungen zur anodischen Deckschichtbildung auf Kobalt- und Co(0001)-Einkristallelektroden, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2002)
- [Fra49] U. F. Franck, *Z. Naturforsch.*, 4a (1949) 378
- [Fra54] U. F. Franck, *Habilitationsschrift*, Göttingen, 1954
- [Häh87] R. Hähn, *Vanadin - Gewinnung und Verwendung*, *Erzmetall* (1987)
- [Hau85] S. Haupt, U. Collisi, H. D. Speckmann, H.-H. Strehblow, *J. Electroanal. Chem.*, 194 (1985) 179
- [Hau86a] S. Haupt, C. Calinski, U. Collisi, H. W. Hoppe, H. D. Speckmann, H.-H. Strehblow, *Surf. Interface Anal.*, 9 (1986) 357
- [Hau86b] S. Haupt, C. Calinski, U. Collisi, H.-W. Hoppe, H. D. Speckmann, H.-H. Strehblow, *Dechema-Monographie*, Band 102, VCH Verlagsgesellschaft, (1986) 33

- [Hau87a] S. Haupt, Kombinierte elektrochemische und XPS-Untersuchungen an Fe, Cr und Fe/Cr-Legierungen, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1987)
- [Hau87b] S. Haupt, H.-H. Strehblow, *Langmuir*, 3 (1987), 873-885
- [Hau89] S. Haupt and H.-H. Strehblow, *Corrosion Science*, 29 (1989) 163
- [Her04] K. Hermann, Fritz-Haber-Institut, Berlin, (2004), <http://www.fhi-berlin.mpg.de/th/personal/hermann/pictures.html>
- [Her61] G. Hersleb, H. J. Engell, *Z. Elektrochemie* 65 (1961) 881
- [Heu55] T. Heumann, W. Rösener, *Z. Elektrochem.*, 59(1955) 722
- [Heu63] T. Heumann, H. S. Panesar, *J. Electrochem. Soc.*, 110 (1963) 628
- [Heu82] K. E. Heusler in A. J. Bard (Ed.), *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*, Marcel Dekker, New York (1982)
- [Hor81] B. Horvath, J. Strutz, J. Geyer-Lippmann E. G. Horvath, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 483 (1981) 181-192
- [Hor91] S. Hornkjol, I.M. Hornkjol, *Electrochimica Acta*, 36 (1991) 3/4, 577-580
- [Hub95] Hubschmid, C., Landolt, D., Mathieu, H. J., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 353 (1995) 234-239
- [Kae90] H. Kaesche, *Die Korrosion der Metalle*, Springer, Berlin (1990)
- [Kam70] R. Kammel, T. Kishi, T. Takei, H. Winterhager, *Metalloberfläche*, 24 (1970) 9, 325-329
- [Kas83] J. Kasperkiewicz, *J. of Electron. Spec. a. rel. Phenomena*, 32 (1983) 123-132
- [Kel04] P. Keller, H.-H. Strehblow, *Corrosion Science* 46 (2004) 1939–1952
- [Kno72] R. Knoedler, K. E. Heusler, *Electrochem. Acta*, 17 (1972) 197
- [Kun02] J. Kunze, *In situ STM Untersuchungen zur anodischen Deckschichtbildung auf niedrig indizierten Kupfer Einkristalloberflächen in alkalischer Lösung*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2002)
- [Lex00] *Lexikon der Chemie*, CD-ROM Ausgabe, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, (2000)
- [Lyo84] M. E. G. Lyons, L. D. Burke, *J. Electroanal. Chem.*, 170 (1984) 377
- [Mas90] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak (Ed.), *Binary alloy phase diagrams*, 2nd edition, American Society for Metals (ASM International), Vol. 2 (1990)
- [Oku85] M. Okuyama, M. Kawakami, K. Ito, *Electrochem. Acta*, 30 (1985) 757
- [Pli69] W. J. Plieth, K. J. Vetter, *Ber. Bunsenges. PC*, 73 (1969) 1077

- [Pou66] M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Pergamon Press, Oxford, (1966)
- [Raj01] Rajalakshmi, N.; Dhathathreya, K. S. Ramaprabhu, S., International Journal of Hydrogen Energy, 26(10) (2001) 1097-1102
- [Roe95] Römpp Chemie Lexikon, CD-ROM Ausgabe, Version 2.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1995)
- [Sch79] R. S. Schrebber-Guzman, J. R. Vilche, A. Arvia, J. Electrochem. Acta, 24 (1979) 395
- [Sch95] D. Schaepers, H.-H. Strehblow, J. Electrochem. Soc., 142(7) (1995) 2210
- [Sch97] D. Schaepers, Charakterisierung von elektrochemisch präparierten Passivschichten auf Eisen/Aluminium-Legierungen mit oberflächenanalytischen Meßmethoden, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1987)
- [Sco76] J. H. Scofield, Journal of Electron Spectroscopy and related Phenomena, 8 (1976), 129-137
- [Sea79] M. P. Seah, W. A. Dench, Surface and Interface Analysis, 1 (1979) 2-11
- [She90] P. M. A. Sherwood "Practical Surface Analysis" ed. D. Briggs, M.P. Seah, 2nd edition Vol. 1, Wiley, Chichester (1990)
- [Shi72] D. A. Shirley, Physical Review B, 5 (1972) 4709-4714
- [Sto93] P. Storm, Vanadium – Sources, Applications and Markets in Raw Materials Report, 10(3), Royal Institute of Technology, Stockholm
- [Vet51] K. J. Vetter, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., 55 (1951) 274
- [Vet55] K. J. Vetter, Z. Elektrochemie, 59 (1955) 67
- [Vet58] K. J. Vetter, Z. Elektrochemie, 62 (1958) 642
- [Vet67] K.J. Vetter, Electrochemical Kinetics, Academic Press, New York (1967)
- [Vil95] P. Villars, A. Prince, H. Okamoto (Ed.), Handbook of ternary alloy phase diagrams, Vol. 7, American Society for Metals (ASM International), (1995) 8924-8930
- [Wei52] K. G. Weil, U. F. Frank, Z. Elektrochemie, 56 (1952) 814
- [Wie85] A. Wieckowski, E. Ghali, Electrochem. Acta, 30 (1985) 1423
- [You57] L. Young, Anodic oxide films: Influence of the film present before anodization. Transactions of the Faraday Society 53 (1957) 841-847.

9 Anhang

9.1 **Abbildungsverzeichnis**

| | | |
|-----------------|---|----|
| Abbildung 2-1: | Schematische Darstellung der Elektronenemission durch Anregung mit Röntgenstrahlung..... | 5 |
| Abbildung 2-2: | Schematisches Energiediagramm zur Anregung und Detektion von Photoelektronen..... | 7 |
| Abbildung 2-3: | Freie Weglänge von Elektronen in Elementen in Abhängigkeit von der Energie nach Seah und Dench [Sea79] | 9 |
| Abbildung 2-4: | XPS Übersichtsspektrum von Fe75Cr15V10 passiviert in 1.0 M NaOH (pH 13.9, E = 0,80 V; t = 300 s) | 10 |
| Abbildung 2-5: | Verringerung der Schichtdickenerfassung zur Variation des Winkels α ... | 13 |
| Abbildung 2-6: | Elektronenstrahlsystem eines Rasterelektronenmikroskops | 15 |
| Abbildung 2-7: | Beispielhaftes EDX-Spektrum einer Fe90V10 Probe | 16 |
| Abbildung 2-8: | Stromdichte-Potential-Kurve von Metallen | 18 |
| Abbildung 2-9: | Modellhafte Darstellung der möglichen Reaktionen an einer passiven Elektrode. | 19 |
| Abbildung 2-10: | Aktivierungsenergie für die Ionenwanderung nach [Cab48]. Fall A Teilchenenergie ohne elektrisches Feld; Fall B Teilchenenergie mit elektrischem Feld..... | 21 |
| Abbildung 2-11: | Schematische Darstellung des Potentialverlauf durch die Passivschicht unter stationären und instationären Bedingungen nach [Vet54], Erläuterungen im Text. | 22 |
| Abbildung 2-12: | Theoretische Bereiche der Korrosion, Immunität und Passivität von Vanadium bei 25°C [Pou66]..... | 24 |
| Abbildung 2-13: | Potential-pH-Diagramm von Vanadium [Pou66]..... | 25 |
| Abbildung 2-14: | Potential-pH-Diagramm von Eisen [Pou66]..... | 27 |
| Abbildung 2-15: | Theoretische Bereiche der Korrosion, Immunität und Passivität von Chrom bei 25°C unter der Annahme von a) Chrom(III)-oxid und b) Chrom(III)-hydroxid [Pou66]..... | 29 |
| Abbildung 2-16: | Potential-pH-Diagramm von Chrom [Pou66] | 30 |
| Abbildung 2-17: | Kristallstruktur von V_2O_5 | 35 |
| Abbildung 2-18: | Kristallstruktur von VO_2 | 36 |
| Abbildung 2-19: | Kristallstruktur von V_2O_3 (Korund-Typ) nach [Roe95]. Gitterparameter: a = 495,17 pm, c = 1400,5 pm, c/a = 2,8283 [Bel78]..... | 36 |
| Abbildung 2-20: | Kristallstruktur von VO..... | 37 |
| Abbildung 2-21: | Phasendiagramm Fe-V [Mas90] | 45 |
| Abbildung 2-22: | Ternäres Phasendiagramm des Systems Eisen-Chrom-Vanadium bei 25°C und 1013 hPa nach [Vil95]..... | 46 |
| Abbildung 3-1: | Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Vanadium in 25000-facher Vergrößerung, | 48 |
| Abbildung 3-2: | Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fe90V10 in 25000-facher Vergrößerung, | 49 |

| | | |
|-----------------|--|----|
| Abbildung 3-3: | Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fe8V92 in 25000-facher Vergrößerung..... | 49 |
| Abbildung 3-4: | Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Fe75Cr15V10 in 25000-facher Vergrößerung..... | 50 |
| Abbildung 3-5: | Prinzipskizze einer Elektrochemiemesszelle (AE = Arbeitselektrode, GE = Gegenelektrode, BE = Bezugselektrode)..... | 52 |
| Abbildung 3-6: | Ersatzschaltbild für eine Metallelektrode (Elektrodenkapazität C, Übergangswiderstand R, Elektrolytwiderstand R_{EL})..... | 53 |
| Abbildung 3-7: | Schematischer Aufbau des verwendeten VG ESCA Lab 200X..... | 54 |
| Abbildung 3-8: | Aufbauskitze der elektrochemischen Präparationszelle des UHV-Spektrometers..... | 58 |
| Abbildung 3-9: | V $2p_{3/2}$ und O 1s Region von Vanadium nach 30 min sputtern..... | 59 |
| Abbildung 3-10: | Normierter Fe(0) XPS-Standard des Fe $2p_{3/2}$ Signals..... | 63 |
| Abbildung 3-11: | Normierte Fe(II) und Fe(III) XPS-Standard des Fe $2p_{3/2}$ Signals..... | 64 |
| Abbildung 3-12: | Beispielhafte Peakannpassung des Fe $2p_{3/2}$ Signals..... | 64 |
| Abbildung 3-13: | Normierte XPS-Standards des O 1s Signals..... | 65 |
| Abbildung 3-14: | Beispielhafte Peakannpassung des O 1s Signals (kein Wasser nachweisbar)..... | 65 |
| Abbildung 3-15: | Aus XPS-Messungen von Pulverproben der reinen Vanadiumoxide entwickelte V $2p$ Standards..... | 66 |
| Abbildung 3-16: | Beispielhafte Peakannpassung des V $2p_{3/2}$ Signals..... | 67 |
| Abbildung 3-17: | Normierte XPS-Standards des V $2p_{3/2}$ Signals..... | 68 |
| Abbildung 3-18: | Normierte XPS-Standards des Cr $2p_{3/2}$ Signals..... | 68 |
| Abbildung 3-19: | Beispielhafte Peakannpassung des Cr $2p_{3/2}$ Signals (kein Chrom(III)-hydroxid nachweisbar)..... | 69 |
| Abbildung 3-20: | Definition der Oxidschichtdicke aus Sputtertiefenprofilen. Die Phasengrenze Oxid/Metall wird durch den Abfall des Sauerstoffgehaltes unter 5,0 At.-% definiert. | 70 |
| Abbildung 4-1: | Stromdichte-Potential-Kurven von Vanadium in 0.1 M NaOH (pH 13.0), $dE/dt = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Argon gespülter Elektrolyt..... | 72 |
| Abbildung 4-2: | Stromdichte-Potential-Kurven von Vanadium in 0.1 M NaOH (pH 13.0), im Bereich vor der Auflösung, $dE/dt = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Argon gespülter Elektrolyt..... | 73 |
| Abbildung 4-3: | Modellvorschlag für die Oxidation jedes zweiten Vanadiumatoms und Koordinierung durch jeweils drei Hydroxid-Anionen. | 74 |
| Abbildung 4-4: | Stromdichte-Potential-Kurven von Vanadium in Boratpuffer (pH 9.3), $dE/dt = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Argon gespülter Elektrolyt..... | 75 |
| Abbildung 4-5: | Stromdichte-Potential-Kurven von Vanadium in Boratpuffer (pH 9.3), $dE/dt = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Argon gespülter Elektrolyt..... | 76 |
| Abbildung 4-6: | Stromdichte-Potential-Kurven von Vanadium in 0.5 M H_2SO_4 (pH 0.3), $dE/dt = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Argon gespülter Elektrolyt..... | 77 |
| Abbildung 4-7: | Stromdichte-Potential-Kurven von Vanadium in Phthalatpuffer (pH 5.5), $dE/dt = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Argon gespülter Elektrolyt..... | 77 |
| Abbildung 4-8: | Stromdichte-Potential-Kurven von Vanadium in Phthalatpuffer (pH 5.5), $dE/dt = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Argon gespülter Elektrolyt..... | 78 |

| | | |
|-----------------|---|-----|
| Abbildung 4-9: | Kationenbruch der Deckschicht auf Vanadium in 1.0 M NaOH in Abhängigkeit vom Passivierungspotential ($t_p = 300$ s)..... | 79 |
| Abbildung 4-10: | Aus den Intensitätsverhältnissen $I(V_{ox}) / I(V)$ ermittelte Schichtdicken in Abhängigkeit vom Potential für Vanadium in 1.0 M NaOH, $t = 300$ s... | 80 |
| Abbildung 4-11: | Winkelaufgelöste Intensitätsverhältnisse $V_2O_3 / V(0)$ von Vanadium, $E = -0,35$ V, $t = 300$ s, 1.0 M NaOH (pH 13.9)..... | 81 |
| Abbildung 4-12: | Winkelaufgelöste Intensitätsverhältnisse $V(OH)_3 / V(0)$ von Vanadium, $E = -0,35$ V, $t = 300$ s, 1.0 M NaOH (pH 13.9)..... | 81 |
| Abbildung 4-13: | Winkelaufgelöste Intensitätsverhältnisse $V_2O_3 / V(OH)_3$ von Vanadium, $E = -0,35$ V, $t = 300$ s, 1.0 M NaOH (pH 13.9)..... | 82 |
| Abbildung 4-14: | Modellbild der Deckschicht auf Vanadium in 1.0 M NaOH (pH 13.9) nach der Präparation für $t = 300$ s bei $E = -0,30$ V (SHE)..... | 83 |
| Abbildung 4-15: | Kationenbruch der Deckschicht auf Vanadium in Phthalatpuffer (pH 5.5) in Abhängigkeit vom Passivierungspotential ($t_p = 300$ s)..... | 83 |
| Abbildung 4-16: | Verlauf des Gehaltes von oxidierten (V_{ox}) und metallischen (V) Spezies in Abhängigkeit vom Potential in Phthalatpuffer (pH 5.5), $t_p = 300$ s..... | 84 |
| Abbildung 4-17: | Aus den Intensitätsverhältnissen $I(V_{ox}) / I(V)$ ermittelte Schichtdicken in Abhängigkeit vom Potential für Vanadium in Phthalatpuffer (pH 5.5), $t = 300$ s..... | 85 |
| Abbildung 4-18: | Stromdichte-Potential-Kurven von Eisen in 1.0 M NaOH (pH 13.9)..... | 86 |
| Abbildung 4-19: | Durch Integration der Peaks FA II und FC I ermittelte Oxidations- und Reduktionsladung für das Fe(II) / Fe(III) Redox-Gleichgewicht in Abhängigkeit der Zyklenzahl..... | 87 |
| Abbildung 4-20: | Stromdichte-Potential-Kurven von Eisen in Boratpuffer (pH 9.3)..... | 89 |
| Abbildung 4-21: | Stationäre Strom-Spannungskurve von Eisen in 0,5 M H_2SO_4 (pH 0.3) nach [Vet90]..... | 90 |
| Abbildung 4-22: | Stromdichte-Potential-Kurven von Eisen in Phthalatpuffer (pH 5.5), $dE/dt = 20$ mV \cdot s ⁻¹ | 91 |
| Abbildung 5-1: | Vergleich der Stromdichte-Potential-Kurven von Fe8V92 und Vanadium in 1.0 M NaOH (pH 13.9)..... | 92 |
| Abbildung 5-2: | Stromdichte-Potential-Kurven von Fe90V10 in 1.0 M NaOH, Potentialvorschub $dE/dt = 20$ mV/s, Ar gespülter Elektrolyt..... | 93 |
| Abbildung 5-3: | Strom-Zeit-Diagramm von Fe90V10 in 1.0 M NaOH, Ausgangspotential $E = -0,96$ V (SHE), Sprung auf E_p | 94 |
| Abbildung 5-4: | Aus Abbildung 5-3 durch Integration ermittelte Ladungen für Fe90V10 in 1.0 M NaOH (pH 13.9)..... | 95 |
| Abbildung 5-5: | Stromdichte-Potential-Kurven von Fe90V10 in Boratpuffer (pH 9.3), Potentialvorschub $dE/dt = 20$ mV \cdot s ⁻¹ , Ar gespülter Elektrolyt..... | 96 |
| Abbildung 5-6: | Vergleich der Stromdichte-Potential-Kurven von Fe8V92 und Vanadium in Boratpuffer (pH 9.3)..... | 97 |
| Abbildung 5-7: | Vergleich der Stromdichte-Potential-Kurven von Eisen und Vanadium in Phthalatpuffer (pH 5.5)..... | 98 |
| Abbildung 5-8: | Stromdichte-Potential-Kurven von Fe90V10 in Phthalatpuffer (pH 5.5), Potentialvorschub $dE/dt = 20$ mV \cdot s ⁻¹ , Ar gespülter Elektrolyt..... | 99 |
| Abbildung 5-9: | Vergleich der Stromdichte-Potential-Kurven Vanadium und Fe8V92 in 0,5 M H_2SO_4 (pH 0.3)..... | 100 |

| | | |
|------------------|--|-----|
| Abbildung 5-10: | Stromdichte-Potential-Kurven von Fe90V10 in 0,5 M H ₂ SO ₄ (pH 0,3), Potentialvorschub $dE/dt = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Ar gespülter Elektrolyt. | 100 |
| Abbildung 5-11: | Strom-Zeit-Diagramm von Fe90V10 in 0.5 M H ₂ SO ₄ , Sprung auf E _s | 102 |
| Abbildung 5-12 | Aus Abbildung 5-11 durch Integration ermittelte Ladungen für Fe90V10 in 0.5 M H ₂ SO ₄ (pH 0.3)..... | 103 |
| Abbildung 5-13: | Entwicklung der Fe 2p _{3/2} XP-Spektren von Fe90V10-Passivschichten mit steigendem Passivierungspotential (t _p = 300s) a) 600 s gesputtert, b) E = -0,40 V, c) E = -0,60 V, d) E = 0,0 V, e) E = +0,40 V | 104 |
| Abbildung 5-14: | Quantitative Zusammensetzung der Passivschichten auf Fe90V10 in 1.0 M NaOH in Abhängigkeit vom Passivierungspotential (t _p = 300 s): a) Kationenbruch; b) Anionenbruch..... | 105 |
| Abbildung 5-15 : | Änderung der Zusammensetzung der Vanadiumkationen in der Passivschicht auf Fe90V10 in 1.0 M NaOH in Abhängigkeit vom Passivierungspotential (t _p = 300 s)..... | 107 |
| Abbildung 5-16: | Winkelaufgelöste Intensitätsverhältnisse Fe(II) / Fe(0) und Fe(III) / Fe(0) von Fe90V10, E = +0,40 V, t = 300 s, 1.0 M NaOH (ph 13.9)..... | 108 |
| Abbildung 5-17: | Winkelaufgelöste XPS-Intensitätsverhältnisse Fe(II)/Fe(III) von Fe90V10 in 1.0 M NaOH, t = 300 s, a) E = +0,40 V, b) E = -0,60 V | 109 |
| Abbildung 5-18: | Winkelaufgelöste XPS-Intensitätsverhältnisse OH/O ²⁻ von Fe90V10 in 1.0 M NaOH, t = 300 s, a) E = +0,40 V, b) E = -0,60 V | 110 |
| Abbildung 5-19: | Winkelaufgelöste XPS-Intensitätsverhältnisse Fe _{ox} / V _{ox} von Fe90V10 in 1.0 M NaOH, t = 300 s [Fe _{ox} = Fe(II) + Fe(III); V _{ox} = V ₂ O ₃ + V(OH) ₃], a) E = +0,40 V, b) E = -0,60 V..... | 111 |
| Abbildung 5-20: | XPS Sputtertiefenprofile von Fe90V10 zur Schichtdickenbestimmung, passiviert in 1.0 M NaOH, t = 300 s, a) E = +0,40 V, b) E = -0,50 V..... | 111 |
| Abbildung 5-21: | Aus Sputtertiefenprofilen ermittelte Schichtdicken in Abhängigkeit vom Potential für Fe90V10 in 1.0 M NaOH, t = 300 s..... | 112 |
| Abbildung 5-22: | Aus den Intensitätsverhältnissen I(Fe _{ox}) / I(Fe) ermittelte Schichtdicken in Abhängigkeit vom Potential für Fe90V10 in 1.0 M NaOH, t = 300 s..... | 113 |
| Abbildung 5-23: | Potentialabhängigkeit der partiellen Schichtdicke der äußeren Fe(II) und inneren Fe(III) Deckschicht. | 115 |
| Abbildung 5-24: | Atombruch als Funktion der Sputtertiefe. Fe90V10 passiviert in 1.0 M NaOH, t = 300 s, a) E = -0,50 V (SHE), b) E = +0,40 V (SHE) | 116 |
| Abbildung 5-25: | Kationenbruch als Funktion der Sputtertiefe. Fe90V10 passiviert in 1.0 M NaOH, t = 300 s, a) E = -0,50 V (SHE), b) E = +0,40 V (SHE)..... | 117 |
| Abbildung 5-26: | Anionenbruch als Funktion der Sputtertiefe. Fe90V10 passiviert in 1.0 M NaOH, t = 300 s, a) E = -0,50 V (SHE), b) E = +0,40 V (SHE)..... | 118 |
| Abbildung 5-27: | Modellbild der Deckschicht auf Fe90V10 in 1.0 M NaOH (pH 13.9) nach der Präparation für t = 300 s bei hohen und tiefen Potentialen. | 120 |
| Abbildung 5-28: | Kationenbruch als Funktion der Passivierungszeit. Fe90V10 passiviert in 1.0 M NaOH, E = +0,40 V (SHE)..... | 121 |
| Abbildung 5-29: | Atombruch als Funktion der Sputtertiefe. Fe90V10 passiviert in 1.0 M NaOH, E = +0,40 V (SHE), a) t = 3s , b) t = 3000 s | 122 |
| Abbildung 5-30: | Kationenbruch als Funktion der Sputtertiefe. Fe90V10 passiviert in 1.0 M NaOH, E = +0,40 V (SHE), a) t = 3 s, b) t = 3000 s..... | 123 |
| Abbildung 5-31: | Anionenbruch als Funktion der Sputtertiefe. Fe90V10 passiviert in 1.0 M NaOH, E = +0,40 V (SHE), a) t = 3 s, b) t = 3000 s..... | 124 |

| | | |
|-----------------|--|-----|
| Abbildung 5-32: | Zeitabhängigkeit der Schichtdicke von Fe90V10 in 1.0 M NaOH (pH 13.9) bei $E = +0,40 \text{ V (SHE)}$ | 125 |
| Abbildung 5-33: | Quantitative Zusammensetzung der Passivschicht auf Fe90V10 in Phthalatpuffer (pH 5.5) in Abhängigkeit vom Passivierungspotential ($t = 300 \text{ s}$): a) Kationenbruch; b) Anionenbruch | 127 |
| Abbildung 5-34: | Änderung der Zusammensetzung der Eisenkationen in der Passivschicht auf Fe90V10 in Phthalatpuffer (pH 5.5) in Abhängigkeit vom Passivierungspotential ($t = 300 \text{ s}$)..... | 128 |
| Abbildung 5-35: | Quantitative Zusammensetzung der Passivschicht auf Fe90V10 in Phthalatpuffer (pH 5.5) in Abhängigkeit vom Passivierungspotential ($t = 300 \text{ s}$), summierte Kationen. | 129 |
| Abbildung 5-36: | Winkelaufgelöste XPS-Intensitätsverhältnisse Fe(II)/Fe(III) von Fe90V10 in Phthalatpuffer (pH 5.5), $E = +0,60 \text{ V}$, $t = 300 \text{ s}$ | 130 |
| Abbildung 5-37: | Winkelaufgelöste XPS-Intensitätsverhältnisse $\text{OH}^-/\text{O}^{2-}$ von Fe90V10 in Phthalatpuffer (pH 5.5), $E = +0,60 \text{ V}$, $t = 300 \text{ s}$ | 131 |
| Abbildung 5-38: | Winkelaufgelöste XPS-Intensitätsverhältnisse $\text{Fe}_{\text{ox}}/\text{V}_{\text{ox}}$ von Fe90V10 in Phthalatpuffer (pH 5.5), $E = +0,60 \text{ V}$, $t = 300 \text{ s}$ [$\text{Fe}_{\text{ox}} = \text{Fe(II)} + \text{Fe(III)}$; $\text{V}_{\text{ox}} = \text{V}_2\text{O}_3 + \text{V(OH)}_3$]..... | 131 |
| Abbildung 5-39: | XPS Sputtertiefenprofile von Fe90V10 zur Schichtdickenbestimmung, passiviert in Phthalatpuffer (pH 5.5) für $t = 300 \text{ s}$, a) $E = +0,10 \text{ V (SHE)}$, b) $E = +1,40 \text{ V (SHE)}$ | 132 |
| Abbildung 5-40: | Aus Sputtertiefenprofilen ermittelte Schichtdicken in Abhängigkeit vom Potential für Fe90V10 in Phthalatpuffer (pH 5.5), $t = 300 \text{ s}$ | 133 |
| Abbildung 5-41: | Atombruch als Funktion der Sputtertiefe. Fe90V10 passiviert in Phthalatpuffer (pH 5.5), $t = 300 \text{ s}$, a) $E = +0,10 \text{ V}$, b) $E = +1,40 \text{ V}$ | 135 |
| Abbildung 5-42: | Kationenbruch als Funktion der Sputtertiefe. Fe90V10 passiviert in Phthalatpuffer (pH 5.5), $t = 300 \text{ s}$, a) $E = +0,10 \text{ V}$, b) $E = +1,40 \text{ V}$ | 136 |
| Abbildung 5-43: | Anionenbruch als Funktion der Sputtertiefe. Fe90V10 passiviert in Phthalatpuffer (pH 5.5), $t = 300 \text{ s}$, a) $E = +0,10 \text{ V}$, b) $E = +1,40 \text{ V}$ | 137 |
| Abbildung 5-44: | Modellbild der Deckschicht auf Fe90V10 in Phthalatpuffer (pH 5.5) nach der Präparation für $t = 300 \text{ s}$ bei tiefen Potentialen ($E = +0,10 \text{ V}$)..... | 138 |
| Abbildung 5-45: | Modellbild der Deckschicht auf Fe90V10 in Phthalatpuffer (pH 5.5) nach der Präparation für $t = 300 \text{ s}$ bei hohen Potentialen ($E = +1,40 \text{ V}$)..... | 139 |
| Abbildung 6-1: | Stromdichte-Potential-Kurven von Fe75Cr15V10 in 1.0 M NaOH (pH 13.9), Potentialvorschub $dE/dt = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Ar gespülter Elektrolyt. | 140 |
| Abbildung 6-2: | Vergleich der Stromdichte-Potential-Kurven Fe75Cr15V10 und Fe85Cr15 in 1,0 M NaOH (pH 13.9)..... | 141 |
| Abbildung 6-3: | Quantitative Zusammensetzung (Kationenbruch) der Passivschicht auf Fe75Cr15V10 1.0 M NaOH (pH 13.9) in Abhängigkeit vom Passivierungspotential ($t = 300 \text{ s}$)..... | 142 |
| Abbildung 6-4: | Änderung der Zusammensetzung der Eisenkationen in der Passivschicht auf Fe75Cr15V10 in 1.0 M NaOH in Abhängigkeit vom Passivierungspotential ($t = 300 \text{ s}$)..... | 144 |
| Abbildung 6-5: | XPS Sputtertiefenprofile von Fe75Cr15V10 zur Schichtdickenbestimmung, passiviert in 1.0 M NaOH (pH 13.9) für $t = 300 \text{ s}$, a) $E = 0,00 \text{ V (SHE)}$, b) $E = +0,80 \text{ V (SHE)}$ | 145 |

| | | |
|-----------------|---|-----|
| Abbildung 6-6: | Intensität des O 1s XPS-Signals als Funktion der Sputtertiefe und der Bindungsenergie. Fe75Cr15V10, $E = +0,80$ V (SHE), $t = 300$ s. | 146 |
| Abbildung 6-7: | Aus Sputtertiefenprofilen ermittelte Schichtdicken in Abhängigkeit vom Potential für Fe75Cr15V10 in 1.0 M NaOH (pH 13.9), $t = 300$ s. | 147 |
| Abbildung 6-8: | Atombruch als Funktion der Sputtertiefe. Fe75Cr15V10 passiviert in 1.0 M NaOH (pH 13.9), $t = 300$ s, a) $E = -0,65$ V, b) $E = 0,00$ V, c) $E = +0,80$ V. | 148 |
| Abbildung 6-9: | Kationen- (a) und Anionenbruch (b) als Funktion der Sputtertiefe von Fe75Cr15V10 passiviert bei $E = -0,65$ V (SHE) für $t = 300$ s in 1.0 M NaOH (pH 13.9). | 149 |
| Abbildung 6-10: | Kationen- (a) und Anionenbruch (b) als Funktion der Sputtertiefe von Fe75Cr15V10 passiviert bei $E = 0,00$ V (SHE) für $t = 300$ s in 1.0 M NaOH (pH 13.9). | 151 |
| Abbildung 6-11: | Kationen- (a) und Anionenbruch (b) als Funktion der Sputtertiefe von Fe75Cr15V10 passiviert bei $E = +0,80$ V (SHE) für $t = 300$ s in 1.0 M NaOH (pH 13.9). | 152 |
| Abbildung 6-12: | Intensität des Fe 2p3 XPS-Signals als Funktion der Sputtertiefe und der Bindungsenergie. Fe75Cr15V10, $E = +0,80$ V (SHE), $t = 300$ s. | 153 |
| Abbildung 6-13: | Intensität des V 2p3 XPS-Signals als Funktion der Sputtertiefe und der Bindungsenergie. Fe75Cr15V10, $E = +0,80$ V (SHE), $t = 300$ s. | 154 |
| Abbildung 6-14: | Intensität des Cr 2p3 XPS-Signals als Funktion der Sputtertiefe und der Bindungsenergie. Fe75Cr15V10, $E = +0,80$ V (SHE), $t = 300$ s. | 155 |
| Abbildung 6-15: | Modellvorschlag der Deckschicht auf Fe75Cr15V10 in 1.0 M NaOH (pH 13.9) nach der Präparation für $t = 300$ s bei $E = +0,80$ V. | 155 |

9.2 Tabellenverzeichnis

| | | |
|---------------|--|----|
| Tabelle 2-1: | Empirische Faktoren zur Berechnung der mittleren freien Weglänge [SEA79]. | 8 |
| Tabelle 2-2: | Mittlere freie Weglängen der Photoelektronen berechnet nach Gleichung 2-4. | 8 |
| Tabelle 2-3: | Elektrochemische Daten für das System V / wässriger Elektrolyt [Pou66]. | 26 |
| Tabelle 2-4: | Elektrochemische Daten für das System Fe / wässriger Elektrolyt [Pou66]. | 28 |
| Tabelle 2-5: | Passivierungspotentiale des Eisens. | 28 |
| Tabelle 2-6: | Elektrochemische Daten für das System Cr / wässriger Elektrolyt [Pou66]. | 30 |
| Tabelle 2-7: | Wichtige Isotope des Vanadiums. | 32 |
| Tabelle 2-8: | Allgemeine chemische und physikalische Eigenschaften des Vanadiums. | 32 |
| Tabelle 2-9: | Wichtige Isotope des Eisens [Lex00]. | 38 |
| Tabelle 2-10: | Allgemeine, chemische und physikalische Eigenschaften des Eisens. | 39 |
| Tabelle 3-1: | Verwendete Probenmaterialien. | 47 |
| Tabelle 3-2: | Mit EDX bestimmte Zusammensetzung der verwendeten binären und ternären Legierungen. | 47 |
| Tabelle 3-3: | Zusammenstellung der Poliermittel. | 51 |

| | | |
|---------------------|--|------------|
| <i>Tabelle 3-4:</i> | <i>Verwendete Bezugselektroden.....</i> | <i>52</i> |
| <i>Tabelle 3-5:</i> | <i>XPS Messparameter.....</i> | <i>59</i> |
| <i>Tabelle 3-6:</i> | <i>Photoionisationsquerschnitte nach Scofield [SCO76]</i> | <i>60</i> |
| <i>Tabelle 3-7:</i> | <i>Peakparameter der verwendeten Standards</i> | <i>61</i> |
| <i>Tabelle 3-8:</i> | <i>Satellitensignale bezogen auf Mg $K_{\alpha,2}$.....</i> | <i>63</i> |
| <i>Tabelle 4-1:</i> | <i>Verwendete Konstanten zur Schichtdickenberechnung unter der Annahme einer homogenen V_2O_3 Schicht</i> | <i>80</i> |
| <i>Tabelle 5-1:</i> | <i>Aus Ladungsmengen ermittelten Schichtdicken auf Fe90V10 in 1.0 M NaOH</i> | <i>95</i> |
| <i>Tabelle 5-2:</i> | <i>Aus XPS Sputtertiefenprofilen ermittelte Schichtdicken auf Fe90V10 in 1.0 M NaOH.....</i> | <i>96</i> |
| <i>Tabelle 5-3:</i> | <i>Verwendete Konstanten zur Schichtdickenberechnung.....</i> | <i>114</i> |