Produktanalyse beim Electrochemical Machining (ECM) von Ti-basierten Hartmetallen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Benjamin Walther

aus Geldern

April 2008

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

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

Referent: Koreferent: PD Dr. M. M. Lohrengel Prof. Dr. K. Kleinermanns

Tag der mündlichen Prüfung: 05.06.2008

Danksagung

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

Des Weiteren danke ich

Priv.-Doz. M. M. Lohrengel für seine wissenschaftliche Unterstützung, die zahlreichen fachlichen sowie freundschaftlichen Diskussionen, als auch für die Möglichkeit, meine Ergebnisse auf zahlreichen internationalen Tagungen vorstellen zu können.

Prof. Dr. K. Kleinermanns für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Prof. Dr. A. Michaelis für die Ermöglichung dieser Arbeit, Herrn Dr. Schneider für die angenehme Zusammenarbeit während meiner Promotion, insbesondere während der zahlreichen Aufenthalte in Dresden.

Herrn Dipl.-Ing. M. Schramm für seine unschätzbare Hilfe im Bereich der Messtechnik und den unvergesslichen Wanderurlaub.

Frau Dr. Keller für die Aufnahme der XPS-Spektren und für ihre Hilfe bei der deren Interpretation.

Herrn Dipl.-Chem. L. Langner für die quantenmechanischen Berechnungen der Komplexe.

Frau B. Hofmann, Frau V. Mendorf und Herrn M. Merkwitz für die Unterstützung hinter den Kulissen.

Allen Kolleginnen und Kollegen für die gute Zusammenarbeit während meiner Zeit am Institut für Physikalische Chemie, der Elektrochemie und am IKTS in Dresden. Besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Freundin Bianca für ihre große Unterstützung während meines Studiums und der Promotion.

> "Vollkommenheit ist nicht dann erreicht, wenn man nichts mehr zufügen kann, sondern dann, wenn man nichts mehr weglassen kann."

> > Antoine de Saint Exupéry

Teile dieser Arbeit wurden bereits wie folgt veröffentlicht:

Veröffentlichungen

B. Walther, J. Schilm, A. Michaelis, M. M. Lohrengel, *Electrochim. Acta*, *52 (2007),* 7732-7737, "Electrochemical Dissolution of Hard Metal Alloys", doi: 10.1016/j.electacta.2006.12.038

M. M. Lohrengel, S. Heiroth, K. Kluger, M. Pilaski, B. Walther, *Electrochim. Acta, 51* (2006), 1431-1436, "Microimpedance – Localized Material Analysis"

Vorträge

"Analysis of Reaction Products During ECM of Hard Metals" *International Symposium on Electrochemical Machining Technology (INSECT)*, Chemnitz 2007.

"ECM of hard metals" *International Symposium on Electrochemical Machining Technology (INSECT)*, Dresden 2006.

"Elektrochemisches Machining von Hartmetallen" *Elektroanalytische Chemie und angewandte Elektrochemie (ELACH 7)*, Waldheim 2006.

"Electrochemical Dissolution of Hard Metal Alloys" *Electrochemical Methods In Corrosion Research (EMCR),* Dourdan 2006.

"Pulsed ECM in Nitrates" *International Symposium on Electrochemical Machining Technology (INSECT)*, Freiburg 2005.

Poster

"Microelectrochemical investigation of intermetallic phases in AA 2024" S. Heiroth, B. Walther, A. Drüszler, M. M. Lohrengel, *1st Euregio Workshop*, Kerkrade, The Netherlands 2004.

Projektbericht

"Anodisierung technischer Aluminiumlegierungen" (vertraulich), Abschlussbericht zum Forschungsprojekt mit IFAM der Fraunhofergesellschaft, M. M. Lohrengel, S. Heiroth, A. Drüszler, B. Walther, Airbus Deutschland, Bremen 2003.

Tagungsband

B. Walther, M. Schneider, A. Michaelis, M. M. Lohrengel, *International Symposium on ElectroChemical Machining Technology INSECT 2007,*(2007) 35-40, ISBN: 978-3-00-022770-7,
"Electrochemical Machining of Ti-Based Hard Metal Alloys"

Kurzfassung

"Produktanalyse beim Electrochemical Machining (ECM) von Ti-basierten Hartmetallen"

Die elektrochemische Auflösung von Werkstoffen bei extrem hohen anodischen Stromdichten von bis zu einigen 100 A/cm² (ECM) ist eine effiziente Technik, um Werkstücke unabhängig ihrer Härte zu formen. ECM von Eisen und Stahl wurde in der Literatur eingehend untersucht und wird bereits vielfältig industriell angewendet.

Eine Übertragung dieses Prozesses auf Hartmetalle scheint aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften, wie z. B. ihrer extrem hohen Härte, interessant und wurde in dieser Arbeit geprüft. Die untersuchten Hartmetalle bestehen aus extrem harten Partikeln, wie zum Beispiel Carbiden, Nitriden und Carbonitriden, eingebettet in eine weichere Matrix aus Bindermetall, meist Co, Ni oder Fe. Der ECM-Prozess dieser Materialien ist sehr komplex, da sich die Bestandteile abhängig von Stromdichte und Elektrolytzusammensetzung unterschiedlich auflösen oder passivieren. Ein grundlegendes Verständnis der Auflösungsmechanismen erfordert eine separate Untersuchung der einzelnen Bestandteile der unterschiedlichen Hartmetalle. Eine quantitative Beschreibung der Reaktionen setzt dabei eine vollständige Analyse der Reaktionsprodukte voraus. Nebenreaktionen wie z. B. Sauerstoffentwicklung lassen dies aus Gewichtsverlustmessungen oder der Ladungsmenge nicht zu.

Ziel dieser Arbeit war es daher, neue spektroskopische Methoden zu entwickelt, um die Oxidationsstufen der Reaktionsprodukte zu bestimmen. Dazu wurden TiC, TiN und unterschiedliche Zusammensetzungen von TiC_xN_y in einem speziellen Versuchsaufbau untersucht. In einer Mikrozelle konnten unter potentiostatischer Kontrolle in einer 3-Elektrodenanordnung Elektrolytgeschwindigkeiten von einigen 10 m/s erreicht werden, um Reaktionsprodukte effektiv von der Oberfläche zu entfernen. Die im Elektrolyten gelöste Titanstoffmenge wurde durch Komplexierung mit 5-Sulfosalicylsäure und anschließender UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Die Sauerstoffentwicklung wurde durch Fluoreszenzguenching eines Tris-(1.10-Phenanthrolin)-Ruthenium(II)-Komplexes in einer neu entwickelten Durchflusszelle quantifiziert. Die Erfassungsgrenze lag bei einigen umol/L.

Es konnte gezeigt werden, dass die Sauerstoffentwicklung auf Fe und Ni abhängig von der Stromdichte ist. Auf Cobalt konnten nur geringe Mengen an Sauerstoff detektiert werden, die unter Umständen auf Verunreinigungen zurückzuführen sind. Auf TiC, TiN und den verschiedenen TiC_xN_y entstand kein Sauerstoff. Aufgrund der fehlenden Sauerstoffentwicklung konnte durch Bestimmung der Titanstoffmenge und der geflossenen Ladung der Elektronenbedarf pro Formelumsatz bestimmt werden. Dadurch konnten die Reaktionsprodukte CO₂, CO, NO, N₂O und N₂ den verschiedenen Stromdichten zugeordnet werden. Steigende Stromdichten führen zu weniger stark oxidierten Reaktionsprodukten, da die Diffusion von Wasser zur Reaktionsoberfläche eingeschränkt ist.

Abstract

"Products Analysis during ECM of Ti-based hard metals"

ECM, the anodic dissolution at extremely large current densities (> 100 A/cm²), is an efficient technique to shape materials independently of their individual hardness. Since ECM of Fe is investigated detailed in literature, it is adopted in industrial applications.

A transfer of this process onto hard metals seems to be interesting due to their special properties like extreme hardness and is proven in this thesis. Hard metals are composites of extremely hard particles, e.g. carbides, nitrides or carbonitrides embedded in a softer matrix of Co, Ni or Fe. ECM of these materials is complex due to the non-homogenous structure as the components dissolve or passivate differently, depending on current density and electrolyte composition. A fundamental understanding requires separate investigations of the components of these heterogeneous alloys. A quantitative description requires a complete analysis of the dissolution products. Side reactions such as oxygen evolution hinder an analysis only from weight loss or electric charge.

The aim of this thesis was to develop new on-line spectroscopic methods to determine the oxidation states of the reaction products. TiC, TiN and different compositions of TiC_xN_y have been investigated in this thesis in an especially designed set-up: a flow through microcell under potentiostatic control in a 3-electrode arrangement with electrolyte flow up to some 10 m/s to remove products from the surface. The amount of titanium in the electrolyte was quantified as a 5-sulfosalicylic acid complex by UV/Vis spectroscopy. Oxygen evolution was detected by fluorescence quenching of a tris-(1,10-phenanthroline)-ruthenium(II)-complex in a new developed flow through cell with a detection limit of some μ mol/L.

It could be shown that oxygen evolution on Fe and Ni is dependent on current density. Only small amounts of oxygen could be detected on Co, which could be caused by impurities. It could also be shown, that no oxygen is evolved on TiC, TiN or the different TiC_xN_y . Due to absence of oxygen evolution, the need of electrons per mole could be calculated by the detected amount of titanium and the electric charge. Hence the reaction products CO_2 , CO, NO, N_2O and N_2 could be allocated to the different current densities. Increasing current densities lead to less strong oxidized reaction products, because of the limited diffusion of water to the surface.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	11
1.1. Zielsetzung	13
2. Theoretische Grundlagen	14
2.1. Grundlagen des ECM	14
2.2. ECM-Modelle	16
2.3. Hartmetalle	
2.4. UV/VIS-Analytik der Reaktionsprodukte	21
2.5. Sauerstoffquantifizierung durch Fluoreszenzquenching	23
2.6. Kapazitätsmessung mit lock-in-Verstärker	25
2.7. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	
2.8. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	27
2.9. Photoelektronenspektroskopie (XPS)	
3. Experimentelles	29
3.1. Verwendete Chemikalien und Elektrolyte	
3.2. Verwendete Proben	
3.3. Probenpräparation	
3.4. Sonstige verwendete Geräte	
3.5. Mikro-Durchflusszelle	
3.6. Elektrolytversorgung	
4. Entwicklung eines optischen O ₂ -Nachweises	38
4.1. Motivation	
4.2. Messung des gelösten Sauerstoffs	
4.3. Aufbau des Messplatzes	40
4.4. Dichlorotris(1,10-phenanthrolin)ruthenium(II)	46
4.5. Einfluss der Reaktionsprodukte auf den Nachweis	
4.6. Kalibrierung der Sauerstoffquantifizierung	

5. Titanquantifizierung durch Komplexbildung	65
5.1. Ansprüche an den Komplexbildner	68
5.2. Kalibrierung des Titannachweises	72
6. Ergebnisse und Diskussion	76
6.1. Zyklische Voltammetrie	76
6.2. Sauerstoffentwicklung auf Hartmetallen	81
6.3. Sauerstoffentwicklung auf Eisen	82
6.4. Sauerstoffentwicklung auf den Binderphasen Co und Ni	87
6.5. Aufstellung der Reaktionsgleichungen	89
6.6. Oberflächenanalyse	95
6.7. Modell der Phasengrenze	101
7. Zusammenfassung	103

Anhang: REM-Aufnahmen	105
Verwendete Abkürzungen und Symbole	110
Literaturverzeichnis	112

1. Einleitung

Die Metallbearbeitung durch elektrochemische Prozesse findet in vielen industriellen Bereichen Anwendung und hat sich in den letzten Jahren stetig weiterentwickelt. Techniken, wie z.B. das Electrochemical Machining (ECM), die Funkenerosion (EDM), das Electrochemical Jet Machining (EJM), das Electrochemical Micro Machining (EMM) oder das Elektropolieren (EP) haben sich in vielen industrielle Prozessen als Bearbeitungsmethoden bewährt^[1-12].

Der Vorteil dieser Methoden besteht unter anderem darin, dass es keinen mechanischen Kontakt zwischen Substrat und Werkzeug gibt. Die Metallauflösung geschieht beim ECM durch extrem hohe anodische Stromdichten, wobei das Substrat in Form seiner Ionen in Lösung geht. Es entsteht kein Abtrag und somit kein Verschleiß am Werkzeug (Kathode) und das Substrat wird nicht durch hohe Temperaturen belastet, da die komplette Wärmemenge durch den schnell fließenden Elektrolyten abgeführt wird. Die so bearbeiteten Werkstücke weisen häufig bereits glatte Oberflächen auf, die nicht in weiteren Produktionsschritten bearbeitet werden müssen. Die Härte des Substrates spielt keine Rolle, lediglich elektrische Leitfähigkeit und gute Wärmeleitfähigkeit notwendige physikalische sind Eigenschaften.



Abbildung 1: Mit dem ECM-Verfahren hergestellte Produkte. Links ein Scherkopf der Firma Philips, wie er in elektrischen Trockenrasierern zum Einsatz kommt. Rechts eine Hochdruck-Einspritzdüse der Firma Bosch. Die zwei Kanäle im Kreis werden in der Produktion durch ECM miteinander verbunden. Weitere Vorteile des ECM liegen im Bereich der Mikrostrukturierung. Feinste Strukturen auf der Werkzeugelektrode können auf das Werkstück oft in einem Schritt übertragen werden^[2]. Dies ist im Vergleich zu abrasiven Bearbeitungsmethoden wesentlich schneller und kostengünstiger. Abbildung 1 zeigt links im Bild einen Scherkopf der Fa. Philips, der mit ECM hergestellt wird. Dieser ist trotz seiner filigranen Struktur nach dem ECM bereits entgratet, scharf und spiegelglatt. Die rechts im Bild gezeigt Hochdruck-Einspritzdüse der Fa. Bosch zeigt einen weiteren Vorteil des ECM-Verfahrens. Zwei Kanäle im Bauteil können auf diese Weise exakt miteinander verbunden werden. Eine solche Art der Bearbeitung mit starken Hinterschneidungen ist praktisch nur mit diesem Verfahren möglich.

Da beim ECM-Verfahren mit Gleichstrom in der Praxis häufig das Problem besteht, hohe Oberflächenqualität mit der geforderten Präzision zu erreichen, gibt es Spezialanwendungen, wie das so genannte Pulsed ECM (PECM), bei dem zwischen einzelnen Strompulsen Pausenzeiten eingefügt werden, um den Austausch von Reaktionsprodukten und Wärme im Arbeitsspalt zu steigern. Dieses Verfahren birgt aber auch Nachteile, wie z.B. eine durch die Pausenzeit hervorgerufene längere Bearbeitungszeit des Werkstückes.

Eine Weiterentwicklung des PECM ist die Kombination anodischer Strompulse mit kathodischen Zwischenpulsen. Zhou et al. vermuten eine Reduktion der gebildeten Oxide auf der Anode^[13]. Nachteilig ist jedoch die durch die kathodischen Pulse verursachte langsame Auflösung der Werkzeugelektrode.

Diese beiden speziellen Ausführungen des ECM tragen zu einer weitreichenden Nutzung des Verfahrens in der industriellen Massenproduktion bei, da sie unter anderem die Oberflächenqualität der Erzeugnisse verbessern.

1.1. Zielsetzung

Hartmetalle bestehen aus extrem harten Partikeln, die in eine weichere Matrix aus Bindermetall eingebettet sind, um die Sprödigkeit der reinen Hartstoffphase zu reduzieren. Sie zeichnen sich durch sehr hohe Härte und Verschleißfestigkeit aus.

Ziel dieser Arbeit ist es, grundlegende Untersuchungen an Ti-basierten Hartmetallen und reinen Binderphasen in NaNO₃ unter ECM-Bedingungen durchzuführen. Dabei sollen die Reaktionsprodukte, die durch die elektrochemische Auflösung entstehen, charakterisiert und quantifiziert werden, um ein Verständnis für die Vorgänge an der Anodenoberfläche während des ECM liefern zu können. Zu diesem Zweck muss ein neuartiger Messaufbau entwickelt werden, der es ermöglicht, sämtliche Reaktionsprodukte im Elektrolyten nachzuweisen.

Im Speziellen soll ein Verfahren entwickelt werden, welches es ermöglicht, den als Nebenreaktion häufig entstehenden Sauerstoff im schnell fließenden Elektrolyten mit einer Empfindlichkeit von einigen µmol/L zu detektieren, um seinen Anteil an den Gesamtprozessen zu quantifizieren. Damit lassen sich die Stromausbeuten der Metallauflösung der einzelnen Bindermetalle beim ECM angeben.

Durch die Bestimmung der Titanmenge im Reaktionselektrolyten sollen Erkenntnisse über die Reaktionen beim ECM von Hartmetallen gewonnen werden, die ein Modell für die Oberflächenstruktur während des ECM entwickeln lassen. Dabei sollen Hartmetalle mit verschiedenen Anteilen an Stickstoff und Kohlenstoff untersucht werden, um den Einfluss des Nichtmetallanteils auf den Gesamtprozess aufzuklären.

Durch oberflächenanalytische Untersuchungen soll die Abhängigkeit der Oberflächenqualität, die durch den ECM-Prozess erzeugt wird, von der Stromdichte untersucht werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Grundlagen des ECM

Als Electrochemical Machining (ECM) bezeichnet man das nichtmechanische, elektrochemische Abtragen eines festen Körpers. Vorwiegend Metalle werden bei sehr hohen anodischen Stromdichten, die im Bereich von 5 – 1000 A/cm² liegen, aufgelöst^[10]. Das Werkstück ist dabei die Arbeitselektrode und wird in Bezug zur Werkzeugelektrode (Gegenelektrode) anodisch polarisiert. Zwischen den beiden Elektroden befindet sich während des ECM-Prozesses ein schmaler Spalt von einigen µm, durch den der Elektrolyt gepumpt wird. Dieser muss elektrisch gut leitend sein und mit hoher Geschwindigkeit durch den Spalt gepumpt werden, um entstehende Reaktionsprodukte und Joule'sche Wärme effektiv abtransportieren zu können. Dabei spielt die Auswahl des Elektrolyten eine wichtige Rolle, da sie das Ergebnis des elektrochemischen Abtrags entscheidend beeinflusst. Industriell werden aus toxikologischen und wirtschaftlichen Gründen häufig konzentrierte Salzlösungen verwendet. Ein gängiger Elektrolyt, mit dem auch alle Messungen in dieser Arbeit durchgeführt wurden, ist eine neutrale wässrige Lösung aus Natriumnitrat^[9, 14-18]. Dieser Elektrolyt wird häufig verwendet, um rapide Korrosion an Maschinenteilen zu verhindern.

Durch das Anlegen einer Gleichspannung zwischen dem zu bearbeitenden Werkstück und der Gegenelektrode geht das abzutragende Metall der Anode unter Abgabe von Elektronen als Metall-Ionen in die Elektrolytlösung über.

$$Me \implies Me^{n^+} + n e^-$$
 Gleichung (2.1)

Die Metall-Ionen bleiben entweder gelöst oder reagieren mit Bestandteilen der Elektrolytlösung, z. B. unter Bildung von Metall-Hydroxiden. Diese sind häufig unlöslich und fallen aus.

$$Me^{z^{+}} + z (OH^{-}) \implies Me(OH)_{z}$$
 Gleichung (2.2)

Die mathematische Beschreibung des Werkstoffabtrags erfolgt durch das Gesetz von Faraday. Demnach ist die anodisch abgetragene Masse m proportional zur Molmasse M des aufgelösten Metalls und zur geflossenen Ladungsmenge Q = I · t. Zusätzlich treten am Werkstück in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen Parallelreaktionen auf. Zur Berücksichtigung dieser Nebenreaktionen ist ein Wirkungsgrad zu bestimmen, der auch als Stromausbeute η bezeichnet wird. In der Praxis wird dieser wie folgt definiert:

$$\eta = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot I \cdot t} \cdot 100$$
 Gleichung (2.3)

Für die Berechnung ist jedoch die genaue Kenntnis der Auflösungsvalenz z des Metalls nötig. Beträgt die Stromausbeute 100 %, finden an der Anode keine weiteren Nebenreaktionen statt. Stähle mit hohem Kohlenstoffanteil zeigen teilweise Stromausbeuten über 100 %, da chemisch inerte Partikel, wie z. B. Metallcarbide, durch stromlose Erosion aus dem Metall gelöst werden, gleichzeitig aber zum gemessenen Massenverlust beitragen.

Der Stromverbrauch dieses Verfahrens ist ein wirtschaftlich wichtiger Faktor. Um möglichst effektiv arbeiten zu können, ist es wichtig, genaue Kenntnis über mögliche Nebenreaktionen zu haben, um diese durch gezielte Wahl der Reaktionsparameter zu verringern oder sogar eliminieren zu können. Eine häufig auftretende Nebenreaktion ist eine gleichzeitige anodische Sauerstoffentwicklung an der Arbeitselektrode.

$$2 H_2 O \implies O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \qquad \text{Gleichung (2.4)}$$

An der Kathode können dabei formal folgende Reaktionen ablaufen:

$2 H_2O + 2 e^- \implies 2 OH^- + H_2$	Gleichung (2.5)
Me ⁿ⁺ + x e⁻ ╤─ Me ^{(n-x)+}	Gleichung (2.6)

Eine Reduktion von Metallkationen an der Kathode ist sehr unwahrscheinlich, da sowohl die Diffusion, als auch die Migration der Kationen im Vergleich zur Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten sehr langsam sind.

An den Reaktionen an der Kathode ist auch der Elektrolyt beteiligt. In Nitrat-Elektrolyten findet man zusätzlich zur Wasserstoffentwicklung nach Gleichung (2.5) einige Reduktionsprodukte des Nitrats, wie Nitrit^[18], Hydrazin^[19] und Ammoniak^[20].

$NO_3^{-} + H_2O + 2 e^{-} \implies NO_2^{-} + 2 OH^{-}$	Gleichung (2.7)
2 NO ₃ ⁻ + 14 e ⁻ + 10 H ₂ O = N ₂ H ₄ + 16 OH ⁻	Gleichung (2.8)
$NO_3^- + 8 e^- + 6 H_2O \implies NH_3 + 9 OH^-$	Gleichung (2.9)

Über die während des Experiments geflossene Ladung kann nur dann auf die entwickelte Sauerstoffmenge rückgerechnet werden, wenn der Ladungsanteil der Metallauflösung bekannt ist, und weitere anodische Nebenreaktionen ausgeschlossen werden können. Die quantitative Bestimmung des Sauerstoffs ist somit von einer genauen Kenntnis aller Reaktionen an der Oberfläche abhängig. Eine direkte Messung des entstehenden Sauerstoffes im Reaktionselektrolyten umgeht diese Schwierigkeiten. Eine neue Methode, um gelösten Sauerstoff nachzuweisen, wird später in dieser Arbeit vorgestellt.

2.2. ECM-Modelle

Ein Ziel des ECM-Verfahrens ist unter anderem das Erreichen eines Oberflächenglanzes, dem eine Einebnung der Oberfläche einhergeht. In der Literatur lassen sich verschiedene Modelle zur Erreichung eines Oberflächenglanzes auf der Anode finden, die hier kurz vorgestellt werden sollen.

• Das elektrostatische Model^[21]

Es wird allgemein beobachtet, dass sich die Oberflächenqualität mit steigender Stromdichte verbessert. Die Ursache liegt darin, dass durch den im Elektrolyten herrschenden Potentialgradienten ein Abtrag an hervorstehenden Spitzen bevorzugt ist. Dieses Modell kann jedoch nicht erklären, dass bei der Bearbeitung von Kupfer sowohl der Auflösungsmechanismus, als auch die Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten Einfluss auf den Oberflächenglanz haben^[22, 23].

Bildung einer kompakten Salzschicht^[24-29]

Nach Landolt et al. sind bei transpassiver Auflösung von Metallen zwei unterschiedliche Schichttypen auf der Substratoberfläche möglich. Bei sehr niedrigen Stromdichten bedeckt eine dünne Passivschicht die Anode und unterdrückt so die Metallauflösung. Bei hohen Stromdichten fällt durch die hohe Konzentration der Metallionen an der Oberfläche eine Salzschicht aus, die durch limitierenden Stofftransport für den Oberflächenglanz verantwortlich ist.

• Bildung einer Doppelschicht^[30]

Dieses Modell beschreibt eine Doppelschicht aus einer kompakten und einer porösen Salzschicht auf der Substratoberfläche. Grimm und Landolt haben dieses Modell entwickelt, um einige neue Impedanzmessungen erklären zu können.

Bildung eines viskosen Films mit limitierter Wasserdiffusion

Das Modell eines viskosen, übersättigten Films auf der Anodenoberfläche scheint die Beobachtungen und Ergebnisse beim ECM in Nitratlösungen am besten zu beschreiben^[15, 31]. Aufgrund der hohen Konzentration der Produkte an der Oberfläche der Anode bildet sich bei hohen Stromdichten ein übersättigter, stark viskoser Film, in dem ein starker Wassermangel herrscht, da die Diffusion von Wassermolekülen in ihm eingeschränkt ist. Der Transport der Metallkationen durch diese Schicht ist dabei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Durch die topografisch bedingten verschieden langen Diffusionswege innerhalb der viskosen Schicht ist der Abtransport der Reaktionsprodukte unterschiedlich schnell und die Oberfläche wird Die Existenz solcher übersättigten Lösungen und eingeebnet. eine Computersimulation der Konzentrationsgradienten der Reaktionsprodukte an der Oberfläche können bei C. Rosenkranz nachgelesen werden^[17].

Eine Kenntnis der an der Oberfläche ablaufenden Prozesse ist eine unabdingbare Voraussetzung, um durch eine gezielte Parametrisierung den ECM-Prozess zu optimieren.

2.3. Hartmetalle

Kennzeichnend für Hartmetalle sind sehr hohe Härte und Verschleißfestigkeit. Sie finden daher eine ausgedehnte Anwendung in der Bestückung von Werkzeugen und Teilen für die Zerspanung, spanlose Formgebung und bei reibendem Verschleiß.

Hartmetalle bestehen aus extrem harten Partikeln, wie zum Beispiel Carbiden, Nitriden und Carbonitriden, eingebettet in eine weichere Matrix aus Bindermetall, um die Sprödigkeit der reinen Hartstoffphase zu reduzieren. Der Anteil an Bindermetall liegt meist im Bereich von 5–10 %.

Die Titancarbid-Pulver werden durch Umsetzung der Metalloxide mit Ruß im Vakuum oder unter Wasserstoff bei Temperaturen > 2000 °C hergestellt. Die Titancarbonitride erhält man analog der TiC-Synthese, jedoch bei etwas tieferen Temperaturen, geringerem Kohlenstoffzusatz und unter stickstoffhaltiger Atmosphäre. Die Hartmetallmischung wird aus den einzelnen Carbiden bzw. vorgebildeten Mischcarbiden. aus feinteiligem Bindermetall und einem Presshilfsmittel zusammengestellt und unter einer organischen Flüssigkeit gemahlen. Als Presshilfsmittel werden häufig Paraffin, Polyvinylalkohol oder Polyethylenglykol verwendet. Nach dem Mahlvorgang wird das in der Mahlflüssigkeit aufgeschlämmte Gemisch im Sprühtrockner unter Inertgas getrocknet. Es fällt ein riesel- und pressfähiges Granulat an^[32]. Die Hartmetalle wurden unter Argonatmosphäre bei einem Partialdruck von 300 mbar für 15 Minuten bei 2000 °C und einem Druck von 50 MPa heissgepresst.

Da beim ECM die Härte des zu bearbeitenden Materials irrelevant ist, liegt ein Einsatz dieser Methode bei der Formgebung von Hartmetallen nahe. Ein mechanisches Bearbeiten von Hartmetallen ist aufgrund ihrer besonderen Härte nur mit auf Diamanten basierenden Werkzeugen möglich, was die Formgebung nicht nur kosten- sondern auch zeitintensiv macht. Außerdem lassen sich auf diese Weise

nicht alle geometrischen Formen des Werkstücks, wie zum Beispiel Hinterschneidungen, realisieren. Eine Übersicht der verwendeten Proben und deren Zusammensetzung laut Analysenzertifikat der Pulver zeigt Tabelle 4 (S. 29).



Abbildung 2: Darstellung der Kristallstruktur von Titancarbid^[33]. Die Kugeln stellen die Atomrümpfe dar, das Elektronengas ist nicht dargestellt.

Abbildung 2 zeigt exemplarisch die Kristallstruktur von Titancarbid. Es kristallisiert in der NaCl-Struktur mit der Raumgruppe Fm3m. Die Gitterkonstante beträgt für TiC a = 0,4327 nm. Titan- und Kohlenstoffatome sind miteinander oktaedrisch koordiniert. Die Kristallstrukturen von Titancarbid und den (Carbo)nitriden unterscheiden sich darin, dass Anteile der Gitterplätze des Kohlenstoffs durch Stickstoffatome substituiert sind. Nicht alle Gitterplätze der Nichtmetallatome müssen belegt sein. Für TiC ist der Homogenitätsbereich der Phase bis TiC_{0,5} ausgedehnt. Eine vollständige Besetzung der Gitterplätze wird nicht erreicht, die obere Phasengrenze für Titancarbid liegt beispielsweise bei TiC_{0,98}^[32].

Eine Einordnung der Bindungsverhältnisse in TiC und TiN zeigt Abbildung 3. Die Bindungen im Werkstoff haben teilweise kovalenten, sowie metallischen Charakter.

Die ECM-Bearbeitung dieser Materialien ist sehr komplex, da sich die Bestandteile des Werkstücks unterschiedlich auflösen oder passivieren, was ebenfalls von der Elektrolytzusammensetzung abhängt. In der Literatur werden einige Vielstoffsysteme diskutiert ($Cr_3C_2/Ni^{[34]}$, TiC^[35, 36], TiC/Ni^[34, 36], WC/Co^[16, 37-40], ZrC^[41]).



Abbildung 3: Darstellung der Bindungstypen in verschiedenen Hartstoffen^[32]. TiC und TiN sind rot gekennzeichnet. Die Bindungen haben etwa zu gleichen Teilen kovalenten und metallischen Charakter.

Ein grundlegendes Verständnis dieser Reaktionen bedarf jedoch einer separaten Untersuchung der einzelnen Hartmetalle ohne Binderphasen und der Binderphasen selbst. Gängige Binderphasen wie Cobalt, Nickel und Eisen wurden in dieser Arbeit ausführlich untersucht. Als Hartmetalle wurden Titancarbid, Titannitrid und Titancarbonitride mit unterschiedlichen Verhältnissen an Kohlenstoff und Stickstoff untersucht.

Hartmetall	Dichte/ (g·cm ⁻³)	Schmelzpunkt /K	Vickers- härte	Elastizitätsmodul /GPa
TiC	4,93	3150	3000	450
TiN	5,43	3200	1990	250

Tabelle 1: Eigenschaften gesinterter Hartmetalle (ohne Bindermetall)^[32].

2.4. UV/VIS-Analytik der Reaktionsprodukte

Um die Reaktionsprodukte beim ECM im Elektrolyten zu untersuchen, ist die UV/VIS-Absorptionsspektroskopie eine geeignete Methode. Da die Konzentrationen der Produkte im Elektrolyten gering sind, ist ein optischer Nachweis die Methode der Wahl.

Für die Lichtabsorption im UV/VIS-Bereich gilt das Lambert-Beersche Gesetz^[42, 43].

Dabei sind

 $A_{\lambda} = \lg \left(\frac{I_0}{I} \right)$ Gleichung (2.11)

die Extinktion der Lösung, ε_{λ} der molare dekadische Extinktionskoeffizient, d die Schichtdicke der Küvette [cm], und c die Konzentration des absorbierenden Stoffes.

 I_0 ist die Intensität des in die Probe eintretenden, I die Intensität des aus der Probe austretenden monochromatischen Lichtes. Der molare Extinktionskoeffizient ist dabei eine stoffspezifische Größe, der von der Wellenlänge λ [nm] des eingestrahlten Lichtes abhängig ist.

Ein Absorptionsspektrum eines Stoffes ist demnach die Auftragung der Absorption gegen die Wellenlänge des Lichts. Das Lambert-Beersche Gesetz gilt jedoch nur für verdünnte Lösungen, da bei höheren Konzentrationen der Brechungsindex der Lösung steigt, und ε nicht mehr konstant ist^[43].

Um Messfehler durch Untergrundabsorption zu vermeiden, ist es üblich, vor jeder Messung ein Vergleichsspektrum zu erstellen, bei dem nur das verwendete Lösungsmittel gemessen wird. Dieses wird dann bei der eigentlichen Messung als Untergrund subtrahiert. Dabei ist darauf zu achten, dass immer dieselbe Küvette benutzt wird, um immer gleiche Bedingungen zu schaffen.



Abbildung 4: Jablonski-Diagramm nach Atkins^[44].

Die elektronischen Energiezustände in einem Molekül lassen sich gut mit einem so genannten Jablonski-Diagramm (Abbildung 4) verdeutlichen. Es zeigt die Energien der Elektronenübergänge, die bei Absorption und Emission von Photonen auftreten.

Die einzelnen Terme entsprechen dabei den unterschiedlichen Energiezuständen der Elektronen in den Singulett- (S) bzw. Triplett-Zuständen (T). Diesen Termen sind zusätzlich zu den Elektronenanregungen auch Schwingungs- und Rotationszustände überlagert. Da sich die Rotationszustände durch die Absorptionsspektroskopie nicht auflösen lassen, sind nur die Schwingungszustände von Bedeutung.

Viele Farbstoffe haben aromatische Ringstrukturen und besitzen somit bindende p-Orbitale. Die Elektronen dieser Orbitale treten leicht in Wechselwirkung mit der Umgebung und können durch ein Anregungsphoton in ein höheres Orbital angeregt werden. Die Absorption eines Anregungsphotons hebt somit ein Elektron aus dem Grundzustand S₀ in einen angeregten Zustand S₁ oder S₂. Dieser Vorgang ist extrem schnell, er vollzieht sich innerhalb von 10⁻¹⁵ s. Im Anschluss an die Absorption kann das Molekül die aufgenommene Energie über verschiedene Desaktivierungsprozesse wieder abgeben.

Aus oberen angeregten Zuständen ist ein strahlungsfreier Übergang auf das nullte Schwingungsniveau des jeweiligen elektronischen Zustands möglich, dies wird als "innere Umwandlung" bezeichnet. In kondensierten Phasen (flüssig und fest) erfolgt dieser Prozess durch Austausch der Schwingungsenergie mit benachbarten Molekülen.

Unter Schwingungsrelaxation versteht man den Übergang aus den höheren Singulett-Zuständen (S_2 , S_3) in den S_1 -Zustand. Dabei ist keine Fluoreszenz zu beobachten. Eine vollständige Relaxation in den S_0 -Zustand ist nicht möglich, da die Energiedifferenz zwischen S_0 und S_1 größer ist als zwischen den benachbarten höheren Singulettniveaus.

Handelt es sich um einen Übergang vom niedrigsten Schwingungsniveau des S_1 -Zustandes in einen Schwingungsniveau des Grundzustandes S_0 , so wird Strahlung emittiert und man spricht von Fluoreszenz.

Des Weiteren kann das Molekül durch "Interkombination" von einem angeregten Singulett- in einen Triplett-Zustand übergehen, um von dort aus, unter Abgabe von Phosphoreszenz-Strahlung, in den Grundzustand überzugehen. Dieser mit einer Spin-Umkehr verbundene Übergang kann nur bei starker Spin-Bahn-Wechselwirkung stattfinden und erfolgt deshalb zeitlich stark verzögert.

2.5. Sauerstoffquantifizierung durch Fluoreszenzquenching

Als Fluoreszenz wird eine spontane Lichtemission bezeichnet, die nur so lange auftritt, wie das fluoreszierende Molekül, auch Fluorophor genannt, durch Lichtabsorption angeregt wird. Die Stoßübertragung auf ein anderes Molekül nennt man Quenching. Das Molekül, das auch Quencher genannt wird, baut die aufgenommene Energie entweder strahlungsfrei ab, oder emittiert Strahlung auf einer anderen Frequenz als der Fluorophor. Auf diesem Vorgang basiert auch das in dieser Arbeit eingesetzte Verfahren, um den gelösten Sauerstoff, der als Nebenreaktion entsteht, zu quantifizieren. Wichtige Eigenschaften der Fluoreszenz in Hinblick auf den Einsatz als Messmethode sind, dass das Emissionsspektrum des Fluorophors unabhängig von der Erregerwellenlänge ist. Außerdem ist das Emissionsspektrum gegenüber dem Absorptionsspektrum zu größeren Wellenlängen hin verschoben. Im Falle des hier eingesetzten Dichlorotris(1,10-phenanthrolin)ruthenium(II) ermöglicht der große Stokes-Shift zwischen Anregungs- und Emissionsfrequenz eine Messung der Fluoreszenz ohne den Einsatz von optischen Filtern.

Die Sauerstoffmoleküle können bei diesem Fluoreszenz-Farbstoff als Quencher wirken. Somit kann ein angeregtes Farbstoffmolekül durch einen Stoß mit einem Sauerstoffmolekül in der Lösung seine elektromagnetische Anregungsenergie auf dieses übertragen. Der Sauerstoff baut die so übertragene Energie ohne die Abgabe von Strahlung im Spektralbereich des Fluoreszenzlichtes ab. Damit sinkt die Intensität des Fluoreszenzlichtes mit der Anzahl der Stöße zwischen Farbstoff- und Sauerstoffmolekül. Sind die Eigenschaften der Farbstofflösung während des Experiments konstant, dann ist die Anzahl der Stöße proportional zur Konzentration des gelösten Sauerstoffs. Durch die Abnahme des Fluoreszenzsignals I kann die Konzentration des gelösten Sauerstoffes $c(O_2)$ berechnet werden.

Den mathematischen Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen beschreibt die Stern-Vollmer Gleichung:

$$I = \frac{I_0}{1 + K_{SV} \cdot c(O_2)}$$
 Gleichung (2.12)

dabei ist I_0 die Fluoreszenzintensität in Abwesenheit von Sauerstoff, K_{SV} die Stern-Vollmer-Konstante.

Durch Auftragung von I_0/I gegen $c(O_2)$ ergibt sich ein linearer Zusammenhang.

2.6. Kapazitätsmessung mit lock-in-Verstärker

Eine simultane Ermittlung der Elektrodenimpedanz während der Aufnahme einer Strom-Spannungs-Kurve ist mittels Einfrequenzmessung über lock-in-Verstärker möglich. Dazu wird der potentiodynamischen Gleich- oder Dreiecksspannung mit einem Frequenzgenerator eine sinusförmige Wechselspannung überlagert. Diese hat meist nur eine Amplitude von einigen mV, um die potentialabhängigen Reaktionen des zu messenden Systems nicht zu stören. Das sinusförmige Anregungssignal wird zusätzlich dem lock-in-Verstärker als Referenz zur Verfügung gestellt. Über ein zweites empfindliches Strommesssystem wird der durch die überlagerte Wechselspannung überführt. Diese wird auf einen phasensensitiven Detektor gegeben, der das Herzstück des lock-in-Verstärkers darstellt. Dieser kann als phasensensitiver Schalter betrachtet werden, der das Eingangssignal gleichphasig mit dem Referenzsignal umpolt. Nach anschließender Mittelung an einem Integrator (RC-Glied) ist die resultierende Gleichspannung proportional zu cos ϕ (Phasenverschiebung) und wird anschließend nachverstärkt.



Abbildung 5: Ersatzschaltbild für eine homogene Deckschicht

Lock-in-Verstärker zeichnen sich durch ein hervorragendes Signal-Rausch-Verhältnis aus, da insgesamt nur ein sehr kleiner Frequenzbereich verstärkt wird. Um Oberschwingungen mit der Netzfrequenz zu vermeiden, hat sich eine Anregungsfrequenz von 1013 Hz bewährt. Kann ein elektrochemisches System durch ein einfaches Ersatzschaltbild (Abbildung 5) beschrieben werden, ist eine Berechnung der Elektrodenkapazität C aus den gemessenen Größen möglich. Dazu muss jedoch sichergestellt sein, dass der Einfluss des in Reihe liegende Elektrolytwiderstandes R_{Ω} auf die Impedanz bei der gewählten Anregungsfrequenz zu vernachlässigen ist.

2.7. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das Auflösungsvermögen von Mikroskopen ist der Wellenlänge des verwendeten Lichts proportional. Nach der deBroglie-Beziehung

$$\lambda = \frac{h}{p}$$
 Gleichung (2.13)

kommt beschleunigten Elektronen Wellencharakter zu. Somit kann mit kurzwelligen, hochbeschleunigten Elektronen ein Mikroskop mit einer deutlich höheren Auflösung realisiert werden, als dies mit optischen Lichtmikroskopen möglich ist. Dazu werden die aus einer geheizten Kathode austretenden Elektronen über eine angelegte Hochspannung in Richtung der Anode beschleunigt.

Das Prinzip des REM unterscheidet sich von einem optischen Mikroskop durch sein indirekt bildgebendes Prinzip. Der Primärelektronenstrahl wird zeilenweise über die Probenoberfläche geführt. Durch Wechselwirkungen des Strahls mit der Oberfläche werden Sekundärelektronen (SE) und rückgestreute Elektronen (RE) erzeugt, die einzeln detektiert werden können.

Die Primärelektronen erfahren eine inelastische Streuung durch Energieverlust im Coulombfeld von Atomkernen, was zur Emission von Röntgenbremsstrahlung führt, sowie durch Herausschlagen äußerer Elektronen aus den Atomhüllen. Die bei dieser Ionisation entstehenden niederenergetischen Elektronen bezeichnet man als Sekundärelektronen (SE). Der Kontrast in rasterelektronenmikroskopischen Abbildungen wird durch lokal unterschiedliche SE-Ausbeuten erzeugt. So entsteht ein synthetisches Abbild der Probenoberfläche.

2.8. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Neben den Vorgängen zur Bilderzeugung im REM werden durch den Primärelektronenstrahl weitere physikalische Prozesse verursacht, welche in der energiedispersiven Röntgenspektroskopie genutzt werden können. Die hochbeschleunigten Primärelektronen können Elektronen aus inneren Atomschalen herausschlagen. Die entstehenden Löcher werden in einem schnellen Folgeprozess geschlossen, indem Elektronen aus weiter außen gelegenen Schalen auf diese Schalen zurückspringen. Die hierbei freiwerdende Energie wird größtenteils als kurzwellige elektromagnetische Strahlung freigesetzt, die eine für das Element charakteristische Wellenlänge hat. Das Detektionsprinzip bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) besteht darin, dass ein auf den Detektor fallendes Röntgenquant eine gegebene Anzahl an Elektronen freisetzt. Die messbare Höhe des erzeugten Spannungsimpulses ist daher der Energie des Röntgenquants direkt proportional und kann damit zur Elementanalyse benutzt werden.

Das in dieser Arbeit eingesetzte Rasterelektronenmikroskop ist ein Philips XL30 ESEM mit einem flüssigstickstoffgekühlten Si(Li)-Halbleiterdetektorsystem zur EDX-Analyse. Um eine ausreichend hohe Zählrate während der EDX-Analyse zu erreichen, war es notwendig, die Probe in einem 45°-Winkel zu vermessen.



Abbildung 6: Blick in die Analysenkammer mit eingegossener Probe im 45°-Winkel.

2.9. Photoelektronenspektroskopie (XPS)

röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie Die wird häufig auch als Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA) bezeichnet. Diese Methode zeichnet sich durch ihre hohe Oberflächensensitivität sowie die Fähigkeit aus, über die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche und den Bindungszustand der einzelnen Elemente Aufschluss zu geben. Das physikalische Prinzip basiert auf dem photoelektrischen Effekt, bei dem Elektronen aus einem Metall durch Bestrahlung mit kurzwelligem Licht freigesetzt werden. Nach dem Gesetz der Energieerhaltung muss die Energie des eingestrahlten Lichtes der Summe aus der Ionisierungsenergie, die für die Freisetzung des Elektrons aus einem Atom aufzuwenden ist, und der kinetischen Energie des Photoelektrons entsprechen.

Bei bekannter monochromatischer Anregungsstrahlung kann durch Messung der kinetischen Energie der Photoelektronen auf die Ionisierungsenergien der elektronischen Bindungszustände eines Atoms geschlossen werden.

Die Auftrennung der ausgelösten Photoelektronen nach ihrer kinetischen Energie erfolgt nach Abbremsung durch ein variables Gegenfeld im elektrostatischen Feld des Analysators. Die hohe Oberflächensensitivität der XP-Spektroskopie hängt dabei nicht von der Eindringtiefe der Röntgenstrahlen ab, sondern resultiert aus der geringen Ausdringtiefe der Photoelektronen.

Um tiefenabhängige Informationen wie die Dicke einer Deckschicht zu bestimmen, bedient man sich der so genannten Sputtertiefenprofilierung. Durch Beschuss der Oberfläche mit beschleunigten Edelgasionen wird die Oberfläche schonend abgetragen. Durch eine Abfolge von Sputtern und anschließender XPS-Analyse gewinnt man Daten über die chemische Änderung der Probe abhängig von der Sputterzeit. Diese Zeit lässt sich durch Standards in eine entsprechende Tiefe umrechnen.

3. Experimentelles

3.1. Verwendete Chemikalien und Elektrolyte

Bezeichnung	Lieferant	Gefahrensymbol
Ammoniumsulfat	Merck	-
Cobalt(II)-chlorid Hexahydrat	Merck	Τ, Ν
Ammonium-Eisen(II)-sulfat	Merck	-
Eisen(III)-nitrat Nonahydrat	Merck	O, Xi
Natriumacetat Trihydrat	Merck	-
Natriumhydroxid	J.T. Baker	С
Natriumnitrat	Fluka	O, Xn
Nickel(II)-nitrat Hexahydrat	Merck	T, O
Oxalsäure Dihydrat	Merck	Xn
Dichlorotris(1,10-phenanthrolin) ruthenium(II) Hydrat, 98%	Aldrich	-
Salpetersäure 65%	Fluka	С
Salzsäure konz.	Fluka	С
Schwefelsäure konz.	Fluka	С
5-Sulfosalicylsäure Dihydrat	Riedl de Häen	Xn
Titan(II)-oxid	Merck	-
Titan(III)-chlorid	Aldrich	F, C
Quecksilber	Merck	Τ, Ν
Quecksilberoxid	Merck	T+
Wasserstoffperoxid	Merck	С

Tabelle 2:
 Verwendete Chemikalien

Bezeichnung	Zusammensetzung	
	123,8 g/L Natriumacetat-Trihydrat	
Acetatputter pH6	2,9 g/L Eisessig	
	95 m% Eisessig	
Elektropolierlösung Al	3,5 m% Perchlorsäure	
	1,5 m% Wasser	
Oxalsäure-Lösung	100 g/L Oxalsäure-Dihydrat	
	28 ml Oxalsäurelösung	
Chemisches Polierbad Fe	4 ml 30% H ₂ O ₂ -Lösung	
	80 ml H₂O	
	250 g/L NaNO ₃	
NaNO ₃ -Elektrolyt (mit Fluorophor)	0,1 g/L Dichlorotris(1,10-phenanthrolin)	
	ruthenium(II) Hydrat	
	80 g/L 5-Sulfosalicylsäure Dihydrat	
5-Sulfosalicylsäure-Lösung	mit NaOH auf pH 2,5 eingestellt	
	1 g TiO ₂	
	50 g Ammoniumsulfat	
litan(IV)-standard	100 ml konz. HCl	
	ad 1 I Wasser	
	1,21 g TiCl ₃	
l Itan(III)-standard	unter Schutzgas auf 1 I konz. HCI (gekühlt)	

 Tabelle 3:
 Verwendete Elektrolyt-Lösungen

Alle verwendeten Elektrolyte wurden mit Millipore Wasser angesetzt.

3.2. Verwendete Proben

In dieser Arbeit wurden die in Tabelle 4 genannten Ti-basierten Hartmetalle untersucht. Die Informationen über die Zusammensetzungen stammen aus den Analysenzertifikaten der ungesinterten Pulver.

Bezeichnung	Zusammensetzung			Partikelgröße nach FSSS ^[45]	
	79,91 % Ti	19,23 % C	0,69 % O		
	0,12 % element. C	0,03 % N	145 ppm Fe		
TiC	< 15 ppm Co	14 ppm Al	< 10 ppm Ca	1,42 µm	
	< 10 ppm S	10 ppm Si	< 4 ppm Ni		
	< 2 ppm Cr	2 ppm Na			
	78,9 % Ti	13,3 % C	7,1 % N		
TiCN 70/30	0,5 % O	1100 ppm W	0,05 % element. C		
	120 ppm Fe	< 50 ppm Si	10 ppm S	1,5 µm	
	< 10 ppm Al	< 5 ppm Co	< 5 ppm Ni		
	2 ppm Ca				
TiCN 50/50	78,15 % Ti	11,39 % N	9,71 % C	1.38 um	
	0,73 % O	0,02 % element. C		.,	
TiCN 30/70	6,77 % C, weitere Angaben fehlen			2,45 µm	
TiN	77,23 % Ti	21,81 % N	0,68 % O		
	0,171 % Fe	900 ppm C	69 ppm Al	1,7 µm	
	60 ppm Si	10 ppm S	6,4 ppm Ca		

Tabelle 4: Untersuchte Hartmetalle und deren Zusammensetzung

Die Partikelgrösse nach dem "Fisher sub-sieve-size-Index" (FSSS) ist der Durchschnitt der Durchmesser der Pulverbestandteile^[45].

Bezeichnung	Reinheit	Partikelgrösse nach FSSS ^[45]
Weicheisen	> 99,8 %	nicht gesintert
Cobalt	> 99,87 %	1,43 µm
Nickel	> 99,8 %	2,8 µm

 Tabelle 5:
 Untersuchte Übergangsmetalle

3.3. Probenpräparation

Die Hartmetalle, sowie Cobalt und Nickel, wurden mit Leitsilber kontaktiert und in einem Epoxydharzblock vergossen. Nach dem Aushärten wurden die Proben mechanisch mit Nassschleifpapieren der Körnungen 600, 1200, 2500 und 4000 geschliffen. Anschließend wurde die Oberfläche mit Diamant-Suspensionen der Körnungen 9, 6, 3 und 1 μ m poliert. Die Proben wurden anschließend mit viel Millipore Wasser gespült und in die Apparatur eingesetzt.

Die Eisenprobe wurde aus einem langen Eisenzylinder mit dem Durchmesser d = 25 mm abgedreht und mit Nassschleifpapier der Körnungen 300, 600, 1200, 2500 und 4000 abgeschliffen. Anschließend wurde die Oberfläche mit Diamant-Suspensionen der Körnungen 9, 6, und 3 μ m poliert. Im Anschluss wurde die Probe für 120 s in einem chemischen Polierbad (Tabelle 3) nachbehandelt.

3.4. Sonstige verwendete Geräte

Tabelle 6 listet alle verwendeten Geräte auf und gibt Auskunft über den Hersteller und die technischen Daten.

Komponente	Hersteller	Technische Daten
Magnetrührer Reo	Ikamag	
Vertikalpuller DKI model 700C	David Kopf Instruments	
Konstantstromquelle	M. Schramm	0 bis 1000 mA, über Steuerspannung regelbar
Kaltlichtlampe KL 1500	Schott	150 W
Schwanenhalslichtleiter	Schott	zweihälsig, Länge 60 cm
Prismentisch	Spindler & Hoyer	Zweiachsig, kippbar um +/- 5°
Videokamera EHDKamPro04+	EHD Imaging	1⁄2" SVHS mit CCD-Chip
Mikroskopoptik für Videokamera	EHD Imaging	70-fache Vergrößerung 50mm Arbeitsabstand
USB-Videograbber Cameo Grabster 200	Terratec	Bis 720 x 576 Pixel Videoauflösung
XY-Triebe Limes 90	Owis / Staufen	Auflösung 0,1 μm, 55 mm Verfahrweg
Z-Trieb HVM 100	Owis / Staufen	0,1 μm 30 mm Verfahrweg
DC-Motorcontroller 500	Owis /Staufen	4-achsig mit RS232
Kraftmesser KD45 mit Messverstärker	ME-Messsysteme	Auflösung 1-10 mN, Max. 2 N
Mikrozahnringpumpe mzr-7200	HNP-Mikrosysteme	dV/dt: 0-280 ml/min Förderdruck: bis 40 bar
Labornetzteil für Pumpe	Voltcraft	U: 24 V; I: 10 A
UV/VIS-Spektrometer EPP2000C	Scientific Instruments	2048 pixel CCD-Detektor, 190-850 nm
Deuterium+Halogen Lichtquelle SL5	Scientific Instruments	190-900 nm Spektrum, Lichtleiterkabel
Kryostat Paratherm FT1 electronic	Julabo	Temperaturbereich -15°C bis 150°C
LED "royalblue" LXK2_PR14_R00	Philips Lumileds	Max. 750 mW Lichtleistung bei 1,5 A Anschlussstrom
LED-Lüfter Nr. 740 209	Wabetec	10000 U/min, 1,1 W
Referenzelektrode SDR2 Ag/AgCl	World Precision Instruments	U _{ref} =198 mV, kein Elektrolytleckstrom
pH-Messgerät ph 330 mit Messkette	WTW	Messbereich pH -216 Genauigkeit 0,01

Tabelle 6: Verwendete Komponenten

Tabelle 7 beinhaltet alle Komponenten, die in der Arbeitsgruppe selbst entwickelt worden sind. Die USB-Module wurden von National Instruments geliefert. Im Rahmen dieser Arbeit mussten sie auf die vorhandenen Komponenten angepasst und mit einer speziell entwickelten Software angesteuert werden.

Komponente	Hersteller	Technische Daten
Potentiostat	M. Schramm	-10 V bis 10 V, max. 2 A
Dreiecksgenerator	M. Schramm	-10 bis 10 V dU/dt: 0,1 mV/s bis 150 V/s
I/U-Wander "FACCON"	M. Schramm	0-16 V, 0-10 A
Pulsgenerator	M. Schramm	-10 V bis 10 V 1 μs bis 9999 ks
USB-Datenerfassungs- modul USB-6009	National Instruments	14-bit AD, 10-bit DA
USB-Datenerfassungs- modul USB-6501	National Instruments	24 TTL´s

Tabelle 7: Verwendete elektronische Messgeräte

3.5. Mikro-Durchflusszelle

Zur Durchführung der ECM-Experimente wurde die von A. Moehring entwickelte Mikro-Durchflusszelle verwendet^[46]. Diese Zelle ermöglicht es, durch den geringen Kapillardurchmesser von 300-600 µm und der daraus resultierenden kleinen Oberfläche der Arbeitselektrode, mit kleinen absoluten Strömen im Bereich einiger 10 mA zu arbeiten, um Stromdichten von mehreren 10 A/cm² zu erreichen. Dabei hat die Zelle alle notwenigen Anschlüsse, um eine 3-Elektrodenanordnung zu realisieren. Eine Gegenelektrode aus Gold, sowie eine Hg/HgO-Bezugselektrode sind im PMMA-Carrier (Abbildung 7) bereits integriert.

Die so genannte Theta-Kapillare ist in der Mitte durch eine Glaswand in zwei Kanäle unterteilt, wobei die Glastrennwand an der Spitze entfernt wurde. Durch einen Kanal kann der Elektrolyt zugeführt, durch den anderen abgeführt werden. Entstehende Reaktionsprodukte werden auf diese Weise effektiv von der Anodenoberfläche weggespült. Die notwendige Abdichtung der Kapillare zur Anode wird durch einen aufgetragenen Silikondichtring gewährleistet. Eine schematische Darstellung der Theta-Kapillare ist in Abbildung 8 gezeigt.



Abbildung 7: Bild der Mikro-Kapillarzelle^[46]. An der Unterseite befindet sich die ausgezogene Theta-Kapillare, die mit einem Silikonring versehen ist.

Als Neuerung wurde die Gegenelektrode vom Zufluss- und den Abflusskanal der Kapillare verlegt, damit entstehende Reaktionsprodukte nicht mehr über die Anodenoberfläche gespült werden und somit nicht mit ihr reagieren können. Die Positionierung der Kapillare auf der Probe geschieht mittels eines joystickgesteuerten xyz-Tisches. Da durch die Verformung des Silikonrings bei unterschiedlicher Krafteinwirkung die abgedichtete Oberfläche variiert, ist eine Kontrolle des Aufsatzdrucks notwendig. Dazu wird ein Dehnungsmessstreifen-Kraftsensor verwendet, an den die Kapillarzelle befestigt wird. Damit können die dem Experiment bei einem definierten Aufsatzdruck Kapillaren vor auf elektropoliertem Aluminium kalibriert werden, um sie beim Experiment mit demselben Druck auf der Probe aufzusetzen. Damit kann eine Reproduzierbarkeit der Fläche gewährleistet werden.

Für die komplizierte Präparation und Kalibrierung der Kapillaren sei auf die Arbeiten von A. Moehring und C. Rosenkranz verwiesen^[17, 46].



Abbildung 8: Schematische Darstellung der verwendeten Theta-Kapillare^[46]. Der Elektrolyt-Auslass wurde auf die Seite der Gegenelektrode verlegt, um zu verhindern, dass an der Gegenelektrode kathodisch gebildete Reaktionsprodukte über die Probenoberfläche gespült werden und dort reagieren können.

3.6. Elektrolytversorgung

Um einen pulsationsfreien Elektrolytfluss während den Messungen zu erreichen, wurde eine Mikrozahnringpumpe verwendet. Diese hat einen maximalen Volumendurchsatz von 4,8 ml/s, abhängig vom Druck, gegen den die Pumpe arbeiten muss. Der Gegendruck wird durch Verkleinerung des Leitungsquerschnittes hervorgerufen, entsteht also durch die dünnen Elektrolytschläuche und durch den engen Kapillarenquerschnitt. Bei den Sauerstoffmessungen wurde der Gegendruck zusätzlich durch ein Reduzierventil im Elektrolytauslass erhöht. Eine genaue Beschreibung findet sich im Kapitel 4.3.

Eine genaue Kenntnis des Elektrolytstromes ist notwenig, um aus den spektroskopischen Daten auf Konzentrationen und Stoffmengen zurückrechnen zu können. Deshalb war es notwendig, den Durchfluss nach jeder Messung mit Hilfe eines Messzylinders neu zu bestimmen.

Durch einen schnellen Elektrolytaustausch wird gewährleistet, dass Reaktionsprodukte schnell von der Oberfläche entfernt werden. Dadurch hat die Elektrolytgeschwindigkeit einen starken Einfluss auf die Reaktionen an der Oberfläche des Werkstückes. Dazu sind Versuche im Strömungskanal und an der
rotierenden Zylinderelektrode in der Literatur nachzulesen. Diese lassen sich jedoch nur schwer mit den Bedingungen innerhalb der Kapillare vergleichen, da durch die Kapillarengeometrie starke Turbulenzen entstehen. Eine Simulation der hydrodynamischen Verhältnisse an der Kapillarenspitze ist bei Rosenkranz^[17] beschrieben. Sie können einen inhomogenen Abtrag beim ECM hervorrufen, was bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden muss. Tendenziell führen turbulente Strömungen beim ECM im Vergleich zu laminaren Strömungen zu dünneren Diffusionsschichten an der Anodenoberfläche und damit zu höherem Stoffumsatz.

4. Entwicklung eines optischen O₂-Nachweises

4.1. Motivation

Um den beim ECM entstehenden Sauerstoff zu messen, bedarf es eines empfindlichen Nachweises. Häufig werden zur Sauerstoffbestimmung in Lösungen spezielle Elektroden verwendet, die den Sauerstoff in der Lösung amperometrisch detektieren. Dabei wird der elektrische Strom gemessen, der benötigt wird, um den Sauerstoff bei einem konstanten Potential an einer Kathode zu reduzieren. Diese Elektroden versagen jedoch in schnell fließenden Elektrolyten, da mit steigendem Elektrolytfluss der reduktive Strom zunimmt. Sind zusätzlich reduzierbare Substanzen wie NO_3^- in der zu messenden Lösung, so kann die Reduktion dieser ebenfalls zu einem falschen Messergebnis führen.

Eine volumetrische Bestimmung der Gasmenge war aufgrund der zu geringen Volumina ebenfalls nicht möglich. Dies soll durch eine Bespielrechnung im Folgenden veranschaulicht werden. In dieser Arbeit wurden Experimente mit Pulslängen von t = 10 s durchgeführt. Bei einer gängigen Elektrolytgeschwindigkeit von 1 ml/s ergibt dies ein Elektrolytvolumen von 10 ml. Wenn während dieses Pulses eine Stromdichte von 10 A/cm² fließt, so ergibt dies nach

$$Q = I \cdot t$$
 Gleichung (4.1)

eine Ladungsmenge von 100 C. Da die adressierte Anodenfläche nur 0,0028 cm² betrug, ergibt sich eine absolute Ladungsmenge von 280 mC. Wenn die gesamte Ladungsmenge für die Sauerstoffentwicklung nach Gleichung (2.4) verbraucht wird, dann lässt sich die Konzentration berechnen:

$$c(O_2) = \frac{Q}{F \cdot z \cdot V_{El}}$$
Gleichung (4.2)
$$\Leftrightarrow c(O_2) = \frac{0.28 C}{96485 C/mol \cdot 4 \cdot 0.01 L} \Leftrightarrow c(O_2) = 7,255 \cdot 10^{-5} mol / L$$

Dies entspricht einer absoluten Stoffmenge an Sauerstoff von $n(O_2) = 7,255 \cdot 10^{-7}$ mol. Nach dem idealen Gasgesetz entspricht diese Stoffmenge bei Normaldruck und Raumtemperatur einem Volumen von 18 µL. Dieses Volumen ist für Systeme, auf denen nicht ausschließlich Sauerstoff entsteht, und für geringere Stromdichten noch wesentlich kleiner. Ein so kleines Volumen kann mit volumetrischen Methoden nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden. Erschwerend kommt hinzu, dass an der Gegenelektrode Wasserstoff entsteht, der mit diesem Messaufbau nicht vom Sauerstoff separiert werden kann.

Eine Bestimmung des Sauerstoffes durch Gaschromatographie ist theoretisch möglich, wenn der im Elektrolyten gelöste Sauerstoff auch in die Gasphase gebracht wird. Jedoch geht bei dieser Methode die zeitliche Information über die Sauerstoffentwicklung gänzlich verloren.

Es musste also ein Sauerstoffnachweis entwickelt werden, der empfindlich genug ist, um auch kleinste Konzentrationen an Sauerstoff im zeitlichen Verlauf detektieren zu können, und nicht durch entstehenden Wasserstoff gestört wird.

4.2. Messung des gelösten Sauerstoffs

Das hier verwendete Messverfahren beruht auf dem Quenching-Effekt. Dazu wurde ein Fluoreszenz-Farbstoff ausgesucht, bei dem Sauerstoffmoleküle als Quencher wirken können. Eine Vielzahl geeigneter Farbstoffe sind in der Vergangenheit untersucht worden^[47, 48]. Üblicherweise werden diese in einer Polymermatrix immobilisiert, durch die der Sauerstoff erst diffundieren muss, um detektiert werden zu können. Dies schützt den Farbstoff vor der Reaktion mit anderen in der zu untersuchenden Lösung vorliegenden Substanzen, hat aber den entscheidenden Nachteil, dass die Ansprechzeit des Sensors von der Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in der Polymermatrix abhängt, und in der Regel in der Größenordnung von einigen Sekunden liegt^[49-56]. Für die hier beabsichtigten Untersuchungen sind solche Sensoren daher nicht geeignet. Stattdessen wird ein geeigneter Farbstoff im Elektrolyten gelöst, damit es ohne Verzögerung zur Wechselwirkung mit dem im Elektrolyt gelösten Sauerstoff kommen kann. Dadurch kann jedoch nicht vermieden werden, dass auch die Reaktionsprodukte, die während des ECM entstehen, mit dem Farbstoff wechselwirken. Dieses Problem wird in Kapitel 4.5 ausführlich diskutiert.

Da der Farbstoff neben seinen spektroskopischen Eigenschaften als wichtigste Voraussetzung gut in Wasser löslich sein muss, fiel die Wahl auf Dichlorotris(1,10-phenanthrolin)ruthenium(II). Dieser Farbstoff und seine besonderen Eigenschaften werden in Kapitel 4.4 weiter diskutiert.

4.3. Aufbau des Messplatzes

Um während des ECM den im Elektrolyten gelösten Sauerstoff zu detektieren, wird der Elektrolytauslass des Kapillarenhalters über Schläche mit geringem Querschnitt mit einer Durchflussküvette verbunden. Wie auf dem rechten Bild in Abbildung 9 zu sehen, handelt es sich um eine Fluoreszenzküvette mit 4 polierten Fenstern, da die Fluoreszenz im 90° Winkel detektiert wird. Die Küvette besitzt eine Schichtdicke von 10x4 mm.

Als Anregungslichtquelle wird eine Hochleistungs-LED mit einer Wellenlänge von 445 nm verwendet. Diese besitzt eine maximale Lichtleistung von 750 mW bei einem Anschlussstrom von 1,5 A^[57].





Abbildung 9: Links: Hochleistungsdiode der Fa. PHILIPS Lumileds als Anregungslichtquelle. Rechts: Dye-Laser-Küvette 10x4mm aus Quarzglas für Durchflussmessungen.

Um einen konstanten und reproduzierbaren Lichtstrom zu erzielen, wird die LED mit einer steuerbaren Stromsenke betrieben. Diese ist mit einer proportionalen Steuerspannung vom PC aus steuerbar und regelt sehr exakt den Anschlussstrom der LED.

Da sich die LED während des Betriebs stark erwärmt, darf der Lichtstrom nicht abhängig von der Betriebstemperatur sein, da sonst eine komplizierte Thermostatisierung der LED notwendig wäre.



Typical Light Output Characteristics over Temperature

Abbildung 10: Lichtleistungscharakteristik der LED bei unterschiedlicher Temperatur an den Kontakten. Die hier verwendete LED ist die "Royal Blue"^[57]. Sie zeigt keine Lichtleistungsschwankungen bei höheren Temperaturen. Dies ist wichtig, um währende eines Experiments einen konstanten Lichtstrom zu garantieren.

Abbildung 10 zeigt den relativen Lichtoutput aufgetragen gegen die Temperatur der Anschlusspins der LED. Die hier verwendete "Royal Blue" zeigt keine Veränderung des Lichtoutputs bei Temperaturen zwischen -15 und +185°C. Das gewährleistet zusammen mit der verwendeten Konstantstromquelle einen reproduzierbaren Lichtstrom während der Experimente.

Da die LED das blaue Licht in einem Winkel von 10° abstrahlt, muss sie sehr dicht an die Küvette herangebracht werden, damit der Lichtstrom in die Küvette hinein hoch genug ist. Dazu wird sie in eine dünne Aluplatte eingeklebt und mit dieser an einem

modifizierten Küvettenwürfel befestigt. Die im Würfel liegende Fläche der Aluplatte wird geschwärzt, um Reflexionen zu vermeiden. Um die Lebensdauer der LED zu verlängern, wird mit Leitpaste ein Kühlkörper an die Wärmeableitplatte auf der Rückseite der LED befestigt und ebenfalls mit Epoxydharz vergossen. Ein kleiner Lüfter, wie in Abbildung 11 zu sehen, sorgt für ausreichende Luftzirkulation und verhindert eine Überhitzung der LED.



Abbildung 11: Links: Eingebaute LED mit Kühlkörper und Ventilator in einem modifizierten Küvettenwürfel. Rechts: Orange fluoreszierende DL-Durchflussküvette mit Lichtleiterkabel im 90° Winkel.

Auf der rechten Seite in Abbildung 11 zeigt das Bild den fertigen Küvettenwürfel mit angeschlossenem Lichtleiterkabel, welches das Licht zum Detektor leitet. Die eingesetzte Küvette wird von der Seite aus bestrahlt, an der die Schichtdicke nur 4 mm beträgt. Aufgrund der festen Position des Lichtleiterkabels im Küvettenwürfel soll die Fluoreszenz dort angeregt werden, wo sie optimal durch die Kollimatorlinse in das Lichtleiterkabel eingekoppelt werden kann. Hätte die Küvette auf dieser Seite auch eine Schichtdicke von 10 mm, so wäre die Absorption des Anregungslichtes durch den Farbstoff in der Lösung bereits auf den ersten Millimetern in der Küvette so stark, dass kaum noch Moleküle auf der Höhe der Sammellinse angeregt werden könnten. Abbildung 12 zeigt den Vorratsbehälter für den Elektrolyten. Dieser ist durch das Doppelwandgefäß mit einem Kryostanten verbunden, der die Temperatur des Elektrolyten bei konstant 20°C hält. Da die Quantenausbeute des Farbstoffes mit steigender Temperatur sinkt, muss strikt für gleiche Reaktionsbedingungen gesorgt werden, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Der gesamte Behälter ist mit Alufolie vor Licht geschützt, um den Fluorophor nicht vor der Messung durch das Laborlicht anzuregen. Des Weiteren ist an dem Behälter ein Gaseinleitungsrohr mit Fritte befestigt, welche in den Elektrolyten eintaucht. So kann unter ständigem Rühren mit einem Magnetrührer Argon aus einer Gasbombe in den Elektrolyten geleitet werden, der den anfänglich im Elektrolyten gelösten Umgebungssauerstoff durch den Blasenzähler verdrängt.



Abbildung 12: Bild des Elektrolytbehälters mit Thermostatisierung und Argonspülanschluss. Zum Schutz des Fluoreszenzfarbstoffes vor Anregung durch Licht ist die Apparatur mit Alufolie geschützt.

Der schematische Aufbau der gesamten Apparatur ist in Abbildung 13 verdeutlicht. Der von Sauerstoff befreite Elektrolyt wird von der Mikrozahnringpumpe angesaugt und in den Kapillarenhalter gepumpt. Dort spült er während des Experiments durch die Kapillare über die Anode, wo er die Reaktionsprodukte wegspült. Anschließend wird er durch die Durchflussküvette geleitet, wo die LED den im Elektrolyten befindlichen Fluorophor zur Fluoreszenz anregt, die dann durch das Lichtleiterkabel zum Detektor geleitet und registriert wird. Nach der Küvette befindet sich ein Reduzierventil, mit dessen Hilfe man den Gegendruck in der Apparatur bis zurück zur Pumpe einstellen kann. Damit wird sichergestellt, dass alle Gase, die während des ECM-Prozesses entstehen, im Elektrolyten gelöst werden.



Abbildung 13: Schematischer Versuchsaufbau für die Quantifizierung des Sauerstoffs.

Das hat zwei Gründe. Zum einen muss der entwickelte Sauerstoff in Lösung gehen, um mit dem Fluorophor wechselwirken und somit detektiert werden zu können. Zum anderen entwickelt sich an der Gegenelektrode nach Gleichung (2.5) Wasserstoff, der als Bläschen in der Küvette das Anregungslicht der LED streut und so für die Anregung des Fluorophors abschwächt. Nach dem Reduzierventil wird der Elektrolyt verworfen.

Um vor einer Messung auch den gesamten adsorbierten Sauerstoff aus dem System zu spülen, wird vor jeder Messung der Elektrolyt bei aufgesetzter Kapillare einige Zeit im Kreis gepumpt. Dazu wird ein weiteres Ventil nach dem Reduzierventil umgelegt, sodass der Elektrolyt zurück in den Vorratsbehälter fließt, wo der Sauerstoff weiterhin durch Spülen mit Argon verdrängt wird. Erst wenn am Detektor das maximale Fluoreszenzsignal für eine sauerstofffreie Lösung detektiert wird, wird das jeweilige Experiment gestartet und garantiert damit eine immer gleiche Fluoreszenzintensität I₀ zu Beginn einer Messung.



Abbildung 14: Verwendetes Spektrometer EPP2000C der Fa. Scientific Instruments. Oben Lichtquelle (für UV/VIS-Messungen), unten CCD-Detektor (auch für Fluoreszenzmessungen). Beides eingekoppelt durch Lichtleiterkabel.

Abbildung 14 zeigt den benutzten Detektor (unten). Dieser stammt aus dem Aufbau eines UV/VIS-Spektrometers, dass auch in Kapitel 5, zusammen mit der Deuterium/Halogen-Lampe (oben) zur Titanquantifizierung benutzt wurde. Der Detektor hat einen Wellenlängenbereich von 190 – 850 nm und ist damit in der Lage, sowohl die Fluoreszenz bei 598 nm, als auch das gestreute Anregungslicht bei 445 nm zu detektieren. Diese beiden Wellenlängen wurden während der Experimente mit Hilfe einer modifizierten Software im zeitlichen Verlauf detektiert. Dabei wurde alle 200 ms ein Messpunkt aufgenommen. War der Wert des gestreuten Lichts zu hoch, war dies ein Hinweis auf Bläschen und damit ungelöstes Gas in der Küvette. Diese Messungen wurden mit erhöhtem Staudruck so lange wiederholt, bis der Wert des gestreuten Lichtes auf einen konstanten Wert gefallen war. Dieser entstand durch Streuung an der Küvette selbst und beeinflusste die Messung nicht.

Der Detektor hat eine digitale Auflösung von 12 bit. Er kann also maximal 4096 verschieden Intensitäten auflösen. Um eine ausreichend hohe Auflösung zu erzielen,

war es notwendig, die Dynamik des Detektors so gut wie möglich auszunutzen. Dazu musste ein optimales Verhältnis zwischen Konzentration des Farbstoffes und Lichtstrom der LED gefunden werden.

4.4. Dichlorotris(1,10-phenanthrolin)ruthenium(II)

In Abbildung 15 ist die Struktur des Fluorophors dreidimensional dargestellt. Ein Ruthenium(II)-Kation als Zentralteilchen wird durch drei 1,10-Phenanthrolin-Moleküle oktaedrisch koordiniert. Hierbei fungieren die Stickstoffatome als Elektronendonoren für die Ligandenbindung. Das eingesetzte Dichlorosalz dissoziiert in wässrigen Lösungen und der Ruthenium(II)-Komplex ist aufgrund der zweifach positiven Ladung gut in polaren Medien solvatisierbar. Das ist notwendig, da im verwendeten Elektrolyten fast 3 mol/L Natriumnitrat gelöst ist.



Abbildung 15: Struktur des Tris(1,10-phenanthrolin)ruthenium(II)-Komplexes. Rot: Ruthenium(II), blau: Stickstoff, grau: Kohlenstoff

Abbildung 16 zeigt ein Anregungs- und Emissionsspektrum des verwendeten Farbstoffes mit einer Konzentration von 0,01 g/L in Millipore Wasser. Diese Spektren wurden in einem handelsüblichen Fluorolog aufgenommen, weil in diesem die Anregungswellenlänge variabel war. Da die Empfindlichkeit des Gerätes sehr groß war, musste die Konzentration des Farbstoffes im Vergleich zu den späteren Messungen im Verhältnis 1:10 verdünnt werden.

Der Komplex kann im Bereich von 350 – 500 nm angeregt werden und hat ein Maximum bei 445 nm, was der Wellenlänge der eingesetzten LED entspricht. Der mit

dieser Wellenlänge angeregte Farbstoff fluoresziert im Bereich von 550 – 700 nm mit einem Maximum bei 598 nm. Bei dieser Wellenlänge wurde die Fluoreszenz bei den Experimenten detektiert.





Deutlich ist der große Stokes-Shift zwischen Anregungs- und Emissionsspektrum zu erkennen. Da ein Teil der absorbierten Energie durch strahlungslose Desaktivierung verloren geht, ist die Energie der Fluoreszenzstrahlung kleiner als die Anregungsenergie. Dies ist für die Messung von großem Vorteil, da die Wellenlänge der Anregungslichtquelle auch ohne den Einsatz von optischen Filtern nicht stört. Die strahlungslose Desaktivierung bestimmt die Stärke des Fluoreszenzlichtes, die durch die Quantenausbeute Φ ausgedrückt werden kann. Diese ist wie folgt definiert:

$$\phi = \frac{Anzahl \, emittierter \, Photonen}{Anzahl \, absorbierter \, Photonen}$$
Gleichung (4.3)

Häufig erweist es sich als bequem, wenn man eine weitere Definition, die Lebensdauer τ einführt. Sie gibt die Zeit an, die ein System in einem bestimmten

Zustand existiert. Die Fluoreszenzlebensdauer ist ein Maß dafür, wie lange ein Molekül im angeregten Zustand verweilt, bevor die Fluoreszenzemission erfolgt.



Abbildung 17: Absorptionsspektren verschiedener Konzentrationen an Dichlorotris(1,10phenanthrolin)ruthenium(II) in Millipore Wasser.

Für die Messungen in dieser Arbeit war der Farbstoff durch seine spektroskopischen Eigenschaften hervorragend geeignet. Die Wellenlängen der Absorption und Emission liegen im sichtbaren Bereich, was die Handhabung erheblich vereinfacht. Die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes τ ist mit 1 µs so kurz, dass sie bei einer Datenerfassungsrate der Fluoreszenz von 5 Hz zu vernachlässigen ist. Lediglich die geringe Quantenausbeute des Farbstoffes fällt auf und muss durch eine genügend starke Anregungslichtquelle kompensiert werden.

	λ _{abs} /nm	λ _{em} /nm	ε /(l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	Φ	τ /μs	K _{sv} /mol ⁻¹
Ru(phen) ₃ ²⁺	445	598	18100	0,058	1,0	4900

Tabelle 8: Spektroskopische Daten von Tris(1,10-phenanthrolin)ruthenium(II), in Teilen aus^[58]

In Abbildung 17 sind Absorptionspektren verschiedener Farbstoffkonzentrationen gegen die Wellenlänge dargestellt. Aus den Absorptionsmaxima der verschiedenen Konzentrationen bei 445 nm errechnet sich der molare Extinktionskoeffizient in Tabelle 8.

Da der Farbstoff bei der Anregungswellenlänge absorbiert, ist es notwendig, ein optimales Verhältnis zwischen der Konzentration des Farbstoffes und dem resultierendes Fluoreszenzlicht in der Durchflussküvette zu erreichen. Abbildung 18 zeigt die Zählrate am Detektor gegen verschiedene Konzentrationen des Farbstoffs.



Abbildung 18: Aufgetragen ist die Fluoreszenzintensität gegen die Konzentration an Dichlorotris(1,10-phenanthrolin)ruthenium(II) in der verwendeten Durchflussküvette. Durch die Geometrie der Küvette ergibt sich eine optimale Konzentration an Fluorophor von 0,14 mmol/L (0,1 g/L). Höhere Konzentrationen führen zu stärkerer Absorption innerhalb der Küvette und damit zu keiner signifikant höheren Intensität am Detektor.

Dabei wird die LED mit 500 mA betrieben und der Elektrolyt vor der Messung von Sauerstoff befreit. Die Zählrate am Detektor steigt annähernd linear mit der Konzentration bis zu einer Konzentration von 0,14 mmol/L. Ab dieser Konzentration absorbiert der Farbstoff innerhalb der Küvette so stark, dass die Fluoreszenz im Verhältnis zur Konzentration abnimmt. Um die Konzentration an Farbstoff im Elektrolyten möglichst gering zu halten, wurden deshalb alle Messungen in dieser Arbeit mit einer Konzentration von 0,014 mmol/L (0,1 g/L) an Farbstoff durchgeführt.



Abbildung 19: Aufgetragen ist die Fluoreszenzintensität gegen die Zeit t bei unterschiedlichen Stromstärken der LED. Die Konzentration an Dichlorotris(1,10phenanthrolin)ruthenium(II) beträgt 0,1 g/L, der Elektrolyt ist mit Umgebungssauerstoff begast und wird nicht durch die Küvette gepumpt. Durch den stehenden Elektrolyten wird der Fluorophor bei 1 A Anschlussstrom viel schneller gebleicht als bei 0,5 A. Um ein möglichst geringes Bleichen nach kurzen Zeiten zu erzielen, wurde die LED in den folgenden Messungen immer konstant mit 0,5 A betrieben.

Um den Detektor dennoch bis zu den möglichen 4096 counts zu nutzen und somit die Auflösung der Sauerstoffquantifizierung zu optimieren, kann die LED mit einem höheren Strom betrieben werden, der die Lichtleistung steigert und damit die Zahl der zur Anregung zur Verfügung stehenden Photonen erhöht. In Abbildung 19 werden die Zählraten am Detektor bei 1 A und 0,5 A Anschlussstrom gegen die Zeit aufgetragen. Dabei wird der Elektrolyt nicht durch die Küvette gepumpt und ist mit Umgebungssauerstoff begast. Die x-Achse gibt somit die Verweilzeit des Farbstoffes in der Küvette an. Deutlich ist die wesentlich schnellere Abnahme der Fluoreszenz bei einem Anschlussstrom der LED von 1 A gegenüber 0,5 A zu sehen. Die tatsächliche Verweilzeit des Farbstoffes in der Durchflussküvette ist vom Volumenstrom Q_{EI} des Elektrolyten abhängig und liegt zwischen ca. 1 s und 3 s.

Damit während den Messungen mit geringem Elektrolytstrom kein Bleichen eintritt, wurde die LED in allen Messungen mit 0,5 A betrieben und die schlechtere Auflösung des Detektors in Kauf genommen.



Abbildung 20: Fluoreszenzspektren von 0,1g/L Dichlorotris(1,10-phenanthrolin)ruthenium(II) in Millipore Wasser bei pH 1,1 und pH 8,5.

Die Abnahme des Fluoreszenzsignals bei stärkerer Anregung hat folgende Gründe. Durch die stärkere Anregung der Farbstoffmoleküle werden Übergänge in Triplett-Zustände wahrscheinlicher. Die Fluoreszenz sinkt, da die Zeitkonstante für die Relaxation aus dem Triplett-Zustand durch Phosphoreszenz im Bereich von einigen Minuten liegt und damit nicht detektiert wird. Außerdem können hohe Lichtleistungen zu photochemischen Veränderungen des Farbstoffes führen, die seine Fluoreszenzeigenschaften zerstören können.

Da sich der pH-Wert des Elektrolyten während des ECM verändern kann, wurde diese Abhängigkeit in Abbildung 20 untersucht. Bei pH 1,1 und pH 8,5 ist kein Unterschied der Fluoreszenzsignale zu beobachten.



Abbildung 21: Fluoreszenzspektrum von 0,1 g/L Dichlorotris(1,10-phenanthrolin)ruthenium(II) in Millipore Wasser vor/nach Zusatz von 250 g/L NaNO₃. Orange: sauerstofffrei, blau: mit Sauerstoff gesättigter Elektrolyt.

Da im Elektrolyten 250 g/L Natriumnitrat gelöst waren, musste eine Wechselwirkung der großen Salzmenge mit dem Farbstoff ausgeschlossen werden. Abbildung 21 zeigt Fluoreszenzspektren bei sauerstofffreiem und mit Sauerstoff gesättigtem Elektrolyten. Der im Elektrolyten gelöste Sauerstoff sorgt für das starke Quenching der Fluoreszenz von 2450 auf 400 counts. Die unterbrochenen Linien sind Spektren nach Zusatz von 250 g/L Natriumnitrat. Die Spektren der sauerstofffreien Elektrolyten sind mit und ohne Natriumnitrat beinahe identisch. Die Spektren der mit Sauerstoff gesättigten Elektrolyte unterscheiden sich jedoch deutlich. Dies ist auf die geringere Sauerstofflöslichkeit in Elektrolyten mit hoher Salzkonzentration zurückzuführen. Die Anwesenheit von 250 g/L Natriumnitrat stört die Fluoreszenz nicht.

4.5. Einfluss der Reaktionsprodukte auf den Nachweis

Da die Sauerstoffentwicklung beim ECM eine Nebenreaktion ist, dürfen die entstehenden anodischen Reaktionsprodukte nicht mit dem Fluorophor wechselwirken oder selbst als Quencher fungieren. Abbildung 22 zeigt links die maximale Fluoreszenz des Fluorophors bei Abwesenheit von Sauerstoffmolekülen. Der Zusatz von Eisen(III)-Ionen erzeugt erst eine Abnahme der Fluoreszenz, wenn die beim ECM-Prozess zu erwartende Konzentration an Eisen(III)-Ionen um das 5bzw. 40-fache überschritten wird. Eisen(II)-, Nickel(II)- und Co(II)-Ionen stören selbst bei 5-facher Konzentration im Elektrolyten nicht.



Abbildung 22: Vergleich der Fluoreszenzintensitäten von 0,1 g/L Dichlorotris(1,10phenanthrolin)ruthenium(II) in Millipore Wasser ohne/mit Zusatz von Fremdionen in Konzentrationen, die beim ECM maximal erreicht werden (1:1), und im Überschuss von 5:1 und 40:1.

Eisen(III)-Ionen in großen Konzentrationen stören den Nachweis, da die durch Ligandenaustausch entstehenden Tris(1,10-phenanthrolin)eisen(III)-Komplexe im Bereich der Anregungsfrequenz absorbieren, aber nicht selbst fluoreszieren und somit die Fluoreszenz des Ruthenium-Komplexes vermindern^[59]. Solvatisierte Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen absorbieren nicht im Bereich der Anregungs-wellenlänge.

Um die Komplexbildungsenergien der einzelnen Phenanthrolin-Komplexe miteinander zu vergleichen, sind von L. Langner umfangreiche quantenmechanische Rechnungen im Institut für Anorganische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf gemacht worden, die bislang noch nicht publiziert wurden. Ähnliche Rechnungen für andere Kationen sind bereits in der Literatur veröffentlicht^[60].



Abbildung 23: Computerberechnete Komplexbildungsenergien in kJ/mol für die verschiedenen Tris(1,10-phenanthrolin)Me^{z+}-Komplexe in der Gasphase.

Die Computerberechnungen in Abbildung 23 zeigen die Komplexbildungsenergien der verschiedenen Komplexe in der Gasphase. Dabei fand die so genannte Dichtefunktionaltheorie Anwendung. Dieses Prinzip ist in der sehr populären Becke drei Parameter Hybrid Methode^[61-63] unter Verwendung des Lee-Yang-Parr-Korrelations-Funktionals (B3LYP) realisiert. Für die Rechnungen wurde der von Hay und Wadt entwickelte Basissatz LANL2DZ^[64-66] verwendet. Beim verwendeten Programm handelt es sich um Gaussian 03 in der Revision D.01^[67].

Die Komplexbildungsenergien für die Gasphase unterscheiden sich zwar von denen in wässriger Phase, qualitative Vergleiche sind jedoch durchaus aussagekräftig, da die Beiträge der Solvatationsenergien die Komplexbildungsenergien lediglich nivellieren.

Die Ergebnisse stützen die experimentellen Ergebnisse aus Diagramm 22. Der Eisen(III)-Komplex zeigt eine höhere Komplexbildungsenergie als der Ru(II)-

Komplex. Das erklärt den störenden Einfluss, der in Diagramm 22 gezeigt ist. Dennoch ist die Konzentration an Eisen(III)-Ionen, die maximal bei den Experimenten in dieser Arbeit erreicht wurde, so gering, dass sie den Nachweis des gelösten Sauerstoffs nicht stört.

Da in zyklischen Voltammogrammen von Cobalt in alkalischen und neutralen Elektrolyten ein Oxidationspeak von Co^{2+} zu Co^{3+} zu beobachten ist^[68], muss auch der Einfluss von Co^{3+} -Ionen diskutiert werden. Da es kein wasserlösliches Co(III)-Salz gibt, wird auf die Computerberechnungen zurückgegriffen. Diese zeigen in Diagramm 23, dass die Komplexbildungsenergie des Co(III)-Komplexes in der Gasphase die des Ru(II)-Komplexes um mehr als das Doppelte übertrifft. Von einer Beeinträchtigung des Sauerstoffnachweises durch möglicherweise entstehende Co^{3+} -Ionen und deren Reaktion mit dem Flourophor muss deshalb ausgegangen werden.

Abbildung 24 zeigt ein Potential-pH-Diagramm des Systems Co/Wasser bei 25°C. Beim ECM verschiebt sich der pH-Wert an der Oberfläche der Probe vom neutralen in den stark sauren Bereich. Dies wird durch die Sauerstoffentwicklung und die dadurch entstehenden H⁺-Ionen nach Gleichung (2.4) hervorgerufen.

Die bei pH 0 möglichen anodischen Reaktionen sind:

$$Co \implies Co^{2^+} + 2e^-$$
 Gleichung (4.4)

zwischen E = -0.5 V und -0.3 V und ab ca. 1.2 V die Sauerstoffentwicklung.

Deshalb ist eine anodische Auflösung des Cobalts in Form von Co³⁺ aus thermodynamischer Sicht nicht zu erwarten. Durch den permanenten Elektrolytdurchfluss während des ECM-Prozesses werden die Co²⁺-Ionen außerdem ständig von der Reaktionsoberfläche entfernt. Eine anschließende Oxidation durch den ebenfalls im Elektrolyten befindlichen Sauerstoff ist nicht auszuschließen, aufgrund der geringen Mengen und der kurzen Zeit von ca. 2 s bis zur Küvette jedoch eher unwahrscheinlich.



Abbildung 24: Potential-pH-Diagramm des Systems Co/H₂O bei 25°C^[69].

4.6. Kalibrierung der Sauerstoffquantifizierung

Um die Stoffmenge an gelöstem Sauerstoff aus den Fluoreszenzmessungen zu bestimmen, müssen zuvor Elektrolyte mit definierter Sauerstoffkonzentration vermessen werden. Aus diesen Messungen kann eine Kalibrierung erfolgen, mit der die Sauerstoffkonzentration unbekannter Systeme bestimmt werden kann. Da Literaturwerte für die maximale Löslichkeit von Sauerstoff in einer 250 g/L Natriumnitrat-Lösung fehlen, kann der Vergleich mit einer sauerstoffgesättigten Lösung nur qualitativ sein. Deshalb wurde für die Kalibrierung ein anderes System genutzt. Es wurde auf einem Platinblech elektrochemisch Sauerstoff erzeugt. Dazu wurde das Blech mit der Kapillare adressiert und mit Potentialpulsen unterschiedlicher Höhe polarisiert.

Abbildung 25 zeigt solch ein typisches Experiment. Das Platinblech wurde hier für t = 10 s von 0 auf 10 V polarisiert (rechte y-Achse). Die daraus resultierende Stromdichte ist auf der linken y-Achse aufgetragen.



Abbildung 25: Typisches Experiment zur Sauerstoffentwicklung an Platin mit den gemessen Größen: Stromdichte i auf der linken y-Achse, Potential U auf der rechten y-Achse gegen die Zeit t. Pulsdauer t = 10 s.

Zeitgleich wurde die Datenerfassung für die Fluoreszenz gestartet. Die Fluoreszenzspektren für die unterschiedlichen Stromdichten zeigt Abbildung 26. Wird reines Platin anodisch polarisiert, so bildet sich nach Gleichung (4.5) eine Sauerstoffchemiesorptionsschicht, die bei höheren Potentialen nach Gleichung (4.6) zu einer Oxidschicht umgewandelt wird.

$$Pt + OH^- \Longrightarrow Pt-OH + e^-$$
Gleichung (4.5) $2Pt-OH \Longrightarrow Pt-O + H_2O$ Gleichung (4.6)

Die von der Kapillare adressierte Fläche des Platins betrug A = 0,0028 cm². Da auf Platin nur einige Monolagen Oxid aufwachsen, bevor auf dem Oxid nur noch Sauerstoff entsteht, ist die Ladung, die für die Oxidschicht aufgewendet werden muss, im Verhältnis zur Ladung, die in die Sauerstoffentwicklung geht, zu vernachlässigen. Durch Integration der Stromkurven kann die insgesamt geflossene Ladung für jedes Experiment errechnet und mit den Fluoreszenzdaten verglichen werden.



 Abbildung 26: Zur Kalibrierung wurde Platin 10 s lang anodisch polarisiert. Die erreichten Stromdichten betrugen zwischen 0,4 und 38 A/cm². Aufgetragen ist die Fluoreszenzintensität bei 598 nm gegen die Zeit. Das Signal ist um etwa 2 s verzögert, was durch das Totvolumen der Anschlussschläuche hervorgerufen wird. Alle Pulse haben den gleiche Elektrolytvolumenstrom von 0,893 ml/s.

Für die Auswertung des Fluoreszenzsignals ist es vorteilhaft, die Stern-Vollmer Gleichung umzustellen. In Abbildung 27 wurden deshalb die Fluoreszenzintensitäten als I₀/I dargestellt. Der Wert I₀ entspricht der maximalen Fluoreszenz bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff, und wurde vor der Messung durch langes Begasen mit Argon ermittelt.

$$I = \frac{I_0}{1 + K_{SV} \cdot c(O_2)} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{I_0}{I} = K_{SV} \cdot c(O_2) + 1$$
 Gleichung (4.7)

Durch diese Auftragung erhält man einen linearen Zusammenhang zwischen I_0/I und der Konzentration an gelöstem Sauerstoff bei konstantem Elektrolytstrom Q_{EI} .

Da dieser bei allen Messungen an Platin konstant gehalten wurde, ergibt sich durch eine Auftragung der Flächeninhalte aus Diagramm 27 gegen die geflossene Ladung Q eine Kalibrierungsgerade, wie sie in Diagramm 28 dargestellt ist.



Abbildung 27: Auftragung von I₀/I gegen die Zeit. Die maximale Intensität I₀ bei Abwesenheit von Sauerstoff wurde vor den Messungen durch langes Begasen mit Argon ermittelt.

Die Flächeninhalte wurden dabei nach Gleichung 4.8 integriert:

$$A = \sum_{k=m}^{n} \left(\frac{I_0}{I} \right)_k \cdot \left(t_{k+1} - t_k \right)$$
 Gleichung (4.8)

wobei t_k die Zeit in Sekunden ab Start der Messung, n die Anzahl der integrierten Messwerte, I₀ die maximale Fluoreszenz bei Abwesenheit von Sauerstoff und I die jeweilige Fluoreszenzintensität ist.

Dadurch ergibt sich eine Fläche mit der Einheit s, die aus der Multiplikation der dimensionslosen Anzahl an counts und der Zeitdifferenz zwischen zwei Messpunkten entsteht.



Abbildung 28: Kalibrierungsgerade für auf Platin erzeugten Sauerstoff bei einem
 Elektrolytvolumenstrom Q_{EI} von 0,893 ml/s. Aufgetragen ist die Fläche unter den
 Kurven aus Diagramm 27 gegen die beim Puls geflossene Ladungsmenge Q.

Wie im Diagramm 28 zu sehen, ergibt sich eine Gerade, die durch die folgende Gleichung beschrieben werden kann:

$$y = 66,97 x \cdot \frac{0,893 \, ml/s}{Q_{El}} + 98$$
 Gleichung (4.9)

mit Q_{EI} als Elektrolytvolumenstrom in ml/s.

Der y-Achsenabschnitt aus Gleichung 4.9 ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$b = f_{spec}[Hz] \cdot \Delta t_{int}[s]$$
 Gleichung (4.10)

bei einer spektroskopischen Messfrequenz $f_{spec} = 5$ Hz und einer Zeitspanne von $\Delta t_{int} = 19,6$ s, über die das Sauerstoffsignal integriert wurde. Da in dieser Arbeit zahlreiche Metalle sowie Hartmetalle untersucht wurden, auf denen unterschiedliche

Mengen an Sauerstoff entstanden sind, war es notwendig, den Elektrolytstrom auf jedes System neu anzupassen.

Dadurch muss auch die Kalibrierungsgerade auf die unterschiedlichen Elektrolytströme angepasst werden. Ein stärkerer Elektrolytstrom erhöht das Volumen, indem der entstehende Sauerstoff gelöst wird. Demnach sinkt seine Konzentration und damit sinkt auch das Quenching. Diese Beziehung bewirkt eine Änderung der Steigung der Geraden in Diagramm 28.

Durch Einsetzen eines anderen Elektrolytstromes Q_{EI} [ml/s] in Gleichung 4.9 kann die Kalibrierungsgerade angepasst werden. Vor jeder Messung, bei der sich der Gegendruck im System und damit auch der Elektrolytstrom geändert haben, wurde dieser mit einem Messzylinder neu bestimmt.



Abbildung 29: Das Diagramm zeigt ein typisches Signal aus Diagramm 27. Durch Vermischung in den Schläuchen steigt das Signal langsam an. Nach Pulsende (t = 12,2 s) klingt das Signal wieder langsam ab. Da die Flächenanteile beim ansteigenden und abfallenden Signal nahezu identisch sind, gleicht die Kurve einem verrundeten Rechtecksignal. Die Auswertung kann daher auch über die Auftragung der maximalen Intensitäten erfolgen.

Bei Messungen mit geringem Elektrolytstrom war es oft schwierig, den entstehenden Sauerstoff nachzuweisen. Durch das Totvolumen der Schläuche und der Küvette und durch den langsamen Elektrolytstrom entstanden große Zeitkonstanten. Dadurch verschleppte sich das Fluoreszenzsignal so stark, dass der Elektrolyt selbst nach Ablauf des Strompulses noch bis zu 20 s lang weitergepumpt werden musste, um den gesamten Sauerstoff zu erfassen. Da die Intensitäten in dieser Zeit kaum größer als das Untergrundrauschen waren, wurden diese Messungen auf andere Weise ausgewertet.

Diagramm 29 zeigt einen typischen Verlauf der Fluoreszenzintensität während eines Pulses auf Platin. Aufgetragen ist I₀/I gegen die Zeit. Durch Vermischung innerhalb der Schläuche wird die Konzentration an Sauerstoff verspätet detektiert. Mit der Zeit steigt das Signal langsam an, bis es einen Maximalwert erreicht. Bei t = 12,2 s ist der Puls abgelaufen und es fließt kein Strom mehr. Das Signal klingt langsam wieder ab. Die Zeit von 2,2 s bis zum Anstieg des Signals ist durch das Totvolumen der Schläuche hervorgerufen. Die Flächenanteile des ansteigenden und des abfallenden Astes sind annähernd gleich, wie in Diagramm 29 dargestellt.



Abbildung 30: Kalibrierungsgerade f
ür auf Platin erzeugten Sauerstoff bei einem Elektrolytstrom Q_{EI} von 0,893 ml/s. Aufgetragen sind die Maxima aus Diagramm 27 gegen die beim Puls geflossene Menge an Ladung Q.

Dadurch gleicht das Signal einem verrundeten Rechteck. Da die Pulslänge in allen Experimenten 10 s beträgt, reicht eine Kenntnis der Reckeckhöhe, um eine weitere Kalibrierungsgerade erstellen zu können. Der Regressionsfaktor der Geraden in Diagramm 30 ist mit $R^2 = 0,9998$ ebenfalls sehr gut. Eine Anpassung der Geraden auf unterschiedliche Elektrolytströme läuft analog Gleichung (4.9):

$$y = 1,3376x \cdot \frac{0,893 \, ml/s}{Q_{El}} + 1,01$$
 Gleichung (4.11)

Der y-Achsenabschnitt liegt mit 1,01 nahe am theoretischen Wert von 1. Da bei den Messungen auf Cobalt nur kleinste Mengen an Sauerstoff entstanden sind, mussten die detektierten Signale korrigiert werden. Der bei diesen Messungen eingestellte Elektrolytstrom betrug nur 0,425 ml/s und das Untergrundsignal war aufgrund der ebenfalls sehr geringen Signalintensitäten nicht zu vernachlässigen.



Abbildung 31: Darstellung der Untergrundkorrektur. Das Untergrundsignal wurde vor jeder Messung bei gleichem Elektrolytvolumenstrom aufgenommen, jedoch wurde dabei der Potentiostat ausgeschaltet. Somit ist kein Strom geflossen und es sind keine Reaktionsprodukte entstanden. Das Ansteigen des Untergrundsignals ist ausschließlich auf Bleichen des Fluorophors zurückzuführen.

Durch die lange Verweilzeit des Farbstoffes in der Küvette wird dieser so stark angeregt, dass er während des Experiments ausbleicht. Dieses Problem wird in Kapitel 4.4 näher beschrieben. Deshalb wurde bei diesen Messungen jeweils ein Untergrund bei gleichem Elektrolytstrom, jedoch ohne elektrochemische Reaktion aufgenommen. Dieses wurde dann vom darauf folgenden Spektrum als Untergrund abgezogen, wie in Diagramm 31 dargestellt.

5. Titanquantifizierung durch Komplexbildung

Um die Konzentration an Titanionen in einer Lösung zu bestimmen, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Auf einfache Weise lassen sich Titanionen mit der so genannten ICP-OES "Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry" quantifizieren. Die hohe Empfindlichkeit dieser Methode mit einer Nachweisgrenze im Bereich von 0,02 ppt empfiehlt diese Methode als Nachweis. Um durch ein Plasma angeregt werden zu können, muss die zu untersuchende Probe in ein Probenaerosol überführt werden. Da die in dieser Arbeit zu untersuchenden Elektrolyte alle eine Salzfracht von 250 g/L Natriumnitrat beinhalten, gestaltet sich dies als äußerst schwierig. Außerdem ist das Verhältnis von Titankonzentration und der Konzentration an Natriumnitrat mit etwa 1:10⁵ so ungünstig, dass eine genaue quantitative Bestimmung des Titans mit dieser Methode unmöglich ist.

Eine direkte Bestimmung der solvatisierten Titanionen ist mittels UV/Vis-Spektroskopie nicht möglich, da der Extinktionskoeffizient der Hexaquo-Komplexe zu klein ist, um die geringen Konzentrationen nachweisen zu können. Jedoch bilden einige Stoffe mit Titanionen farbige Komplexe, die oft im Bereich des sichtbaren Lichtes stark absorbieren und somit einfach detektiert werden können^[70, 71].

Gängige Komplexbildner für die Spurenanalyse sind z. B. Diantipyrylmethan^[72], Brenzcatechin^[73], Protocatechusäure^[73], Chromotropsäure^[74], Ascorbinsäure^[75] oder die 5-Sulfosalicylsäure^[76-78].



Abbildung 32: 5-Sulfosalicylsäure

5-Sulfosalicylsäure ist sehr gut in Wasser löslich und bildet mit Titanionen in schwach sauren Elektrolyten einen gelben bis orangegelben Komplex. Die in der Lösung entstehenden Chelate sind nur in Gegenwart eines relativ hohen Ligandenüberschusses beständig. Im alkalischen Medium werden die Lösungen entfärbt und es kommt zur Hydrolyse, was auf eine relativ niedrige Stabilität dieser Chelate schließen lässt. Eine komplizierte schrittweise Komplexbildung für Titan(IV)-Ionen wird in der Literatur vorgeschlagen^[76], die sowohl von der Konzentration der Säure selbst, als auch vom pH-Wert der Lösung abhängig ist. Folgende Reaktionsgleichungen spielen dabei eine wichtige Rolle, abhängig vom pH-Wert:

Bei pH > 1:

Ti(OH)₂²⁺ + 2 LH²⁻
$$\implies$$
 Ti(OH)₂(LH)₂²⁻ Gleichung (5.1)
Ti(OH)₂²⁺ + 2 LH₂⁻ \implies **Ti(OH)**₂(LH)₂²⁻ + 2 H⁺ Gleichung (5.2)

$$Ti(OH)_2(LH)_2^{2^-} + LH^{2^-} \implies TiL_3^{5^-} + H^+ + 2H_2O$$
 Gleichung (5.3)

$$Ti(OH)_{2}(LH)_{2}^{2^{-}} + LH_{2}^{-} \implies TiL_{3}^{5^{-}} + 2H^{+} + 2H_{2}O \qquad \text{Gleichung (5.4)}$$

Bei pH > 4,5:

$$TiL_3^{5-} + 2 H_2O \implies Ti(OH)_2L_2^{4-} + LH^{2-} + H^+ \qquad \text{Gleichung (5.5)}$$

Dabei werden die Reaktionsgleichungen mit LH_2^- vorrangig ablaufen, da LH^{2-} nur bei pH-Werten > 3,5 in Lösung vorkommt. Die Komplexe Ti(OH)₂(LH)₂²⁻ und TiL₃⁵⁻ liegen teilweise gleichzeitig vor, jedoch kann durch großen Ligandenüberschuss das Gleichgewicht so weit zur Produktseite hin verschoben werden, dass über einen breiten pH-Bereich lediglich TiL₃⁵⁻ in der Lösung vorliegt. Bei pH-Werten zwischen 4 und 5 zerfällt abhängig von der Ligandenkonzentration das TiL₃⁵⁻ in einen farblosen Komplex nach Gleichung (5.5).

Der TiL₃⁵⁻-Komplex hat ein Absorptionsmaximum bei einer Wellelänge von 360 nm und bildet die Grundlage für den spektroskopischen Nachweis. Da Ti⁴⁺-Ionen keine d-Elektronen besitzen, wird die Farbigkeit der Komplexe durch charge-transfer-Reaktionen zwischen Kation und den Liganden hervorgerufen. Bei den Komplexen beobachtet man Metallreduktionsbanden, die einem Elektronenübergang von einem wesentlich am Liganden-Ion lokalisierten Elektron zu einem d-Zustand des Zentralions zuzuordnen ist. Dabei liegen Metallreduktionsbanden in einem Komplex-Ion in der Regel umso kurzwelliger, je schlechter die Liganden oxidierbar sind. Da die 5-Sulfosalicylsäure durch ihr aromatisches System sehr oxidationsstabil ist, liegt die Absorptionsbande mit 360 nm erwartungsgemäß im Bereich kurzer Wellenlängen^[79].

Abbildung 33 zeigt die Abhängigkeit der Absorption vom pH-Wert. Bei einer Wellenlänge von 360 nm und einem 1500-fachen Ligandenüberschuss ist die Absorption des Komplexes im pH-Bereich von 2 bis 4 konstant und maximal. Bei diesen Konditionen kann eine Titanquantifizierung mit 5-Sulfosalicylsäure stattfinden.



 Abbildung 33:
 Absorption gegen pH-Wert im System Ti(IV)-5-Sulfosalicylsäure von Kilianova^[76].

 $c_{Ti} = 3,73 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Kurven 1, 1′, 1′′: bei 380 nm. Kurven 2, 2′,2′′: 370 nm. Kurven 3, 3′, 3′′:360 nm. Kurven 1-4: $c_L = 5,6 \cdot 10^{-3}$ mol/L; 1′-3′: $c_L = 5,6 \cdot 10^{-2}$ mol/L; 1′-3′′: $c_L = 1,5 \cdot 10^{-1}$ mol/L

Da alle in dieser Arbeit untersuchten Lösungen zusätzlich 250 g/L Natriumnitrat enthalten, darf die hohe Ionenstärke von I = 2,94 mol/L den Nachweis nicht stören. Dazu wurden Untersuchungen von Kilianova und Sommer^[76] und Qureshi et al.^[77] veröffentlicht. Dort werden Interferenzen durch Lösungen hoher Ionenstärke bis I = 3 mol/L bei gleichzeitig kleinen Titankonzentrationen von 10^{-5} mol/L für Ammoniumsulfat ausgeschlossen. Ebenfalls werden Einflüsse durch Anwesenheit von Nitrationen mit einem molaren Überschuss von 26800:1 ausgeschlossen.

5.1. Ansprüche an den Komplexbildner

Da der Komplexbildner in mindestens 1500-fachem Überschuss im Elektrolyten vorliegen muss, müssen große Mengen im Elektrolyten gelöst werden. Dabei ist zu prüfen, bis zu welcher Konzentration der Komplexbildner eingesetzt werden kann, bis er durch Eigenabsorption bei einer Wellenlänge von 360 nm den Nachweis stört.

In Abbildung 34 sind Absorptionsspektren von Lösungen verschiedener Konzentrationen an 5-Sulfosalicylsäure Dihydrat dargestellt. Durch Erhöhung der Konzentration verschiebt sich die Absorption zu größeren Wellenlängen. Zu kürzeren Wellenlängen hin absorbiert der Komplexbildner das einfallende Licht fast vollständig.



Abbildung 34: Absorptionspektren verschiedener Konzentrationen an 5-Sulfosalicylsäure in Millipore Wasser. Die unterbrochene Kurve zeigt die maximale Konzentration von 20 g/L an, bei der keine Absorption der 5-Sulfosalicylsäure bei 360 nm eintritt.

Die maximale Konzentration, bei der noch keine Eigenabsorption bei 360 nm auftritt, liegt bei 20 g/L. Dies entspricht einer Stoffmengenkonzentration von 0,0787 mol/L. Wenn der Komplexbildner im 1500-fachen Überschuss vorliegt, kann damit eine maximale Titankonzentration von 5,25·10⁻⁵ mol/L detektiert werden. Die Konzentration an Titan-Ionen in der Elektrolyt-Lösung kann durch eine Anpassung

der Pumpgeschwindigkeit gesteuert werden. Zu hohe Konzentrationen werden durch einen erhöhten Elektrolytstrom kompensiert.

In Abbildung 35 sind Absorptionsspektren von Lösungen mit 20 g/L bei verschiedenen 5-Sulfosalicylsäure Dihydrat pH-Werten dargestellt. Bei steigendem pH-Wert verschiebt sich die Absorption hin zu größeren Wellenlängen. Der pH-Wert darf 4 nicht überschreiten, um eine Eigenabsorption der 5-Sulfosalicylsäure zu vermeiden.



Abbildung 35: Absorptionspektren von Lösungen mit 20 g/L 5-Sulfosalicylsäure Dihydrat in Millipore Wasser bei verschiedenen pH-Werten. Die gestrichelte Kurve zeigt den maximalen pH-Wert von 4 an, bei dem keine Eigenabsorption der 5-Sulfosalicylsäure bei 360 nm eintritt.

Dieses Ergebnis ist konform zum benötigten pH-Bereich von 2 bis 4, um komplexierte Titanionen bei einer Wellenlänge von 360 nm als TiL_3^{5-} zu detektieren.

Abbildung 36 zeigt Lösungen verschiedener Titankonzentrationen und pH-Werte. Dabei wurden 5-Sulfosalicylsäure-Lösungen mit verschiedenen pH-Werten vorgelegt. Zu diesen Lösungen wurden unterschiedliche Mengen einer standardisierten Titan(IV)-Lösung (Tabelle 3) hinzu pipettiert. Danach wurde umgehend der pH-Wert mit einer pH-Elektrode auf 2,5 eingestellt und die Absorption der Lösung so lange verfolgt, bis sie einen über Stunden konstanten Wert erreichte. Deutlich ist zu sehen, dass das Errechen der maximalen Absorption, und damit die Komplexierungsgeschwindigkeit zum TiL₃⁵⁻-Komplex, nicht von der Konzentration der Titan-Ionen, sondern vielmehr vom pH-Wert der Lösung während der Zugabe des Titanstandards abhängt. Lösungen mit anfänglichem pH 1 zeigten nach anschließender Alkalisierung auf pH 2,5 bereits nach einigen Minuten eine über Stunden konstante Absorption, während Lösungen mit anfänglichem pH 10 nach Ansäuerung auf pH 2,5 über 25 Stunden benötigten, um einen konstanten Wert zu erreichen.





Dies ist darin begründet, dass die Titanylkationen im stark sauren Titan(IV)-Standard durch die pH-Verschiebung ins neutrale oder basische Milieu Titanhydroxide bilden, welche langsamer oder nur indirekt von der 5-Sulfosalicylsäure komplexiert werden können. Folgende Reaktionen werden in der Literatur beschrieben^[80]:

[Ti(OH)] ³⁺ + OH ⁻ ⇐⇐ [Ti(OH) ₂] ²⁺	Gleichung (5.6)
$[Ti(OH_2)]^{2^+} + OH^- \Longrightarrow [Ti(OH)_3]^+$	Gleichung (5.7)

Der Komplexierung durch die 5-Sulfosalicylsäure scheinen die Gleichgewichtsreaktionen nach Gleichung (5.6) und (5.7) vorgelagert zu sein, was die deutlich langsamere Komplexierung in Lösungen mit hohem pH-Wert erklärt.

Da der beim ECM eingesetzte Nitrat-Elektrolyt mit pH 7 für die optische Quantifizierung zu basisch ist, wurden die Reaktionsprodukte während der Messung in einem Messzylinder gesammelt. Dieser war bereits mit einer definierten Menge einer konzentrierten 5-Sulfosalicylsäure-Lösung befüllt, welche mit Salpetersäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt war. Die so entstandenen Lösungen hatten einen pH-Wert von 2,5 – 3 und wurden nach 24 Stunden vermessen. Damit wurde sichergestellt, dass die Komplexierung abgeschlossen war.



Abbildung 37: Absorptionsspektrum einer Lösung aus 20 g/L 5-Sulfosalicylsäure, 250 g/L NaNO₃ und 1,74·10⁻⁵ mol/L Titan(IV)-sulfat bei pH 3 gegen eine vergleichbare Lösung ohne Titan-Ionen. Gemessen wird die Absorption bei einer Wellenlänge von 360 nm, da sowohl NaNO₃ (orange) als auch die im Überschuss vorliegende 5-Sulfosalicylsäure (grün) zu kürzeren Wellenlängen hin absorbieren und die Messung stören.

Die blaue Linie in Abbildung 37 zeigt die Absorption einer Lösung aus 20 g/L 5-Sulfosalicylsäure, 250 g/L Natriumnitrat und 1,74·10⁻⁵ mol/L Titan(IV)-sulfat bei pH 3 gegen eine Vergleichslösung gleicher Zusammensetzung, jedoch ohne gelöstes Titan. Die grüne Linie in der Abbildung zeigt die Absorption einer Lösung aus 20 g/L 5-Sulfosalicylsäure gegen Wasser, die orange Linie zeigt die Absorption einer Lösung aus 250 g/L Natriumnitrat. Es ist deutlich zu sehen, dass die Messung der Absorption des Titankomplexes bei einer Wellenlänge von 360 nm nicht mehr durch den Komplexbildner selbst oder das gelöste Nitrat gestört wird.

5.2. Kalibrierung des Titannachweises

Aus dem Potential-pH-Diagramm in Abbildung 38 kann abgelesen werden, dass bei 0 V im stark sauren Bereich sowohl Ti³⁺, als auch TiO²⁺ in wässrigen Lösungen vorliegen können. Ein stark saurer pH-Wert entsteht an der Probenoberfläche während des ECM-Prozesses. Da in der Literatur nur über die Quantifizierung von Titan(IV) mit 5-Sulfosalicylsäure berichtet wird, musste auch der Einfluss von Ti(III)-Ionen untersucht werden.



Abbildung 38: Potential-pH-Diagramm des Systems Ti/H₂O bei 25°C. Deutlich ist zu sehen, dass bei 0 V Titan-Ionen pH-abhängig in den Oxidationsstufen III und VI vorliegen können^[69].
Zur Durchführung der quantitativen Analyse mussten zunächst Konzentrationsreihen für Titan(III) und Titan(IV) in 250 g/L Natriumnitrat erstellt werden, um die Extinktionskoeffizienten der Komplexe zu bestimmen. Dazu wurden Standardlösungen erstellt (Tabelle 3).

Der Titan(III)-Standard besteht aus einer definierten Menge an TiCl₃, die unter Schutzgas und starker Kühlung in konzentrierter Salzsäure gelöst wurde. Durch die Argonatmosphäre wurde eine Oxidierung von Titan(III) zu Titan(IV) durch Luftsauerstoff vermieden. Definierte Teile dieser Lösung wurden mit 1500-fachem Überschuss an 5-Sulfosalicylsäure und 250 g/L Natriumnitrat in Wasser gelöst und auf pH 2,5 eingestellt. Nach 24 Stunden wurden die Absorptionen der Lösungen gemessen. Durch TiCl₃ eingebrachte Chlorid-Ionen stören nicht^[77].

Der Titan(IV)-Standard wurde durch Kochen von TiO₂ in rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Ammoniumsulfat hergestellt. Mit kleinen Teilen dieser Lösung wurde wie beim Ti(III)-Standard eine Verdünnungsreihe erstellt. Die Anwesenheit von Sulfat-Ionen stört die anschließende Komplexierung ebenfalls nicht^[77].



Abbildung 39: Doppelt-logarithmische Auftragung der Absorption von Ti(III)- und Ti(IV)-5-Sulfosalicylsäure-Komplexen bei pH 3 und einer Wellenlänge von 360 nm. Dicke der verwendeten Küvette: 10 mm

Abbildung 39 zeigt die doppelt-logarithmische Auftragung der Absorptionen der unterschiedlichen Titankomplex-Lösungen. Beide Graphen besitzen eine lineare Steigung, die kaum vom theoretischen Wert von 1 abweicht. Die Extinktions-koeffizienten der beiden Spezies lassen sich aus dem Achsenabschnitten der Geradengleichungen bestimmen. Sie betragen $\varepsilon_{Ti3+} = 14481 \text{ I} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ und $\varepsilon_{Ti4+} = 14935 \text{ I} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Die 5-Sulfosalicylsäure bildet mit Ti(III)-Ionen ebenfalls Komplexe, die bei der gleichen Wellenlänge absorbieren. Durch eine Verdünnungsreihe einer bekannten Lösung wurde der Extinktionskoeffizient bestimmt, der kleiner ist als der Koeffizient des Titan(IV)-Komplexes. Da die unterschiedlich geladenen Komplexe mittels UV/Vis-Spektroskopie nicht unterschieden werden können, wird aus Abbildung 40 berechnet, welcher Fehler bezüglich der Ladungsmenge zu erwarten ist, wenn sich die Hartmetalle beim ECM so auflösen, dass Titan-Ionen in den Oxidationsstufen III und IV entstehen.

Da die Konzentrationen der eingesetzten Titanlösungen bekannt sind, kann nach folgender Gleichung die Ladungsmenge berechnet werden, die benötigt wird, um diese Stoffmenge elektrochemisch zu erzeugen.

 $Q = n \cdot z \cdot F$ Gleichung (5.8)

dabei ist Q die Ladungsmenge, n die eingesetzte Stoffmenge, z ist die Auflösungsvalenz und F die Faraday-Konstante = 96485 C/mol

Dabei werden unterschiedliche Ladungsmengen benötigt, je nachdem, ob das Titan zu Ti³⁺-Ionen oder Ti⁴⁺-Ionen oxidiert wird.

In Abbildung 40 sind die Konzentrationen auf der x-Achse nach Gleichung (5.8) in eine Ladungsmenge umgerechnet worden. Dabei wird für Ti³⁺-Ionen mit z = 3 und für Ti⁴⁺-Ionen mit z = 4 gerechnet. Man sieht, dass die Geraden sehr ähnlich sind. Zwar

ist der Extinktionskoeffizient der Ti(III)-Komplexe kleiner, dafür fließt bei der Oxidation zu Ti³⁺ im Gegensatz zu Ti⁴⁺ ein Elektron weniger an Ladung.



Abbildung 40: Kalibrierungsgraph der Absorption von Ti(III)- und Ti(IV)-5-Sulfosalicylsäure-Komplexen bei pH 3, umgerechnet auf die umgesetzte Ladungsmenge. Die Ti(III)-Komplexe absorbieren zwar weniger stark als die Ti(IV)-Komplexe, tragen aber auch ein Elektron weniger zur umgesetzten Ladung bei. Diese Effekte gleichen sich bis auf einen Fehler von ca. 5 % aus, sodass es möglich ist, die Titanstoffmenge in Lösung zu bestimmen, ohne genaue Kenntnisse über den Oxidationsgrad der Titan-Ionen kennen zu müssen.

Die Auftragung zeigt, dass sich diese Effekte bis auf einen maximalen Fehler von 5 % ausgleichen. Dieser Fehler ist dann am größten, wenn beim ECM nur Ti³⁺-Ionen entstehen. Da aber wahrscheinlich überwiegend oder ausschließlich Ti⁴⁺-Ionen entstehen, kann von einem entsprechend kleineren Fehler ausgegangen werden. Allerdings beeinflusst der Oxidationsgrad die Reaktionsgleichungen in Kapitel 6.5.

Alle folgenden spektroskopischen Messungen wurden mit dem Extinktionskoeffizienten des Ti(IV)-Komplexes ausgewertet.

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1. Zyklische Voltammetrie

In Diagramm 41 sind zyklische Voltammogramme für die verschiedenen Ti-basierten Hartmetalle und für reines Titan abgebildet. Sie wurden mit einem Vorschub von 0,5 V/s von 0 nach 10 V und zurück gemessen.



Abbildung 41: Zyklische Voltammogramme der Hartmetalle und von reinem Titan in 250 g/L NaNO₃. Elektrolytvolumenstrom: 0,8 ml/s. Die Anode wurde von 0 nach 10 V polarisiert und zurück. Vorschub: 0,5 V/s. Alle Graphen der Hartmetalle lassen sich auf einen Wert zwischen 2,5 und 3,5 V extrapolieren. Reines Titan passiviert durch eine dichte Oxidschicht und kann nicht weiter aufgelöst werden.

Alle Graphen der Hartmetalle sind linear für Stromdichten > 5 A/cm². Dieses Verhalten wird durch den dominierenden ohmschen Elektrolytwiderstand R_{Ω} zwischen Arbeits- und Referenzelektrode verursacht. Anodischer und kathodischer Durchlauf der einzelnen Materialien sind fast gleich, was auf stationäre Bedingungen auf der Oberfläche schließen lässt. Eine Extrapolation des linearen Bereiches auf die x-Achse ergibt Potentiale zwischen 2,5 und 3,5 V. Der Widerstand aller eventuell an der Oberfläche befindlichen Schichten muss kleiner sein, als der Elektrolytwiderstand

von 0,2 Ω ·cm². Die extrapolierten Potentiale steigen mit dem Gehalt an Stickstoff auf bis zu 3,5 V an.

Für reines Titan können keine hohen Stromdichten erreicht werden, da Titan bei anodischer Polarisation eine dichte TiO₂-Schicht bildet, die passivierend wirkt. Abbildung 42 zeigt, dass die maximal erreichten Stromdichten lediglich 19 mA/cm² betrugen und somit um den Faktor 1500 kleiner sind als die Stromdichten, die bei den Ti-basierten Hartmetallen erreicht wurden.



Abbildung 42: Zyklische Voltammogramme von reinem Titan in 250 g/L NaNO₃. Elektrolytvolumenstrom: 0,45 ml/s. Die Anode wurde von 0 nach 10 V polarisiert und zurück. Der zweite Zyklus ist gestrichelt dargestellt. Vorschub: 0,5 V/s. Gleichzeitige Aufnahme der Schichtkapazität mit lock-In-Technik. Amplitude = 1 mV bei 1013 Hz. Es wird nur eine Stromdichte von 19 mA/cm² erreicht, weil die Oberfläche durch TiO₂ passiviert. Bei steigender Stromdichte sinkt analog die Schichtkapazität der erzeugten TiO₂-Schicht.

Bei steigender Stromdichte fällt die parallel gemessene Schichtkapazität ab und lässt auf die Bildung einer nicht leitfähigen Deckschicht schließen. Im anschließenden Zyklus sind die Stromdichten deutlich geringer, die Kapazität bleibt konstant. Die Oberfläche ist durch TiO₂ passiviert und wird bei Potentialen > 0 V nicht reduziert. Obwohl reines Titan anodisch passiviert, werden kathodisch Stromdichten bis 30 A/cm² erreicht. Abbildung 43 zeigt zwei hintereinander aufgenommene zyklische Voltammogramme. Die starke Wasserstoffentwicklung im kathodischen Durchlauf kann dadurch erklärt werden, dass sich die passive TiO₂-Schicht bei kathodischen Potentialen in eine leitfähige TiOOH-Schicht umwandelt^[81-83]. Diese Umwandlung ist völlig reversibel, was aus den deckungsgleichen Zyklen in Abbildung 43 hervorgeht.



Abbildung 43: Zyklische Voltammogramme von reinem Titan in 250 g/L NaNO₃. Elektrolyvolumenstrom: 0,45 ml/s. Die Anode wurde von 0 nach 10 V, dann nach -10 V und zurück nach 0 V polarisiert. Der zweite Zyklus ist in blau dargestellt. Vorschub: 0,5 V/s. Es werden anodische Stromdichten von nur 19 mA/cm² erreicht, weil die Oberfläche durch TiO₂ passiviert. Kathodisch werden Stromdichten von 30 A/cm² erreicht.

Abbildung 44 zeigt die zyklischen Voltammogramme für Eisen, Cobalt und Nickel unter gleichen Bedingungen wie in Diagramm 41. Eisen und Nickel extrapolieren auf Werte um 2 V, was auf eine passive Auflösung schließen lässt. Cobalt scheint sich jedoch aktiv aufzulösen^[84], ein linearer Anstieg der Stromdichte ist ab einem Potential von ca. 0,8 V zu beobachten.



Abbildung 44: Zyklische Voltammogramme von Eisen, Cobalt und Nickel in 250 g/L NaNO₃.
 Elektrolytvolumenstrom: 0,8 ml/s. Die Anode wurde von 0 nach 10 V polarisiert und zurück. Vorschub: 0,5 V/s. Eisen und Nickel zeigen eine passive Auflösung ab ca. 2 V, Cobalt hingegen eine aktive Auflösung ab 0,8 V.

Diagramm 45 zeigt die zyklischen Voltammogramme der Hartmetalle bei kathodischer Polarisation von 0 nach -10 V und zurück mit einem Vorschub von 0,5 V/s. Der Elektrolytvolumenstrom betrug ebenfalls 0,8 ml/s. Die Hartmetalle zeigen bei kathodischer Polarisation ein ähnliches Verhalten wie reines Titan. Die maximalen Stromdichten erreichten Werte um 30 A/cm². Aus der Steigung kann der Widerstand des Elektrolyts abgeschätzt werden. Er betrug etwa 0,3 Ω ·cm², der Widerstand etwaiger Deckschichten muss geringer als dieser Wert sein, da sich Schichtwiderstand und Elektrolytwiderstand wie eine Reihenschaltung verhalten.

Abbildung 46 zeigt die zyklischen Voltammogramme von Eisen, Cobalt und Nickel unter selben Bedingungen. Es werden leicht höhere Stromdichten als bei den Hartmetallen beobachtet. Unter diesen Bedingungen sollte die Oberfläche der Bindermetalle frei von Passivschichten sein. Alle kathodischen Voltammogramme zeigen Überspannungen der Wasserstoffentwicklung von > 1 V.



Abbildung 45: Zyklische Voltammogramme der Hartmetalle in 250 g/L NaNO₃. Elektrolytvolumenstrom: 0,8 ml/s. Die Anode wurde von 0 nach -10 V polarisiert und zurück. Vorschub: 0,5 V/s.



Abbildung 46: Zyklische Voltammogramme von Eisen, Cobalt und Nickel in 250 g/L NaNO₃. Elektrolytvolumenstrom: 0,8 ml/s. Die Anode wurde von 0 nach -10 V polarisiert und zurück. Vorschub: 0,5 V/s.

Somit unterscheiden sich die untersuchten Ti-basierten Hartmetalle bei kathodischem Stromfluss grundsätzlich von reinem Titan. Die Hartmetalle lösen sich ab 2,5 – 3,5 V mit hohen anodischen Stromdichten auf, wie sie beim ECM benötigt werden.

Da sich die Hartmetalle durch den Anteil an Kohlenstoff und Stickstoff von reinem Titan unterscheiden, muss deren Einfluss auf die an der Oberfläche stattfindenden Reaktionen untersucht werden.

6.2. Sauerstoffentwicklung auf Hartmetallen

Abbildung 47 zeigt die Intensität der Fluoreszenz gegen die Zeit exemplarisch auf Titancarbid (orange). Dabei wurde die Oberfläche mit Pulsen von t = 10 s Dauer auf verschiedene Potentiale von 3,5 bis 10 V polarisiert. Die daraus resultierenden Stromdichten erreichten Werte zwischen 4 und 32 A/cm².

Die blauen Graphen zeigen unterschiedlich hohe Intensitäten von gestreutem Licht der Erregerlichtquelle und sind ein Maß für nicht gelöstes Gas im Elektrolyten, das in Form von Bläschen die Küvette passiert. Die Messungen wurden unter Erhöhung des Staudruckes an immer neuen Stellen auf der Probe so lange wiederholt, bis die Intensität dieses Streulichtes einen geringen konstanten Wert erreichte und somit alle gasförmigen Reaktionsprodukte gelöst waren. Damit konnte gewährleistet werden, dass der möglicherweise entstehende Sauerstoff vollständig detektiert wird.

Bei Stromdichten zwischen 4 und 32 A/cm² konnte weder auf Titancarbid, Titannitrid noch auf allen anderen untersuchten Titancarbonitriden eine Sauerstoffentwicklung detektiert werden. Zum Vergleich ist in Diagramm 47 das deutliche Quenching des Fluorophors durch entstehenden Sauerstoff beim ECM von Eisen (grün) dargestellt. Da die Nachweisgrenze für Sauerstoff mit diesem Verfahren sehr gering ist und dennoch kein Sauerstoff detektiert werden konnte, muss eine andere Reaktion für die bei hohen Stromdichten an der Anode zu beobachtende Gasentwicklung verantwortlich sein.



Abbildung 47: Sauerstoffentwicklung auf TiC (orange). Die blauen Graphen zeigen die Intensität des an Gasblasen reflektierten LED-Lichtes. Durch sukzessives Erhöhen des Gegendruckes kann dieses Signal auf ein Minimum reduziert werden. Danach wird bei erhöhtem Druck die Messung gestartet. Auf keinem der hier untersuchten Hartmetalle konnte Sauerstoff nachgewiesen werden. Zum Vergleich ist ein Sauerstoffsignal auf Eisen eingefügt (grün).

6.3. Sauerstoffentwicklung auf Eisen

Im Gegensatz zu den Hartmetallen bildet sich bei anodischer Polarisierung auf Eisen Sauerstoff. Die Menge an gebildetem Sauerstoff ist dabei abhängig von der Stromdichte. In Abbildung 48 ist der Ladungsanteil des Sauerstoffes an der Gesamtladung gegen die Stromdichte aufgetragen.

Dabei wurde ein Teil der Eisenprobe mit der Durchflusskapillare adressiert und für t = 10 s von 0 V auf verschiedene Potentiale zwischen 3,5 V und 10 V polarisiert. Dabei wurden Stromdichten zwischen 1,7 und 24,5 A/cm² registriert. Das während der Messung detektierte Fluoreszenzquenching des Phenanthrolin-Komplexes wurde mit der gemessenen Elektrolytgeschwindigkeit verrechnet und ergibt die absolute Ladungsmenge, die bei jeder einzelnen Messung in die Sauerstoffentwicklung

geflossen ist. Diese ist in der Abbildung auf der rechten y-Achse aufgetragen und wird durch den grünen Graphen dargestellt.

Aus der Integration der I(t)-Transienten lässt sich die Gesamtladungsmenge aller anodischen Teilprozesse bestimmen. Der Anteil der Ladungsmenge für die Sauerstoffentwicklung an der Gesamtladungsmenge bei der jeweiligen Stromdichte ist auf der linken y-Achse aufgetragen und wird durch den blauen Graphen dargestellt.



Abbildung 48: Aufgetragen ist auf der linken y-Achse der Ladungsanteil des erzeugten Sauerstoffes an der Gesamtladung des Pulses in % gegen die Stromdichte i. Auf der rechten y-Achse ist die absolut detektierte Sauerstoffmenge in C gegen die Stromdichte i aufgetragen. Die I(t)-Transienten hatten alle eine Dauer von 10 s. Die Spektren der einzelnen Messwerte aus den Bereichen a), b) und c) werden in Abbildung 50 gezeigt.

Die größte absolute Ladungsmenge wird für eine Stromdichte von 7 A/cm² gefunden. Zu größeren Stromdichten hin verlaufen die Graphen beinahe parallel. Die absolute Ladungsmenge sinkt und auch ihr Anteil an der Gesamtladung sinkt. Für Stromdichten bis 7 A/cm² steigt die absolute Ladungsmenge an, während ihr Anteil an der Gesamtladung sinkt. Die Gesamtladung der anodischen Prozesse auf der Eisenprobe ist zusammengesetzt aus Metallauflösung und Sauerstoffentwicklung. Wie von Rosenkranz^[17] beschrieben, teilt sich die Ladungsmenge der Metallauflösung in die Oxidation zu Fe²⁺ und Fe³⁺ auf.

$$Q_{Gesamt} = Q_{Fe2+} + Q_{Fe3+} + Q_{O2}$$
 Gleichung (6.1)

Rosenkranz quantifizierte durch einen Komplexbildner die Stoffmenge an Fe²⁺- und Fe³⁺-lonen in der Lösung und konnte durch Subtraktion von der Gesamtladung auf die Ladungsmenge schließen, die für die Sauerstoffentwicklung benötigt wurde. Da sich die Berechnung der Sauerstoffmenge als Differenz größerer Zahlen ergibt, sind die Werte ungenau und sollen mit der in dieser Arbeit entwickelten Direktbestimmung des Sauerstoffes verglichen werden.



 Abbildung 49: Aufgetragen ist die Stromausbeute der Eisenauflösung gegen die Stromdichte i. Verglichen werden die Ergebnisse dieser Arbeit (Fluoreszenzmessungen) mit den Ergebnissen von Rosenkranz und Haisch. Die Stromausbeuten am Armco-Eisen wurden in 400 g/L NaNO₃ von Haisch aus Gewichtsverlustmessungen bestimmt^[14]. Dabei wurde ausschließlich ein Auflösungsmechanismus mit Eisen(II)-Ionen vermutet. Da aber auch Eisen(III)-Ionen entstehen, liegt die Stromausbeute nach Rosenkranz höher^[17]. Abbildung 49 zeigt die Stromausbeuten aufgetragen gegen die Stromdichte. Rosenkranz konnte zeigen, dass sich Eisen im Nitrat-Elektrolyten gemischtvalent auflöst. Er verglich seine Ergebnisse mit den Messungen von Haisch^[14], der nur von einer Auflösung als Fe²⁺ ausging. Dadurch liegen die von Rosenkranz ermittelten Stromausbeuten höher.

Die Ergebnisse gleichen sie sich darin, dass man die Stromausbeute abhängig von der Stromdichte in drei Bereiche unterteilen kann. Bei kleinen Stromdichten bis 5 A/cm² ist die Stromausbeute der Metallauflösung nahe 0 und es wird ausschließlich Sauerstoff erzeugt. Bei höheren Stromdichten gibt es einen Übergangsbereich, der bei Haisch zwischen 5 und 8 A/cm² liegt, indem die Stromausbeute steil bis auf über 60 % ansteigt, gerechnet für Fe²⁺. Dieser Bereich liegt bei Rosenkranz zwischen 8 und 33 A/cm² und ist damit viel breiter. Bei hohen Stromdichten bleiben die Stromausbeuten bei beiden konstant und es wird wenig Sauerstoff entwickelt.



Abbildung 50: Dargestellt sind die Sauerstoffsignale I₀/I auf Eisen gegen die Zeit t, a) bei Stromdichten < 9 A/cm², c) bei Stromdichten > 11 A/cm². Auffällig ist die verzögerte Sauerstoffentwicklung in (b) bei Stromdichten von 9 (rot) und 11 A/cm² (blau).

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse aus Abbildung 49 decken sich qualitativ gut mit den Ergebnisse von Haisch. Die über Fluoreszenzmessungen bestimmten Stromausbeuten im Bereich hoher Stromdichten liegen mit über 90% etwa 15% über den Ergebnissen von Rosenkranz. Auch Haisch bestimmt die Stromausbeute viel niedriger, was zum Teil auf die falsche Auflösungsvalenz des Eisens zurückzuführen ist.

Die in Abbildung 48 mit a), b) und c) markierten Bereiche beinhalten jeweils Messpunkte, dessen Sauerstoffsignale in Abbildung 50 dargestellt sind. Sie zeigen zeitlichen Verlauf der I₀/I-Signale während der I(t)-Transienten. den Die Zeitverzögerung am Anfang der Spektren von etwa 2 s wird durch das Totvolumen der Schläuche hervorgerufen. Die Spektren in Diagramm a) zeigen, dass bei Stromdichten bis 8 A/cm² sofort Sauerstoff detektiert wird. Die Flächen unter den Graphen sind direkt proportional zur umgesetzten Ladungsmenge. Die Form der Signale ist dadurch bedinat. dass durch Mischung innerhalb der Verbindungsschläuche ein Sauerstoffgradient entsteht. An der höchsten Stelle des Signals läuft der Puls ab und es entsteht kein weiterer Sauerstoff. Langsam nimmt die Menge des detektierten Sauerstoffs wieder ab.

Die Spektren in Diagramm c) zeigen die gleiche Form wie in Diagramm a), jedoch ist die absolute Sauerstoffmenge äußerst gering. Bei Stromdichten zwischen 14 und 24,5 A/cm² wird kaum Sauerstoff entwickelt, die Flächen unter den Sauerstoffsignalen sind klein.

Zwei Messungen bei 9 und bei 11 A/cm² zeigen jedoch ein anderes Verhalten, welches in Diagramm b) verdeutlicht wird. In den ersten 4 s wird wenig Sauerstoff detektiert und erst danach steigt der Graph schnell an und zeigt die typische Hysterese des Sauerstoffsignals. Diese beiden Messungen liegen in dem Stromdichtebereich, in dem das System von ausschließlicher Sauerstoffentwicklung zum ECM-Prozess mit hohem Metallauflösungsanteil wechselt. Anscheinend werden in den ersten vier Sekunden die Bedingungen für den ECM-Prozess noch erfüllt und wenig Sauerstoff entwickelt. Danach wechselt das System und es wird überwiegend Sauerstoff entwickelt. Dies könnte dadurch ausgelöst werden, dass sich die Oberfläche während des ECM vergrößert und damit die Stromdichte sinkt, bis sie für ECM-Bedingungen nicht mehr ausreichend ist.

6.4. Sauerstoffentwicklung auf den Binderphasen Co und Ni

Da Nickel und Cobalt die am häufigsten benutzten Bindermetalle für Ti-basierte Hartmetalle sind, wurden diese Metalle ebenfalls untersucht.

Abbildung 51 zeigt die stromdichteabhängige Sauerstoffentwicklung auf Nickel. Bei niedrigen Stromdichten ab 1,3 A/cm² wird bereits Sauerstoff gebildet, welcher nahezu 100 % der Gesamtladung ausmacht.



Abbildung 51: Sauerstoffentwicklung auf Nickel. Aufgetragen ist auf der linken y-Achse der Ladungsanteil des erzeugten Sauerstoffes an der Gesamtladung des Pulses in % gegen die Stromdichte i. Auf der rechten y-Achse ist die absolut detektierte Sauerstoffmenge in C gegen die Stromdichte i aufgetragen. Die Strompulse haben alle eine Länge von 10 s.

Die absolute Ladungsmenge an Sauerstoff steigt bis zu Stromdichten um 17 A/cm² an, während der Anteil an der Gesamtladung stetig bis auf etwa 72 % sinkt. Die Nickelauflösung wird immer dominanter. Ab 17 A/cm² sinkt die absolute Ladungsmenge, während der Anteil an der Gesamtladung noch stärker sinkt. Bei Stromdichten über 30 A/cm² wird bereits eine Stromausbeute für die Nickelauflösung von 70 % erreicht.

Abbildung 52 zeigt die gleichen Untersuchungen auf Cobalt. Es muss darauf hingewiesen werden, dass die detektierten Sauerstoffmengen insgesamt wesentlich geringer waren als bei Eisen und Nickel. Bei geringen Stromdichten unter 2,5 A/cm² konnte überhaupt kein Sauerstoff detektiert werden. Die Auswertung der Fluoreszenzspektren wurde deshalb über die Intensitätsmaxima statt über die Flächeninhalte gemacht.



Abbildung 52: Sauerstoffentwicklung auf Cobalt. Aufgetragen ist auf der linken y-Achse der Ladungsanteil des erzeugten Sauerstoffes an der Gesamtladung des Pulses in % gegen die Stromdichte i. Auf der rechten y-Achse ist die absolut detektierte Sauerstoffmenge in C gegen die Stromdichte i aufgetragen. Die Strompulse haben alle eine Länge von 10 s. Durch die sehr geringen absoluten Sauerstoffmengen ist eine Untergrundkorrektur des Sauerstoffsignals erforderlich.

Ab etwa 3,5 A/cm² beginnt eine messbare Sauerstoffentwicklung, dessen Anteil an der Gesamtladung jedoch nur einige Prozent beträgt. Durch die geringe Menge an detektiertem Sauerstoff musste der Elektrolytfluss stark verlangsamt werden, was einen längeren Aufenthalt der Fluoreszenz-Farbstoff-Moleküle in der Küvette zur Folge hatte, wodurch dieser gebleicht wurde. Deshalb wurde bei geringen Stromdichten eine Untergrundkorrektur notwendig. Der blaue Graph zeigt die Ergebnisse mit Untergrundkorrektur im Vergleich zum orangen Graphen. Der

Einfluss des Untergrundes sinkt bei hohen Stromdichten, da das Sauerstoffsignal im Verhältnis zum Untergrund steigt. Die beiden Graphen nivellieren sich.

Für Stromdichten unter 3,5 A/cm² kann bei Cobalt keine Aussage über eine Sauerstoffentwicklung gemacht werden, da Ladungsmengen unter 2,5 mC mit dem Messaufbau nicht mehr detektiert werden können.

Jedoch soll erwähnt werden, dass aufgrund der Auflösungsgrenze von 2,5 mC eine Abschätzung über den Verlauf des Graphen bei kleinen Stromdichten möglich ist. Beispielsweise wurde ein Puls mit einer Stromdichte von 1 A/cm² gemessen, bei dem jedoch kein Sauerstoff detektiert werden konnte. Somit muss die Ladungsmenge für den Sauerstoff unter 2,5 mC liegen. Beim Puls floss eine Gesamtladung von 31 mC, somit muss der Anteil des Sauerstoffs an der Gesamtladung bei einer Stromdichte von 1 A/cm² unter 8,1 % liegen, sonst wäre ein Sauerstoffsignal zu beobachten gewesen.

Allgemein geht man davon aus, dass Sauerstoffentwicklung nur an oxidbedeckten Metalloberflächen stattfinden kann. Da sich Cobalt nach Abbildung 44 aktiv auflöst, wäre keine Sauerstoffentwicklung zu erwarten. Bei den hier untersuchten extrem hohen Stromdichten könnte die Sauerstoffentwicklung auch an geringen Mengen an Verunreinigungen stattfinden. Deren Anteil könnte relevant sein, da es sich um einen gesinterten Werkstoff handelt und sich die Reinheitsangabe von 99,87 % aus Tabelle 5 auf das ungesinterte Pulver bezieht.

6.5. Aufstellung der Reaktionsgleichungen

Die Ladungsanteile aller möglichen anodischen Prozesse an den Hartmetallen setzen sich wie folgt zusammen:

$$Q_{Gesamt} = Q_{Ti3+} + Q_{Ti4+} + Q_{O2} + Q_{C/N}$$
 Gleichung (6.2)

 Q_{Gesamt} ist die Gesamtladungsmenge, die aus der Integration der I(t)-Transienten bestimmt wurde, Q_{Ti3+} und Q_{Ti4+} die Ladungsmengen für die anodische Oxidation des Titans zu dreiwertigen oder vierwertigen Kationen, Q_{O2} die Ladungsmenge, die in die Sauerstoffentwicklung fließt und $Q_{C/N}$ die Ladungsmenge, die benötigt wird, um das jeweilige Nichtmetall, Kohlenstoff und/oder Stickstoff, zu oxidieren.

Es wurde bereits in Kapitel 5.2 diskutiert, dass eine genaue Kenntnis der Auflösungsvalenz des Titans für die Stoffmengenbestimmung nicht erforderlich ist. Die Ladungsmengen Q_{Ti3+} und Q_{Ti4+} werden deshalb zu Q_{Ti} zusammengefasst, welches über die Komplexierungsreaktion mit 5-Sulfosalicylsäure spektroskopisch bestimmt wurde. Außerdem konnte gezeigt werden, dass auf den untersuchten Hartmetallen kein Sauerstoff entsteht. Somit vereinfacht sich Gleichung (6.2) zu:

 $Q_{Gesamt} = Q_{Ti} + Q_{C/N}$ Gleichung (6.3)

Da die Stoffmenge der Titan-Kationen durch die spektroskopischen Untersuchungen bekannt ist, kann mit folgender Gleichung berechnet werden, wie viele Elektronen pro Formelumsatz benötigt wurden.

$$z = \frac{Q_{Gesamt}}{n_{\tau_i} \cdot F}$$
 Gleichung (6.4)

wobei z die Anzahl der Elektronen pro Formelumsatz, Q_{Gesamt} die Gesamtladungsmenge des Pulses, n_{Ti} die spektroskopisch bestimmte Titanstoffmenge und F die Faraday-Konstante ist.

Die Kenntnis der pro Formelumsatz umgesetzten Elektronen lässt direkt Rückschlüsse auf die Reaktionsgleichungen zu.

In Abbildung 53 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen für TiC dargestellt. Dabei sind zwei Reaktionsgleichungen möglich:

$TiC + 2 H_2O \rightarrow Ti^{4+} + CO_2 + 4 H^+ + 8 e^-$	Gleichung (6.5)
TiC + H ₂ O → Ti ⁴⁺ + CO + 2 H ⁺ + 6 e ⁻	Gleichung (6.6)



 Abbildung 53: ECM von TiC in 250 g/L NaNO₃ bei pH 7. Aufgetragen ist die Anzahl der pro Formelumsatz benötigten Elektronen gegen die Stromdichte i. Die zu der Anzahl der Elektronen passenden Reaktionsgleichungen sind im Diagramm gekennzeichnet. Zu hohen Stromdichten hin sinkt die Anzahl der umgesetzten Elektronen und die Reaktionsprodukte ändern sich von CO₂ zu einer Mischung von CO₂ und CO.

Somit zeigt sich, dass für geringe Stromdichten bis etwa 8 A/cm² für einen Formelumsatz 8 Elektronen benötigt werden. Das entspricht einer maximalen Oxidation des Titans und des Kohlenstoffs. Es entsteht neben Ti⁴⁺-Ionen hauptsächlich Kohlendioxid als Reaktionsprodukt.

Für Stromdichten zwischen 8 und 40 A/cm² sinkt die Anzahl der pro Formelumsatz umgesetzten Elektronen auf 7, der Kohlenstoff wird nicht mehr vollständig oxidiert. Als Reaktionsprodukt entsteht eine Mischung aus Kohlendioxid und Kohlenmonoxid.

In Abbildung 54 sind die Ergebnisse für TiN dargestellt. Vier anodische Reaktionen sind dabei denkbar, bei denen die errechnete Anzahl an Elektronen umgesetzt wird:

$TiN + 2 H_2O \rightarrow Ti^{4+} + NO_2 + 4 H^+ + 8 e^-$	Gleichung (6.7)
$TiN + H_2O \rightarrow Ti^{4+} + NO + 2 H^+ + 6 e^-$	Gleichung (6.8)

$$\mathbf{TiN} + \frac{1}{2} \mathbf{H}_2 \mathbf{O} \rightarrow \mathbf{Ti}^{4+} + \frac{1}{2} \mathbf{N}_2 \mathbf{O} + \mathbf{H}^+ + \mathbf{5} \mathbf{e}^- \qquad \text{Gleichung (6.9)}$$

$$\mathbf{TiN} \rightarrow \mathbf{Ti}^{4+} + \frac{1}{2} \mathbf{N}_2 + \mathbf{4} \mathbf{e}^- \qquad \text{Gleichung (6.10)}$$

Bei geringen Stromdichten um 4 A/cm² werden 6 Elektronen pro Formelumsatz benötigt. Als Reaktionsprodukt entsteht neben Ti^{4+} -Ionen auch Stickstoffmonoxid. Zu höheren Stromdichten hin ändert sich die Reaktionsgleichung und es wird mehr N₂ entwickelt, während der Anteil an NO abnimmt.



 Abbildung 54: ECM von TiN in 250 g/L NaNO₃ bei pH 7. Aufgetragen ist die Anzahl der pro Formelumsatz benötigten Elektronen gegen die Stromdichte i. Die zu der Anzahl der Elektronen passenden Reaktionsgleichungen sind im Diagramm gekennzeichnet. Zu hohen Stromdichten hin sinkt die Anzahl der umgesetzten Elektronen und die Reaktionsprodukte ändern sich von NO zu N₂.

Für Stromdichten über 25 A/cm² entsteht praktisch nur noch N₂. Die Beobachtung einer starken Gasentwicklung auf der Anode während der anodischen Polarisation stützt diese Aussage. Dies entspricht den Ergebnissen von Siemensmeyer^[85], der durch Ionenimplantation erzeugtes TiN anodisiert hat und in XPS-Sputtertiefenprofilen im Oxid eingelagertes N₂ nachweisen konnte. Ob tatsächlich bei einem Umsatz von 5 Elektronen N₂O entsteht, kann nicht bewiesen werden, da eine gleichteilige Entwicklung von NO und N₂ ebenfalls diesen Elektronenumsatz hervorrufen kann.

Eine vollständige Oxidation des elementaren Stickstoffs zu Stickstoffdioxid wird bei keiner Stromdichte beobachtet, kann aber für noch geringe Stromdichten unter 4 A/cm² nicht ausgeschlossen werden, da die Nachweisgrenze für den optischen Nachweis durch die geringe Konzentration des Titans erreicht war.

Die Annahme, dass überwiegend Ti⁴⁺-Ionen entstehen, wird gestützt durch Gleichung (6.5), die sich mit Ti³⁺ nicht formulieren lässt, sowie durch die von Siemensmeyer^[85] bestätigte N₂-Bildung nach Gleichung (6.10), die ebenfalls Ti⁴⁺-Ionen voraussetzt.



Abbildung 55: Alle untersuchten Hartmetalle im Vergleich. Aufgetragen ist die Anzahl der pro Formelumsatz benötigten Elektronen gegen die Stromdichte i. Alle Hartmetalle tendieren bei hohen Stromdichten zu niedriger oxidierten Nichtmetallbestandteilen.

In Abbildung 55 sind die Ergebnisse aller untersuchten Hartmetalle zusammen dargestellt. TiC benötigt die meisten Elektronen pro Formalumsatz, TiN die wenigsten. Die Carbonitride zeigen einen Elektronenbedarf, der zwischen den

Carbiden und Nitriden liegt. Steigt der Stickstoffanteil im Hartmetall, so benötigt es weniger Elektronen pro Formalumsatz, um oxidiert zu werden. Alle Hartmetalle zeigen ähnliches Verhalten. Bei niedrigen Stromdichten steigt ihr Elektronenbedarf und die Nichtmetalle werden stärker oxidiert. Bei hohen Stromdichten ab 25 – 30 A/cm² scheint sich ihr Elektronenbedarf einem Endwert anzunähern.

Vergleich man die Kurven auch in Bezug ihrer Zusammensetzung miteinander, so fällt auf, dass sich beispielsweise TiCN 50/50 nicht wie eine einfache Mischung aus TiC und TiN verhält. Betrachtet man den Bereich um 27 A/cm², so benötigt TiN etwa 4,1 Elektronen pro Formelumsatz und TiC benötigt 7,2 Elektronen. Somit sollte TiCN 50/50 im Mittel 5,6 statt der tatsächlichen 5,1 Elektronen benötigen. Dies zeigt, dass die Ergebnisse aus den Messungen von TiC und TiN nicht linear auf die Carbonitride übertragen werden können.



Abbildung 56: ECM von TiCN 30/70 in 250 g/L NaNO₃ bei pH 1 und pH 7. Augetragen ist die Anzahl der benötigten Elektronen pro Formelumsatz gegen die Stromdichte i. Pulslänge ist bei beiden pH-Werten bei jeder Messung 10 s.

Eine detaillierte Information über die Reaktionsprodukte der Carbonitride kann aufgrund der beiden unbekannten Variablen, Kohlenstoff und Stickstoff, nicht gegeben werden. Die Ergebnisse aus Diagramm 55 zeigen jedoch, dass die Carbonitride zu geringeren Elektronenanzahlen pro Formelumsatz tendieren.

Alle genannten Untersuchungen der Hartmetalle wurden im Nitratelektrolyten bei pH 7 gemacht. Um die Abhängigkeit des pH-Wertes zu untersuchen, wurden unter gleichen Bedingungen auch Messungen in einem Elektrolyten mit pH 1 durchgeführt. Abbildung 56 vergleicht beide pH-Werte für TiCN 30/70. Wie zu sehen ist, unterscheiden sich die Ergebnisse nur unwesentlich und liegen im Bereich der Messunsicherheit.

6.6. Oberflächenanalyse

Zusätzlich zur Analyse der Reaktionsprodukte wurden die durch den ECM-Prozess entstandenen Oberflächen mit verschiedenen Analysemethoden untersucht. Dies trägt dazu bei, die an der Oberfläche ablaufenden Prozesse aufzuklären und ein Model für die Struktur der Oberfläche während des ECM-Prozesses aufzustellen.

In Abbildung 57 sind ein REM-Bild und drei EDX-Mappings für TiC abgebildet, nachdem die Probe für drei Zyklen von 0 nach 10 V, nach -10 V und zurück nach 0 V polarisiert wurde. Der Vorschub betrug 0,5 V/s. Oben links ist das REM-Bild von der Oberfläche abgebildet. Man sieht das durch die Kapillare adressierte Loch mit einem Durchmesser von etwa 450 µm. Auffällig ist der Unterschied zwischen dem Loch und der nicht bearbeiteten Fläche. Die Oberfläche des Lochs wurde durch den ECM-Prozess stark aufgeraut.

Die drei weiteren Bilder zeigen EDX-Mappings, die durch verschiedene Helligkeiten die Massenanteile der jeweiligen Elemente darstellen. Oben rechts wurde der Massenanteil an Titan gemessen. Dieser ist über das gesamte Mapping annähernd gleich. Anders ist dies bei der Aufnahme unten links, bei der der Massenanteil an Kohlenstoff detektiert wurde. Die dunklere Farbe des Loches zeigt an, dass sich der Kohlenstoffanteil verringert hat. Im Gegensatz dazu hat sich Sauerstoff im Loch angereichert, was in der Aufnahme unten rechts zu sehen ist. Diese deutliche Änderung kann durch das Ausfällen von Hydroxiden an der Oberfläche während oder nach dem ECM-Prozess erklärt werden. Ähnliche Ergebnisse sind von Coughanowr et. al.^[36] publiziert worden.



Abbildung 57: REM (oben links) und EDX-Mappings von TiC. Die Probe wurde dreimal hintereinander von 0 V auf 10 V, auf -10 V und zurück auf 0 V polarisiert. Deutlich ist die Abreicherung an Kohlenstoff an der Oberfläche (unten links) bei gleichzeitiger Anreicherung von Sauerstoff (unten rechts) zu sehen. Dabei könnte es sich um nach dem ECM ausgefallene Hydroxide handeln.

Um die Elementzusammensetzung der Probenoberfläche ohne Hydroxide zu untersuchen, wurde die Probe im Ultraschallbad für 15 min in einer salzsauren Lösung gereinigt. Abbildung 58 zeigt die REM-Aufnahme einer durch den ECM-Prozess bearbeiteten TiCN 50/50-Oberfläche. Sie wurde 10 s lang mit 10 V polarisiert und erreichte eine Stromdichte von 27 A/cm². Deutlich ist die raue kornartige Struktur zu erkennen. Über die horizontale Linie wurden EDX-Linescans gemessen, um die Elementzusammensetzung speziell an den Übergängen zwischen den kornartigen Strukturen zu analysieren.

Der EDX-Linescan in Abbildung 58 zeigt die Elementzusammensetzung im Massenprozent entlang der horizontalen Linie nach dem Entfernen der Hydroxide

von der Oberfläche. Die Zusammensetzung zwischen den Punkten 1 und 2 entspricht der Zusammensetzung des ursprünglichen Bulk-Materials. An den Grenzen der wabenartigen Strukturen findet man eine Abreicherung des Titans, und eine gleichzeitige Anreicherung an Stickstoff und Kohlenstoff. Des Weiteren findet man ein geringes Sauerstoffsignal, welches möglicherweise einer dünnen Deckschicht zuzuordnen ist. Durch die große Ausdringtiefe der Elektronen beim EDX erscheinen sehr dünne Schichten mit einem geringen Massenanteil.



Abbildung 58: REM-Aufnahme und EDX-Linescan auf TiCN 50/50.

Da die Proben aus verdichtetem Pulver hergestellt wurden, welches unter einer organischen Flüssigkeit gemahlen und mit Presshilfsmitteln versetzt wurde, scheint eine Anreicherung von Stickstoff und Kohlenstoff an den Korngrenzen möglich. Durch den anschließenden Sinterprozess werden diese Substanzen nicht gänzlich ausgetrieben. Die Größe der Pulverpartikel betrug vor dem Sintern etwa 1 – 1,5 μ m, und wuchs während des Sinterns auf über 10 μ m an. Beim Sinterprozess schmelzen die Korngrenzen auf, was einen Stofftransport an dieser Stelle begünstigt und Kornwachstum induziert. Dies erklärt die Anreicherung dieser Elemente an den Korngrenzen^[32].

Katz et al.^[86] untersuchten die Einflüsse von metallischen Verunreinigungen der zu sinternden Pulver auf die mechanischen Eigenschaften des gesinterten Werkstoffes. Dabei untersuchten sie kommerziell erhältliche Hartmetallpulver mit Anteilen an Verunreinigungen, die vergleichbar mit den in dieser Arbeit untersuchten Proben sind. Sie konnten zeigen, dass sich diese Verunreinigungen nach dem Sintern praktisch nur noch an den Korngrenzen befinden. Sie verschlechtern die

mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes bei hohen Temperaturen drastisch, da sie die Struktur durch Ausbildung niedrig schmelzender Verbindungen an den Korngrenzen schwächen. Es muss also davon ausgegangen werden, dass sich die Korngrenzen auch elektrochemisch anders verhalten als das Bulk-Material.

Da die Ausdringtiefe in der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) im µm-Bereich liegt, ermöglichen die Ergebnisse keine Aufschlüsse über sehr dünne Schichten an der Oberfläche. Vielmehr zeigen sie ein Integral der Elementzusammensetzung der ersten µm. Um aber auch die Anwesenheit sehr dünner Deckschichten nach dem ECM-Prozess zu überprüfen, wurden XPS-Spektren an einer TiC-Probe gemacht, welche 10 s lang einer Stromdichte von 39 A/cm² ausgesetzt war. Die schwarze Kurve zeigt das Spektrum direkt nach der Entfernung der Hydroxidschicht im Ultraschallbad. Der Bereich zwischen 450 und 465 eV ist charakteristisch für zwei Signale, dem TiO₂- und dem TiC-Signal, wie in Abbildung 59 dargestellt.



Abbildung 59: XPS-Spektrum der bearbeiteten Oberfläche von TiC vor/nach Abtrag von 2 bzw. 4 nm durch Sputtern. Das oxidische Signal, welches zum TiO₂ gehört, verschwindet schon nach 2 nm Abtrag.

Die XPS-Analyse zeigt ein deutliches Signal für TiO₂. Durch Sputtern mit Argon wurde im ersten Schritt etwa 2 nm Material und im zweiten Schritt 4 nm Material abgetragen. Die Spektren zeigen bereits nach 2 nm Abtrag kein TiO₂-Signal mehr. Lediglich das TiC-Signal des Bulk-Materials wird noch detektiert. Anscheinend bildet sich während des ECM-Prozesses oder danach eine sehr dünne Oxidschicht von < 2 nm. Ob diese Schicht die Oberfläche homogen bedeckt, kann mit dieser Methode nicht bestimmt werden, da immer integral über eine Fläche mit dem Durchmesser von 600 µm gemessen wird.

Zhiying et al. untersuchten die Reaktion von Wasser mit der Oberfläche von TiC durch temperaturgesteuerte Desorptionsmessungen. Sie konnten nachweisen, dass absorbierter Sauerstoff aus dem Elektrolyten oder der Luftfeuchtigkeit mit dem TiC irreversibel reagiert, und stromlos unter Abgabe von Kohlenmonoxid ein Titanoxid unbekannter Stöchiometrie bildet^[87].

$TiC + O_{abs.} \rightarrow Ti_xO_y + CO_{Gas}$ Gleichung (6.11)

Da Suboxide des Titans elektrisch besser leitfähig als TiO₂ sein können^[88], sollte eine Sauerstoffentwicklung möglich sein. Da sich in den hier vorgestellten Messungen ab 3 V eine Auflösung zeigt, sollte diese Schicht auch gut ionenleitend sein. Diese Aspekte werden ausführlicher in Kapitel 6.7 diskutiert.



Abbildung 60: REM-Bilder der Oberfläche von TiCN 30/70. Links ist ein geschliffener, nicht bearbeiteter Bereich abgebildet. Deutlich sind mehrere µm große Poren zu erkennen. Rechts die Oberfläche von TiCN 30/70 nach einem sehr geringen Stromfluss. Die Auflösung beginnt an einzelnen Inseln und raut die Oberfläche dadurch stark auf.

Abbildung 60 zeigt links eine REM-Aufnahme einer nicht bearbeiteten Oberfläche von TiCN 30/70. Die Porenränder sind durch die Aufladung mit freien Elektronen während der Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgehellt. Die Proben sind nicht gut verdichtet, mehrere µm große Poren sind vorhanden. Dabei fiel auf, dass die Proben mit steigendem Stickstoffanteil schlechter verdichtet waren. Die TiN-Proben zeigten bereits nach der Präparation viele Poren mit Durchmessern mehrerer µm. Abbildung 60 zeigt in der rechten Aufnahme, dass der ECM-Prozess an einzelnen Poren beginnt und direkt tief in die Oberfläche hineingeht. Das scheint eine Ursache für die nach dem ECM-Prozess auftretenden sehr rauen Oberflächen zu sein.

Im Anhang sind die REM-Aufnahmen der untersuchten Materialien sortiert nach Stromdichte abgebildet. Die glattesten Oberflächen wurden bei TiC bei hohen Stromdichten beobachtet, die rauesten Oberflächen bei TiN und geringen Stromdichten. Insgesamt ist auch ein Gefälle der Oberflächenglätte von TiC zu TiN zu beobachten.



Abbildung 61: REM-Aufnahmen von TiCN 30/70 nach dem ECM-Prozess. Pulsdauer t = 10 s bei einer Stromdichte von 27,6 A/cm². A) und c) Elektrolyt mit pH 7. B) und d) Elektrolyt mit pH 1.

Wie schon in Abbildung 56 geschildert, führte eine Ansäuerung des Elektrolyten auf pH 1 zu keiner Änderung des Reaktionsprodukte. Abbildung 61 zeigt die dazu gehörenden REM-Aufnahmen. Auch hier kann kein Unterschied in der Oberflächebeschaffenheit beobachtet werden. Bei beiden pH-Werten ist die Oberfläche gleich stark aufgeraut.

In der Vergrößerung sieht man, dass die Oberfläche aus einzelnen Körnern aufgebaut ist, die durch Kornwachstum während des Sinterprozesses entstanden sind.

Durch die Oxidation der Nichtmetallatome in den Hartmetallen werden Protonen nach den Gleichungen (6.5) bis (6.9) freigesetzt, die die Oberfläche stark ansäuern. Nach Berechnungen sind die entstehenden pH-Werte in Nitrat-Elektrolyten an der Oberfläche so sauer, dass der Einfluss des pH-Wertes des Elektrolyten vernachlässigbar ist.

6.7. Modell der Phasengrenze

Die bisher erhaltenen Ergebnisse reichen nicht aus, um ein detailliertes Modell für die Phasengrenze beim ECM von Ti-basierten Hartmetallen aufzustellen. Durch die verschiedenen Analysenmethoden wurden jedoch Erkenntnisse gewonnen, die eine grundlegende Beschreibung der Phasengrenze zulassen.

Titan wird allgemein den Ventilmetallen zugeordnen, wobei die Eigenschaften des anodisch gebildeten TiO₂ variieren können. So findet beispielsweise Michaelis an Einkristallen eine starke Abhängigkeit der anodischen Prozesse von der kristallographischen Orientierung des Metalls^[89]. Möglicherweise variieren die Eigenschaften der Passivschicht auf Titan, abhängig von den Herstellungsbedingungen in weitem Bereich zwischen nahezu perfekten Isolatoren (TiO₂, Anatas, Rutil) und den elektronenleitenden Suboxiden^[88], die eventuell auch besser ionenleitend sein könnten.

Zwei Dinge unterscheiden die Hartmetalle von reinem Titan. Zum einen kristallisiert reines Titan mit einer hexagonal dichtesten Packung, die Hartmetalle jedoch in der

NaCl-Struktur. Oxide könnten auf verschiedenen Kristallstrukturen unterschiedlich aufwachsen und sich damit in ihren chemischen Eigenschaften unterscheiden. Zum anderen besitzen die Hartmetalle Nichtmetallatome auf den Zwischengitterplätzen.

Durch Ionenimplantation hergestellte Carbide und Nitride von Aluminium und Titan wurden von Siemensmeyer^[90] und Simson^[91] spektroskopisch und elektrochemisch untersucht. Obwohl diese Carbide und Nitride thermodynamisch nicht stabil sind, war eine anodische Oxidation erst bei Potentialen > 2 V möglich, was durch die Ausbildung einer Monolage negativ geladener Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatome erklärt wurde. Danach ergaben sich, je nach Elektrolyt, größere anodische Ströme, die durch Umwandlung ins Oxid, Korrosion und Sauerstoffentwicklung erklärt wurden. Da bei den hier durchgeführten Messungen kein Sauerstoff nachgewiesen werden konnte, ist der Stromanstieg ausschließlich auf die elektrochemische Auflösung zurückzuführen.

Damit unterscheidet sich die anodische Auflösung der Carbide und Nitride grundsätzlich von der Auflösung von Eisen^[15]. Weder bildet sich eine modifizierte Passivschicht, noch sind Effekte eines übersättigten Polierfilms zu erkennen. Allerdings scheint auch hier die Diffusion des Wassers zur Oberfläche geschwindigkeitsbestimmend zu sein, da die Produkte mit steigender Stromdichte einen geringen Sauerstoffanteil zeigen.

Die spektroskopisch nachgewiesenen Titanoxidschichten auf der Oberfläche sind vermutlich nachträglich durch Ausfällung oder Luftoxidation entstanden.

7. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden grundlegende Untersuchungen zur anodischen Auflösung von Ti-basierten Hartmetallen und den reinen Bindermetallen Eisen, Cobalt und Nickel in wässrigen NaNO₃-Lösungen durchgeführt.

Durch zyklische Voltammetrie konnte gezeigt werden, dass sich die Hartmetalle ab einem Potential von 2,5 bis 3,5 V auflösen. Dies unterscheidet sie grundlegend von reinem Titan, welches eine passivierende Deckschicht bildet, die eine weitere elektrochemische Auflösung verhindert. Die Binderphasen Eisen und Nickel lösen sich transpassiv auf, Cobalt zeigt in wässrigen NaNO₃-Lösungen eine aktive Auflösung bereits ab 0,8 V.

Durch den in dieser Arbeit entwickelten optischen Sauerstoffnachweis konnte die Sauerstoffentwicklung auf verschiedenen Substraten erstmals direkt quantifiziert werden. Es konnte gezeigt werden, dass beim ECM von Titancarbid, Titannitrid und den verschiedenen Carbonitriden kein Sauerstoff entsteht. Auf Eisen und Nickel entwickeln sich abhängig von der Stromdichte unterschiedliche Mengen an Sauerstoff. Auf Cobalt entstehen beim ECM nur geringe Mengen an Sauerstoff, die unter Umständen auf Verunreinigungen zurückzuführen sind.

Durch die Bestimmung des Ladungsanteils des Sauerstoffs an der Gesamtladung konnten die Stromausbeuten für die Metalle angegeben werden.

Durch Komplexierung konnte die Titanstoffmenge beim ECM der Hartmetalle mittels UV/Vis-Spektroskopie quantifiziert werden. Da kein Sauerstoff entsteht, konnte durch Kenntnis der umgesetzten Ladungsmenge der Elektronenbedarf pro Formelumsatz berechnet werden. Somit konnten die Reaktionsprodukte CO₂, CO, NO, N₂O und N₂ den unterschiedlichen Stromdichten zugewiesen werden. Mit steigender Stromdichte werden die Nichtmetallbestandteile weniger stark oxidiert. Der Grund dafür ist der diffusionsbegrenzte Transport von Wasser zur Reaktionsoberfläche.

Spektroskopische Analysen der Oberflächen nach dem ECM zeigen auf den untersuchten Hartmetallen eine Hydroxidschicht, die vermutlich durch Ausfällung oder nachträgliche Luftoxidation entsteht.

Es zeigte sich, dass mit ECM auf Hartmetallen keine polierten Oberflächen erreicht werden können, da sich kein Polierfilm aus übersättigten viskosen Titannitraten bildet. Das für Eisen entwickelte Schichtmodell ist somit nicht übertragbar.

Die Proben weisen eine durch den Sinterprozess bedingte hohe Porosität auf, daher startet die Auflösung an einzelnen Inseln und verhindert einen gleichmäßigen Abtrag. Schwankungen der Zusammensetzung an den Korngrenzen der Sinterpartikel konnten nachgewiesen werden und haben Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Hartmetalle.

Anhang: REM-Aufnahmen

Die Tabelle 9 liefert die Stromdichtewerte, die bei den einzelnen Messungen erreicht wurden. Die zu den Stromdichten gehörenden REM-Bilder finden sich folgend im Anhang und sind nach dem Probenmaterial geordnet. Bilder mit höherer Auflösung befinden sich jeweils rechts.

	Stromdichte/Acm ⁻²									
	a)	b)	C)	d)	e)	f)	g)	h)	i)	
TiC	44	39,2	32	25,5	20,5	14,4	9	6,5	3	
TiCN	44	38	32.2	26.5	20.8	13.5	67	17	33	
70/30		50	52,2	20,5	20,0	15,5	0,7	4,7	5,5	
TiCN	37 3	32	26.1	21	16	11 1	6	4 1		
50/50	57,5	52	20,1	21	10	11,1	0	-т, г		
TiCN	27,6	23.6	10.7	15 7	11.8	7.0	12			
30/70		23,0	13,1	13,7	11,0	7,9	7,2			
TiN	36,1	22,3	16	14	11,5	8,9	6,4	3,7		

 Tabelle 9:
 Erreichte Stromdichten auf den einzelnen Proben in A/cm².



Abbildung 62: Links: TIC, rechts: TiCN 70/30. REM-Bilder von Oberflächen, die bei unterschiedlichen Stromdichten in 250 g/L NaNO₃ bearbeitet wurden. A) hohe Stromdichte bis i) geringe Stromdichte.



Abbildung 63: TiCN 50/50. REM-Bilder von Oberflächen, die bei unterschiedlichen Stromdichten in 250 g/L NaNO₃ bearbeitet wurden.



Abbildung 64: TiCN 30/70. REM-Bilder von Oberflächen, die bei unterschiedlichen Stromdichten in 250 g/L NaNO₃ bearbeitet wurden.


Abbildung 65: TiN. REM-Bilder von Oberflächen, die bei unterschiedlichen Stromdichten in 250 g/L NaNO₃ bearbeitet wurden.

Verwendete Abkürzungen und Symbole

Bezeichnung	Bedeutung	Einheit
а	Gitterkonstante	nm
А	Fläche	cm ²
A _λ	Absorption	
η	Stromausbeute	
С	Konzentration	mol/l
d	Abstand, Dicke	μm
dV/dt	Volumendurchsatz	ml/s
E	Elektrische Feldstärke	V/cm
F	Faraday-Konstante	C/mol
ECM	Electrochemical Machining	
EDM	Electrochemical Discharge Machining	
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	
EJM	Electrochemical Jet Machining	
EMM	Electrochemical Micro Machining	
EP	Electrochemical Polishing	
3	Dekadischer molarer Extinktionskoeffizient	L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹
I	lonenstärke	mol/L
i	Stromdichte	A/cm ²
l _o	Lichtintensität	cd
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry	
K _{SV}	Stern-Vollmer Konstante	mol ⁻¹
λ_{abs}	Absorptionswellenlänge	nm
λ _{em}	Emissionswellenlänge	nm
М	Molmasse	g/mol
n	Stoffmenge	mol
Φ	Quantenausbeute	
ν	Vibronischer Zustand eines Moleküls	
р	Differenzdruck	bar
ppm	Parts per million	
ppt	Parts per trillion	

Q	Ladung	С
Q _{EI}	Elektrolytvolumenstrom	ml/s
R_{Ω}	Elektrolytwiderstand	Ω
REM	Rasterelektronenmikroskop	
Si	Elektronischer Zustand eines Moleküls	
t	Zeit	S
t _{puls}	Pulslänge	ms
τ	mittlere Lebensdauer des ang. Zustandes	μs
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	

Literaturverzeichnis

- [1] D. M. Allen, *The Principles and Practice of Photochemical Machining and Photoetching*, **1986**.
- [2] M. Datta, D. Landolt, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2535.
- [3] M. Datta, L. T. Romankiw, D. R. Vigliotti, R. J. Von Gutfeld, *J. Electrochem.* Soc. **1989**, *136*, 2251.
- [4] A. Goyer, S. Moehring, *Modern Machine Shop* **1988**, *4*, 62.
- J. P. Hoare, M. A. LaBoda, in *Compr. Treatise Electrochem., Vol. 2* (Eds.: J. O. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager), Premium Press, New York, **1981**.
- [6] M. Kock, V. Kirchner, R. Schuster, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 3213.
- [7] D. Landolt, *Passivity Met.*, *Proc. Int. Symp.*, *4th* **1978**, 484.
- [8] J. A. McGeough, *Principles of Electrochemical Machining*, Chapman and Hall, London, **1974**.
- [9] J. A. McGeough, M. B. Barker, ACS Symp. Ser. **1989**, 390, 578.
- [10] J. A. McGeough, M. B. Barker, *CHEMTECH* **1991**, *21*, 536.
- [11] W. J. McTegart, *The Elektrolytic and Chemical Polishing of Metals*, Pergamon Press, London, **1956**.
- [12] A. H. Meleka, D. A. Glew, *Int. Met. Rev.* **1977**, *22*, 229.
- [13] C. D. Zhou, E. J. Taylor, J. J. Sun, L. Gebhart, R. C. Renz, E. C. Stortz, *Transaction of NAMRI/SME* 1997, 25, 147.
- [14] T. Haisch, E. Mittemeijer, J. W. Schultze, *Electrochim. Acta* **2001**, *47*, 235.
- [15] M. M. Lohrengel, I. Kluppel, C. Rosenkranz, H. Bettermann, J. W. Schultze, *Electrochim. Acta* 2003, 48, 3203.
- [16] V. V. Parshutin, Y. N. Petrov, A. I. Loskutov, *Elektron. Obrab. Mater.* **1970**, 15.
- [17] C. Rosenkranz, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 2005.
- [18] E. Rosset, M. Datta, D. Landolt, J. Appl. Electrochem. 1990, 20, 69.
- [19] D. M. Allen, P. J. Gillbanks, *Precision Eng.* **1985**, *7*, 105.
- [20] C. Madore, D. Landolt, J. Micromech. Microeng. 1997, 7, 270.
- [21] R. R. Cole, Y. Hopenfeld, J. Eng. Ind. 1963, 85, 395.
- [22] D. Landolt, R. H. Muller, C. W. Tobias, J. Electrochem. Soc. 1969, 116, 1384.
- [23] D. Landolt, R. H. Muller, C. W. Tobias, J. Electrochem. Soc. 1971, 118, 36.

- [24] M. Datta, D. Landolt, *Electrochim. Acta* **1980**, *5*, 1255.
- [25] M. Datta, D. Landolt, *Electrochim. Acta* **1980**, *25*, 1263.
- [26] M. Datta, D. Landolt, *Electrochim. Acta* **1981**, *26*, 899.
- [27] M. Datta, H. J. Mathieu, D. Landolt, *Electrochim. Acta* **1979**, *24*, 1466.
- [28] M. Datta, H. J. Mathieu, D. Landolt, J. Electrochem. Soc. 1984, 131, 2484.
- [29] J. P. Hoare, G. P. Rothwell, *Electrochim. Acta* **1965**, *10*, 403.
- [30] R. D. Grimm, D. Landolt, Corr. Sci. 1994, 11, 1847.
- [31] S. H. Glarum, J. H. Marshall, J. Electrochem. Soc. 1985, 132, 2872.
- [32] W. Schatt, K. P. Wieters, *Pulvermetallurgie; Technologien und Werkstoffe*, VDI Verlag, **1994**.
- [33] Y. Zhou, Z. Sun, *Mater. Res. Innovations* **2000**, *3*, 286.
- [34] A. D. Davydov, R. P. Klepikov, A. N. Malofeeva, I. I. Moroz, *Elektron. Obrab. Mater.* **1985**, 11.
- [35] N. A. Amirkhanova, L. G. Rafikova, O. M. Tatarinova, *Zashchita Metallov* 1983, 16, 412.
- [36] C. A. Coughanowr, B. A. Dissaux, R. H. Muller, C. W. Tobias, *Journal of Applied Electrochemistry* **1986**, *16*, 345.
- [37] A. D. Davydov, R. P. Klepikov, I. I. Moroz, *Elektron. Obrab. Mater.* **1981**, 23.
- [38] A. I. Levin, A. V. Nechaev, *Elektronnaya Obrabotka Materialov* **1971**, *1*, 23.
- [39] R. Levinger, S. Malkin, *Journal of Engineering for Industry* **1979**, *101*, 285.
- [40] S. Malkin, R. Levinger, *NBS Special Publication* **1979**, *562*, 305.
- [41] B. A. Dissaux, R. H. Muller, C. W. Tobias, Lawrence Berkeley Lab., Univ. California, Berkeley, CA, USA., 1978, p. 127 pp.
- [42] G. Kortüm, Kolorimetrie, Photometrie und Spektroskopie **1962**, *4. Auflage, Kap. 1.5.*
- [43] H. H. Perkampus, *Encyclopedia of Spectroscopy*, **1995**.
- [44] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie, Vol. 4*, Wiley-VCH, **2006**.
- [45] FisherScientific, in Catalog No. 14-311, Part No. 14579 (Rev. C), 1994.
- [46] A. Moehring, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 2004.
- [47] J. N. Demas, B. A. DeGraff, *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *211*, 317.
- [48] E. Vander Donckt, B. Camerman, R. Herne, R. Vandeloise, Sens. Actuators, B 1996, B32, 121.
- [49] M. L. Bossi, M. E. Daraio, P. F. Aramendia, *J. Photochem. Photobiol., A* **1999**, 120, 15.

- [50] E. R. Carraway, J. N. Demas, B. A. DeGraff, J. R. Bacon, *Anal. Chem.* 1991, 63, 337.
- [51] K. Goswami, S. M. Klainer, J. M. Tokar, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1989**, 990, 111.
- [52] D. Kieslinger, K. Trznadel, K. Oechs, S. Draxler, M. E. Lippitsch, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. 1997, 2976, 71.
- [53] K. P. McNamara, X. Li, A. D. Stull, Z. Rosenzweig, Anal. Chim. Acta 1998, 361, 73.
- [54] J. I. Peterson, R. V. Fitzgerald, D. K. Buckhold, Anal Chem 1984, 56, 62.
- [55] E. Singer, G. L. Duveneck, M. Ehrat, H. M. Widmer, Sens. Actuators, A 1994, 42, 542.
- [56] B. H. Weigl, S. Draxler, D. Kieslinger, H. Lehmann, W. Trettnak, O. S. Wolfbeis, M. E. Lippitsch, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1995**, *2508*, 199.
- [57] Philips Luxeon K2 Datenblatt DS51.
- [58] T.-O. Paaschen, *Dissertation, Universität Hannover* **1998**.
- [59] H. Veening, W. W. Brandt, Anal. Chem. **1960**, 32, 1426.
- [60] K. Zheng, X. Liu, H. Deng, H. Chao, F. Yun, L. Ji, *THEOCHEM* 2003, 626, 295.
- [61] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **1993**, 98, 5648.
- [62] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [63] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, Chem. Phys. Lett. 1989, 200.
- [64] J. N. Hay, W. R. Wadt, J. Chem. Phys. 1985, 82, 299.
- [65] J. N. Hay, W. R. Wadt, J. Chem. Phys. 1985, 82, 284.
- [66] J. N. Hay, W. R. Wadt, J. Chem. Phys. 1985, 82, 270.
- [67] J. A. Pople, Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA 2003.
- [68] A. Foelske, *Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* **2004**.
- [69] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 1st English ed., Pergamon Press, London, **1966**.
- [70] J. Fries, H. Getrost, Organic Reagents for Trace Analysis, **1975**.
- [71] Z. Holzbecher, *Handbook of Organic Reagents in Inorganic Analysis*, Wiley, New York, **1976**.
- [72] M. Kilianova, L. Sommer, *Scr. Fac. Sci. Nat. Univ. Purkynianae Brun.* **1984**, *14*, 109.
- [73] L. Sommer, Collect. Czech. Chem. Commun. 1963, 28, 2102.

114

- [74] L. Sommer, Collect. Czech. Chem. Commun. 1963, 28, 2393.
- [75] L. Sommer, Collect. Czech. Chem. Commun. 1963, 28, 449.
- [76] M. Kilianova, L. Sommer, Scr. Fac. Sci. Nat. Univ. Purkynianae Brun. 1984, 14, 147.
- [77] M. Qureshi, J. P. Rawat, F. Khan, Anal. Chim. Acta 1968, 41, 164.
- [78] L. Sommer, Collect. Czech. Chem. Commun. 1963, 28, 2716.
- [79] H. L. Schäfer, G. Gliemnann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie, Vol. 2.*, Akademische Verlagsgesellschaft, Wiesbaden, **1980**.
- [80] A. J. Bard, in *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Vol. V*, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel.
- [81] O. R. Camara, C. P. De Pauli, M. C. Giordano, *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 1111.
- [82] E. C. Dutoit, F. Cardon, W. P. Gomes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1976, 80, 475.
- [83] C. K. Dyer, J. S. Leach, J. Electrochem. Soc. 1978, 125, 23.
- [84] B. Walther, J. Schilm, A. Michaelis, M. M. Lohrengel, in *Electrochim. Acta, Vol.* 52, 2007, pp. 7732.
- [85] B. Siemensmeyer, K. Bade, J. W. Schulze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1991, 95, 165.
- [86] A. P. Katz, H. A. Lipsitt, T. Mah, M. G. Mendiratta, Journal of Materials Science 1983, 18, 1983.
- [87] C. Zhiying, S. P. Scott, S. Alan, M. A. Paul, V. D. Stephen, Vol. 23, AVS, 2005, pp. 234.
- [88] R. Yarim, *Dissertation, TU Berlin* **2004**.
- [89] A. Michaelis, *Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* **1994**.
- [90] B. Siemensmeyer, *Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* **1992**.
- [91] S. Simson, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 1996.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die Promotion mit dem Thema

"Produktanalyse beim Electrochemical Machining (ECM) von Ti-basierten Hartmetallen"

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

Es existieren keine vorherigen Promotionsversuche.

Düsseldorf, den 22. April 2008