

Ermittlung der Texturabhängigkeit elektrochemischer Eigenschaften von Eisen mit orts aufgelösten Methoden

Inaugural-Dissertation

zur

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

vorgelegt von

Andreas Schreiber

aus Meerbusch

Düsseldorf 2005

Aus dem Institut für Physikalische Chemie 2
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

1. Berichterstatter:	Priv.- Doz. Dr. M.M. Lohrengel
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. C. A. M. Seidel
Tag der mündlichen Prüfung:	06.04.2006

Diese Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie 2 der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Anleitung von Priv.- Dozent Dr. M.M. Lohrengel angefertigt. Sie entstand u. a. im Rahmen des EU-Forschungsvorhabens „EC Growth G1RD-CT2000-00421“.

Ich danke

Herrn Priv.- Dozent Dr. M.M. Lohrengel für die Betreuung der Arbeit und die zahlreichen, fruchtbaren Diskussionen,

Herrn Prof. Dr. J.W. Schultze für die Aufnahme in den Arbeitskreis und die Möglichkeit, meine Ergebnisse auf nationalen und internationalen Tagungen präsentieren zu können,

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

Herrn M. Schramm für seine ständige Bereitschaft, mir bei messtechnischen Problemen Hilfestellung zu leisten sowie für seine zahlreichen Anregungen,

Herrn Dr. C. Rosenkranz und Herrn R. Janissen für deren Unterstützung bei den AFM-Messungen,

sowie allen anderen noch nicht genannten Kolleginnen und Kollegen des Instituts für das angenehme Arbeitsklima.

Ganz besonders bedanke ich mich auch bei den Herren Dr. M. Tampier und Dr. S. Jörgens aus der Anorganischen Strukturchemie für deren Hilfe bei kristallographischen Fragestellungen sowie bei meiner Freundin Anja.

Teile dieser Arbeit wurden vorab veröffentlicht:

in **Vorträgen**

A. Schreiber, J.W. Schultze:

„Ionen- und Elektronentransfer-Reaktionen an Körnern und Korngrenzen von Fe“
Bunsentagung 2004, Dresden 22.05.2004

A. Schreiber, F. Karman, C. Rosenkranz, J.W. Schultze:

“Grain dependent electrochemical processes on pure iron and the influence of grain boundaries”

55th Annual Meeting of ISE, Thessaloniki, Griechenland 20.09.2004

A. Schreiber, M.M. Lohrengel, C. Rosenkranz:

„Einfluss der kristallographischen Orientierung auf die anodische Auflösung von Metall“

Informationsforum „ECM-Bearbeitung“, Freiburg 19.04.2005

in **Publikationen**

A. Schreiber, B. Davepon, J.W. Schultze, O. Voigt in:

Elektrochemie und Materialforschung GDCh-Monographie 29 (2003) 162

„Körner und Korngrenzen: Electron Back Scattering Diffraction zur Aufklärung der Kornabhängigkeit elektrochemischer Prozesse“

J.W. Schultze, B. Davepon, F. Karman, C. Rosenkranz, A. Schreiber, O. Voigt:

„Corrosion and passivation in nanoscopic and microscopic dimensions: the influence of grains and grain boundaries“

Corrosion Engineering Science and Technology 39 (2004) 45-52

in **Posterbeiträgen**

A. Schreiber, J.W. Schultze:

„Grain dependent electrochemical processes on pure iron and the influence of grain boundaries“

The 4th International Symposium on EMT, Tokyo, Japan 29.09-01.10.2004

in **Projektberichten**

Report on extension period 2004: GROWTH Project GRD1-2000-25269 “Super Precision Electro-Chemical machining Technology including Recycling of Usable Materials”

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung und Aufgabenstellung.....	7
2. Grundlagen.....	10
2.1 Physikalische und elektrochemische Eigenschaften des Eisens und seiner Oxide.....	10
2.1.1 Makroskopische Behandlung.....	10
2.1.2 Betrachtung der Orientierungsabhängigkeit.....	16
2.2 Kristallographie - EBSD zur Bestimmung der Kornorientierung.....	18
2.3 Weitere orts aufgelöste Untersuchungsmethoden.....	24
2.3.1 Mikroellipsometrie.....	24
2.3.2 AFM.....	26
2.4 Das chemische und elektrochemische Polieren und Ätzen.....	29
3. Experimenteller Teil.....	32
3.1 Proben und Probenpräparation.....	32
3.2 Experimentelle Bestimmung der akkumulierten plastischen Mikroverformung durch Photogrammetrie.....	34
3.3 Elektrolyte.....	35
3.4 Arbeitssicherheit und Entsorgung.....	35
3.5 Apparativer Aufbau der Messsysteme.....	38
3.5.1 EBSD.....	38
3.5.2 Kapillarmikrozelle.....	39
3.5.3 Mikroellipsometer.....	41
3.5.4 AFM.....	42
3.5.5 Elektrochemie.....	43
4. Ergebnisse.....	44
4.1 AFM-Untersuchungen von chemisch und elektrochemisch poliertem Eisen.....	44
4.1.1 Einleitung.....	44
4.1.2 Topographie der Korngrenzen.....	45
4.1.3 Rauigkeit auf verschiedenen Körnern.....	51
4.1.4 Vergleich von 2 Eisensorten unterschiedlicher Reinheit.....	52
4.1.5 Modellvorstellung.....	56
4.1.6 Anwendung: Electrochemical Machining von Armco Eisen.....	58

4.2 Mikroellipsometrische Analyse der Oxidschichtschichtdicke auf Eisen.....	61
4.2.1 Einleitung.....	61
4.2.2 Messungen im Acetatpuffer pH 6.0.....	65
4.2.3 Messungen im Boratpuffer pH 8.4.....	67
4.3 Bestimmung der Kornabhängigkeit elektrochemischer Reaktionen.....	69
4.3.1 Einleitung	69
4.3.2 Messungen im Acetatpuffer pH 6.0.....	69
4.3.3 Messungen im Boratpuffer pH 8.4.....	80
4.3.4 Messungen in Natriumnitratlösung 250 g/l.....	87
4.3.5 Messungen in Schwefelsäure 0.5 m.....	97
4.4 Einfluss der Verformung auf die Elektrochemie eines Fe-Einkristalls (110).....	102
4.4.1 Einleitung.....	102
4.4.2 Verformungsexperiment und Oberflächenzustand des Fe (110)-Kristalls.....	102
4.4.3 Stromspannungskurven im Acetatpuffer pH 6.0 auf verschieden stark verformten Bereichen.....	105
4.4.4 Stromspannungskurven bei verschiedenen Vorschüben.....	109
5. Diskussion der Ergebnisse.....	114
6. Zusammenfassung.....	120
7. Anhang.....	121
7.1 Literaturverzeichnis.....	121
7.2 Verwendete Abkürzungen und Symbole.....	127

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Reaktivität von Körnern und Korngrenzen polykristalliner Metalle bildet ein zentrales Thema der Katalyse, Oberflächentechnik und Korrosion. Die kristallographische Orientierung der Körner kann dabei über die Oberflächenkonzentration der Metallatome und die Elektronendichte die Reaktionen direkt oder über die Struktur von Deckschichten beeinflussen. Für die technische Nutzung polykristalliner Substrate ist daher die Charakterisierung und Klassifizierung der Substrate verschiedener Hersteller wichtig.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Analyse der Kornabhängigkeit elektrochemischer Eigenschaften von Eisen. Frühere Untersuchungen kristallorientierungsabhängiger Effekte waren zumeist entweder auf Fe-Einkristalle beschränkt oder es wurden Ätztechniken angewandt, um bei polykristallinen Eisenproben die Orientierung einiger ausgesuchter Kristallflächen zu ermitteln. Dabei konnten allerdings nur wenige verschiedene Kristallorientierungen untersucht werden, was in der Natur der verwandten Methoden lag.

Da es in einem gegebenen Kristallsystem beliebig viele verschiedene Orientierungen gibt, die durch einen Satz von 3 Eulerwinkeln beschrieben werden, besteht ein großes Interesse daran, auch die kontinuierliche Abhängigkeit der elektrochemischen Parameter von den Eulerwinkeln zu untersuchen. Auf diese Weise gelangt man zu Diagrammen, in denen auf der y-Achse die gesuchte elektrochemische Größe und auf der x-Achse die Orientierung (ausgedrückt durch einen der Eulerwinkel) aufgetragen ist. Um zu solchen Korrelationen zu gelangen, wird zunächst die Orientierung der polykristallinen Proben mittels der EBSD-Methode (Electron BackScattered Diffraction) bestimmt. Im Anschluss daran bedient man sich weiterer orts aufgelöster Methoden, um die einzelnen Körner und Korngrenzen oberflächenanalytisch bzw. elektrochemisch zu untersuchen. Die Arbeiten am Titan [1-5] und an den Ventilmetallen Zr, Hf, Ta und Nb [6, 7] machten bereits von der Kombination des EBSD mit mikroelektrochemischen Methoden Gebrauch. Auch vom Zn gibt es vergleichbare Untersuchungen [8]. Dabei konnten u. a. die Oxidbildungspotentiale und Schichtbildungsfaktoren kornabhängig untersucht werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden Proben von reinem Grobkorneisen sowie

Fe-Einkristalle untersucht. Zunächst soll mittels AFM analysiert werden, welchen Einfluss unterschiedliche Probenvorbehandlungen (chemisches Polieren resp. Elektropolieren) auf die Topographie der Körner und Korngrenzen beim polykristallinen Eisen haben. Orientierungsunterschiede benachbarter Kristallite sollen bei dieser Betrachtung berücksichtigt werden.

Zur Ermittlung der Kornabhängigkeit von Oxidbildung und Korrosion werden sowohl mikroellipsometrische Untersuchungen durchgeführt als auch elektrochemische Messungen auf einzelnen Körnern des Grobkorneisens mit Hilfe einer Kapillarzelle. Bevor die orts aufgelösten Methoden angewandt werden, soll die Orientierung der Kristallite des ausgewählten Probenbereiches mit der EBSD-Methode bestimmt werden. Der Einfluss verschiedener Elektrolytzusammensetzungen auf die erhaltenen Oxidschichtdicken sowie die Korrosionsbeständigkeit unterschiedlich orientierter Kristallflächen soll betrachtet werden. Es werden dabei Lösungen in einem pH-Bereich von 1.4 bis 8.4 verwandt.

Um die Texturabhängigkeit des elektrochemischen Verhaltens zu bestimmen, werden nicht nur verschiedene Kornorientierungen des polykristallinen Eisens untersucht, sondern auch der Einfluss der mechanischen Verformung eines definierten Fe-Einkristalls. Dazu wird ein Fe (110)-Kristall kaltverformt und im Anschluss daran werden auf den verschieden stark verformten Bereichen mit der Kapillarmikrozelle Messungen im Acetatpuffer pH 6.0 durchgeführt.

Bei der späteren Betrachtung der Ergebnisse müssen auch noch folgende Aspekte berücksichtigt werden: Wenn die Auflösungsrate eines Festkörpers hoch ist, dann wird der Prozess durch die Geschwindigkeiten der chemischen und thermischen Diffusion in der Lösung kontrolliert. Wenn die Auflösungsgeschwindigkeit kleiner wird, dann spielen Fehlstellen des Festkörpers eine zunehmende Rolle bei der Auflösung, bis sie schließlich den Prozess vollständig dominieren. Metallographische Faktoren sind also nicht wichtig, wenn die Korrosionsreaktionen durch Diffusion der Reaktanten aus der Umgebung kontrolliert werden.

Ein Beispiel hierfür ist z.B. die Korrosion von Stahl in Meerwasser. Diese wird laut [9] durch die Diffusion von Sauerstoff zur Metalloberfläche kontrolliert, wo sie die kathodischen Bereiche depolarisiert. Die Korrosionsrate für die Sauerstoffkorrosion ist die Gleiche, egal ob der Stahl kaltgewalzt oder gegläht ist, ob hitzebehandelt, um Martensit zu formen oder grobkörnig-perlitisch, ob Einkristall oder Polykristall. Nur die Menge an Sauerstoff, welche die Oberfläche erreicht, bestimmt, wie schnell die Reaktion fortschreitet. Zusammensetzung und Struktur sind hingegen am Wichtigsten, wenn die kontrollierenden Reaktionen an der Metalloberfläche stattfinden. Ein Beispiel hierfür ist die Auflösung von Eisen oder Stahl in Säuren (Säurekorrosion).

Die meisten Autoren sind der Meinung, dass für die Geschwindigkeit der Säurekorrosion von Eisen die Geschwindigkeit der kathodischen Wasserstoffentwicklung von ausschlaggebender Bedeutung ist. Der Zustand der Oberfläche sei deshalb für die Kinetik des gesamten Korrosionsprozesses von sehr großer Bedeutung [10]. Nach dieser Literaturstelle wird die Korrosionsgeschwindigkeit im Aktivbereich im Wesentlichen durch die Aktivierungsüberspannung bestimmt. Nur bei hohen Strömen („aktiver Buckel“) würden Transportvorgänge (Konzentrationsüberspannung) mitbestimmend. Entsprechend nehme dort die selektive Korrosion der Martensitphase wieder ab.

2. Grundlagen

2.1 Physikalische und elektrochemische Eigenschaften des Eisens und seiner Oxide

2.1.1 Makroskopische Behandlung

Eisen, chemisches Symbol Fe, Ordnungszahl 26, gehört zu der Gruppe der Übergangsmetalle im Periodensystem der Elemente (Gruppe VIIIB, 4. Periode). Die Elektronenkonfiguration lautet $[\text{Ar}]3d^64s^2$. Die bei Raumtemperatur stabile Modifikation des reinen Eisens ist der Ferrit (α -Eisen). Das Kristallgitter ist kubisch-raumzentriert. Zwischen 911°C und 1392°C liegt das Metall in einer kubisch-dichtesten Packung vor und wird als Austenit oder γ -Fe bezeichnet. Oberhalb von 1392°C nimmt Eisen wieder eine kubisch-raumzentrierte Struktur an (δ -Ferrit), bevor bei 1539°C der Schmelzvorgang einsetzt. Technisch ist es vor allem zur Herstellung von Stahl bedeutsam. Stähle sind feste Lösungen oder Mischungen von Eisen mit anderen Metallen und Nichtmetallen (insbesondere Kohlenstoff). Einen Überblick über die physikalischen Eigenschaften des Elements gibt Tabelle 2.1

Tabelle 2.1.: Physikalische Eigenschaften von Eisen

Atommasse	55,845	Siedepunkt	2750° C
Atomradius (berechnet)	140 (156) pm	Molares Volumen	$7,09 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
Oxidationszustände (Oxide)	2, 3, 4, 6 (amphoter)	Verdampfungswärme	349,6 kJ/mol
Normalpotential	$-0,447 (\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe})$	Schmelzwärme	13,8 kJ/mol
Elektronegativität	1,83 (Pauling-Skala)	Spezifische Wärmekapazität	440 J/(kg · K)
Austrittsarbeit	4,31 – 4,5 eV	Elektrische Leitfähigkeit	$9,93 \cdot 10^6 \text{ S/m}$
Kristallstruktur	bcc	Wärmeleitfähigkeit	80,2 W/(m · K)
Dichte (Mohshärte)	7874 kg/m ³ (4,0)	1. Ionisierungsenergie	762,5 kJ/mol
Magnetismus	ferromagnetisch	2. Ionisierungsenergie	1561,9 kJ/mol
Schmelzpunkt	1539° C	3. Ionisierungsenergie	2957 kJ/mol

Zu den bekanntesten Eisenoxiden gehören $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 und FeO . Weiterhin existiert eine große Anzahl von Oxid-Hydroxiden des Eisens, die sich vor allem in ihrem Wassergehalt unterscheiden. Auf diese wird hier nicht näher eingegangen. Die vier wichtigsten Eisenoxide und ihre Eigenschaften können der Tabelle 2.2 entnommen werden.

Tabelle 2.2.: Physikalische und strukturelle Eigenschaften der bekanntesten Eisenoxide

	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	FeO
Dichte / g cm^{-3}	5.21	5.24	5.18	5.7
Rel. Dielektrizitätszahl D	12	10	176	31.4
Brechungsindex n (λ = 632.8 nm)	2.16	2.2	2.59	2.24
Absorptionskoeffizient k (λ = 632.8 nm)	0.2	0.2	3.38	0.3
Struktur	Defekte Korundstruktur; je nach Dotierung n- oder p-leitend	Defekte Spinellstruktur; n-halbleitend	Inverse Spinellstruktur; metallisch leitend	NaCl- Struktur; nichtleitend
Bezeichnung/Farbe	Hämatit, rotbraun	braun	Magnetit, schwarz	schwarz

Der thermodynamische Stabilitätsbereich der Eisenoxide in wässrigem Medium kann durch ein Pourbaix-Diagramm dargestellt werden (Abb. 2.1). Die hier dargestellten Untersuchungen zur Oxidbildung wurden sowohl in Acetatpuffer pH 6.0 als auch in Boratpuffer pH 8.4 durchgeführt. Senkrecht zur pH-Skala wurden hierzu die Lote gefällt, um die aus thermodynamischer Sicht wahrscheinlichsten Eisenoxide bei den entsprechenden Potentialwerten aufzuzeigen. Die Stabilitätsgrenzen von Eisen und seinen Oxiden bzw. Hydroxiden ergeben sich zu (in Klammern die berechneten Daten für die verwendeten Elektrolyte Acetatpuffer pH 6.0 und Boratpuffer pH 8.4 bei 25° C):

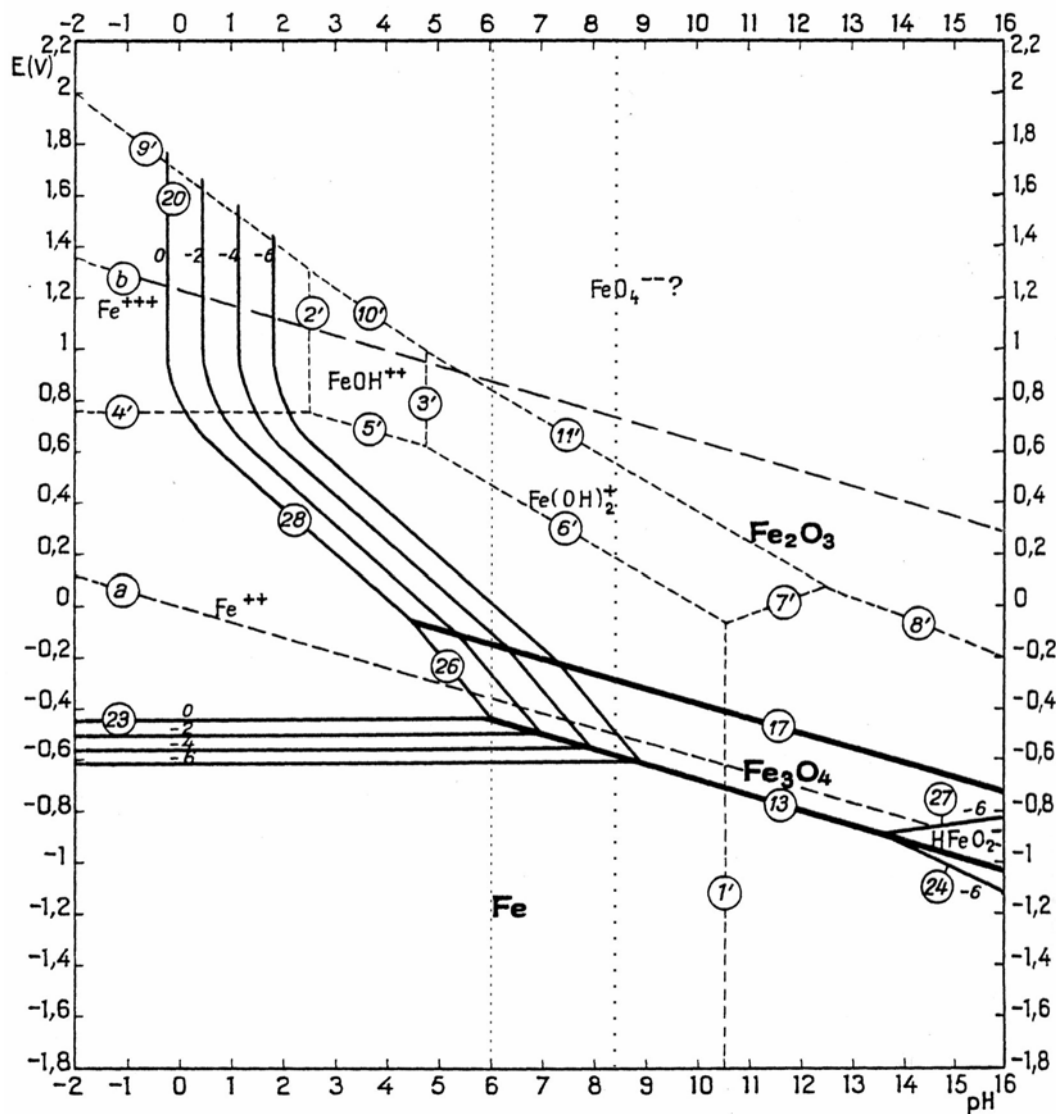
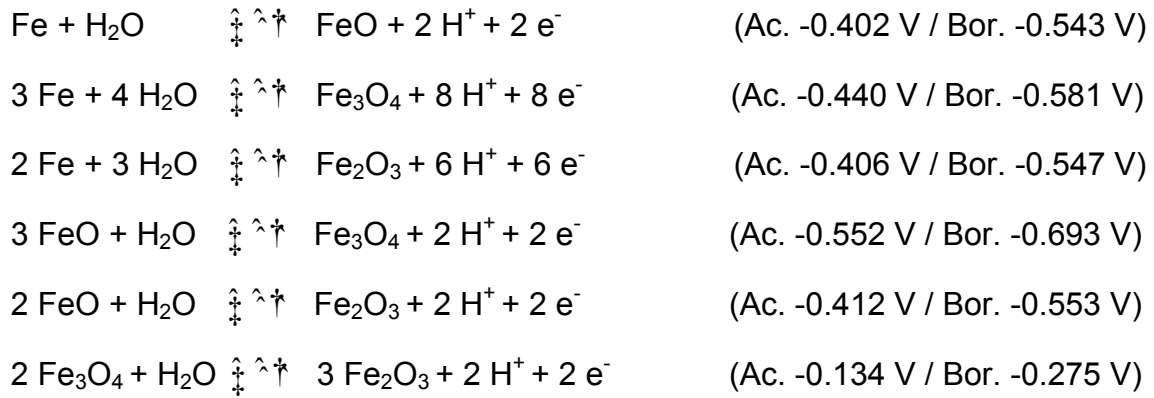


Abb. 2.1.: Pourbaixdiagramm des Systems Fe / Fe₂O₃ / Fe₃O₄ / H₂O (frei nach [11])

Das Eisen schützt sich vor Korrosion in wässrigem Medium durch die Ausbildung eines nur wenige nm dicken Passivfilms. Die technische Bedeutung dieses Films führte zu einer Vielzahl von Untersuchungen bezüglich seiner Struktur und seiner chemischen Eigenschaften. In früheren Arbeiten [12-14] wurde der Passivfilm durch Eintauchexperimente des Eisens in verschiedene Lösungen gebildet.

Erst später wurde dazu übergegangen, den Oxidfilm elektrochemisch zu erzeugen. Vetter postulierte 1958 zunächst eine Sandwichstruktur von metallseitig einer dünnen Schicht Fe_3O_4 und elektrolytseitig einer Schicht $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [15]. Nagayama und Cohen übertrugen das Modell 1962 auf die bei pH 8.4 in Boratpuffer gebildeten Schichten [16]. Zur Bestimmung der Filmzusammensetzung reduzierten sie den Film kathodisch und fanden, dass die Reduktion in zwei Schritten stattfindet. Von ihnen durchgeführte Elektronenbeugungsexperimente zeigten, dass der elektrochemisch gebildete Passivfilm die Spinellstruktur besitzt. Das Vorhandensein einer solchen Struktur wurde auch durch eine Vielzahl weiterer Experimente gestützt.

Ein alternatives Modell von Sato, Seo et al. geht von einer metallseitigen Schicht $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aus, die einen in Richtung Elektrolyt zunehmenden Wasseranteil enthält [17, 18]. Diese Schicht entsteht durch anodische Oxidation von in der Lösung enthaltenen Eisenionen und enthält Spuren von Bor aus dem Elektrolyten. Ein aus zwei Schichten bestehender Film mit einer inneren, wasserfreien und einer äußeren, hydratisierten Schicht wurde auch von Tjong und Jaeger 1981 durch eine Kombination der Untersuchungsmethoden SIMS und ESCA gefunden [19]. Dabei soll die innere Schicht in ihrer Dicke linear mit dem Potential zunehmen, während die äußere Schicht vom Potential unabhängig sei [20]. Die Dicke der äußeren Schicht, die bei pH-Werten < 2 nicht existiert, hängt von der Konzentration der Fe(II) -Ionen in der Lösung ab und nimmt mit dem Lösungs-pH-Wert zu und daher auch die totale Filmdicke mit dem Lösungs-pH-Wert.

Rubim und Dünwald verwendeten 1989 zum ersten Mal SERS (Surface Enhanced Raman Scattering), um den in Boratpuffer auf Eisen gebildeten Passivfilm zu untersuchen [21]. Die Messungen wurden bei niedrigen Potentialen im Passivbereich durchgeführt. Es wurden dabei keine der vorher bekannten Bulkoxide, Hydroxide oder Oxidhydroxide gefunden.

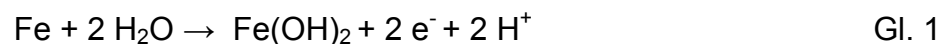
Die Ergebnisse standen im Einklang mit einer Eisenhydroxid-artigen Spezies. Dieselbe Spezies wurde auch bei den SERS-Messungen von Devine et al. gefunden; darüber hinaus wurde das Vorhandensein einer dem Fe_3O_4 ähnlichen Komponente festgestellt [22-24]. Oblonsky et al. konnten später zeigen, dass hydratisierte Eisenspinelle (Fe_3O_4 und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in feuchter Luft) in ihren SER-Spektren durch die Merkmale charakterisiert werden, die zuvor den Eisenhydroxid-artigen Spezies zuerkannt wurden [25]. Dies deutet darauf hin, dass die vorherige Interpretation von Eisenhydroxiden nicht korrekt zu sein scheint.

Die jüngsten SER-Untersuchungen des Passivfilms auf Eisen von Schroeder und Devine unter galvanostatischen Reduktionsbedingungen [26] weisen auf einen vielschichtigen Passivfilm hin, mit einer inneren Spinellschicht von Fe_3O_4 oder Defekt- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und einer äußeren Schicht eines laut ihrer Aussage unbekannten Eisenoxids oder -hydroxids. EXAFS-Untersuchungen führten zu der Überzeugung, dass die Passivfilme auf Eisen in gewisser Weise der Spinellstruktur ähnlich sind, aber mit keiner der bekannten Bulk-Spinelle direkt vergleichbar seien [27, 28]. Von Robinson et al. durchgeführte in situ-EXAFS-Experimente ließen darauf schließen, dass der Film keinem der bekannten Oxide bzw. Oxidhydroxide ähnlich sei [29-31].

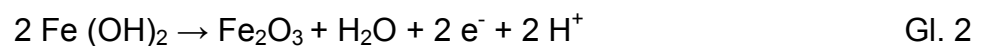
Der Literaturüberblick zeigt, dass die wahrscheinlichsten Strukturen für den Passivfilm auf Eisen die beiden kristallographisch eng miteinander verwandten Spinellstrukturen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und Fe_3O_4 sind. Sie bestehen aus einer kubisch-dichtesten Packung von Oxidionen mit Kationen auf oktaedrischen und tetraedrischen Plätzen [32]. Die Einheitszelle besteht aus 32 Oxidionen, 16 oktaedrischen sowie 8 tetraedrischen Plätzen. Im Magnetit Fe_3O_4 sind die 8 tetraedrischen und 8 oktaedrischen Plätze durch Fe^{3+} -Ionen besetzt, während die verbleibenden 8 oktaedrischen Plätze von Fe^{2+} -Ionen eingenommen werden. Die Struktur von Maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist weniger gut definiert. Die 8 tetraedrischen Plätze sind voll besetzt, aber die 16 oktaedrischen Plätze sind mit einem Durchschnitt von nur 13.33 Fe^{2+} -Ionen pro Einheitszelle besetzt. Ein besonderes Merkmal an der Spinellstruktur ist seine Fähigkeit, eine große Anzahl von Stöchiometrien anzunehmen (welche zwischen denen für reines Fe_3O_4 bzw. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ liegen) [33].

Die elektronische Struktur der Passivschicht ist erstmals von Stimming und Schultze durch Messung der Potentialabhängigkeit der Elektrodenkapazität bei pH 8.4 untersucht worden [34]. Die Autoren schrieben der Oxidschicht die Eigenschaften eines hochdotierten n-Halbleiters zu ($E_g = 1.6 \text{ eV}$, $U_{Fb} = -0.1 \text{ V/SHE}$, $N_D = 1.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Auch Messungen anderer Autoren [35] deuten auf einen n-halbleitenden Charakter der Passivschicht hin. Je nach Entstehungsgeschichte und Literaturstelle wird der Eisenpassivfilm entweder als kristallin [36-41] oder als amorph [42, 43] beschrieben.

Bei einem elektrochemisch in neutraler Lösung erzeugten Passivfilm wird am Fladepotential hauptsächlich Eisen(II)hydroxid gemäß Gleichung 1 gebildet [44]:



Das Fe(II)hydroxid wird in der Passivregion weiter zu Eisen(III)oxid oxidiert (Gl. 2), welches mit steigendem Potential noch dicker wird [44]:



Am Kapazitätsminimum eines potentiodynamischen Durchlaufs bildet Fe_2O_3 ein dielektrisches Medium und die einfache Kondensatorgleichung kann angewandt werden [45]:

$$\frac{1}{C} = \frac{d}{DD_0 r} \quad \text{Gl. 3}$$

wobei d die Oxidschichtdicke und r der Rauigkeitsfaktor ist.

2.1.2 Betrachtung der Orientierungsabhängigkeit

Das elektrochemische Verhalten von Eisen und Stahl ist von großer industrieller Bedeutung. Daher beschäftigen sich einige Publikationen mit orientierungsabhängigen, anodischen Prozessen. Es handelt sich in den meisten Fällen um Einkristallexperimente mit den Orientierungen (100), (101) sowie (111) und dem Einfluss der Orientierung auf die anodische Auflösung und Passivierung. Im speziellen ändert sich die Auflösungsrate in der folgenden Reihenfolge:

- (110) > (100), Boratpuffer pH 8.4 [46, 47]
- (110), (100) > (111), Schwefelsäure pH 1.3 [48]
- (111) > (100), Perchlorsäure/Wasserstoffperoxid [48]
- (110), (111) > (100), Kaliumnitrat [49]
- (111) > (110), (100), Schwefelsäure pH 1.3 [50]
- (321) > (100), Zitronensäure [51]

Die Oxidfilmdicke ändert sich in folgender Reihenfolge:

- (100) > (110), Boratpuffer pH 8.4 [52]
- (100) > (111) > (110), oxidiert an Luft [53]
- (100) > (111) > (110) > (320), reiner Sauerstoff [54]
- (100) > (poly) > (112) > (111) > (110), reiner Sauerstoff [55]
- (100) > (111), (110), Boratpuffer 8.4 [56]

Arbeiten, die kornabhängige Eigenschaften von polykristallinem Eisen untersuchen, sind in der Literatur weniger häufig anzutreffen. Teilweise widersprechen sich diese auch in ihren Ergebnissen. So konnte Vogel [57], der Korrosionsexperimente auf Grobkorneisen mit einer eigens von ihm entwickelten Mikrozelle durchführte, nur geringe Unterschiede im Auflösungsverhalten der einzelnen Kristallorientierungen finden. Er verwendete einen Zitronensäure/Natriumhydroxid-Puffer pH 6.0 als Elektrolyt und stellte fest, dass die Korrosionsladungen der (100)-orientierten Körner etwa 6 % höher waren als die Korrosionsladungen der anderen Orientierungen.

Grundsätzlich sind kornabhängige Unterschiede in der Oxidschichtdicke sowohl bei kristallinen als auch bei amorphen Filmen möglich; die Gründe für die Kornabhängigkeit sind dann aber unterschiedlich. Bei hoher Kristallinität der Passivfilme hat eine Abhängigkeit der Schichtdicke von der Orientierung der metallischen Unterlage strukturelle Ursachen, bei amorphen Filmen sind lt. [58] unterschiedliche elektronische Eigenschaften (Donordichten etc.) für kornabhängige Effekte verantwortlich. Eine hohe Defektdichte der Passivschicht auf einem bestimmten Korn korrespondiert dabei mit einer hohen Amorphizität [59].

Die Unterschiede in der Oxidbildungsrate werden in [9] durch Unterschiede im Austritt von Metallionen aus dem Metall ins Oxid bzw. durch Unterschiede in der Geschwindigkeit des Elektronenaustritts erklärt. Studien von [60], bei denen Eisenfolien anodisch in 1N Schwefelsäure pH 1.1, 0.1N Natronlauge pH 11.4 und Boratpuffer pH 8.4 polarisiert wurden und in denen die epitaktischen Beziehungen des Oxides zur Substratoberfläche bestimmt wurden, zeigten, dass Struktur und Zusammensetzung des anodischen Passivfilms auf Eisen nicht vom pH des Elektrolyten abhängig sind, sondern nur von der Orientierung der Oberfläche, auf dem er gebildet wird.

Der von Verwey vorgeschlagene Mechanismus für die Passivfilmbildung an Aluminium [61] berücksichtigt texturabhängige Eigenschaften nicht. Dies liegt daran, dass er annimmt, an der Phasengrenze Metall/Oxid liege ein kornunabhängiges Gleichgewicht vor.

2.2 Kristallographie - EBSD zur Bestimmung der Kornorientierung

Die Orientierung eines Kristalls in einem polykristallinen Material wird durch einen Satz von 3 Eulerwinkeln Φ , φ_1 und φ_2 beschrieben (Abb. 2.2). Jeder Punkt im Eulerraum repräsentiert eine Kornorientierung.

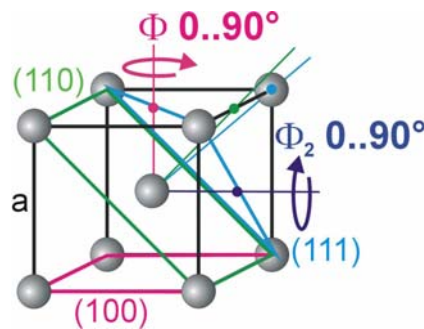


Abb. 2.2.: Darstellung der drei Eulerwinkel Φ , φ_1 und φ_2 für ein kubisches Kristallsystem; entnommen aus [7]

Bei Metalloberflächen handelt es sich um zweidimensionale elektrochemische Systeme. Die Analyse eines kornabhängigen Prozesses kann daher auf die Betrachtung der beiden Eulerwinkel Φ und φ_2 beschränkt werden. Der dritte Eulerwinkel φ_1 beschreibt lediglich eine Rotation in der Oberfläche. Abb. 2.2 zeigt ein kubisches Kristallsystem, wie es beim α -Eisen vorliegt. Die Winkel Φ und φ_2 werden als Werte zwischen 0 und 45° angegeben. Die Verwendung höherer Winkelwerte als 45° ist für die Beschreibung der Kristallorientierung nicht sinnvoll, da sich die Gitterebenen aufgrund der Entartung bei der Rotation alle 45° wiederholen. Jede Kristallorientierung kann auch mit Hilfe der Miller-Indices (hkl) charakterisiert werden; sieht man von wenigen Ausnahmen ab (niedrig indizierte Kristallflächen wie in Abb. 2.3), ist die Verwendung der Millerindices jedoch weniger anschaulich.

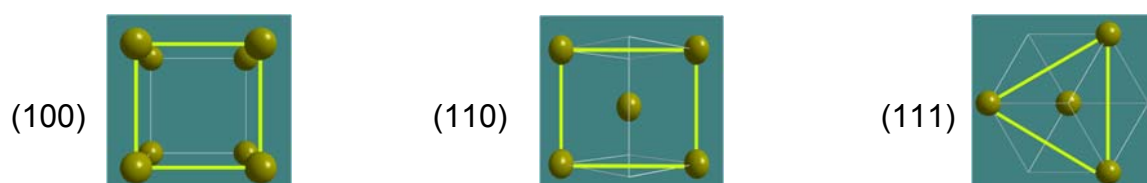


Abb. 2.3.: Miller-Indices niedrig indizierter Kristallflächen im kubischen System

Die Materialeigenschaften eines Werkstoffes hängen stark von dessen Gefügestruktur ab. Die Charakterisierung der Textur kann durch verschiedene Untersuchungsmethoden erfolgen. EBSD (**E**lectron **B**ack**S**cattered **D**iffraction) ist in der Lage, die Kristallorientierung und Korngrößenverteilung einer Probe zu bestimmen, weshalb diese Methode in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kommt. Im Vergleich zu AME (**A**nisotrope **M**ikro**E**llipsometrie) bietet das Verfahren eine deutlich bessere Ortsauflösung. Es gelingt mit der EBSD-Methode, Körner mit einem Durchmesser von nur 0,1 µm zu charakterisieren (im Vergleich dazu AME: 150 µm Auflösung) [6]. Die Kristallorientierung kann mit einer Genauigkeit von etwa 1° bestimmt werden.

Im Folgenden soll das Prinzip des EBSD erläutert werden: Ein Elektronenstrahl wird auf einen kleinen Probenbereich fokussiert (Spotmodus), wobei die Primärelektronen diffus in alle Richtungen gestreut werden (unelastische Streuung). Die so gestreuten Elektronen dienen dann als neue Primärstrahlen im Probeninneren und erfahren an den Gitteratomen der Probe ebenfalls Reflexionen. Die rückgestreuten Elektronen (Ausdringtiefe: 50-80 nm bei 30 keV Beschleunigungsspannung) liefern beim Auftreffen auf einen Phosphorschirm charakteristische Beugungsmuster, welche als Kikuchi-Pattern bezeichnet werden. Aufgrund der unelastischen Streuung der Primärelektronen sind in der Probe Elektronen aus allen Richtungen vorhanden und es gibt zu jeder Netzebenenschar genügend Elektronen, die unter dem Winkel θ auftreffen, so dass die Braggsche Gleichung erfüllt ist:

$$\lambda = 2d_{hkl} * \sin \theta \quad \text{Gl. 4}$$

Die rückgestreuten Elektronen bilden Beugungskegel (Kossel-Kegel) von beiden Seiten jeder Ebene, wobei die Kegelebene parallel zur Ebenennormalen steht. Die Kossel-Kegel mit einem Winkelabstand von 2θ liegen symmetrisch um die Netzebene. Die Kikuchi-Linien sind dann die Hyperbelschnitte der Beugungskegel mit dem Phosphorschirm und erscheinen als zwei parallele Linien (Abb. 2.4). Jedes Kikuchi-Band hat eine definierte Breite und entspricht einer bestimmten kristallographischen Ebene.

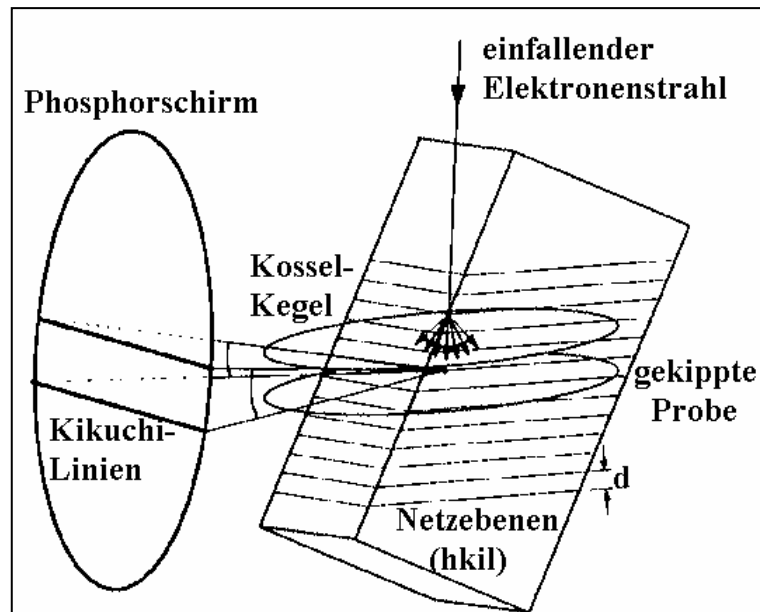
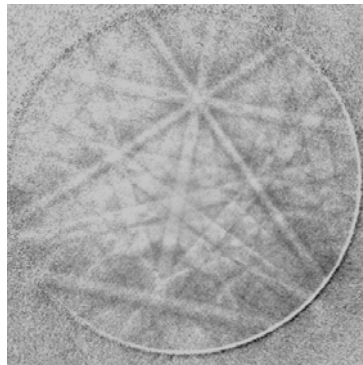


Abb. 2.4.: Geometrische Anordnung beim **Electron BackScattered Diffraction** (frei nach [62])

Zur Kikuchi-Beugung tragen lediglich die „low loss electrons“ bei; also diejenigen Elektronen, welche nur einen kurzen Weg im Kristall zurücklegen und daher kaum Energie abgeben, bevor sie rückgestreut werden. Das Untergrundsignal ist hingegen auf die vor ihrer Rückstreuung tiefer eindringenden Elektronen zurückzuführen. Um genügend intensive Kikuchi-Pattern zu erhalten (Abb. 2.5), wird bei einer EBSD-Messung die Probe um 70° gekippt und eine hohe Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls verwendet (25 keV).

Die Qualität einer EBSD-Messung hängt in ganz besonderem Maße von der vorausgehenden Probenpräparation ab. Die metallographische Standardpräparation ist wegen der geringen Informationstiefe des EBSD nicht ausreichend. Um eine sehr ebene und störungsfreie Oberfläche zu erhalten, ist eine Anpassung der herkömmlichen Präparation unbedingt erforderlich [63]. Selbst wenn die Probe unter dem Lichtmikroskop einwandfrei aussieht, ist dies noch kein Garant dafür, dass sie auch für EBSD-Messungen geeignet ist. Das Problem liegt in der noch vorhandenen Störschicht an der Oberfläche. Bei metallischen Proben handelt es sich hier vor allem um Deformationsschichten, wie sie nach dem mechanischen Polieren vorhanden sind. In der Regel werden die Substrate daher vor der EBSD-Messung zusätzlich noch elektropoliert, um eben diese Störschichten zu entfernen.

Nach dem Schleifen, welches möglichst direkt mit einer feinen Körnung beginnen sollte, folgt der mechanische Poliervorgang. Ein geringer Anpressdruck und eine niedrige Rotationsgeschwindigkeit sind hier von Vorteil. Entscheidend ist aber die Endpolitur. Falls man aus irgendeinem Grunde nicht elektropolieren möchte, bieten sich hier noch als effektive und einfache Methoden die des chemischen Polierens und des Polierens mit kolloidaler Siliciumdioxid-Suspension an. Beim chemischen Polieren, welches einen recht bequemen Weg darstellt, kann ein leichtes Ätzen der Probe sehr gute Ergebnisse bringen. Das chemische Polieren entfernt die Deformationsschicht und Verunreinigungen an der Oberfläche, kann aber je nach Bedingungen eine recht starke Aufrauung der Oberfläche bewirken. Dies sollte in jedem Fall vermieden werden.



*Abb. 2.5.: Kikuchi-Pattern von elektropoliertem Eisen, 25 keV
Beschleunigungsspannung*

Die Verwendung kolloidaler Siliciumdioxid-Suspension für den Schritt der Endpolitur hat unglücklicherweise den Nachteil relativ langer Polierzeiten und damit einhergehend eines hohen Verbrauchs an Poliermittel. Ansonsten handelt es sich um eine häufig eingesetzte Methode. Für einige modernere Verfahrensweisen wie das Vibrationspolieren oder das Ionenstrahl-Polieren sei aber auf die Literatur verwiesen [64-67]. Die dafür benötigte Ausstattung ist in unserem Institut leider nicht vorhanden. Da eine Oberflächen-Restverformung zu Unschärfe und geringem Kontrast der jeweiligen Pattern führt, ist es möglich, von der Patternqualität auf die Präparationsqualität rückzuschließen [68]. Hohe Werte für den Pattern-Qualitäts-Index (PQI) allein sind allerdings noch kein Beweis für eine perfekte Präparation, da der PQI auch abhängig von der Kristallsymmetrie und der Orientierung ist [69].

Das Prinzip einer automatischen EBSD-Messung besteht nun darin, die Probe durch sukzessive Bewegung des Elektronenstrahls im Punktmodus abzurastern und an jedem Messpunkt die entsprechenden Beugungsbilder aufzunehmen und auszuwerten. Die jeweiligen Beugungsmuster sind abhängig vom kristallographischen Zustand an der gemessenen Stelle. Die Auswertung der Messung besteht dann in der Bestimmung der Kristallorientierung nach Vorgabe der Kristallsymmetrie und der Gitterparameter. Es kann nach der Messung eine Gefügekarte erstellt werden, da jede Orientierungsänderung lokal das Vorliegen einer Korngrenze bedeutet. Die automatische Auswertung von EBSD-Pattern wird auch als **O**rientation **I**maging **M**icroscopy (oder kurz OIMTM – trade mark von TexSEM Labs, Utah, USA) bezeichnet.

In Abb. 2.6 ist die Gefügekarte einer Eisenprobe zu sehen. Die Information zur Kornorientierung wird durch die Farbkodierung gemäß der inversen Polfigur (Einheitsdreieck) zum Ausdruck gebracht. Die erreichte Ortsauflösung der Methode beträgt im vorliegenden Fall etwa 2 μm . Durch die Wahl einer geringeren Schrittweite beim Mapping lässt sich die laterale Auflösung in der Regel noch weiter verbessern, allerdings ist dann für die Messungen ein höherer Zeitaufwand einzukalkulieren. Ein möglichst kleiner Durchmesser des Elektronenstrahls ist für eine hohe Auflösung vorteilhaft.

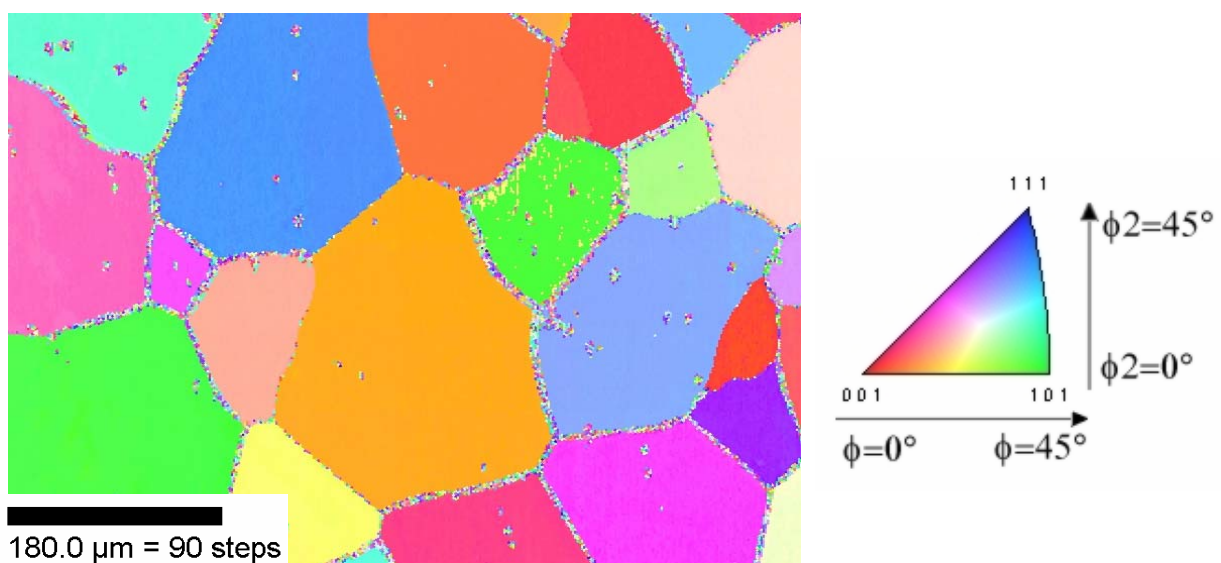


Abb. 2.6.: EBSD-Mapping einer Eisenprobe (links) und Legende der Orientierungsverteilung (rechts)

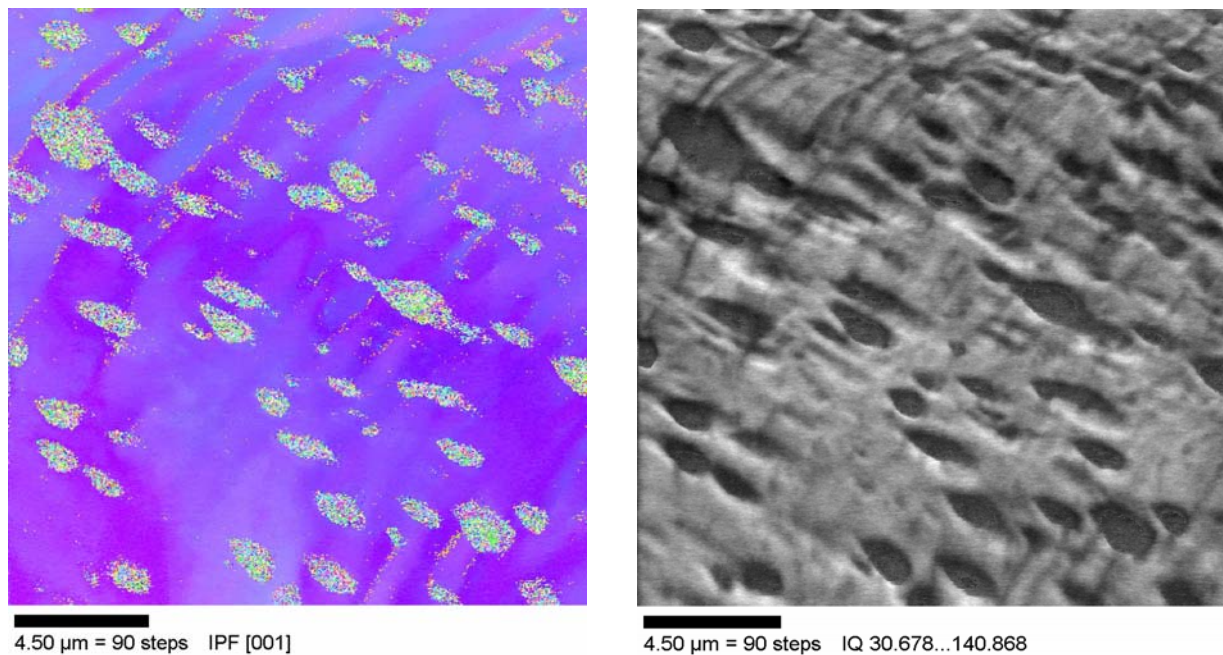


Abb. 2.7.: Ätzgrübchen auf einem Eisenkorn mit definierter Kristallorientierung. Die bei der Messung verwendete Schrittweite betrug 20 nm. Links inverse Polfigur, rechts Patternqualität.

Die höchste mit dem EBSD erreichbare Auflösung bewegt sich im Bereich von 20-50 nm, d. h. geringere Schrittweiten als 20 nm, wie in Abb. 2.7 gezeigt, ergeben keinen zusätzlichen Vorteil, dauern aber länger. Die Abbildung zeigt ein Eisenkorn definierter Orientierung und eine Vielzahl von Ätzgrübchen auf diesem Kristallit. Im Inneren der Ätzgrübchen ist eine Bestimmung der Orientierung nicht möglich, wie aus der diffusen Farbverteilung hervorgeht. Der rechte Teil der Abb. 2.7 zeigt einen weiteren wichtigen Aspekt bei EBSD-Untersuchungen. Es handelt sich um die Patternqualität, welche vom Probenmaterial und dessen Vorbehandlung abhängt. Hellere Bereiche in einer solchen Darstellung bedeuten eine bessere Patternqualität, dunklere Bereiche ein Absinken des Pattern-Qualitäts-Index (oft auch als IQ = Image Quality bezeichnet). Beim Titan konnten beispielsweise die von der Kristallorientierung abhängige Oxidschichtdicke und die Patternqualität miteinander korreliert werden [2]. Auch im hier gezeigten Fall der Ätzgrübchen ist die Image Quality innerhalb dieser Löcher deutlich schlechter, was sich darin zeigt, dass diese Bereiche im Bild rechts dunkel erscheinen.

2.3 Weitere orts aufgelöste Untersuchungsmethoden

2.3.1 Mikroellipsometrie

Die Ellipsometrie ist eine empfindliche Methode für die Charakterisierung von Oberflächen und dünnen Filmen. Sie bestimmt die Veränderung des Polarisationszustandes eines von einer Oberfläche reflektierten, linear polarisierten Lichtstrahls. Nach der Reflektion ist der Lichtstrahl im Allgemeinen elliptisch polarisiert. Die ellipsometrischen Parameter $\tan \psi$ und Δ , welche den Polarisationszustand des reflektierten Lichtstrahls vollständig charakterisieren, werden gemessen. Sie hängen empfindlich vom materialmäßigen Aufbau der reflektierenden Probe im Eindringbereich der Lichtwelle ab. Aus diesen Größen können die optischen Konstanten n (Brechungsindex) und k (Absorptionskoeffizient) sowie die Schichtdicke abgeleitet werden. n (Realteil) und k (Imaginärteil) sind Bestandteil des komplexen Brechungsindex

$$\tilde{n} = n - ik \quad \text{Gl. 5}$$

Ihr Wert ist abhängig von Wellenlänge und Temperatur. Der zeitunabhängige Teil des oszillierenden elektrischen Feldvektors E einer transversalen elektromagnetischen Welle wird durch die orthogonalen Amplituden des Feldes senkrecht (E_s) und parallel (E_p) zur Einfallsebene definiert. Die über ellipsometrische Messungen zugänglichen Größen ψ und Δ beschreiben das Verhältnis der Amplituden und die Phasenverschiebung der elektrischen Feldvektorkomponenten (Abb. 2.8).

$$\tan \psi = |E_p| / |E_s| \quad \text{Gl. 6}$$

$$\Delta = \varepsilon_p - \varepsilon_s \quad \text{Gl. 7}$$

$\varepsilon_p, \varepsilon_s$ = zeitunabhängige Phase der beiden Komponenten

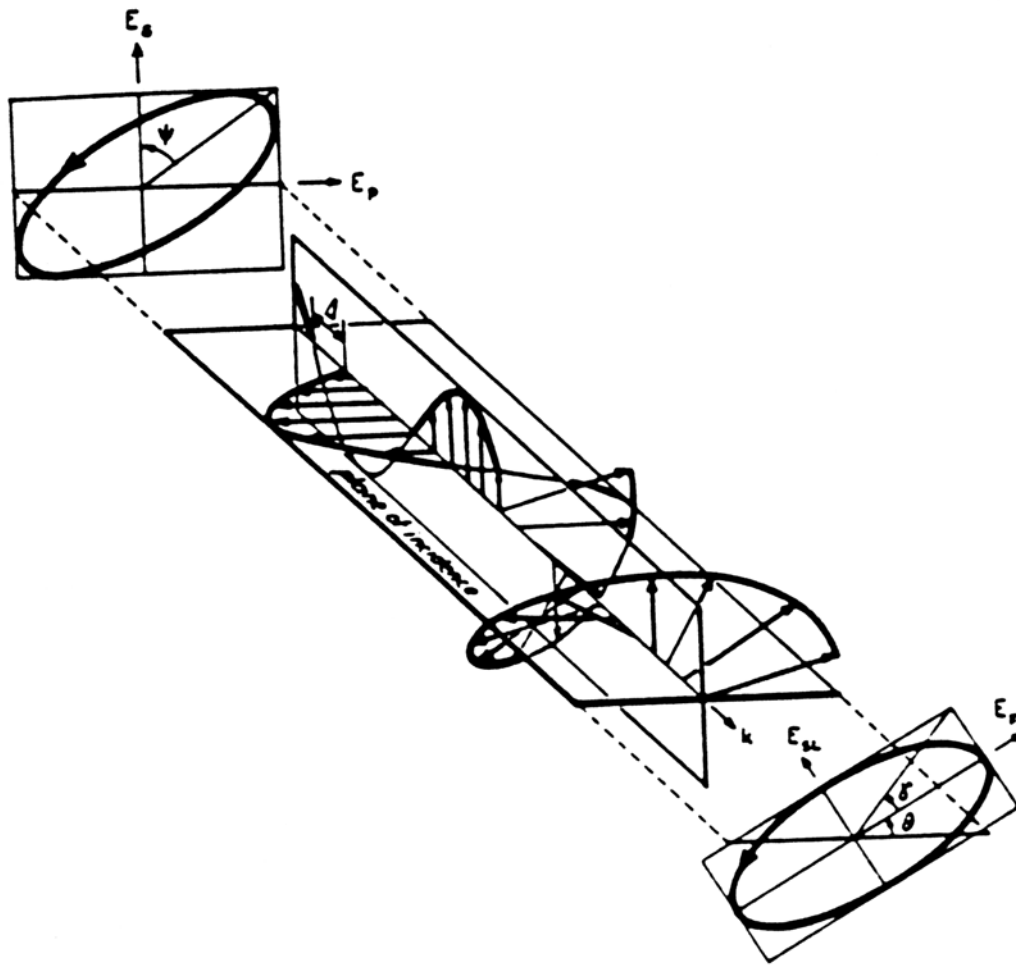


Abb. 2.8.: Elliptisch polarisiertes Licht mit den physikalischen Größen ψ und Δ [70]

Die optischen Konstanten einer anodisch aufgetragenen Oxidschicht müssen grundsätzlich nicht bekannt sein. Sie sind aber in nicht unerheblicher Weise von der Präparation des Substrates abhängig. Die Änderungen in den optischen Parametern, die bei der Ellipsometrie gemessen werden, können nicht nur durch Schichtwachstum, sondern auch durch eine Oberflächenaufrauung verursacht werden. Dieser Effekt soll durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen möglichst minimiert werden, denn eine aufgeraute Elektrodenoberfläche ist für das Ellipsometer wie ein Oberflächenfilm mit eigenen optischen Eigenschaften.

2.3.2 AFM

Das AFM (**A**tomic **F**orce **M**icroscope) zählt zu den Rastersondenmethoden und wurde 1986 als Weiterentwicklung des STM von Binning et al. vorgestellt. Die interatomaren bzw. intermolekularen Kräfte werden hier indirekt als Messgröße genutzt. Das AFM ist nicht mehr nur auf leitende oder halbleitende Substrate beschränkt; auch nichtleitende Oberflächen können mit dieser Methode und mit hoher lateraler Auflösung ($\Delta x = 10^{-10}$ m) im realen Raum abgebildet werden. Man erhält mit dem AFM ein Bild konstanter Kraftgradienten, die unter gewissen Voraussetzungen [71] als Topographieinformation gewertet werden können.

Die beim Rasterkraftmikroskop verwendeten Sonden bestehen aus einem harten Material wie z. B. Si_3N_4 oder mit Bor dotiertem Diamant; oft werden aber auch Si-Sonden verwendet. Sie befinden sich unterhalb der Spitze eines schwingfähigen Federarmes (Cantilever). Dessen Auslenkung ist ein Maß für die Wechselwirkung zwischen der AFM-Sonde und der untersuchten Probe und wird mit Hilfe eines optischen Systems gemessen. Diese Wechselwirkung wird näherungsweise mit dem Lennard-Jones-Potential beschrieben, welches die potentielle Energie zwischen zwei polarisierbaren Gasmolekülen in Abhängigkeit vom Abstand beschreibt [72]:

$$V_{\text{pot}}(r) = \frac{\alpha}{x^{12}} - \frac{\beta}{x^6} \quad \text{Gl. 8}$$

α/x^{12} = Abstoßungspotential β/x^6 = Van-der-Waals-Potential α, β = Konstanten

Die Kraft zwischen AFM-Spitze und Substrat folgt aus der ersten Ableitung des Potentials nach dem Abstand x :

$$F(x) = -\frac{dV(x)}{dx} \quad \text{Gl. 9}$$

AFM-Messungen können sowohl die anziehenden wie auch die abstoßenden Kräfte nutzen.

Im Falle der anziehenden Kräfte spricht man vom *Non Contact Mode*, im Falle der abstoßenden vom *Contact Mode*. Beim *Contact Mode* wird der Cantilever auf das Substrat aufgedrückt. Über ein Regelsystem wird die dadurch bedingte Verbiegung des Cantilevers während des Abrasterns über die Probe konstant gehalten. Im *Non Contact Mode* ist der Abstand Spitze/Probe größer, die auf die Probe wirkende Kraft durch die Spitze sowie die zu erreichende Auflösung kleiner als im *Contact Mode*. In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Messungen im *Contact Mode* durchgeführt.

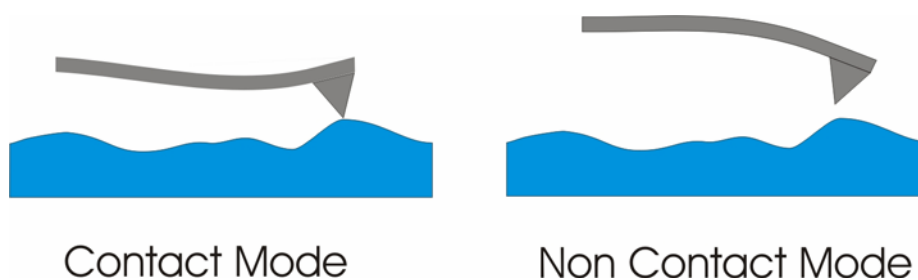


Abb. 2.9.: Zur Erläuterung des Unterschiedes zwischen *Contact Mode* und *Non Contact Mode* bei Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop

Bei einer Änderung der Topographie während des Abrasterns über die Probe ändert sich auch die Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Probe, was zu einer vertikalen Cantileververbiegung führen würde. Die Detektion der Cantileverauslenkung erfolgt in der Weise, dass ein Laserstrahl auf die reflektierende Oberfläche des Cantilevers fokussiert wird und dann auf einen Photodetektor trifft, welcher in der Regel über zwei oder vier Sektoren verfügt (siehe Abb. 2.10). Über die Differenz der Segmente top-bottom erhält man dann eine Information über die Laserauslenkung; eine Topographieänderung führt nämlich auch zu einer Änderung des top-bottom-Signals TBS:

$$TBS = \Delta i_{photo} = i_{photo}(oben) - i_{photo}(unten) \quad \text{Gl. 10}$$

Die Änderung des top-bottom-Signals stellt das Messsignal für einen PID-Regler dar. Dieser regelt die z-Piezospannung eines xyz-Piezoscanners in der Weise nach, dass wieder der ursprüngliche Photostrom und somit die gleiche Kraft zwischen Spitze und Probe hergestellt wird. Man erhält also de facto die Umsetzung der z-Piezospannung in eine Höheninformation. Der Sollwert für den Photostrom wird dabei über den Set Point eingestellt (z.B. auf 0 nA).

$$TBS = \Delta i_{photo} = i_{photo}(oben) - i_{photo}(unten) = 0 = i(Setpoint) \quad \text{Gl. 11}$$

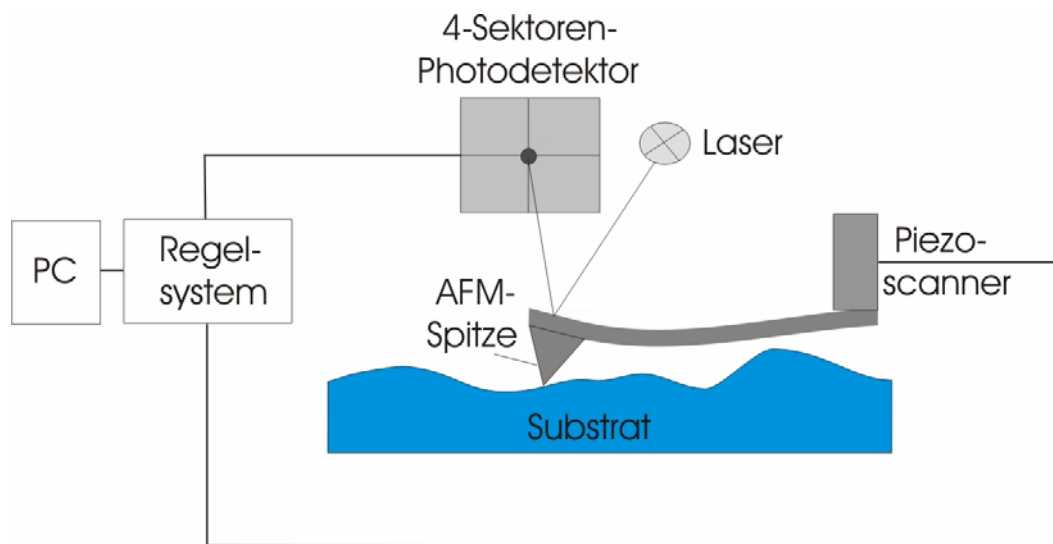


Abb. 2.10.: Schema der Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops

2.4 Das chemische und elektrochemische Polieren und Ätzen

Das Elektropolieren bewirkt die Einebnung einer Probenoberfläche durch anodische Auflösung der Schlifffläche in einer elektrolytischen Zelle. Der Poliervorgang hängt von folgenden Größen ab [64]:

- Stromdichte
- Spannung
- Elektrodenabstand
- Größenverhältnis von Kathode zu Anode
- Ausgangszustand der Anodenfläche
- Polierzeit
- Elektrolyttemperatur
- Elektrolytbewegung
- Elektrolytkonzentration

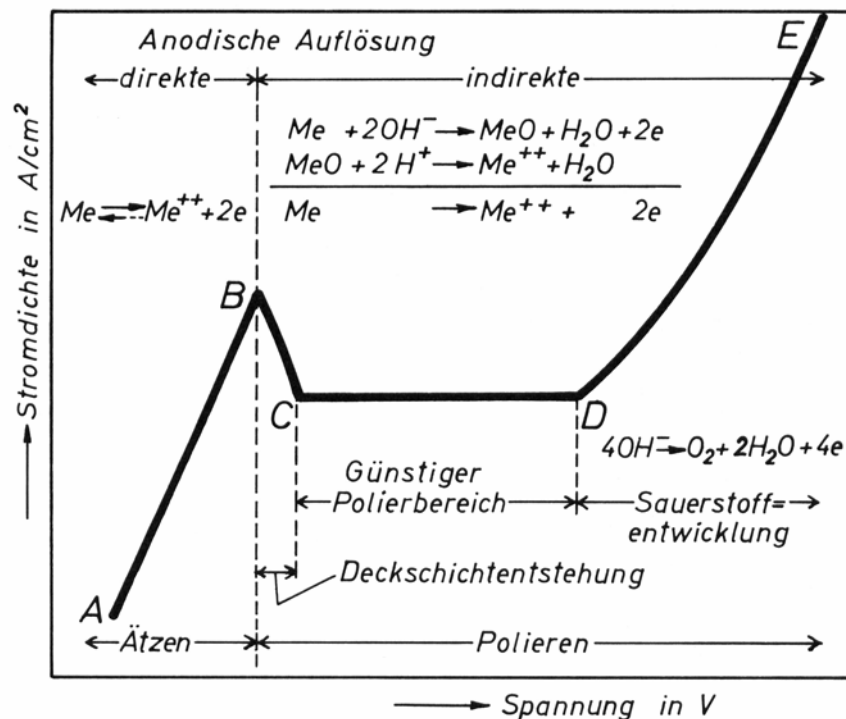


Abb. 2.11.: Idealisierte Strom-Spannungs-Kurve für das elektrochemische Polieren [64]

Abb. 2.11 zeigt die in einer elektrolytischen Zelle dargestellte Abhängigkeit der Stromdichte von der angelegten Spannung.

Die i/U -Kurve kann in mehrere charakteristische Bereiche aufgeteilt werden:

- 1) Zwischen den Punkten A und B findet direkte anodische Auflösung des Materials statt. Es kommt an der Oberfläche zur Ausbildung einer Schicht, welche eine höhere Metallkonzentration als das Elektrolytinnere aufweist. Der Kurvenzug A-B ist der Bereich des *elektrolytischen Ätzens*.
- 2) Zwischen B und C kommt es zu einem Abfall der Stromdichte. Die Ursache ist in der Bildung einer dünnen Schicht aus Reaktionsprodukten, also einer Passivierung, zu sehen.
- 3) Der Bereich B-C wird durch ein Zusammenwirken von Diffusions- und elektrochemischen Vorgängen bestimmt. Hier findet das eigentliche *elektrochemische Polieren* statt.
- 4) Am Erreichen des Punktes D setzt eine Sauerstoffentwicklung ein. Zunächst erfolgt die O_2 -Bildung nur langsam und die Gasblasen haben eine hohe Verweilzeit an der Anodenoberfläche. Dies stört den Poliervorgang und es kommt zur Bildung von Ätzgrübchen. Bei höheren Potentialen wird der Sauerstoff schneller gebildet und seine Verweilzeit ist kleiner, so dass keine Gasbläschen mehr an der Anodenfläche haften bleiben.

Zusammenfassend kann man sagen, dass das reine elektrochemische Polieren ohne Störung durch andere Prozesse nur im Bereich des Kurvenastes C-D stattfindet.

Das chemische Polieren, welches einfach darin besteht, dass die Probe mit der Schliffoberfläche in eine Polierlösung eingetaucht, darin einige Zeit bewegt und dann abgespült wird, hat gegenüber dem Elektropolieren den Vorteil, dass die Probe nicht elektrisch leitfähig sein muss. Allerdings kommt es dabei zu einem stärkeren Angriff an den Kanten, was zu Randunschärfen führt [64]. Weiterhin werden nur Rauigkeiten eingeebnet. Größere Vertiefungen oder Erhöhungen der Schlifffläche werden zwar geglättet, aber nicht eingeebnet. Außerdem haftet ein dünner Oberflächenfilm aus Reaktionsprodukten an.

Im Allgemeinen zeigt eine fertigpolierte Schlifffläche kein Gefüge, da das auffallende Licht nahezu gleichmäßig reflektiert wird [64].

Daher muss zur Sichtbarmachung des Gefüges eine Kontrastierung erfolgen. In der Metallographie wird dies durch das *Ätzen* bewerkstelligt. Beim *chemischen* und *elektrochemischen Ätzen* finden elektrochemische Vorgänge wie Redoxprozesse statt, wobei es sich im ersten Fall um einen außenstromlosen Prozess handelt. Gefügebestandteile mit Unterschieden in ihren elektrochemischen Potentialen werden auch unterschiedlich stark abgetragen. Dies bewirkt dann effektiv die Kontrastierung. Die Potentialunterschiede der Gefügebestandteile führen zu einer Aufteilung der Schliffoberfläche in viele kleine, benachbarte kathodische und anodische Bezirke, auch Lokalelemente genannt. Diese entstehen nicht nur durch unterschiedliche Phasenzusammensetzung, sondern auch durch Unregelmäßigkeiten im strukturellen Aufbau (Gitterstruktur), wie sie z.B. an Korngrenzen vorliegen [64].

Beim *anodischen Ätzen* treten aus der Schlifffläche positiv geladene Metallionen in den Elektrolyten über und eine entsprechende Zahl von Elektronen bleibt in der Anode zurück. Dies führt zu einem direkten Ätzprozess, wie er aus Abb. 2.11 (Kurvenast A-B der i/U -Kurve) ersichtlich ist. Es kommt zu einem Materialabtrag ohne Schichtbildung. Wenn die aus der Schlifffläche austretenden Metallionen mit Nichtmetallionen des Elektrolyten zu unlöslichen Bestandteilen reagieren und sich als unterschiedlich dicke Schichten auf der Schlifffläche absetzen, ist der Materialabtrag mit der gleichzeitigen Bildung von Deckschichten verbunden und es muss der Kurvenzug B-C in Abb. 2.11 berücksichtigt werden. Die Schichtdicke hängt von der Orientierung und Zusammensetzung der Gefügebestandteile ab, so dass diese infolge Interferenz verschieden angefärbt erscheinen. Diese Variante des elektrolytischen Ätzens wird als *Anodisieren* bezeichnet und die nichtelektrolytische als *Anlaß-* bzw. *Niederschlagätzen*.

3. Experimenteller Teil

3.1 Proben und Probenpräparation

Die Experimente wurden auf vier Arten von Eisensubstraten durchgeführt: Zwei Grobkorneisenproben mit unterschiedlicher Reinheit, einem Eisen-Bikristall mit den benachbarten Orientierungen (100) und (111) sowie einem Eiseneinkristall der Orientierung (110). Tabelle 3.1 gibt die Eigenschaften dieser Substrate wieder:

Tabelle 3.1.: Verwandte Substrate

Substrat	Gefüge	Reinheit	Vorbehandlung
Fe-Grobkorn (Probe 1)	polykristallin	max. 99.8 % Fe 0.0019 % C 0.0005 % N 0.0022 % S 0.0156 % O	aus einem Stab (10 mm Durchmesser) abgedreht, getempert unter Ar-Schutzgas bei 750° C (3 bzw. 21 Tage)
Fe-Grobkorn (Probe 2)	polykristallin	99.982 % Fe 0.008 % C 0.0040 % Si 0.001 % Mn 0.0008 % S 0.002 % Al 0.0020 % O	nicht gewalzt, funkenerosiv geschnitten
Fe-Bikristall	bikristallin, (100) / (111)	keine Angabe möglich	keine Angabe möglich
Fe-Einkristall	einkristallin, (110)	~ 97 % Fe ~ 3 % Si	kaltverformt, 0.1 m ⁻¹ Umformgeschwindigkeit

Die Eisenproben wurden vor den Messungen auf folgende Weise präpariert: Zunächst mechanisches Polieren mit SiC Nassschleifpapier in den Körnungen 600, 1200, 2500, 4000 (Poliermittel Wasser). Im Anschluss daran erfolgte Polieren mit polykristalliner Diamantsuspension METADI Supreme 3 und 1 μm . Die weitere Probenpräparation richtete sich nach der Art des durchgeführten Experimentes (Tabelle 3.2):

Tabelle 3.2.: Weiterführende Präparation der Eisenproben

Experiment	Präparationstechnik
AFM-Untersuchungen von chemisch und elektrochemisch poliertem Eisen	a) Elektropolieren [95%_{vol} CH_3COOH, 3.5%_{vol} HClO_4, 1.5 %_{vol} H_2O bei 0,3 A/cm² und 25° C für 6x10 s. Rührgeschwindigkeit: 300 UPM] b) Chemisches Polieren [28 cm³ (COOH)₂-Lsg. [100g/l], 4 cm³ H_2O_2 [30%], 80 cm³ H_2O bei 25°C für 10 min ohne Rührung]
Mikroellipsometrische Analyse der Oxidschichtdicke auf Eisen	chemisches Ätzen mit 3% HNO_3 in Methanol (Dauer 45 s) und im Anschluss mechanisches Polieren mit polykristalliner Diamantsuspension METADI Supreme 100 nm und SiO_2 Feinstpoliersuspension pH 9.5 der Korngröße 20 nm
Bestimmung der Kornabhängigkeit elektrochemischer Reaktionen (Kapillarzelle)	Elektropolieren (s. o)
Einfluss der Verformung auf die Elektrochemie eines Fe-Einkristalls (110) (Kapillarzelle)	Elektropolieren (s. o)

3.2 Experimentelle Bestimmung der akkumulierten plastischen Mikroverformung durch Photogrammetrie

Die plastische Verformung des Eiseneinkristalls (Ergebnisse in Kapitel 4.4) wurde nach jedem Verformungsschritt mittels Photogrammetrie bestimmt. Diese Untersuchungen wurden im Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Raabe durchgeführt. Es handelt sich bei der Photogrammetrie um eine Analysenmethode, die auf der Wiedererkennung geometrischer Veränderungen in der Graustufenverteilung von Oberflächenpattern vor und nach der Verformung eines Werkstückes basiert [73, 74].

Zu diesem Zweck wird die zu untersuchende Kristallfläche des Einkristalls zunächst mit einem weißen Farbspray grundiert, um optische Reflektionen der metallischen Oberfläche zu vermeiden. Im Anschluss daran werden feine Punkte eines schwarzen Lackes auf der weißen Oberfläche platziert. Durch das Aufsprühen der schwarzen Farbe wird ein zufälliges Sprengelmuster erzeugt, welches sodann als Inputpattern dient. Die Verzerrung dieses Sprengelmusters während der nachfolgenden Verformungsschritte kann nun mit einer hochauflösenden CCD-Kamera und 2-dimensionalen Versetzungsfeldern bestimmt werden. Eine Bildverarbeitungssoftware gibt dann mittels einer Farbcodierung den Grad der Verformung an den verschiedenen Stellen der Probenoberfläche an.

Das Maß der Verformung eines plastifizierungsfähigen Werkstoffes wie Eisen oder Stahl wird in der Regel mit Hilfe der von Mises-Spannung beschrieben. Diese stellt das Fließkriterium solcher Werkstoffe dar und basiert auf der Gestaltänderungsarbeit. Erreicht die von Mises-Spannung den Wert der Streckgrenze, fängt der Werkstoff an zu plastizieren. Zur Beurteilung von spröden Werkstoffen wie Glas oder Stein ist die von Mises-Spannung nicht geeignet. Hier werden die Hauptspannungen verwendet. Die von Mises-Spannung ist keine reale, messbare Spannung, sondern ein Vergleichswert, wie der Spannungszustand den Werkstoff gegenüber einer reinen Zugspannung beansprucht. Sie hat zwar die Einheit $[N/m^2]$, ist aber keine Spannung im herkömmlichen Sinne. Sie wird in der Technik deshalb als Vergleichsspannung bezeichnet.

3.3 Elektrolyte

Die Texturabhängigkeit des elektrochemischen Verhaltens beim Eisen wurde in vier verschiedenen Elektrolyten untersucht, deren Zusammensetzung im Folgenden angegeben ist (pro l H₂O)

Acetatpuffer pH 6.0

123,8 g CH₃COONa · 3 H₂O (J. T. Baker)

2,9 g CH₃COOH (Roth)

Boratpuffer pH 8.4

30.2 g Na₂B₄O₇ · 10 H₂O (entspr. 0.15 mol/l Na₂B₄O₇) p.a. (Fluka)

18.6 g H₃BO₃ (entspr. 0.3 mol/l H₃BO₃) p.a. (Merck)

42.5 g NaNO₃ (entspr. 0.5 mol/l NaNO₃) p.a. als Leitsalz (Fluka)

Natriumnitratlösung 250 g/l

250.0 g NaNO₃ (entspr. 5.88 mol/l NaNO₃) p.a. (Fluka)

Schwefelsäure 0.5 m

51.08 g H₂SO₄ 95-97 % (J. T. Baker)

3.4 Arbeitssicherheit und Entsorgung

Die verwendeten Elektrolyte wurden nach den Experimenten mit reichlich Wasser verdünnt und sodann dem Abwasser zugeführt. Tabelle 3.3 enthält eine Zusammenstellung der relevanten Sicherheitsdaten aller bei den experimentellen Arbeiten benutzten Stoffe, einschließlich der Chemikalien, aus denen die Polierlösungen zubereitet wurden.

Tabelle 3.3.: Sicherheitsrelevante Daten der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien

Stoffbezeichnung	Konzentration/ Reinheit	Gefahrensymbol	Gefahrenhinweise	Sicherheits- ratschläge
Natriumacetat	99 % p.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Essigsäure	100 % p.a.	C	R: 10-35	S: 23.2-26-45
Natriumtetraborat	99.5 % p.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Borsäure	99.8 % p.a.	Xi	R: 36/37/38	S: 24/25
Natriumnitrat	99 % p.a.	Xn, O	R: 8-22-36	S: 22-24-41
Schwefelsäure	95-97 % p.a.	C	R: 35	S: 26-30-45
Perchlorsäure	70 % p.a.	C, O	R: 5-8-35	S: 26-36/37/39-45
Oxalsäure	99.5 % p.a.	Xn	R: 21/22	S: 24/25
Wasserstoffperoxid	30 % p.a.	C	R: 34	S: 3-26-36/37/39-45
Methanol	99.8 % p.a.	T, F	R: 11-23/24/25-39/23/24/25	S: 7-16-36/37-45
Salpetersäure	65 % p.a.	C	R: 35	S: 26-36/37/39-45

Hinweise auf besondere Gefahren (R-Sätze)

- R5 Beim Erwärmen explosionsfähig.
- R8 Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
- R10 Entzündlich.
- R11 Leichtentzündlich.
- R21/22 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.

- R23/24/25 Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R34 Verursacht Verätzungen.
- R35 Verursacht schwere Verätzungen.
- R36 Reizt die Augen.
- R36/37/38 Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
- R39/23/24/25 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.

Sicherheitsratschläge (S-Sätze)

- S3 Kühl aufbewahren.
- S7 Behälter dicht geschlossen halten.
- S16 Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen.
- S22 Staub nicht einatmen.
- S23.2 Dampf nicht einatmen.
- S24 Berührung mit der Haut vermeiden.
- S24/25 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
- S26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
- S30 Niemals Wasser hinzu gießen.
- S36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.
- S36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S41 Explosions- und Brandgase nicht einatmen.
- S45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).

3.5 Apparativer Aufbau der Messsysteme

3.5.1 EBSD

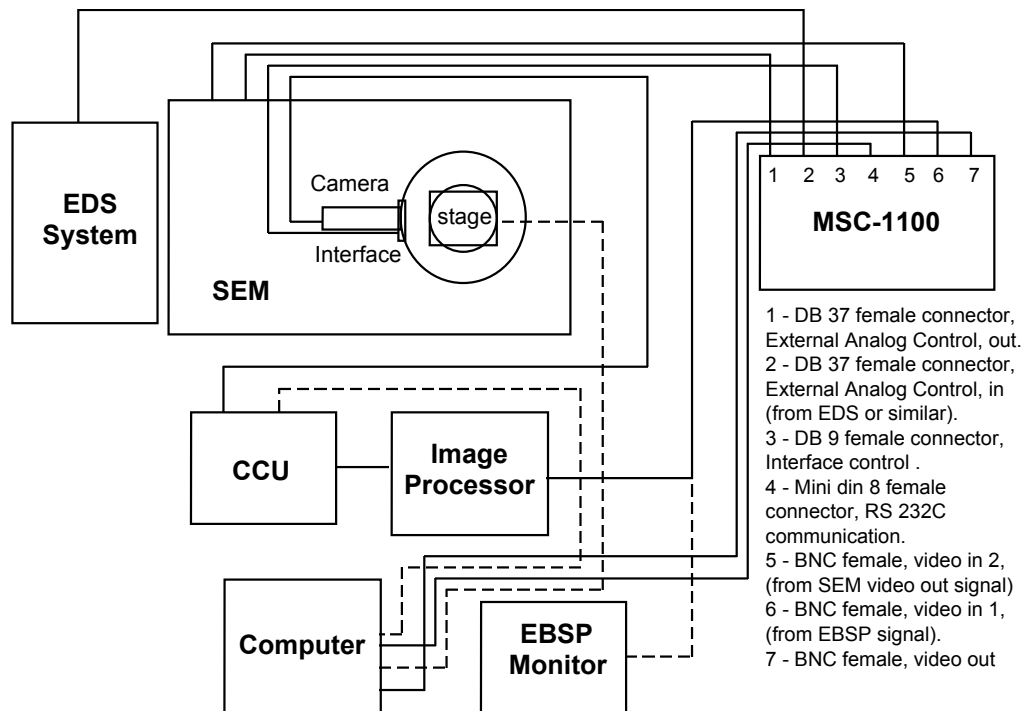


Abb. 3.1.: Apparative Anordnung eines EBSD-Systems der Fa. TexSem [75]

Abbildung 3.1 zeigt die schematische Darstellung aller Hauptkomponenten eines EBSD-Systems und ihrer Wechselwirkungen miteinander. Die Hardware, welche erforderlich ist, um OIM-Messungen durchführen zu können, besteht aus einem Elektronenstrahl, einem Phosphorschirm als Detektor, einem abbildenden System und einem PC, der die gesammelten Informationen analysiert. Der Elektronenstrahl wird in unserem Institut von einem Philips ESEM XL-30 mit LaB_6 -Kathode geliefert, das OIM-System stammt von der Fa. TexSem Laboratories Utah. Die Datenverarbeitung erfolgt durch einen Dual Pentium III Prozessor mit 550 MHz Taktfrequenz. Gleichzeitige EDX-Messungen während des EBSD sind bei uns möglich; das entsprechende System ist hier, wie aus Abb. 3.1 ersichtlich, voll integriert. Für detailliertere Informationen bezüglich des Aufbaus siehe [76], hier nur einige kurze Erläuterungen:

SEM: Scanning Electron Microscope
MSC-1100: Microscope System Control
CCU: Camera Control Unit
Camera: VE 1000SIT
Interface: phosphor screen
Image Processor: DSP 2000
EDS: Energy Dispersive Spectrometer

3.5.2 Kapillarmikrozelle

In Abb. 3.2 ist das verwendete Kapillarzellensystem dargestellt. Die Glaskapillare wird von einem Plexiglasträger mit Hilfe von O-Ringen aus Gummi gehalten, welche auch für die nötige Dichtigkeit des Systems sorgen. Im Innern der Kapillaren befindet sich ein Golddraht, der die Gegenelektrode der Tropfenzelle darstellt. Die Referenzelektrode ist ebenfalls mit O-Ringen ausgestattet und wird oft als Mercurosulfat- oder Kalomelelektrode betrieben. Der Elektrolyt wird der Zelle über eine 1 ml-Spritze zugeführt. Beim Kontakt von Kapillare und Probenoberfläche sorgt eine Silikondichtung an der Kapillarenspitze dafür, dass kein Elektrolyt seitlich ausströmen kann und bei den Messungen eine definierte Fläche vorliegt. Voraussetzung dafür ist selbstverständlich ein konstanter Anpressdruck der Kapillaren während einer Messreihe.

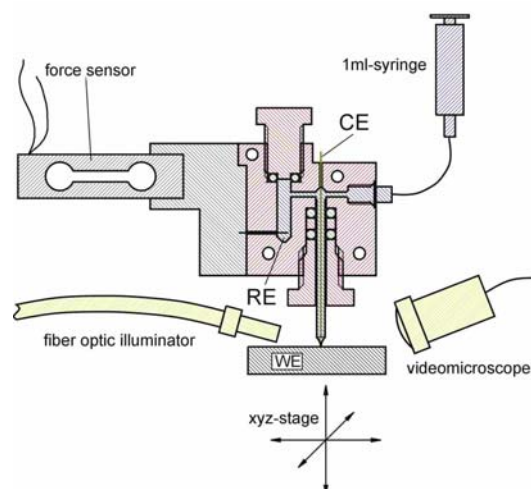


Abb. 3.2.: Tropfenzellensystem nach A. Moehring; aus [77]

Der Messplatz (Abb. 3.3) besteht aus einem XYZ-Tisch, auf welchem die Probe fixiert ist und der einen Bewegungsspielraum von 20 cm in alle 3 Richtungen zulässt. Der Antrieb erfolgt durch Schrittmotoren. Die kleinste mögliche Schrittweite beträgt hierbei 1 μm (vorgegeben durch die Steuerungssoftware „XYZ-Tischrücken“ von M. Pilaski). Das vorhin beschriebene Zellsystem aus Plexiglas wird über der Probe auf dem XYZ-Tisch positioniert. Der Anpressdruck der Kapillaren auf der Probenoberfläche wird durch einen Kraftsensor kontrolliert. Die Probenoberfläche sowie das Kapillarenende können mittels zweier Videomikroskope beobachtet werden (das zweite Videomikroskop ist optional). Für eine gute Ausleuchtung des Arbeitsbereiches sorgt eine flexible Kaltlichtlampe (Schwanenhals).

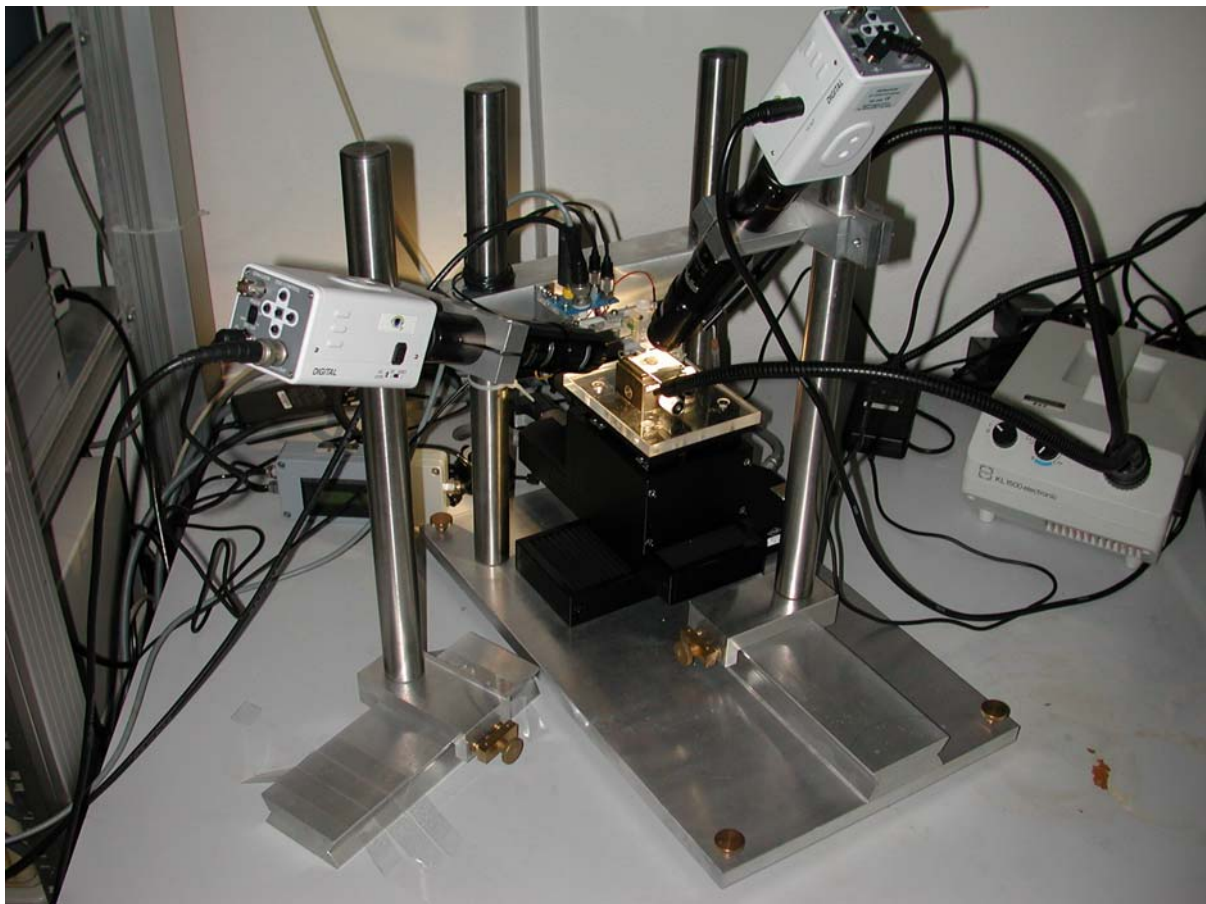


Abb. 3.3.: Messplatz für die Mikroelektrochemie; mit dieser Anordnung wurde während der Arbeit kornabhängig gemessen.

3.5.3 Mikroellipsometer

Die Messungen zu den kornorientierungsabhängigen Oxidschichtdicken am Eisen wurden mit dem Spektral-Reflexionsellipsometer Sentech SE 800 durchgeführt. Als Lichtquelle dient hier eine Xenon-Höchstdrucklampe; die maximale spektrale Breite des Ellipsometers beträgt 280-850 nm (in den vorliegenden Messungen 400-750 nm). Der Einfallswinkel des linear polarisierten Lichtstrahls wurde auf 70° eingestellt. Die laterale Auflösung des Gerätes beträgt $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ und der minimale Spotdurchmesser $100 \mu\text{m}$. Die normale Auflösung des Gerätes ist $\ll 1\text{nm}$.

Das Ellipsometer arbeitet nach dem Step-Scan-Prinzip; es handelt sich hierbei um eine Variante der Rotating-Analyser-Methode. Während der schrittweisen Drehung des Analysators wird die Intensität gemessen. Die ellipsometrischen Größen Δ und ψ werden im Anschluss durch eine Fouriertransformation des Detektorsignals errechnet. Die gleichzeitige Messung bei allen Wellenlängen wird möglich durch einen Detektor, welcher aus einem Photodiodenarray mit vorgeschaltetem Beugungsgitter besteht. Das Gerät verfügt außerdem über einen drehbaren Mappingtisch, bei welchem der Rotationswinkel α in Schritten von 0.1° variiert werden kann.

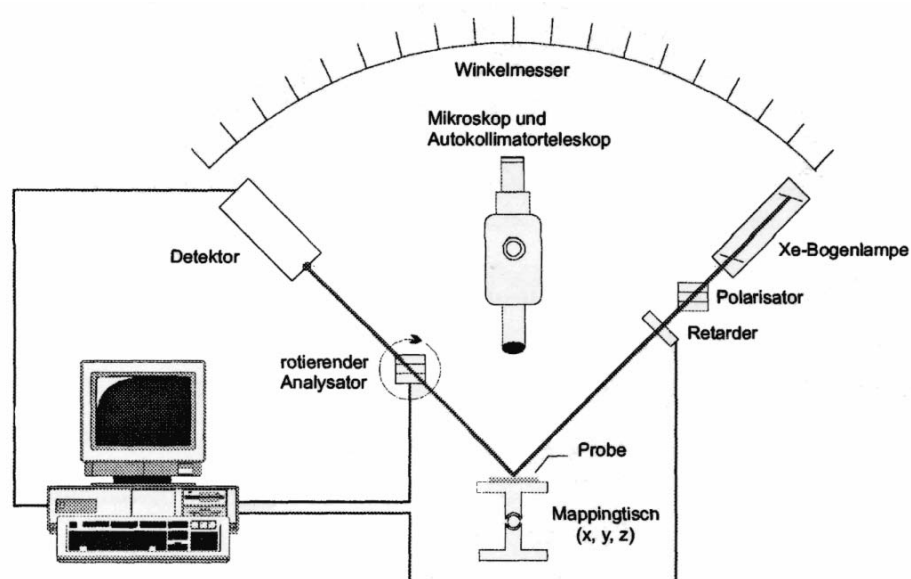


Abb. 3.4.: Schematischer Aufbau des Sentech SE 800 Ellipsometers [78]

Die Messung der kornabhängigen Oxidschichtdicken am Eisen wird ex-situ durchgeführt. Zunächst werden die ellipsometrischen Größen Δ und ψ zwischen 400 und 750 nm aufgenommen. Die Berechnung der Schichtdicken aus diesen Parametern erfolgt über eine Ausgleichsrechnung. Dabei geht man von einem Modell Fe/Fe_xO_y/Luft aus.

3.5.4 AFM

Die AFM-Messungen wurden mit einem Digital Instruments Nanoscope Dimension 3100 Rasterkraftmikroskop (Abb. 3.5) durchgeführt. Die Eisenproben sind auf dem Probenstisch mittels eines Magneten befestigt, welcher dessen Bewegung über einen Bereich von 125x100 mm mit einer Auflösung von 2 μ m ermöglicht. Der verwendete Scanner bildet einen maximalen Scanbereich von etwa 90x90x6 μ m ab. Für die Experimente wurden konventionelle Si₃N₄-Spitzen verwendet.

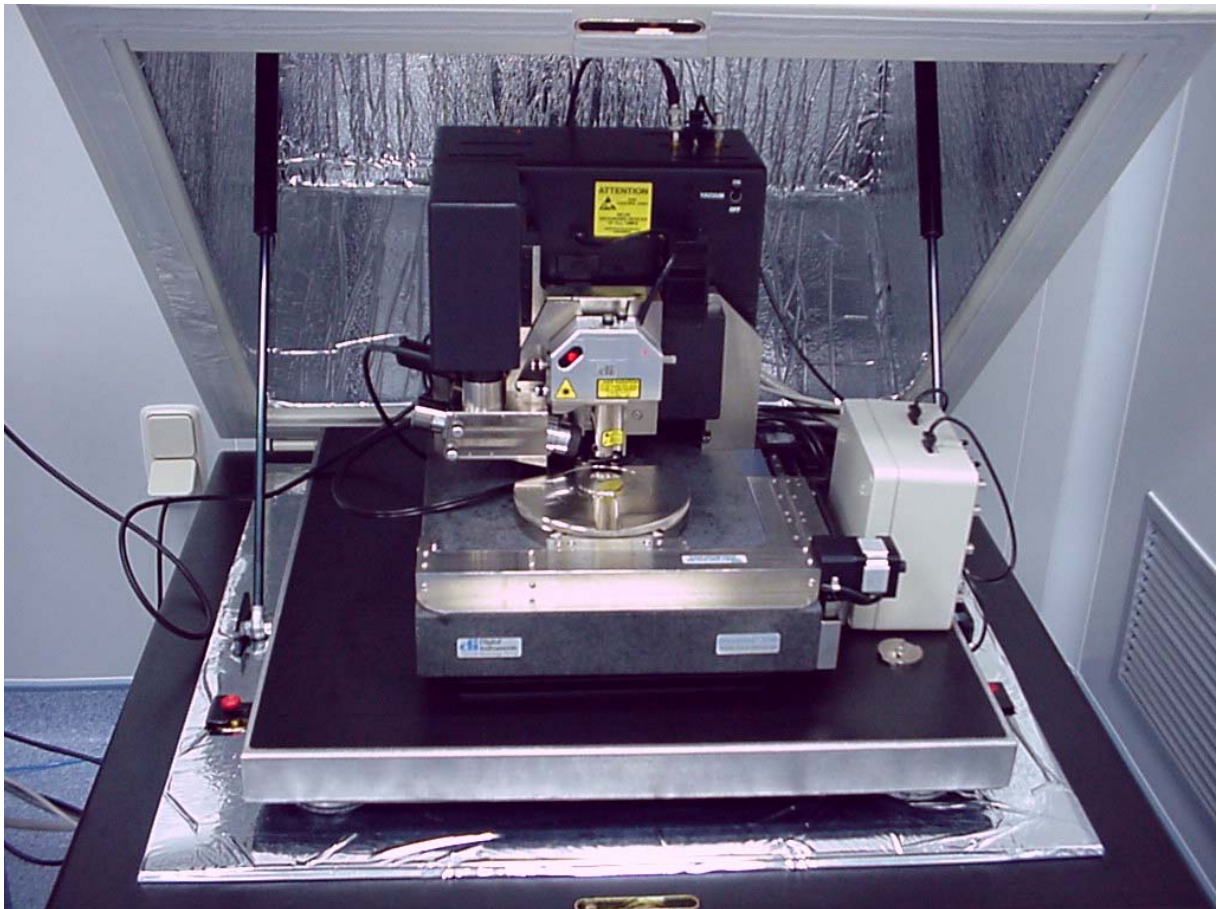


Abb. 3.5.: Digital Instruments Nanoscope Dimension 3100 Rasterkraftmikroskop [79]

Die Position der Probe unter der AFM-Spitze kann über das eingebaute Videomikroskop (150 bis 675 μm horizontaler Sichtbereich, 256 Pixel Auflösung und Computer-kontrollierte Beleuchtung) beobachtet werden. Während des Scannens der Probe wird die Position der Spitze über einen Laserstrahl kontrolliert, welcher vom Cantilever zu einer 4-Segmente-Photodiode reflektiert wird. Eine Feedback-Schleife hält den Photostrom konstant, welcher bei einem gegebenen Setpoint proportional zur Cantilever-Deflection ist. Für die Datenerfassung wird ein IBM-kompatibler PC verwendet.

3.5.5 Elektrochemie

Die Cyclovoltammogramme wurden mit einem in unserem Institut entwickelten Potentiostaten (Dipl. Ing. M. Schramm) gemessen; der Messverstärker „HIDYN“ erlaubt es, Ströme bis hinunter in den pA-Bereich zu messen. Das Messsystem gestattet auch gleichzeitige Kapazitätsmessungen mittels eines phasenempfindlichen Verstärkers (Lock-In-Technik). Alle in dieser Arbeit abgebildeten Cyclovoltammogramme und Kapazitätskurven beziehen sich auf die Normalwasserstoffelektrode (SHE).

Technische Daten:

Potentiostat „Schramm“	Anstiegszeit $> 10^6 \text{ V/s}$ Ausgangsstrom 1 A Spannung $\pm 10 \text{ V}$
Dreiecksgenerator	Vorschub $0.1 \text{ mV/s} - 150 \text{ V/s}$
Strommeßsystem „HIDYN“	Messwiderstände formal $5 \Omega - 30.6 \text{ G}\Omega$, automatische Messbereichsumschaltung (Schaltzeit $< 1 \mu\text{s}$), extern zuschaltbarer 50 Hz-Filter
Lock-in-Verstärker	EG&G Princeton Applied Research Model 5101

4. Ergebnisse

4.1 AFM-Untersuchungen von chemisch und elektrochemisch poliertem Eisen

4.1.1 Einleitung

Ein wichtiges Verfahren zur Oberflächenstrukturierung ist das Polieren. Als Resultat sollte es bei vernachlässigbaren Substrateffekten atomistisch flache Oberflächen liefern. Aufgrund unterschiedlicher Reaktivität der Körner erfolgt allerdings ein stark kornabhängiger Metallabtrag. Manche Körner sind nach dem Polieren höher als andere, wobei die resultierenden Höhendifferenzen zwischen den Kristalliten abhängig sind von:

- Polierprozess
- Polierdauer
- Kombination der Orientierung benachbarter Körner.

Das folgende Modellbild Abb. 4.1 zeigt die Oberflächenelemente, die durch einen unterschiedlichen Polierprozess auftreten können. Verglichen sind das chemisch- und elektrochemisch polierte Eisen. Beobachtet werden auf den Körnern kleine Hügel und Löcher, an den Korngrenzen Wälle, Gräben oder Stufen. Das Auftreten der verschiedenen Oberflächenelemente ist orientierungsabhängig, wobei die Orientierung der hier im Modellbild gezeigten Kristallite willkürlich gewählt ist.

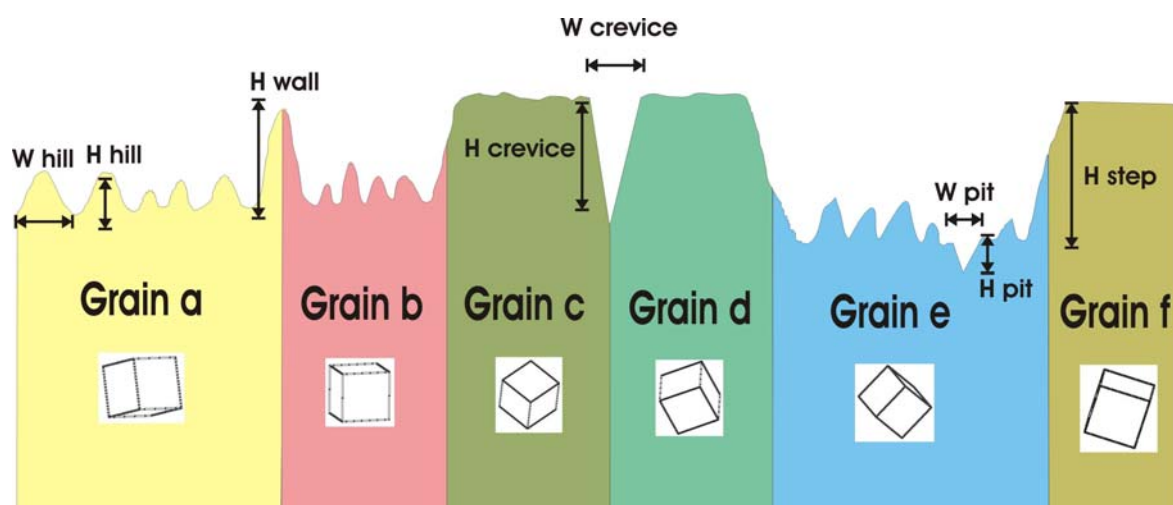


Abb. 4.1.: Modell der Oberflächenelemente (W : Breite, H : Höhe) nach dem chemischen bzw. elektrochemischen Polieren von Eisen.

Die Untersuchungen wurden an reinem Grobkorneisen durchgeführt. Die Orientierungen der Körner wurden mittels EBSD (Electron BackScattered Diffraction) bestimmt und die Rauigkeit sowie die Topographie mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM). Abb. 4.2 zeigt exemplarisch das EBSD-Mapping des untersuchten Probenbereichs von elektrochemisch poliertem Eisen (Polierbedingungen siehe S.33 dieser Arbeit). Die mit Ziffern bezeichneten Körner und die zwischen diesen Körnern liegenden Korngrenzen werden im Folgenden ausführlicher betrachtet. Die Legende im rechten Teil von Abb. 4.2 gibt die Orientierung der Körner mittels einer Farbkodierung an.

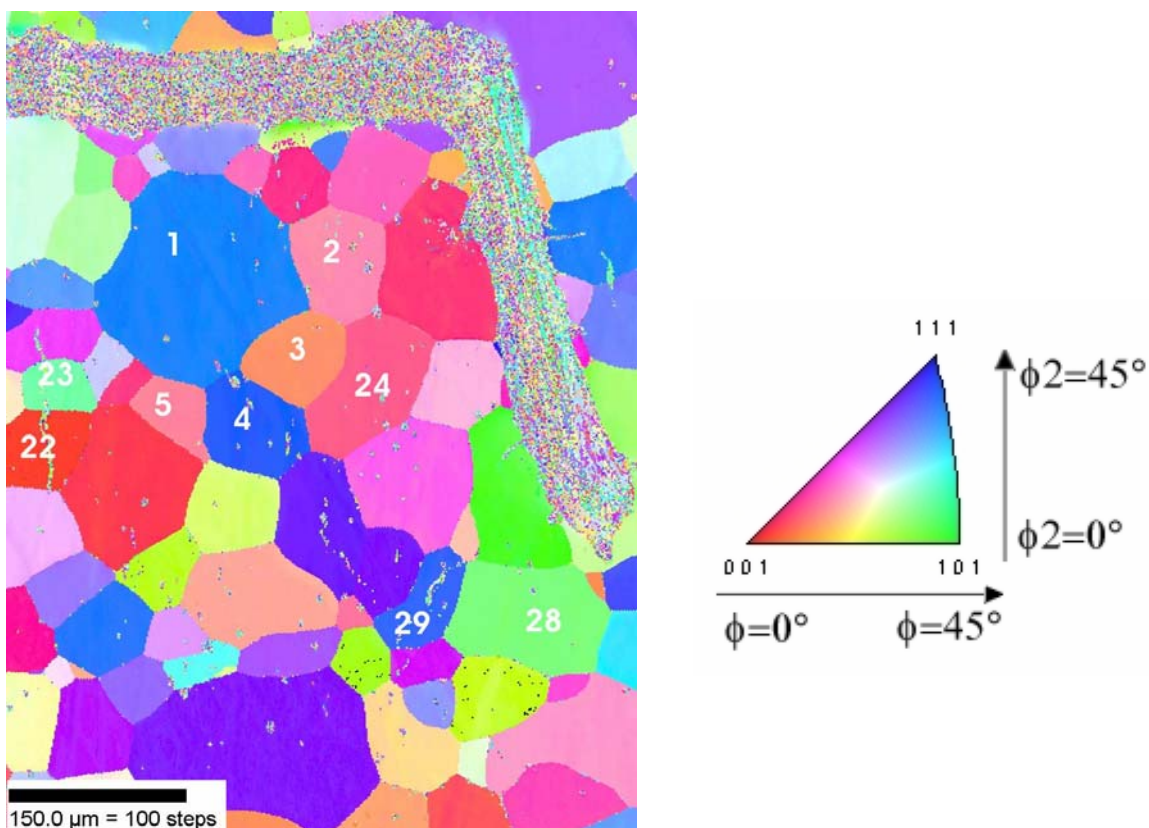


Abb. 4.2.: EBSD-Bild des untersuchten Probenbereichs von elektropoliertem Grobkorneisen Probe 1 (links) und Legende der Orientierungswinkel (rechts)

4.1.2 Topographie der Korngrenzen

Der Vergleich der Topographien der Korngrenzen von chemisch- und elektrochemisch poliertem Eisen zeigt deutliche Unterschiede. Das Elektropolieren führt zum Auftreten von positiven oder kaum sichtbaren Korngrenzen. Andere

Korngrenzen sind stufenförmig; Korngrenzengräben werden jedoch nicht gefunden. Die Kombination der Orientierungen benachbarter Körner bestimmt dabei die Korngrenzentopographie. Wenn Körner mit Orientierungen nahe (100) benachbart sind, d.h. solche mit kleinen Eulerwinkeln Φ and φ_2 (rote Farbkodierung im EBSD-Mapping), dann treten Korngrenzen meist in Form von Wällen auf (Abb. 4.3). Die Höhe dieser Korngrenzen liegt bei etwa 40 nm and die Breite bei ~ 500 nm.

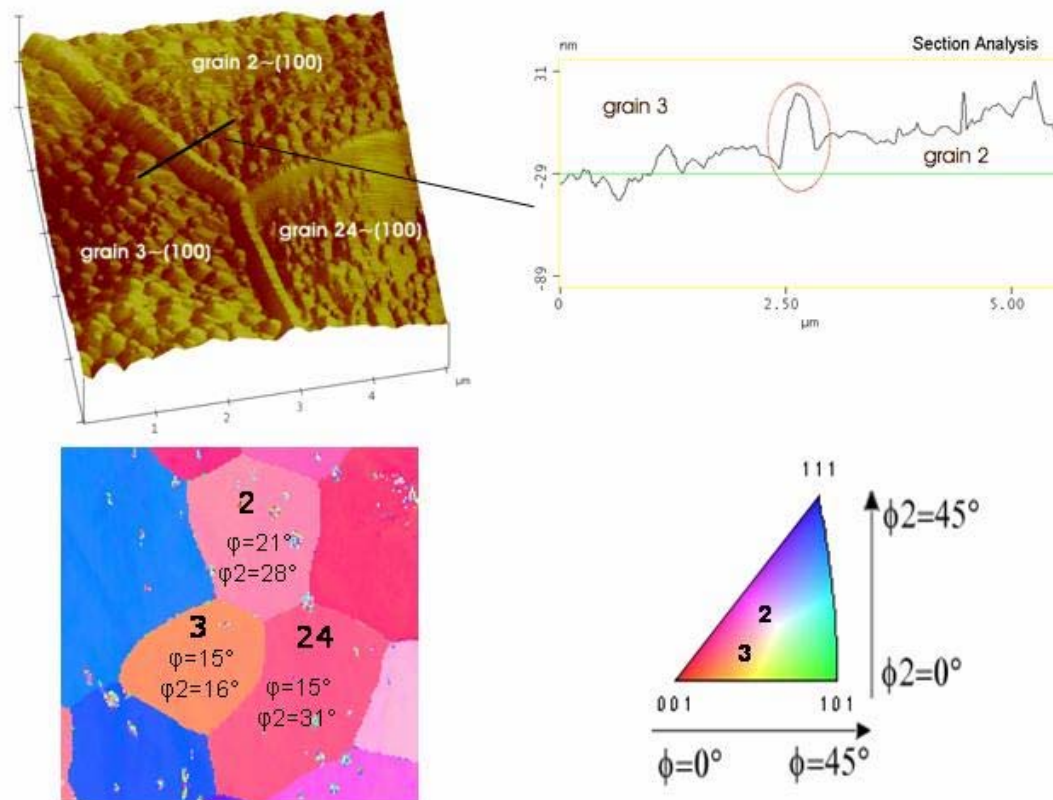


Abb. 4.3.: AFM-Topographie von Korngrenzen bei elektropoliertem Eisen (oben links), Linescan über eine Korngrenze (oben rechts), EBSD-Mapping des entsprechenden Probenbereichs (unten links) und Legende der Orientierungswinkel (unten rechts). Die Korngrenzen zwischen zwei Körnern mit (100)-Orientierung haben die Form von Wällen.

Abb. 4.4 zeigt zwei Körner mit (111)-Orientierung und ein Korn mit (100)-Orientierung. Eine kaum sichtbare Korngrenze wurde zwischen den (111)-Körnern gefunden, stufenförmige Korngrenzen zwischen (111) und (100). Das (100)-Korn löst sich beim Elektropolieren schneller auf. Stufenförmige Korngrenzen werden hauptsächlich dann gebildet, wenn sich die angrenzenden Körner in ihrer

Orientierung stärker unterscheiden. Einige Beispiele sind die benachbarten Körner mit (100)- und (111)- (Abb. 4.5) bzw. (100)- und (101)-Orientierung (Abb. 4.6). Das (100)-Korn zeigt dabei in beiden Fällen die höchste Auflösungsrate.

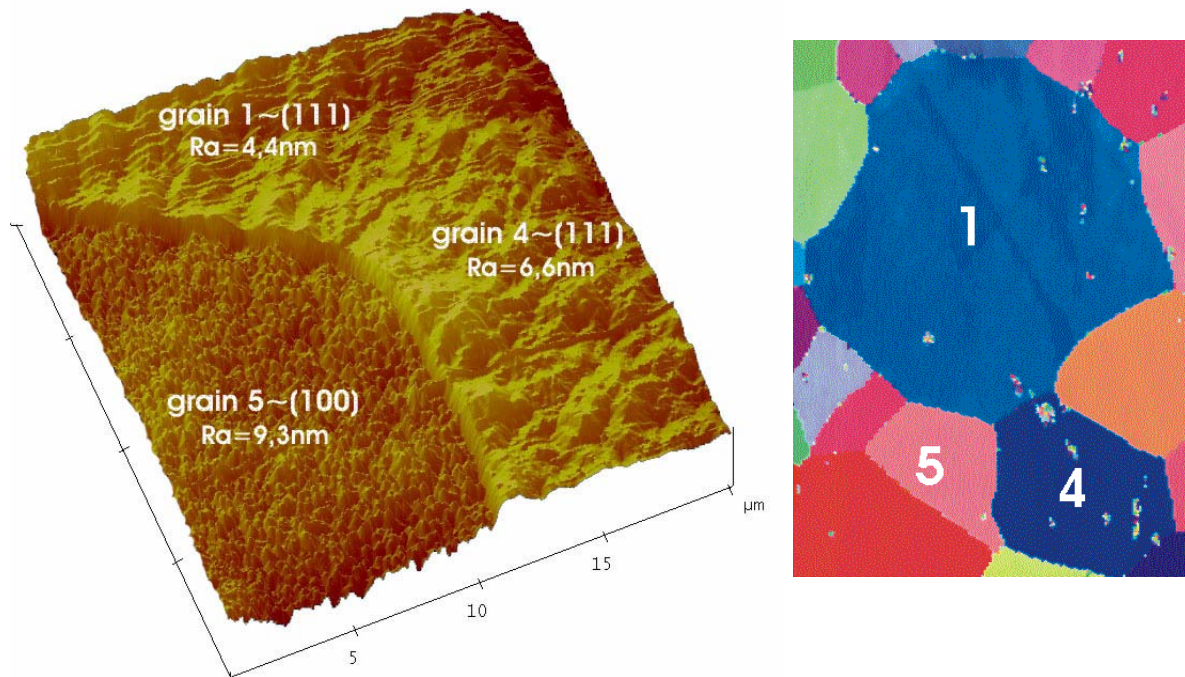


Abb. 4.4.: elektropoliertes Fe: Korngrenztopographie bei benachbarten Körnern (111)/(111)

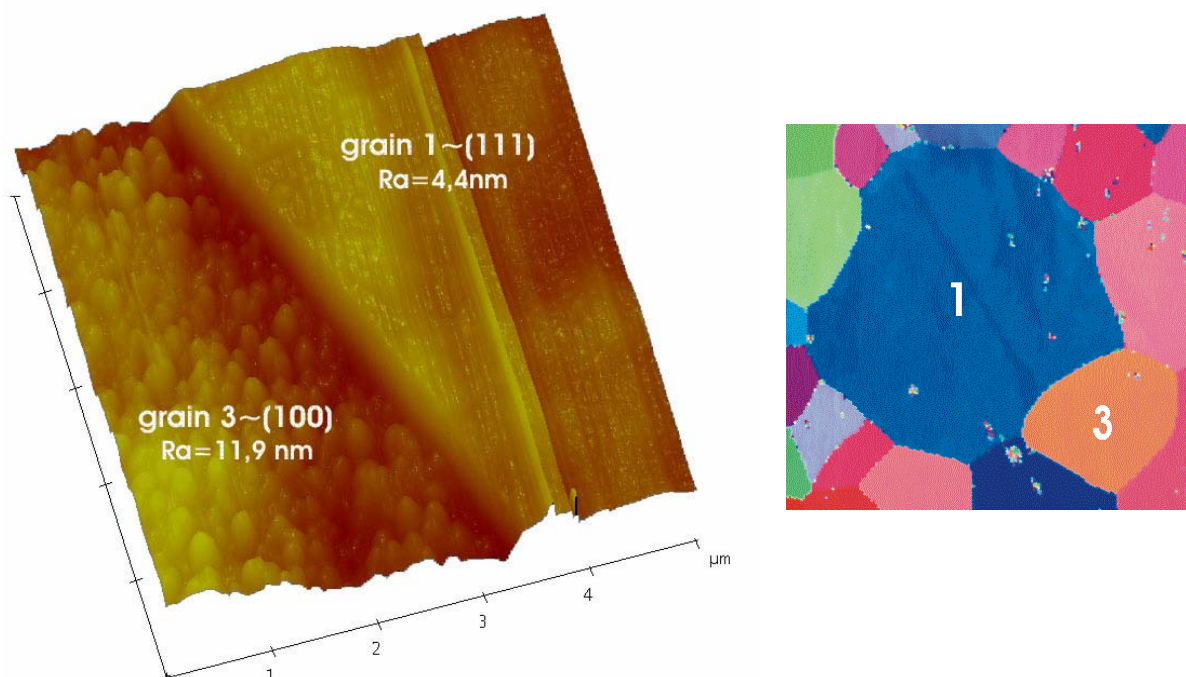


Abb. 4.5.: elektropoliertes Fe: Korngrenztopographie bei Körnern (111)/(100)

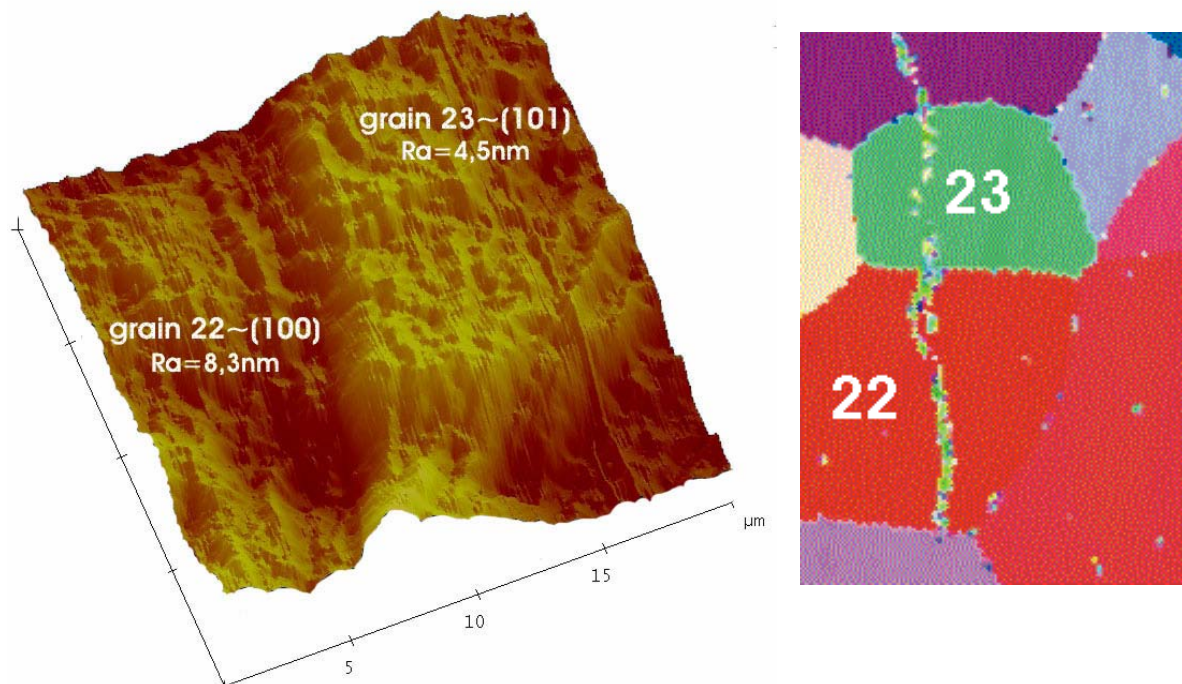


Abb. 4.6.: elektropoliertes Fe: Korngrenzentopographie bei benachbarten Körnern (101)/(100)

Chemisches Polieren führt zum Auftreten von negativen und stufenförmigen Korngrenzen. In Abb. 4.7 haben die beiden benachbarten Körner eine ähnliche Orientierung (beide nahe (111)) und sind durch einen Korngrenzengraben voneinander getrennt. Die Tiefe des Grabens liegt bei etwa 400 nm und die laterale Ausdehnung bei $\sim 2 \mu\text{m}$. Die Korngrenze zwischen den Körnern 14 und 15 (beide (101)-orientiert) zeigt das gleiche Verhalten (Abb. 4.8); die Körner sind durch einen Graben mit ähnlichen Dimensionen getrennt. Stufenförmige Korngrenzen entstehen normalerweise dann, wenn sich die Orientierung der Körner stärker unterscheidet, wie in Abb. 4.9 bei den Körnern 1 [(101)-orientiert] und 2 [(100)-orientiert] gezeigt. Die Höhendifferenz zwischen diesen Körnern beträgt etwa 500 nm, die Breite der Korngrenze $\sim 2 \mu\text{m}$. In den meisten Fällen zeigen die (100)-Körner die größte Metallauflösung nach dem elektrochemischen bzw. chemischen Polieren. In Abb. 4.10, in der zwei Körner mit (101)- und (111)-Orientierung nach dem Elektropolieren gezeigt sind, bewegt sich der Metallabtrag der beiden Flächen in einem ähnlichen Rahmen. Die beiden Kristallite sind durch einen Korngrenzenwall wie in Abb. 4.3 voneinander getrennt. Positive Korngrenzen traten beim chemischen Polieren der Eisenproben nicht auf, ebenso wie negative Korngrenzen beim Elektropolieren nicht beobachtet werden konnten.

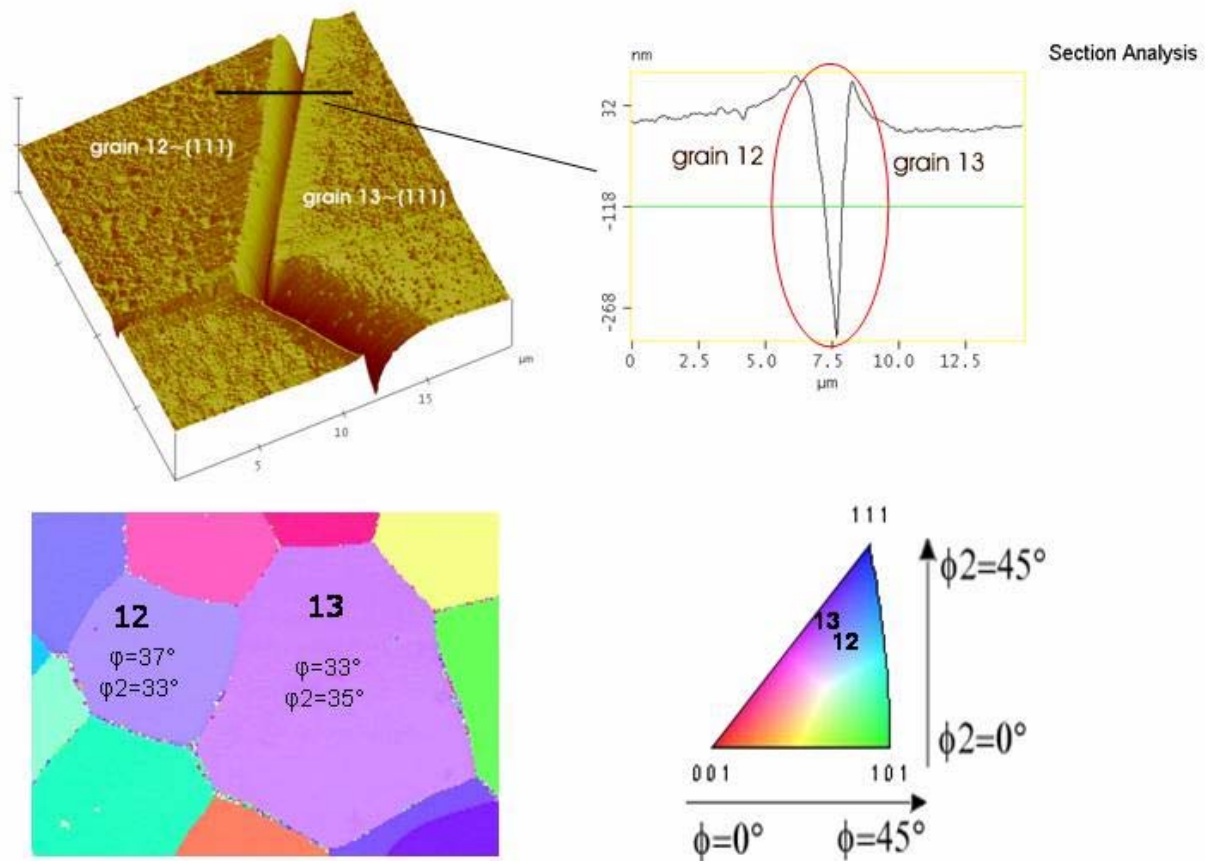


Abb. 4.7.: AFM-Topographie von Korngrenzen bei chemisch poliertem Eisen (oben links), Linescan über eine Korngrenze (oben rechts), EBSD-Mapping des entsprechenden Probenbereichs (unten links) und Legende der Orientierungswinkel (unten rechts). Die Korngrenzen zwischen zwei Körnern mit (111)-Orientierung haben die Form von Gräben.

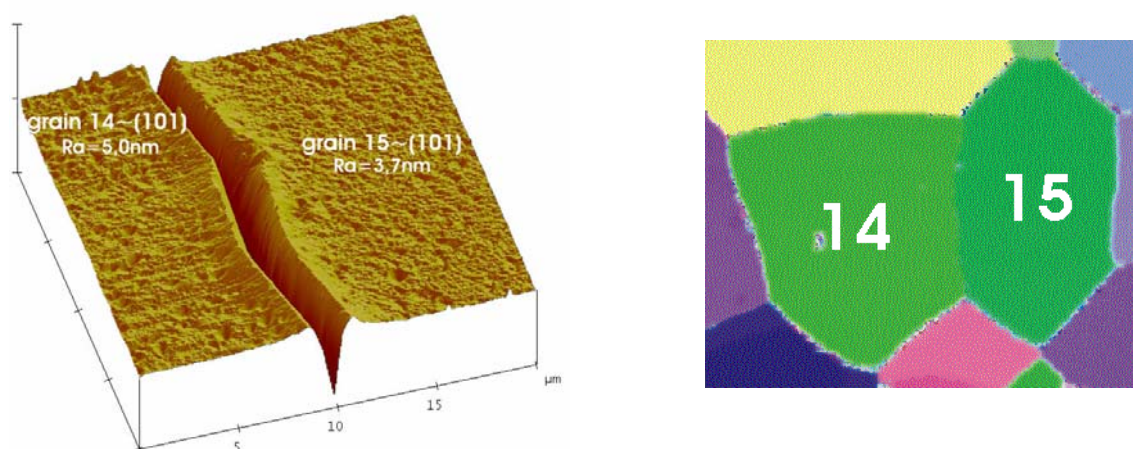


Abb. 4.8.: chemisch poliertes Fe: Korngrenzentopographie bei benachbarten Körnern (101)/(101)

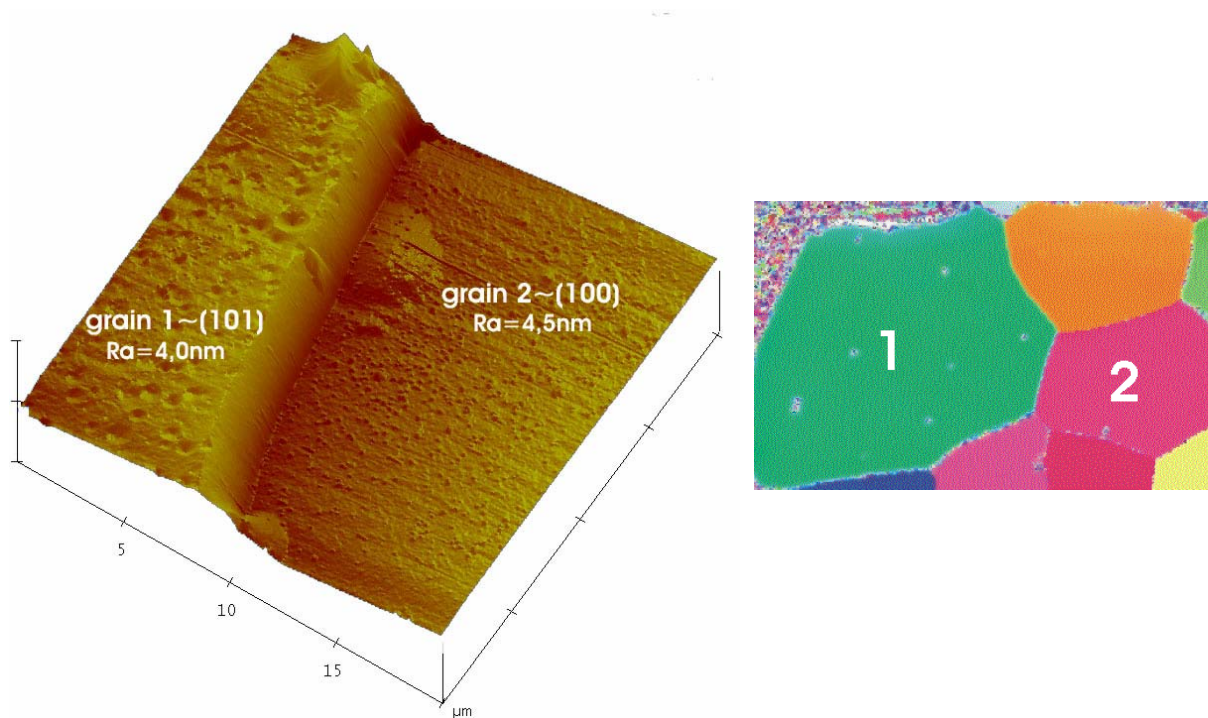


Abb. 4.9.: chemisch poliertes Fe: Korngrenztopographie bei benachbarten Körnern (101)/(100)

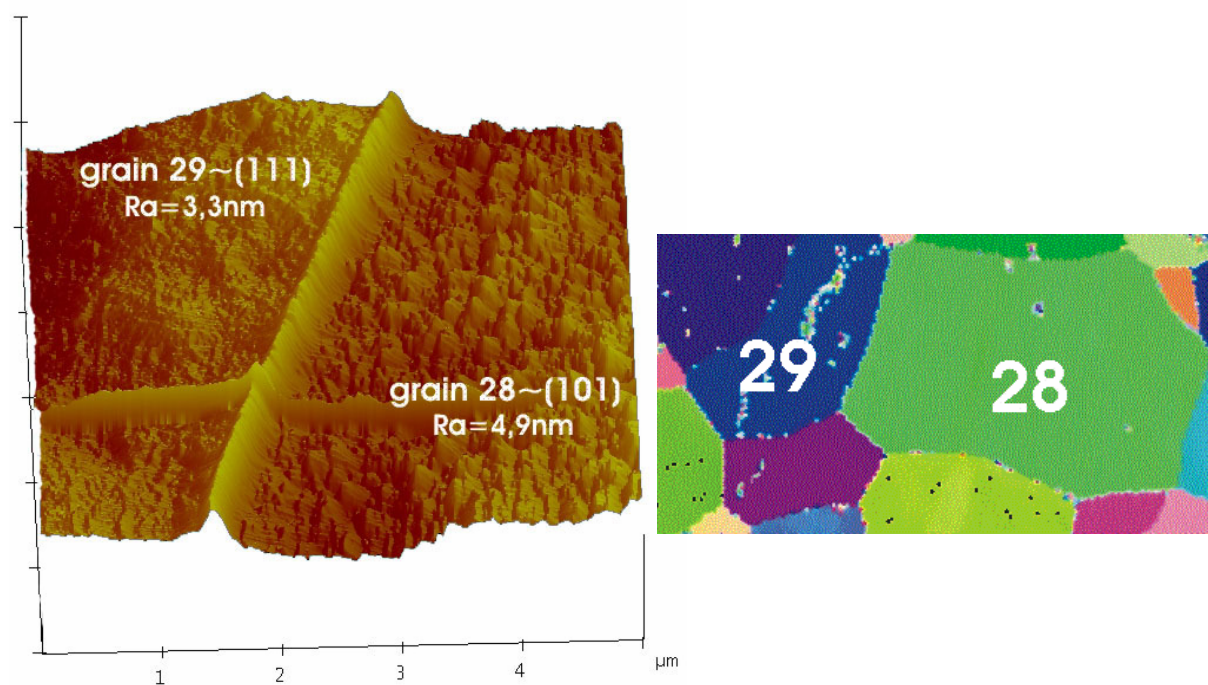


Abb. 4.10.: elektropoliertes Fe: Korngrenztopographie bei benachbarten Körnern (111)/(101)

4.1.3 Rauigkeit auf verschiedenen Körnern

Der größte Metallabtrag der (100)-Flächen führt auch dazu, dass die Rauigkeit nach dem Elektropolieren auf Körnern mit (100)-Orientierung am Höchsten ist. Abb. 4.11 zeigt eine Auftragung der R_a -Werte in nm gegen den Eulerwinkel Φ für elektropoliertes und für chemisch poliertes Eisen. Im Allgemeinen führte das chemische Polieren zu glatteren Kornoberflächen, allerdings zeigt sich hier keine Abhängigkeit der Rauigkeit von der Kristallorientierung. Beim elektropolierten Eisen sind die R_a -Werte für Körner mit Orientierungen nahe (100) hingegen zweimal höher als die für Orientierungen nahe (111) oder (101).

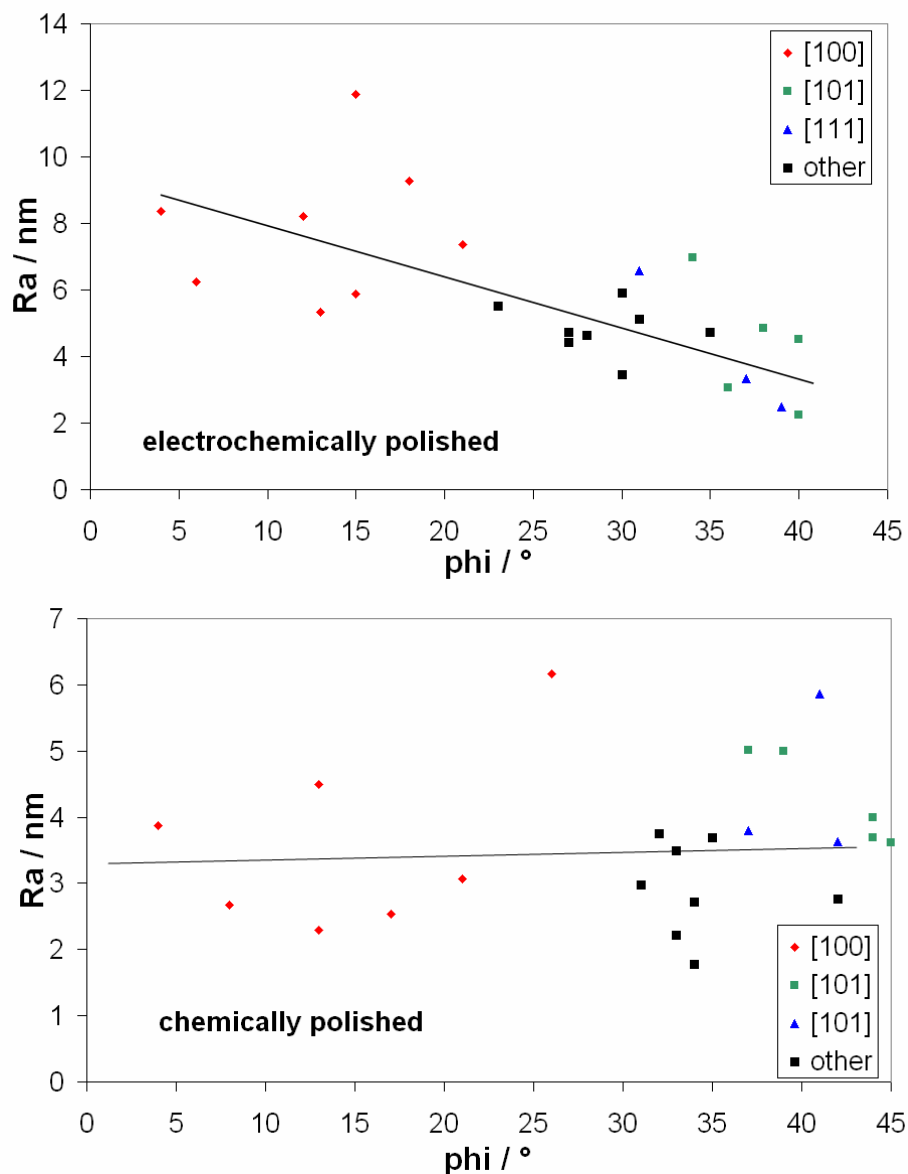


Abb. 4.11.: Rauigkeit (R_a /nm) auf verschiedenen Körnern von elektrochemisch (oben) und chemisch (unten) poliertem Eisen gegen den Eulerwinkel Φ

Die AFM-Bilder in Abb. 4.12 zeigen die Topographien von Körnern des elektropolierten Eisens. Auf vielen Kristalliten mit (100)- und (101)-Orientierung wird die Bildung von flachen Hügeln mit einer Keimdichte von $2 \cdot 10^9 - 4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ beobachtet. Diese Struktur wird auf (111)-orientierten Körnern von elektropoliertem Eisen nicht gefunden und sie tritt bei chemisch polierten Eisen ebenfalls nicht auf.

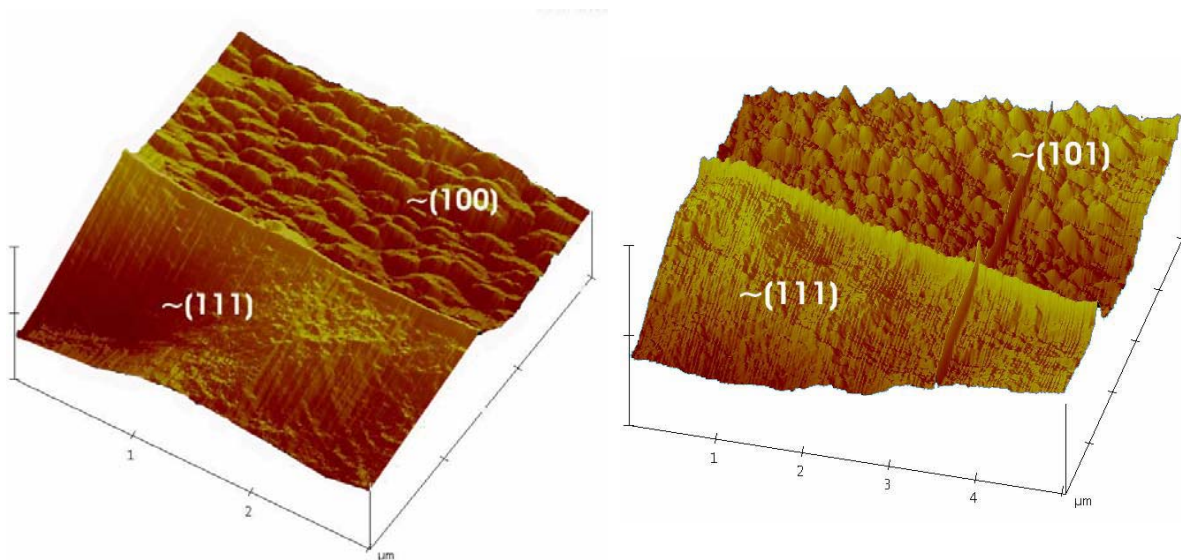
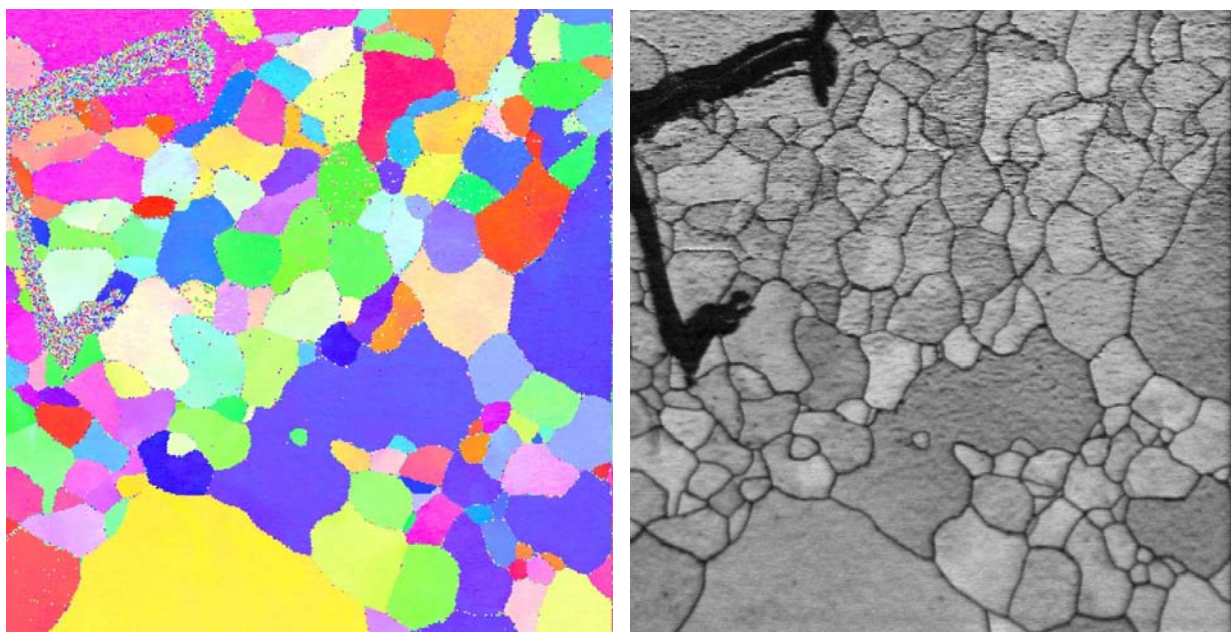


Abb. 4.12.: Topographie verschiedener Fe-Körner nach dem Elektropolieren. Auf Körnern mit (100)- und (101)-Orientierung wird häufig eine Nanostruktur mit flachen Hügeln und einer Keimdichte von $2 \cdot 10^9 - 4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ beobachtet.

4.1.4 Vergleich von 2 Eisensorten unterschiedlicher Reinheit

Erhabene Korngrenzen zwischen bestimmten Körnern von elektropoliertem Eisen treten nicht auf, wenn das Metall in hochreiner Form vorliegt (Probe 2). Dies deutet darauf hin, dass der Gehalt an Beimengungen bei dem Eisen mit etwas geringerer Reinheit (Probe 1) bereits ausreicht, um sich während des Temperns in bestimmten Korngrenzen anzureichern und eine deutliche Korngrenzensegregation zu bewerkstelligen. Nach Lit. [80] würden Verunreinigungen wie N, O, P, S, Al und Si den intergranularen Zusammenhang schwächen, was in einer „Lockerung“ der Korngrenze resultiere. Die Gegenwart von B, C und N hingegen führe zu einer Verstärkung der interatomaren Wechselwirkung über die Korngrenze hinweg. Eine ppm-Menge einer Verunreinigung reiche dabei aus, um alle Korngrenzen in einem Polykristall von typischer Korngröße zu sättigen. Des Weiteren weist [80] darauf hin,

dass B und C die Tendenz haben, andere Verunreinigungen in der Korngrenze zu verdrängen (starke Hybridisierung der s-p-Elektronen von C und B mit den d-Elektronen des Eisens unter Bildung starker Bindungen sowohl entlang wie auch über die Korngrenze hinweg). Die Korngrenzenabscheidungen lösen sich aufgrund ihrer Amorphizität während des Elektropolierens nur langsam auf (niedrigere Leitfähigkeit) und bewirken eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit der Korngrenzen. Diese Beobachtung steht im Kontrast zur allgemeinen Auffassung, dass die Korngrenzen als starke Gitterstörungen ein höheres Lösungspotential als die Körner selbst hätten und Verunreinigungen in den Korngrenzen den Lösungseffekt meistens erhöhen würden [64]. Lit. [81] geht davon aus, dass die Abscheidung von Carbiden in den Korngrenzen für die intergranulare Korrosion von rostfreiem Stahl verantwortlich sei. Im Folgenden (Abbildungen 4.13 bis 4.16) sind AFM- und EBSD-Bilder von hochreinem, elektropoliertem Grobkorneisen (Probe 2) gezeigt.



210.0 μm = 70 steps IPF [001]

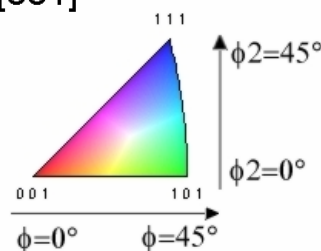


Abb. 4.13.: Inverse Polfigur (links) und Image Quality (rechts) von elektropoliertem Eisen höchster Reinheit (Probe 2)

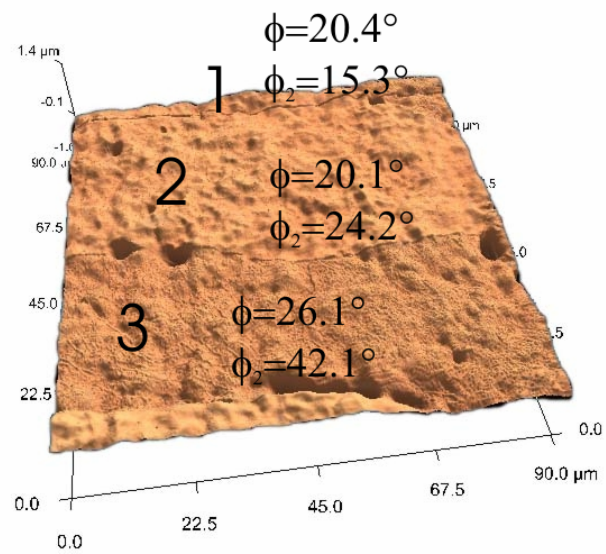


Abb. 4.14.: elektropoliertes Fe (Probe 2): Zwischen rötlichen Körnern keine erhabenen Korngrenzen beim Eisen höherer Reinheit

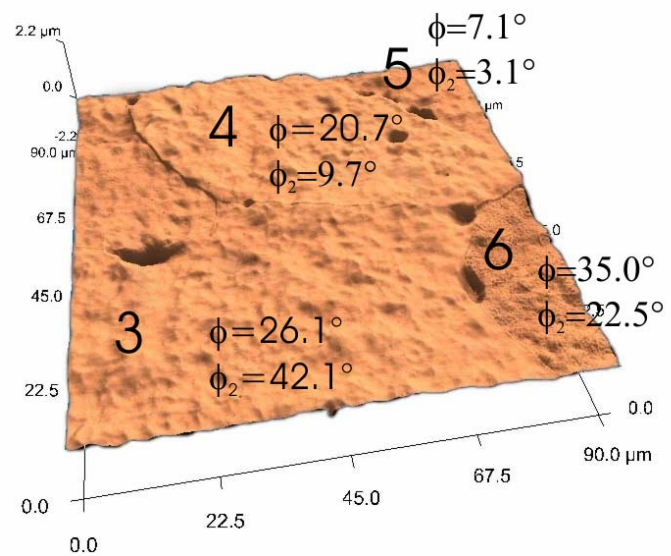


Abb. 4.15.: elektropoliertes Fe (Probe 2): Zwischen rötlichen Körnern keine erhabenen Korngrenzen

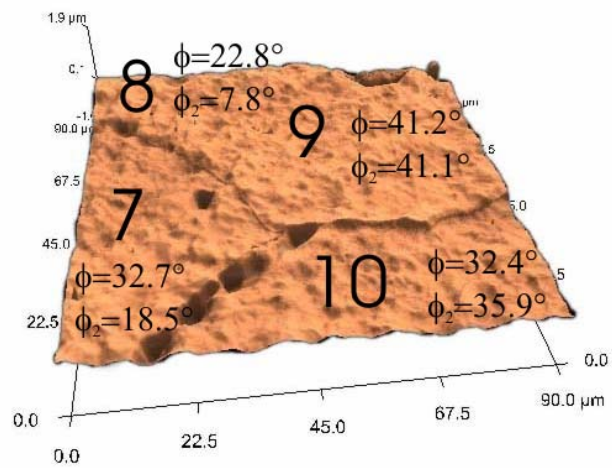


Abb. 4.16.: elektropoliertes Fe (Probe 2): Auch bei benachbarten Körnern anderer Orientierung als (100) zeigen sich Unterschiede in der Korngrenzentopographie im Vergleich zum Eisen geringerer Reinheit (Probe 1).

4.1.5 Modellvorstellung

Die Kristallflächen mit Orientierungen nahe (100) werden bei beiden Polierverfahren am Stärksten abgetragen. Dies ist zumindest zum Teil auf Unterschiede in den Packungsdichten der betreffenden Kristallflächen zurückzuführen. Die (100)-Fläche von kubisch-innenzentriertem Eisen (bcc) hat $1.22 \cdot 10^{15}$ Atome/cm²; diese Atome sollten daher während des Polierens leichter aus dem Kristallverband entfernt werden als z.B. die Atome der (101)-Fläche ($1.73 \cdot 10^{15}$ /cm²) oder der (111)-Fläche ($1.88 \cdot 10^{15}$ /cm²) [82].

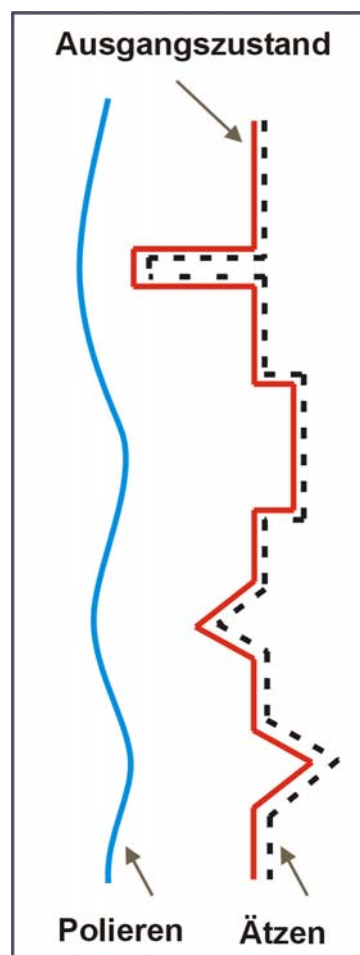
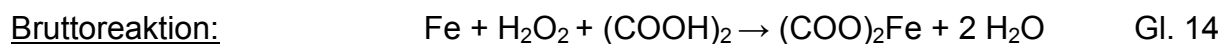
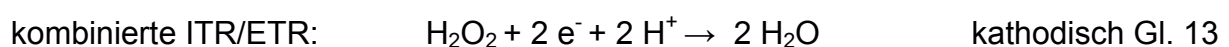
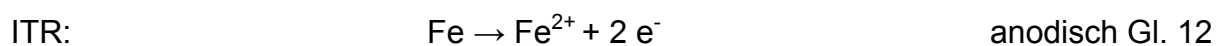


Abb. 4.17.: Modell für den Unterschied zwischen Polieren und Ätzen.

Abb. 4.17 zeigt ein Modellbild für den Unterschied zwischen Polieren und Ätzen. Das Schema erklärt, wie die Unterschiede in den Topographien der Korngrenzen beim Eisen zwischen chemischem und elektrochemischem Polieren zustande kommen. Beim Polieren entsteht ein viskoser Polierfilm auf der Oberfläche, der durch seinen ohmschen Widerstand den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Dieser Polierfilm ist an Spitzen dünner und an Mulden dicker. Dadurch kommt es während des Polierens zu einem Einebnungseffekt, denn an Spitzen ist die Stromdichte größer und in Mulden kleiner als der Mittelwert. Beim Ätzen entsteht kein Polierfilm; der geschwindigkeitsbestimmende Schritt liegt in der Phasengrenze Metall/Elektrolyt. Damit ergibt sich ein linearer Abtrag weitgehend unabhängig von der Geometrie. Trotzdem treten kleinere geometrische Veränderungen auf. Als Folge werden Mulden breiter und Spitzen teilweise abgetragen.

Ätzen und Polieren stehen miteinander in Konkurrenz. In den vorliegenden Experimenten ist das Verhältnis zwischen Polieren und Ätzen für die chemische und die elektrochemische Probenvorbehandlung unterschiedlich. Diese Korrelation ist u. a. verantwortlich für den Effekt, dass Höhendifferenzen zwischen individuellen Körnern beträchtlich variieren können ebenso wie die Topographien der Korngrenzen (Wälle, Graben etc.)

Es müssen weiterhin Unterschiede in der Elektrolytzusammensetzung berücksichtigt werden: Die Elektropolierlösung ist gewöhnlich viskos und enthält $(\text{ClO}_4)^-$ - und $(\text{CH}_3\text{COO})^-$ -Ionen, die Lösung für das chemische Polieren enthält $(\text{COO}^-)_2$ -Ionen. Das Oxalation hat die besseren Komplexbildungseigenschaften als das Acetation (Oxalat-Komplexe sind stabiler); daher sind Ionentransferreaktionen (ITR) an Korngrenzen beim chemischen Polieren des Eisens beschleunigt (Der Ätzprozess dominiert hier, was zur Vergrößerung von Gräben führt):



Die Beobachtung, dass bestimmte Substanzen zu einem bevorzugten Angriff der Korngrenzen führen, in denen sich eine zweite Phase abgeschieden hat, wurde auch von [83] gemacht. Dort wird ein ähnliches Verhalten auch den Stoffen Weinsäure, Chromsäure und Natriumcyanid zugeschrieben. Oxalsäure selber soll zu einer sehr schnellen Ätzung von Carbiden mit einer nennenswerten Auflösung von Austenit führen [83].

4.1.6 Anwendung: Electrochemical Machining von Armco Eisen

Übersichtsmessungen zur kombinierten Anwendung von EBSD und AFM wurden auch für das Electrochemical Machining, ECM, durchgeführt. Das Substrat Armco Eisen (Zusammensetzung Tabelle 4.1) wurde im Strömungskanal mit Puls2-Bedingungen bei 40 A cm^{-2} präpariert [84].

Tabelle 4.1: Zusammensetzung des Armco Eisen

Element	Anteil in Gew.-%
Eisen	99.9
Kohlenstoff	<0.03
Mangan	<0.03
Phosphor	0.010
Schwefel	0.035
Kupfer	<0.03
Stickstoff	0.005
Aluminium	Spuren
Silicium	Spuren

Das Electrochemical Machining liefert in diesem Fall eine unbefriedigende Oberflächenqualität (siehe videomikroskopische Aufnahme und AFM-Bild Abb. 4.18), dennoch gelingt die EBSD-Analyse einwandfrei (Abb. 4.20). Speziell aus dem AFM-Bild ist zu sehen, dass die Korngrenzen beim ECM bevorzugt abgetragen werden.

Aus der REM-Aufnahme Abb. 4.19 tritt dieser Sachverhalt nicht ganz so deutlich hervor. Insgesamt kommt es zu einem signifikant kornabhängigen Abtrag beim ECM, wobei aus den hier abgebildeten Daten noch keine Korrelation mit der Kornorientierung ermittelt werden kann. Eine Untersuchung, in der ein Zusammenhang zwischen Kristallorientierung und Abtragsrate beim ECM zu beobachten ist, ist in Kapitel 4.3.4 beschrieben. Die in den EBSD- und REM-Bildern Abb. 4.19 und 4.20 auf manchen Körnern zu beobachtenden Furchen stellen wohl ein Strömungsphänomen dar; vermutlich kommt es durch Fremdpartikel in den Korngrenzen (Tertiärzementit, oxidische Einschlüsse) zu einer Wirbelbildung.

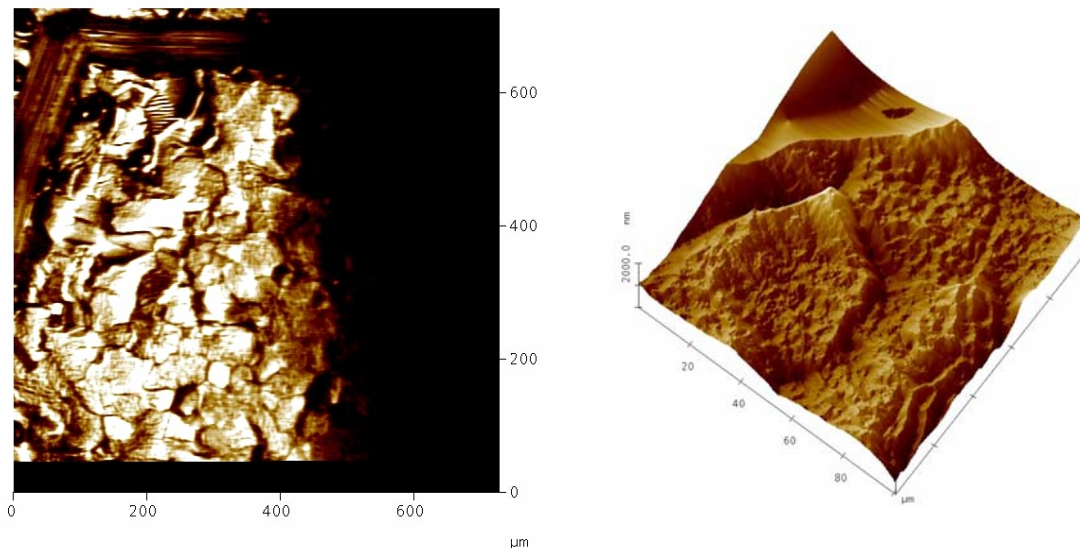


Abb. 4.18.: Armco Eisen nach Präparation durch ECM [84]. Linkes Bild: Aufnahme des Probenbereichs durch das Videomikroskop des AFM. Rechtes Bild: Darstellung der Probenoberfläche im AFM (Scanbereich: 90x90 µm).

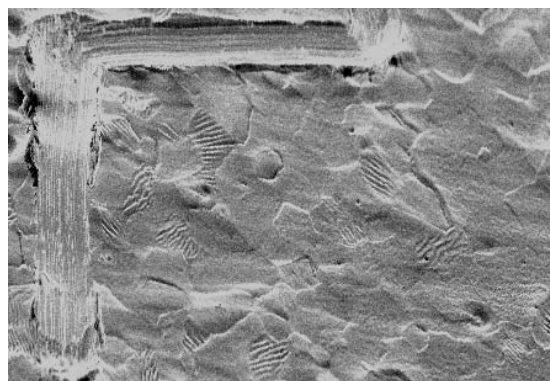


Abb. 4.19.: REM-Bild von Armco Eisen nach Präparation durch ECM [84].

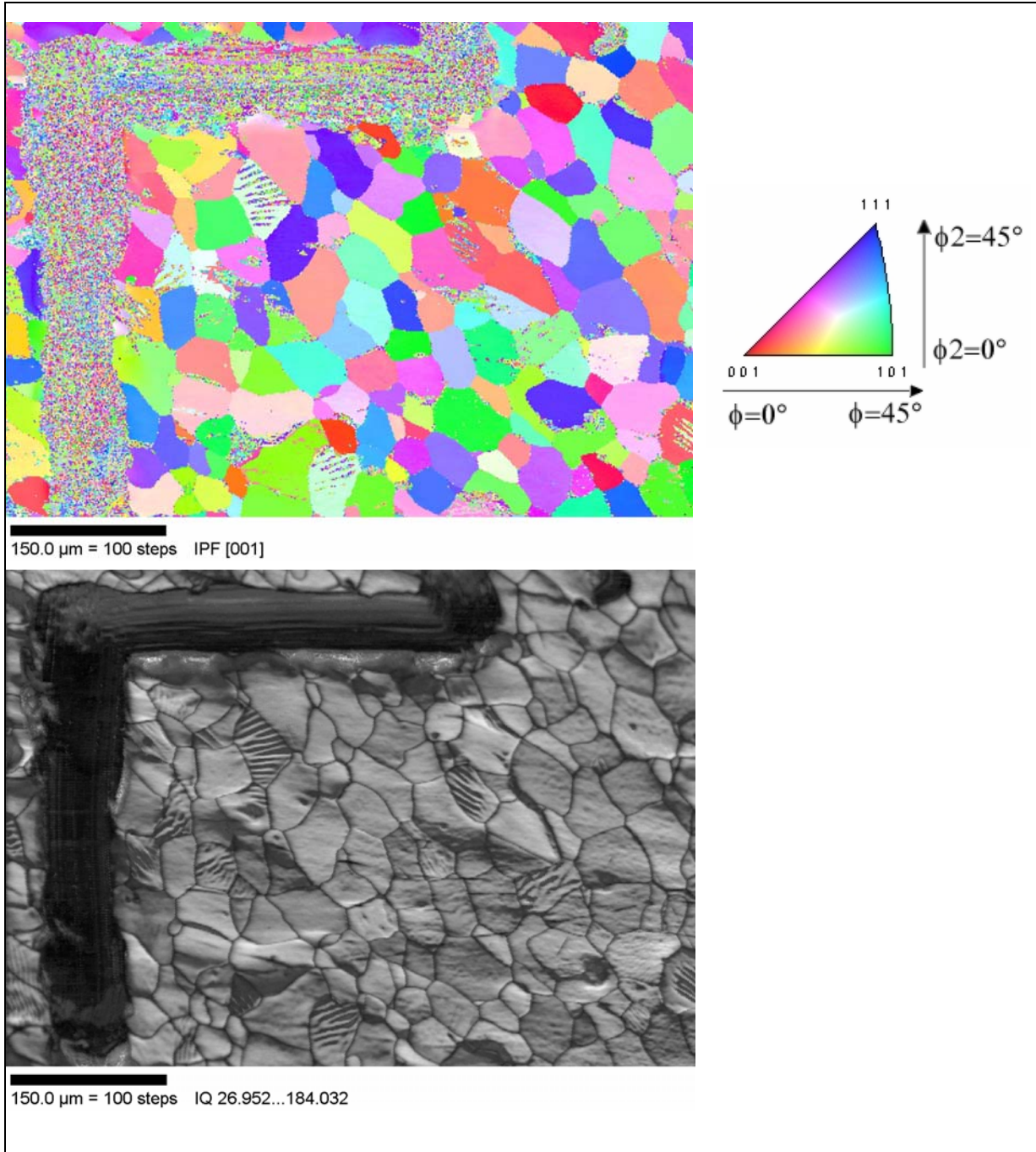


Abb. 4.20.: EBSD von mit ECM vorbehandeltem Armco Eisen. Oben: Inverse Polfigur des Probenbereichs, unten: Patternqualität desselben Bereichs. Auf manchen Körnern sind Furchen zu erkennen, die vermutlich auf Strömungsphänomene (Wirbelbildung etc.) beim ECM zurückgehen.

4.2 Mikroellipsometrische Analyse der Oxidschichtdicke auf Eisen

4.2.1 Einleitung

Industriell verwendete Metalle sind in der Regel heterogen, so dass der Einfluss der Kornstruktur auf die lokalen Eigenschaften der Passivschicht eine bedeutsame Fragestellung ist. Es wurden in der Vergangenheit zahlreiche Methoden angewandt, um die Dicke der auf Metallen gebildeten Oxidfilme zu bestimmen. Die gravimetrische Methode, die eine Vakuummikrowaage benutzt, wie sie von Gulbransen [83] und Rhodin [85] für Studien dünner Oxidfilme verwandt wurde, zeigt direkt die Gewichtszunahme der Probe an, allerdings nur gemittelt über alle vorhandenen Kornorientierungen. Die elektrolytische Reduktionsmethode, entwickelt von Evans [86], Miley [87] und Campbell sowie Thomas [88] misst das Oxidgewicht über die Bestimmung der elektrischen Gesamtladungsmenge, die für die Reduktion des Oxides erforderlich ist.

Miley [87] benutzte die elektrometrische Methode und Constable [89] eine optische Methode, um die Interferenzfarben des Oxidfilms verschiedener Dicke zu bestimmen. Die Ellipsometrie, entwickelt von Tronstad [90] und Winterbottom [91], hat den Vorteil, eine Methode für die Bestimmung der Oxidschichtdicke zu sein, bei der die Probe während der Messung nicht zerstört wird. Konventionelle Ellipsometrie wurde zur Charakterisierung der Passivschichten auf Eisen angewandt [92-97]. Sugimoto und Matsuda führten erstmalig lokale ellipsometrische Messungen an Kornstrukturen des passiven Eisens von austeno-ferritischen Stählen durch [98]. Die in Na_2SO_4 -Lösung pH 6.0 durchgeführten Untersuchungen an Fe-Cr, Fe-Cr-Ni und Fe-Cr-Ni-Mo-Legierungen ließen auf texturbedingte, lokale Inhomogenitäten der Passivschichteigenschaften schließen. Dicke und optische Konstanten von individuellen α - und γ -Körnern wurden analysiert. Dazu wurde ein Mikroellipsometer verwendet, welches Messungen auf einem Film einer Fläche von etwa 10 μm ermöglichte.

Schweinsberg untersuchte einen niedriglegierten Feinkornbaustahl [99] und nahm erstmalig mikroellipsometrische Messungen im Verbund mit orts aufgelösten photoelektrochemischen Experimenten an einzelnen Kornstrukturen eines ferritischen Stahls vor.

Die bei +1.2 V im Boratpuffer pH 8.4 für 40 min. passivierten Proben zeigten bei unfokussierter Messung eine Schichtdicke von ca. 4.1 nm. Darauf folgende Messungen auf einzelnen Körnern und mit einer Spotgröße von 50 μm zeigten, dass die Schichtdicke des Eisenoxides je nach Orientierung der Körner in einem Bereich von 3.2 bis 7.1 nm variierte. Allerdings konnte er die Unterschiede in den Passivschichtdicken noch nicht den verschiedenen Kristallorientierungen der zugrunde liegenden Körner zuordnen. Dies wurde erst in der vorliegenden Arbeit möglich, indem die Mikroellipsometrie mit der EBSD-Methode zur eindeutigen Bestimmung der Kornstruktur des Substrats kombiniert wurde.

Messreihen zur Kornabhängigkeit der Passivschichtdicke am Eisen wurden nicht nur im von Schweinsberg verwendeten Boratpuffer pH 8.4, sondern darüber hinaus auch in Acetatpuffer pH 6.0 durchgeführt; unter anderem, um den Einfluss des pH-Wertes auf die Kristallorientierungsabhängigkeit der Passivschichtdicke zu untersuchen. Messungen auf jeweils 46 verschiedenen Körnern wurden vorgenommen, um eine hohe Reproduzierbarkeit der erhaltenen Ergebnisse zu gewährleisten. Lichtmikroskopische Aufnahmen der nach S. 33 vorbehandelten und mit einer L-förmigen Markierung versehenen Probe sind in Abb. 4.21 gezeigt; deutlich sind die einzelnen Körner voneinander zu unterscheiden. Dies ist Voraussetzung dafür, dass die aus den EBSD-Messungen erhaltenen Orientierungen mit den ellipsometrischen Ergebnissen korreliert werden können. Die mikroellipsometrischen Untersuchungen wurden in beiden Elektrolyten am gleichen Probenbereich und an exakt den gleichen Körnern durchgeführt; das EBSD-Mapping dieses Probenbereichs ist in Abb. 4.22 gezeigt.

Die Elektrolyte wurden so gewählt, dass relativ wenig Korrosion eintritt. Dies ist wichtig, da es sonst zu einer stärkeren Oberflächenaufrauung kommt. Die Änderung in den optischen Parametern, die bei der Ellipsometrie gemessen werden, können nämlich sowohl auf Schichtwachstum wie auch auf eine Oberflächenaufrauung zurückgeführt werden. Die Aufrauung kann durch Wahl eines möglichst neutralen Elektrolyten minimiert werden, und dadurch, dass ein schneller Potentialsweep direkt aus der kathodischen Region zu einem Potential in der Passivregion gemacht wird (Vorschub für den Potentialsprung: 150 V/s).

Neutrale, ungepufferte Sulfat- bzw. Perchlorat-Elektrolyte kommen nicht in Frage, da es bei diesen zu einer starken Korrosion parallel zur Passivierung kommt [100]. Die Auflösungsprodukte könnten eine Abscheidung von γ -FeOOH auf der Elektrodenoberfläche verursachen. Die Bildung einer solchen hydratisierten Abscheidung ist wohl der Grund dafür, dass die Ergebnisse einiger in der Literatur gefundener Untersuchungen zum Passivfilm unklar sind [53, 101, 102].

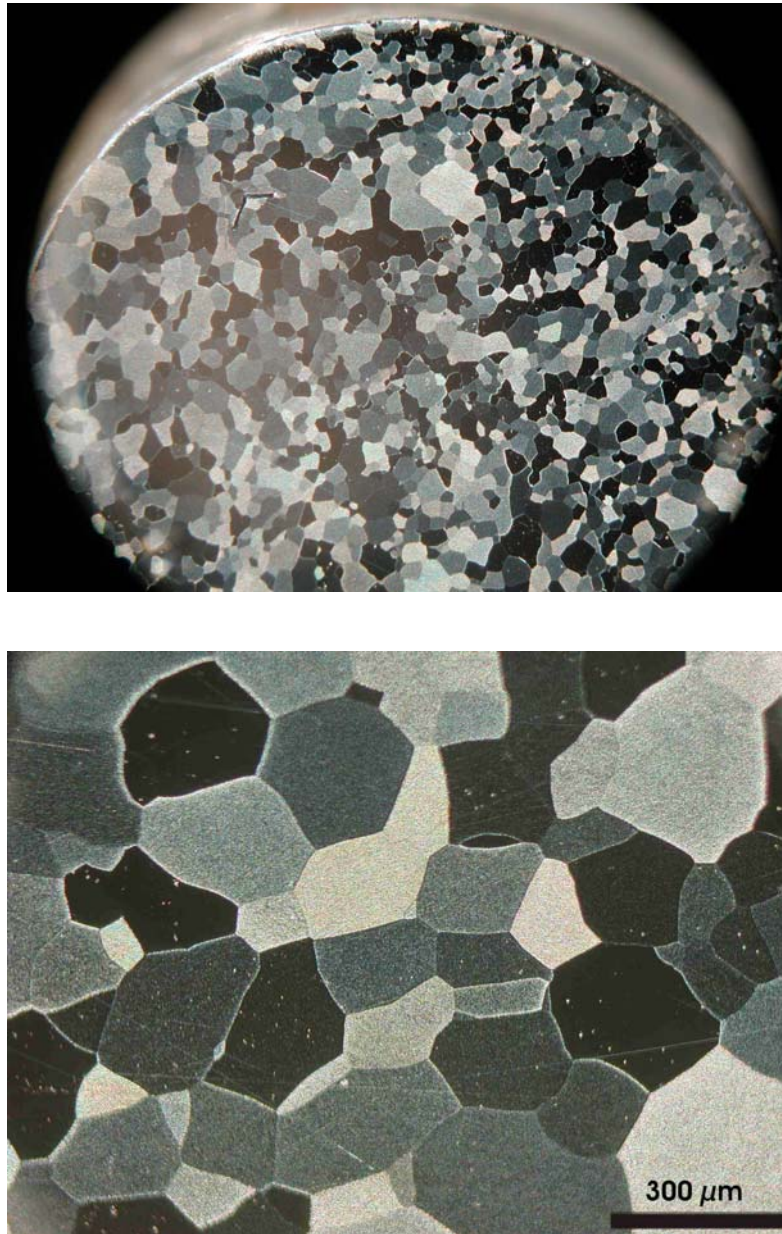


Abb. 4.21.: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Eisengrobkornprobe, vorbehandelt nach S. 33

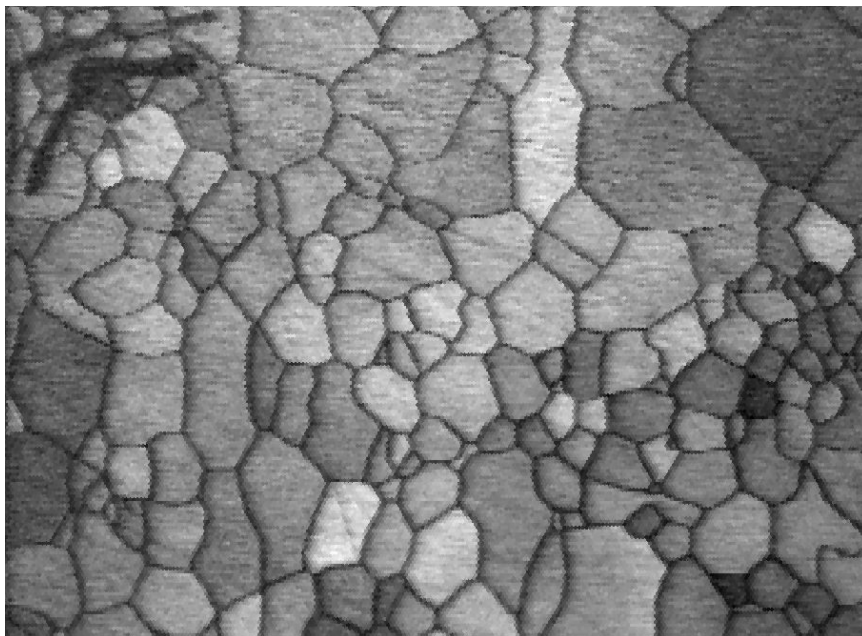
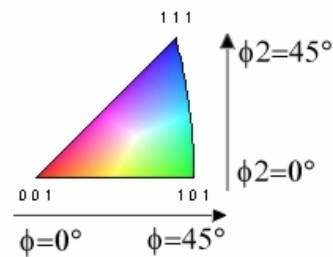
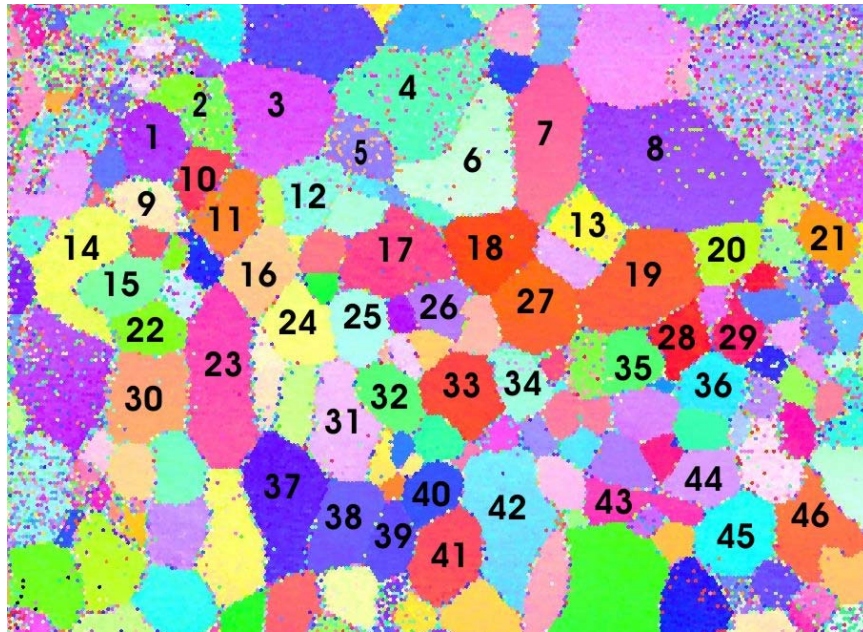


Abb. 4.22.: EBSD-Mapping (oben) und Patternqualität (unten) des mikroellipsometrisch untersuchten Probenbereichs der Grobkorneisenprobe. Auf den mit Nummern versehenen Körnern wurden fokussierte Messungen durchgeführt.

4.2.2 Messungen im Acetatpuffer pH 6.0

Zunächst wurde der Untergrund auf sämtlichen zu vermessenden Körnern nach der Reduktion der natürlich anhaftenden Oxidschicht (10 min. bei -0.7 V/SHE) bestimmt. Die Acetatpufferlösung wurde nach der kathodischen Reduktion vollständig gegen frischen Elektrolyten ausgetauscht, um den Einfluss von Eisenionen zu minimieren. Das Aufbringen einer Oxidschicht im Acetatpuffer pH 6.0 erfolgte dann bei +1.2 V/SHE für die Dauer von 40 min, nachdem der Elektrolyt 30 min. mit reinem Stickstoff gespült wurde. Wenn der Elektrolyt nennenswerte Mengen an gelöstem Sauerstoff enthält, wird die Eisenelektrode spontan außen-stromlos passiviert. Die passivierte Eisenprobe wurde sodann mikroellipsometrisch vermessen.

In Abb. 4.23 sind die erhaltenen Oxidschichtdicken jeweils gegen die Eulerwinkel Φ und φ_2 aufgetragen. Dabei fällt auf, dass die Passivschichtdicke linear mit dem Eulerwinkel Φ abfällt, d.h. (100)-orientierte Kristallite besitzen die dickste Oxidschicht und (111)- sowie (101)-orientierte Körner den dünnsten Film aus Eisenoxid. Dabei liegen die Werte für (101)-Körner noch etwas niedriger als die für (111). Die Filmdicken bewegen sich in einem Bereich von 2.6 nm bis 5.2 nm; die mittlere (integrale) Schichtdicke aller vermessenen Körner liegt bei 3.8 nm; der gemittelte Wert für Körner nahe (100) beträgt 4.5 nm, für (111)-Körner liegt er bei 3.2 nm und für (101)-Kristallite bei 2.8 nm.

Die Auftragung von d/nm gegen den zweiten Eulerwinkel φ_2 macht deutlich, dass die Schichtdicke hauptsächlich mit dem Eulerwinkel Φ korreliert. Dies sieht man auch daran, dass die beiden Orientierungen (101) und (111), welche den gleichen Φ -Wert, aber einen um 45° verschiedenen φ_2 -Wert besitzen, ähnlich dicke Oxidschichten bilden. Die (100)-orientierten Körner weichen deutlich stärker in ihrem Verhalten von (101) und (111) ab. Der Film, der auf Eisen bei höheren Temperaturen gebildet wird, ist $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und nicht $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, so dass die Ergebnisse für die kornabhängigen Schichtdicken, die bei der Oxidation in Luft oder im Sauerstoffstrom erhalten wurden [54, 55, 103], nicht einfach auf die Passivfilme übertragen werden können, die in wässrigem Medium entstehen.

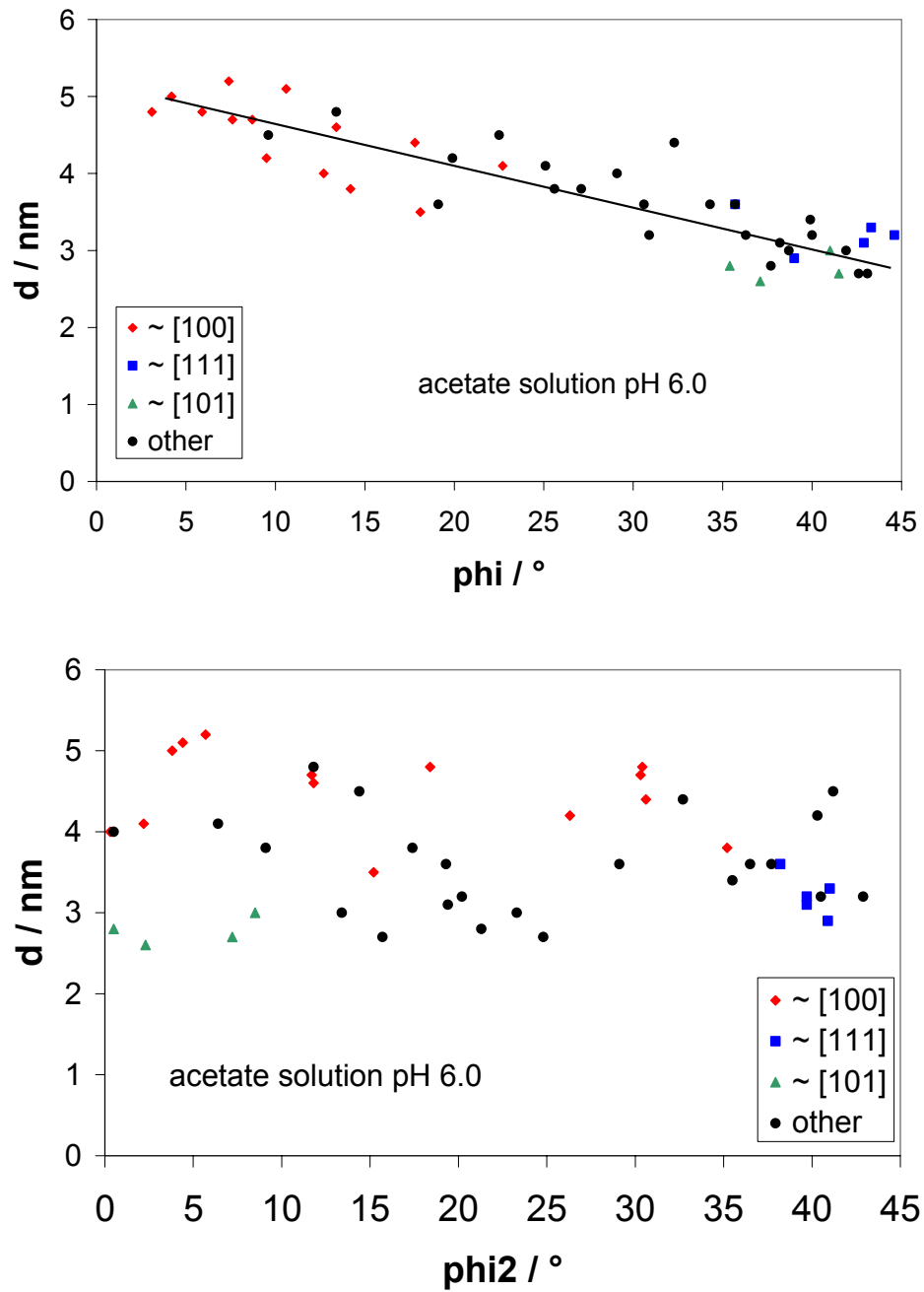


Abb. 4.23.: Dicke der mikroellipsometrisch bestimmten Oxidschicht von Eisen nach Passivierung in Acetatpuffer pH 6.0 (40 min bei +1.2 V/SHE) gegen Φ und ϕ_2 .

4.2.3 Messungen im Boratpuffer pH 8.4

Zunächst wurde wieder eine Untergrundbestimmung auf allen 46 Körnern vorgenommen, nachdem die natürliche Oxidschicht reduziert war (Parameter analog Kap. 4.2.2). Die Passivschicht wurde sodann im frischen Boratelektrolyten pH 8.4 für 40 min. bei +1.2 V/SHE aufgebracht (hierzu schneller Potentialsweep direkt aus der kathodischen Region zu dem Potential in der Passivregion; Vorschub für den Potentialsprung: 150 V/s). Die Ergebnisse der ellipsometrischen Messungen (Auftragung der Oxidschichtdicken gegen die Eulerwinkel Φ und φ_2) sind in Abb. 4.24 zu sehen. Es kann eine lineare Abnahme der Passivschichtdicke d mit dem Eulerwinkel Φ beobachtet werden und wiederum keine erkennbare Abhängigkeit von d mit dem Eulerwinkel φ_2 .

Insgesamt sind die im Boratpuffer erhaltenen Oxidschichtdicken ca. 25 % dicker als die im Acetatpuffer erzeugten. Sie bewegen sich in einem Bereich von 3.2 bis 6.4 nm. Die integrale Schichtdicke aller vermessenen Körner liegt bei 4.5 nm und damit 0.7 nm höher als bei den Messungen im Acetatpuffer. Für (111)-Kristallite liegt die mittlere Schichtdicke bei 3.7 nm und für die (101)-Körner bei 3.5 nm. Auf den (100)-Kristalliten wächst im Durchschnitt eine 5.3 nm dicke Oxidschicht auf; d.h. sowohl im Acetat- wie auch im Boratpuffer ist die Reihenfolge der erhaltenen Oxidschichtdicken die Folgende:

$$d_{\text{Oxid}}(100) \gg d_{\text{Oxid}}(111) > d_{\text{Oxid}}(101) \quad \text{Gl. 15}$$

Die Unterschiede in der Oberflächenpackungsdichte zwischen den Flächen (100), (101) und (111) führen zu einem kornabhängigen Potentialabfall an der Phasengrenze Metall/Oxid während des Oxidwachstums und daher zu einer Verschiebung im Oxidbildungspotential. Weiterhin können Kristallinität und epitaktische Beziehungen der Eisenoxide von der Orientierung des darunter liegenden Metalls abhängen, was einen Unterschied in der Ionenleitfähigkeit bewirkt. Diese Aspekte werden in Kap. 5 noch ausführlich diskutiert.

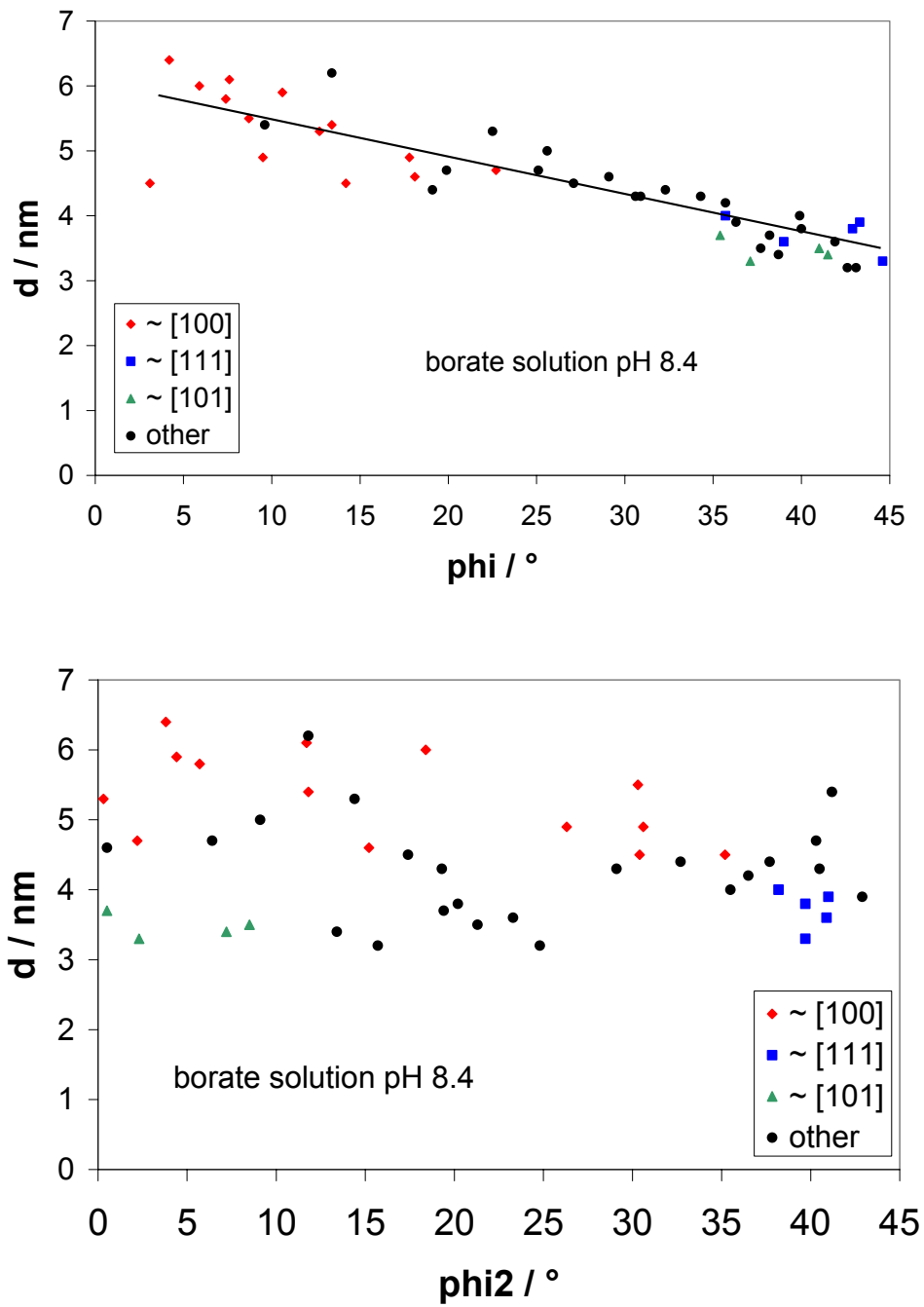


Abb. 4.24: Dicke der mikroellipsometrisch bestimmten Oxidschicht von Eisen nach Passivierung in Boratpuffer pH 8.4 (40 min bei +1.2 V/SHE) gegen Φ und ϕ_2 .

4.3 Bestimmung der Kornabhängigkeit elektrochemischer Reaktionen

4.3.1 Einleitung

Die elektrochemischen Analysen, welche in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurden auf grobkörnigem Eisen mit einer von A. Moehring entwickelten Kapillarmikrozelle [104, 105] durchgeführt; es wurden vier verschiedenen Elektrolyte in einem pH-Bereich von pH 1.4 bis pH 8.4 für die Untersuchungen verwendet: Acetatpuffer pH 6.0, Boratpuffer pH 8.4, Natriumnitratlösung 250 g/l (pH 7.0) sowie Schwefelsäure 0.5m mit einem pH-Wert von 1.4. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten anderer Autoren konnten hier nicht nur einige Hauptorientierungen im kubisch-innenzentrierten Kristallsystem wie (100), (101) oder (111) in ihren elektrochemischen Eigenschaften analysiert werden, sondern das ganze Kontinuum der Eulerwinkel Φ und φ_2 von 0 bis 45°. Dies ist als wesentlicher Fortschritt anzusehen, denn in technischen Stählen sind nur die allerwenigsten Kristallite exakt (100)-, (101)- oder (111)-orientiert; die meisten Körner besitzen Φ und φ_2 -Werte, die zwischen diesen Hauptorientierungen liegen. Man gelangt bei der Auswertung der Experimente zu Auftragungen, in denen die elektrochemischen Parameter gegen die Orientierung der vermessenen Körner aufgetragen sind. Der Schwerpunkt der Auswertung wurde bei den Elektrolyten mit niedrigem pH-Wert auf die aktive Auflösung gelegt und bei den anderen Elektrolyten wie Boratpuffer pH 8.4 auf die Oxidbildung, da die Korrosion bei diesem pH-Wert unterdrückt sein sollte.

4.3.2 Messungen im Acetatpuffer pH 6.0

Lateral orts aufgelöste elektrochemische Messungen mit der Kapillarmikrozelle wurden auf einem elektropolierten Eisenbikristall mit den angrenzenden Orientierungen (100)/(111) sowie auf einer ebenfalls elektropolierten Eisengrobkornprobe (Probe 1) durchgeführt, nachdem zuvor die Orientierung des betreffenden Probenbereichs mittels EBSD bestimmt wurde. Der verwendete Elektrolyt Acetatpuffer pH 6.0 wurde über Kapillaren mit 63 (Grobkornprobe) bzw. 75 μm Durchmesser (Bikristall) auf die Substratoberfläche gebracht. Für die lokalen elektrochemischen Analysen wurden Cyclovoltammogramme (Vorschub: 100 mV/s) und simultane Kapazitäten bei 1013 Hz aufgenommen, wobei ein in unserem Institut

entwickelter Potentiostat zum Einsatz kam. Nach jedem Experiment wurde die Kapillare angehoben und gespült, bevor eine neue Position für Messungen adressiert wurde.

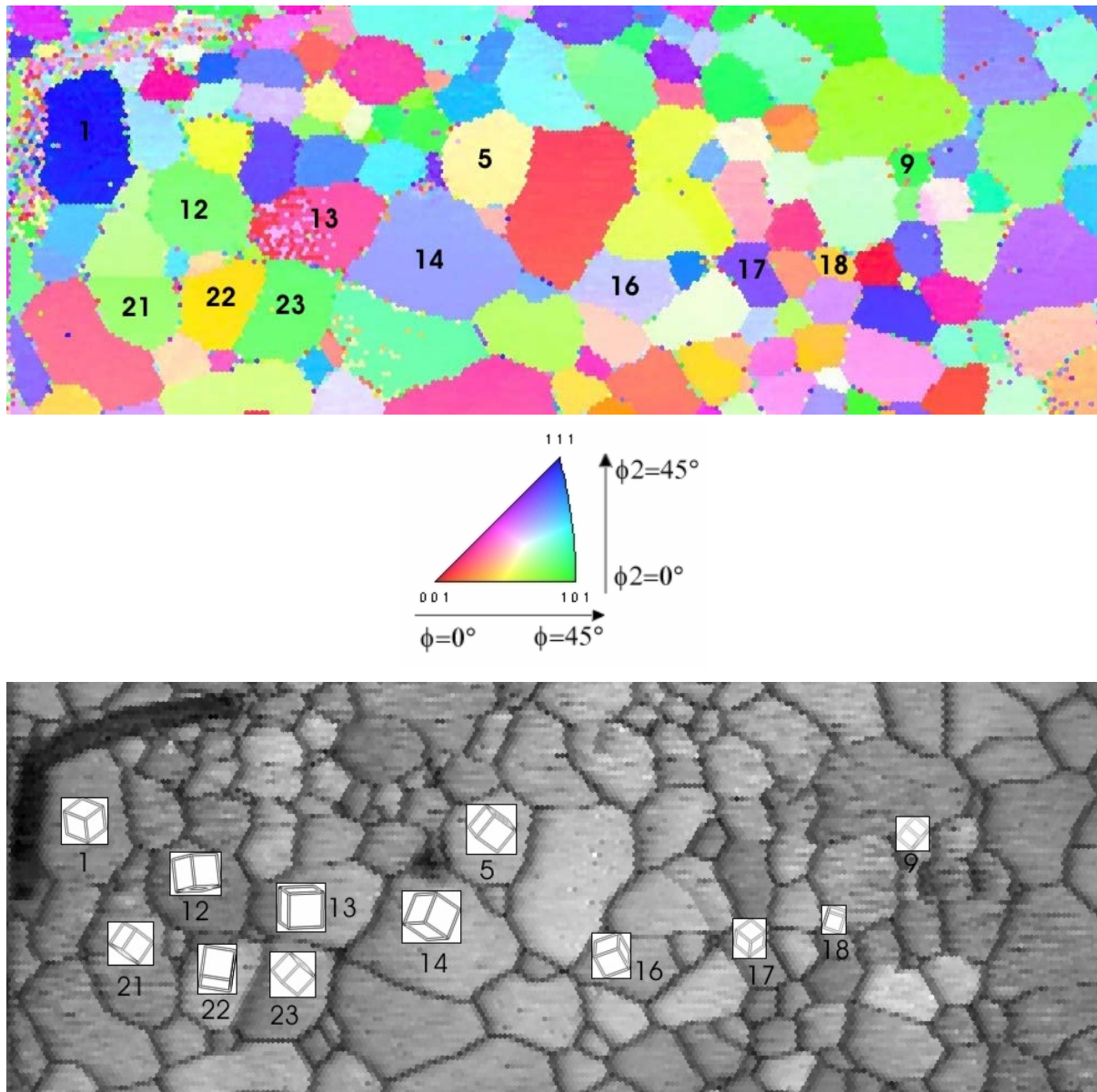


Abb. 4.25.: EBSD-Ergebnisse der elektropolierten Eisenprobe 1 (getempert für 21 Tage bei 750°) Oben: Inverse Polfigur mit der Legende der Orientierungswinkel. Unten: Patternqualität. Auf den mit Ziffern bezeichneten Körnern wurden mikroelektrochemische Messungen durchgeführt.

Abb. 4.25 oben ist eine Illustration der Kornorientierungen der elektropolierten, polykristallinen Eisenprobe 1 als inverse Polfigur. Der Winkel oben links im Bild rührt von der mechanischen Markierung her. Korngrenzen erscheinen in ihrer Farbe diffus. Die mit Nummern bezeichneten Körner stellen die Kristallite dar, auf denen mikroelektrochemische Messungen mit der Kapillarzelle erfolgreich durchgeführt wurden. Die Tabelle 4.2 gibt die exakte Orientierung dieser Körner wieder:

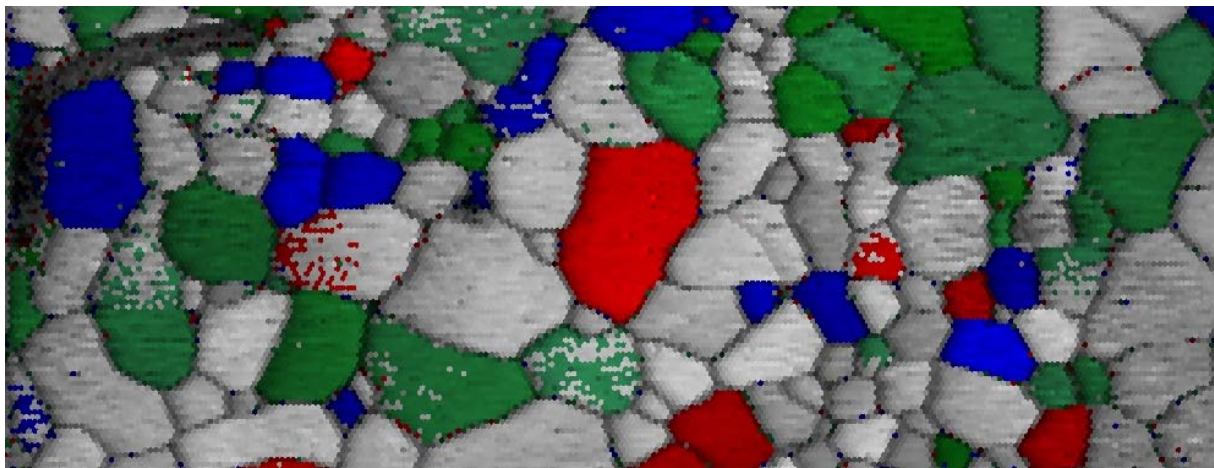
Tabelle 4.2.: Exakte Orientierung der Körner aus Abb. 4.25

Korn	$\Phi / ^\circ$	$\varphi_2 / ^\circ$
1~(111)	36	44
5	27	15
9~(101)	43	5
12~(101)	37	10
13~(100)	19	35
14~(111)	39	31

Korn	$\Phi / ^\circ$	$\varphi_2 / ^\circ$
16	36	27
17~(111)	30	31
18~(100)	19	3
21	33	8
22~(100)	20	0
23~(101)	40	7

In Abb. 4.25 unten ist die Patternqualität desselben Probenbereichs wie in der inversen Polfigur dargestellt. Die mittels Mikroelektrochemie untersuchten Körner wurden zusätzlich zur Numerierung mit den entsprechenden kristallographischen Schemata versehen. Die Qualität des EBSD-Patterns hängt von der Intensität der Streuung innerhalb des Substrates ab. Mit zunehmender Streuung (begünstigt durch jegliche Kontamination der Oberfläche z.B. durch eine passive Oxidschicht geringer Kristallinität) nimmt die Signalqualität ab und die Körner mit einer geringeren Patternqualität erscheinen dunkler als die anderen. Auf diesen Körnern (mit einer dickeren Oxidschicht) wird die Orientierungsbestimmung aus den Kikuchi-Linien zunehmend unzuverlässig. Da eine frisch elektropolierte Eisenprobe betrachtet wird, sind die Werte für die Patternqualität recht hoch (41 bis 176 in einer willkürlich gewählten Einheit) und die Körner in der Abb. 4.25 erscheinen relativ hell. Die Korngrenzen erscheinen in der Karte der Patternqualität schwarz, ebenso wie die L-förmige mechanische Markierung. Nahe den Korngrenzen erscheinen die Körner

dunkler als in der Mitte. Abb. 4.26 zeigt die Kornorientierungsverteilung des analysierten Probenbereichs. Alle Körner sind hier den drei Hauptkristallorientierungen (100), (101) und (111) mit einer Toleranz von 15° in den Eulerwinkeln Φ und φ_2 zugeordnet. Für die Zuordnung zu diesen Hauptorientierungen sind folgende Prinzipien gültig: (100): $\Phi = 0^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$; (101): $\Phi = 45^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$ und (111): $\Phi = 45^\circ$, $\varphi_2 = 45^\circ$. Das Tempern von polykristallinem Eisen führt zu einer Änderung in der Verteilung der Kornorientierungen zugunsten von (101)- und (111)-orientierten Körnern; nur eine kleine Anzahl von (100)-Körnern sind nach dem Tempern noch vorhanden. Diese sind in Abb. 4.26 durch die roten Bereiche im EBSD-Bild charakterisiert.



1000.0 μm = 50 steps

Abb. 4.26.: Kornorientierungsverteilung für den Probenbereich der Abb. 4.25. Die Reihenfolge der Häufigkeitsverteilung der Hauptkristallorientierungen ist (101) > (111) > (100). Farblegende: (101) = grün, (111) = blau, (100) = rot.

Tabelle 4.3.: Anteil der Orientierungen (100), (111) und (101) an der untersuchten Probenoberfläche

Orientierung (Toleranz: 15 %)	Anteil %
(100)	8.0
(111)	15.7
(101)	22.7

Wie aus Tabelle 4.2 ersichtlich, sind nach dem Tempern für 21 Tage Körner mit Eulerwinkeln $\Phi < 19^\circ$ nicht mehr vorhanden; betrachtet man jedoch den Eulerwinkel φ_2 , so findet man bei den Kristalliten die ganze Breite der Werte zwischen 0 und 45° gleichmäßig verteilt. Die meisten Körner haben Durchmesser zwischen 100 und $400 \mu\text{m}$ (siehe Abb. 4.27); die durchschnittliche Korngröße der Probe beträgt $250 \mu\text{m}$, was lokalisierte elektrochemische Messungen auf einzelnen Körnern der polykristallinen Probe möglich macht.

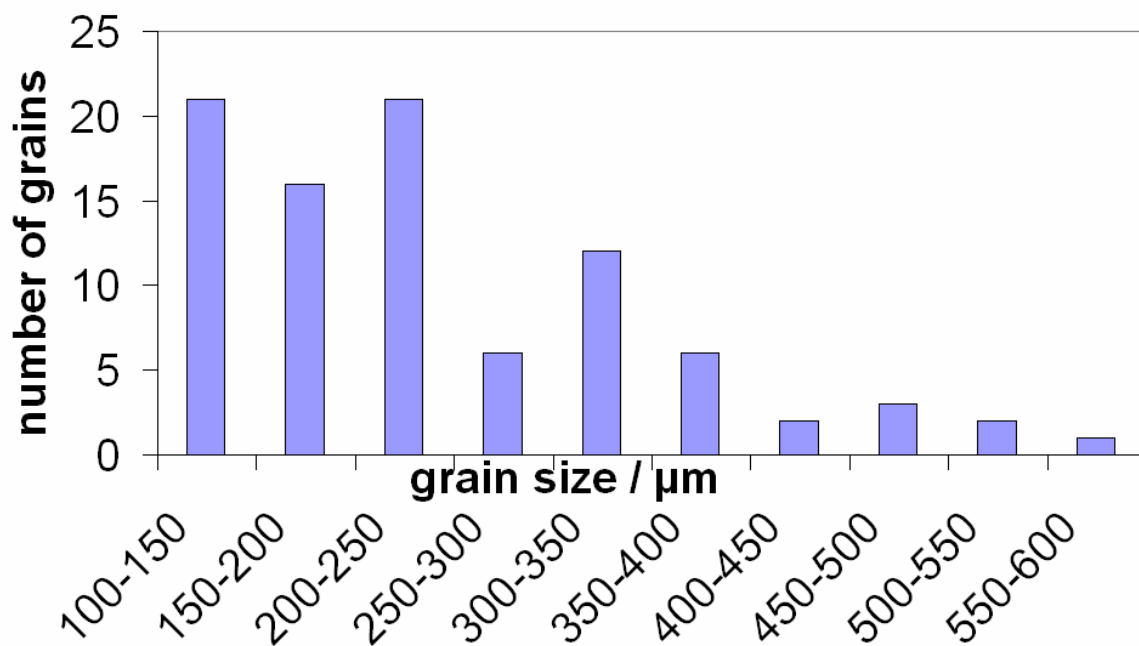


Abb. 4.27.: Verteilung der Korndurchmesser bei der Fe-Grobkornprobe der Abbildungen 4.25/4.26. Die durchschnittliche Korngröße beträgt hier $250 \mu\text{m}$.

In der Abbildung 4.28 sind die Ergebnisse der potentiodynamischen Messungen und der simultanen Kapazitätsmessungen dargestellt, welche auf dem elektropolierten Eisenbikristall (100)/(111) durchgeführt wurden. Abbildung 4.29 zeigt die entsprechenden Resultate auf verschiedenen Körnern der ebenfalls elektropolierten, polykristallinen Eisenprobe mit Orientierungen nahe (100), (101) sowie (111). Ausgehend von niedrigen Potentialen steigen der Strom i und die Kapazität C während der aktiven Eisenauflösung an. Am Fladepotential bei $\sim 0\text{V} / \text{SHE}$ wird hauptsächlich Eisen(II)hydroxid gebildet, welches dann in der Passivregion weiter zu Eisen(III)oxid oxidiert wird [44].

Mit steigendem Potential bleibt i beinahe konstant, während C als Resultat zunehmender Oxidschichtbildung bis zum Umkehrpotential bei $E = 0.8\text{V} / \text{SHE}$ abfällt. Im Rücklauf bleiben i und C zunächst konstant. In diesem Potentialbereich ist die Stromdichte klein; daher sind die Änderungen der Oberfläche vernachlässigbar und der Oxidfilm ist nicht betroffen. Bei $E = 0.3\text{V} / \text{SHE}$ beginnt ein erneuter Anstieg der Kapazität gemäß des n-halbleitenden Verhaltens des Eisens und dem Einsetzen der Oxidschichtreduktion. Bei Potentialen $< 0\text{V} / \text{SHE}$ wird die Schicht kathodisch zu Fe^{2+} reduziert, welches hauptsächlich in Lösung geht [44]. Außerdem beginnt eine Wasserstoffentwicklung.

Die (111)-Kristallfläche repräsentiert die Orientierung mit der höchsten Korrosion; der aktive Auflösungspeak auf dieser Fläche zeigt eine maximale Stromdichte von $i_{\text{max}} = 6.7\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Die Korrosionsstabilität der (100)-Fläche ist vergleichsweise höher. Der Auflösungspeak für die (100)-Kristallfläche zeigt eine maximale Stromdichte von nur $1.25\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Auf der (111)-orientierten Fläche des Bikristalls kann ein zusätzlicher anodischer Strompeak bei $E \sim -0.4\text{V} / \text{SHE}$ im Hinlauf beobachtet werden, welcher auf der (100)-Fläche des Kristalls fehlt. Dieser Peak ist auf die Oxidation von adsorbiertem Wasserstoff zurückzuführen.

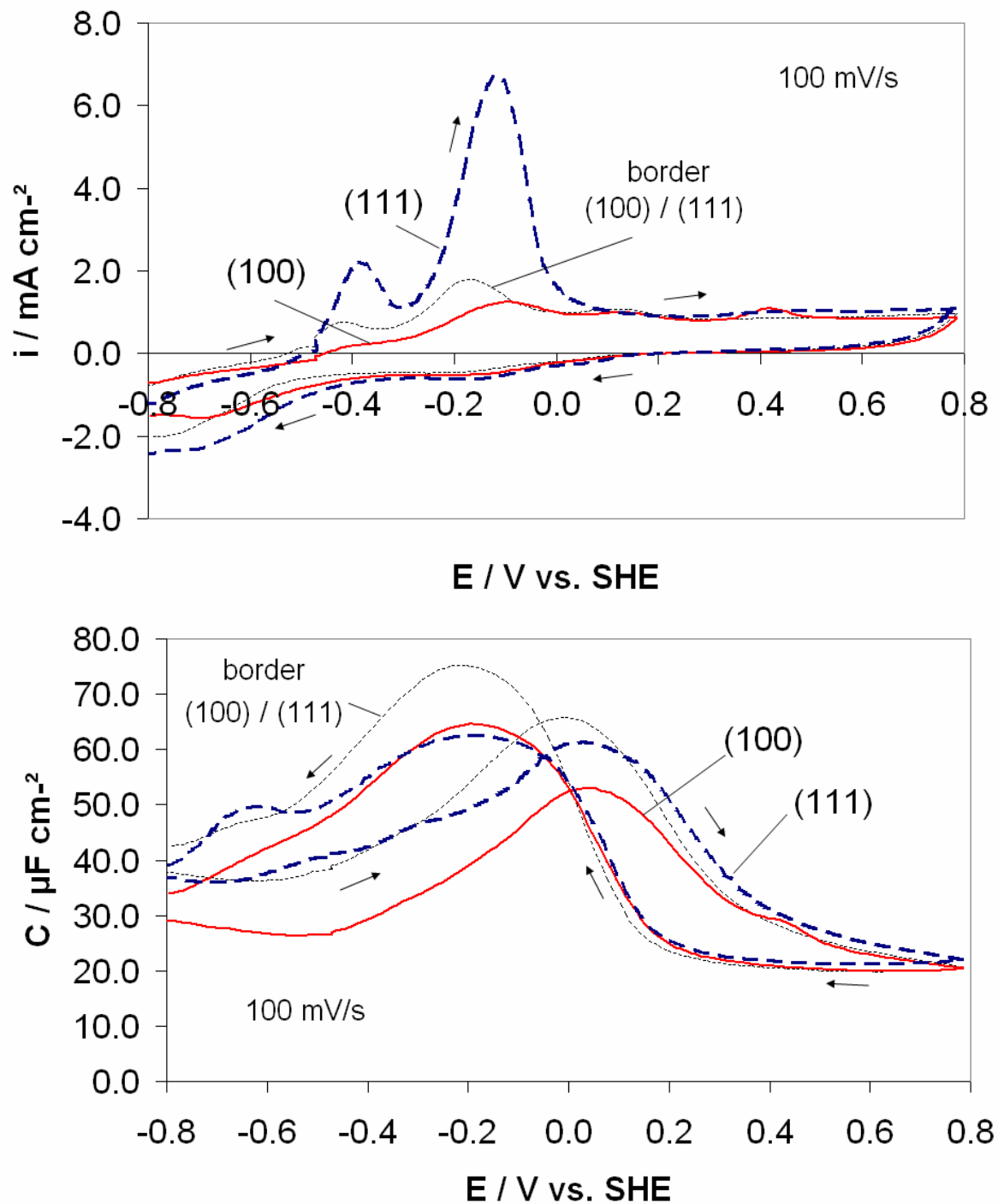


Abb. 4.28.: Elektrochemische Messungen auf einem Eisenbikristall (100)/(111).
 Oben: Cyclovoltammogramme. Unten: Resultate der simultanen Kapazitätsmessung.
 Acetatpuffer pH 6.0; $dE/dt = 0,1 \text{ V/s}$, RT; Kapazitäten wurden mit Hilfe der Lock-in-
 Technik bei 1013 Hz und 1 mV Amplitude aufgenommen [F. Karman, Budapest].

Messungen auf der Korngrenze zwischen den (100)- und (111)-Flächen sind ebenfalls in Abb. 4.28 gezeigt. Die maximale Stromdichte des aktiven Auflösungspeaks im Hinlauf beträgt $1.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Der anodische Peak bei $E \sim -0.4 \text{ V} / \text{SHE}$ erscheint im Korngrenzenexperiment ebenfalls, ist aber kleiner als für die (111)-Kristallfläche. In den Kapazitätskurven der Abb. 4.28 ist das Kapazitätsminimum $C_{\min}$ bei $+0.8 \text{ V} / \text{SHE}$ für die (100)-Fläche kleiner als für (111). Im Rücklauf fehlt der bei der (111)-Fläche vorhandene erneute Anstieg von C bei $\sim -0.5 \text{ V} / \text{SHE}$ sowohl bei der (100)-Fläche des Bikristalls wie auch bei der Korngrenze (100)/(111).

Die Cyclovoltammogramme auf Körnern des polykristallinen Eisens mit Orientierungen nahe (100), (101) und (111) sind in Abb. 4.29 oben zusammen in einem Diagramm dargestellt. Die korrespondierenden Kapazitätskurven sind im unteren Teil der Abb. 4.29 gezeigt. Cyclovoltammogramme wie auch Kapazitätskurven zeigen hier eine starke Abhängigkeit von der Orientierung der analysierten Körner. Die maximale Stromdichte $i_{\max}$ des aktiven Auflösungspeaks von Korn 1 mit einer Orientierung nahe (111) ist mehr als zweimal so hoch wie das $i_{\max}$ des $\sim$ (100)-orientierten Kornes 22 [4.01 verglichen mit $1.85 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$]; $i_{\max}$ von Korn 9 mit einer Orientierung nahe (101) weist sogar einen Wert von $4.60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf.

Im Hinlauf bei $E \sim -0.4 \text{ V}$ (Wasserstoffoxidation) zeigen die Körner 1 und 9 ein lokales Stromdichtemaximum, welches auf Korn 22 nicht auftritt. In Abb. 4.30 sind die maximalen Stromdichten für die aktive Auflösung gegen die Eulerwinkel Φ bzw. φ_2 aufgetragen (für die Bi-Kristallflächen und alle analysierten Körner der Eisengrobkornprobe). Es fällt auf, dass $i_{\max}$ auf Körnern mit großem Eulerwinkel Φ höher ist; das bedeutet, dass Kristallflächen mit hohen Φ -Werten [nahe (111)] bei den hier vorliegenden experimentellen Bedingungen eine höhere Korrosion zeigen als die Flächen, die einer (100)-Orientierung entsprechen. Für Einkristalle ist das $i_{\max}$ der (111)-Fläche fünfmal höher als das $i_{\max}$ der (100)-Fläche.

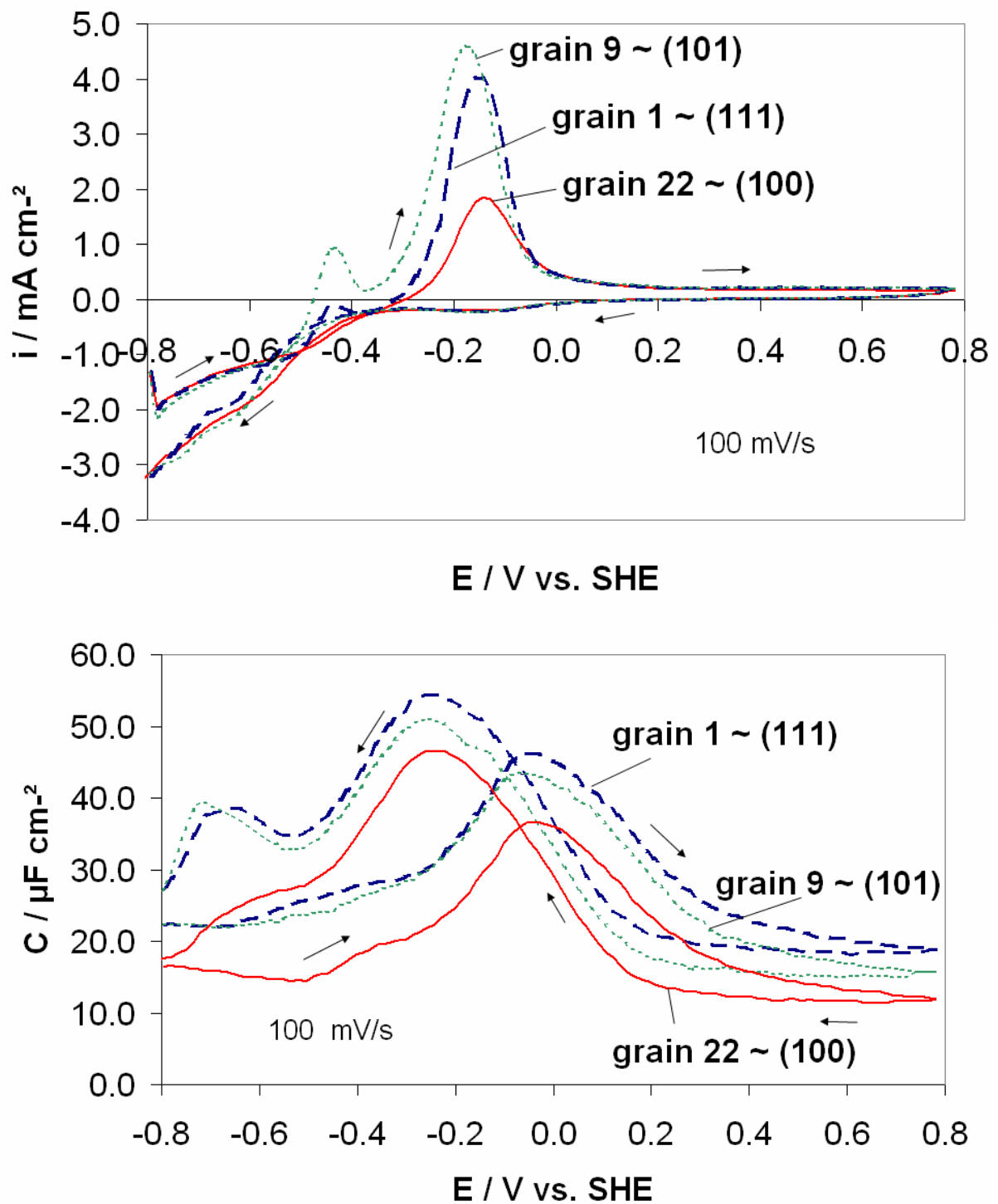


Abb. 4.29.: Elektrochemische Messungen auf 3 Körnern der elektropolierten, polykristallinen Eisenprobe aus Abb. 4.25 mit Orientierungen nahe (100), (101) und (111). Oben: Cyclovoltammogramme. Unten: Resultate der simultanen Kapazitätsmessung. Acetatpuffer pH 6.0; $dE/dt = 0,1 \text{ V/s}$, RT; Kapazitäten wurden mit Hilfe der Lock-in-Technik bei 1013 Hz und 1 mV Amplitude aufgenommen.

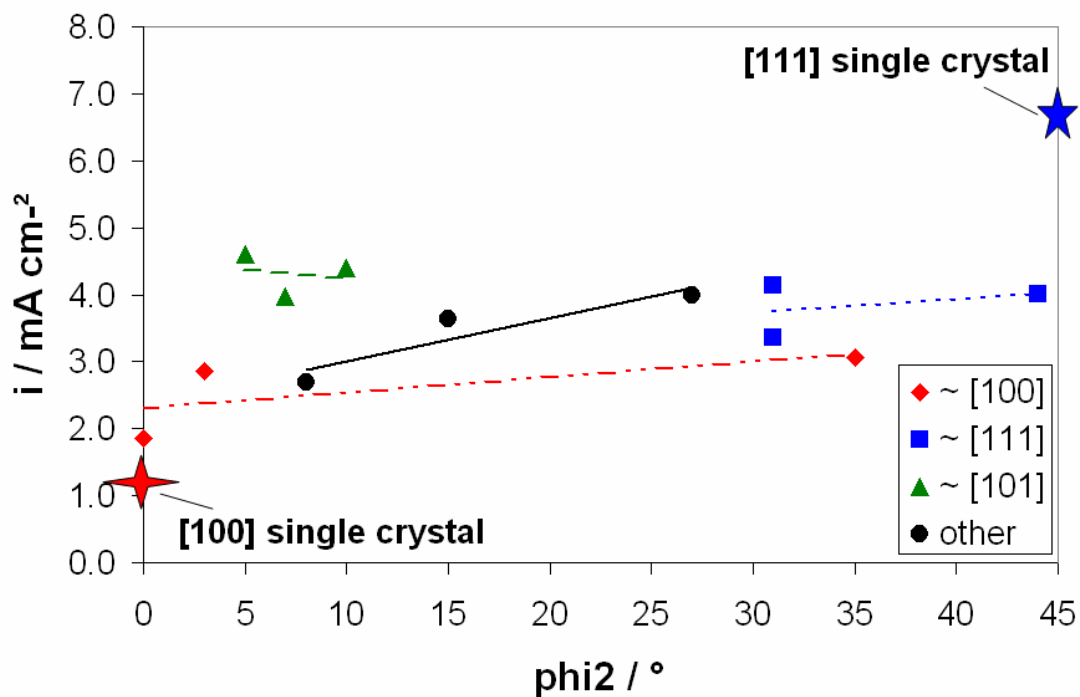
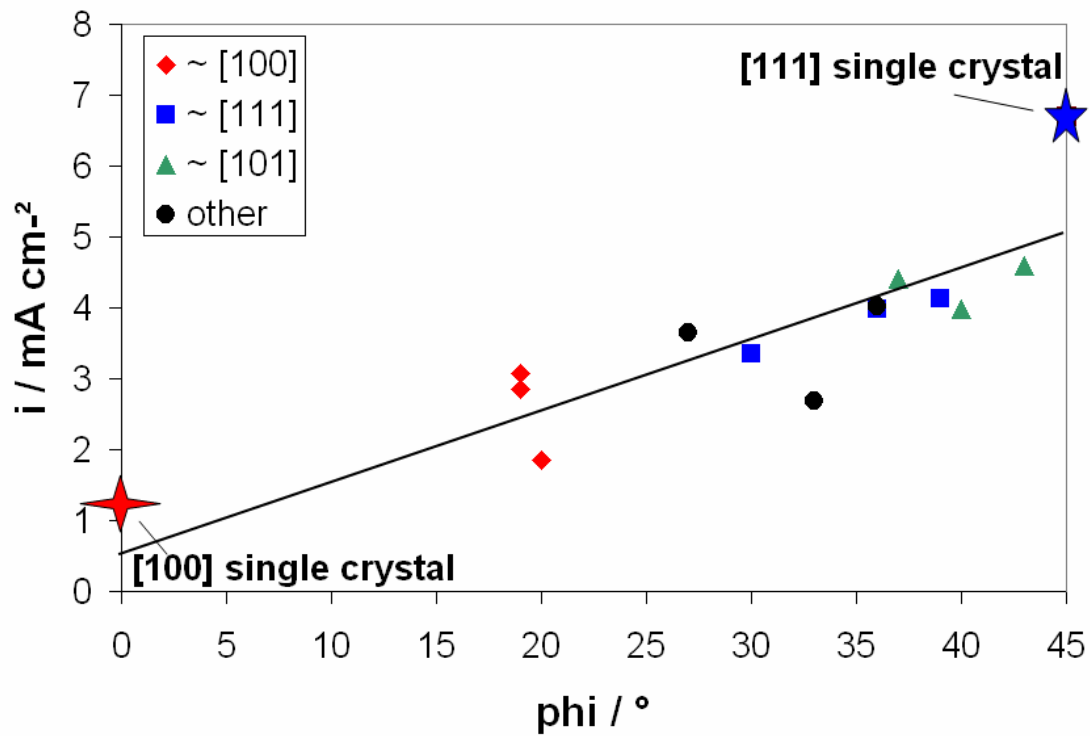


Abb. 4.30.: Maximale Stromdichten der aktiven Auflösung für die polykristalline Eisenprobe 1 und die Einkristallflächen (100) bzw. (111) des Eisenbikristalls gegen die Eulerwinkel Φ und ϕ_2 aufgetragen.

Eine Betrachtung von $i_{\max}$ in Abhängigkeit von φ_2 zeigt keinen klaren Trend. Betrachtet man die Resultate der polykristallinen Eisenprobe, so tritt die geringste Stromdichte der Auflösungspeaks ($1.85 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) auf einem Korn mit $\varphi_2=0^\circ$ auf, die größte Stromdichte ($4.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) auf einem Korn mit $\varphi_2=5^\circ$; daher sollte der Haupteinfluss auf das Korrosionsverhalten aus Unterschieden in Φ resultieren.

In den Kapazitätskurven nimmt C im Backscan zwischen -0.3 und -0.5V (SHE) ab, bevor es zu einem erneuten Anstieg auf den (101)- und (111)-orientierten Körnern kommt. Korn 22 mit $\Phi=20^\circ$ und $\varphi_2=0^\circ$ (etwa (100)-orientiert) zeigt diesen Effekt nicht; die Kapazität nimmt ab, bis annähernd der Wert der blanken Metalloberfläche erreicht wird (bei -0.8V / SHE). Körner ähnlicher Orientierung zeigen folgende gemittelte Werte für $1/C_{\min}$: $\sim(100) = 0.084 \text{ } \mu\text{F}^{-1} \cdot \text{cm}^2$; $\sim(101) = 0.074 \text{ } \mu\text{F}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ und $\sim(111) = 0.070 \text{ } \mu\text{F}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. $1/C_{\min}$ ist also am Höchsten für die (100)-Orientierung. Das bedeutet, wendet man darauf die einfache Kondensatorgleichung 3 an (unter Annahme orientierungsunabhängiger relativer Dielektrizitätszahlen), so sollte diese Kristallfläche die dickste Oxidschicht aufweisen. Das Resultat stimmt gut mit den Ergebnissen aus dem Kapitel 4.2.2 dieser Arbeit (Mikroellipsometrische Analyse der Oxidschichtdicke auf Eisen im Acetatpuffer pH 6.0) überein. Dort zeigten die (100)-Flächen ebenfalls die dicksten Passivschichten.

4.3.3 Messungen im Boratpuffer pH 8.4

Nach dem Elektropolieren der Grobkorneisenprobe 1 wurde zunächst ein EBSD-Mapping des zu untersuchenden Probenbereichs angefertigt (Abb. 4.31). Auf diesem wurden dann Messungen in Boratpuffer pH 8.4 mit der Mikrozelle und einer Kapillaren von 85 μm Durchmesser durchgeführt.

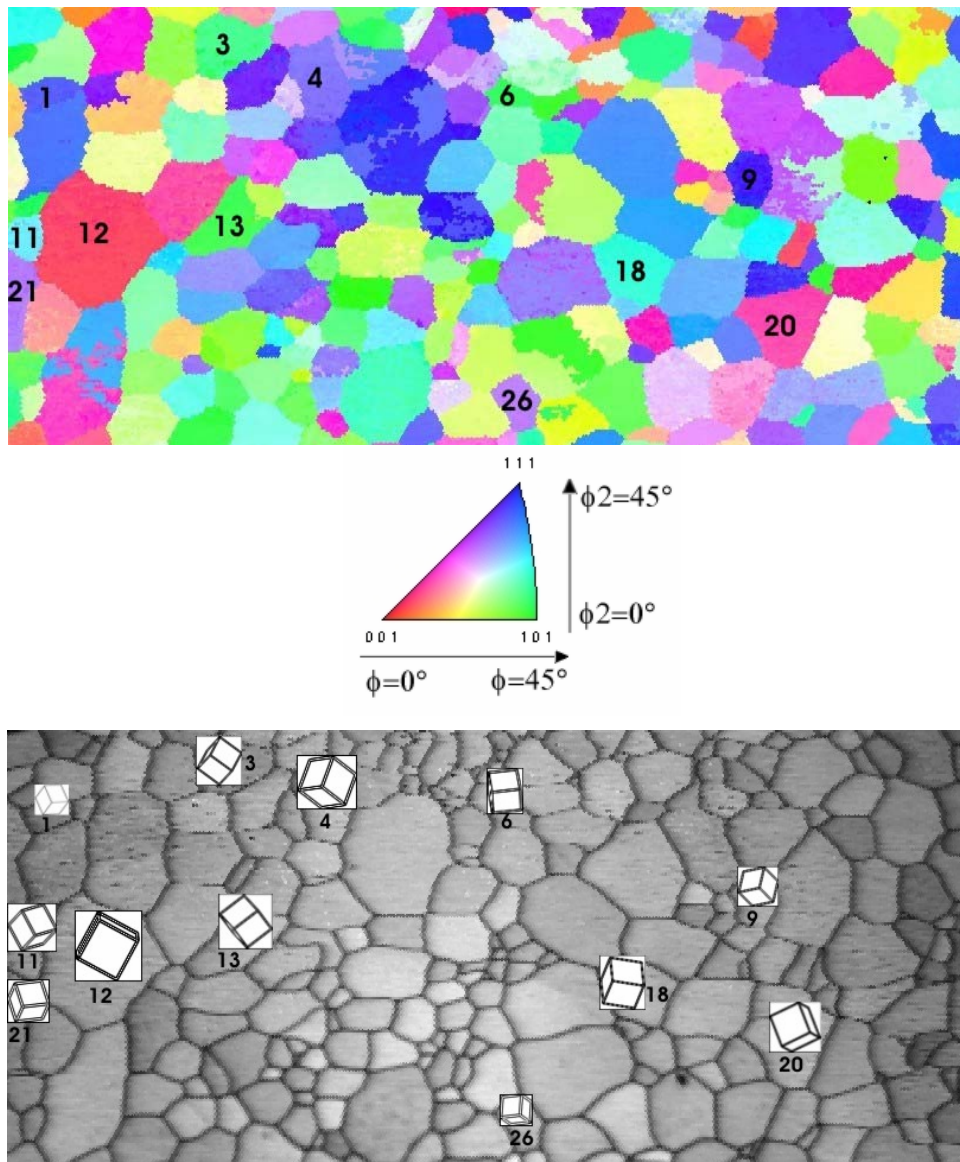


Abb. 4.31.: EBSD-Bilder der elektropolierten Fe-Probe 1 (getempert für 21 Tage bei 750°). Oben: Inverse Polfigur mit Legende der Orientierungswinkel. Unten: Patternqualität. Es kamen Messungen auf 12 verschiedenen Körnern zur Auswertung. Diese sind durch Ziffern und im unteren Bild zusätzlich durch kristallographische Schemata bezeichnet.

Da die einzelnen Körner optisch nicht gut zu unterscheiden waren, wurden elektrochemische Messungen im Abstand von 400 μm in x- und y-Richtung auf der Substratoberfläche vorgenommen. Nachdem die Messreihen abgeschlossen waren, wurde der Probenbereich erneut mittels EBSD analysiert, um festzustellen, welche Kornorientierungen bei den Rastermessungen exakt getroffen wurden. Messpunkte, welche zwischen zwei Körnern lokalisiert waren, wurden verworfen, so dass insgesamt 12 Kornorientierungen zur Auswertung kamen. In der Tabelle 4.4 sind die Orientierungen dieser Körner wiedergegeben.

Tabelle 4.4.: Orientierungen der analysierten Körner aus Abb. 4.31

Korn	$\Phi / ^\circ$	$\phi_2 / ^\circ$	Anod. Ladung (+0.15 bis +1.25 V/SHE) [$\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$]	$C_{\min}$ [$\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$] bei +0.8V/SHE im Rücklauf	$1/C_{\min}$ [$\mu\text{F}^{-1} \cdot \text{cm}^2$]
1	42.7	39.4	2.50	7.94	0.126
3	43.1	10.4	2.40	8.08	0.124
4	42.0	37.0	2.22	7.81	0.128
6	43.6	5.8	3.10	7.44	0.134
9	39.3	45.0	1.99	8.08	0.124
11	43.2	24.2	2.78	8.89	0.112
12	10.1	30.3	1.16	3.50	0.286
13	42.2	4.7	3.15	-	-
18	42.4	18.6	2.12	-	-
20	18.8	38.1	1.33	6.33	0.158
21	36.6	36.1	2.27	9.05	0.11
26	35.3	35.7	2.47	9.53	0.105

In der Abbildung 4.32 sind die Cyclovoltammogramme und die simultan dazu aufgenommenen Kapazitätskurven von 3 Körnern gezeigt, deren Orientierungen den Hauptorientierungen (100), (101) sowie (111) am Nächsten kommen.

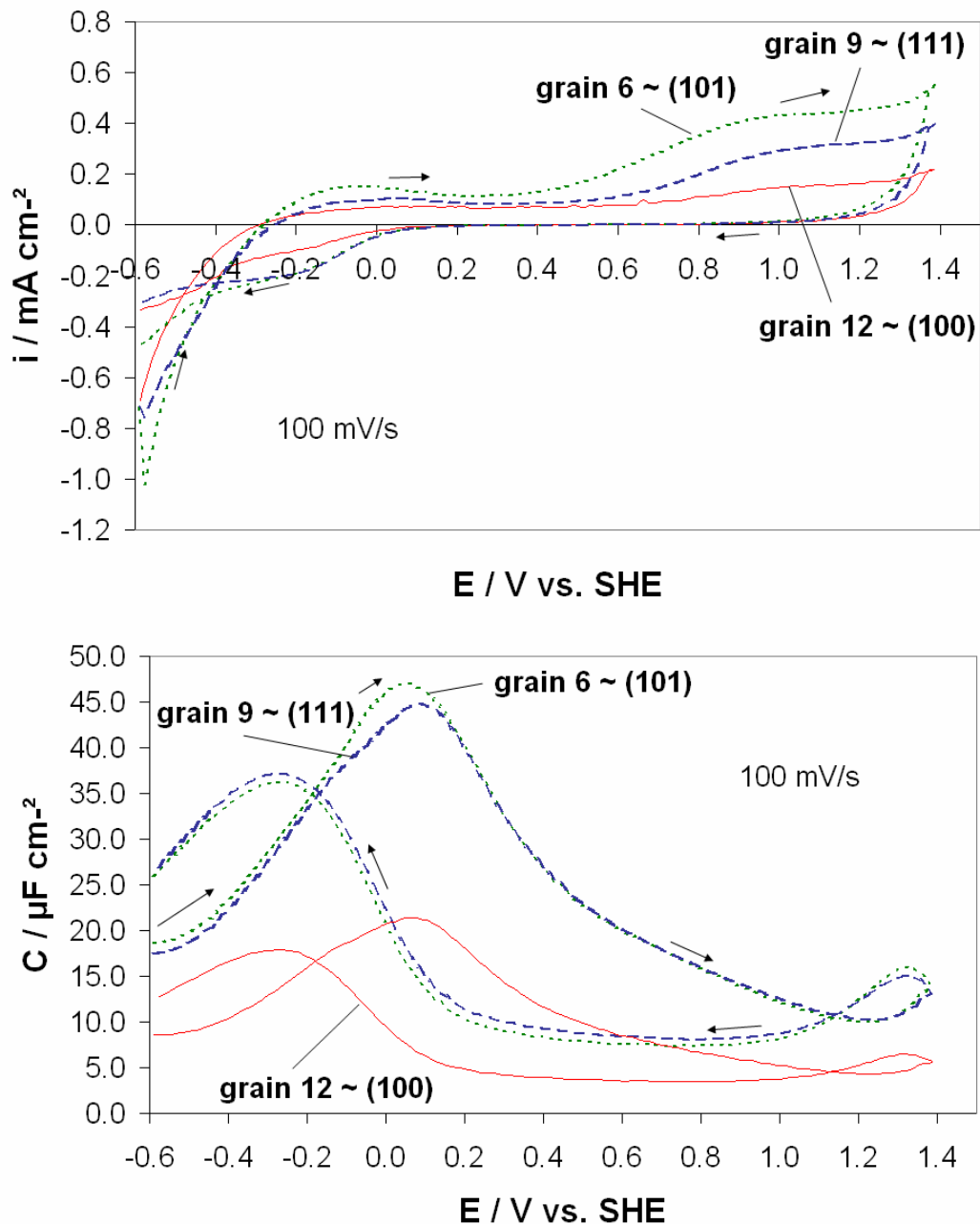


Abb. 4.32.: Elektrochemische Messungen auf 3 Körnern der elektropolierten, polykristallinen Eisenprobe 1 aus Abb. 4.31 mit Orientierungen nahe (100), (101) und (111). Oben: Cyclovoltammogramme. Unten: Resultate der simultanen Kapazitätsmessung. Boratpuffer pH 8.4; $dE/dt=0,1 \text{ V/s}$, RT; Lock-in-Technik mit 1 mV Wechselspannung, 1013 Hz Modulationsfrequenz.

In den Cyclovoltammogrammen ist wegen der geringeren Korrosion bei pH 8.4 kein ausgeprägter Fladepeak wie im Acetatpuffer pH 6.0 zu erkennen; bei $E = -0.1\text{V} / \text{SHE}$ beobachtet man lediglich bei dem (101)-orientierten Korn ein lokales Maximum der Stromdichte ($0.15\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$); die Stromspannungskurven der beinahe (111) und (100) orientierten Körner steigen ohne das Auftreten lokaler Maxima bis zum Potential der Sauerstoffentwicklung ($E = +1.4\text{ V} / \text{SHE}$) an; allerdings ist ein merklicher Anstieg der Stromdichte nicht bei Potentialen $< +0.4\text{V} / \text{SHE}$ zu beobachten. Der deutlichere Anstieg der Stromdichte setzt bei dem (101)-Korn früher als bei dem (111)-Korn ein [$\sim +0.4\text{V} / \text{SHE}$ gegenüber $\sim +0.6\text{V} / \text{SHE}$]; beim (100)-orientierten Korn ist die Zunahme der Stromdichte mit dem Potential nur sehr schwach ausgeprägt.

Im Rücklauf sind kaum noch Unterschiede zwischen den drei Orientierungen zu beobachten. Bei Potentialen $< 0.1\text{V} / \text{SHE}$ kommt es zu kathodischen Strömen in den Cyclovoltammogrammen, die zunächst hauptsächlich auf Reduktion der im Hinlauf gebildeten Oxidschicht und bei noch negativeren Potentialen auf eine Überlappung von Oxidreduktion und Wasserstoffentwicklung zurückzuführen sein dürften. Die Reduktionsströme sind dabei für die (100)-Orientierung am Geringsten. Insgesamt zeigen die Körner mit Orientierungen nahe (100) die geringste elektrochemische Aktivität; die höchste Aktivität ist bei (101)-orientierten Kristalliten festzustellen, wobei insgesamt die Unterschiede zwischen (101)- und (111)-Körnern nicht ganz so stark ausgeprägt sind wie zu den Körnern mit (100)-Orientierung.

Die im Hinlauf geflossene anodische Ladung zwischen $+0.15$ und $+1.25\text{V} / \text{SHE}$ (Passivregion) ist in Abb. 4.33 gegen den Eulerwinkel Φ dargestellt. Vergleicht man die aus den Cyclovoltammogrammen der Abb. 4.32 berechneten Ladungen der Körner 6 (~ 101) = $3.10\text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, 9 (~ 111) = $1.99\text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ und 12 (~ 100) = $1.16\text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, so fällt auf, dass diese für (101)-orientierte Körner um einen Faktor 2.5 höher sind als für (100)-Kristallite. Allgemein nimmt hier die geflossene Ladungsmenge mit dem Eulerwinkel Φ zu. Der zweite Eulerwinkel φ_2 hat bei den Untersuchungen im Boratpuffer pH 8.4 allerdings einen größeren Einfluss als bei den Messungen in dem stärker sauren Acetatpuffer pH 6.0. Dies wird in der stärkeren Streuung der Werte für die Ladung bei hohen Φ -Werten deutlich.

Die Datenpunkte für die (101)-Kristallite im Diagramm Abb. 4.33 liegen zumeist oberhalb der eingezeichneten Trendlinie, die Punkte für (111)-Kristallite darunter. Die meisten der gemessenen Körner zeigen in der Passivregion noch eine ausgeprägte korrosive Auflösung. Anders lässt sich der Verlauf der Ladungsmengen mit dem Eulerwinkel Φ im betrachteten Potentialbereich nicht erklären, da dieser bei reiner Oxidfilmbildung genau gegensinnig wäre, d.h. höchste geflossene Ladungsmenge für die Körner mit kleinen Werten von Φ .

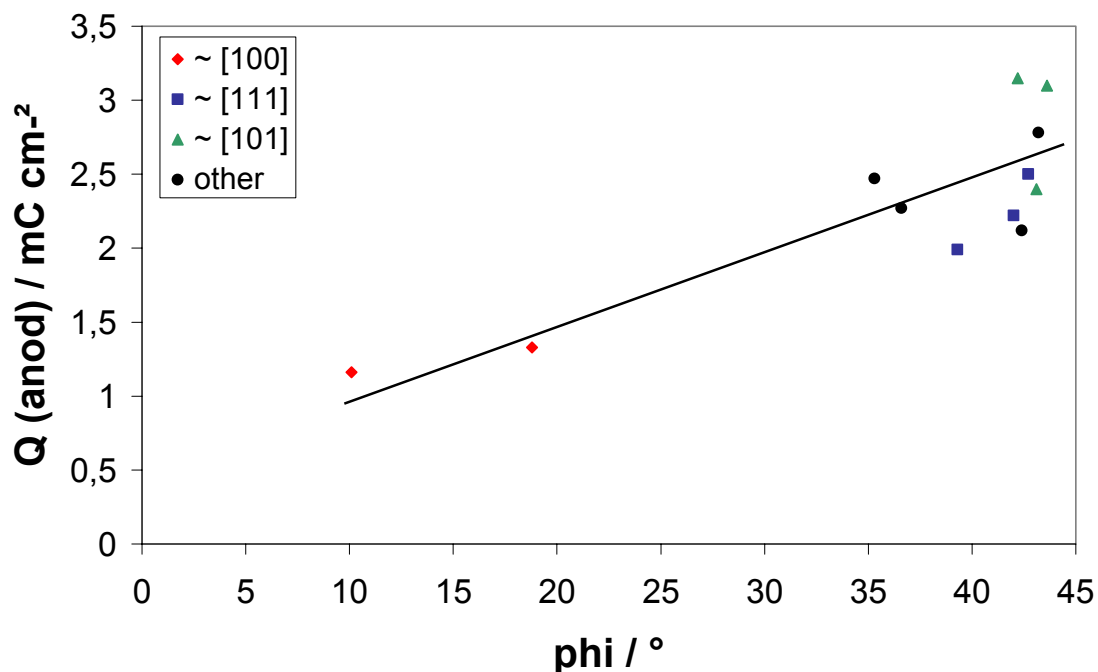


Abb. 4.33.: Im Hinlauf von +0.15 bis +1.25 V / SHE geflossene anodische Ladungsmenge verschiedener Eisenkörner im Boratpuffer pH 8.4 gegen den Eulerwinkel Φ aufgetragen. Im Vergleich zu Messungen in Acetatpuffer pH 6.0 hier zunehmender Einfluss des Eulerwinkels φ_2 .

Die gleichzeitig zu den Stromspannungskurven aufgezeichnete Kapazität steigt bei allen vermessenen Körnern ausgehend vom Startpotential bei -0.6V / SHE zunächst bis $\sim +0.1$ V / SHE an und nimmt dann als Folge zunehmender Oxidschichtbildung wieder ab, bis das Umkehrpotential bei +1.4V / SHE erreicht wird. Im Rücklauf sind die C-Werte bis etwa +0.2 V / SHE konstant und steigen dann bis -0.2V / SHE an. Von dort aus kommt es bis zum Ausgangspotential von -0.6V / SHE zu einem erneuten Abfall der Kapazität, wobei der C-Wert der blanken Metalloberfläche

allerdings nicht wieder ganz erreicht wird. Die Kapazitätskurven der Kristallite 6 [$\sim(101)$] und 9 [$\sim(111)$] sind sich in ihrer Form und in ihren Werten für C sehr ähnlich; sie liegen beinahe übereinander. Die C -Kurve für Korn 12 mit $\sim(100)$ -Orientierung liegt deutlich tiefer; im Vergleich zu den anderen Kurven wirkt sie stark gestaucht. Die am Kapazitätsminimum bei $+0.8\text{V} / \text{SHE}$ im Rücklauf vorliegenden Werte sind als $1/C_{\min}$ gegen den Eulerwinkel Φ dargestellt (Abb. 4.34). Es wird ein hyperbelartiger Verlauf der C -Werte beobachtet. Die größten Änderungen in der Kapazität ergeben sich demnach für kleine Werte von Φ .

Die Werte für $1/C_{\min}$ sind für die (100)-Kristallite am Höchsten; unter Anwendung der Kondensatorgleichung 3 ergeben sich für diese Körner demnach die dicksten Oxidschichten (orientierungsunabhängige Dielektrizitätszahlen vorausgesetzt). Die $1/C_{\min}$ -Werte für die (101)- und (111)-Körner liegen dichter beieinander, was nach dem Vorhergesagten für nur wenig unterschiedliche Passivschichtdicken spricht.

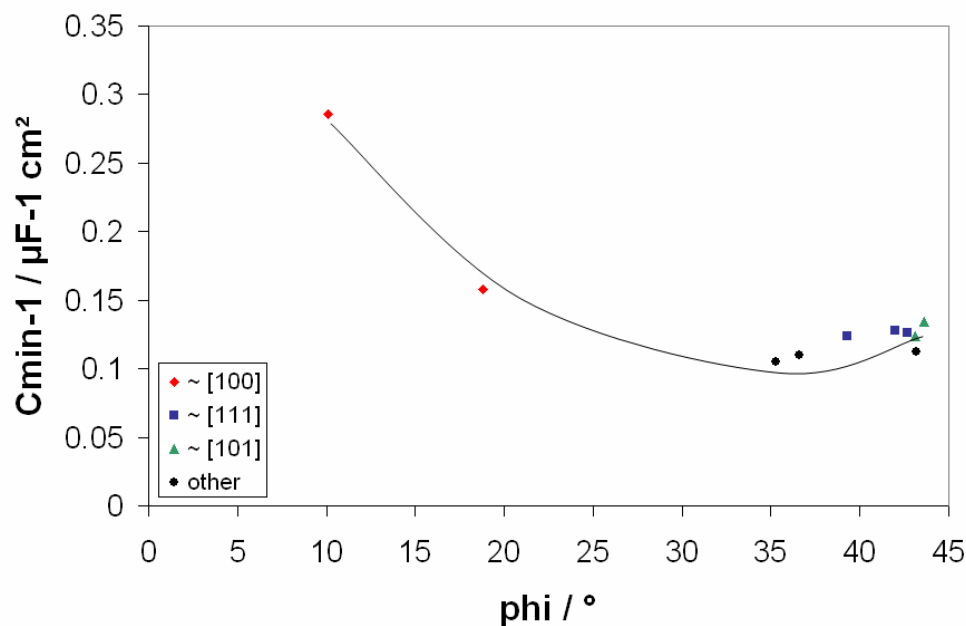


Abb. 4.34: Die inverse Kapazität $1/C_{\min}$ gegen den Eulerwinkel Φ zeigt einen hyperbelartigen Verlauf. Die Kapazitätsänderungen sind am Größten für kleine Werte von Φ .

In Abb. 4.35 sind die $1/C_{\min}$ -Werte aus den elektrochemischen Messungen mit der Kapillarzelle gegen die Oxidschichtdicken aufgetragen, die mittels der Mikroellipsometrie erhalten wurden. Geht man von einem isolierenden Hochfeldoxid aus, sollten sich bei dieser Art der Auftragung Geraden ergeben, die durch den Ursprung gehen. Die Korrelation für die Messungen in den Elektrolyten Acetatpuffer pH 6.0 sowie Boratpuffer pH 8.4 ist erstaunlich gut, so dass die Ergebnisse aus den Kapazitätsmessungen tatsächlich herangezogen werden dürfen, um die Dicke der während der mikroelektrochemischen Messungen auf dem Eisen gebildeten Passivfilme abzuschätzen. Aus der Steigung der Geraden lässt sich nach Gleichung 3 die Dielektrizitätszahl der jeweils gebildeten Eisenoxide berechnen. Für das Borat ergibt sich eine Dielektrizitätszahl von $D = 29.1$ und für das Acetat ist $D = 53.6$. Auch diese Werte liegen in einem vernünftigen Bereich, der von den Dielektrizitätszahlen für $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ von $D = 10$ und für Fe_3O_4 von $D = 176$ begrenzt wird.

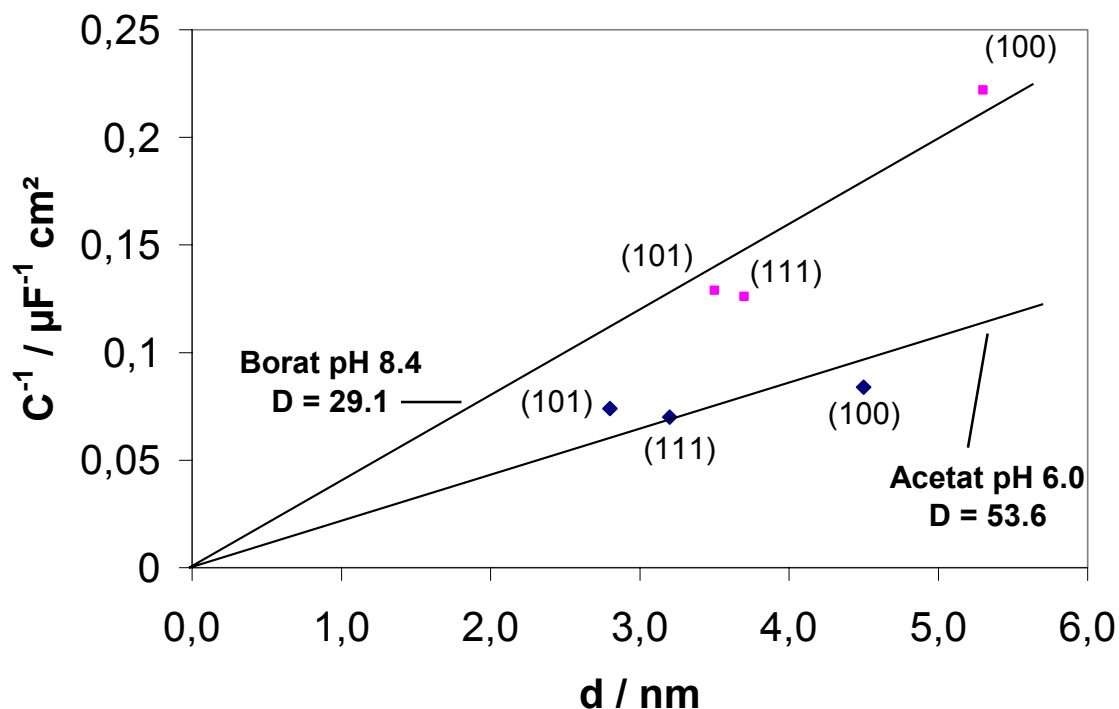


Abb. 4.35: $1/C_{\min}$ -Werte aus elektrochemischen Messungen mit der Kapillarzelle gegen Oxidschichtdicken aus Mikroellipsometrie für Acetatpuffer pH 6.0 und Boratpuffer pH 8.4.

4.3.4 Messungen in Natriumnitratlösung 250 g/l

Der Elektrolyt Natriumnitrat in wässriger Lösung wird standardmäßig beim Electrochemical Machining verwendet. Die hohe Geschwindigkeit der elektrochemischen Auflösung von Eisen bzw. Stahl in diesem Elektrolyten beim ECM ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [106-115]. In der Regel benützt man eine gesättigte Lösung mit 250 g NaNO_3 pro Liter Wasser. Von technischem Interesse ist insbesondere die Analyse der Kornabhängigkeit der elektrochemischen Eigenschaften von Eisen in Natriumnitratlösung; daher soll auch in diesem Medium orientierungsabhängig mit der Kapillarmikrozelle gemessen werden. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den technischen ECM-Prozess kann allerdings nicht ohne Vorbehalte erfolgen, da beim ECM deutlich höhere Stromdichten ($30\text{-}100 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) zur Anwendung kommen als bei den zunächst vorgestellten Messungen.

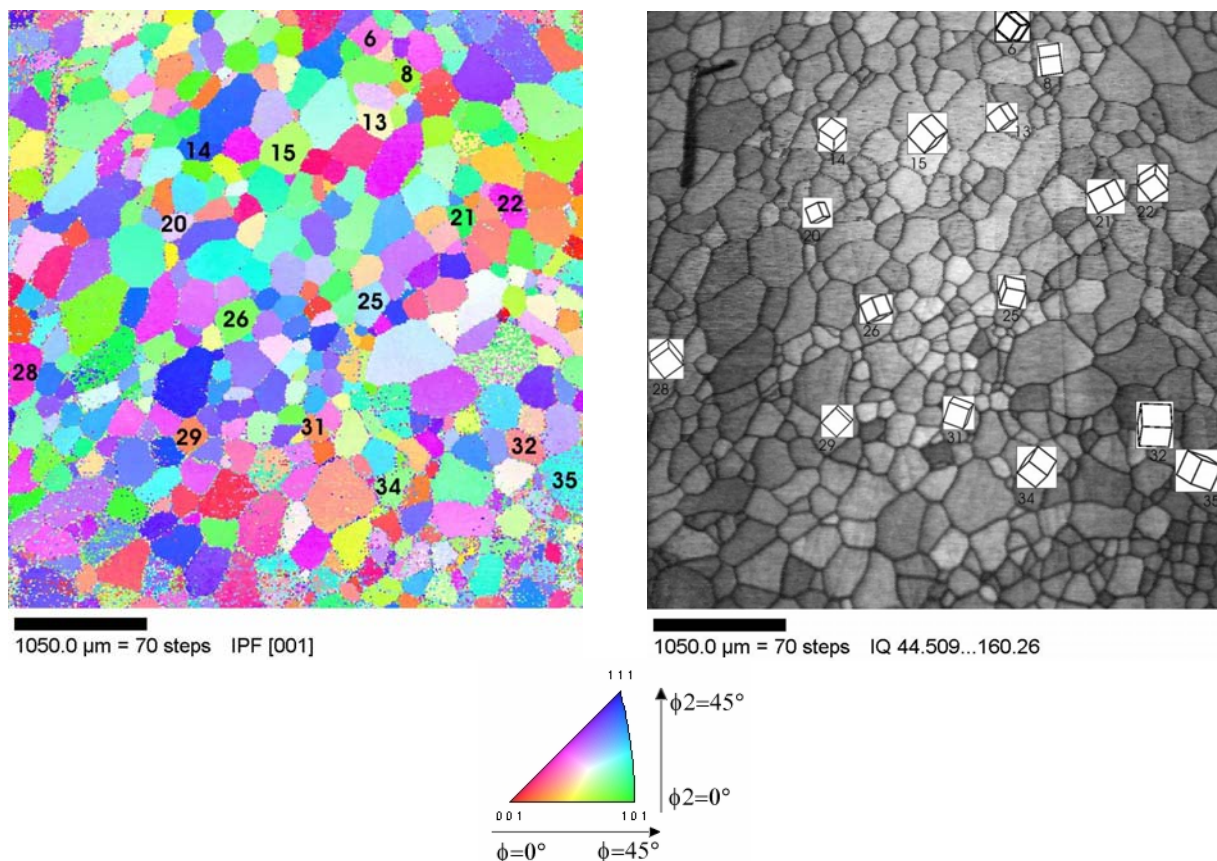


Abb. 4.36.: EBSD-Bilder der elektropolierten Fe-Probe 1 (getempert für 21 Tage bei 750°). Links: Inverse Polfigur mit Legende der Orientierungswinkel. Rechts: Patternqualität. Es kamen Messungen auf 16 Körnern zur Auswertung. Diese sind links im Bild durch Ziffern und im rechten Bild zusätzlich durch kristallographische Schemata bezeichnet.

In einer früheren Arbeit von Mieluch und Smialowski [116] an Einkristallen wurden bereits Unterschiede im elektrochemischen Verhalten verschieden orientierter Kristallflächen des Eisens in 5N NH_4NO_3 -Lösung festgestellt. Das Korrosionspotential, die Auflösungsrate und die Fähigkeit zur Passivierung zeigten eine Abhängigkeit von der kristallographischen Orientierung der Oberfläche.

Bei späteren Untersuchungen von Mieluch und Smialowski [117] wurden Zweikristalle und grobkörnige vielkristalline Eisenproben (elektropoliert) potentiostatisch in belüfteter 5 N NH_4NO_3 -Lösung bei Raumtemperatur polarisiert und die Oberflächenveränderung während und nach dieser Behandlung mit einem Mikroskop beobachtet. Der untersuchte Potentialbereich betrug -0.3 bis +1.9 V / SHE.

In Abb. 4.36 ist der im EBSD untersuchte Probenbereich der Eisengrobkornprobe gezeigt. Zur Auswertung kamen Messungen auf 16 verschiedenen Körnern. Die Stromspannungskurven in NaNO_3 250 g/l wurden mit einer Kapillare von 85 μm Durchmesser aufgenommen. Zum allgemeinen Vorgehen bei den Messungen siehe Kapitel 4.3.3 (Messungen im Boratpuffer pH 8.4).

Die Cyclovoltammogramme für die Kristallite mit Orientierungen nahe (100), (101) und (111) sind im Diagramm Abb. 4.37 gezeigt. Die im anodischen Scan fließende Stromdichte ist minimal. Lediglich bei einigen niedrigindizierten Körnern wie Korn 29 [$\sim(100)$] ist im Bereich zwischen +1.0 und +1.4 V / SHE ein flacher Strompeak zu erkennen, der bei dieser Kornorientierung auf eine etwas stärkere Oxidbildung hindeutet. Bei Potentialen > 1.8V / SHE setzt dann bei allen Kristalliten eine mehr oder weniger starke Sauerstoffentwicklung ein.

Im Rücklauf bleibt die Stromdichte zunächst konstant, bis es bei Potentialen < 0.2 V / SHE zu einem steilen Anstieg der Stromdichte infolge eines sauren, korrosiven Durchbruchs der Oxidschicht gemäß



kommt. Dieser steile Stromdichteanstieg im Rücklauf ist bei dem $\sim(100)$ -orientierten Korn 29 am Geringsten ausgeprägt [$i_{\max} = 120 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ verglichen mit $i_{\max} = 210 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ für Korn 14 mit einer Orientierung nahe (111)]. Dies ist wahrscheinlich auf die dickere Oxidschicht dieses Korns im Vergleich zu den anderen Orientierungen zurückzuführen. Grundsätzlich sind die Lage der Durchbruchspotentiale und die Höhe der Peaks sehr stark abhängig von der vorangegangenen Sauerstoffentwicklung, da in der ungepufferten Nitratlösung deutliche Abnahmen des pH-Wertes nach Gl. 16 zu erwarten sind. Eine Interpretation dieser Parameter in Abhängigkeit von der Kristallorientierung ist nur dann zulässig, wenn auch die Sauerstoffentwicklung signifikant mit den Körnern korreliert.

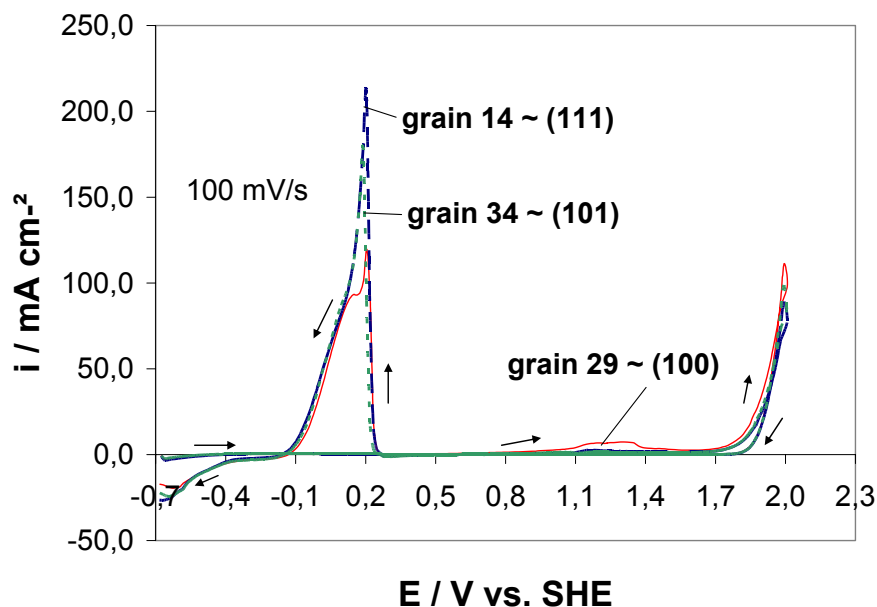


Abb. 4.37.: Cyclovoltammogramme auf 3 Körnern der elektropolierten, polykristallinen Eisenprobe 1 aus Abb. 4.36 mit Orientierungen nahe (100), (101) und (111); NaNO_3 -Lösung 250 g/l; $dE/dt=0,1 \text{ V/s}$, RT

Um die Reproduzierbarkeit der Stromspannungskurven in Natriumnitratlösung zu überprüfen, sind in der Abb. 4.38 jeweils Ergebnisse für zwei Körner mit fast identischer Kristallorientierung in einem Diagramm dargestellt. Die Cyclovoltammogramme liegen fast exakt übereinander, so dass hier von einer guten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gesprochen werden kann. Wenn sich die Kombination der Eulerwinkel unterscheidet, so ändern sich auch die

Stromspannungskurven. Die maximale Stromdichte der aktiven Auflösung erreicht Werte bis 300 mA/cm² für die Körner 6 und 22 (Abb. 4.38 oben) und beträgt nur 200 mA/cm² für die Körner 34 und 35 (Abb. 4.38 unten); das Durchbruchpotential verschiebt sich ebenfalls um bis zu 100 mV.

Der Passivfilmdurchbruch ist ein sekundärer Effekt der Sauerstoffentwicklung und daher weniger interessant. Wichtiger sind die totalen elektrischen Ladungen von Oxidbildung und Sauerstoffentwicklung, da diese Prozesse die kornabhängigen elektronischen und ionischen Leitfähigkeiten reflektieren.

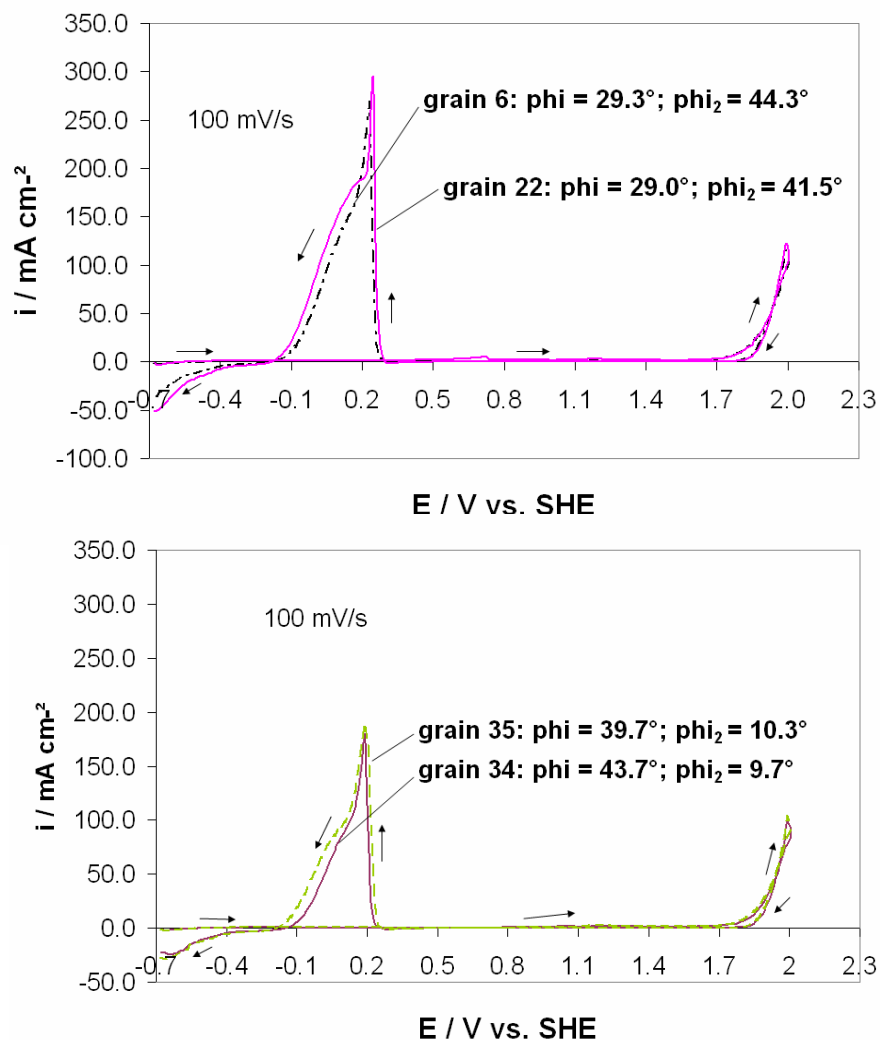


Abb. 4.38.: Stromspannungskurven von Fe-Körnern (Probe 1) mit fast identischer Orientierung jeweils in einem Diagramm dargestellt. NaNO₃-Lösung 250 g/l; $dE/dt=0,1$ V/s, RT. Die Ergebnisse in diesem Elektrolyten sind gut reproduzierbar.

Die Ladung für die Bildung eines Oxidfilmes auf dem Eisen wurde im Potentialbereich von +0.8 bis +1.7V / SHE des anodischen Laufs in den Stromspannungskurven berechnet. Die Auftragung dieser Ladungsmenge gegen den Eulerwinkel Φ aller 16 vermessenen Körner ist in Abb. 4.39 gezeigt. Die sehr ähnlichen Kornpaare 34/35 sowie 6/22 aus der Abb. 4.38 sind hier speziell hervorgehoben (als rosafarbene bzw. grüne Datenpunkte).

Legt man eine Trendlinie durch die aufgetragenen Wertepaare, sieht man eine Tendenz zu weniger Oxidbildung im anodischen Scan der Cyclovoltammogramme, wenn man von kleinen zu größeren Φ -Werten übergeht, d.h. auf den Körnern mit (101)- und (111)-Orientierung wird weniger Oxid gebildet als auf (100)-Körnern. Die Ladung variiert beträchtlich; insgesamt um einen Faktor von 5. Eine ähnliche Korrelation wurde auch bereits bei den Messungen im Acetatpuffer pH 6.0 und Boratpuffer pH 8.4 beobachtet, allerdings sind bei den Ergebnissen in der gesättigten NaNO_3 -Lösung die Abweichungen von der Trendlinie viel deutlicher. Der Hauptgrund sollte hier der nicht weiter betrachtete Eulerwinkel ϕ_2 sein. Erklärungen für den Verlauf der Oxidschichtdicke mit dem Eulerwinkel Φ werden in Kapitel 5 näher diskutiert.

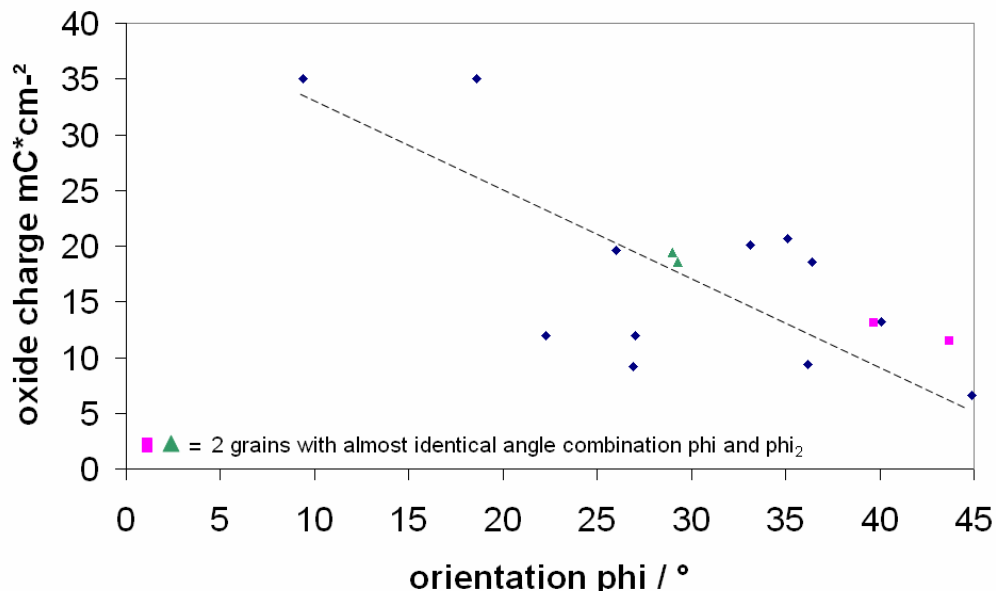


Abb. 4.39.: Oxidbildungsladung der 16 vermessenen Körner der Eisengrobkornprobe 1 gegen den Eulerwinkel Φ aufgetragen. Zur Bestimmung der Ladungsmenge wurde der Potentialbereich von +0.8 bis +1.7V / SHE des anodischen Scans in den Stromspannungskurven ausgewertet.

Die kornorientierungsabhängigen Unterschiede in der Sauerstoffentwicklung wurden ermittelt, indem die Ladung der O_2 -Peaks in den Cyclovoltammogrammen zwischen +1.7 und +2.0V / SHE errechnet wurde. Die Auftragung der Ergebnisse in Abhängigkeit vom Eulerwinkel Φ illustriert Abb. 4.40.

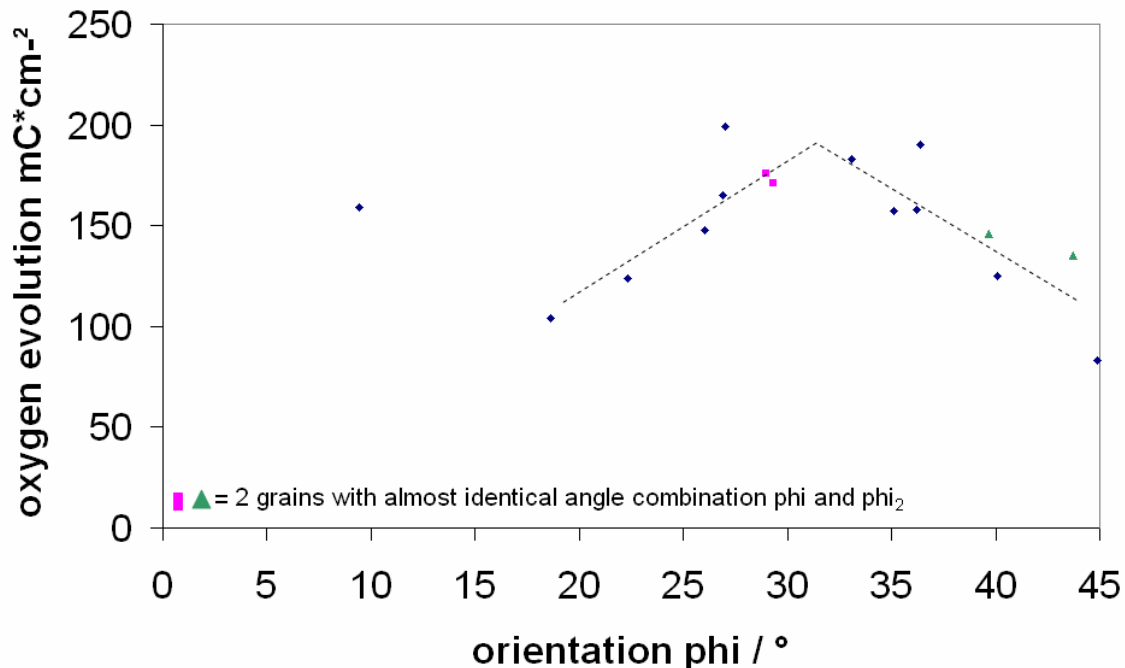


Abb. 4.40.: Sauerstoffladung gegen den Eulerwinkel Φ . Zur Auswertung der Ladungsmenge wurde der Potentialbereich von +1.7 bis +2.0V / SHE im anodischen Lauf in den Stromspannungskurven berücksichtigt.

Ausgehend von niedrigen Werten für Φ steigt die für die Sauerstoffentwicklung verbrauchte Ladung bis etwa $\Phi = 30^\circ$ an, erreicht dort ein Maximum ($\sim 180 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$) und fällt bei weiter ansteigenden Φ - Werten wieder ab. Die Ladung variiert dabei um einen Faktor von 2. Für $\Phi = 19^\circ$ und $\Phi = 45^\circ$ ergeben sich Werte in ähnlicher Größenordnung [104 bzw. $83 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$].

Insgesamt ergibt sich für die Abhängigkeit der Sauerstoffladung vom Eulerwinkel Φ eine vulkanförmige Kurve. Tabelle 4.5 fasst noch einmal alle experimentell bestimmten Daten für die Messungen in der Natriumnitratlösung 250 g/l zusammen.

Tabelle 4.5.: Zusammenfassung der experimentellen Daten für Fe in NaNO₃ 250g/l

Korn	Φ / °	φ_2 / °	Ladung O₂- Entwicklung 1.7-2.0 V / SHE (mC·cm⁻²)	Ladung Oxidbildung 0.8-1.7 V / SHE (mC·cm⁻²)
6	29.3	44.3	171	13.6
8	33.1	1.0	183	20.1
13	27.0	16.6	199	12.0
14 ~ (111)	40.1	38.0	125	13.2
15	36.4	13.9	190	18.6
20	26.9	22.5	165	9.2
21 ~ (101)	36.2	1.7	158	9.4
22	29.0	41.5	176	19.4
25	35.1	24.6	157	20.7
26 ~ (101)	44.9	11.4	83	6.6
28	22.3	31.5	124	12.0
29 ~ (100)	9.4	8.6	159	35.0
31 ~ (100)	18.6	17.9	104	35.0
32	26.0	38.3	148	19.6
34 ~ (101)	43.7	9.7	135	11.5
35 ~ (101)	39.7	10.3	146	13.1

Die Streuung der Messdaten in diesem Elektrolyten wird durch zwei Effekte verursacht. Der hauptsächliche Grund dürfte sein, dass Unterschiede im Eulerwinkel φ_2 nicht berücksichtigt wurden und Daten mit gleichen Werten für Φ völlig unterschiedliche Werte für φ_2 haben können. Weiterhin wurde die polykristalline Oberfläche durch ein Verfahren präpariert, welches in unterschiedlichen Oberflächenqualitäten für Körner mit verschiedener Orientierung resultieren kann.

Allerdings scheint dieser Effekt relativ klein zu sein, da Körner mit ähnlichen Kombinationen von Φ und φ_2 auch ähnliche Eigenschaften zeigen (vgl. jeweils die rosafarbenen und grünen Datenpunkte in den Abbildungen 4.39 und 4.40).

Der Verlauf der Stromdichten in der Passivregion für Orientierungen nahe (111), (100) und (101) ist in Abb. 4.41 gezeigt. Stromdichten und geflossene Ladungsmengen sind für (100)-Körner deutlich größer als für die anderen Orientierungen. Die Stromspannungskurven für die (101)- und (111)-Kristallite variieren deutlich weniger in ihrer Form und Größe.

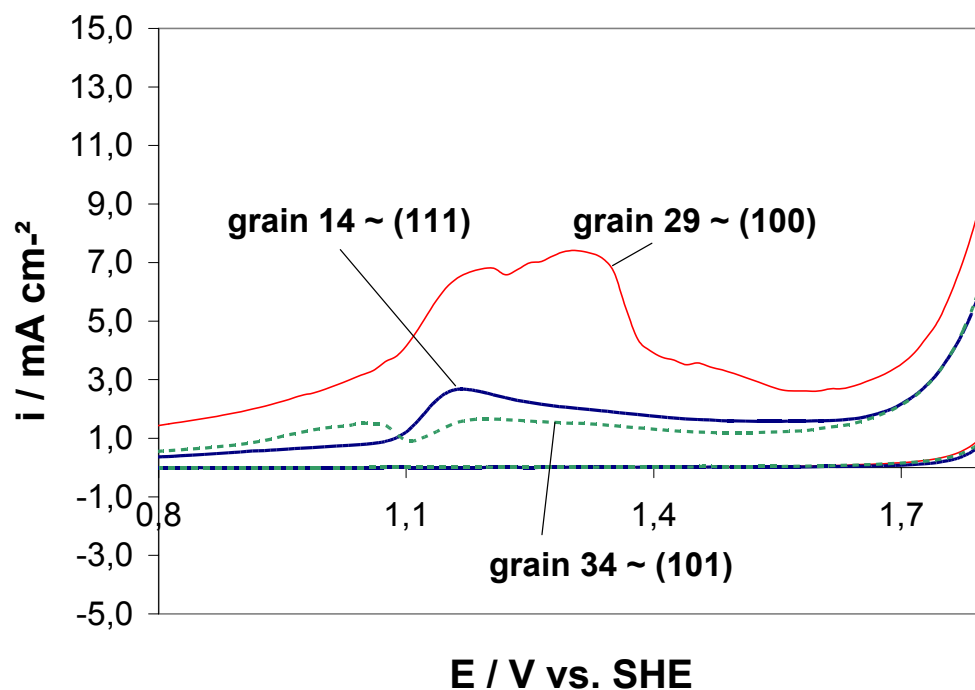


Abb. 4.41.: Passivbereich für Eisenkörner (elektropoliert) mit Orientierungen nahe (100), (101) und (111). NaNO_3 -Lösung 250 g/l; $dE/dt=0,1 \text{ V/s}$, RT

Bis hierhin wurde der Einfluss der Kornorientierung auf die elektrochemischen Eigenschaften des Eisens, z.B. die Auflösungsrate, lediglich bei relativ geringen Stromdichten untersucht. Wegen der enormen technischen Bedeutung des Electrochemical Machining, welches bei wesentlich höheren Strömen ($> 10 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) abläuft, soll nun eine Betrachtung der Texturabhängigkeit dieses Prozesses durchgeführt werden.

Abb. 4.42 zeigt die Oberfläche von grobkörnigem Eisen nach einer ECM-Simulation bei $33 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ mit der Kapillarmikrozelle [118]. Ein flaches Loch wurde gebildet.

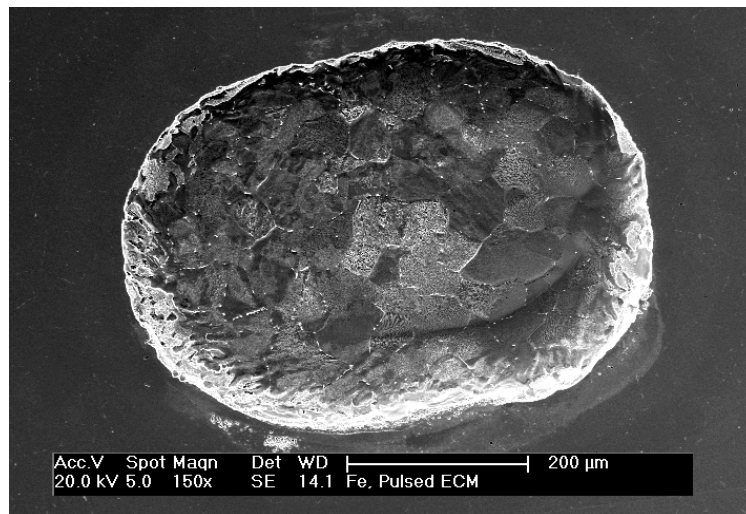


Abb. 4.42.: REM-Bild eines flachen Lochs auf Eisen (gebildet durch ECM-Simulation [118]). 250 anodische Pulse von 10 ms bei 33 A/cm^2 , 5 ms Pausen, Elektrolyt wässriges NaNO_3 , 250 g/l.

Die Kornstruktur wird deutlich sichtbar und die Oberflächenqualität unterscheidet sich von Korn zu Korn. Abb. 4.43 zeigt die Effekte des kornabhängigen ECM in detaillierterer Form. Die Körner unterscheiden sich in ihrer Höhe und in ihrer Oberflächengestalt; manche sind glatt, andere durch Löcher bedeckt. Makroskopisch erscheinen die letzteren Körner weiß.

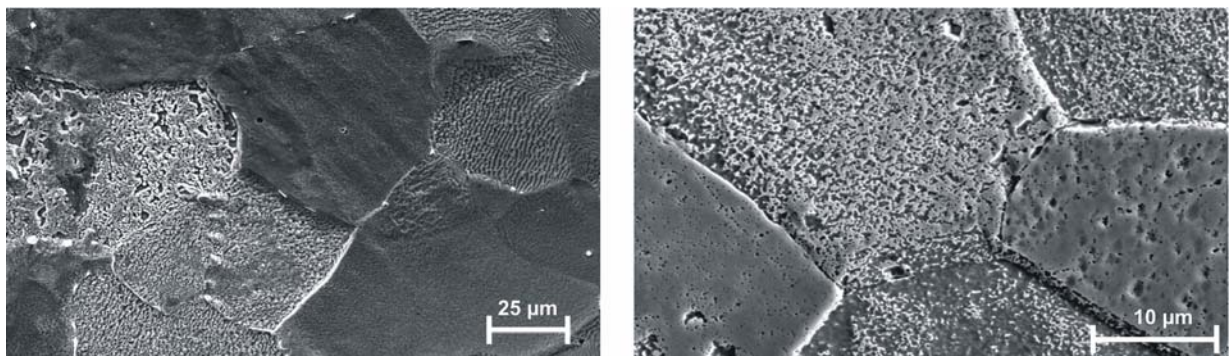


Abb. 4.43.: Vergrößerte Bereiche von mit ECM bearbeiteten Proben bei 33 A/cm^2 [118]. Elektrolyt: wässriges NaNO_3 , 250 g/l.

Die mit ECM bearbeiteten Oberflächen sind nicht planar; überraschenderweise liefern aber selbst diese Proben ausreichende EBSD-Pattern. Abb. 4.44 zeigt eine Probe mit Körnern, die sich in ihrer Höhe signifikant unterscheiden. Die Auflösungsrate nimmt dabei in folgender Reihenfolge zu:

$$v(100) \ll v(101) < v(111)$$

Gl. 17

Die Gesetzmäßigkeiten, die für die orientierungsabhängigen Prozesse bei niedrigen Stromdichten gelten, wären diesem Befund zufolge auch bei sehr hohen Stromdichten anwendbar. Die Kristallflächen mit einer höheren Oberflächenpackungsdichte (101) und (111) werden beim ECM bevorzugt abgetragen.

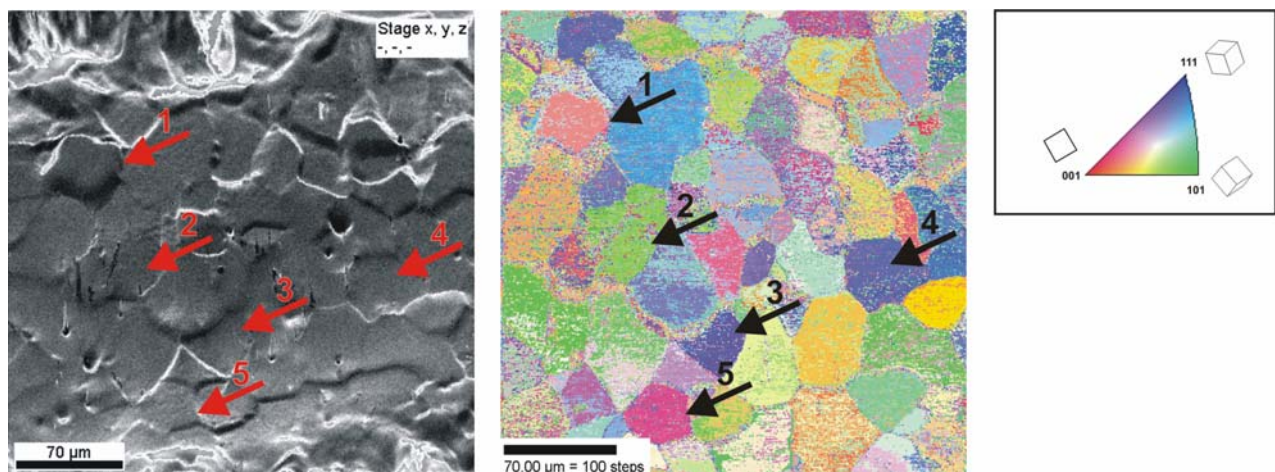
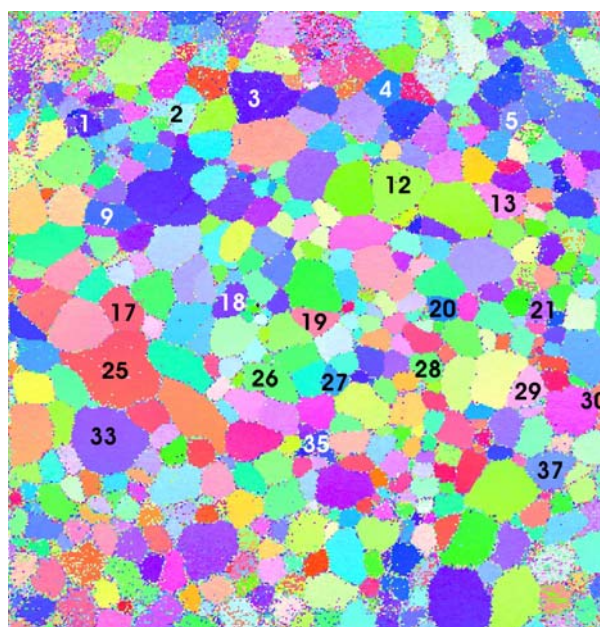


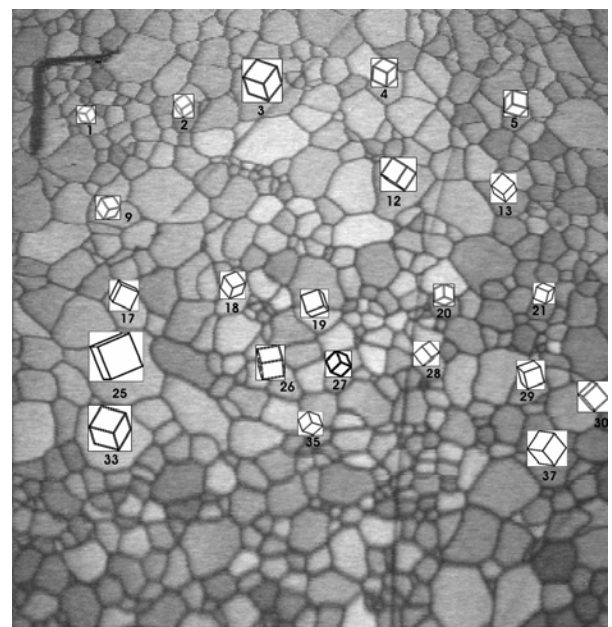
Abb.4.44: REM-Bild (links) und korrespondierendes EBSD-Bild (rechts) einer Eisenprobe; mit ECM bearbeitet für 1 s bei 33 A/cm² [118], Elektrolyt wässriges NaNO₃.

4.3.5 Messungen in Schwefelsäure 0.5 m

Nach dem Elektropolieren der Grobkorneisenprobe 1 wurde das EBSD-Bild des zu untersuchenden Probenbereichs erstellt (Abb. 4.45). Die Stromspannungskurven wurden in 0.5m Schwefelsäure und mit einem Vorschub von 50 mV/s aufgenommen. Die Mikrozelle war für die Messungen mit einer Kapillaren von 75 µm Durchmesser bestückt worden. Das Diagramm Abb. 4.46 zeigt die Entwicklung der potentiodynamischen Kurven mit der Zahl der gefahrenen Zyklen. Der allgemeine Verlauf der Cyclovoltammogramme stellt sich folgendermaßen dar:



1050.0 µm = 70 steps IPF [001]



1050.0 µm = 70 steps IQ 32.152...212.888

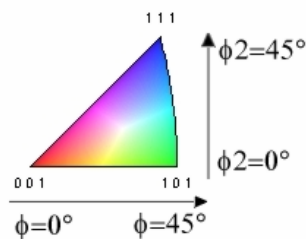


Abb. 4.45.: EBSD-Bilder der elektropolierten Fe-Probe 1 (getempert für 21 Tage bei 750°). Links: Inverse Polfigur mit Legende der Orientierungswinkel. Rechts: Patternqualität. Elektrochemische Messungen auf 26 Körnern wurden bei der Auswertung berücksichtigt; diese sind in den EBSD-Bildern durch Ziffern bzw. kristallographische Schemata markiert.

Bei Potentialen $> -0.2\text{V} / \text{SHE}$ kommt es zu einem drastischen Anstieg der Stromdichte infolge aktiver Auflösung des Eisens in der Schwefelsäure. Die Stromdichte erreicht dabei maximale Werte in der Größenordnung von 0.3 bis $0.6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Nach einem zunächst langsamen Rückgang von i fallen die Stromdichtewerte bei $E \sim 0.6\text{V} / \text{SHE}$ sehr steil infolge der Ausbildung einer schützenden Passivschicht ab. Bis zur Sauerstoffentwicklung ($E > 1.7\text{V} / \text{SHE}$; nicht mit aufgenommen) bleibt die Stromdichte dann konstant. Im Rücklauf erfährt i zunächst auch keine Änderung, bis E kleiner oder gleich $+0.5\text{V} / \text{SHE}$ wird. An dieser Stelle setzt ein sehr steiler Stromdichteanstieg ein, weil die im anodischen Scan gebildete Oxidschicht nun korrosiv aufbricht. Bei dem bedeutsamen Anstieg von i werden Werte von 0.8 bis $1.2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht.

Vergleicht man die ersten drei Zyklen miteinander, so fällt auf, dass die maximale Stromdichte der aktiven Auflösung vom ersten zum dritten Zyklus hin abnimmt. Zur Erklärung ist anzunehmen, dass die Oxidschicht, welche im vorhergehenden Zyklus gebildet wurde, während des Rücklaufs nicht vollständig reduziert wird. Weiterhin ist zu beobachten, dass sich das Potential, bei welchem der Übergang zum Passivbereich stattfindet (Fladepotential), mit der Zahl der Zyklen leicht zu positiveren Werten verschiebt. Zum Mechanismus der Eisenauflösung in diesem Elektrolyten siehe [119].

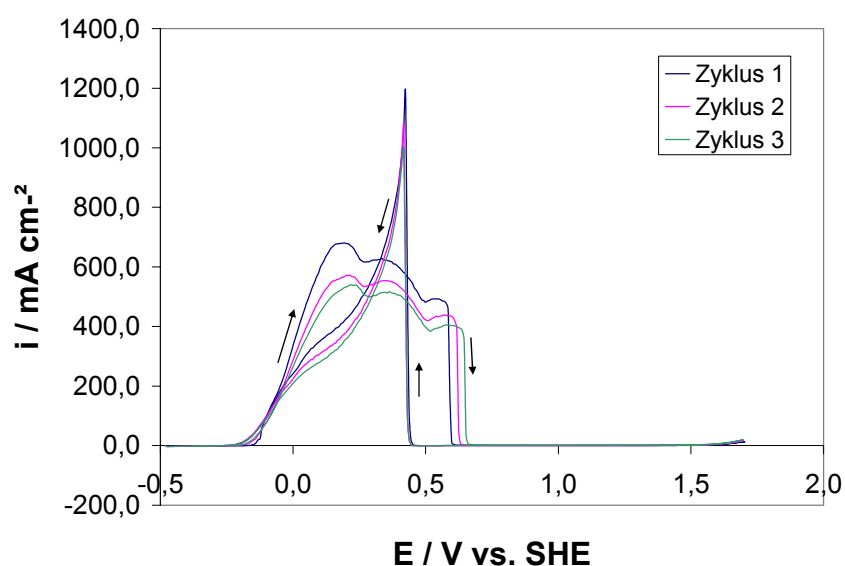


Abb. 4.46.: Cyclovoltammogramme (3 Zyklen) auf einem Korn des Grobkorneisens (Probe 1). Elektrolyt: H_2SO_4 0.5 m ; $dE/dt=50 \text{ mV/s}$, RT.

In Abb. 4.47 ist jeweils der erste potentiodynamische Zyklus für drei Körner der polykristallinen Eisenprobe 1 dargestellt, welche Orientierungen nahe (100), (101) und (111) besitzen. Es zeigen sich zwar leichte Unterschiede in der Form der Kurven und den entsprechenden Werten für kritische Stromdichte und Oxidbildungspotential; allerdings sind diese über eine größere Anzahl von Messreihen nicht reproduzierbar.

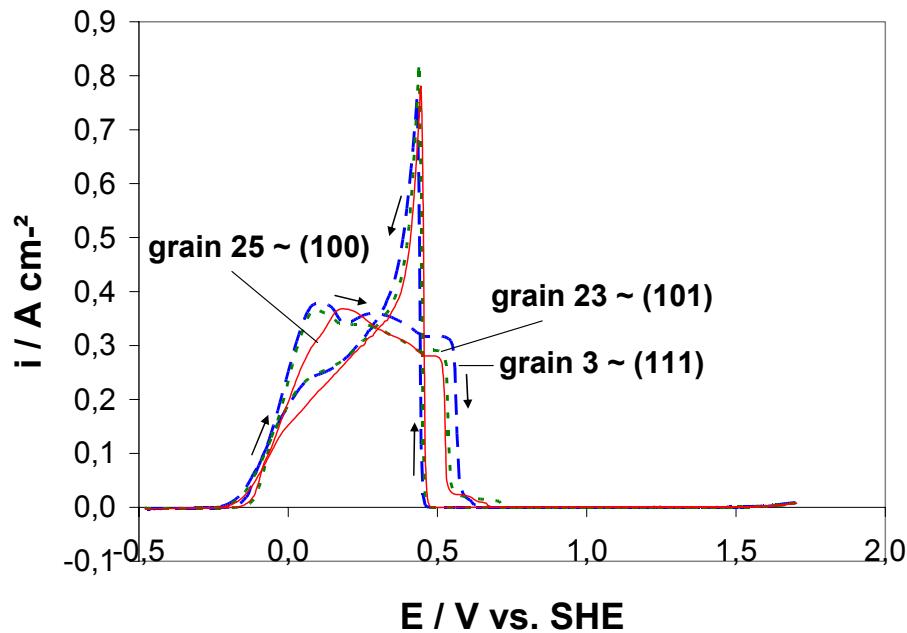


Abb. 4.47.: Stromspannungskurven des 1. Zyklus auf drei verschieden orientierten Körnern der elektropolierten Grobkorneisenprobe 1. Elektrolyt: H_2SO_4 0.5 m; $dE/dt=50$ mV/s, RT. Elektrochemische Messungen unter diesen Bedingungen zeigen eine schlechte Reproduzierbarkeit.

Die bei der aktiven Auflösung des Eisens verbrauchte Ladung (berücksichtigt wurde der Potentialbereich von -0.1 bis +0.6V / SHE im anodischen Scan) ist in Abb. 4.48 gegen den Eulerwinkel Φ aufgetragen. Die Werte liegen in einem Bereich zwischen 2.69 und 7.25 $\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$; scheinen aber keine sinnvolle Abhängigkeit von der Kornorientierung zu ergeben. Das gleiche Bild zeigt sich, wenn man die kritische passivierende Stromdichte gegen die Kristallorientierung aufträgt (Abb. 4.49). Zusammenfassend kann man sagen, dass elektropoliertes Reineisen in 0.5-molarer Schwefelsäure keine reproduzierbare Kornorientierungsabhängigkeit zeigt. Somit ist das Ergebnis unserer Experimente konform mit einer früheren Untersuchung in diesem Elektrolyten [120].

Dort wurden bei elektropolierten Eiseneinkristallen in Schwefelsäure bei Stromdichten bis zu $300 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ keine nennenswerten Unterschiede im Verhalten der verschiedenen Kristallflächen beobachtet.

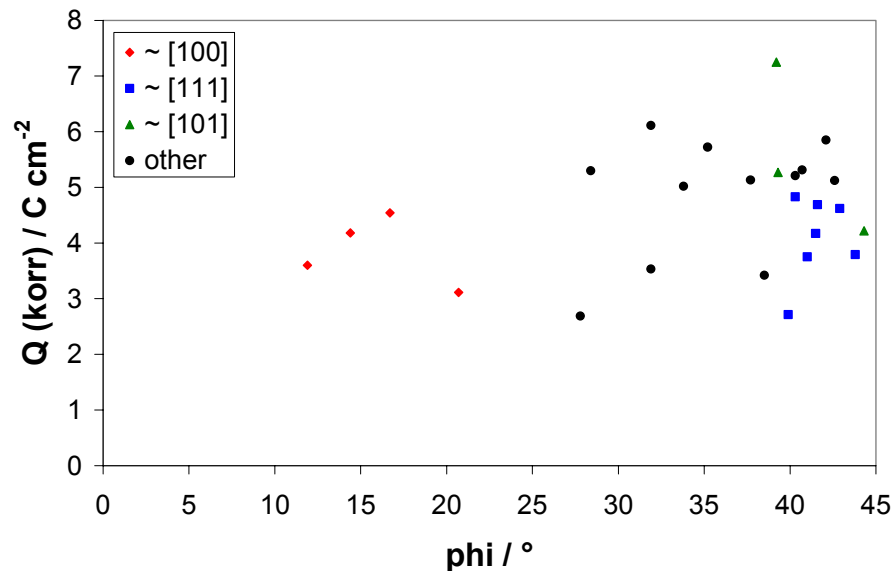


Abb. 4.48.: Ladung der aktiven Eisenauflösung zwischen -0.1 und $+0.6 \text{ V} / \text{SHE}$ gegen die Kristallorientierung aufgetragen. Elektrolyt: H_2SO_4 0.5 m ; $dE/dt=50 \text{ mV/s}$, RT. Es ist keine Abhängigkeit von der Kristallorientierung zu erkennen.

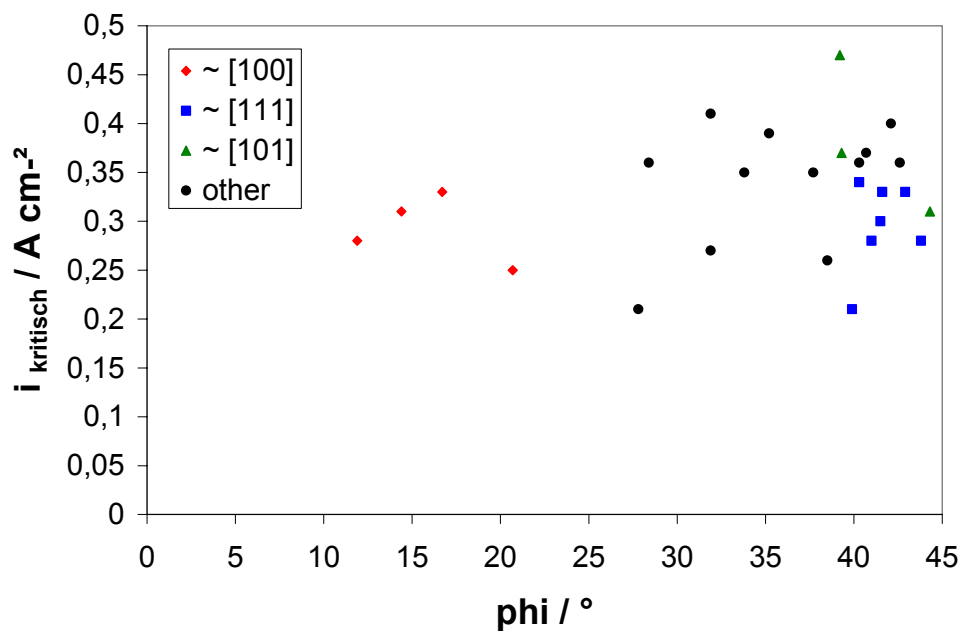


Abb. 4.49.: Kritische passivierende Stromdichte gegen den Eulerwinkel Φ aufgetragen. Elektrolyt: H_2SO_4 0.5 m ; $dE/dt=50 \text{ mV/s}$, RT. Unter den gegebenen Bedingungen sind die Ergebnisse nicht reproduzierbar.

Die Orientierungen aller 26 zur Auswertung herangezogenen Kristallite sowie die dazugehörigen Korrosionsladungen und kritischen passivierenden Stromdichten sind in folgender Übersicht tabelliert:

Tabelle 4.6.: Zusammenfassung der experimentellen Daten für Fe in H₂SO₄ 0.5 m

Korn	$\Phi / ^\circ$	$\varphi_2 / ^\circ$	Q_{korr} [-0.1 bis +0.6 V / SHE] (C · cm⁻²)	Krit. pass. Stromdichte (i/A · cm⁻²)
1	31.9	38.0	6.11	0.41
2	38.5	22.9	3.42	0.26
3 ~ (111)	43.8	44.5	3.79	0.28
4	40.3	34.6	5.21	0.36
5	42.6	33.9	5.12	0.36
6 ~ (111)	41.5	36.2	4.17	0.30
9 ~ (111)	41.6	37.3	4.69	0.33
12	31.9	4.3	3.53	0.27
13	27.8	33.1	2.69	0.21
14 ~ (111)	41.0	40.7	3.75	0.28
17 ~ (100)	14.4	27.7	4.18	0.31
18 ~ (111)	42.9	42.0	4.62	0.33
19 ~ (100)	20.7	27.5	3.11	0.25
20	40.7	34.3	5.31	0.37
21	33.8	38.1	5.02	0.35
22	37.7	31.8	5.13	0.35
23 ~ (101)	44.3	5.4	4.22	0.31
25 ~ (100)	11.9	24.3	3.60	0.28
26 ~ (101)	39.2	9.8	7.25	0.47
27	42.1	31.3	5.85	0.40
28 ~ (101)	39.3	8.3	5.27	0.37
29	28.4	29.0	5.30	0.36
30 ~ (100)	16.7	21.1	4.54	0.33
33 ~ (111)	39.3	39.1	2.71	0.21
35 ~ (111)	40.3	40.9	4.83	0.34
37	35.2	26.7	5.72	0.39

4.4 Einfluss der Verformung auf die Elektrochemie eines Fe-Einkristalls (110)

4.4.1 Einleitung

Es ist bekannt, dass das elektrochemische Verhalten von Eisen und anderen Metallen in hohem Maße vom Metallsubgefüge geprägt wird [48]. Die korrosionschemischen Eigenschaften kaltverformter Werkstoffe waren bereits seit langem Gegenstand diverser Untersuchungen [121-126]. Allerdings fehlte bislang noch die Möglichkeit, die Auswirkungen eines Verformungsgradienten auf die Elektrochemie orts aufgelöst innerhalb einer bestimmten Metallprobe zu untersuchen. Bei der hier untersuchten Probe handelt es sich um einen Eiseneinkristall mit der Orientierung (110) (bei Aufsicht von oben), welcher aus 97% Fe und 3% Si besteht.

4.4.2 Verformungsexperiment und Oberflächenzustand des Fe (110)-Kristalls

Der Einkristall wurde einem mechanischen Biegeversuch unterzogen (Verformung bei Raumtemperatur und mit einer Umformgeschwindigkeit von 0.1 m^{-1}), wodurch ein Gradient der elastischen Dehnung über die Probe erzeugt wurde (siehe Abb. 4.50). Zum exakten Vorgehen bei der Bestimmung des Verformungsgradienten und der Probenpräparation vor den elektrochemischen Messungen siehe den experimentellen Teil dieser Arbeit.

Die Biegung der Eisenprobe führt in unserem Experiment zu Verformungen von bis zu 15 % (Angabe in der technischen Einheit „Strain X“). Für die in der Materialwissenschaft geläufigere Größe, die von Mises-Spannung, ergeben sich Werte von bis zu 24 % Verformung im gedehnten Bereich und bis zu 17 % Verformung im gestauchten Bereich der Probe; d.h. an den Stellen, wo der Einkristall gezogen wurde, ist die mechanische Verformung absolut gesehen größer. Es ergibt sich auch ein Unterschied in der Farbkodierung: Bei der Strain X sind die grünen Stellen auf der Probenoberfläche diejenigen, an denen keine Verformung stattgefunden hat; vermehrte Belastung durch Zug führt zu Farben, die ins Rötliche gehen; Druckbelastung erzeugt blaue Farbschattierungen. Bei der von Mises-Spannung sind die neutralen, also unverformten Stellen des Substrates, blau dargestellt; eine vermehrte Deformation bringt Farbschattierungen, die zunehmend rötlich werden (blau→grün→gelb→orange→rot).

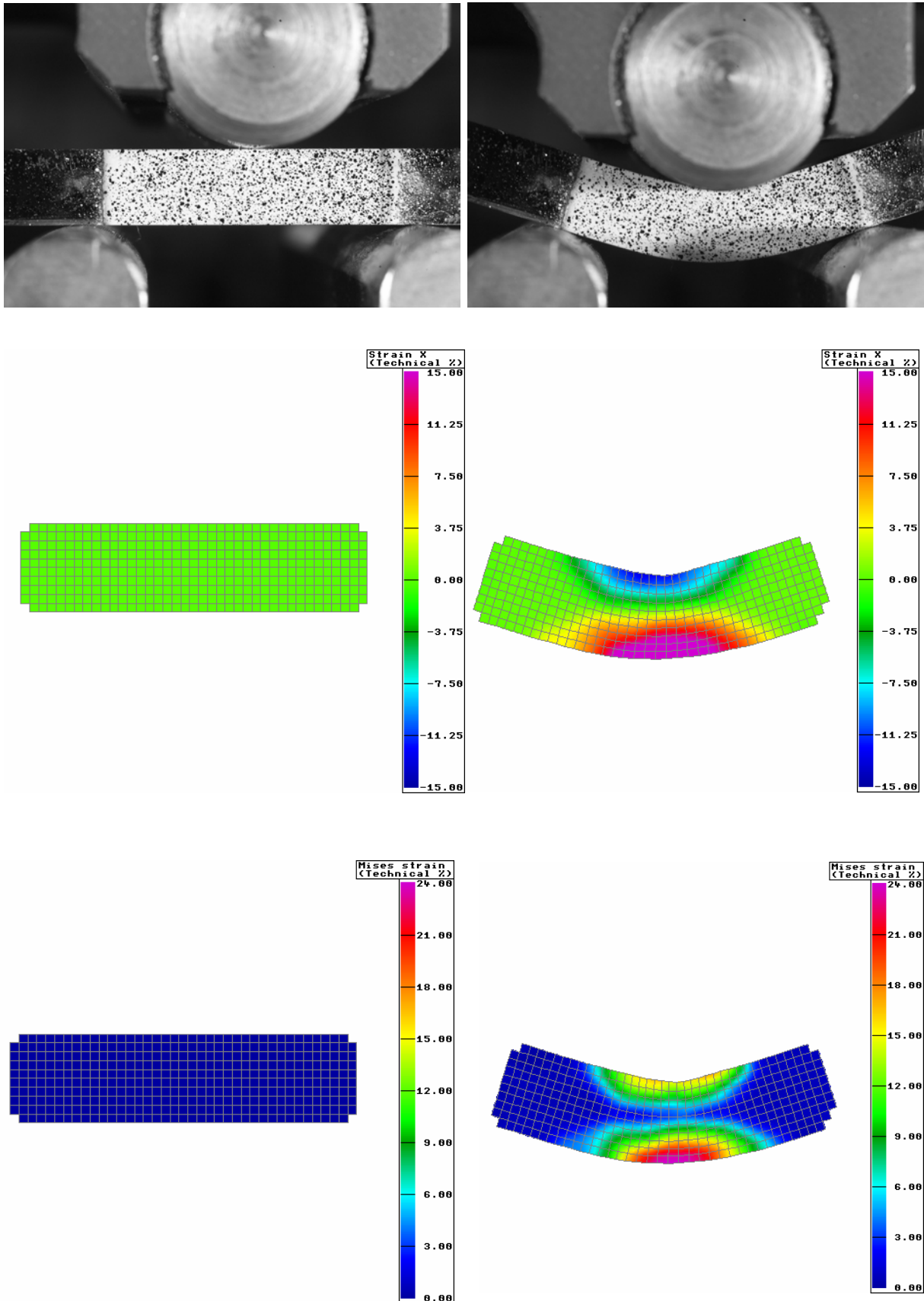


Abb. 4.50.: Linke Seite: Fe(110)-Einkristall vor der Verformung; rechte Seite: nach der Verformung. Die Dehnung bzw. Stauchung wird mittels einer Farbcodierung wiedergegeben (zur Photogrammetriemethode siehe S.34).

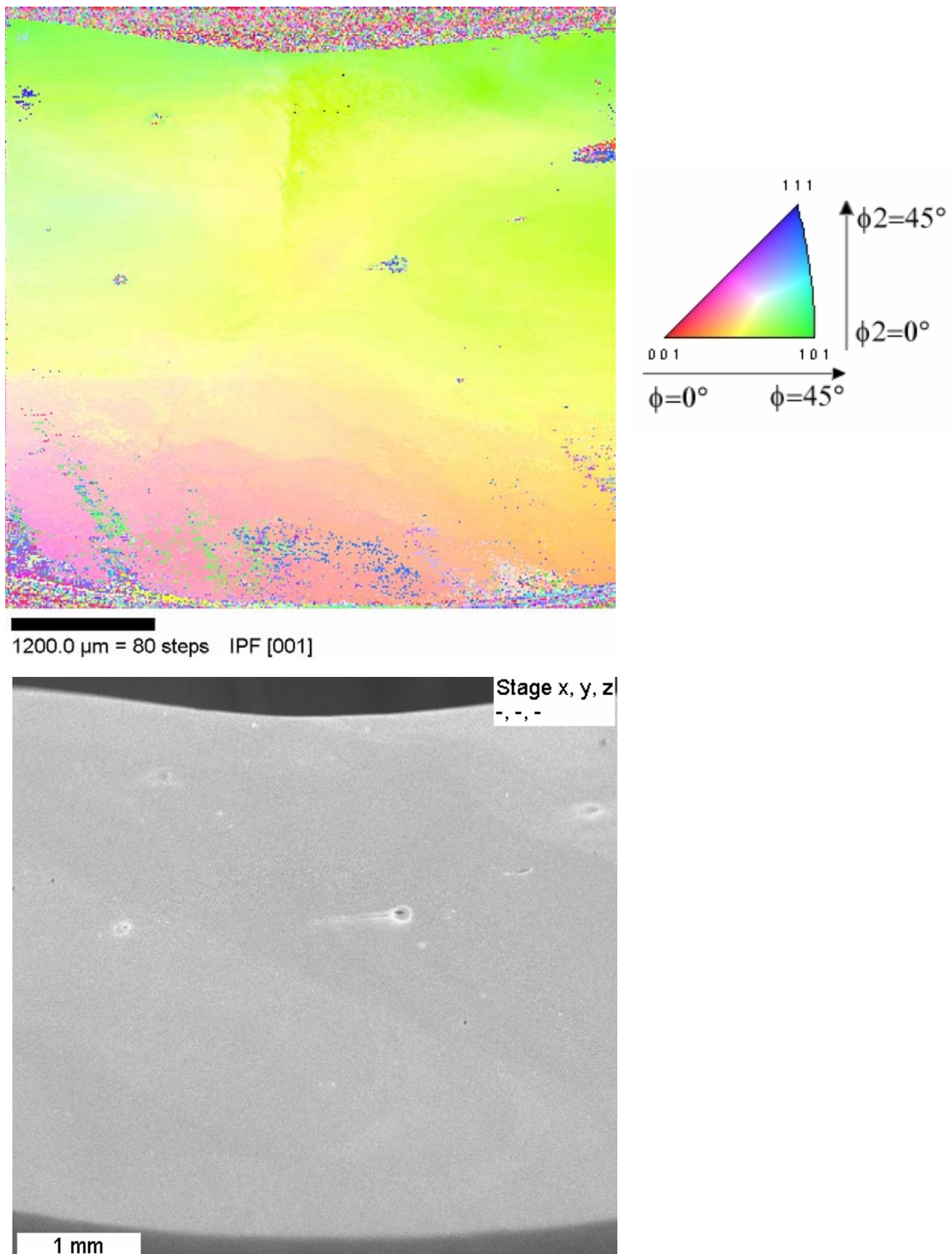


Abb. 4.51.: EBSD-Analyse des verformten Fe(110)-Kristalls. Oben: Inverse Polfigur; unten: REM-Bild. Aufgrund von Rotationen während der Verformung entsteht ein Gradient der Kristallographie.

Der elektropolierte Eiseneinkristall wurde einer EBSD-Analyse unterzogen, deren Ergebnis in Abb. 4.51 zu sehen ist. Im oberen Bereich der Probe (dort, wo eine Stauchung des Kristalls stattgefunden hat) zeigt die dunkelgrüne Farbkodierung das Vorliegen einer exakten (110)-Orientierung an. Der untere Probenbereich (Dehnung des Einkristalls) weist eine rötliche Farbtönung auf; d.h. an dieser Stelle ist das Eisen nicht mehr exakt (110)-orientiert. Vielmehr liegt eine Änderung der Kristallographie in (100)-Richtung vor, so dass hier von einem merklichen Gradienten der Kristallographie gesprochen werden kann.

4.4.3 Stromspannungskurven im Acetatpuffer pH 6.0 auf verschieden stark verformten Bereichen

Die Stromspannungskurven wurden auf 30 verschiedenen Punkten des Eiseneinkristalls in Acetatpuffer pH 6.0 bei einem Vorschub von 60 mV/s gemessen (siehe Abb. 4.52). Die Ergebnisse für die Messpunkte 1-10 sind im Diagramm Abb. 4.53 gezeigt.

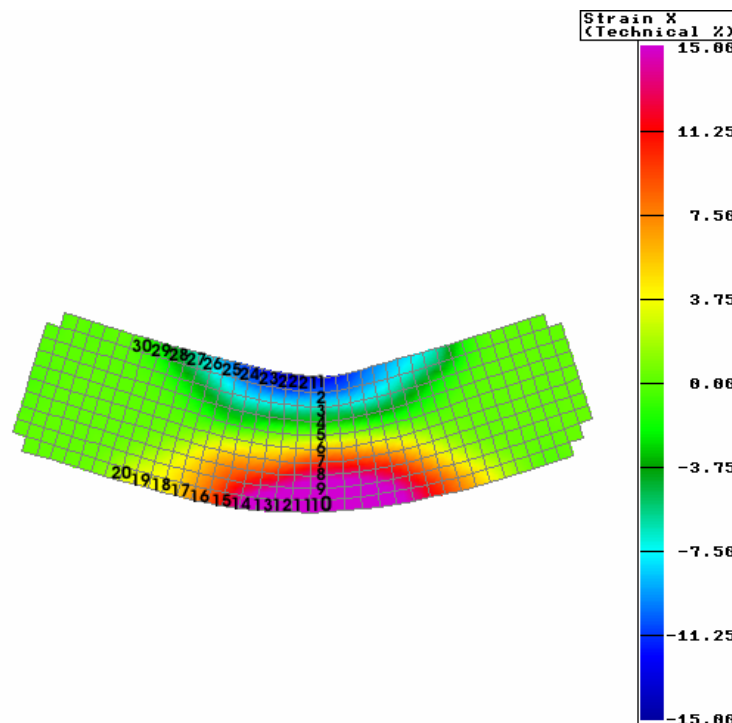


Abb. 4.52.: Cyclovoltammogramme wurden auf den mit Ziffern bezeichneten Stellen des Fe(110)-Einkristalls durchgeführt. Acetatpuffer pH 6.0; $dE/dt=60$ mV/s, RT. Die Ergebnisse der Stromspannungskurven für die Messpunkte 1-10 zeigt Abb. 4.53.

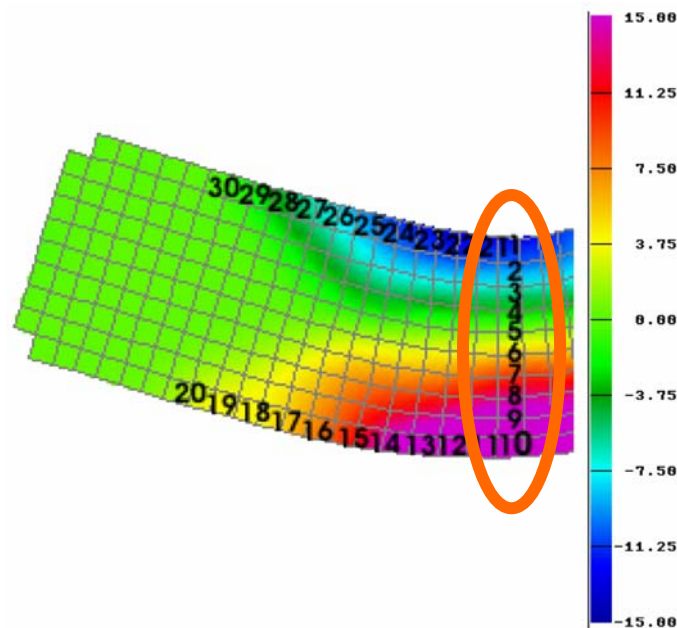
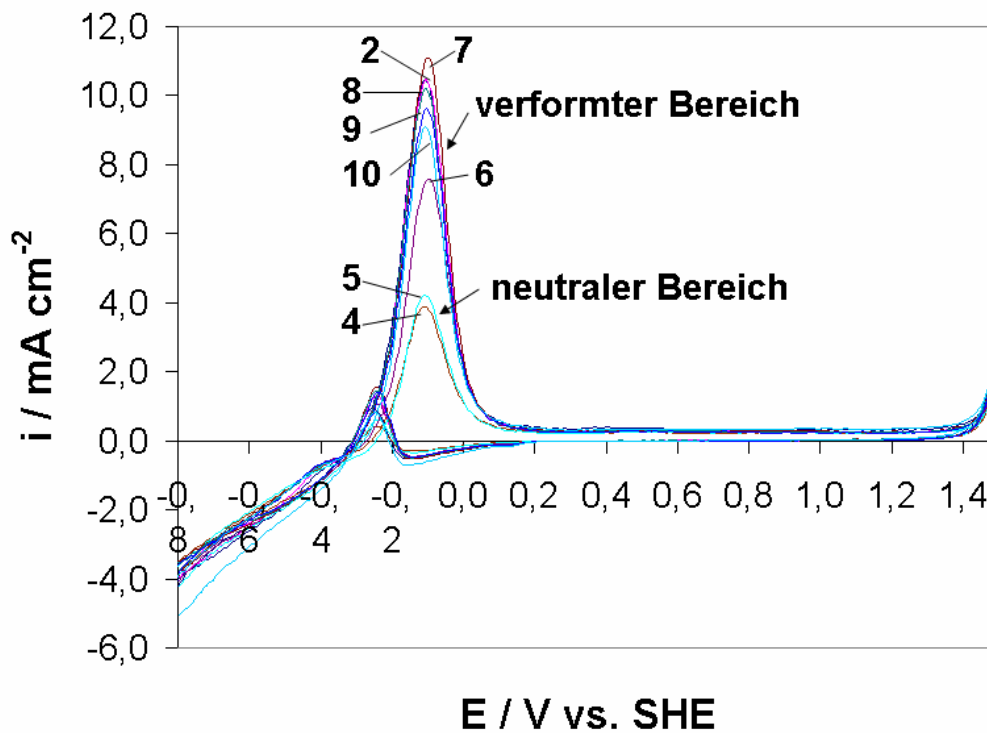


Abb. 4.53.: Stromspannungskurven entlang eines Gradienten der Verformung beim Fe(110)-Einkristall. Die Ergebnisse für die Messpunkte 1-10 sind hier zusammen in einem Diagramm dargestellt. Im verformten Bereich der Probe löst sich das Eisen deutlich schneller auf. Acetatspuffer pH 6.0; $dE/dt=60$ mV/s, RT.

Die Form der Cyclovoltammogramme ändert sich nicht wesentlich mit einer Zunahme der Verformung, allerdings sind deutliche Unterschiede in der Höhe der aktiven Auflösungspeaks zu erkennen. Die maximalen Stromdichten der Fladepeaks für die Messpunkte 1-10 wurden in Abb. 4.54 gegen die Verformung aufgetragen. Im neutralen, unverformten Bereich des Einkristalls, also bei den Messpunkten 4 und 5, wird eine maximale Stromdichte von etwa $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ erreicht. Mit zunehmender Verformung steigt der Wert für i_{max} bis etwa $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ an. Dabei sind die Werte für den gestauchten (Messpunkte 1, 2) und den gedehnten Bereich (Messpunkte 7-10) der Eisenprobe in ihrer Höhe vergleichbar. Beim Messpunkt 3 handelt es sich um eine Fehlmessung, weshalb dieser in Abb. 4.54 nicht berücksichtigt wurde.

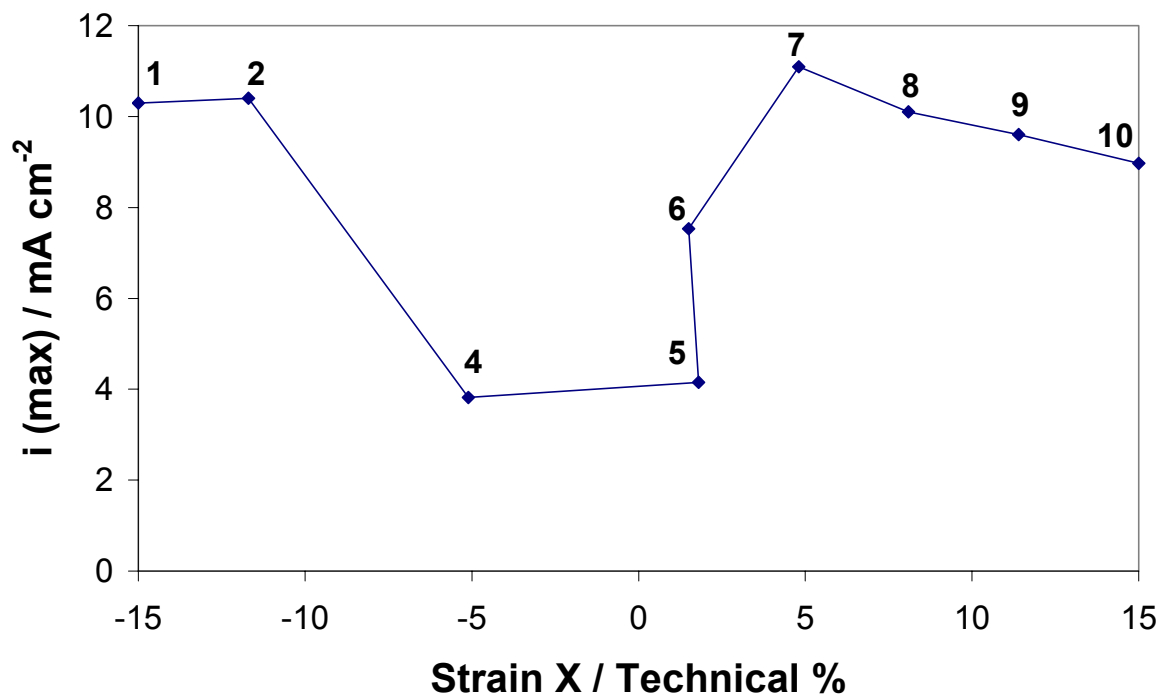


Abb. 4.54.: Maximale Stromdichten der aktiven Auflösung für die Messungen über den Verformungsgradienten 1-10 aus Abb. 4.52 gegen die Verformung aufgetragen.

Die i_{max} -Werte wurden aus den Cyclovoltammogrammen Abb. 4.53 bestimmt.

Das Diagramm Abb. 4.55 demonstriert die Ergebnisse der maximalen Stromdichten, welche für den Verformungsgradienten zwischen den Messpunkten 11 und 20 erhalten wurden. Die i_{max} -Werte sind hier gegen eine Zunahme der Dilatation aufgetragen.

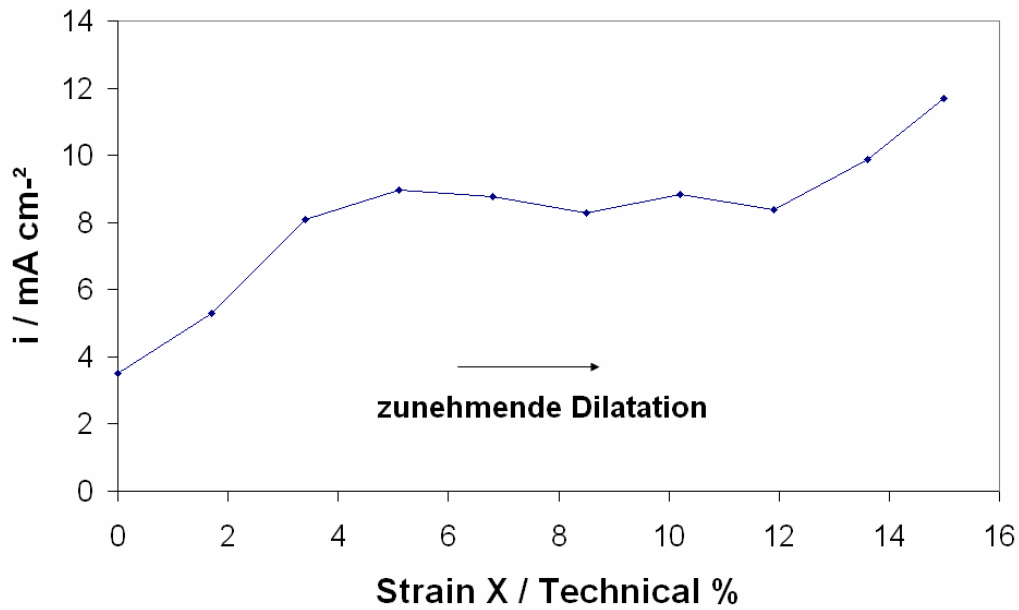


Abb. 4.55.: Maximale Stromdichten der aktiven Auflösung für die Messungen über den Verformungsgradienten 11-20 aus Abb. 4.52 gegen die Verformung aufgetragen. Die $i_{\max}$ -Werte wurden wiederum aus den entsprechenden Cyclovoltammogrammen bestimmt.

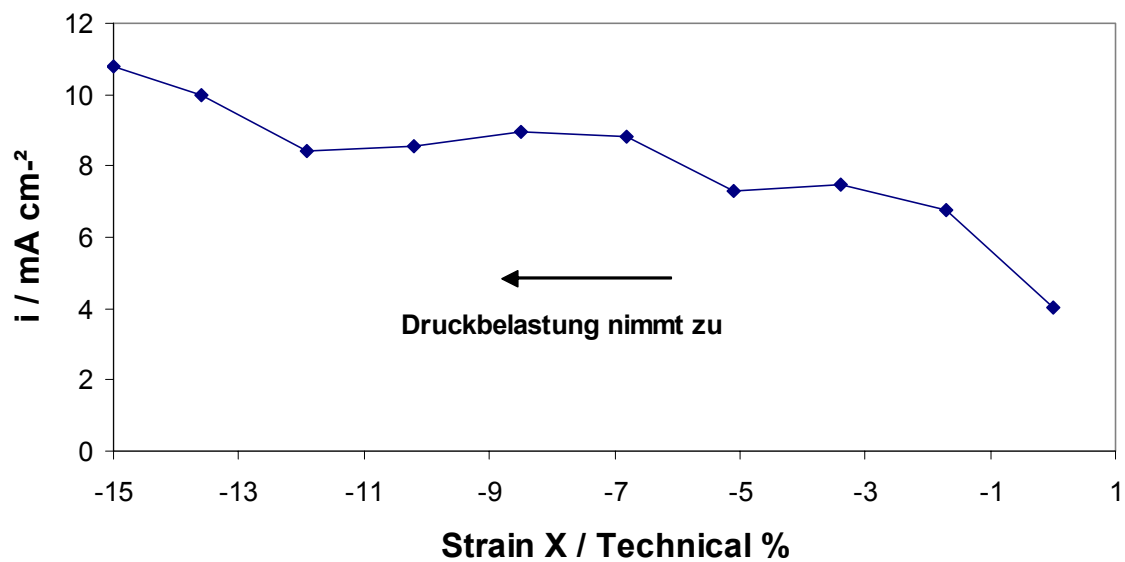


Abb. 4.56.: Maximale Stromdichten der Fladepeaks für die Messungen über den Verformungsgradienten 21-30 aus Abb. 4.52 gegen die Verformung aufgetragen. ($i_{\max}$ -Werte aus den entsprechenden Cyclovoltammogrammen erhalten).

Bis zu einer Verformung von etwa 5 % nimmt die Auflösungsrate des Eisens kontinuierlich zu (von $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ bis $8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). Es schließt sich ein Plateau mit relativ konstanten maximalen Stromdichten an, bevor es bei Verformungswerten von mehr als 12 % wieder zu einem erneuten Anstieg der i_{max} -Werte kommt. Der höchste aus den Cyclovoltammogrammen für i_{max} bestimmte Wert beträgt $11.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ und wird bei einer Verformung von 15 % erreicht. Abb. 4.56 gibt die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen über den Verformungsgradienten der Punkte 21-30 wieder.

Mit zunehmender Druckbelastung korrodiert das Eisen schneller. Im neutralen Bereich liegen die Stromdichten noch bei etwa $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; an der Stelle der stärksten Verformung infolge Stauchung (Strain X = -15 %) beträgt i_{max} annähernd $11 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Im Bereich mittlerer Verformung (Strain X = -5 bis -12 %) ändert sich die Stromdichte nur wenig. Sie bewegt sich bei $i_{\text{max}} \sim 8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Vergleicht man die Messpunkte 1 und 10, so sind deren Werte für die Verformung Strain X in technischen % fast identisch ($\sim \pm 15 \%$); die von Mises-Spannung unterscheidet sich jedoch (Punkt 1 = 15 %, Punkt 10 = 24 %, siehe Abb. 4.50). Da sich die aktiven Auflösungspeaks beim Vergleich beider Messpunkte in ihrer Höhe praktisch nicht unterscheiden, kann daraus schlussgefolgert werden, dass bei den vorliegenden Messungen bei Werten der von Mises-Spannung größer als 15 % kein Unterschied in der Korrosion mehr vorhanden ist. Diese Tatsache wiederum gestattet es, bei den Untersuchungen anstelle mit der von Mises-Spannung auch mit der Größe „Strain X“ zu arbeiten.

4.4.4 Stromspannungskurven bei verschiedenen Vorschüben

Der Einkristall gab die Möglichkeit, auf absolut gleicher Orientierung vorschubsabhängige Messungen zu machen. In den nachfolgenden Diagrammen sind Messungen bei Vorschüben von 10, 50 und 100 mV/s miteinander verglichen. Damit eine Vergleichbarkeit überhaupt gegeben ist, wurden die nachfolgenden Experimente ausschließlich im neutralen, unverformten Bereich der Probe durchgeführt. Abb. 4.57 zeigt die ersten beiden Zyklen der Stromspannungskurven bei einem Vorschub von $dE/dt = 10 \text{ mV/s}$.

Insgesamt sind die Stromdichten der aktiven Auflösung bei dieser geringen Vorschubgeschwindigkeit höher; der Fladepeak im Hinlauf des ersten Zyklus erreicht ein $i_{\max}$ von etwa $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

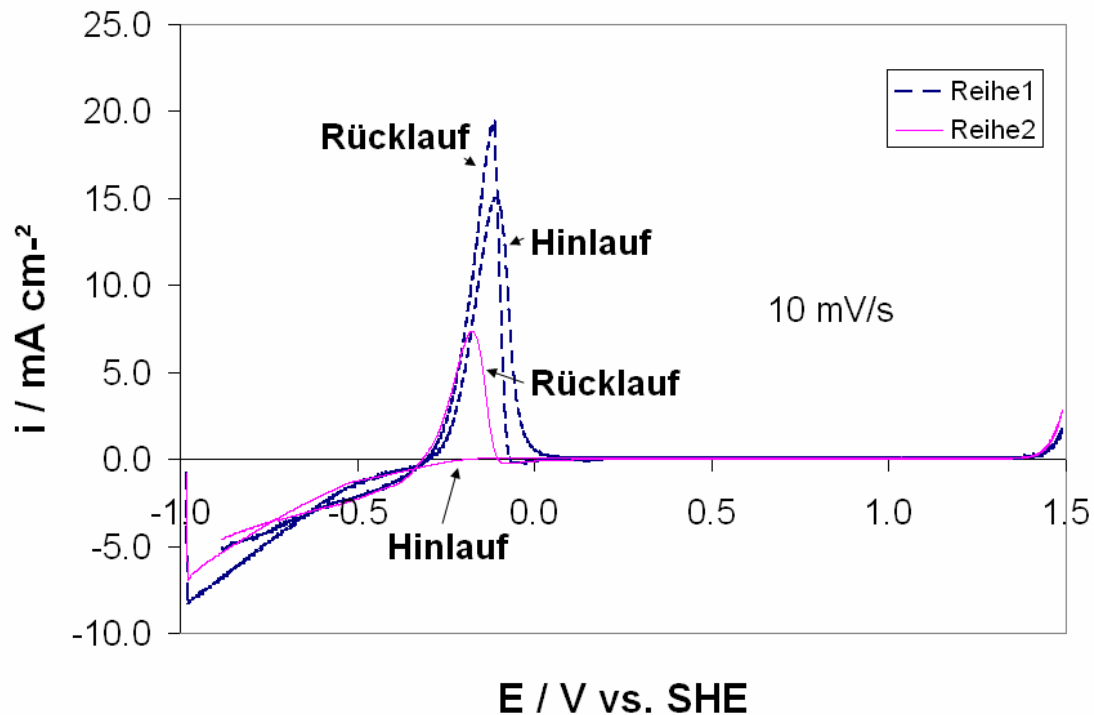


Abb. 4.57: Stromspannungskurven im neutralen Bereich des Fe(110)-Einkristalls. Acetatpuffer pH 6.0; $dE/dt=10 \text{ mV/s}$, RT. Es sind die ersten beiden potentiodynamischen Zyklen dargestellt.

Verglichen mit den $i_{\max}$ -Werten bei einem dE/dt von 50 mV/s ($\sim 4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, Abb. 4.58), liegen sie um einen Faktor von fast 4 höher. Die bei einem Vorschub von 100 mV/s aufgenommenen Cyclovoltammogramme (Abb. 4.59) zeigen maximale Stromdichten von nur etwa $0.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Die Korrosionsgeschwindigkeit ist also bei größeren Vorschüben viel geringer. Die Unterschiede der Stromspannungskurven in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit beschränken sich jedoch nicht nur auf die maximal während der aktiven Auflösung erreichten Stromdichten.

Bei den Cyclovoltammogrammen mit $dE/dt=10 \text{ mV/s}$ ist der "Fladepeak" des Rücklaufs größer als der des Hinlaufs im 1. Zyklus. Die Beobachtung wird lediglich bei diesen kleinen Vorschüben gemacht; in allen anderen Fällen ist der Stromanstieg beim Backscan deutlich niedriger.

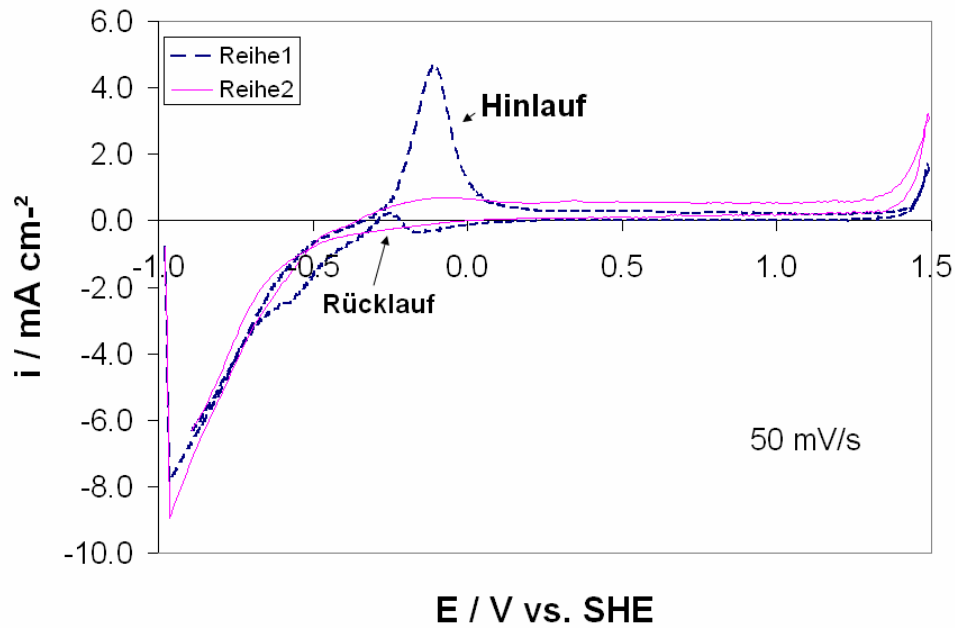


Abb. 4.58.: Stromspannungskurven im neutralen Bereich des Fe(110)-Einkristalls. Acetatpuffer pH 6.0; $dE/dt=50 \text{ mV/s}$, RT. Gezeigt sind die Zyklen 1 und 2.

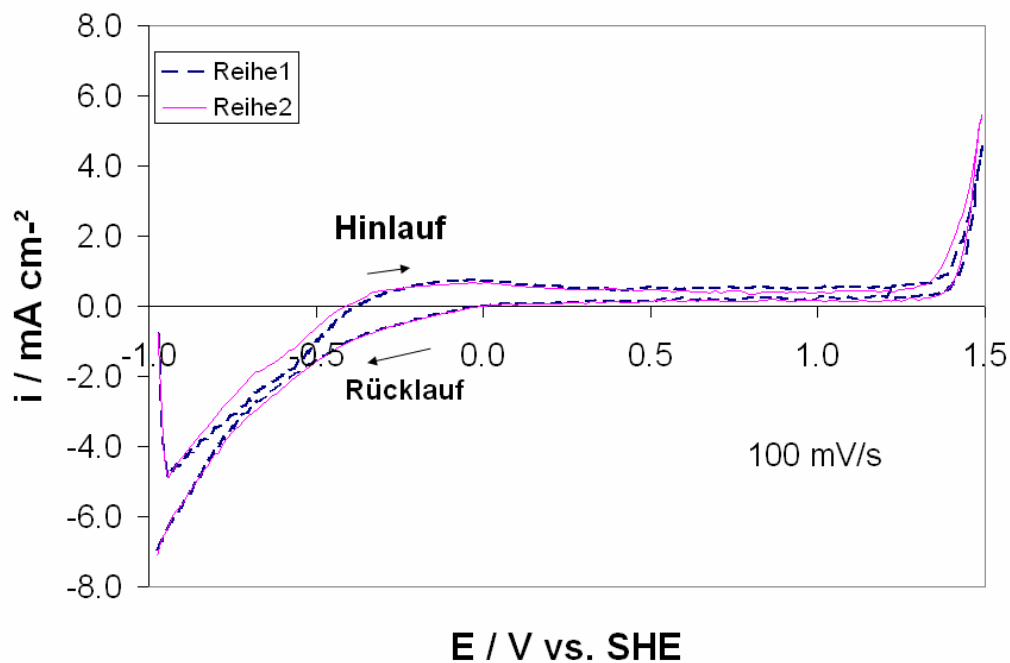


Abb. 4.59.: Stromspannungskurven im neutralen Bereich des Fe(110)-Einkristalls. Acetatpuffer pH 6.0; $dE/dt=100 \text{ mV/s}$, RT. Darstellung der ersten beiden potentiodynamischen Zyklen.

Für den 2. Zyklus der Messungen bei 10 mV/s gilt, dass im Hinlauf gar kein Anstieg der Stromdichte registriert wird; es verbleibt Restoxid aus dem ersten potentiodynamischen Durchlauf auf der Substratoberfläche, welches dazu führt, dass das Eisen zunächst passiv bleibt. Erst im Rücklauf des zweiten Zyklus bricht die Oxidschicht auf und es kommt zu einem Anstieg von i .

Der erste potentiodynamische Durchlauf bei $dE/dt=50$ mV/s zeigt dann die aus Abb. 4.53 gewohnte Form der Stromspannungskurven, wie sie auch bei den Messungen in Abhängigkeit von der mechanischen Verformung des Eisens erhalten wurden. Der Strompeak des Hinlaufs ist deutlich größer als der des Rücklaufs und im zweiten Zyklus ist nur wenig elektrochemische Aktivität zu beobachten. Weder im Hin- noch im Rücklauf sind merkliche Anstiege der Stromdichte zu registrieren. Das Eisen bleibt passiv und die Oxidschicht bricht bei Vorschüben von 50 mV/s auch im Rücklauf nicht auf.

Erhöht man die Scanrate auf 100 mV/s, bleiben die Stromspannungskurven sehr flach; man erkennt keine ausgeprägten Strompeaks; der erste und der zweite Zyklus sind beinahe identisch, da ihre Kurven übereinander liegen, und das Eisen verhält sich während beider Zyklen recht passiv.

Einen elektrochemischen Test zur Stabilität der nach einem Zyklus gebildeten Oxidschicht auf dem Eiseneinkristall zeigen die Abbildungen 4.60 und 4.61. Es wurde zunächst ein potentiodynamischer Zyklus mit einem Vorschub von $dE/dt=10$ mV/s im Bereich von $E = -1.0$ bis $+1.5$ V / SHE gefahren. Im Anschluss daran wurde eine Rampe von $E = -1.0$ bis ± 0 V / SHE gestartet, woraufhin eine potentiostatische Transientenmessung bei ± 0 V / SHE erfolgte. Die "Pulsdauer" dieser Messung betrug 1500 s. Im Ergebnis kann festgestellt werden, dass die in einem potentiodynamischen Zyklus mit einem Vorschub von 10 mV/s erzeugte Passivschicht nach genau 200 s aufbricht, wenn ein konstantes Potential von ± 0 V / SHE angelegt wird. Das Aufbrechen der Oxidschicht macht sich in einem kontinuierlichen Stromdichteanstieg nach 200 s bemerkbar, welcher bis zum Ende des Pulses nach 1500 s noch nicht beendet ist (Stromdichte nach 1500 s = $6.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$).

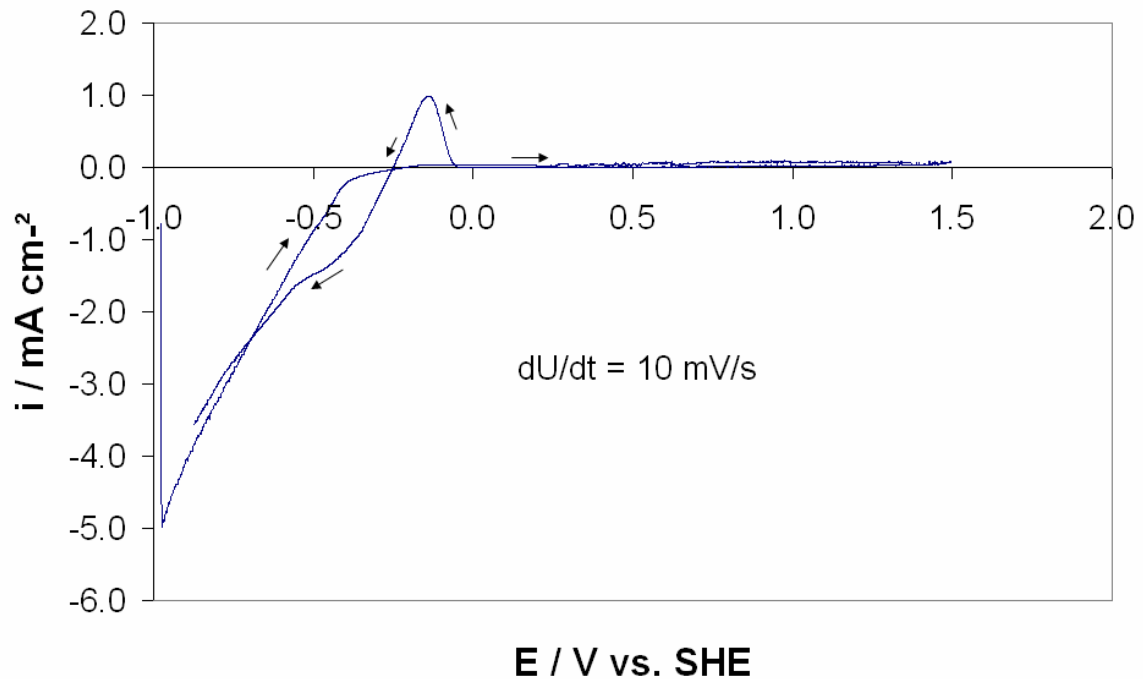


Abb. 4.60.: Erster potentiodynamischer Durchlauf auf einer unverformten Stelle des Fe(110)-Kristalls. Acetatpuffer pH 6.0; $dE/dt=10 \text{ mV/s}$, RT.

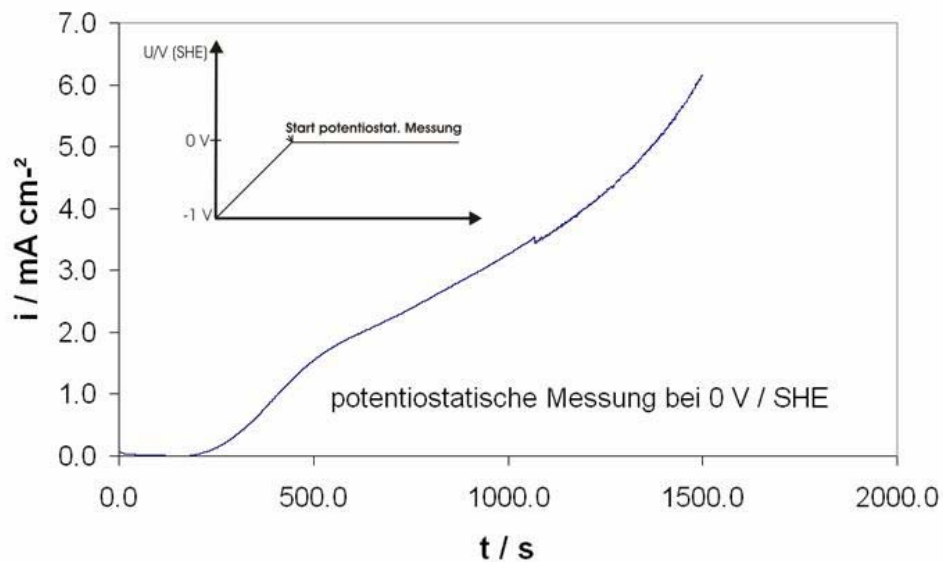
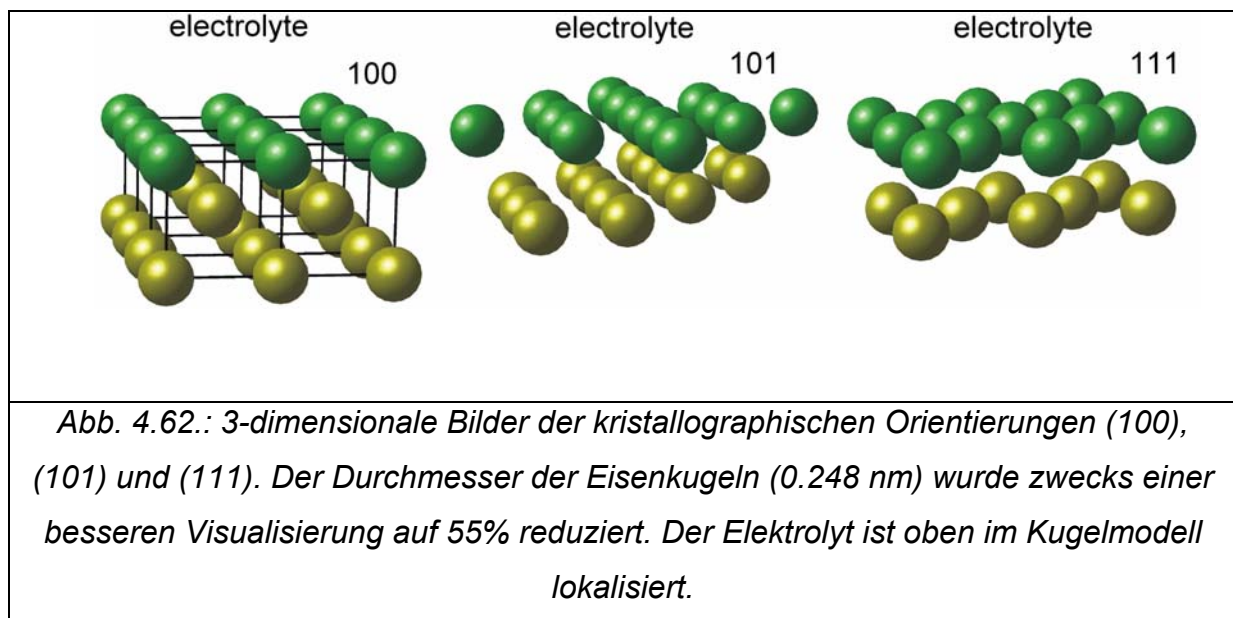


Abb. 4.61.: Potentiostatische Transientenmessung zur Untersuchung der Stabilität der in Abb. 4.60 gebildeten Passivschicht. Pulsdauer: 1500 s . Das Aufbrechen der Oxidschicht setzt nach 200 s ein.

5. Diskussion der Ergebnisse

Die Kornabhängigkeit von anodischer Metallauflösung und Passivfilmbildung hängt von verschiedenen Faktoren ab, die im Folgenden diskutiert werden sollen. Allgemein ist die Phasengrenze Metall/Oxid bzw. Metall/Elektrolyt der Ort, an dem sich die Kornorientierung der Metallunterlage am Stärksten auswirken sollte.

Lokale Unterschiede in der Reaktivität von Korn zu Korn ergeben sich aufgrund von unterschiedlichen Packungsdichten des Substrats. Die elektrochemischen Messungen am Eisen zeigen in den meisten Elektrolyten, dass die Korrosionstendenz von Eisen für Kornorientierungen mit großen Eulerwinkeln Φ am Höchsten ist; d.h. den dichtest-gepackten Kristallflächen (111) und (101). Körner mit (100)-Orientierung lösen sich merklich langsamer auf. Der Eulerwinkel Φ hat einen deutlich größeren Einfluss auf das elektrochemische Verhalten als φ_2 ; aus diesem Grund verhalten sich die Orientierungen (101) und (111), welche sich nur in ihrem Eulerwinkel φ_2 unterscheiden, sehr ähnlich untereinander verglichen mit (100)-Körnern.



Die Oxidbildung ist am Stärksten auf den locker gepackten (100)-Körnern, was sowohl aus mikroellipsometrischen Messungen wie auch aus Kapazitätsmessungen folgt, bei denen eine kornunabhängige Dielektrizitätskonstante zugrunde gelegt wird.

Für ein besseres Verständnis ist es notwendig, die Resultate der elektrochemischen Messungen mit den Oberflächenatomdichten der einzelnen Kornorientierungen zu vergleichen.

Höhe der Fladepeaks:	$(101) > (111) \gg (100)$
Oxidschichtdicke:	$(100) \gg (111) > (101)$
Oberflächenatomdichte:	$(111) [1.88 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}] > (101) [1.73 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}] > (100) [1.22 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}]$

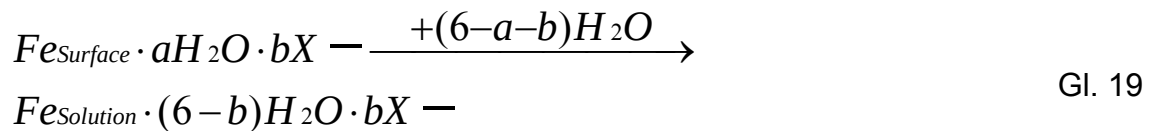
Die Korrelation zwischen elektrochemischem Verhalten und Atomdichte ist komplex. Abb. 4.62 zeigt 3-dimensionale Darstellungen der kristallographischen Orientierungen (100), (101) und (111). Der Durchmesser der Eisenkugeln (0.248 nm) wurde zwecks einer besseren Visualisierung auf 55 % reduziert. Die (100)-Fläche scheint am resistantesten gegenüber einer aktiven Auflösung zu sein. Die Oberfläche bei dieser Orientierung zeigt Gräben, aber die nächste Eisenschicht ist näher zur oberen Schicht verglichen mit den anderen Orientierungen. Offensichtlich stabilisiert dies die Oberfläche gegenüber Korrosion. Auf der anderen Seite erleichtern die Vertiefungen die Adsorption von Wasser, was als Resultat Platzwechselreaktionen zwischen Sauerstoff und Eisen für eine folgende Oxidbildung erleichtert.

(111) hat die größte Atomdichte in der obersten Schicht, aber die Distanz zur nächsten Schicht ist größer und die Oberflächenatome sind daher weniger stark gebunden. Die (101)-Fläche hat eine größere Distanz zur nächsten Atomschicht und Gräben in der Oberfläche, was zu einer partiellen Hydratation der Oberflächenatome führt. Das geometrische Modell vernachlässigt jedoch den zusätzlichen Einfluss der d-Orbitale und deren Wechselwirkung mit dem Elektrolyten.

Es gibt zwei Arten von Auflösungsmechanismen für aktives Eisen, abhängig von dem in der Lösung vorhandenen Anion. Für Lösungen mit schwach adsorbablen Anionen findet der Auflösungsprozess durch Komplexierung der Eisenionen mit Wassermolekülen an der Eisenoberfläche statt (Gl. 18):



Anionen mit Oberflächenaktivität nehmen hingegen direkt am Auflösungsprozess teil, indem sie an der Metalloberfläche adsorbiert werden (Gl. 19):



Wenn Gl. 19 eine höhere Geschwindigkeitskonstante hat als Gl. 18, so ist das Anion ein Korrosionsförderer. Der Anioneneinfluss ergibt sich aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für diese beiden Reaktionen. Generell sollte die Adsorption von reaktiven oder inhibierenden Spezies auf einem Polykristall nicht homogen, sondern abhängig von der Kristallorientierung sein.

Für die anodische Auflösung eines Metalls sollten das Gefüge und der Gefügezustand verantwortlich sein. Nach [127] müssen noch die folgenden Einflussparameter berücksichtigt werden:

- Die Großwinkelkorngrenzen
- Die Subkorngrenzen, welche Körner in eine Vielzahl kohärenter Gitterbereiche verschiedener Orientierung unterteilen und i. A. durch Stufenversetzungen aufgebaut sind
- Die Gitterdeformationen, welche den Gefügezustand bestimmen

Diese Aspekte spielen insbesondere bei den Messungen am verformten Eiseneinkristall eine bedeutsame Rolle. Bei dessen Verformung werden irreversible Gitterstörungen (Fehlstellen) erzeugt. Dabei handelt es sich wohl vor allem um Schraubenversetzungen, die sich in das Innere des Kristalls hinein fortsetzen.

An Stellen höherer Verformung und damit Versetzungsdichte sollte von einer stärkeren Oberflächenaktivität des Eisens ausgegangen werden. Bei den Messungen in Kap. 4.4 erhöht die Verformung die Korrosion

tatsächlich um einen Faktor von 2.5. Die Bereiche geringer Verformung auf dem Eisenkristall werden vermutlich bevorzugt über eine Abtragung parallel zur Oberfläche aufgelöst; an den stärker deformierten Bereichen sollte die Auflösung in verstärktem Maße durch Tiefenabtragungen aufgrund einer hohen Dichte mehrdimensionaler Fehlordnung erfolgen.

Nach einer theoretischen Formulierung [128] müsste die Auflösungsgeschwindigkeit in folgender Reihenfolge abnehmen: Auflösung an Fehlstellen > perfekte {110}-Fläche > perfekte {100}-Fläche, was durch die vorliegenden Messungen im Acetatpuffer pH 6.0¹ und Boratpuffer pH 8.4² auch experimentell bestätigt werden kann. Abweichungen von dieser Reihenfolge können aufgrund von Adsorptionsprozessen, welche die Oberflächenatomenergie ändern, zu erklären sein.

Die Vielzahl der Faktoren, von denen die Korrosionsgeschwindigkeit unterschiedlich orientierter Kristallflächen abhängt, führt im Grenzfall dazu, dass sich je nach den Versuchsbedingungen die Reihenfolge der Auflösungsgeschwindigkeiten für die einzelnen Kornorientierungen ändern kann. So lösen sich beim Elektropolieren und chemischen Polieren von Eisen (Kapitel 4.1) die (100)-Flächen am Stärksten auf und die (101)- sowie (111)-Flächen zeigen einen geringeren, ähnlich großen Metallabtrag, was im Kontrast zu den elektrochemischen Experimenten mit der Kapillarzelle im Acetatpuffer pH 6.0 und Boratpuffer pH 8.4 steht.

Bei der Betrachtung der Kornabhängigkeit ist zusätzlich noch die Konkurrenz zwischen Korrosion und Passivfilmbildung zu berücksichtigen. Beide Prozesse reagieren auf die geometrische Anordnung der Eisenatome. Der Grad der geometrischen Exponiertheit eines Eisenatoms beeinflusst dabei die Korrosion und die Passivfilmbildung unterschiedlich. Je exponierter ein Eisenatom zum Elektrolyten ist, desto eher wird dieses korrosiv aus dem Atomverband herausgelöst. Je gestörter die Oberfläche ist, desto mehr gewinnt die Korrosion überhand gegenüber der Oxidbildung.

¹ Kap. 4.3.2, 4.4.3

² Kap. 4.3.3

Bei der Bildung des Oxids (Annahme: Eisen bildet ein isolierendes Hochfeldoxid) werden Eisenatome aus dem Oberflächenverband herausgelöst oder verschoben (Platzwechselreaktionen), um für Sauerstoffionen Platz zu machen. Insgesamt können vielfältige Gründe für Unterschiede in den Dicken der Passivfilme angenommen werden:

- Eine unterschiedliche Anzahl von Defekten oder Kristallisationskeimen im Oxid
- Ein unterschiedlicher Kristallinitätsgrad des Oxids
- Eine unterschiedliche Struktur und Zusammensetzung des Oxids (z.B. bezüglich des Verhältnisses von Fe^{2+} zu Fe^{3+})

Die kornabhängigen Parameter können durch verschiedene Modelle erklärt werden. Der totale Potentialabfall an der Eisenelektrode muss in die Potentialabfälle an der Grenzfläche Metall/Oxid $\Delta\phi_{\text{Metall/Oxid}}$, Oxid/Elektrolyt $\Delta\phi_{\text{Oxid/Elektrolyt}}$ sowie innerhalb des Oxides $\Delta\phi_{\text{Oxid}}$ unterteilt werden:

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{\text{Metall/Oxid}} + \Delta\phi_{\text{Oxid}} + \Delta\phi_{\text{Oxid/Elektrolyt}} = \text{const.} \quad \text{Gl. 20}$$

Betrachten wir als Beispiel die elektrochemischen Messungen in der gesättigten Natriumnitratlösung, so variiert dort die Ladung in der Oxidregion um einen Faktor von bis zu 5, abhängig von der Orientierung des darunterliegenden Metalls. Das bedeutet eine Variation der Oxidschichtdicke bzw. der Korrosion. Zwei Grenzfälle sollen diskutiert werden:

- $\Delta\phi_{\text{Metall/Oxid}}$ und $\Delta\phi_{\text{Oxid/Elektrolyt}}$ bleiben unverändert. Dann muss wegen des konstanten $\Delta\phi$ das $\Delta\phi_{\text{Oxid}}$ auch konstant sein, obwohl die Oxiddicke d auf verschiedenen Körnern unterschiedlich ist. Das bedeutet, dickere Oxide müssen eine niedrigere Feldstärke $E = \Delta\phi_{\text{Oxid}}/d$ haben, so dass beide Effekte sich gegenseitig kompensieren. Die Korrosion und Oxidbildung sollte durch $\Delta\phi_{\text{Oxid/Elektrolyt}}$ dominiert werden, und daher kann sie nicht variieren, was im Kontrast zu unseren Experimenten steht.

- Die Zahl von Oberflächenatomen bzw. die kristallographische Orientierung beeinflusst $\Delta\phi_{\text{Metall/Oxid}}$. Dies erscheint wahrscheinlich, da auch die Austrittsarbeiten kornabhängig um einige 100 mV variieren. Als ein Resultat wäre der Transfer von Eisenionen betroffen. Dies könnte viele Konsequenzen haben: Unterschiedliche Defektzahlen und verschiedene Grade der Kristallisation, daher verschiedene Strukturen oder Zusammensetzungen im Oxid und Unterschiede in allen anderen physikalischen Eigenschaften wie der Dichte, der Porosität, der Bandlücken, der Raumladungsrandschichten, der elektronischen und ionischen Leitfähigkeit oder der dielektrischen Eigenschaften. Als ein weiteres Resultat würde sich $\Delta\phi_{\text{Oxid/Elektrolyt}}$ auch ändern, da verschiedene Oxide unterschiedliche Grenzflächen zum Elektrolyt bilden und daher die Oxidkorrosionsrate, die durch $\Delta\phi_{\text{Oxid/Elektrolyt}}$ kontrolliert wird, beeinflussen. Die Sauerstoffentwicklung hängt von der elektronischen Leitfähigkeit des Oxides und den katalytischen Eigenschaften der Oberfläche ab.

Wegen des konstanten äußeren Potentials muss deren Summe auch konstant bleiben (Gl. 20). Wenn sich $\Delta\phi_{\text{Metall/Oxid}}$ und $\Delta\phi_{\text{Oxid/Elektrolyt}}$ ändern, muss sich also $\Delta\phi_{\text{Oxid}}$ gegensinnig ändern. Daraus folgt, dass sich die Oxidschichtdicken über $\Delta\phi_{\text{Oxid}}$ anpassen müssen. Je größer $\Delta\phi_{\text{Metall/Oxid}}$ und $\Delta\phi_{\text{Oxid/Elektrolyt}}$ werden, desto kleiner muss sich $\Delta\phi_{\text{Oxid}}$ einstellen und damit ergeben sich dünnere Oxide.

6. Zusammenfassung

Die Texturabhängigkeit der Korrosion und Passivfilmbildung von reinem Eisen wurde an grobkristallinen Proben wie auch an Einkristallen untersucht. Zur Bestimmung der Kornorientierungen wurden die entsprechenden Probenbereiche mit EBSD bestimmt und im Anschluss mit orts aufgelösten Methoden untersucht. Es kamen insbesondere das Rasterkraftmikroskop, die Ellipsometrie und die Kapillarmikrozelle zum Einsatz. Mit Hilfe der Mikrozelle konnten alle Arten von elektrochemischen Messungen (Cyclovoltammogramme, Kapazitätskurven etc.) ohne Probleme auf einzelnen Körnern der polykristallinen Proben durchgeführt werden. Die auf den Körnern gefundenen Effekte sind zumeist eindeutig mit der Kristallorientierung korrelierbar. Folgende Übersicht fasst die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammen:

Tabelle 6.1.: Zusammenfassung der kornabhängigen Effekte beim Eisen

Polieren von Eisen	Korngrenztopographien	Metallabtrag	Rauigkeit der Körner (Ra/nm)
Elektrochemisches Polieren	Wälle, Stufen, kaum erkennbare Korngrenzen	$(100) > (101), (111)$	Zunahme von Ra um den Faktor 2 mit abnehmendem Eulerwinkel Φ
Chemisches Polieren	Gräben, Stufen	$(100) > (101), (111)$	orientierungs-unabhängig
Eisen in neutralem Elektrolyten	Passivfilmdicke d	Korrosion	Unterschied in den Elektrolyten
Acetatpuffer pH 6.0, ges. NaNO_3 pH 7.0, Boratpuffer pH 8.4	Zunahme von d um den Faktor 2 mit abnehmendem Eulerwinkel Φ ; $(100) \gg (111) > (101)$	Zunehmende Korrosion mit steigendem Φ ; $(101) > (111) \gg (100)$	Schichtdicken in Borat etwa 25 % höher als in Acetat
Kaltverformung von Eisen (110)	Oberflächenzustand	Korrosion	Modell
Acetatpuffer pH 6.0	Deutlicher Gradient der Kristallographie von (110) nach (100)	Verformung um 25 % bewirkt Korrosionsanstieg um Faktor 2.5	Verformung erzeugt Fehlstellen mit höherer Oberflächenaktivität

7. Anhang

7.1 Literaturverzeichnis

- [1] B. Davepon, Dissertation, Math.-Nat. Fak. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2001)
- [2] U. König, B. Davepon, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 149-160
- [3] O. Voigt, J.W. Schultze: "AFM measurements on topography and hardness on grains and grain boundaries of oxide covered Titanium", in preparation
- [4] B. Davepon, J.W. Schultze, U. König, C. Rosenkranz, *Surface and Coatings Technology* 169-170 (2003) 85-90
- [5] O. Voigt, Dissertation, Math.-Nat. Fak. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2003)
- [6] J.W. Schultze, M. Pilaski, M.M. Lohrengel, U. König, *Faraday Discuss* 121 (2002) 211-227
- [7] M. Pilaski, Dissertation, Math.-Nat. Fak. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2002)
- [8] C.-J. Park, M.M. Lohrengel, T. Hamelmann, H.-S. Kwon, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3395-3399
- [9] H.H. Uhlig, *Corrosion*, 19 (1963) 231-337
- [10] H. Schweickert, W. J. Lorenz, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1693-1701
- [11] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Pergamon Press, Oxford (1966)
- [12] U.R. Evans, *J. Chem. Soc.* 127 (1927) 1020
- [13] I. Iitaka, S. Miyake, T. Imori, *Nature* 139 (1937) 156
- [14] M. Cohen, *J. Phys. Chem.* 56 (1952) 451
- [15] K.J. Vetter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 62 (1958) 642
- [16] M. Nagayama, M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.* 109 (1962) 781
- [17] N. Sato, K. Kudo, *Electrochim. Acta* 16 (1971) 1909
- [18] N. Sato, K. Kudo, *Electrochim. Acta* 196 (1974) 471
- [19] S. C. Tjong, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 2251
- [20] R. Nishimura, K. Kudo, *Surface Science* 96 (1980) 413-425
- [21] J. C. Rubim, J. Dunnwald, *J. Electroanal. Chem.* 258 (1989) 327
- [22] J. Gui, T.M. Devine, *Corros. Sci.* 32 (1991) 1105
- [23] J. Gui, T.M. Devine, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1376

- [24] L.J. Oblonsky, T.M. Devine, Corros. Sci. 37 (1995) 17
- [25] L.J. Oblonsky, S. Virtanen, V. Schroeder, T.M. Devine, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1604
- [26] V. Schroeder, T.M. Devine, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 4061
- [27] G.G. Long, J. Kruger, D.R. Black, M. Kuriyama, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 240
- [28] G.G. Long, J. Kruger, D.R. Black, M. Kuriyama, J. Electroanal. Chem. 150 (1983) 603
- [29] J. Robinson, in "X-Ray Methods in Corrosion and Interfacial Electrochemistry", A.J. Davenport und J. G. Gordon, II, Editors, PV 92-1, 239, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1992)
- [30] J. Robinson, F.C. Walsh, Corros. Sci. 35 (1993) 791
- [31] M. Kerkar, J. Robinson, A.J. Forty, Faraday Discuss. Chem. Soc. 89 (1990) 31
- [32] A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford (1984)
- [33] P.A. Castro, E.R. Vago, E.J. Calvo, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 92 (1996) 3371
- [34] U. Stimming, J.W. Schultze, Zeitschrift für Physikalische Chemie 98 (1975) 285
- [35] S.M. Wilhelm, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 1668
- [36] M. Nagayama, M. Cohen, J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 781
- [37] F.C. Ho, J.L. Ord, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 139
- [38] J.L. Ord, D.J. De Smet, J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 1876
- [39] G.L. Foley, J. Kruger, C.J. Bechtold, J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 936
- [40] J.W. Schultze, in "Passivity of Metals", Frankenthal, R.P. Kruger, J., Eds.; The Electrochemical Society Monograph Series, The Electrochemical Society: Princeton, New York (1978) 82
- [41] K. Kuroda, B.D. Cahan, Gh. Nazri, E. Yeager, T.E. Mitchell, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 2163
- [42] G. Okamoto, T. Shibata, Corros. Sci. 10 (1970) 785
- [43] W.E. O'Grady, J.O'M. Bockris, Surf. Sci. 10 (1973) 249
- [44] U. König, Dissertation, Math.-Nat. Fak., Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1989)
- [45] U. Stimming, J.W. Schultze, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80 (1976) 1297-1302
- [46] M. Seo, M. Chiba, Electrochim. Acta 47 (2001) 319-325

- [47] M. Chiba, M. Seo, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) B525-B529
- [48] H. Roßwag, G. Eichkorn, W. J. Lorenz, Werkstoffe und Korrosion 2 (1974) 86-92
- [49] H.-J. Engell, Arch. Hüttenw. 7 (1955) 393-404
- [50] G.P. Cammarota, L. Felloni, G. Palombarini, S. Sostero Traverso, Corrosion, 26 (1970) 129-140
- [51] W. Roger Buck, H. Leidheiser, J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 474-481
- [52] A.J. Davenport, L.J. Oblonsky, M.P. Ryan, M. F. Toney, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 2162
- [53] M. Cohen, K. Hashimoto, J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 42
- [54] M. Büchler, P. Schmuki, H. Böhni, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 609
- [55] R. F. Mehl, E. L. McCandless, Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. 125 (1937) 531
- [56] K. Fushimi, M. Seo, Electrochim. Acta 47 (2001) 121-127
- [57] A. Vogel, Dissertation, Math.-Nat. Fak. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2000)
- [58] M. Schweinsberg, S. Kudelka, A. Michaelis, J.W. Schultze, Materials and Corrosion 49 (1998) 161-168
- [59] M. Schweinsberg, A. Michaelis, J.W. Schultze, Electrochim. Acta 42 (1997) 3303-3310
- [60] C.L. Foley, J. Kruger, C.J. Bechtoldt, J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 994-1001
- [61] E.J.W. Verwey, Physica 2 (1935) 1059
- [62] D.J. Dingley, V. Randle, J. Mater. Sci. 27 (1992) 4545-4566
- [63] D. Katrakova, C. Maas, D. Hohnerlein, F. Mücklich, Prakt. Metallogr. 35 (1998) 1, 4-20
- [64] G. Petzow, Metallographisches Ätzen, Gebr. Borntraeger Berlin, Stuttgart (1976)
- [65] G. Petzow, L. Gessner, D. Hölscher, Zeitschrift für Metallkunde 53 (1962) 535
- [66] M. Beckert, H. Klemm, Handbuch der metallographischen Ätzverfahren, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1994)
- [67] C. Johnson, Metallographic Sample Preparation in Metallography - Principles and Procedures, Leco Corp., St. Joseph (1996)

- [68] D. Katrakova, F. Mücklich, M.J. Damgaard, Specimen Preparation and Electron Backscatter Diffraction, Proc. EuroMet 2000, Saarbrücken, Progress in Metallography, F. Mücklich (Ed.), Werkstoff-Informationsgesellschaft, Frankfurt 10 (2001) 355
- [69] W. J. McTegaert, The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals in research and industry, Pergamon Press, London (1956)
- [70] R. Müller, in "Adv. Electrochemistry Electrochem. Eng." Vol. 9, Wiley Interscience (1973) 174
- [71] H.-J. Güntherodt, R. Wiesendanger (Eds.), Scanning Tunneling Microscopy I and II, Springer Ser. Surf. Sci., Vols. 20 and 28, Springer, Berlin, Heidelberg (1992)
- [72] R. J. Colton, Procedures in Scanning Probe Microscopy, 3rd edition, John Wiley and Sons, New York (1996) [45]
- [73] D. Raabe, M. Sachtleber, Z. Zhao, F. Roters, S. Zaefferer, Acta Mater. 49 (2001) 3433
- [74] M. Sachtleber, Z. Zhao, D. Raabe, Mater Sci. Eng. A 336 (2002) 81
- [75] TSL, OIM Data Collection User Manual, TEXSEM Laboratories, Drapper, Utah, USA (1998)
- [76] D. J. Dingley, V. Randle, J. Mater. Sci. 27 (1992) 4545
- [77] M.M. Lohrengel, A. Moehring, M. Pilaski, Fresenius J. Anal. Chem. 367 (2000) 334-339
- [78] H. Bloeiß, Dissertation, Math.-Nat. Fak. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2001)
- [79] www.cnm.es
- [80] Genrich L. Krasko, Materials Science and Engineering A234-236 (1997) 1071-1074
- [81] P. Lacombe, Electrolytic Etching of Metals 244-284, in Gatos, Harry C., "The Surface chemistry of metals and semiconductors", Wiley, New York (1960)
- [82] C.J. Smithells, Metals Reference Book, 2nd ed., Butterworths, London (1955) 179
- [83] E.A. Gulbransen, in W.G. Frankenburg, V.I. Komarewsky und E.K. Rideal, eds., "Advances in Catalysis", Vol. 5, 119, Academic Press, 1953
- [84] S. Moser, Dissertation, Math.-Nat. Fak. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2004)

- [85] T.N. Rhodin, in W.G. Frankenburg, V.I. Komarewsky und E.K. Rideal, eds., „Advances in Catalysis”, Vol. 5, 39, Academic Press, 1953; J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 5102
- [86] U.R. Evans, Metallic Corrosion Passivity and Protection, pp. 63, 802, Longmans, Green und Co. (1946)
- [87] H.A. Miley, J. Am. Chem. Soc. 59 (1937) 2626
- [88] W.E. Campbell, U.B. Thomas, Trans. Electrochem. Soc. 76 (1939) 303
- [89] F.H. Constable, Proc. Roy. Soc., A, 117 (1928) 376
- [90] L. Tronstad, Trans. Faraday. Soc. 29 (1933) 502
- [91] A. B. Winterbottom, J. Sci. Instr. 14 (1933) 502; Nature, 140 (1937) 364
- [92] A.K.N. Reddy, M.G.B. Rao, J.O'M Bockris, J. Chem. Phys. 42 (1965) 2246
- [93] J. Kruger, J.P. Calvert, J. Electrochem. Soc. 43 (1967) 114
- [94] N. Sato, K. Kudo, T. Noda, T. Corros. Sci. 10 (1970) 785
- [95] J.O'M Bockris, M. Genshaw, V. Brusic, V. Symp. Faraday Soc. 4 (1970) 177
- [96] F.C. Ho, J.L. Ord, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 139
- [97] Z. Szklarska-Smialowska, H. Viefhaus, M. Janik-Czachor, M. Corros. Sci. 16 (1976) 649
- [98] K. Sugimoto, S. Matsuda, Journal of the Electrochemical Society 130 (1983) 2323-2328
- [99] M. Schweinsberg, Diplomarbeit, Math.-Nat. Fak. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1994)
- [100] A.J. Davenport, L.J. Oblonsky, M.P. Ryan, M.F. Toney, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 2162-2173
- [101] M. Nagayama, M. Cohen, J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 670
- [102] V. Markovac, M. Cohen, J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 678
- [103] J. B. Wagner, K. R. Lawless, A. T. Gwathmey, Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. 221 (1961) 257-261
- [104] M.M. Lohrengel, A. Moehring, M. Pilaski, Fresenius J. Anal. Chem. 367 (2000) 334-339
- [105] M.M. Lohrengel, A. Moehring, in J.W. Schultze, T. Osaka, M. Datta (eds.) „New Trends in Electrochemical Technologies Series Vol. 2, Electrochemical Microsystem Technologies” Taylor & Francis, Andover (2002), ISBN 0415 273552, “Electrochemical Microcells and Surface Analysis” (Review)

- [106] T. Haisch, E.J. Mittemeijer, J.W. Schultze, "Reaction mechanisms and passivation effects upon the anodic dissolution of steels in aqueous NaNO_3 solution", in preparation
- [107] D-T. Chin, K-W. Mao, J. Appl. Electrochem. 4 (1974) 155
- [108] K-W. Mao, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1876
- [109] K-W. Mao, J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 1056
- [110] D-T. Chin, A.J. Wallace, J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 1487
- [111] M. Datta, IBM J. Res. Develop. 42 (1998) 655
- [112] M. Datta, IBM J. Res. Develop. 37 (1993) 207
- [113] M. Nagayama, M. Cohen, J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 781
- [114] M. Nagayama, M. Cohen, J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 670
- [115] J.A. McGeough, Principles of Electrochemical Machining, Chapman and Hall (1974)
- [116] J. Flis, J. Mieluch, M. Smialowski, Second Intern. Congr. on Metallic Corrosion, March 11-15, 1963, New York City
- [117] J. Mieluch, M. Smialowski, Corrosion Science 4 (1964) 237-243
- [118] C. Rosenkranz, Dissertation, Math.-Nat. Fak. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2005)
- [119] G.M. Florianovich, L.A. Sokolova, Ya.M. Kolotyarkin, Electrochim. Acta 12 (1967) 879-887
- [120] H.-J. Engell, Arch. Hüttenwes. 7 (1955) 393-404
- [121] P. Schafmeister, A. Gotta, Arch. Eisenhüttenwes. 5 (1931/1932) 627
- [122] H. Zitter, Werkst. u. Korrosion 10 (1959) 311
- [123] E. Heyn, O. Bauer, J. Iron Steel Inst. I (1909) 867
- [124] P. Goerens, Ferrum 10 (1912) 65
- [125] G. Naeser, W. Scholz, Ber. D. Deutsch. Kerm. Ges. 150 (1962) 106
- [126] W. Wiederholt, Korrosion und Metallschutz 2 (1926) 132
- [127] W.J. Lorenz, G. Eichkorn, Ber. Bunsenges. 70 (1966) 99-106
- [128] R.M. Shemensk, F.H. Beck, M.G. Fontana, Corrosion 21 (2) (1965) 39

7.2 Verwendete Abkürzungen und Symbole

Bezeichnung	Bedeutung	Einheit
AFM	Rasterkraftmikroskop	-----
C	Kapazität	F
d	Schichtdicke	nm
d_{hkl}	Netzebenenabstand	nm
D	Dielektrizitätszahl	dimensionslos
D_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums	$8,8549 \cdot 10^{12}$ C^2/Jm
E	Elektrische Feldstärke	V/cm
E oder U	Spannung	V
E_g	Bandlückenenergie	eV
E_P, E_S	Orthogonale Feldamplituden senkrecht (E_S) und parallel (E_P) zur Einfallsebene	V/cm
ECM	Electrochemical Machining	-----
F	Kraft	N
i	Stromdichte	A/cm^2
i_{photo}	Photostrom	A/cm^2
n	Brechungsindex	dimensionslos
n (Schlange)	Komplexer Brechungsindex mit n=Realteil, k=Imaginärteil	dimensionslos
N_D	Donatorkonzentration	cm^{-3}
Q	Ladung	C
r	Rauigkeitsfaktor	dimensionslos
Ra	Rauigkeit	nm
R_D	Durchtrittswiderstand an der Phasengrenze	Ω
R_T	Widerstand für Transport von Ionen im Polierfilm	Ω
REM	Rasterelektronenmikroskopie	-----
SHE	Standardwasserstoffelektrode	-----
t_{puls}	Pulslänge	s

T	Temperatur	K
U_{Fb}	Flachbandpotential	V
V_{pot}	Potentielle Energie	J
x	Abstand	m
α	Rotationswinkel	Grad
α/X^{12}	Abstoßungspotential	J
β/X^6	Van-der-Waals-Potential	J
θ	Glanzwinkel	Grad
$\Delta\varphi$	Potentialabfall	V

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die Promotion mit dem Thema

„Ermittlung der Texturabhängigkeit elektrochemischer Eigenschaften von Eisen mit orts aufgelösten Methoden“

am Institut für Physikalische Chemie 2 der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Priv.- Doz. Dr. M.M. Lohrengel eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht habe.

Es existieren keine vorherigen Promotionsversuche.

Düsseldorf, den 30.11.2005

Andreas Schreiber