

Über die ionischen und elektronischen Leitfähigkeiten von anodischen Oxidschichten und ihre technische Bedeutung

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Michal Manko

aus Warschau

Düsseldorf, 13.02.2019

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

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

Referent: PD Dr. Manuel M. Lohrengel
Koreferent: Prof. Dr. Claus A. M. Seidel

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2018

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Physikalische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Anleitung von Priv.-Doz. Dr. M. M. Lohrengel und in Zusammenarbeit mit der Fa. H.C. Starck und dem Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) in Dresden. Für die finanzielle Unterstützung während meiner Arbeit danke ich der Fa. H.C. Starck und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Mein Dank gilt ganz besonders meinem Doktorvater Manuel M. Lohrengel, für die Möglichkeit sein letzter Student zu sein sowie für die ausgezeichnete, fachkundige Betreuung und Unterstützung in der gesamten Studienzeit; ferner für die Möglichkeit an zahlreichen internationalen Konferenzen teilnehmen zu dürfen.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Claus Seidel für die Möglichkeit, die experimentelle Arbeit im Institut für Molekulare Physikalische Chemie durchführen zu können und für die Übernahme des Koreferats;

Herrn Martin Schramm für das geduldige Erklären der Messtechnik und Unterstützung bei jeglichen technischen Problemen, ebenfalls für die sehr gute Arbeitsatmosphäre;

Herrn Kamil Rataj für das Teilen des Know-Hows über die mikroelektrochemische Praxis und das freundschaftliche Verhältnis;

Herrn Dr. Christoph Schnitter und anderen Mitarbeiter der Fa. H.C. Starck, auch für die Bereitstellung der Metallproben und Chemikalien;

Herrn Dr. Michael Schneider, Frau Nora Schubert und Frau Lenka Simunkova aus IKTS Dresden für die sehr angenehme und freundliche Zusammenarbeit sowie für zahlreiche Diskussionen;

Herrn Stephan Haupt von der Fa. Dräger für die freundliche Zurverfügungstellung von Gassensoren;

Herrn Bernd Fürderer für die kurze, aber spannende Zusammenarbeit;

Herrn Suren Feleykyan für die sehr schnelle Hilfe bei LabView-Problemen;

Frau Annette Ricken vom Lehrstuhl für Bioanorganische Chemie für die Durchführung der AAS-Messungen;

Frau Veronika Mendorf und anderen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Molekulare Physikalische Chemie für das nette Arbeitsklima;

dem Team der feinmechanischen Werkstatt für die Unterstützung bei der Entwicklung von Aufbauten und ihre meisterhafte Herstellung; auch dem Team der Glasbläserei;

Herrn Nils Bongartz für die Unterstützung in der Phase des Zusammenschreibens dieser Arbeit;

und nicht zuletzt meinen Eltern und meiner Schwester für ihre Geduld;

sowie Allen, die mich in dieser Zeit unterstützt haben.

Teile der Arbeit wurden bereits wie folgt veröffentlicht:

Publikationen

1. M. M. Lohrengel, M. Manko, *Galvanotechnik* 103 (2012) 2628-2632, „70 Jahre und kein bisschen alt: der Potentiostat“
2. N. Schubert, M. Schneider, A. Michaelis, M. Manko, M. M. Lohrengel „Electrochemical Machining of Tungsten Carbide“, *Journal of Solid State Electrochemistry*, March 2018, Volume 22, Issue 3, pp 859–868
3. M. Schneider, L. Simunkova, M. Manko, M.M. Lohrengel, W. Hoogsteen „Anodic dissolution of chromium at high current densities in sodium nitrate electrolyte“, *Journal of Solid State Electrochemistry* (eingereicht)

Vorträge

4. M. Manko, M. M. Lohrengel, K. P. Rataj, *International Symposium on Electrochemical Machining Technologies* (INSECT 2012), Krakow, Poland “Transpassive Dissolution of Chromium and Manganese”
5. M. Manko, M. M. Lohrengel, K. P. Rataj, 9th ECHEMS Meeting *Electrochemistry in Particles, Droplets, and Bubbles*, Lochow, Poland, 2013, "Electrochemical Machining – extremely high current densities in a flow-through droplet cell"
6. M. Manko, K. Rataj, M. M. Lohrengel, "Metaloberflächen bei extremen anodischen Stromdichten" Oberflächentage Dresden 2013
7. M. Manko, T. R. Munninghoff K. Rataj, M. M. Lohrengel, *International Symposium on Electrochemical Machining Technologies* (INSECT 2013), Chemnitz, Germany 2013, "Classification of Materials During Anodic Dissolution Regarding ECM Conditions
8. M. Manko, M. M. Lohrengel, B. Walther, K. P. Rataj, *International Symposium on Electrochemical Machining Technologies* (INSECT 2013), Chemnitz, Germany 2013, "Quantification of gaseous products during ECM"
9. M. Manko, K. P. Rataj, M. M. Lohrengel, „Characterisation of Ta nanoparticles“, Aveiro, Portugal 2014
10. M. Manko, B. Fürderer, M. M. Lohrengel, *International Symposium on Electrochemical Machining Technologies* (INSECT 2014), Saarbrücken, Germany 2014, "Shaping of supermagnets by ECM - Nd₂Fe₁₄B as an example"
11. M. Manko, M. M. Lohrengel, K. P. Rataj, C. Schnitter, 17th Topical Meeting of the ISE, Saint-Malo, France 2015 “Ta nanoparticles for electrolytic capacitors“

Poster

12. M. Manko, K. P. Rataj, M. M. Lohrengel, 9th ECHEMS Meeting *Electrochemistry in Particles, Droplets, and Bubbles*, Lochow, Poland, 2013, “Anodisation of Ta Nano Particles”

Kurzfassung

Die feldstärkeabhängigen anodischen Prozesse von Oxidbildung und Sauerstoffentwicklung wurden für Al, Cr, Mn, Nd, Ni, Ta, W und ihre Legierungen untersucht. Zu diesem Zweck wurden mikroelektrochemische Techniken unter Durchfluss verwendet, unterstützt mit spektroskopischen Methoden wie UV/Vis, ICP-MS und AAS. Da die Produktmengen pro cm^2 im Bereich von 10^{-6} Mol lagen, mussten sie durch große Elektrodenflächen (Ta-Sinterkörper, makroskopische Mn-Elektroden) oder extrem große anodische Stromdichten (Bedingungen des Electrochemical Machining, ECM) erhöht werden. Die Quantifizierung der Auflösungsprodukte bei Al, Cr, Nd, Ni, sowie Cr_3C_2 , Inconel 718, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ („Supermagnet“) und WC unter ECM-Bedingungen erlaubte die Entwicklung von Oberflächenmodellen. Besonderheiten ergeben sich bei Cr, hier findet eine Reaktion mit den Nitrat-Ionen des Elektrolyten statt, bei Nd und WC zeigen sich aktiv/passiv-Übergänge.

Die Bildung der Oxidschichten erfolgt stets nach dem Hochfeld-Modell, was durch Simulationen verifiziert wurde. Die Analyse und Simulationen der Oxidbildungskinetik an Aluminium bei verschiedenen Temperaturen erlaubten die Ermittlung der Hochfeldkonstanten. Das thermische Wachstum von Ta-Oxid an Luft erfolgt teils auch nach dem Hochfeldmodell, teils als poröse Schicht; durch Simulation konnte die vollständige Oxidation korrekt vorhergesagt werden. Ta zeigt keine Abhängigkeit des Oxidwachstums von der Kornorientierung.

Sauerstoffentwicklung ist nur an Oxidschichten möglich; Elektronen- und Ionenleitfähigkeit sind zunächst als getrennte, weitgehend unabhängige Prozesse zu betrachten. Der Elektronentransfer durch die Oxidschicht bei der Sauerstoffentwicklung wird üblicherweise mit quantenmechanischen Tunnelprozessen über Intrabandzustände erklärt. Die Messungen an Ta unterstützen die bisherige Annahme, dass diese Terme von migrierenden Ionen während des Oxidwachstums gebildet werden. An den Ta-Sinterkörpern ergeben sich potentialabhängig relativ hohe Anteile der Sauerstoffreaktion an der anodischen Ladung von bis zu 40%.

Auf der Suche nach effektiveren Dielektrika wurde eine Vielzahl von Mischoxiden hergestellt, meist durch thermische Zersetzung der Ausgangssalze, aber auch durch Nachbehandlung mit Erdalkali-Ionen. Die Schichten wurden mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie und Cyclovoltammetrie charakterisiert.

Für die Produktanalyse beliebiger Gase wurde eine alternative Quantifizierungsmethode mit kommerziellen elektrochemischen Sensoren der Fa. Dräger entwickelt. Die Vorteile der Methode liegen in der hohen Selektivität und der Möglichkeit die bisher unzugänglichen Gase wie z.B. Cl_2 oder CO bestimmen zu können. Aus Zeitgründen wurde nur die Sauerstoffentwicklung an Mn getestet.

Abstract

The field strength dependent anodic processes of oxide formation and oxygen development were investigated for Al, Cr, Mn, Nd, Ni, Ta, W and their alloys. For that purpose microelectrochemical techniques under flow conditions were used, supported by spectroscopic methods such as UV/Vis, ICP-MS and AAS. Since the product quantities per cm² were in the range of 10⁻⁶ mol, they had to be increased by large electrode surfaces (Ta sintered bodies or macroscopic Mn-samples) or extremely large anodic current densities (conditions of electrochemical machining, ECM). The quantification of the dissolution products of Al, Cr, Nd, Ni, Cr₃C₂, Inconel 718, Nd₂Fe₁₄B ("super magnet") and WC in NaNO₃ and NaOH electrolytes under ECM conditions allowed the development of surface models. Cr shows distinctive behavior by reacting with the nitrate ions in the electrolyte, whereas Nd and WC display active/passive transitions.

The oxide layers are always formed according to the high-field model, which was verified by simulations. Through analysis and simulation of the oxide growth on aluminium at different temperatures the high field constants could be determined. It was found that the thermal growth of Ta-oxide in air partially also follows the high field model, however to some extent results in porous layers; complete oxidation of samples could be correctly predicted by simulations. Ta shows no dependence of oxide growth on the grain orientation.

Oxygen evolution is only possible at oxide layers; electron and ionic conductivity are initially to be regarded as separate, largely independent processes. Electron transfer through oxide layers during oxygen development is usually explained by quantum mechanical tunneling processes using interband states. Measurements with Ta support previous assumptions that these states are created by migrating ions during anodic oxide growth. Depending on the potential, the Ta sintered bodies have relatively high share of oxygen evolution reaction in the total anodic charge of up to 40%.

In the search for more effective dielectrics, a large number of mixed oxides was prepared by thermal and electrochemical treatment of electrodes with salts and lyes. The resulting layers were characterized by electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry.

An alternative gas quantification method using commercial electrochemical sensors of Dräger company was developed. Its advantage, besides the high selectivity, is the possibility to determine virtually any gas, such as previously inaccessible Cl₂ or CO. For time reasons, only the oxygen development on Mn was tested.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	10
1.1	Grundlagen	10
1.2	Problemstellung.....	11
2	Theoretische Grundlagen.....	12
2.1	Hochfeld-Modell des Oxidwachstums: die ionische Leitfähigkeit	12
2.2	Elektronische Leitfähigkeit	15
2.3	Ioneneinbau in anodische Oxide	16
3	Experimentelle Techniken.....	17
3.1	Ortsaufgelöste Elektrochemie mit der Mikrokapillarzelle	17
3.2	Impedanzspektroskopie.....	19
3.3	Bouguer-Lambert-Beer'sches Gesetz.....	21
3.4	UV/Vis-Spektroskopie	22
3.5	AAS	22
3.6	ICP-MS und ICP-OES.....	23
3.7	Quantitativer Sauerstoffnachweis mittels Fluoreszenzlöschung	23
3.8	EBSD.....	25
3.9	Messgeräte.....	25
3.10	Verwendete Chemikalien und Lösungen.....	26
4	Ergebnisse und Diskussion.....	28
4.1	Chrom und Chromcarbid.....	28
4.1.1	Chrom bei niedrigen Stromdichten	29
4.1.2	Chrom bei hohen Stromdichten.....	32
4.1.3	Chromcarbid bei hohen Stromdichten.....	35
4.2	Nickel	39
4.2.1	Gewinnung	39
4.2.2	Verwendung	40
4.2.3	Elektrochemisches Verhalten	41
4.2.4	Quantitativer Nachweis von Sauerstoff.....	52
4.2.5	Quantitativer Nachweis von Nickel mit Dimethylglyoxim.....	52
4.2.6	Nickel-AAS	57
4.2.7	Lokales elektrochemisches Auflösen dünner Ni-Folie.....	58
4.2.8	Zusammengefasste Ladungsausbeute und Modellvorstellung	59
4.3	Inconel 718.....	61
4.3.1	Elektrochemisches Verhalten	62
4.3.2	Produktanalyse	65

4.3.3	Querempfindlichkeit des Sauerstoffnachweises	67
4.3.4	Ladungsausbeute und Modellvorstellung	68
4.4	Neodym	69
4.4.1	Gewinnung	70
4.4.2	Verwendung	70
4.4.3	Elektrochemisches Verhalten	71
4.4.4	Nachweis von Neodym mit Xylenorange.....	74
4.4.5	Sauerstoffnachweis mit erhöhter Lichtstreuung.....	75
4.4.6	Ladungsausbeute	76
4.4.7	Modellvorstellung.....	77
4.5	Neodym-Eisen-Bor-„Supermagnete“	78
4.5.1	Elementaranalysen der verwendeten Probe.....	79
4.5.2	Elektrochemisches Verhalten	79
4.5.3	O ₂ -Nachweis.....	82
4.5.4	Nachweis der Auflösungsprodukte.....	82
	Die Messergebnisse des eigentlichen Systems sind in der	89
	Zusätzliche Analysen mittels AAS und ICP-MS/OES.....	89
4.5.5	Ladungsausbeute und Modellvorstellung.....	92
4.6	Wolframcarbid.....	93
4.6.1	Anodisches Verhalten.....	94
4.6.2	Sauerstoffnachweis.....	97
4.6.3	Nachweis von W mit Alizarin S Rot	98
4.6.4	Ladungsausbeute und Modellvorstellung.....	100
4.7	Aluminium.....	101
4.7.1	Herstellung	102
4.7.2	Sauerstoffnachweis.....	103
4.7.3	Kapazitätsmessungen	103
4.7.4	Temperaturabhängigkeit des Plateaustromes	105
4.7.5	Korrosionsstrom	109
4.8	Tantal.....	110
4.8.1	Verwendung	111
4.8.2	Vorkommen und Rolle als Konfliktrohstoff.....	111
4.8.3	Darstellung	112
4.8.4	Verwendete thermodynamische Parameter	113
4.8.5	Grobkristallines Ta	114
4.8.6	Sauerstoffnachweis an Ta-Sinterkörper.....	116
4.8.7	Modifizierung von Tantaloxid mit Barium- und Strontiumhydroxid.....	123
4.8.8	Thermisches Oxidwachstum	146

4.9	Sauerstoffnachweis mit Gassensoren	153
4.9.1	Gassensoren und deren Messprinzipien	153
4.9.2	Aufbau und Funktionsweise der Dräger O ₂ -Sensoren.....	154
4.9.3	Versuchsaufbau	155
4.9.4	Versuchsablauf	157
4.9.5	Kalibrierung.....	157
4.9.6	Messungen an Mangan	160
5	Zusammenfassung.....	160
5.1	Ionische Leitfähigkeit und Oxidbildung.....	161
5.1.1	Electrochemical Machining.....	161
5.1.2	Kinetik der Oxidbildung.....	164
5.2	Elektronische Leitfähigkeit und Sauerstoffentwicklung	165
5.3	Sauerstoffnachweis mit Dräger-Gassensoren.....	166
6	Anhang 1	167
6.1	Mischoxide von Ta	167
6.1.1	Experimentelles	167
6.1.2	Beispielsergebnisse	172
6.1.3	Zusammenfassung	174
7	Anhang 2	177
7.1	Bestimmung des Endpotentials der Formierung	177
7.2	pH-und Temperaturabhängigkeit des Oxidbildungspotentials.....	177
9	Literatur	179
	Eidesstattliche Erklärung.....	198

1 Einleitung

Al, Hf, Nb, Ta, Ti und Zr werden als Ventilmetalle bezeichnet, was auf ihrer früheren Verwendung als „nasse Gleichrichter“ [1] beruht. Derzeit werden sie vielfach als korrosionsresistente Konstruktionswerkstoffe eingesetzt, eine Eigenschaft, die auf die Bildung von festhaftenden, homogenen, porenfreien Oxidschichten im Bereich von einigen nm bis μm beruht. Ähnliche Eigenschaften zeigen die Oxidschichten auf manchen anderen Metallen, z.B. Cr, Ni oder W. Da diese Oxidschichten hervorragende Isolatoren sind und sich leicht anodisch mit definierter Schichtdicke bilden lassen, werden sie auf Al, Ta und Nb als Dielektrika in ‚Elektrolytkondensatoren‘ verwendet. Dieser Einsatz setzt fehlende Ionenleitfähigkeit (Problem Alterung) und fehlende Elektronenleitfähigkeit (Problem Selbstentladung) voraus. Andererseits ist das anodische Wachstum nur mit Ionenleitfähigkeit bei Stromdichten von bis zu einigen $100 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ erklärbar.

Sauerstoffentwicklung an Metallen setzt allgemein die Bedeckung mit einer Oxidschicht voraus [2] und wurde in der älteren Literatur an Ventilmetallen eher ausgeschlossen. Bei technischer Anodisation von z.B. Tantalanoden wird aber eine heftige Gasentwicklung beobachtet. Auch wenn der Mechanismus der Sauerstoffentwicklung nicht endgültig geklärt ist, geht man doch davon aus, dass seine Bildung an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt erfolgt, was einen Elektronentransport durch das Oxid zum Metall und damit eine gute Elektronenleitfähigkeit erfordert.

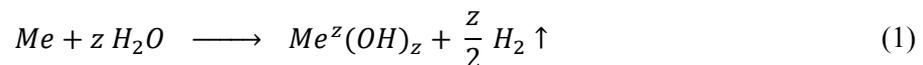
Diese scheinbaren Widersprüche werden durch die elektrische Feldstärke im Oxid erklärbar. Bei niedrigen Feldstärken $\ll 10^5 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ sind die Oxide gute Isolatoren, bei Feldstärken $> 1 \text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ können sie zu Ionen- und Elektronenleitern werden, wobei die Leitfähigkeiten um mehr als 8 Dekaden variieren.

Diese Übergänge sind nicht nur wissenschaftlich relevant, sondern auch von technischer Bedeutung, so beispielsweise bei der Charakterisierung und Fertigung von Elektrolytkondensatoren oder bei anodischen Prozessen mit extrem hohen Stromdichten wie dem Electrochemical Machining.

1.1 Grundlagen

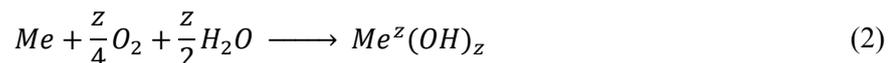
Wenn unedle Metalle in Kontakt mit wässrigen Elektrolyten kommen, sind ohne Potentialkontrolle zwei grundlegende Reaktionen möglich:

- 1) eine Metallauflösung unter Wasserstoffentwicklung beispielsweise nach



oder in Gegenwart von Luftsauerstoff:

- 2) Metallauflösung mit Sauerstoffreduktion (Sauerstoffkorrosion)

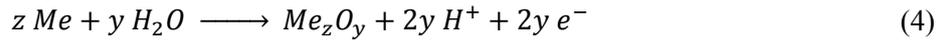


Bei anodischer Polarisierung von Metallen sind dagegen drei Reaktionen zu beachten:

- 1) anodische Auflösung, wobei das Metall als Ion in Lösung geht,



- 2) Bildung von meist gut haftenden, schwer löslichen Oxidschichten, die weitere Reaktionen hemmen können (Passivität)



und

3) Sauerstoffentwicklung



Eine parallel ablaufende, chemische Auflösung unter Wasserstoffentwicklung gemäß Gleichung (1) ist auch bei anodischer Polarisierung denkbar.

Die in den Reaktionen gebildeten Ionen können, abhängig vom pH-Wert, als Oxide oder Hydroxide ausgefällt werden und sich gegebenenfalls als gequollene, unstrukturierte Schichten auf der Metalloberfläche niederschlagen (Korrosions/Präzipitations-Mechanismus).

Im Gegensatz dazu sind die nach Gl. 4 gebildeten Oxidschichten mit Dicken im nm-Bereich oft chemisch inert, fest haftend und porenfrei und inhibieren weitere Reaktionen. Da sie hervorragende dielektrische Eigenschaften haben können, so z.B. Durchschlagsfestigkeiten bis zu 10 MV/cm (die höchsten in fester Materie erreichbaren Werte), sind sie von großem technischem Interesse.

Experimentell zeigt sich bisher stets, dass Sauerstoffentwicklung an Metallen immer die Existenz einer Oxidschicht voraussetzt [2]. Bei unedlen Metallen folgt das aus thermodynamischer Betrachtung, die Oxidbildungspotentiale sind deutlich kleiner als das Gleichgewichtspotential der Sauerstoffentwicklung (1,23V); bei Edelmetallen zeigen Stromspannungskurven, dass immer zunächst Oxid gebildet wird, bevor sich Sauerstoff entwickelt.

Der Anstieg der Stromdichte durch Sauerstoffentwicklung wird gewöhnlich als Transpassivität bezeichnet. Dabei wurde früher angenommen, dass Teile der Oxidschicht zerstört werden (Poren, Risse, Ablättern) und eine direkte Sauerstoffentwicklung am Metall stattfindet. Außerdem wird manchmal ein Wechsel der Oxidationszahl des aufgelösten Metallions mit der Sauerstoffentwicklung beobachtet, z.B. Übergang von Fe^{3+} zu Fe^{2+} beim Eisen [3] oder Übergang von $\text{Mn}^{3+/4+}$ zu MnO_4^- beim Mangan [4, 5].

Experimentell lassen sich aber solche Schädigungen aber meist nicht nachweisen. Daher muss die Sauerstoffentwicklung an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt erfolgen. Der Transport der Elektronen durch das Oxid zum Metall wird durch die halbleitenden Eigenschaften der Oxide oder durch quantenmechanische Tunnelprozesse möglich.

Neben dieser Elektronenleitfähigkeit muss aber bei sehr hohen Feldstärken auch ein Ionentransport möglich sein, um ein Oxidschichtwachstum zu ermöglichen. Elektronen- und Ionenleitfähigkeit sind als getrennte, weitgehend unabhängige Prozesse zu betrachten. Die elektronische Leitfähigkeit tritt allerdings praktisch nur beim anodischen Oxidwachstum auf.

1.2 Problemstellung

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der feldstärkeabhängigen anodischen Prozesse von Oxidbildung und Sauerstoffentwicklung, wobei aufgrund der begleitenden Projekte die Schwerpunkte auf

- der Präparation, Wachstumskinetik und den elektrischen Eigenschaften der Oxide auf Al und Ta (Elektrolytkondensatoren),
- den Oberflächenprozessen von Al, Mn, Ni, Cr, W, Cr_3C_2 , WC, Inconel 718 und $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ („Supermagnet“) bei hohen Stromdichten (Electrochemical Machining) und
- der Quantifizierung der Sauerstoffentwicklung bei den bereits genannten Systemen

liegen.

Hierzu mussten die in der Arbeitsgruppe entwickelten speziellen Techniken wie Mikrokapillarzelle [6-11] zur Ortsauflösung [12-15] und unter Durchfluss bei extrem hohen Stromdichten [3, 16-21] sowie Sauerstoffnachweis durch Fluoreszenzlöschung [22-24] angewendet und weiterentwickelt werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Hochfeld-Modell des Oxidwachstums: die ionische Leitfähigkeit

Sobald die Oberflächen der Ventilmetalle in Kontakt mit Luft oder Elektrolyten treten, reagieren sie nach (4) und überziehen sich mit einer dünnen Oxidschicht, dem sogenannten Barriere-Oxid. Diese Oxidschicht ist eine Barriere für den Ionen- oder Elektronentransport und inhibiert dadurch das weitere Schichtwachstum. Bereits einige Atomlagen von Oxid behindern wirksam den Sauerstofftransport, was ein weiteres Wachstum weitgehend zum Stillstand bringt. An trockener Luft bei Raumtemperatur oder anodisch bei niedrigen Potentialen bis 1 V entstehen dünne, homogene, weitgehend wasserfreie Deckschichten: bis 3 nm an Al [25], 1 nm an Ta und 1,5 nm an W [26].

Dementsprechend sind für das weitere, anodische Wachstum einer Oxidschicht zwei Durchtrittsreaktionen bestimmend: der Metallionen an der Phasengrenze Metall/Oxid, der Sauerstoffionen an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt, sowie das Transport dieser Ionen durch die Oxidschicht. Die Durchtrittsreaktionen scheinen sich im Gleichgewicht zu befinden oder zumindest wenig gehemmt zu sein, sodass der Ionen-transport durch das Oxid der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Der gängige Mechanismus für Ionen-transport in Festkörpern ist das sogenannte Hochfeldmodell [27-39]. Nach ihm können Ionen, die sich auf Gitter- oder Zwischengitterplätzen befinden, also an Minima der potentiellen Energie, zu angrenzenden Leer- oder Fehlstellen im Gitter springen. Jeder Sprung erfordert die Überwindung einer Aktivierungsenergie W . Sie ist relativ groß, sodass eine Diffusion aufgrund von Konzentrationsgradienten bei Raumtemperatur zu vernachlässigen ist. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes E ändert sich diese Aktivierungsenergie: für positiv geladene Kationen wird sie in Richtung des fallenden Potentials herabgesetzt, für Anionen entsprechend umgekehrt. Das elektrische Feld begünstigt also Sprünge in bestimmte Richtung. Dies ist in der Abbildung 1 für einen zweidimensionalen Fall- Querschnitt durch eine Oxidschicht- veranschaulicht. Die Sprungweite zwischen zwei benachbarten Energieminima beträgt a , der Faktor α gibt die Symmetrie der Energiebarriere wieder. Ohne elektrisches Feld ist die Aktivierungsenergie für Sprünge in beide Richtungen gleich groß ($E = 0$, unten). Beim Anlegen eines elektrischen Feldes summieren sich die Potentiallinien, was in Abnahme der Aktivierungsenergie um den Wert $\alpha z F a E$ in eine Richtung bzw. Zunahme um $(1 - \alpha) z F a E$ in die andere resultiert.

Die elektrische Feldstärke E entspricht dem Potentialabfall ΔU im Oxid über seine Schichtdicke d :

$$E = \frac{\Delta U}{d} \quad (6)$$

dabei bezieht sich das ΔU auf die Differenz zwischen dem angelegten U und dem Oxidbildungspotential U_0 , bei dem $E = 0$ angenommen wird:

$$\Delta U = U - U_0 \quad (7)$$

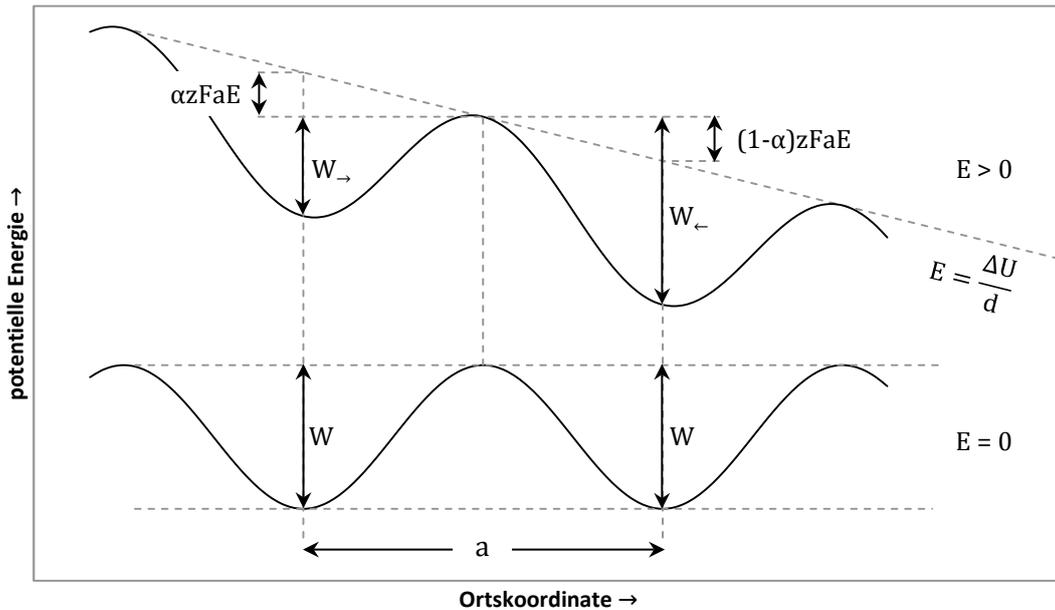


Abbildung 1: Veranschaulichung des Hochfeldmodells für einen zweidimensionalen Fall- ein Querschnitt durch die Oxidschicht. Die Energieminima stellen die Leerstellen oder Zwischengitterplätze dar, die Sprungweite a ist die Distanz zwischen zwei benachbarten Minima. Die abgebildete Situation entspricht der anodischen Polarisierung (Potentialerhöhung) des Metalls, das sich links vom abgebildeten Bereich befinden würde, der Elektrolyt dann rechts, und der Betrachtung positiv geladenen Ionen.

Die ionische Leitfähigkeit der Oxide bleibt bei niedrigen Feldstärken sehr klein. Nennenswerte Migration von Ionen, also Ladungstransport, wird erst ab Feldstärken in der Größenordnung von 10^6 bis $10^7 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ möglich [40]. Für den Ionen- und dementsprechend den Oxidbildungsstrom i_{ox} erhält man:

$$i_{ox} = i_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha z F \Delta U}{RTd}\right) \quad (8)$$

wobei z die mittlere Ladung der wandernden Ionen ist und i_0 die thermische Oszillation der Ionen v , die Konzentration der mobilen Ladungsträger P , die Sprungentfernung a , sowie die Aktivierungsarbeit W enthält:

$$i_0 = v P \alpha \cdot \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \quad (9)$$

Wird das Potential um einen bestimmten Wert erhöht, ändert sich dementsprechend die Feldstärke, was einen höheren Schichtbildungsstrom bewirkt. Durch den Oxidzuwachs sinkt sie und mit ihr der Schichtbildungsstrom, bis ein stationärer Zustand erreicht wird. Die Oxidschichtdicke ist also direkt proportional zum angelegten Potential. Ein weiteres Wachstum kann nur dann stattfinden, wenn das vorherige Polarisationspotential erreicht und überschritten wird.

Die zeitliche Änderung der Oxidschichtdicke ist gegeben durch:

$$\frac{\delta d}{\delta t} = \frac{i_{ox} M}{y F \rho} \quad (10)$$

wobei y Elektronenäquivalent zur Bildung des Oxides, M seine molare Masse und ρ seine Dichte sind. Näherungsweise ergibt sich das reziprok-logarithmische Wachstumsgesetz [29, 41, 42]:

$$\frac{1}{d} = \text{const.} - \frac{RT}{\alpha z F a \Delta U} \ln t \quad (11)$$

Nach längeren Zeiten kann das Wachstum scheinbar zum Stillstand kommen- das System wird stationär, weil die Schichtbildungsstromdichte und die Korrosionsstromdichte gleich sind [33]. Die Feldstärke im Oxid bleibt dann konstant.

Das Modell wird vervollständigt mit der Klärung, welche Ionen durch die Passivschicht transportiert werden: Metall oder Sauerstoff. Möglich sind drei Fälle:

- 1) Wanderung von Metallionen von der Phasengrenze Metall/Oxid zum Elektrolyt und Reaktion an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt mit Wasser zum Oxid;
- 2) Wanderung von Sauerstoffionen von der Phasengrenze Elektrolyt/Oxid zum Metall und Reaktion an der Phasengrenze Oxid/Metall mit Metallionen zum Oxid;
- 3) Beide Prozesse gleichzeitig, also Wanderung von beiden Ionensorten.

Die Bestimmung der Ionenbeweglichkeiten erfolgt mithilfe von radioaktiven Isotopen. So ergibt sich, dass bei den Ventilmetallen Aluminium, Tantal und Niob sowohl die Anionen, als auch die Kationen im gleichen Anteil bewegt werden. So wächst das Oxid an beiden Phasengrenzen. Dagegen bewegen sich im Fall von Zirkon oder Hafnium praktisch nur die Sauerstoffionen.

Die volle Hochfeldgleichung für die Stromdichte der Oxidbildung lautet also:

$$i = avP \cdot \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\alpha az FE}{RT}\right) \quad (12)$$

mit den Parametern:

- a – Sprungweite
- v – Schwingungsfrequenz (siehe Gleichung (15))
- P – Dichte der Ladungsträger
- W – Aktivierungsenergie des Ionensprunges
- R – Gaskonstante
- T – Temperatur
- α – Symmetriefaktor der Energiebarriere
- z – mittlere Ladung der migrierenden Ionen
- F – Faradaykonstante
- E – elektrische Feldstärke

Einige Parameter können zur Austauschstromdichte i_0 (Gleichung (9)) bzw. zum Faktor β zusammengefasst werden:

$$\beta = \frac{\alpha az F}{RT} \quad (13)$$

was eine vereinfachte Form der Hochfeld-Gleichung liefert:

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

Weiterhin ist die Schwingungsfrequenz ν temperaturabhängig:

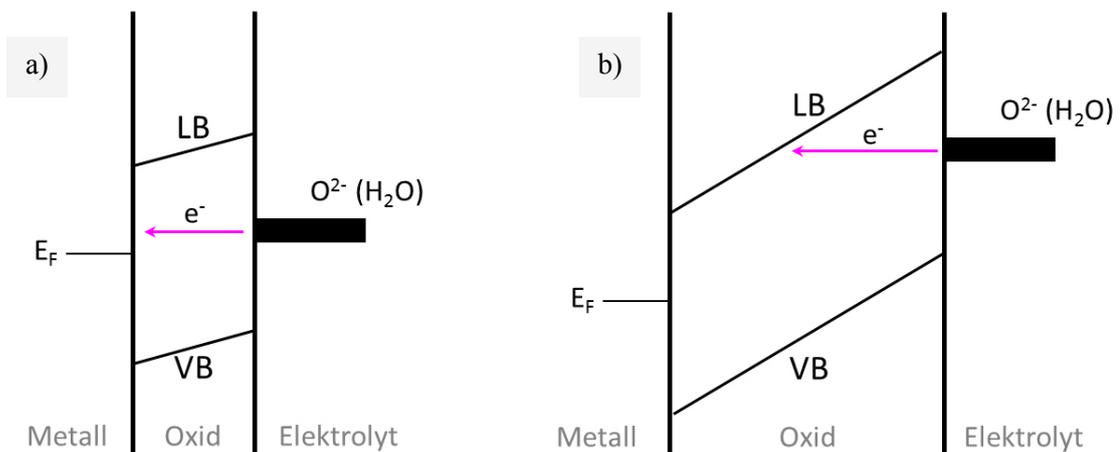
$$\nu = \frac{kT}{h} \quad (15)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Oxidwachstums wird in den Aluminium- und Tantalkapitel behandelt.

2.2 Elektronische Leitfähigkeit

An Metallen wie Fe, Cu, Au und Pt kann ab Stromdichten $>1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ in Form kleiner Bläschen Sauerstoffentwicklung deutlich beobachtet werden. Sie wurde auch mit 5 % Ladungsausbeute beim ECM von Al nachgewiesen [5], an planaren Elektroden aus anderen Ventilmaterialien wie Ta, Nb, Hf, Zr oder W wurde sie bisher nicht berichtet. Weiterhin, das anodische O_2 entsteht stets nur an oxidbedeckten Elektroden und ausschließlich während des anodischen Wachstums. Die an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt ablaufende Reaktion (4) setzt eine elektronische Leitfähigkeit des Oxids voraus. Diese wird allgemein ausgeschlossen, es gibt jedoch Ausnahmen:

- die Elektronen können die Oxidschichten mit Dicken von einzelnen nm durchtunneln, bei höheren elektrischen Feldstärken entsprechend auch dickere [36, 43], nach dem Fowler-Nordheim-Mechanismus [44] (**Abbildung 2 a und b**)
- mit verkleinertem Abstand zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband oder mit zusätzlichen energetischen Zuständen in der Bandlücke (IBS, *Inter Band State*, erzeugt z.B. durch Dotierung oder spezielle Präparationsmethoden) entsteht aus einem isolierenden Oxid ein Halbleiter (**Abbildung 2 c**)
- bei sehr hohen Feldstärken kann ein Durchschlag unter Plasmazündung entstehen



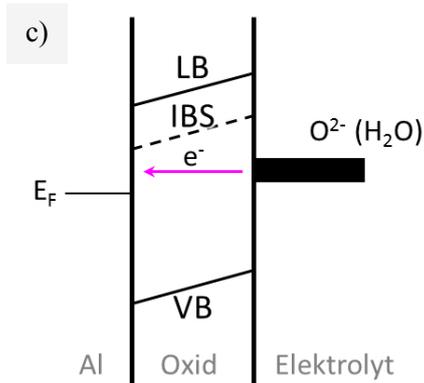


Abbildung 2:

Bandschemata anodischer Oxide mit Valenz (VB)- und Leitungsbändern (LB). Bei dünnen Oxidschichten können die Elektronen direkt tunneln, die Tunnelstrecke gleicht dann der Schichtdicke (a).

Bei geeigneten Bandlagen kann sich die Tunnelstrecke nach dem Fowler-Nordheim-Mechanismus verkürzen (b).

Bei dotierten oder anodisch wachsenden Schichten mit injizierten Ionen liegen Interbandzustände vor (IBS, c), worüber die Elektronen vereinfacht tunneln können.

Die Sauerstoffentwicklung an Oxidschichten ist mit den ersten zwei Punkten zu erklären. Da sie nur während des Oxidwachstums auftritt, scheinen die dann in der Schicht wandernden Ionen (mit Konzentrationen in der Größenordnung von $1000 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-3}$) die Interbandzustände zu bilden [23, 24, 45]. Somit können die Elektronen über diese Ionen „springen“. Zusätzlich, unter den ECM-Bedingungen herrschen sehr hohe Feldstärken, die eventuell den Fowler-Nordheim-Mechanismus begünstigen.

Die bei niedrigen Feldstärken charakteristischen Eigenschaften der Ventilmetalloxide: Luft- und Elektrolytpassivierung, geringe elektronische Leitfähigkeit und fehlende nennenswerte Sauerstoffentwicklung sind auf die etwa von der Bandlückengröße linear abhängige Oxidpotentiale U_0 zurückzuführen [46].

Unter Berücksichtigung der ionischen und elektronischen Leitfähigkeiten der Oxidschichten präsentiert sich folgendes Ersatzschaltbild einer mit Oxidschicht bedeckten und in einem Elektrolyten eingetauchten Metallelektrode (Abbildung 3), wobei R_{ionisch} und $R_{\text{elektronisch}}$ potentialabhängige Widerstände sind:

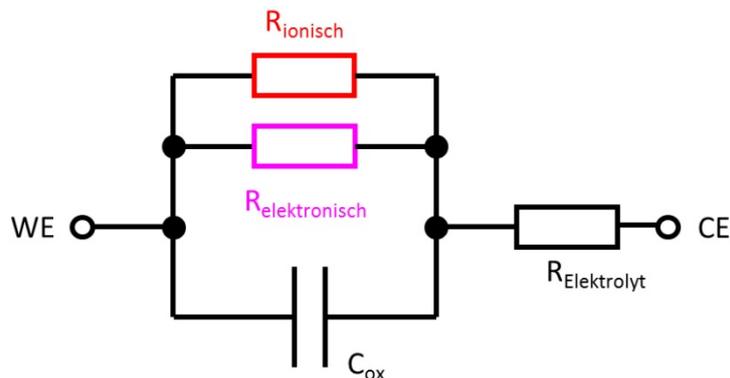


Abbildung 3: Ersatzschaltbild einer mit Oxidschicht bedeckten Metallelektrode.

2.3 Ioneneinbau in anodische Oxide

Bei anodischer Polarisierung wird die Arbeitselektrode positiv geladen und der angrenzende Elektrolyt lädt sich entsprechend durch Adsorption von Wasserdipolen, Hydroxidionen und Anionen aufgelöster Salzen negativ auf- es entsteht eine elektrische Doppelschicht. Unter den hohen elektrischen Feldern dissoziieren die adsorbierten Wassermoleküle oder Hydroxidionen, wobei die Sauerstoffionen sich ordnen und das Gerüst des entstehenden Oxides bilden und die Hydroniumionen zum Elektrolyten wegdiffundieren (Reaktionsgleichung (5)). Es besteht allerdings eine Konkurrenz zwischen den

verschiedenen Anionen bezüglich des Einbaus in das wachsende Oxid [40]. Den Einfluss verschiedener Parameter auf den Einbau von Elektrolytionen in anodische Oxide beschreiben u.a. Llewelyn, Leach und Pearson [47]: er hängt u.a. vom Verhältnis der Anion- zu OH⁻-Konzentrationen in der Doppelschicht ab. Diese ist wiederum eine kritische Funktion nicht nur des pH-Wertes des Elektrolyten, sondern vor allem der Stromdichte, welche die lokale Ionenkonzentration an der Oxid/Elektrolyt-Phasengrenze bestimmt. Der Ioneneinbau wird meistens mit steigender Stromdichte begünstigt. Ein weiterer Faktor ist die Wechselwirkung zwischen Anionen und Kationen. Schließlich, Adsorption bedeutet nicht unbedingt einen anschließenden Einbau.

Genauso wie Metall- und Sauerstoffionen, können die aufgenommenen Ionen im wachsenden Oxid migrieren. Im Allgemeinen wandern die Kationen vom Metall weg und die Anionen zum Metall hin; möglich ist auch Einbau ungeladener Spezies, die dann immobil bleiben (z.B. SiO₂). Im Fall von in die in Oxidgitter inkorporierten Oxyanionen erhebt sich die Frage, ob sie sich weiter wie Anionen oder eher wie Kationen verhalten. Wood *et al* haben Einbau und Migrationsverhalten mehrerer Ionen im Tantaloxid untersucht und fanden einen Zusammenhang zwischen Beweglichkeit und Bindungsenergie der Metall- bzw. Zentralion-Sauerstoffbindungen in Oxyanionen [48]. Ist die einzelne Bindungsenergie größer als die von Ta⁵⁺-O²⁻ (96,7 kcal·mol⁻¹) bleibt das Oxyanion bestehen und verhält sich entsprechend wie ein Anion (SO₄²⁻, PO₄³⁻ oder das immobile SiO₂), ist sie vergleichbar oder kleiner, dissoziiert das Oxyanion mit höherer Wahrscheinlichkeit, unter Freigabe von einem zur Oxidoberfläche wandernden Kation (z.B. B, Cr, Mo, V, W). Die Oxidationsstufe des Zentralatoms spielt dabei eine Rolle: das Model impliziert, dass z.B. Chrom aus Chromat sich im Ta₂O₅ zum Cr³⁺ reduzieren muss, damit sein kationenähnliches Verhalten und schnelle Beweglichkeit erklärbar sind (die einzelne Bindungsenergie ist für Cr³⁺ wesentlich geringer als für Cr⁶⁺). Die Autoren nehmen ein flüssigkeitähnliches Verhalten des anodisch wachsenden Oxids an, mit Bildung lokaler „Flüssigkeit“-Tropfen („liquid droplet“) in den die Oxyanionen dissoziieren können [48]. Die Theorie erklärt auch, warum Halogenid-Ionen bis auf F⁻ in das Oxid nicht eingebaut werden. Ähnliche Erkenntnisse brachten Untersuchungen in Al₂O₃ [49].

Ein Übergangsmetall im Oxid bleibt auf einer bestimmten Oxidationsstufe stabil, wenn seine Redoxenergien zwischen der Valenz- und Leitungsband liegen [48, 50, 51]. Durch die Reduktion, wie z.B. die erwähnte Cr⁶⁺ zu Cr³⁺ Reaktion, schaffen die Spezies die Interbandzustände, über welche Elektronen tunneln können.

Zusammengefasst es ist möglich, dass ein anionenfreie, keramische und korrosionsfeste Oxide oder „schwache“, leichtlösliche Salzsichten entstehen. Zwischen diesen Grenzfällen können alle Zustände vorkommen, auch mit einer über die Oberfläche inhomogener Verteilung, die dann Durchbrüche oder Lochfraßkorrosion bedingen [52].

3 Experimentelle Techniken

Auf die in der Arbeitsgruppe üblichen elektrochemischen Techniken wie potentiostatische Pulsmethoden und cyclische Voltametrie [40, 53] soll hier nicht weiter eingegangen werden. Speziellere Techniken seien im Folgenden kurz beschrieben.

3.1 Ortsaufgelöste Elektrochemie mit der Mikrokapillarzelle

Die Mikrodurchflusszelle ist eine Versuchsanordnung, die elektrochemische Experimente bei kleinen Flächen, hohen Stromdichten und durchströmendem Elektrolyt erlaubt. In Rahmen dieser Arbeit wurde sie zum Realisieren vom ECM Prozessen, zur Erfassung von Cyclovoltammogrammen und Stromtransienten, Impedanzspektren, sowie zur Detektion von Sauerstoff benutzt. Sie wurde im Institut von A. Moehring entwickelt [8, 17].

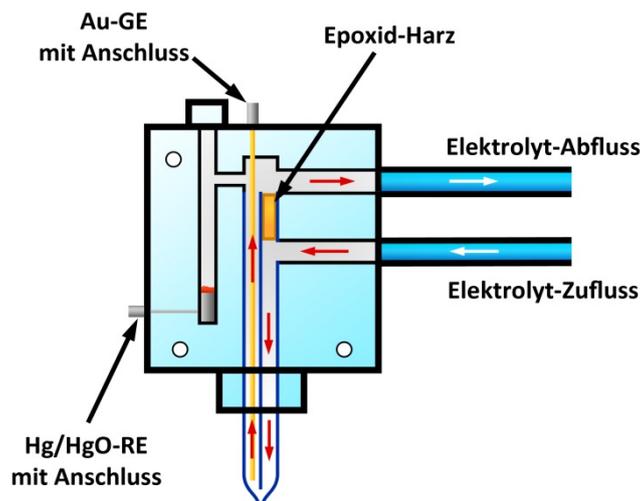


Abbildung 4: Schema einer Mikrodurchflusszelle. Die Pfeile zeigen den Flussweg des Elektrolyten: durch einen Seitenschlitz kann er in die doppelkanalige Kapillare (mit blauen Konturen gezeichnet) gelangen. Die Oberseite ihres Zuflusskanals ist mit Epoxidharz verschlossen, sodass die Lösung nach unten fließt. In der Kapillarspitze strömt der Elektrolyt an der Probe vorbei (nicht eingezeichnet) und kehrt um. Im Abflusskanal der Kapillare, über seine ganze Länge verlaufend, befindet sich die Gegenelektrode GE in Form eines Golddrahtes. Weiter gibt es eine Abzweigung zum Kanal mit der Referenzelektrode RE aus Hg/HgO. Der Elektrolyt wird zum Abflussschlauch geführt. Die untere Kante der Zelle hat eine Länge von 2,6 cm.

Die Mikrodurchflusszelle (Abbildung 4) besteht aus einem kleinen PMMA-Block, in dem eine Gegen- und eine Referenzelektrode sowie Elektrolyt-Ein- und Auslasskanäle integriert sind. Über eine Kapillare, die unten an der Zelle befestigt ist, kann durch Aufsetzen auf eine Probe elektrischer Kontakt hergestellt werden. Eine Silikondichtung an der Kapillarenspitze sorgt für dichten Sitz.

Verwendet werden sog. Theta-Kapillaren: zweikanalig, mit einer Trennwand (ihr Querschnitt verleiht ihnen den Namen). Die Teilung verläuft über die gesamte Kapillarenlänge, fast bis zur Mündung, wo es eine Halbkreisförmige Öffnung gibt. Der Elektrolyt fließt durch den Zuflusskanal bis zur Kapillarenspitze hinein, wo die elektrochemischen Reaktionen ablaufen und wird dann in den Abflusskanal geleitet. Dort befindet sich der Draht der Gegenelektrode, der zwecks kleinen elektrischen Widerstands zur Kapillarenspitze reicht. In einem seitlichen Kanal gibt es eine Hg/HgO-Referenzelektrode (0,485 V gegenüber der SHE). Der Elektrolyt mit den aufgelösten Reaktionsprodukten verlässt die Zelle am Ausfluss, wo er einer direkten on-line Analyse unterworfen oder für ex-situ Untersuchungen gesammelt werden kann. Die Verwendung von Kapillaren erlaubt mehrfaches Messen an einer einzigen Probe, was die Zeit und benötigten Probenanzahl enorm spart. In Verbindung mit präzisen XYZ-Positioniertischen als Probenunterlage und einem Videomikroskop kann gezielt ortaufgelöst gemessen werden, so z.B.: an bestimmten Körnern einer polykristallinen Probe. Weiterhin ermöglichen die kleinen Öffnungen der Kapillaren und damit kleine Flächen der Arbeitselektroden Erzeugung von hohen Stromdichten bei kleinen absoluten Strömen ohne Notwendigkeit leistungsstarker Generatoren einzusetzen. Bei dieser Arbeit wurden Kapillaren mit Durchmessern um 250 μm benutzt, sie umschließen dann ca. $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$ also ungefähr $\frac{1}{2000} \text{ cm}^2$. Absolute Ströme von 100 mA ergeben dann Stromdichten von $200 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Das Aufsetzen der Kapillare auf der Probe wird außer per Videomikroskop durch einen Kraftsensor unterstützt. Das gewährleistet, dass immer gleichgroße Arbeitselektrodenfläche durch die Silikondichtung umschlossen wird.

3.2 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie ist eine Untersuchungsmethode frequenzabhängiger Eigenschaften eines elektrischen Systems. Sie erlaubt Rückschlüsse u.a. über Leitfähigkeit also die Beweglichkeit von Ladungsträgern zu ziehen [40, 54].

Im Fall der elektrochemischen Impedanzspektroskopie handelt es sich um passive Systeme, die Grundlage stellt also die Störung der Systeme dar. Zur Anregung wird an die zu untersuchende Systeme eine meistens kleine elektrische Wechselspannung angelegt. Das System wird somit aus seinem stationären Zustand gebracht und seine Antwort erfolgt in Form eines in Phase verschobenen Wechselstromes. Das System kann nach der Störung wieder relaxieren, was im Idealfall eine zerstörungsfreie Messung ermöglicht. Gewöhnlich werden in der Impedanzspektroskopie Frequenzanalysatoren angewendet, die eine lineare Abhängigkeit der Systemantwort von der Anregung voraussetzen, was bei elektrochemischen Prozessen im Allgemeinen nicht gegeben ist. Für genügend kleine Anregungen bis ca. 50 mV reagieren aber die meisten Systeme angenähert linear [55]. Dabei muss die Anregung groß genug sein, um ein gutes Signal- Rausch- Verhältnis zu gewährleisten.

Bei der potentiostatischen Messmethode wird das zu untersuchende System mit einer sinusförmigen Wechselspannung U ausgewählter Amplitude U_0 bei schrittweise geänderten Frequenzen f angeregt:

$$U = U_0 \cdot \sin(2\pi ft) \quad (16)$$

wobei die Frequenz zur Kreisfrequenz bzw. Winkelgeschwindigkeit ω vereinfacht wird:

$$\omega = 2\pi f \quad (17)$$

Bei jeder einzelnen Messung wird die Stärke des resultierenden Wechselstromes I und seine Phasenverschiebung $\Delta\varphi$ gegenüber der Anregungsspannung registriert

$$I = I_0 \cdot \sin(\omega t + \Delta\varphi) \quad (18)$$

Aus diesen Parametern werden alle relevanten Größen ermittelt. Durch die Variation der Anregungsfrequenz in einem weiten Intervall wird ein Impedanzspektrum registriert, meistens im Frequenzbereich von 1 MHz bis 1 mHz. Das untersuchte chemische System soll während der Messungen möglichst unverändert bleiben, Frequenzen unterhalb von 1 mHz müssen daher kritisch bewertet werden. Die Messdaten können in sog. Bode-Diagramm dargestellt werden, wo der dekadische Logarithmus des Impedanzbetrages $\log|Z|$ und die Phasenverschiebung $\Delta\varphi$ als Winkel in Grad gegen den dekadischen Logarithmus der Frequenz $\log|f|$ aufgetragen werden. Daneben gibt es auch den Nyquist- Plot mit Polarkoordinaten.

Bei der Auswertung der Impedanzspektren versucht man, das Verhalten des elektrochemischen Systems durch ein Ersatzschaltbild anzupassen, das die gleichen frequenzabhängigen Parameter wie im Spektrum aufweist. Für eine sinnvolle Interpretation kommen nur die Ersatzschaltbilder in Frage, deren Elemente den Teilen des realen Systems zuordenbar sind, z.B.: Phasengrenzen. Nacheinander ablaufende Prozesse werden als Serienschaltung und parallel ablaufende als Parallelschaltung der einzelnen Bauelemente beschrieben. Im Falle von porösen Elektroden oder bei begrenztem Stofftransport im Elektrolyten sind die entsprechenden Ersatzschaltbilder komplex.

Der Betrag der Impedanz Z ist der Quotient von Spannung U zu Strom I , was formal das ohmsche Gesetz ist- Impedanz wird auch als komplexer Widerstand bezeichnet:

$$|Z| = \frac{U}{I} \quad (19)$$

Bei einem rein ohmschen Widerstand R sind Spannung und Strom in Phase, es gilt

$$\frac{U}{I} = R \quad (20)$$

Vorliegende Kapazitäten C und Induktivitäten L rufen eine Phasenverschiebung zwischen der Spannung und dem Strom hervor. Bei einer reinen Kapazität (bei einem Plattenkondensator) eilt der Strom der Spannung um $\frac{\pi}{2}$ voraus ($\Delta\varphi = \frac{\pi}{2}$), bei einer reinen Induktivität folgt der Strom der Spannung um $\frac{\pi}{2}$ ($\Delta\varphi = -\frac{\pi}{2}$). Zwischen den Amplituden bestehen dann die Relationen

$$|Z_C| = \frac{U}{I} = \frac{1}{\omega C} = \frac{1}{2\pi f C} \quad (21)$$

$$|Z_L| = \frac{U}{I} = \omega L = 2\pi f L \quad (22)$$

In Modellen realer Systeme treten oft nur Widerstände und Kapazitäten auf. Ein einfaches System von Deckschicht bedeckter Metallelektrode kann durch eine Kombination aus parallel geschaltetem Widerstand und Kapazität und seriell dazu zweiten Widerstand repräsentiert werden, wie in der Abbildung 3 gezeigt. Die parallel geschalteten Komponenten stellen die Schicht dar: der Widerstand repräsentiert den Schichtwiderstand (bei Annahme eines stationären Zustandes kann die elektronische Leitfähigkeit der Oxidschicht vernachlässigt werden, im schichtfreien Fall repräsentiert der Widerstand den Durchtrittswiderstand) und die Kapazität die Oxidkapazität (schichtfrei: Doppelschichtkapazität). Der Reihenwiderstand R_{el} repräsentiert den Elektrolytwiderstand zwischen der Arbeits- AE und Referenzelektrode RE.

Bei hohen Frequenzen hat der Kondensator eine kleine Impedanz (Gl. (21)), was einen Kurzschluss des Schichtwiderstandes R_{ox} verursacht. Somit ist die Gesamtimpedanz der Elektrode durch den Elektrolytwiderstand R_{el} bestimmt, sie verhält sich also ohmsch und die Phasenverschiebung geht gegen Null. Demgegenüber ist die Impedanz der Kapazität bei niedrigen Frequenzen sehr groß, was praktisch eine Reihenschaltung von ohmschem Elektrolyt- und Schichtwiderstand ergibt. Die Phasenverschiebung geht entsprechend ebenfalls gegen Null. Im mittelfrequenten Bereich dominieren die kapazitiven Eigenschaften des Systems. Die Gesamtimpedanz weist eine Steigung $\frac{d \log|Z|}{d \log|f|}$ von -1 und die Phasenverschiebung steigt auf $\frac{\pi}{2}$. Die Abbildung 5 illustriert schematisch das Impedanzspektrum des beschriebenen Modells in Form eines Bode-Diagramms.

Die Kapazität C_{ox} kann aus den Impedanzwerten überall im Bereich, wo $\frac{d \log|Z|}{d \log|f|}$ linear ist und die Phasenverschiebung maximale Werte erreicht, bestimmt werden. Die Gleichung (21) umformend ergibt:

$$C = \frac{1}{\omega|Z|} = \frac{1}{2\pi f|Z|} \quad (23)$$

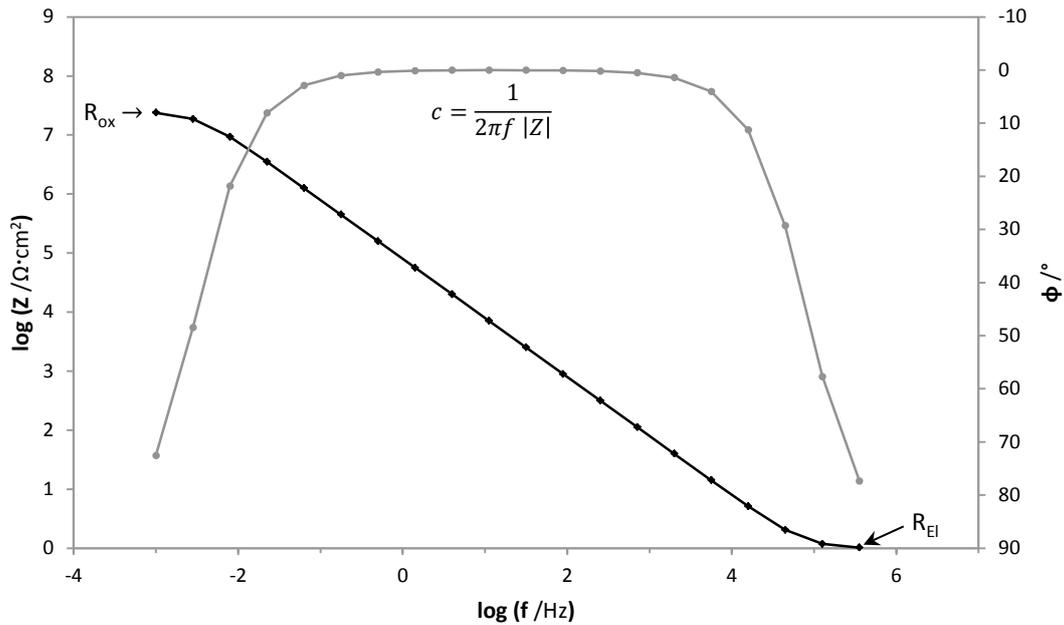


Abbildung 5: Bode-Darstellung für das in der Abbildung 3 oben dargestellte Ersatzschaltbild eines Modellsystems. Betrag der Impedanz $\log|Z|$ und Phasenverschiebung ϕ als Funktion der Frequenz $\log f$ der angelegten Wechselspannung.

Die Kapazität C eines Plattenkondensators beträgt:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (24)$$

wobei ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, ϵ_r die relative Permittivität des Dielektrikums zwischen den Platten, A ihre Fläche und d deren Abstand sind. Zu beachten ist, dass die relative Permittivität (auch Permittivitäts- oder Dielektrizitätszahl genannt), und somit die Kapazität, eine frequenzabhängige Größe ist.

Die Permittivität ist über die umgeformte Gleichung (24) bestimmbar, die mit der (23) kombiniert werden kann:

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} = \frac{d}{2\pi f |Z| \epsilon_0 A} \quad (25)$$

Lokalisierte Impedanzspektroskopie in Mikrosystemen ist in [12, 56] beschrieben.

3.3 Bouguer-Lambert-Beer'sches Gesetz

Die Abschwächung der Intensität eines in eine Probe einstrahlendes Licht ist die Grundlage der im Rahmen dieser Arbeit benutzten Analysemethoden: UV/Vis- und Atomabsorptionsspektroskopie. Allgemein sinkt die Intensität der einfallenden Strahlung I_0 beim Durchgang durch eine Substanz der Konzentration c über die Dicke d exponentiell auf den Wert I:

$$I = I_0 \cdot e^{-\epsilon_\lambda c d} \quad (26)$$

Durch Umformen erhält man das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz [57-59]:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right)_\lambda = A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (27)$$

Dabei ist $A_\lambda = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)_\lambda$ die Extinktion, auch als Absorption oder Absorbanz genannt, und ε_λ der molare dekadische Extinktionskoeffizient. Oft wird auch Durchlässigkeit, beziehungsweise Transmittanz definiert:

$$T_\lambda = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% \quad (28)$$

Der molare Extinktionskoeffizient ist eine stoffspezifische Größe, die von der Wellenlänge λ des einstrahlenden Lichtes abhängt. Die Auftragung der Absorption über der Wellenlänge bildet das Absorptionsspektrum einer Substanz. Das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz gilt für die Lichtabsorption im UV-, sichtbaren und IR-Bereich in homogenen, verdünnten Lösungen der Konzentrationen bis zu $0,01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. Bei höheren Konzentrationen bleibt ε_λ nicht mehr konstant, sondern ändert sich wegen seiner Abhängigkeit vom Molenbruch x_i · Brechungsindex $n_{21,i}$: mit steigender Konzentration einer Substanz steigt ihr Molenbruch, was die Brechungseffekte (Dispersion) verstärkt [60]. Die Konzentrationsabhängigkeit der Lichtabsorption wird zur quantitativen Analyse genutzt indem das Verhältnis der Lichtintensitäten I_{probe} zu I_0 bestimmt und mit einer Kalibrierkurve verglichen wird. Es sollte beachtet werden, dass bei einer Messreihe I_0 konstant bleibt. Zur Eliminierung von Untergrundabsorptionen wird Wert einer Nullprobe von reinem Lösungsmittel in gleicher Küvette aufgenommen und von eigentlichen Messungen abgezogen.

3.4 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektroskopie war bei dieser Arbeit die meistverwendete Quantifizierungsmethode. Ihr großer Vorteil ist, dass sie Bestimmung sehr geringer Mengen der Reaktionsprodukte erlaubt.

Moleküle mit π -Elektronen oder nicht bindenden n-Elektronen können Energie in Form von ultraviolettem oder sichtbarem Licht absorbieren, was eine Anregung dieser Elektronen zu höheren, antibindenden Molekülorbitalen bewirkt. Bei der UV/Vis-Spektrometrie wird die zu vermessende Probe von einer Lichtquelle durchleuchtet und die resultierende Abschwächung des durchtretenden Lichts an einem Detektor ausgewertet. Die gemessene Intensitätsdifferenz gegenüber dem Primärstrahl bzw. einer Nullprobe aufgetragen gegen Wellenlänge ergibt ein UV/Vis-Spektrum.

3.5 AAS

Atomabsorptionsspektroskopie erlaubt Quantifizierung praktisch aller Metalle und einigen Halb- sowie Nichtmetalle, meist in wässrigem Medium. Sie beruht auf der Absorption der Lichtstrahlung in Wechselwirkung mit freien Atomen im Gaszustand.

Die zu untersuchende Probe wird entweder durch eine Brennerflamme (Acetylen/Luft oder Acetylen/Lachgas-Gemisch) oder in einem Graphitrohrföfen durch schnelles Erhitzen atomisiert. Die generierte Atomwolke befindet sich im Strahlengang des Lichtes, dessen Schwächung nach dem Durchgang analysiert wird: die Intensität bei elementcharakteristischen Wellenlängen wird mit Intensität einer Nullprobe verglichen. Die Extinktion ist zur Konzentration der sich in der Wolke befindlichen Atome proportional- es gilt das Lambert-Beer'sche Gesetz. Die Bestimmung erfolgt relativ: Absorptionen unbekannter Proben werden mit Kalibriergeraden verglichen, die über Absorptionen bekannter Standards erstellt werden.

Die AAS zeichnet ihre hohe Selektivität aus. Außer, dass Elemente bei ihren spezifischen Wellenlängen absorbieren, ist die AAS meistens eine Einelementtechnik. Als Lichtquelle werden Hohlkathoden- oder Induktionslampen benutzt, welche die zu untersuchenden Elemente enthalten. Sie emittieren dann ein elementspezifisches Lichtspektrum, das auch gezielt von dem gleichen, zu bestimmenden Element absorbiert wird. Nach Beugung an einem optischen Gitter (Monochromator) wird es mit Photomultiplier detektiert.

3.6 ICP-MS und ICP-OES

ICP-MS steht für Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, also Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma. Im Unterschied zu den vorig beschriebenen Methoden basiert diese Technik nicht auf Wechselwirkung von Teilchen mit Licht, sondern auf ihrer Ionisierung und Eintreffen von Ionen, bzw. Massen auf einen Detektor.

Eine Probe wird nach dem Ansaugen und Zerstäuben in ein Argonplasma geleitet und dabei zerschlagen und ionisiert. Das Plasma wird durch hochfrequente Induktionsströme erzeugt, wobei Argon als „Träger“ u.a. wegen seiner hohen Ionisierungsenergie (15,76 eV) und Inertheit gewählt wird- es soll eher zu neutralen Teilchen als die Probe rekombinieren. Ein Ionenstrahl wird mit elektrischen Linsen extrahiert und nach Übergang durch Düsen bzw. Öffnungen in Hochvakuum überführt, wo er nach Masse/Ladungs-Verhältnis aufgeteilt und auf ein Detektor zur Quantifizierung geschickt wird. Die ICP-MS erlaubt eine Multielementanalyse mit einem weiten linearen Bestimmungsbereich, möglich ist sogar Aufteilung von Elementen nach ihren Isotopen. Es können nicht nur flüssige und gasförmige, sondern auch feste Proben analysiert werden. Letztere dank der Laserablation sogar ortsaufgelöst. ICP-MS kann allerdings auf einige Verunreinigungen und Interferenzen anfällig sein: mit Argon, Luft aus der Atmosphäre, Verunreinigungen der Düsen oder Glasapparatur.

Eine verwandte bzw. erweiternde Methode ist die ICP-OES: Optical Emission Spectrometry, zu Deutsch optische Emissionsspektrometrie. Dabei wird das aus der Plasmafackel emittierte Licht analysiert. Im Vergleich zu AAS bringt der durch höhere Plasmatemperatur (10000 K gegenüber 2500 K der Flamme) erhöhte Atomisierungsgrad und die Ionisierung der Atome Vorteile bei Präzision, Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenzen. Vielmehr wird durch Verwendung von Polychromatoren mit CCD –Flächendetektoren ist eine Multielementanalyse ermöglicht.

Wegen der unkomplizierten Möglichkeit mehrere Elemente nebeneinander nachweisen zu können, boten sich die ICP-MS und ICP-OES zur Analyse von aufgelösten Legierungen Inconel 718 und NdFeB an.

3.7 Quantitativer Sauerstoffnachweis mittels Fluoreszenzlöschung

Die in dieser Arbeit verwendete Methode wurde von Walther entwickelt. Sie soll hier kurz beschrieben werden, Details sind seiner Dissertation zu entnehmen [22]. Das Prinzip der Messung ist die Fluoreszenzlöschung (engl. Quenching). Sie bezeichnet Prozesse, die Fluoreszenz eines Fluorophoren mindern, ohne seine Zerstörung. Dies kann durch interne Konversion, Reaktionen in angeregtem Zustand, Komplexbildung oder Energieübertragung durch Stöße mit anderen Molekülen, den sogenannten Quencher geschehen. Dadurch ist die Intensität der Fluoreszenz von der Konzentration des Quenchers abhängig. Mathematisch beschreibt das die Stern-Volmer-Gleichung:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{SV} \cdot c \quad (29)$$

wobei F_0 die Intensität der Fluoreszenz ohne Quencher, F die Fluoreszenzintensität bei Anwesenheit eines Quenchers, K_{SV} die Stern-Volmer-Konstante und C die Konzentration des Quenchers sind. Sauerstoff ist ein typischer Quencher, was Bestimmung seiner Konzentration ermöglicht. Er löscht Fluoreszenz von Pyren und seinen Derivaten [61-63], und Platin(II)-[64-66] und Ruthenium(II)-Komplexen [67-71]. Für die ECM-Untersuchungen wurde von Walther ein Dichlorotris(1,10-phenanthrolin)Ruthenium(II)-Komplex [72] ausgewählt.

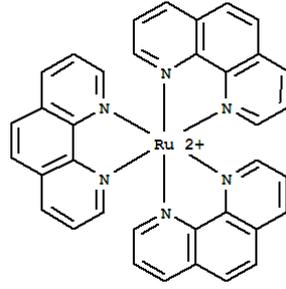


Abbildung 6: Tris(1,10-phenanthrolin)Ruthenium(II)-Komplex.

Die Anregung des Komplexes kann in einem breiten Bereich von 350 bis ca. 500 nm erfolgen, die Emission erfolgt im Intervall von 550 bis 675 nm. Das sogenannte Stokes-Shift, die Entfernung zwischen den Anregungs- und Emissionsmaxima, ist somit groß. Die Lebensdauer τ des angeregten Zustands ist mit $1 \mu\text{s}$ für eine Durchflussbestimmung unbedeutend kurz. Die hohen Konzentrationen von Natriumnitrat beeinflussen die Fluoreszenzmessungen nicht.

Der Versuchsaufbau wurde von B. Walther mit den von Rataj durchgeführten Modifikationen [52] übernommen, sein Schema zeigt die Abbildung 7.

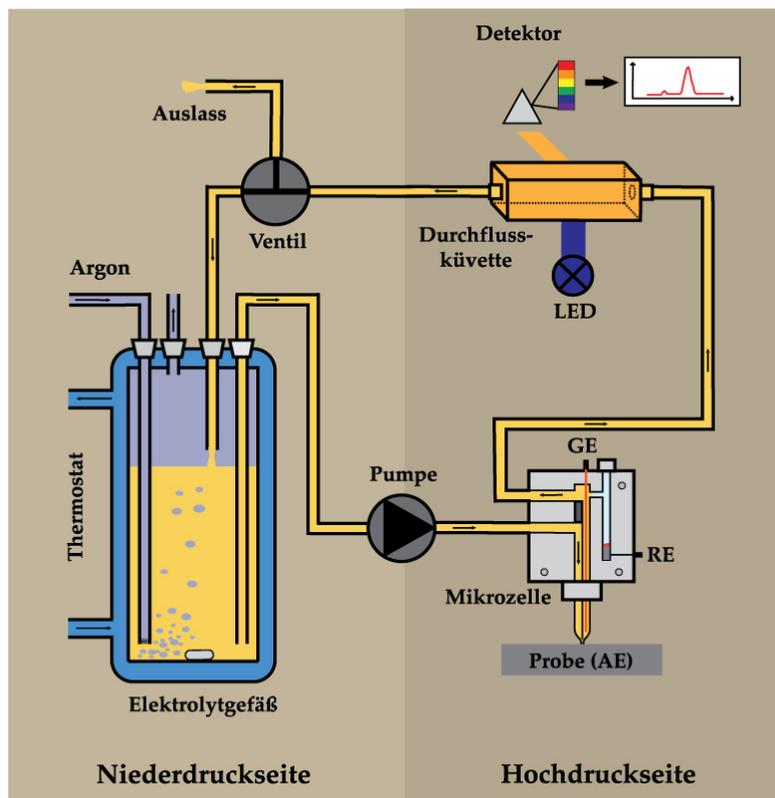


Abbildung 7: Schema der Apparatur zur Sauerstoffbestimmung, entnommen aus [22]

Die Sauerstoffbestimmung erfolgt on-line während ECM-Experimenten oder Anodisierung von Sinteranoden. Der Elektrolyt mit aufgelöstem Fluorophor ($0,1 \text{ g/l}$) wird mit der Mikro Zahnringpumpe befördert. Zur Beseitigung von Luftsauerstoff wird er dauernd in einem Vorratsbehälter mit Argon gespült und für die Konstanz der Quantenausbeute wird bei 20°C thermostatiert. Der direkte Sauerstoffnachweis erfolgt in einer speziellen, nach dem Elektrolytauslass aus der Mikrozelle angebrachten Durchflussküvette. Daran befindet sich eine Leuchtdiode und im 90° Winkel dazu ein

zum Detektor führendes Lichtleitkabel. Die Diode regt den Fluorophor bei der Wellenlänge von 445 nm an und seine Fluoreszenz wird mit einem UV/Vis-Spektrometer bei 598,7 nm detektiert und zeitaufgelöst registriert. Die gesamte Apparatur: Potentiostat, Pumpe, LED, und Spektrometer wurde über die LabView-Software „Krönung“ kontrolliert [22].

3.8 EBSD

Die Elektronen-Rückstreu-Beugung (engl. Electron Back Scattering Diffraction, EBSD) erlaubt die Bestimmung der Kornorientierung einer polykristallinen Probe. Bei der Methode wird die Probe in einem Rasterelektronenmikroskop mit einem fokussierten Elektronenstrahl beschossen. Die Elektronen werden an den äußeren Atomschichten der Probe gebeugt und streuen zurück, wobei die geringe Eindringtiefe von einigen nm eine hohe Oberflächenempfindlichkeit ergibt. Die gebeugten Elektronen werden dann auf einen Phosphorschirm gelenkt, wo sie charakteristische Beugungsmuster erzeugen, die sog. sogenannte Kikuchi-Pattern. Diese Muster werden mit einem CCD-Sensor aufgezeichnet und von einer speziellen Software ausgewertet [73]. Die Darstellung der ermittelten Kornorientierungen erfolgt in Falschfarben.

3.9 Messgeräte

Tabelle 1 enthält eine Liste aller verwendeten Geräte mit Angaben der Hersteller und technischen Daten.

Tabelle 1: Liste der verwendeten Geräte.

	<u>Komponente</u>	<u>Hersteller</u>	<u>technische Daten</u>
elektrochemische Geräte	SimPot	M. Schramm- Konzept, Hardware B. Walther und C. Hammer- Software	-3 V bis +10 V max. 100 oder 300 mA
	Potentiostat	M. Schramm- Konzept, Hardware B. Walther <i>et al</i> - Software	+/- 10 V, max. 2A
	Dreieck-Generator	M. Schramm	0,1 mV/s bis 150 V/s Vorschub
	I/U-Wandler "Hidyn"	M. Schramm	max. 2 A
	I/U-Wandler "Facon"	M. Schramm	max. 2 A
	Pulsgenerator	M. Schramm	+/- 10 V 1 µs bis 9999 ks
	USB-Datenerfassungsmodul USB-6009	National Instruments	14-bit AD, 10-bit DA
	Frequenzgenerator/Analysator TF2000	Voltech Instruments	10 mHz to 100 KHz
Positionierung der Proben	2 elektrische Lineartische Limes 90 für XY-Positionierung	OWIS	55 mm Stellweg, 0,1 µm Auflösung
	Hubtisch HVM 100 für Z-Positionierung	OWIS	30 mm Stellweg, 0,1 µm Auflösung

	Motorcontroller DC 500	OWIS	RS-232 Schnittstelle, 1 bis 4 Achsen
	Prismatisch	Spindler & Hoyer	zweichsig kippbar um +/- 5°
Prozessüberwachung	Kraftsensor KD 45 mit Messverstärker	ME-Messsysteme	Maximale Nennlast: 2 N Auflösung: 1-10 mN
	Kaltlichtquelle Halolux 150 mit Lichtleiter und Ringbeleuchtung	Streppel Glasfaseroptik	150 W
	KamPro 04 Videokamera mit Mikroskopobjektiv	EHD Imaging	SVHS, 70-fache Vergrößerung
	USB-Videograbber Renkforce DVD Maker II	Renkforce	maximale Auflösung: 720 x 576
Elektrolyt- versorgung	Mikrozahnringpumpe mzz-7205	HNP Mikrosysteme	Volumenstrom bis 288 ml/min, Differenzdruck bis 40 bar
	Netzteil für Pumpe SMPS 2410	Voltcraft	max. 24 V bei max. 10 A
	062 MINSTAC Röhr- und Komponentensystem	LEE Company	Röhr-/Leitungsdurchmesser: 0,81 mm
Produktanalyse	UV/Vis-Spektrometer	StellarNet	Wellenlängenbereich 190 – 900 nm
	EPP2000C mit Deuterium/Halogen Lichtquelle SL5	Scientific Instruments	
	LED Royal Blue LXX2-PR14-R00	Philips Lumileds	maximale Leistung 750 mW bei 1,5 A
	UV/Vis-Spektrometer Cary 300	Varian/ Agilent Technologies	Wellenlängenbereich 190 – 900 nm
	Atomabsorptionsspektrometer AAnalyst 100	PerkinElmer	Detektionsbereich 185 – 860 nm

3.10 Verwendete Chemikalien und Lösungen

Tabelle 2 enthält eine Liste der verwendeten Chemikalien mit Angaben der Hersteller, Reinheit und Sicherheitsdaten.

Tabelle 2: Liste der verwendeten Chemikalien

Substanz	Hersteller	Reinheit	H- und P-Sätze	Signalwort	GHS-Piktogramme
Alizarin Rot S Natrium-Salz C ₁₄ H ₇ O ₇ Na	Alfa Aesar		H: 315, 319, 335 P: 260, 264, 280.1-3+5, 305+351+338, 302+352	Achtung	GHS 07
Ammoniak NH ₃	Grüssing	25% p.a.	H: 221-280-331-314-400, EUH: 071 P: 210-260-280-273-304+340- 303+361+353-305+351+338-315-377- 381-405-403	Gefahr	GHS 04, GHS 05, GHS 06, GHS 09

Ammoniumperoxodisulfat (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Merck	p.a. min 98%	H: 272-302-315-317-319-334-335 P: 220-261-280-305+351+338-342+311	Gefahr	GHS 03, GHS 07, GHS 08
Bariumhydroxid octahydrat Ba(OH) ₂ · 8 H ₂ O	Fluka	Purum p.a. ≥98,0%	H: 302, 314, 332 P: 260, 280.1-3, 301+312, 305+351+338	Gefahr	GHS 05, GHS 07
Borsäure H ₃ BO ₃	Riedel-de Haën	99,8%	H: 360FD P: 201-280-308+313	Gefahr	GHS 08
Diacetyldioxim C ₄ H ₈ N ₂ O ₂	Acros Organics	99+%	H: 228, H301 P: 280, P302 + P352, P210; P301 + P310	Achtung	GHS 02
Diammoniumeisen(II)sulfat (NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂	AppliChem	p.a. ≥99%	keine	kein	keine
Dichlorotrīs(1,10- phenanthrolin)ruthenium(II) hydrat C ₃₆ H ₂₄ Cl ₂ N ₆ Ru · x H ₂ O	Sigma Aldrich	98%	n/a	n/a	n/a
Eisen(III)nitrat Fe(NO ₃) ₃	Fisher Scientific	p.a. 99,2%	H: 272-315-319 P: 302+352-305+351+338	Achtung	GHS 03, GHS 07
Essigsäure (Eisessig) CH ₃ COOH	VWR	100%	H: 226-290-314 P: 210-280-301+330+331- 305+351+338-308+310	Gefahr	GHS 02, GHS 05
Ethanol CH ₃ CH ₂ OH	VWR	absolut	H: 225-319 P: 210-240-305+351+338-403+233	Gefahr	GHS 02, GHS 07
Isopropanol C ₃ H ₈ O	VWR	≥99%	H: 225-319-336 P: 210-233-240-305+351+338-403+235	Gefahr	GHS 02, GHS 07
Kaliumhydroxid KOH	85%	Appli- Chem	H: 290-302-314 P: 280-301+330+331-305+351+338- 308+310	Gefahr	GHS 07, GHS 07
Methanol CH ₃ OH	VWR	p.A.	H: 225-331-311-301-370 P: 210-233-280-302+352-304+340- 308+310-403+235	Gefahr	GHS 02, GHS 06, GHS 08
Natriumacetat trihydrat CH ₃ COONa · 3 H ₂ O	AppliChem	p.A.	keine	kein	keine
Natriumhydroxid NaOH	AppliChem	p.A.	H: 290-314 P: 280-301+330+331-305+351+338- 308+310	Gefahr	GHS 05
Natriumnitrat NaNO ₃	AppliChem	p.A.	H: 272-319 P: 220-305+351+338	Gefahr	GHS 03, GHS 07
Neodymnitrat hexahydrat Nd(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	Aldrich	99,9%	H: 272-H315-H319-H335 P: 220-P261-P305 + P351 + P338	Gefahr	GHS 03, GHS 07
Perchlorsäure HClO ₄	VWR	70%	H: 271-290-302-314-373 P: 210-280-303+361+353-304+340-310 -305+351+338-371+380+375	Gefahr	GHS 03, GHS 05, GHS 07, GHS 08
1,10-Phenanthrolin monohydrat C ₁₂ H ₈ N ₂ · 3 H ₂ O	Fluka	≥99%	H301-H410 P273-P301 + P310-P501	Gefahr	GHS 06, GHS 09
Salpetersäure HNO ₃	VWR	65%	H: 272-290-331-314 EUH: 071 P: 280-301+330+331-305+351+338- 308+310	Gefahr	GHS 03, GHS 05, GHS 06
Salzsäure HCl	Sigma Aldrich	≥37%	H: 290-314-335 P: 260-280-303+361+353- 304+340+310-305+351+338	Gefahr	GHS 05, GHS 07

Schwefelsäure H ₂ SO ₄	Sigma Aldrich	95-98%	H: 290-314 P: 280-301+330+331-305+351+338-308+310	Gefahr	GHS 05
Schwefelsäure, rauchend mit 30% Schwefeltrioxid (Oleum) H ₂ SO ₄ · (SO ₃) _x	Sigma Aldrich	100%	H: 314-335 P: 261-280-305 + 351 + 338-310	Gefahr	GHS 05, GHS 07
Strontiumhydroxid octahydrat Sr(OH) ₂ · 8 H ₂ O	ChemPur	99+%	H: 314, EUH: 071 P: 260-280-303+361+353-305+351+338	Gefahr	GHS 05
Xylenolorange-Tetranatriumsalz C ₃₁ H ₂₈ N ₂ Na ₄ O ₁₃ S	Fluke	p.a. ACS	keine	kein	keine

Tabelle 3 gibt Zusammensetzungen der verwendeten Lösungen und Elektrolyte.

Tabelle 3: Zusammensetzungen der verwendeten Lösungen.

Verwendung	Zusammensetzung
Elektropolierlösung für Al, Ni und Inconel 718	300 g·l ⁻¹ 70%-iger Perchlorsäure in Eisessig
Elektropolierlösung für Ta und Nb	200 g·l ⁻¹ Oleum in Methanol
Natriumacetatpuffer pH 5,9	123 g·l ⁻¹ Natriumacetat trihydrat und 2,8 g·l ⁻¹ Eisessig in VE-Wasser
Natriumnitratelektrolyt	250 g·l ⁻¹ Natriumnitrat in VE-Wasser
Natronlaugeelektrolyt	40 g·l ⁻¹ Natriumhydroxid in VE-Wasser

Für Sauerstoffbestimmungen wurden dem jeweiligen Elektrolyten 0,1 g·l⁻¹ Dichlorotris(1,10-phenanthrolin)ruthenium(II) hydrat zugesetzt. Die element- und legierungsspezifischen Lösungen sind in den betreffenden Kapiteln beschrieben.

4 Ergebnisse und Diskussion

Da sich das anodische Verhalten und damit die Prozesse von Oxidbildung und Sauerstoffentwicklung bei unterschiedlichen Metallen und Legierungen stark unterschieden können, werden die hier untersuchten Systeme im Folgenden einzeln behandelt.

4.1 Chrom und Chromcarbide

In der Industrie sind neben hochlegierten chromhaltigen Edelstählen Chrom-Basislegierungen mit mehr als 95% Chromgehalt etabliert. Obwohl sie vielversprechende Kandidaten für das ECM sind, sind die Untersuchungen zur anodischen Auflösung von reinem Chrom bei hohen Stromdichten jedoch selten. Die verfügbare Literatur gibt für neutrale ECM-Elektrolyte (Nitrate und Chloride) und Stromdichten bis 45 A·cm⁻² ein Tafel-Verhalten an (110 mV per Stromdekade) mit Auflösung zu Chromat mit einer Ladungsausbeute von 100% [74-76], was von Rosenkranz für NaNO₃ bestätigt wurde [3]. Somit wäre eine parallele Sauerstoffentwicklung ausgeschlossen. In [4] wurden etwa 93 % Cr^{VI}-Spezies im NaNO₃ gefunden und bei Rataj [52, 77] 95-100 %, mit zusätzlichen 10 % O₂ im

Nitrat- und 40 % O₂ im Chloridelektrolyten, beides unter Berücksichtigung der leichten Cr-Fluorophor-Wechselwirkungen [52]. In neusten Untersuchungen gibt Šimůnková 100 % Ladungseffizienz für Cr^{VI} sowie eine starke O₂-Entwicklung im NaNO₃ an [78], in [79] werden 20 % für die Sauerstoffreaktion angegeben. Eine Übersicht bisheriger Ergebnisse befindet sich in der Abbildung 9.

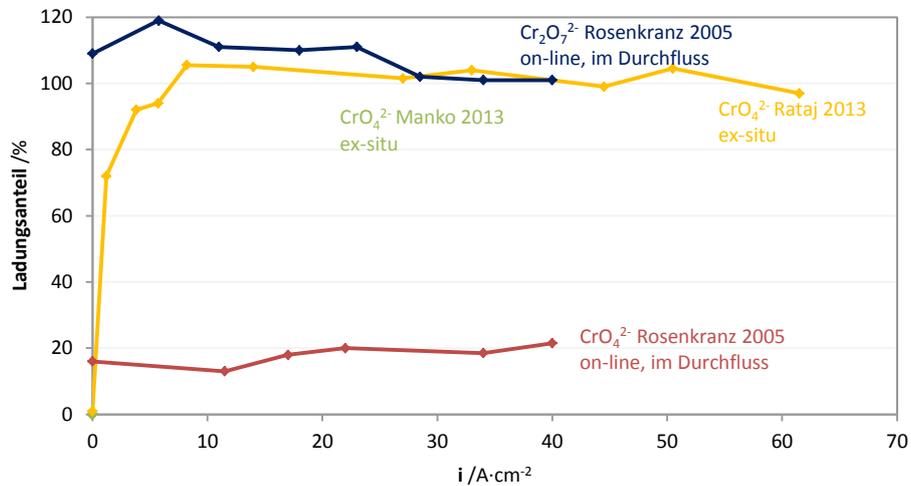


Abbildung 8: Zusammenfassung bisheriger Ergebnisse der Stromausbeutebestimmung beim ECM von Chrom in 250 g·l⁻¹ NaNO₃. Das Chromat bzw. Dichromat wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie im gesammeltem Elektrolyten bestimmt, wahlweise on-line oder ex-situ.

Die gesamte Stromausbeute überschreitet also deutlich 100 % und damit reicht die anodische Ladung zur Abdeckung der Chromat- und Sauerstoffbildung nicht aus oder der Befund der Wertigkeit 6 für Cr ist nicht korrekt.

Zur Klärung der Auflösungskinetik (Auflösungswalenz und Ladungsausbeute) wurden Experimente mit potentiostatischen Pulsen und Sauerstoffquantifizierung, wie bei anderen Studien in der Arbeitsgruppe, unternommen. Neben einer reinen Chrom-Probe wurde auch Chromcarbid untersucht. Als Elektrolyt diente 3 M NaNO₃, für das CrC zusätzlich 1 M NaOH.

Die verwendeten Proben stammten von Alfa Aesar (99,99 % Cr), Fraunhofer IKTS (99,99 % Cr) und H.C. Starck (Cr₃C₂). Sie wurden in Epoxid-Harz eingebettet und vor den Messungen mit SiC Schleifpapiere bis zur Gradation 4000 poliert.

4.1.1 Chrom bei niedrigen Stromdichten

Vor Messungen bei hohen Potentialen bzw. Stromdichten wurde Chrom im Natriumacetatpuffer und Natriumnitratelektrolyten bei Potentialen zwischen -2 und 1,1 V untersucht (Abbildung 10).

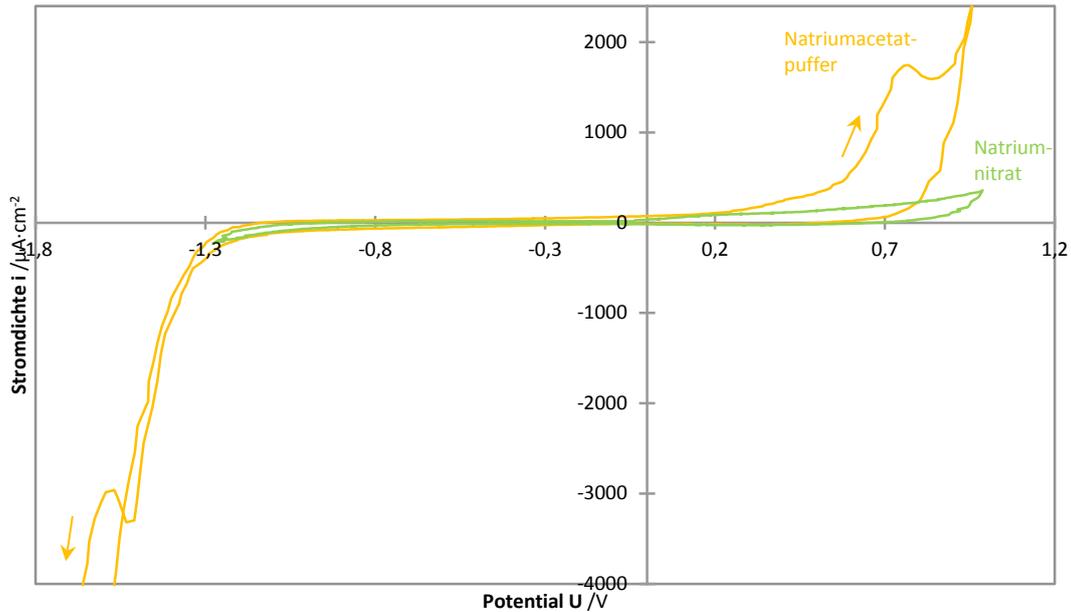
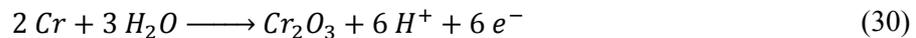
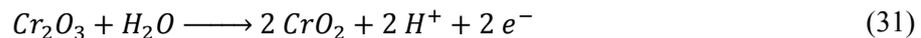


Abbildung 9: Cyclovoltammogramme von Cr im Natriumacetatpuffer pH 6 (gelb) und in 250 g·l⁻¹ NaNO₃ (grün), gemessen mit 100 mV·s⁻¹.

Im Natriumacetatpuffer bei pH 6 (gelbe Messkurve in Abbildung 9) passiviert die Probe im anodischen Hinlauf zwischen -1,15 V und 0,2 V, es fließen Ströme zwischen 20 und 100 μA·cm⁻². In dem Bereich findet ein Hochfeld-Oxidwachstum statt, das aufgrund der Skalierung in der Abbildung kaum sichtbar ist:



Oberhalb von 0,2 V steigt die Stromdichte rasch und erreicht ein Maximum bei 0,77 V mit 1,7 mA·cm⁻². Bei dem Peak handelt es sich um eine Oxidation zum Cr(IV)-Oxid

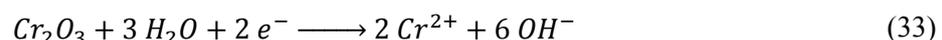


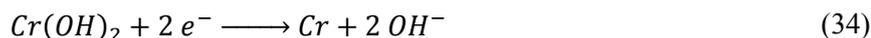
oder, wahrscheinlicher, um eine Auflösung zu Chromaten:



Danach erfolgt parallel die Sauerstoffentwicklung nach (5). Das Oxid wächst weiterhin, wird aber gleichzeitig aufgelöst. Als Bruttoreaktion scheint die Oxidschicht sich in das Metall „einzufressen“, was bei höheren Stromdichten die Grundlage des ECMs bildet.

Nach der Umkehr des Potentialsweeps fallen die Ströme auf 0, die Probe ist passiv. Geringe Ströme um -20 μA·cm⁻² bei 0,3 V sind auf die Reduktion der sich in der unmittelbaren Nähe der Elektrode befindenden Chromate und Sauerstoff zurückzuführen. Unterhalb von 0 V werden die Ströme kathodisch, die Oxidschicht wird reduziert. Die Stromdichtewerte sind gering, sie erreichen -90 μA·cm⁻² bei -1 V. Unterhalb von -1,3 V geht das System mit hoher Überspannung in die Wasserstoffentwicklung über, wobei es bei -1,5 V noch einen kathodischen überlagerten Peak gibt- erst zu diesem Zeitpunkt ist die Deckschicht völlig reduziert. Die Reduktion von Cr(III)-Oxid kann über Cr(OH)₂ ablaufen:





Der anodische Peak bei 0,7 V ist nur präsent, wenn im kathodischen Durchlauf das Potential von -1,75 V unterschritten wird.

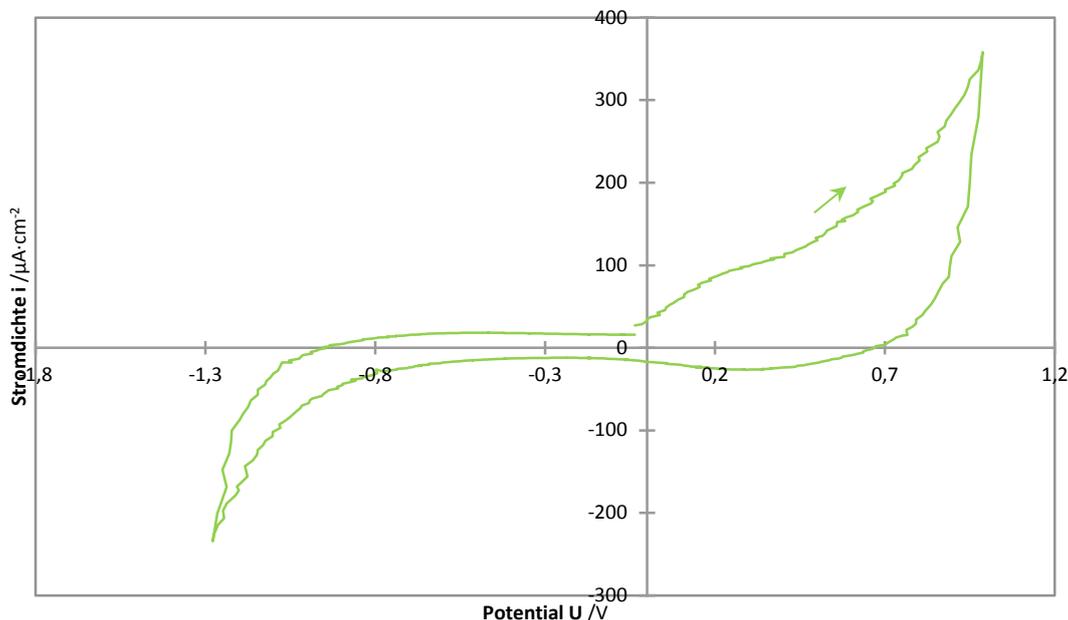
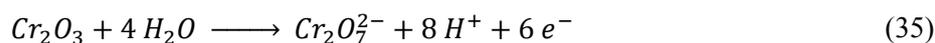


Abbildung 10: Cyclovoltammogramm von Cr in 250 g·l⁻¹ Natriumnitrat, gemessen mit 100 mV·s⁻¹.

In der Natriumnitratlösung ist Chrom weniger reaktiv, im gleichen Potentialbereich fließen kleinere Ströme (Abbildung 10). Der Plateaustrom beträgt knapp 20 μA·cm⁻², oberhalb von 0 V wächst die Stromdichte auf ca. 100 μA·cm⁻². Ab 0,3 V steigen die Ströme kontinuierlich, die Auflösung zu Chromat setzt ein. Sie ist der Sauerstoffentwicklung überlagert, ein separater Chromat-Peak ist trotz des etwas höheren pH-Wertes im Vergleich zum Natriumacetatpuffer nicht mehr zu sehen. Die Reaktionen (32) bzw. (35)



führen zu starker Ansäuerung und sind gleichzeitig stark pH-Abhängig, sodass sich ihre Potentiale mit dem Reaktionsverlauf ständig erhöhen.

Im kathodischen Verlauf ist ebenfalls die Chromat- und Sauerstoffreduktion zu sehen, gefolgt von der Reduktion der Oxidschicht. Unterhalb von -0,8 V geht das System in die Wasserstoffentwicklung über.

Šimůnková bestimmte die Auflösungseffizienz von Cr bei niedrigen Potentialen bis 1,6 V mittels UV/Vis-Spektroskopie und Mikroskopie und fand 100 % Cr^{VI} [78].

4.1.2 Chrom bei hohen Stromdichten

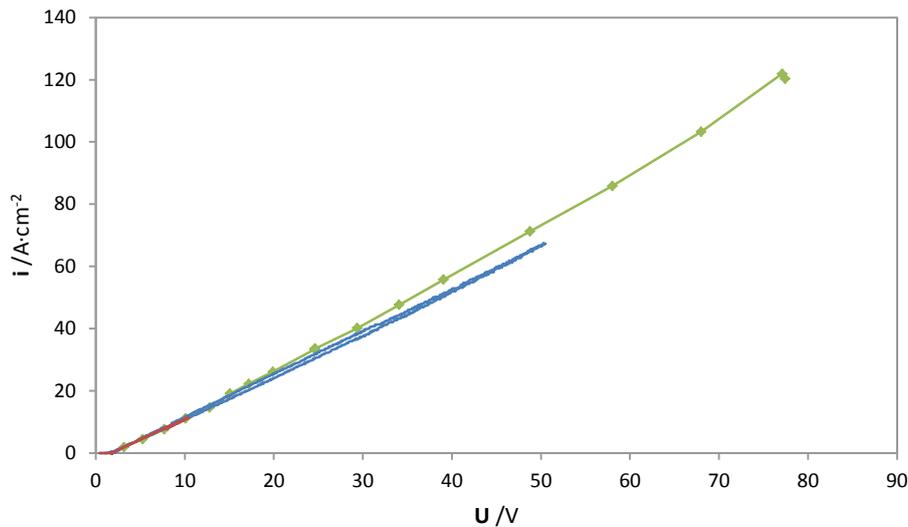


Abbildung 11: Strom-Spannungs-Kurven von Cr in 3 M NaNO_3 mit Ru(phen) mit $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (blau) und $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (rot) Vorschub, sowie rekonstruiert aus potentiostatischen Pulsen (grün).

Abbildung 11 zeigt Strom-Spannungs-Kurven von Cr in 3 M NaNO_3 , die drei Messungen wurden bei verschiedenen Bedingungen aufgenommen und zeigen dennoch sehr gute Übereinstimmung. Zu sehen ist der typische lineare Anstieg der Stromdichte mit steigendem Potential, eine Indiz für stationären Auflösungsprozess. Systeme unter ECM-Bedingungen mit Stromdichten oberhalb von $5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ sind jedoch weit von einem elektrochemischen Gleichgewicht entfernt und stimmen mit den thermodynamischen Daten nicht überein. Die extremen Stromdichten und massive Konvektion ermöglichen eine hohe Auflösungsgeschwindigkeit der Elektrode, sodass herkömmliche Modelle der Diffusion, der elektrolytischen Leitfähigkeit und der wässrigen Elektrochemie keine Anwendung mehr haben. Trotz der hohen Elektrolytgeschwindigkeit gibt es eine hydrodynamische Grenzschicht, die bei Stromdichten $\gg 1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ die Bildung einer dünnen, stark übersättigten Produktschicht ermöglicht. Es werden große Mengen an Protonen freigesetzt (Reaktionen (32) und (35)), was zu einer massiven pH-Verschiebung zu niedrigeren Werten führt. Angabe eines pH-Wertes ist jedoch kritisch, da die Skala für verdünnte wässrige Lösungen definiert und auf diese übersättigten Schichten nicht anwendbar ist. Eine hochviskose, übersättigte Schicht mit Chromat-Ionen der Dicke um $1 \mu\text{m}$ wird erwartet, welche auch bei anderen ECM-Systemen gefunden wurde und mit hydrodynamischen Daten übereinstimmt [20]. Die Konzentration von Wasser wird wegen der Übersättigung extrem klein sein; Untersuchungen an anderen Systemen ergaben weniger als 10 Moleküle H_2O pro Ion [17]. Daher kann man davon ausgehen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusion von Wasser zur Elektrodenoberfläche ist. Die übersättigte Schicht wird kontinuierlich an der Grenzfläche gebildet und im Elektrolyten als Chromate aufgelöst.

Die Extrapolation des linearen Teils der Strom-Spannungs-Kurve auf die x-Achse ergibt Werte um $1,8 \text{ V}$ und bestätigt damit die Annahme einer passiven Auflösung. Die starke Linearität zeigt zudem, dass die Potentialdifferenz an der Oxid-Elektrolyt-Grenzfläche nahezu konstant ist. Für transpassive ECM-Auflösung gilt [79]:

$$\Delta U = \Delta U_{Ox} + \Delta U_{Ssat} + \Delta U_{El} \quad (36)$$

mit dem zusätzlichen Potentialabfall im Oxid ΔU_{Ox} , der auch Potentialabfälle an den beiden Grenzflächen des Oxides beinhalten kann. Für ΔU_{Ssat} und ΔU_{El} wird ein lineares (ohmsches) Verhalten vorausgesetzt. Das bedeutet stationäre Bedingungen in beiden Fällen. Die ohmschen Widerstände

beziehen sich auf eine übersättigte Schicht der Auflösungsprodukte (SSat) und den Elektrolyten (El). Die reziproke Steigung ergibt $0,73 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$, was zum Elektrolytwiderstand zwischen den Arbeits- und Gegenelektrode passt. Der Zellenwiderstand R ist in Wirklichkeit definiert durch:

$$R = R_{Me/SSat} + R_{SSat} + E_{El} \quad (37)$$

mit:

$R_{Me/SSat}$ - Widerstand der Grenzfläche Metall / übersättigte Schicht („supersaturiert“)

R_{SSat} - Widerstand der übersättigten Schicht

R_{El} - Widerstand des Elektrolyten

Der Widerstand der übersättigten Schicht ist niedrig, wegen ihrer kleinen Dicke um $1 \mu\text{m}$ [17] und kann gegenüber dem Elektrolytwiderstand vernachlässigt werden. Der konstante Zellwiderstand ist dann nur möglich, wenn $R_{Me/SSat}$ nur schwach von der Stromdichte abhängt, zumindest für Werte größer als $2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Das ist typisch für eine Metallauflösung nach Butler-Volmer-Kinetik [33]; kleine Potentialänderungen um 100 mV pro Dekade fließenden Stroms sind üblich, jedoch in dieser Messung nicht auflösbar.

Die Abbildung 12 zeigt die im Natriumnitratelektrolyten bestimmte Ladungsausbeute der Sauerstoffentwicklung. Es wurden drei Messreihen durchgeführt, mit zwei Proben und zwei Kapillaren. Jeweils 5 % wurden wegen der Cr-Fluorophor-Wechselwirkung abgezogen [52].

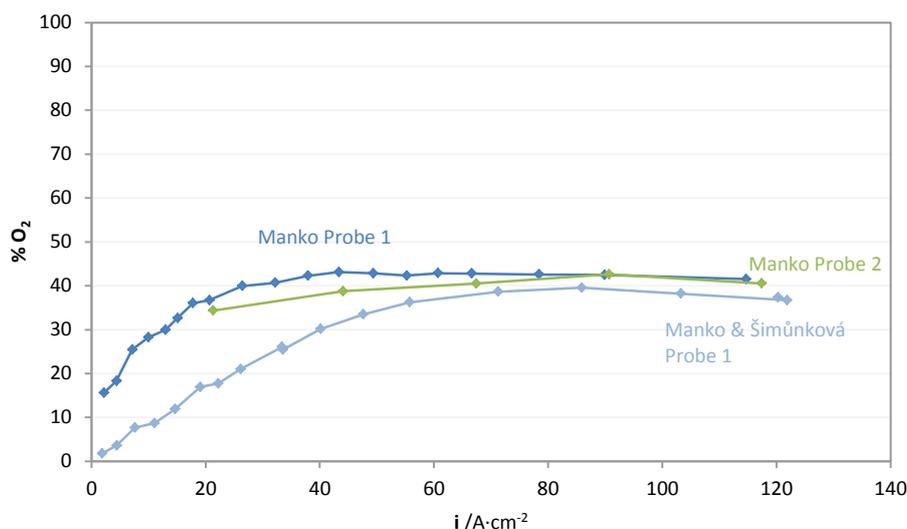


Abbildung 12: Ladungsanteil der Sauerstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Stromdichte beim Auflösen von Cr in $250 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$ -Vergleich von drei verschiedenen Messreihen. Bestimmung durch Fluoreszenzlöschung mit 5 s langen potentiostatischen Pulsen. Wegen der Cr-Fluorophor-Wechselwirkung [52] wurden von den Kurven jeweils 5 % abgezogen.

Die Messkurven haben vom Trend her den gleichen Verlauf, sie unterscheiden sich nur in den anfänglichen Werten bei niedrigeren Stromdichten. Der Sauerstoffladungsanteil steigt mit wachsender Stromdichte und kommt auf ein Plateau von 40 % zwischen 25 und $60 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Die Differenzen bei den anfänglichen Werten lassen sich durch unterschiedliche Strömungsverhältnisse und damit unterschiedlich schnelle Erneuerung des übersättigten Filmes und der verfügbaren Wassermenge erklären. Bei einer besseren Durchströmung des Elektrolyten wird Wasser, als Edukt für Sauerstoffentwicklung, schneller nachgeliefert, sodass mehr O_2 entstehen kann. Für Chrom werden basierend auf Šimůnkóvás Befunden 100 % angenommen [78]. Insgesamt werden also 140 % erreicht, die anodische Ladung reicht nicht aus, um die durch die Analyse ermittelten Mengen an Chromat und

Sauerstoff zu bilden. Eine Annahme der Bildung zusätzlicher Cr-Spezies mit Valenzen $z < 6$ erhöht die Defizite in der anodischen Ladung und kann ausgeschlossen werden. Eine Oxidation von Cr-Spezies mit Valenzen $z < 6$ durch den anodisch entwickelten Sauerstoff hat keinen Einfluss auf die Ladungsbilanz. Die Abbildung 13 zeigt die theoretische Wertigkeit der entstehenden Cr-Spezies bei rein elektrochemischer Auflösung mit 100 % Gesamtausbeute (Cr + O₂).

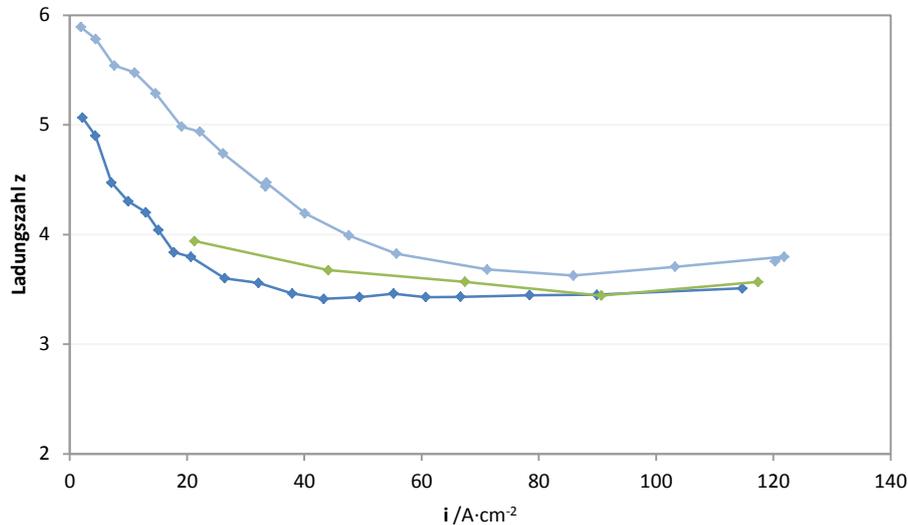
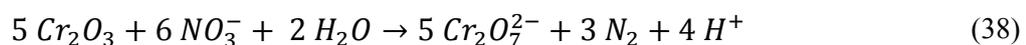


Abbildung 13: Theoretische Wertigkeiten der aufgelösten Cr-Spezies berechnet anhand der Messdaten aus Abbildung 13.

Der Anstieg der O₂-Effizienz ist mit einer Verschiebung der scheinbaren Wertigkeit der Cr-Produkte auf $z \approx 3,5$ verbunden. Eine Änderung der Wertigkeit, meist Abnahme, wurde bereits für verschiedene Systeme berichtet und kann unterschiedliche Gründe haben, z.B.:

- Wechsel von aktiver zur passiven Eisen-Auflösung: Fe²⁺ im Chlorid- und Fe³⁺ im Nitratelektrolyten [3, 80]; so könnte sich Cr in Chloridlösungen als Cr³⁺ auflösen.
- geringerer Wasserverbrauch beim im übersättigten Film herrschenden Wassermangel durch Übergang vom Hexaquo-Kation zum Oxyanion beim Mangan: schrittweiser Anstieg von Mn²⁺ zu MnO₄⁻ im selben Elektrolyten [4, 5]
- ebenfalls geringerer Wasserverbrauch mit Bildung niedrigerer Oxidationsstufen, z.B. TiC und TiN [22].

Die Entstehung niedriger Cr-Valenzen trotz Nachweis von Chromaten bedeutet, dass nachfolgend eine stromlose, chemische Oxidation stattfinden muss. Sie muss auch schnell ablaufen, da im gesammelten Elektrolyten keine Cr^{III}- sondern nur Cr^{VI}-Spezies gefunden werden konnten. Da im übersättigten Film Nitrat im Überschuss vorhanden ist, bietet sich eine Oxidation von Cr^{III} zu Cr^{VI} bei gleichzeitiger Reduktion zum N₂ als begleitender Reduktionsprozess an. Datta, Matthieu und Landolt haben auch elementaren Stickstoff in anodischen Schichten nach ECM von Ni nachgewiesen [81]. Der gesamte Redoxprozess beim Cr verläuft dann nach:



Andere Reduktionsprodukte wie NO wurden nicht beobachtet und NH₃, NH₂OH sowie N₂H₄ sind aufgrund der Anwesenheit von Sauerstoff unwahrscheinlich. Aus der Ladungszahl $z \approx 3,5$ ergibt sich ein Cr^{III} zu Cr^{VI} Verhältnis von 5:1- über 83 % des Chroms lösen sich als Cr³⁺ und aus knapp 17 % entsteht Dichromat durch die direkte elektrochemische Reaktion nach Gleichung (35).

4.1.2.1 Zusammenfassung und Auflösungsmodell

Der Auflösungsprozess von Cr in Nitrat-Elektrolyten findet im passiven Zustand statt und wird von einer signifikanten Sauerstoffentwicklung mit bis zu 40 % Ladungsausbeute oberhalb von $60 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ begleitet. Dabei sinkt die Wertigkeit der aufgelösten Chromspezies mit zunehmendem Potential auf 3,5. Der Oxidfilm aus Cr_2O_3 löst sich zunächst anodisch zu Cr^{3+} auf, das innerhalb des übersättigten Produktfilms durch Nitrationen unter Bildung von Stickstoff sofort zu Dichromat oxidiert wird. Nur ca. 17 % des Chroms werden ausschließlich elektrochemisch zu Cr^{6+} oxidiert.

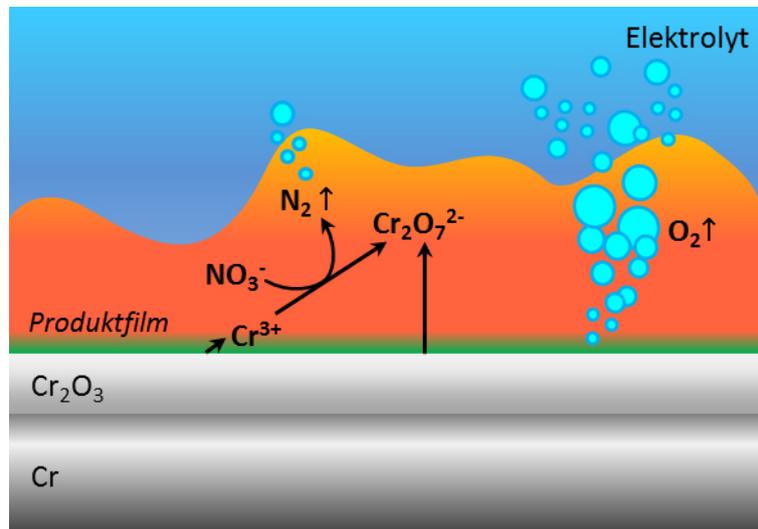


Abbildung 14: ECM-Modell von Cr in $250 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$.

4.1.3 Chromcarbid bei hohen Stromdichten

Analoge Untersuchungen wurden am Chromcarbid Cr_3C_2 durchgeführt, im Natriumacetatpuffer- sowie im Natriumnitratelektrolyten. Aus Zeitgründen wurde nur der Sauerstoff quantifiziert. Wegen der Gelbfärbung des Produktelektrolyten wurde aber wieder auf die Bildung von Chromaten geschlossen. Die Strom-Spannungs-Kurven von Cr_3C_2 in NaNO_3 - und NaOH -Elektrolyten sind in der Abbildung 15 zu sehen.

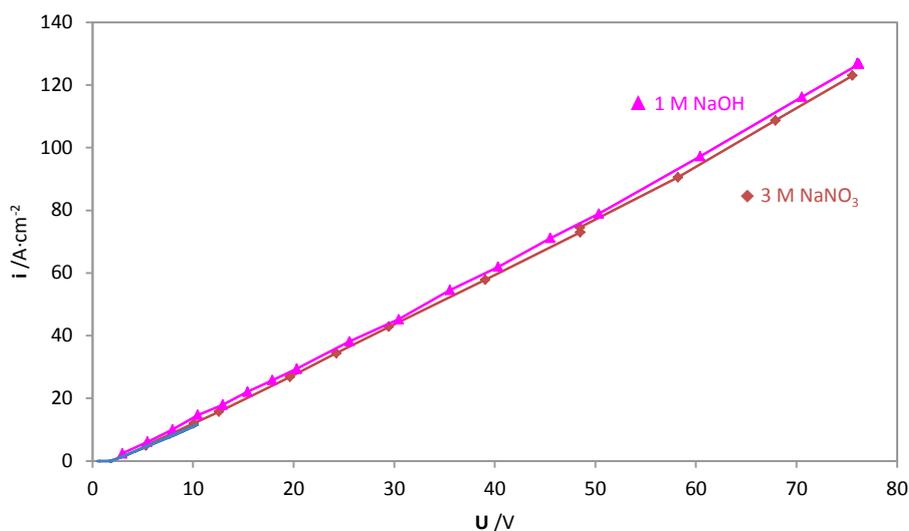
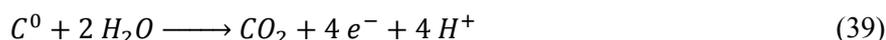


Abbildung 15: Strom-Spannungs-Kurven von CrC mit $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ Vorschub (blau, bis 10 V) und rekonstruiert aus den potentiostatischen Pulsen (rot) in $250 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$ mit $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Ru}(\text{phen})$, sowie in 1 M NaOH , ebenfalls aus Pulsen rekonstruiert (pink).

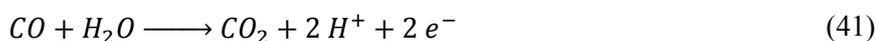
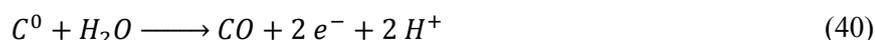
Die Messkurven sind linear, das Cr_3C_2 löst sich in beiden Lösungen passiv auf, denn in beiden Fällen sind die Extrapolation auf $i = 0$ und somit die Potentialabfälle an den Phasengrenzen Oxid-Elektrolyt mit 1,9 V vergleichbar groß.

4.1.3.1 Natriumnitrat

In Pulsexperimenten in NaNO_3 konnte Sauerstoff bis zu Stromdichten von $120 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ detektiert werden. Zwei durchgeführte Messserien (Abbildung 16 links) sind konsistent, mit Abweichungen bei niedrigeren Stromdichten, wie im Fall von reinem Cr. Das Profil ist ebenfalls ähnlich, wie beim Cr: mit steigender Stromdichte steigt der Sauerstoffanteil auf ein Plateau, oberhalb von $55 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ werden 30 % erreicht. Es muss jedoch noch die Karbidkomponente Kohlenstoff berücksichtigt werden. Denkbar sind zwei Grenzfälle: er löst sich stromlos als C^0 auf oder wird zu CO_2 oxidiert:



Möglich sind auch dazwischenliegende Kombinationen mit einer CO-Zwischenstufe:



Alle erwähnten Produkte sind in den hier vorhandenen Mengen nicht detektierbar. Die gefundenen großen Sauerstoffmengen, vergleichbar mit denen bei reinem Cr, sprechen allerdings für eine stromlose Auflösung als C^0 . Das ist auch am wahrscheinlichsten im Betracht an die Wasserarmut an der Anode.

Damit und einer formalen Stromausbeute von insgesamt 130 % ($\text{Cr} + \text{O}_2$) führen die Überlegungen bezüglich der Ladungszahlen zu den Ergebnissen aus Abbildung 16 rechts: mit sich erhöhender Stromdichte sinkt die scheinbare Cr-Wertigkeit von 6 auf 4. Aus der Zahl ergibt sich ein Verhältnis Cr^{III} zu Cr^{VI} von 2:1- es werden also 66 % Cr^{3+} und 33 % Chromat bzw. Dichromat direkt elektrochemisch gebildet. Die Cr^{3+} -Kationen können im Elektrolyten weiter stromlos nach Gl. (38) zu Cr^{VI} reagieren.

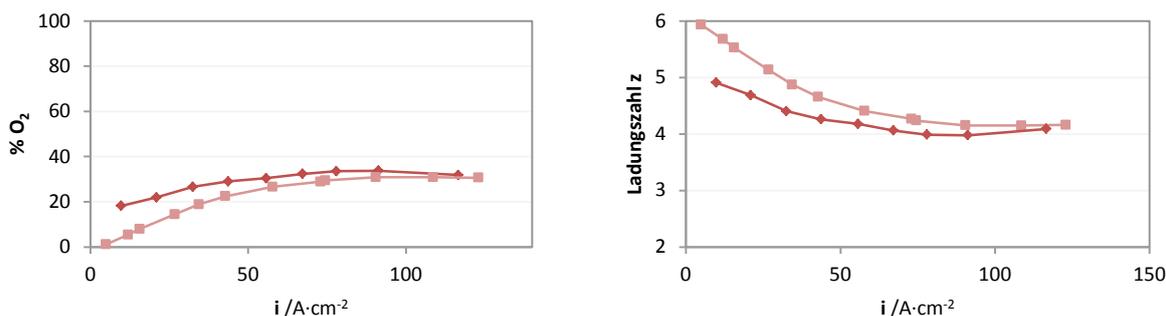
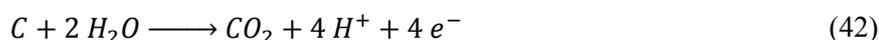


Abbildung 16 links: Ladungsanteil der Sauerstoffentwicklung bei anodischer Auflösung von Cr_3C_2 in $250 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$ mit $\text{Ru}(\text{phen})$ -Zusatz; 5 s lange potentiostatische Pulse;
rechts: aus den Ladungsanteilen kalkulierte berechnete Cr-Wertigkeiten. Gerechnet unter Annahme, dass sich der Kohlenstoff als C^0 auflöst.

Im hypothetischen zweiten Grenzfall, bei einer Auflösung als CO_2 :



und der stöchiometrischen Zusammensetzung Cr_3C_2 würde der Kohlenstoff $(2 \cdot 4)/(3 \cdot 3) = 8/9$ so viel Ladung wie Chrom nach Gl. (30) verbrauchen. Schreibt man dann $9/17$ der Gesamtladung dem Chrom zu, müsste es sich mit einer Ladungszahl auf $z \approx 2,2$ auflösen. Dies ist nicht plausibel [82] und spricht gegen die Bildung von großen Mengen an CO_2 . Geringe Mengen des Gases, ebenfalls mit einer CO-Zwischenstufe können in einer Reaktion mit dem anodisch entwickelten, naszierenden O_2 entstehen, dies hat aber keinen Einfluss auf die gesamte Ladungsbilanz:



Eine analoge Redoxreaktion mit Wasserstoff ist thermodynamisch unmöglich: die Standardpotentiale der C zu CO und C zu CO_2 Reaktionen liegen entsprechend bei 0,518 und 0,207 V [83] und weisen die gleiche pH-Abhängigkeit von $-0,059 \text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$ auf, wie die Standardwasserstoffelektrode.

4.1.3.2 Natriumhydroxid

Die Ergebnisse für den Natriumhydroxidelektrolyten- den Sauerstoffladungsanteil und die Cr-Oxidationszahlen- zeigt die Abbildung 17. Beim ECM in NaOH wird wesentlich weniger Sauerstoff im Vergleich zu NaNO_3 gefunden. Nach dem Abzug von 5 % Löschung durch die Cr-Fluorophor-Wechselwirkung [52] würden lediglich weitere 5 bis 6 % ab $50 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ übrig bleiben. Auch hier sind die zwei Grenzfälle und ihre Kombinationen möglich: der Kohlenstoff aus dem Carbid löst sich stromlos als C^0 auf, oder anodisch als CO_2 .

Für den ersten Fall, entsprechend den kleinen Werten des Sauerstoffladungsanteils, sollen die Wertigkeiten der entstehenden Cr-Spezies hoch, um 6 bleiben (Abbildung 17 rechts), sie ändern sich kaum. Das wäre durch die zur Solvatation der entstehenden Ionen notwendigen Wasser- bzw. Anionenmengen bedingt: während ein Cr^{3+} -Kation ca. sechs Solvensmoleküle benötigt, werden zur Bildung eines stabilen CrO_4^{2-} -Oxyanions nur vier und beim $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ nur 3,5 Wassermoleküle gebraucht. Da in der Lauge außer Hydroxidionen keine anderen Anionen vorhanden sind, werden sie hauptsächlich für Aufnahme von Cr gebraucht statt Sauerstoff oder Kohlenstoffdioxid zu generieren- was auch ein Argument gegen die anodische CO_2 -Entwicklung ist. Trotz Fehlen der Nebenreaktionen erfordert die Cr_3C_2 -Auflösung im NaOH mehr Ladung- die Auflösung erfolgt direkt als Chromat, ihre Stromausbeute darauf bezogen beträgt 105 % gegenüber den 130 % im Nitratsystem.

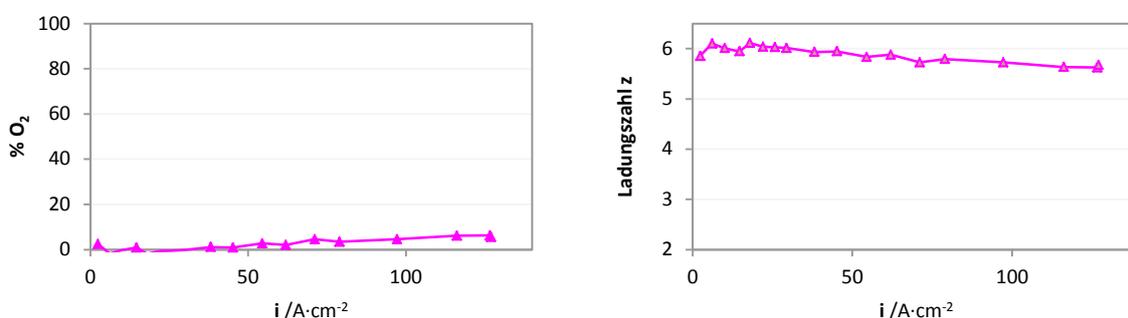


Abbildung 17: CrC in 1 M NaOH; 5 s lange potentiostatische Pulse; links- Ladungsanteil der O_2 -Entwicklung, rechts- aus den Ladungsanteilen kalkulierte Wertigkeit der entstehenden Cr-Spezies. Gerechnet mit Berücksichtigung der Cr-Fluorophor-Wechselwirkung und unter der Annahme, dass sich der Kohlenstoff als C^0 auflöst.

Für den Fall einer parallelen anodischen CO_2 -Entwicklung nach Gl. (42) müsste das Chrom mit der Valenz $z = 3,0$ in die Lösung gehen; für die Bildung von Chromat fehlt dann ein geeigneter Redoxpartner.

4.1.3.3 Zusammenfassung und Auflösungsmodelle

Die Auflösung von Chromcarbid im Natriumnitrat verläuft ähnlich wie bei reinem Cr ab: passiv und begleitet von O_2 -Entwicklung, die ab $60 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ bis 33 % der Ladung aufbraucht. Der hohe O_2 -Ladungsanteil bedingt das Herabsetzen der Valenz des sich auflösenden Chroms von 6 auf 4. Die Passivschicht besteht aus Cr_2O_3 , versetzt mit C^0 -Partikeln. Sie löst sich anodisch zu 66 % zu Cr^{3+} und zu 33 % zu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ auf. Die Cr^{3+} -Kationen reagieren dann mit Nitratanionen aus dem übersättigten Produktfilm sofort zum Dichromat weiter. Der Kohlenstoff löst sich stromlos als C^0 auf: die C-Atome lösen sich aus ihren Gitterplätzen mit, wenn Cr_2O_3 anodisch aufgelöst wird. Im Laufe der Oxidauflösung können sie sich auf der Elektrodenoberfläche in Form von kleinen Clustern ansammeln, die nicht aufgelöst sondern weggespült werden- spätestens, wenn das sie umgebende Oxid wegkorrodiert. Dieses Phänomen ist von ECM an Kohlenstoffhaltigen Stählen bekannt und wurde von Haisch und Schulze beschrieben [84, 85]. Kleine Kohlenstoffmengen werden optional vom anodisch entwickelten Sauerstoff zu CO oder CO_2 oxidiert (Reaktionen (43) bis (45)).

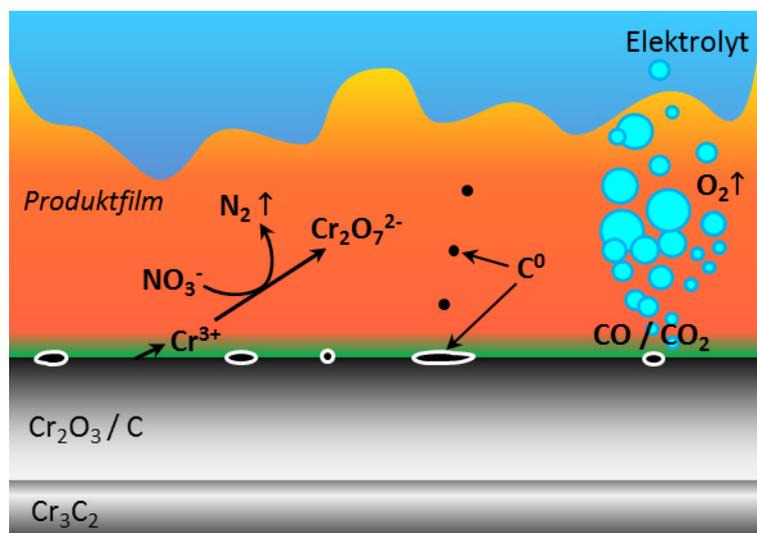


Abbildung 18: Auflösungsmodell von CrC in in $250 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$.

In Natronlauge verläuft die Auflösung ebenfalls passiv, allerdings nach einem anderen Mechanismus: es werden nur maximal 6 % Ladungsanteile als Sauerstoffentwicklung gefunden (oberhalb von $60 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Dementsprechend ist keine Abnahme der Valenz von Cr notwendig, das Metall geht direkt als Dichromat in die Lösung. Das ist effektiver bezüglich der Wasserverarmung in der übersättigten Produktschicht, führt aber zur geringeren Auflösungseffektivität verglichen mit dem NaNO_3 -Elektrolyten. Wie bei der Auflösung im Natriumnitrat, löst sich der Kohlenstoff als C^0 auf und wird ggf. durch den Sauerstoff oxidiert.

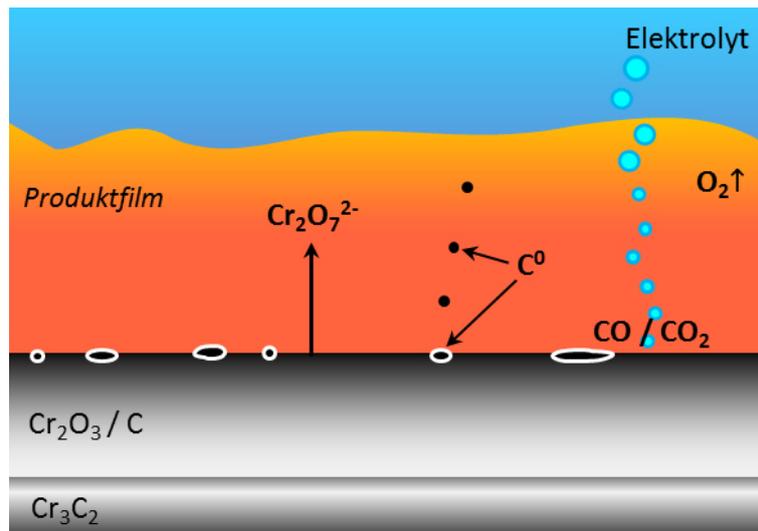


Abbildung 19: Auflösungsmodell von CrC in in 1 N NaOH.

4.2 Nickel

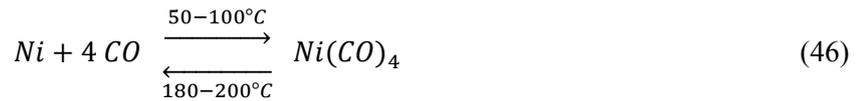
Nickel ist ein weiß-silbernes Schwermetall ($8,91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ Dichte), hart und duktil. Mit Eisen und Kobalt zählt es zur sog. Eisengruppe der Elemente: obwohl sie in verschiedenen Gruppen des Periodensystems liegen (8-10. Nebengruppe), ähneln sie sich mehr, als ihren Homologen. Sie haben ähnliche Elektronegativitäten, Schmelz- und Siedepunkte, Ionenradien und sind ferromagnetisch. Nickel ist bei Standardbedingungen gegen Luft, Wasser, Salz- und konzentrierte, oxidierende Säuren, sowie Basen stabil. Der Grund ist sich ausbildende und vor weiterer Korrosion schützende Oxidschicht (Passivierung). Das Metall ist auch gegen Fluor beständig. Aus diesen Gründen wird es für chemische Apparate oder als Überzug benutzt. Fein pulverisiertes Nickel mit großen Oberflächen weist dagegen signifikante chemische Aktivität auf [86] und wird als Hydrierungskatalysator oder Hydridspeicher verwendet [87].

Die stabile Oxidationsstufe von Nickel ist +II, seltener sind -I, 0, I, III und IV. Seine Komplexe kommen in unterschiedlichen Koordinationen vor, in Wasser typischerweise jedoch als oktaedrische (paramagnetische) hexaqua- oder hexamino- oder mit anderen Komplexbildnern als quadratisch-planare (diamagnetische) low-spin Ni(II)-Verbindungen. Nickelverbindungen sind meistens farbig, was mit der Ligandenfeldtheorie erklärbar ist. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, Ni(II)-Salze, Hydroxid(II) und Oxid(II) sind grün, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ blau. Nickelverbindungen stehen unter Verdacht, kanzerogen zu sein.

Massenanteil von Nickel in der Erdhülle beträgt ca. 0,01 %. Es wird vermutet, dass die größten Vorkommen sich im Kern von der Erde (und anderen Gesteinplaneten) als Fe-Legierung befinden, mit ca. 5,2% Nickel [88]. Es sind 10 Enzyme mit Nickel im aktiven Zentrum bekannt [89]. Das Ni62 Isotop hat die höchste Bindungsenergie pro Nukleon aus allen Elementen [90]. Nickel ist eine häufige Ursache für Kontaktallergien.

4.2.1 Gewinnung

Die Herstellung von Nickel ist kompliziert und die unterschiedlichen möglichen Prozesse sind an die zu verarbeitenden Erzen angepasst. Zwei aktuell wirtschaftlich bedeutenden Erzsorten sind eisenhaltige Laterite (60% der Produktion) und sulfidische Pentlandite (40%) [91, 92]. Sie werden wiederholt geröstet und mit Luft oxidiert und das entstandene Fe_2O_3 mit SiO_2 verschlackt. Der erzeugte sulfidhaltige Cu-Ni-Feinstein kann unterschiedlich weiterbearbeitet werden: mit Röstreduktion oder Elektrolyse. Erhaltenes reines Nickel kann mit dem Mond-Prozess zu 99,99% raffiniert werden.



4.2.2 Verwendung

Im Jahr 2014 wurden weltweit knapp 2 Mio. t Primärnickel produziert [93]. Fast 90% der Produktion wird für Herstellung von Legierungen verwendet: 68% für Edelmehle- das Beimischen von Ni erhöht die Härte, Duktilität und Korrosionsbeständigkeit von Stählen- und bis zu 20% für andere eisenhaltige (Invar- 64% Fe und 36% Ni; Monel- 65% Ni, 33% Cu und 2% Fe, fluorbeständige Legierung; Alnico- Permanentmagnete[94])und eisenfreie Werkstoffe (Konstantan: 44% Ni, 55% Cu, 1% Mn; Raney-Nickel: Ni-Al-hydrierungs-katalysator; Neusilber: Cu, Ni, Zn), oder Superlegierungen (z.B.: Inconel, S. 61). Für das Vernickeln werden 9% des Nickels verwendet, als Elektroden in Batterien [95], Akkumulatoren und Elektrolysezellen oder als Hydridspeicher 3%. 1% wird für andere Zwecke eingesetzt, z.B. als pulverförmiger, elementarer Hydrierungskatalysator für ungesättigte Fettsäuren [96] oder in Form von Salzen als Pigmente für Keramik [86].

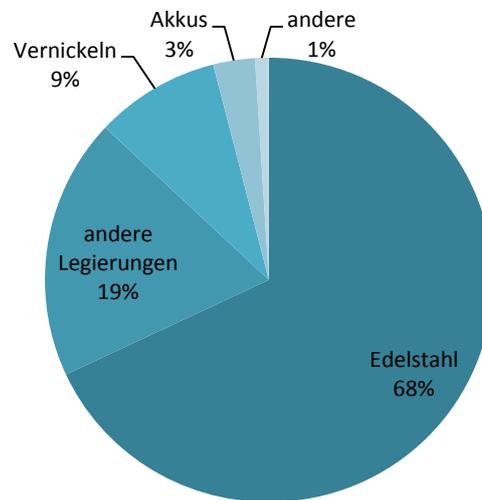


Abbildung 20: Weltweiter Verbrauch des Primärnickels im Jahr 2014; Gesamtverbrauch: 1,869 Mio. t, Gesamtproduktion: 1,994 Mio. t, nach [97].

4.2.3 Elektrochemisches Verhalten

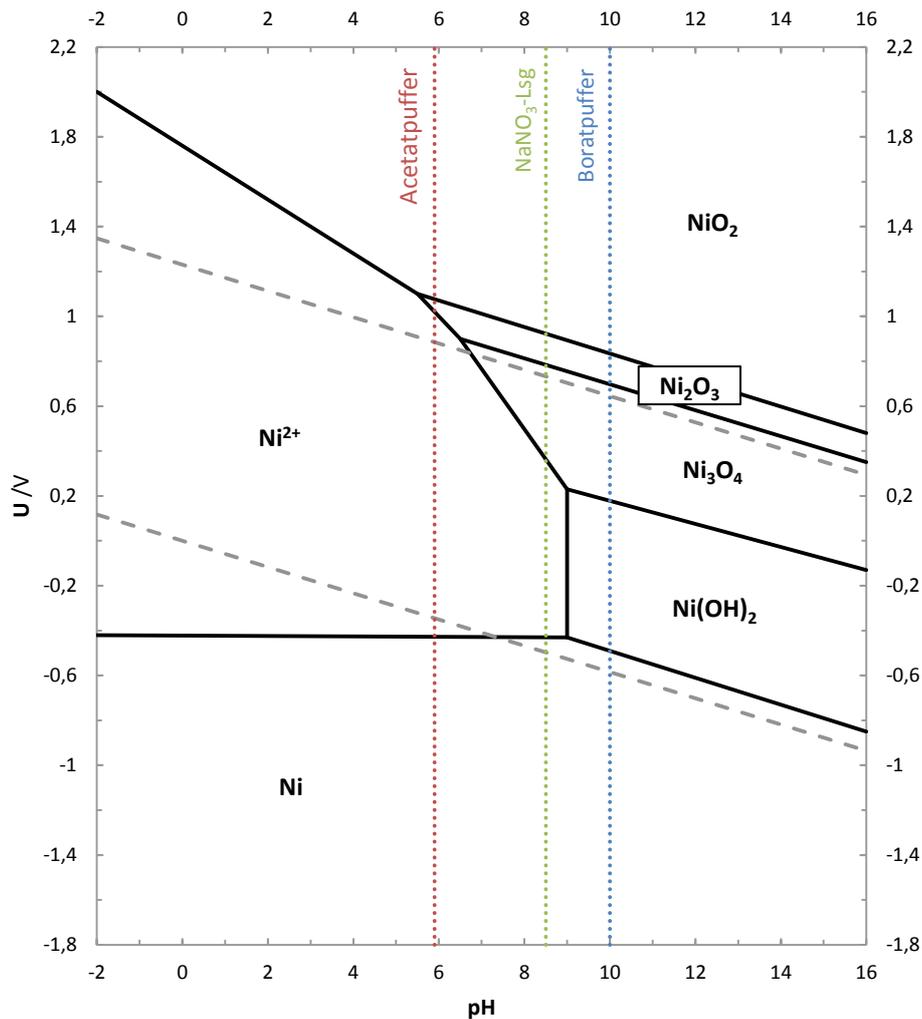


Abbildung 21: Pourbaix-Diagramm von Nickel im Wasser für $[Ni] = 1 \mu M$, nach [83]. Farblich gepunktet sind die pH-Werte der hier verwendeten Elektrolyten markiert: Acetatpuffer pH 5,9, Natriumnitrat-Lösung pH 8,5 und Boratpuffer pH 10.

Wegen der enormen Bedeutung wurde Nickel elektrochemisch ausgiebig untersucht und ist weiterhin Thema aktueller Forschung [98-114]. Das Metall weist komplexes elektrochemisches Verhalten auf [115], das vom Elektrolyten [103, 104, 116, 117] und der Vorgeschichte der Elektrode stark abhängt [99, 118, 119]. Das wurde im Rahmen dieser Arbeit experimentell wiedergefunden: außer im Natriumacetatpuffer und im Natriumnitrat-Elektrolyten wurde Nickel cyclovoltammetrisch im Boratpuffer mit pH=10 bei niedrigen Potentialen untersucht. Als Probe diente ein nicht elektropoliertes Ni-Blech, also mit einer nativen Oxidschicht. Als Startpotentiale dienten die Mischpotentiale, sie lagen bei 0,85, 0,41 und 0,7 V gegenüber HESS für Acetatpuffer, Nitratsystem und Boratpuffer entsprechend. Die Umkehrpotentiale wurden variiert, das breiteste Messfenster lag zwischen -0,85 und 2V. Jeweils vier Zyklen wurden aufgenommen. Die Strom-Spannungs-Kurven in allen Elektrolyten sind in der Abbildung 22 dargestellt.

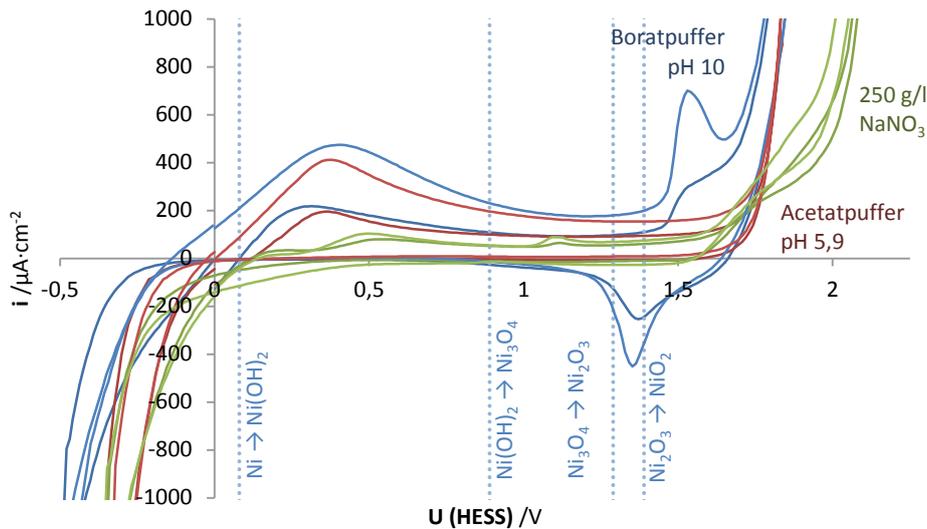


Abbildung 22: 2. Und 4. Durchlauf einer Serie direkt aufeinander folgender Cyclovoltammogramme von Nickel im Acetatpuffer (pH 6; rot), im NaNO₃-Elektrolyten (pH 8,5; grün) und im Boratpuffer (pH 10; blau), gemessen mit der Mikrokapillarzelle mit 100 mV·s⁻¹, aufgetragen gegen die Wasserstoffelektrode in der gleichen Lösung (HESS). Gepunktet sind Reaktionspotentiale nach [83] markiert, die auf pH 0 extrapoliert wurden.

Die Auswertung der Cyclovoltammogramme von Nickel bereitet mehrere Probleme:

- 1) Bevor die Messbedingungen sich stabilisieren, enthalten die ersten Messzyklen Artefakte der Lagerung, Vorbehandlung oder Handhabung der Probe;
- 2) Bei pH > 7 wird ein möglicher Oxidreduktionspeak von der Wasserstoffentwicklung und bei pH < 9 die Redoxreaktion zum höheren Oxid von der Sauerstoffentwicklung völlig überlagert;
- 3) Längeres Verbleiben im kathodischen Bereich führt zur Einlagerung von Wasserstoff in die Nickelelektrode und zeigt im folgendem Nachlauf deutliche H-Oxidation; die Überlagerung der Reaktionen sowie die durch die Wasserstoffpermeation verursachte Oberflächenvergrößerung erschweren die Auswertung von Ladungen.

Aus diesen Gründen sollen nur Durchläufe ab dem zweiten Messzyklus ausgewertet werden; die Oxidreduktion wird bei pH 6 im Acetatpuffer und die weitere Oxidation bei pH 10 im Boratpuffer untersucht. Es wird dabei vorausgesetzt, dass die Oxidbildung wenig pH-abhängig ist. Da die anodischen Stromdichten bis 1,5V praktisch gleich sind, ist diese Annahme gerechtfertigt. Im Natriumnitrat ist wegen der Überlagerung der Redoxpeaks durch die O₂- und H₂-Entwicklung eine Interpretation nicht zielführend (die später erwähnten Reaktionen (47) & (48) weisen beide eine pH-Abhängigkeit des Potentials von -0,059 mV·pH⁻¹ auf). Außerdem soll die Probe nicht weit in die Gasentwicklung polarisiert werden.

Die Abbildung 23 enthält eine Übersicht der relevanten Teile beider Messkurven im Acetat- und im Boratpuffer:

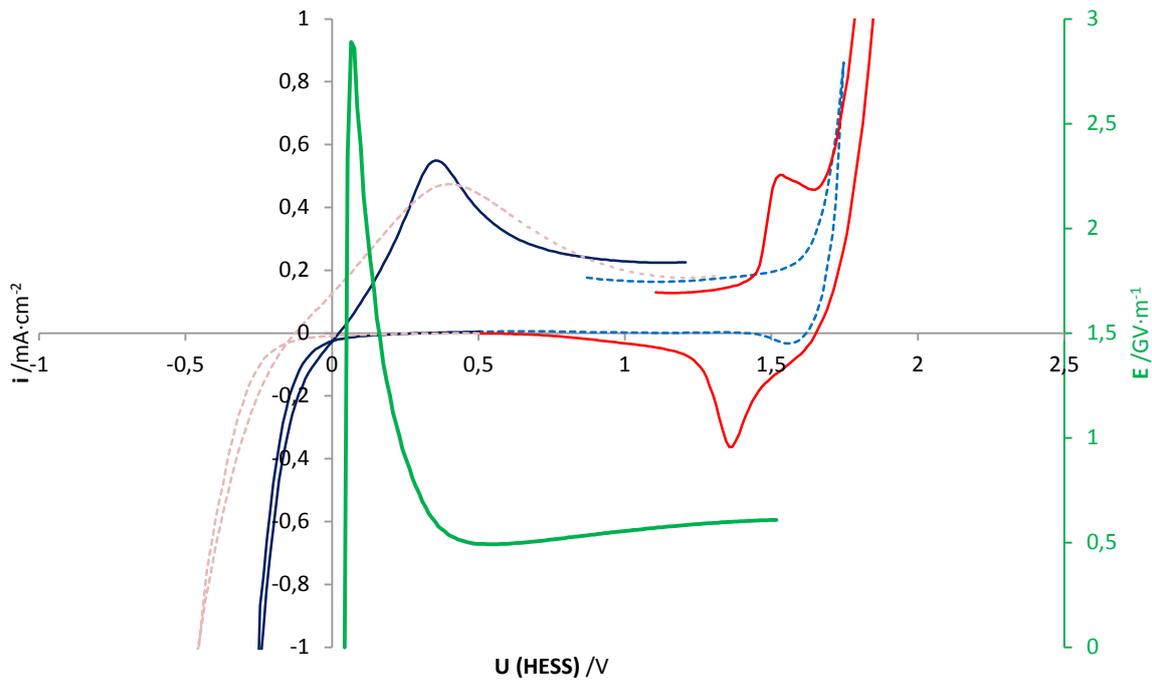


Abbildung 23: Aus Messungen im Acetat- (blau, Durchlauf 2) und im Boratpuffer (rot, Durchlauf 3) zusammengesetztes CV an Ni. Die grüne Linie illustriert die nach Gleichung (29) abgeschätzte elektrische Feldstärke in der wachsenden NiO-Schicht, wobei sich ab 0,5 V der übliche Wert für Hochfeldwachstum von ca. 0,5 GV/m ergibt.

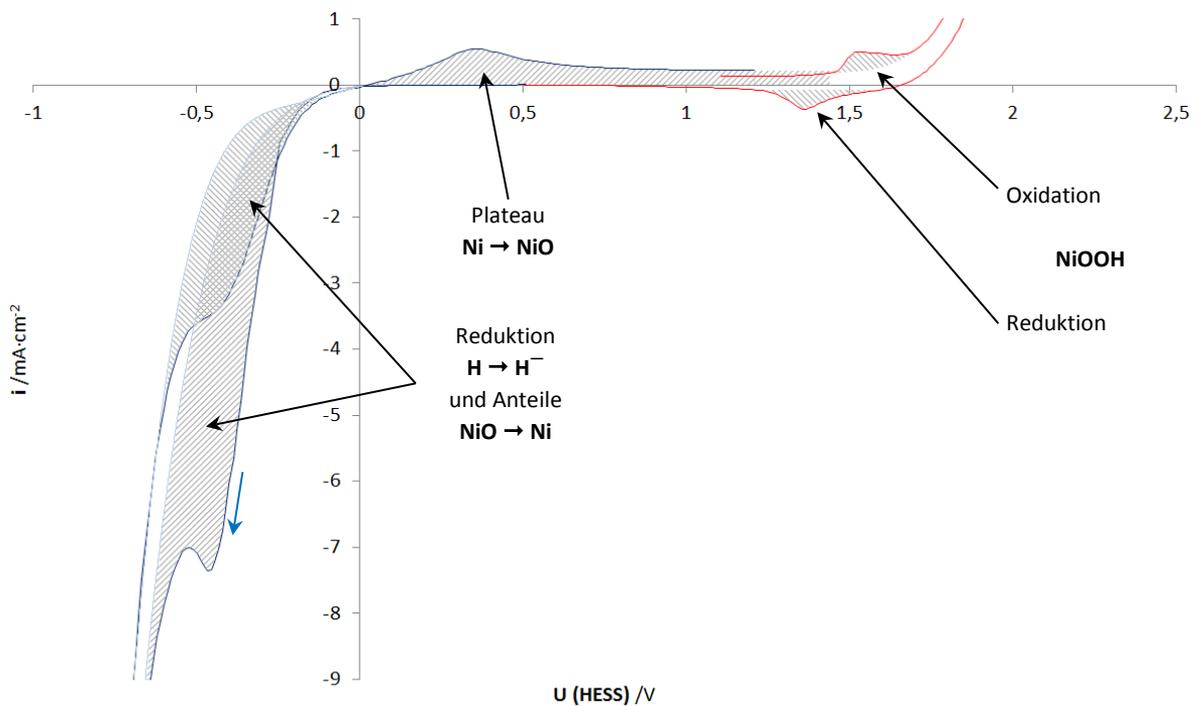
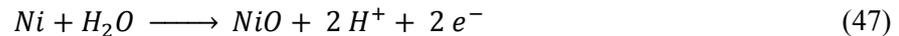


Abbildung 24: Kurven wie in Abbildung 23, aber mit schaffierten Bereichen für die Ladungsbestimmung.

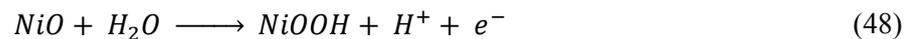
Eine Orientierung zu den möglichen Redoxprozessen gibt das Pourbaix-Diagramm (Abbildung 21). Es ist aber zu beachten, dass es unter Voraussetzung von Gleichgewichten erstellt wurde, die bei den durchgeführten Experimenten nicht gegeben sind.

Da in wässriger Lösung nur Ni^{2+} stabil ist, wie auch von Pourbaix angegeben, wird von der Bildung einer NiO-Deckschicht ausgegangen (Reaktionsgleichung (47)).



In der Literatur wurden zunächst Hydroxide [101, 102, 120-125], später auch das NiO, bzw. eine binäre, „gestackte“ NiO/Ni(OH)₂-Schicht diskutiert [104, 126-133]. Sie sollen aber später ausgeschlossen werden.

Als Produkt der Reaktion bei 1,5V mit den scharfen komplementären anodischen und kathodischen Peaks um 1,5 V wird NiOOH nach (48) angenommen, wie es auch schon in [107, 108, 134] diskutiert wurde.



4.2.3.1 Ladungsanalyse

Die Stromintegrale in Cyclovoltammogrammen ergeben Ladungen, woraus sich über das Faraday'sche Gesetz die Oxid-Stoffmengen und in Verbindung mit deren Dichten die Oxidschichtdicken ergeben:

$$Q = n \cdot F \cdot z \quad \Rightarrow \quad n = \frac{Q}{F \cdot z} \quad (49) \quad (50)$$

$$\text{mit } n = \frac{m}{M} \quad (51)$$

$$m = \frac{Q \cdot M}{F \cdot z} \quad (52)$$

$$\text{mit } \rho = \frac{m}{V} \quad \Rightarrow \quad V = \frac{m}{\rho} \quad (53) \quad (54)$$

$$m = \frac{Q \cdot M}{F \cdot z} \quad \Big| : \rho \quad (55)$$

$$V = \frac{Q \cdot M}{F \cdot z \cdot \rho} \quad \Big| : (A \cdot r) \quad (56)$$

$$d = \frac{Q \cdot M}{A \cdot r \cdot F \cdot z \cdot \rho} = \frac{q \cdot M}{r \cdot F \cdot z \cdot \rho} = \frac{q \cdot V_M}{r \cdot F \cdot z} \quad (57) \quad (58) \quad (59)$$

mit:

- Q - Ladung /C
- q - Ladungsdichte /C·cm⁻²
- n - Stoffmenge /mol
- F - Faradaykonstante /C·mol⁻¹
- z - Zahl der in der Reaktion übertragenen Elektronen
- M - Molmasse /g·mol⁻¹
- ρ - Dichte /g·cm⁻³

- V - Volumen /cm³
V_M - molares Volumen /cm³·mol⁻¹
A - Elektrodenfläche /cm²
r - Rauigkeitsfaktor
d - Schichtdicke /nm

Aus den Verhältnissen der Ladungen zueinander lassen sich Rückschlüsse über die Ladungszahlen der Redoxprozesse bzw. über Anteile der reagierenden Edukte ziehen.

Die Ladungsintegrationsbereiche sind in der Abbildung 24 schaffiert dargestellt. Die Plateuströme wurden ab den Potentialen mit den ersten positiven Stromdichtewerten bis 1,45V bestimmt. Als Bezugslinien für die NiOOH-Oxidation und die NiO- & H-Reduktion dienten interpolierte Stromdichten der Sauerstoff- bzw. der Wasserstoffentwicklung. Für die NiOOH-Reduktionspeaks wurde eine Bezugslinie bei -50 μA·cm⁻² gesetzt, um die Oxid-/Hydroxidreduktionsströme abzuziehen. Der negative Peak im kathodischen Hinlauf im Acetatpuffer beinhaltet außer Wasserstoffreduktion die NiO-Oxidreduktion. Seine Integration ist äußerst schwierig, da der Verlauf der Protonenreduktion schwer zu rekonstruieren ist.

Die ermittelten Ladungen und die daraus berechneten Schichtdicken sind in der Tabelle 4 zusammengefasst und in der Abbildung 25 graphisch dargestellt. Die Berechnungen erfolgten nach der Gleichung (18): die Zahl der übertragenen Elektronen z ist nach Gleichung (47) 2, als Dichte von NiO wird 6,67 g·cm⁻³ verwendet [135] und der Rauigkeitsfaktor wird 1 gesetzt.

Tabelle 4: Ladungsdichten q, ihre Quotienten und Schichtdicken d berechnet aus den CVs von Nickel im Acetat(pH 6)- und Boratpuffer (pH 10) mit 100 mV/s (Abbildung 24). q_{red} im Boratpuffer bezieht sich auf die NiOOH-Reduktion bei 1,5V und im Acetatpuffer auf die NiO-Reduktion bei -0,45V. Die Daten sind graphisch in der Abbildung 26 dargestellt.

Zyklus	Boratpuffer					Acetatpuffer				
	q _{Plateau}	q _{Ox NiOOH}	q _{Red NiOOH}	$\frac{q_{Ox}}{q_{Red}}$	$\frac{q_{Plateau}}{q_{Ox}}$	d _{Plateau} /nm	q _{Plateau}	q _{Red NiO}	d _{Plateau} /nm	d _{Red} /nm
1	1,81		0,23			1,1	2,40	16,00	1,4	9,3
2	2,86	0,19	0,40	0,5	9,6	1,7	4,10	12,68	2,4	7,4
3	4,18	0,38	0,52	0,7	7,5	2,4	5,34	10,00	3,1	5,8
4		0,46	0,60	0,8	9,0			8,28		

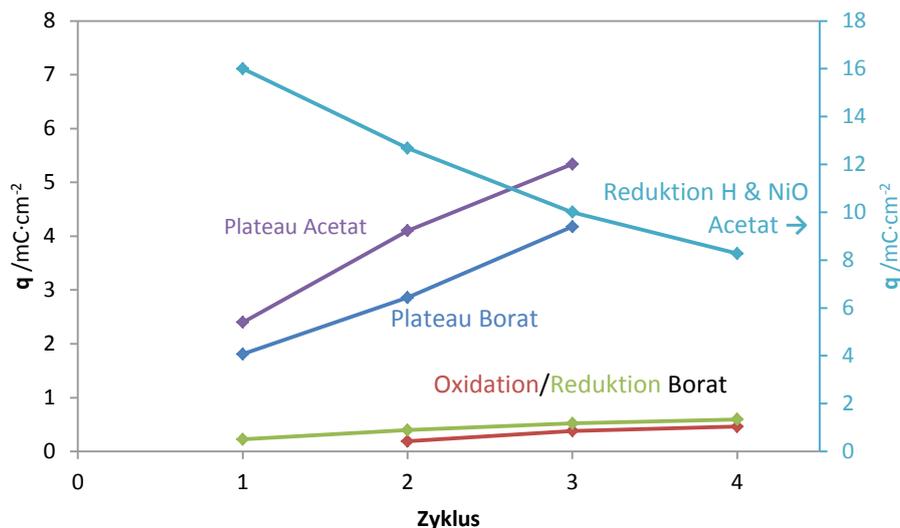


Abbildung 25: graphische Darstellung der Ladungen aus der Tabelle 4.

Der NiO/NiOOH-Redox-Prozess ist offenbar nahezu reversibel, wie die dicht nebeneinanderliegenden Peaks, zeigen. Entsprechend beinhalten die Redox-Peaks recht ähnliche Ladungen: 0,46 vs. 0,6 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ im letzten Zyklus. Da das anodische Umkehrpotential in der Sauerstoffentwicklung liegt, findet parallel weiteres Oxidwachstum (NiO und NiOOH) statt, so dass die kathodische Ladung größer wird. Die Elektrode wird nach dem Polarisieren im Wasserstoffentwicklungsbereich aktiviert- mit jedem Durchlauf steigen in beiden Elektrolyten u.a. die Plateaustromdichten. Außer mit der Reduktion der noch bis dahin vorhandenen Oxidreste kann diese Aktivierung mit der Wasserstoffversprödung erklärt werden, dessen Folge eine Aufräuhung und Vergrößerung der Elektrodenoberfläche ist [136]. Nickel ist für seine Fähigkeit Wasserstoff aufzunehmen bekannt [137]. Weininger und Breiter haben gefunden, dass eine wiederholte Oxidation kristalliner Ni-Proben zum Verlust der Struktur führt und die Reduktion stark ungeordnete Fläche formt [138]. Eine Entstehung unterschiedlicher Mengen anodischer Deckschichten abhängig vom kathodischen Umkehrpotential wurde u.a. von Seghioer beobachtet [125].

Die Ladungsmenge in den Hydridreduktionspeaks, die auch die NiO-Reduktion umfasst, reicht auf jeden Fall aus, das Oxid quantitativ zu reduzieren. Es wurde gezeigt, dass Bildung von Nickelhydrid bei kontinuierlicher, moderaten kathodischen Polarisierung die Überspannung der Wasserstoffentwicklung signifikant erhöht [139]. Somit kann der Potential der Hydridbildung positiver als das der Wasserstoffreaktion sein und Hydridbildungsströme größer als die der Wasserstoffentwicklung [140].

Bei dem 3. und 4. Durchlauf nach kathodischer Polarisierung bis -0,85 V im Acetatpuffer offenbart sich ein anodischer Peak bei 0 V. Er stellt die Oxidation des adsorbierten oder eindiffundierten Wasserstoffs dar [102, 115, 133]. Die in der Literatur diskutierte Sauerstoffadsorption [115, 141, 142] ist der Beginn des Oxidschichtwachstums, sie setzt später ab 0V ein. Ladungsmengen, die auf eine aktive Nickelauflösung deuten, wie in [112] vorgeschlagen, wurden nicht gefunden und sind bei pH-Werten um 7 unwahrscheinlich.

Aus dem Verhältnis der NiOOH-Oxidation- zu NiO-Plateauladung lässt sich der Anteil der NiO-Schicht berechnen, der zu NiOOH reagiert. Aus den Gleichungen (47) und (48) geht hervor, dass NiO und NiOOH im molaren Verhältnis von 1:1 reagieren und das Verhältnis ihrer Bildungsladungen 2:1 beträgt (NiO:NiOOH). Der Quotient von q_{plateau} und $q_{\text{Ox NiOOH}}$ beträgt im letzten Durchlauf 9:1 (Tabelle 4). Aus der Proportion lässt sich schließen, dass ca. 22% der NiO-Schicht zum NiOOH umgewandelt wird:

$$\frac{\frac{q_{ox NiOOH}}{q_{Plateau}}}{\frac{q_{Bildung NiOOH}}{q_{Bildung NiO}}} = \frac{\frac{1}{9}}{\frac{1}{2}} = \frac{0,11}{0,50} = 0,22 \quad (60)$$

Oxidiert wird die äußere, dem Elektrolyten gewandte Seite des Oxids. Die Dicke dieser äußeren NiOOH-Schicht kann mit einem Schichtbildungsfaktor von $2,3 \text{ nm} \cdot \text{mC}^{-1}$ berechnet werden [107, 108, 134], woraus sich das ρ_{NiOOH} von $4,13 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ bzw. das $V_{\text{M NiOOH}}$ von $22,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ rückrechnen lassen. Obwohl anhand von elektroabgeschiedenen Nickeloxidfilmen bestimmt, passt der Schichtbildungsfaktor gut zu Angaben aus anderen Quellen mit $\rho_{\beta\text{-NiOOH}} = 4,68$ und $\rho_{\gamma\text{-NiOOH}} = 3,79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [143, 144]. Demnach ist die Elektrode im 3. Zyklus im Boratpuffer bei 1,65V mit ca. 1,9 nm NiO und 0,9 nm NiOOH bedeckt.

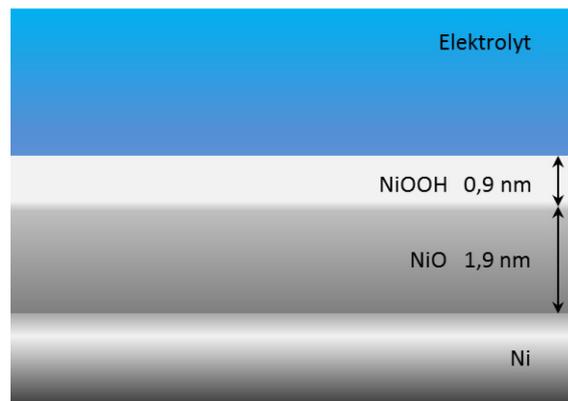


Abbildung 26: Schematische Darstellung der anodischen Deckschicht an Nickel im Acetatpuffer pH 6 im 3. Zyklus bei 1,65V.

Bei 1,5 V ergibt sich eine NiO-Schichtdicke von 2,4 nm. Mit der Gitterkonstanten von NiO von 0,42 nm [145] liegt dieser Wert in der Größenordnung einzelner Monolagen Oxid, Aus den Daten ergibt sich ein Schichtbildungsfaktor k von $1,6 \text{ nm} \cdot \text{V}^{-1}$, sein Kehrwert liefert eine elektrische Feldstärke E von $6 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$. Beide Parameter entsprechen dem Wachstum der meisten anodischen Oxide [40].

Die Oxidschicht kann aus einer anderen Perspektive betrachtet werden: im Rücklauf, bei 0,5 V fließen Ströme $< 10 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, woraus sich ein fiktiver spezifischer Widerstand der Schicht abschätzen lässt. Die Schicht hat beim Spannungsabfall von rund 0,5 V einen Widerstand R von $50 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, was bei einer Schichtdicke von 2,4 nm einen spezifischen Widerstand ρ von $2 \text{ G}\Omega \cdot \text{m}$ ergibt:

$$R = \frac{U}{i} = \frac{0,5 \text{ V}}{10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}} = 50 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2 \quad (61)$$

$$\rho = \frac{R}{d} = \frac{5 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2}{2,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}} = 2,08 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm} = 208 \text{ G}\Omega \cdot \text{cm} \quad (62)$$

Die Rechnungen wurden für den höchstmöglichen Strom durchgeführt, geringere Ströme würden in größeren Widerständen resultieren. Der Wert liegt genau im Bereich der Hochfeldoxide zwischen 10^9 und $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ ([40] S. 162).

Unter der Annahme, dass der kathodische Strom bei 0,5 V keine faradayschen Anteile enthält, wird er nur durch die kapazitive Umladung der Oxidschicht bestimmt. Aus 2,4 nm Schichtdicke und $10 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ kathodischem Strom lässt sich die Schichtkapazitätsdichte c abschätzen:

$$q = c \cdot U \quad (63)$$

$$i = c \cdot \frac{dU}{dt} \quad (64)$$

$$c = \frac{i}{\frac{dU}{dt}} \quad (65)$$

$$c = \frac{10^{-5} \frac{A}{cm^2}}{0,1 \frac{V}{s}} = 100 \frac{\mu F}{cm^2} \quad (66)$$

$$\varepsilon_r = \frac{c \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot A} \quad (67)$$

$$\varepsilon_r = \frac{10^{-4} \frac{F}{cm^2} \cdot 2,4 \cdot 10^{-9} m}{8,854187817 \cdot 10^{-12} \frac{A \cdot s}{V \cdot m} \cdot 1,157 \cdot 10^{-3} cm^2} = 24 \quad (68)$$

Der Wert ist größer als der Literaturwert von 12 für niedrige Frequenzen [146, 147]. Das Ergebnis gilt ebenfalls für den maximalen kathodischen Strom, bei niedrigeren nähert es sich dem Literaturwert.

Die elektrische Feldstärke E im Oxid kann mit der Formel (6) berechnet werden. Sie ist in der Abbildung 24 für eine wachsende Schicht eingezeichnet.

Sowohl die Werte der Feldstärken als auch die der Widerstände zeigen eindeutig, dass es sich um isolierende, quasi-keramische Schichten und nicht um frisch gefällte Hydroxide handeln muss. Gegen einen häufig diskutierten Korrosions-Ausfällungsmechanismus der Oxidbildung spricht auch das Fehlen der Korrosion- in der Acetatlösung wird es vielmehr reduziert als anodisch gebildet. Ein zusätzliches Argument gegen Hydroxide ist die ausgezeichnete Passivität von Nickel in Säuren [112]. Ferner liegt das Löslichkeitsminimum für Metallionen bei pH 7.

Die Oxidbildung wird in der älteren Literatur oft als Sauerstoffadsorption beschrieben, so von Weininger und Breiter [142], Shumilova [115] und Podobaev [141]. Tatsächlich zu Beginn der Oxidbildung ist eine Adsorptionsschicht von OH⁻ zu vermuten [33].

4.2.3.2 Abschätzen der Ladungsdichte der OH-Adsorption

Die Ladungsdichte einer OH-Ionenadsorption kann aus der Menge der Ni-Oberflächenatome und der übertragenen Ladung abgeschätzt werden. Zunächst soll man die Anzahl in einem Quadratcentimeter vorhandenen Ni-Atome a berechnen, was z.B. über einen Ansatz mit der Dichte ρ und dem Volumen V geschehen kann:

$$n = \frac{m}{M} \quad (69)$$

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho \cdot V \quad (70) (71)$$

$$n = \frac{\rho \cdot V}{M} \quad (72)$$

$$(n \cdot N_A)^{\frac{2}{3}} = a \quad (73)$$

Mit $\rho_{Ni} = 8,908 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und $M_{Ni} = 58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ erhält man:

$$a = \left(\frac{8,908 \text{ g} \cdot 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}}{58,693 \text{ g} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}} \right)^{\frac{2}{3}} = 2,029 \cdot 10^{15} \quad (74)$$

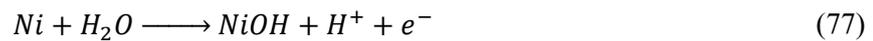
Ein alternativer Ansatz über den Atomradius r ist ebenfalls möglich: die „Fläche“ (Querschnitt) eines Atoms ist gleich: $\pi \cdot r^2$. Für r_{Ni} von 124 pm ergibt sich $4,83 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$. Der Quotient von einem Quadratcentimeter und dieser Fläche ergibt die Anzahl von Atomen a . Zu beachten ist, dass Ni in der kubisch flächenzentrierten Kugelpackung mit der Flächenfüllung von ca. 0,76 kristallisiert:

$$a = \frac{0,76 \cdot 10^{-4} \text{ m}}{4,83051 \cdot 10^{-20} \text{ m}} = 1,57 \cdot 10^{15} \quad (75)$$

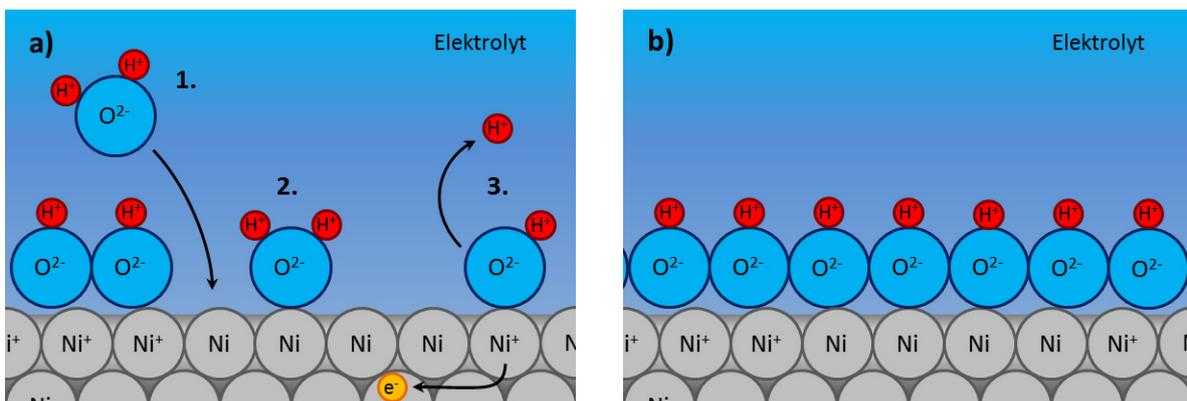
Die Anzahl von Hydroxidionen, die theoretisch an die Nickeloberfläche adsorbieren lässt sich dann über das Verhältnis von Querschnitte der $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ -Ionen und Ni-Atomen berechnen:

$$\frac{a_{\text{O}^{2-}}}{a_{\text{Ni}}} = \frac{\frac{\text{Fläche} \cdot \text{Flächenfüllung}}{\text{Querschnitt}_{\text{O}^{2-}}}}{\frac{\text{Fläche} \cdot \text{Flächenfüllung}}{\text{Querschnitt}_{\text{Ni}}}} = \frac{\text{Querschnitt}_{\text{Ni}}}{\text{Querschnitt}_{\text{O}^{2-}}} = \frac{\pi \cdot 124^2 \text{ pm}^2}{\pi \cdot 140^2 \text{ pm}^2} = 0,78 \quad (76)$$

D.h. es werden $0,78 \cdot 2,029 \cdot 10^{15}$ Hydroxidionen pro Quadratcentimeter adsorbiert. Es wird angenommen, dass pro adsorbiertem OH^- -Anion ein Elektron umgesetzt wird, ganz formal also



Multipliziert mit der Elementarladung ergibt das also eine Ladungsdichte von $255 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. In der Messung aus der Abbildung 23 & Abbildung 24 wird solche Ladungsdichte im anodischen Sweep bis 0,24V umgesetzt, also gerade im Maximum des flachen Peaks.



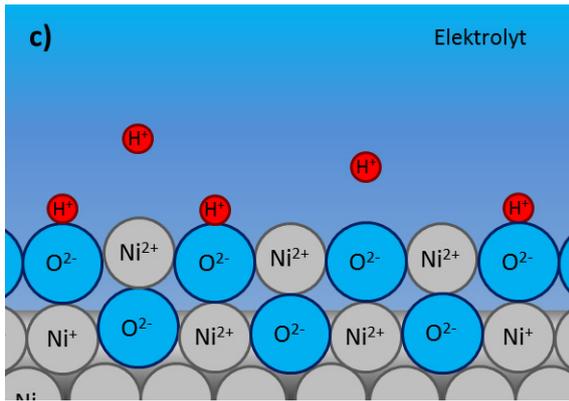


Abbildung 27 a-c:

Anfangsphase des Oxidwachstums durch eine OH-Adsorption. Die Ladungszahlen sind formal als ganze Zahlen zugeschrieben. In c) haben bereits Platwechselreaktionen [40] von Ni und O stattgefunden, die zur Bildung einer ersten Monolage Oxid führen.

4.2.3.3 Partielle Reduktion

Experimente mit partieller Reduktion der Oxidschicht offenbaren ihren nicht gleichmäßigen Abtrag. Die partielle Reduktion führt nicht zur anodischen Verschiebung des Oxidbildungstromes beim nächsten Durchlauf, wie es bei homogener Dünnung des Oxids anzunehmen wäre, sondern die Reduktion verläuft inselartig, wobei Teile der Oberfläche vollständig reduziert werden und daneben Inseln von unverändertem Oxid zurückbleiben. In dem nachfolgenden Sweep reduzieren sich damit die anodischen Ströme auf den Anteil der unbedeckten Fläche- um den Faktor t . t ergibt sich dabei als der Quotient $q_{\text{Teilreduktion}}/q_{\text{kathodisch}}$:

$$t = \frac{q_{\text{Teilreduktion}}}{q_{\text{kathodisch}}} = \frac{i_{\text{Plateau nach der Teilreduktion}}}{i_{\text{Plateau}}} \quad (78)$$

Der Oxidbedeckungsgrad θ der Oberfläche ist dann:

$$\theta = 1 - \frac{q_{\text{Teilreduktion}}}{q_{\text{kathodisch}}} \quad (79)$$

Ein Vergleich der Ladungen zeigt, wie gut dieser Zusammenhang erfüllt ist:

Tabelle 5: Vergleich der Ladungen (in $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$) einer vollen und einer teilweisen Reduktion an Nickel und der darauffolgenden Plateaustrome. Gemessen im Natriumacetatpuffer mit pH 6 und $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Zyklus	$q_{\text{Teilreduktion}}$	$q_{\text{kathodisch}}$	$q_{\text{Plateau Teilreduktion}}$	$q_{\text{Plateau kathodisch}}$	$\frac{q_{\text{Teilreduktion}}}{q_{\text{kathodisch}}}$	$\frac{q_{\text{Plateau Teil.}}}{q_{\text{Plateau kath.}}}$
1	7,4	16,0	1,5	2,4	0,47	0,64
2	6,8	12,7	2,5	4,1	0,54	0,62
3	7,2	10,0	3,3	5,3	0,72	0,62
4	7,0	8,3			0,84	
Mittelwert	7,1	11,7	2,5	3,9	0,64	0,63

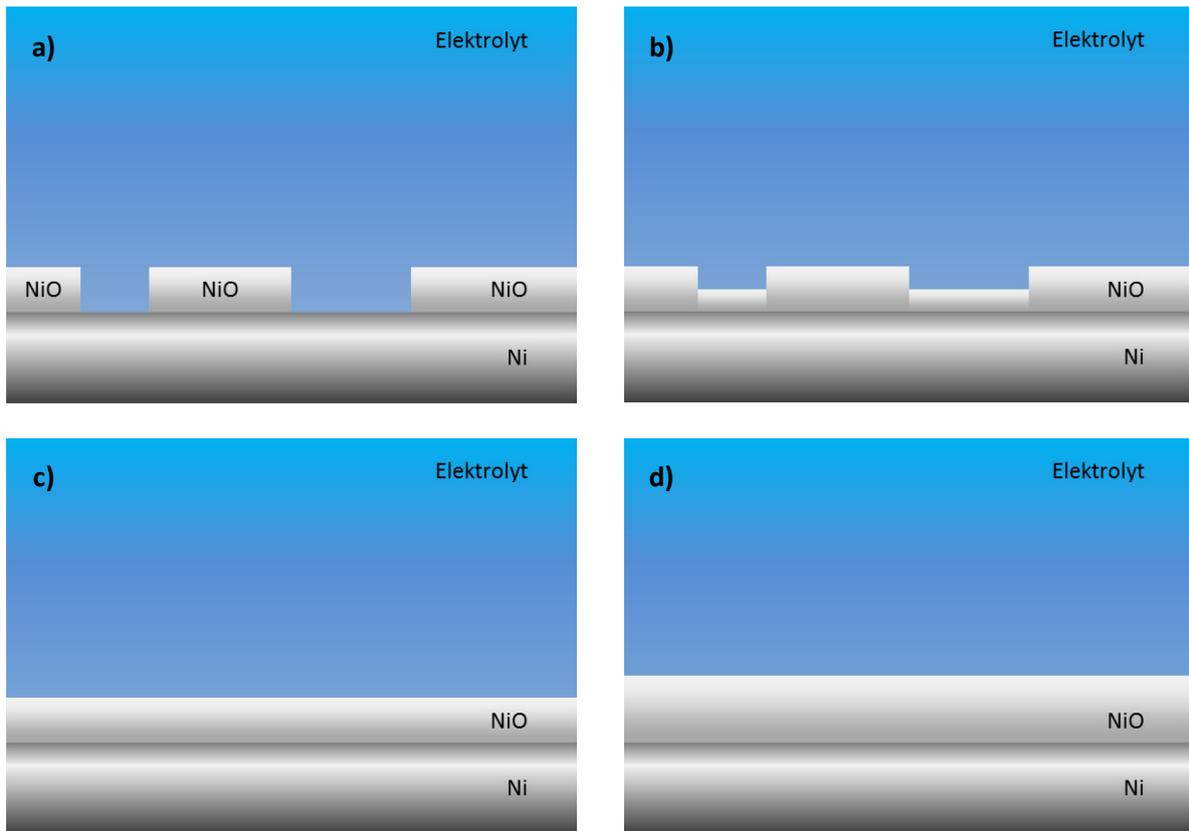


Abbildung 28 a-d: Oxidation der inselartig reduzierten Schicht.
 Nach einer kathodischen Polarisierung ist die Elektrode zum Teil blank, zum Teil mit Oxid bedeckt (a). Beim Erhöhen des Potentials fängt das Oxid an den blanken Stellen zu wachsen (b), bis es die Dicke der ursprünglich vorhandenen Oxidschicht erreicht (c). Ab diesem Zeitpunkt wächst die gesamte Oxidschicht gleichmäßig (d).

Eine unvollständige Reduktion der an den Oxide wurde vielfach diskutiert; gemeinsam ist die Beobachtung, dass je anodischer das Metall polarisiert wird, desto schwieriger reduzierbar seine Passivschicht ist [102, 112, 148], bzw. desto stärker ist die „Bindung des an der Oberfläche adsorbierten Sauerstoffs“ [115, 149]. Es wurde sogar erwogen, dass die elektrochemische Oxidation von Nickel irreversibel ist [115], wovon Hahn *et al* [150], Visscher und Barendrecht aufgrund ellipsometrischen [138] und Grdeń aufgrund Quarzkristall-Mikrowaage-Messungen [133] überzeugt sind.

4.2.3.4 CVs bei quasi-ECM-Bedingungen

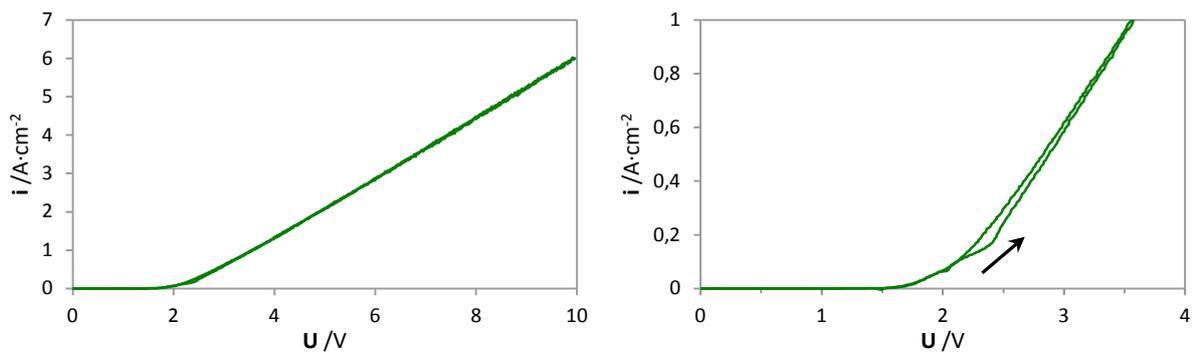


Abbildung 29 a und b: Cyclovoltammogramm von Ni in 250 g/l NaNO₃-Lösung mit 100 mV/s Vorschub, Umkehrpotential bei 10V, mit Elektrolytdurchfluss.

Nickel wurde auch einer potentiodynamischen Polarisierung bis zum Umkehrpotential von 10 V mit $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ unterzogen (Abbildung 29 a und b). Die Strom-Spannungs-Kurve ist für Stromdichten oberhalb $0,2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ wieder linear, der anodische und der kathodische Lauf sind identisch, was auf die für ECM üblichen stationären Bedingungen an der Oberfläche deutet. Eine Extrapolation des linearen Anteils ergibt Werte um 2 V, die Probe ist also passiv, unabhängig von der Stromdichte, und zeigt einen nahezu konstanten Potentialabfall an der Grenzfläche Oxid/Elektrolyt. Außerdem müssen die Widerstände dieser Passivschicht zusammen mit der übersättigten Schichten [17] kleiner als der Elektrolytwiderstand sein, d.h. kleiner als $1,26 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

4.2.4 Quantitativer Nachweis von Sauerstoff

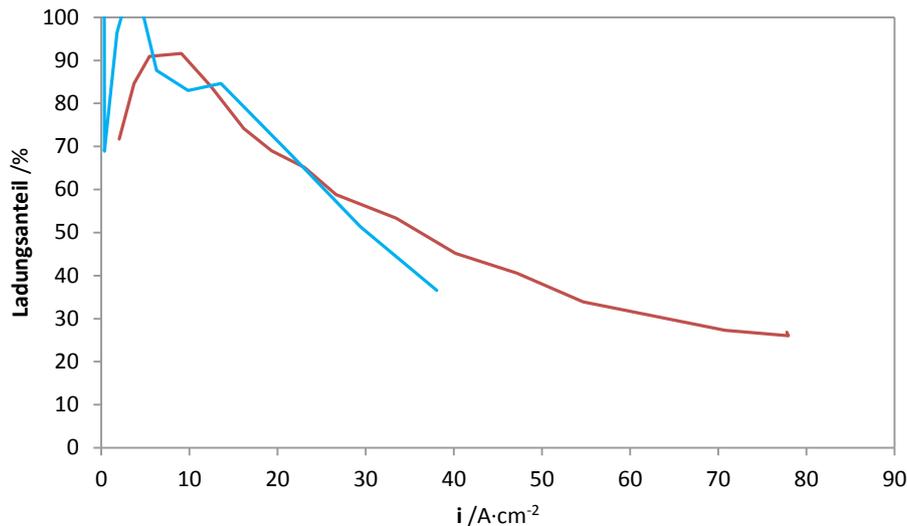


Abbildung 30: Ladungsanteil, das während des 5 sekundenlangen, potentiostatischen Nickel-ECM's in 250 g/l NaNO₃-Elektrolyt für die Sauerstoffentwicklung verbraucht wird; zwei unabhängige Messreihen. Die Sauerstoffladung wurde nach dem Faraday'schen Gesetz aus der Stoffmenge berechnet, die durch Fluoreszenzlöschung bestimmt wurde.

4.2.5 Quantitativer Nachweis von Nickel mit Dimethylglyoxim

Eine passende Nachweismethode für Auflösungsprodukte unter ECM-Bedingungen muss einige Randbedingungen erfüllen. Industriell wird ECM praktisch nur in wässrigen Elektrolyten durchgeführt, typischerweise in hochkonzentrierten NaNO₃- (250 g/l \cong 3 M) oder NaCl-Lösungen (125 g/l \cong 2 M).

Folgende Bedingungen sind zu beachten:

- der Nachweis soll in wässrigen Lösungen stattfinden;
- er soll bei dem gegebenen pH-Wert, eventuell bei einer denkbaren Änderung oder geringfügiger Anpassung des pH-Werts des Elektrolyten durchführbar sein;
- die Nachweisgrenze muss niedrig sein;
- die Methode muss starken oxidativen und reduktiven Bedingungen standhalten, sowie keine Querempfindlichkeit mit anderen Auflösungsprodukten aufweisen;
- die Methode darf den Auflösungsprozess nicht beeinflussen (keine katalytische oder inhibierende Wirkung);
- diese Bedingungen sind bei einer on-line Analyse unerlässlich, ein ex-situ Nachweis erlaubt einen breiteren Rahmen.

Alle genannten Kriterien werden von der Photometrie erfüllt. Diese Methode wurde bei vielen Arbeiten über ECM im Arbeitskreis genutzt und hat sich als Standard etabliert.

Zahlreiche Nachweismethoden für Nickel sind bekannt. Anorganische Ni(II)- oder Ni(III)-Verbindungen weisen oft eine grüne bis bläuliche, bzw. schwarze Färbung auf. So ist z.B.: das relevante Nickel(II)-nitrat tief grün. Seine Lösungen erscheinen in betrachtetem Konzentrationsbereich, begleitet von 250 g/l NaNO₃ allerdings farblos und absorbieren nicht stark genug für eine UV-Vis-Analyse. Das gleiche betrifft das grüne Nickel(II)-hydroxid und blaue Tetraamminnickel(II)-salze, die für einen quantitativen Nachweis denkbar wären [151, 152].

Die gängigste Nachweismethode für Nickel, beschrieben schon 1905 von L. Tschugajew, basiert auf der Reaktion des Metalls mit Dimethylglyoxim (Tschugajews Reagens, DMG), wobei rosa-/himbeerrotes Bis(dimethylglyoximato)nickel(II) entsteht [153]. Der Komplex ist allerdings in wässrigen Lösungen sehr schwer löslich und funktioniert eher als qualitativer Nachweis; zur Quantifizierung müsste es gravimetrisch [154] oder nach einer Festphasenextraktion kolorimetrisch bestimmt werden [155]; alternativ wird eine Extraktion mit Ether [156] oder Chloroform [96] und ggf. erst dann Kolorimetrie [157] vorgeschlagen. Photometrisch in wässriger Lösung lässt sich Nickel als planares Tetracyanonickolat(II) bei Anwesenheit von KCN nachweisen [158]. Diese Methode entfällt aber in gegebenem Fall, da das Anion bei 267 nm absorbiert- im völlig von NaNO₃ verdeckten UV-Bereich [3]. Eine weitere Möglichkeit bieten „Alizarin-Komplexane“-fluoriertes Alizarin-Fluor-Blau AFB oder sulfoniertes AFBS [159]. Einige Quellen beschreiben eine vollkommene Auflösung von Ni-DMG-Verbindung unter Oxidation zu quadrivalentem Nickel [160, 161] und somit die Möglichkeit der photometrischen Bestimmung auch kleiner (0,1 – 5000 ppm \cong 0,17 – 8500 μ M) Ni-Mengen [162, 163].

Die letzte Methode wurde zum Adaptieren ausgewählt. Wegen ihrer Komplexität wurde sie nicht online eingesetzt, sondern ex-situ bei am Auslass gesammelten Elektrolytproben. Sie läuft in folgenden Schritten ab:

1. Der Probe wird ein Überschuss an Oxidans zugegeben, z.B. Bromwasser [162] oder Ammoniumperoxodisulfatlösung [163] und das Gemisch wird für 5 Minuten stehen gelassen.
2. Das Gemisch wird auf einen pH-Wert oberhalb von 10 mit Ammoniak oder Ammoniumpuffer alkalisiert, da der Komplex im neutralen seine Farbe verliert; die Zugabe dient auch der Neutralisation des Oxidationsmittels.
3. Ethanolische DMG-Lösung wird zugegeben und die Absorption der Probe innerhalb bestimmter Zeit gemessen.

Mitchell und Mellon [162] haben gefunden, dass die Farbreaktion am schnellsten abläuft und die Farbe am längsten bestehen bleibt, wenn das Endgemisch insgesamt 55% Ethanol enthält. Optimalerweise soll dem Gemisch also vor dem letzten Schritt Alkohol zugegeben werden.

Zur Bestimmung der notwendigen zuzugebenden Reagenzienmengen mussten vorerst die Nickelmengen geschätzt werden, die bei typischen ECM-Pulsexperimenten entstehen. Die Annahmen waren folgend:

Elektrodenfläche A:	0,0015 cm ² (\cong 435 μ m Kapillarendurchmesser)
Pulszeit t_{Puls} :	5 s
Pumpenvorlauf:	2 s
Pumpennachlauf:	8 s
Elektrolytdurchflussgeschwindigkeit U:	0,63 ml·s ⁻¹
Stromdichte i	100 A·cm ⁻²

Die bei einem 5 s Puls fließende Ladung Q beträgt:

$$Q = i \cdot A \cdot t_{Puls} = 100 \frac{A}{cm^2} \cdot 0,0015 cm^2 \cdot 5s = 0,75 C \quad (80)$$

Nach dem Faraday'schen Gesetz, unter der Annahme, dass diese Ladung Q völlig in Nickelauflösung umgesetzt wird, kann daraus nach den Gleichungen (49) und (10) die Stoffmenge n entstehen, wobei als die Ladungszahl z 2 angenommen wird- als typisch für stabile Ni-Verbindungen und für größtmögliche entstehende Ni-Menge:

$$n = \frac{0,75 C}{96485 \frac{C}{mol} \cdot 2} = 3,9 \mu mol \quad (81)$$

Diese Stoffmenge löst sich im Elektrolytgesamtvolumen V:

$$V = (t_{Vortlauf} + t_{Puls} + t_{Nachlauf}) \cdot U = 15s \cdot 0,63 \frac{ml}{s} = 9,42 ml \quad (82)$$

was eine Konzentration c von

$$c = \frac{n}{V} = \frac{3,9 \mu mol}{9,42 ml} = 414 \mu M \quad (83)$$

ergibt.

Diese maximale theoretische Ni-Stoffmenge muss von DMG komplexiert werden; die Bindung erfolgt im DMG:Ni Verhältnis von 2:1.

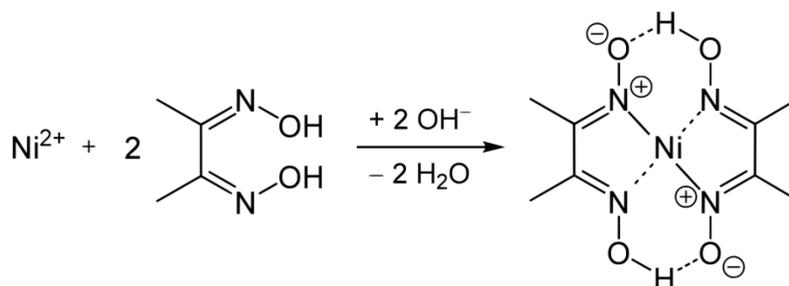


Abbildung 31: Komplexierung von Ni durch Dimethylglyoxim.

Als Oxidationsmittel wurde das Ammoniumperoxodisulfat und als Base Ammoniak ausgewählt. Unter Berücksichtigung der Löslichkeit von DMG in Ethanol, der verfügbaren Probenmengen, sowie aus zahlreichen Vorversuchen haben sich folgende Konzentrationen und Mengen der Reagenzien ergeben:

Tabelle 6: Konzentrationen der Reagenzien für den photometrischen Nachweis von Nickel als oxidiertes DMG-Komplex in 250 g/l Natriumnitratelektrolyten.

Reagenz	Konzentration
Ammoniumperoxodisulfat(APS)-Lösung	10% / 0,44 M in Wasser, maximal 5 Tage alt
NH ₃ -Lösung	25% in Wasser
Ethanol	100%
Dimethylglyoxim(DMG)-Lösung	3% / 2 mM in Ethanol

Table 7: Mengen der zuzugebenden Reagenzien für den photometrischen Nickelnachweis als oxidiertes DMG-Komplex in 250 g/l Natriumnitratelektrolyten; Aufgelistet in der Reihenfolge der Zugabe. Die molaren Verhältnisse beziehen sich auf eine Nickelkonzentration von 414 μM im unverdünnten Elektrolyten oder von 138 μM in mit Reagenzien verdünntem Analysengemisch.

Reagenz	V Zugabe /ml	c im Endgemisch / μM	Ratio Reagenz:Ni
Probe (Nickel)	2	138	
APS-Lösung	0,15	10955	79
NH_3 -Lösung	0,05	110834	803
Ethanol	3		
DMG-Lösung	0,8	270	2
Summe	6		

Die Nachweisprozedur wurde schließlich folgend festgelegt:

1. Vorlegen von 2 ml Ni-haltiger Elektrolytprobe in ein abschließbares (Glas-)Gefäß
2. Zugabe von 0,15 ml APS-Lösung und Abstellen für mindestens 5 Min.
3. Zugabe von 0,05 ml 25%-iger Ammoniaklösung
4. Verdünnen mit 3 ml 100%-igem Ethanol
5. Zugabe von 0,8 ml DMG-Lösung und, statt Schütteln, vorsichtiges, mehrfaches Schwänken zwecks Durchmischen und nach 1,5 Min Messen der Absorption bei 356 nm.

Zur Kalibrierung des Nachweises wurde eine Verdünnungsreihe von Nickel(II)-nitrat in 250 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Natriumnitratlösung angesetzt. Absorptionsspektren der Kalibrierlösungen gemessen gegen den Natriumnitratelektrolyten in einer 1 cm Küvette zeigt die Abbildung 32.

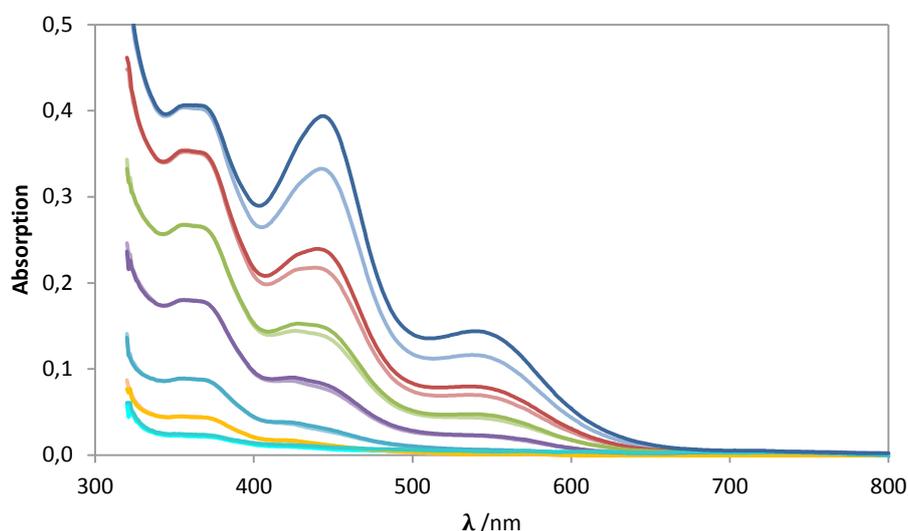


Abbildung 32: Vis-Spektren der Ni- Kalibrierlösungen, aufgenommen 1,5 (helle Farbe) und 4 Minuten (dunkle farben) nach der Zugabe des DMG-Reagens, gemessen in 1 cm-Küvetten; Kalibrierlösungen angesetzt mit $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ in und gemessen gegen die 250 g/l Natriumnitratlösung.

Die Spektren wurden jeweils zwei Mal aufgenommen: immer 1,5 und dann 4 Minuten nach der Zugabe von DMG. Die Absorptionen weisen eine Zeitabhängigkeit auf: ihre Werte steigen, besonders oberhalb von ca. 400 nm. Dies wurde schon von Mitchell und Czyrkliś [162, 163] bemerkt und als

unvollständige Farbreaktion interpretiert. Laut ihren Berichten, kann man in der Zeit ab sofort bis 30 Minuten (Mitchell) oder erst 1 bis 1,5 Stunden (Czyrkis) nach der DMG-Zugabe die Absorption bei 445 oder 543 nm messen, die dann auch dem Lambert-Beer'schem Gesetz folgt. Das war bei dieser Arbeit nicht der Fall: schon ca. 5 Minuten nach der DMG- Zugabe waren feine, bräunliche Flocken im Probengemisch sichtbar, entsprechend stieg im Spektrum die Hintergrundabsorption durch Lichtstreuung. Langzeitabsorptionsmessungen ergaben, dass in den ersten 5 Minuten nach dem Vermischen die Absorption des 356 nm-Peaks stabil bleibt (Abbildung 33). Die Darstellung der Absorptionswerte gegen die Nickelkonzentration zeigt bis ca. 110 μM eine hervorragende Linearität und somit Übereinstimmung mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Abbildung 34). Das gilt für beide Zeitabstände (1,5 und 4 min).

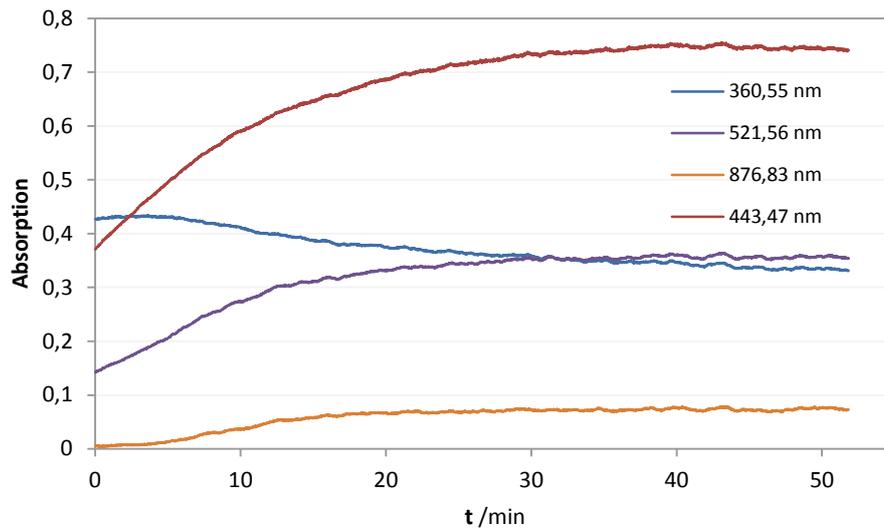


Abbildung 33: Langzeitmessung der Absorption des Ni(IV)-DMG-Komplexes in 250 g/l NaNO_3 -Lösung, bei den Wellenlängen der drei Peaks und des Hintergrunds (877 nm); Dicke der Küvette: 1 cm.

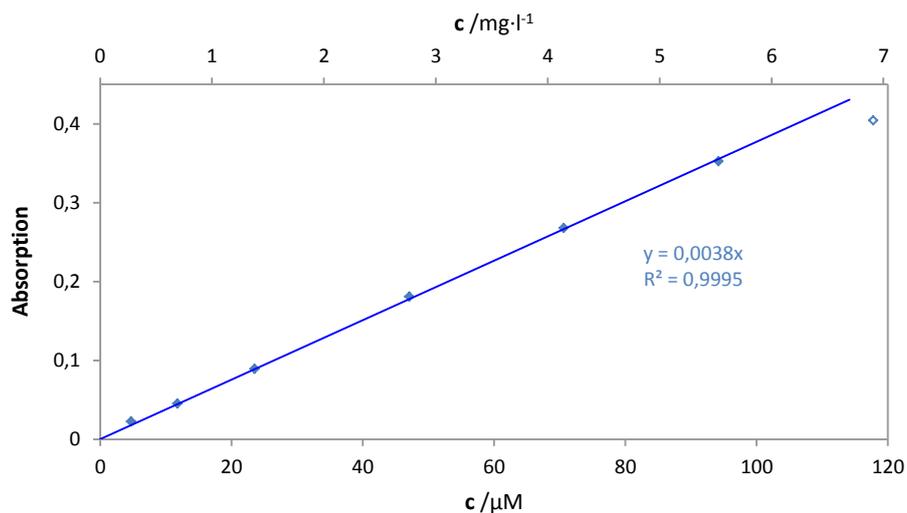


Abbildung 34: Kalibriergerade für die Bestimmung von Nickel im Natriumnitratelektrolyten als oxidierter DMG-Komplex, gemessen bei 356 nm in einer 1 cm Küvette. Die Ni-Konzentrationen beziehen sich auf Endvolumina der Probe-Reagenzien-Gemischen und sind drei Mal kleiner als im unverdünnten Elektrolyten.

Das Ergebnis der Nickelbestimmung, ausgedrückt als Ladungsausbeute, zeigt die Abbildung 35.

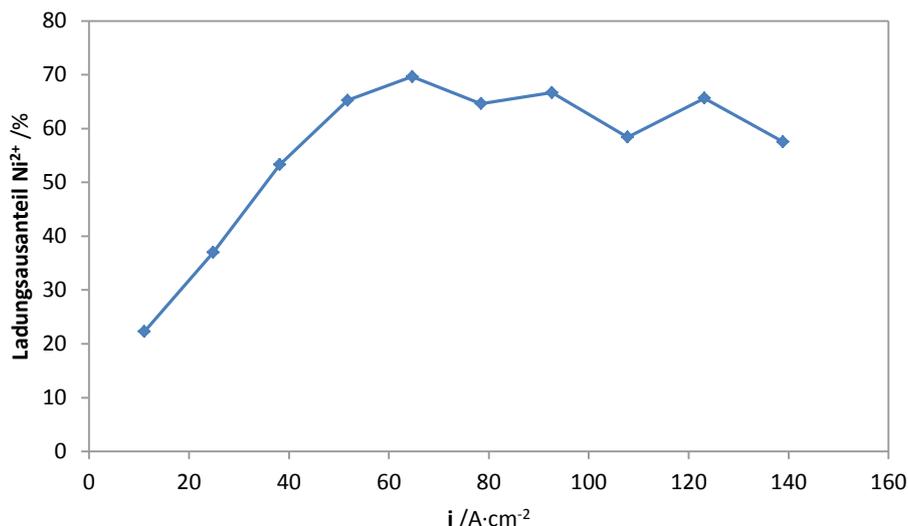
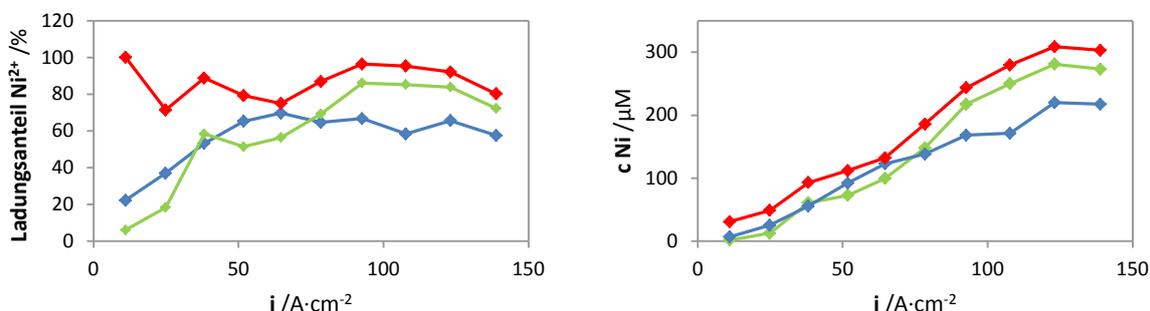


Abbildung 35: Ergebnis der Nickelbestimmung in gesammeltem Elektrolyten ausgedrückt als Ladungsausbeute: Quotient der Nickel- und der gesamt umgesetzten Ladung in Prozent. Die Nickelladung wurde anhand des Faraday'schen Gesetzes aus der Stoffmenge mit der Ladungszahl $z=2$ berechnet. 100% entsprechen also der Gesamtladung, die bei jeweiligem Puls umgesetzt wurde.

4.2.6 Nickel-AAS

Zur Verifizierung des UV-Vis-Nachweises wurden AAS-Messungen an denselben Elektrolytproben durchgeführt. Um den zu erwartenden Nickelgehalt in den linearen AAS-Messbereich zu bringen (0,14 – 2 mg/l) und die Salzkonzentration möglichst herabzusetzen (mögliches Verstopfen der Flammendüsen, eventuelles verstärktes Rauschen), wurden die Proben 11-fach (1:10) mit destilliertem Wasser verdünnt.

Die UV/Vis- und AAS-Messungen zeigen kaum Übereinstimmung, lediglich im Trend erst oberhalb $90 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, wo der Nickelanteil im Bezug auf die Gesamtladung konstant bleibt (Abbildungen 36 a). Die AAS-Analyse wurde wiederholt und ihre Ergebnisse konnten nicht reproduziert werden; der Trend war zwar erhalten, es gab aber eine Verschiebung von ca. $30 \mu\text{M}$ zwischen den beiden Messreihen (weniger Nickel beim zweiten Durchgang, Abbildungen 36 b). Beim Umrechnen in die Ladungsanteile verursacht das große Diskrepanzen, besonders im Bereich $< 60 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ also bei kleineren Pulsloadungen.



Abbildungen 36 a und b: Vergleich der Nickelbestimmung mit UV/Vis (blau) und AAS (rot und grün) in derselben Proben, als Ladungsanteil (a, links) und als absoluter Gehalt (b, rechts). Keine Übereinstimmung, selbst unter wiederholten AAS-Messungen.

Selbst, wenn der Versatz durch die mit der Zeit abnehmende/sich stabilisierende Emission der AAS-Hohlkathodenlampe verursacht wurde (die Aufwärmzeit war beachtet worden), gibt es keine Übereinstimmung zum mit der UV/Vis-Methode gefundenen Trend.

4.2.7 Lokales elektrochemisches Auflösen dünner Ni-Folie

Außer spektrometrischen Methoden gibt es andere Möglichkeiten die aufgelösten Metallmengen zu bestimmen, z.B. Gravimetrie oder die Bestimmung des abgetragenen Probenvolumens. Mit der letzteren Methode- mittels lokalen elektrochemischen Auflösens einer dünnen Nickelfolie mit der Mikrokapillarzelle- wurde eine weitere Validierung der aufgelösten Nickelmengen bzw. dessen Ladungszahlen unternommen. Die Ladungszahl z ist über das Faraday'sche Gesetz (49) zugänglich:

$$z = \frac{Q}{n \cdot F} \quad (84)$$

Die aufgelöste Stoffmenge n lässt sich aus dem in der Folie entstandenen Loch berechnen. Es wird angenommen, dass das Loch die Form eines Zylinders hat, mit der Fläche A und höhe h , wobei A die Kapillaröffnung und h die Stärke der Folie sind. Rataj [164] und Munninghoff [5] haben durch mikroskopische Messungen festgestellt, dass mit der Mikrokapillarzelle gebohrte Krater ungefähr dem geometrischen Körper eines Kegelstumpfes entsprechen. Die Annahme der zylindrischen Form ist aber für dünne Proben legitim, denn die Stärke der verwendeten Nickelfolie betrug 0,05 mm.

Die abgetragene Stoffmenge errechnet sich nach der Gleichung (72). Mit dem Lochvolumen V :

$$V = A \cdot h \quad (85)$$

und der Gl. (80) in die Gl. (84) eingesetzt ergibt sich:

$$z = \frac{i \cdot t \cdot A \cdot M}{\rho \cdot A \cdot h \cdot F} = \frac{q}{\rho \cdot h \cdot F} \quad (86)$$

Die zum Durchbohren benötigte Ladung wird aus Stromtransienten bestimmt (Abbildung 37), wobei der Sauerstoffanteil abgezogen wird (Quantitativer Nachweis von Sauerstoff, S.52).

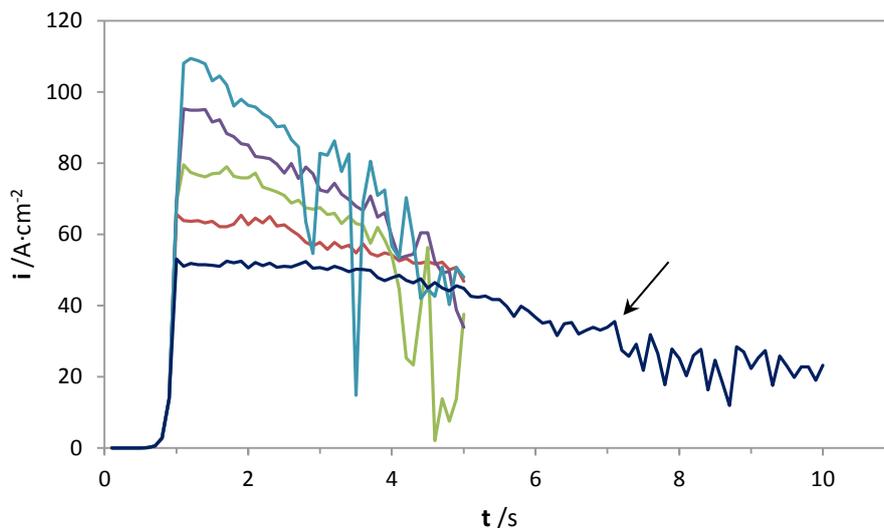


Abbildung 37: Stromtransienten von potentiostatischen Pulsen mit der Mikrokapillarzelle im Nitratelektrolyten an einer 0,05 mm dicken Ni-Folie. Beim Einsetzen der verstärkten Oszillationen wird die Folie durchbohrt (mit dem Pfeil markiert).

Die Auswertung ist besonders für stärkere Pulse zuverlässig und bestätigt, dass Nickel als zweiwertiges Kation aufgelöst wird (Tabelle 8).

Tabelle 8: Auswertung der Ladungszahlen z für die Durchbohrpulse mit der Mikrokapillarzelle an Nickel im Nitratschmelzelektrolyten.

U /V	i /A·s ⁻²	t _{Durchdrang} /s	O ₂ -Anteil	q _{Durchdrang} /C·cm ⁻²	Ladungszahl z
40	51,8	7,1	0,37	314	2,7
50	63,7	5,0	0,31	266	2,5
60	76,5	4,0	0,26	242	2,4
70	95,0	4,0	0,27	274	2,7
80	108,5	2,6	0,25	186	1,9

4.2.8 Zusammengefasste Ladungsausbeute und Modellvorstellung

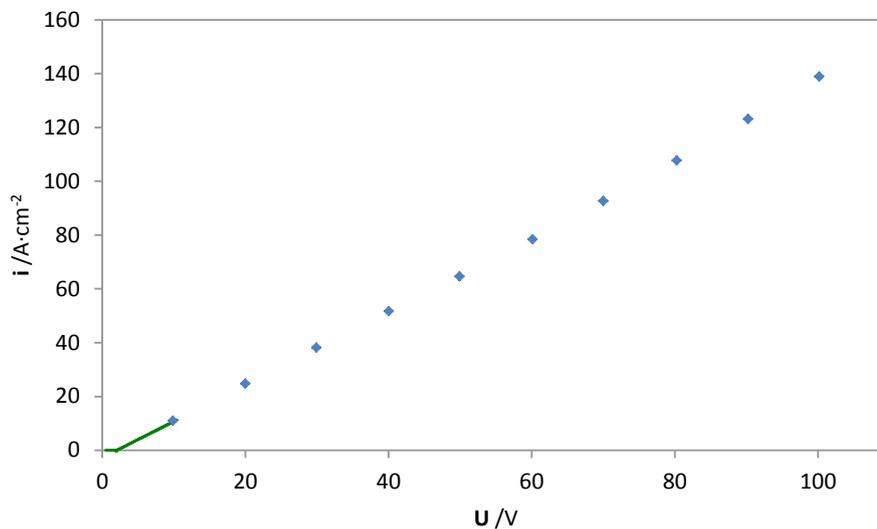


Abbildung 38: Messungen an Nickel im 250 g/l Natriumnitrat: CV mit 100 mV·s⁻¹ (wie in der Abbildung 29, grüne Linie) und Stromdichten der potentiostatischen Pulse aus der Bestimmung der Auflösungsprodukte (blaue Punkte). Die resultierende Steigung ergibt die Leitfähigkeit des Elektrolyten zwischen der WE und GE (siehe die Gl. (37) und den Text auf S. 33).

Die summierten Ladungsanteile der Sauerstoffentwicklung und der Nickelauflösung ergeben die gesamte Ladungsausbeute. Sie ist in der Abbildung 39 dargestellt.

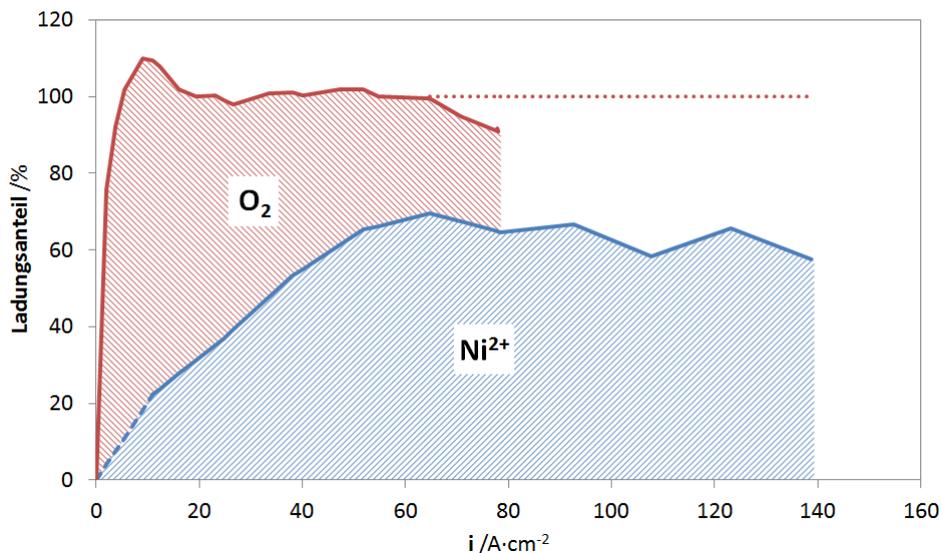


Abbildung 39: Ladungsausbeute der Nickel-ECM bei 5 sekundenlangen potentiostatischen Pulsen in 250 g/l NaNO_3 . Der Ladungsanteil der Nickelauflösung stammt aus der UV/Vis-Bestimmung und der Sauerstoffentwicklung aus der Fluoreszenzlösung.

Die Summe der beiden Reaktionen ergibt weitgehend 100%. Die geringeren Abweichungen sind durch gesunkene Messgenauigkeiten erklärbar: bei niedrigen Stromdichten durch die kleinen Stoffmengen und bei $80 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ im Fall von Sauerstoff durch das Verwischen des Quenchesignals bei großer Stoffmenge. Eine geringfügige Verschiebung des Ladungsverhältnisses zur Entstehung höheren Ni-Valenzen auf Kosten von Sauerstoffentwicklung ist nicht auszuschließen, dies wäre auch durch die Wasserverarmung begünstigt.

Das Ergebnis bestätigt, dass Nickel im Prozess als zweiwertiges Kation in die Lösung geht. Zum gleichen Schluss kamen Mount, Eley und Clifton [165]. Datta und Landolt fanden ebenfalls, dass die Ladungsausbeute der Ni-Auflösung mit der steigenden Stromdichte wächst [80, 166, 167], genauso Hoare und Wiese allerdings im Natriumchloratelektrolyten [168, 169].

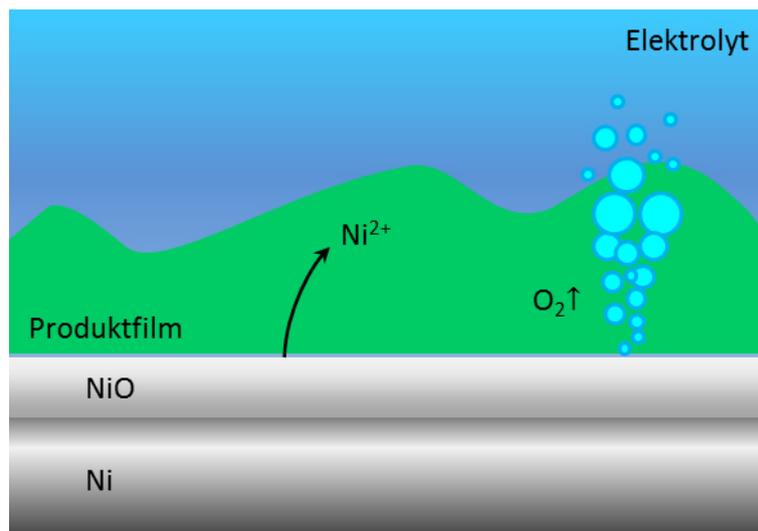


Abbildung 40: Modelvorstellung für die Auflösung von Nickel während ECMs im Natriumnitratelektrolyten.

Der anfänglich wachsende, passive Film (metallseitig NiO , elektrolytseitig geringe Mengen von Ni_2O_3 über Ni_3O_4 bis NiO_2 [170-174]) überläuft seine maximale Dicke [175] und wird durch die Ansäuerung während der Sauerstoffentwicklung aufgelöst. Er verwandelt sich in eine dünne, leitfähige Schicht von

ca. 0,9 bis 2,6 nm [81, 176, 177]. Darauf bildet sich ein zusätzlicher, viskoser Film aus übersättigten Nitraten mit einer Dicke um 1 µm. Diese übersättigte Schicht wirkt wie ein Polierfilm. Das restliche Wasser ist an die Kationen gebunden (z.B. Hexaquo-Komplexe). Dementsprechend sinkt die Aktivität des freien Wassers und somit wird die Sauerstoffentwicklung reduziert. Dieser Auflösungsmodell ist analog zu den früher in der Arbeitsgruppe Entwickelten für Fe [3, 11, 17, 19, 20].

4.3 Inconel 718

Inconel ist Markenname einer Reihe nickelbasierter Superlegierungen. Superlegierungen sind metallische Werkstoffe komplexer Zusammensetzung, die sich durch exzellente mechanische Festigkeit bei thermischer Beständigkeit und Korrosionsresistenz auszeichnen. Sie können bei 0,8 und gelegentlich bis zu 0,9 ihrer Schmelztemperatur eingesetzt werden [178]. Diese Eigenschaften machen sie unter metallischen Materialien unübertroffen.

Aus allen kommerziellen Superlegierungen ist Inconel 718 die meistproduzierte; sie macht 45% der geschmiedeten und 25% der gegossenen Nickellegierungen aus [179]. Sie findet breite Verwendung in [180]:

- Gasturbinen in der Luftfahrt (Schaufeln, Scheiben, Brennkammern, Wellen, Schubumkehrer, Bolzen), Aufnahmebänder in Flugschreibern [181])
- Wasserdampfturbinen in der Energiegewinnung (ähnlich wie bei Gasturbinen, zusätzlich Dampfkesseln)
- Kolbenmotoren (Auslassventile, Turbolader, Auspuffe)
- Metallbearbeitung (Werkzeuge, Gussformen) und Wärmebehandlung
- Medizin (Prothesen, Zahnmedizin)
- Kernreaktoren
- Reaktoren und Leitungen in der chemischen und petrochemischen Industrie (Kohlevergasung und Verflüssigung, Verarbeitung von korrosiven Gasen)
- Raumfahrt (Brennkammern, Düsen, Bolzen, Stützen, Ummantelung- Inconel X [182, 183])
- Maritimen Anwendungen
- Schutzschaltern in Hochleistungsbatteriepacks für Automobilektromotoren [184]

Was aus Superlegierungen einen vorteilhaften Werkstoff ausmacht, ist ein Nachteil in Anbetracht seiner Bearbeitung: das harte Inconel ist ein der am schwersten zu bearbeitenden Materialien. Konventionelle mechanische Fertigungsverfahren wie Schneiden, Fräsen oder Schleifen zeichnen sich durch einen hohen Werkzeugverschleiß, Änderung der Oberflächeneigenschaften und Reaktionen zwischen den Werksstücken und Werkzeugen aus [180]. Die Problematik wird zusätzlich durch zunehmende Beachtung von Umwelt- und Gesundheitsaspekten verstärkt, hauptsächlich angesichts der Kühl- und Schmierstoffe. Mit ihrer Beschaffung, notwendiger Mengen und Entsorgung generieren sie Ausgaben, die das Vierfache von sich sowieso schnell abnutzenden Werkzeugkosten erreichen können [185]. Aus diesen Gründen wird es an optimalen Bearbeitungsparametern von Inconel geforscht, allerdings hauptsächlich im Rahmen der mechanischen Bearbeitung, wobei es offensichtlich erscheint, dass sich Inconel als ein idealer Kandidat für die Bearbeitung mittels ECM anbietet. Obwohl das Thema schon 1999 aufgegriffen wurde [165], sind elektrochemische Publikationen über das elektrochemische Formgebung von Inconel 718 eher selten [186]. Eine Übersicht maschinenbaulich orientierter Literatur befindet sich in [187]. Kürzlich wurde über eine weitere innovative Fertigungsverfahren mittels 3D-Druck (3D-Sintern, metal additive machining) berichtet

[188, 189]. Zu bemerken ist, dass dieses Verfahren ggf. ein abschließendes elektrochemisches Entgraten bzw. Polieren verlangen kann.

Werkstoffnummer: 2.4668
 Kurzname: NiCr19NbMo
 Dichte: 8,22 g·cm⁻³

Die typische chemische Zusammensetzung von Inconel 718, sowie das Ergebnis einer OES-Elementaranalyse der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Probe sind in der Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9: chemische Zusammensetzung des Inconels 718 [190] (obere Zeile) und das Ergebnis einer OES-Analyse nach M. Zeis von RWTH Aachen [187], in Gewichts-%.

Zusammensetzung	Ni	Cr	Fe	Nb	Mo	Ti	Al	Co	Mn	Si	Cu	C	S	P	B
		50,0 – 55,0	17,0 – 21,0	Rest	4,7 – 5,5	2,8 – 3,3	0,6 – 1,2	0,65 – 1,15	≤ 1,0	0,35	0,35	≤ 0,3	0,02 - 0,08	0,015	0,015
AES-Analyse	52,7	18,36	18,57	5,16	3,015	0,97	0,578	0,18	0,101	0,05	0,026	0,026	3E-04	2E-04	0,005
	Zr	V	Ta	W	Sn	Pb									
	0,016	0,111	0,005	0,074	0,001	5E-04									

4.3.1 Elektrochemisches Verhalten

Die Literatur zum elektrochemischen Verhalten und Korrosion der Inconel-Legierungen ist reichlich, allerdings sind Quellen spezifisch zur Legierung 718 knapp. Am intensivsten wird das potentialabhängige Verhalten von Inconel 718 in [191] untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Inconel 718 im Acetatpuffer (Abbildung 41) und im Natriumnitratelektrolyten (Abbildung 43) bei Potentialen von -1,5 bis 1,5 V elektrochemisch charakterisiert. Das verwendete Probestück war ein Stab mit den Dimensionen 50 x 10 x 4 mm und wurde freundlicherweise von Herrn M. Zeis von RWTH Aachen zur Verfügung gestellt. Vor elektrochemischen Untersuchungen wurde es in der Perchlorsäure-Essigsäure-Lösung mit etwa 0,5 A·cm⁻² für ca. 30 s elektropoliert. Die Mischpotentiale betragen -0,4 V im Acetatpuffer und -0,5 V in der Natriumnitratlösung.

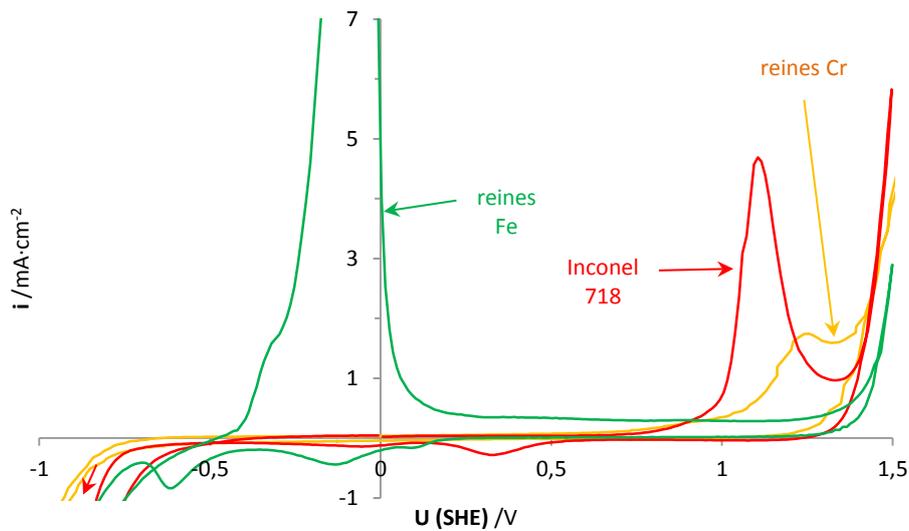


Abbildung 41: Cyclovoltammogramme von Inconel 718 im Natriumacetatpuffer pH 6 mit 100 mV/s (rot), von reinem Fe (grün) und reinem Cr (gelb) bei gleichen Bedingungen.

Eine Strom-Spannungs-Kurve von Inconel 718 im Natriumacetatpuffer mit pH 6 zeigt die Abbildung 41. Dargestellt ist ein dritter Durchlauf, wobei die Messungen ab dem zweiten Zyklus immer sehr gut reproduzierbar waren. Im Bereich von -0,4 bis ca. 0,7 V zeichnet sich die Probe durch eine gute Passivität aus- beim anodischen Polarisieren fließt ein Plateaustrom von ca. $40 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, wobei die Ladung von $4 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ in Mischoxidwachstum umgesetzt wird. Die Hauptbestandteile der Legierung, Ni, Cr und Fe, zusammen mit Nb, Mo und Ti, sind in der Lage stabile anodische Oxide zu bilden. Der Plateaustrom wird gemäß der Zusammensetzung primär durch Ni, sekundär durch Cr und Nb bestimmt. Diese oxidbildenden Elemente sind für die Passivierung der Oberfläche verantwortlich, ähnlich wie im Fall von Edelstählen, die bei niedrigeren Potentialen von Eisenoxiden und bei höheren von Chromoxiden geschützt werden. Ab 0,7 V steigt die Stromdichte an und gipfelt bei 1,1 V in einem Peak mit $4,7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Mit $7,6 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ Ladung handelt es sich um eine Auflösungsreaktion von Chromaten nach Gl. (32). Das ergibt sich aus dem Vergleich mit Messungen an reinem Chrom (ebenfalls Abbildung 41) [4]. Die Auflösungskinetik eines Stoffes wird durch die Anwesenheit und die Art des Oxidfilmes bzw. der Sperrschicht bestimmt[192], die in diesem Fall stark Ni-, Cr- und Nb-haltig ist. Niedrigere Cr-Gehalte nach dem Polarisieren der Oberflächen sind auch in EDX-Messungen von Amin [191] und Wang [186] zu finden. Einfluss des Cr-Inhalts in Edelstählen auf ihre ECM-Auflösungseigenschaften wurde von Mount *et al* beschrieben [192].

Oberhalb von 1,3V erfolgt die Sauerstoffentwicklung.

Im Rücklauf gibt es zwei kathodische Peaks: bei 0,3 und -0,06 V, mit Ladungen von $-0,7 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $-0,64 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. Sie sind nur präsent, wenn das anodische Potential mindestens 1,1 V, also die Chromatauflösung, erreicht. Ihre Größe hängt nur wenig von weiterem Erhöhen des anodischen Umkehrpotentials ab, sie wird bereits beim Erreichen von ca. 1,4 V maximal. Die Peaks sind somit der Reduktion der sich in der unmittelbaren Elektrodennähe befindlichen Auflösungsprodukte. Sie können auch Anteile der Reduktion des adsorbierten Sauerstoffs beinhalten. Die Breite der Peaks spricht dafür, dass die Oberflächenstruktur der Elektrode am Prozess beteiligt ist.

Während weiterer kathodischer Polarisierung offenbart sich ein großer Reduktionspeak bei -1 V (Abbildung 42). Er ist von der Wasserstoffentwicklung überlagert und nach dem Sweepumkehr auch im anodischen Hinlauf sichtbar- dann allerdings anodisch versetzt. Der Peak scheint mit folgenden Durchläufen (mit konstanten Umkehrpotentialen -1,3 und 0,7 V) immer kleiner zu werden, wobei der

Anteil im anodischen Hinlauf schneller schwindet. Er scheint auch von der Weite der anodischen Polarisierung abzuhängen: je höher das anodische Potential, desto kleiner der Peak. Er besitzt somit die gleichen Eigenschaften wie der Reduktionspeak am Nickel im Acetatpuffer (Abbildung 24), bis auf das Potential: er liegt bei $-0,65\text{ V}$ HESS und ist somit um $0,15\text{ V}$ in die kathodische Richtung gegenüber dem Peak an reinem Ni verschoben. Es handelt sich ebenfalls um die Reaktion des Wasserstoffs zu Hydrid mit kleinem Anteil Nickeloxidreduktion, die wegen des Legierens und des Vorhandenseins anderer Oxide erschwert sind.

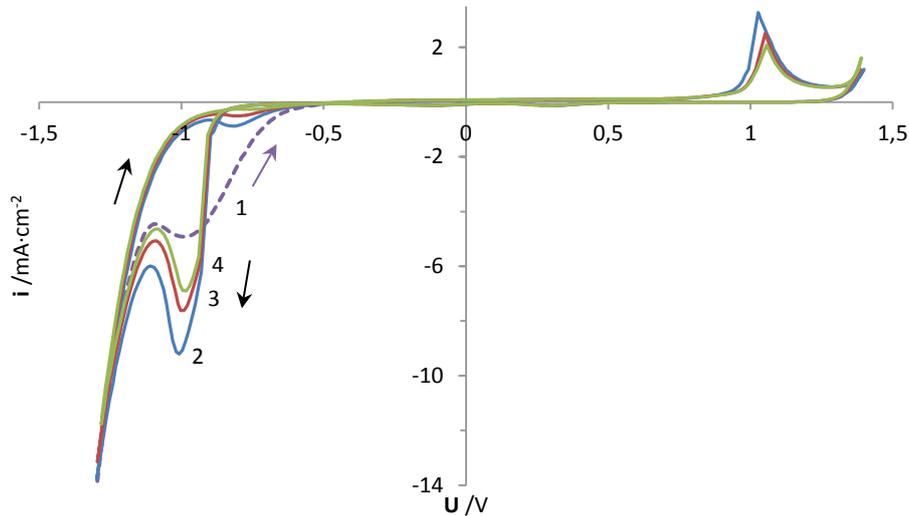


Abbildung 42: Serie von vier nacheinander folgenden Cyclovoltammogrammen von Inconel 718 im Natriumacetatpuffer pH 6 mit 100 mV/s zwischen $-1,3$ und $1,4\text{ V}$.

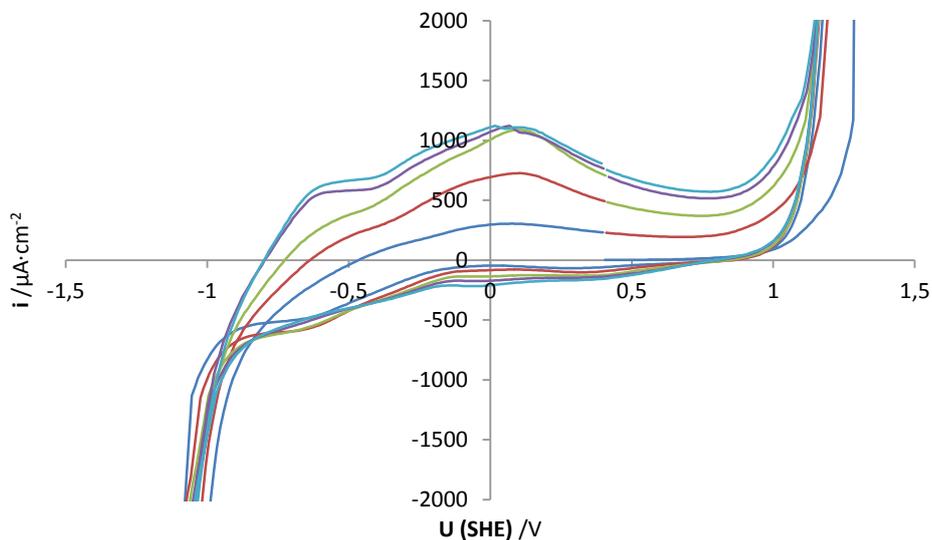


Abbildung 43: Fünf direkt nacheinander folgende Cyclovoltammogramme von Inconel 718 im 250 g/l NaNO_3 -Elektrolyten, aufgenommen mit $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ zwischen $-1,3$ und $1,4\text{ V}$, wobei Stromdichten von -23 und $47\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht werden.

Das elektrochemische Verhalten von Inconel 718 im 250 g/l NaNO_3 -Elektrolyten ist ähnlich (Abbildung 43). Beim Scannen im Intervall zwischen $-1,3$ und $1,4\text{ V}$ stabilisieren sich die Stromdichten ab dem fünften Durchlauf. Bei $-0,6\text{ V}$ gibt es einen Peak der Wasserstoffoxidation und bei $0,1\text{ V}$ mit $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ den Peak des Schichtwachstums. Der Oxidbildungsstrom klingt zu einem quasi-Plateau mit etwa $570\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ bei $0,75\text{ V}$ ab. Das Oxidwachstum umfasst eine Ladung von ca. $10\text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. Der Peak der Chromauflösung ist nicht mehr zu sehen, obwohl die Reaktion eigentlich

stärker pH-abhängig als die Sauerstoffentwicklung sein sollte (Gl. (32) bzw. (35)). Das System geht in eine gleichzeitige Cr-Auflösung und Sauerstoffabscheidung über. Im Rücklauf gibt es unterhalb von 0,8 V einen durchgehenden kathodischen Strom der Sauerstoff- und Auflösungsproduktereduktion mit einem bei -0,65 V überlagertem Peak, der direkt in die H₂-Entwicklung übergeht. Die Oxidreduktion ist beim gegebenenem pH (8,6) nicht sichtbar.

Die Abbildung 44 zeigt eine Messung in der Natriumnitratlösung erweitert bis 10 V und mit dem Elektrolytdurchfluss- im Anfangsbereich des ECMs. Ab 4,6 A·cm⁻² ist ein Oszillieren der Messkurve sichtbar, verursacht durch eine deutliche Gasentwicklung.

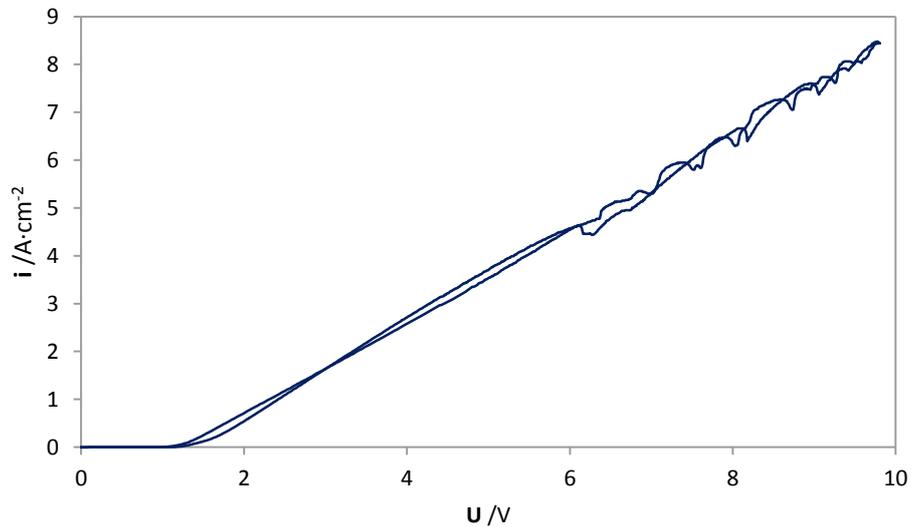


Abbildung 44: CV von Inconel 718 in 250 g/l NaNO₃-Lösung mit 100 mV/s Vorschub, Umkehrpotential bei 10V, gemessen mit der Mikrokapillarzelle mit Elektrolytdurchfluss.

4.3.2 Produktanalyse

Wegen der komplexen chemischen Zusammensetzung des Inconels 718 und den zu erwartenden Querempfindlichkeiten zwischen den Metallen (Abbildung 45) wurde kein Versuch der photometrischen Analyse der Auflösungsprodukte unternommen, wie es sonst in der Arbeitsgruppe Praxis war.

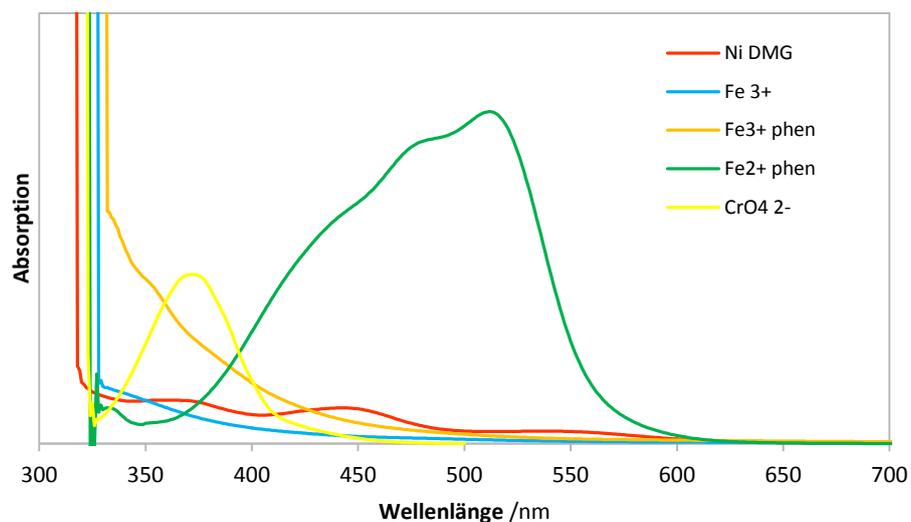


Abbildung 45: Absorptionen der Hauptbestandteile des Inconels 718 in der wässrigen 250 g·l⁻¹ NaNO₃-Lösung, z.T. auch mit Komplexbildnern.

Um alle Auflösungsprodukte zu erfassen, wurde eine Analyse mithilfe der Massenspektrometrie und optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS/OES) durchgeführt. Untersucht wurde eine während des ECMs gesammelte Elektrolytprobe: bei einem 15 s langen, potentiostatischen Puls von 48V mit der resultierenden Stromdichte $42,5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ und 1,1 C umgesetzter Ladung wurden 19,87 ml Lösung gesammelt (2 s Vorlauf, 15 s Puls, 15 s Nachlauf). Die Pulsdauer wurde verlängert, um die erforderliche Elektrolytmindestmenge ohne signifikante Konzentrationsverluste aufzubringen.

Neben den bereits in der OES-Elementaranalyse von RWTH gefundenen und mit den Vorgaben übereinstimmenden Legierungsbestandteilen, allerdings in reduzierten Mengen:

12,9% Ni; 5,3% Cr; 5,0% Fe; 0,6% Mo; sowie jeweils 0,4% Nb, Ti und V;

wurden auch andere Elemente z.T. sogar in höheren Mengen gefunden:

19,8% Si; 17,3% Ag; 7,6% Mg; 6,9% Al; 6% P; 5,8% S; 4,7% K; 4,6% Ca; 0,3% Zn und 0,3% Li

(alle Angaben stoffmengenbezogen). Die Kombination der Elemente suggeriert eine eventuelle Miterosion der Silikondichtung der verwendeten Mikrokapillarzelle oder einen systematischen Fehler. Ein ähnliches Ergebnis, mit dem gleichen Satz an Elementen, wurde bei der analogen Analyse des NdFeB-Materials ermittelt (S. 90).

Insgesamt wurden mit der ICP/OES-MS-Methode 65 Elemente nachgewiesen. Das Auffinden der Spurenelemente kann sowohl mit der technischen Qualität des Materials, als auch mit der Genauigkeit und der Prinzip der verwendeten Methoden erklärt werden. Zum Auflösen des nach einiger Standzeit (ein paar Tage) ausgefallenen Niederschlags wurde die Probe mit konzentriertem HNO_3 angesäuert, die Verdünnung konnte zu größeren Streuungen der Ergebnisse führen. Zusätzlich, wegen der starken spektralen Störungen und polyatomaren Interferenzen durch die Probenmatrix, konnten die niedrigeren Bestimmungsgrenzen nicht erreicht werden. Mehrbefunde und Vortäuschungen sind also nicht ausgeschlossen.

Eine zweite ICP/OES-MS-Analyse, diesmal von chemisch aufgelöstem Werkstück, wurde veranlasst. Inconel 718 hat sich als passiv gegenüber 65%-ige Salpetersäure bei der Raumtemperatur erwiesen - nach einem oberflächlichen Auflösen stoppte der Prozess. Die Auflösung erfolgte im Königswasser: 1,36 g Inconel 718 wurden im Gemisch von 2,4 ml 65% HNO_3 und 8,5 ml 35% HCl aufgelöst. Die Bestimmung wurde nach dem Verdünnen der Lösung mit 2% HNO_3 durchgeführt.

Das Resultat der Untersuchung der im Königswasser aufgelösten Probe ist eindeutig und stimmt mit dem Ergebnis der OES-Elementaranalyse auf 1,3% genau überein. Keine Nebenelemente, wie im Fall der ICP/OES-MS-Messung, wurden festgestellt. Wenn man bei der Auswertung der ECM-Auflösungsprodukte diese Nebenelemente weglässt und nur die in der Legierung vorkommenden Elemente berücksichtigt (Al, Cr, Fe, Mo, Nb, Ni und Ti), ergeben sich annähernd die gleichen Proportionen, wie bei den übrigen zwei Analysen. Die einzige Abweichung gibt es bei dem Gehalt von Aluminium - mit knapp 22% ist es eine 18-fache Übersteigerung. Die erhöhte Menge an Al wird in „Probleme der Spurenanalyse“ auf der S. 91 diskutiert. Rechnet man bei der Analyse des ECM-Elektrolyten zusätzlich Al heraus, ergeben sich für die übrigen Elemente dieselben Stoffmengenanteile, wie bei anderen Analysen. Die Ergebnisse aller drei Untersuchungen: OES von RWTH Aachen, ICP/OES-MS des ECM-Elektrolyten und ICP/OES-MS des im Königswasser aufgelösten Werkstücks sind in der Abbildung 46 nebeneinander gezeigt.

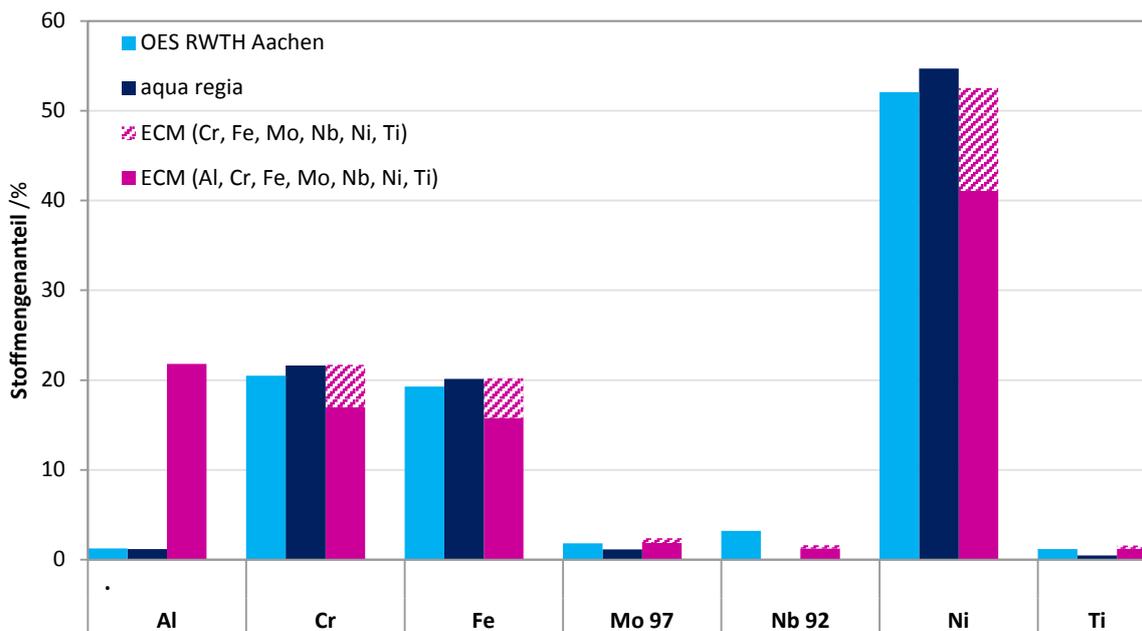


Abbildung 46: Analysen der Inconel 718 Probe, Ergebnisse dargestellt als prozentuale Stoffmengenanteile. Hellblau: OES-Elementaranalyse durchgeführt von RWTH Aachen [187], dunkelblau: ICP-MS/OES-Elementaranalyse der in Königswasser stromlos aufgelösten Probe, lila: ICP-MS/OES-Analyse der anodisch aufgelösten Probe (ECM- 43 A·cm⁻², 15 s.) wobei nur ausgewählte gefundene Elemente berücksichtigt wurden (Al, Cr, Fe, Mo, Nb, Ni, Ti), lila gestrichen: Beitrag, der sich beim Herausrechnen von Al ergibt (nur Cr, Fe, Mo, Nb, Ni, Ti berücksichtigt). Genaue Erläuterung im Text.

4.3.3 Querempfindlichkeit des Sauerstoffnachweises

Der entstehende Sauerstoff wurde mit der Fluoreszenzlöschungsmethode in der Natriumnitratlösung mit 5 s langen potentiostatischen Pulsen im resultierenden Stromdichteintervall von 6 bis 62 A·cm⁻² quantifiziert. Allerdings wurde eine Querempfindlichkeit des Sauerstoffnachweises gegenüber der Auflösungsprodukten festgestellt: Die Intensität der Lichtstreuung der blauen LED bei 446 nm stieg bei allen Pulsen parallel zur Abnahme der Fluoreszenz des Ru-Phen-Komplexes bei 598 nm. Die Korrelation ist eindeutig; die Signale sind gegeneinander nicht versetzt. Zwei Erklärungen sind denkbar: entweder verliert der Ru-phen-Komplex seine Eigenschaften im Kontakt mit den Auflösungsprodukten von Inconel 718, vielleicht wird er zersetzt, oder es entstehen unlösliche Produkte. Bei Untersuchungen der reinen Metalle Fe, Ni, Cr, Mn, Mo, Al, Co und V [4, 5, 22, 52] war jedoch keine Änderung des Streusignals bei 446 nm messbar. Rataj [52] hatte entdeckt, dass das beim ECM von Cu neben der Abschwächung des Ru-phen-Fluoreszenzsignals eine erhöhte Lichtstreuung durch das Ausfallen von Cu(OH)₂ im neutralen Milieu entsteht. Bei einer Zugabe von 300 μM Cu²⁺-Ionen schwächte sich das Fluoreszenzsignal um 4,5% ab und die Streuung stieg ca. 2,5-fach an. In dieser Arbeit ist die mittlere Cu²⁺-Konzentration laut der Elektrolytanalyse mehr als 3 Dekaden kleiner, entsprechend müssten die Signaländerungen also unauffällig sein. Es müssen dann andere Legierungsbestandteile für die Interaktion mitverantwortlich sein. Wang *et al* beschreiben eine Ausfällung schwarzer Auflösungsprodukte an der Probenoberfläche, die sie als Nb-Oxide interpretieren [186]. Nb macht über 5% der untersuchten Inconelprobe aus (Tabelle 9) und könnte die Streuung verursachen. Da diese Querempfindlichkeit mit der Abnahme des Fluoreszenzsignals direkt korreliert und sie potentiell auch bei Abwesenheit von Sauerstoff bewirken könnte, sind die Ergebnisse der O₂-Bestimmung als Obergrenze zu betrachten.

Die Auswertung der relativen Fluoreszenz- und Streusignale der O₂-Bestimmung (Abbildung 47) zeigt, dass die Streuung langsamer steigt als das Quenchesignal. Das besagt, dass Sauerstoff auf jeden Fall anwesend ist; weiterhin stimmt das mit dem gefundenen Anteil von O₂-Ladung in der Gesamtladung überein und bedeutet, dass der Quantifizierungsfehler mit steigenden Stromdichten kleiner wird. Ein zusätzlicher Beweis für die Anwesenheit von Sauerstoff sind die Untersuchungen

von Wang et al, die beim ECM von Inconel 718 im Natriumnitrat eine Nebenreaktion festgestellt haben [186].

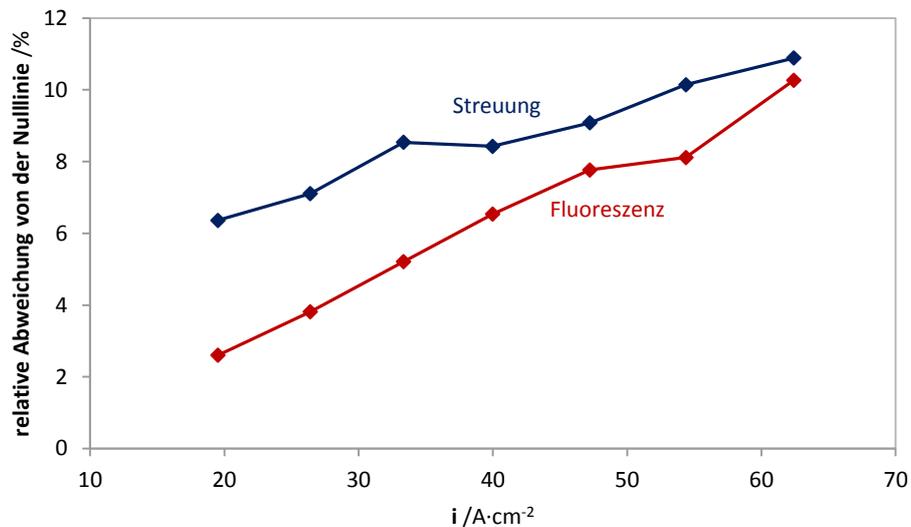


Abbildung 47: Relative Abweichungen von den Bezugslinien der Streu- und Fluoreszenzsignale bei der O_2 -Quantifizierung am Inconel 718. Zu beachten ist, dass die Bezüge entsprechend bei 3700 und 26000 Counts liegen. Ausgewertet wurden jeweils die Maxima, nicht die Integrale.

4.3.4 Ladungsausbeute und Modellvorstellung

Die Ladungsausbeute des ECM-Prozesses wurde anhand der ICP/OES-MS-Analyse des Elektrolyten ermittelt. Die gefundenen Konzentrationen wurden in Stoffmengen und schließlich in Ladungen nach der Gleichung (49) umgerechnet. Als Ladungszahlen z wurden die typischen Ladungszahlen der in wässrigen Lösungen stabilen Ionen verwendet (zu entnehmen der Abbildung 48). Die Quotienten aus den Ladungen und der gesamten geflossenen Pulsladung ergeben die Ladungsausbeute. Die komplette Ladungsausbeute mit Berücksichtigung der Sauerstoffentwicklungsreaktion ist in der Abbildung 48 zusammengefasst:

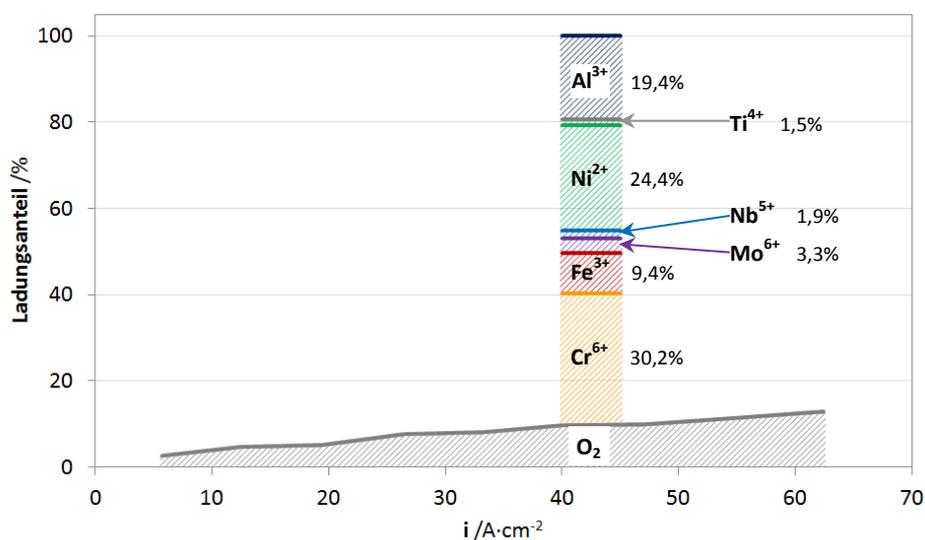


Abbildung 48: Ladungsausbeute des ECMs von Inconel 718 in 250 g/l NaNO_3 . Der Ladungsanteil der Sauerstoffentwicklung stammt aus der Fluoreszenzlöschung bei 5 s langen potentiostatischen Pulsen, die Anteile der Metalle aus der ICP-MS/OES-Analyse des Elektrolyten, gesammelt nach einem 15 s Puls bei $43 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, wobei ein Teil der Elemente weggelassen wurde. Das Diagramm ist wegen der Bestimmungsunsicherheit von Al fraglich (für Details siehe Text und die Abbildung 44).

Die Sauerstoffentwicklung findet bereits bei den geringsten Stromdichten statt- bei $6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ verbraucht sie bis 3% der Ladung. Mit der steigenden Stromdichte wächst der vom Sauerstoff konsumierte Ladungsanteil linear auf maximal 13% bei $62 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ an. Zusammen mit dem Maximalwert des Sauerstoffanteils summieren sich die Ladungsanteile der Legierungskomponenten bei $42 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf rund 100%. In dieser Auswertung ist Al mitberücksichtigt, das 19% ausmacht (siehe „Probleme der Spurenanalyse“ S. 91). Spuren aller anderen Elemente, ohne die aus der Dichtung stammenden Stoffe, machen 1,2 % aus. Sie würden also nicht die dem Al zugeschriebene Ladung kompensieren.

Mit der Massenverlustmethode hat Wang *et al* ebenfalls gefunden, dass Inconel 718 sich bei niedrigeren Stromdichten zwar effektiv, aber von von Nebenreaktionen begleitet auflöst: mit ca. 85% Ladungsausbeute bei $3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Laut ihren Messungen steigt der Ladungsanteil der Nebenreaktionen (Sauerstoffentwicklung) mit der wachsenden Stromdichte- allerdings asymptotisch und auf 35% ab etwa $30 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ an. Die Messungen von Wang *et al* wurden in einer 10%-igen Natriumnitratlösung, also mehr als zweifach geringer konzentriert [193] durchgeführt.

Inconel 718 besteht aus Elementen, die stabile Oxide bilden und löst sich dementsprechend in Natriumnitratelektrolyten passiv auf. Die Passivschicht ist ein Mischoxid, wobei es sich nicht um einen Spinell handelt [77]- was aus der Stöchiometrie der Auflösungsprodukte folgt, mit großen Mengen an 4- und höher wertigen Kationen sowie einem unpassenden Verhältnis der 3 zu 2-Wertigen Kationen.

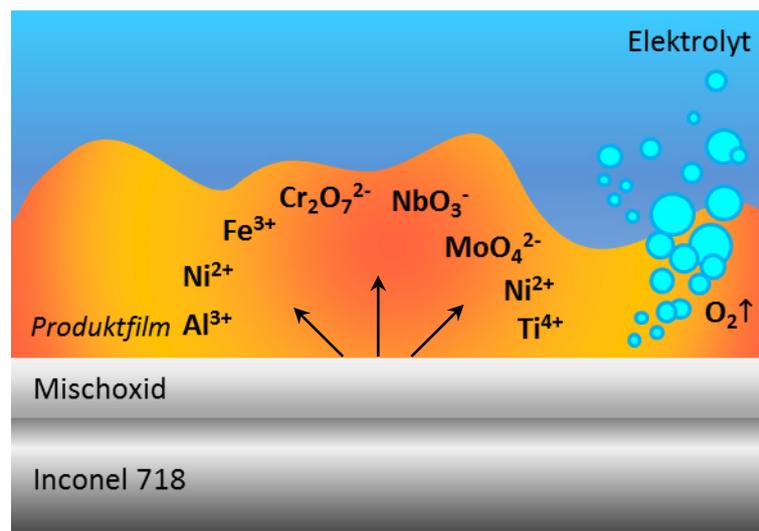


Abbildung 49: Modelvorstellung für die Auflösung von Inconel 718 beim potentiostatischen ECM in $250 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$.

4.4 Neodym

Neodym ist ein chemisches Element mit der Ordnungszahl 60 aus der Gruppe der Lanthanoide und gehört somit zu den Elementen der seltenen Erden. Es ist ein hell Silbernes Metall mit einer Dichte von $7,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [194], das unedel und reaktionsfreudig ist und an der Luft sehr schnell anläuft. 1874 erkannte Per Teodor Cleve, dass sich die damalige seltene Erde Didym eigentlich aus zwei Elementen zusammensetzte. 1885 ist es dem Carl Auer von Welsbach gelungen, daraus Salze von Neodym und Praseodym durch die fraktionierte Kristallisation zu isolieren [195].

Wie alle Elemente der seltenen Erden tritt es in der Oxidationsstufe +III auf, Nd kann aber auch ausnahmsweise auf der Oxidationsstufe +IV vorkommen [92]. Aufgrund ähnlicher Ionenradien wie Sc^{3+} , Y^{3+} und andere Ln^{3+} besteht zwischen den Elementen eine weitgehende chemische Verwandtschaft und mineralogische Vergesellschaftung. Nd kommt weder in reiner Form noch alleine vor, sondern gemeinsam mit anderen Lanthanoiden- aufgrund der größeren Ionenradien als andere

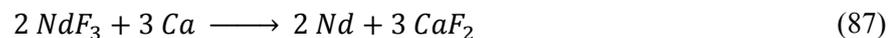
Me³⁺-Ionen kommen sie nicht in Kristallgitter der gewöhnlichen gesteinbildenden Mineralien vor. Die von Nd an der Luft gebildete weiße Oxidschicht blättert leicht ab. Zerkleinertes Nd hat zudem pyrophore Eigenschaften. In hohen Temperaturen verbrennt das Metall zum Nd₂O₃. Mit Wasser reagiert es unter Bildung von Wasserstoff zum Neodymhydroxid Nd(OH)₃. Es kann sich mit Wasserstoff zum Hydrid NdH₂ verbinden. Je nach pH kann das Nd³⁺-Kation saure Aquakomplexe bilden [83, 92]. Charakteristisch ist, dass die Absorptionsbanden von Nd mit dem Emissionsspektrum von Hg-Dämpfen interagieren, was Nd-haltige Gegenstände in z.B. Leuchtstofflampenlicht grün erscheinen lässt.

4.4.1 Gewinnung

Neodym ist ein Element mit recht häufigem Vorkommen, nicht seltener als Kobalt, Nickel oder Kupfer und ist in der Erdkruste mit 41,5 ppm massenbezogen weit verbreitet [196]. Die Hauptvorkommen liegen in China, USA, Brasilien, Indien, Sri Lanka und Australien; der größte Hersteller im Jahr 2012 war China, mit 91% der Weltproduktion von ca. 21000 Tonnen [197].

Die Lanthanoide werden von übrigen Elementen eines Nd-haltigen Erzes mithilfe von Schwefelsäure- oder Natronlauge-Aufschlusses abgetrennt. Die Trennung der Lanthanoide voneinander ist wegen der ähnlichen Eigenschaften aufwendig [198-200].

Bis in die 1950er Jahre war die fraktionierte Kristallisation [201] die kommerzielle Trennungs- und Aufarbeitungsmethode für Neodymverbindungen. Danach etablierte sich als Reinigungsverfahren der Ionenaustausch; es wird bis heute zur Gewinnung von Lanthanoiden höchster Reinheit (>99,99%) verwendet. Die Tendenz zum Austauschen steigt mit dem zunehmenden Ionenradius und kann durch Benutzung von Komplexbildnern gesteigert werden. La-Verbindungen technischer Qualität werden mithilfe von Extraktion mit Tri-n-butylphosphat (TBP) aus Nitratlösungen erzeugt [92]. Das Metall selbst wird durch die Schmelzflusselektrolyse von Nd-Halogensalzen erzeugt, analog zum Hall-Héroult-Prozess (Al-Herstellung, S. 102). Alternativ ist es möglich Neodym(III)-halogenide mit Calcium zur elementaren Form zu reduzieren:



Der Abbau und Produktion von Nd in China verursachen vor allem in illegalen, staatlich nicht lizenzierten Betrieben erhebliche Umweltprobleme. Giftige Abfallprodukte und radioaktive Elemente wie Thorium werden freigesetzt, bei der Elektrolyse entstehen erhöhte Mengen an nicht entfernbaren fluorierten Kohlenwasserstoffen [202]. Aktuell wirkt jedoch die chinesische Regierung mit konsequent umgesetzten Auflagen und Regulationen dem Umstand entgegen; bei gegebener Nachfrage führen die Schließungen zu stark steigenden Nd-Preisen (80% im Jahr 2017) [203].

4.4.2 Verwendung

Die wichtigste Verwendung für Neodym sind Neodym-Eisen-Bor-Permanentmagnete (S. 78). Eine weitere ist die Färbung von Keramiken: Gläser, Porzellan und Email. Neodymsalze verleihen ihnen violetten bis roten Farbton, im Licht von Leuchtstoffrohren erscheinen die Gegenstände grünlich. Nd-dotiertes Glas filtert UV-Licht und mit Pr- Zusatz die orangefarbenen Banden von Na, sodass daraus Brille für Gasbläser hergestellt werden. Nd kann außerdem den Grüntich von Fe-haltigem Glas entfernen. In der Astronomie werden Nd-dotierte Gläser wegen der scharfen Absorptionsbanden zur Kalibrierung von Spektrometern benutzt. Zusätzlich wird Nd für Nd:YAG-Laser (kurz für Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser) gebraucht. Ferner, als Bestandteil vom Mischmetall, wird es als Feuerstein benutzt. In den letzten Jahren wächst das Interesse an Nd als Hydridspeicherelektrode für NiMH-Zellen [204]. Obwohl Nd als toxisch eingestuft wird, gibt es Berichte, dass es auch Pflanzenwachstum fördern könnte [205].

Als Versuchsprobe wurde ein in Epoxidharz eingegossener Ingot/Block aus 99% purem Nd verwendet, der schrittweise mit Schleifpapieren der Gradationen 600 bis 4000 geschliffen, dann mit 3 μm feiner Diamantpaste poliert und anschließend mit Methanol und destilliertem Wasser gespült wurde.

4.4.3 Elektrochemisches Verhalten

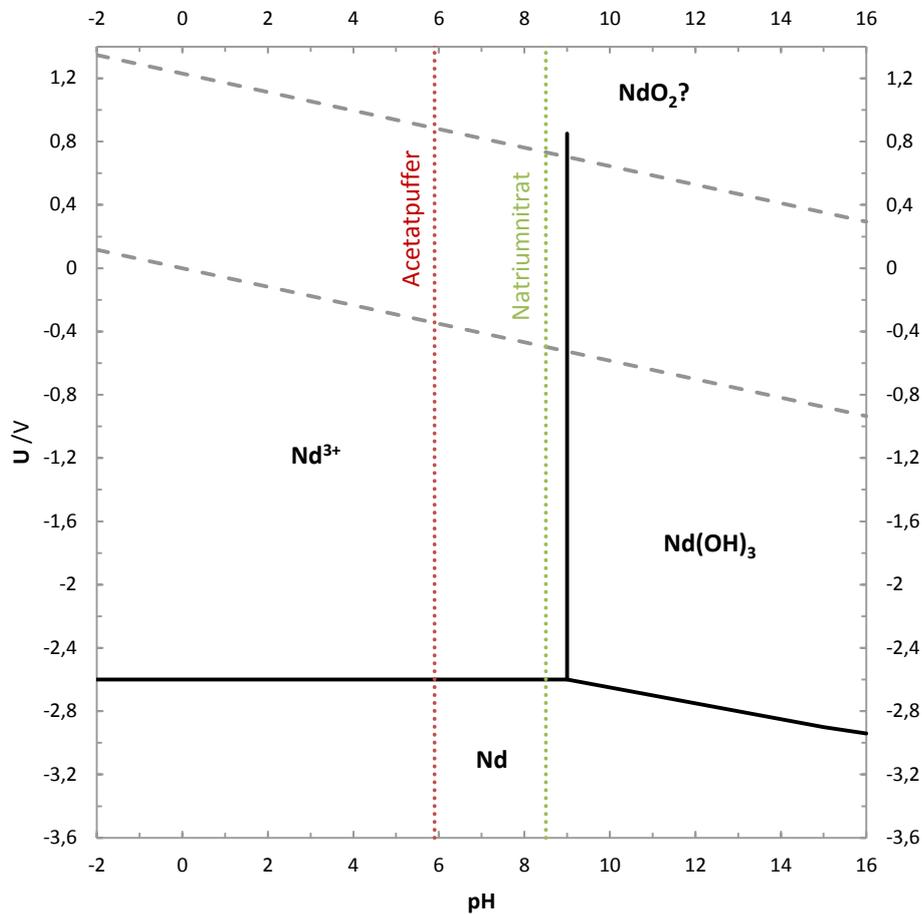


Abbildung 50: Pourbaix-Diagramm von Neodym im Wasser für $[\text{Nd}] = 1 \mu\text{M}$, nach [83]. Farblich gepunktet sind die pH-Werte der verwendeten Elektrolyten markiert: Acetatpuffer pH 5,9 (grün) und Natriumnitrat-Lösung pH 8,5 (grün).

Das Korrosionsverhalten von Nd war bis in die 1980er Jahre, als der Boom für die Supermagnete begann, selten Gegenstand der Forschung, Publikationen bezogen sich auf Witterungsbeständigkeit von Lanthanoiden [206, 207]. Heutzutage ist die Analyse von elektrochemischem Verhalten reines Nd für das Verständnis des Korrosionsverhaltens von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Materials (S. 78), sowie für Hydridspeicher wichtig. Mit dem Element in Hinsicht auf Ersteres beschäftigten sich Schultz *et al* [208]. Passivierung von Nd in Form seiner Salzen, wurde nur bei Anodisierung in Oxalat- und Phosphathaltigen wässrigen elektrolyten berichtet; Nishikawa ist es gelungen ein anodisches Oxid, wahrscheinlich Nd_2O_3 , das potentialabhängige Interferenzfarben zeigte, zu bilden und seine Permittivitätszahl sowie den Schichtwachstumsfaktor zu bestimmen- allerdings in wasserfreien Ethylenglykol-Phosphat-Gemischen [209].

Das niedrige Standardpotential (Abbildung 50) und die hohe Reaktivität von Nd sind sehr gut in seinen Strom-Spannungs-Kurven erkennbar (Abbildung 51 und 52). Das Mischpotential einer frisch polierten Probe im Natriumacetatpuffer liegt bei -1,3 V. Beim anodischen Polarisieren steigt die

Stromdichte sofort, wobei drei lineare Anstiegsbereiche zu unterscheiden sind: bis -1,15 V, bis -0,2 V und oberhalb von -0,2 V im ersten Durchlauf bei Messungen ohne Elektrolytdurchfluss. Bei Messungen mit dem Elektrolytdurchfluss sind sie in die kathodische Richtung verschoben (bis -1,15 V, bis ca. -0,7 V und oberhalb), was zeigt, dass der Auflösungsmechanismus pH-abhängig ist.

Die Reaktion ist die aktive Auflösung des Metalls:



Das Kation wird im Wasser von OH⁻Ionen solvatisiert, optional, bei tieferen pH-Werten kann ein Salz mit dem Anion des Elektrolyten entstehen.

Im ersten Durchlauf ohne Elektrolytspülung wird eine Stromdichte von 240 mA·cm⁻² bei 0,7 V erreicht- die Probenoberfläche wird mit lockeren Produktausfällungen bedeckt, was die Stromdichten begrenzt. Bei gegebenem pH ist das Produkt Nd(OH)₃, mit seiner Löslichkeit in Wasser bei 25°C von 0,363 mg/l (≅ 1,859 μmol/l) [210]. Oberhalb von 1 V fängt die Stromdichte erneut unter leichter Oszillation anzusteigen, wobei eine Gasbläschenbildung zu beobachten ist; an der Anode entwickelt sich ein Gas, das die Ausfällung wegspült und aktive Stellen für weitere Reaktionen freilegt. Obwohl das O₂-Entwicklungspotential überschritten ist, handelt es sich beim Gas um Wasserstoff gemäß der Reaktion (1). Nd scheint sich in diesem Potentialbereich chemisch aktiv aufzulösen, also ohne Ausbildung eines Oxides, was für Sauerstoffentwicklung unerlässlich wäre. Mit dem Sauerstoffnachweis werden erst ab 29V / 19 A·cm⁻² geringe Mengen an O₂ detektiert. Das weist wie auch die Ladungsausbeute bei der anodischen Auflösung von >100% auf eine Wasserstoffentwicklung hin. Die Entstehung von H₂ während anodischer Polarisierung von Nd wurde auch von Schultz *et al* berichtet [208]. Der Effekt wurde bereits an Mg gefunden und ist als „negative difference effect“ bekannt [211-213].

Die Ausfällung der Auflösungsprodukte ist in den Rückläufen und folgenden Zyklen evident: die Stromdichten sind mit jedem Durchlauf deutlich kleiner.

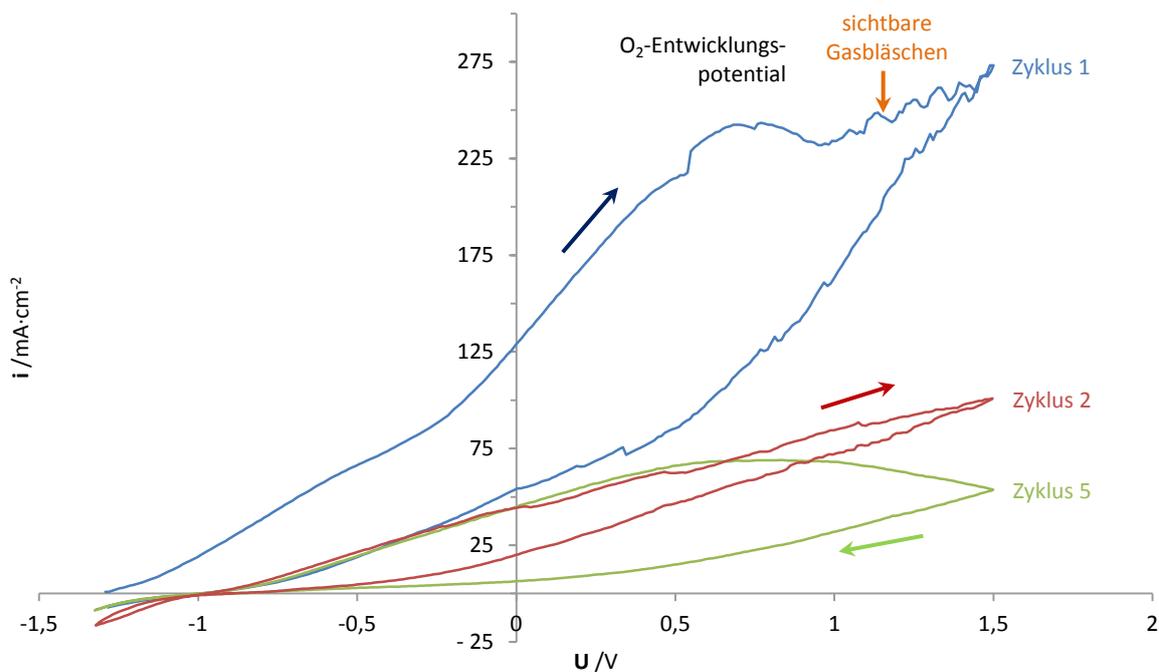


Abbildung 51: CVs im Natriumacetatpuffer pH 6, 100 mV/s, gemessen mit der MKZ, ohne Elektrolytdurchfluss; drei Messungen aus einer Serie direkt aufeinander folgenden Durchläufen.

Mit Elektrolytdurchfluss hat die Stromdichte denselben Verlauf in Hin- und Rückläufen (Abbildung 52). Die Elektrode behält ihren Zustand: nur die aktive Auflösung findet statt, es gibt keine Passivierungs- oder kathodischen Reaktionen. Lediglich ist Wegspülen von teilweise haftenden Auflösungsprodukten in Form von sprunghaften Anstiegen der Stromdichte (rote und grüne Messkurve) sichtbar.

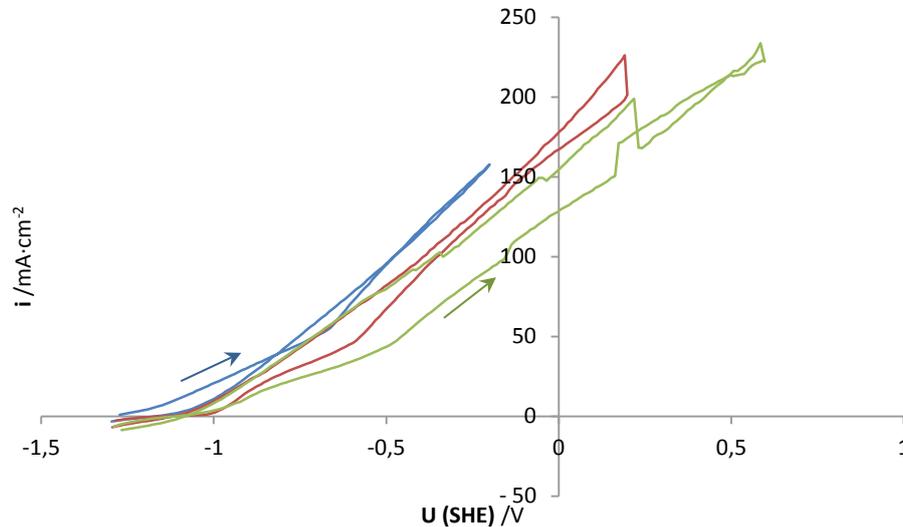


Abbildung 52: CVs im Natriumacetatpuffer pH 6, 100 mV/s, gemessen mit der MKZ, mit Elektrolytdurchfluss; drei direkt aufeinander folgende Messzyklen mit immer höherem anodischen Umkehrpotential.

Eine Auswertung der aktiven Nd-Auflösung mit einer Tafelgerade liefert eine Steigung von 2,74 und damit einen b-Faktor von 0,365 V. Laut der logarithmierten Butler-Volmer-Gleichung

$$\log i = \log i_0 + \frac{\alpha z F \eta}{2,303 \cdot RT} \quad (89)$$

mit b-Faktor als Kehrwert der Steigung der Tafel-Geraden

$$b = \frac{2,303 \cdot RT}{\alpha z F} \quad (90)$$

sowie

- i_0 - Austauschstromdichte
- α - Übergangsfaktor
- z - Ladungszahl
- η - Überspannung, Abweichung vom Mischpotential $U-U_0$

ergibt sich für die Reaktion (88) theoretisch eine Steigung von 25,4 und ein b-Faktor von 0,039 V (bzw. respektive 16,9 und 0,059 bei $z=2$), gerechnet mit einem typischen α von 0,5. Die realen Parameter weichen davon jeweils um eine Dekade ab. Ein 10-fach zu großer b-Faktor bedeutet eine Abweichung von der Butler-Volmer-Kinetik und ist typisch für Systeme, bei denen das Potential nicht nur in der Phasengrenze sondern auch anderswo, z.B. in Deckschichten oder im Elektrolyten stattfindet. Das bestätigt die Anwesenheit von ausgefallenen $\text{Nd}(\text{OH})_3$ als Auflösungsprodukte an der Elektrodenfläche.

4.4.3.1 Nd bei hohen Stromdichten

Im Natriumnitratelektrolyten wurden die Strom-Spannungs-Kurven unter dem Elektrolytdurchfluss bis zum Umkehrpotential von 10 V aufgenommen. Im Hinlauf verläuft die Stromdichte über die erwähnten drei linearen Anstiegsbereiche um bei ca. 1,3 V noch einmal positiv abzuknicken. Ab diesem Punkt ist ihre Steigung bis 10 V fast unverändert, mit steigendem Potential ist sie immer mehr leicht zu den positiven Werten hingebogen. Der Grund dafür ist die starke Auflösung, die zur merklichen Vergrößerung der Elektrodenoberfläche führt. Wie signifikant diese Vergrößerung ist, wird im Rücklauf ersichtlich: im Bezug auf den ursprünglichen Zustand- aus dem Quotient der Stromdichten beim gleichen Potential- errechnet sich ein Verhältnis von 1,33 (bei 5,5 V). Es entsteht ein Krater in Form eines Kegelstumpfes [5, 52] oder möglicherweise einer Halbkugel, seine Oberfläche ist stark aufgeraut und begünstigt die Haftung von Auflösungsprodukten. Das im Verlauf des Messzyklus immer stärkere Oszillieren ist auf das periodische Blockieren der Elektrodenoberfläche zurückzuführen: von sich ansammelnden Auflösungsprodukten und von anhaftenden Wasserstoffbläschen, die wiederholt weggespült werden.

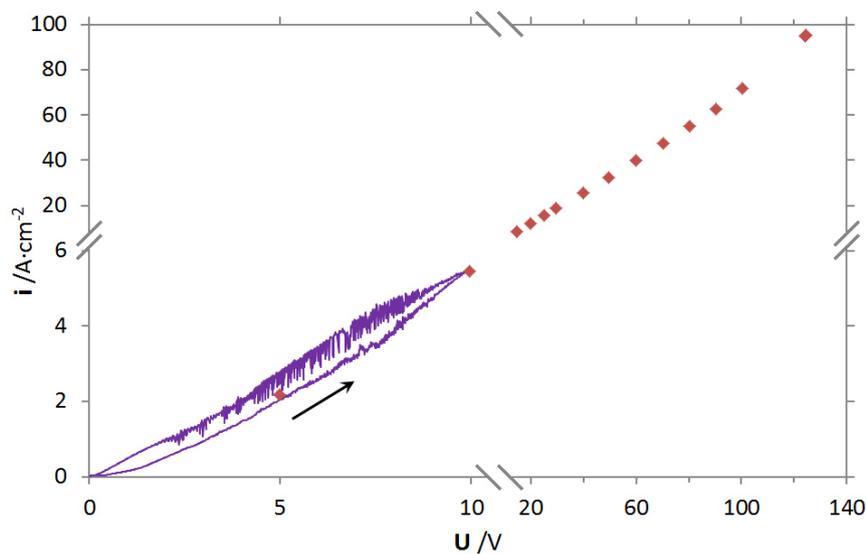


Abbildung 53: CV von Nd in 250 g/l NaNO₃-Lösung mit 100 mV/s Vorschub und dem Umkehrpotential bei 10V, gemessen mit der Mikrokapillarzelle mit dem Elektrolytdurchfluss. Die Punkte zeigen Parameter der separaten ECM-Pulsexperimente, in den die Bestimmung der Auflösungsprodukte erfolgte.

Im gesamten Potentialintervall behält die Elektrode ihren stationären Zustand.

Alle Ergebnisse gehen auch mit den Befunden anderer Forscher konform: das Neodym bildet bei niedrigen Potentialen in wässrigen Lösungen keine stabilen Oxidschichten [208, 209] und reagiert in diesem aktiven Zustand unter Wasserstoffentwicklung. Die aktive Auflösung wird durch Produktausfällungen an der Grenzfläche begrenzt [208, 214], wobei es sich abhängig vom pH-Wert und Ionenkonzentrationen um Nd-Hydroxid oder Salze handelt.

4.4.4 Nachweis von Neodym mit Xylenolorange

Der photometrische Nachweis von Neodym als ein Xylenolorange(XO)-Komplex wurde in Hinsicht auf das ECM von der Nd₂Fe₁₄B-Legierung entwickelt. Dabei wurden alle Einzelheiten berücksichtigt: Präsenz der anderen Ionen, ihren Proportionen, entstehenden Stoffmengen und die Bestimmungsreihenfolge (siehe Neodym-Eisen-Bor-„Supermagnete“, S. 78). Für das reine Element wurde die Prozedur für den erweiterten Konzentrationsbereich adaptiert. Alle Details zur Methode befinden sich im Kapitel „Nachweis der Auflösungsprodukte“ auf der S. 82.

Die gesammelten Nd-haltigen Elektrolytproben wurden gemäß der Tabelle 11 mit Wasser verdünnt und mit dem XO-Reagenz versetzt. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte photometrisch bei 579 nm. Spektren des Nd-XO-Komplexes sind in der Abbildung 54 und die Kalibriergerade in der Abbildung 55 gezeigt.

Der Nachweis wurde erfolgreich *ex-situ* verwendet, allerdings könnte er sich theoretisch nach Anpassungen auch als eine on-line Methode eignen. Dazu müsste der 250 g/l NaNO₃-Elektrolyt mit zusätzlichen 120 µM Xylenolorange-Tetranatriumsalz in einer 1 bis 2 mm Durchflussküvette mit einem entsprechenden Spektrometer getestet werden.

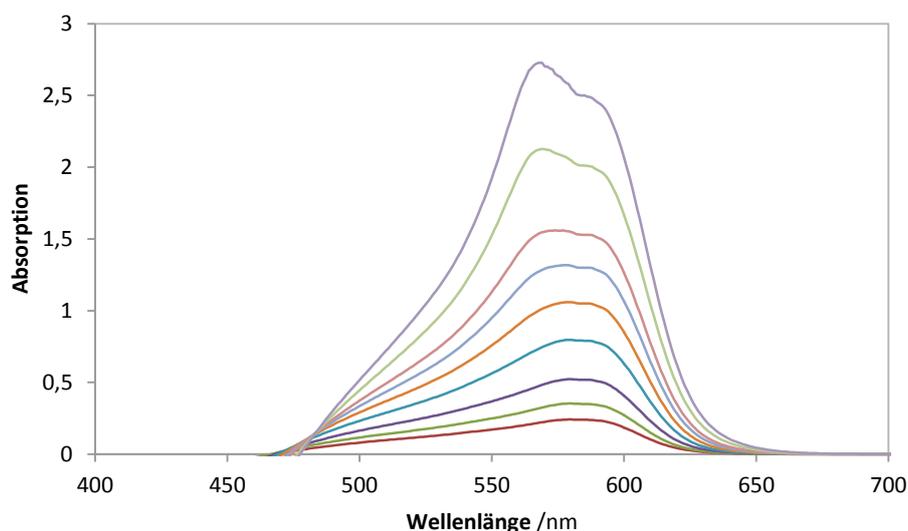


Abbildung 54: UV/Vis-Absorption vom Nd-Xylenol-Orange-Komplex im Konzentrationsbereich von 6 bis 62 µM in der verdünnten Natriumnitratlösung.

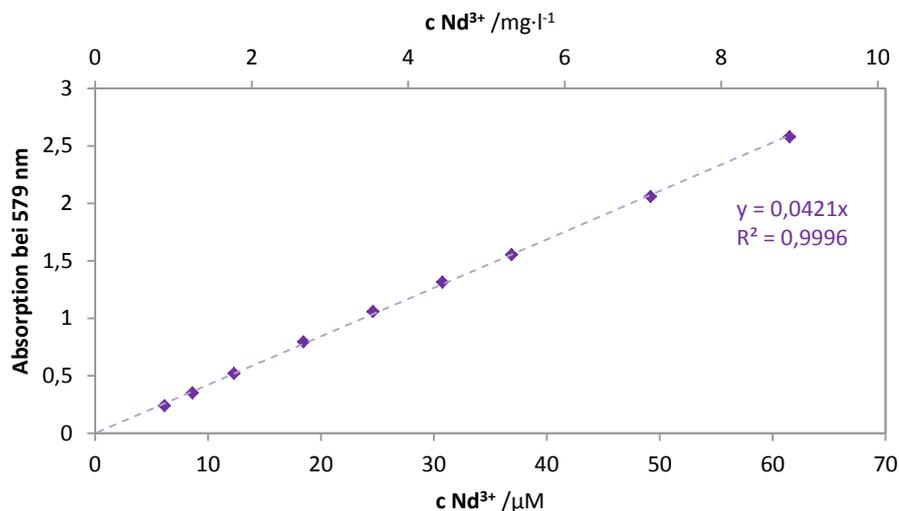


Abbildung 55: Kalibriergerade für die Nd-Bestimmung mit Xylenolorange in Na(NO₃), Absorption bei 579 nm. Die Konzentrationen beziehen sich auf die Bestimmungslösungen, verdünnt gegenüber dem Elektrolyten 8,4-fach, gemäß der Angaben in der Tabelle 11.

4.4.5 Sauerstoffnachweis mit erhöhter Lichtstreuung

Im Sauerstoffnachweis am Nd wurde eine erhöhte Lichtstreuung bei 446 nm detektiert, das Signal des Fluorophors blieb währenddessen bei Stromdichten <20 A·cm⁻² unverändert. Die Streuung ist ein

Indiz auf Partikel, wie Niederschlag oder Gasblasen. Bei suspendierten Partikeln ist meistens gleichzeitig auch das Fluoreszenzsignal beeinträchtigt. Es könnte sich in diesem Fall also um eine Gasentwicklung handeln, und zwar um Wasserstoff. Das ist aber nicht möglich- H_2 entsteht stets an der Gegenelektrode in der kathodischen Halbreaktion:



mit Ladungsdichten bis $700 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ in reichlichen Mengen und interferiert mit dem Sauerstoffnachweis nicht, bleibt also gelöst. Beim Gas kann es sich auch nicht um Sauerstoff handeln- der mit der Fluoreszenzlöschung nachgewiesener O_2 -Ladungsanteil steigt zwischen knapp 20 und $76 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ praktisch linear von 0 auf 9 %. Der Maximalwert entspricht einer durchschnittlichen O_2 -Konzentration von $42 \mu\text{M}$, die im Elektrolyten problemlos löslich ist und keinen zusätzlichen Einfluss auf die Streuung ausüben kann. Die Streuung muss demnach doch von festen Ausfällungsprodukten in Form von $\text{Nd}(\text{OH})_3$ stammen. Das Streu- und das Löschesignal sind zudem nicht synchron, sie sind gegeneinander um knapp 2 s zeitlich versetzt- der zunehmenden Streuung folgt die Abnahme der Fluoreszenz. Das schließt eine Löschung durch ausgefällte Partikel aus und erlaubt das Quenching nur dem Sauerstoff zuzuordnen.

4.4.6 Ladungsausbeute

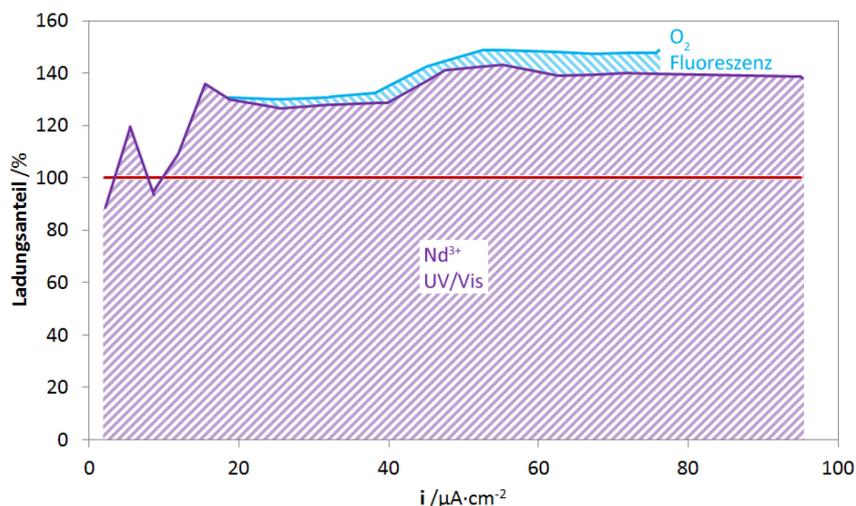
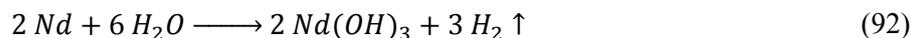


Abbildung 56: Ladungsausbeute beim ECM von Nd in $250 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Na}(\text{NO})_3$.

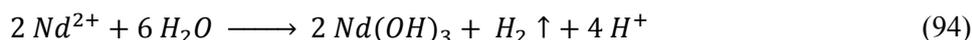
Die Pulsexperimente ergaben die Einhaltung des stationären Zustandes, den die Elektrode in CVs bis $6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ aufwies (Abbildung 53). Die Abbildung 56 zeigt Ladungsausbeuten bei hohen Stromdichten: Quotienten der Produktladungen, ermittelt in den Produktnachweisen und der im Kreislauf umgesetzten anodischen Gesamtladung. Die Daten überschreiten 100% und implizieren ein komplexes Auflösungsverhalten. Die Neodymauflösung nach der Gleichung (88) kann auch stromlos in Bezug auf den äußeren Stromkreis stattfinden; unter Wasserzersetzung und mit Protonenreduktion, analog zur Reaktion (1), ergibt sich die Gesamtreaktion:



Eine zweite Erklärung wäre eine anodische Bildung von Nd^{2+} :



das mit Wasser sofort zum Nd^{3+} weiterreagieren würde:



Im Ergebnis sind die Prozesse (93) und (94) mit der Reaktion (92) identisch und makroskopisch nicht unterscheidbar. Die Nd-Ladungsausbeute wurde mit der Ladungszahl $z=3$ gerechnet und beläuft sich auf durchschnittlich 135% ($i > 15 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Gerechnet mit $z=2$ würde sie um den Faktor $3/2$ auf rund 90% sinken. Zusammen mit nur wenigen Prozenten Sauerstoff und besonders bei niedrigeren Stromdichten würden keine 100% erreicht. Plausibel ist eine elektrochemische Nd^{3+} -Auflösung und parallel eine chemische nach der Formel (88).

Sauerstoff wurde oberhalb von $20 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ zu 9% detektiert und weist auf das Vorhandensein eines Oxids. Da die Sauerstoffmengen gering sind und parallel auch eine stromlose Nd-Auflösung stattfindet, muss es sich um einzelne Oxidinseln auf der sonst nur mit der übersättigten Produktschicht bedeckten, aktiven Elektrodenoberfläche handeln.

Die relative Überschussladung bleibt konstant und ist somit von der Stromdichte unabhängig. Die Lichtstreuung und das Nd^{3+} -UV/Vis-Signal stammen aus zwei unabhängigen Experimenten; sie korrelieren sehr gut miteinander, was für Kopplung der Prozesse spricht.

Durch die Ladungsausbeute $> 100\%$ kann die absolute Wasserstoffmenge berechnet werden: die überschüssige Ladung ist der aktiven, stromlosen Nd-Auflösung nach der Reaktion (88) zuzuschreiben. Demnach entsteht das H_2 in molarem Verhältnis von 3:2 zum Nd:

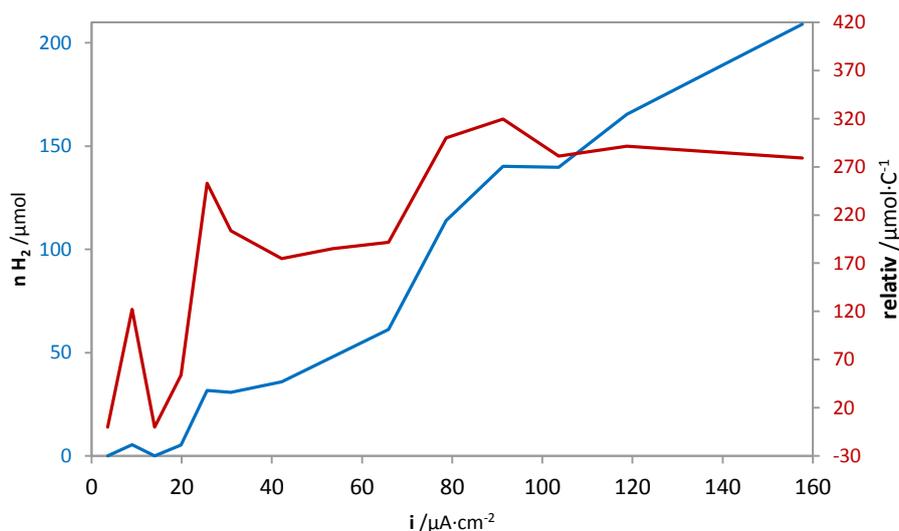


Abbildung 57: Absolute (blau) und relative (rot) Menge an entstehendem Wasserstoff beim ECM von Nd im Nitratsystem; berechnet aus der Überschussladung.

Da Protonen das Edukt der Wasserstoffentwicklungsreaktion sind und sie selbst nur in der Sauerstoffentwicklungsreaktion (5) und der aktiven Nd-Auflösung (94) aus Wasser entstehen können, ist seine Konzentration an der Elektrodenoberfläche in der übersättigten Produktschicht für die entstehende H_2 -Menge bestimmend.

4.4.7 Modellvorstellung

Es bestätigt sich, dass Neodym im untersuchten Stromdichtebereich bis $100 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ sich aktiv auflöst, wie unter „Nd bei hohen Stromdichten“, S. 74 beschrieben. Es muss allerdings auf seiner Oberfläche kleine, festhaftende Oxidinseln geben, welche die Sauerstoffentwicklung ermöglichen; damit das Oxid sie „katalysiert“, muss es eine scharfe Phasengrenze mit signifikantem Potentialsprung sowie einen guten Kontakt zur Elektrode besitzen. Eine alternative Bildung von Nd^{4+} -Spezies, die sich im

Elektrolyten unter O_2 -Entwicklung zersetzt, ist unwahrscheinlich. Die Sauerstoffreaktion verbraucht bis 8% der Ladung. An den unbedeckten Stellen löst sich Nd nicht nur anodisch, sondern auch zusätzlich stromlos unter Wasserstoffentwicklung auf. Das bewirkt die formale Ladungsausbeute von 135% bezogen auf Nd^{3+} . Das Modell ist schematisch in der Abbildung 58 dargestellt.

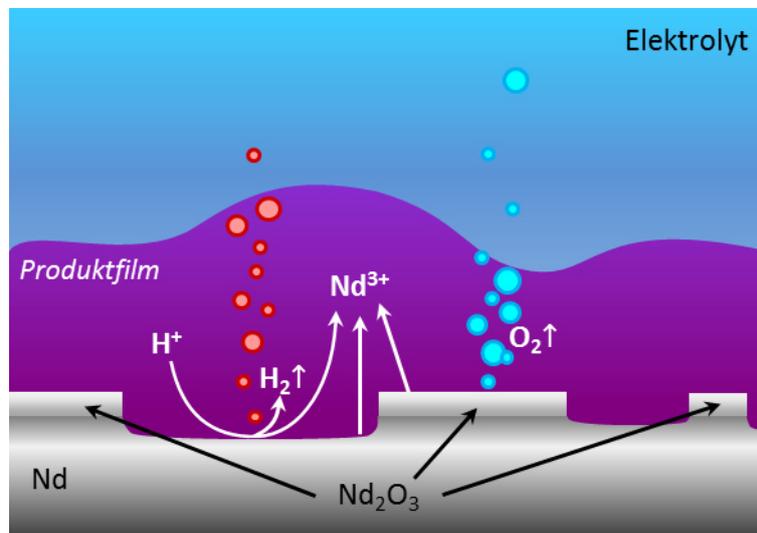


Abbildung 58: Modellvorstellung für ECM von Nd in 250 g/l $NaNO_3$.

4.5 Neodym-Eisen-Bor-, „Supermagnete“

Aus Neodym, Eisen und Bor, in Form einer $Nd_2Fe_{14}B$ -Legierung [215, 216], lassen sich die derzeit stärksten Permanentmagnete herstellen. Sie weisen maximale magnetische Energiedichten von $512 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ [217] und erreichen Koerzitivfeldstärken im Bereich von 870 bis zu $2750 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$. Die Remanenzflussdichte beträgt typischerweise 1,3 T; 1,6 T bei Idealbedingungen. Durch die hohe magnetische Anisotropie des Materials [218] hängen ihre genauen Eigenschaften von der Produktionsmethode ab. Lediglich die relativ niedrige Curietemperatur von 80°C für die reine NdFeB-Legierung bzw. von ca. 200°C mit Dysprosium- und Terbium-Zusätzen unterliegt den $700\text{--}800^\circ\text{C}$ für Samarium-Kobalt-Magnete [219] (Curie-Temperatur reines Nd beträgt 19 K bzw. -254°C [220]). Die NdFeB-Magnete sind außerdem korrosionsempfindlich, sodass sie für technische Anwendungen mit Ni-, Au-, oder Epoxidschichten ummantelt werden müssen [221-223]. Verwendet werden auch Zinkphosphatierung [224] oder Zusätze von Co [225], Cr, Al, Ti oder Zr [226-228] zur Erhöhung der Beständigkeit der Legierung.

Die NdFeB-Magneten sind unübertroffen überall dort, wo starke Magnetfelder bei geringer Masse und kleinen Volumina erforderlich sind. Sie finden Anwendung u.a. in: Mikromotoren und Festplatten (Positionierung der Schreib-/Leseköpfe), Permanentmagnet-Rotoren (Schritt- und Servomotoren), großen Elektromotoren (Automobile) und Stromgeneratoren (Windturbinen), Kernspin-Tomografen, Mikrofonen, Lautsprecher und Kopfhörer, kontaktlosen Antriebswellen und Lagern, Zahnspannen [229], Prothesen und Implantaten [230-232], Schmuck, ABS-Sensoren, magnetischen Kissen, Aufhängungen sowie im Hobbybereich.

Die Magneten werden hergestellt indem die $Nd_2Fe_{14}B$ -Legierung zum Pulver zermahlen wird, wobei die Wasserstoffversprödung von Nd zu Nutze gemacht wird [233-235]. Der Pulver wird dann zu Blöcken gepresst und gesintert, zu gewünschten Gestalten zugeschnitten, vergütet und anschließend magnetisiert. Optimalerweise jedoch findet die Magnetisierung bereits beim Pressen statt, um die bestmögliche Ausrichtung der einzelnen anisotropischen Körner zu gewährleisten. Die Produktion bedingt den dritten Nachteil der NdFeB-Supermagnete: die geringe mechanische Festigkeit und die hohe Sprödigkeit- wie auch bei anderen gesinterten Ferrit- und Samarium-Cobalt-Magneten. Bei einer kontaktlosen Bearbeitung mittels ECM stellt sie jedoch gar kein Hindernis dar.

4.5.1 Elementaranalysen der verwendeten Probe

Bei der verwendeten Probe handelte es sich um einen rohrförmigen, dickwandigen Magneten mit geschliffenen Stirnflächen, an dem die elektrochemischen Messungen erfolgten. Sie wurden ggf. mittels schrittweisen Schleifen mit Schmirgelpapieren der Gradationen 600 bis 4000 erneuert und mit 3 µm feiner Diamantpaste poliert, danach mit Methanol und destilliertem Wasser gespült. Für die Elementaranalysen (EDX und Auflösen in konz. HNO₃) wurde die Probe zerschlagen.

Die chemische Zusammensetzung der verwendeten Probe war als Nd₂Fe₁₄B angegeben. Dies wurde mit EDX-Messungen einer Bruchfläche, sowie mit ICP-MS/OES-Analyse eines in konzentriertem HNO₃ gelösten Stückes überprüft. 1,0700 g des Materials wurden in 20 ml 65% HNO₃ aufgelöst. Die Bestimmung erfolgte nach weiterer Zugabe konzentrierter Salpetersäure bis Klärung der Lösung. Die Abbildung 59 zeigt die Resultate der Analysen.

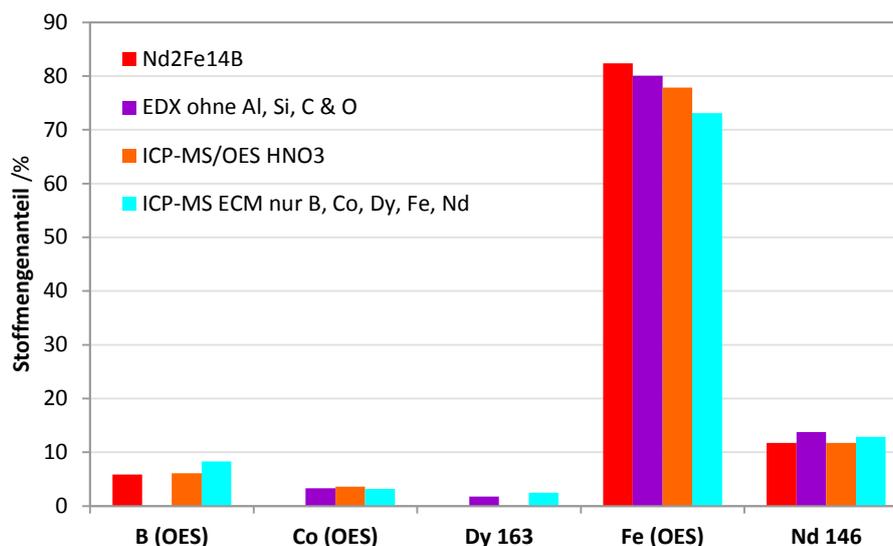


Abbildung 59: Ergebnisse von Elementaranalysen der Nd₂Fe₁₄B-Probe, dargestellt als prozentuale Stoffmengenanteile. Rot: theoretische Zusammensetzung laut der Summenformel; Violett: EDX einer Bruchseite, wobei ebenfalls gefundenen Al, Si, C & O als Schleif-, Polier- und Adsorptionsartefakte aus dem Ergebnis rausgerechnet wurden; Orange: ICP-MS/OES der in konzentrierter Salpetersäure stromlos aufgelösten Probe. Türkis: ICP-MS/OES der anodisch aufgelösten Probe (ECM-43 A·cm⁻², 15 s.), wobei nur ausgewählte gefundenen Elemente berücksichtigt wurden (B, Co, Dy, Fe, Nd), Weiteres in „ICP-MS/OES“, S. 90.

Alle Ergebnisse stimmen miteinander und mit der chemischen Formel gut überein. Geringe Unterschiede, stets kleiner 2%, gibt es durch die Tatsache, dass die Summenformel kein Co und Dy berücksichtigt, sowie aus technischen Gründen: das leichte Bor wurde mit EDX und das Dy mit ICP-MS (bei der im HNO₃ chemisch aufgelösten Probe) nicht erfasst. Auf die Differenzen zwischen den stromlos und elektrochemisch aufgelösten Proben wird in „Ladungsausbeute und Modellvorstellung“ auf der S. 92 eingegangen. Das molare Verhältnis Fe:Nd ist nach den ICP-MS/OES-Daten 6,6 und nach den EDX-Daten, bei der Annahme, dass das B 6% Stoffmengenanteils ausmacht, die dann anteilig von den übrigen Elementen abgezogen werden, 6,4. Die Fe:B-Quotienten betragen entsprechend 12,8 und 13,1.

4.5.2 Elektrochemisches Verhalten

Die Magnetprobe wurde im Natriumacetatpuffer mit 100 mV·s⁻¹ zwischen -1,5 und 2,5 V polarisiert (blaue Linien in der Abbildung 60). Auffällig ist ihre Aktivität: das Mischpotential liegt um -0,5 V und bei Erhöhung des Potentials steigt die Stromdichte schnell in den mA-Bereich an. Die Probe löst sich also aktiv auf. Es wird ein Maximum bei 0,34 V mit 40 mA·cm⁻² durchgelaufen, worauf ein quasi-passiver Bereich folgt, in dem Ströme von immerhin mindestens 20 mA·cm⁻² fließen. In den nacheinander folgenden Messzyklen verschiebt sich das Maximum zu immer höheren Potentialen und

es werden immer größere Stromdichten- bis zu $0,1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ - erreicht. Die aktive Auflösung erfolgt bis dahin entlang einer Geraden. Der Übergang zum quasi-passiven Zustand erfolgt nach raschem Abfall der Stromdichte. Danach, oberhalb von $1,6 \text{ V}$ steigt die Stromdichte erneut an. Diese Form von Strom-Spannungs-Linien erinnert an das Verhalten von reinem Eisen (grün in der Abbildung 60) mit Flade-Peak, Passivierung und transpassiven Bereich. Im Gegensatz zu reinem Fe, bleibt das NdFeB-Material auch im Rücklauf aktiv: noch um 0 V werden Ströme in der Größenordnung von einigen $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ gemessen. Kathodisch geht das Material unterhalb von $-0,8 \text{ V}$ in die Wasserstoffentwicklung. Die H_2 -Entwicklungskurve hat um $-1,1 \text{ V}$ einen überlagerten flachen Peak; vermutlich die Reduktion von Wasserstoff zum Hydrid. Elemente der seltenen Erden sind für ihre Affinität zur Reaktion mit Wasserstoff bekannt [233, 236]. Der entstehende Wasserstoff kann absorbiert werden, was zur Volumenausdehnung, Rissbildung und mechanischem Abbau führen kann [237-240].

Im Allgemeinen verhält sich die NdFeB-Legierung anodisch ähnlich dem Eisen, das Material ist aber durch den Nd-Zusatz markant geschwächt und die Stromdichten sind mehr als 2 Dekaden größer. Das reaktionsfreudige Neodym löst sich leicht auf- z.T. auch stromlos, wie es bei reinem Nd und später auch in „Ladungsausbeute und Modellvorstellung“, S. 92 gezeigt wird- sodass mit der Zerstörung der Materialmatrix auch Fe und B herausgelöst werden. Die schnelle Zersetzung wird auch durch den Aufbau des NdFeB-Materials begünstigt: die ferromagnetischen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner sind von einer intergranularen Nd-reichen Phase umgibt und separiert [241-244]. Der Matrix wird die Zusammensetzung Nd_4Fe oder ein Nd-Gehalt von 75-85 % (massenbezogen) zugeschrieben [214].

Die Gruppen um L. Schulz haben auch den Einfluss der Magnetisierung auf die Korrosion der NdFeB-Magnete untersucht [245-248]. Die lorentzkraftbedingten Mikrokonvektionen oder sperrende Produktakkumulation an den Elektrodenflächen (Ionen oder NdFeB-Partikel) beeinflussen die Auflösungsraten. Ferner spielt die durch die Produktion bedingte Ausrichtung der einzelnen NdFeB-Körner und ihre Korrosionsanfälligkeit eine Rolle- die parallel zur Magnetfeldachse liegenden kristallographischen Flächen werden bevorzugt aufgelöst und Wasserstoff dringt bevorzugt in die Stirnflächen der Magnete. Xu *et al* berichten eine Abnahme der Magnetisierung durch Anodisieren [249]. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Probe war nicht magnetisiert.

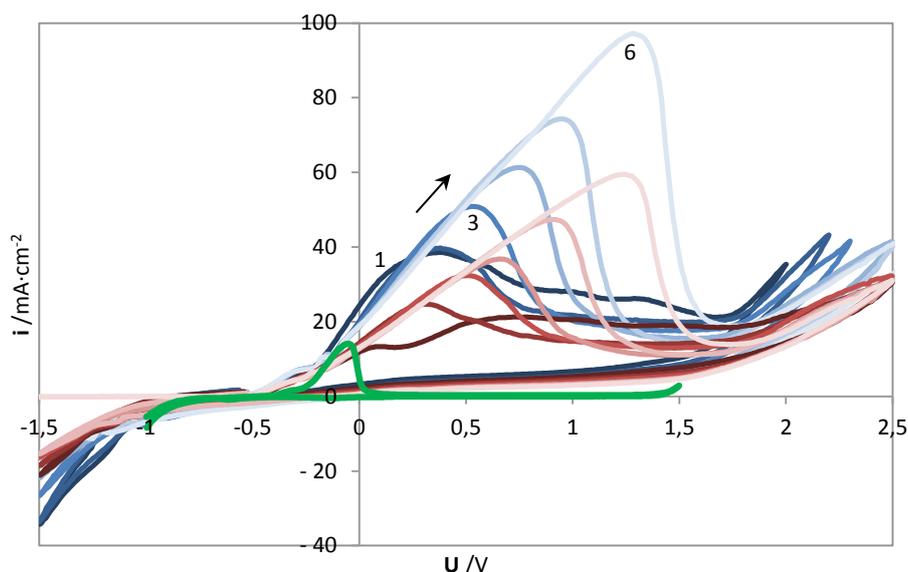


Abbildung 60: Nacheinander folgende, nummerierte CVs von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ im Natriumacetatpuffer pH 6 ohne (blau) und mit Phosphatierung (rot); zum Vergleich eine Messung an reinem Fe (grün). $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ Vorschub, ohne Elektrolytfluss.

4.5.2.1 Phosphatieren der Probe

Wegen der signifikanten Korrosion wurde versucht, die Probe durch Phosphatieren zu schützen. Dazu wurde das Werkstück in einem von Satinskaya [250] beschriebenen Triationenbad durch eintauchen behandelt:

Tabelle 10: Zusammensetzung des verwendeten Phosphatierbades in $g \cdot l^{-1}$.

H_3PO_4	ZnO	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$
20,64	1,87	6,85	7,43

Der pH-Wert der Lösung wurde mit NaOH auf 2,8 eingestellt, ihre Temperatur betrug $55^\circ C$ und die Behandlungszeit 10 s. Vor dem Behandeln wurde die Probe mit techn. Methanol und entionisiertem Wasser gereinigt. Nach dem Phosphatieren wurde sie in entionisiertem Wasser gespült und anschließend im Trockenschrank bei $50^\circ C$ getrocknet.

Die resultierenden Strom-Spannungs-Linien sind in der Abbildung 60 in rot zu sehen. Sie haben ihre Form im Vergleich zur unbehandelten Probe nicht verändert, die fließenden Stromdichten sind aber um 40 % kleiner. Das Phosphatieren von NdFeB-Legierungen wurde u.a. von Sayeg, Faria, Saliba-Silva und Costa ausgiebig untersucht [251-253].

4.5.2.2 CVs bis 10 V im Natriumnitratelektrolyten

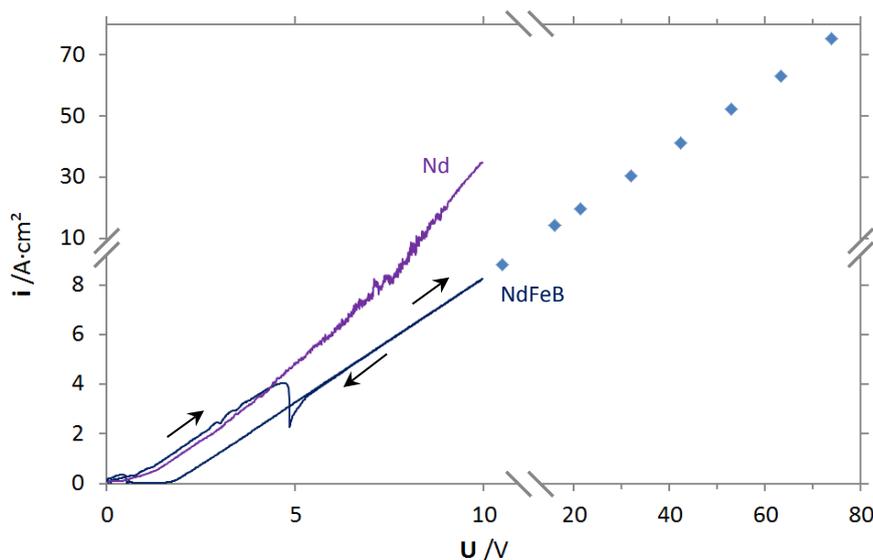


Abbildung 61: Strom-Spannungs-Charakteristik von $Nd_2Fe_{14}B$ in wässriger 250 g/l $NaNO_3$ -Lösung mit Elektrolytfluss. CV bis 10 V mit $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ und Pulsexperimente bis 77 V; gemessen mit der Mikrokapillarzelle. Zum Vergleich ein CV von reinem Nd unter gleichen Bedingungen (die Nd-Kurve wurde Widerstandsnormiert, da sie mit einer anderen Kapillare aufgenommen wurde).

Im Cyclovoltammogramm in der Natriumnitratlösung bis 10 V mit Elektrolytfluss offenbart sich ein signifikanter Mechanismuswechsel. Im anodischen Lauf, bis zum Wert von $4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ steigt die Stromdichte praktisch linear, eine Extrapolation auf die x-Achse liefert 0,5 V. Dann sinkt sie schlagartig, um entlang einer neuen Geraden weiter zu steigen, mit derselben Steigung, aber mit einer Extrapolation auf 2 V. Der Versatz um 1,5 V ist für einen Übergang von der aktiven zur passiven Auflösung typisch. Die Elektrode verbleibt in dem passiven Zustand auch im Rücklauf, lediglich unterhalb von 0,5 V aktiviert sie sich wieder und die Stromdichte springt auf ca. $0,1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Dieses Verhalten ist bereits von Mangan bekannt [4, 5]. Die Strom-Spannungs-Charakteristik des passiven

Auflösungszustandes wurde in den ECM-Experimenten mit starken anodischen Pulsen ebenfalls gefunden.

4.5.3 O₂-Nachweis

Der Sauerstoffnachweis an NdFeB wurde positiv durchgeführt, allerdings mit erhöhter Lichtstreuung bei der Anregungswellenlänge. Ähnlich wie im Fall von Neodym, sind die Signale gegeneinander zeitlich versetzt: der Anstieg der Streuung erfolgt zuerst, gefolgt von der Abnahme der Fluoreszenz. Es gelten also die gleichen Bemerkungen wie bei reinem Nd.

4.5.4 Nachweis der Auflösungsprodukte

ECM von reinem Eisen wurde von Rosenkranz untersucht [16]. Er hat erfolgreich während der elektrochemischen Auflösung Fe²⁺ und Fe³⁺ spektroskopisch nebeneinander bestimmt [3, 18, 20]. Dies war durch Verwendung von 1,10-Phenanthrolin (*phen*) möglich, das mit den Eisen-Kationen farbige, spektroskopisch gut trennbare Komplexe bildet (Abbildung 62).

Zunächst sollte es daher geprüft werden, ob auch Nb³⁺ mit Phenanthrolin farbige Komplexe formt. Die Literatur beschreibt Lanthanoid-*phen* als Mischkomplexe mit anderen Liganden, z.B.: mit Chlorid, Thiocyanat [254-257], Aminosäuren [258] aber auch mit Nitrat [259-262]. Die Werke beschäftigen sich allerdings hauptsächlich mit der Struktur und Stabilität der Komplexe, oft in der kristallinen Phase, in Hinsicht auf potentielle Verwendung als optische Materialien [263] oder lumineszierende Sonden für medizinische Abbildungen [264-266], über UV/Vis-Eigenschaften werden keine Informationen angegeben. Laut [267] ist Nd-Nitrat-Komplex mit Phenanthrolin farblos, als Summenformel wird [Ln(phen)₂(NO₃)₂(H₂O)₂]-NO₃ mit Ln = Ce, Pr oder Nd angegeben. In [268] wird die Zusammensetzung als Nd(NO₃)₃·2 phen angegeben. Demnach bindet Phenanthrolin an Nd³⁺ im Verhältnis von 2:1.

Analog wie im Fall von Ni (S. 52) wurden zunächst die in einem typischen ECM-Experiment maximalen erreichbaren Konzentrationen von Nd₂Fe₁₄B-Auflösungsprodukten und notwendigen Phenanthrolinmengen bestimmt- unter Berücksichtigung von Molenbrüchen, Anwesenheit anderer Kationen und Komplexbildnerüberschusses. Ansetzen einer Nd(NO₃)₃-Lösung mit *phen* ergab, dass der Komplex in entsprechendem Konzentrationsbereich in 250 g/l NaNO₃-Lösung entweder nicht gebildet wird oder farblos ist (Abbildung 62); das gleiche betrifft Bor.

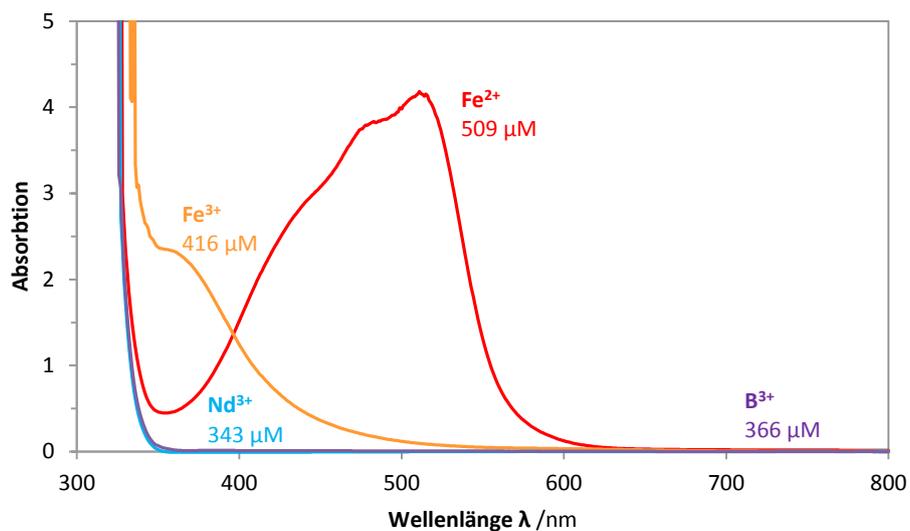


Abbildung 62: UV-Vis-Spektren von Nd₂Fe₁₄B-Bestandteilen aufgelöst in 250 g/l NaNO₃ mit 1 mM phen, gemessen gegen destilliertes Wasser in einer 10 mm Küvette. Die Konzentrationen liegen im Bereich der maximalen, die in einem typischen ECM-Experiment entstehen können (100 A·cm⁻² Puls für 5 s mit Elektrolytsammeln über eine Zeit von 20 s).

Es musste daher eine alternative Bestimmungsmethode von Nd neben Fe und B gefunden werden. Die Literatur gibt viele Bestimmungsmethoden für Nb an [269], u.a.: eine auf die Analyse von NdFeB-Legierungen gezielte atomemissionsspektrometrische (AES) Methode [270]. Beschrieben werden auch UV-Vis-Methoden [271, 272] in wässrigen Lösungen mit Komplexierungsmitteln Triton [273], Alizarin Rot S [274] oder Xylenolorange [275]. Nach einer Reihe Tests mit Alizarin Rot S und Xylenolorange wurde die letztere Substanz als Farbkomplexbildner für Nd^{3+} ausgewählt.

4.5.4.1 Xylenolorange

Xylenolorange ist ein Farbstoff aus der Triphenylmethangruppe (Abbildung 63), mit einer guten Löslichkeit in Wasser von $510 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ bei 20°C . Es wird hauptsächlich als Indikator in komplexometrischer Metallbestimmung verwendet, meistens als Tetranatriumsalz. In saurem Milieu ist es gelb, in alkalischem rotviolett. Es bildet stark gefärbte Komplexe mit vielen Metallen, z.B. mit Lanthanoiden [275-277], Actinoiden [278], Ti [279], Zr [280, 281], Hf [282], V [283], Nb [284], Fe [285-287], Ni [288], Zn [289, 290], Cd [291], Hg, Al [292], Ga, In, Tl [293] und Bi [294, 295].

Laut [275] bindet Nd^{3+} mit Xylenolorange in molarem Verhältnis 1:1, der Komplex absorbiert am stärksten bei 578 nm bei pH 6. Bei sehr großen molaren Überschüssen nimmt die Absorption ab.

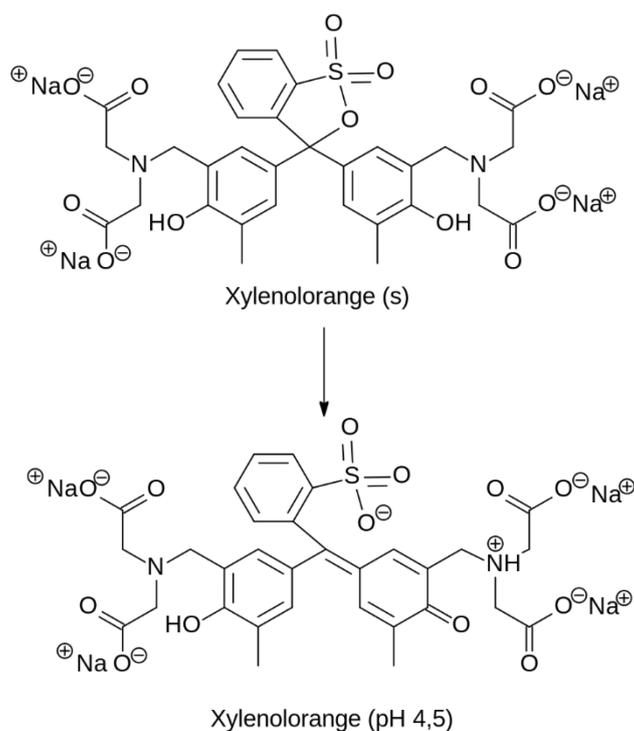


Abbildung 63: Strukturformel von Xylenolorange als festes Salz (oben) und in Lösung.

4.5.4.2 Photometrischer ex-situ Nachweis von $\text{Fe}^{2+/3+}$ und Nd^{3+} mit Phenanthrolin und Xylenolorange

Das Xylenolorange wurde mit allen Komponenten der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Legierung getestet, die Lösungen wurden durch Zugabe von Natriumacetatpuffer stabilisiert. Die Absorptionsspektren zeigt die Abbildung 64.

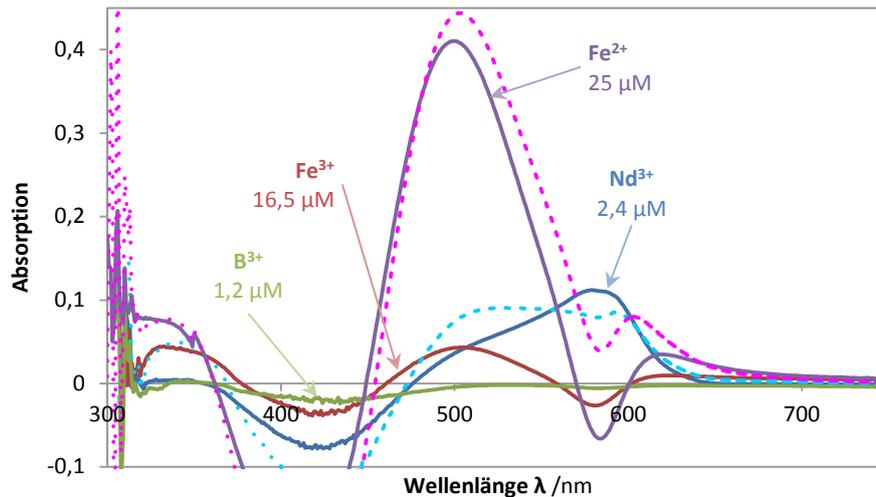


Abbildung 64: Absorptionen einzelner Bestandteile der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Legierung in NaNO_3 mit Xylenorange in entsprechenden Konzentrationen, wie sie nach einem ECM-Pulsexperiment von etwa $50 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ vorliegen würden. Die Konzentrationen beziehen sich auf das Endvolumen der Probelösung, gemischt gemäß der Angabe in der Tabelle 11, in reinem Elektrolyten sind sie 8,4 Mal größer. Die gestrichelten Linien zeigen die Summen aller Absorptionen: in Blau unter Berücksichtigung von reiner Fe^{2+} -Absorption, in Lila unter Berücksichtigung von reiner Fe^{3+} -Absorption; das reale System liegt je nach $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis dazwischen.

Alle vier Kationen ergeben in Verbindung mit Xylenorange Absorptionsveränderungen. Die Peaks liegen oberhalb von 320 nm und sind somit von der NaNO_3 -Absorption nicht bedeckt. Die Signale der Metallkomplexe sind sehr stark, die Absorption von B^{3+} -phen-Gemisch dagegen schwach und unter Umständen vernachlässigbar. Einfluss der Eigenabsorption bzw. der Farbverschiebung des Hintergrundes ist markant, sichtbar besonders in Intervallen zwischen 360 und 450 nm bei allen Elementen, sowie von 575 bis 600 nm bei beiden Eisenspezies, wo die Absorption negativ wird. Der zweite Bereich fällt mit dem Absorptionsmaximum von Nd bei 578 nm zusammen. Da sich alle Signale in gesamtem Spektrum stark überlappen, ist eine quantitative Analyse des NdFeB-Materials mit Xylenorange alleine nicht möglich. Ex-situ, mit dem Sammeln vom Elektrolyten und in Verbindung mit Phenanthrolin kann das System aber auflösbar sein: zunächst können die beiden Eisenspezies mithilfe Phenanthrolins störungsfrei bestimmt werden und dann durch Zugabe von Xylenorange das Neodym. Um keine weiteren Verkomplizierungen zu schaffen, z.B. durch eventuelle Wechselwirkungen und Konkurrenzen zwischen den beiden Komplexbildnern und Kationen, sollen die Bestimmungen vorzugsweise in zwei unabhängigen Schritten erfolgen: der ursprünglich zusatzfreie Elektrolyt soll gesammelt und aufgeteilt werden, worauf jedem Teil ein Reagens zugegeben werden kann. Solche Vorgehensweise würde auch eine vorige, unabhängige Absorptionsmessung der gelben $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ -Ionen ermöglichen (gestrichelte Linie in der Abbildung 64). Bei der Ermittlung von Ladungsausbeuten, nach der Bestimmung aller Metalle und des Sauerstoffs, könnte das Bor rückgerechnet werden.

In Vorversuchen wurden auch die optimalen Komplexbildnerkonzentrationen ermittelt. Sie ergaben sich als ein Kompromiss zwischen der Eigenabsorption des Reagenzes (im Fall von XO), den zu komplexierenden Kationenmengen und der Nachweisempfindlichkeit bei der gegebenen Küvettdicke (10 mm). Eine Kapazität bis Pulsstärken von mindestens $100 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ und ein mindestens einfacher Überschuss wurden eingeplant. Aus diesen Parametern resultierten folgende Mischvorschriften und Reagenzkonzentrationen:

Tabelle 11: Mischvorschriften zur photometrischen Bestimmung von Fe mit phen und Fe sowie Nd mit XO in nach ECM gesammeltem Nitratschmelzeelektrolyten, die Angaben in ml. Die Zusammensetzungen der Reagenzien sind im Text unter der Tabelle angegeben.

	<i>phen</i>	<i>XO</i>
Reagenz	5	3,5
Lösung	2,5	2,5
Wasser	-	15
Gesamtvolumen	7,5	21

Das *phen*-Reagenz ist eine 2 mM Lösung von 1,10-Phenanthrolin im VE-Wasser. Das *XO*-Reagenz ist eine 1 mM Lösung des Xylenolorange-Tetranatriumsalzes im VE-Wasser mit 20 ml Acetatpuffer in 100 ml Ansatz.

Nach dem Vermischen der Elektrolytproben mit Reagenzien betragen die Konzentrationen der Komplexbildner in den Bestimmungslösungen 1,4 mM im Fall von *phen* (Verdünnungsfaktor $2/3 = 0,66$) und 1,7 mM im Fall von *XO* (Verdünnungsfaktor $1/6 = 0,17$). Die Verdünnungsfaktoren für Kationen sind $1/3 = 0,33$ bei der Bestimmung mit *phen* und $1/8,4 = 0,12$ bei der Bestimmung mit *XO*. Das NaNO_3 bleibt ständig in signifikantem Überschuss, sodass sich sein Einfluss auf die Komplexbildung nicht ändert.

Die Kalibrierungskurven, erstellt mit Neodymnitrat, Diammoniumeisen(II)sulfat, Eisen(III)nitrat und Borsäure in $250 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Natriumnitratlösung, in Konzentrationen die Stromdichtebereichen von 1 bis $100 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ entsprechen sind in den Abbildungen 65 bis 68 dargestellt. Die Absorptionen wurden in 10 mm PMMA-Küvetten gemessen, gegen Nullproben in selben Lösungen; die angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf die verdünnten Bestimmungslösungen, wie in der Tabelle 11 angegeben.

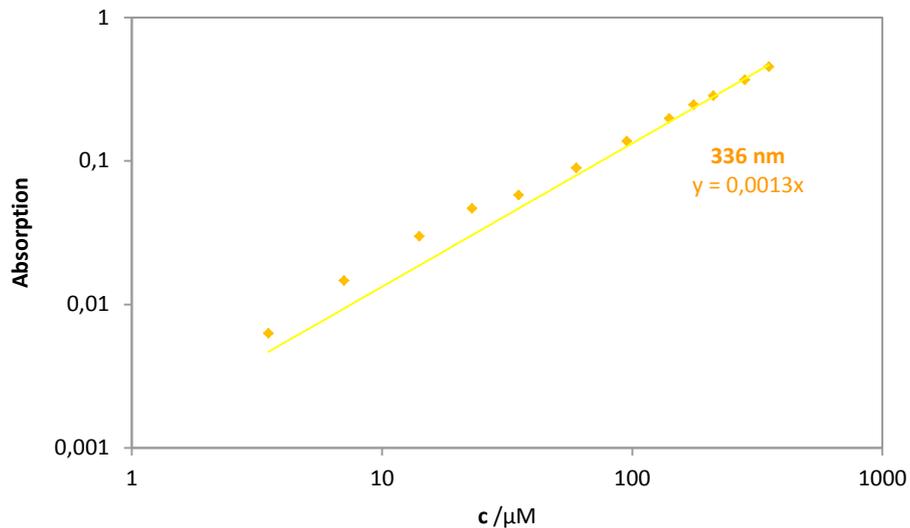


Abbildung 65: $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ -Absorption in der 250 g/l NaNO_3 -Lösung bei 336 nm ; gemessen in 10 mm Küvetten.

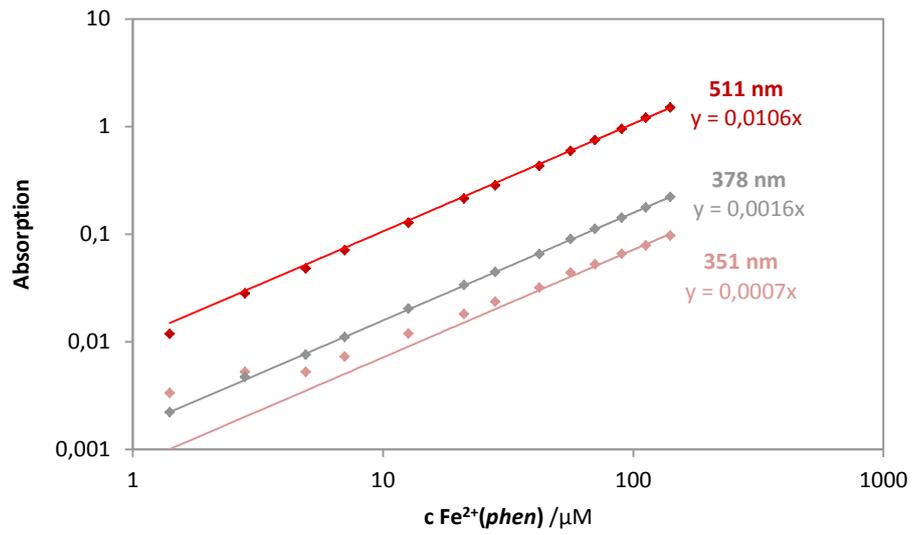


Abbildung 66: Fe²⁺(phen)-Absorption in der NaNO₃-Lösung, angesetzt nach der Tabelle 7; 10 mm Küvetten.

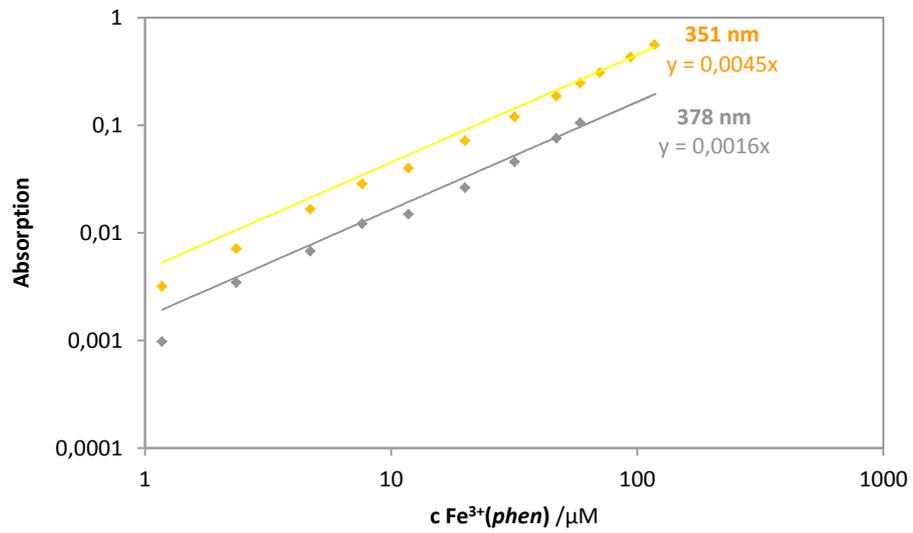


Abbildung 67: Fe³⁺(phen)-Absorption in der NaNO₃-Lösung, angesetzt nach der Tabelle 7; 10 mm Küvetten.

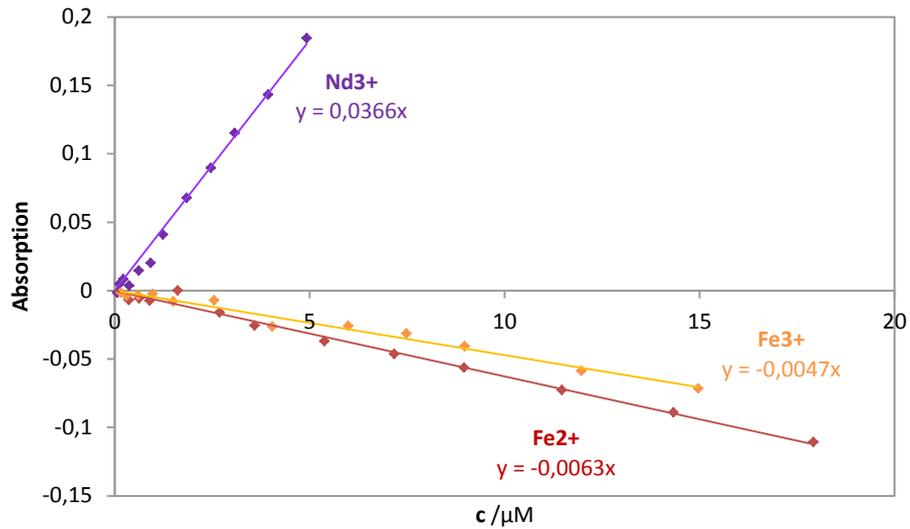


Abbildung 68: Absorptionen der Nd^{3+} , Fe^{2+} und Fe^{3+} (XO)-Komplexe in der NaNO_3 -Lösung bei 579 nm in einer 10 mm Küvette, angesetzt nach der Tabelle 7.

Alle Systeme verhalten sich bei den interessierenden/relevanten Wellenlängen stabil und linear. Eine Ausnahme ist der Fe^{3+} (XO)-Komplex, der an seinem Maximum bei 500 nm mit zunehmender Konzentration stärker absorbiert (Abbildung 69). Zudem weist sein Spektrum die gleiche Form auf, wie das vom Fe^{2+} (XO)-Komplex. Die Fe^{2+} -Verbindung absorbiert aber linear, im Schnitt doppelt so stark wie das Fe^{3+} (XO).

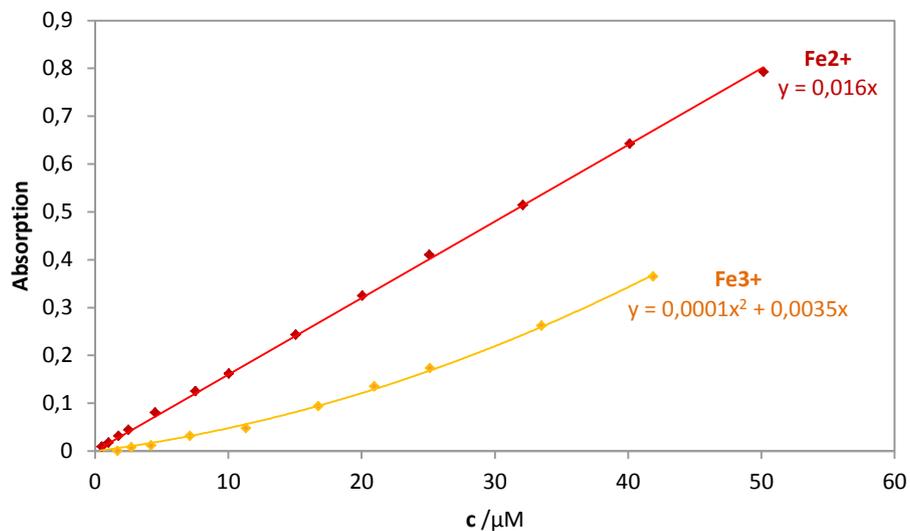


Abbildung 69: Absorptionen der Fe^{2+} und Fe^{3+} (XO)-Komplexe an ihren Maxima bei 500 nm in Natriumnitratlösung, angesetzt gemäß der Tabelle 7.

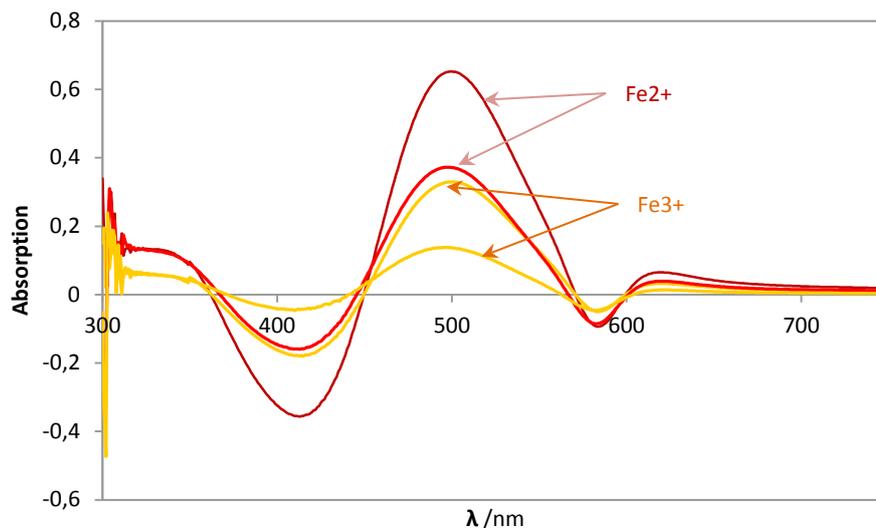


Abbildung 70: UV/Vis-Spektren der Fe^{2+} (rot)- und Fe^{3+} -(XO)-Komplexe (gelb) in der Natriumnitratlösung, angesetzt nach der Tabelle 11, jeweils bei 20 und 40 μM .

Kompany-Zareh et al beschreiben [296], dass die meisten XO-Chelatkomplexe mit Metallen eine ML, beziehungsweise eine M2L2 Zusammensetzung aufweisen sollen. Da XO aber als ein polybasischer Ligand über zwei Koordinationszentren verfügt, können die entstehenden Chelaten zusammenhängend aufgebaut sein, was besonders der Fall bei Fe-Kationen in Saurem sein sollte. Wechselwirkungen zwischen den Spezies und resultierende Nichtlinearität sind dann wahrscheinlich und ggf. eine angepasste Kalibrierung notwendig.

Die Nachweisprozedur für Nd und Fe wurde schließlich folgend festgelegt:

1. Aufnahme des Probenspektrums ohne Zusätze, Bestimmung der Fe^{3+} -Konzentration über die Absorption bei 336 nm.
2. Zugabe von 2,5 ml der Probe zu 5 ml des *phen*-Reagenzes, Bestimmung der Fe^{2+} -Konzentration über die Absorption bei 511 nm und eventuell der Fe^{3+} -Konzentration bei 351 & 378 nm, unter Abzug von Fe^{2+} -Absorption bei der gegebenen Wellenlänge.
3. Zugabe von 2,5 ml der Probe zu 15 ml H_2O und 3,5 ml XO-Reagenzes und Bestimmung der Absorption bei 578 nm; Korrektur des Messwertes um die Absorptionen der Fe^{2+} und Fe^{3+} -Komplexe bei dieser Wellenlänge, wobei ihre unterschiedlichen Verdünnungen in den *phen*- und XO-Lösungen zu beachten sind; Berechnung der Nd^{3+} -Konzentration.

Die Nachweismethode wurde mit Simulationen überprüft. Zwei Lösungen: eine mit Nd^{3+} - und Fe^{2+} - die andere mit Nd^{3+} - und Fe^{3+} -Salzen (die gleichen, die bei der Kalibrierung verwendet wurden), deren Mengen und Proportionen einem 0,5 C Pulsexperiment (etwa $50 A \cdot cm^{-2}$ bei $2 \cdot 10^{-3} cm^2$) in 9,42 ml Elektrolyten theoretisch entsprachen, wurden angesetzt und nach dem Vorschrift analysiert. Zum Erreichen der niedrigen Konzentrationen wurden die Mischungen als 200 ml Stammlösungen angesetzt und 100-fach verdünnt. Die angesetzten und die gefundenen Mengen sind in der Tabelle 12 angegeben.

Tabelle 12: Ergebnisse der parallelen photometrischen Nd- und Fe-Bestimmung in simulierten Lösungen.

Lösung 1			
Kation	Ansatz / μ M	gefunden / μ M	Abweichung /%
Nd ³⁺ mit XO bei 579 nm	20	16	19
Fe ²⁺ mit phen bei 511 nm	207	207	0

Lösung 2			
	Ansatz	gefunden	Abweichung /%
Nd ³⁺ mit XO bei 579 nm	23	24	7
Fe ³⁺ mit phen bei 370 nm	168	186	10
Fe ³⁺ ohne Alles bei 370 nm	168	172	2

Es bestätigt sich, dass Eisen(II)-Spezies sehr zuverlässig mit 1,10-Phenanthrolin bestimmt werden kann, wobei Nd³⁺-Anwesenheit nicht stört. Eisen(III) wurde mit Phenanthrolin nur mit einer 10%-igen Genauigkeit wiedergefunden, die Messung ohne Zusätze lieferte 2% Abweichung und erwies sich als eine zuverlässigere und bevorzugte Lösung. Das Verfahren kann also sehr gut zur Bestimmung des Fe²⁺:Fe³⁺-Verhältnisses dienen. Das Neodym konnte mit einer maximalen Genauigkeit von 7% neben Fe³⁺ bestimmt werden. Die große Abweichung von 19% in der Lösung mit Fe²⁺ kann nicht erklärt werden, vor allem weil das genau festgelegte Eisen eine gute Grundlage zur darauf basierenden Nd-Bestimmung bot. Man soll beachten, dass das Ansetzen der Simulationslösungen mehrere Arbeitsschritte verlangte, was außer Fortpflanzung der Messfehler auch neue generieren konnte. Zudem erfolgt der Nachweis im mikromolaren Bereich, dabei sind die absoluten Abweichungen gering. Im Allgemeinen funktioniert das Verfahren in Hinsicht auf Nd zufriedenstellend. Zur Not kann das Nd auf Fe basierend über die Stoffmengenproportionen rückgerechnet werden.

Die Messergebnisse des eigentlichen Systems sind in der Abbildung 71 und 73 dargestellt.

Zusätzliche Analysen mittels AAS und ICP-MS/OES

Um die Zuverlässigkeit der Daten aus der UV/Vis-Untersuchung zu überprüfen, wurden zwei weitere Analysen durchgeführt: eine AAS-Bestimmung von Fe in denselben gesammelten Elektrolytproben und ein ICP-MS/OES-Screening des bei einem zusätzlichen, längeren Puls gesammelten Elektrolyten, gleichartig wie im Fall von Inconel.

4.5.4.3 Fe-AAS

Die AAS-Messungen wurden an den mit dem XO-Reagenz und Wasser verdünnten Elektrolytproben durchgeführt- bei der gegebenen 8,4-fachen Verdünnung lag der theoretisch erwartete Fe-Gehalt innerhalb des linearen Messfensters zwischen 0,1 und 1,1 mg·l⁻¹. Zur Einhaltung genau gleicher Systematik wurden auch die gleichartigen Kalibrierlösungen verwendet.

Die AAS-Messungen lieferten ein von der UV/Vis-Analyse abweichendes Resultat. Im Schnitt wurde mit AAS 1,4-Mal so viel Gesamtisen, als mit UV/Vis gefunden (Abbildung 71; umgerechnet auf die ursprünglichen Konzentrationen im gesammelten Elektrolyten). Allerdings weist die mit AAS nachgewiesene Eisenmenge in Abhängigkeit von der Stromdichte bzw. der umgesetzten Ladung eine stärkere Durchbiegung, als die mit UV/Vis Nachgewiesene, die eine bessere geradlinige Korrelation zeigt (Abbildung 72).

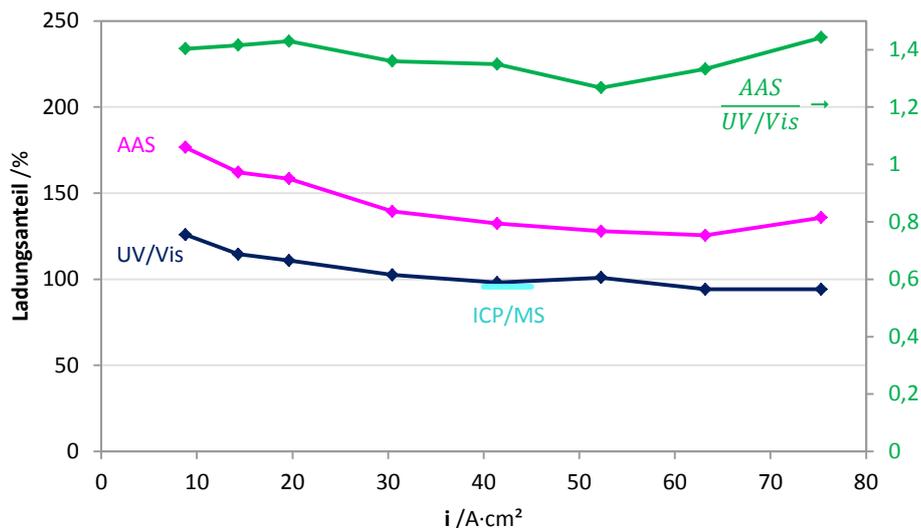


Abbildung 71: Die Gesamteisenmengen, gefunden mit AAS, UV/Vis und ICP/MS, dargestellt als Ladungsanteile (gerechnet mit $z=3$); zusätzlich das Verhältnis AAS zu UV/Vis. Die Werte sind relativ zueinander anzusehen.

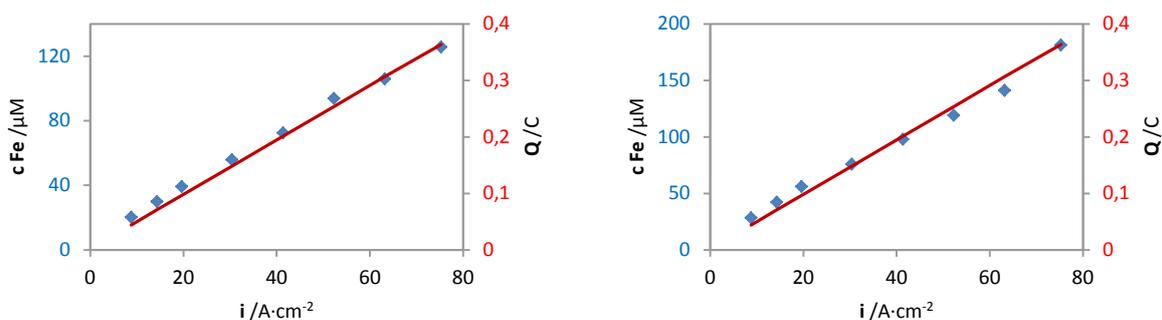


Abbildung 72: Korrelation der mit UV/Vis (links) und AAS (rechts) gefundenen Eisenmengen mit der umgesetzten Ladung.

Gegen die Zuverlässigkeit der AAS-Methode spricht auch das gute Übereinstimmen der UV/Vis- mit den ICP-MS/OES-Daten (siehe nächstes Kapitel). Die AAS hat schon im Fall von Nickel versagt, womöglich stellen die nach den ECM-Experimenten gegebenen Bedingungen ein Problem dar: vor Allem mit dem ca. 20 000-fachen Überschuss an NaNO_3 und im Fall von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ mit der Anwesenheit anderer Übergangsmetalle.

4.5.4.4 ICP-MS/OES

Für die ICP-MS/OES-Messung wurde analog wie beim Inconel eine entsprechende Elektrolytprobe vorbereitet. Die Parameter des ECM-Pulses sind gleichgeblieben: nach einem 15 s langen, potentiostatischen 48 V-Puls der Stromdichte von $42,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ und 1,1 C umgesetzter Ladung wurden 19,87 ml Lösung gesammelt (2 s Vorlauf, 15 s Puls, 15 s Nachlauf). Die Pulsdauer wurde gegenüber Standartpulsen verlängert, um die notwendige Mindestmenge der Lösung ohne Einbußen in der Konzentration zu liefern. Die Bestimmung erfolgte nach zusätzlichem Verdünnen der Proben mit 2%-igem HNO_3 .

Die Proportionen der gefundenen Legierungsbestandteile Nd, Fe, B, sowie Dy und Co stimmen mit der chemischen Zusammensetzung sowie mit den vorher mit XPS der festen Probe und ICP-MS/OES der stromlos aufgelösten Probe gefundenen sehr gut überein (Abbildung 59). Vielmehr, die absoluten Mengen stimmen zum Teil weitgehend mit den UV/Vis-Daten überein (Abbildung 71 & 73). Beim

Gesamteisen beträgt die Abweichung 2%, beim Neodym 32%. Wenn man die Nd-Menge auf Fe basierend aus den Stoffmengenproportionen der Probe kalkuliert (1:6,2; S. 79), verringert sich die Abweichung auf 7%.

4.5.4.4.1 Probleme der Spurenanalyse

In der ICP-MS/OES-Analyse wurden außer den erwarteten Legierungsbestandteilen, auch fremde Elemente nachgewiesen. Bei den überschüssigen Substanzen handelt es sich um Al, Ca, K, Mg, P, S, Si- die gleichen, wie im Fall von Inconel 718 und in gleichen Mengen (Tabelle 13). Obwohl die Supermagnetprobe mit SiC-Schleifpapier und Korundpasten bearbeitet wurde, sind die nachgewiesenen Si- und Al-Mengen gegenüber der nur elektropolierten Inconel 718-Probe nicht erhöht.

Tabelle 13: Molenbrüche (ausgedrückt in %) der legierungsfremden Elementen gefunden nach ECM-Experimenten an Inconel 718 und Nd₂Fe₁₄B-Material in gesammelten Elektrolyten mittels ICP-MS/OES.

	Al	Ca	K	Mg	P	S	Si
Inconel 718	6,9	4,6	4,7	7,6	6	5,8	19,8
Nd₂Fe₁₄B	6,6	4,5	4,6	7,3	5,8	5,7	19,1

Zusätzlich wurden in dem Screening Spuren von ca. 50 anderen Elementen detektiert, die aber vernachlässigt werden können; es gelten hier die gleichen Bemerkungen wie beim Inconel.

Das Resultat zeigt, dass die Messungen in irgendeiner Form verfälscht wurden. Die Ursache ließ sich nicht feststellen. Denkbar sind folgende Möglichkeiten:

- Artefakte auf der Probenoberfläche: die Proben wurden möglicherweise heiß gewälzt oder gegläht, was zur Oberflächenveränderungen wie Anreicherung von Al führen konnte, die Geschichte der Proben sind nicht genau dokumentiert;
- Erosion der Silikondichtung
- Fehler bei der Handhabung der Proben, wobei Fremdsubstanzen in die Proben gelangen konnten

Da bei Inconel und NdFeB gleiche Fehlanzeigen auftraten, sind die Erosion oder die systematischen Fehler am plausibelsten.

4.5.5 Ladungsausbeute und Modellvorstellung

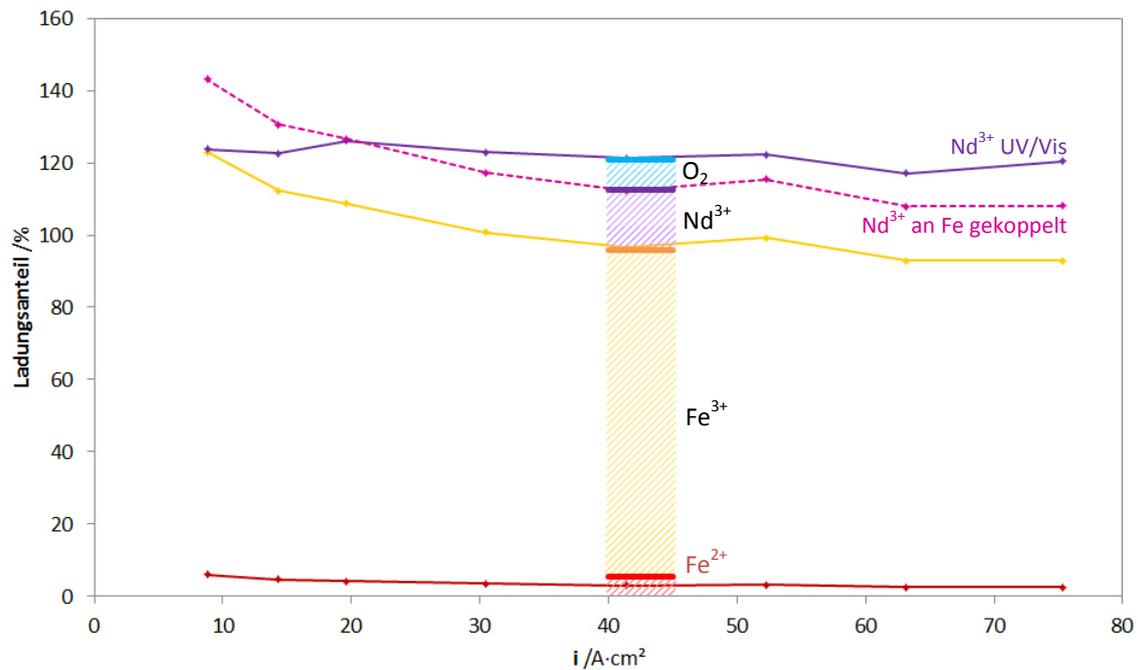


Abbildung 73: Ladungsausbeute der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -ECM bei 5 sekundenlangen potentiostatischen Pulsen in $250 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$. Die Ladungsanteile der Metallauflösung stammen aus den UV/Vis (lange Linien)- und ICP-MS/OES (kurze Linien)-Bestimmungen und der Sauerstoffentwicklung aus der Fluoreszenzlöschung. Die Werte sind relativ zueinander anzusehen.

Die Ladungsausbeute überschreitet 100%, sie liegt bei 125% für Fe, Nd und O_2 . Das wird sowohl mit UV/Vis als auch mit ICP-MS gefunden. Wenn B und Co mitberücksichtigt werden, kommt man auf 135 %, die dem Wert für reines Nd sehr gut entsprechen. Das Verhältnis $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ beträgt 18, $\text{Nd}:\text{Fe} = 0,19$ bzw. $\text{Fe}:\text{Nd} = 5,3$.

Der Grund für die hohe Ladungsausbeute ist der erwähnte Aufbau des Supermagnetmaterials: die Nd-reiche Phase löst sich schnell auf, z.T. auch stromlos, was zum Herauslösen der von ihr umgebenden $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner und einer insgesamt sehr hohen Korrosion führt. Denkbar ist auch, dass sich ganze NdFeB -Körner aus der Nd-Matrix stromlos herauslösen.

Die Ergebnisse der Produktanalyse entsprechend weitgehend den Erwartungen aus der Materialzusammensetzung, interessant ist aber das Verhältnis $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$. Während beim reinen Eisen größere Mengen Fe^{2+} entstehen und mit der Bildung eines Oberflächenoxids Fe_3O_4 erklärt wird, findet man hier fast nur Fe^{3+} , das Passivoxid unter ECM-Bedingungen wird also durch die Legierungskomponenten verändert.

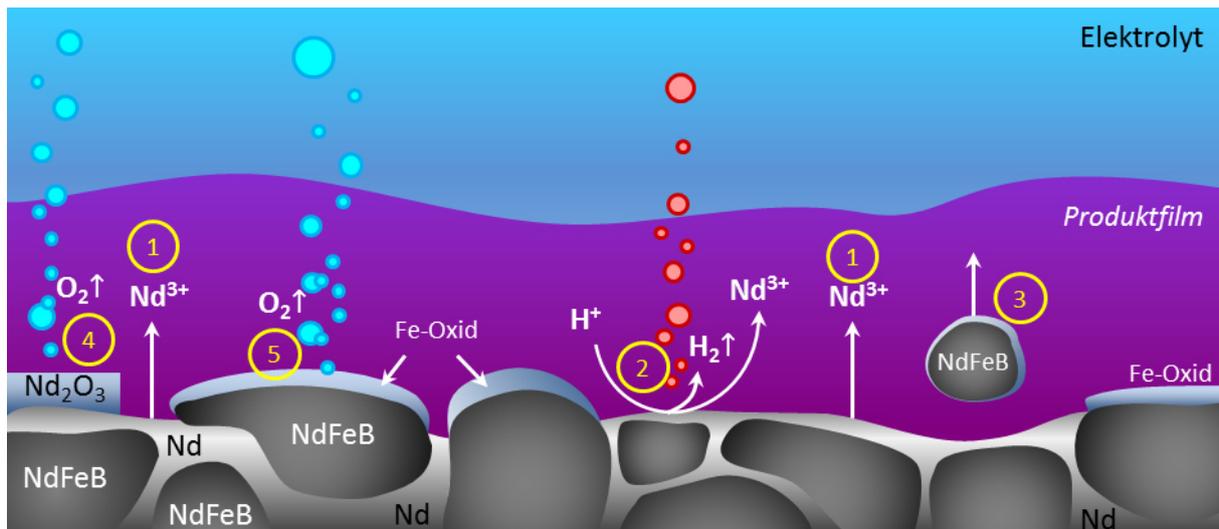


Abbildung 74: Modelvorstellung für die Auflösung von $Nd_2Fe_{14}B$ beim potentiostatischen ECM in 250 g/l NaNO_3 . Nd löst sich aus der Nd-reichen Phase aktiv anodisch (1) sowie stromlos unter H_2 -Entwicklung (2) mit hohen Raten auf, wodurch sich gesamte NdFeB-Körner aus der Matrix lösen können (3); die Stromausbeute liegt entsprechend über 100%. An einzelnen Oxidinseln der Nd-Phase (4) und an Oxidschichten der NdFeB-Körnern (5) entsteht O_2 .

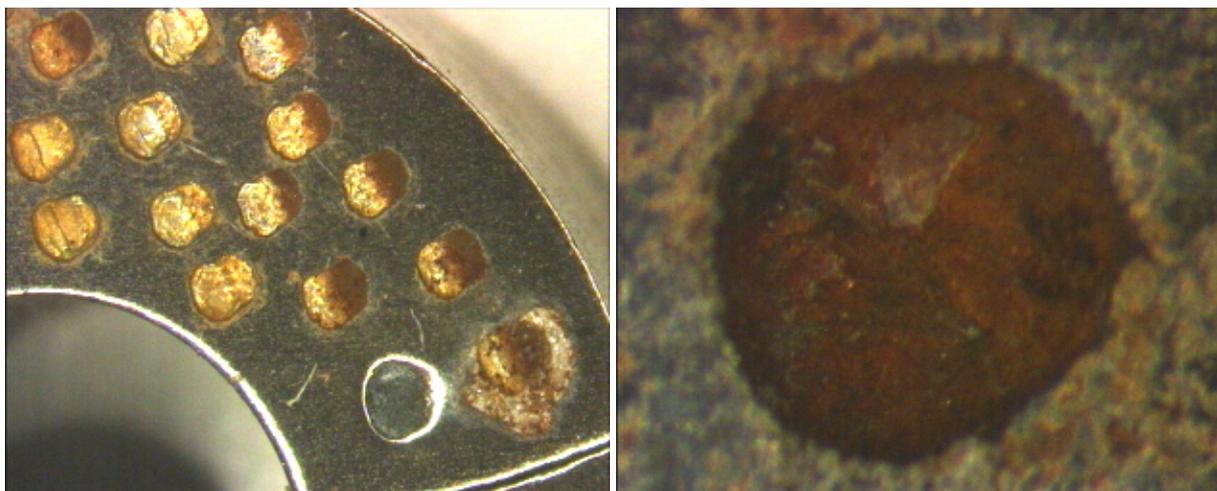


Abbildung 75: Oberflächenbeschaffenheiten nach ECM von $Nd_2Fe_{14}B$ -Material in $250\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}\text{ NaNO}_3$.

4.6 Wolframcarbid

Mono-Wolframcarbid WC ist eine Verbindung, die durch Reduktion von Wolframoxiden mit Kohlenstoff bei $1400\text{--}2000^\circ\text{C}$ entsteht, wobei ein Einlagerungsmischkristall gebildet wird. Es zeichnet sich durch besondere Eigenschaften aus: eine hohe Dichte von $\text{ca } 15,6\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, einen hohen Schmelzpunkt bei 2785°C [196], eine extreme Mohs-Härte von 9,5 und eine metallartige elektrische Leitfähigkeit ($0,2\ \mu\Omega\cdot\text{m}$, vergleichbar mit Vanadium [297]) sowie gute thermische Leitfähigkeit.

Oberhalb von 600°C wird es oxidiert und beim Schmelzen zerfällt es in seine Bestandteile, sodass eine Verarbeitung zu Teilen nur über Sintern erfolgen kann [298]. WC ist beständig gegen Säuren, es wird nur von Fluss- und Salpetersäure-Gemisch bei erhöhten Temperaturen angegriffen. Bei Raumtemperatur reagiert es mit gasförmigem Fluor, oberhalb von 400°C mit Chlor [299]. WC wird sowohl von geschmolzenem Kobalt als auch von Nickel leicht benetzt; Co wird in kommerziellem WC mit üblicherweise 6% als Binder verwendet. Beim Recyceln wird es bei erhöhten Temperaturen und Drucken mit wässrigem Natriumcarbonat zu Wolframaten überführt.

Wolframcarbid wird hauptsächlich für die Herstellung von Hartmetallen verwendet, wobei in der letzten Zeit auch chemisch reines, binderloses und somit äußerst verschleißfestes WC produziert wird. Aus WC werden u.a. folgende hochbeanspruchte Elemente gefertigt:

- Zerspannungswerkzeuge
- Werkzeuge für Bergbau
- Turbinendüsen
- Munition (in Wuchtgeschossen wegen der hohen Dichte, als Ersatz für abgereichertes Uran, aber auch als Getriebe vernichtendes Pulver)
- Neutronenreflektoren in Kernwaffen
- chirurgische Instrumente
- Schmuck wie Handuhrgehäusen oder Ringe
- Sportausrüstung: Spitzen in Trekkingstöcken, sowie in Winterreifen
- Kugeln in Kugelschreibern

Das für die WC-Herstellung notwendige Wolfram wird aus Wolframaten in Mineralien Wolframit und Scheelit gewonnen.

4.6.1 Anodisches Verhalten

Kommerziell erhältliches Wolframcarbid enthält 5-10% an Kobalt als Binder. Im Gegensatz dazu wurde ein chemisch reines, ausschließlich aus W und C bestehendes Wolframcarbidmaterial als Probe verwendet. Diese bindemittelfreie Probe wurde im Fraunhofer IKTS Dresden durch Sintern von Wolframcarbidpulver hergestellt. Nach dem Sintern wurde sie mechanisch geläppt. Aufgrund des fehlenden Bindemittels wies sie Poren mit Durchmessern im μm -Bereich auf [300]. Vor den elektrochemischen Experimenten wurde die Probe mit Ethanol entfettet und mit entionisiertem Wasser gespült. Ein Pourbaix-Diagramm von WC ist in der Abbildung 76 gezeigt.

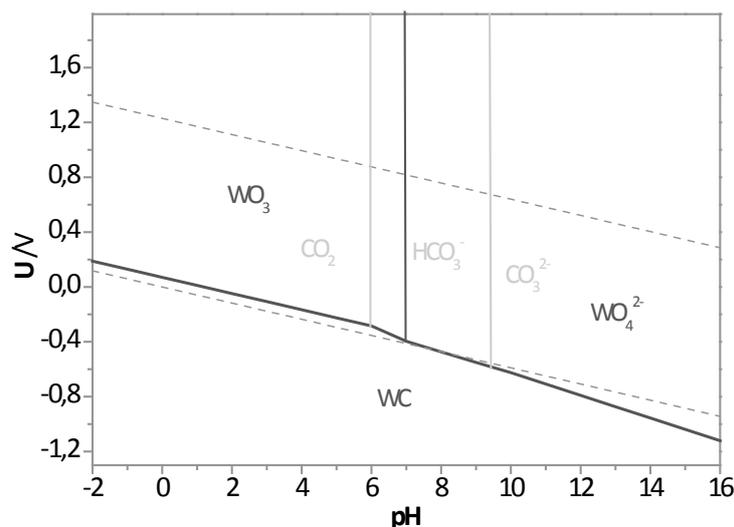


Abbildung 76: Pourbaix-Diagramm von WC aus [301]

Da Wolframcarbid in Natriumnitrat- und in Natriumchlorid-Lösungen entsprechend passiv oder nur geringfügig auflösbar ist, unabhängig vom Bindergehalt [52], wurde 1 M NaOH als Elektrolyt

gewählt. Die Strom-Spannungskurven im Natriumhydroxid- sowie Natriumacetatelektrolyten mit der Mikrokapillarzelle unter Elektrolytfluss zeigen die Abbildung 77 und 78.

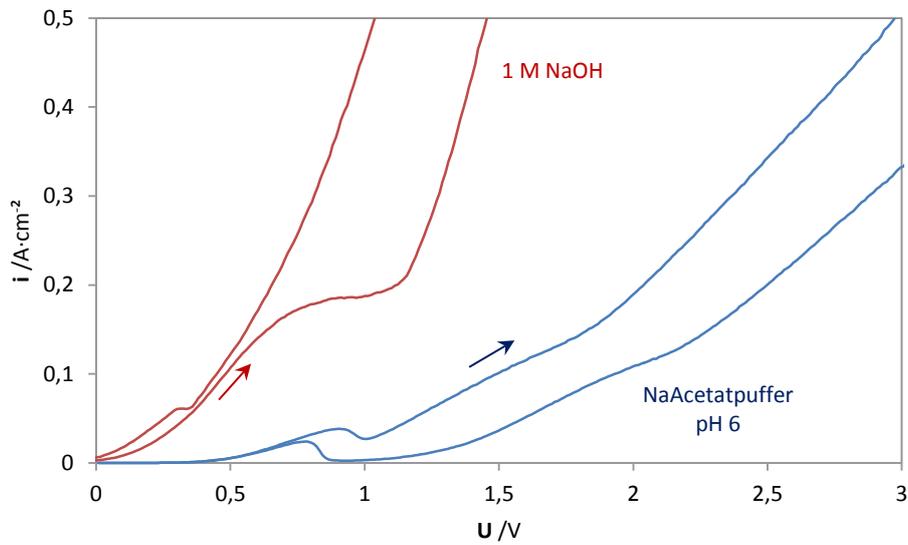


Abbildung 77: Strom-Spannungskurven von bindefreiem Wolframcarbid in Natriumhydroxid- (rot) und Natriumacetatpufferlösung (blau); $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ und Elektrolytfluss.

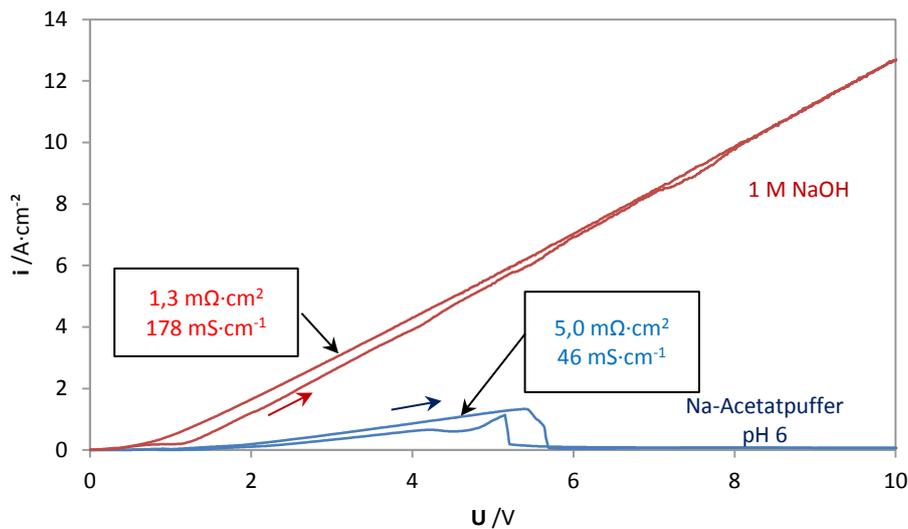


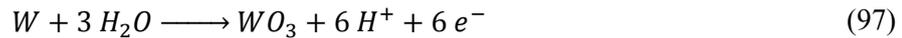
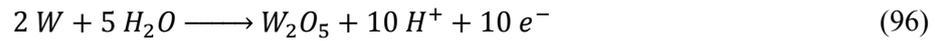
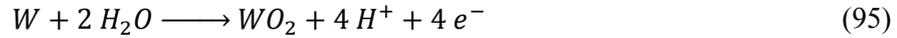
Abbildung 78: Wie Abbildung 77 in vergrößertem Stromdichte- und Potentialbereich.

In Natronlauge gibt es ab 0,5 V einen kurzen angedeuteten Plateaustrom. Die Elektrode passiviert zwar, da aber Ströme von $200\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ fließen, muss parallel eine heftige Korrosion stattfinden. Oberhalb von 1,15 V steigt die Stromdichte bis zum Umkehrpotential linear an, die Gerade lässt sich auf knapp 1 V extrapolieren. Im Rücklauf sinkt sie linear mit etwas geringerer Steigung, mit der Extrapolation auf 0,5 V.

Im Natriumacetatpuffer mit pH 6 ist die Elektrode zunächst passiv. Erst ab knapp 0,5 V steigt die Stromdichte wenig an um bei knapp 1 V mit $40\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ partiell zu passivieren. Dann fließen immer stärkere Ströme, ab 2 V durchgehend linear ansteigend. Bei 5,4 V mit $1,3\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ passiviert die Elektrode komplett, oberhalb dieses Potentials fließen praktisch keine Ströme. Nach der Potentialumkehr erlangt die Elektrode bei 5,2 V ihren vorigen Zustand und weist eine ähnliche Strom-

Spannung-Charakteristik wie im Hinlauf. Sie ist allerdings nicht im gleichen Maß aktiv- die Stromdichten sind ca. 30% geringer. Unterhalb von 0,8 V gerät die Elektrode exakt in den ersten Auflösungszustand; unter 0,4 V fließen keine Ströme mehr.

In beiden Elektrolyten handelt sich zwischen 0,5 und 1 V um einen ähnlichen Oberflächenzustand, der im Acetatpuffer beständiger ist und die Elektrode wirksamer passiviert. Denkbar ist Bildung eines Oxids nach einer der Reaktionen:



Dass die Elektrode im Neutralen passiv bleibt und im Alkalischen nicht, ist ein Indiz auf WO_3 , das in Wasser und Säuren unlöslich ist, mit Hydroxiden zu Wolframaten umgesetzt wird; WO_2 ist dagegen in allen Milieus unlöslich [302]. Das Wolfram(IV)-Oxid ist zudem elektrisch leitend und kann deshalb nicht als Passivschicht infrage kommen.

In Natronlauge ab 1 V und im Acetatpuffer ab 2,2 V stellen sich stationäre Auflösungs Zustände ein. Das "Puffern" an der Metalloberfläche mit 1 M NaOH wirkt nach gängigen Diffusionsmodellen bis in den Bereich der Stromdichten $< 1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, aber nicht unter ECM-Bedingungen. Die Steigungen der Strom-Spannungs-Linien werden durch Elektrolytwiderstände bestimmt, sie entsprechen dem Verhältnis $\Delta i/\Delta U$ also dem reziproken Widerstand und sollen mit den Leitfähigkeiten der Elektrolyte übereinstimmen.

$$\frac{R_{NaOH}}{R_{AcPuffer}} = \frac{\rho_{NaOH} \cdot \frac{l}{A}}{\rho_{AcPuffer} \cdot \frac{l}{A}} = \frac{\frac{1}{\kappa_{NaOH}}}{\frac{1}{\kappa_{AcPuffer}}} = \frac{\kappa_{AcPuffer}}{\kappa_{NaOH}} \quad (98)$$

mit: R- Widerstand, ρ - spezifischer Widerstand, l- Leiterlänge, A- Leiterquerschnitt, κ - Leitfähigkeit

Tatsächlich entspricht der Quotient der Steigungen ziemlich gut dem Verhältnis der gemessenen Leitfähigkeiten des Acetatpuffers und 1 molarer Natronlauge (Tabelle 14): respektive 0,26 und 0,27.

Tabelle 14: Auswertung der Steigungen der Strom-Spannungs-Linien aus der Abbildung 78.

Elektrodenabstand: 0,232 mm

	R aus CV / $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	LF aus CV / $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	LF / $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	ρ / $\text{m}\Omega \cdot \text{m}$	R aus LF / Ω	R aus LF / $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$
NaOH 2-4 V	1,304	178	178	0,562	0,722	1,303
NaOH 4-2 V	1,361	170	178	0,562	0,722	1,303
Acetatpuffer 3-4,5 V	5,043	46	48,4	2,066	2,656	4,793

Im Alkalischen dürfte die anodische aktive Auflösung von WC folgend ablaufen:



und von Wolfram(VI)-Oxid:



Die quantitative Produktanalyse von Cr_3C_2 sowie TiC und TiN [21] zeigte einen Übergang zu Produkten, die bei steigender Stromdichte weniger Wasser für die Bildung benötigen. Daher kann im Fall vom Kohlenstoff eine CO_2 -Bildung bei niedrigen Stromdichten erfolgen, die bei höheren Werten zum CO bzw. sogar zum C als Produkt übergeht:

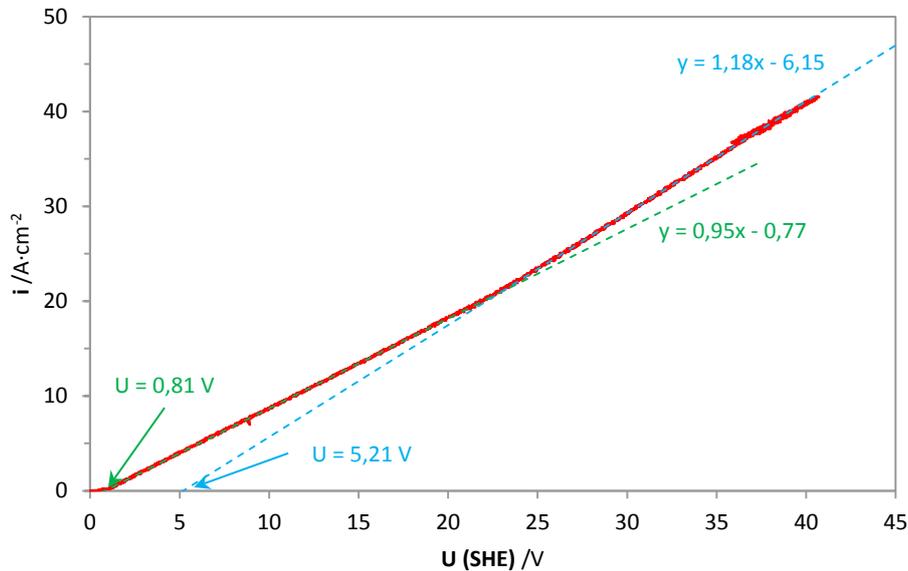
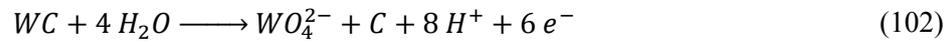


Abbildung 79: Strom-Spannungs-Linie von WC in 1 M NaOH mit $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ aufgenommen mit der Mikrokapillarzelle unter Elektrolytfluss.

4.6.2 Sauerstoffnachweis

Die Messung der Fluoreszenzlöschung verlief positiv und störungsfrei. Sauerstoff wurde erst ab Stromdichten $>27 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ registriert. Sein Ladungsanteil steigt auf 20% bei $50 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ und bleibt bei diesem Wert- die Elektrode erreicht einen stationären Zustand (Abbildung 80).

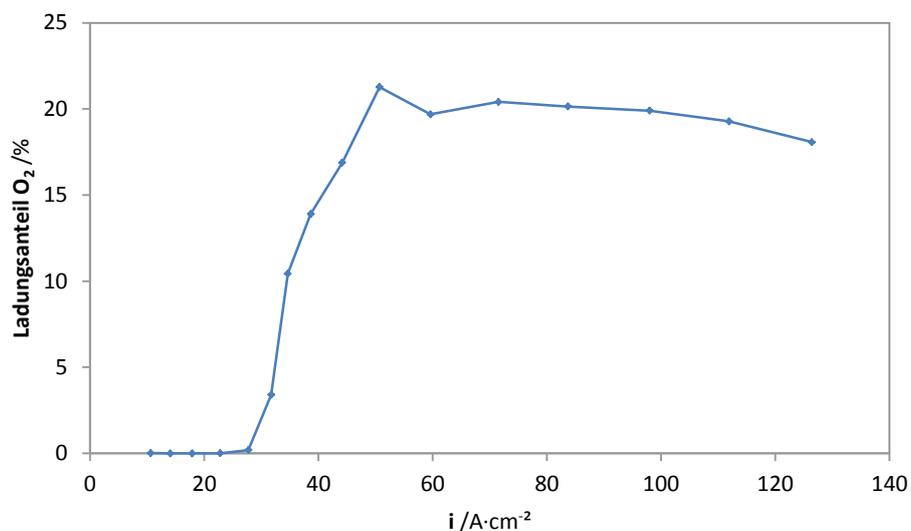


Abbildung 80: O_2 -Ladungsausbeute an WC in 1 M NaOH mit $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ 1,10-Phenanthrolin-Ru-Komplex bei 5 s langen potentiostatischen Pulsen.

Aus den Potential und Stromdichtepaaren der ECM-Pulse lässt sich eine Strom-Spannungs-Kurve rekonstruieren. Für die Messpunkte der Sauerstoffbestimmung ist sie in der Abbildung 81 gezeigt.

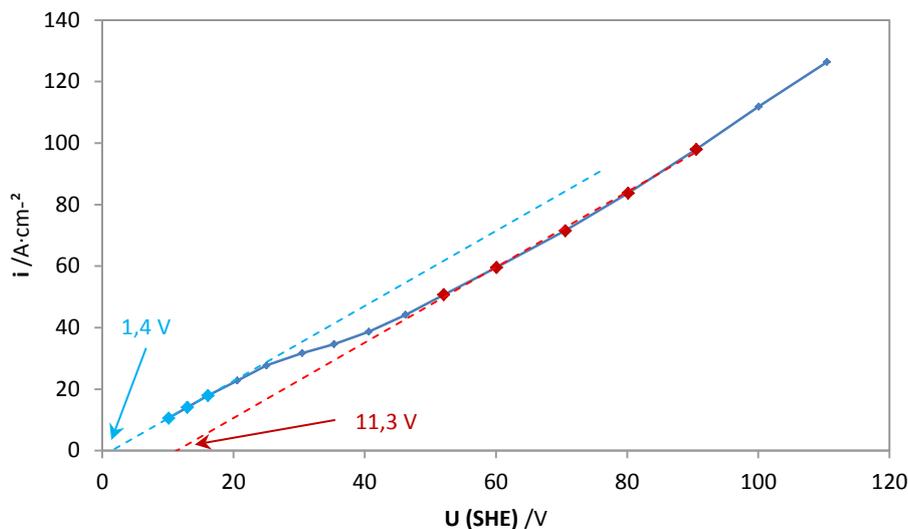


Abbildung 81: Strom-Spannungs-Kurve von WC in 1 M NaOH mit 0,1 g·l⁻¹ 1,10-Phenanthrolin-Ru-Komplex, rekonstruiert aus den Potentialen und Stromdichten der Sauerstoffbestimmungspulsen.

Deutlich sind zwei lineare Anstiegsebenen, die zwei Auflösungszustände bedeuten. Die Steigungen der Ausgleichsgeraden sind gleich und entsprechen sehr gut der Leitfähigkeit des verwendeten Elektrolyten (Tabelle 15). Die Extrapolation der Geraden auf die x-Achse ergibt respektive 1,4 und 11,3 V für den ersten und den zweiten Bereich. Der Wechsel zwischen den zwei Zuständen findet zwischen 25 und 50 A·cm⁻² statt, also im Bereich, wo die Sauerstoffentwicklung einsetzt. Die Stromdichte des Übergangs hängt von den experimentellen Bedingungen ab, insbesondere von der Durchflussrate des Elektrolyten und der Kapillargeometrie.

Tabelle 15: Auswertung der Ausgleichsgeraden aus der Abbildung 81.

Elektrodenabstand 0,174 mm

	R aus CV /mΩ·cm ²	LF aus CV /mS·cm ⁻¹	LF /mS·cm ⁻¹	ρ /mΩ·m	R aus LF /Ω	R aus LF /mΩ·cm ²	i = 0
R1 (blau)	0,980	178	178	0,562	0,818	0,978	1,4 V
R2 (rot)	0,975	178	178	0,562	0,818	0,978	11,3 V

4.6.3 Nachweis von W mit Alizarin S Rot

Es gibt viele Substanzen, mit den Wolfram farbige Komplexe bildet und photometrisch nachgewiesen werden kann, z.B.: Hydrochinon [303], Rhodamin B [304], Glykolsäure [305], Cyanate [306], Phenylfluorone [307] Malachitgrün [308], Carminsäure[309] oder Flavonol [310]. Es lässt sich einfach auch mit Alizarin Rot S bestimmen [311-313].

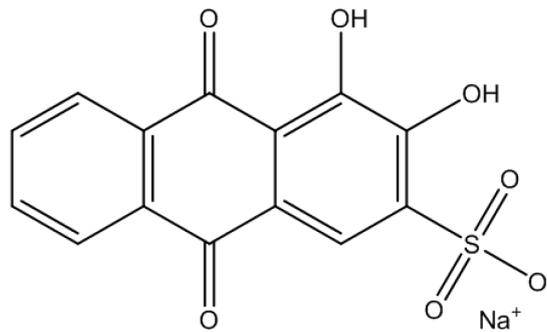


Abbildung 82: Alizarin Rot S, Natrium Salz der 1,2-Dihydroxyanthraquinon-3-sulfonsäure, gängiges Reagenz für spektrophotometrische Bestimmung vieler anorganischen Spezies.

Rataj hat Alizarin Rot S erfolgreich bei der On-Line-Produktbestimmung bei ECM von reinem W verwendet [52]. Der Elektrolyt war 3 molare NaNO_3 -Lösung mit Natronlauge auf pH 8 eingestellt, die Alizarin Rot S Konzentration betrug 1 mM. Diese Konzentration hat sich im Falle von 1 molarer Natronlauge als zu hoch erwiesen- die stark alkalische Lösung hatte eine tiefviolette Farbe und absorbierte selbst in einer 5 mm dicken Küvette zu stark. Aus diesem Grund war Ansäuern notwendig, was auch eine on-line Verwendung der Methode unmöglich machte. In Versuchen in neutralen bis sauren Milieus hat sich der pH Wert von 2, eingestellt mit Salzsäure, als der beste für die W-Bestimmung erwiesen; bei pH 7 gab es Ausfällung, andere Bereiche waren problematisch zu puffern, was zur Instabilität und Nichtreproduzierbarkeit der Spektren führte.

Die Notwendigen Konzentrationen von Alizarin wurden analog wie beim Ni und NdFeB kalkuliert. Die W-Bestimmung erfolgte aus dem gesammelten Elektrolyten: 5 ml der Probe wurden mit 2,5 ml des Alizarin Rot S(ARS)- Reagens versetzt. Das Reagens bestand aus 1,2 mM ARS in 2 M HCl. Ausgewertet wurde die Absorption bei 479 nm; die Spektren und die Kalibrierlinie enthält die Abbildung 83.

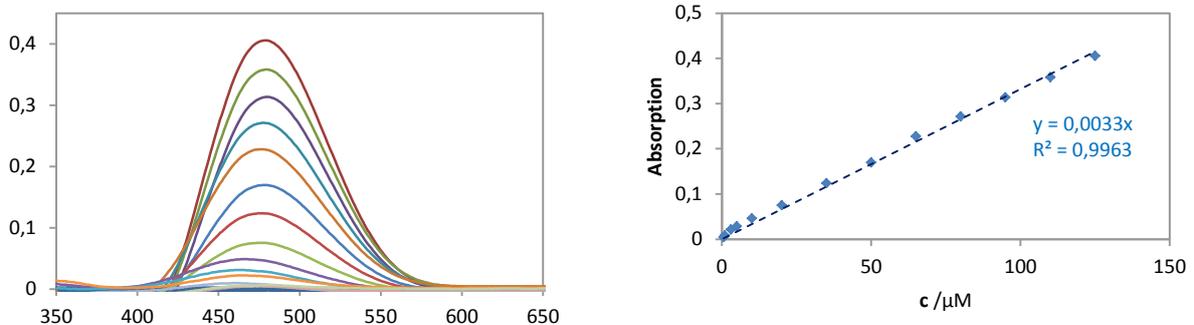


Abbildung 83: Absorptionsspektren des Alizarin-Rot-S-Wolfram-Komplexes im Natriumnitrat-Elektrolyten angesäuert mit Salzsäure (links), sowie entsprechende Kalibriergerade (rechts). Als Salz wurde Natriumwolframat-dihydrat verwendet, das Absorptionsmaximum liegt bei 470 nm. Die Konzentrationen beziehen sich auf Gehalt in unverdünntem Elektrolyten, sie sind aber 2:1 verdünnt.

4.6.4 Ladungsausbeute und Modellvorstellung

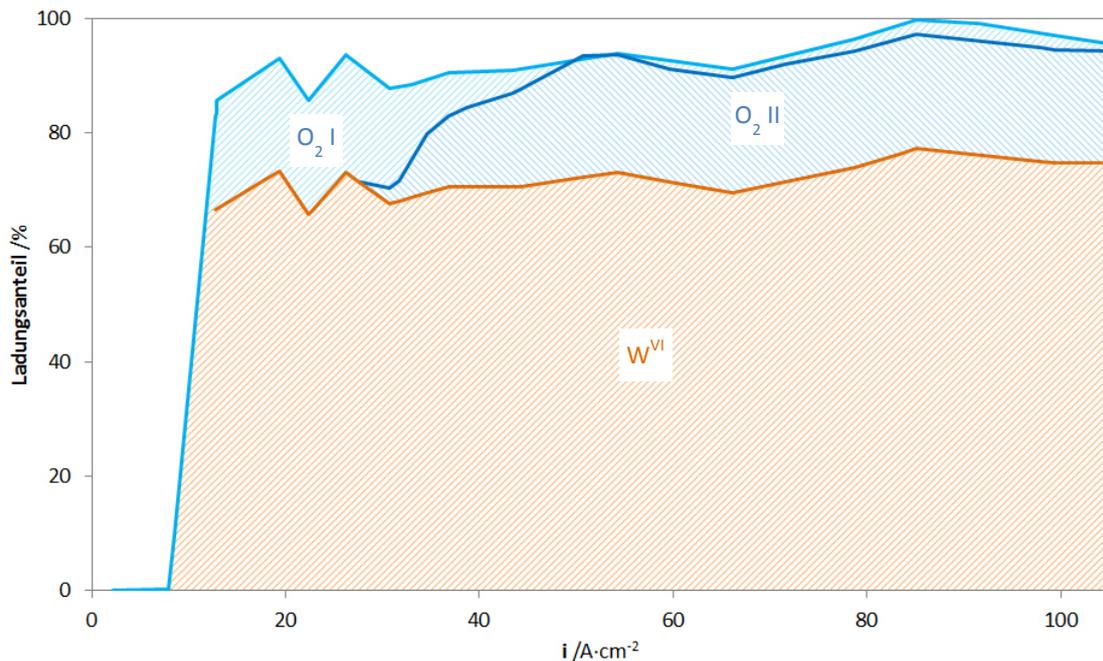
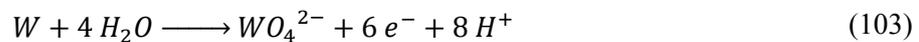


Abbildung 84: Ladungsausbeute beim ECM von WC in 1 M NaOH bei 5 s langen potentiostatischen Pulsen, zwei verschiedene O₂-Messreihen („I“ und „II“)

Zusammenfasste Ladungsausbeute ist in der Abbildung 84 gezeigt. Die dem Wolfram zuzuschreibende Ladung wurde mit der Ladungszahl 6 berechnet, es wird angenommen das W von der Oxidationsstufe 0 auf VI oxidiert wird:



Das Einsetzen der O₂-Entwicklung zeichnet den Übergang zur passiven Auflösung, wo W nach der Gl. (97) reagiert, mit anschließender Korrosion der WO₃-Passivschicht:



In der Summe gleichen die Prozesse der Reaktion (103). Die entstehende WO₃-Deckschicht ist mit C⁰ dotiert: die Verhältnisse der Ionen- bzw. Atomradien $r_{W^{6+}} : r_{O_2} : r_C$ betragen 1 : 2,3 : 1,2 (bei 62, 145 und 77,2 pm) und es gibt vier Mal so viel W- und O-Ionen wie C-Atome. W und O nehmen im Oxid mehr Volumen als C ein. In WC beträgt das Verhältnis der Atomradien W:C 1,77 (137 : 77,2 pm).

Zweifache Sauerstoffbestimmung (in zwei unabhängigen Messreihen) hat bestätigt, dass der Übergang aktiv-passiv mit gleichzeitigem Beginn der Sauerstoffentwicklung nicht fest bei 40 A·cm⁻² erfolgt, sondern mit den experimentellen Bedingungen stark schwankt. Abbildung 84 lässt vermuten, dass der Übergang in „I“ schon bei 10 A·cm⁻² erfolgt, in „II“ bei 35 A·cm⁻² und in Abbildung 81 ebenfalls bei 35 A·cm⁻². Angenommen, dass der W-Anteil davon unbeeinflusst bleibt, erscheint plausibel, dass aktiv 30% der Ladung zur C-Oxidation verwendet werden, passiv aber praktisch nur C entsteht.

Die mittlere Ladungszahl z des Kohlenstoffs während der aktiven Auflösung lässt sich nach Gl. (84) berechnen. Die aufgelöste Stoffmenge n von Kohlenstoff ergibt sich aus der Stöchiometrie des WC: es kann angenommen werden, dass ich die beiden Elemente in molarem Verhältnis von 1:1 auflösen. Die resultierende mittlere Ladungszahl beträgt 2,7, woraus sich ein C^{IV}-Anteil von 0,34 ergibt:

$$z = x \cdot 4 + (1 - x) \cdot 2 \quad (105)$$

Ein Drittel des Kohlenstoffs wird also ganz zu CO_2 nach der Gl. (39) oxidiert, die übrigen zwei Drittel reagieren nach (40) zu CO .

Nach dem Übergang in den passiven Zustand löst sich der Kohlenstoff als C^0 . Die C-Atome lösen sich aus ihren Gitterplätzen mit, wenn das WO_3 korrodiert anodisch aufgelöst wird- gleich, wie im Fall von Cr_3C_2 . („Chromcarbid bei hohen Stromdichten“, S. 35). Während in der Abbildung 84 bei Messung „I“ der Sauerstoffanteil seinen Maximalwert rasch erreicht, steigt er bei der Messung „II“ langsam. Das bedeutet einen graduellen Mechanismuswechsel von aktiv zu passiv und ist auch in der Abbildung 81 sichtbar (vergleiche Abbildung 61). In dem Übergangsbereich entstehen anteilig CO_2 , CO und C . In Fluoreszenzmessungen war zwar keine Lichtstreuung sichtbar, die ein Indiz für Ruß wäre, es handelt sich bei den entstehenden C^0 -Partikeln allerdings um eine mittlere Konzentration von maximal $45 \mu\text{M}$.

Im Passivzustand summiert sich die Ladungsausbeute auf 94 bis 97%. Für die übrigen Prozente gibt es zwei Erklärungen:

- 1) die Ladung ist der anodischen Auflösung von Kohlenstoff zuzuschreiben,
- 2) die Abweichung von 100% resultiert aus der Bestimmungsungenauigkeit des W- und O_2 -Nachweises und es gibt keine zusätzliche anodische Reaktion.

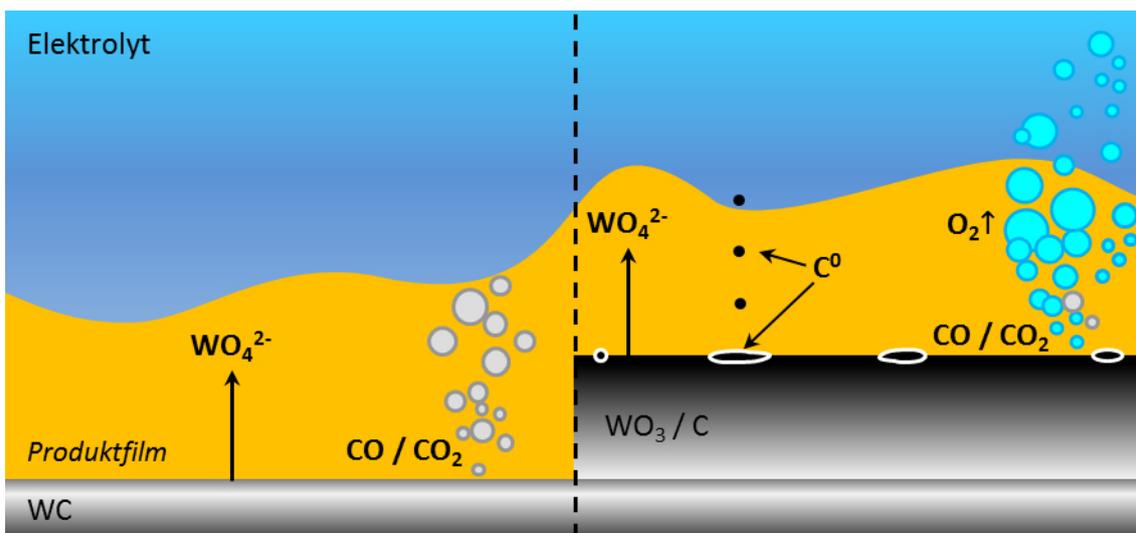


Abbildung 85: Modellvorstellung für die Auflösung von WC beim potentiostatischen ECM in $250 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$. Zunächst löst sich das WC aktiv auf (links): der übersättigte Produktfilm besteht aus kondensierten Polywolframaten (gelb), der Kohlenstoff reagiert zu 33% zu CO_2 und zu 67% zu CO . Mit steigender Stromdichte bilden sich und breiten aus WO_3 -Oxidinseln- der Übergang zur Passivauflösung mit Sauerstoffentwicklung setzen ein. Kohlenstoffprodukte verlagern sich zu C^0 . Schließlich ist die gesamte Elektrodenfläche mit Oxid bedeckt (rechts), C löst sich praktisch ausschließlich als C^0 auf.

4.7 Aluminium

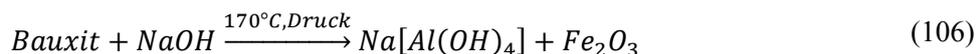
Aluminium ist ein silberweißes, weiches und duktiles Leichtmetall mit der Dichte $2,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Nach Sauerstoff und Silizium ist es mit 8% Massenanteil das dritthäufigste Element in der Erdkruste (daher auch Sial genannt) und nach Eisen das wichtigste Gebrauchsmetall [314, 315]. Trotz des stark negativen Standardpotentials zeichnet es sich durch seine Korrosionsbeständigkeit- seine Passivschicht ist äußerst beständig und fest. Aluminium und seine Legierungen sind als Konstruktionswerkstoff für die Luftfahrt-, Auto- und Transport- sowie Bauindustrie und für Haushaltsgegenstände fundamental [92]. Es findet Verwendung in der Elektrotechnik und Elektronik, z.B. in Elektrolytkondensatoren [40], seine elektrische Leitfähigkeit beträgt 60% der des Kupfers. Durch das Eloxal-Verfahren- elektrochemische Oxidation von Aluminium- lässt sich seine Passivität

durch gezielte Erzeugung dicker Deckschichten (bei Hartanodisierung bis 100 µm) steigern [316-319]. Durch Einlagerung von Farbstoffen dient dieser Prozess auch der Veredelung von Oberflächen. In der Aluminothermie nutzt man die große Bildungsenthalpie von Aluminiumoxid aus (-1677 kJ·mol⁻¹), wodurch alle Metalloxide mit kleineren Bildungsenthalpien mit Aluminiumpulver reduzierbar sind. Dünne Al-Folien (bis 4 µm dick [92]) sind gängiges Verpackungsmittel. Historisch wurde Verbrennung von Folienstücken oder Pulver in Blitzlichtpulvern in der Fotografie bedeutend.

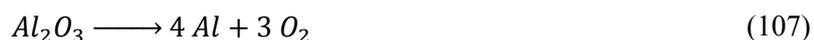
Der überwiegende Teil (ca. 90%) des Aluminiumoxids wird in metallisches Aluminium umgewandelt [320]. Wegen seiner Härte (9 in Mohs-Skala) wird das Al₂O₃ als Schleifmittel verwendet [321] und wegen der chemischen Beständigkeit in hochreaktiven Umgebungen eingesetzt [322]. Es wird häufig als Katalysator [320] oder Träger für teure Katalysatoren eingesetzt [323]. Eine weitere Anwendung ist als Trocken- oder Absorptionsmittel [320, 324]. Als Dispergiermittel in Wasserbehandlung und Papierproduktion ist Aluminiumsulfat von großer Bedeutung [325].

4.7.1 Herstellung

Aufgrund seiner chemischen Aktivität und starken Affinität zu Sauerstoff findet man Aluminium fast nie im elementaren Zustand, sondern in Oxiden oder Silikaten. Die wichtigste Quelle zur Gewinnung von Al ist Bauxit, das hauptsächlich aus AlOOH besteht und mit Eisenoxiden und Silikaten verunreinigt ist. Das Bauxit wird im Bayer-Prozess gereinigt, wobei man den amphoteren Charakter von Al ausnutzt: beim Versetzen mit Natronlauge entsteht das Komplex Na[Al(OH)₄] während Fe₂O₃ ungelöst abfiltriert werden kann.



Metallisches Al kann aus dem gewonnenen Al₂O₃ durch Schmelzflusselektrolyse im Hall-Héroult-Verfahren [326, 327] erzeugt werden. Zum Herabsenken des bei 2072°C liegenden Schmelzpunktes [196] wird dem Aluminiumoxid Kryolith Na₃AlF₆ zugesetzt, das bei um 1000°C schmilzt; zusammen bilden sie ein Eutektikum bei ca. 960°C [328]. Die Elektroden bestehen aus Anthrazit, die Gesamtreaktion lautet:



Das abgeschiedene Aluminium sammelt sich flüssig (Schmelzpunkt 660°C) am Boden des Elektrolysebeckens. Der anodisch entwickelte Sauerstoff reagiert mit der Elektrode zu einem CO/CO₂-Gasgemisch, wobei das CO hauptsächlich aus der Reaktion zwischen Al und CO₂ entsteht [328]:

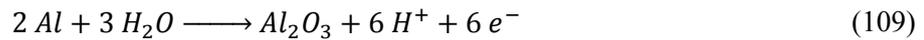


Es wurde geschätzt, dass pro Tonne produziertem Aluminium 12,7 Tonnen CO₂-Emissionen entstehen [329]. Weiterhin entstehen an den Elektroden Fluorverbindungen: HF und andere, die abgefangen werden können, aber auch fluorierte Fluoralkane wie CF₄, die treibhauswirksam sind [330].

Durch den Energieaufwand wird Aluminium dort verhüttet, wo Strom reichlich und kostengünstig ist [314]. 2016 betrug die Weltproduktion 58,8 Millionen Tonnen [314].

Die industrielle Fertigung von Al-Werkstücken erfolgt hauptsächlich durch konventionelle Bearbeitung wie Wälzen, Strangziehen und Zerspannen. Als einziges elektrochemisches Verfahren wird das Electrical Discharge Machining (EDM) verwendet [331]. Weiterhin sind das Elektropolieren und anodisches Entgraten wichtige elektrochemische Prozesse für Al [332]. Eine Übersicht der Publikationen zum anodischen Verhalten von Al gibt Münnighoff in [5] an. Seine Arbeit bleibt eine der wenigen über das ECM von reinem Al.

Die anodische Oxidation von Al verläuft nach:



4.7.2 Sauerstoffnachweis

Die Untersuchungen von Munninghoff [5] wurden im Rahmen dieser Arbeit verifiziert: eine Sauerstoffentwicklung während der anodischen Auflösung von Al im NaNO_3 -Elektrolyten wurde nachgewiesen (Abbildung 86). Sie setzt oberhalb von $25 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ langsam ein und steigt auf 5% bei $75 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Somit wird mehr als 95% des Ladungsanteils für die Metallauflösung verbraucht. Das Ergebnis ist mit Befunden von Munninghoff konform.

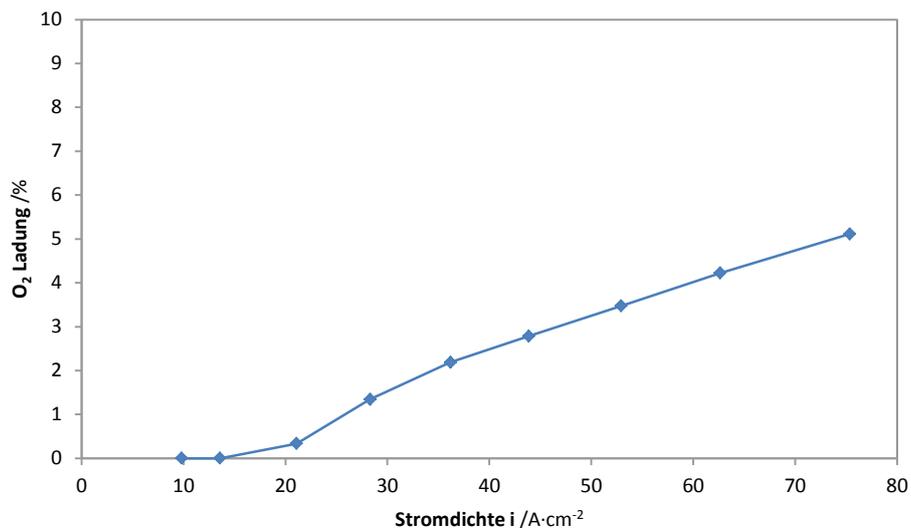


Abbildung 86: O_2 -Ladungsausbeute an Al in $250 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$ mit $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ 1,10-Phenanthrolin-Ru-Komplex bei 5 s langen potentiostatischen Pulsen.

4.7.3 Kapazitätsmessungen

Zur Bestimmung einiger thermodynamischen Parameter (wie Oxidbildungspotential U_0 der Reaktion (109) oder Oxidschichtwiderstand R_{ion}) wurden Impedanzspektren von Al-Drahtelektroden im Natriumacetatpuffer aufgenommen. Die Messungen wurden bei verschiedenen Oxidschichtdicken durchgeführt, bei 2 V BIAS und mit 20 mV Wechsellspannungsamplitude. Die ausgewerteten Kapazitätsdichten c sind in der Abbildung 87 zu sehen.

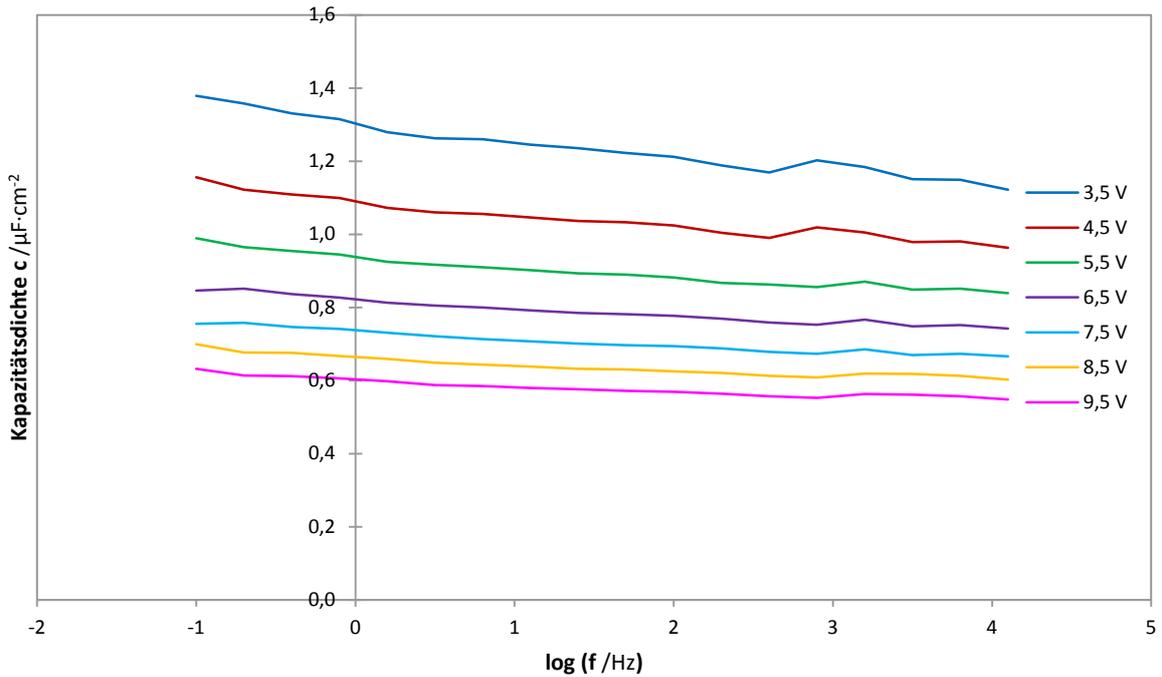


Abbildung 87: Kapazitätsdichten von Al-Oxid unterschiedlicher Schichtdicken angegeben in V; 20 mV Amplitude, 2 V BIAS. Gemessen an einer Drahtelektrode, oberflächennormiert basierend auf nachfolgendem CV.

Die aufgezeichneten Kapazitätsdichten mit ihrer Abhängigkeit von der Messfrequenz erfüllen den vom K. Kluger beschriebenen Zusammenhang [333]:

$$C = \frac{\epsilon_{1\text{ Hz}} \epsilon_0 (1 - \eta \log f)}{d} \quad (110)$$

mit:

$\epsilon_{1\text{ Hz}}$ - Dielektrizitätszahl bei 1 Hz

η - Konstante für den Maß der Frequenzabhängigkeit mit 0,05 für Al [333, 334]

Der y-Achsenabschnitt ergibt $\epsilon_{1\text{ Hz}} \epsilon_0$, die Steigung der frequenzabhängigen Geraden verringert sich mit wachsender Schichtdicke, was auf den Volumeneffekt bei der dielektrischen Relaxation hindeutet.

Durch Auftragung der reziproken Kapazitätsdichten gegen die Oxidschichtdicken kann das Oxidbildungspotential U_0 bestimmt werden. Entsprechender Plot ist in der Abbildung 88 dargestellt. Der gefundene Wert von -1,84 V wurde für die weiteren Auswertungen verwendet.

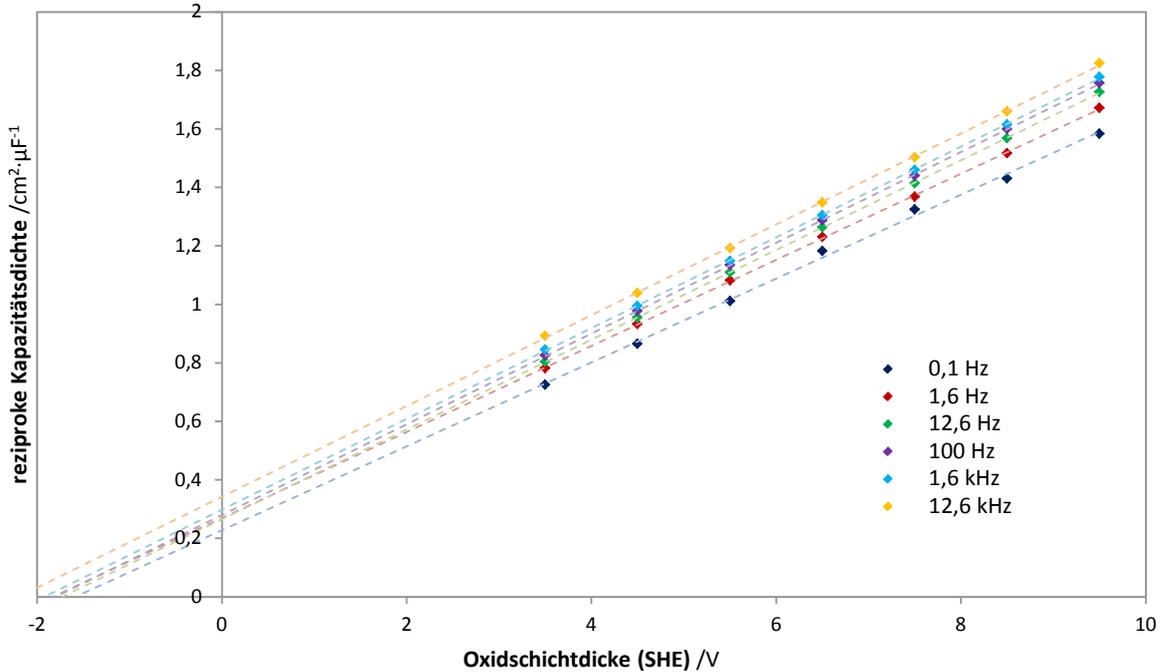


Abbildung 88: reziproke Kapazitätsdichten von Al-Oxid unterschiedlicher Schichtdicken bei verschiedenen Messfrequenzen; 20 mV Amplitude, 2 V BIAS. Die Schnittpunkte der Ausgleichgeraden mit der x-Achse ergeben das U_0 Potential; der Mittelwert beträgt -1,84 V.

Gemessen an einer Drahtelektrode mit Flächenbegrenzung durch Meniskus, Oberflächennormierung aus nachfolgendem CV.

4.7.4 Temperaturabhängigkeit des Plateaustromes

Die Stromdichte der Oxidbildung an Ventilmetalen wird durch die Hochfeldgleichung beschrieben (Formel (10)), wobei die elektrische Feldstärke E als Quotient der angelegten Potentialdifferenz ΔU und der vorhandenen Oxidschichtdicke d beschrieben werden kann (Formel (6)). Da sich Anionen (O^{2-}) und Kationen (Al^{3+}) gleichermaßen bewegen [40], so dass für die beweglichen Raumladungen $q_{\text{Anion}} \approx q_{\text{Kation}}$ gilt, stellen Ladungszahl z und Sprungweite a jeweils Mittelwerte für Anion und Kation dar, also sollte auch $z = z_{\pm} = 2,4$ gelten.

Ein weiterer Parameter, der den Oxidbildungsstrom beeinflusst, ist die Temperatur. Die Stromdichte hängt von ihr auf komplexe Weise ab, linear und reziprok exponentiell; höhere Temperaturen sollten in höheren Plateaustromen resultieren. Diese Abhängigkeit wurde in einem neutralen Elektrolyten untersucht, die entsprechenden Cyclovoltamogramme sind in Abbildung 89 gezeigt. Abbildung 90 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Plateaustrome als Mittelwert der letzten 0,3 V.

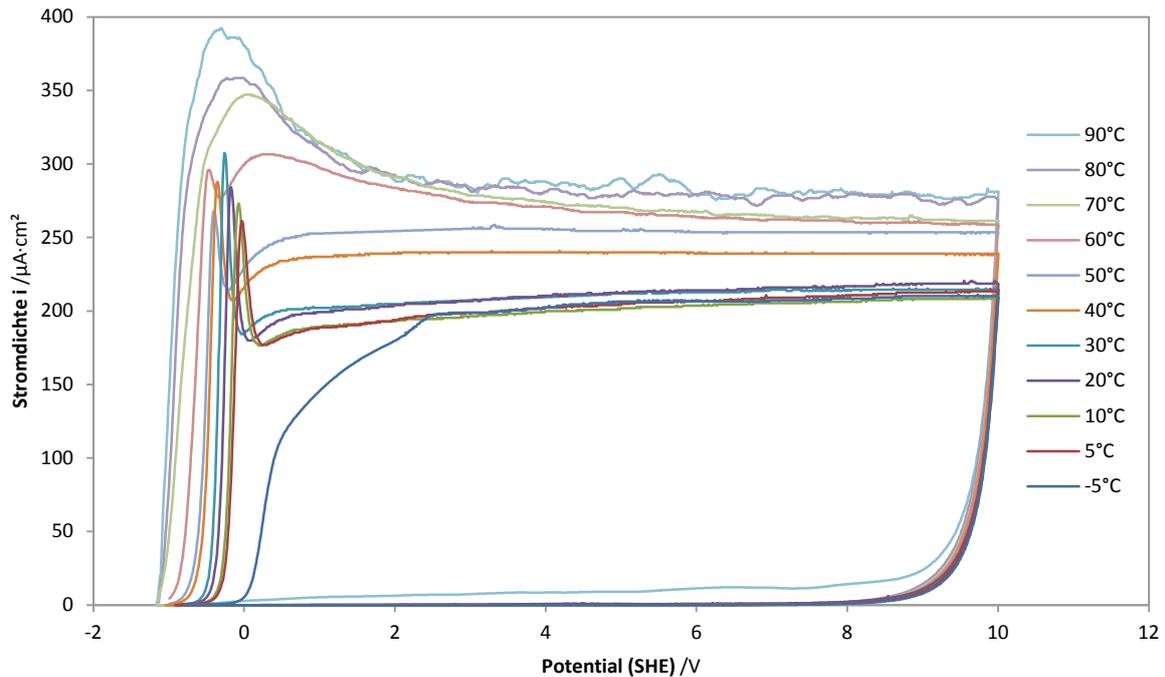


Abbildung 89: Temperaturabhängigkeit der Al-Plateauströme im Natriumacetatpuffer pH 6. Gemessen mit $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ an elektropolierten Drahtelektroden in einer thermostatierten Zelle; die Elektrodenflächen wurden im Nachhinein elektrochemisch bei Raumtemperatur bestimmt.

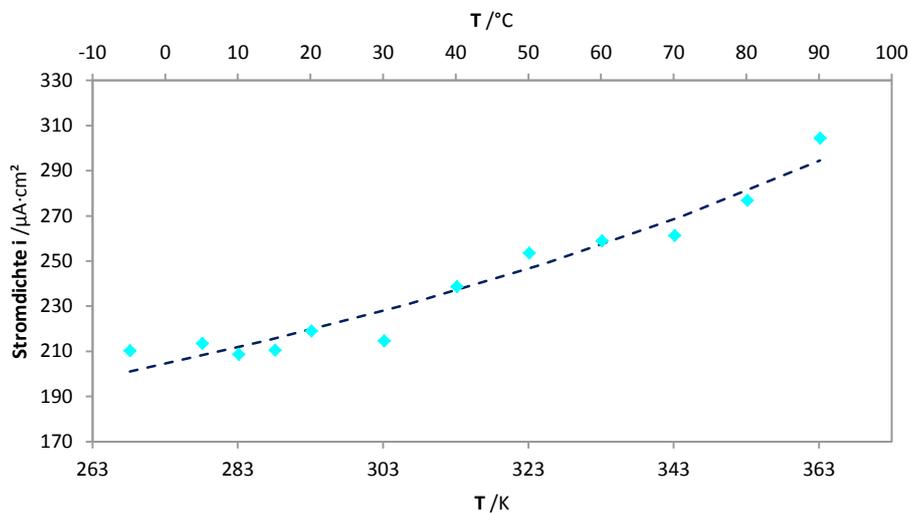
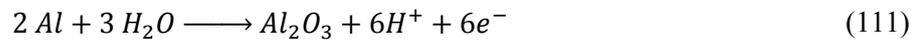


Abbildung 90: Gemittelte Plateauströme aus der Abbildung 89, abhängig von der Temperatur. Die Linie zeigt die Simulation mit der Gleichung (14) mit den Daten aus der Tabelle 16 sowie $z = 2,4$ und $\alpha = 0,5$.

Die Messung der Temperaturabhängigkeit des Plateaustromes erwies sich schwer reproduzierbar. Der Effekt ist klein: die Messwerte steigen langsam an und streuen, bei einigen Messungen war die Reihenfolge der Werte umgekehrt. Im gesamten Bereich, zwischen 268 und 363 K, steigen die Stromdichten nur um den Faktor 1,3. Sie beinhalten keine signifikante Korrosion- in Rückläufen sinken sie unterhalb von $150 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ bei 1 V. Erst bei 90°C fließen im Rücklauf Ströme um $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, was allerdings auf die Undichtigkeit der Epoxid-Isolierung an der Drahtelektrode bei höheren Temperaturen zurückzuführen sein kann.

Ähnlich wie im Fall von Ta [52] ergibt sich beim Al kein einfacher, exakt linearer Arrhenius-Zusammenhang, in dem sich die Sprungaktivierungsenergie wiederfinden lassen würde.

Mithilfe der aufgenommenen Temperaturabhängigkeit der Oxidwachstumsströme können die Hochfeld-Parameter bestimmt werden. Basierend auf der Gleichung (14) wurden Cyclovoltammogramme numerisch simuliert, für Temperaturen zwischen -5 und 90°C. Anhand der Reaktionsgleichung



wurden folgende Parameter eingesetzt:

- y – Zahl der übertragenen Elektronen; 6
- M – Molmasse des Al_2O_3 ; $101,96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- ρ – Dichte des Oxids; $3,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bei Al_2O_3

In der Literatur sind unterschiedliche Dichteangaben für Aluminiumoxid zu finden, von 2,95 [40] bis $3,94 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [196, 335]. $3,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ist der häufigste Wert für das anodische Oxid [336-339], auch in neuen Publikationen [340] und wird daher hier gewählt.

Der Frequenzfaktor ν wurde nach Formel (15) kalkuliert und die Werte von α mit 0,5 sowie z mit 2,4 (Mittelwert für Al_2O_3) konstant gehalten. Als Variablen wurden a , ρ und W empirisch versuchsweise verändert und die resultierenden Plateaustromwerte an die realen Messpunkte angepasst. Da sich die Parameter gegenseitig etwas beeinflussen, ist eine exakte Bestimmung nicht möglich. Andererseits ergeben sich nur begrenzte Fenster für eine Anpassung. Beispieldatensätze listet die Tabelle 16 aus, die simulierten Strom-Spannungs-Kurven zeigt die Abbildung 91.

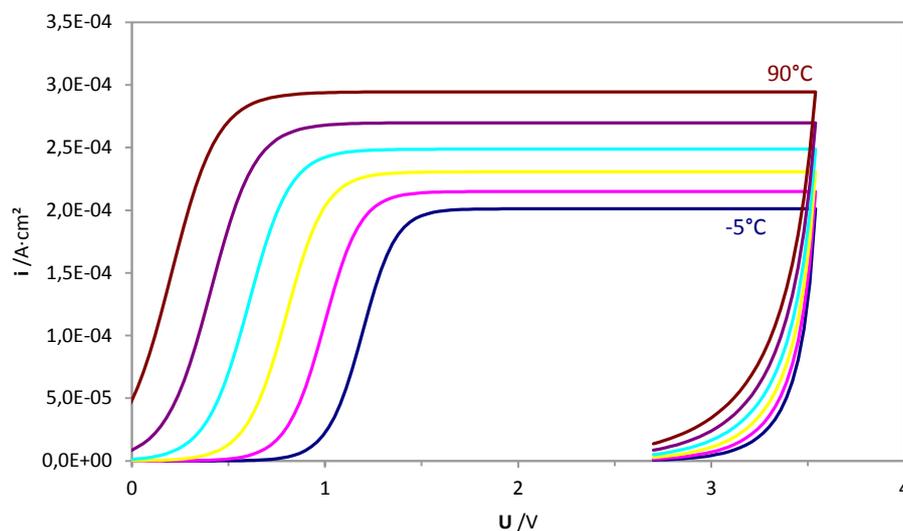


Abbildung 91: Mit der Gleichung (14) temperaturabhängig simulierte CVs von Al. Aus den Plateaustromen ergibt sich die Kurve in der Abbildung 90. $a = 0,7 \text{ nm}$; $W = 1,4 \text{ eV}$; $P = 1600 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Tabelle 16: Beispiel-Hochfeld-Parameter für Al und daraus resultierenden i_0 und β für eine Temperatur von 293 K. Die Simulationslinie in der Abbildung 90 wurde mit dem ersten Parametersatz erstellt.

Parameter	Werte			
a /nm	0,70	0,72	0,66	0,65
ρ /C·cm ⁻³	1600	800	800	1600
W /eV	1,40	1,4	1,35	1,35
i_0 /A·cm ⁻²	5,80E-16	2,98E-16	1,98E-15	3,90E-15
β /cm·V ⁻¹	3,33E-06	3,42E-06	3,14E-06	3,09E-06

Alle Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit Angaben aus der Literatur [341-345].

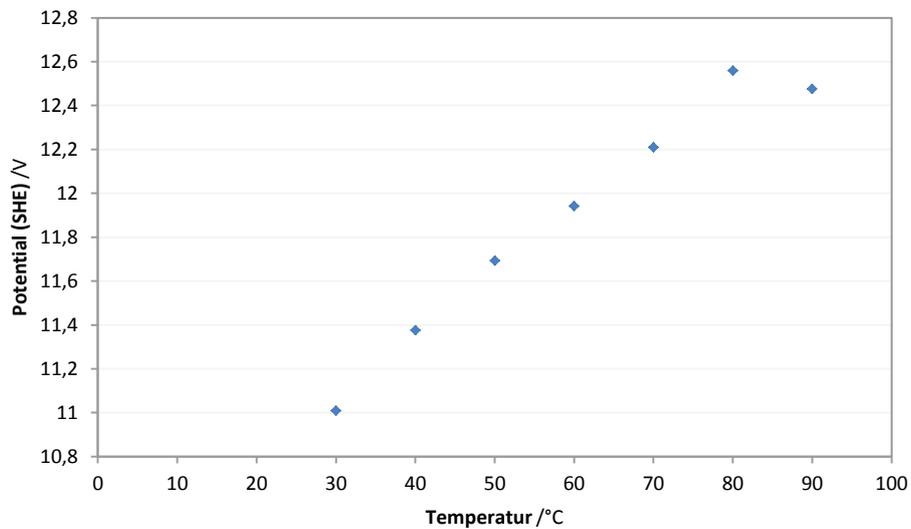


Abbildung 92: Halbstufenpotentiale der Nachanodisierung (20°C) der bei verschiedenen Temperaturen im Natriumacetatpuffer pH 6 bis 10 V anodisierten Drahtelektroden.

Bei den Messungen zeigt sich der erwartete zu niedrigeren Potentialen verschobene Stromanstieg bei höheren Temperaturen. Zusätzlich werden bei höheren Temperaturen die Overshoots breiter.

Bei höherer Temperatur ist der thermische Anteil der Sprungaktivierung größer und damit kann Wachstum bereits bei niedrigeren Feldstärken erfolgen. Somit verschiebt sich der Wachstumsbeginn kathodisch und die Plateaströme werden größer. Diese Effekte wurden auch experimentell beim Ta [52] sowie bei Simulationen gefunden. Das Absinken der elektrischen Feldstärke im Oxid mit steigender Temperatur basierend auf Messungen und Simulation zeigt die Abbildung 93.

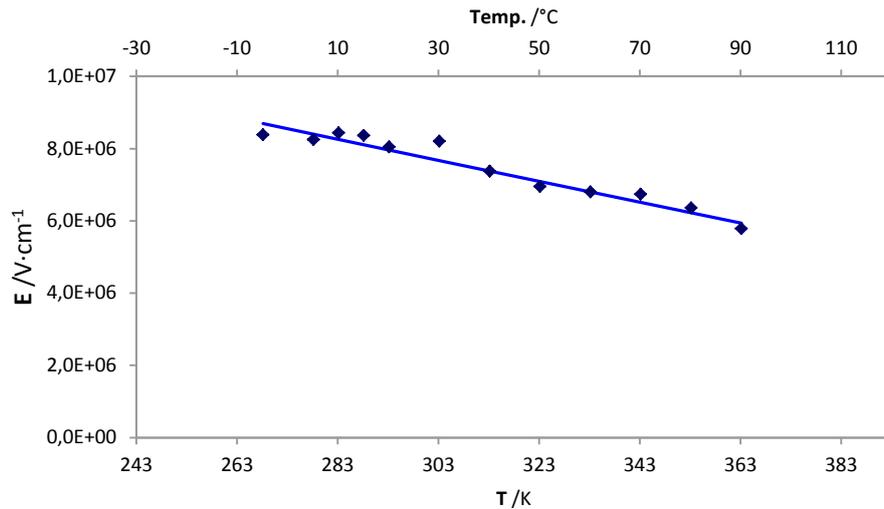


Abbildung 93: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Feldstärke im Aluminiumoxid- gemessen (Punkte) und simuliert mit der Gleichung (114) (Linie).

Auf die Verschiebung der Halbstufenpotentiale kann durch die Temperatur begünstigte, früher beginnende Korrosion und damit früher beginnendes Oxidwachstum Einfluss haben. Dieser Effekt dürfte aber klein sein.

Da man bei den Simulationen nicht vom Siedepunkt des Wassers begrenzt ist, lassen sich die Berechnungen der elektrischen Feldstärken E im Oxid für Temperaturen $\gg 100^\circ\text{C}$ fortsetzen.

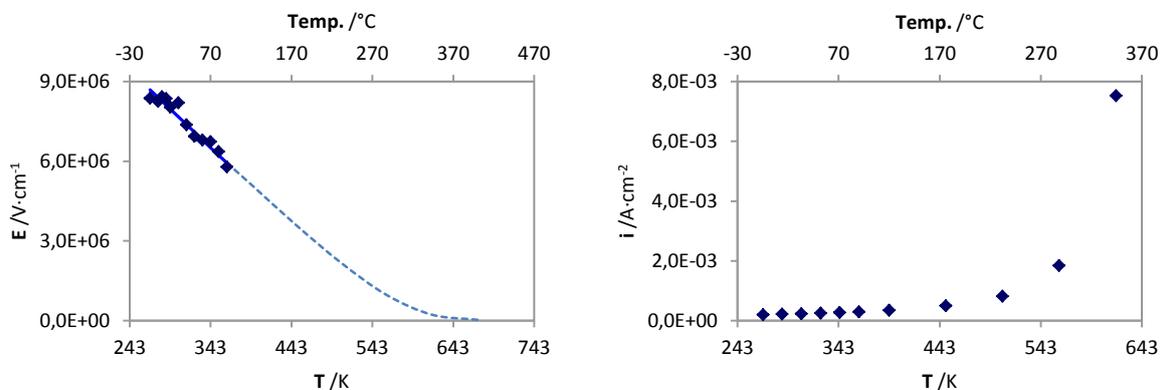


Abbildung 94: Simulation der zur Oxidwachstum notwendigen elektrischen Feldstärke E (links, allgemeinere Darstellung der Abbildung 93) sowie resultierenden Plateaströme (rechts) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Feldstärke fällt mit zunehmender Temperatur zunächst praktisch linear, um unterhalb von etwa $1 \text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ abzubiegen und annähernd asymptotisch an die x-Achse zu streben (Abbildung 94 links). Die theoretischen Plateaustromdichten wiederum steigen mit immer höherer Rate (Abbildung 94 rechts).

4.7.5 Korrosionsstrom

Eine weitere Methode zur Bestimmung des Parameters β ergibt sich aus Messung des differentiellen ionischen Widerstandes der Oxidschicht R_{ion} , der durch Impedanzmessungen erhältlich ist, und des Korrosionsstromes i_{corr} . R_{ion} lässt sich aus Gl. (14) berechnen [40]:

$$R_{ion} = \frac{dU}{di} = \left(\frac{\delta E}{\delta i} \right)_d = \frac{d}{\beta i_0 \exp(\beta E)} \quad (112)$$

Wenn sich stationäre Bedingungen einstellen und der Schichtbildungsstrom i dem Korrosionsstrom i_{corr} gleicht, gilt:

$$i = i_0 \exp(\beta E) = i_{corr} \quad (113)$$

und somit

$$\beta = \frac{d}{i_{corr} R_{ion}} \quad (114)$$

Eine Messung des Korrosionsstromes zeigt die Abbildung 95. Nach 1000 s wurde ein Wert von $0,5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ registriert. Der folgende Anstieg ist auf die Aufrauung der Elektrodenoberfläche zurückzuführen. Lohregel hat einen ähnlichen Wert von $0,39 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ angegeben [40].

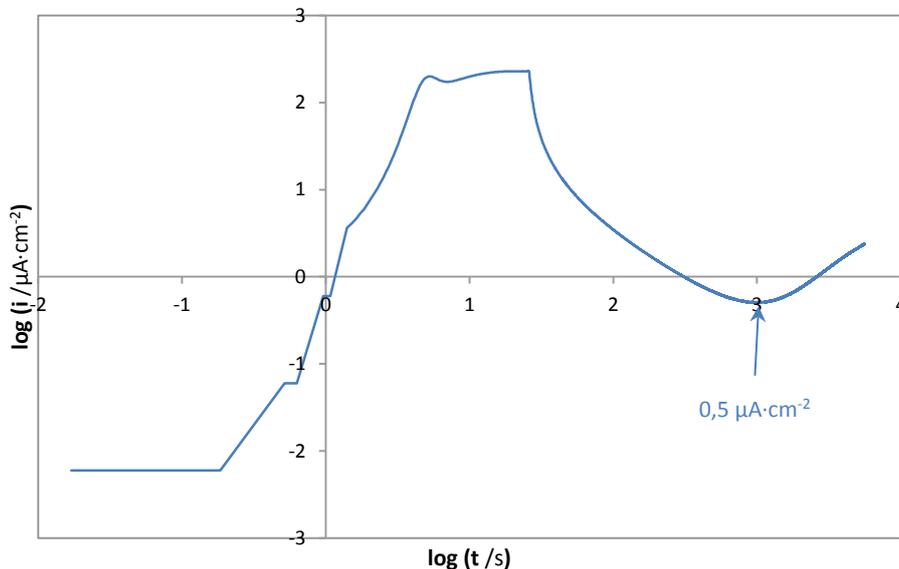


Abbildung 95: Al-Draht polarisiert im Natriumacetatpuffer pH 6 potentiodynamisch mit 100 mV/S auf ein Endpotential von $1,5 \text{ V}$ und dann bei diesem Potential gehalten.

Bei einer Schichtdicke von $1,5 \text{ V}$ ($5,3 \text{ nm}$) und zusammen mit einem Schichtwiderstand von ca. $25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ergibt sich ein β von $4,28 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \cdot \text{V}^{-1}$. Dieser Wert liegt ca. zwei Größenordnungen unter dem aus den Plateaströmen bestimmten und dennoch im gültigen Bereich [40]. Eine Ursache ist eine nicht ausreichend präzise Bestimmung des Schichtwiderstandes. Mit dem Schichtwiderstand aus der Arbeit von Munninghoff von $2,09 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ($90 \text{ G}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ spezifischer Widerstand) [5] ergibt sich ein β von $5,14 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{V}^{-1}$, das recht gut mit der ersten Bestimmung und Literaturangaben übereinstimmt.

4.8 Tantal

Tantal, ein graphitgraues, glänzendes Metall mit der Ordnungszahl 73, ist das seltenste nichtradioaktive Element im Universum [346]. Es ist duktil, mit einer stahlähnlichen Festigkeit sehr hart und besitzt sehr gute elektrische und Wärmeleitfähigkeit. Seine Dichte beträgt $16,68 \text{ g/cm}^3$, der Schmelzpunkt liegt bei 2996°C und der Siedepunkt bei 5425°C - übertroffen nur von W, Rh, Os und C. Mit der Lage in der 6. Periode der V Nebengruppe und gehört Ta zu den Refraktärmetallen. Es zeichnet sich durch hervorragende chemische Beständigkeit gegen Säuren samt Königswasser, außer

Flusssäure, sowie gegen Laugen unterhalb von 100°C aus. Es ist auch gegen flüssige Metalle oder Cl₂ beständig [92]. Seine stabilste Oxidationsstufe ist +V, auf niedrigeren kommen oft Metallcluster mit Metall-Metall-Bindungen vor. Die chemischen Eigenschaften von Ta und Nb sind sehr ähnlich.

4.8.1 Verwendung

Tantal wird in vielen Industriezweigen verwendet, wo es als eine kritische Komponente angesehen wird. Die Hauptverwendung findet es in Herstellung von Elektrolytkondensatoren: die hohe Permittivität von Ta₂O₅ (28) und die Möglichkeit Ta zu pulverisieren und zu kompakten aber großflächigen Sinterkörpern zu pressen erlauben große elektrische Kapazitäten bei kleinem Volumen. Das bringt Vorteile bei Produktgröße und Gewicht z.B. in Mobilgeräten, Rechnern, und Automobilelektronik. Dank der chemischen Stabilität vom Ta₂O₅ gehören die Ta Kondensatoren zudem zu den Zuverlässigsten. Aus demselben Grund eignet sich Ta zum Bau chemischer Reaktionsgefäßen und Behältern für korrosive Flüssigkeiten; Wärmetauscher für die Dampfbeheizung von Salzsäure werden aus Tantal hergestellt [347]. Ta-haltige Superlegierungen werden bei Konstruktion von Triebwerksteilen, chemischen Prozessanlagen, Kernreaktoren und Flugkörperteilen verwendet [348]. Aus Ta-Carbid werden Hartmetallwerkzeuge gefertigt.

Tantal ist biokompatibel: es wird für chirurgische Instrumente und Implantate verwendet [349-351], poröse Ta-Beschichtungen bilden eine direkte Bindung zu Hartgewebe [352]. Da es nichtmagnetisch ist, gelten solche Implantate als akzeptabel bei MRT-Untersuchungen [353].

Zu dünnen Filamenten gezogenes Ta wird bei Verdampfen von Metallen, z.B. Al verwendet. Sein hoher Schmelzpunkt und hohe Dichte werden zudem in Hohl- und projektilbildenden Munitionsladungen genutzt [354-356]. Gelegentlich wird es auch in edlen Uhren verwendet. Das Oxid wird zur Herstellung von Spezialglas mit hohem Brechungsindex für Kameraobjektive benutzt [357].

In Vergangenheit wurde Tantal in großem Umfang bei der Herstellung von Gittern und Platten für Ultrahochfrequenz-Elektronenröhren für Funksender eingesetzt: es ist in der Lage, Sauerstoff und Stickstoff durch die Bildung von Nitriden und Oxiden einzufangen und somit hohes Vakuum aufrechtzuerhalten [347, 358].

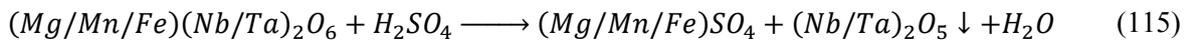
4.8.2 Vorkommen und Rolle als Konfliktrohstoff

Wegen der Lanthanoid-Kontraktion sind Ta und Nb einander sehr ähnlich und treten daher stets vergesellschaftet auf. Ihre wichtigsten Quellen sind Erzen Columbit, Tantalit und Pyrochlor, die häufig auch als Coltan (*Columbium-Tantal-Erze*) bezeichnet werden. Bei Tantalit und Kolumbit handelt es sich um ein Mineral mit derselben Struktur (Fe, Mn)(Ta, Nb)₂O₆; wenn es mehr Ta als Nb enthält, wird es Tantalit und wenn es mehr Nb als Ta enthält, wird es Kolumbit oder Niobit genannt. Die Metalle kommen auch in einigen Seltenerd-Mineralien vor, z.B.: in Euxenit oder Samarskit. Daneben stellen Schlacken aus der Zinnverhüttung mit einigen Prozent Ta-Gehalt eine Quelle zur Gewinnung des Metalls dar.

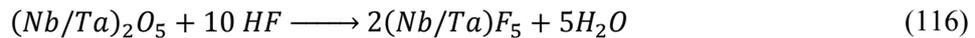
Obwohl Coltan weltweit vorkommt, konzentriert sich sein Abbau in den Entwicklungsländern: während zu Beginn des 21. Jahrhunderts das Großteil der Produktion in Australien und Brasilien lag, hat es sich zwischen 2007 und 2014 in die Demokratische Republik Kongo, Ruanda und einige andere afrikanische Länder verlagert [359, 360]. In Zentralafrika und Kolumbien gilt Coltan als Konfliktrohstoff [361-364]: sein Abbau wird von Militien bzw. Drogenkartelle kontrolliert und involviert Arbeiterausbeutung und Kinderarbeit [365] sowie schadet der Umwelt [366]. Als zukünftig bedeutende Abbaustandorte werden Saudi-Arabien, Ägypten, Grönland, China, Mosambik, Kanada, Australien, die USA, Finnland und Brasilien prognostiziert. Die derzeit bekannten Ta Vorkommen sollen laut Schätzungen für knapp 50 Jahre ausreichen, was die Notwendigkeit für verstärkte Wiederverwertung deutlich macht [367].

4.8.3 Darstellung

Bei der Darstellung des Metalls werden die Erze zuerst mit Schwefelsäure aufgeschlossen und der verbleibende Rest stark alkalisiert und ausgekocht. Dabei werden annähernd alle Elemente bis auf Nb und Ta aufgelöst:

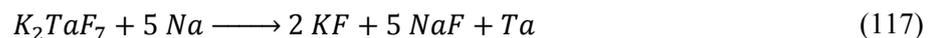


Der gewaschene Rückstand wird in konzentrierter Flusssäure oder einem Gemisch aus Fluss- und Schwefelsäure gelöst, wobei die Fluoridkomplexe $[NbF_7]_2^-$ und $[TaF_7]_2^-$ entstehen:



Die Trennung erfolgt über flüssig-flüssig Extraktion mithilfe von Methylisobutylketon (MIBK). Das Niobfluorid geht in die organische Phase über, nach Senken des pH-Werts folgt das Tantalfluorid [368]. Andere Quellen [369] geben an, dass sowohl Niob- als auch Tantal Komplexe in die organische Phase übergehen, während andere eventuell noch vorhandene Elemente wie Fe oder Mn in der wässrigen Phase zurückbleiben. Beim Versetzen der abgetrennten organischen Phase mit Wasser löst sich darin nur der Niobkomplex, das Tantal bleibt im MIBK zurück.

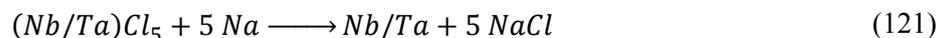
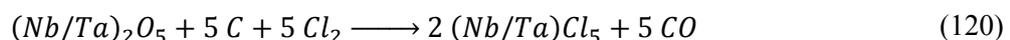
Das Tantal kann mit Kaliumfluorid als schwerlösliches Kaliumheptafluorotantalat $K_2[TaF_7]$ gefällt werden und dann mit Natrium bei ca. 800°C zu elementarem Tantal reduziert werden [370]:



Möglich ist auch eine Hydrolyse der extrahierten Fluoride mit Ammoniak zu Oxiden und ihre Reduktion mit Kohle bei über 2000°C:



Eine alternative Trennmethode von Nb und Ta stellt die fraktionierte Destillation ihrer Chloride dar. Das Nb-/Ta-Oxidgemisch wird reduktiv chloriert und kann dank der unterschiedlichen Siedepunkte der Pentachloride destilliert werden. Sie können dann mit Natrium bei 800°C direkt zu den Metallen reduziert werden:



Historisch bedeutend ist die Separation durch fraktionierende Kristallisation: das schwerlösliche Dikaliumheptafluoridotantalat K_2TaF_7 und leichter lösliches Dikaliumoxyptafluoridoniobat K_2NbOF_5 können durch wiederholtes Lösen und Ausfällen voneinander getrennt werden.

Es wurde ebenfalls eine direkte Elektrolyse festen Tantaloxids berichtet, wobei pulverförmiges Oxid direkt zum Metallpulver reduziert werden soll, weit unter der Schmelztemperatur beider Stoffe [371, 372].

Die Ta-Preisentwicklung ist in der Abbildung 96 zu sehen. Begrenztes Angebot und die steigenden Preise sind ein Grund für die Suche nach Alternativen für Ta.

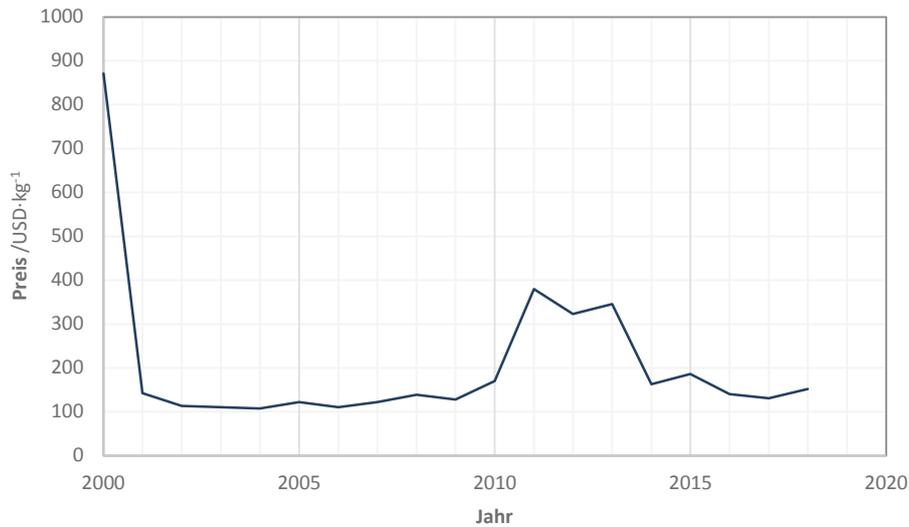


Abbildung 96: Tantalpreis in den Jahren 2000-2018, Inflation angepasst [373].

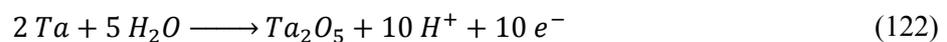
4.8.4 Verwendete thermodynamische Parameter

Bei allen theoretischen Berechnungen zu Ta wurden im Rahmen dieser Arbeit konsequent folgende thermodynamischen Größen und die sich daraus ergebenden i_0 , β und k verwendet:

Tabelle 17: Die bei allen Berechnungen zu Ta verwendete Größen.

Größe	Wert
molare Masse M	$441,89 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Zahl der übertragenen Elektronen γ	10
Dichte von Ta_2O_5 $\rho_{\text{Ta}_2\text{O}_5}$	$8,50 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Standardoxidbildungspotential $U_{0, \text{Ta}}$	-0,80 V
Ionensprungweite a	0,96 nm
Ladungsträgerkonzentration ρ	$800 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-3}$
Aktivierungsenergie W	1,56 eV
Mittlere Ladungszahl z	2,86
Übergangsfaktor α	0,5
Austauschstromdichte bei 25°C $i_{0, \text{Ta}, 25^\circ\text{C}}$	$1,73\cdot 10^{-18} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$
Faktor $\beta_{\text{Ta}, 25^\circ\text{C}}$	$53,30 \text{ nm}\cdot\text{V}^{-1}$
Schichtbildungsfaktor k	$1,62 \text{ nm}\cdot\text{V}^{-1}$

für die Reaktion:



4.8.5 Grobkristallines Ta

Eine grobkristalline Ta-Probe, wurde mit der Mikrokapillarzelle untersucht. Sie wurde von der Fa. H.C. Starck geliefert und war Teil einer Sinterofenauskleidung, die mehrmals lange auf Temperaturen über 1000°C geheizt wurde. Der Zweck war die Überprüfung, ob sich die unterschiedlichen Körner auch unterschiedlich elektrochemisch verhalten. Drei Fragmente der Probe wurden auf dreifache Weise präpariert: einfach mit Isopropanol und Ethanol gereinigt, kurz elektropoliert oder lange elektropoliert (Abbildung 97).



Abbildung 97: drei grobkristalline Ta-Proben; von links nach rechts- lange elektropoliert (10 s), kurz elektropoliert (2 s bei ca. $0,8 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) sowie nur mit Isopropanol und Ethanol gereinigt.

Die zuvor gut sichtbare körnige Probenbeschaffenheit schwindet mit zunehmender Polarisationsdauer. EBSD-Aufnahmen der kurz elektropolierten Probe (freundlicherweise realisiert von Frau Nora Schuberth vom Fraunhofer IKTS Dresden) belegten jedoch, dass die körnige Struktur noch vorhanden war. Sie bewiesen auch, dass einzelne Körner mit der Kapillare getroffen wurden (Abbildung 98).

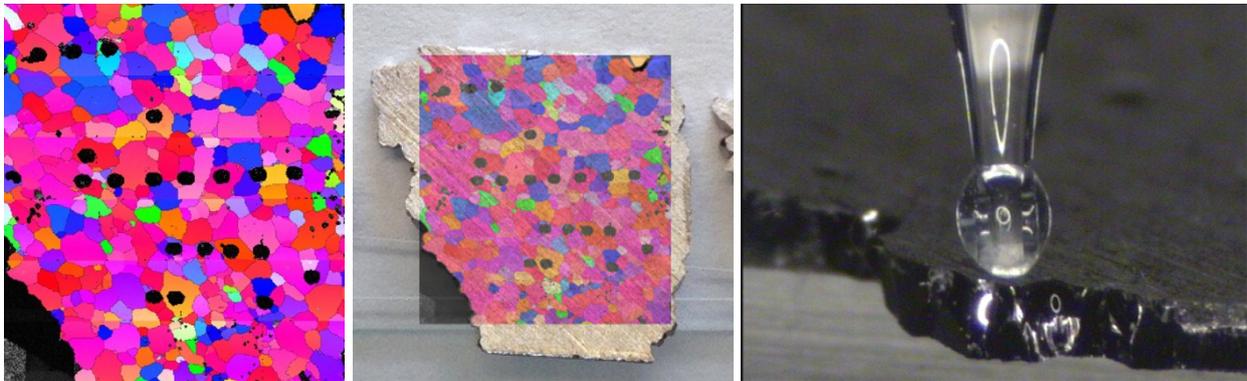


Abbildung 98: (links) EBSD-Aufnahme der kurz elektropolierten, grobkristallinen Ta-Probe (Mitte), die schwarzen Punkte sind Messstellen, der Durchmesser der verwendeten Kapillare betrug $372 \mu\text{m}$. Weitere Messungen wurden mit einer $73 \mu\text{m}$ schmalen Kapillare durchgeführt (rechts).

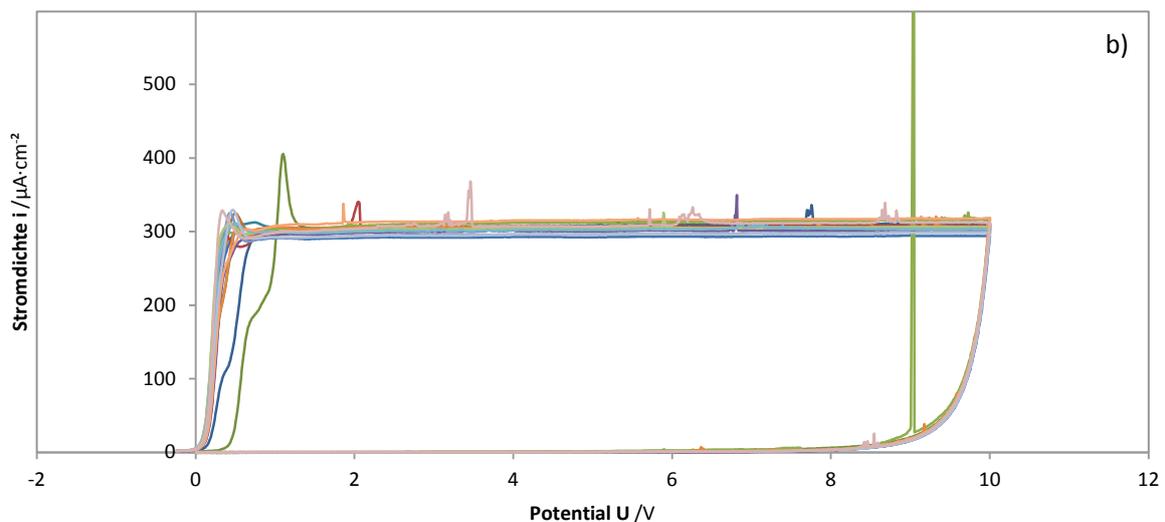
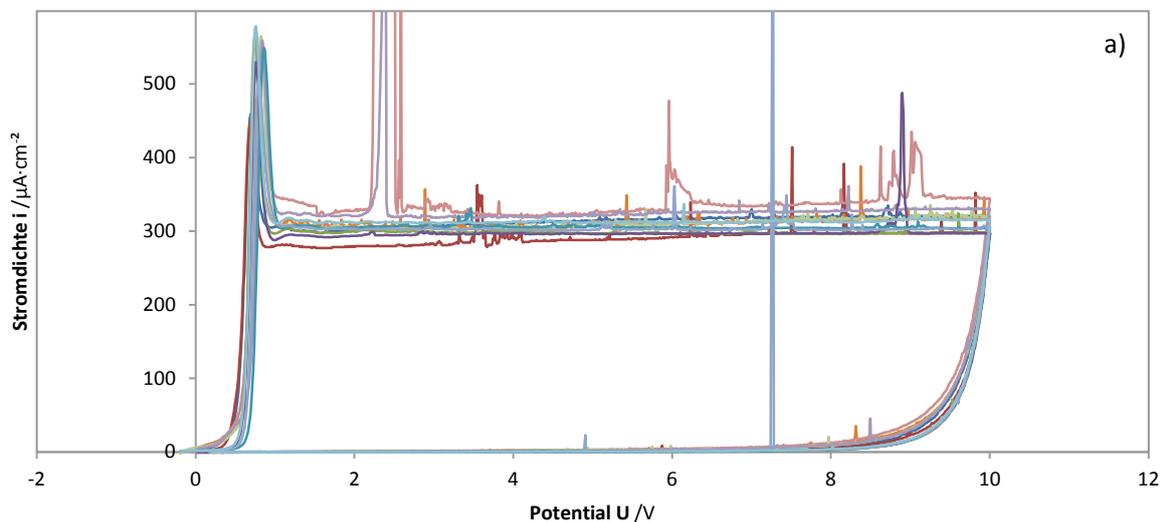
Cyclovoltammogramme ergaben keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Messstellen auf allen drei Proben (Abbildung 99 a-c und Tabelle 18). Die Strom-Spannungs-Kurven zeigten keine Besonderheiten, alle hatten die gewöhnliche Form und Plateaustromwerte um die für Raumtemperatur typischen $300 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Das gleiche gilt beim Vergleich einzelner Körnern der kurz elektropolierten Probe.

Die einzigen Unterschiede betreffen die Halbstufenpotentiale, die Overshoots, die Stromspitzen und die Streuung der Messwerte. Auf der nur entfetteten/gereinigten Probe lagen die Halbstufenpotentiale

höher, die Overshoots waren größer und schmaler im Vergleich zu den elektropolierten Proben: die unbehandelte Probe hatte mit 0,67 V gegenüber 0,29 V eine dickere native Oxidschicht, die auch frei von Ladungsträger war. Die Schichtdickenverteilung war homogen, nicht größer als bei der kurz elektropolierten Probe. Etwas größere Streuung der Plateaustromwerte sowie mehrere Stromspitzen bei der nicht elektropolierten Probe können durch die Rauigkeit und Unebenheiten der Oberfläche erklärt werden: es wurde nicht immer die gleiche Fläche durch die Kapillarendichtung umschlossen und manchmal wurden neue Bereiche der Elektrode erfasst.

Diese Ergebnisse sind mit den Angaben von Lohrengel für Al, Ta und Nb [40] und von Weininger für Ni im Einklang [138]: bei erfolgreicher Oxidation geht die Struktur einer Kristalloberfläche verloren, die amorphen Oxide haben keine Epitaxiebeziehung zur Unterlage.

Garcia-Vergara schreibt von einer Plastizität, hervorgerufen durch die ionischen Transportvorgänge in wachsendem Oxid, welche Materialverdrängung bzw. Bewegung ermöglicht [374, 375]. Mozalev nutzt dieses flüssigkeitsartige Verhalten zur Herstellung von Nanostrukturen aus Ta-/Nb-[376-380] und W-Oxiden[381]. Das Verhalten ist auch im Einklang mit dem sphärischen Oxidwachstum an Ta-Sinteranoden ([52], Sauerstoffnachweis an Ta-Sinterkörper, S. 116).



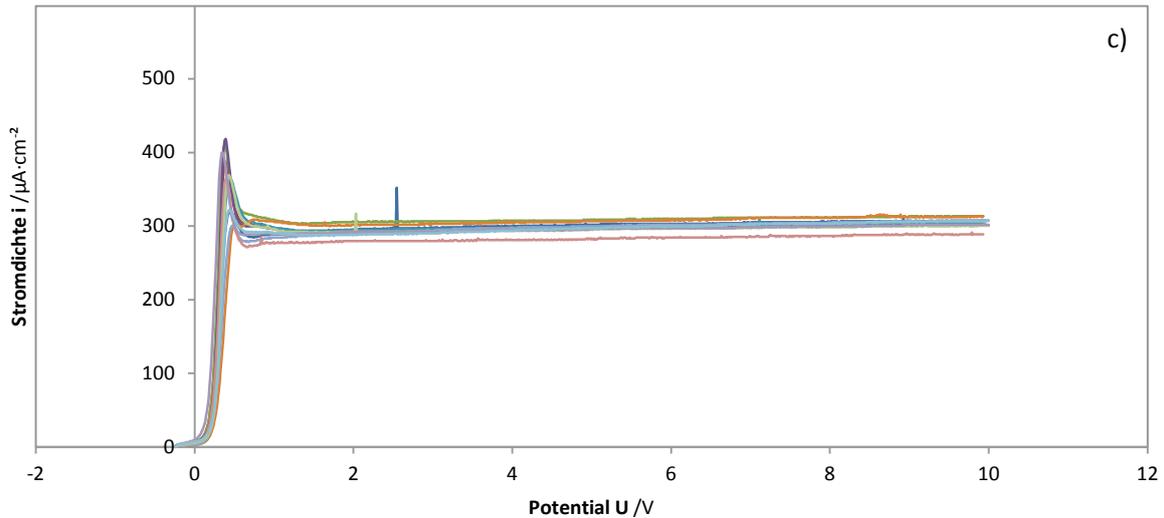


Abbildung 99 a -c: Cyclovoltammogramme grobkristalliner Ta-Proben; a- nicht elektropliert, b- kurz elektropliert, c- lang elektropliert.

Tabelle 18: die mittleren Plateaustromdichten und Halbstufenpotentiale der grobkristallinen Ta-Proben mit Standardabweichungen.

	$i_{\text{plateau}} / \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$U_{\text{Halbstufe}} / \text{V}$
nicht elektropliert	$303,54 \pm 3,30$	$0,6692 \pm 0,0207$
kurz elektropliert	$305,50 \pm 1,83$	$0,2856 \pm 0,0244$
lang elektropliert	$299,22 \pm 2,05$	$0,2984 \pm 0,0089$

4.8.6 Sauerstoffnachweis an Ta-Sinterkörper

Eine Sauerstoffentwicklung während der Anodisierung von Ta-Sinterelektroden wurde von der Industrie berichtet sowie von Hammer nachgewiesen [23, 45]. Bei langsamer, potentiodynamischer Oxidation mancher Elektroden wurden anodische Buckel im Plateaustrom beobachtet- umso größer, je langsamer der Potentialvorschub (Abbildung 100).

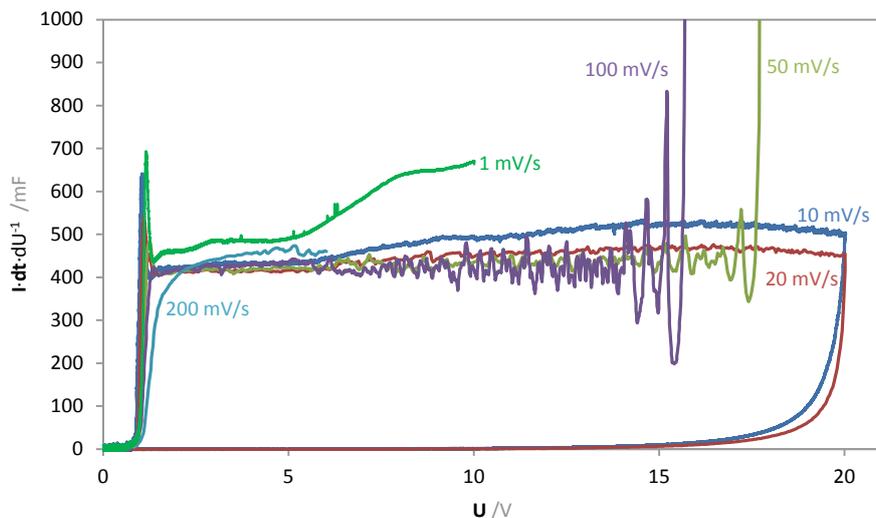


Abbildung 100: Potentiodynamische Anodisierung von Ta-Sinterkörpern in 18%-iger Schwefelsäure bei verschiedenen Vorschüben (Elektroden des Typs HA 71456 E4W von Fa. H.C. Starck). Zum Vergleich wurden die absoluten Ströme durch die Vorschübe geteilt.

Zur Klärung, ob es sich dabei um einen über das Oxidwachstum überlagerten Sauerstoffstrom handelt, sowie wie er vom Vorschub abhängt, wurden Versuche zur potential- bzw. zeitaufgelösten O₂-Quantifizierung unternommen.

Zu diesem Zweck wurde eine modifizierte Durchflusszelle gefertigt, in die die Sinteranoden hineinpassten und die von einer vergrößerten, spiralförmigen Gegenelektrode zur bestmöglichen Potentialverteilung umgeben war. Als O₂-Nachweismethode wurde Fluoreszenzquenching verwendet. Es wurden potentiodynamische Strom-Spannungs-Kurven mit verschiedenen Vorschüben und dazugehörige Fluoreszenztransienten aufgenommen. Als Elektrolyt dienten in zwei Versuchsreihen entweder 250 g·l⁻¹ Natriumnitrat oder 18%-ige Schwefelsäure, wie sie in der Industrie verwendet wird. Den Elektrolyten wurde jeweils 0,1 g·l⁻¹ Dichlorotris(1,10-phenanthroline)ruthenium(II) zugesetzt. Getestet wurden Sinterkörper des Typs HA 71456 E4W mit der Form eines Würfels mit 1 mm Kantenlänge, geliefert von der Fa. H.C. Starck.

Die Kalibrierung des Sauerstoffnachweises wurde auf eine andere Art durchgeführt, als bei den gepulsten, potentiostatischen ECM-Experimenten; eine Potentialrampe wurde an eine Goldelektrode angelegt und die resultierenden Strom- und Fluoreszenzlöschsignale registriert. Nach dem Abzug des Totvolumens bzw. der Ansprechzeit wurden die Größen gegeneinander Aufgetragen (Abbildung 101).

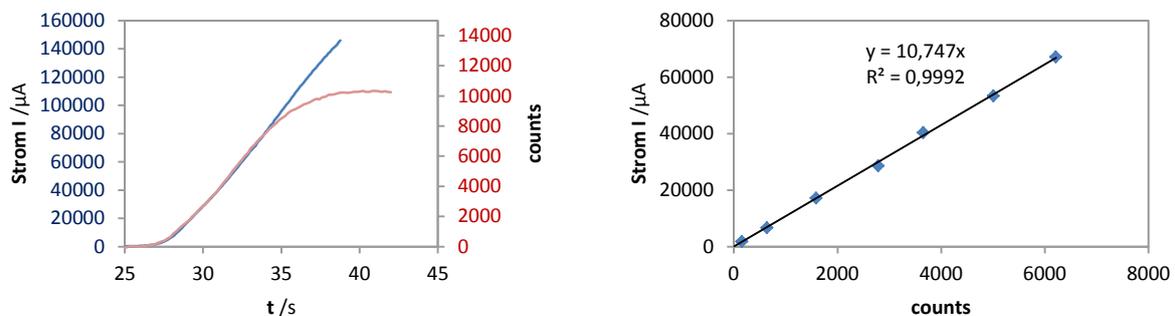


Abbildung 101: Kalibrierung des O₂-Nachweises für die potentiodynamischen Messungen an Ta-Sinteranoden. Potentialrampe mit 50 mV·s⁻¹ an Au in 18%-iger Schwefelsäure mit 0,1 g·l⁻¹ Dichlorotris(1,10-phenanthroline)ruthenium(II).

Die Ergebnisse der Messungen an Ta-Sinterkörpern in der Schwefelsäure zeigen die Abbildung 102 und 96. Der Plateaustrom bei 100 mV·s⁻¹ Vorschub betrug 38 mA, woraus sich mit einem Plateaustrom von 300 μA·cm⁻² eine Elektrodenfläche von 127 cm² berechnen lässt. Die CVs zeigen die gewöhnliche, rechteckige Form, wobei mit steigendem Vorschub die Overshoots kleiner werden und die Ströme leicht verzögert anwachsen. Dies ist auf eine retardierte Potentialeinstellung in den Poren der Sinterkörper zurückzuführen, trotz der hohen Leitfähigkeit der 18%-igen Schwefelsäure von 640 mS·cm⁻¹ [382], des Elektrolytdurchflusses und der großflächigen Gegenelektrode. Zusätzlich sind bereits bei 100 mV·s⁻¹ ab 9 V Oszillationen des Stromes, wie von Hammer beschrieben [23, 45], zu beobachten. Diese sind durch Bildung von O₂-Gasblasen bedingt, die periodisch an den Sinteranoden wachsen und weggespült werden und auf diese Weise die Oberfläche der Elektrode abwechselnd sperren und freigeben. Die Oszillationen werden mit steigendem Vorschub heftiger, was auf höhere Sauerstoffmengen und ihre erschwerte Abdiffusion deuten lässt.

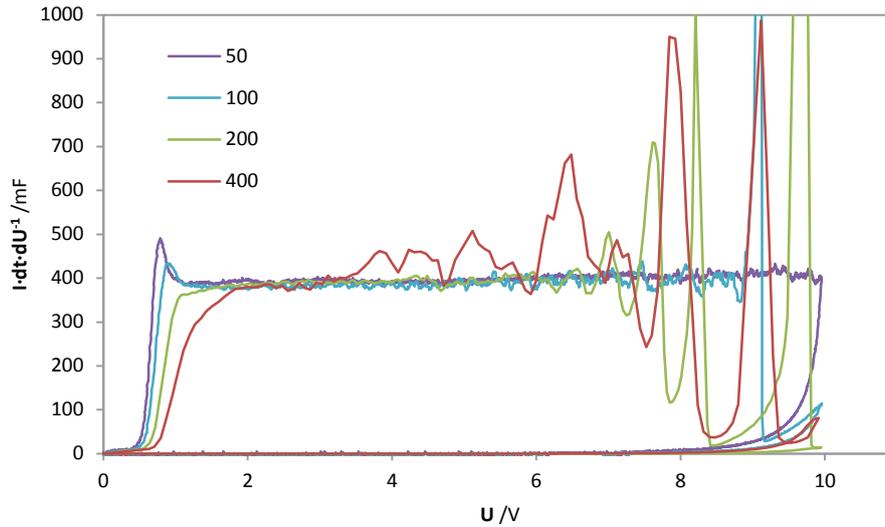


Abbildung 102: Potentiodynamische Anodisierung von Ta-Sinterkörpern in 18%-iger H_2SO_4 mit $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ Ru(phen) bei vier verschiedenen Vorschüben ($50, 100, 200$ und $400 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) unter Elektrolytfluss. Zum Vergleich wurden die absoluten Ströme durch die Vorschübe geteilt.

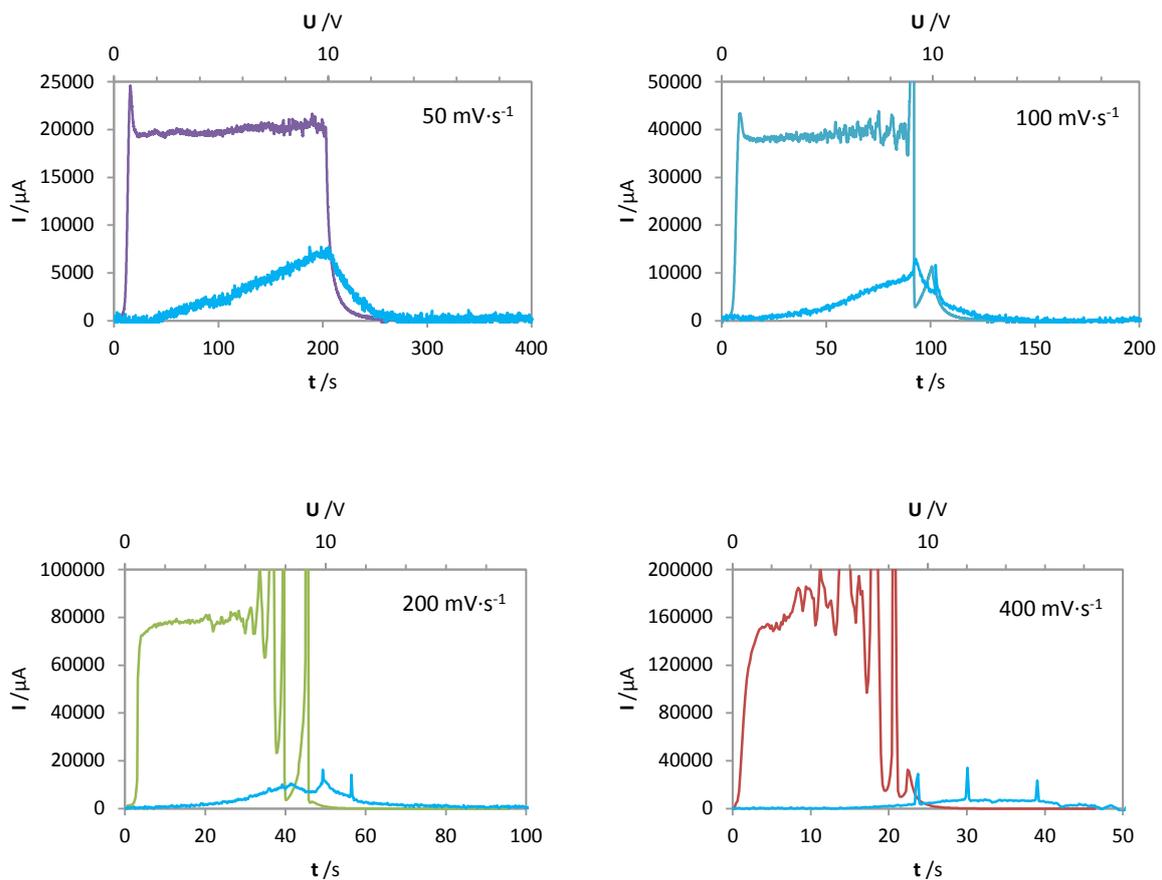
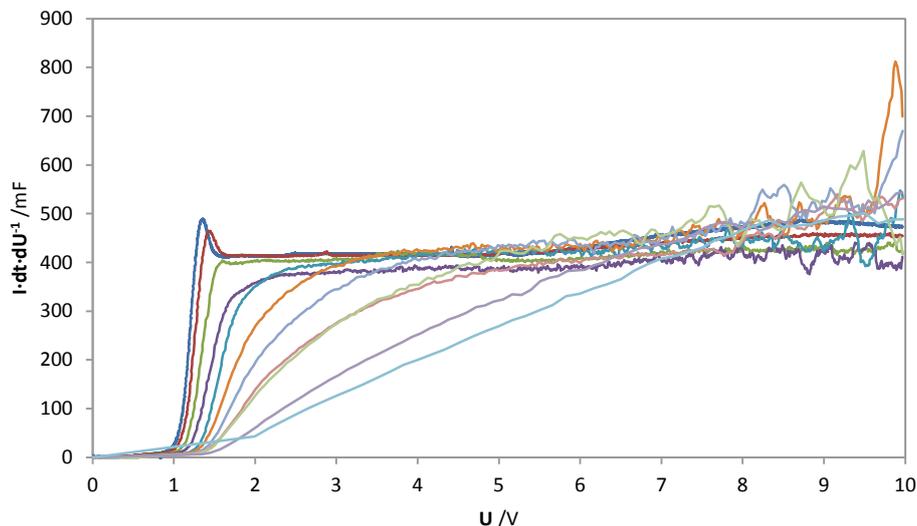


Abbildung 103: Stromtransienten der potentiodynamischen Anodisierung von Ta-Sinterkörpern bei vier verschiedenen Vorschüben in 18%-igem H_2SO_4 mit $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ Ru(phen) (zeit aufgelöste Cyclovoltammogramme aus der Abbildung 102) und die dazugehörige, aus Fluoreszenzquenching bestimmte Sauerstoffströme (blau).

Der Sauerstoff ließ sich dabei sehr gut quantifizieren- die Abbildung 103 zeigt die Oxidbildungs- sowie die Sauerstoffströme. Korrigiert wurde die Ansprechzeit der Fluoreszenzmesszelle. O_2 entsteht bei jedem Vorschub jeweils ab einem Potential von 2 V. 18%-ige Schwefelsäure hat bei 25°C eine molare Konzentration von 2 M [383] und einen pH-Wert um 0 [384] so dass Sauerstoff nach Gl. (5) ab einem Potential von 1,23 V thermodynamisch gebildet werden kann. Markant ist, dass der Sauerstoffstrom nicht konstant wie der Plateaustrom bleibt, sondern mit steigendem Potential anwächst. Eine Erhöhung, wie bei den Messungen aus der Abbildung 100, ist nur bei $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ leicht angedeutet, sonst nicht zu sehen. Zu beobachten ist auch Nachfluss von Sauerstoff nach dem Abschluss des Potentialsweeps- das O_2 diffundiert aus der elektrochemischen Zelle und den Elektrolytleitungen nach. Zudem sinkt der Anteil des Sauerstoffstromes im Verhältnis zum Gesamtstrom mit schnelleren Vorschüben, wie auch später gezeigt wird (Abbildung 105).

Analoge Messungen in NaNO_3 (Abbildung 104) zeigten wegen geringer Leitfähigkeit des Elektrolyten eine stärkere Verzögerung des Stromanstiegs: eine Messung bei $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entspricht in etwa $400 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ im H_2SO_4 . Die Auswirkung des Elektrolyten bzw. seiner Leitfähigkeit auf die Formierung einer Sinteranode zeigt die Abbildung 108. Im NaNO_3 sind leichte Oszillationen des Plateaustromes bereits ab $80 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sichtbar. Gleichzeitig ist der bei den langsameren Vorschüben ($< 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) überlagerte Buckel nicht mehr wahrnehmbar.



*Abbildung 104: Potentiodynamische Anodisierung von Ta-Sinterkörpern in $250 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{NaNO}_3$ mit $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{Ru(phen)}$ bei verschiedenen Vorschüben (10 bis $1500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), mit Elektrolytfluss.
Zum Vergleich wurden die absoluten Ströme durch die Vorschübe geteilt.*

Die Abbildung 105 fasst Ergebnisse aller Messungen in NaNO_3 und in H_2SO_4 zusammen. Da die Sauerstoffladung und ihr Verhältnis zur Gesamtladung (Sauerstoffladungsanteil) scheinbar hyperbolisch vom Vorschub abhängen (a1, b1) erscheint es sinnvoll diese Größen gegen den reziproken Vorschub, also formal die Messdauer, aufzutragen. Solche Darstellung erlaubt es auch die vom Hammer gefundene Unabhängigkeit des Sauerstoffladungsanteils vom Vorschub zu verifizieren.

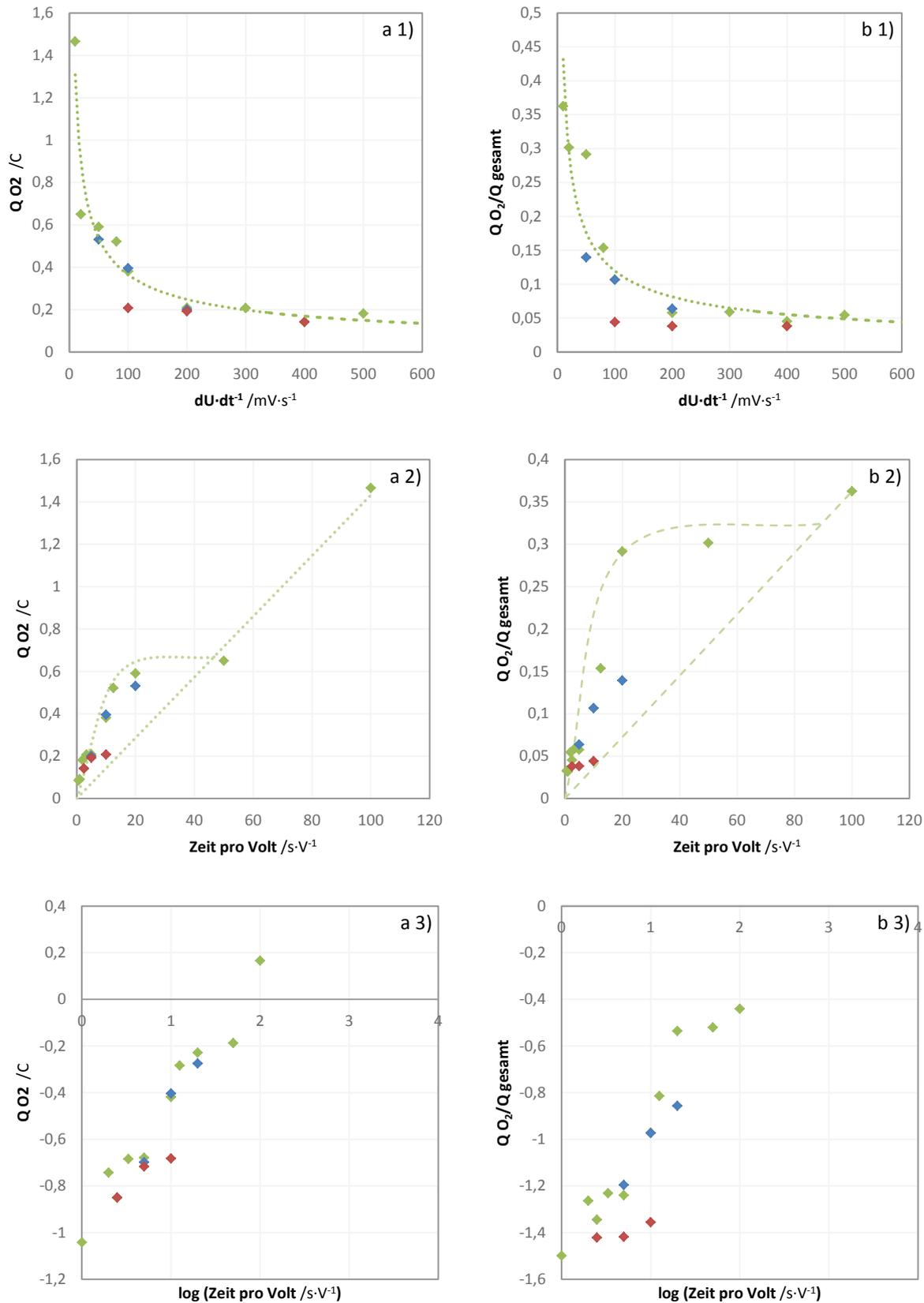


Abbildung 105: Bis 10 V integrierte Sauerstoffladung Q (linke Spalte, a) und sein Anteil in der Gesamtladung (rechte Spalte, b) in Abhängigkeit vom Vorschub bzw. reziprokem Vorschub (Zeit pro Volt), aufgetragen linear (1 und 2) und doppelt logarithmisch (3).

Blau: Schwefelsäure, grün: $NaNO_3$ Manko, rot: $NaNO_3$ Hammer [45].

Ab ca. $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ bleibt der Sauerstoffladungsanteil in etwa konstant. Für denselben Vorschubbereich hat Hammer die gleiche Beobachtung gemacht [23, 45]. Diese scheinbare Unabhängigkeit des Sauerstoffladungsanteils von der Sweeprate wird mit zwei sich kompensierenden Effekten erklärt: einerseits gibt es bei schnelleren Vorschüben mehr Ladungsträger, die auch die elektronische Leitfähigkeit steigern, andererseits verringert sich bei den dann kürzeren Messdauern die Zeit, in welcher Sauerstoff entwickelt werden kann. Dass der Sauerstoffladungsanteil wiederum mit den sinkenden Potentialvorschüben steigt und gegen 100% strebt ist auf eine intrinsische Leitfähigkeit des Oxids zurückzuführen. Sie wird von Ladungsträgern verursacht, die nach dem Abschalten der elektrischen Feldstärke ($\frac{dU}{dt} \rightarrow 0$) im Oxid „eingefroren“ verbleiben. Das Phänomen wird von Lohrengel in [40] beschrieben.

Die großen relativen O_2 -Mengen (Abbildung 103 und 105) sind in Hinsicht auf die klassische, rechteckige Form der CVs auffällig- es scheint zunächst nicht plausibel, dass der Plateaustrom in großem Teil aus Sauerstoffstrom besteht. Es muss jedoch beachtet werden, dass es sich bei den gegebenen Anoden um Sinterkörper mit Partikeldurchmessern zwischen 50 und 100 nm handelt. Wenn die Partikelgröße in der Größenordnung der Oxidschichtdicke liegt, muss die Geometrie und sphärischer Wachstumsmechanismus berücksichtigt werden [52]. Bei der Anodisierung wird das Metall in Oxid umgewandelt, die Größe der metallischen Partikeln nimmt ab- außer einer Abnahme der tatsächlichen Elektrodenfläche beeinflusst das die elektrische Feldstärke und ihre Verteilung in dem sphärischem Oxid. Weiterhin kommt es zur zusätzlichen Reduzierung der Elektrodenfläche, wenn dünne Kontaktflächen zwischen den metallischen Partikeln, die sog. Flaschen- oder Sinterhalse, durchoxidiert werden oder innerhalb des Sinterkörpers Elektrolyttaschen ohne elektrischen Kontakt entstehen, dies tritt allerdings je nach Partikelgröße oberhalb von 15 V ein. In Strom-Spannungskurven manifestieren sich die Effekte als eine kontinuierliche Plateaustromabnahme mit steigendem Anodisierungspotential und erhöhter elektrischer Widerstand in den dünnen Porennetzwerken. Der sphärische Wachstumsmechanismus und die damit verbundenen Effekte hat Rataj extensiv untersucht und beschrieben [52].

Bei sphärischer Geometrie verläuft das Hochfeld-Oxidwachstum nach

$$I = 4\pi i_0 \exp\left(\frac{\beta \Delta U - 2(R_2 - R_1) - 2R_1 \ln R_1 + 2R_2 \ln R_2}{R_2 - R_1}\right) \quad (123)$$

mit:

R_1 – Radius Metallpartikel

R_2 – Radius Metall mit Oxidschicht

Die Abbildung 106 zeigt Anodisierung einer Ta-Sinteranode: außer dem Gesamt- und dem Sauerstoffstrom ist deren Differenz eingezeichnet- der Oxidbildungsstrom. Seine Abnahme mit steigendem Potential ist deutlich. Im Diagramm ist zusätzlich eine Simulation nach Gleichung (123) für Partikel mit dem Radius von $38 \mu\text{m}$ (Mittelwert für den hier verwendeten Elektrodentyp) und Initialschichtdicke von 3 nm aufgetragen. Der Oxidbildungsstrom und die Simulation stimmen sehr gut überein.

Der Sauerstoffstrom scheint das Absenken des Oxidbildungströmes gerade so zu kompensieren, dass die Summe als ein Plateau erscheint. Das ist der Fall bei Messungen mit Vorschüben im Bereich um $50\text{-}100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$: während das Absenken des Plateaustromes vom Vorschub unabhängig ist und der Oxidbildungsstrom bei jeder Sweeprate die gleiche Kurvenform haben muss, hängen die relativen Sauerstoffströme von der Messgeschwindigkeit ab, wie in der Abbildung 105 gezeigt. Somit müsste man bei Vorschüben $> 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ eine geringfügige Gesamtstromabnahme und bei Vorschüben $< 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ eine eindeutige Gesamtstromzunahme beobachten. Beides trifft auch zu,

wobei bereits ab $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ die absoluten entstehenden Sauerstoffmengen so groß sind, dass sie Oszillationen hervorrufen, welche die ohnehin unauffällige Stromabnahme zusätzlich verbergen. Mit unterhalb von $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sinkenden Vorschüben findet man die immer größeren, über die Plateaustrome überlagerten Buckel. Die Effekte sind in den Abbildung 100 und Abbildung 104 deutlich zu sehen. In der Abbildung 100 ist es auch ersichtlich, wie ab ca. 15 V die Oxidbildungsstromabnahme über den Sauerstoffstrom überwiegt und den Gesamtstrom folglich sinken lässt.

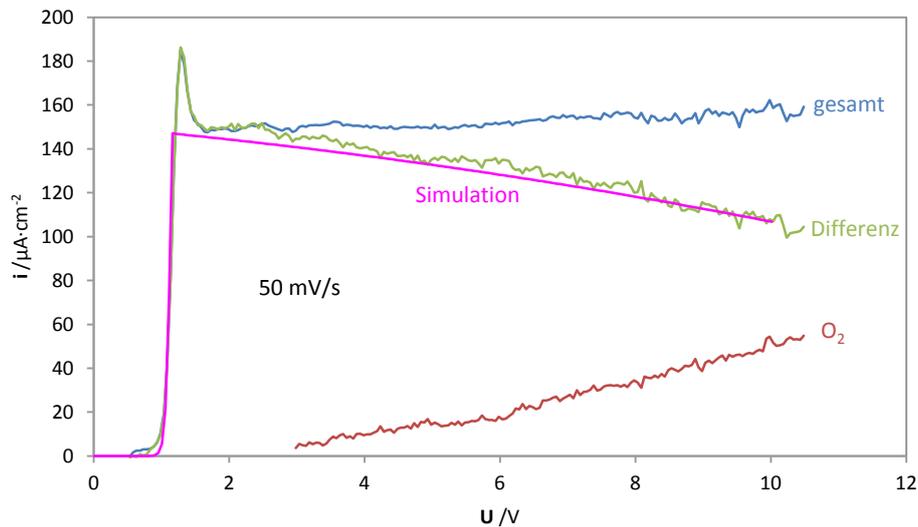


Abbildung 106: potentiodynamische Anodisierung eines Ta-Sinterkörpers mit $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ in 18%-igem H_2SO_4 mit $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ Ru(phen)- Gesamtstrom (blau), mittels Fluoreszenzquenching bestimmter Sauerstoffstrom (rot), deren Differenz (grün) sowie Simulation eines sphärischen Oxidwachstums mit der Gleichung (120) an Partikeln mit 75 nm Durchmesser [52] (rosa).

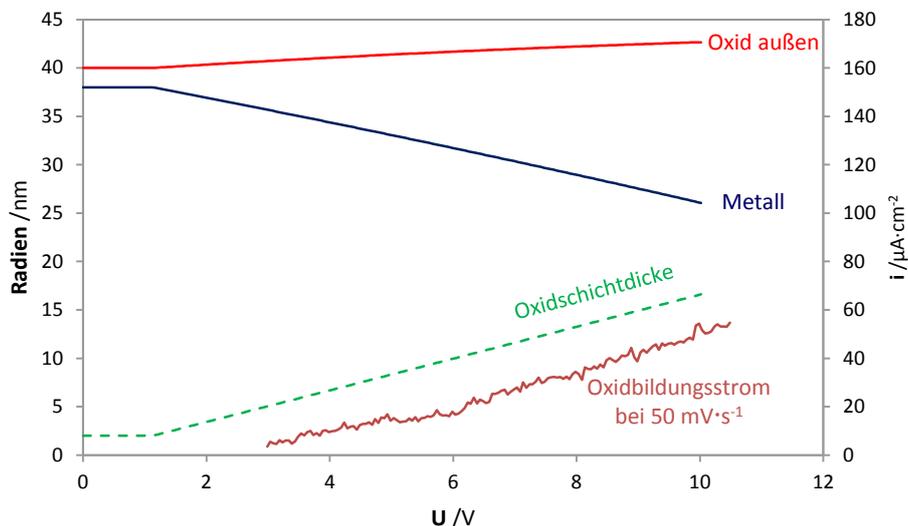


Abbildung 107: Simulierte Radien der Metall- und Oxidbedeckten Partikel sowie die Differenz der Werte für den verwendeten Sinterelektroden-typ.

Die Zunahme des Sauerstoffstroms mit steigendem Potential korreliert mit der Abnahme der Metallpartikelgröße bzw. Zunahme deren Krümmung in der Elektrode (Abbildung 107).

Bei einer Übertragung dieser Ergebnisse auf Draht- oder Blechelektroden ist zu beachten, dass die an Ta-Sinterkörpern generierten O₂-Mengen möglicherweise von der Partikelgröße abhängen.

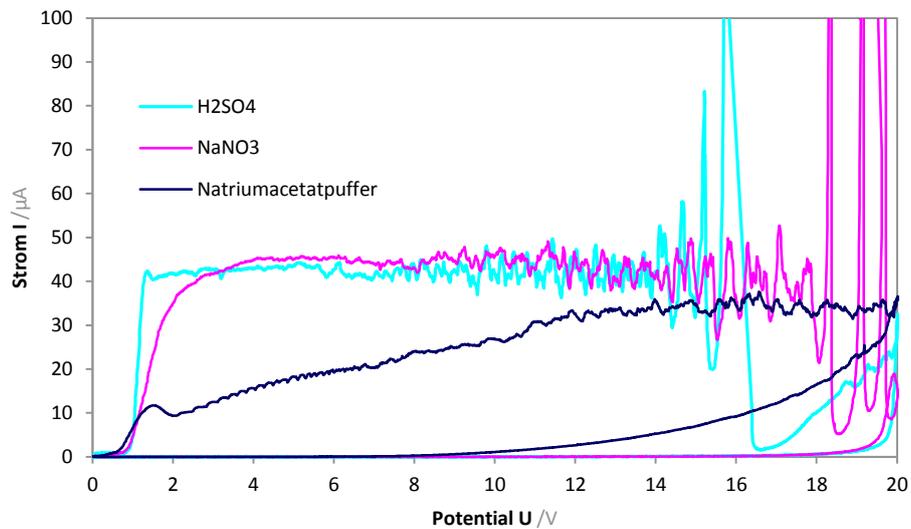


Abbildung 108: Vergleich der potentiodynamischen Anodisierung von Ta-Sinterkörpern des gleichen Typs- HA 71456 E4W- in drei verschiedenen Elektrolyten: 180 g·l⁻¹ Schwefelsäure, 250 g·l⁻¹ Natriumnitrat und Acetatpuffer mit 100 mV·s⁻¹, ohne Elektrolytfluss.

4.8.7 Modifizierung von Tantaloxid mit Barium- und Strontiumhydroxid

Im Rahmen der Suche nach neuen bzw. effektiveren oder kostengünstigeren Dielektrika, wurde der Einfluss von Sr-, Ba- Ionen (angeregt durch dies Patentschrift [385]) auf die dielektrischen Eigenschaften von Tantaloxid (V) bei verschiedenen Behandlungstemperaturen untersucht. Als Proben wurden elektropolierte Ta-Bleche verwendet, als Elektrolyte Lösungen von Sr-, Ba und K-Hydroxide, zum Vergleich auch Kalilauge und Schwefelsäure.

Drei Ansätze wurden getestet:

- 1) „heiß stromlos“ – die Ta-Bleche wurden bei 20°C in Natriumacetatpuffer, pH 6 bis 20 V anodisiert und dann 4 h lang in der jeweiligen Lösung bei 92°C stromlos erhitzt
- 2) „heiß anodisch“ – die frisch elektropolierten Ta-Bleche wurden in der jeweiligen Hydroxidlösung bei 92°C bis 20 V anodisiert und anschließend 4 h lang in der heißen Lösung stromlos gehalten
- 3) „RT anodisch“ – die frisch elektropolierten Ta-Bleche wurden in der jeweiligen Hydroxidlösung bei 20°C (Raumtemperatur, RT) bis 20 V anodisiert

Die Proben wurden anschließend mittels Cyclovoltammetrie und Impedanzspektroskopie untersucht.

4.8.7.1 Probenbehandlung und Lösungen

Der gesamte Experimentablauf samt Probenpräparation und Analyse ist in der Tabelle 20 schematisch zusammengefasst. Die Schrittnummern im Text entsprechen denen in der Tabelle.

Verwendet wurden von der Fa. H.C. Starck gelieferte, 250 µm dünne Ta-Bleche, zugeschnitten mit einer Industrie-Metallschere zum Format 22 x 6 mm (2,64 cm²). Zum Elektropolieren und Anodisieren wurden sie in Halterungen aus Ta-Draht eingespannt (Abbildung 109).

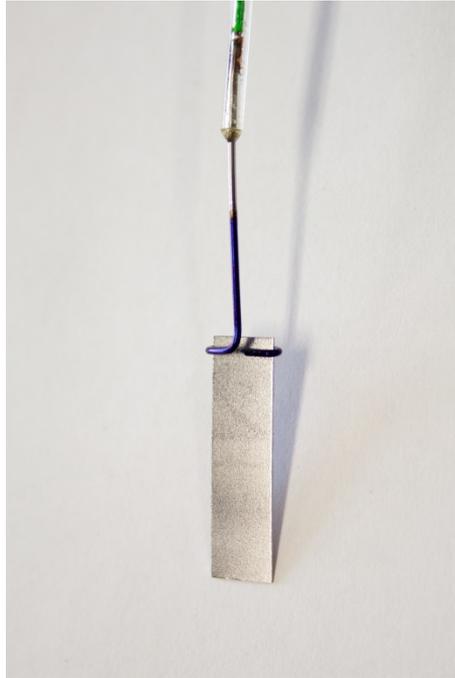


Abbildung 109: In die Halterung aus Ta-Draht eingespanntes Ta-Blech

1) Kurz vor dem Anodisieren wurden die Bleche mit techn. Isopropanol entfettet und in 10 %-iger methanolischer Schwefelsäurelösung bei Temperaturen $\leq -20^{\circ}\text{C}$, 40 s lang bei ca $0,75 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ elektropoliert. Nach dem Elektropolieren wurden sie mit Methanol und dest. Wasser abgespült.

2) Darauf folgte das eigentliche Anodisieren in einer von drei Varianten: „heiß stromlos“, „heiß anodisch“ und „RT anodisch“. Bei allen Varianten war der Potentialverlauf beim Anodisieren gleich, wie in der Abbildung 111 dargestellt, lediglich die Lösungen und ihre Temperaturen unterschiedlich. Um einen denkbaren Kationeneinbau in das wachsende Oxid zu begünstigen, wurden die Proben in zwei Schritten anodisiert. Im ersten wurde eine Dreiecksspannung mit Anfangs- und Endpotentialen um 0 V und dem Umkehrpotential von 10 V angelegt. Im zweiten Schritt wurde das Potential von 0 auf 20 V erhöht, 5 Minuten lang bei dem Wert gehalten und am Ende auf 0 V zurückgefahren. Der Potentialvorschub bei allen Rampen betrug $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Das Anodisieren erfolgte in einer geschlossenen, thermostatisierbaren Glaszelle, die Bleche wurden komplett eingetaucht und im Ganzen behandelt (Abbildung 110 links).

Fertig anodisierte Proben wurden für bis zu zwei Stunden zum Trocknen an der Luft abgelegt, danach aus den Halterungen entnommen, mit doppelseitigem Klebeband auf einem Objektträger befestigt und analysiert.

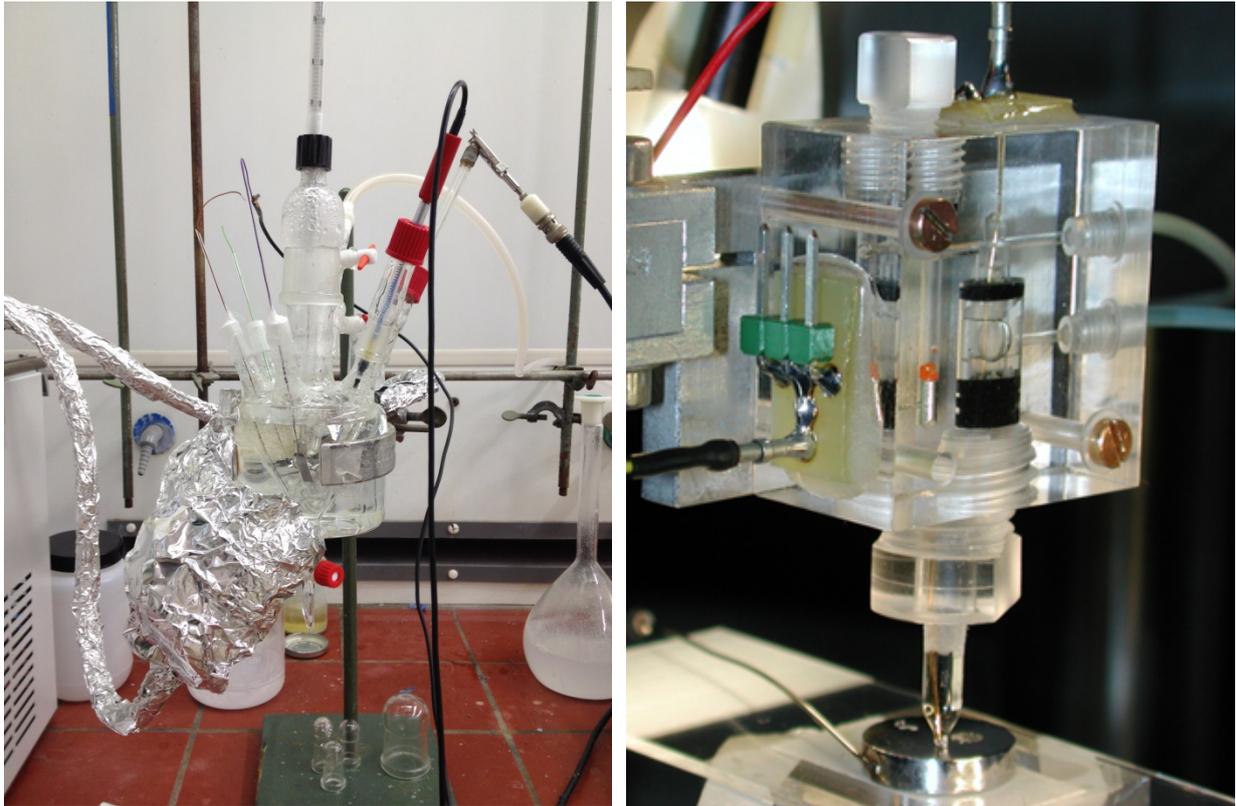


Abbildung 110: Präparation- Voranodisierung einer ganzen Probe Glaszelle (links) und spätere Analyse mit der Mikrokapillarzelle (Nachanodisierung, rechts).

3-5) Die Analyse erfolgte mit einer Mikrokapillarzelle (Abbildung 110 rechts). Dies erlaubte mehrfaches, ortsaufgelöstes Messen an einem Blech (Durchmesser der Kapillare: $390 \mu\text{m} \cong 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ Fläche). Nach dem Aufsetzen der Kapillare auf die Probe wurde eine Messreihe durchgeführt:

- Impedanz nativer, unveränderter 20 V Schicht
- Nachanodisieren der Stelle von 0 bis 40 V und zurück
- Impedanz der nachanodisierten 40 V Schicht.

Die Analyse erfolgte in Natriumacetatpuffer, pH 6, bei 20°C . Die Impedanzen wurden bei 2,5 V Bias, mit 20 mV Amplitude, im Frequenzbereich von 0,1 – 10000 Hz gemessen. Der Vorschub bei Cyclovoltammetrie betrug $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Die Abbildung 112 zeigt beispielhaft Anodisierungs- und Nachanodisierungs-CVs in einem Diagramm, so wie sie im Ergebnisteil präsentiert werden.

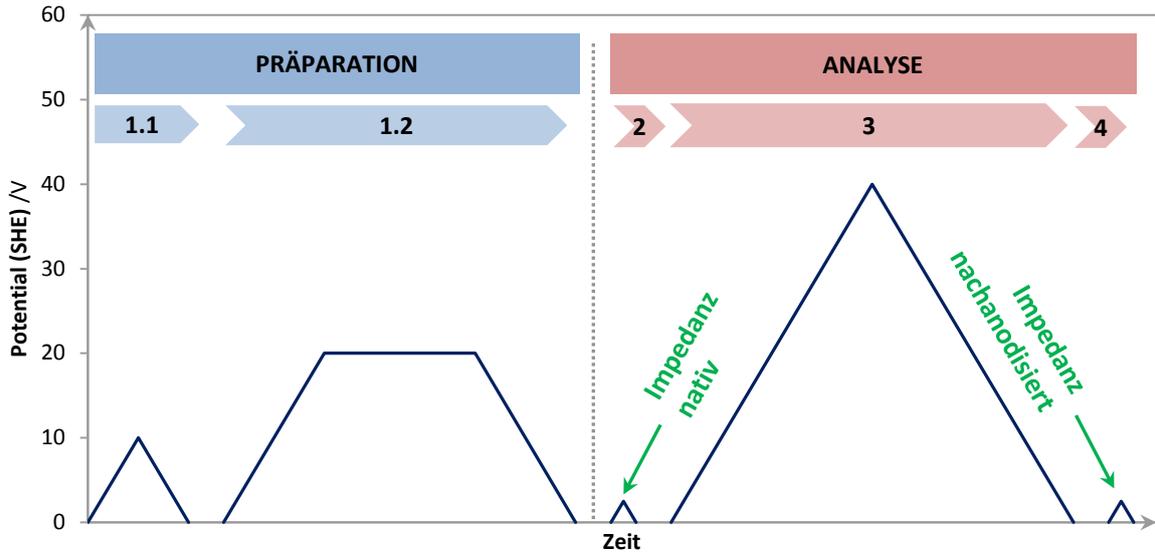


Abbildung 111: Zeitlicher Potentialverlauf bei der Probenformierung und Analyse. Die oben überlagerten Beschriftungen korrespondieren mit dem im Text und in der Tabelle 20.

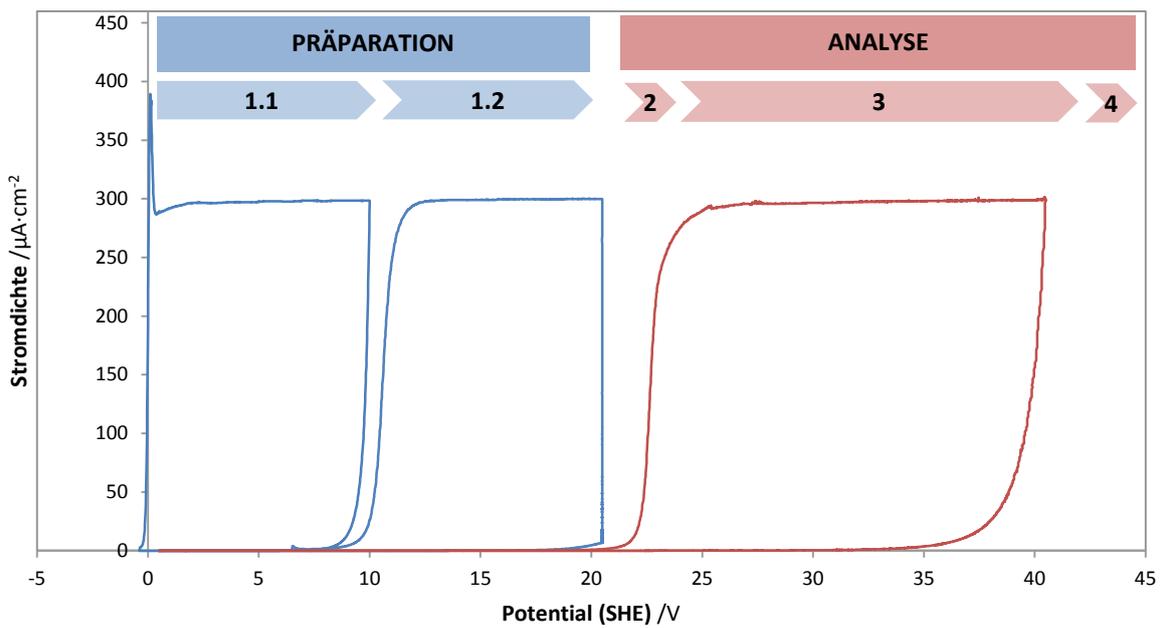


Abbildung 112: Zwei Experimente in einem Diagramm- ein Beispiel von Strom-Spannungs-Kurven der Anodisierung bei Raumtemperatur (blau) und der Nachanodisierung (rot). Die oben überlagerten Beschriftungen entsprechen den in der Abbildung 111 und in der Tabelle 20.

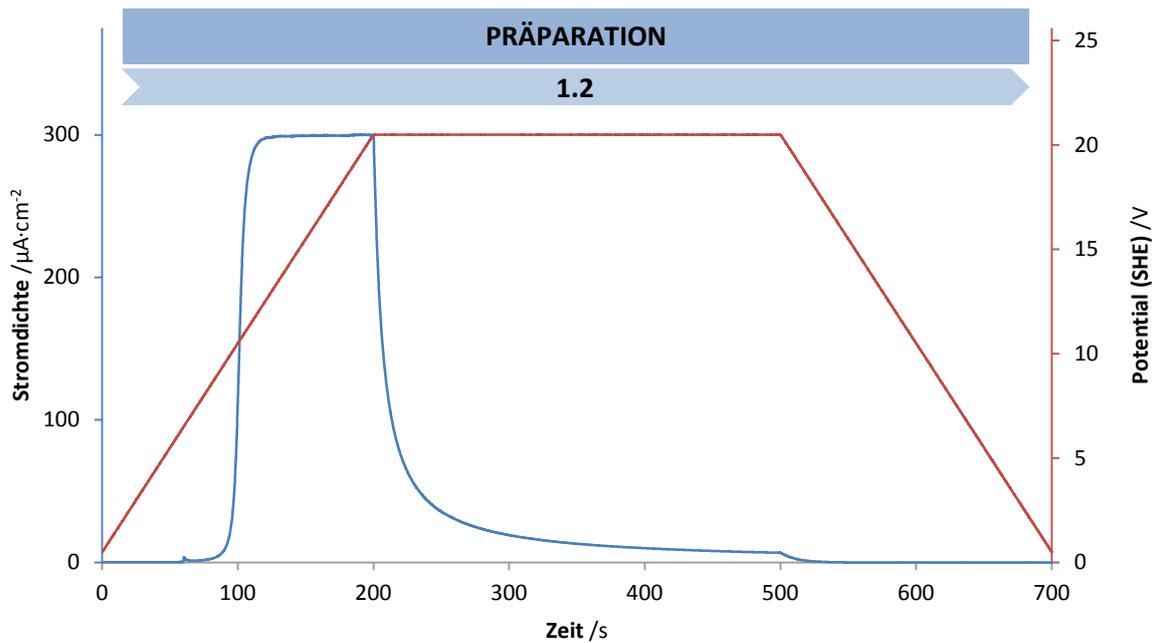


Abbildung 113: Zweiter Anodisierschritt (Behandlungsschritt 1.2), wie in der Abbildung 112, aber aufgelöst nach der Zeit. Der Stromfluss während der 300 s langer potentiostatischer Pause bei 20 V wird sichtbar; Potentialverlauf in rot. 92°C.

4.8.7.2 Lösungen

Die Konzentrationen und Leitfähigkeiten der verwendeten Lösungen gibt die Tabelle 19 an.

Tabelle 19: Die Konzentrationen, pH-Werte und Leitfähigkeiten der verwendeten Lösungen. Die unterstrichenen Werte für Sr- und Ba-Base sind die Sättigungskonzentrationen.

Lösung	Konzentration $c / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$		pH	Leitfähigkeit $\lambda / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	
	20°C	92°C		20°C	92°C
Natriumacetatpuffer	0,9	CH ₃ COONa	6	48,4	-
	0,05	CH ₃ COOH			
Sr(OH) ₂	<u>0,064</u>	<u>0,448</u>	12,8 - 13,7	29,3	83
Ba(OH) ₂	<u>0,151</u>	<u>0,548</u>	13,2 - 13,7	77,6	109
KOH		0,1	13	26,0	20,1
H ₂ SO ₄		0,5	0,3	671	n/a

Um die Wahrscheinlichkeit des potentiellen Kationeneinbaus in Tantaloxid zu erhöhen, wurden die Sr- und Ba-Basen als gesättigte Lösungen eingesetzt. So waren die Kationen- und OH-Ionenkonzentration, die eine eventuelle Korrosion des Oxides bewirken könnte, am höchsten. Die Sr- und Ba-Laugen wurden übersättigt angesetzt und vor jedem Experiment gefiltert in die Reaktionszelle vorgelegt. Für die Versuche bei 92°C wurden sie vorher auf Siedetemperatur erhitzt. Zur Konzentrationsbestimmung wurden die Lösungen 10-fach verdünnt und bei 20°C gegen eine 0,1 M H₂SO₄ titriert. Die pH-Werte der Laugen wurden aus den Konzentrationen berechnet, unter Annahme vollständiger, einstufiger Dissoziation.

Tabelle 20: Ablauf der Probenpräparation und Analyse

<h1 style="margin: 0;">PRÄPARATION</h1>	<p>makroskopisch: gesamtes Blech wird in einer großen, thermostatisierbaren Glaszelle behandelt (Abbildung 110)</p> <ul style="list-style-type: none"> • makroskopisch: gesamtes Blech wird in einer großen, thermostatisierbaren Glaszelle behandelt (Abbildung 110) 	<p>1) <u>Elektropolieren</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Entfettung mit techn. Isopropanol • 10% H₂SO₄ in CH₃OH • Temp. < -20°C • 40 s bei ca. 0,75 A·cm⁻² 		
	<p>2) <u>Anodisieren</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 1) makroskopisch- gesamtes Blech in großer, konventionaler Zelle 2) potentiodynamische anodische Oxidation, bei jedem Ansatz gleich: in zwei Schritten bis 10 und 20 V mit 100 mV/s; exakter Potentialverlauf in Abbildung 3 3) Lösung und Temperatur nach Ansatz, für Konzentrationen siehe Tabelle 1 			
<h1 style="margin: 0;">ANALYSE</h1>	<p>wird mit der Mikrokapillarzelle „mikroskopisch“ und ortsaufgelöst durchgeföhrt- mehrfache Messungen an einer Probe (Abbildung 110)</p> <ul style="list-style-type: none"> • nach dem Aufsetzen der Kapillare auf die Probe findet ein kompletter Analyse-Zyklus an derselben Stelle statt: Impedanz nativ (20 V Schicht) – Nachanodisieren bis 40 V – Impedanz nachanodisiert (40 V Schicht) 	<p>a) „heiß stromlos“</p> <ul style="list-style-type: none"> • in Natriumacetat-Pufferlösung, pH 6, 20°C formiert • danach stromlos 4h bei 92°C in der jeweiligen Versuchslösung erhitzt 	<p>b) „heiß anodisch“</p> <ul style="list-style-type: none"> • in der jeweiligen Versuchslösung bei 92°C formiert • danach 4h in der selben Lösung stromlos erhitzt 	<p>c) „RT anodisch“</p> <ul style="list-style-type: none"> • in der jeweiligen Versuchslösung bei 20°C (Raumtemperatur) formiert
		<p>3) <u>Impedanz nativ (20 V Schicht)</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • mikroskopisch/ortsaufgelöst mit der Mikrokapillarzelle (MKZ) • 20 mV Amplitude • 2,5 V BIAS • 0,1 – 10000 Hz 		
		<p>4) <u>Nachanodisierung</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • mit der MKZ • im Natriumacetatpuffer pH 6 • von 0 auf 40 V und zurück, 100 mV/s 		
		<p>5) <u>Impedanz nachanodisiert (40 V Schicht)</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • mit der MKZ • 20 mV Amplitude • 2,5 V BIAS • 10000 – 0,1 Hz 		

4.8.7.3 Ergebnisse

4.8.7.3.1 Cyclovoltammetrie

4.8.7.3.1.1 Heiß behandelte Proben: „stromlos“ und „anodisch“

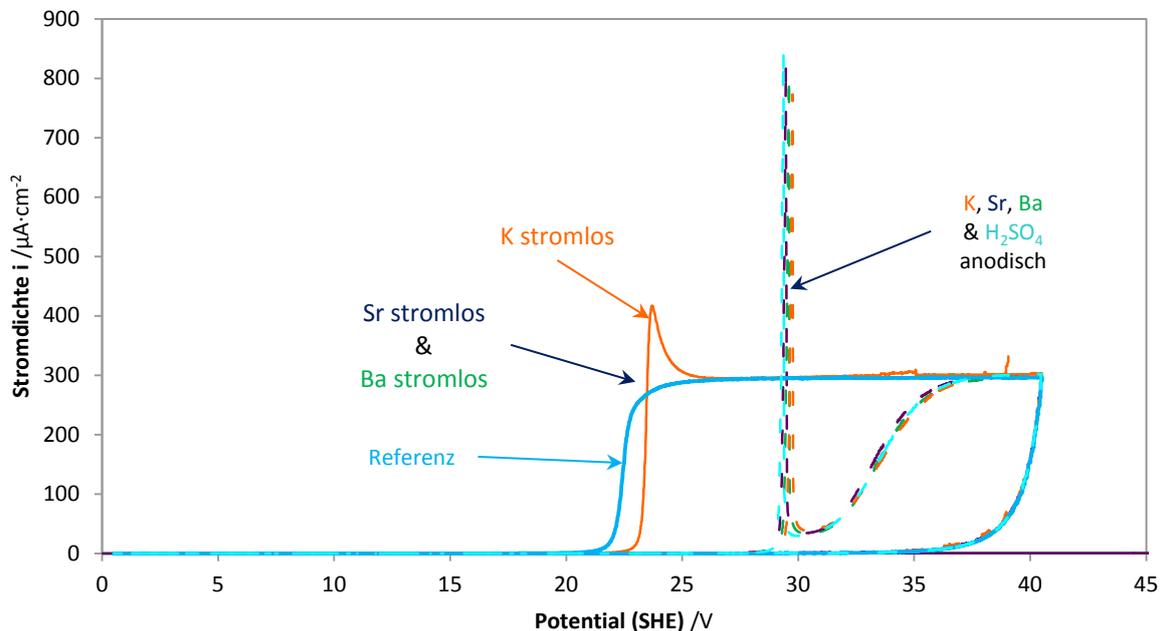


Abbildung 114: In heißen Basen ($\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, KOH) und Schwefelsäure bei 92°C unterschiedlich vorbehandelte Bleche; Nachanodisierung in Natriumacetatpuffer pH 6, 20°C , 100 mV/s

Die Analyse durch Nachanodisieren zeigte überraschenderweise praktisch identisches Verhalten der unterschiedlichen Kationen; sogar im Fall einer zusätzlichen Messreihe mit Schwefelsäure als Elektrolyt ist das Verhalten der Proben gleich (Abbildung 114).

Wesentliche Unterschiede ergaben sich dagegen zwischen den stromlos und anodisch präparierten Proben. Die stromlos präparierten Proben weisen die für Ventilmetalle üblichen, nahezu rechteckigen CVs, mit raschem Stromdichteanstieg ab ca. 22 V und Erreichen des Plateaustromes. Die stromlose Behandlung zeigt also keinen deutlichen Effekt. Nur der Overshoot wird durch höhere Temperaturen etwas ausgeprägter, was bereits von K. Rataj gezeigt wurde und auf eine anfangs geringere Ionenleitfähigkeit durch Abnahme der Fehlstellen im Oxid schließen lässt. Bei den anodisch präparierten Proben ist der Stromanstieg dagegen um ca. 7 V zu höheren Potentialen versetzt und zeigt nach einem deutlicher ausgeprägten Overshoot einen schrägen, langsamen Anstieg. Die maximale Stromdichte wird verzögert erst bei ca. 38 V erreicht.

Der erhöhte Plateaustrom mit vermehrter Oxidbildung folgt aus der erhöhten Temperatur, wie bereits beim Al gezeigt (S. 105). Betrachtet man die anfängliche Anodisierung, liegt er bei 92°C mit $370\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ gegenüber den $300\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei 20°C . Das entspricht den Erwartungen: die Hochfeld-Simulationen sagen für 92°C $372\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ voraus, aus den Werten von K. Rataj [52] lassen sich Werte um $360\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ extrapolieren. Im gleichen Potentialintervall wird mehr Ladung umgesetzt und mehr Oxid gebildet (Abbildung 115).

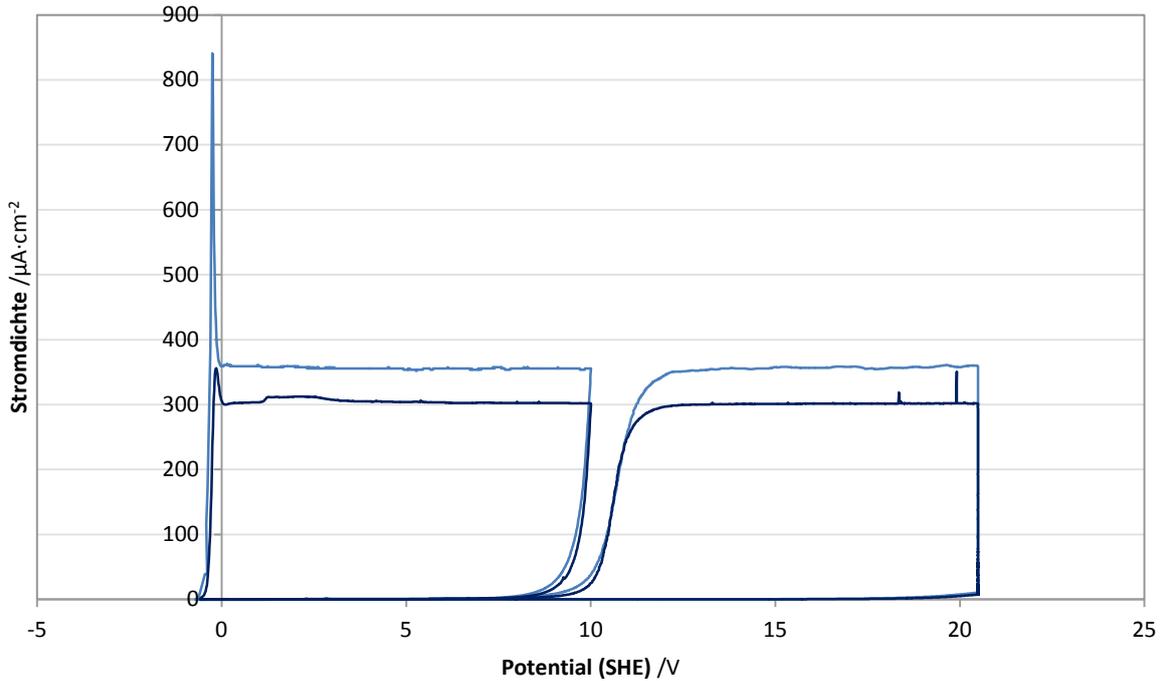


Abbildung 115: Formierung von Ta-Bleichen in gesättigten Ba-Laugen bei 20 (dunkle Linie) und bei 92°C (helle Linie).

Das Halbstufenpotential der Nachanodisierung gibt das Endpotential des vorherigen Prozesses wieder; die bei der anfänglichen Anodisierung umgesetzte Ladung lässt sich in ein Äquivalent-Endpotential umrechnen (siehe Anhang 2). Vergleich beider Werte zeigt die Abbildung 116.

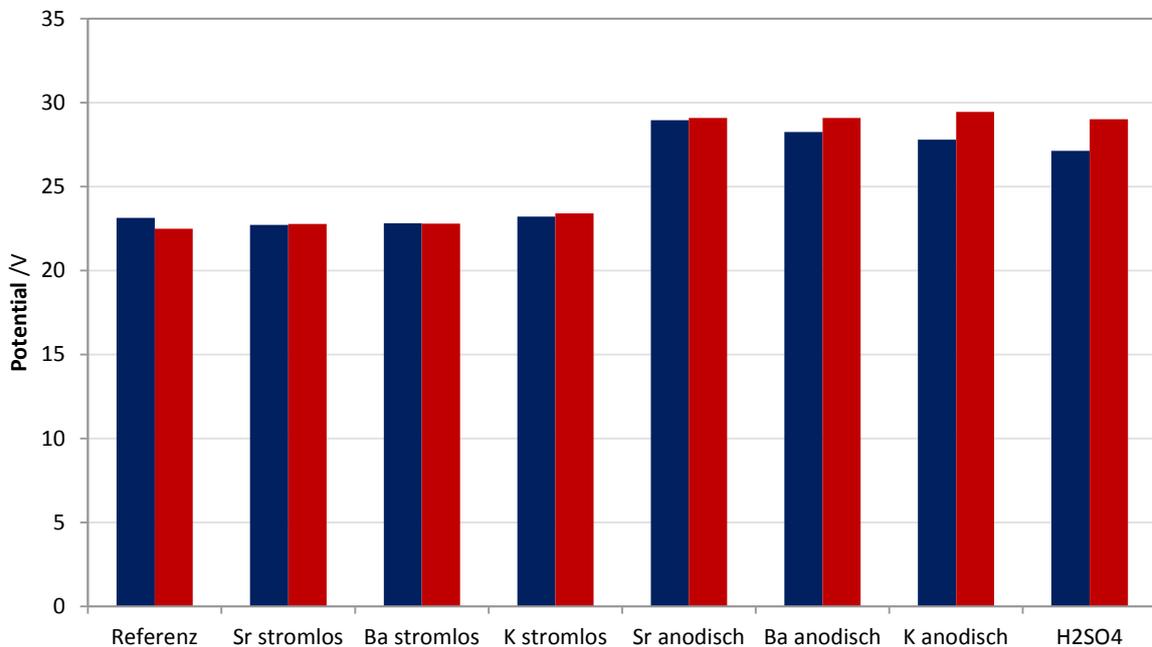


Abbildung 116: Vergleich der Endpotentiale der Formierung (blau) mit den Halbstufenpotentialen der Nachanodisierung (rot); die Endpotentiale der Formierung wurden unter Berücksichtigung der erhöhten Plateauströme bei 92°C sowie potentiostatischen Pausen bei 20 V kalkuliert. Die pH-Verschiebung wurde ebenfalls berücksichtigt.

Während die Werte für die Referenz- und stromlosen Proben recht gut übereinstimmen, findet man bei den anodischen Proben eine Differenz: die Endpotentiale der Anodisierung liegen ca. 1,4 V unter den

Halbstufenpotentialen der Nachanodisierung (das entspricht einer Ladungsdichte von $4,3 \text{ mC/cm}^2$ oder $2,4 \text{ nm}$ Oxidschichtdicke). Der temperaturbedingte höhere Plateaustrom ist demnach nicht der einzige Grund für die anodische Verschiebung des Nachanodisierstromes.

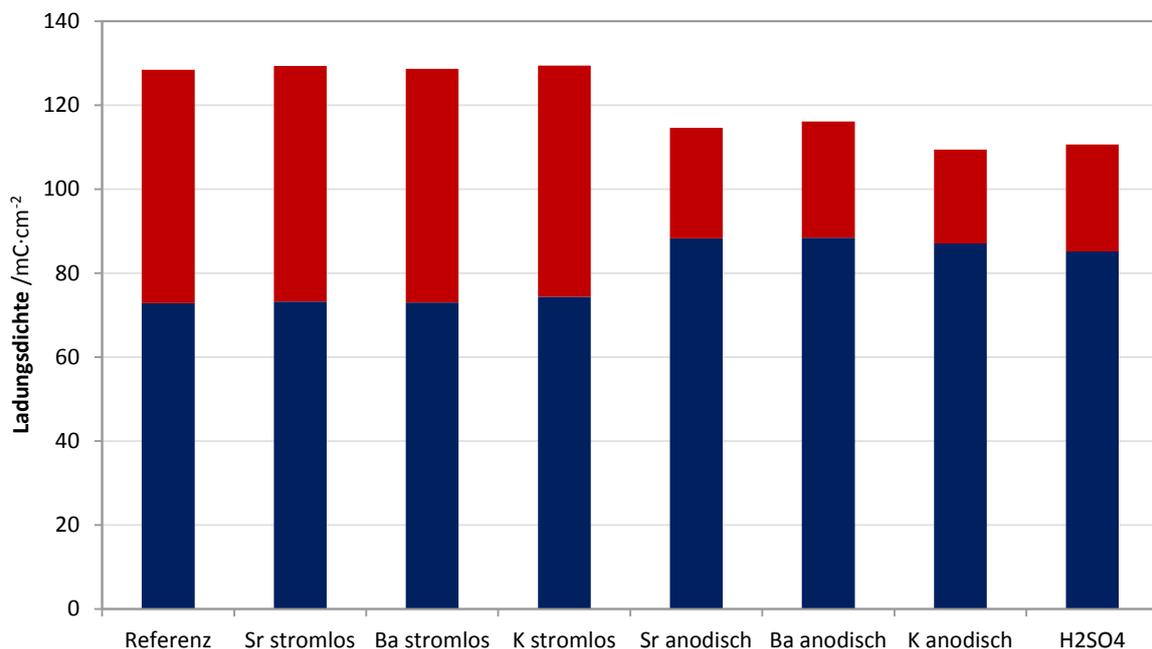


Abbildung 117: Bei der Formierung (blau) und der Nachanodisierung (rot) umgesetzte Ladungsmengen.

Die gleiche Erkenntnis folgt aus dem Vergleich der umgesetzten Ladungen (Abbildung 117). Da alle Proben letztlich bis 40 V bei Zimmertemperatur anodisiert wurden, sollten nach bisherigen Erkenntnissen alle Schichtdicken und Eigenschaften bei 40 V angeglichen sein; also auch die anodische Gesamtladung aus Anodisierung und Nachanodisierung. Die Ladungen der heißen Anodisierungen sind zwar erwartungsgemäß um den Faktor ca. $360 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}/300 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($1,20$) gegenüber den kalten Anodisierungen der stromlosen Proben höher, das reicht aber nicht aus, um in der Summe den Wert der Referenz und stromlosen Proben zu ergeben. Die Nachanodisierung zeigt auch wie erwartet kleinere Werte als bei „stromlos“. Das ist auch aus den CVs ersichtlich (Abbildung 114): nach dem erst bei ca 30 V liegendem Overshoot, steigt der Strom deutlich verzögert an und erklärt die geringere Ladung bei der Nachanodisierung. Selbst wenn die dadurch quasi „fehlende“ Ladung (Abbildung 119, rot schattierte Fläche), die der Anodisierung zuzuschreiben wäre, berücksichtigt wird, kommt man nicht auf die Gesamtladung der Referenz oder stromlosen Proben (Abbildung 118). Es fehlen dann immer noch im Schnitt $5,2 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dies entspricht einem Potentialbereich von $1,7 \text{ V}$ (mit $k=1,62 \text{ nm}\cdot\text{V}^{-1}$, Tabelle 17) und in etwa dem Abstand zwischen dem Formierungsendpotential und dem Anodisierungshalbstufenpotential (blauer und roter Punkt in der Abbildung 119, mittlerer Abstand: $1,1 \text{ V}$; pH-Verschiebung beachtet). Die coulometrisch erfasste Gesamtladung bei den anodischen Experimenten bleibt um etwa 12% signifikant kleiner.

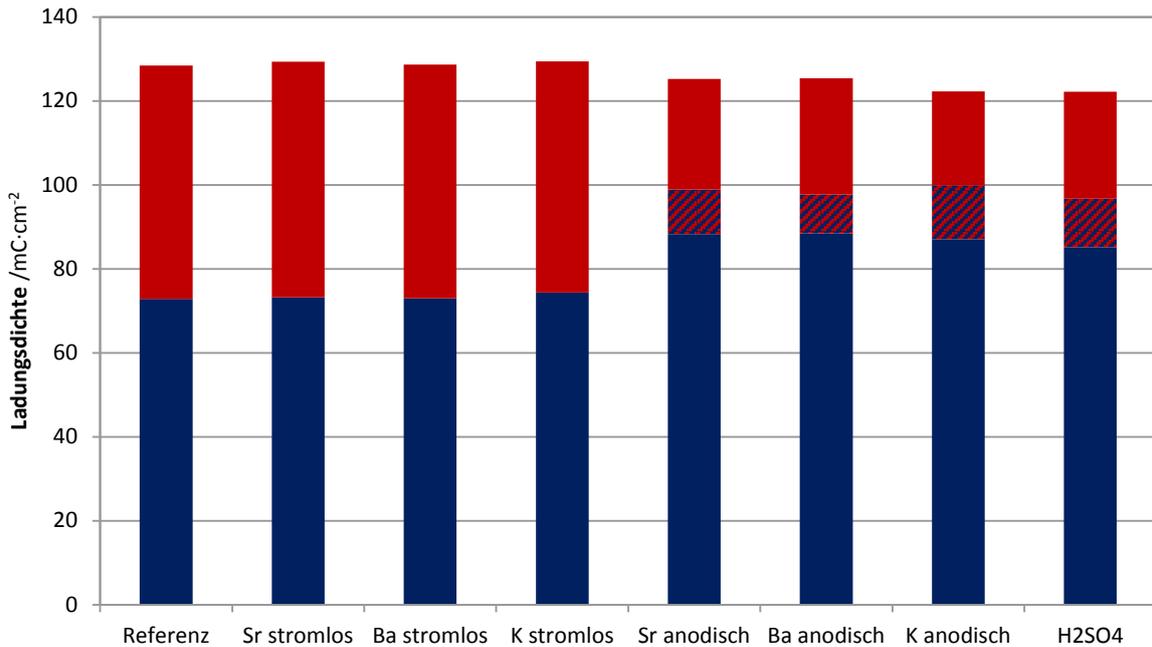


Abbildung 118: Bei der Formierung (blau) und der Nachanodisierung (rot) umgesetzte Ladungsmengen- wie Abbildung 117. Die schattierten Bereiche wurden extra hinzugefügt, sie entsprechen der rot schattierten Fläche aus der Abbildung 119- es ist die in der Nachanodisierung „fehlende“ Ladung, die eigentlich der Formierung zuzuschreiben wäre. Selbst wenn man sie in der Summe berücksichtigt, fehlen den anodischen gegenüber Referenz und den stromlosen Proben zusätzlich $5,2 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dies entspricht einem Potentialintervall ΔU von $1,7 \text{ V}$ (mit $k=1,67 \text{ nm}\cdot\text{cm}^{-1}$) und im etwa dem Bereich zwischen dem Formierungsendpotential und dem Nachanodisierungshalbstufenpotential (blauer und roter Punkt in der Abbildung 119).

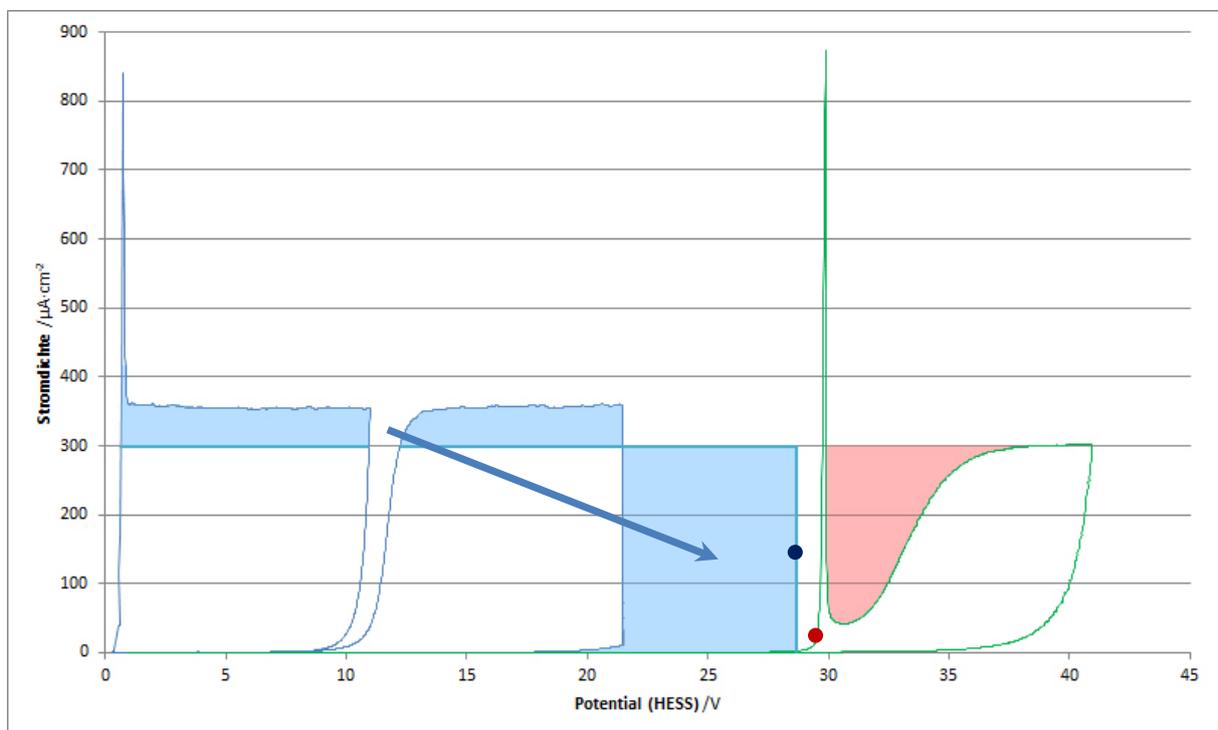
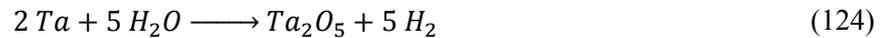


Abbildung 119: Formierung in ges. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg bei 92°C (blaue Kurve) und Nachanodisierung in NaAc -Puffer, pH 6 bei 20°C (grüne Kurve) eines Ta-Blechs (Probe Ba anodisch 6.09.2016). Der blau schattierte Bereich zeigt den infolge des bei 92°C gesteigerten Plateaustroms einen erhöhten Ladungsumsatz, zusammen mit der Ladung der 5 minütigen potentiostatischen Polarisation bei 20 V (nicht gezeigt, vergleiche Abbildung 113). Dies sollte bei der Analyse eine Verschiebung des Halbstufenpotentials bis zum blauen Punkt ergeben. Das tatsächliche Halbstufenpotential der Analyse ist mit dem roten Punkt markiert. Ferner fehlt aufgrund des langsamen Anstiegs weitere Ladung (rot schraffiert).

Hier bieten sich zwei Erklärungen an:

- das bei höherer Temperatur im Alkalischen gebildete Oxid hat eine andere Struktur und ist schlechter ionenleitend; das Wachstum beginnt erst bei höherer Feldstärke (lokal zwischen 32 V und 37 V) zu wachsen. Diese neue Eigenschaft bleibt bis 40 V erhalten
- neben der anodischen Oxidation findet eine stromlose chemische Oxidation unter Wasserstoffentwicklung nach



statt.

Dieses zweite Modell bedarf einer umfangreicheren Erklärung. Das Erhitzen bei 92°C für 4 Stunden ohne Potentialkontrolle, also bei niedrigen Feldstärken, kann eine partielle Umwandlung des Hochfeldoxids durch Quellung in eine Hydroxid-ähnliche Modifikation bewirken. Dieser Effekt ist bei Al ab 90°C bekannt (Umwandlung in Pseudoboehmit $Al_2O_3 \cdot 2,1 H_2O$, [386-388]). Dadurch würde Wasser oder Hydroxidionen in die Nähe der Metalloberfläche kommen und Reaktion (125) bewirken. Wird dann die Feldstärke bei der Nachoxidation wieder erhöht, wandelt sich das stromlos gebildete Oxid/Hydroxid wieder in das Hochfeldoxid Ta_2O_5 um. Auch dieser Effekt ist bei Al bekannt, nach dem Versiegeln poröser Eloxalschicht im Wasserdampf kann das gebildete Hydroxid wieder anodisch in Al_2O_3 umgewandelt werden. Ein ähnlicher Mechanismus, nämlich eine Korrosion der Oxidoberfläche bei erhöhter Temperatur mit anschließender Wiederausfällung (Korrosions-Präzipitations-Mechanismus) hätte dagegen keinen Einfluss auf die Ladungsmengen.

Der gequollene Oxid-Hydroxid entsteht nur in Verbindung mit dem anodischen Wachstum statt, bzw. wenn die native Oxidschicht sehr dünn ist. Die Umwandlung muss dann schnell erfolgen- das 4 stündige Lagern in heißer Lösung von vorher präpariertem Oxid bewirkt keine Änderungen („Kalt behandelte Proben“, S. 139). Ebenfalls hat die Dauer des stromlosen Lagerns unmittelbar im Anschluss zur anodischen Oxidation in dem jeweiligen Elektrolyten keinen Einfluss auf die Menge der „fehlenden“ Ladung (Abbildung 119); die dicken 20 V- Schichten werden nicht beeinflusst.

Bei der Überprüfung der Zeitabhängigkeit der „fehlenden“ Ladung von der Dauer des Temperns (Abbildung 120) zeigte die in KOH behandelte und nicht heiß gelagerte („kurz“) die größte Ladung. Die in KOH anodisierte und anschließend heiß gelagerte Probe („lang“) wies im Vergleich eine kleinere fehlende Ladung auf. Bei der Ba-Lauge und der Schwefelsäure war der Trend umgekehrt, die Differenzen zwischen gelagert/nicht gelagert insignifikant.

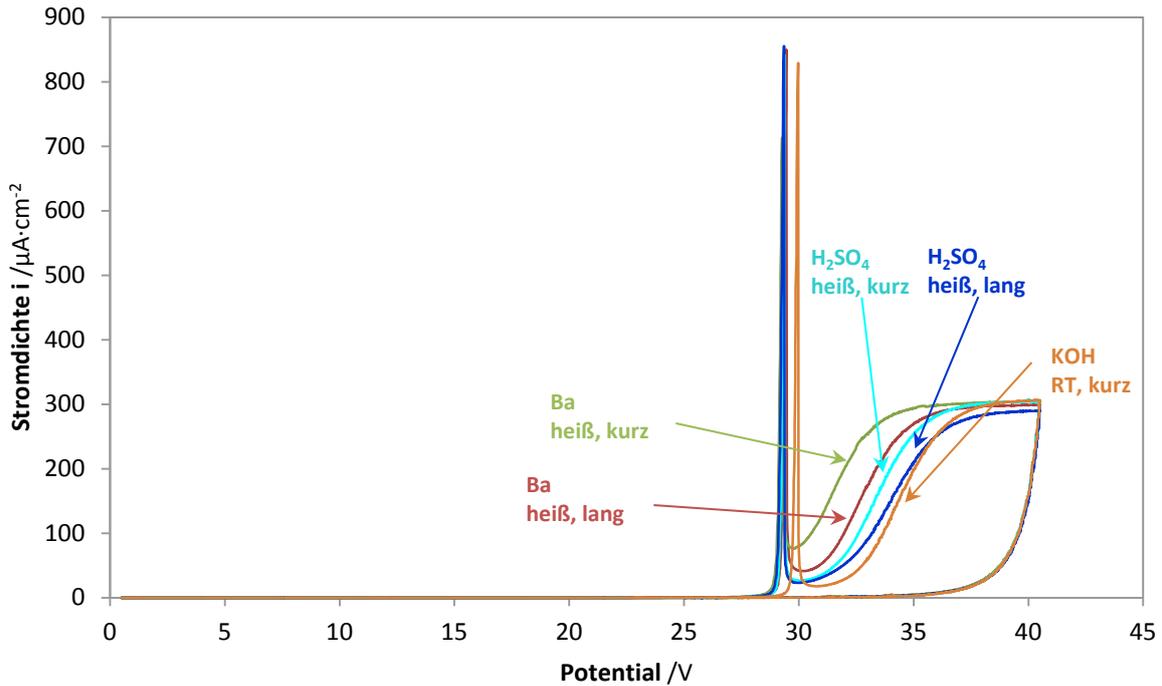


Abbildung 120: Nachanodisierung heiß voranodisierten Proben; die Proben „kurz“ wurden nach der Voranodisierung direkt aus den heißen Elektrolyten entfernt, die Proben „lang“ wurden zusätzlich 4 h in den heißen Lösungen stromlos gehalten. Die Messungen „H₂SO₄ heiß, lang“ und KOH „heiß, lang“ liegen praktisch übereinander.

Berechnungen der elektrischen Feldstärke im Tantal(V)oxid in Abhängigkeit von der Temperatur, analog zu den Überlegungen für Al in „Temperaturabhängigkeit des Plateaustromes“, S. 105 liefern $6,24 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ für 20°C und $4,97 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ für 92°C . Es ist eine Abnahme um 20%. Bei niedrigeren Feldstärken ist es für Wasser oder OH⁻-Moleküle leichter/wahrscheinlicher im Oxid eingelagert zu überstehen/überdauern. Der Unterschied erklärt auch, warum das Oxid bei der Analyse bei der Raumtemperatur und höherer Feldstärke in das Hochfeldoxid umgewandelt wird.

Ein theoretischer Konzentrationsgradient der OH⁻-Ionen, der zur Bildung der sich aus dem „fehlenden“ Dreieck ergebenden Oxidmenge notwendig wäre, kann berechnet werden. Das „fehlende“ Dreieck fasst eine Ladung von ca. $6,875 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ um. Es kann zunächst angenommen werden, dass die Ioneneinlagerung bzw. das thermische Wachstum nur während der Zeit der anodischen Polarisierung erfolgt, also innerhalb von 900 s (Tabelle 20). Das ergibt eine mittlere theoretische Stromdichte $i_{\text{thermisch}}$:

$$i_{\text{thermisch}} = \frac{6875 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}}{900 \text{ s}} = 7,64 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2} \quad (125)$$

Nach dem Faraday'schen Gesetz (49) entspricht das einem Stoffmengenfluss $\frac{dn}{dt}$:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{i_{\text{thermisch}}}{F \cdot z} = \frac{q_{\text{thermisch}}}{t \cdot F \cdot z} = \frac{7,64 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}}{96485 \text{ C} \cdot 1} = 7,92 \cdot 10^{-11} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \quad (126)$$

In Verbindung mit dem Diffusionskoeffizienten D, der sich nach (134) berechnen lässt:

$$D = a^2 \cdot \nu \cdot e^{\left(\frac{-W}{RT}\right)} \quad (127)$$

Lässt sich das Konzentrationsgradient $\frac{dc}{dx}$ von Ionen im Oxid berechnen:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{dn}{Dt} = \frac{dn}{dt} \frac{1}{a^2 \cdot \nu \cdot e^{\left(\frac{-W}{RT}\right)}} = 4,39 \cdot 10^8 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{cm}} \quad (128)$$

Mit dem Konzentrationsgradienten $\frac{dc}{dx}$ und Oxidschichtdicke d (33,6 nm bei 20 V-Schicht) kann die Ionenkonzentration an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt c bestimmt werden:

$$\frac{dc}{dx} \cdot d = 4,39 \cdot 10^8 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{cm}} \cdot 33,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm} = 1,48 \cdot 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \quad (129)$$

Dabei handelt es sich um einen Maximalwert- wenn das thermische Oxidwachstum nach dem Abschalten der Anodisierspannung anhält und länger als 900 s dauert, ist er entsprechend geringer.

Für das stromlose thermische Wachstum spricht auch der verzögerte Stromanstieg bei der Nachanodisierung: dieser Effekt wird gewöhnlich bei einer Schichtdickenverteilung beobachtet. Bei parallelen Temperier-Experimenten mit Ta-Blechen („Thermisches Oxidwachstum“, S. 146) zeigte die Nachanodisierung an der Luft thermisch behandelte Proben ebenfalls einen langsamen Stromanstieg. Aus der Form der CVs lässt eine Schichtdickenverteilung rekonstruieren. Ihre Auswertung ergab einen deutlichen Zusammenhang mittlerer Oxidschichtdicke mit der Behandlungstemperatur (Abbildung 141).

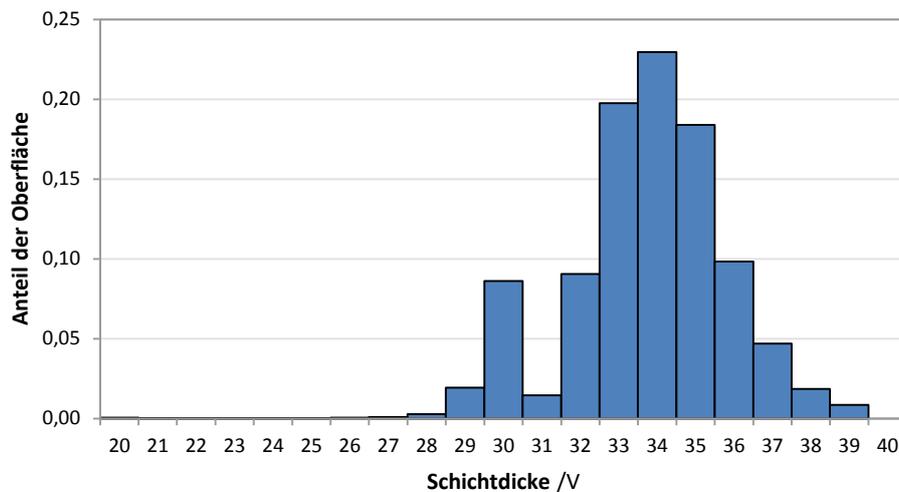


Abbildung 121: Aus dem langsamen Anstieg des Oxidbildungsstroms ermittelte Schichtdickenverteilung am Beispiel einer Messung an einer „Ba anodisch“-Probe; die mittlere Schichtdicke liegt bei 33,7 V.

Die mittlere Schichtdicke der bei 92°C anodisierten Proben passt nicht in diesen Trend (Abbildung 122). Das liegt zum Teil an leicht anderem Versuchsablauf, vor Allem aber offenbar an der fehlenden Potentialkontrolle an Luft. An Luft ist die treibende Kraft eine schwer fassbare Mischung aus Feldstärke- und Konzentrationsgradienten.

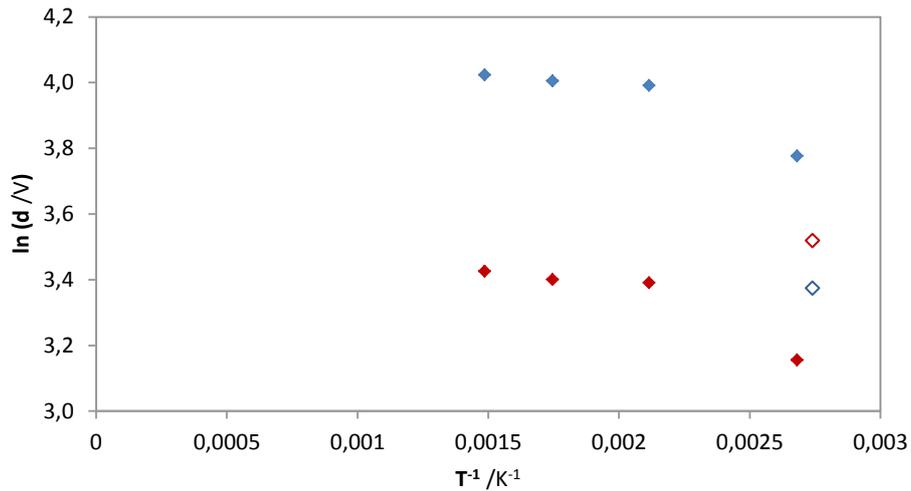


Abbildung 122: Arrheniusgraph für mittlere Schichtdicken (rot) und Nachanodisierungshalbstufenpotentiale (blau), ermittelt aus Temperierexperimenten an der Luft („Thermisches Oxidwachstum“, S. 146); die offenen Punkte zeigen die Daten aus den Anodisierungsversuchen in heißen Laugen (diesem Kapitel).

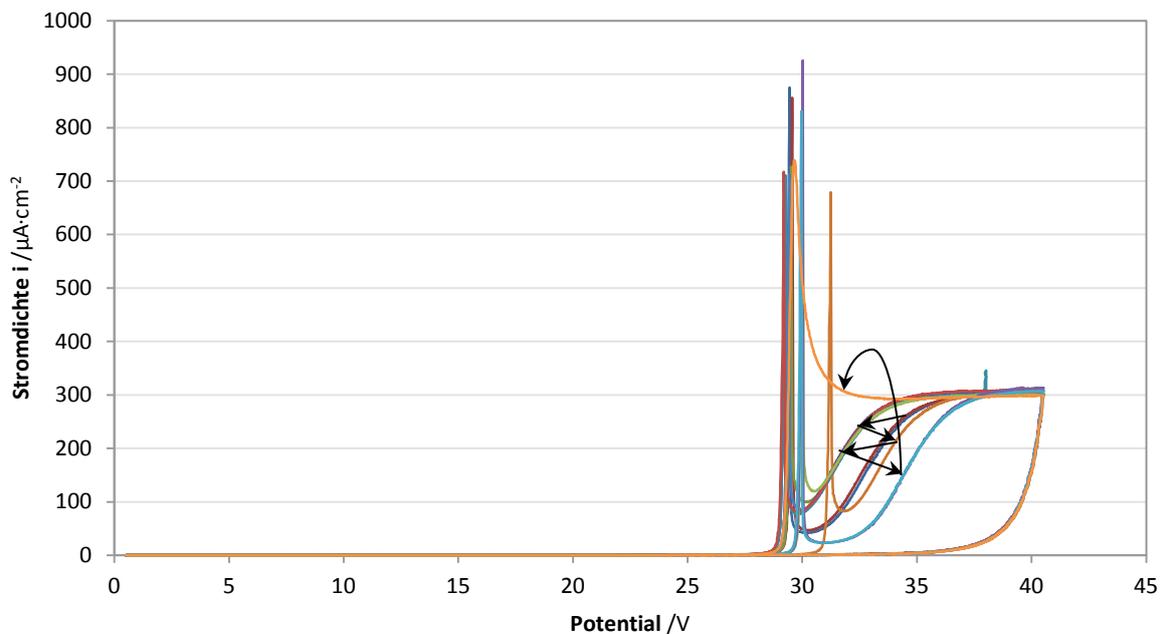


Abbildung 123: Nachanodisieren eines in ges. $Ba(OH)_2$ -Lsg bei $92^\circ C$ formierten Ta-Blechs in Natriumacetatpuffer pH 6 bei $20^\circ C$, an mehreren Tagen nach der Formierung und an verschiedenen Stellen. Die Pfeile zeigen die Reihenfolge der Messungen.

Eine „Ba-anodisch“-Probe wurde systematisch orts- und zeitabhängig untersucht- sie wurde direkt nach dem Formieren bis zu 40 Tage danach, an direkt aneinandergrenzenden Stellen (Linie für Linie in Querrichtung des Blechs) nachanodisiert. Das Ergebnis zeigt die Abbildung 123. Es wurde eine leichte Ortsabhängigkeit festgestellt: die Lage und Höhe der Overshoots, das kleine Zwischenplateau sowie das Potential, an dem der reguläre Plateaustrom von $300 \mu A \cdot cm^{-2}$ erreicht wird, streuen ohne erkennbaren Trend (Abbildung 124). Die Steigungen des schrägen Stromdichteanstiegs blieben dabei praktisch gleich. An einer einzigen Stelle wurde ein übliches, in der Form rechteckiges CV aufgenommen. Keine Zeitabhängigkeit wurde festgestellt, auch nicht in Kapazitätsdichten, die parallel gemessen wurden.

Eine größere Streuung zwischen Punkten mit schrägen und regulären CVs wurde an einer „K-anodisch“-Probe gefunden.

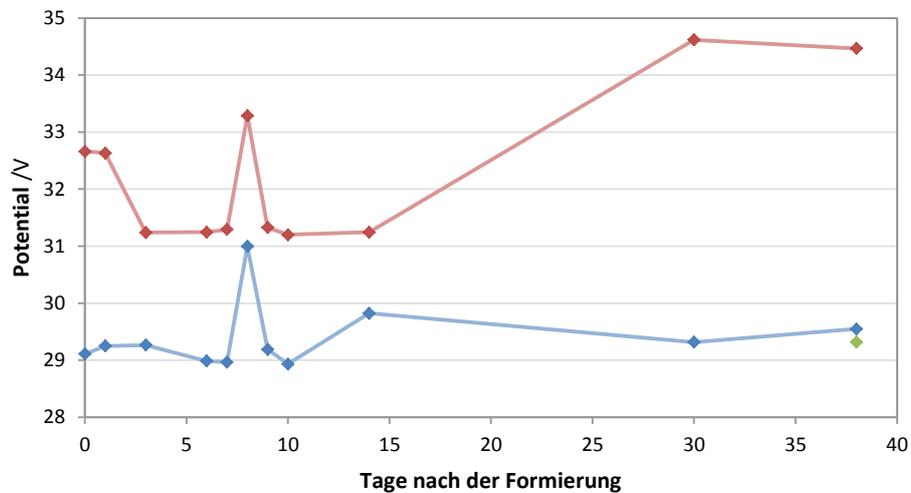


Abbildung 124: Zeitliche Änderung der Halbstufenpotentiale (blau) und der Potentiale, bei den $150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ flossen (rot).

Demnach ist das zusätzliche Oxid inhomogen gewachsen. Eine mögliche Erklärung wäre die Bildung in einem Keimbildungsprozess, die damit, je nach lokaler Keimzahl, unterschiedlich verläuft. Das könnte auf einen Korrosions-Präzipitations-Mechanismus als Auslöser schließen lassen, aber dagegen spricht die pH-Unabhängigkeit bei pH 0,3 und 13,7, neben der erwähnten Ladungsbilanz.

Aus dem Vergleich der umgesetzten Ladungen (Abbildung 117) zeigt sich, dass die Gesamtladungen der Anodisierung und der Nachanodisierung der Referenz und stromlosen Proben innerhalb der Messgenauigkeit gleich sind. Überraschenderweise sind aber die Ladungen nur der Nachanodisierung bei der Referenz und dem stromlosen Erhitzen bei 92°C für 4 Stunden ebenfalls praktisch gleich – das Erhitzen in Lauge, Kationenauswahl oder pH-Wert haben also keine erkennbare Veränderung gebracht.

Die Abbildung 125 enthält einen Vergleich der coulometrisch (c) und aus den Potentialen (U) bestimmten Oxidschichtdicken. Die Werte stimmen sehr gut überein für die Proben „Referenz“ und „stromlos“, sowohl für die nativen (untere Säulen), als auch für die nachanodisierten (obere Säulen) Schichten. Bei den Proben „anodisch“ unterscheiden sich die coulometrisch ermittelten nativen Schichtdicken genau um die Differenz zwischen dem Endpotential der Formierung und dem Halbstufenpotential der Nachanodisierung (die blauen schraffierten Flächen in der Abbildung 125, vergleiche Abbildung 119). Die Dicken der nachanodisierten Schichten bei den Proben „anodisch“ übereinstimmen aber gut- wenn man die bei der Nachanodisierung fehlende Ladung einbezieht (rot-blau schraffierte Fläche in der Abbildung 125, rot in der Abbildung 119). Die kleine systematische Differenz zwischen den coulometrischen und Potentialwerten bei allen Proben liegt an der Methodik- während einer potentiodynamischen Anodisierung mit Rücklauf wird das Oxid in geringem Maß auch im Rückgang gebildet- dies wird von der coulometrischen Methode erfasst, während die Potentialmethode nur das Wachstum bis zum Umkehrpotential berücksichtigt.

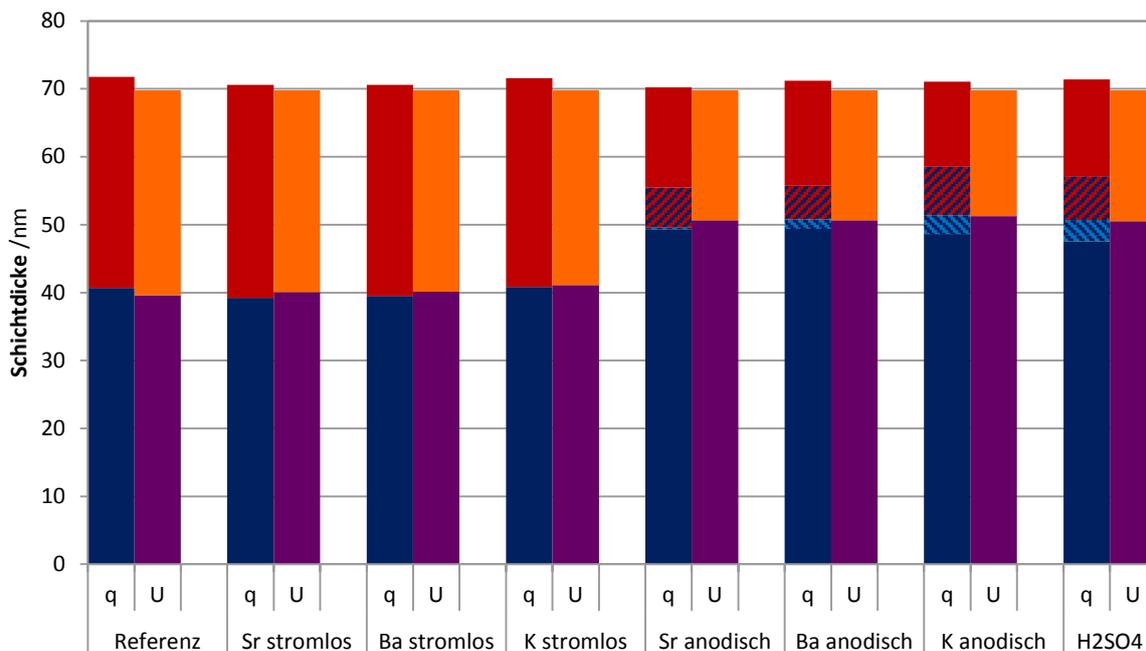


Abbildung 125: Vergleich der coulometrisch (q) und über Potentiale (U) bestimmten Schichtdicken- untere Säulen: native 20 V Schichten, obere Säulen: nachanodisierte 40 V Schichten.
 Die unteren schraffierten Bereiche zeigen die Lücke zwischen dem Endpotential der Formierung und dem Halbstenpotential der Nachanodisierung, die Oberen die „fehlende“ Ladung aus der Nachanodisierung (siehe Abbildung 119).

Schichten unterschiedlicher Dicken zeichnen sich durch unterschiedliche Interferenzfarben aus (Abbildung 126). Bei den stromlosen Experimenten sind die Farben und damit Oxidschichtdicken der Formierung gegenüber der Referenz praktisch unverändert. Bei den anodischen Experimenten steigt die Schichtdicke durch das bei höheren Temperaturen gesteigerte Oxidwachstum an und die Interferenzfarbe verschiebt sich nach blau.

Alle Ergebnisse deuten auf einen reinen temperatur- und keinen kationen- oder pH-induzierten Effekt; die Ergebnisse in den 92°C heißen Laugen sowie in der heißen Schwefelsäurelösung waren identisch.

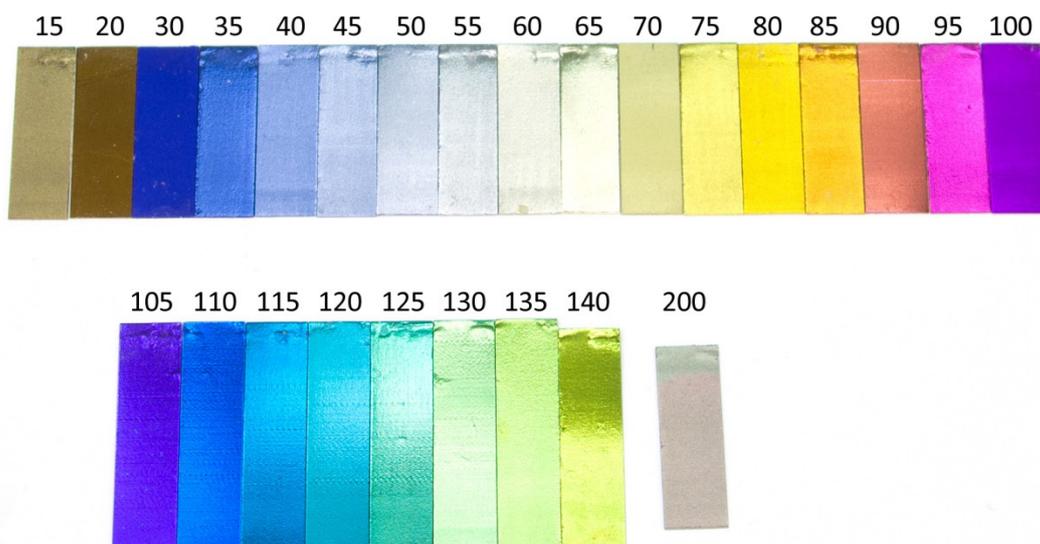


Abbildung 126 a: Ta-Bleche anodisiert bis zu den angegebenen Umkehrpotentiale (in V) im Natriumacetatpuffer pH 6 bei 20°C mit 100 mV·s⁻¹ und ihre Interferenzfarben.

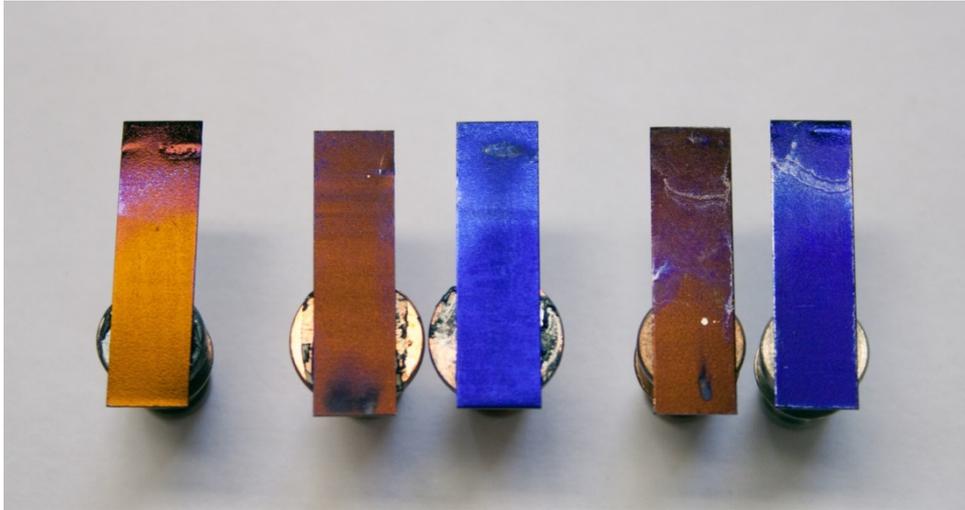


Abbildung 126 b: Interferenzfarben der in den heißen Laugen behandelten Bleche, von links: Referenz, Ba stromlos, Ba anodisch, Sr stromlos, Sr anodisch.

4.8.7.3.1.2 Kalt behandelte Proben

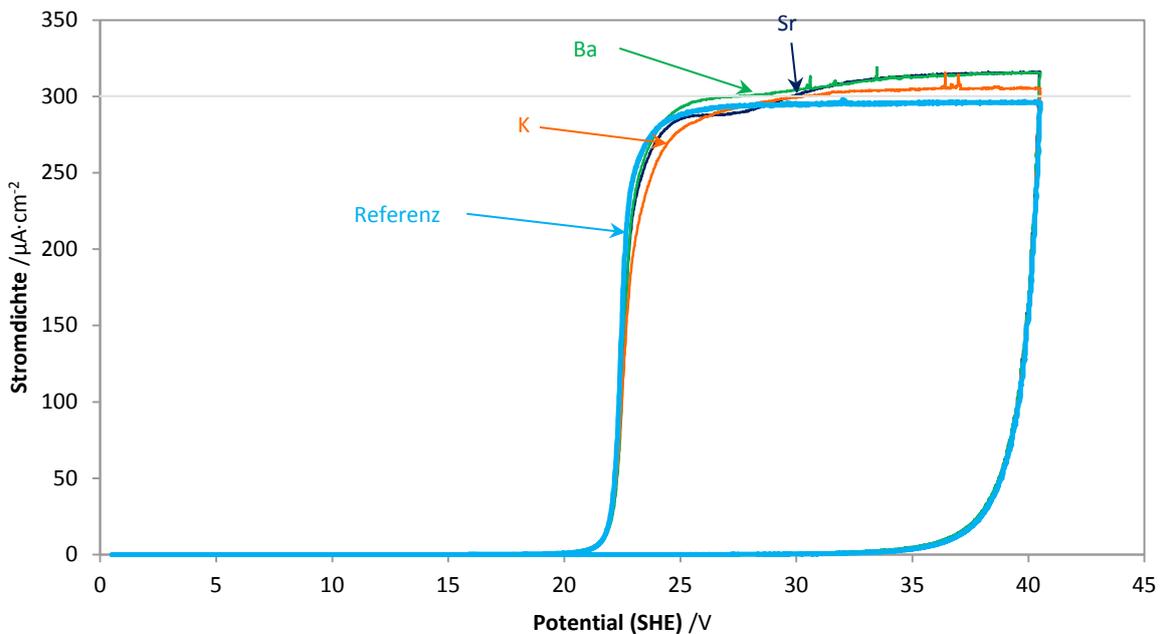


Abbildung 127: In Basen bei 20°C formierten Bleche; Nachanodisierung in Natriumacetatpuffer, 20°C, pH 6, 100 mV·s⁻¹, die Lage der Referenz ist gleich wie in der Abbildung 114.

Die Nachanodisierung der in Basen bei 20°C formierten Bleche zeigt kleine Unterschiede im Vergleich mit der Referenz (Abbildung 127): bei allen Messungen fehlen die Overshoots, zusätzlich zeigen sich leichte Veränderungen der Plateaströme. Der Oxidbildungsstrom steigt wie gewöhnlich steil an, im Fall von Erdalkalilaugen zeigt sich aber ein erstes, kurzes Plateau über von 25 bis 28 V (Sr: 287, Ba: 300 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), bevor er dann über ein Potentialintervall von ca. 6 V langsam eine zweite Stufe erreicht (in beiden Fällen 315 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Im Fall von in Kalilauge behandelte Probe steigt die Stromdichte ebenfalls, jedoch stetig, ohne Stufen und auf einen niedrigeren Endwert (von 305 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Da der Endwert des Plateaustroms ähnlich wie in Abbildung 119 erst bei ca. 30 V erreicht wird, kann man vermuten, dass auch hier in sehr geringem Umfang chemisch Oxid gebildet wird; allerdings

nur auf ca. 5-10 % der Fläche. Handelt es sich in der Tat um ein keimbildungsinduziertes chemisches Wachstum, so sollte die Keimzahl mit der Temperatur stark zunehmen.

Eine weitere Auffälligkeit: der Vergleich der Endpotentiale der Formierung mit den Halbstufenpotentialen der Nachanodisierung (Abbildung 19) zeigt bei den in Basen formierten Proben eine Differenz- die Halbstufenpotentiale liegen im Schnitt 1 V unterhalb den Endpotentialen der Formierung. Es ist ein Hinweis auf die mögliche Bildung eines Oxides mit einem niedrigeren Schichtbildungs k , bzw. auf einen Kationeneinbau. Eine Korrosion oder Aufquellen der äußeren 1,6 nm des reinen Oxids sind auszuschließen- sie müssten sehr homogen und reproduzierbar erfolgen, was äußerst unwahrscheinlich ist. Weiterhin wird bei gegebenen OH-Ionenkonzentrationen keine Korrosion gefunden [389]. Die spätere Auswertung der Permittivitätszahlen zeigte leicht erhöhte Werte für die Ba- und Sr-Basen (Abbildung 135).

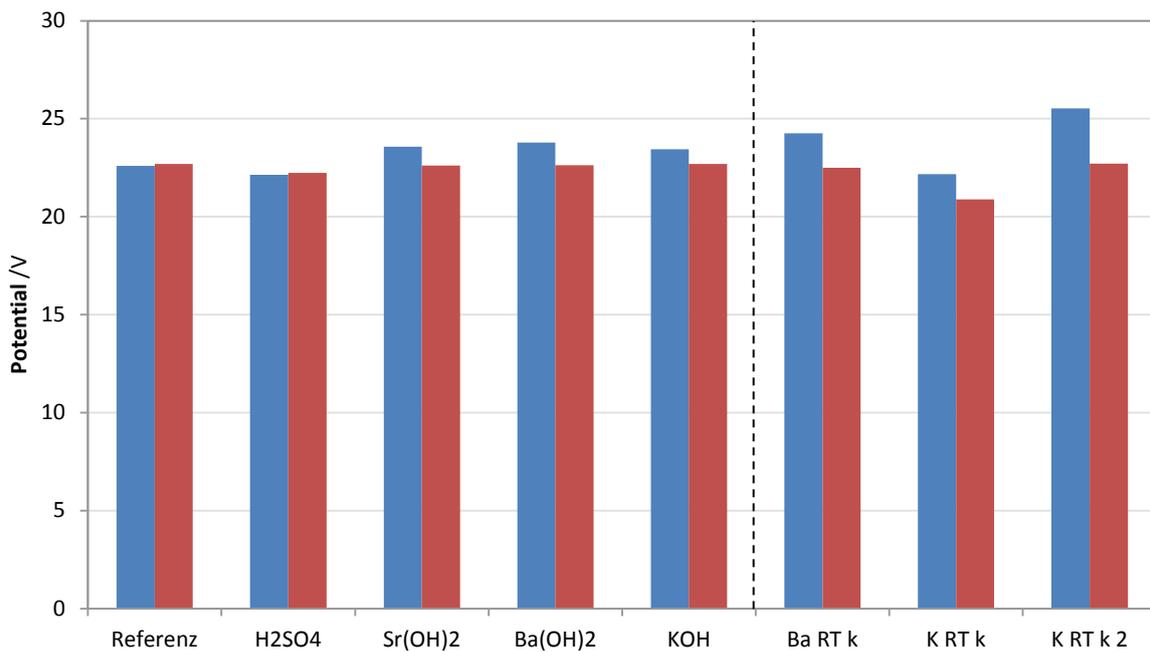


Abbildung 128: Vergleich der Endpotentiale der Formierung (blau) mit den Halbstufenpotentialen der Nachanodisierung (rot), die potentiostatischen Pausen in der Anodisierung bei 20 V wurden berücksichtigt.

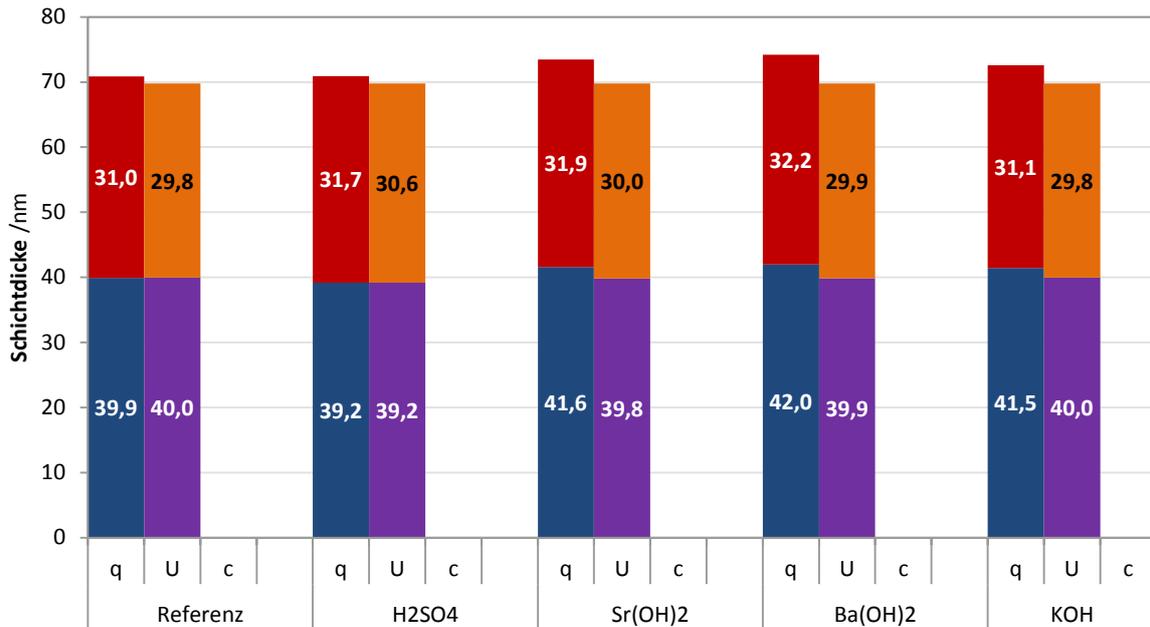


Abbildung 129: Vergleich der Schichtdicken, ermittelt coulometrisch (q) und über Halbstufenpotentiale (U). Die unteren Säulen repräsentieren die nativen (20 V), die oberen Säulen die nachanodisierten (40 V) Schichten.

4.8.7.3.2 Dielektrische Eigenschaften

4.8.7.3.2.1 Heiß behandelte Proben

Die aus Impedanzmessungen ermittelten Kapazitätsdichten der nativen und nachanodisierten Schichten sind in der Abbildung 130 dargestellt. Aus den Werten können Oxidschichtdicken rückgerechnet werden- unter Annahme eines ϵ_r -Werts. Ein Vergleich der auf drei Weisen bestimmten Schichtdicken- coulometrisch, aus Halbstufenpotentialen und kapazitiv mit $\epsilon_{r,Ta_2O_5} = 28$ - enthält die Abbildung 131.

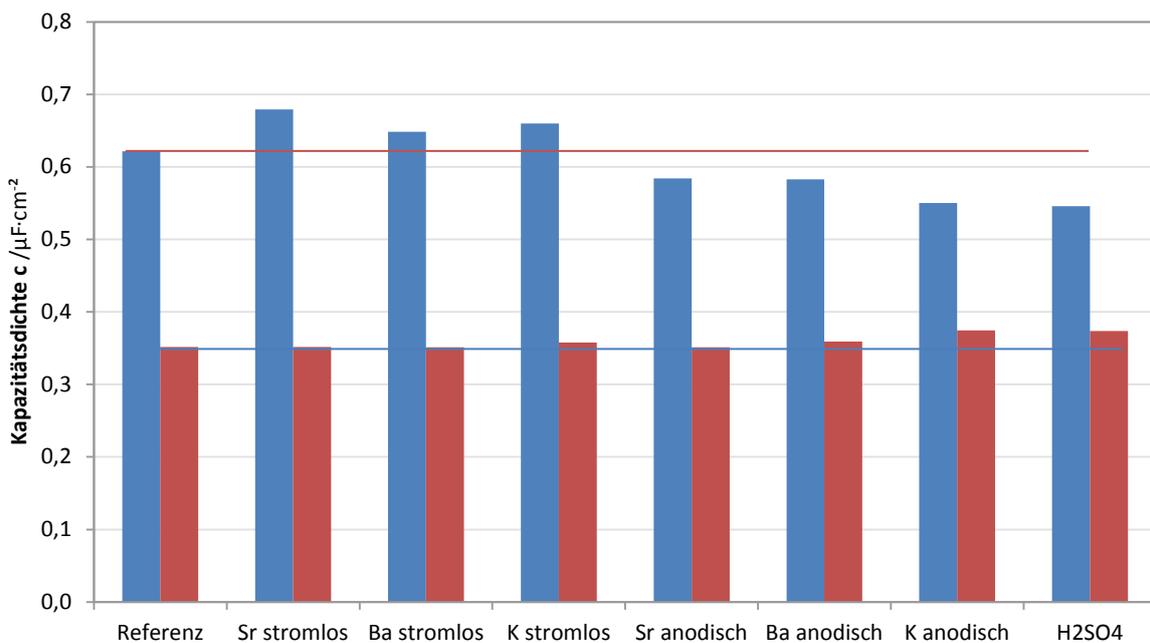


Abbildung 130: Vergleich der Kapazitätsdichten; blau: native, bis 20 V formierte Schichten, rot: bis 40 V nachanodisierte Schichten. Natriumacetatpuffer pH 6, 20 mV Amplitude, 2,5 V BIAS, 100 Hz. Die waagerechten Linien markieren die Lage der Referenz.

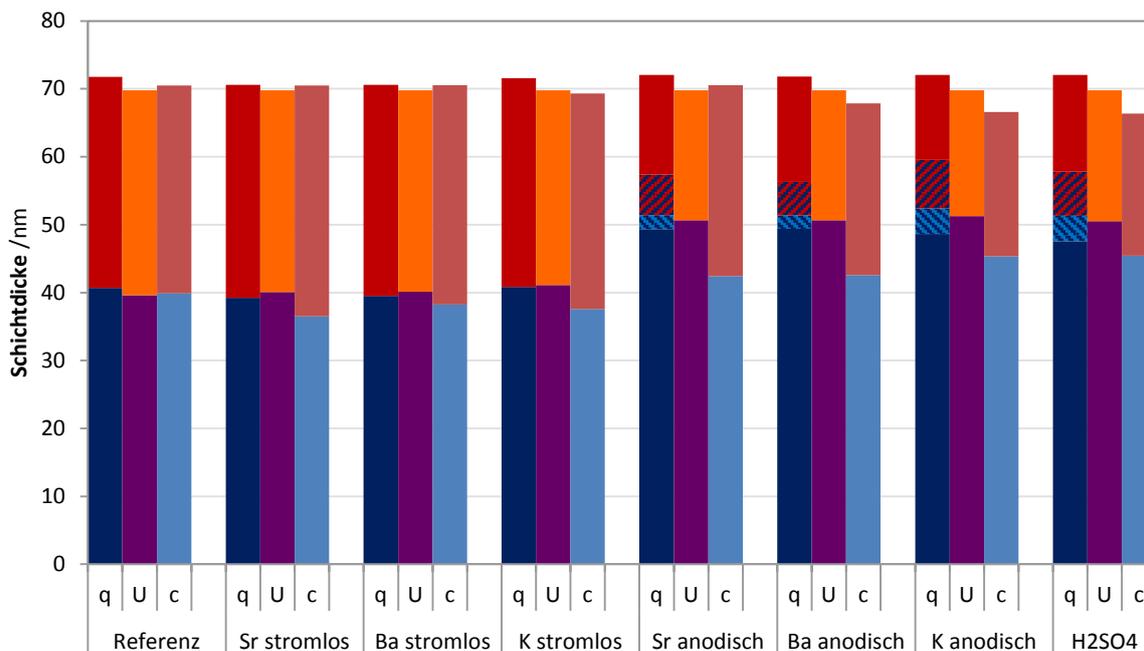


Abbildung 131: Vergleich der coulometrisch (q), aus Halbstufenpotentialen (U) und kapazitiv (c) ermittelten Schichtdicken. Untere Säulen: native, 20 V Schichten, obere Säulen: nachanodisierte 40 V Schichten. Die blau schattierten Bereiche stellen die zwischen der Formierung und der Nachanodisierung fehlende, die rot schattierten die während der Nachanodisierung fehlende Ladung dar (siehe Abbildung 119). Die kapazitiven Schichtdicken berechnet mit $\epsilon_r, \tau_a = 28$.

Während die coulometrischen und Potential-Werte recht gut bei allen Arten der Anodisierung übereinstimmen (wie schon u.a. in Abbildung 125 gezeigt), passen die kapazitiven nur bei den stromlosen Proben. Es ist davon auszugehen, dass es sich in diesem Fall bei den nativen und nachanodisierten Schichten um reines, unmodifiziertes Tantal(V)oxid handelt- das Erhitzen in heißen Laugen hat keine Änderungen bewirkt.

Die anodischen Proben dagegen zeigen Abweichungen- laut Kapazitäten sind die nativen Schichten zwar dicker im Vergleich zu Referenz und den stromlosen Proben, sie liegen aber deutlich unterhalb den coulometrischen oder Potential-Werten. Das ist auch der Fall nach dem Nachanodisieren. Es ist möglicherweise ein Hinweis, dass ein Oxid mit anderen dielektrischen Eigenschaften entstanden ist, und dass diese Eigenschaften nach dem Nachanodisieren bis 40 V noch nicht vollkommen verschwunden sind.

Die Kapazitätsdichten in Verbindung mit den Schichtdicken ergeben die relativen Permittivitätszahlen ϵ_r (Abbildung 132). Für die Berechnung werden die aus den Halbstufenpotentialen bestimmten Oxidschichtdicken verwendet.

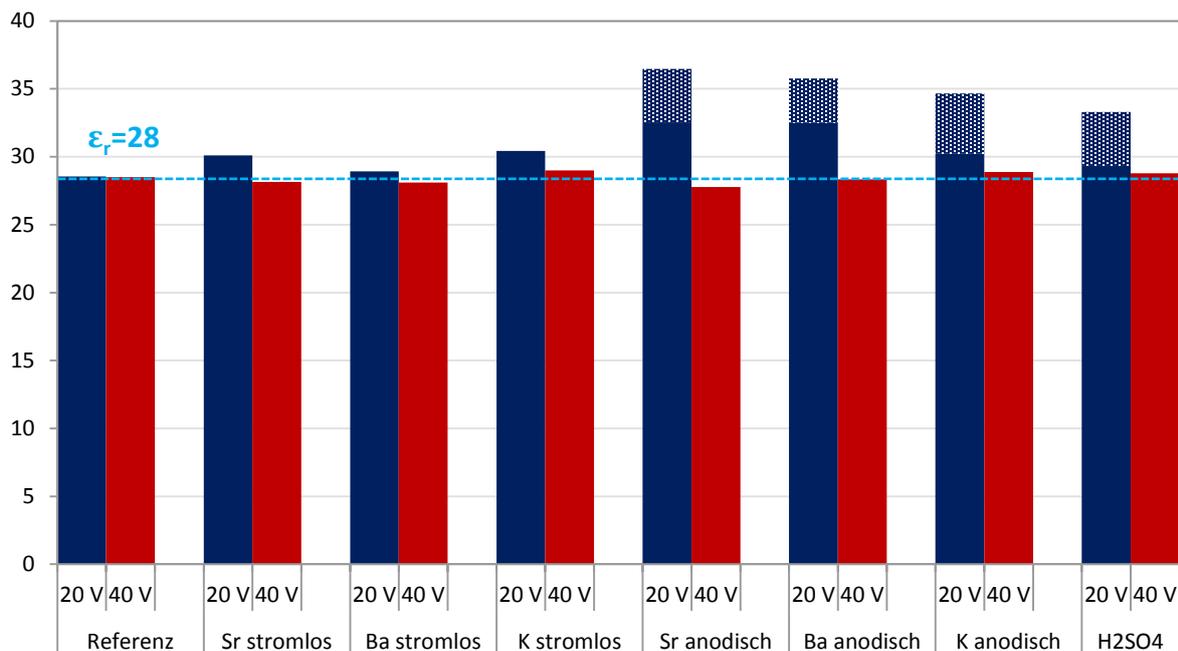


Abbildung 132: Aus coulometrisch bestimmten Schichtdicken und Kapazitätsdichten berechnete relative Permittivitäten. Die schattierten Bereiche repräsentieren den Beitrag unter Berücksichtigung der „fehlenden“ Ladung- des thermisch gewachsenen Oxides (Abbildung 119, rot schraffierte Fläche).

Unten: das gleiche Bild mit zusätzlich dargestellten Permittivitäten berechnet anhand Schichtdicken aus den Halbstufenpotentialen U (violett: nativ, 20 V Schicht, orange: nachanodisiert, 40 V Schicht)

Die nativen Schichten der anodischen Proben scheinen über dem Standardwert von 28 zu liegen, vor Allem bei „Sr-“ und „Ba-anodisch“. Dies trifft zu, wenn man die anhand potentialermittelten Schichtdicken kalkulierten Werte betrachtet. Bei den coulometrischen Werten ist der Beitrag der „fehlenden“ Ladung wesentlich (schattierte Flächen). Ohne ihn liegen die Werte tiefer, bei den „Sr“- und „Ba“-Proben immer noch über der Referenz, bei den „K“- und „H₂SO₄“-Proben im Bereich der Referenz.

Nach dem Nachanodisieren bis 40 V in Natriumacetatpuffer erreichen alle Proben, unabhängig von der Vorbehandlung, den gleichen Endzustand.

Auswertungen von Messungen, die an zwei Stellen einer Probe gemacht wurden und unterschiedliche CV-Formen aufwiesen, mal mit einem schrägen Stromanstieg, mal mit einem regulären (Abbildung 123), haben keine Unterschiede in Kapazitätsdichten ergeben. Das belegt, dass bloß die dünnste Stelle einer Schicht für ihre elektrische Kapazität bestimmend ist. Entscheidend ist der Wert des Halbstufenpotentials der Nachanodisierung.

4.8.7.3.2.2 Kalt behandelte Proben

Die Kapazitätsdichten der bei 20°C anodisierten Proben sind in der Abbildung 133 zusammengefasst. Die in Schwefelsäure behandelte Probe gleicht der Referenz, ähnlich wie die „KOH“-Probe; die anderen, gleich behandelten K-Proben liegen über den Referenzwerten- ein Beweis der Streuung. Die Erdalkaliprobe liegen leicht über der Referenz (mit entsprechend 31,7 und 33,2).

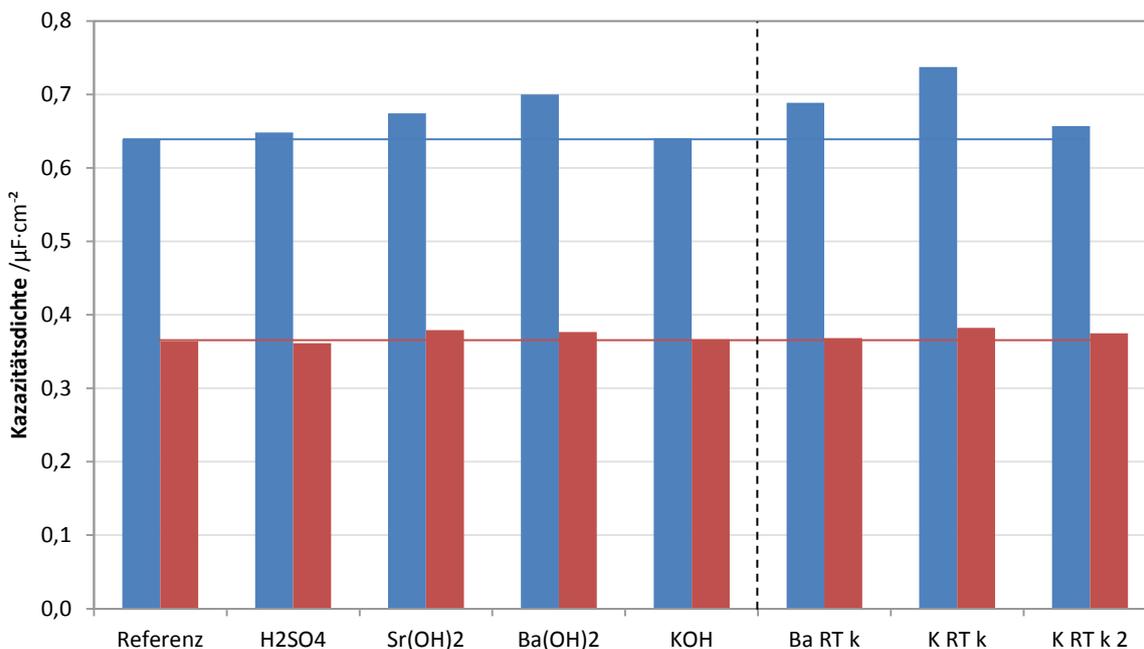


Abbildung 133: Vergleich der Kapazitätsdichten; blau: native, bis 20 V formierte Schichten, rot: bis 40 V nachanodisierte Schichten. Natriumacetatpuffer pH 6, 20 mV Amplitude, 2,5 V BIAS, 100 Hz

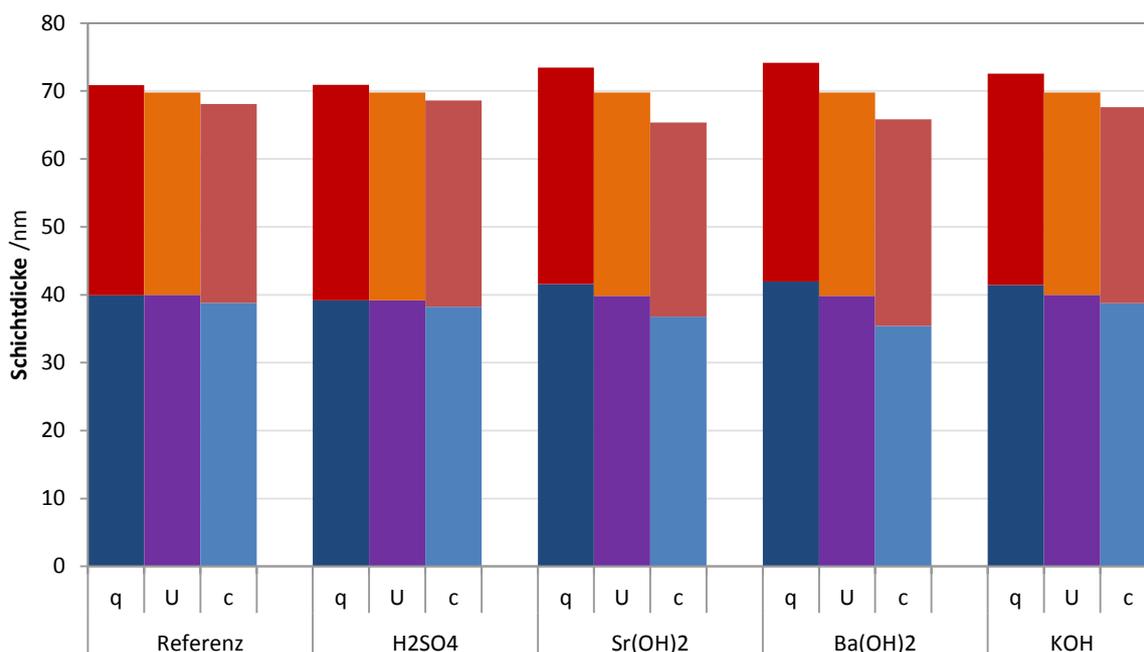


Abbildung 134: Vergleich coulometrisch (q), über halbstufenpotentiale (U) und kapazitiv (c) ermittelten Schichtdicken. Untere Säulen: native, 20 V Schichten, obere Säulen: nachanodisierte 40 V Schichten.

Der Vergleich der Schichtdicken zeigt gute Übereinstimmung der allen drei Bestimmungsmethoden bei den Referenz-, H₂SO₄- und KOH-Proben, sowohl bei den nativen als auch bei den nachanodisierten Schichten. Die coulometrischen Werte sind tendenziell leicht erhöht, wie auch bei den heiß behandelten Proben, was wie bereits erwähnt an dem Rücksweep und Bestimmungsmethodik liegt. Sonst gibt es bei den Proben keine Unregelmäßigkeiten, die auf veränderte Eigenschaften deuten würden.

Bemerkbare Abweichungen gibt es bei den Erdalkaliprogen- ähnlich wie bei den heiß behandelten

Proben ergeben sich aus den Kapazitäten formell dünnere Schichten, sowohl im nativen, als auch im nachanodisierten Zustand. Das kann ebenfalls auf ein Oxid mit einem höheren ϵ_r deuten.

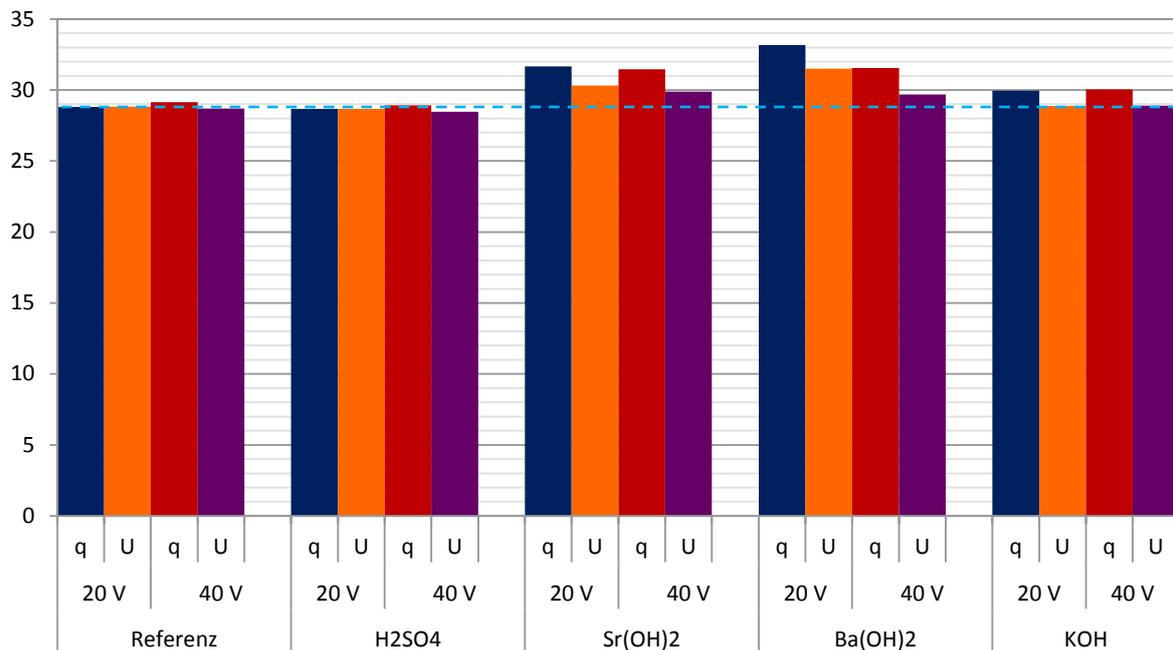


Abbildung 135: Aus Schichtdicken und Kapazitätsdichten berechnete relative Permittivitäten; q: anhand coulometrisch bestimmten Schichtdicken, U: anhand mit Halbstufenpotentialen bestimmten Schichtdicken; 20 V: native Schichten, 40 V: nachanodisierte Schichten.

Berechnung von relativen Permittivitätszahlen erbringt exakt gleiche Werte für Referenz-, H₂SO₄ und KOH-Proben: im nativen und im nachanodisierten Zustand beträgt das ϵ_r 28. Die Sr- und Ba-Proben scheinen eine geringfügige Erhöhung auf entsprechend 30 und 32 aufzuweisen. Das Nachanodisieren bewirkt kein völliges Herabsetzen auf 28, die nachanodisierten Schichten bleiben bei 29.

4.8.7.4 Zusammenfassung

Der Einfluss von Sr-, Ba- und K-Ionen auf die dielektrischen Eigenschaften von Tantaloxid (V) bei verschiedenen Behandlungstemperaturen wurde untersucht. Als Proben wurden electropolierte Ta-Bleche verwendet, als Elektrolyte Lösungen von Sr-, Ba und K-Hydroxide mit pH-Werten um 13, zum Vergleich auch Schwefelsäure.

Dabei zeigte sich, dass eine nachträgliche Behandlung mit den Hydroxiden von vorab bei Raumtemperatur in einer neutralen Lösung anodisch gebildeten Oxidschichten praktisch keine Veränderungen verursacht- entgegen Behauptungen im zitierten Patent [385].

Änderungen zeigten sich dagegen, wenn das Oxid bei 92°C in den verschiedenen Elektrolyten anodisch gebildet wurde. Wie es zu erwarten war, stieg der Plateaustrom und auch die Oxidmenge durch die höhere Temperatur um ca. 23% an. Zusätzlich aber verschob sich der Potentialanstieg bei der nachfolgenden Analyse um ca. 1,4 V höher als erwartet: das heiße Anodisieren ruft ein paralleles, stromloses, chemisches Oxidwachstum hervor. Der Mechanismus dürfte über Hydratisieren des anodisch gebildeten Oxides ablaufen, ähnlich wie beim Versiegeln von eloxiertem Aluminium. Das Hydratisieren wird durch die bei höheren Temperaturen abgesenkte elektrische Feldstärke begünstigt/ermöglicht. Bei den gegebenen Bedingungen (ein Rampe auf 20 V, eine 5-minütige Pause dort und anschließend eine Rampe zurück und ein 4-stündiges, stromloses Erhitzen) wurde 13% des Oxides stromlos gebildet. Der Effekt ist von der Lösung (Kationensorte, pH-Wert) unabhängig. Er ist auch visuell im Probenvergleich durch veränderte Interferenzfarbe erkennbar. Dabei liegen die

relativen Dielektrizitätszahlen ϵ_r der mit Sr- und Ba-Basen behandelten Proben über der Referenz (32 gegenüber 28). Die gleiche Tendenz wird bei den in kalten Basen anodisierten Proben gefunden.

4.8.8 Thermisches Oxidwachstum

Das thermische, stromlose Oxidwachstum an Ta wurde mithilfe eines Rohrofens näher untersucht. Frisch elektropolierte Ta-Bleche wurden auf Temperaturen um 100, 200, 300 und 400°C gebracht, 5 Stunden lang getempert, langsam abgekühlt und elektrochemisch analysiert. Zum Erhitzen befanden sich die Proben auf einem Ta-Schiffchen in einem Quarzrohr mit 3 cm Innendurchmesser. Das Quarzrohr wurde beidseitig mit Glaswolle abgedichtet und mit Stopfen verschlossen, wobei durch Bohrung an einem Ende ein Pt1000-Temperatursensor eingeschoben wurde [390]. Das Quarzrohr befand sich in dem beidseitig ebenfalls mit Glaswolle abgedichtetem und verschlossenem Keramikrohr des Ofens. Das Tempern fand an der atmosphärischen Luft statt. Es wurde auch ein Temperversuch mit 500°C unternommen, die Proben samt Träger wurden aber komplett durchoxidiert (Abbildung 136 c).



Abbildung 136:

a und b) das innere Quarzglasrohr mit Blechen in Probenschiffchen und die Glaswolle

c) durchoxidierte Proben und Halter

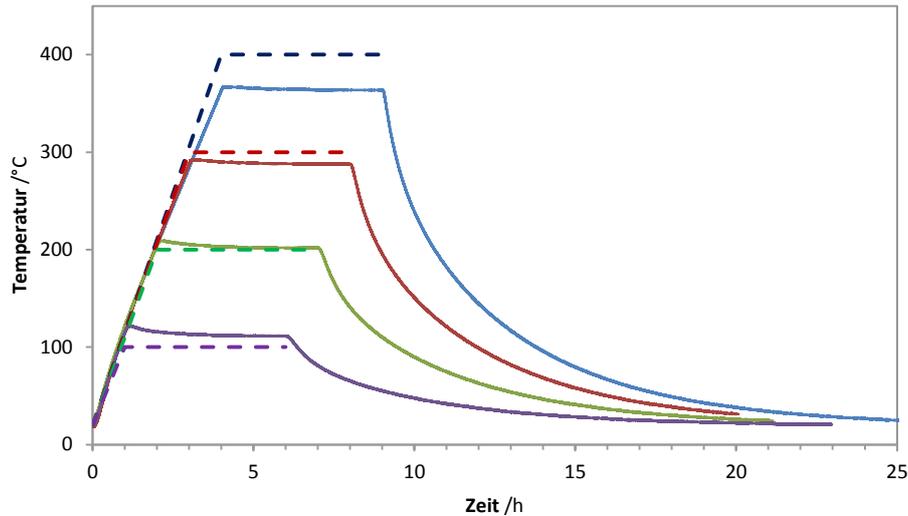


Abbildung 137: Temperaturprofile der Temperierversuche. Gestrichelte Linien- Vorgaben und Werte aus dem Thermoelement des Ofens; durchgezogene Linien- Werte gemessen mit dem Temperatursensor unmittelbar an den Proben, im inneren Quarzrohr. Es wurden Rampen mit $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ auf die Endtemperatur, 5-stündiges Verweilen bei dieser Temperatur und Ausschalten der Heizung programmiert.

Die Abbildung 137 zeigt die Temperaturprofile. Der Einsatz vom Temperaturfühler hat sich als sinnvoll erwiesen und Abweichungen zwischen der Eingestellten, bzw. am Thermoelement des Ofens und der tatsächlich im inneren des Quarzrohrs herrschenden Temperatur gezeigt.

Die abgekühlten Bleche wurden bei der Raumtemperatur mehrfach mit der Mikrokapillarzelle im Natriumacetatpuffer untersucht: Impedanzspektren unveränderter Oberflächen (0 V Bias, 20 mV Amplitude) und Strom-Spannungs-Kurven bis 20 V ($100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) wurden aufgezeichnet (Abbildung 138 und 139).

4.8.8.1 *Tempern von frisch elektropolierten Proben*

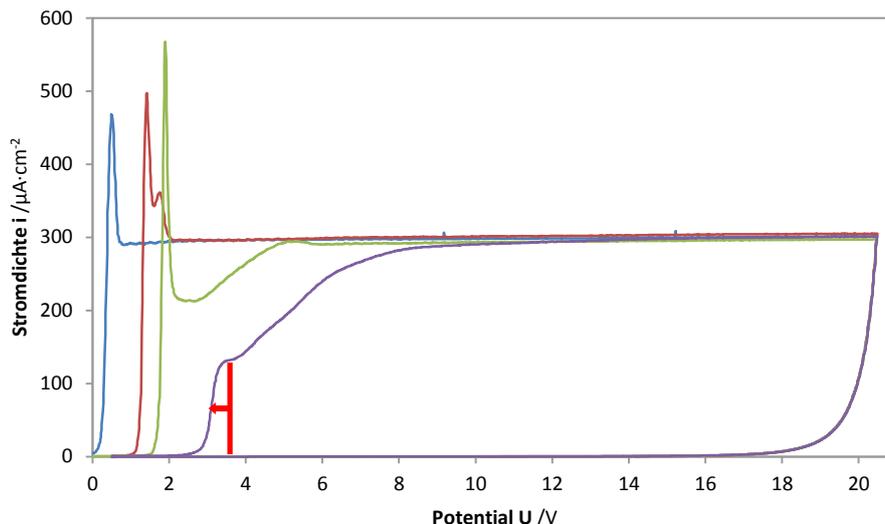


Abbildung 138: Nachanodisierung im Natriumacetatpuffer mit $\text{pH}=6$ mit $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ frisch elektropolierter und 5h lang bei ca. 100, 200, 300 und 400°C getemperten Ta-Bleche. Die rote Säule markiert den kleinen Plateaustrom und der rote Pfeil das kleine Halbstufenpotential. Vor der Nachanodisierung, bei 0 V wurden Impedanzspektren aufgenommen.

Bezüglich der Form zeigen die CV's der Nachanodisierung bis zur Backtemperatur von 200°C keine Besonderheiten. Sie sind auch auf verschiedenen Messstellen exakt reproduzierbar (Abbildung 139). Bei 300°C offenbart sich ein ausgeprägt höher und schmaler Overshoot, worauf ein kurzes, kleines Plateau bei verringerter Stromdichte und ihr geneigter Anstieg auf den vollen Wert von 300 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ folgen. Die volle Plateustromdichte wird bei 5,2 V mit einem hubbelartigen, kleinem Overshoot (einige $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) erreicht. Die Messung ähnelt ansatzweise der Nachanodisierung in heißen Laugen elektrochemisch oxidierten Bleche („Modifizierung von Tantaloxid mit Barium- und Strontiumhydroxid“, S. 123). Bei der 400°C Probe fehlt der Overshoot und das kleine Plateau liegt wesentlich tiefer, als im Fall der niedrigeren Temperatur. Darauf steigt die Stromdichte ebenfalls schräg an, wobei ihre Kurve oberhalb von 6 V abflacht, sodass sie auf den vollen Plateaustromwert bei ungefähr 12 V kommt. Die CV's bei 300 und 400°C sind gut reproduzierbar, jedoch nicht exakt, wie die bei 100 und 200°C- bei den höheren Temperaturen gibt es eine gewisse Varianz im Anstieg der Stromdichte, bei der höchsten Temperatur auch im kleinen Halbstufenpotential (Abbildung 139). Bei allen vier Temperaturen ist insbesondere ein Trend erkennbar: die Halbstufenpotentiale sind mit steigender Temperatur anodisch verschoben.

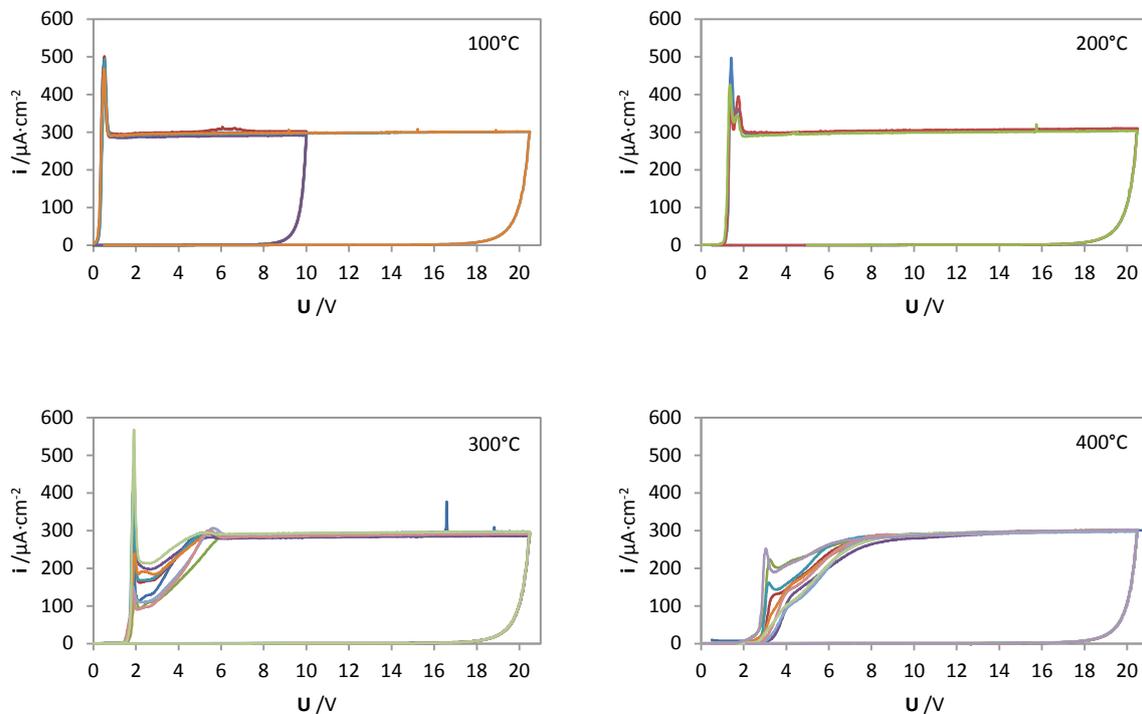


Abbildung 139: Reproduzierbarkeit der Strom-Spannung-Kurven in Abhängigkeit von der Backtemperatur für die zuvor frisch elektropolierten Ta-Proben.

Aus den Stromdichteanstiegen der Cyclovoltammogramme lassen sich Verteilungen der vorhandenen Oxidschichtdicken erstellen. Das Potential gibt an, welche, bzw. wie dick bedeckte Stellen der Elektrode zu wachsen anfangen. Das Verhältnis der zugehörigen Stromdichte zum Plateaustrom lässt den Oberflächenanteil ermitteln. Die anhand der Messkurven aus der Abbildung 138 erstellten Histogramme zeigt die Abbildung 140. Sie erlauben die mittlere, meistvertretene Schichtdicke zu berechnen.

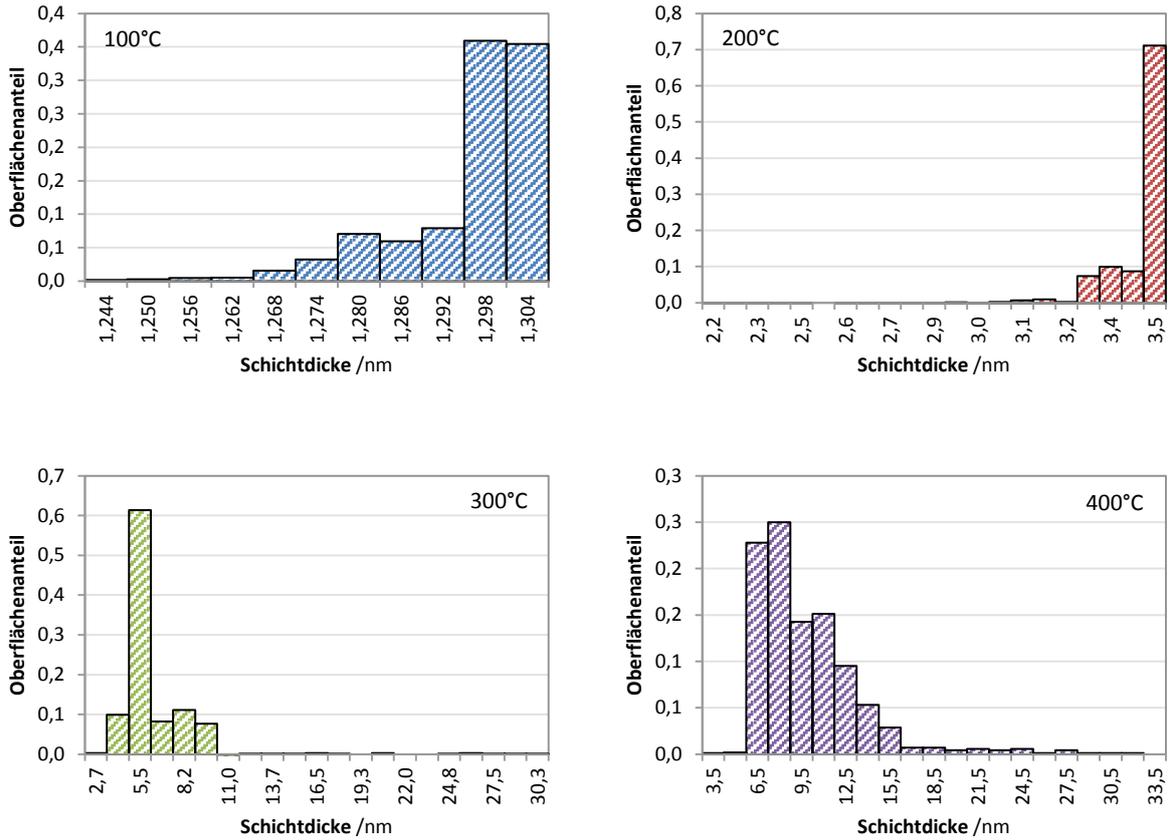


Abbildung 140: Oxidschichtdickenverteilung extrahiert aus den Messkurven aus der Abbildung 138.

Die Temperaturabhängigkeit der aus den Halbstufenpotentialen, elektrischen Kapazitäten und Histogrammen ermittelten Oxidschichtdicken zeigt die Abbildung 141 links. Die aus den Halbstufenpotentialen Berechneten stimmen sehr gut mit den Kapazitiven im gesamten Temperaturbereich überein- was noch einmal belegt, dass die dünnste Stelle des Oxids die elektrische Kapazität determiniert. Während die beiden Datenreihen linear interpretiert werden können, erscheinen die mittleren Schichtdicken exponentiell. Sie weichen von den übrigen Datensätzen immer stärker ab oberhalb der 300°C- der Temperatur, ab der sich die Form der CVs ändert. Tatsächlich, bei einer Arrhenius-Auftragung liegen die Werte linear. Die aus der Steigung berechnete Aktivierungsenergie der thermischen Oxidation an der Luft beträgt $16,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

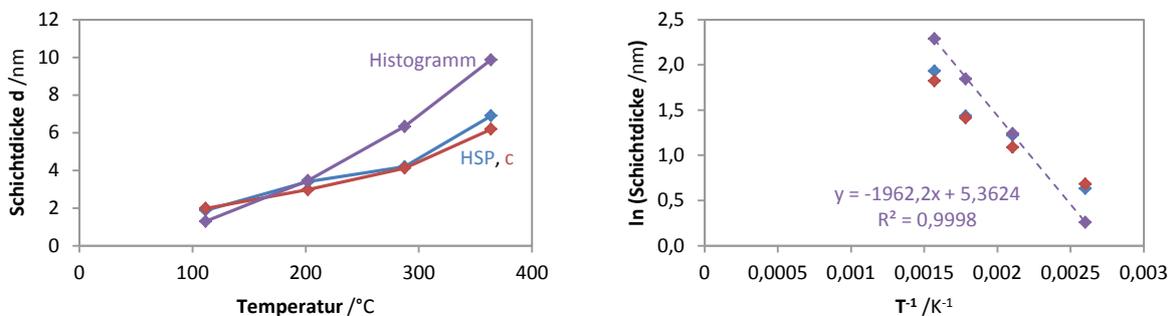


Abbildung 141 links: Auswertung der Schichtdicken aus Halbstufenpotentialen (blau, HSP), elektrischen Kapazitäten (rot, c) sowie Histogrammen der Schichtdickenverteilung (violett) für frisch elektroplolierte und 5 h lang zwischen 100 und 400°C gebackene Proben. Rechts: Arrhenius-Plot der Werte.

Erklärung zur vollkommenen Oxidation der Proben bei 500°C (Abbildung 136 c) liefert die Simulation der elektrischen Feldstärke in Abhängigkeit von der Temperatur, Abbildung 142 (vergleiche Aluminium: Temperaturabhängigkeit des Plateaustromes mit Abbildung 94, S. 109).

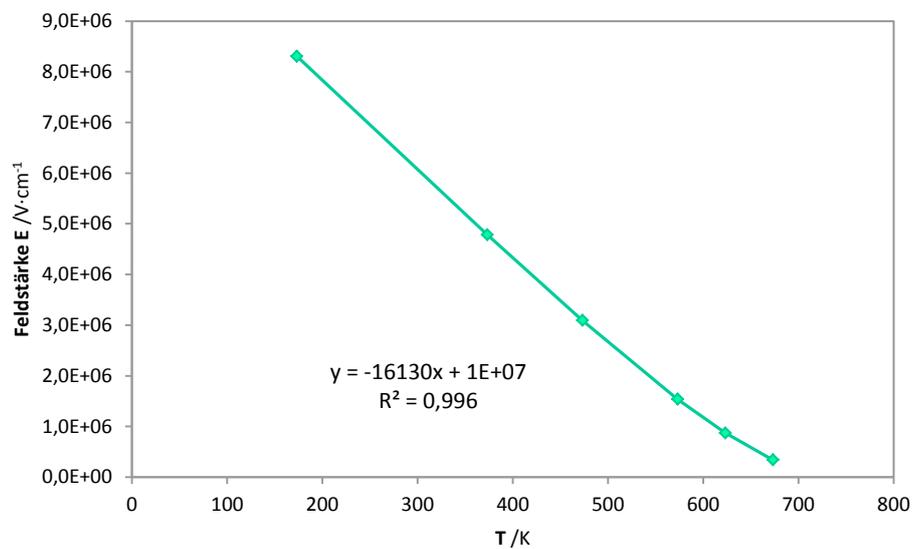


Abbildung 142: Simulation der zum Oxidwachstum notwendigen elektrischen Feldstärke für Ta, temperaturabhängig.

Oberhalb von 700 K, also um 500°C (man beachte das Abbiegen der Linie), sinkt die zum Oxidwachstum notwendige Feldstärke signifikant, sodass ein Wachstum ohne Potentialkontrolle deutlich erleichtert wird.

4.8.8.2 *Tempern von vorab anodisierten Proben*

Eine zweite Reihe von Experimenten wurde durchgeführt, wobei die Proben vor dem Tempern bis 20 V potentiodynamisch anodisiert wurden- in zwei Schritten, mit 5 minutiger Verweildauer bei dem maximalen Potential, exakt wie bei der Modifizierung von Tantaloxid mit Barium- und Strontiumhydroxid, S. 123.

Die Nachanodisierkurven weisen den gleichen Trend auf: die Stromanstiege sind für die höheren Temperaturen zu den höheren Potentialen verschoben, mit einer Ausnahme bei 400°C-Kurve, wo ein geringer Strom von knapp $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ früher als bei den anderen Proben fließt. Der Trend ist aber sehr gut bei den bei jeder Messung sehr ausgesprochenen Overshoots und späteren Stromanstiegen erhalten. Die Form des CVs nach Tempern bei 100°C ist noch rechteckig, für höhere Temperaturen ändert sie sich zu der eher dreieckförmigen. Die Messkurven erinnern exakt an die Nachanodisierung von in heißen Laugen formierten Proben: mit sehr schmalen und hohen Overshoots ($> 800 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), niedrigen Zwischenplateaus bis $60 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ und langsamen Stromdichteanstiegen- das volle Plateau wird nach ca. 7 V erreicht. Dazu sind die Messungen genau reproduzierbar, einzelne Messkurven liegen exakt übereinander. Die Reproduzierbarkeit spricht für eine homogene Temperaturverteilung im Ofen.

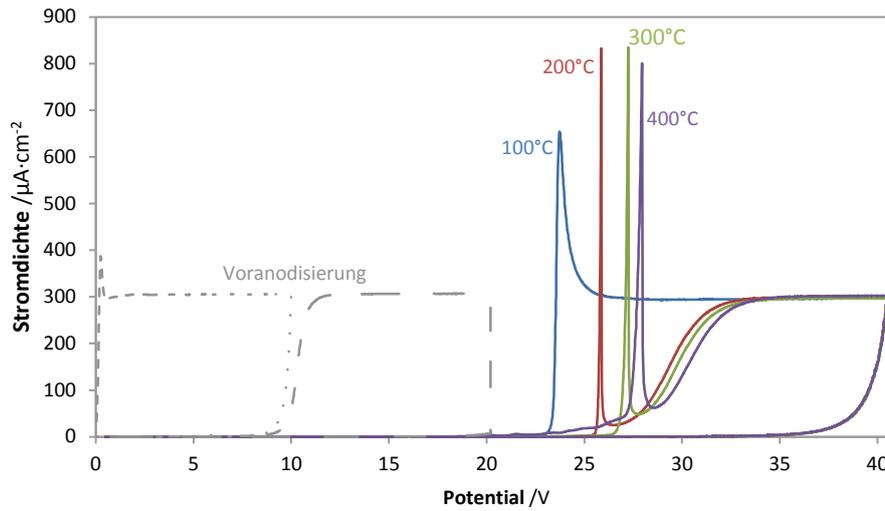
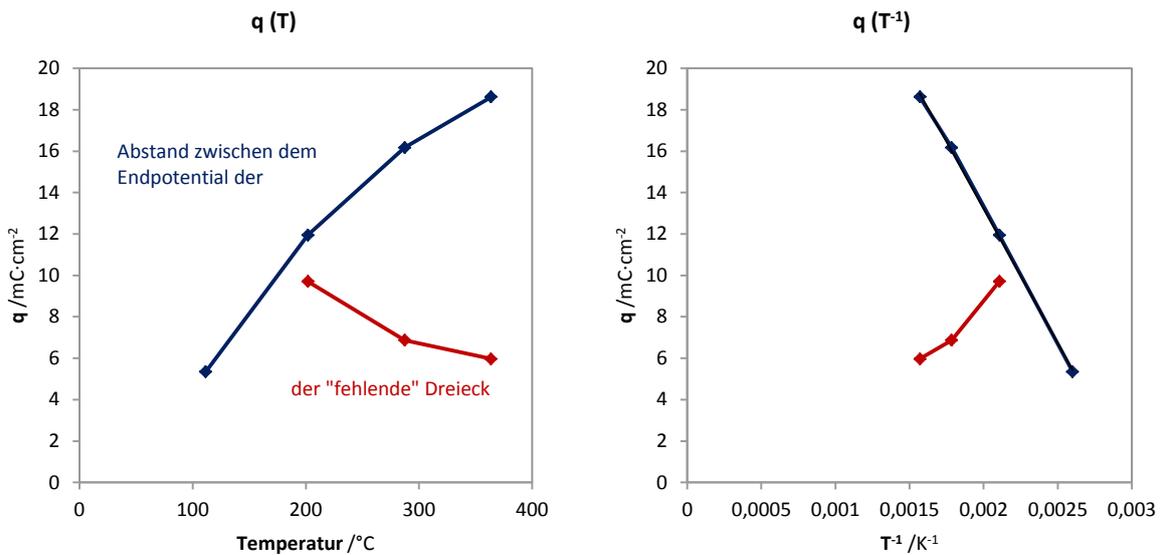


Abbildung 143: Nachanodisierung (durchgezogene Linien) vorab bis 20 V voranodisierter (gestrichelt) und dann 5h lang bei 100, 200, 300 und 400°C getemperten Ta-Bleche.

Analoge Auswertung wie bei der Anodisierung in heißen Hydroxiden (Abbildungen 118 und 119) liefert folgende Ergebnisse:



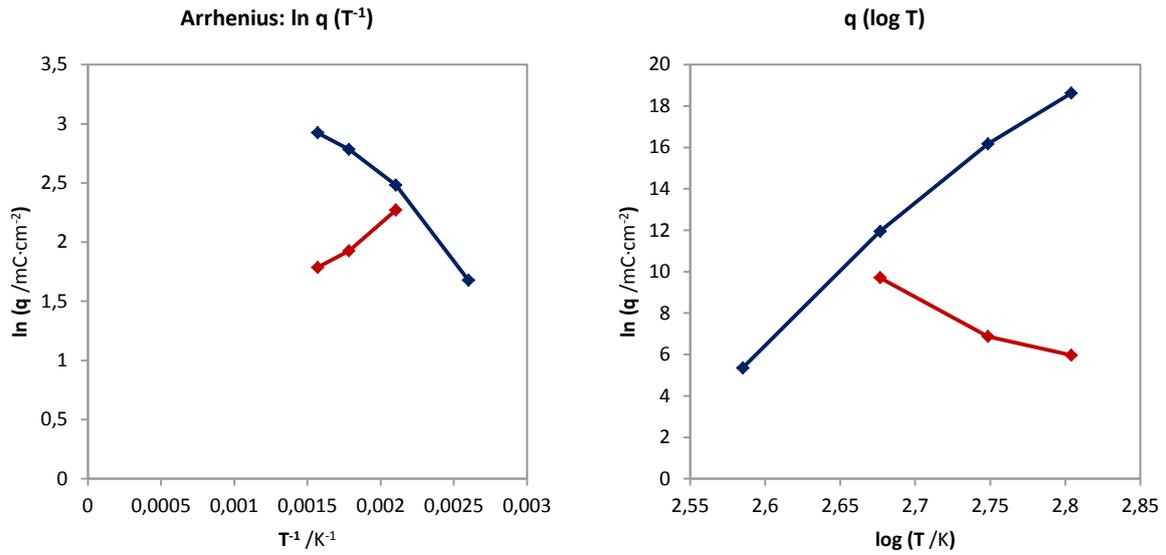


Abbildung 144: Auswertung des Abstands zwischen dem Endpotential der Voranodisierung und dem Overshoot, sowie des „fehlenden Dreiecks“

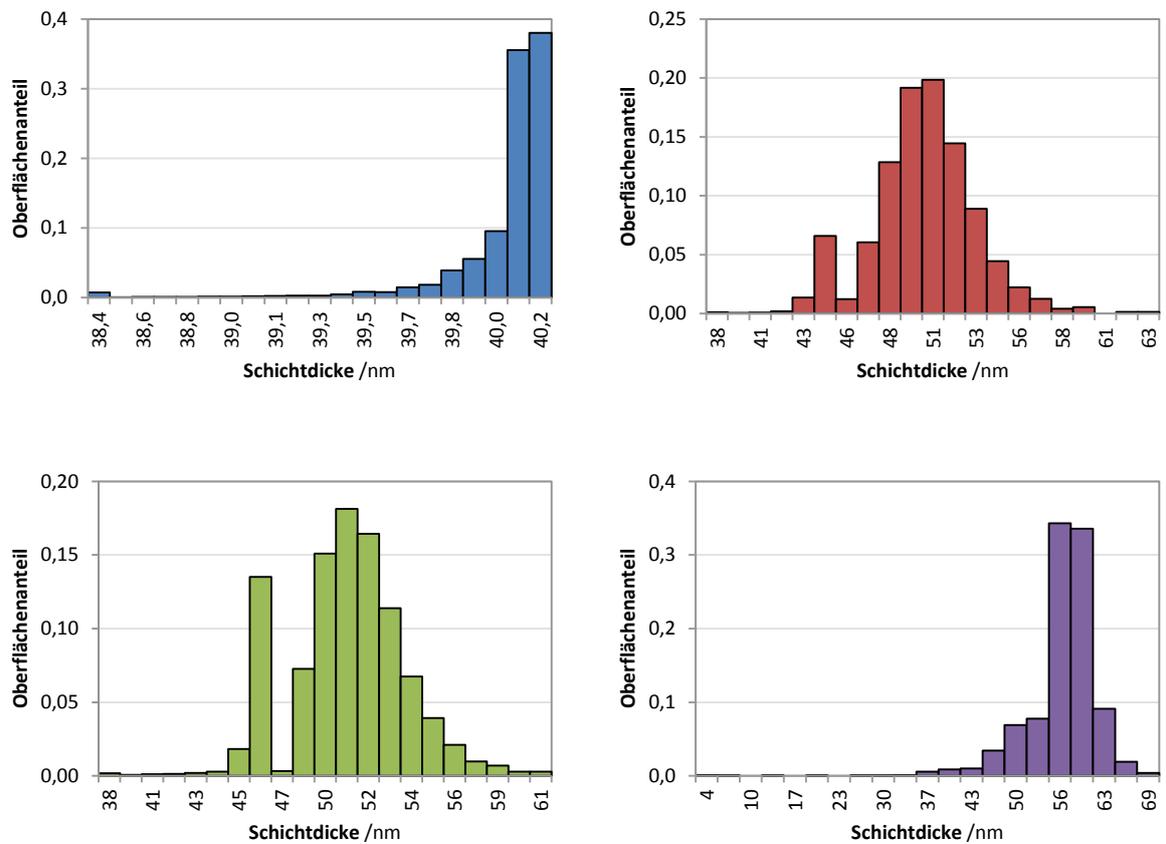


Abbildung 145: Oxidschichtdickenverteilungen extrahiert aus den Nachanodisierungs-Strom-Spannungs-Kurven aus der Abbildung 143.

Die Histogramme der Schichtdickenverteilung der voranodisierten und getemperten Proben (Abbildung 145) sind symmetrischer und breiter im Vergleich zu den der frisch elektropolierten Proben. Die mit vier Methoden bestimmten Oxidschichtdicken sind in der Abbildung 146 links zusammengefasst.

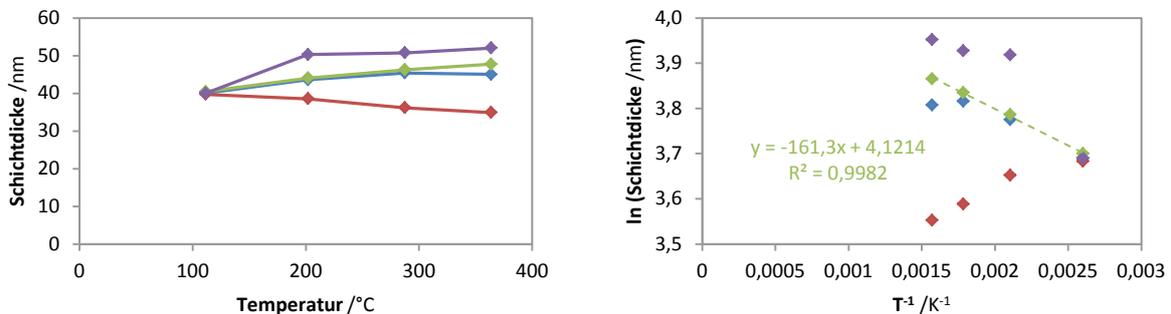


Abbildung 146: links: Schichtdicken d bestimmt aus Halbstufenpotentialen (blau, HSP), Overshootpotentialen (grün), elektrischen Kapazitäten (rot, c) sowie Histogrammen der Schichtdickenverteilung (violett) für bis 20 V voranodisierte und dann 5 h lang zwischen 100 und 400°C gebackene Proben. Rechts: Arrhenius-Plot der Werte.

Während die meisten Methoden die zu erwartende Erhöhung der Schichtdicken mit höheren Behandlungstemperaturen zeigen, liefern die elektrischen Kapazitäten bzw. die kapazitive Schichtdickenbestimmung das gegenteilige Ergebnis. Das mag zunächst überraschend vorkommen, ist aber mit der äußeren Oxidschichtstruktur zu erklären: bei höheren Temperaturen, an der Phasengrenze zur Luft entsteht ein stark poröses, „schwammiges“ Oxid (vergleiche Abbildung 136 c). Es ist trocken und hydrophil. Sobald es in Kontakt mit Elektrolyten kommt, saugt es ihn auf und wird hydratisiert. Es wird somit leitfähig und in CVs sowie Impedanzmessungen nicht sichtbar. Die tiefsten Porenetzwerke bestimmen dann die elektrische Kapazität. Nach Tempern bei 400°C stellen die Poren ca. 10 % der Elektrodenoberfläche dar- sie sind für den flachen Bereich des Histogramms unterhalb von 43 nm Schichtdicke verantwortlich (Abbildung 145). Beim Nachanodisieren, mit Erreichen entsprechenden Potentials wird das hydratisierte Oxid in Hochfeldoxid umgewandelt. Solche Behandlung könnte möglicherweise zur Herstellung von Mischoxiden dienen.

Eine Umordnung amorpher anodischer Oxide in ein Kristallines und resultierende Kontraktion ist unplausibel.

Aus der Arrhenius-Auswertung der aus Halbstufenpotentialen bestimmten Schichtdicken ergibt sich eine formale Aktivierungsenergie von $1,34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, die erwartungsgemäß kleiner ist, als bei den „blanken“, frisch elektropolierten und getemperten Proben (um ca. eine Dekade).

4.9 Sauerstoffnachweis mit Gassensoren

Mit kommerziell erhältlichen Gassensoren sollte eine alternative O₂-Messmethode für ECM Versuche getestet werden. Sie könnte bei Unsicherheit der Fluoreszenzquenchingmethode, z.B. bei Interferenzen, als ein ergänzender Nachweis dienen oder bei Systemen eingesetzt werden, bei denen die großen generierten Sauerstoffmengen nicht aufgelöst werden können [52]. Sollte sich die Methode bewähren, sind Sensoren für weitere Gase erhältlich: Fa. Dräger bietet Sensoren für mehr als 100 Gase, darunter für Cl₂, CO, CO₂, SO₂, H₂O₂, H₂S, sowie für Hydride, Amine oder organische Dämpfe. Zudem erhält beispielweise der XXS OV Sensor Empfindlichkeitsdaten von über 12 verschiedenen Gasen, die sich alle mit derselben (baugleichen) Sonde erfassen lassen.

4.9.1 Gassensoren und deren Messprinzipien

Die Gassensoren finden Anwendung in vielen Bereichen, wie:

- Sicherheit (Explosionsschutz, Vergiftungsschutz, Leckdetektion, Brandmelder, Atemalkohol- und Drogentests, Detektion von Spreng- und chemischen Kampfstoffe)
- Medizin (Anästhesie)
- Prozessüberwachung und Regelung in der Industrie und Fahrzeugen (Lambda-Sonde)
- Emissionsmessungen und Bestimmung der Luftqualität (auch in Innenräumen)

Sie sind Gassensoren, die eine chemische Information (Gaskonzentration, bzw. sein Partialdruck) in ein elektrisches Signal umwandeln. Dafür können viele Messprinzipien verwendet werden, die auf physikalischen (Molekülmasse, Diffusionsverhalten, Molekülbeweglichkeit, Molekülstruktur mit magnetischen Eigenschaften, Bindungsenergie) und chemischen Moleküleigenschaften (Reaktivität, Redox-Verhalten) basieren. Einige Messprinzipien sind:

- 1) physikalisch-thermische (direkte Messung der Wärmeleitfähigkeit des Gases)
- 2) gravimetrische (Massenänderung durch Anlagerung von Gasmolekülen auf der Sensoroberfläche, z.B. Änderungen der Schwingfrequenz des Quarzkristalls einer Mikrowaage)
- 3) optische (Änderung des Brechungsindex, des UV/Vis- oder IR-Absorptionsspektrums oder der Lumineszenz)
- 4) resistive (Beeinflussung der Leitfähigkeit einer Gassensiblen Sensorschicht)
- 5) kapazitive (Beeinflussung des Dielektrikums in einem Kondensator)
- 6) potentio- und amperometrische (Erzeugung von Spannung, elektrochemische, bzw. Brennstoffzellen)
- 7) thermochemische bzw. katalytische (Temperaturänderungen bedingt durch an der Sensoroberfläche ablaufende chemische Reaktionen)
- 8) gesondert betrachtet können die biochemischen Gassensoren werden. Sie basieren auf der Umsetzung spezifischer biologischen Stoffen bzw. Stoffgruppen, nutzen dafür allerdings beliebige der oben ausgezählten Messprinzipien.

4.9.2 Aufbau und Funktionsweise der Dräger O₂-Sensoren

Die Im Rahmen dieser Arbeit genutzten Sensoren wurden freundlicher von Herrn Stephan Haupt von der Fa. Dräger für Testzwecke zur Verfügung gestellt. Es handelte sich um Sensoren zweier Typen: XS und XXS. Beide Arten haben dieselbe Funktionsweise: sie sind elektrochemische, nichtverbrauchende Sonden, die nach dem Prinzip einer Sauerstoffpumpe arbeiten. In einem Schwefelsäure-Elektrolyten wird eine Messelektrode potentiostatisch bei -400 mV betrieben. Der durch eine PTFE-Membran in die Messzelle eindiffundierter Sauerstoff wird daran nach der Gl. (5) reduziert. Gleichzeitig wird an der Gegenelektrode in der Gegenreaktion zu (5) Wasser gespalten. Insgesamt wird der an der Messseite in den Sensor gelangende Sauerstoff an der Gegenelektrodenenseite wieder abgegeben, der Sensor ändert sich nicht. Dabei fließt ein elektrischer Strom, der je nach Gaszutritt proportional zur O₂-Konzentration in der zu untersuchenden Atmosphäre ist. Die Sensoren verfügen über Referenzelektroden und werden in einer Dreielektrodenanordnung betrieben. Ihre Ansprechzeiten betragen 5 s bei den XS- und < 800 ms bei den XXS-Sensoren.

Beide Sensorarten haben sehr kleine Bauformen: die XS sind zylinderförmig mit 20 mm Durchmesser und 34 mm Höhe, die XXS-Sensoren sind diskförmig 15 mm hoch, 20,4 mm breit und 31 mm lang. Sie können in einem Temperaturbereich von -20 bis zu 50°C benutzt werden. Das wird durch mechanische und elektronische Kompensations-Mechanismen ermöglicht: ein poröses PTFE-Gehäuse

umschließt die Zelle und erlaubt der eingeschlossenen Luft bei Druckänderungen einen Ausgleich mit der Umgebung, ohne Elektrolytaustritt. Bei Temperaturwechsel, Luftdruckschwankung und luftfeuchtebedingter Wasseraufnahme werden so mechanische Spannungen ausgeglichen. Das stabilisiert auch die Empfindlichkeit und verlängert die Lebensdauer- sie beträgt mindestens 30 Monate. Die Sensoren sind außerdem mit elektronischem Speicherchip (EEPROM) ausgestattet, wo Koeffizienten für mathematische Berechnungen, Messwertkompensation oder Zeitglieder für Ablaufsteuerungen und Steuerbits für verschiedene Sonderfunktionen hinterlegt sind.

4.9.3 Versuchsaufbau

Tests und Vorversuche haben zu folgendem Aufbau geführt, der schematisch in der Abbildung 147 gezeigt ist.

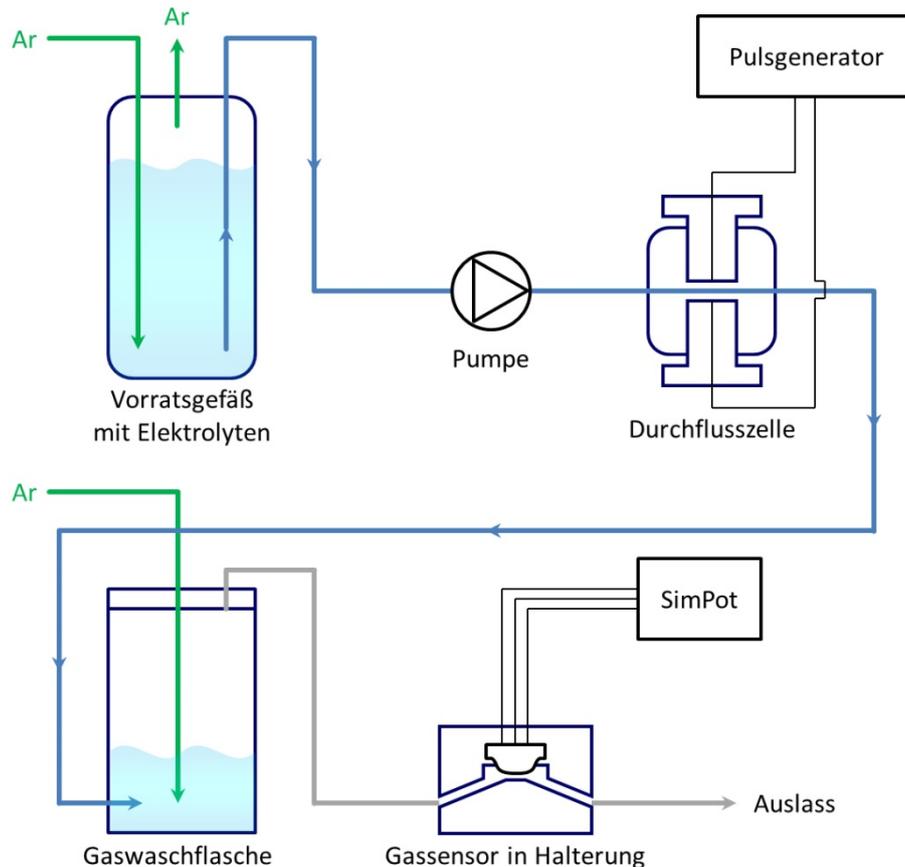


Abbildung 147: Schematische Darstellung des Aufbaus zur O_2 -Bestimmung mit den Gassensoren.

Der Aufbau bestand aus einem Elektrolytvorratsgefäß, einer Mikrozeppelinpumpe, einer elektrochemischen Zelle mit einem Netzteil, einer Gaswaschflasche mit Argon-Spülung, sowie einer Halterung mit einem Gassensor, angesteuert von einem SimPot. Zusätzlich gab es ein Dreiwegeventil zwischen der Ar -Zufuhr und der Gaswaschflasche, sowie einen Blasenähler hinter der O_2 -Sensorhalterung. Die Gaswaschflasche und die Sensorhalterung wurden vom Autor entworfen und in der universitätseigenen Feinmechaniker-Werkstatt aus PMMA hergestellt. Das Vorratsgefäß und die Pumpe wurden von der Fluoreszenzmesseinrichtung übernommen.

4.9.3.1 Die elektrochemische Zelle

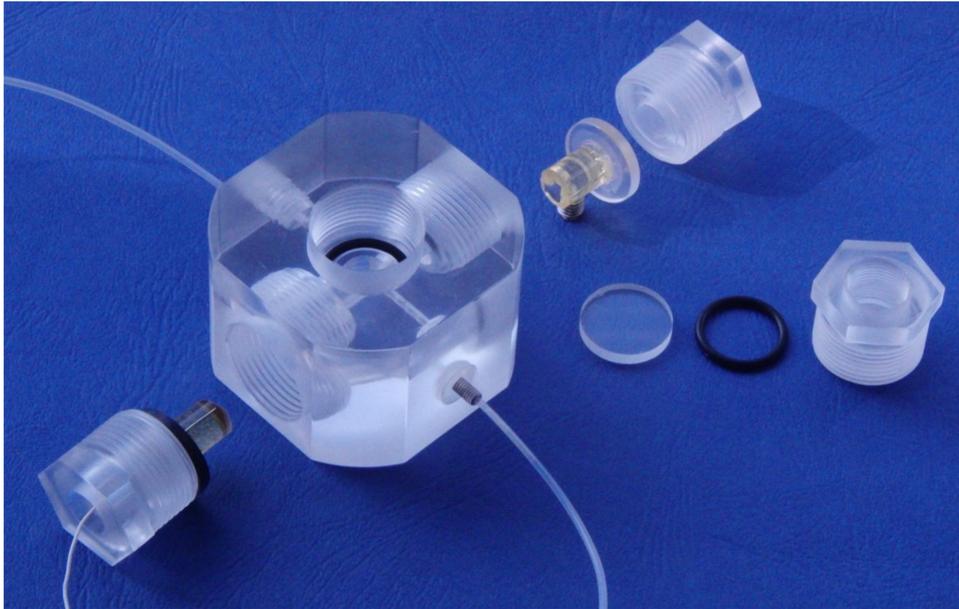


Abbildung 148: die bei Experimenten mit den Gassensoren verwendete Durchflusszelle, mit auf den scheibenförmigen Trägern befestigten Elektroden.

Als Versuchszelle wurde die ursprünglich für UV/Vis-Messungen bei hohen Elektrolytdrücken von Rataj entwickelte Zelle adaptiert [52] (Abbildung 148). In die vorhandenen gegenüberliegenden und abdichtbaren Öffnungen konnten die Proben bzw. Elektroden eingeführt werden; sie wurden als in Epoxy-Zylinder eingegossene Plättchen präpariert und auf PMMA-Scheiben aufgeklebt. Die Scheiben konnten anstelle von UV/Vis-Fenstern platziert und mit den Hohlschrauben fixiert werden. Durch die Kanäle in den Hohlschrauben wurden die elektrischen Leitungen ausgeführt. Die Stirnflächen der Proben wurden unmittelbar vor dem Messen geschliffen und poliert. Durch die Zylinderform reichten sie tief in die 5 cm lange Zelle hinein, sodass sie in einer Entfernung von ca. 2 bis 3 mm gegenübereinander lagen. Die Distanz entsprach auch dem Durchmesser des Durchflusskanals, sodass Turbulenzen und die Wahrscheinlichkeit, dass Gasbläschen gefangen werden, minimiert wurden. Die Zelle wurde in einer Zweielektrodenanordnung betrieben, da sie sich unter ECM-Bedingungen weitgehend wie ein ohmscher Widerstand verhält.

4.9.3.2 Die Gaswaschflasche

Die Gaswaschflasche war zylinderförmig, mit ca. 180 ml Volumen und verfügte über einen dicht aufsetzbaren Deckel. Sie besaß einen am Boden gelegenen Elektrolyteinlass (von der Versuchszelle) sowie im Deckel einen in der Tiefe einstellbaren Argon-Einlass und einen zur Sensorhalterung führenden Gasauslass.

4.9.3.3 Der Sensor mit der Halterung

In den hier beschriebenen Versuchen wurden die XXS-O₂-Sensoren verwendet, wie in der Abbildung 149 dargestellt. Der Sensor war über einer ca. 20 µl großen Kammer im Durchflusskanals des Gases platziert- für vollständige Sauerstoffeffassung und eine möglichst gute Zeitauflösung. Er wurde mit einem SimPot in einer Dreielektrodenanordnung angesteuert und ausgelesen. Die verwendeten Messfrequenzen lagen zwischen 1 und 10 Hz, wobei die höheren sich als zuverlässiger ergaben haben: die Möglichkeit einer numerischen Glättung war vorteilhaft.

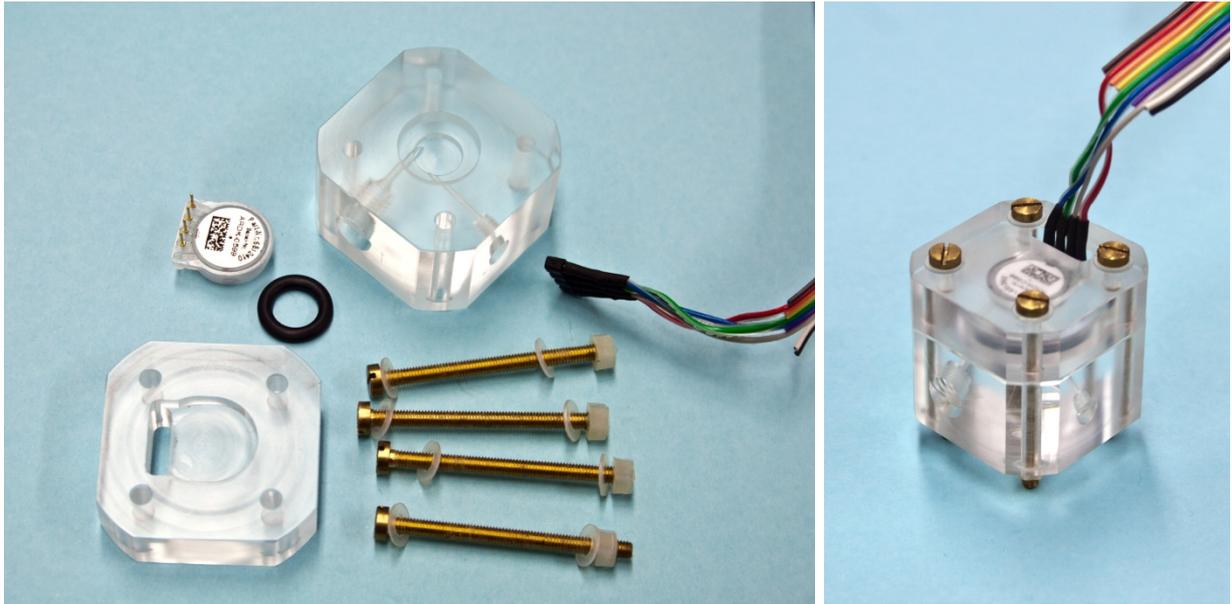


Abbildung 149: die Halterung zerlegt (links) und zusammengebaut mit einem XXS-O₂-Sensor.

4.9.4 Versuchsablauf

1. Der Argon-Fluss für die Gaswaschflasche wird am Druckminderer eingestellt und über die gesamte Versuchsserie nicht verändert; er wird nur wahlweise über das Dreiwegeventil zu- oder weggeschaltet da die gleichen Durchflussbedingungen für das Kalibrieren und das eigentliche Messen notwendig sind.
2. Die Elektroden werden in der elektrochemischen Zelle platziert und die Zelle luftfrei mit dem sauerstofffreigespülten Elektrolyten geflutet
3. Die entleerte Gaswaschflasche wird mit Argon gespült, das dann weiter zur Sensorkammer fließt und den Sensor begast; Beginn der Strommessung am Sensor mit Erfassung des Nullstromes
4. Argonspülung in der Gaswaschflasche wird abgestellt, die Elektrolytpumpe gestartet und ein Puls mit gewünschten Parametern mit dem Netzteil realisiert; der sauerstoffhaltige Elektrolyt wird in der Gaswaschflasche aufgefangen
5. Nach dem Beenden des Pulses und einem Pumpennachlauf wird die Argonspülung wieder zugeschaltet; der Sauerstoff wird aus dem gesammelten Elektrolyten ausgewaschen, am Sensor vorbei geleitet und erfasst. Wenn der Sensorstrom auf seinen Nullwert gefallen ist, ist das Experiment beendet.

4.9.5 Kalibrierung

Der Aufbau wurde durch Sauerstoffentwicklung an einer Platinarbeits Elektrode getestet und kalibriert. Beispielmessungen sind in den Abbildungen 150 und 151 dargestellt, eine Kalibrierung in der Abbildung 152.

Bei allen Sensoren lag der Nullstrom im Bereich von 1,5 bis 3 μA . Das Begasen des Sensors mit der atmosphärischen Luft lieferte Ströme um 27 μA und Messungen an 99,98% reinem O₂ aus einer Bombe ergab um 125 μA . Die Werte sind in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt linear ($R^2 = 0,998$).

Einzelne Sensoren zeigten ungleiche Ansprechcharakteristiken, vor Allem bei der Steigung der Integral-Pulsladung-Geraden. Diese Differenzen durften auch durch eventuell leicht veränderte Ar-Drücke nach Sensorwechsel verursacht werden. Deutliche Änderungen der Messcharakteristiken eines

einzelnen Sensors wurden registriert, wenn der Elektrolyt in die Gasleitung gelang und die PTFE-Membran des Sensors benetzte. Aus obigen Gründen war es notwendig vor dem Beginn einer Messserie immer eine Kalibrierung durchzuführen.

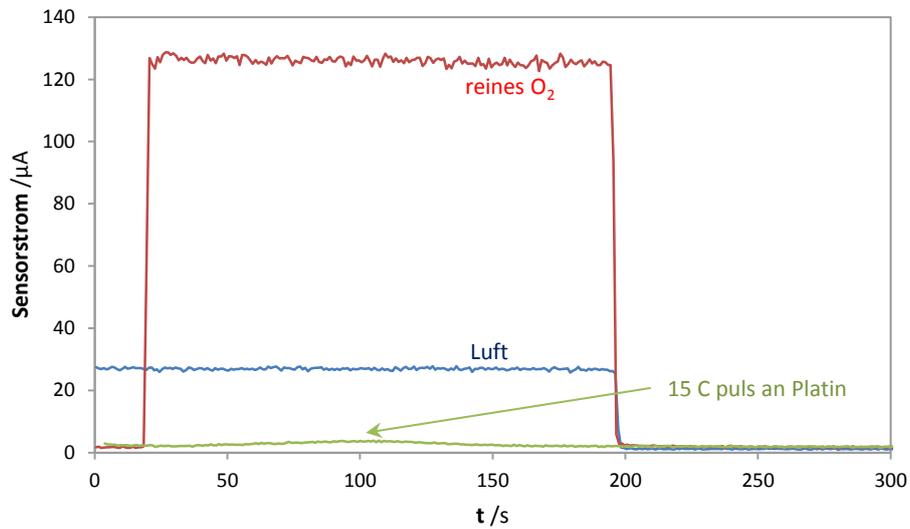


Abbildung 150: Vergleich der Sensorantworten für reines O_2 (rot), atmosphärische Luft (blau) und eine 15 C und 60 s lange Messung an Platin (grün), das Nullsignal wurde nicht abgezogen. Beim reinen Sauerstoff spricht der Sensor bereits nach 0,23 s an.

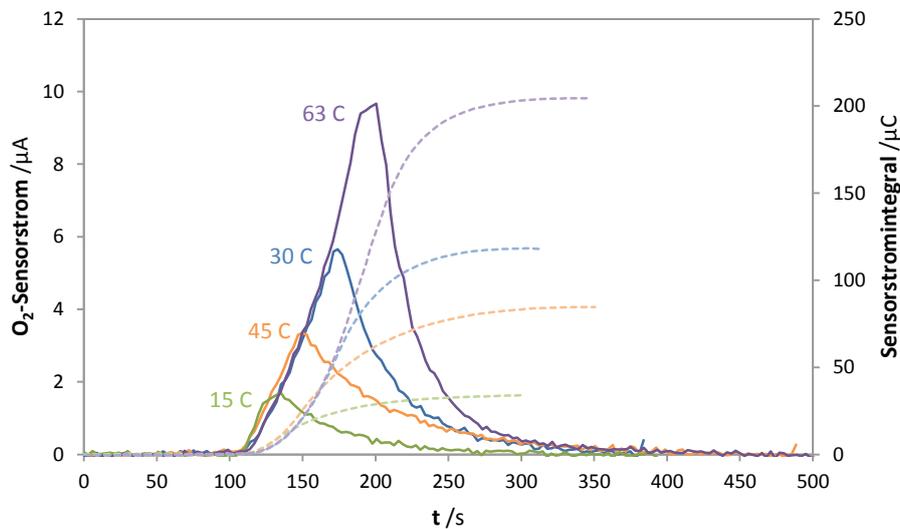


Abbildung 151: Sensorantworten auf vorgegebene potentiostatische Pulse an Platin in $250 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$, Sensorstrom als durchgezogene Linien und Integrale als gestrichelte dargestellt; die Pulsladungen sind als Zahlen neben den Strompeaks angegeben. Die Messungen wurden mit 10 Hz Messfrequenz durchgeführt, hier sind sie über eine Zeitspanne von 3 s gemittelt gezeigt.

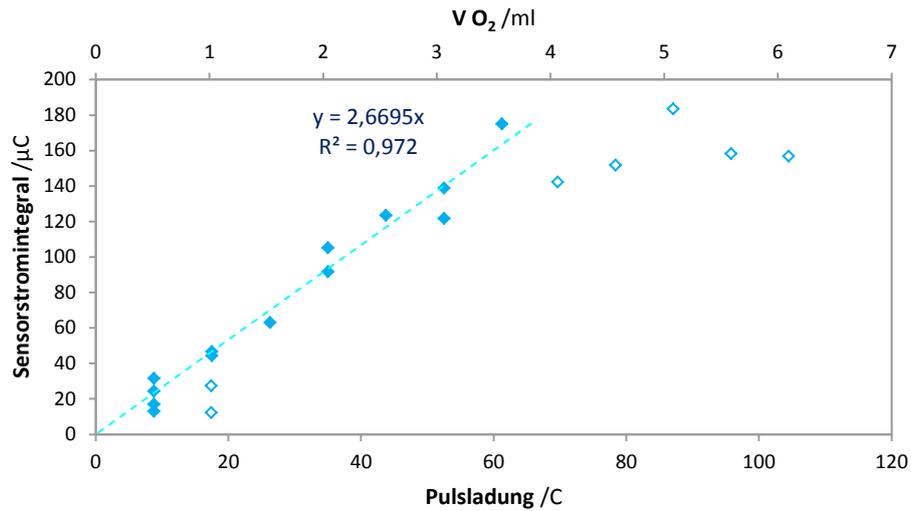


Abbildung 152: Kalibrierung eines XXS-O₂-Sensors mit Platin in 250 g·l⁻¹ NaNO₃. Das Gasvolumen ist für Normalbedingungen angegeben.

Bei der Kalibrierung der Sensoren wurde ein Bereich mit linearer Steigung registriert, worauf eine Signalsättigung erfolgte (Abbildung 152). Der lineare, „gültige“ Bereich reichte von 0 bis ca. 60 C generierten Sauerstoffs. Diese Kapazität war für die späteren Experimente mit Mangan ausreichend- alle Messpunkte lagen in unterem Drittel dieses linearen Bereichs (Abbildung 153).

Da die Sensoren Sauerstoff bis zur 100%-igen Konzentration vertragen können, muss die Signalsättigung mit der Diffusionskinetik des Gases aus der Messkammer in den Sensor zusammenhängen. Eine Erklärung wäre zu hohe Argondurchflussgeschwindigkeit, sodass O₂ zu schnell an der Sensormembran durchströmte und nicht vollständig durchdiffundieren konnte. Für eventuell höhere O₂-Nachweisgrenzen müsste die Argondurchflussgeschwindigkeit reduziert werden. Die bei den Messungen an Mn mithilfe eines Gasspeichers (Prinzip eines umgedrehten und mit Wasser gefluteten Messzylinders) ermittelte Ar-Durchflussgeschwindigkeit betrug ca. 2 ml/s.

4.9.6 Messungen an Mangan

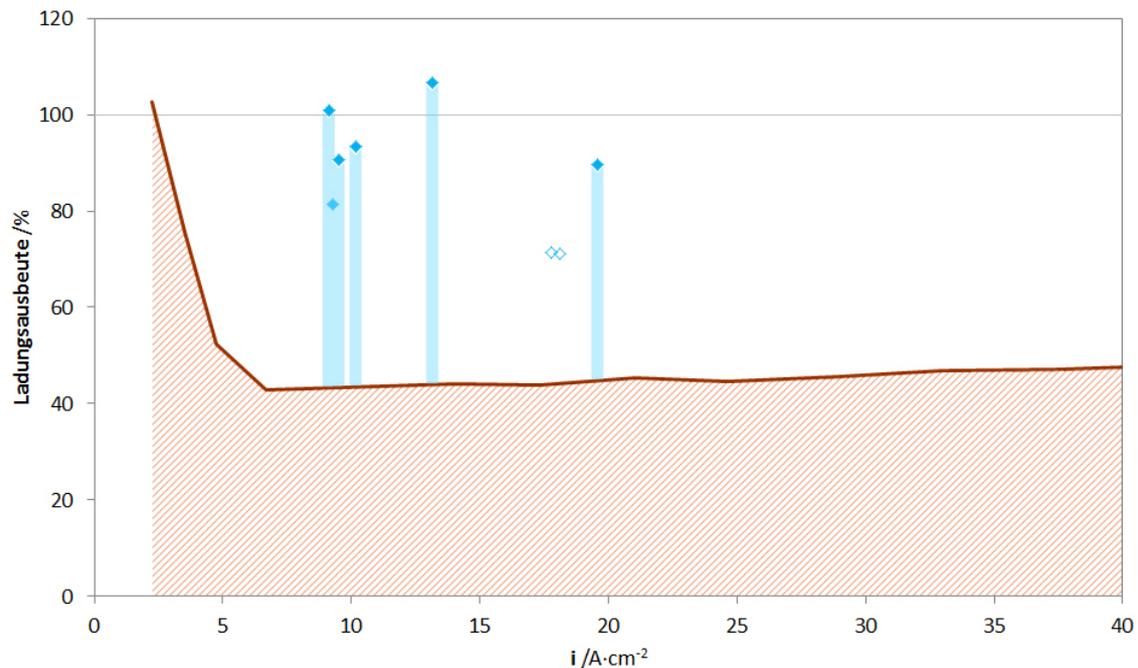


Abbildung 153: Ladungsausbeute der potentiostatischen Mn-Auflösung in $250 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$. Braune Fläche: Mn, bestimmt mittels UV/Vis mit Formaldoxim, blaue Punkte: O₂ bestimmt mit Sensoren.

Die Ergebnisse der Sauerstoffbestimmung mit den Sensoren bei der anodischen Auflösung von Mangan im Natriumnitratelektrolyten sind in der Abbildung 153 dargestellt. Trotz der Streuung der Messpunkte ($\sigma = 9\%$) sind die unabhängig ermittelten Stoff- und Ladungsmengen von O₂ und Mn weitgehend komplementär: das als ein Formaldoxim-Komplex mittels UV/Vis erfasste Mn verbraucht im Schnitt 47% der Ladung bei Stromdichten $> 7 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ [4] und das zwischen 9 und $20 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ nachgewiesene O₂ 50%.

Der Aufbau hat sich in der beschriebenen Konfiguration bewährt und brauchbare Ergebnisse geliefert. Sein großer Vorteil ist die Flexibilität: verschiedene Gase können durch einen simplen Sensor austausch bestimmt werden. Die Methode ist auch hoch selektiv. Für eine gesteigerte Empfindlichkeit könnte er optimiert werden, vor Allem in Hinsicht auf:

- die Leistung des Pulsgenerators
- eine genaue Messung und Einstellung der Argondurchflussgeschwindigkeit
- eine verbesserte Probenpräparation: Proben mit kleineren Flächen für höhere erzeugbare Stromdichten und reguläre Umrisse der eingegossenen Werkstücke für eine genauere Flächenbestimmung.

5 Zusammenfassung

Al, Cr, Ni, Ta, W und ihre Legierungen werden vielfach als korrosionsresistente Konstruktionswerkstoffe eingesetzt, eine Eigenschaft, die auf die Bildung von festhaftenden, homogenen, porenfreien Oxidschichten im Bereich von einigen nm bis μm beruht. Diese Oxidschichten sind hervorragende Isolatoren und lassen sich leicht anodisch mit definierter Schichtdicke bilden. So werden sie auf Al und Ta als Dielektrika in Elektrolytkondensatoren verwendet. Dieser Einsatz schließt Ionenleitfähigkeit und Elektronenleitfähigkeit aus. Das anodische

Wachstum bei Stromdichten von bis zu einigen $100 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ist dagegen nur mit Ionenleitfähigkeit erklärbar.

Während die Sauerstoffentwicklung an den Metallen Al, Ta, und W in der älteren Literatur ausgeschlossen wurde, berichtet die Kondensatorindustrie während technischer Anodisation von Tantalnoden eine heftige Gasentwicklung an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt. Sie setzt ein Elektronentransport durch das Oxid zum Metall und somit eine gute Elektronenleitfähigkeit voraus.

Dieser angebliche Widerspruch kann mit der elektrischen Feldstärke in der Oxidschicht erklärt werden: bei niedrigen Feldstärken $\ll 10^5 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ sind die Oxide gute Isolatoren, bei Feldstärken $> 1 \text{ M V}\cdot\text{cm}^{-1}$ können sie zu Ionen- und Elektronenleitern werden. Diese Leitfähigkeiten variieren um mehr als 8 Dekaden.

In dieser Arbeit wurden die feldstärkeabhängigen anodischen Prozesse von Oxidbildung und Sauerstoffentwicklung mit den bereits in der Arbeitsgruppe entwickelten speziellen Techniken wie Mikrokapillarzelle unter Durchfluss, auch bei extrem hohen Stromdichten, sowie Sauerstoffnachweis durch Fluoreszenzlöschung untersucht. Ein neues Verfahren zur Quantifizierung von Sauerstoffspuren mit kommerziellen Sensoren wurde entwickelt (Kapitel Sauerstoffnachweis mit Gassensoren, S. 153).

Da die bei anodischer Polarisation aufgelösten Metallengen sowie die parallel gebildeten Sauerstoffmengen extrem gering waren und pro cm^2 im Bereich von 10^{-8} Mol lagen, mussten sie durch zwei Strategien vergrößert werden: durch große Elektrodenflächen (Verwendung gesinterter Tantalkörper mit typisch 200 cm^2) oder große anodische Stromdichten (Bedingungen des Electrochemical Machining).

Allgemein zeigte sich, dass die Bildung der Oxidschichten in den hier untersuchten Systemen stets nach dem Hochfeld-Modell erfolgt (was durch einige Simulationen verifiziert wurde), dass die Sauerstoffentwicklung nur an Oxidschichten möglich ist und dass Elektronen- und Ionenleitfähigkeit als getrennte, weitgehend unabhängige Prozesse zu betrachten sind. Dabei zeigten sich bei den einzelnen Systemen auch deutliche Unterschiede.

5.1 Ionische Leitfähigkeit und Oxidbildung

5.1.1 Electrochemical Machining

Die Oberflächenprozesse an Al, Cr, Nd, Ni, sowie Cr_3C_2 , Inconel 718, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ („Supermagnet“) und WC wurden bei hohen Stromdichten (Bedingungen des Electrochemical Machinings) mit Analyse der Auflösungsprodukte und Quantifizierung der Sauerstoffentwicklung untersucht. Eine zusätzliche Sauerstoffanalyse wurde an Mn mithilfe von Gassensoren durchgeführt. Eine Zusammenfassung von Ladungsausbeuten bei Stromdichten um $60 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ enthält die Abbildung 154.

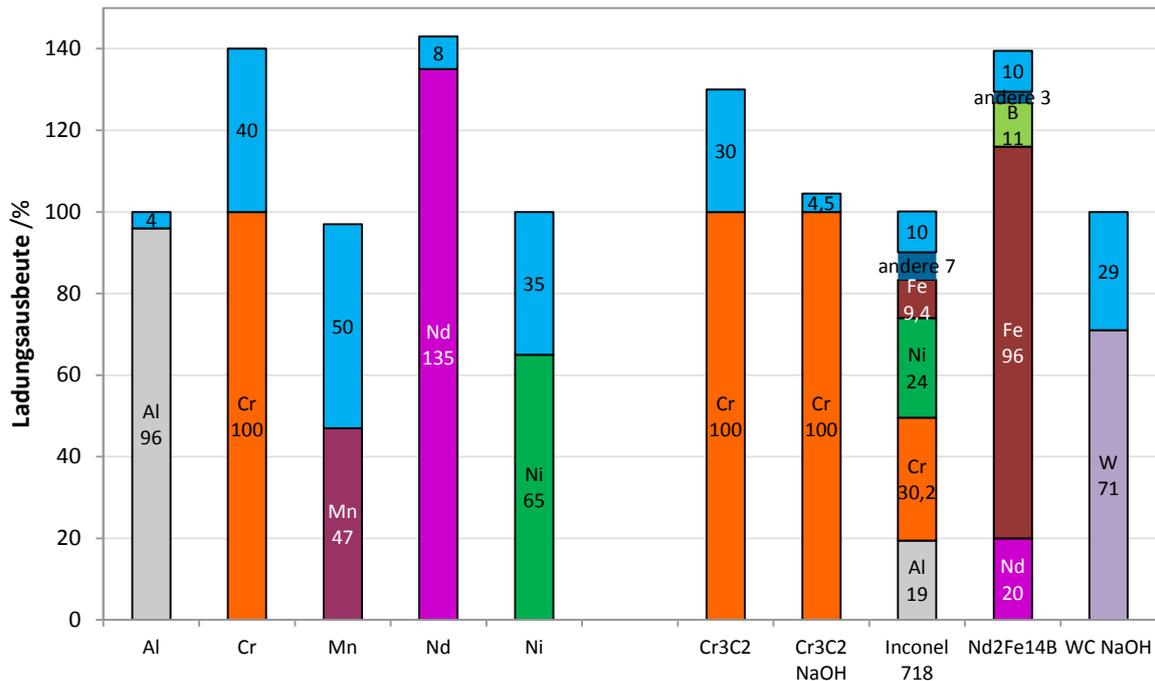


Abbildung 154: Ladungsausbeuten von Electrochemical Machining an untersuchten Metallen und Legierungen in 3 M NaNO₃ bzw. 1 M NaOH bei Stromdichten um 60·cm⁻², das O₂ ist in Blau dargestellt. Die Werte beziehen sich auf Auflösungsprodukte mit ihren endgültigen Oxidationsstufen, wie sie im Bulk-Elektrolyten nach der Bearbeitung gefunden werden.

Eine Auswertung der gesammelten Daten erlaubte die Entwicklung von Oberflächenmodellen.

So wurde verifiziert, dass sich Aluminium passiv mit einer Ladungsausbeute > 95% auflöst und der restliche Ladungsanteil Sauerstoff generiert. Nach der ECM-Klassifizierung [79] zählt das Metall somit zur Gruppe der Werkstoffe, die sich über starke, quasi-keramische Oxide auflösen.

Reines Chrom löst sich ebenfalls passiv auf, über Cr₂O₃. Anders als bisher in der Literatur behauptet stellen Chromate lediglich 17% der elektrochemischen Produkte dar, das Hauptteil des Chroms geht als Cr³⁺-Ionen in die Lösung, wo es mit Nitrationen im übersättigten Film zu Chromaten stromlos reagiert. Auf Cr⁶⁺ bezogen beträgt die Ladungsausbeute 140%, wobei tatsächlich 60% der Ladung auf die Chromauflösung und 40% auf Sauerstoffentwicklung verbraucht werden. Mit steigender Stromdichte entstehen größere Anteile vom Sauerstoff und die Wertigkeit der Chromspezies sinkt graduell von VI auf III. Außer zur Gruppe der Bildner von starken Oxiden, kann Chrom zur Gruppe der Oxyanionen-Bildner klassifiziert werden.

Messungen mit den Dräger-Gassensoren ergaben, dass am Mangan 50% der Ladung für Sauerstoffentwicklung konsumiert werden. Dieser Wert ist komplementär zu Metallauflösungsausbeuten von 47%, die in früheren Messungen bestimmt wurden [4].

Neodym löst sich aktiv, ohne Ausbildung eines flächendeckenden Oxids auf, die Elektrode ist mit einzelnen Hydroxidinseln und übersättigtem Neodymnitratfilm bedeckt. Am Oxid wird Sauerstoff mit 10% Ladungsanteil entwickelt. An den unbedeckten Stellen löst sich Nd nicht nur anodisch, sondern auch zusätzlich stromlos, unter Wasserstoffentwicklung auf. Das bewirkt die formale Ladungsausbeute von 135% bezogen auf Nd³⁺.

Nickel geht in die Lösung als zweiwertiges Kation bei paralleler Sauerstoffentwicklung. Die Ausbeute der Nickelauflösung wächst von praktisch 0 auf den maximalen Wert von 65% bei 50 A·cm⁻². Die O₂-Entstehung ist im gesamten Stromdichtebereich komplementär.

Chromcarbid Cr_3C_2 verhält sich im Natriumnitratelektrolyten ähnlich zum reinen Metall: mit sich erhöhender Stromdichte sinkt die Wertigkeit der Cr-Auflösungsprodukte von 6 auf 4 bei $60 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Das Verhältnis von Cr^{III} zu Cr^{VI} -Spezies beträgt 2:1, es werden 66 % Cr^{3+} und 33 % Chromat bzw. Dichromat direkt elektrochemisch gebildet. Die Cr^{3+} -Kationen reagieren mit dem Elektrolyten unmittelbar zu Cr^{VI} . Die Auflösung erfolgt passiv durch eine Cr_2O_3 -Schicht, an der Sauerstoff mit 30% Ladungsanteil entsteht. Die Oxidschicht ist mit C^0 dotiert, das sich im Laufe der Korrosion an der Oberfläche in Form von C^0 Partikeln ansammeln kann und weggespült wird. Der Kohlenstoff geht nicht oxidiert in Lösung.

In Natronlauge entstehen stets nur Cr^{VI} -Verbindungen, es findet keine Verschiebung zu Produkten mit niedrigeren Valenzen statt. Sauerstoff entsteht in geringem Maß mit bis zu 4,5% des Ladungsanteils. Die Deckschicht besteht aus mit elementarem Kohlenstoff dotierten Cr_2O_3 , ihr Auflösungsmechanismus ist gleich wie bei der Bearbeitung im Natriumnitrat.

Die Legierung Inconel 718 enthält Elemente, wie Cr, Ni und Nb, die sehr beständige Oxide bilden, ihre Auflösung erfolgt dementsprechend passiv. Die Decksicht ist ein Mischoxid, die Stöchiometrie der Auflösungsprodukte spricht gegen Bildung eines Spinells. Die Gesamtladungsausbeute beträgt 90% bei $40 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, der Rest der Ladung wird durch Sauerstoffentwicklung verbraucht.

Die Supermagnet-Legierung $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ist durch ihren Aufbau mit den von Nd-reichen intergranularen Phase umgebenen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körnern geschwächt: sie löst sich bis Stromdichten von einigen $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ aktiv auf um dann, bedingt durch höhere Auflösungsraten und gehinderte Abdiffusion der Produkte, zu einem passiven Auflösungszustand überzugehen. Die Nd-reiche Phase ist nur stellenweise mit Oxidinseln bedeckt, sie korrodiert sonst aktiv anodisch sowie stromlos mit hoher Rate; die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner lösen sich aus ihr heraus, was zusammen in Ladungsausbeuten von 145% resultiert. 10% der Ladung verbraucht O_2 .

Wolframcarbid in Natriumhydroxidelektrolyt zeigt ebenfalls einen aktiv-passiv-Übergang. Dieser ist besonders stark von experimentellen Bedingungen abhängig und schlecht reproduzierbar. So kann sich die Elektrode bereits bei $12 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ im passiven Zustand befinden, oder erst um $30 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ den Übergang beginnen. Der Wechsel ist verbunden mit dem Einsetzen der Sauerstoffentwicklung und gleichzeitiger Schwerpunktverschiebung der Kohlenstoffauflösungsprodukte von CO_2 zum C^0 . Die Ladungsausbeute beträgt 70% bezogen auf WO_4^{2-} , der Rest entfällt auf Kohlenstoffoxide respektive Sauerstoff.

Anhand der Erkenntnisse kann man die untersuchten Werkstoffe nach der ECM-Klassifizierung zuordnen [79], wobei dies wegen des komplexen Verhaltens mancher Werkstoffe nicht immer eindeutig ist und vom betrachteten Stromdichtebereich abhängt. Es ergibt sich folgende Aufteilung:

- passive Auflösung mit Ausbildung starker Oxide:

Al, Ni, Inconel 718, Mn, Cr, Cr_3C_2 in NaNO_3 - und NaOH -Elektrolyten, WC im NaOH nach dem passiven Übergang;
bis auf Al und Ni können alle Werkstoffe formal ebenfalls der Gruppe der Anionenbildner zugeordnet werden

- aktive Auflösung, bzw. Ausbildung eines schwachen Oxids:

WC im NaOH vor dem passiven Übergang, Nd und $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

In der zweiten Gruppe reagiert keiner von den Stoffen „rein aktiv“, selbst am Nd findet O_2 -Entwicklung statt. Gesondert kann man eine Gruppe von Werkstoffen betrachten, die ihren Oberflächenzustand vom aktiven zum passiven ändern, mit WC, Nd und Mn.

5.1.2 Kinetik der Oxidbildung

Weiterhin wurden die Wachstumskinetik und die elektrischen Eigenschaften von Al- und Ta- Oxiden untersucht.

Analyse und Simulationen des Oxidbildungstromes an Aluminium bei verschiedenen Temperaturen erlaubten die Ermittlung der Hochfeldkonstanten (Tabelle 21) sowie der Temperaturabhängigkeit der für Ionenleitung notwendigen elektrischen Feldstärke. So stellt sich heraus, dass es bei erhöhten Temperaturen eine Ionenleitfähigkeit deutlich unterhalb von $0,1 \text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ möglich ist; eine lineare Extrapolation auf $E=0$ liefert 689 K. Weiterhin wurde der Korrosionsstrom sowie die elektrischen Kapazitäten potential und frequenzabhängig gemessen, was zusätzlich den Parameter β und das Oxidbildungspotential $U_{0,c}$ lieferte (ebenfalls die Tabelle 21).

Tabelle 21: Die ermittelten, für das Hochfeldwachstum relevanten Parameter für Al.

Parameter	Wert
$U_{0,c} / \text{V}$	-1,84
a / nm	0,70
$\rho / \text{C}\cdot\text{cm}^{-3}$	1600
W / eV	1,40
$i_0 / \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	5,80E-16
$\beta / \text{cm}\cdot\text{V}^{-1}$	3,33E-06
$i_{\text{korr}} / \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	5,0E-07

Eine Überprüfung des Oxidwachstums auf einer polykristallinen Ta-Probe bestätigte, dass die amorphen Oxide keine Epitaxiebeziehung zur Unterlage haben und die Struktur der Kristalloberfläche bei Anodisierung verloren geht.

Im Rahmen der Suche nach neuen bzw. effektiveren oder kostengünstigeren Dielektrika, wurde das anodische Tantaloxid mit Sr-, Ba- und K-Laugen, sowie mit Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen behandelt. Dabei offenbarten sich zwei Effekte: während eine nachträgliche Behandlung mit den Hydroxiden von vorab bei Raumtemperatur in einer neutralen Lösung anodisch gebildeten Oxidschichten praktisch keine Veränderungen verursachte (entgegen Literaturangaben [385]), traten Änderungen bei anodischer Oxidbildung bei 92°C in den verschiedenen Elektrolyten auf. Entsprechend den Erwartungen erhöhten sich der Plateaustrom und die Menge des gebildeten Oxids durch die höhere Temperatur um ca. 23%. Zusätzlich aber lag der Potentialanstieg bei der nachfolgenden Nachanodisierung ca. 1,4 V höher als erwartet; das Anodisieren im Heißen bewirkt ein paralleles stromloses, chemisches Oxidwachstum. Der Mechanismus läuft analog zum Versiegeln von eloxiertem Aluminium ab, über Hydratisieren und Aufquellen des anodisch gebildeten Oxides. Die Hydratation wird durch die bei erhöhten Temperaturen verringerte elektrische Feldstärke im Oxid sowie dünnen Nativschichten gefördert. Die Hydroxide lagern sich in das Tantaloxid ein und können dank dem abgeschwächten/reduzierten elektrischen Feld überdauern. Während des anodischen Wachstums der Oxidschicht bleiben sie in ihrem äußeren Bereich, wo sie schließlich eine breite Schichtdickenverteilung verursachen, die später in Cyclovoltammogrammen der Nachanodisierung zu finden ist. Bei den gegebenen Präparationsbedingungen (potentiodynamische Rampe mit $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ auf 20 V, dort ein 5-minütiges Verweilen, Rampe zurück und optionales 4-stündiges, stromloses Erhitzen) entstanden auf diese Weise 13% des Oxides. Es handelt sich um einen rein thermischen Effekt, der von der Kationensorte oder pH-Wert des Elektrolyten unabhängig ist. Er ist auch rein visuell durch veränderte Interferenzfarben der behandelten Proben wahrnehmbar.

Die Topografien der präparierten Oxidschichten konnten in Form von Histogrammen charakterisiert werden.

Ferner konnte Bildung von Mischoxiden/modifizierten Oxiden nachgewiesen werden: die relativen Dielektrizitätszahlen ϵ_r der in heißen Sr- und Ba-Basen präparierten Proben lagen über der Referenz (32 gegenüber 28, entspricht 14%). Die gleiche Tendenz, wenn auch geringfügig, wird bei den in kalten Basen anodisierten Proben beobachtet. Die Modifizierung bzw. Dotierung hängt mit der Aufquellung des Oxids zusammen und verläuft daher analog: sie ist bei dünnen Nativschichten und höchsten Temperaturen am prägnantesten, sowie betrifft die äußere, dem Elektrolyten gewandte Oxidseite. Falls die eingelagerten Hydroxide in geringem Maße in einzelne Ionen zerfallen, reichen sich die Sr^{2+} und Ba^{2+} Kationen durch die Migration zusätzlich verstärkt an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt an. Bei Nachanodisierung im Natriumacetatpuffer bei Raumtemperatur zur doppelten Schichtdicke (40 V) sinken die Permittivitäten praktisch auf den Wert des reinen Oxids.

Außer in heißen Lösungen wurde das thermische Wachstum von Tantaloxid an der Luft bis 500°C untersucht, mithilfe von frisch elektropolierten sowie voranodisierten Proben. Erwartungsgemäß wird mit steigender Temperatur mehr Oxid gebildet, wobei der Zuwachs dann fortschreitend inhomogen erfolgt; die Schichtdickenverteilung wird immer breiter, ihr Schwerpunkt zeigt aber im Arrhenius-Plot eine gute Linearität. Das an der Luft gebildete bzw. modifizierte Oxid ist porös, was sich in Impedanzmessungen an den voranodisierten Proben bemerkbar macht – während die Halbstufenpotentiale und die Schichtdickenverteilung mit der Temperatur steigen, nehmen die kapazitiv bestimmten Schichtdicken ab. Im Grenzfall, bei 500°C wurden die elektropolierten Proben komplett durchoxidiert bzw. verbrannt, was in sehr guter Übereinstimmung mit der simulierten Temperaturabhängigkeit der zum Wachstum notwendigen Feldstärke ist.

5.2 Elektronische Leitfähigkeit und Sauerstoffentwicklung

Sauerstoffentwicklung an Tantal wurde lange Zeit in Literatur ausgeschlossen. In der Industrie wurde es allerdings über z.T. heftige, anodische Gasblasenbildung bei Formierung von Ta-Elektrolytkondensatoren berichtet. Schließlich wurde Sauerstoffentstehung an Ta-Sinteranoden von Hammer nachgewiesen. Die Sauerstoffentwicklung an mit Oxid bedeckten Elektroden setzt seine elektronische Leitfähigkeit voraus. Direkte quantenmechanische Tunnelprozesse sind nur bis ca. 1 nm möglich, unterhalb von typischen Oxidschichtdicken. Der Elektronentransport in dickeren Schichten muss über Interbandzustände erfolgen. Da das Valenzband gewöhnlich von Metallionen gebildet wird sollten die Terme beweglicher Kationen, z.B. auf Zwischengitterplätzen in der Bandlücke liegen und können diese Zustände bilden.

Die Sauerstoffentwicklung während potentiodynamischer Anodisierung von Ta-Sinteranoden (127 cm² Oberfläche, 75 nm mittleres Partikeldurchmesser) konnte im NaNO_3 - und H_2SO_4 -Elektrolyten potential- sowie vorschubabhängig quantifiziert werden. Sauerstoff wurde im gesamten untersuchten Vorschubbereich nachgewiesen, wobei sein Anteil an der gesamten umgesetzten Ladung vom Potentialvorschub abhängt. Der Zusammenhang ist annäherungsweise hyperbolisch: bei langsamen, gegen 0 strebenden Vorschüben kleiner als 80 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ steigt der O_2 -Ladungsanteil steil an, während er ab etwa 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ konstant bleibt. Diese scheinbare Unabhängigkeit bei schnellem Vorschub wird durch zwei sich ausgleichende Phänomene bewirkt: einerseits werden bei den höheren Stromdichten mehr Ladungsträger in die Oxidschicht injiziert, welche auch die elektronische Leitfähigkeit erhöhen, andererseits verringert sich bei den dann kürzerer Messdauer die Zeit, in welcher Sauerstoff entstehen kann. Dass der Sauerstoffladungsanteil wiederum mit den sinkenden Potentialvorschüben steigt und gegen 100% strebt ist auf eine intrinsische Leitfähigkeit des Oxids zurückzuführen. Sie wird von Ladungsträgern bewirkt, die nach dem Ausstellen der elektrischen Feldstärke ($\frac{dU}{dt} \rightarrow 0$) im Oxid gefangen verbleiben. Die gleiche Abhängigkeit wurde in beiden Elektrolyten gefunden, bisherige Messungen von Hammer liegen ebenfalls in diesem Trend.

Im Laufe der Anodisierung steigt der Sauerstoffstrom mit dem Potential. Dabei weisen die Cyclovoltammogramme die typische rechteckige Form auf, mit konstantem Plateau- bzw. Gesamtstrom. Da der Gesamtstrom aus dem Oxidbildungs- und Sauerstoffstrom besteht, nimmt der Oxidbildungsstrom ab; die beiden Ströme kompensieren sich zu einem nahezu konstanten Plateaustrom. Die Abnahme des Oxidbildungsstromes ist durch die sphärische Geometrie und kleine Durchmesser der Partikel in den Sinteranoden zurückzuführen. Mit für sphärische Geometrie angepasster Hochfeldgleichung und für gegebene Partikelgrößen simulierte Oxidströme sind mit den gemessenen deckungsgleich. Beim untersuchten Anodentyp kompensieren sich die Oxidbildungs- und Sauerstoffströme bei Vorschüben zwischen 50 und 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Bei schnelleren Messungen entstehen Stromoszillationen aufgrund der adsorbierten O_2 -Bläschen. Bei Vorschüben unterhalb von 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ wird der Sauerstoffstrom groß genug, um in Form eines über den Plateaustrom überlagerten Buckels in Strom-Spannungs-Kurven sichtbar zu sein. Bei langsameren Vorschüben ist die Wölbung entsprechend größer. Ab ca. 15 V, durch die Verringerung der Metalloberfläche sowie durch den Effekt der durchoxidierten Sinterhalse, überwiegt die Oxidbildungsstromabnahme den Sauerstoffstrom und der Gesamtstrom fällt folglich. Die Zunahme des Sauerstoffstroms mit steigendem Potential korreliert mit der Abnahme der Partikelgröße bzw. Zunahme deren Krümmung in der Elektrode. Es ist zu erwarten, dass an Elektroden mit größeren mittleren Partikeldurchmessern weniger Sauerstoff gebildet wird.

5.3 Sauerstoffnachweis mit Dräger-Gassensoren

Mit Gassensoren sollte eine alternative Quantifizierungsmethode für Sauerstoff bei ECM-Experimenten getestet werden, die bei Systemen mit Querempfindlichkeiten oder großen entstehenden Gasmengen eingesetzt werden könnte. Verwendet wurden kommerzielle elektrochemische Sensoren des Typs XXS von Fa. Dräger. Es wurde ein Aufbau mit Durchflusszelle, Gaswaschflasche und Sensorhalterung entwickelt, der mit den aus Fluoreszenzmesseinrichtung übernommenen Vorratsgefäß und Mikrozahnpumpe gespeist wurde. In der in Zweielektrodenanordnung betriebenen Durchflusszelle wurde der Sauerstoff generiert, der aufgelöst mit Elektrolyten in der Gaswaschflasche aufgefangen wurde. Der gesammelte Elektrolyt wurde dann mit Argon gewaschen, der sich darin befindliche Sauerstoff ausgespült und am Sensor in der Halterung zur Quantifizierung geleitet. Der Sensor konnte mit dem SimPot angesteuert und ausgelesen werden. Die Kalibrierung des Nachweises erfolgte wie bei der Fluoreszenzlöschmethode mit an Pt-Elektrode entwickeltem Sauerstoff. Es war notwendig, Elektroden mit Flächen in Größenordnung um $0,1\text{ cm}^2$ sowie absolute Ströme bis 3 A zu verwenden. Die Sensoren zeichneten sich durch sehr gute Linearität im gesamten Messbereich von 0 bis 100% O_2 (überprüft mit Kalibriergasen Ar und O_2), bei Messungen mit anodisch generiertem Sauerstoff erfolgte eine Abflachung des Signals bei 60 C, was einer absoluten Menge von 2,5 mmol oder etwa 3,5 ml Volumen entspricht. Diese Grenze wurde durch die verwendete Argondurchflussgeschwindigkeit bedingt, welche die Diffusion von Sauerstoff in den Sensor zeitlich limitierte.

Das Messfenster reichte vollkommen aus, um an einem realen ECM-System Sauerstoff quantifizieren zu können. Die an Mangan gefundenen O_2 -Mengen sind zu einer früheren, unabhängigen Mn-Analyse komplementär (Abbildung 154). Somit wird die Zweckmäßigkeit von Gassensoren bei einer ECM-Analyse belegt. Die Vorteile der Methode liegen in der hohen Selektivität, vor Allem aber in der Flexibilität: die Sensoren können im Aufbau einfach gewechselt werden, was in Verbindung mit ihrer großen Vielfalt die Bestimmung von unter diesen Bedingungen bisher unzugänglichen Gasen wie z.B. Cl_2 oder CO prinzipiell ermöglicht.

6 Anhang 1

6.1 Mischoxide von Ta

Im Rahmen der Zusammenarbeit mit der Fa. H.C. Starck wurden Experimente durchgeführt, dessen Zweck Suche nach alternativen Dielektrika für Elektrolytkondensatoren (Elkos) war. Angesichts der steigenden Nb und Ta Preise sollte optimalerweise entweder ein günstigeres oder ein effektiveres Material gefunden werden.

Als Weg wurde ein Versuch vorgenommen, reine Oxidschichten von Ventilmetallen mit Fremdstoffen zu dotieren bzw. in Mischoxide umzuwandeln. Als Ausgangspunkt dienten die Metalle Ta und für einige Versuche auch Al und Nb:

- sie finden bereits Verwendung in Elektrolytkondensatoren und ihr elektrochemisches Verhalten ist gut bekannt/verstanden; eventuelle Änderungen/Modifikationen sollten leicht detektierbar sein
- ihre Oxide, insbesondere Nb₂O₅ und Ta₂O₅, verfügen über hohe Permittivitätszahlen
- Nb und Ta sowie deren Verbindungen sind Produkte von H.C. Starck und gut verfügbar

Angesichts des Ioneneinbaus aus dem Elektrolyten beim anodischen Oxidwachstum [35, 48, 344, 391-393] und des thermischen, stromlosen Wachstums wurden drei Behandlungsmethoden von Probeblechen zur Herstellung von Mischoxiden gewählt:

- 1) durchgehende/kontinuierliche potentiodynamische Anodisierung
- 2) gepulste potentiodynamische Anodisierung
- 3) thermische Oxidation

also zwei elektrochemische und eine stromlose.

Die Behandlung erfolgte in bzw. mit wässrigen (Versuchs-)Lösungen verschiedener Salze. Die Analyse der fertigpräparierten Proben erfolgte mit Impedanzspektroskopie, Cyclovoltammetrie und ggf. XPS.

Insgesamt, es sollte ein Screening mehrerer Testlösungen erfolgen, mit Ermittlung, ob sich auf dem gewählten Wege Mischoxide herstellen lassen und ob sie interessante dielektrische Eigenschaften aufweisen.

6.1.1 Experimentelles

6.1.1.1 Proben

Verwendet wurde das gleiche Ta-Blechmaterial wie bei den anderen Experimenten im Rahmen der Arbeit. Ein paar hier nicht berücksichtigte Versuche wurden mit Al und Nb-Blechen gemacht.

Die Bleche wurden in 6 x 22-25 mm („schmale“) für die Anodisier- und 10 x 20 mm („breite“) für die thermischen Versuche große Stücke zugeschnitten. Meistens unmittelbar vor der jeweiligen Behandlung, frühestens am Vortag wurden sie elektropoliert, ebenfalls wie früher bereits beschrieben. Dabei wurden mindestens 1 cm² einer Probenseite Vorbehandelt (Eintauchtiefen: ca. 3/4 Länge bei den schmalen und mind. 2/3 Länge bei den breiten Proben).

6.1.1.2 Präparationsmethoden

Die elektropolierten Bleche wurden in Lösungen gleicher Substanzen auf drei Arten präpariert bzw. behandelt: sie wurden durchgehend anodisch oxidiert, gepulst anodisch oxidiert oder thermisch oxidiert.

6.1.1.2.1 Elektrochemisch: durchgehende und gepulste Anodisierung

Für die elektrochemischen Behandlungen wurden die Glaszellen samt Elektroden, wie in „Modifizierung von Tantaloxid mit Barium- und Strontiumhydroxid“, S. 123 beschrieben, verwendet. Die elektropolierten schmalen Bleche wurden in die Testlösungen eingetaucht, sodass mindestens 1 cm^2 einer Probenseite benetzt war.

Bei der durchgehenden Anodisierung wurde an die Proben eine Dreiecksspannung angelegt: das Start- und Endpotential lag bei dem Ruhepotential der jeweiligen Probe oder bei 0 V , das Umkehrpotential war 5 V . Der Potentialvorschub betrug $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Bei der gepulsten Anodisierung wurde ein gestuftes Potential-Zeit-Verlauf programmiert, mit sich schrittweise erhöhenden Pulspotentialen und dazwischen liegenden kathodischen Pausen (Abbildung 155). Das Startpotential lag beim Ruhepotential der jeweiligen Probe bzw. 0 V .

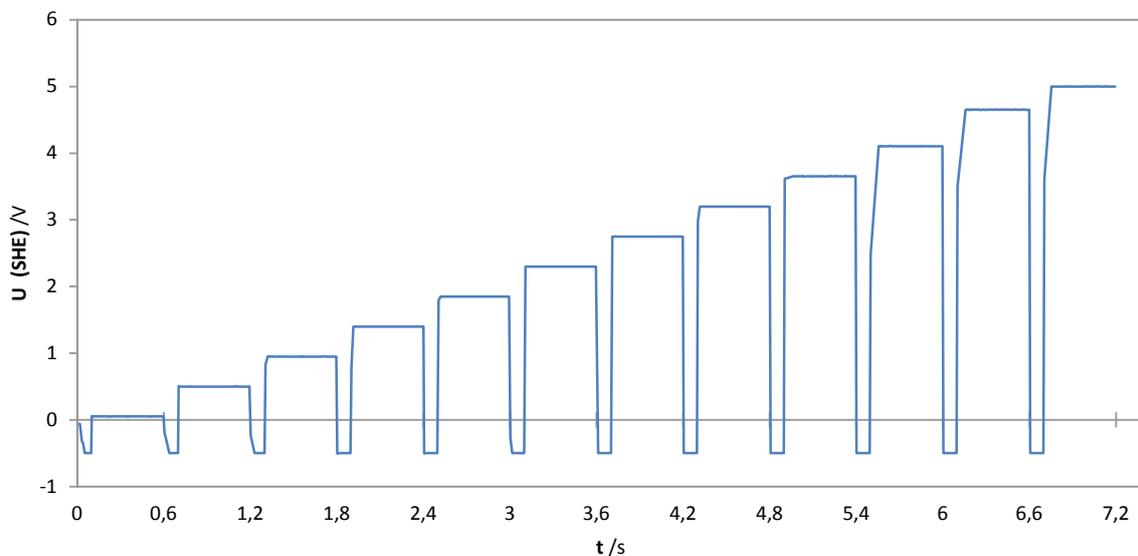


Abbildung 155: Potential-Zeit-Verlauf bei der gepulsten potentiodynamischen Anodisierung der Proben. Programmiert wurden anodische Pulse der Dauer von 500 ms , getrennt von 100 ms -langen kathodischen Pausen. Das Potential der anodischen Stufen wächst linear auf einen Endwert von 5 V , die kathodischen Pausen haben immer $-0,5 \text{ V}$.

Das Pulsprogramm beruht auf der Idee, die (Kat-)Ionen aus den Versuchslösungen während der kathodischen Pausen an der Werkselektrode anzureichern oder adsorbieren zu lassen um die Chancen des Einbaus in dem nachfolgendem anodischen Puls zu erhöhen.

Die bei den Anodisierungen geflossenen Ströme wurden aufgenommen und wurden bei der Auswertung berücksichtigt. Die Normierung der Ströme erfolgte im Bezug auf visuell gemessene benetzte Oberflächen bzw. Eintauchtiefen (erschwert durch Bildung von Menisken), die Stromdichten der Formierung sind also möglicherweise nicht exakt.

6.1.1.2.2 Stromlos: thermische Oxidation

Bei den thermischen Versuchen wurden die breiten Bleche verwendet. Die ursprünglich $10 \times 20 \text{ mm}$ großen Bleche wurden nach dem Elektropolieren halbiert, sodass nur die blanken (elektropolierten) Hälften der Größe $10 \times 10 \text{ mm}$ verwendet wurden. Das war durch die weitere Präparation bedingt: die Proben wurden plan auf einem Glasobjektträger in einem Trockenschrank platziert, wo definierte Mengen Versuchslösungen mit einer Pipette auf sie aufgetropft wurden. Die Flüssigkeit wurde 1 h lang bei 110°C abgedampft. Als nächstes wurden die getrockneten Proben für über 5 h (mit Heiz- und Abkühlrampen) bei 300°C in einem Rohofen getempert. Es wurde angestrebt, dass die auf der

Probenfläche eingetrockneten Substanzen in das thermisch wachsende Oxid interkorporiert werden. Das Heizprogramm des Rohrofens zeigt die Abbildung 156.

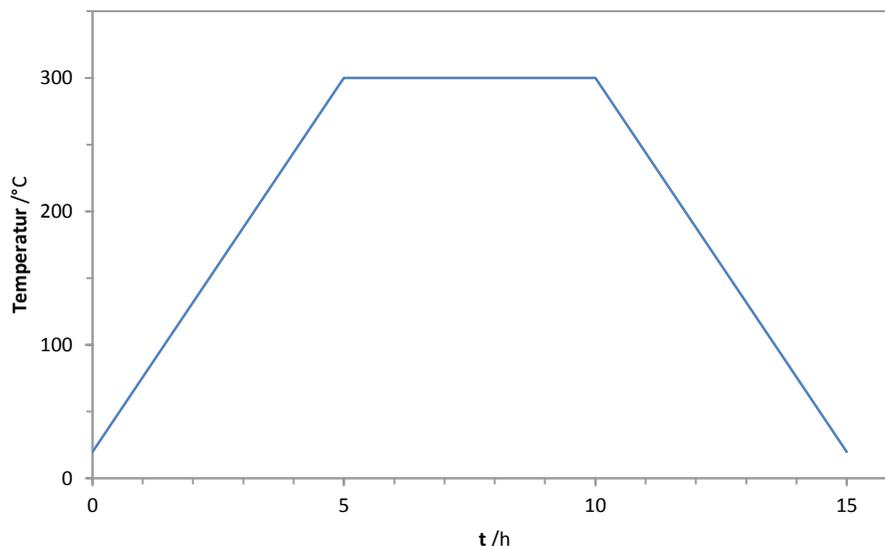


Abbildung 156: Temperaturverlauf bei der thermischen Oxidation der Proben im Rohrofen.

6.1.1.3 Versuchslösungen

Zwecks Vergleichbarkeit sollten die Konzentrationen der Versuchslösungen möglichst standardisiert- angeglichen sein und gleichzeitig entsprechend hoch um den Ioneneinbau zu begünstigen. Da sie bei den anodischen Oxidationen hoch sein sollten, lagen sie bei 1 M. Es gab Ausnahmen u.a. im Fall von schwerlöslichen Substanzen, deren Lösungen dementsprechend gesättigt angesetzt wurden. Eine Liste der geprüften Stoffe und die Konzentrationen ihrer Lösungen befindet sich in der Tabelle 22 auf Seite 176, am Ende dieses Anhangs.

Bei der thermischen Oxidation waren die Konzentrationen reduziert. Eine atomare Monolage besteht aus circa 10^{15} Atomen pro 1 cm^2 Fläche. Unter dieser Annahme wurden die Konzentrationen der Probelösungen so angepasst, dass sie im ersten Behandlungsschritt nach dem Abdampfen von Wasser circa 100 Monolagen ergeben. Als ein optimales Flüssigkeitsvolumen zum Aufbringen auf die 1 cm^2 großen Proben haben sich 0,25 ml erwiesen. Die notwendige Lösungskonzentration errechnet sich somit folgend:

$$n = \frac{a \cdot m}{N_A} = \frac{10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot 100}{6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \cong 1,66 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2} \quad (130)$$

$$c = \frac{1,66 \cdot 10^{-7} \text{ mol}}{0,25 \text{ ml}} = 0,66 \text{ mM} \quad (131)$$

mit:

a - Anzahl der Atome in 1 cm^2 Monolage

m - Anzahl der Monolagen

und beträgt $0,66 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$.



Abbildung 157: Quadratische Proben mit aufgetropften 0,25 ml Versuchslösungen, gehalten durch die Oberflächenspannung vor dem Trocknen im Trockenschrank.

Zur Vorbereitung von Nullproben wurden Natriumacetatpuffer pH 6 (elektrochemische Behandlung) und destilliertes Wasser (thermische Behandlung) verwendet.

6.1.1.4 Analyse fertiger Proben

Nach der Präparation wurden die Proben zum Trocknen bzw. Abkühlen in einen Exsikkator gelegt.

Die fertig präparierten Schichten sollten auf Anwesenheit fremder Elemente und Änderung ihrer elektrochemischen/dielektrischen Eigenschaften untersucht werden. Für eine umfassende Charakterisierung der Proben wurden drei Analysemethoden ausgewählt: cyclische Voltammetrie, Impedanzspektroskopie und ggf. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Gesucht werden sollten Abweichungen des elektrochemischen Verhalten der Proben vom Verhalten reiner Oxide [394]. Weiterhin sollten nach Möglichkeit die Kapazitäten der hergestellten Schichten bestimmt werden. XPS sollte endgültige Antwort liefern, ob Fremdatome in die Schichten inkorporiert wurden.

6.1.1.4.1 Elektrochemische Analyse: Cyclovoltammetrie und Impedanzspektroskopie

Im Gegensatz zur Formierung, wo die Bleche im Ganzen behandelt wurden, erfolgte die elektrochemische Analyse mit der Mikrokapillarzelle, wodurch mehrfaches Messen auf einer Probe möglich war. Die Untersuchungen erfolgten im Natriumacetatpuffer pH.

Nach dem Aufsetzen der Kapillare auf die Probe wurde die zu vermessende Stelle mit dem Elektrolyten gespült, um lösliche Reste zu entfernen. Dann wurde ein Cyclovoltammogramm bis zum Umkehrpotential von 10 V mit $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgenommen, um das weitere Wachstum der präparierten Deckschicht zu untersuchen. Aus Strom-Spannungskurven reiner Ventilmetalle lassen sich aus dem Halbstufenpotential die ursprünglich vorhandene Oxidschichtdicke, aus dem Plateaustrom die exakte Probenfläche und aus dem höchsten Potential bzw. aus der umgesetzten Ladungsmenge die finale Schichtdicke bestimmen. Jede Abweichung vom typischen Verlauf der Strom-Spannungskurve, also ein verändertes elektrochemisches Verhalten, kann auf Bildung von Mischoxiden deuten. Als Unregelmäßigkeiten sind außer einer anderen Kurvenform auch Abweichungen des Wert des Plateaustromes von den für Tantal charakteristischen $300 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ denkbar.

Impedanzmessungen erfolgten an einer frischen Stelle, wobei sie mit einer Dreiecksspannung von 0 über 5 auf Endpotential bei 2,5 V nachpolarisiert wurde. Bei dem Potential von 2,5 V (BIAS) mit 20 mV Wechsellspannungsamplitude im Frequenzbereich von 0,1 bis 10 MHz wurden Impedanzspektren aufgenommen.

6.1.1.4.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS/ESCA)

Ausgewählte Bleche wurden mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Vor der ESCA-Analyse wurden von den Proben ca. 1,5 nm Oxid mit Argon-Ionen abgesputtert, um adsorbierte Verunreinigungen, z.B. durch Luftkontakt, zu entfernen.

6.1.1.5 Versuchsmatrix

Auf Testblechen sollten auf drei Weisen mithilfe einer Substanz Oxidschichten gebildet werden und die formierten Proben sollten dann mit drei Analysemethoden untersucht werden. Die Cyclovoltammetrie und Impedanzmessungen sind mit einer Mikrokapillarzelle auf einem Blech mehrfach durchführbar. Die XPS-Analyse benötigt dagegen ein separates Blech- wegen der hohen Temperaturbelastung (geschätzt bis. 80°C) kann die Methode nicht als zerstörungsfrei gesehen werden. Die elektrochemischen Untersuchungen mit der Mikrokapillarzelle verändern ebenfalls die Probenoberfläche, sodass sie im Anschluss nicht für XPS verwendet werden kann; der Röntgenstrahldurchmesser beträgt ca. 5 mm, der des Elektronenanalyseausschnitts ca. 2 mm. Demnach wurden immer zwei Bleche gleicher Sorte vorbereitet, was auch beim Ausschließen von Prozessfehlern hilfreich war.

Aus obigen Überlegungen ergab sich folgende Versuchsmatrix:

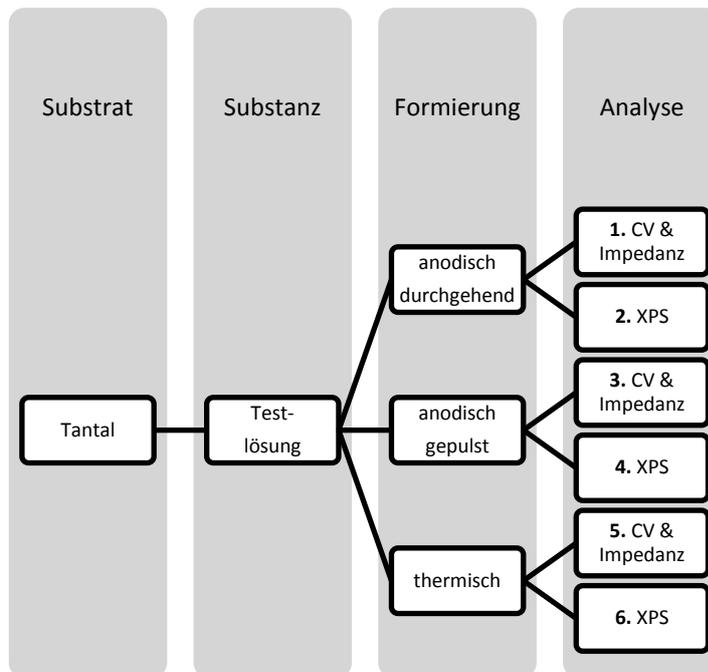


Abbildung 158: Schematische Darstellung der Versuchsmatrix.

für ein Substrat (Metall) sollte eine Substanz (Versuchslösung) mit drei Präparationsmethoden getestet und zweifach analysiert werden. Für jede Substanz mussten dementsprechend sechs Proben vorbereitet werden.

Um Proben eindeutig identifizieren zu können, wurden sie nach einem System nummeriert. Jede Probe bekam eine Nummer der Form:

$$\text{Ta x y}$$

wobei Ta für das Substrat steht, x für die Testlösung und y für die vorgesehene Analysemethode (1-6) nach der Versuchsmatrix aus der Abbildung 158.

Am Ende, zu jeder Substanz gehörten jeweils sieben Graphen:

- 1) ein Cyclovoltammogramm mit Formierungs(blau)- und Nachanodisierkurven (rot)
- 2) ein Impedanzspektrum der durchgehender Anodisierung
- 3) einen Strom-Zeit-Diagramm der gepulsten Anodisierung
- 4) ein Cyclovoltammogramm ihrer Nachanodisierung
- 5) ein Impedanzspektrum nach der gepulsten Anodisierung
- 6) ein Cyclovoltammogramm der Nachanodisierung nach der thermischen Formierung
- 7) ein Impedanzspektrum nach der thermischen Formierung.

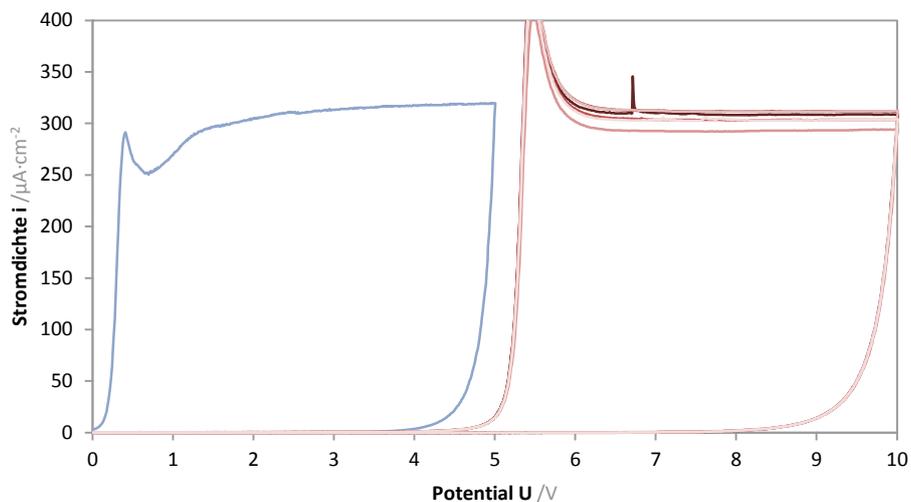
6.1.1.6 Liste der getesteten Lösungen

Die Tabelle mit den getesteten Lösungen samt ihren Parametern befindet sich am Ende des Anhangs auf der Seite 176.

6.1.2 Beispielergebnisse

Eine Schwierigkeit bei der elektrochemischen Analyse stellten oft Randschlussprobleme dar, was sich nachteilig u.a. auf die Flächennormierung auswirkte. Diese Randschlussprobleme wurden von krustenartigen Salzsichten auf den Probenoberflächen verursacht, trotz Spülens mit Elektrolyt.

Praktisch alle Cyclovoltammogramme der durchgehend anodischen Oxidformierung sowie der Nachanodisierung der durchgehend sowie gepulst formierten Proben hatten die gut bekannte rechteckige Form, mit Halbstepenpotential bei ca. 5 V und dem Plateaustrom um $300 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Beispiel Ammoniumheptamolybdat in der Abbildung 159). Nur die mit $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ behandelte Probe zeigte erhöhte Korrosion, bzw. mangelnde Passivierung.



*Abbildung 159: Blau: potentiodynamische Anodisierung von Ta-Blech in gesättigter $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ -Lösung, $\text{pH}=5,40$,
 $U_{\text{Start}} = -0,1 \text{ V}$, $U_{\text{Umkehr}} = 5 \text{ V}$, $U_{\text{End}} = -0,1 \text{ V}$
 Rot: weiteres Wachstum des Oxids auf demselben formierten Blech; aufgenommen mit der Mikrokapillarzelle
 im Natriumacetatpuffer, $\text{pH}=5,9$; $U_{\text{Start}} = 0 \text{ V}$, $U_{\text{Umkehr}} = 10 \text{ V}$, $U_{\text{End}} = 0 \text{ V}$*

Die Transienten der gepulsten Formierung zeigten hauptsächlich anodische Ströme:

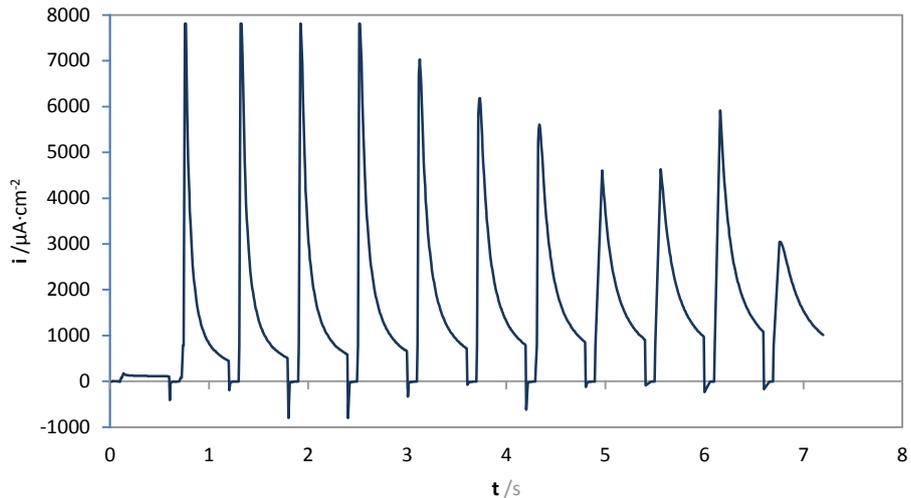


Abbildung 160: Gepulste potentiodynamische Formierung von Ta-Blechen in 1 mol/l Na_2WO_4 -Lösung, $\text{pH}=9,64$ (links). 12 anodische, schrittweise linear steigende Potentialpulse mit $U_{\text{Start}} = 0 \text{ V}$, $U_{\text{End}} = 5 \text{ V}$, von jeweils 500 ms dauer, getrennt von 100 ms kathodischen Pausen bei $-0,5 \text{ V}$. Rot: Potential-Zeit-Verlauf, blau: resultierende Stromdichte.

Die meisten Unterschiede in den Cyclovoltammogrammen zeigten die getemperten Proben, sie waren auch untereinander sehr divers. Dies ist auf Kombination zweier Effekte zurückzuführen: auf eine stark streuende Temperaturverteilung bei den Tempern-Experimenten, sowie auf unterschiedlich starke bzw. mangelnde Passivierung der Proben- die Kurven zeigten steile Stromanstiege und Stromfluss auch in den Rückläufen (Beispiel Natriummolybdat, Abbildung 161).

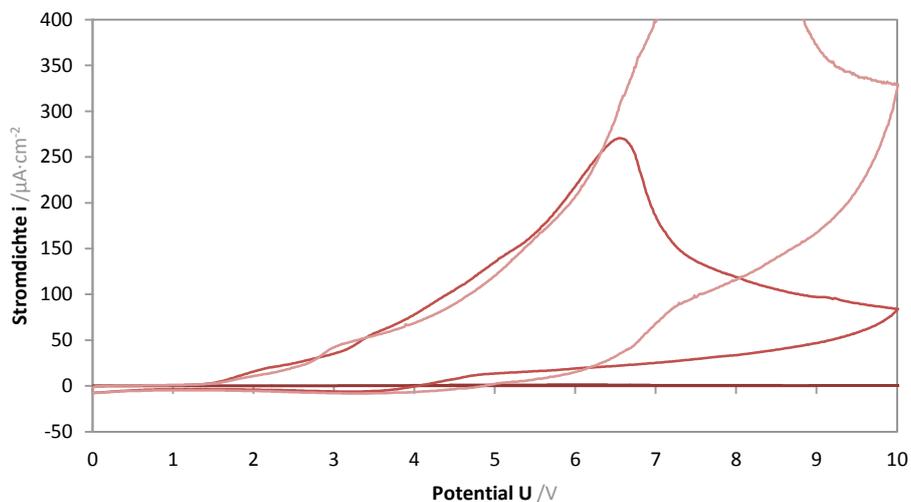


Abbildung 161: Weiteres Oxidwachstum auf einem mit einer 0,66 molaren Na_2MoO_4 -Lösung bei 500°C thermisch oxidierten Ta-Blech. Aufgenommen orts aufgelöst mit der Mikrokapillarzelle im Natriumacetatpuffer mit $\text{pH}=5,9$. $U_{\text{Start}} = -0,1 \text{ V}$, $U_{\text{Umkehr}} = 10 \text{ V}$, $U_{\text{End}} = -0,1 \text{ V}$

Entsprechend den schlechten Cyclovoltammogrammen (Abbildung 161) waren manche Impedanzspektren unregelmäßig und schwierig auszuwerten (Abbildung 162).

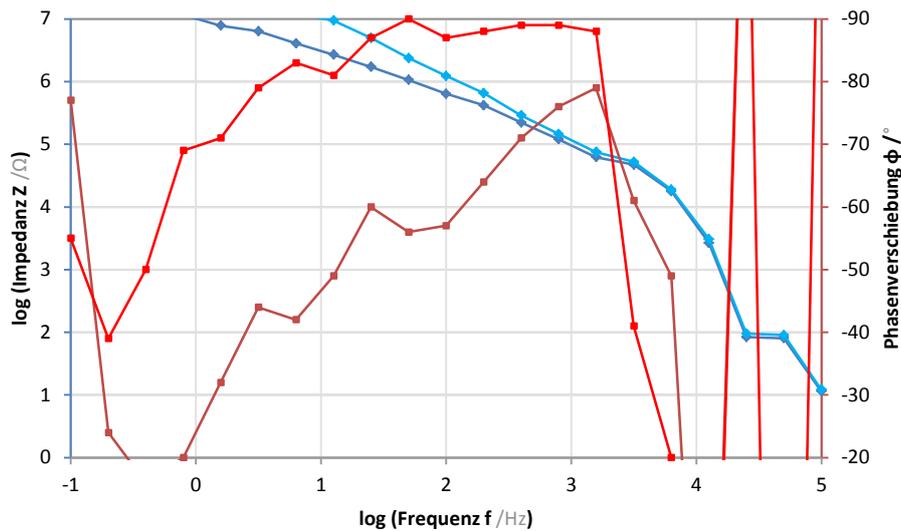


Abbildung 162: Impedanzspektrum eines in 0,66 milimolaren Na_2MoO_4 -Lösung ca. 400°C thermisch oxidierten Blechs Aufgenommen orts aufgelöst mit der Mikrokapillarzelle im Natriumacetatpuffer $\text{pH}=5,9$. Bias 2,5 V, Amplitude 20 mV. Blau: Impedanz, rot: Phasenverschiebung. Das Cyclovoltammogramm der Nachanodisierung der selben Probe zeigt die Abbildung 161.

Die ausgewerteten Kapazitätsdichten lagen alle praktisch im selben Bereich, innerhalb der Messgenauigkeit. Das betrifft auch K_2CrO_4 gepulst, obwohl sein Impedanzspektrum scheinbar zwei Zeitkonstanten zeigte.

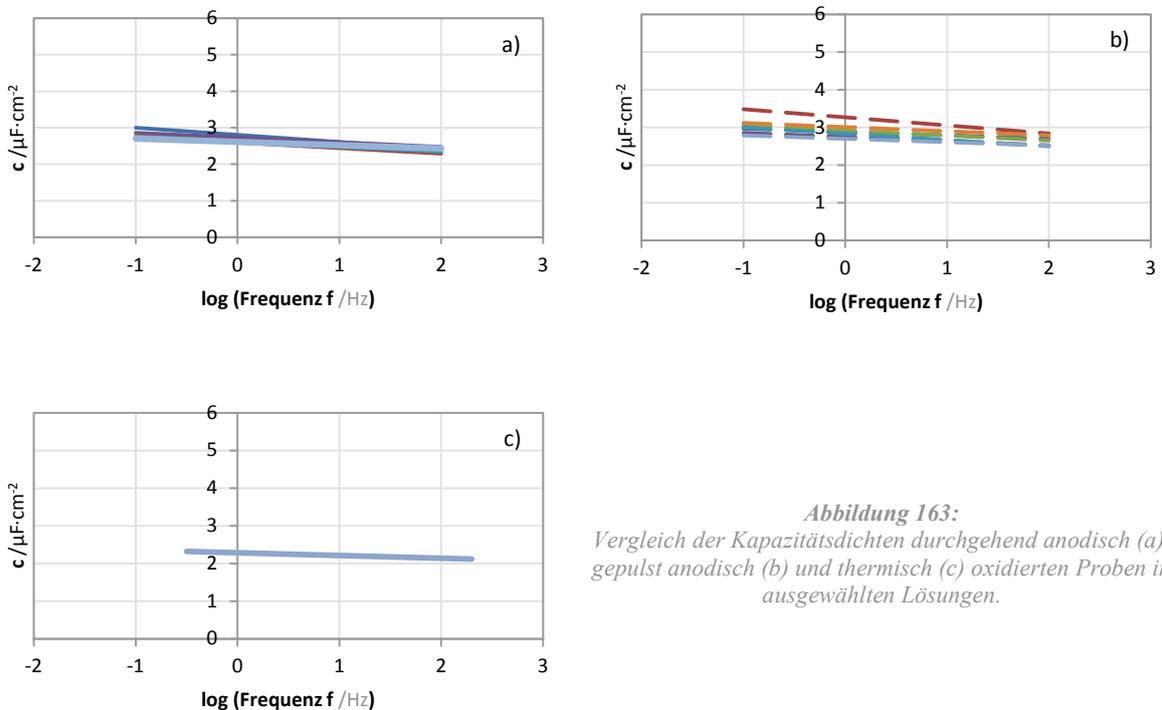


Abbildung 163: Vergleich der Kapazitätsdichten durchgehend anodisch (a), gepulst anodisch (b) und thermisch (c) oxidierten Proben in ausgewählten Lösungen.

6.1.3 Zusammenfassung

Eine aufwändige Versuchsmatrix wurde realisiert, wobei mit den beschriebenen Methoden keine herausstehenden Substanzen gefunden wurden. Groß der getesteten Systeme wies keine Änderungen

gegenüber dem typischen elektrochemischen Verhalten auf, zeigend dass kein Ioneneinbau bzw. Umwandlung zum Mischoxid erfolgte.

Eine leichte Erhöhung der Dielektrizitätszahl bewirkt die Anodisierung von Tantal in heißen Ba- und Sr-Laugen (Modifizierung von Tantaloxid mit Barium- und Strontiumhydroxid, S. 123).

Bei der weiteren Suche nach effektiveren Dielektrika könnte der Ansatz zur Herstellung blumenkohlartigen Ta-Oxides ausprobiert werden [395]. Ein weiterer Vorschlag wäre das Eloxalverfahren- Verwendung von Al als Substrat und Überziehen mit einer porösen Oxidschicht. Die Poren könnten dann mit Testsubstanzen gefüllt werden. Die so präparierten Schichten könnten- wahlweise un- oder versiegelt- getempert werden, was zur Bildung eines Mischoxides führen könnte. Denkbar wäre auch ein Versuch die porösen Al_2O_3 -Schichten mit einer TaF_5 -Lösung, anderen Fluoridhaltigen oder mit Nb/Ta-Mutterlauge zu versiegeln.

Tabelle 22: Liste der getesteten Substanzen mit Parametern der angesetzten Lösungen. Die molaren Massen M und die Metallgehalte beziehen sich auf wasserfreie Formen der Verbindungen. Bei gesättigten Lösungen sind in der Spalte „verwendete Konzentration“ die Einwaagen angegeben.

#	Verbindung	Summenformel	M /g·mol ⁻¹	Metallgehalt Massen-%	Löslichkeit in Wasser	verwendete Konzentration	pH-Wert der Lösung
1	Kaliumchromat	K ₂ CrO ₄	194,19	27	637 g/l; 20°C	1 mol/l	9,49
2	Kaliumdichromat	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,19	35	ca. 115 g/l	0,5 mol/l	3,74
3	Natriumdichromat	Na ₂ Cr ₂ O ₇	261,97	40	2355 g/l	1 mol/l	3,37
4	Natriummetavanadat	NaVO ₃	121,93	42	15-20 g/100 g H ₂ O; 25°C	1 mol/l	7,35
5	Ammoniummetavanadat	NH ₄ VO ₃	116,98	44	5,1 g/l; 20°C	gesättigt	6,78
6	Natriumacetatpuffer	CH ₃ COOH / CH ₃ COONa	-	-	-	-	5,90
7	Kaliumhexahydroxoantimonat	K[Sb(OH) ₆]	262,89	46	20 g/l (20 °C)	Gesättigt 20 g/l	8,27
8	Zirconoxychlorid	ZrOCl ₂	178,13	51	löslich	1 mol/l	0,40
9	Aluminiumnitrat	Al(NO ₃) ₃	212,99	13	419 g/l (Nonahydrat)	1 mol/l	1,82
10	Bismutnitrat	Bi(NO ₃) ₃	286,98	73	schlecht löslich in Wasser	gesättigt (0,5 mol/l in 0,5 mol/l HNO ₃)	0,39
11	Cobaltnitrat(II)	Co(NO ₃) ₂	291,02	32	1330 g/l	1 mol/l	4,75
13	Natriumwolframat	Na ₂ WO ₄	293,82	63	730 g/l bei 20°C	1 mol/l	9,67
14	Ammoniumparawolframat	(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₂	3058,56	72	< 2 g/100g H ₂ O	gesättigt 3,14 g / 100 ml	6,03
15	Molybdänsäure	H ₂ MoO ₄	161,95	59	1,51 g/l		5,80
16	Natriummolybdat	Na ₂ MoO ₄	205,92	47	650 g/l bei 20°C	1 mol/l	9,28
17	Ammoniumdimolybdat [396]	(NH ₄) ₂ Mo ₂ O ₇	339,95	56	k/A	1 mol/l	6,31
18	Ammoniumheptamolybdat	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	1235,86	58	430 g/l (Tetrahydrat)	gesättigt 31,5 g / 50 ml ≙ 0,5 mol	5,40
19	Natriumacetatpuffer	CH ₃ COOH / CH ₃ COONa	-	-	-	-	5,90

7 Anhang 2

7.1 Bestimmung des Endpotentials der Formierung

Die bei der Anodisierung umgesetzten Ladungsdichten q ergeben sich aus den gemessenen Stromdichten i und Messfrequenz f :

$$q = i \cdot t = \frac{i}{f}$$

Sie werden numerisch im Zeit-/Potentialintervall des Hochfeld-Oxidwachstums integriert. Die Gesamtladungsdichte q_{gesamt} wird durch die Plateaustromdichte i_{plateau} bei $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 25°C ($300 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) dividiert, was die Anodisierzeit $\Delta t_{\text{Anod.}}$ bei diesem Vorschub ergibt:

$$\Delta t_{\text{Anod.}} = \frac{q_{\text{gesamt}}}{i_{\text{plateau}}}$$

Die Anodisierzeit kann mit dem Vorschub in ein Potentialintervall umgerechnet werden:

$$\Delta V = \text{Vorschub} \cdot \Delta t_{\text{Anod.}}$$

Unter Berücksichtigung des Anfangs-Halbstufenpotentials der Anodisierung ergibt sich das Endpotential des Prozesses.

7.2 pH- und Temperaturabhängigkeit des Oxidbildungspotentials

Tantaloxid(V) wird nach Reaktionsgleichung (122) gebildet, die resultierende Nernst'sche Gleichung lautet:

$$E = E^0 + \frac{RT}{10 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{[Ta_2O_5] \cdot [H^+]^{10}}{[Ta]^2 \cdot [H_2O]} \right) \quad (132)$$

und kürzt sich zu:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln([H^+]) \quad (133)$$

Mit E^0 von $-0,8 \text{ V}$ ergibt sich:

$$E = -0,8 \text{ V} - 0,058 \cdot \text{pH} \quad \text{bei } 20^\circ\text{C} \quad (134)$$

$$E = -0,8 \text{ V} - 0,072 \cdot \text{pH} \quad \text{bei } 92^\circ\text{C} \quad (135)$$

Da das Oxidbildungspotential den Bezugspunkt bei der Bestimmung der Oxidschichtdicke darstellt, sowohl bei der coulometrischen, als auch bei der Potential-Methode, muss diese Abhängigkeit berücksichtigt werden.

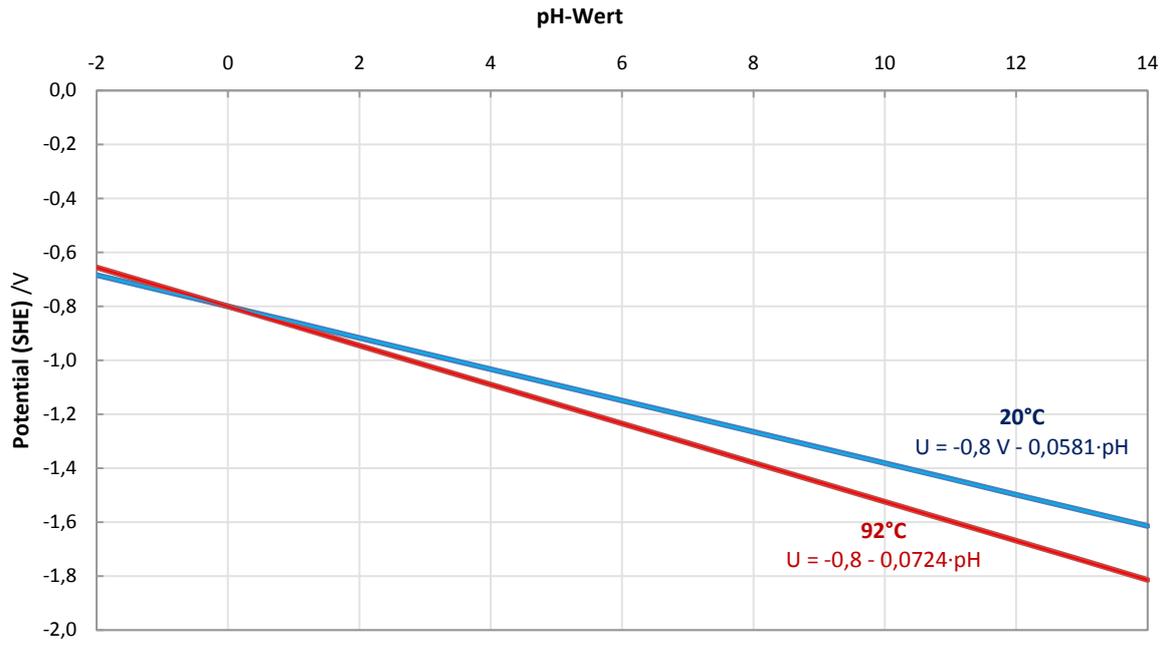


Abbildung 164: pH-Abhängigkeit des Ta_2O_5 -Bildungspotentials bei 20 (blau) und 92°C (rot).

9 Literatur

1. Graetz, L., *Ein electrochemisches Verfahren, um Wechselströme in Gleichströme zu verwandeln*. Annalen der Physik, 1897. **298**(10): p. 323-327.
2. Bockris, J.O.M., Khan, S. U. M., *Surface electrochemistry. A molecular level approach*; Plenum Press. 1993, New York: Plenum.
3. Rosenkranz, C., *Elektrochemische Prozesse an Eisenoberflächen bei extremen anodischen Stromdichten*, in *Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät*. 2005, Heinrich-Heine-Universität: Düsseldorf.
4. Manko, M., *Über die Beteiligung von Oxidschichten bei der anodischen Auflösung von Chrom und Mangan*, in *Institut für Physikalische Chemie II*. 2013, Heinrich-Heine-Universität: Düsseldorf.
5. Münninghoff, T.R., *Mechanismen der anodischen Auflösung von Metallen und Legierungen bei extrem hohen Stromdichten*, in *Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät*. 2012, Heinrich-Heine-Universität: Düsseldorf.
6. Lohrengel, M.M., A. Moehring, and M. Pilaski, *Electrochemical surface analysis with the scanning droplet cell*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 2000. **367**(4): p. 334-339.
7. M. M. Lohrengel, A.M., *Electrochemical Microcells and Surface Analysis*, in *New Trends in Electrochemical Technologies Series: Vol. 2. Electrochemical Microsystem Technologies*, J.W. Schultze, T. Osaka, and M. Datta, Editors. 2002, CRC Press: London. p. 104-121.
8. Moehring, A., *Entwicklung einer elektrochemischen Mikrodurchflusszelle zur Untersuchung des Elektrochemischen Senkens (ECM, Electrochemical Machining)*, in *Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät*. 2004, Heinrich-Heine-Universität: Düsseldorf.
9. Lohrengel, M.M., A. Moehring, and M. Pilaski, *Capillary-based droplet cells: limits and new aspects*. Electrochimica Acta, 2001. **47**(1): p. 137-141.
10. Pilaski, M. and M.M. Lohrengel, *Electrochemical microstructuring of ultra-thin passive films on aluminium*. Electrochimica Acta, 2003. **48**(9): p. 1309-1313.
11. Lohrengel, M.M., *Electrochemical capillary cells*. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2004. **39**(1): p. 53-58.
12. Lohrengel, M.M., et al., *Microimpedance—Localized material analysis*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(8–9): p. 1431-1436.
13. Schreiber, A., et al., *Grain dependent electrochemical investigations on pure iron in acetate buffer pH 6.0*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(13): p. 2625-2630.
14. Schreiber, A., C. Rosenkranz, and M.M. Lohrengel, *Grain-dependent anodic dissolution of iron*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(27): p. 7738-7745.
15. Lohrengel, M. and S. Heiroth, *Intermetallic phases in aluminium alloys—investigations by electrochemical micro techniques*. ATB Metallurgie, 2006. **45**: p. 220-224.
16. Lohrengel, M.M., et al., *Microscopic investigations of electrochemical machining of Fe in NaNO₃*. Electrochimica Acta, 2003. **48**(20–22): p. 3203-3211.
17. Lohrengel, M.M., et al., *A new microcell or microreactor for material surface investigations at large current densities*. Electrochimica Acta, 2004. **49**(17–18): p. 2863-2870.
18. Lohrengel, M.M. and C. Rosenkranz, *Microelectrochemical surface and product investigations during electrochemical machining (ECM) in NaNO₃*. Corrosion Science, 2005. **47**(3): p. 785-794.
19. Lohrengel, M.M., *Pulsed Electrochemical Machining of Iron in NaNO₃: Fundamentals and new Aspects*. Materials and Manufacturing Processes, 2005. **20**(1): p. 1-8.
20. Rosenkranz, C., M.M. Lohrengel, and J.W. Schultze, *The surface structure during pulsed ECM of iron in NaNO₃*. Electrochimica Acta, 2005. **50**(10): p. 2009-2016.

21. Walther, B., et al., *Electrochemical dissolution of hard metal alloys*. *Electrochimica Acta*, 2007. **52**(27): p. 7732-7737.
22. Walther, B., *Produktanalyse beim Electrochemical Machining (ECM) von Ti-basierten Hartmetallen*, in *Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät*. 2008, Heinrich-Heine-Universität: Düsseldorf.
23. Hammer C., W., B., Karabulut H., Lohrengel M. M., *Oscillating oxygen evolution at Ta anodes*. *J. Solid State Electrochem*, 2011. **15**.
24. Rataj, K.P., et al., *Quantified oxygen evolution at microelectrodes*. *Electrochimica Acta*, 2013. **90**: p. 12-16.
25. Sambe, H. and D.E. Ramaker, *X-ray photoelectron spectroscopy study on the electrical double layer at an Al₂O₃-Al interface*. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1992. **10**(5): p. 2991-2995.
26. Arora, M.R. and R. Kelly, *On the anodic sectioning of Nb, Ta and W (studies on anodic sectioning—III)*. *Electrochimica Acta*, 1974. **19**(7): p. 413-419.
27. Güntherschulze, A., Betz, H., *Die Bewegung der Ionengitter von Isolatoren bei extremen elektrischen Feldstärken*. *Zeitschrift für Physik*, 1934. **92**(5-6): p. 7.
28. Verwey, E.J.W., *Electrolytic conduction of a solid insulator at high fields. The formation of the anodic oxide film on aluminium*. *Physica*, 1935. **2**(1-12): p. 4.
29. Cabrera, C.N., Mott N. F., *Theory of the oxidation of metals*. *Reports on Progress in Physics*, 1949. **12**(1): p. 21.
30. Young, L., *The Theory of Formation of high Resistance anodic Oxide Films*. *Canadian Journal of Chemistry*, 1959. **37**(1): p. 9.
31. Hoar, T.P., Mott, N. F., *A mechanism for the formation of porous anodic oxide films on aluminium*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1959. **9**(2): p. 2.
32. Young, L., *Anodic Oxide Films*. null. Vol. null. 1960. null.
33. Vetter, K.J., *Elektrochemische Kinetik*. 1961: Springer Verlag.
34. Diggle, J.W., Downie, Thomas C., Goulding, C. W., *Anodic oxide films on aluminum*. *Chem. Rev*, 1969. **69**(3): p. 40.
35. C. J. Dell'Oca, D.L.P., L. Young, M. H. in Francombe, R. W. Hoffman, ed. *Physics of Thin Films*. Vol. 6. 1971, Academic Press: New York.
36. Diggle, J.W. and A.K. Vijh, *Oxides and Oxide Films*. 1972: M. Dekker.
37. Bockris, J.O.M., B.E. Conway, and E.B. Yeager, *The Comprehensive Treatise of Electrochemistry: Electrochemical processing*. 1981: Plenum Press.
38. Böttger, H. and V. Bryksin, *Hopping conduction in solids*. 1985, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft.
39. Lohrengel, M.M., *Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime*. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 1993. **11**(6): p. 243-294.
40. Lohrengel, M.M., *Untersuchungen der elektrochemischen Deckschichtkinetik mit Transientenmethoden*. 2004, Aachen: Shaker Verlag.
41. Vermilyea, D.A., *The kinetics of formation and structure of anodic oxide films on tantalum*. *Acta Metallurgica*, 1953. **1**(3): p. 282-294.
42. Pryor, M.J., *Electrode reactions on oxide covered aluminum*. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1958. **62**(6-7): p. 782-794.
43. Schultze, J.W., Vetter, K. J., *The influence of the tunnel probability on the anodic oxygen evolution and other redox reactions at oxide covered platinum electrodes*. *Electrochimica Acta*, 1973. **18**(11): p. 7.
44. Fowler, R.H. and L. Nordheim, *Electron emission in intense electric fields*. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 1928. **119**(781): p. 173-181.

45. Hammer, C., *Elektrochemische Kinetik der Passiv- und Korrosionsschutzschichten technischer Metalloberflächen*, in *Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät*. 2011, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf: Düsseldorf.
46. Vijh, A.K., *Relationship between band gaps of oxides and the standard electrode potentials of oxide electrodes*. *Electrochimica Acta*, 1972. **17**(1): p. 91-97.
47. Llewelyn Leach, J.S. and B.R. Pearson, *The conditions for incorporation of electrolyte ions into anodic oxides*. *Electrochimica Acta*, 1984. **29**(9): p. 1263-1270.
48. Shimizu, K., et al., *Anodic oxide films on tantalum: Incorporation and mobilities of electrolyte-derived species*. *Philosophical Magazine Part B*, 1996. **73**(3): p. 461-485.
49. Wood, G.C., et al., *A Model for the Incorporation of Electrolyte Species into Anodic Alumina*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1996. **143**(1): p. 74-83.
50. Stoneham, A.M. and M.J.L. Sangster, *Multiple charge-states of transition metal impurities*. *Philosophical Magazine B*, 1981. **43**(4): p. 609-619.
51. Stoneham, A.M. and M.M.D. Ramos, *Equilibria and Electronic Processes*. *Journal of Solid State Chemistry*, 1993. **106**(1): p. 2-12.
52. Rataj, K.P., *Elektrochemische Charakterisierung technisch relevanter anodischer Oxidschichten bei niedrigen und höchsten Stromdichten, in Vorbereitung*, in *Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät*. 2013, Heinrich-Heine-Universität: Düsseldorf.
53. Bard, A.J., et al., *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Vol. 2. 1980: wiley New York.
54. Dr. Nelles, J. *Impedanzspektroskopie*. Skript; Available from: <http://skriptum.net/forschung/impedanzspektroskopie.pdf>.
55. Funke, K., ed. *Impedanzspektroskopie*. 2002 ed. *Apparative Methoden in der Physikalischen Chemie*. 2002, Institut für Physikalische Chemie: Münster.
56. Pilaski, M., et al., *Impedance spectroscopy in micro systems*. *Electrochimica Acta*, 2002. **47**(13-14): p. 2127-2134.
57. Thomas, M.J.K. and D.J. Ando, *Ultraviolet and visible spectroscopy*. 1996: Published on behalf of ACOL (University of Greenwich) by J. Wiley.
58. Kortüm, G., *Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie: Eine Anleitung zur Ausführung von Absorptions-, Emissions-, Fluoreszenz-, Streuungs-, Trübungs- und Reflexionsmessungen*. 4 ed. 1962, Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer.
59. Gauglitz, G., *UV-, Vis-, Fluoreszenz-Spektroskopie*. 1994, Weinheim: VCH Verlag.
60. Perkampus, H.H., *UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen*. 1986: Springer-Verlag.
61. Knopp, J.A. and I.S. Longmuir, *Intracellular measurement of oxygen by quenching of fluorescence of pyrenebutyric acid*. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 1972. **279**(2): p. 393-397.
62. Vaughn, W.M. and G. Weber, *Oxygen quenching of pyrenebutyric acid fluorescence in water. Dynamic probe of the microenvironment*. *Biochemistry*, 1970. **9**(3): p. 464-473.
63. Lübbers, D.W., Opitz N., *Die pCO₂-pO₂-Optode: Eine neue pCO₂- bzw. pO₂-Messsonde zur Messung des pCO₂ oder pO₂ von Gasen und Flüssigkeiten*. *Zeitschrift für Naturforschung*, 1975. **30**.
64. Van der Donckt, E., Camerman, B., Herne, R., Vandeloise, R., *Fibre-optic oxygen sensor based on luminescence quenching of a Pt(II) complex embedded in polymer matrices*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1996. **32**(2): p. 121-127.
65. Li, X.-M. and K.-Y. Wong, *Luminescent platinum complex in solid films for optical sensing of oxygen*. *Analytica Chimica Acta*, 1992. **262**(1): p. 27-32.
66. Weekey Wai San, L., Kwok Yin, W., Xiang Ming, L., *Luminescent dicyanoplatinum(II) complexes as sensors for the optical measurement of oxygen concentrations*. *Analytical Chemistry*, 1993. **65**(3): p. 255-258.

67. Demas, J.N. and B.A. DeGraff, *Applications of luminescent transition platinum group metal complexes to sensor technology and molecular probes*. Coordination Chemistry Reviews, 2001. **211**(1): p. 317-351.
68. Carraway, E.R., J.N. Demas, and B.A. DeGraff, *Photophysics and oxygen quenching of transition-metal complexes on fumed silica*. Langmuir, 1991. **7**(12): p. 2991-2998.
69. Carraway, E.R., et al., *Photophysics and photochemistry of oxygen sensors based on luminescent transition-metal complexes*. Analytical Chemistry, 1991. **63**(4): p. 337-342.
70. Wolfbeis, O.S., et al., *Fiber-optic fluorosensor for oxygen and carbon dioxide*. Analytical Chemistry, 1988. **60**(19): p. 2028-2030.
71. Bacon, J.R. and J.N. Demas, *Determination of oxygen concentrations by luminescence quenching of a polymer-immobilized transition-metal complex*. Analytical Chemistry, 1987. **59**(23): p. 2780-2785.
72. Stephenson, J.W.B.C.R.J., *Ruthenium(II), Tris(1,10-phenanthroline- κ N1, κ N10)-, (OC-6-11)*, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. 2014, John Wiley & Sons, Ltd.
73. Schwartz, A.J., et al., *Electron backscatter diffraction in materials science*. 2000: Springer.
74. Arzhintar, O., et al., *Anodic dissolution of chromium in neutral solutions at high current densities*. Ehlektronnaya Obrabotka Materialov, 1974: p. 9-14.
75. Dikusar, A., et al., *Elektrodnye protsessy i protsessy perenosy pri elektrokhimicheskoi razmernoi obrabotke metallov*. Chisinau, " Stiinta, 1983.
76. Aleksei D. Davydov, E.K. and E. KOZAK, *Vysokoskorostnoe elektrokhimicheskoe formoobrazovanie (High-speed electrochemical machining)*. Moscow, Izdatel'stvo Nauka, 1990, 272, 1990.
77. Lohrengel, M.M., K.P. Rataj, and T.R. Munninghoff, *Struktur und Prozesse – die Metalloberfläche beim Electrochemical Machining*. Galvanotechnik, 2012(2): p. 4.
78. Šimůnková, L., *Grundlagenuntersuchungen zum Auflösungsverhalten von Chrom in wässrigen Elektrolyten bei hohen anodischen Stromdichten*. 2017, Hochschule für Technik und Wirtschaft: Dresden.
79. Schneider, M. and M. Lohrengel, *Electrochemical Machining*, in *Springer Handbook of Electrochemical Energy*, C. Breitkopf and K. Swider-Lyons, Editors. 2017, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 941-971.
80. Datta, M. and D. Landolt, *On the role of mass transport in high rate dissolution of iron and nickel in ECM electrolytes—II. Chlorate and nitrate solutions*. Electrochimica Acta, 1980. **25**(10): p. 1263-1271.
81. Datta, M., H. Mathieu, and D. Landolt, *Characterization of transpassive films on nickel by sputter profiling and angle resolved AES/XPS*. Applications of Surface Science, 1984. **18**(3): p. 299-314.
82. Perry, D.L., *Handbook of Inorganic Compounds, Second Edition*. 2016: CRC Press.
83. Pourbaix, M., *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. 1966: Pergamon Press.
84. Haisch, T., E. Mittemeijer, and J.W. Schultze, *Electrochemical machining of the steel 100Cr6 in aqueous NaCl and NaNO₃ solutions: microstructure of surface films formed by carbides*. Electrochimica Acta, 2001. **47**(1–2): p. 235-241.
85. Wagner, T., *High rate electrochemical dissolution of iron-based alloys in NaCl and NaNO₃ electrolytes*, in *Fakultät Chemie*. 2002, Universität Stuttgart: OPUS - Online Publikationen der Universität Stuttgart.
86. Kerfoot, D.G.E., *Nickel*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
87. Shan, J., et al., *The interaction of water with Ni(111) and H/Ni(111) studied by TPD and HREELS*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008. **10**(16): p. 2227-2232.

88. McDonough, W.F., *2.15 - Compositional Model for the Earth's Core A2 - Holland, Heinrich D*, in *Treatise on Geochemistry*, K.K. Turekian, Editor. 2003, Pergamon: Oxford. p. 547-568.
89. Ragsdale, S.W., *Nickel-based Enzyme Systems*. Journal of Biological Chemistry, 2009. **284**(28): p. 18571-18575.
90. Fewell, M.P., *The atomic nuclide with the highest mean binding energy*. American Journal of Physics, 1995. **63**(7): p. 653-658.
91. Kuck, P.H., *Mineral Commodity Summaries: Nickel*, in *Commodity Statistics and Information*. 2016, U.S. Geological Survey.
92. Riedel, E., Janiak, C., *Anorganische Chemie*. 2007: De Gruyter.
93. *Nickel: Production, usage and prices*. [Webpage] 2017 27.08.2015 [cited 2017 15.09.2017]; Available from: <http://www.insg.org/stats.aspx>.
94. Campbell, P., *Permanent Magnet Materials and their Application*. 1996: Cambridge University Press.
95. Falk, S.U. and A.J. Salkind, *Alkaline storage batteries*. 1969: John Wiley & Sons.
96. Struszyński, M., *Wykrywanie śladów niklu w tłuszczach uwodornionych*. Przemysł Chemiczny, 1935. **19**(3).
97. *World Nickel Statistics*. 2015 27.08.2015 15.09.2017]; Available from: <http://www.insg.org/stats.aspx>.
98. Kronenberg, M., et al., *The Electrochemistry of Nickel II. Anodic Polarization of Nickel*. Journal of the Electrochemical Society, 1963. **110**(9): p. 1007-1013.
99. Conway, B.E. and M.A. Sattar, *Electrochemistry of the nickel oxide electrode: Part VIII. Stoichiometry of thin film oxide layers*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1968. **19**(4): p. 351-364.
100. Sato, N. and K. Kudo, *An ellipsometric study of anodic passivation of nickel in borate buffer solution*. Electrochimica Acta, 1974. **19**(8): p. 461-470.
101. Guzmán, R.S.S., J.R. Vilche, and A.J. Arvía, *Non-equilibrium effects in the nickel hydroxide electrode*. Journal of Applied Electrochemistry, 1979. **9**(2): p. 183-189.
102. Visscher, W. and E. Barendrecht, *The anodic oxidation of nickel in alkaline solution*. Electrochimica Acta, 1980. **25**(5): p. 651-655.
103. MacDougall, B., D.F. Mitchell, and M.J. Graham, *Galvanostatic Oxidation of Nickel in Borate Buffer Solution*. Journal of the Electrochemical Society, 1980. **127**(6): p. 1248-1252.
104. Gassa, L.M., J.R. Vilche, and A.J. Arvía, *A potentiodynamic study of anodic film formation on nickel in borate solutions*. Journal of Applied Electrochemistry, 1983. **13**(2): p. 135-145.
105. Macagno, V.A., J.R. Vilche, and A.J. Arvía, *The Electrochemical Response of Nickel Hydroxide Formed by Colloidal Precipitation on Different Conducting Substrates*. Journal of the Electrochemical Society, 1982. **129**(2): p. 301-310.
106. Carbonio, R.E., et al., *A Transition in the Kinetics of the Ni(OH)₂/NiOOH Electrode Reaction*. Journal of the Electrochemical Society, 1982. **129**(5): p. 983-991.
107. Goledzinowski, M., S. Haupt, and J.W. Schultze, *Adsorption and incorporation of inhibitors at NiOOH-deposition layers*. Electrochimica Acta, 1984. **29**(4): p. 493-502.
108. Goledzinowski, M.M., D. Rolle, and J.W. Schultze, *Passivity of Nickel electrodes in presence of the inhibitor PAB*. Materials and Corrosion, 1985. **36**(9): p. 381-388.
109. Corrigan, D.A. and S.L. Knight, *Electrochemical and Spectroscopic Evidence on the Participation of Quadrivalent Nickel in the Nickel Hydroxide Redox Reaction*. Journal of the Electrochemical Society, 1989. **136**(3): p. 613-619.
110. Nelson, J.C. and R.A. Oriani, *Stresses produced by the anodic oxidation of nickel*. Electrochimica Acta, 1992. **37**(11): p. 2051-2057.
111. Sikora, E. and D. Macdonald, *Nature of the passive film on nickel*. Vol. 48. 2002. 69-77.

112. Juodkazis, K., et al., *Nickel surface anodic oxidation and electrocatalysis of oxygen evolution*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2008. **12**(11): p. 1469-1479.
113. Hall, D.S., et al., *Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties*. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science, 2015. **471**(2174).
114. Hall, D.S., C. Bock, and B.R. MacDougall, *The Electrochemistry of Metallic Nickel: Oxides, Hydroxides, Hydrides and Alkaline Hydrogen Evolution*. Journal of the Electrochemical Society, 2013. **160**(3): p. F235-F243.
115. Shumilova, N.A. and V.S. Bagotzky, *Oxygen ionization on nickel in alkaline solutions*. Electrochimica Acta, 1968. **13**(3): p. 285-293.
116. MacDougall, B. and M. Cohen, *Anodic oxidation of nickel in neutral sulfate solution*. Journal of The Electrochemical Society, 1974. **121**(9): p. 1152-1159.
117. MacDougall, B. and M. Graham, *Growth of thick anodic oxide films on nickel in borate buffer solution*. Journal of The Electrochemical Society, 1981. **128**(11): p. 2321-2325.
118. Malandin, O., P. Lukovtsev, and T. Tikhonova, *Potentiodynamic Study of an Oxidized Ni Electrode. Pt. 1. Effect of Alkali Concentration on the Properties of the Anodic Oxide Films Formed on the Ni*. Elektrokimiya, 1971. **7**(5): p. 655-662.
119. MacArthur, D.M., *The Hydrated Nickel Hydroxide Electrode Potential Sweep Experiments*. Journal of The Electrochemical Society, 1970. **117**(4): p. 422-426.
120. Guzman, R.S., J. Vilche, and A. Arvia, *The potentiodynamic behaviour of nickel in potassium hydroxide solutions*. Journal of Applied Electrochemistry, 1978. **8**(1): p. 67-70.
121. Guzman, R.S., J. Vilche, and A. Arvia, *Rate processes related to the hydrated nickel hydroxide electrode in alkaline solutions*. Journal of the Electrochemical Society, 1978. **125**(10): p. 1578-1587.
122. Oblonsky, L. and T. Devine, *Surface enhanced Raman spectra from the films formed on nickel in the passive and transpassive regions*. Journal of the Electrochemical Society, 1995. **142**(11): p. 3677-3682.
123. Sac-Epée, N., et al., *On the Origin of the Second Low-Voltage Plateau in Secondary Alkaline Batteries with Nickel Hydroxide Positive Electrodes*. Journal of The Electrochemical Society, 1997. **144**(11): p. 3896-3907.
124. Lu, P.W.T. and S. Srinivasan, *Electrochemical-Ellipsometric Studies of Oxide Film Formed on Nickel during Oxygen Evolution*. Journal of The Electrochemical Society, 1978. **125**(9): p. 1416-1422.
125. Seghioer, A., et al., *Electrochemical oxidation of nickel in alkaline solutions: a voltammetric study and modelling*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998. **442**(1): p. 113-123.
126. Medway, S.L., et al., *In situ studies of the oxidation of nickel electrodes in alkaline solution*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006. **587**(1): p. 172-181.
127. Melendres, C.A. and M. Pankuch, *On the composition of the passive film on nickel: a surface-enhanced Raman spectroelectrochemical study*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1992. **333**(1): p. 103-113.
128. Paik, W.-k. and Z. Szklarska-Smialowska, *Reflectance and ellipsometric study of anodic passive films formed on nickel in sodium hydroxide solution*. Surface Science, 1980. **96**(1): p. 401-412.
129. Wronkowska, A.A., *An ellipsometric investigation of nickel oxide films in alkaline solution: The multilayer film approach*. Surface Science, 1989. **214**(3): p. 507-522.
130. Conway, B.E., M.A. Sattar, and D. Gilroy, *Electrochemistry of the nickel-oxide electrode—V. Self-passivation effects in oxygen-evolution kinetics*. Electrochimica Acta, 1969. **14**(8): p. 677-694.

131. Wilhelm, S.M. and N. Hackerman, *Photoelectrochemical Characterization of the Passive Films on Iron and Nickel*. Journal of The Electrochemical Society, 1981. **128**(8): p. 1668-1674.
132. de Souza, L.M.M., et al., *Spectroscopic ellipsometry study of nickel oxidation in alkaline solution*. Electrochimica Acta, 1997. **42**(8): p. 1253-1267.
133. Grdeń, M. and K. Klimek, *EQCM studies on oxidation of metallic nickel electrode in basic solutions*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005. **581**(1): p. 122-131.
134. Schultze, J.W., M.M. Lohrengel, and D. Ross, *Nucleation and growth of anodic oxide films*. Electrochimica Acta, 1983. **28**(7): p. 973-984.
135. *Nickeloxid*. GESTIS-Stoffdatenbank 2017 [cited 2017 9.10.2017]; Available from: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/001230.xml.
136. Xu, X., et al., *Atomistic process on hydrogen embrittlement of a single crystal of nickel by the embedded atom method*. Computational Materials Science, 2002. **23**(1): p. 131-138.
137. Kimura, A. and H.K. Birnbaum, *The effects of cathodically charged hydrogen on the flow stress of nickel and nickel-carbon alloys*. Acta Metallurgica, 1987. **35**(5): p. 1077-1088.
138. Weininger, J. and M. Breiter, *Effect of crystal structure on the anodic oxidation of nickel*. Journal of The Electrochemical Society, 1963. **110**(6): p. 484-490.
139. Soares, D., O. Teschke, and I. Torriani, *Hydride effect on the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel cathodes in alkaline media*. Journal of The Electrochemical Society, 1992. **139**(1): p. 98-105.
140. Conway, B.E., et al., *Study of a Decomposing Hydride Phase at Nickel Cathodes by Measurement of Open-Circuit Potential Decay*. Journal of The Electrochemical Society, 1983. **130**(9): p. 1825-1836.
141. Podobaev, A.N. and I.I. Reformatskaya, *Initial stages of nickel passivation and dissolution in acidic sulfate solutions*. Protection of Metals, 2006. **42**(1): p. 66-68.
142. Weininger, J.L. and M.W. Breiter, *Hydrogen Evolution and Surface Oxidation of Nickel Electrodes in Alkaline Solution*. Journal of The Electrochemical Society, 1964. **111**(6): p. 707-712.
143. Xu, Q. and T. Kobayashi, *Advanced Materials for Clean Energy*. 2015: CRC Press.
144. Tsuchida, E., I.U.o. Pure, and A. Chemistry, *Macromolecule-Metal Complexes (MMC-8)*. 2000: Wiley.
145. Cairns, R.W. and E. Ott, *X-Ray Studies of the System Nickel—Oxygen—Water. I. Nickelous Oxide and Hydroxide I*. Journal of the American Chemical Society, 1933. **55**(2): p. 527-533.
146. Rao, K.V. and A. Smakula, *Dielectric Properties of Cobalt Oxide, Nickel Oxide, and Their Mixed Crystals*. Journal of Applied Physics, 1965. **36**(6): p. 2031-2038.
147. Fuschillo, N., B. Lalevic, and B. Leung, *Dielectric properties of NiO and NiO(Li)*. Thin Solid Films, 1974. **24**(1): p. 181-192.
148. Sato, N., K. Kudo, and M. Miki, *Anodic Passivation Behaviour of Nickel in Neutral Solutions*. Journal of the Japan Institute of Metals, 1971. **35**(10): p. 1007-1016.
149. Frumkin, A., *Adsorption and oxidative processes*. Usp. Khim, 1949. **18**: p. 9-21.
150. Hahn, F., et al., *In situ investigation of the behaviour of a nickel electrode in alkaline solution by UV-vis and IR reflectance spectroscopies*. Electrochimica acta, 1987. **32**(11): p. 1631-1636.
151. Ayres, G.H. and F. Smith, *Colorimetric Determination of Nickel*. Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, 1939. **11**(7): p. 365-367.
152. Mehlig, J., *Colorimetric Determination of Nickel with Ammonia*. Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, 1942. **14**(4): p. 289-292.
153. Tschugaeff, L., *Ueber ein neues, empfindliches Reagens auf Nickel*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1905. **38**(3): p. 2520-2522.

154. Bickerdike, E.L. and H.H. Willard, *Dimethylglyoxime for Determination of Nickel in Large Amounts*. Analytical Chemistry, 1952. **24**(6): p. 1026-1026.
155. Gazda, D.B., J.S. Fritz, and M.D. Porter, *Determination of nickel(II) as the nickel dimethylglyoxime complex using colorimetric solid phase extraction*. Analytica Chimica Acta, 2004. **508**(1): p. 53-59.
156. Ochotin, V.P. and A.P. Sytschoff, *Eine colorimetrische Schnellmethode zur Bestimmung von Nickel in Legierungen*. Zeitschrift für analytische Chemie, 1932. **90**(3): p. 109-111.
157. Nielsch, W., *Zur photometrischen Nickelbestimmung mit Dimethylglyoxim*. Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie, 1953. **140**(4): p. 267-271.
158. Scoggins, M.W., *Ultraviolet spectrophotometric determination of nickel*. Analytical Chemistry, 1970. **42**(2): p. 301-303.
159. Xing, W. and F. Ingman, *A photometric study of the complexation reaction between Alizarin complexan and zinc(II), nickel(II), lead(II), cobalt(II) and copper(II)*. Talanta, 1982. **29**(8): p. 707-711.
160. Feigl, F., *Über Verbindungen des vierwertigen Nickels mit Dimethylglyoxim, sowie über einen empfindlichen Nickel-Nachweis*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), 1924. **57**(5): p. 758-761.
161. Rollet, A., *A new colorimetric method for determining nickel*. Compt, Rend, 1926: p. 183,212-213.
162. Mitchell, A.M. and M.G. Mellon, *Colorimetric Determination of Nickel with Dimethylglyoxime*. Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, 1945. **17**(6): p. 380-382.
163. Czyrkliis, W.F. and T.A. Ferraro Jr, *Photometric Methods for the Determination of Iron, Titanium, Aluminum, Silicon, and Nickel in Boron Carbide*. 1971, Army Materials and Mechanics Research Center Watertown Ma.
164. K. P. Rataj, M.M.L. *Electrochemical Machining and Anodic Behaviour of Copper*. in *7th International Symposium on Electrochemical Machining Technology 2010: INSECT 2010*. 2010. Brussels: VUB Press.
165. Mount, A.R., K.L. Eley, and D. Clifton, *Theoretical analysis of chronoamperometric transients in electrochemical machining and characterization of titanium 6/4 and inconel 718 alloys*. Journal of Applied Electrochemistry, 2000. **30**(4): p. 447-455.
166. Datta, M., *Film Breakdown on Nickel under Transpassive Dissolution Conditions in Sodium Nitrate Solutions*. Vol. 124. 1977.
167. Datta, M. and D. Landolt, *Surface Brightening during High Rate Nickel Dissolution in Nitrate Electrolytes*. Journal of the Electrochemical Society, 1975. **122**(11): p. 1466-1472.
168. P. Hoare, J. and C. R. Wiese, *Current efficiency during the electrochemical machining of iron and nickel*. Vol. 15. 1975. 435-440.
169. Landolt, D., *Throwing Power Measurements during High Rate Nickel Dissolution under Active and Transpassive Conditions*. Journal of The Electrochemical Society, 1972. **119**(6): p. 708-712.
170. El Wakkad, S.E.S. and S.H. Emara, *704. The anodic oxidation of metals at very low current density. Part II. Nickel*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1953(0): p. 3504-3508.
171. Davies, D.E. and W. Barker, *Influence of pH on Corrosion and Passivation of Nickel*. CORROSION, 1964. **20**(2): p. 47t-53t.
172. Jones, E. and W.F.K. Wynne-Jones, *The nickel oxide electrode. Part 2*. Transactions of the Faraday Society, 1956. **52**(0): p. 1260-1272.
173. Briggs, G.W.D. and W.F.K. Wynne-Jones, *The nickel oxide electrode. Part 3*. Transactions of the Faraday Society, 1956. **52**(0): p. 1272-1281.

174. Briggs, G.W.D. and W.F.K. Wynne-Jones, *The nickel hydroxide electrode; the effects of ageing—I X-ray diffraction study of the electrode process*. *Electrochimica Acta*, 1962. **7**(3): p. 241-248.
175. Datta, M., Mathieu, H. J., Landolt, D., *Anodic film studies on nickel under high rate transpassive dissolution conditions*. *Electrochimica Acta*, 1979. **24**(8): p. 843-850.
176. Dickinson, T., A.F. Povey, and P.M.A. Sherwood, *Dissolution and passivation of nickel. An X-ray photoelectron spectroscopic study*. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1977. **73**(0): p. 327-343.
177. Marcus, P., J. Oudar, and I. Olefjord, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Passive Film on Nickel*. *J. Microsc. Spectrosc. Electron(France)*, 1979. **4**(1): p. 63-72.
178. Pollock, T.M. and S. Tin, *Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: chemistry, microstructure, and properties*. *Journal of propulsion and power*, 2006. **22**(2): p. 361-374.
179. Loria, E.A., *Recent developments in the progress of superalloy 718*. *JOM*, 1992. **44**(6): p. 33-36.
180. Choudhury, I.A. and M.A. El-Baradie, *Machinability of nickel-base super alloys: a general review*. *Journal of Materials Processing Technology*, 1998. **77**(1): p. 278-284.
181. Heanjia Super metals Co., L. *Inconel 718*. 2017 17.11.2017]; Available from: <http://supermetals.com/alloy/inconel-718/>.
182. Hallion, R., et al., *The hypersonic revolution: case studies in the history of hypersonic technology*. 1998: Air Force History and Museums Program.
183. Thompson, M.O., *At the edge of space: The X-15 flight program*. 2013: Smithsonian Institution.
184. Musk, E. *Three Dog Day*. 2015 17.11.2017]; Available from: <https://www.tesla.com/blog/three-dog-day>.
185. Dudzinski, D., et al., *A review of developments towards dry and high speed machining of Inconel 718 alloy*. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2004. **44**(4): p. 439-456.
186. Wang, D., et al., *Investigation of the electrochemical dissolution behavior of Inconel 718 and 304 stainless steel at low current density in NaNO₃ solution*. *Electrochimica Acta*, 2015. **156**(Supplement C): p. 301-307.
187. Zeis, M., *Modellierung des Abtragprozesses der elektrochemischen Senkbearbeitung von Triebwerksschaufeln*. 2015: Apprimus Wissenschaftsverlag.
188. SpaceX. *SpaceX Launches 3D-Printed Part to Space, Creates Printed Engine Chamber*. 2014 17.11.2017]; Available from: <http://www.spacex.com/news/2014/07/31/spacex-launches-3d-printed-part-space-creates-printed-engine-chamber-crewed>.
189. Frazier, W.E., *Metal Additive Manufacturing: A Review*. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2014. **23**(6): p. 1917-1928.
190. Metalcor, *Datenblatt Alloy 718*.
191. Amin, M.A., et al., *Electrochemical and Corrosion Behavior of cast Re-containing Inconel 718 Alloys in Sulphuric Acid Solutions and the Effect of Cl*. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2014. **9**: p. 5352-5374.
192. Mount, A.R., P.S. Howarth, and D. Clifton, *The Electrochemical Machining Characteristics of Stainless Steels*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003. **150**(3): p. D63-D69.
193. Kartzmark, E.M., *Conductances, Densities, and Viscosities of Solutions of Sodium Nitrate in Water and in Dioxane–Water, at 25° C*. *Canadian Journal of Chemistry*, 1972. **50**(17): p. 2845-2850.
194. Greenwood, N.N. and A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*. 1990: John Wiley & Sons Australia, Limited.

195. v. Welsbach, C.A., *Die Zerlegung des Didyms in seine Elemente*. Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften, 1885. **6**(1): p. 477-491.
196. Haynes, D.R.L.W.M., ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 90 ed. 2009, CRC Press: Boca Raton, Florida.
197. *Neodymium*. Materials Information System 7.04.2016 7.12.2017]; Available from: <https://setis.ec.europa.eu/mis/material/neodymium>.
198. Prandtl, W., *Erfahrungen bei der Darstellung der seltenen Erden*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1938. **238**(4): p. 321-334.
199. Nash, K.L., *A Review of the basic Chemistry and recent Developments in trivalent f-Elements Separations*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1993. **11**(4): p. 729-768.
200. Nash, K.L., *Separation chemistry for lanthanides and trivalent actinides*. Handbook on the physics and chemistry of rare earths, 1994. **18**: p. 197-238.
201. Rossmannith, K., *Reindarstellung von Neodym-Magnesium-Doppelnitrat durch fraktionierte Kristallisation*. Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly, 1994. **125**(6): p. 691-694.
202. Parry, S. and E. Douglas, *In China, the true cost of Britain's clean, green wind power experiment: pollution on a disastrous scale*. Mail Online, 2011. **26**.
203. News, B. *Rare Earth Metals Electrified by China's Illegal Mining Clean-Up*. 2017 7.09.2017 [cited 2017 7.12.2017]; Available from: <https://www.bloomberg.com/news/articles/2017-09-07/rare-earth-metals-electrified-by-china-s-illegal-mining-clean-up>.
204. Gschneidner, K.A., J.C.G. Bünzli, and V.K. Pecharsky, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Optical Spectroscopy*. 2011: Elsevier Science.
205. Zhou, Y.W.X., *The Effect of Neodymium (Nd 3) on Some Physiological Activities in Oilseed Rape during Calcium (Ca 2) Starvation*.
206. Lee, L. and N.D. Greene, *Corrosion Characteristics Of the Rare Earth and Yttrium Metals*. Corrosion, 1964. **20**(5): p. 145t-149t.
207. Greene, N. and F. Hodge, *Oxidation characteristics of the lanthanide metals*. Corrosion, 1966. **22**(7): p. 206-213.
208. Sueptitz, R., et al., *Corrosion, passivation and breakdown of passivity of neodymium*. Corrosion Science, 2010. **52**(3): p. 886-891.
209. Nishikawa, H. and S.-i. Minami, *The anodic oxidation of neodymium*. Electrochimica Acta, 1979. **24**(3): p. 339-343.
210. Rausch, R. *Neodym(III)hydroxid, Nd(OH)3*. Das Periodensystem der Elemente online 2017 11.12.2017]; Available from: <http://www.periodensystem-online.de/index.php?el=60&id=compound&cpid=1552>.
211. Song, G., et al., *The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl*. Corrosion Science, 1997. **39**(5): p. 855-875.
212. Song, G.L. and A. Atrens, *Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys*. Advanced Engineering Materials, 1999. **1**(1): p. 11-33.
213. Atrens, A. and W. Dietzel, *The Negative Difference Effect and Unipositive Mg+*. Advanced Engineering Materials, 2007. **9**(4): p. 292-297.
214. Bala, H., et al., *Effect of impurities on the corrosion behaviour of neodymium*. Journal of Applied Electrochemistry, 1993. **23**(10): p. 1017-1024.
215. Robinson, A.L., *Powerful New Magnet Material Found*. Several groups in Japan and the United States independently hit upon the same iron-based compound, which is already going to market, 1984. **223**(4639): p. 920-922.
216. Robinson, A.L., *Powerful new magnet material found*. 1987, North-Holland Publishing Co., Amsterdam. p. 19.

217. Walmer, M., J. Liu, and P. Dent. *Current status of permanent magnet industry in the United States*. in *Proceedings of 20th International Workshop on "Rare earth Permanent Magnets and their Applications,"* Sept. 2008.
218. Sagawa, M., et al., *New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited)*. Journal of Applied Physics, 1984. **55**(6): p. 2083-2087.
219. Fraden, J., *Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications*. 2015: Springer International Publishing.
220. Chikazumi, S., *Physics of Ferromagnetism*. 2009: OUP Oxford.
221. Jacobson, J. and A. Kim, *Oxidation behavior of Nd-Fe-B magnets*. Journal of Applied Physics, 1987. **61**(8): p. 3763-3765.
222. Mitchell, P., *Corrosion protection of NdFeB magnets*. IEEE Transactions on Magnetics, 1990. **26**(5): p. 1933-1935.
223. Warren, G.W., G. Gao, and Q. Li, *Corrosion of NdFeB permanent magnet materials*. Journal of Applied Physics, 1991. **70**(10): p. 6609-6611.
224. Bala, H., et al., *Corrosion protection of Nd-Fe-B type permanent magnets by zinc phosphate surface conversion coatings*. Intermetallics, 2001. **9**(6): p. 515-519.
225. Szymura, S., et al., *Modification of the magnetic properties and corrosion resistance of Nd-Fe-B permanent magnets with addition of cobalt*. Journal of the Less common Metals, 1991. **175**(2): p. 185-198.
226. Bala, H., et al., *Corrosion characteristics of Nd□Fe□B sintered magnets containing various alloying elements*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1990. **87**(3): p. L255-L259.
227. Bala, H., et al., *Studies on sintered permanent magnets RE-Fe-M-Co-B (RE= Nd, Pr, Dy, Tb; M= Si, Al, Cr)*. Revue de Physique Appliquée, 1990. **25**(12): p. 1205-1211.
228. El-Aziz, A.M., et al., *Investigations of the corrosion behaviour of nanocrystalline Nd-Fe-B hot pressed magnets*. Journal of Alloys and Compounds, 2000. **311**(2): p. 299-304.
229. *Dr. gene & Dr Aron Dellinger: Orthodontic Retention*. 18.02.2018]; Available from: <https://www.ossfw.com/orthodontic-retention>.
230. Jackson, T.R. and K.W. Healey, *Rare earth magnetic attachments: the state of the art in removable prosthodontics*. Quintessence Int, 1987. **18**(1): p. 41-51.
231. Riley, M.A., A.D. Walmsley, and I.R. Harris, *Magnets in prosthetic dentistry*. Journal of Prosthetic Dentistry. **86**(2): p. 137-142.
232. Walmsley, A.D., *Magnetic Retention in Prosthetic Dentistry*. Dental Update, 2002. **29**(9): p. 428-433.
233. Lebiecz, D., H. Züchner, and O. Gutfleisch, *Hydrogen-Induced Effects in Alloys of Type Nd₂(Fe/Co)₁₄B Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(16): p. 3098-3105.
234. Harris, I.R., C. Noble, and T. Bailey, *The hydrogen decrepitation of an Nd₁₅Fe₇₇B₈ magnetic alloy*. Journal of the Less Common Metals, 1985. **106**(1): p. L1-L4.
235. Harris, I.R., *The potential of hydrogen in permanent magnet production*. Journal of the Less Common Metals, 1987. **131**(1): p. 245-262.
236. Bala, H., S. Szymura, and J.J. Wyslocki, *Electrochemical corrosion resistance of Fe-Nd-B permanent magnets*. Journal of Materials Science, 1990. **25**(1): p. 571-574.
237. Bala, H. and S. Szymura, *An electrochemical investigation of dissolution of Nd□Fe□B magnets in acid solution under cathodic polarization*. Corrosion Science, 1991. **32**(9): p. 953-963.
238. McGuinness, P.J., et al., *Anisotropic hydrogen decrepitation and corrosion behaviour in NdFeB magnets*. Journal of Alloys and Compounds, 1994. **206**(2): p. L7-L10.

239. Yartys, V.A., et al., *Further studies of anisotropic hydrogen decrepitation in Nd₁₆Fe₇₆B₈ sintered magnets*. Journal of Alloys and Compounds, 1996. **239**(1): p. 50-54.
240. Kim, A.S., F.E. Camp, and T. Lizzi, *Hydrogen induced corrosion mechanism in NdFeB magnets*. Journal of Applied Physics, 1996. **79**(8): p. 4840-4842.
241. El-Aziz, A.M.M.A., *Corrosion Behaviour of Nd-Fe-B Permanent Magnets*. 2000.
242. Barkleit, G., et al., *Characterisation of electrochemical interactions between single phases of Nd-Fe-B permanent magnets*. Materials and Corrosion, 2001. **52**(3): p. 193-200.
243. Zheng, J., L. Jiang, and Q. Chen, *Electrochemical Corrosion Behavior of Nd-Fe-B Sintered Magnets in Different Acid Solutions*. Journal of Rare Earths, 2006. **24**(2): p. 218-222.
244. Yan, G., et al., *Environmental degradation of NdFeB magnets*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **478**(1): p. 188-192.
245. Rada, M., et al., *Corrosion studies on highly textured Nd-Fe-B sintered magnets*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. **415**(1): p. 111-120.
246. Sueptitz, R., et al., *Effect of magnetization state on the corrosion behaviour of NdFeB permanent magnets*. Corrosion Science, 2011. **53**(9): p. 2843-2852.
247. Sueptitz, R., et al., *Impact of magnetic field gradients on the free corrosion of iron*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(18): p. 5200-5203.
248. Moore, M., et al., *Impact of magnetization state on the corrosion of sintered Nd-Fe-B magnets for e-motor applications*. Materials and Corrosion, 2014. **65**(9): p. 891-896.
249. Hua, H.C., et al., *Study of Oxidation of NdFeB Permanent Magnets*. physica status solidi (a), 1991. **125**(2): p. 615-624.
250. Satinskaya, S., *Elektrochemische Kinetik der Phosphatierung elektrolytisch verzinkter Feinbleche*, in *Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie*. 2007, Heinrich-Heine-Universität: Düsseldorf.
251. Costa, I., I.J. Sayeg, and R.N. Faria, *The corrosion protection of RE-iron-boron magnets by a phosphate treatment*. IEEE Transactions on Magnetics, 1997. **33**(5): p. 3907-3909.
252. Saliba-Silva, A.M. and I. Costa. *Corrosion protection of a commercial NdFeB magnet by phosphating*. in *Key Engineering Materials*. 2001. Trans Tech Publ.
253. Saliba-Silva, A.M., et al. *Characterization of sintered NdFeB magnets after phosphating in alkaline and acidic environments*. in *Materials science forum*. 2003. Transtec Publications; 1999.
254. Hart, F.A. and F.P. Laming, *Complexes of 1,10-phenanthroline with lanthanide chlorides and thiocyanates*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1964. **26**(4): p. 579-585.
255. Bansal, B.M., D. Damien, and G. Koehly, *Complexes of rare-earth element chlorides with 1,10-phenanthroline*. Inorganic and Nuclear Chemistry Letters, 1969. **5**(7): p. 509-514.
256. Weisheng, L. and T. Minyu, *Infrared, thermal and fluorescence investigations of 1,10-phenanthroline-N-oxide chelates with lanthanide chlorides*. Thermochemica Acta, 1991. **191**(1): p. 135-142.
257. Lhoste, J., et al., *Molecular assemblies of trichloride neodymium and europium complexes chelated by 1,10-phenanthroline*. Polyhedron, 2011. **30**(7): p. 1289-1294.
258. Yang, W., et al., *Complexation and Electronic Spectra of Neodymium(III)-Amino Acid-1,10-Phenanthroline Systems in Aqueous Solution*. Journal of Solution Chemistry, 1997. **26**(1): p. 105-112.
259. Werner, F., et al., *The key role of accurate lattice parameters in revealing subtle structural differences-a case study in the system [Ln(phen/phen-d8)₂(NO₃)₃]*. CrystEngComm, 2009. **11**(7): p. 1197-1200.
260. Pan, Z., et al., *Crystal Structure, Spectroscopy and Crystal Field Analysis of Substituted 1,10-Phenanthroline-Europium Complexes*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2011. **2011**(5): p. 637-646.

261. Antsyshkina, S., Rodnikova, Mikhajlichenko & Nevzorova, *Crystal and molecular structures of trinitratobis(1,10-phenanthroline)neodymium(III)*. Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 2002. **47**(3): p. 417-422.
262. Rodnikova, et al., *Phenanthroline complexes of neodymium and yttrium nitrates*. Vol. 46. 2001, New York, NY, ETATS-UNIS: Springer. 2.
263. Bunzli, J.-C.G. and C. Piguet, *Taking advantage of luminescent lanthanide ions*. Chemical Society Reviews, 2005. **34**(12): p. 1048-1077.
264. Kasten, F.H., *CHAPTER TWO - Introduction to Fluorescent Probes: Properties, History and Applications A2 - MASON, WT*, in *Fluorescent and Luminescent Probes for Biological Activity (Second Edition)*. 1999, Academic Press: London. p. 17-39.
265. Bünzli, J.-C.G., *Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging*. Chemical Reviews, 2010. **110**(5): p. 2729-2755.
266. Soini, E., T. Lövgren, and C.B. Reimer, *Time-Resolved Fluorescence of Lanthanide Probes and Applications in Biotechnology*. C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry, 1987. **18**(2): p. 105-154.
267. Nibha, et al., *Synthesis, characterization and thermolysis of lanthanide metal nitrate complexes with 1, 10-phenanthroline, Part-95*. Journal of Rare Earths, 2014. **32**(6): p. 545-552.
268. Alikhanyan, A.S., I.A. Solonina, and M.N. Rodnikova, *Thermodynamic stability of neodymium nitrate complex with 1,10-phenanthroline*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2007. **52**(8): p. 1220-1222.
269. Ganjali, M.R., et al., *Lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods*. 2016: Elsevier Science.
270. Potter, N.M. and H.E. Vergosen, *Determination of neodymium and boron in iron-neodymium-boron alloys by direct-current plasma atomic-emission spectrometry*. Talanta, 1985. **32**(7): p. 545-548.
271. Rodden, C.J., *Spectrophotometric Determination of Praseodymium, Neodymium, and Samarium*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1941. **26**(6): p. 557-570.
272. Wylie, A.W., *Spectrophotometric determination of praseodymium, neo-dymium and samarium*. Journal of the Society of Chemical Industry, 1950. **69**(5): p. 143-147.
273. Taketatsu, T. and N. Toriumi, *Spectrophotometric study and analytical application of rare earth tiron complexes—I*. Talanta, 1970. **17**(6): p. 465-473.
274. Rinehart, R.W., *Spectrophotometric Determination of Some Rare Earths and Yttrium with Alizarin Red S*. Analytical Chemistry, 1954. **26**(11): p. 1820-1822.
275. Kôichi, T. and O. Makoto, *Spectrophotometric Determination of Cerium(III) and Some Rare Earths with Xylenol Orange*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1962. **35**(10): p. 1683-1686.
276. Mukherji, A.K., *Simultaneous spectrophotometric determination of thorium and the rare earths with Xylenol Orange*. Microchemical Journal, 1966. **11**(2): p. 243-254.
277. Prajsner, D., *Application of Xylenol Orange to spectrophotometric determination of rare earth metals*. Chem. Anal. (Warsaw), 1963(8): p. 71-74.
278. Budesinsky, H.W. and J. Svec, *Complex formation of thorium with xylenol orange photometric investigation of mhl_n and mhh_n ln+1 systems*. Analytica Chimica Acta, 1972. **61**(3): p. 465-473.
279. Makoto, O., *The Spectrophotometric Determination of Titanium with Hydrogen Peroxide and Xylenol Orange*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1963. **36**(10): p. 1341-1346.
280. Cheng, K.L., *Analytical applications of xylenol orange—I*. Talanta, 1959. **2**(1): p. 61-66.
281. Cheng, K.L., *Analytical applications of xylenol orange—II*. Talanta, 1959. **2**(3): p. 266-269.

282. Cheng, K.L., *Analytical applications of xylenol orange—III: Spectrophotometric study on the hafnium-xylenol orange complex*. *Talanta*, 1959. **3**(1): p. 81-90.
283. Makoto, O., *The Spectrophotometric Determination of Vanadium(IV) with Xylenol Orange*. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1963. **36**(2): p. 137-140.
284. Cheng, K.L. and B.L. Goydish, *Analytical applications of xylenol orange—VII Part V: Talanta*, 1960, 5, 254. *Talanta*, 1962. **9**(12): p. 987-995.
285. Cheng, K.L., *Analytical application of xylenol orange—IV Part III*, *Talanta*, 1959, 3, 81. *Talanta*, 1959. **3**(2): p. 147-150.
286. Gay, C., J. Collins, and J.M. Gebicki, *Determination of Iron in Solutions with the Ferric-Xylenol Orange Complex*. *Analytical Biochemistry*, 1999. **273**(2): p. 143-148.
287. Nishida, H., T. Nishida, and T. Segawa, *Spectrophotometric determination of iron with Xylenol Orange*. *Bunseki kagaku*, 1979. **28**(6): p. 379-382.
288. De Wet, W.J. and G.B. Behrens, *Highly sensitive spectrophotometric method for the determination of rare earths and nickel*. *Analytical Chemistry*, 1968. **40**(1): p. 200-202.
289. Študlar, K. and I. Janoušek, *The photometric determination of zinc with xylenol orange*. *Talanta*, 1961. **8**(4): p. 203-208.
290. Benamor, M., K. Belhamel, and M.T. Draa, *Use of xylenol orange and cetylpyridinium chloride in rapid spectrophotometric determination of zinc in pharmaceutical products*. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2000. **23**(6): p. 1033-1038.
291. Makoto, O., *The Spectrophotometric Determination of Cadmium with Xylenol Orange*. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1964. **37**(4): p. 504-508.
292. Pritchard, D.T., *Spectrophotometric determination of aluminium in soil extracts with xylenol orange*. *Analyst*, 1967. **92**(1091): p. 103-106.
293. Yoichi, K., et al., *Reaction Rates and Mechanisms of the Formation of Gallium(III), Indium(III), and Thallium(III) Complexes with Semi-Xylenol Orange in Aqueous Solutions*. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1972. **45**(5): p. 1417-1423.
294. Cheng, K.L., *Analytical applications of xylenol orange—V: A spectrophotometric study of the bismuth-xylenol orange complex*. *Talanta*, 1960. **5**(3-4): p. 254-259.
295. Hiroshi, O. and I. Nasumi, *Spectrophotometric Determination of Bismuth with Xylenol Orange*. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1960. **33**(11): p. 1581-1584.
296. Kompany-Zareh, M., A. Massoumi, and S. Pezeshk-Zadeh, *Simultaneous spectrophotometric determination of Fe and Ni with xylenol orange using principal component analysis and artificial neural networks in some industrial samples*. *Talanta*, 1999. **48**(2): p. 283-292.
297. Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*. 2004: Wiley.
298. Schatt, W., K.P. Wieters, and B. Kieback, *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*. 2006: Springer Berlin Heidelberg.
299. Pierson, H.O., *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications*. 2012: Elsevier Science.
300. Schubert, N., et al., *Electrochemical machining of tungsten carbide*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017.
301. Schubert, N., M. Schneider, and A. Michaelis, *Electrochemical Machining of cemented carbides*. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014. **47**: p. 54-60.
302. *Wolframoxide*. Römpp Online 2002 03.01.2018]; Available from: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-23-01043>.
303. Ikenberry, L., J.L. Martin, and W.J. Boyer, *Photometric Determination of Columbium, Tungsten, and Tantalum in Stainless Steels*. *Analytical Chemistry*, 1953. **25**(9): p. 1340-1344.
304. Pollock, J.B., *A photometric method for the determination of tungsten in low-grade mine ore and mineral-dressing products*. *Analyst*, 1958. **83**(990): p. 516-522.

305. Wünsch, G. and K. Nagen, *Chelation and photometric determination of tungsten (VI) with thioglycolic acid and related compounds*. Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie, 1979. **295**(2): p. 119-121.
306. Denk, G., *Zur photometrischen Bestimmung kleiner Mengen Wolfram in Erzen u.ä Material*. Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie, 1959. **168**(6): p. 453-454.
307. Nazarenko, V.A., V.P. Antonovich, and N.A. Veschnikova, *Photometric determination of tungsten in rocks with trihydroxyfluorones*. Talanta, 1987. **34**(1): p. 215-218.
308. Tsiganok, L.P., et al., *Spectrophotometric determination of tungsten based on molybdotungsten isopolyanions in presence of non-ionic surfactant*. Talanta, 2005. **65**(1): p. 267-270.
309. Kirkbright, G.F., T.S. West, and C. Woodward, *Carminic acid as a reagent for the spectrofluorimetric determination of molybdenum and tungsten—I*. Talanta, 1966. **13**(12): p. 1637-1644.
310. Bottei, R.S. and B.A. Trusk, *Ion-exchange separation and fluorimetric determination of tungsten in steels*. Analytica Chimica Acta, 1967. **37**: p. 409-412.
311. Blanco, C.C., et al., *Micellar medium for the analysis of complex mixtures of molybdenum and tungsten by derivative synchronous spectrofluorimetry in steels*. Talanta, 1995. **42**(8): p. 1037-1044.
312. Cruywagen, J., J. Heyns, and E. Rohwer, *Spectrophotometric investigation of the complex formation of molybdate and tungstate with Alizarin Red S*. South African Journal of Chemistry, 1999. **52**(1).
313. Elwell, W.T., et al., *Analytical Chemistry of Molybdenum and Tungsten: Including the Analysis of the Metals and Their Alloys*. 2013: Elsevier Science.
314. Brown, T., et al., *World Mineral Production 2012-16*. 2018: British Geological Survey.
315. Encyclopaedia Britannica, i., *Encyclopedia Britannica*. 2002: Encyclopaedia Britannica.
316. Schmitt, E.h.H., *Die Entwicklung des Eloxal-Verfahrens, Teil I*. Chemie Ingenieur Technik, 1965. **37**(6): p. 622-624.
317. Elze, J., *Die Entwicklung des Eloxal-Verfahrens, Teil II*. Chemie Ingenieur Technik, 1965. **37**(6): p. 625-626.
318. Wernick, S., R. Pinner, and P.G. Sheasby, *The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys*. 1987: ASM International.
319. Wernick, S., R. Pinner, and P.G. Sheasby, *The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys*. 1987: ASM International.
320. Hudson, L.K., et al., *Aluminum oxide*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000.
321. Mortensen, A., *Concise encyclopedia of composite materials*. 2006: Elsevier.
322. Japan, T.C.S.o., *Advanced Ceramic Technologies & Products*. 2016, Tokyo: Springer Japan. 585.
323. Ertl, G., H. Knözinger, and J. Weitkamp, *Preparation of solid catalysts*. 2008: John Wiley & Sons.
324. Armarego, W.L.F. and C. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*. 2009: Elsevier Science. 760.
325. Otto Helmboldt, L.K.H., Chanakya Misra, Karl Wefers, Wolfgang Heck, Hans Stark, Max Danner, Norbert Rösch *Aluminum Compounds, Inorganic*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2007.
326. Hall, C.M., *Process of Reducing Aluminium from its Fluoride Salts by Electrolysis*. 1886, US Patent App. 400,664.
327. Héroult, P., *Process of preparing aluminium-bronze and other alloys*. 1888, Brevet.
328. Totten, G.E. and D.S. MacKenzie, *Alloy Production and Materials Manufacturing*. Handbook of Aluminum. Vol. 2. 2003: CRC Press.

329. Das, S., *Achieving Carbon Neutrality in the Global Aluminum Industry*. JOM, 2012. **64**(2): p. 285-290.
330. Binnewies, M., et al., *Allgemeine und Anorganische Chemie*. 2010: Spektrum Akademischer Verlag.
331. Ostermann, F., *Anwendungstechnologie aluminium*. 2015: Springer-Verlag.
332. Buhlert, M., *Elektropolieren: elektrolytisches Glänzen, Glätten und Entgraten von Edelstahl, Stahl, Messing, Kupfer, Aluminium und Titan; mit 4 Tabellen*. 2009: Leuze.
333. Kluger, K., in *Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät*. 1993, Heinrich-Heine-Universität: Düsseldorf.
334. Rüße, S., *Energetische Parameter bei Ionensprüngen in Oxidschichten auf Al, Ta und Nb*, in *Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät*. 1995, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf: Düsseldorf.
335. Merck, *Sicherheitsdatenblatt Aluminiumoxid wasserfrei*. 2015, Merck. p. 8.
336. Burgers, W., A. Claassen, and u.J. Zernike, *Über die chemische Natur der Oxydschichten, welche sich bei anodischer Polarisation auf den Metallen Aluminium, Zirkon, Titan und Tantal bilden*. Zeitschrift für Physik, 1932. **74**(9-10): p. 593-603.
337. VanGeel, W.C. and B.J.J. Schelen, *Some properties of oxide layers produced on aluminium by electrolytic oxidation*. Philips Research Reports, 1957. **12**: p. 240-248.
338. Ikonopisov, S., L. Andreeva, and C. Vodenicharov, *Effect of alkalinity of the forming solution on the capacitance and dielectric constant of anodic alumina films*. Electrochimica Acta, 1970. **15**(3): p. 421-429.
339. Skeldon, P., et al., *Fundamental studies elucidating anodic barrier-type film growth on aluminium*. Thin Solid Films, 1985. **123**(2): p. 127-133.
340. Schneider, M., et al., *TEM investigation of barrier-like anodic oxide films on aluminum*. Surface and Interface Analysis, 2016. **48**(8): p. 906-912.
341. Mizushima, W., *A Study of the Formation of Anodic Oxide Films on Titanium*. Journal of The Electrochemical Society, 1961. **108**(9): p. 825-829.
342. Harkness, A.C. and L. Young, *High Resistance Anodic Oxide Films on Aluminium*. Canadian Journal of Chemistry, 1966. **44**(20): p. 2409-2413.
343. Fontana, M.G. and R.W. Staehle, *Advances in Corrosion Science and Technology*. 2012: Springer US.
344. Wood, G.C., *Oxides and Oxide Films*, ed. J.W. Diggle. Vol. 2. 1973, New York: Marcel Dekker, Inc. 167-279.
345. Johansen, H.A., G.B. Adams, and P.V. Rysselberghe, *Anodic Oxidation of Aluminum, Chromium, Hafnium, Niobium, Tantalum, Titanium, Vanadium, and Zirconium at Very Low Current Densities*. Journal of The Electrochemical Society, 1957. **104**(6): p. 339-346.
346. Laeter, J.R.d. and N. Bukilic, *Isotope abundance of ^{180}Ta and p -process nucleosynthesis*. Physical Review C, 2005. **72**(2): p. 025801.
347. Balke, C.W., *Columbium and Tantalum*. Industrial & Engineering Chemistry, 1935. **27**(10): p. 1166-1169.
348. Buckman, R.W., *New applications for tantalum and tantalum alloys*. JOM, 2000. **52**(3): p. 40-41.
349. Burke, G.L., *The corrosion of metals in tissues; and an introduction to tantalum*. Canadian Medical Association Journal, 1940. **43**(2): p. 125.
350. Black, J., *Biologic performance of tantalum*. Clinical Materials, 1994. **16**(3): p. 167-173.
351. Hamm, C.W., et al., *Multicenter evaluation of the Strecker tantalum stent for acute coronary occlusion after angioplasty*. American heart journal, 1995. **129**(3): p. 423-429.

352. Levine, B., C.J. Della Valle, and J.J. Jacobs, *Applications of Porous Tantalum in Total Hip Arthroplasty*. JAAOS - Journal of the American Academy of Orthopaedic Surgeons, 2006. **14**(12): p. 646-655.
353. Paganias, C., et al., *Osseous integration in porous tantalum implants*. Indian Journal of Orthopaedics, 2012. **46**(5): p. 505-513.
354. Nemat-Nasser, S., J.B. Isaacs, and M. Liu, *Microstructure of high-strain, high-strain-rate deformed tantalum*. Acta Materialia, 1998. **46**(4): p. 1307-1325.
355. Walters, W., W. Gooch, and M. Burkins, *The penetration resistance of a titanium alloy against jets from tantalum shaped charge liners*. International Journal of Impact Engineering, 2001. **26**(1): p. 823-830.
356. Russell, A. and K.L. Lee, *Structure-Property Relations in Nonferrous Metals*. 2005: Wiley.
357. Musikant, S., *Optical Materials: An Introduction to Selection and Application*. 1985: Taylor & Francis.
358. Soisson, D.J., J.J. McLafferty, and J.A. Pierret, *STAFF-INDUSTRY COLLABORATIVE REPORT Tantalum and Niobium*. Industrial & Engineering Chemistry, 1961. **53**(11): p. 861-868.
359. Bleiwas, D.I., J.F. Papp, and T.R. Yager, *Shift in Global Tantalum Mine Production, 2000–2014*, in *Fact Sheet*. 2015: Reston, VA.
360. USGS, U., *Geological Survey, 2012, Mineral commodity summaries 2012*. US Geological Survey, 2012.
361. Melcher, F., et al., *Fingerprinting of conflict minerals: columbite-tantalite (“coltan”) ores*. SGA News, 2008. **23**(1): p. 7-14.
362. Melcher, F., et al. *Analytical fingerprint of columbite-tantalite (coltan) mineralization in pegmatites: focus on Africa*. in *Proceedings, ninth international congress for applied mineralogy (ICAM)*. 2008.
363. Diaz-Struck, E. and J. Poliszuk, *Venezuela Emerges and New Source of ‘Conflict’ Minerals*. Washington, DC: The Center for Public Integrity, 2012.
364. González, H., *Trasgresión de derechos humanos a raíz del tráfico ilegal de coltán en el Departamento del Guainía*. Ciencia y poder aéreo, 2015. **10**(1): p. 151-168.
365. Opijnen, M.v. and J. Oldenziel, *Responsible Supply Chain Management*. Potential success factors and challenges for addressing prevailing human rights and other CSR issues in supply chains of EU-based companies, 2010.
366. Montague, D., *Stolen goods: Coltan and conflict in the Democratic Republic of Congo*. Sais Review, 2002. **22**(1): p. 103-118.
367. Fetherston, J.M., *Tantalum in Western Australia*. 2004: Geological Survey of Western Australia. 162.
368. Wiberg, E., A.F. Holleman, and N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*. 2007: De Gruyter.
369. Albrecht, S., C. Cymorek, and J. Eckert, *Niobium and niobium compounds*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000.
370. Okabe, T.H. and D.R. Sadoway, *Metallothermic reduction as an electronically mediated reaction*. Journal of materials research, 1998. **13**(12): p. 3372-3377.
371. Chen, G.Z., D.J. Fray, and T.W. Farthing, *Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride*. Nature, 2000. **407**(6802): p. 361.
372. *Metalysis- The Future of Solid-State Metal and Alloy Powder Processing*. [cited 2018; Available from: www.metalysis.com].
373. *Metalary- Latest and Historical Metal Prices*. 2018 [cited 2018; Available from: www.metalary.com/tantalum-price].

374. Garcia-Vergara, S., et al., *A flow model of porous anodic film growth on aluminium*. *Electrochimica Acta*, 2006. **52**(2): p. 681-687.
375. Garcia-Vergara, S.J., et al., *Compositional Evidence for Flow in Anodic Films on Aluminum under High Electric Fields*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007. **154**(9): p. C540-C545.
376. Mozalev, A., et al., *Nucleation and growth of the nanostructured anodic oxides on tantalum and niobium under the porous alumina film*. *Electrochimica Acta*, 2003. **48**(20): p. 3155-3170.
377. Mozalev, A., M. Sakairi, and H. Takahashi, *Structure, Morphology, and Dielectric Properties of Nanocomposite Oxide Films Formed by Anodizing of Sputter-Deposited Ta-Al Bilayers*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2004. **151**(11): p. F257-F268.
378. Mozalev, A., et al., *Growth of multioxide planar film with the nanoscale inner structure via anodizing Al/Ta layers on Si*. *Electrochimica Acta*, 2009. **54**(3): p. 935-945.
379. Mozalev, A., et al., *Formation–structure–properties of niobium-oxide nanocolumn arrays via self-organized anodization of sputter-deposited aluminum-on-niobium layers*. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014. **2**(24): p. 4847-4860.
380. Mozalev, A., H. Habazaki, and J. Hubálek, *The superhydrophobic properties of self-organized microstructured surfaces derived from anodically oxidized Al/Nb and Al/Ta metal layers*. *Electrochimica Acta*, 2012. **82**: p. 90-97.
381. Mozalev, A., et al., *Nanostructured Columnlike Tungsten Oxide Film by Anodizing Al/W/Ti Layers on Si*. *Chemistry of Materials*, 2008. **20**(20): p. 6482-6493.
382. Darling, H.E., *Conductivity of Sulfuric Acid Solutions*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1964. **9**(3): p. 421-426.
383. Perry, R. and D. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition*. 2008: McGraw-Hill Education.
384. Lohrengel, M.M., *Untersuchung der elektrochemischen Sauerstoff Adsorption und Oxidschichtbildung an Iridium*. 1971, Freie Universität Berlin: Berlin.
385. Nagato, N. and K. Naito, *Electrode material for capacitors and capacitor using the same*, E.P. Office, Editor. 2000.
386. Vedder, W. and D. Vermilyea, *Aluminum+ water reaction*. *Transactions of the Faraday society*, 1969. **65**: p. 561-584.
387. Kudo, T. and R.S. Alwitt, *Cross-sections of hydrous and composite aluminum oxide films*. *Electrochimica Acta*, 1978. **23**(4): p. 341-345.
388. McCune, R., R. Shilts, and S. Ferguson, *A study of film formation on aluminum in aqueous solutions using Rutherford backscattering spectroscopy*. *Corrosion Science*, 1982. **22**(11): p. 1049-1065.
389. Mickova, I., *Electrochemical behavior of tantalum in potassium hydroxide solutions*. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 2018. **8**(4): p. 291-301.
390. Binder, J., *Sensoren zur Temperaturmessung*, in *Sensortechnik: Handbuch für Praxis und Wissenschaft*, H.-R. Tränkler and L.M. Reindl, Editors. 2014, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 903-927.
391. Mason, R.B., *Factors Affecting the Formation of Anodic Oxide Coatings in Sulfuric Acid Electrolytes*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1955. **102**(12): p. 671-675.
392. Plumb, R.C., *Studies of the Anodic Behavior of Aluminum: II . Coulometry of Barrier Layer Production*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1958. **105**(9): p. 498-502.
393. Malachuk, P., *Aluminum*. *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*, AJ Bard, Editor, 1976: p. 63-165.
394. Llewelyn Leach, J.S. and B.R. Pearson, *The effect of foreign ions upon the electrical characteristics of anodic ZrO₂ films*. *Electrochimica Acta*, 1984. **29**(9): p. 1271-1282.

395. Yu, H., et al., *Synthesis of Coral-Like Tantalum Oxide Films via Anodization in Mixed Organic-Inorganic Electrolytes*. PLoS ONE, 2013. **8**(6): p. e66447.
396. Knöpnadel, I., et al., *Anionenstruktur des sogenannten Ammoniumdimolybdats (NH₄)₂Mo₂O₇*. Angewandte Chemie, 1974. **86**(24): p. 894-895.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist.

Die Arbeit wurde von mir in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Es existieren keine vorherigen Promotionsversuche.

Düsseldorf, 11.10.2018

Michal Manko