
Beobachtung von Prozessen an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt und deren Einordnung in den Bereich der nichtlinearen Dynamik

Monika Dornhege

von der
Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktorin der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –
genehmigte Dissertation

Berlin 2007

D83

Beobachtung von Prozessen an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt und deren Einordnung in den Bereich der nichtlinearen Dynamik

vorgelegt von Diplom-Physikerin
Monika Dornhege aus Papenburg

von der
Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktorin der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –
genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Erwin Sedlmayr

Berichter: Prof. Dr. Harald Engel

Berichter: Prof. Dr. Harm Hinrich Rotermund

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 20. April 2007

Berlin 2007

D83

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die zur Entstehung dieser Arbeit direkt oder indirekt beigetragen haben.

Zunächst möchte ich Herrn Prof. Gerhard Ertl dafür danken, dass er mir die Möglichkeit gab, am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft tätig zu werden. Herrn Prof. Harm Hinrich Rotermund danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe „Surface Imaging Group“, seine Unterstützung und die Möglichkeit, frei meinem Entdeckerdrang zu folgen. Ich bedanke mich bei Herrn Prof. John Hudson für zahlreiche Diskussionen, Anregungen und sein Interesse an meiner Arbeit. Herrn Prof. Karl Doblhofer danke ich für seine Hilfe in elektrochemischen Fragen und Herrn Klaus Grabitz für die Einweisung in die Doktorandenwerkstatt.

Herrn Prof. Harald Engel sei für seine Bereitschaft gedankt, sich als Gutachter zur Verfügung zu stellen. Des Weiteren „Danke“ an alle jetzigen und ehemaligen Mitglieder der Arbeitsgruppe Rotermund: Janpeter Wolff, Carsten Beta, Goutama Moulala, Florian Merkt, Dagmar Krefting, Pablo Sánchez-Bodega, Dieter Bauer, Prabha Kaira und Birgit Mirwald-Schulze. Die gute Zusammenarbeit, die lebhaften Diskussionen und der tägliche Cappuccino haben die letzten drei Jahre zu einer besonders schönen Zeit gemacht. Einen besonderen Dank gebührt an dieser Stelle meinem Zimmergenossen Christian Punckt für die gute Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Grübchenkorrosion und das gute kollegiale Verhältnis. Frau Weinberg danke ich für die SEM-Bilder, die ich mit ihr aufnehmen durfte und Frau Beran für das Polieren meiner Proben.

Ein Dank geht auch an Robert Lynch für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Halbleiterkorrosion.

Katrin Domke danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit und ihre Hilfe bei chemischen Fragen.

Allen Mitgliedern des FHI sei für die unkomplizierte Form des Miteinanders gedankt.

Meinem Mann danke ich für die Unterstützung während der Anfertigung der Arbeit und meiner Tochter für die Freude, die sie mir bereitet.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	v
1 Kurzfassung	1
2 Abstract	2
3 Einführung	3
4 Grundlagen	6
4.1 Elektrochemische Grundlagen	6
4.1.1 Einführung	6
4.1.2 Einstellung eines Gleichgewichts an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt	7
4.1.3 Die elektrolytische Doppelschicht an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt	8
4.1.4 Die elektrolytische Doppelschicht an der Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt	11
4.1.5 Photoelektrochemie	12
4.1.6 Die elektrochemische Zelle	13
4.1.7 Die Spannungsreihe	14
4.1.8 Die Dreielektrodenanordnung	16
4.1.9 Wahl der Referenzelektrode	16
4.2 Passivität der Metalle und Grübchenkorrosion	19
4.2.1 Einführung	19
4.2.2 Passivität der Metalle	19
4.2.3 Metastabile Korrosionsgrübchen	22
4.3 Mathematische Modellierung der Grübchenkorrosion	25
4.3.1 Einführung	25
4.3.2 Modellierung	25
4.3.3 Lokale Mean-Field Näherung	28
4.3.4 Nullklinen des Systems	29
4.3.5 Numerische Simulation	31
4.4 Grundlagen der Ellipsometrie	35
4.4.1 Einführung	35
4.4.2 Die Grundgrößen der Ellipsometrie	35

Inhaltsverzeichnis

4.4.3	Experimentelle Bestimmung der ellipsometrischen Größen	38
4.4.4	Abbildende Ellipsometrie	40
4.5	Statistische Analyse von Punktmustern	41
4.5.1	Einführung	41
4.5.2	Berechnung der L-Kurve	41
4.5.3	Anwendung	43
5	Grübchenkorrosion auf Edelstahl	45
5.1	Einführung	45
5.2	Experimenteller Aufbau	47
5.2.1	Probenpräparation	47
5.2.2	Elektrochemischer Aufbau	48
5.2.3	Optischer Aufbau	48
5.3	Beobachtungen an einzelnen Korrosionsgrübchen	51
5.3.1	Beobachtung einer Veränderung der Oxidschicht mit dem abbildenden Ellipsometer	52
5.3.2	Beobachtung der Entstehung einzelner Grübchen mit dem Mikroskop	54
5.3.3	Detektion hochaktiver Grübchen	56
5.3.4	Reaktivierung von Grübchen	57
5.3.5	ex situ-Beobachtungen	59
5.3.6	Abschätzung der Grübchengröße	59
5.4	Beobachtung des Übergangs von niedrigen zu hohen Korrosionsraten	61
5.4.1	Mit dem Mikroskop beobachtete explosionsartige Vermeh- rung der Korrosionsgrübchen	61
5.4.2	Der Übergang von niedrigen zu hohen Korrosionsraten un- ter Ausschluss von Sauerstoff	65
5.4.3	Beobachtung von Frontausbreitung mit dem Mikroskop	67
5.4.4	Veränderung der Oxidschicht durch längeres Eintauchen in den Elektrolyten	69
5.4.5	Simultane Beobachtung von Reaktionsfronten mit kontrast- verstärkter Mikroskopie und abbildender Ellipsometrie	69
5.5	Vergleich mit numerischen Simulationen	79
5.6	Diskussion der Übereinstimmung zwischen Simulation und Experi- ment	81
5.7	Abschließende Bemerkungen	83
6	Beobachtungen an Aluminium	85
6.1	Einführung	85
6.2	Versuchsdurchführung	85
6.3	Beobachtung von Grübchenkorrosion und Oxidschichtschwächung	86
6.4	Beobachtung von Zielscheibenmustern	87

7	Ätzen von Indiumphosphid	94
7.1	Einführung	94
7.2	Mikroskopische Beobachtung des Ätzens von Indiumphosphid(100)	95
7.2.1	Versuchsdurchführung	95
7.2.2	Ergebnisse und Diskussion	97
7.3	Beeinflussung des Ätzens mit Licht	101
7.4	Diskussion und Ausblick	104
8	Zusammenfassung	106
	Literaturverzeichnis	109
	Publikationsliste	119
	Curriculum Vitae	120

1 Kurzfassung

In dieser Arbeit werden elektrochemisch induzierte Prozesse an der Phasengrenze Festkörper-Elektrolyt mit zwei sich ergänzenden optischen Methoden untersucht. Zum Einen kommt klassische kontrastverstärkte Mikroskopie zum Einsatz, zum Anderen abbildende Ellipsometrie, mit der Veränderungen von auf der Oberfläche befindlichen dünnen Schichten sichtbar gemacht werden können. Erstmals werden diese beiden Methoden simultan zur Beobachtung von Prozessen direkt im Elektrolyten angewendet.

Das Hauptaugenmerk der Untersuchungen liegt auf dem Beginn von Lochfraß von Edelstahl. Mit den eingesetzten Methoden gelingt die Beobachtung der Nukleation und der Aktivität einzelner kleiner Korrosionsherde und der durch sie ausgelösten Veränderung der auf Edelstahl vorhandenen schützenden Passivschicht mit großer räumlicher und zeitlicher Auflösung. Die wechselseitige Abhängigkeit zwischen Veränderung der Oxidschicht und Nukleation neuer Korrosionsherde führt zu einer frontartigen Ausbreitung des geschädigten Bereiches.

Mit diesen Ergebnissen wird ein stochastisches Reaktions-Diffusions-Modell untermauert, das das Einsetzen von Lochfraß durch eine autokatalytische Reproduktion metastabiler Korrosionsherde erklärt.

Es wird gezeigt, dass auch auf Aluminium die Entstehung einzelner Korrosionsgrübchen mit einer Schwächung der Oxidschicht einhergeht. Diese Beobachtungen sind ein Indiz dafür, dass das Modell auf Lochfraß von Metallen im allgemeinen übertragbar ist.

Somit lässt sich die Grübchenkorrosion in den Bereich der nichtlinearen Dynamik und speziell der musterbildenden Prozesse einordnen.

Des Weiteren wurden die Experimente auf ein Halbleitermaterial, eine schwefel-dotierte Indiumphosphid(100)-Oberfläche, ausgeweitet. Neben der Beobachtung von fingerartigen Mustern beim Ätzen dieses Materials erfolgte eine Beeinflussung der elektrochemisch induzierten Reaktion auf der Oberfläche durch gezielten Einsatz von Licht. Dabei entstehen schwammartige Strukturen, deren Poren entlang der Kristallachsen ausgerichtet sind. Solche Strukturen sollen unter anderem als photonische Kristalle Verwendung finden.

2 Abstract

Electrochemically induced processes at the phase boundary between electrode and electrolyte are investigated with two complementary optical imaging methods. On the one hand, classical optical microscopy is applied. On the other hand, imaging ellipsometry is used, which is able to monitor changes of thin films on surfaces. For the first time, these two methods are used simultaneously to directly observe processes taking place in the electrolyte.

The main purpose of this work is to elucidate the sudden onset of corrosion on stainless steel. The applied methods allow for the simultaneous observation of the nucleation and activity of individual corrosion pits and the changes in the protective oxide layer on steel with good spatial and temporal resolution. The interdependence of changes in the oxide layer and the nucleation of new pits leads to a front-like expansion of the damaged area.

These results corroborate a stochastic reaction-diffusion-model which explains the onset of pitting corrosion by an autocatalytic reproduction of individual metastable corrosion pits.

The simultaneous appearance of corrosion pits and oxide layer weakening were also observed on aluminum, indicating that the model can be applied to pitting corrosion on metals in general.

Thus, pitting corrosion can be integrated into the framework of nonlinear dynamics, more precisely into the framework of pattern-forming systems.

Additional experiments were conducted with sulfur-doped indium phosphide(100)-surfaces, a semiconductor material. While this material was etched, the occurrence of finger-like structures was observed. The electrochemically induced reaction was specifically manipulated by light. This resulted in a spongy structure whose pores were aligned along the axes of the crystal and which might be applicable as photonic crystal.

3 Einführung

Im Alltag begegnen uns immer wieder faszinierende Beispiele musterbildender Systeme, sei es in Form einer Eisblume am Fenster, der Dünen am Meeresstrand oder eines Orkans; selbst der Regen stellt eine Form von Strukturbildung dar. Nicht vergessen werden soll die ganze belebte Natur: jedes Wesen, ob Pflanze oder Tier, ist für eine gewisse Zeit in der Lage, seine ihm eigene Struktur nicht nur aufrechtzuerhalten, sondern auch zu reproduzieren.

Die Untersuchung solcher Phänomene hat in der Chemie eine lange Tradition. Dies mag darauf zurückzuführen sein, dass Anfang des 19. Jahrhunderts intensiv am Verständnis der Passivität der Metalle, von Fällungsreaktionen und von galvanischen Elementen gearbeitet wurde (s. Inhaltsverzeichnis von [1]). Gerade aber dann, wenn Metalle mit einem Elektrolyten in Berührung kommen, treten oft nichtlineare Effekte auf, die zur Ausbildung von Strukturen führen. So war es nur eine Frage der Zeit, bis ein solcher Effekt in der Fachliteratur beschrieben wurde.

Die vermutlich erste Erwähnung erfolgte 1827. Wetzlar, der die Unvereinbarkeit damaligen Lehrbuchwissens mit seinen experimentellen Beobachtungen bei Fällungsreaktionen beklagte, berichtete von der frontartigen Ausbreitung von Kupferniederschlägen auf Eisenstäben [2]. Nur wenig später, 1828, erfolgte die erste Beschreibung eines oszillierenden chemischen Systems: Nach einer Behandlung von Eisenplatten mit Silbernitrat zeigte sich eine periodische Auflösung und Ablagerung von Silber auf diesen Platten [3]. Ebenfalls in diese Zeit fällt die Entdeckung des berühmten „Quecksilberherzens“, das noch bis vor wenigen Jahren in Schulen als einfaches Beispiel für oszillierende Systeme vorgeführt wurde [4]. Aufgrund der Giftigkeit von Quecksilber werden solche Versuche mittlerweile zunehmend mit einer Legierung aus Gallium, Indium und Zinn durchgeführt [5].

Eines der wohl am meisten untersuchten elektrochemischen Systeme, in dem Strukturbildung und Oszillation auftreten, wurde um 1834 von Herschel entdeckt: Er beobachtete nicht nur die Ausbreitung von Aktivitätswellen auf Eisendrähten in Salpetersäure, sondern auch das Auftreten periodischer Auflösungserscheinungen [6]. Eine – zunächst umstrittene – Erklärung für diese und ähnliche Beobachtungen an anderen Metallen lieferte Mousson im Jahre 1836 [7].

Um 1900 machte Ostwald auf die Ähnlichkeit zwischen der wellenartigen Ausbreitung von Aktivität und der Impulsausbreitung in Nervenzellen aufmerksam [8]. Besonders die Ausbreitung von Impulsen auf Eisen in Salpetersäure wurde unter diesem Gesichtspunkt erforscht [9, 10]. Eine gezielte Untersuchung der Faktoren, die zu einer oszillatorischen Reaktion führen, wurde von Bonhoeffer durchgeführt [11, 12]. Auch in Schwefelsäure zeigt Eisen ein oszillatorisches Verhalten [13], und

3 Einführung

auf Nickeldrähten in Schwefelsäure wurden stehende und propagierende Wellen gefunden [14, 15].

Bei der elektrochemischen Auflösung von Metallen treten weitere Effekte auf, die in den Bereich der nichtlinearen Dynamik einzuordnen sind. In Stromkurven wurden nicht nur für nichtlineare Systeme typische Übergänge vom oszillatorischen Regime über Periodenverdopplung zu Chaos [16, 17], sondern auch weit komplexere Verhaltensweisen beobachtet [18, 19]. Eine Übersicht findet sich in [20].

So wurden im Laufe der Zeit viele Systeme entdeckt, die sowohl zeitliche als auch räumliche Musterbildung aufweisen. Bistabilität und Frontausbreitung treten zum Beispiel bei der Oxidation von Peroxodisulfat zu Sulfat unter potentiostatischen Bedingungen auf [21]. Während der Elektrooxidation von Wasserstoff an Platinringelektroden wurden homogene Oszillation und Turbulenz entdeckt und analysiert [22]. Rotierende Wellen wurden auf Kobaltelektroden [23, 24] beobachtet und Spiralen sowie laufende Wellen im Eisen-Salpetersäure-System gefunden [25].

Weitere Beispiele für zweidimensionale Strukturbildung sind Runge-Bilder, Liesegang-Ringe [26] und die katalytische CO-Oxidation auf Platin(110)-Oberflächen [27]. An dieser Stelle soll auch das Beispiel für Strukturbildung in ausgedehnten chemischen Systemen schlechthin, die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion [28], erwähnt werden.

Auch beim Ätzen von Halbleitern treten unter geeigneten experimentellen Bedingungen Strukturen auf [29–32]. Es finden sich zum Beispiel selbstorganisierte hexagonale Anordnungen von Poren [33] und schneeflockenartige Ätzmuster [32].

In letzter Zeit häuften sich die Hinweise, dass sich auch die Grübchenkorrosion (auch Lochfraß (engl. pitting corrosion) genannt) in den Bereich der nichtlinearen Dynamik einordnen lässt [34]. Nicht zuletzt die Beobachtung eines Einflusses kleinster korrodierender Elektroden auf die Aktivität benachbarter Elektroden führte zu dem in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen stochastischen Reaktions-Diffusions-Modell [35, 36]. Es beruht auf der Annahme, dass mikrometergroße metastabile Korrosionsherde Substanzen, die die schützende Oxidschicht schwächen und so das Auftreten neuer Korrosionsherde begünstigen, in die Umgebung entlassen. Bei geeigneten Parametern führt dies in Simulationen zu einer autokatalytischen Ausbreitung des geschädigten Bereichs [37].

Dieses Resultat war der Auslöser für die in dieser Arbeit vorgestellte Untersuchung von Strukturbildungsphänomenen an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt. Um die Prozesse in situ mit guter räumlicher und zeitlicher Auflösung sichtbar zu machen, wurden zwei optische Abbildungsverfahren eingesetzt: Die klassische Mikroskopie, welche Veränderungen der Reflektivität der Oberfläche detektiert, und die abbildende Ellipsometrie, welche Veränderungen in Oberflächenschichten (z. B. Dicke oder Brechungsindex) sichtbar macht. Für diese Arbeit wurden zum ersten Mal optischer und elektrochemischer Aufbau so aufeinander abgestimmt, dass eine Beobachtung elektrochemischer Prozesse mit beiden optischen Methoden gleichzeitig erfolgen konnte. Durch die so gewonnenen komplementären Informationen

ergeben sich neue Einsichten in den der Grübchenkorrosion zugrunde liegenden Mechanismus.

Eine leichte Modifikation der Versuchsanordnung ermöglicht die lokale Beeinflussung der Oberflächenprozesse mit Licht. Dies wurde dazu genutzt, die Oberflächen von Halbleitern zu strukturieren.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Teile: Im ersten werden die Grundlagen für das Verständnis des Systems gelegt (Kapitel 4). Nach der Erläuterung allgemeiner Grundlagen der Elektrochemie (Abschnitt 4.1) wird der Mechanismus der Grübchenkorrosion detailliert dargestellt (Abschnitt 4.2). Daran anschließend werden in Abschnitt 4.3 das oben erwähnte stochastische Reaktions-Diffusions-Modell und die Ergebnisse numerischer Simulationen vorgestellt. Es folgt eine Beschreibung der Grundlagen der abbildenden Ellipsometrie (Abschnitt 4.4) und einer Methode zur Analyse von Punktmustern, wie sie bei der Grübchenkorrosion entstehen (Abschnitt 4.5).

Im zweiten Teil der Arbeit findet sich eine Beschreibung der durchgeführten Experimente sowie der gewonnenen Ergebnisse (Kapitel 5 bis 7).

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung der Grübchenkorrosion von Edelstahl (Kapitel 5). Zunächst wird die Entwicklung einzelner Korrosionsherde sowohl mit abbildender Ellipsometrie als auch mit klassischer Mikroskopie verfolgt (Abschnitt 5.3). Im Anschluss folgt die Untersuchung der Reproduktion der Grübchen unter verschiedenen experimentellen Bedingungen, und die experimentell gewonnenen Ergebnisse werden denen der numerischen Simulationen gegenübergestellt (Abschnitt 5.4).

Kapitel 6 befasst sich mit der Untersuchung der Grübchenkorrosion von Aluminium. Die Auswirkung einzelner Korrosionsgrübchen auf die Oxidschicht wird beobachtet. Des Weiteren wird von einer Ringstruktur berichtet, die sowohl mit klassischer Mikroskopie als auch mit abbildender Ellipsometrie detektiert wurde.

Schließlich werden die Vorgänge beim Ätzen von schwefeldotiertem Indiumphosphid untersucht (Kapitel 7). Hier tritt eine frontartige Ausbreitung einer porösen Schicht unter der Oberfläche auf. Außerdem werden Möglichkeiten aufgezeigt, wie mit Licht die Oberflächenstruktur gezielt beeinflusst werden kann.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse findet sich in Kapitel 8.

4 Grundlagen

In diesem Kapitel wird das für das Verständnis der Arbeit notwendige Hintergrundwissen vermittelt. Begonnen wird mit der Darstellung elektrochemischer Grundlagen (Abschnitt 4.1). Anschließend wird der Mechanismus der Grübchenkorrosion beschrieben (Abschnitt 4.2), und ein mathematisches Modell wird vorgestellt, welches die Reproduktion der Korrosionsgrübchen beschreibt (Abschnitt 4.3).

Eine spezielle optische Abbildungsmethode, die Ellipsometrie, wird besprochen (Abschnitt 4.4) und schließlich ein Verfahren zur Analyse von Punktmustern erläutert.

Einfache Begriffe, die der nichtlinearen Dynamik zuzuordnen sind, werden als bekannt vorausgesetzt. Bei Bedarf lassen sie sich zum Beispiel in [38, 39] nachschlagen.

4.1 Elektrochemische Grundlagen

4.1.1 Einführung

Unter Alltagsbedingungen – man denke z. B. an ein Heizungsrohr – ist Lochfraß ein Prozess, der sich über Tage, Wochen oder Monate, hinzieht. Wesentlich rascher und kontrollierter lässt er sich in einer elektrochemischen Zelle induzieren. Eine solche bildet das Herzstück der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente an Edelstahl, Aluminium und Indiumphosphid. Die notwendigen elektrochemischen Grundlagen werden im folgenden Abschnitt zusammengefasst. Für eine detaillierte Darstellung der Sachverhalte sei auf einige wenige Standardwerke, z. B. [40–42], verwiesen, auf die sich auch die Erläuterungen in diesem Abschnitt stützen.

Zunächst werden in Abschnitt 4.1.2 die Potentialverhältnisse an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt im Gleichgewicht behandelt. Die Abschnitte 4.1.3 und 4.1.4 beinhalten eine Erläuterung der an der Grenzschicht entstehenden elektrolytischen Doppelschicht. In Abschnitt 4.1.5 wird der Einfluss von Licht auf die Vorgänge an der Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt geschildert. Die elektrochemische Zelle wird in Abschnitt 4.1.6 erläutert und in Abschnitt 4.1.7 die standardmäßige Wahl des Bezugspunktes für die Potentialbestimmung dargelegt. Mit der Einführung der Dreielektrodenanordnung in Abschnitt 4.1.8 werden Möglichkeiten aufgezeigt, Abläufe in einer elektrochemischen Zelle kontrolliert stattfinden zu lassen. Unterschiedliche Bezugspunkte für die Wahl des Potentialnullpunktes werden in Abschnitt 4.1.9 vorgestellt.

4.1.2 Einstellung eines Gleichgewichts an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt

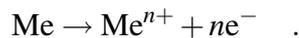
Mit dem chemischen Potential μ_i wird die notwendige Energie bezeichnet, um ein Mol eines Stoffes i (z. B. Atome, Elektronen, Moleküle) aus dem wechselwirkungsfreien Unendlichen in eine bestimmte Mischphase zu bringen. Es berechnet sich aus dem Logarithmus der Aktivität a_i der betrachteten Komponente und einer komponenten- und phasenspezifischen Konstanten μ_i^0 :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad .$$

Dabei stehen R für die allgemeine Gaskonstante ($R = 8,134 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$) und T für die Temperatur. Handelt es sich bei der betrachteten Substanz um n_i -fach geladene Teilchen ($n_i < 0$ für negativ geladene), muss zusätzlich noch die Arbeit $W = n_i F \varphi$ aufgebracht werden. Wie üblich bezeichnen φ das elektrische Potential und F die Faradaykonstante ($F = 9,649 \cdot 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$). Aus der Summe von chemischem Potential und elektrischer Arbeit ergibt sich das sogenannte elektrochemische Potential μ_i^{ec} :

$$\mu_i^{\text{ec}} = \mu_i^0 + RT \ln a_i + n_i F \varphi \quad .$$

Meistens ist das elektrochemische Potential ein- und derselben Komponente in zwei verschiedenen Mischphasen unterschiedlich. Dies gilt auch für die Komponenten einer Elektrode, welche in einen Elektrolyten eintaucht. Eine Kombination aus leitender Festkörperelektrode und Ionenleiter wird üblicherweise Halbzelle genannt. Im Folgenden werde nun ein Metall betrachtet, das in eine Salzlösung desselben Metalles taucht. Zunächst sind die chemischen Potentiale der Metallkationen in Metall ($\mu_{\text{Me}^+, \text{M}}$) und Lösung ($\mu_{\text{Me}^+, \text{L}}$) nicht identisch. Im Fall $\mu_{\text{Me}^+, \text{M}} > \mu_{\text{Me}^+, \text{L}}$ findet zum Ausgleich Metallauflösung statt:



Da die Elektronen im Metall verbleiben, lädt sich dieses negativ auf, und das elektrische Potential der Elektrode φ_M verringert sich. Im Gegenzug nimmt aufgrund der positiven Aufladung das elektrische Potential φ_L des Elektrolyten zu. Ist aber $\mu_{\text{Me}^+, \text{M}} < \mu_{\text{Me}^+, \text{L}}$, wird Metall abgeschieden und die Aufladung erfolgt umgekehrt. Das immer größer werdende, sich aufbauende elektrische Feld wirkt in zunehmendem Maße einer weiteren Wanderung der Kationen zur Elektrode (im Fall $\mu_{\text{Me}^+, \text{M}} < \mu_{\text{Me}^+, \text{L}}$) bzw. einer weiteren Abwanderung (im Fall $\mu_{\text{Me}^+, \text{M}} > \mu_{\text{Me}^+, \text{L}}$) entgegen. Durch die Veränderung der elektrischen Potentiale gleichen sich die elektrochemischen Potentiale der Metallkationen im Elektrolyten ($\mu_{\text{Me}^+, \text{L}}^{\text{ec}}$) und im Metall ($\mu_{\text{Me}^+, \text{M}}^{\text{ec}}$) an:

$$\begin{aligned} 0 &= \mu_{\text{Me}^+, \text{L}}^{\text{ec}} - \mu_{\text{Me}^+, \text{M}}^{\text{ec}} \\ &= (\mu_{\text{Me}^+, \text{L}}^0 + RT \ln a_{\text{Me}^+, \text{L}} + nF \varphi_L) - (\mu_{\text{Me}^+, \text{M}}^0 + RT \ln a_{\text{Me}^+, \text{M}} + nF \varphi_M) \quad . \quad (4.1) \end{aligned}$$

4 Grundlagen

Im Gleichgewicht erfolgen Metallabscheidung und -auflösung mit der gleichen Geschwindigkeit. Die sich einstellenden Potentiale φ_M im Metall und φ_L im Elektrolyten werden als Galvani-Potentiale bezeichnet und ihre Differenz $\Delta\varphi_0 = \varphi_M - \varphi_L$ als Gleichgewichts-Galvani-Spannung. Sie kann aus obiger Gleichung berechnet werden:

$$\Delta\varphi_0 = \varphi_M - \varphi_L = \frac{\mu_{\text{Me}^+,L}^0 - \mu_{\text{Me}^+,M}^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Me}^+,L}}{a_{\text{Me}^+,M}} .$$

Hieraus ergibt sich mit der Abkürzung $\Delta\varphi_{00} = \frac{\mu_{\text{Me}^+,L}^0 - \mu_{\text{Me}^+,M}^0}{nF}$ – unter Berücksichtigung, dass $a_{\text{Me}^+,M}$ als Aktivität der Ionen einer reinen Phase gleich eins gesetzt werden kann – die Nernstsche Gleichung für Metall-Ionen-Elektroden:

$$\Delta\varphi_0 = \Delta\varphi_{00} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^+,L} . \quad (4.2)$$

$\Delta\varphi_{00}$ wird als Standard-Galvani-Spannung bezeichnet, da $\Delta\varphi_0 = \Delta\varphi_{00}$ gilt, wenn die Aktivität $a_{\text{Me}^+,L}$ der Kationen im Elektrolyten eins beträgt.

Nicht immer nimmt das Elektrodenmaterial – wie oben beschrieben – direkt an der potential-einstellenden Reaktion teil. Es kann auch lediglich als Elektronenakzeptor oder -donator für ein im Elektrolyten befindliches Redoxpaar $\text{Ox} \leftrightarrow \text{Red}$ dienen. In diesem Fall werden die elektrochemischen Potentiale der Elektronen in der Elektrode ($\mu_{e^-,M}^{\text{ec}}$) und im Elektrolyten ($\mu_{e^-,L}^{\text{ec}}$) zur Bestimmung des Gleichgewichtes betrachtet. Analog zu Gleichung (4.1) gilt nach Einstellung des Gleichgewichtspotentials:

$$\begin{aligned} 0 &= \mu_{e^-,L}^{\text{ec}} - \mu_{e^-,M}^{\text{ec}} \\ &= \mu_{e^-,L}^0 + RT \ln a_{e^-,L} + nF \varphi_L - (\mu_{e^-,M}^0 + RT \ln a_{e^-,M} + nF \varphi_M) . \end{aligned} \quad (4.3)$$

Im Folgenden wird das Massenwirkungsgesetz der potential-einstellenden Reaktion $\text{Ox} + me^- \leftrightarrow \text{Red}$ herangezogen. Die Gleichgewichtskonstante K berechnet sich wie folgt:

$$K = \frac{a_{\text{Ox}} \cdot (a_{e^-,L})^m}{a_{\text{Red}}} .$$

Diese Gleichung wird nach $a_{e^-,L}$ aufgelöst und in (4.3) eingesetzt. Mit der Abkürzung $\Delta\varphi_{00} = (\mu_{e^-,M}^0 - \mu_{e^-,L}^0)/F - (RT/mF) \ln K$ und $n = -1$ (ein Elektron ist einfach negativ geladen) ergibt sich die Nernstsche Gleichung für Redoxelektroden:

$$\Delta\varphi_0 = \Delta\varphi_{00} + \frac{RT}{mF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} . \quad (4.4)$$

4.1.3 Die elektrolytische Doppelschicht an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt

In einem Metall ist die Leitfähigkeit so gut, dass sich keine Raumladung ausbildet, sondern die Ladung an der Oberfläche konzentriert ist. Daher lädt sich die Ober-

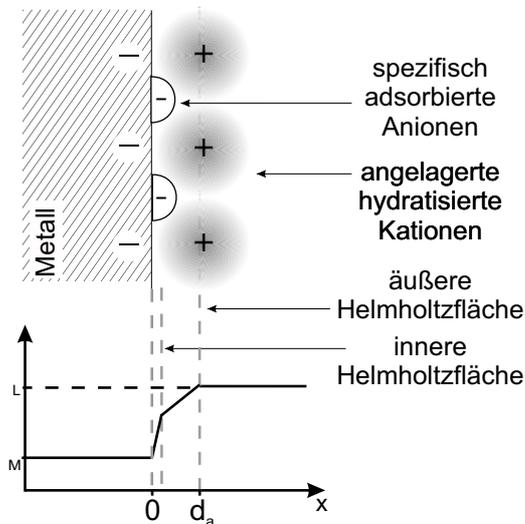


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Doppelschicht nach Helmholtz (oben) und des Potentialverlaufes innerhalb derselben (unten). Mit φ_L wird das Potential des Elektrolyten außerhalb der Helmholtz-Schicht bezeichnet, mit φ_M das Potential innerhalb des Metalles. Der Radius der angelagerten hydratisierten Kationen beträgt d_a , und x stellt die Richtung senkrecht zur Grenzfläche dar.

fläche eines in einen Elektrolyten getauchten Metalles negativ bzw. positiv auf. Im Elektrolyten befindliche Ionen werden angezogen und lagern sich an, so dass sich eine elektrolytische Doppelschicht ausbildet.

Eine einfache Vorstellung von dieser Schicht liefert das Modell der Helmholtz-Schicht: Unmittelbar an der Elektrodenoberfläche können Moleküle und Ionen chemisorbiert oder durch van der Waals- oder Coulomb-Wechselwirkung adsorbiert sein. Bei der Adsorption wird die Hydrathülle abgestreift (spezifische Adsorption). Vor allem Anionen neigen zur spezifischen Adsorption, selbst wenn die Elektrode negativ geladen ist. Dies liegt an der durch das zusätzliche Elektron – im Gegensatz zum Kation – vergrößerten Elektronenwolke, die eine leichter abzustreifende Hydrathülle zur Folge hat.

Die Ebene durch die Schwerpunkte dieser adsorbierten Ladung wird innere Helmholtz-Fläche genannt. Sie befindet sich im Abstand d_i vor der Elektrodenoberfläche. Zusätzlich lagern sich hydratisierte Ionen mit dem Radius d_a möglichst nahe an die Oberfläche an (Abb. 4.1 oben). Die Ebene durch den Ladungsschwerpunkt der angelagerten Ionen bezeichnet man als äußere Helmholtzfläche. Der Bereich zwischen Elektrode und innerer Helmholtzfläche bzw. zwischen innerer und äußerer Helmholtzfläche wird als ladungsträgerfrei idealisiert, so dass man sich die Grenzschicht aus zwei Plattenkondensatoren zusammengesetzt vorstellen kann. Der Potentialverlauf im Inneren eines solchen Kondensators ist linear, somit gilt hier (Abb 4.1 unten):

$$\varphi(x) = \begin{cases} \varphi_M + \frac{1}{d_i}(\varphi_{i.H.} - \varphi_M) & \forall x \in [0, d_i] \\ \varphi_{i.H.} + \frac{1}{d_a - d_i}(\varphi_L - \varphi_{i.H.}) & \forall x \in]d_i, d_a] \end{cases} \quad (4.5)$$

Dieses Modell stellt eine starke Vereinfachung der Sachverhalte dar. Zum Beispiel wird nicht berücksichtigt, dass aufgrund der Wärmebewegung die Grenzschicht

4 Grundlagen

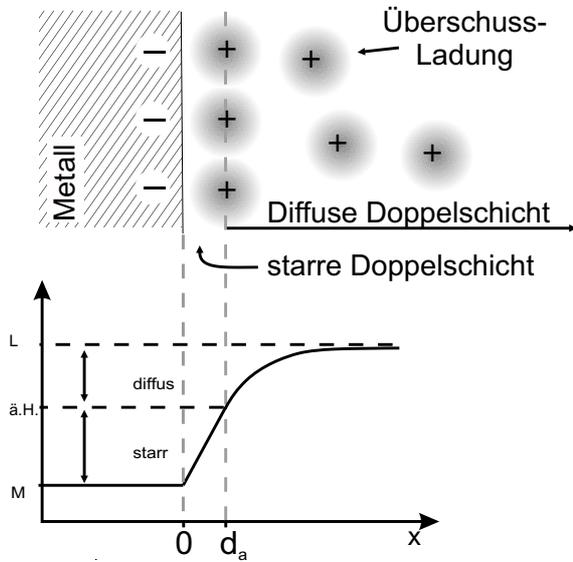


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der elektrolytischen Doppelschicht nach Stern mit starrem und diffussem Bereich (oben) und dazugehörigem Potentialverlauf (unten). Eine nähere Erläuterung findet sich im Text.

nicht starr ist, sondern die Ionenverteilung nach außen hin abnimmt. Nach Gouy und Chapman entsteht so eine diffuse Doppelschicht, die der Maxwell-Boltzmann Verteilung genügt [43]. Da die Ionen sich der Elektrode nur bis auf ihren Radius d_a nähern können, wird nach Stern der erste, an der Elektrode liegende Teil als starre Schicht betrachtet, an die sich die diffuse Schicht anschließt (Abb. 4.2) [43]. Daher wird die Maxwell-Boltzmann Verteilung um den Wert d_a verschoben und es ergibt sich:

$$z_i(\xi) = z_i^0 \exp\left(-\frac{n_i e_0 \varphi(\xi)}{kT}\right) \quad \text{mit} \quad \xi = x - d_a \quad .$$

z_i bezeichnet die Anzahl der Ionen der Sorte i und k die Boltzmann-Konstante ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$). Die dazugehörige Raumladungsdichte ergibt sich aus Multiplikation der Ionenverteilung mit der Ladung der Ionen $n_i e_0$ und Summation über alle Ionensorten:

$$\rho(x) = \sum_i n_i e_0 z_i(\xi) = \sum_i n_i e_0 z_i^0 \exp\left(-\frac{n_i e_0 \varphi(\xi)}{kT}\right) \quad .$$

Nach Approximation der Exponentialfunktion durch eine Taylorreihenentwicklung zweiter Ordnung um den Punkt Null kann auch hier durch die Poissongleichung der Potentialverlauf berechnet werden. Details zu den Berechnungen finden sich zum Beispiel in [40]. Steht $\varphi_{\text{ä.H.}}$ für das Potential an der äußeren Helmholtzfläche und φ_L für das Potential in der Lösung weit entfernt von der Doppelschicht, ergibt sich:

$$\varphi(\xi) = (\varphi_{\text{ä.H.}} - \varphi_L) e^{-\xi/\kappa} + \varphi_L \quad .$$

Damit sind die Randbedingungen $\varphi|_{\xi=0} = \varphi|_{x=d_a} \equiv \varphi_{\text{ä.H.}}$ und $\varphi|_{\xi=\infty} = \varphi_L$, wie sie aus Abbildung 4.2 ersichtlich werden, erfüllt. Der Wert κ kann als Maß für die

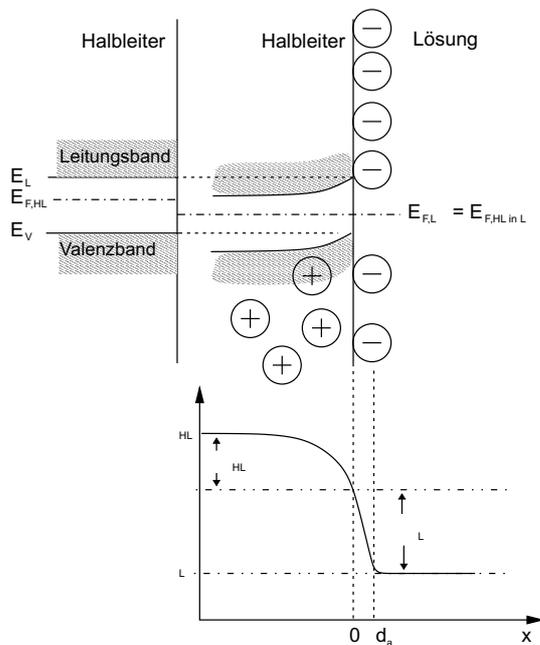


Abbildung 4.3: Skizze der Verhältnisse an der Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt für den Fall, dass das Fermi-niveau des Elektrolyten niedriger liegt als das des Festkörpers. *Oben links:* Energieniveaus von Leitungs- und Valenzband (E_L bzw. E_V) sowie das Fermi-niveau ($E_{F,HL}$) des Halbleiters vor Kontakt mit dem Elektrolyten. *Oben rechts:* Energieniveaus des Halbleiters im Kontakt mit dem Elektrolyten. Das Fermi-niveau des Halbleiters ($E_{F,HL in EL}$) und die des Elektrolyten ($E_{F,EL}$) stimmen überein. *Unten:* Potentialverlauf. ϕ_{EL} bezeichnet das Potential im Elektrolyten, ϕ_{HL} das im Inneren des Halbleiters. Der Radius der angelagerten Ladungsträger wird mit d_a bezeichnet.

Dicke der diffusen Doppelschicht angesehen werden, da sich in dieser Entfernung von der äußeren Helmholtz-Fläche die Potentialdifferenz um den Faktor $1/e$ verringert hat. Für das Potential zwischen der äußeren Helmholtz-Fläche und der Elektrode gelten die Überlegungen, die zu Gleichung (4.5) führen. Somit setzt sich die Galvani-Spannung $\Delta\phi$ aus Anteilen der starren und der diffusen Schicht zusammen:

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{\text{starr}} + \Delta\phi_{\text{diffus}} = (\Delta\phi_M - \Delta\phi_{\text{ä.H.}}) + (\Delta\phi_{\text{ä.H.}} - \Delta\phi_L) \quad .$$

4.1.4 Die elektrolytische Doppelschicht an der Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Halbleitern und Metallen besteht unter anderem in der Anzahl beweglicher Ladungsträger, die bei Halbleitern etwa in der Größenordnung 10^{13} bis 10^{17} cm^{-3} liegt, während die Ladungsträgerdichte in Eisen etwa 10^{23} cm^{-3} beträgt. Die Ladungsträgerdichte ist damit ebenfalls wesentlich geringer als z. B. im einmolaren Elektrolyten, wo etwa 10^{20} Ladungsträger pro cm^3 vorhanden sind. Dies hat Einfluss auf die Potentialverhältnisse an der Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt.

Bei Halbleitern werden üblicherweise die Fermi-niveaus betrachtet. Diese entsprechen dem elektrochemischen Potential, das auf ein Elektron bezogen wird [44]. Meistens sind die Fermi-niveaus der Elektronen im Halbleiter und im Elektrolyten unterschiedlich. Daher finden – wie beim Metall – Ausgleichsreaktionen statt, wenn

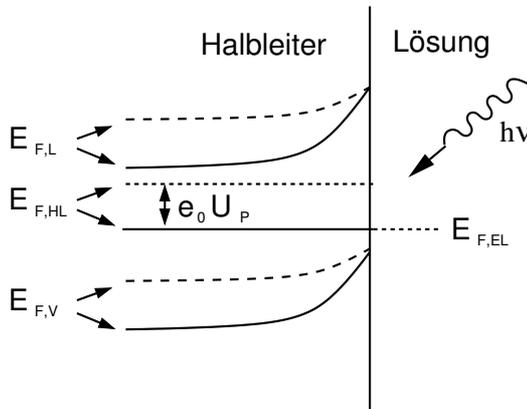


Abbildung 4.4: Skizze des Einflusses von Licht auf die Bandstruktur im Halbleiter. Eine nähere Erklärung findet sich im Text.

Durchgezogene Linien: Energieniveaus ohne Lichteinfall, *gestrichelte Linien:* Energieniveaus mit Lichteinfall. Bezeichnet U_P die Photospannung, sind diese im Inneren des Halbleiters um den Betrag $e_0 U_P$ verschoben.

ein Halbleiter mit einem Elektrolyten in Berührung kommt. Die Fermi-niveaus gleichen sich an. Da die Leitfähigkeit im Elektrolyten größer ist als im Halbleiter, bleibt das elektrische Potential im Elektrolyten nahezu konstant. Jedoch können sich die Ladungsträger der Oberfläche nur bis auf ihren Radius d_a nähern. Daher findet ein Teil des Potentialabfalls in einer Schicht der Dicke d_a vor der Halbleiteroberfläche statt (Abb. 4.3).

Aufgrund der geringeren Leitfähigkeit ist die Ladung im Halbleiter dagegen unter der Oberfläche räumlich verteilt. Dies hat zur Folge, dass sich das elektrische Potential – wie in der diffusen Doppelschicht – nur allmählich dem Potential im Inneren des Halbleiters annähert. Diese sogenannte „Bandaufwölbung“ ist in Abbildung 4.3 für den Fall gezeigt, dass das Fermi-niveau der Elektronen im Elektrolyten niedriger liegt als im Halbleiter. Während die Energieniveaus des Leitungsbandes und des Valenzbandes direkt an der Grenzfläche unverändert sind, sinken sie im Inneren des Halbleitermaterial um die Differenz der beiden ursprünglichen Fermi-niveaus ab. So entsteht eine Raumladungszone. Handelt es sich um einen n-leitenden Halbleiter, werden Elektronen aus dem Donatorniveau in das Leitungsband gehoben und wandern in das Innere des Halbleiters. Bei einem p-leitenden Halbleiter gelangen entsprechend die Löcher aus dem Akzeptorniveau in das Valenzband und sammeln sich an der Kontaktfläche zwischen Halbleiter und Elektrolyt [45].

4.1.5 Photoelektrochemie

Mit Photoelektrochemie wird die Induzierung von elektrochemischen Reaktionen an einer Elektrode durch Einstrahlung von Licht bezeichnet. Eine Anregung durch Licht kann sowohl im Elektrolyten als auch im Festkörper erfolgen. Im Folgenden wird der Fall betrachtet, dass im Halbleitermaterial ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben wird, also ein sogenanntes Elektron-Loch-Paar generiert wird. Damit dies möglich ist, muss die Energie der einfallenden Photonen größer sein als die Bandlücke des Halbleiters. Liegt ohne Einstrahlung von Licht die in Abbildung 4.3 dargestellte Verbiegung der Bandkanten vor, so bewegen sich

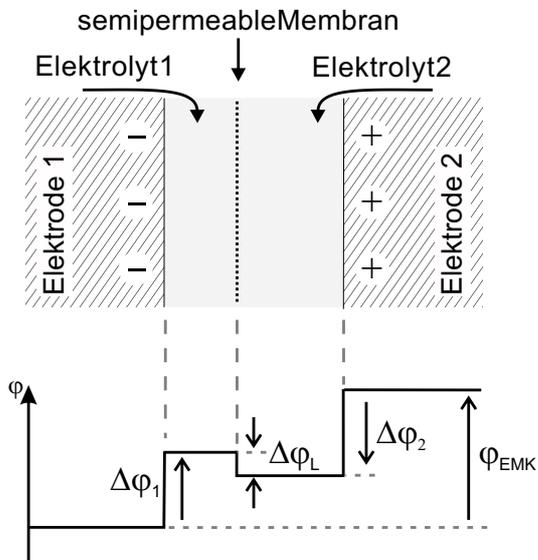


Abbildung 4.5: Skizze der Potentialverhältnisse in einer elektrochemischen Zelle. Die an der Grenzschicht zwischen zwei Phasen auftretenden Potentialverläufe sind nicht exakt, sondern als Sprünge dargestellt.

die Elektronen in das Innere des Halbleiters, während sich die Löcher an der Oberfläche sammeln. Durch die räumliche Trennung der Ladungsträger wird eine Rekombination von Elektron-Loch-Paaren unwahrscheinlich. Die Wanderung der Ladungsträger wirkt der ursprünglichen Bandverbiegung entgegen, so dass die Bandkanten und das Fermi-niveau des Halbleiters um den Betrag $e_0 U_P$ angehoben werden (Abb. 4.4). U_P entspricht der Photospannung. Die Ansammlung von Löchern in der oberflächennahen Schicht kann dazu führen, dass Bindungen im Halbleiter geschwächt werden, so dass die elektrochemische Auflösung des Halbleitermaterials begünstigt ist [46]. Das Anlegen eines äußeren anodischen Potentials an die Halbleiterelektrode verstärkt diesen Effekt, da Elektronen stärker abgesaugt werden.

4.1.6 Die elektrochemische Zelle

Eine elektrochemische Zelle besteht aus einer Kombination zweier Halbzellen. Im einfachsten Fall tauchen beide Elektroden in dieselbe Lösung ein. Werden zwei unterschiedliche Elektrolyte verwendet, wird z. B. durch ein Diaphragma oder eine Salzbrücke ein Durchmischen der Flüssigkeiten verhindert. Abbildung 4.5 verdeutlicht exemplarisch die sich einstellenden Potentialverhältnisse.

Mit den Nernstschen Gleichungen (4.2) oder (4.4) kann die Potentialdifferenz φ_{EMK} zwischen den beiden Elektroden, die sogenannte Elektromotorische Kraft, näherungsweise berechnet werden, da der Potentialunterschied $\Delta\varphi_L$ zwischen zwei Elektrolyten in der Regel klein gegenüber den Galvani-Spannungen ist. Bezieht man die Größen $\Delta\varphi_0^i$, $\Delta\varphi_{00}^i$, n_i und $a_{Me_i^{n_i+}}$ für $i = 1$ auf die erste und für $i = 2$ auf die zweite Halbzelle, so erhält man z. B. für zwei Metall-Ionen-Halbzellen (die Berechnung für

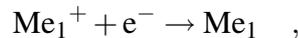
4 Grundlagen

zwei Redoxelektroden erfolgt analog):

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{EMK}} &= \Delta\varphi_0^1 - \Delta\varphi_0^2 + \Delta\varphi_L \\ &\approx \Delta\varphi_0^1 - \Delta\varphi_0^2 \\ &= \Delta\varphi_{00}^1 - \Delta\varphi_{00}^2 + \frac{RT}{n_1F} \ln a_{\text{Me}_1^{n_1+}} - \frac{RT}{n_2F} \ln a_{\text{Me}_2^{n_2+}} \quad .\end{aligned}$$

Tauchen die beiden Elektroden in dieselbe Lösung ein, so wird diese Gleichung exakt, da dann $\Delta\varphi_L = 0$ gilt.

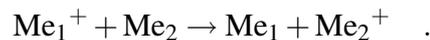
Stellt man eine leitende Verbindung zwischen den beiden Elektroden her, fließt aufgrund des Potentialunterschiedes ein Strom über diese äußere Verbindung und Energie wird umgesetzt. Eine Kombination aus zwei Halbzellen, die dazu genutzt wird, chemische Energie in elektrische umzuwandeln, wird auch Galvanisches Element genannt (z. B. Batterie). Ist $\Delta\varphi_0^1 > \Delta\varphi_0^2$ findet an der ersten Metall-Ionen-Elektrode Metallabscheidung statt



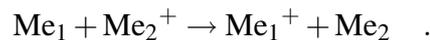
während an der zweiten die Auflösung überwiegt:



Dies führt zur Gesamtreaktionsgleichung



Durch Anlegen einer äußeren Spannung, die der Elektromotorischen Kraft entgegenwirkt, kann die Richtung des Stromflusses umgekehrt werden. Dann verlaufen die Prozesse an den Elektroden umgekehrt und die Reaktionsgleichung lautet:



In einer elektrochemischen Zelle gelten folgende Bezeichnungen: Die *Anode* nimmt negative Ladung aus der Lösung auf (bzw. gibt positive Ladung an die Lösung ab), an der *Kathode* verläuft der Ladungstransport in die anderen Richtung.

4.1.7 Die Spannungsreihe

In den Ausführungen von Abschnitt 4.1.2 und 4.1.6 wurde das Potential der Elektroden auf das Potential im Inneren des Elektrolyten bezogen. Dieses zu bestimmen ist jedoch in der Praxis nicht möglich, da bei der Messung immer eine weitere Grenzfläche fest-flüssig mit entsprechendem Potentialunterschied auftaucht. Um die Potentiale der verschiedenen möglichen Halbzellen dennoch untereinander vergleichen zu können, werden diese in Relation zu einem gemeinsamen Bezugspunkt gesetzt und tabelliert. Standardmäßig verwendet man zu diesem Zweck die Normal-Wasserstoffelektrode (NHE; engl. Normal Hydrogen Electrode). Diese Elektrode

ist eine Redoxelektrode, ein in Wasser mit der Protonenaktivität $a_{H^+} = 1$ getauchtes Platinblech. Dieses wird bei Normaldruck (1013,25 hPa) und -temperatur (298 K) mit Wasserstoff umspült. Die Metallelektrode ist inert und dient als Elektronenakzeptor oder -donator für das Redoxpaar $H_2 \leftrightarrow 2H^+$. Die Galvani-Spannung berechnet sich analog zu Gleichung (4.3), wobei Größen mit dem Index *Pt* auf Platin bezogen sind und n als Ladung der Elektronen minus eins gesetzt wird:

$$\begin{aligned} 0 &= \mu_{e^-,L}^{ec} - \mu_{e^-,Pt}^{ec} \\ &= \mu_{e^-,L}^0 + RT \ln a_{e^-,L} - F\varphi_L - (\mu_{e^-,Pt}^0 + RT \ln a_{e^-,Pt} - F\varphi_{Pt}) \quad . \quad (4.6) \end{aligned}$$

Das Massenwirkungsgesetz der potential-einstellenden Reaktion $\frac{1}{2}H_2 \leftrightarrow H^+ + e^-$ lautet:

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{e^-,L}}{\sqrt{a_{H_2}}} \quad . \quad (4.7)$$

Nach dem Gesetz von Henry ist die Aktivität eines Gases in Lösung dem Partialdruck p proportional. Somit gilt $a_{H_2} = h \cdot p_{H_2}$, wobei h die Henry-Konstante bezeichnet. $a_{e^-,Pt}$ ist als Aktivität der reinen Phase gleich eins. Wird dieses und die Abkürzung

$$\Delta\varphi_{00}^{NHE} = (\mu_{e^-,Pt}^0 - \mu_{e^-,L}^0)/F - (RT/F) \ln \sqrt{hK}$$

berücksichtigt, ergibt sich aus Gleichung (4.6) und (4.7):

$$\Delta\varphi_0^{NHE} = \Delta\varphi_{00}^{NHE} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\sqrt{p_{H_2}}} \quad . \quad (4.8)$$

Da die Normal-Wasserstoffelektrode definitionsgemäß den Nullpunkt der Potentialskala darstellt, wird ihre Standard-Galvani-Spannung $\Delta\varphi_{00}^{NHE}$ gleich Null gesetzt. Die Größen, welche sich auf diejenige Halbzelle beziehen, deren Potential ermittelt werden soll, werden im Folgenden mit dem Index 1 gekennzeichnet. Diese Halbzelle wird mit der Wasserstoff-Halbzelle (Index NHE) kombiniert und aus den Gleichungen (4.2) und (4.8) die Elektromotorische Kraft $\Delta\varphi_{EMK}^{NHE}$ der so entstandenen elektrochemischen Zelle bestimmt :

$$\Delta\varphi_{EMK}^{NHE} = \Delta\varphi_0^1 - \Delta\varphi_0^{NHE} = \Delta\varphi_{00}^1 - \Delta\varphi_{00}^{NHE} + \frac{RT}{n_1 F} \ln a_{Me_1^{n_1+}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\sqrt{p_{H_2}}} \quad . \quad (4.9)$$

Mit den Werten $a_{H^+} = 1$ für die Protonenaktivität und $p_{H_2} = 1$ für den Wasserstoffpartialdruck lautet Gleichung (4.9):

$$\Delta\varphi_{EMK}^{NHE} = \Delta\varphi_{00}^1 + \frac{RT}{n_1 F} \ln a_{Me^+,L} \quad . \quad (4.10)$$

Nach obiger Konstruktion sind die Elektromotorische Kraft $\Delta\varphi_{EMK}^{NHE}$ zwischen Platin- und Metallelektrode und das auf die Normal-Wasserstoffelektrode bezogene Gleichgewichtspotential φ_0 identisch. Da dies auch für den Fall $a_{Me^+,L} = 1$ gilt, stimmen

4 Grundlagen

die Werte für die Standard-Galvani-Spannung $\Delta\varphi_{00}^1$ bezogen auf die Lösung und das Standard-Gleichgewichtspotential φ_{00} bezogen auf die Wasserstoffelektrode ebenfalls überein. Daher kann Gleichung (4.10) wie folgt formuliert werden:

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{RT}{n_1 F} \ln a_{\text{Me}^+, \text{L}} \quad . \quad (4.11)$$

Zur Verdeutlichung des Bezugspunktes werden Potentiale, die sich auf die Normal-Wasserstoffelektrode beziehen, mit der Einheit V_{NHE} versehen.

Die Auflistung der Standardpotentiale für eine Reihe von Halbzellen wird *Spannungsreihe* genannt.

4.1.8 Die Dreielektrodenanordnung

Fließt Strom durch eine Elektrode, zum Beispiel durch das Anlegen einer äußeren Spannung, wird das Gleichgewicht gestört und das Galvani-Potential verschiebt sich. Die Differenz zwischen Gleichgewichtspotential und dem sich bei Stromfluss einstellenden Potential wird Überspannung genannt. Daher kann mit Hilfe einer stromdurchflossenen Elektrode das Potential einer anderen Elektrode nicht gemessen werden.

Üblicherweise wird dieses Problem unter Verwendung von Referenz-, Arbeits- und Gegenelektrode in der sogenannten Dreielektrodenanordnung umgangen (Abb. 4.6). Die zu kontrollierende Elektrode wird Arbeitselektrode (AE) genannt. Die Spannung U_{RE} zwischen dieser und einer Referenzelektrode (RE) wird bestimmt.

Letztere wird hochohmig angeschlossen, so dass nur sehr wenig Strom fließt und ihr Galvani-Potential näherungsweise konstant bleibt. Der eigentliche Stromfluss erfolgt durch die Gegenelektrode.

Zur Kontrolle der fließenden Ströme und der herrschenden Potentiale dient ein Potentiostat. Soll der Prozess in der Zelle galvanostatisch ablaufen, wird die Spannung zwischen Gegen- und Arbeitselektrode $U_{\text{DS}} + RI$ so variiert, dass der gewünschte Strom I aufrechterhalten wird. Der größte Teil der Spannung, U_{DS} , fällt dabei an der elektrolytischen Doppelschicht ab. Im potentiostatischen Fall wird die Spannung zwischen Referenz- und Arbeitselektrode U_{RE} bestimmt und durch Zufuhr oder Entnahme von Elektronen aus dem Elektrolyten durch die Gegenelektrode konstant gehalten.

4.1.9 Wahl der Referenzelektrode

Nicht immer ist die Verwendung einer Normal-Wasserstoffelektrode im Experiment praktikabel, da zum Einen der verwendete Wasserstoff sehr rein und zum Anderen der pH-Wert sehr genau eingestellt sein muss. Aus diesem Grund werden oft andere Elektroden als Referenzelektroden verwendet. Ihr Potential soll zeitlich stabil sein

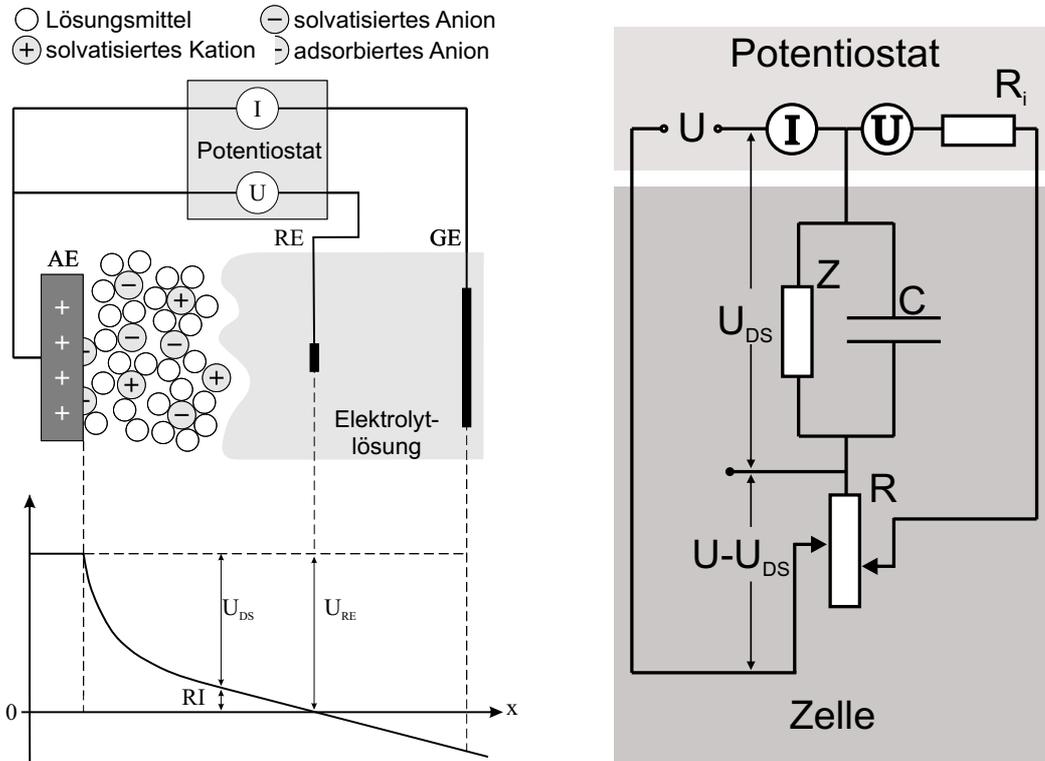


Abbildung 4.6: Links: Schematische Ansicht einer elektrochemischen Zelle in der Dreielektrodenanordnung (oben, modifiziert nach [47]) mit entsprechendem Potentialverlauf (unten). U_{DS} bezeichnet den Potentialabfall an der elektrolytischen Doppelschicht, RI den abstandsabhängigen Potentialabfall im Elektrolyten, AE die Arbeits-, RE die Referenz- und GE die Gegenelektrode. Rechts: Ersatzschaltbild der nebenstehenden Zelle. R bezeichnet den abstandsabhängigen Widerstand des Elektrolyten, C die Doppelschichtkapazität, Z die Doppelschichtimpedanz und U eine von außen angelegte Spannung. R_i stellt den Innenwiderstand zur Bestimmung der Spannung zwischen Referenz- und Arbeitselektrode dar.

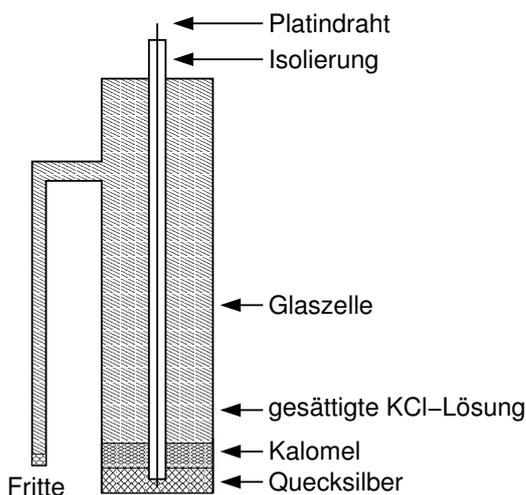


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung einer Kalomel-Elektrode. Der Anschluss an eine zweite Halbzelle erfolgt durch das Eintauchen des Schnabels mit der Fritte in den Elektrolyten; der Platindraht stellt den Kontakt zur Quecksilber-elektrode her.

4 Grundlagen

und sich schnell und reproduzierbar einstellen. Außerdem sollen keine Reaktionsprodukte anfallen, die die eigentlich gewünschte Reaktion an der Arbeitselektrode verfälschen.

In den hier vorgestellten Experimenten zur Korrosion von Edelstahl und Aluminium wird eine Silber/Silberchlorid-Elektrode als Referenzelektrode benutzt. Bei dieser Elektrode handelt es sich um eine sogenannte Elektrode zweiter Art. Bei diesen Elektroden ist ein Bodenkörper eines schwerlöslichen Salzes der Metallkationen vorhanden, so dass sich eine durch das Löslichkeitsprodukt gegebene konstante Metallkationen-Konzentration im Elektrolyten einstellt.

Für die Silber/Silberchlorid-Elektrode gilt nach Gleichung (4.11) mit $n = 1$:

$$\varphi_0^{\text{Ag/AgCl/Cl}^-} = \varphi_{00}^{\text{Ag/Ag}^+} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad .$$

Ist ein Bodenkörper aus Silberchlorid im Elektrolyten vorhanden, gilt für das Löslichkeitsprodukt $K^{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$. Somit ergibt sich:

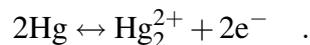
$$\varphi_0^{\text{Ag/AgCl/Cl}^-} = \varphi_{00}^{\text{Ag/Ag}^+} + \frac{RT}{F} \ln K^{\text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad .$$

Das Standard-Gleichgewichtspotential $\varphi_{00}^{\text{Ag/AgCl/Cl}^-} = \varphi_{00}^{\text{Ag/Ag}^+} + (RT/F) \ln K^{\text{AgCl}}$ beträgt $0,223 V_{\text{NHE}}$, wenn man die Werte $\varphi_{00}^{\text{Ag/Ag}^+} = 0,7996 V_{\text{NHE}}$, $T = 298 \text{ K}$ und $K^{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$ einsetzt.

Sollen bezüglich der Silber/Silberchlorid-Elektrode gemessene Potentiale (Einheit $V_{\text{Ag/AgCl}}$) mit auf die Normal-Wasserstoffelektrode bezogenen verglichen werden, werden erstere durch Addition von $\varphi_0^{\text{Ag/AgCl/Cl}^-}$ korrigiert. Als Elektrolyt kommt in dieser Arbeit eine 0,05 molare Natriumchloridlösung zum Einsatz, folglich beträgt hier $\varphi_0^{\text{Ag/AgCl/Cl}^-} = 301 \text{ mV}_{\text{NHE}}$.

Für die in Kapitel 7 vorgestellten Messungen dagegen bietet sich die Verwendung einer Kalomel-Elektrode an: Schwerlösliches Kalomel (Hg_2Cl_2) schwimmt auf einem Quecksilbersee, der mit Kaliumchloridlösung überschichtet ist. Das Kalomel dissoziiert in geringem Maße zu Hg_2^{2+} und Cl^- . Ein Platindraht, der nur mit dem Quecksilber elektrischen Kontakt hat, wird nach außen geführt (Abb. 4.7).

Die potentialbestimmende Reaktion in diesem Fall lautet:



Analog zur Berechnung des Gleichgewichtspotentials der Silber/Silberchlorid-Elektrode ergibt sich:

$$\varphi_0^{\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = \varphi_{00}^{\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

mit $\varphi_{00}^{\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 0,2682 V_{\text{NHE}}$. Bei der hier verwendeten Kalomel-Elektrode ist die Kaliumchloridlösung gesättigt, so dass $\varphi_0^{\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$ einem Bezugspotential von $+0,2415 V_{\text{NHE}}$ entspricht. Potentiale, die sich auf diesen Bezugspunkt beziehen, werden in der Einheit V_{SCE} angegeben (engl. Saturated Calomel Electrode).

4.2 Passivität der Metalle und Grübchenkorrosion

4.2.1 Einführung

Eine wichtige Eigenschaft kommerziell eingesetzter Metalle wie Edelstahl oder Aluminium-Legierungen ist das Ausbilden der sogenannten Passiv- oder Oxidschicht in Gegenwart von Sauerstoff und Feuchtigkeit. Diese Schicht schützt das darunterliegende Material vor Korrosion und damit vor der Zerstörung.

Sie ist jedoch nicht perfekt, sondern es existieren Schwachstellen, z. B. an Kratzern auf der Oberfläche oder an Einschlüssen [48, 49]. Wird die Passivschicht an einer solchen Stelle durchbrochen, spielt sie eine neue Rolle: Statt zu schützen, ist sie nun die Grundvoraussetzung für das Auftreten einer besonderen Art der Korrosion, der Grübchenkorrosion [50].

Das Entstehen der Passivschicht, ihre Eigenschaften sowie der Mechanismus der Grübchenkorrosion sind Gegenstand der Abschnitte 4.2.2 und 4.2.3.

4.2.2 Passivität der Metalle

Dient ein Metall in einer elektrochemischen Zelle als Anode, so sollte mit zunehmender anodischer Belastung die Auflösungsrate und damit die Stromstärke monoton ansteigen. Sind Metalle jedoch passivierbar, findet sich ein abweichendes Verhalten.

In Abbildung 4.8 ist schematisch eine typische anodische Strom-Spannungskurve bei Bildung einer Passivschicht dargestellt, wie sie etwa für Eisen in Schwefelsäure beobachtet wird. Entspricht die angelegte Spannung der Gleichgewichtsspannung $\varphi_0^{\text{Me/Me}^{Z+}}$, laufen Wasserstoffreduktion und Metalloxydation an der Elektrode mit gleicher Geschwindigkeit ab, so dass kein äußerer Strom fließt (siehe Abschnitt 4.1). Erhöhen der Spannung führt zunächst zu einer verstärkten Oxidation des Metalles und somit zu einem Anstieg der Stromstärke und der Produktionsrate von Metallkationen. Ab einer gewissen Spannung jedoch erreicht die Produktionsrate ein solches Ausmaß, dass unmittelbar vor der Elektrode das Löslichkeitsprodukt der Metallkationen überschritten wird und diese sich nicht mehr im Elektrolyten lösen. Stattdessen überzieht sich die Elektrode mit einer festen Schicht von Korrosionsprodukten.

Ist diese Schicht so beschaffen, dass die Metalloberfläche nicht mehr direkt vom Elektrolyten angegriffen werden kann, spricht man von einer Passivschicht; das Metall nennt man passiviert. Dies hat einen rapiden Rückgang der Stromstärke zur Folge. Das Potential, an dem dieser Übergang von hohen zu niedrigen Stromstärken stattfindet, wird Fladepotential (φ_F in Abb. 4.8) genannt.

An das Fladepotential schließt sich der passive Bereich an, in dem nur ein kleiner Reststrom fließt. Dessen Stärke wird durch die Schnelligkeit des Transports der Metall-Ionen durch die Passivschicht bestimmt. Darauf folgt der transpassive Bereich, der sich durch ein erneutes Ansteigen der Stromstärke auszeichnet. Hier findet

4 Grundlagen

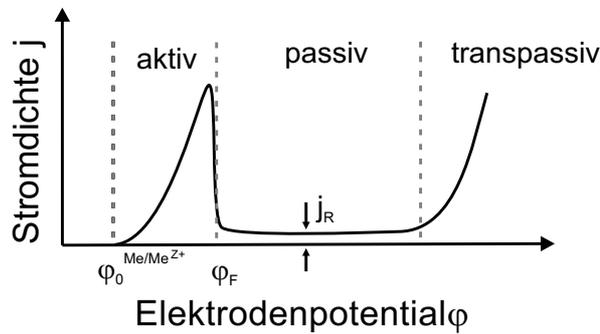


Abbildung 4.8: Potentiodynamisch gewonnene Strom-Spannungskurve bei Bildung einer passiven Deckschicht. ϕ_F kennzeichnet das Fladepotential, j_R den Reststrom und $\phi_0^{Me/Me^{2+}}$ das Gleichgewichtspotential. Reproduziert nach [40].

jedoch keine Metallauflösung, sondern anodische Sauerstoffentwicklung statt. Dies ist jedoch nur möglich, wenn die Passivschicht elektronenleitend ist. Neben Eisen bilden auch Nickel, Kobalt und Zink elektronenleitende Deckschichten aus.

Die Passivschicht auf Aluminium dagegen ist nichtleitend. Daher können bei galvanodynamischen Experimenten mit Aluminium große Potentialsprünge auftreten.

Solche Passivschichten bilden sich nicht nur elektrochemisch. Das Eintauchen eines Metalles in eine stark oxidierende Lösung, z. B. Eisen in konzentrierte Schwefelsäure, kann auch dann zur Ausbildung einer schützenden Schicht führen, wenn kein Potential angelegt wird. Auf Stahl bildet sich eine Oxidschicht, sobald er Luft ausgesetzt wird.

Kleiner geschichtlicher Exkurs

Die Entdeckung der Passivität muss wohl Keir zugeschrieben werden, der gegen Ende des 18. Jahrhunderts die Auflösung von Eisen in Salpetersäure untersuchte. Er beobachtete, dass eine sukzessive Erhöhung der Konzentration der Salpetersäure nicht wie erwartet eine stetige Zunahme der Auflösungsrate zur Folge hatte, sondern dass ab einer gewissen Konzentration das Eisen nicht mehr angegriffen wurde [51]. Der Begriff „Passivität“ wurde 1836 von Schönbein geprägt [52]: „Der Einfachheit des Ausdrucks wegen, will ich in der Folge einen gegen Salpetersäure indifferent gewordenen Eisendraht einen passiven ... nennen“. Schon zu dieser Zeit stellte Faraday die zunächst arg umstrittene Hypothese auf, dass die Passivität auf eine schützende Oxidschicht zurückzuführen sei [53]. Erst 1932 wurde diese Theorie von Tronstad durch in situ Messungen mit einem Ellipsometer untermauert [54].

Die Passivschicht auf Edelstahl

Auch Edelstahl bildet eine Passivschicht aus. Der Verlauf der Strom-Spannungskurve jedoch unterscheidet sich von dem oben geschilderten typischen Verlauf bei Ausbildung einer Passivschicht (vgl. Abb. 4.8 und 4.9).

Auf der Oberfläche von Edelstahl bildet sich unmittelbar bei Kontakt mit Sauerstoff und Feuchtigkeit eine schützende Oxidschicht. Daher fließt auch bei niedrigen

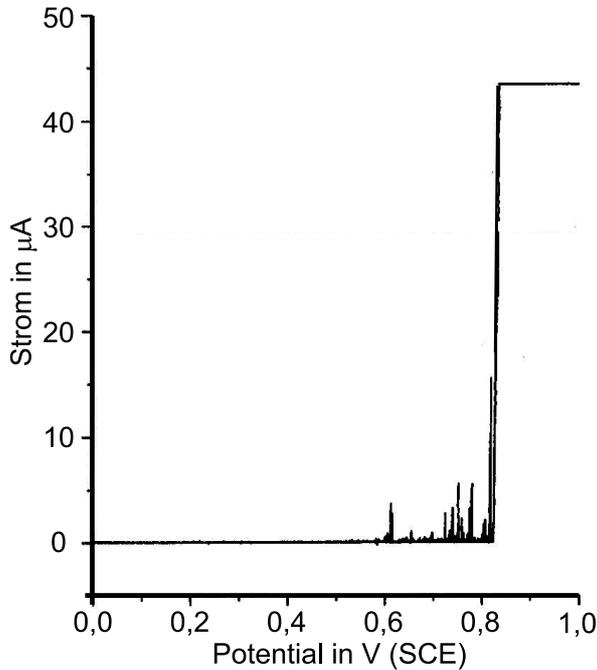


Abbildung 4.9: Strom-Spannungskurve einer Edelstahlelektrode in 0,05 molarer NaCl-Lösung. Das Potential wurde mit einer Geschwindigkeit von 1 mVolt/s von $-300\text{ mV}_{\text{SCE}}$ auf 1 V_{SCE} erhöht. Reproduziert nach [36].

Spannungen nur ein Reststrom und es existiert kein Fladepotential. Bei hohen Spannungen steigt die Stromstärke entsprechend dem transpassiven Bereich an. Jedoch wird hier noch kein Sauerstoff frei, sondern es findet anodische Auflösung des Elektrodenmaterials statt.

Da Edelstahl eine Legierung aus vielen verschiedenen Elementen ist, verwundert es nicht, dass die Passivschicht komplex aufgebaut ist. Eine genaue Untersuchung wurde 2004 von Abreu vorgenommen [55]. Dazu wurde schichtweise die Oberfläche durch Beschuss mit Argon-Ionen abgetragen und mit XPS¹ untersucht.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.10 wiedergegeben. Eine an Luft gebildete Passivschicht hat ungefähr eine Dicke von 2 nm. Bis in 1 nm Tiefe reichern sich vor allem Eisen- und Chromoxid an, daran schließt sich ein Bereich mit leicht erhöhter Nickel-Konzentration an.

Im Gegensatz dazu ist eine elektrochemisch hergestellte Schicht viel dicker, erhöhte Eisenoxid und Chrom-Anteile finden sich noch in etwa 20 nm Tiefe, erhöhte Chromoxidanteile liegen bis ca. 15 nm vor.

Aus dem Unterschied zwischen diesen beiden Passivschichten wird ersichtlich, dass die Oxidschicht nicht als starre Struktur angesehen werden darf. Vielmehr handelt es sich um eine dynamische Schicht, die ständig von der Umgebung beeinflusst wird und sich ihr anpasst.

¹XPS = X-Ray Photoelectron Spectroscopy

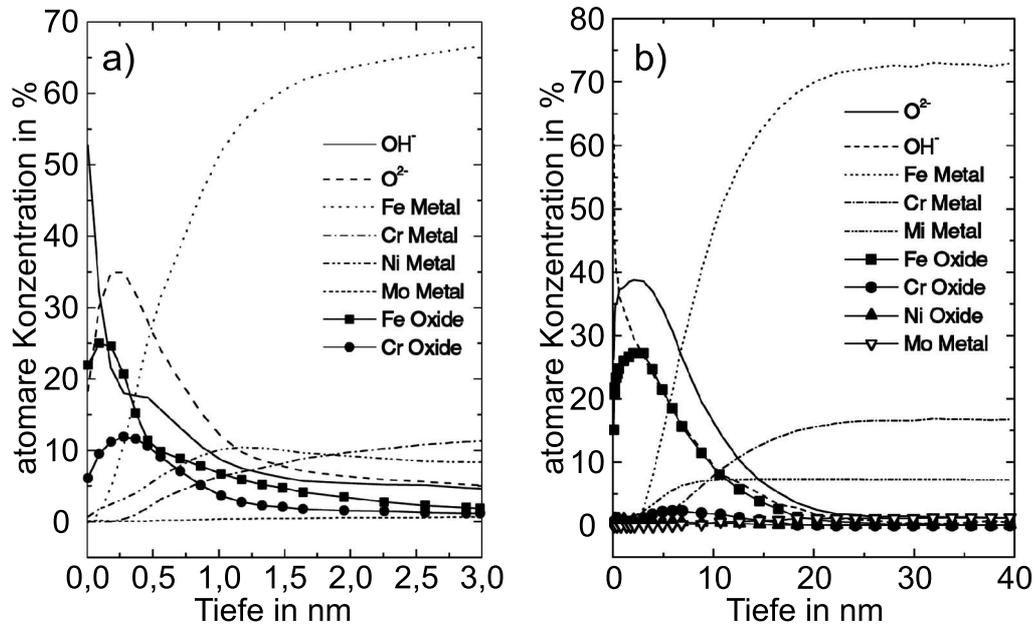


Abbildung 4.10: Tiefenprofil der Passivschicht auf Edelstahl AISI 316. **a):** an Luft gebildeter Film; **b):** elektrochemisch gebildeter Film. Entnommen aus [55].

4.2.3 Metastabile Korrosionsgrübchen

Abbildung 4.9 zeigt die Strom-Spannungskurve einer Edelstahlelektrode, die anfällig für Lochfraß ist. Eine Auffälligkeit ist das Auftreten kleiner Stromspitzen, bevor der Übergang von niedrigen zu hohen Korrosionsraten stattfindet. Diese werden metastabilen Korrosionsgrübchen zugeschrieben, kleinen korrodierenden Stellen an der Oberfläche, die nach kurzer Zeit wieder inaktiv werden. Im Folgenden soll geklärt werden, warum sie auftreten und warum sie metastabil sind. Wie im vorigen Abschnitt beschrieben, ist die Oberfläche passivierbarer Metalle von einer Passivschicht vor Korrosion geschützt. Daher stellt sich zunächst die Frage, wie es überhaupt zu einem punktuellen Versagen des Schutzes kommen kann. Schon Eingangs wurde erwähnt, dass die Oxidschicht nicht perfekt ist. Vor allem an Korngrenzen oder Kratzern ist sie geschwächt [56] und kann von einem Elektrolyten durchbrochen werden².

Andere Schwachpunkte sind elektrochemisch aktive Einschlüsse, die leichter korrodieren als der Rest des Stahles. Solche sind häufig Mangansulfid-Einschlüsse

²Es existieren mehrere Erklärungsmodelle, wie der Elektrolyt die Schicht durchbricht. Da die Darstellung aller Theorien den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, sei auf [56, 57] verwiesen.

4.2 Passivität der Metalle und Grübchenkorrosion

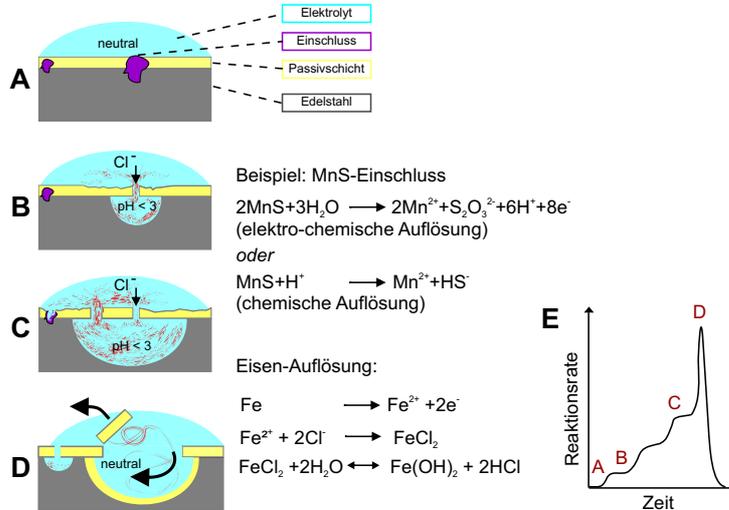
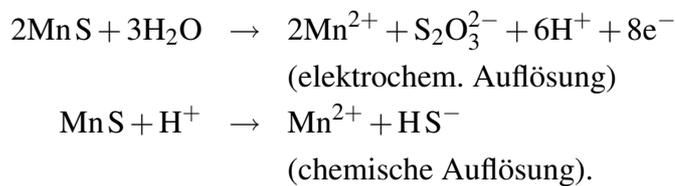
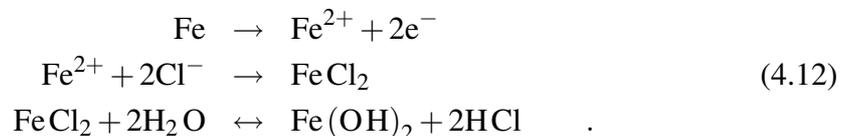


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung der Grübchenkorrosion nach Pistorius und Burstein [50]. Eine detaillierte Darstellung findet sich im Text.

[48, 58], die sich nach einem der folgenden Mechanismen auflösen können:



Der im Folgenden dargestellte Mechanismus der Grübchenkorrosion ist von Burstein und Pistorius anschaulich beschrieben worden [50]: Hat das Metall Kontakt mit einem Elektrolyten und ist der schützende Film an einer Stelle durchbrochen, korrodiert das Metall an dieser Stelle (Abb. 4.11 A). Es bilden sich positiv geladene Metall-Ionen. Anionen aus dem Elektrolyten wandern in den Korrosionsherd, da sie von den Kationen angezogen werden. Handelt es sich bei den Anionen um Chlorid-Ionen, die häufig in natürlich vorkommenden Lösungen vorhanden sind, begünstigen diese die Hydrolyse der Metall-Kationen, was zu einem Absinken des pH-Wertes führt. Im Falle von Eisen erfolgt dies nach folgendem Reaktionsmechanismus:



Mit sinkendem pH-Wert und steigender Chlorid-Konzentration erhöht sich die Auflösungsrate des Metalles, so dass ein sich vergrößernder beschädigter Bereich unter

4 Grundlagen

der Oxidschicht entsteht (Abb. 4.11 B). Die Oxidschicht stellt eine Diffusionsbarriere dar, so dass eine hohe Konzentration an Reaktionsprodukten unter ihr aufrechterhalten wird. Darunter befinden sich schädigende Substanzen, die eine weitere Auflösung des Metalles begünstigen (z. B. Protonen, Thiosulfat-Ionen, Chlorid-Ionen). Eine Zuwanderung von Reaktionsprodukten und der Abtransport der Reaktionsprodukte sind dadurch gewährleistet, dass die Oxidschicht an einer Stelle durchlöchert ist (dort, wo der Elektrolyt die Schicht durchbrochen hat).

Die Höhlung unter der Oxidschicht wird nach und nach immer größer. In ihr reichern sich Reaktionsprodukte an, die zu osmotischem Druck und damit zu einer permanenten Belastung des Filmes führen. So bekommt dieser mit der Zeit Risse und Löcher. Jeder zusätzliche Riss ist mit einem erhöhten Stofftransport und folglich mit einem sprunghaften Anstieg der Reaktionsrate verbunden (Abb. 4.11 C). Schließlich kann die beschädigte Oxidschicht eine ausreichend hohe Konzentration aggressiver Substanzen und einen niedrigen pH-Wert im Grübchen nicht aufrecht halten. Frisch eindringender Elektrolyt verdünnt die Lösung im Grübchen soweit, dass die Oberfläche des Grübchens passiviert (Abb. 4.11 D). Dies ist mit einem steilen Anstieg der Reaktionsrate verbunden. Nach erfolgter Passivierung geht diese auf niedrige Werte zurück. Zurück bleibt ein kleines Loch in der Oberfläche des Metalles, an dessen Rand sich eventuell noch Reste der ursprünglichen Oxidschicht befinden. Der Durchmesser der Grübchen beträgt typischerweise einige Mikrometer, die Höhe der Stromspitzen reicht von 0.001 bis hin zu $10 \mu\text{A}$ [56]. Typische elektronenmikroskopische Bilder eines passivierten Grübchen finden sich in Abbildung 5.7.

Aluminium und seine Legierungen neigen ebenfalls dazu, in Gegenwart von Feuchtigkeit und Chlorid-Ionen metastabile Grübchen auszubilden. Der Mechanismus der Grübchenkorrosion von Aluminium entspricht im Prinzip dem von Edelstahl, es nehmen nur andere Stoffe an der Reaktion teil. Hier wie dort entstehen Grübchen bevorzugt an Defekten und eine Oxidschicht fungiert als Diffusionsbarriere [59, 60]. Es existiert jedoch ein entscheidender Unterschied: Im aktiven Grübchen bildet sich Gas, dessen Zusammensetzung vom Elektrolyten abhängig ist [61]. Befinden sich Chlorid-Ionen im Elektrolyten, bildet sich Wasserstoff. Eine Übersicht über die ablaufenden Prozesse und bisherige Forschungsergebnisse findet sich u. a. in [60, 62]. Wie in Abbildung 4.11 angedeutet, lässt sich ausgehend von den hier dargestellten Vorstellungen über die Natur eines Grübchens eine Wechselwirkung der Grübchen untereinander postulieren: Reaktionsprodukte verlassen das aktive Grübchen durch Risse und Löcher in der abdeckenden Oxidschicht und breiten sich durch Diffusion aus. Diese Substanzen schwächen die Oxidschicht in der Umgebung des aktiven Grübchens, so dass ein Entstehen weiterer Grübchen begünstigt wird. Auf diese Vorstellung gründet sich das im nächsten Abschnitt vorgestellte Reaktions-Diffusions-Modell.

4.3 Mathematische Modellierung der Grübchenkorrosion

4.3.1 Einführung

Neben der experimentellen Untersuchung von Grübchenkorrosion kann auch die Entwicklung aussagekräftiger mathematischer Modelle zum besseren Verständnis und damit zur Vermeidung von Lochfraß beitragen. Vor allem die Ursache für den plötzlich auftretenden Übergang von niedrigen Korrosionsraten, durch die kaum Schäden verursacht werden, zu hohen Korrosionsraten mit fatalen Folgen ist von großem Interesse.

Die große Bandbreite experimentell ermittelter Werte – z. B. für die Inkubationszeit bis zum Entstehen metastabiler Grübchen, die dem Lochfraß vorangehen – und die ablaufenden chemischen Prozesse legten zunächst einen stochastischen Ansatz zur Modellierung nahe [63, 64].

1986 untersuchte Bertocci die Abstände zwischen den Nukleationszeitpunkten einzelner Grübchen anhand der jeweils dabei auftretenden Stromspitze. Nach gründlicher Analyse experimentell gewonnener Daten kam er zu dem Schluss, dass ein stochastischer Ansatz nicht ausreichend ist, da eine zeitliche Abhängigkeit gefunden wurde: „When rigorous tests were applied to the experimental data, the interevent times were found to be neither independent nor identically distributed.“ [34].

Diese Sicht wurde durch Experimente, die einen Einfluss kleinster korrodierender Elektroden auf benachbarte Elektroden feststellten, ergänzt [65].

Schließlich entstand – ausgehend von den in Abschnitt 4.2.3 erläuterten Vorstellungen über die Natur eines einzelnen Grübchens – ein stochastisches Reaktions-Diffusions-Modell. Dieses beinhaltet sowohl eine räumliche Wechselwirkung als auch einen zeitlichen Einfluss aktiver Grübchen auf die Nukleation neuer Grübchen und rückt die Grübchenkorrosion in den Bereich der nichtlinearen Dynamik. Details, die über die im Folgenden gegebene Darstellung hinausgehen, findet man in [66, 67].

4.3.2 Modellierung

Zunächst soll zum leichteren Verständnis die dem Modell zugrunde liegende Vorstellung zusammengefasst werden: Ein aktives Grübchen entlässt Substanzen, die sich durch Diffusion ausbreiten und die Oxidschicht schwächen. Mit wachsender Schwächung nimmt die Wahrscheinlichkeit für das Entstehen eines neuen Grübchens zu.

Bevor diese Zusammenhänge für den potentiostatischen Fall durch Formeln ausgedrückt werden, werden die Annahmen des Modells über die Struktur der Oberfläche erläutert:

Das System Metall/Elektrolyt wird in vier Bereiche eingeteilt (Abb. 4.12). Bezeichnet z die Richtung senkrecht zur Oberfläche, so befindet sich in dem Bereich

4 Grundlagen

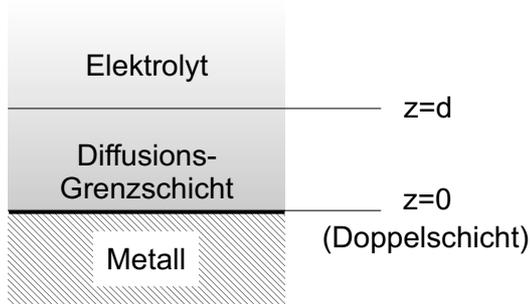


Abbildung 4.12: Schema der Grenzfläche Metall/Elektrolyt.

$-\infty < z < 0$ Metall. Es ist von einer vernachlässigbar dünnen elektrolytischen Doppelschicht überzogen. In ihr finden alle Reaktionen statt, und sie befindet sich an der Stelle $z = 0$. In dem Intervall $0 < z \leq d$ schließt sich eine Diffusions-Grenzschicht der Dicke d an, in der die Konzentration schädigender Substanzen eine lineare Funktion von z ist. Der Bereich $d < z < \infty$ wird vom Elektrolyten gefüllt.

Ziel ist es, das Ausmaß der Schwächung der Oxidschicht zu berechnen. Diese Schwächung wird durch die Variable s beschrieben, wobei der Wert $s = 0$ die intakte Oberfläche kennzeichnet.

Da die schädigenden Substanzen nur unmittelbar an der Metalloberfläche Auswirkung auf die Korrosion haben, genügt es, deren Konzentration c in der Doppelschicht zu betrachten. Die eigentlich dreidimensionale Verteilung kann somit auf zwei Raumdimensionen reduziert werden: $c = c(x, y, t)$.

Der durch die Aktivität eines Grübchens hervorgerufene Gesamtstrom I_k durch das k -te Korrosionsgrübchen verringert eine – eventuell durch Lokalelemente oder durch eine von außen angelegte Spannung verursachte – bestehende Potentialdifferenz und somit die Anfälligkeit der Oberfläche. Die Betrachtung des so entstehenden Potentialabfalls Φ erfolgt ebenfalls in zwei Raumdimensionen: $\Phi = \Phi(x, y, t)$. Der Einfachheit halber wird im Folgenden auf die explizite Angabe der Abhängigkeit von x , y und t verzichtet.

Je schwächer die Oxidschicht ist und je mehr schädigende Substanzen an der Oberfläche vorhanden sind, desto anfälliger ist das Metall für das Entstehen eines neuen Grübchens. Auf der anderen Seite sinkt die Anfälligkeit mit wachsendem Potentialabfall. Daher wird der Einfluss der Größen s , c und Φ auf die Bildung eines neuen Grübchens in einer Hilfsvariablen M zusammengefasst, wobei ein linearer Zusammenhang angenommen wird:

$$M = \alpha_s \cdot s + \alpha_c \cdot c - \alpha_\Phi \cdot \Phi \quad . \quad (4.13)$$

α_s , α_c und α_Φ sind die jeweiligen Proportionalitätskonstanten. M stellt ein Maß für die Anfälligkeit der Oberfläche dar.

Die Rate w für das Entstehen eines neuen Grübchens, die Nukleationsrate, wird als eine monotone Funktion von M modelliert:

$$w(M) = \frac{w_{\max}}{1 + \exp((M_0 - M)/H)} \quad . \quad (4.14)$$

4.3 Mathematische Modellierung der Grübchenkorrosion

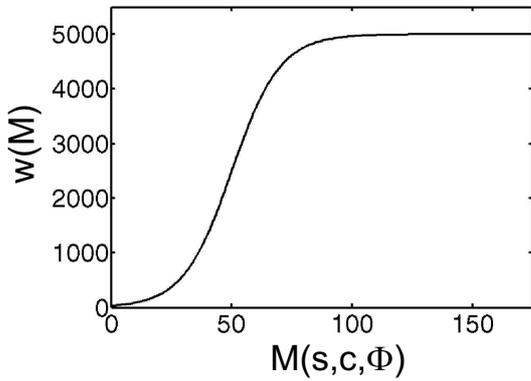


Abbildung 4.13: Nukleationsrate w als Funktion von M . $M_0 = 50$, $w_{\max} = 5000$, $H = 10$. Entnommen aus [47].

Zur Veranschaulichung ist der Graph dieser Funktion in Abbildung 4.13 gezeigt. Für niedrige Werte von M beträgt die Nukleationsrate nahezu null und steigt für hohe Werte auf den Maximalwert w_{\max} an.

Der Übergang vom Minimal- zum Maximalwert, dessen Breite durch den Parameter H bestimmt wird, ist um den Wert M_0 zentriert.

w_{\max} stellt den Einfluss äußerer Parameter, wie zum Beispiel Temperatur, Aggressivität des Elektrolyten oder angelegtes Potential, dar.

Die numerische Simulation erfolgt auf einem Gitter mit periodischen Randbedingungen, wobei eine beliebige Anfangsbedingung für s und c vorgegeben werden kann. Ist Δx der Abstand der Gitterpunkte in x -Richtung, Δy entsprechend der Abstand in y -Richtung und Δt der für die Rechnung benutzte Zeitschritt zwischen zwei Iterationen, berechnet sich die Wahrscheinlichkeit p für das Entstehen eines neuen Grübchens zu

$$p = w\Delta x\Delta y\Delta t \quad .$$

Die stochastische Komponente des Modells zeigt sich darin, dass an jedem Gitterpunkt mit der Wahrscheinlichkeit $p(x,y)$ ein Grübchen initiiert wird.

Der Strom durch ein zum Zeitpunkt t_k initiiertes Grübchen k wird folgendermaßen angesetzt:

$$I_k = \begin{cases} 0 & t < t_k, \\ I_{\max} \exp\left[-\frac{t-t_k}{\tau}\right] & t \geq t_k \end{cases} \quad . \quad (4.15)$$

Er springt zum Maximalwert I_{\max} , um dann mit der Zeitkonstanten τ abzuklingen. Es hat sich herausgestellt, dass die genaue Form der Stromkurve die Ergebnisse der Simulation nicht wesentlich verändert, solange ein zeitlich begrenzter Stromstoß auftritt. Die hier gewählte Stromform deckt sich mit den Stromspitzen, die an Aluminium [68] beobachtet werden.

Zur Vereinfachung wird einem Grübchen die Grundfläche eines Oberflächenelementes, $\Delta x \cdot \Delta y$, zugeordnet. Aus dem Quotienten des Stromes I_k und dieser Fläche berechnet sich die Stromdichte i_k eines einzelnen am Ort r_k zum Zeitpunkt t_k erzeugten Grübchens:

$$i_k = \frac{I_k}{\Delta x\Delta y} \delta(r - r_k) \quad .$$

4 Grundlagen

Für die zeitliche Entwicklung von c und s lassen sich zwei gekoppelte Differentialgleichungen aufstellen:

$$\begin{aligned}\partial_t s &= \mu \cdot c - v \cdot s \\ \partial_t c &= -\gamma \cdot c + D \cdot \nabla^2 c + \beta \cdot \sum_k i_k\end{aligned}\quad (4.16)$$

mit

$$\gamma = \frac{2D}{d^2} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{2}{dnF} \quad .$$

In der ersten Gleichung wird durch den Term $(\mu \cdot c)$ die zunehmende Schwächung der Oxidschicht mit wachsender Konzentration schädigender Substanzen beschrieben. Auf der anderen Seite wird ein Selbstheilungsmechanismus angenommen – ausgedrückt durch $(-v \cdot s)$ –, der der Schwächung entgegenwirkt.

Der Term $(-\gamma \cdot c)$ der zweiten Gleichung beschreibt den Verlust schädigender Substanzen aus der Diffusions-Grenzschicht in das Innere des Elektrolyten. Durch $(D \cdot \nabla^2 c)$ wird die laterale Diffusion der Substanzen innerhalb der Diffusions-Grenzschicht ausgedrückt. D bezeichnet die Diffusionskonstante. Der letzte Term ist ein Quellterm: Von jedem Grübchen wird eine Menge an Substanzen produziert, die sich aus dem Quotienten aus der Stromdichte i_k und der Ladung nF pro Mol aufgelösten Metalles ergibt. n bezeichnet die Oxidationsstufe des Metalles und F die Faradaykonstante. Der zusätzliche Faktor $2/d$ berücksichtigt, dass die Konzentration innerhalb der Diffusions-Grenzschicht linear abnimmt.

4.3.3 Lokale Mean-Field Näherung

Einige interessante Eigenschaften des obigen Modells ergeben sich aus Anwendung einer lokalen Mean-Field Näherung, d. h. der Betrachtung räumlich und zeitlich gemittelter Werte. Das Wort „lokal“ verdeutlicht in diesem Zusammenhang, dass eine räumliche Mittelung nicht über den gesamten, sondern nur über einen kleinen Bereich stattfindet. Dieser sollte allerdings groß genug sein, um sinnvoll eine Grübchendichte definieren zu können. Die räumlich und zeitlich gemittelten Werte werden durch $\langle \cdot \rangle$ gekennzeichnet.

Zunächst soll eine Gleichung für die Stromdichte $\langle i \rangle$ aufgestellt werden. Dazu wird ausgehend von (4.15) durch Summation über alle initiierten Grübchen eine Differentialgleichung für den Strom aufgestellt:

$$\partial_t i = -\frac{i}{\tau} + I_{\max} \sum_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \cdot \delta(t - t_k) \quad . \quad (4.17)$$

δ steht hier für die Diracsche Delta-Distribution.

4.3 Mathematische Modellierung der Grübchenkorrosion

Unter Berücksichtigung, dass $\langle \sum_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \cdot \delta(t - t_k) \rangle$ dem Mittelwert der lokalen Reproduktionsrate $\langle w \rangle$ entspricht, läßt sich Gleichung (4.17) schreiben als:

$$\partial_t \langle i \rangle = -\frac{\langle i \rangle}{\tau} + I_{\max} \langle w \rangle \quad .$$

Der Potentialabfall Φ wird in den folgenden Gleichungen vernachlässigt, da er nur in einem kleinen Radius um ein Grübchen einen Einfluss hat. So ergibt sich durch Ersetzen der übrigen Variablen durch deren gemittelte Werte in den Gleichungen (4.13), (4.14) und (4.16) folgendes Gleichungssystem

$$\begin{aligned} \partial_t \langle s \rangle &= \mu \cdot \langle c \rangle - \nu \cdot \langle s \rangle \\ \partial_t \langle c \rangle &= -\gamma \cdot \langle c \rangle + D \cdot \nabla^2 \langle c \rangle + \beta \cdot \langle i \rangle \\ \langle M \rangle &= \alpha_s \cdot \langle s \rangle + \alpha_c \cdot \langle c \rangle \\ \langle w \rangle &= \frac{w_{\max}}{1 + \exp((M_0 - \langle M \rangle)/H)} \quad . \end{aligned} \quad (4.18)$$

Die Stromdichte $\langle i \rangle$ ist schnell veränderlich gegenüber $\langle c \rangle$ und $\langle s \rangle$, so dass man $\partial_t \langle i \rangle \approx 0$ setzen und $\langle i \rangle$ mit der so erhaltenen Gleichung $\langle i \rangle \approx I_{\max} \tau \langle w \rangle$ adiabatisch aus den Gleichungen (4.18) eliminieren kann.

So erhält man zwei Gleichungen, in denen die Mean-Field Näherung zusammengefasst werden kann:

$$\partial_t \langle s \rangle = \mu \cdot \langle c \rangle - \nu \cdot \langle s \rangle \quad (4.19)$$

$$\partial_t \langle c \rangle = \frac{\beta I_{\max} \tau w_{\max}}{1 + \exp\left(\frac{M_0 - \alpha_s \cdot \langle s \rangle - \alpha_c \cdot \langle c \rangle}{H}\right)} - \gamma \cdot \langle c \rangle + D \cdot \nabla^2 \langle c \rangle \quad . \quad (4.20)$$

In diesen Gleichungen kommt die – bislang verborgene – autokatalytische Komponente besonders deutlich zum Vorschein: Ein Anwachsen von $\langle c \rangle$ führt zu einer verstärkten Zunahme von $\langle s \rangle$. Je größer jedoch $\langle s \rangle$ ist, desto größer wird der erste Term von Gleichung (4.20), so dass $\langle c \rangle$ wiederum anwächst.

4.3.4 Nullklinen des Systems

Um mehr über das System zu erfahren, werden im Folgenden die Nullklinen der Gleichungen (4.19) und (4.20) betrachtet (Abb. 4.14). Dies sind die Kurven im Phasenraum von $\langle s \rangle$ und $\langle c \rangle$, für die die zeitlichen Ableitungen null werden.

In Abbildung 4.14 a) sind die Parameter so gewählt, dass sich drei Schnittpunkte (c_1, c_2 und c_3) ergeben. Diese Schnittpunkte stellen stationäre Zustände des Systems dar, d. h. das homogene System verharrt ohne Störung von außen in diesem Zustand. Zwei von diesen drei Ruhelagen sind stabil: c_1 , die einer intakten Oberfläche entspricht (niedrige Konzentration schädigender Substanzen und geringe Schädigung

4 Grundlagen

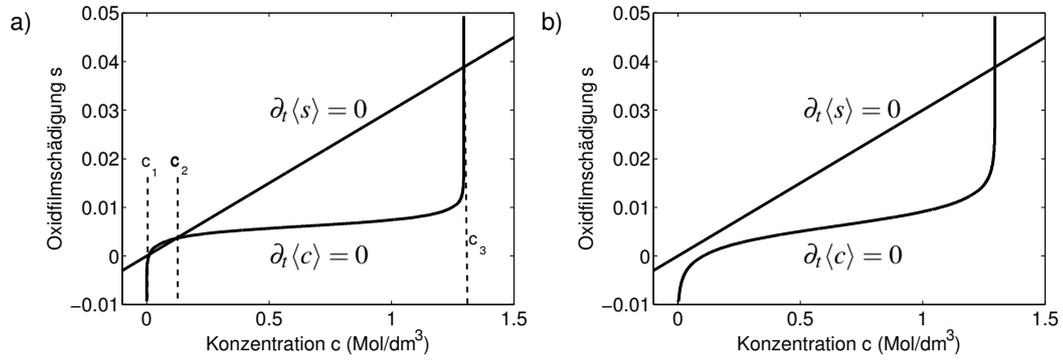


Abbildung 4.14: Nullklinen der Gleichungen (4.19) und (4.20). Parameter wie in Tabelle 4.1 angegeben. **a):** $H = 10$; Entnommen aus [47]. **b):** $H = 20$.

des Oxidfilms) und c_3 , die einer hochaktiven Oberfläche entspricht (hohe Konzentration schädigender Substanzen und starke Schädigung des Oxidfilms).

Eine weitere, instabile Ruhelage, c_2 , findet sich bei mittleren Werten.

Eine Grundvoraussetzung für Bistabilität ist, dass der Parameter H klein genug [37], also die Breite des Überganges von niedrigen zu hohen Generationsraten der Funktion $w(M)$ gering ist. Daher schneiden sich die Nullklinen nur noch in einem Schnittpunkt, wenn der Parameter H von 10 auf 20 erhöht wird (Abb 4.14 b)). Bei diesem Wert existiert nur noch eine stabile Ruhelage bei relativ hohen Werten für c und s . Wie man im nächsten Abschnitt sehen wird, bedeutet dies nicht, dass keine Interaktion zwischen den einzelnen erzeugten Korrosionsherden existiert.

Eingehendere theoretische Analysen zu Keimbildung und Frontausbreitung zeigen, dass auch räumlich inhomogene stationäre Lösungen existieren, bei denen sich Bereiche hoher und niedriger Aktivität nebeneinander auf der Oberfläche befinden [67].

Des Weiteren finden sich auch Fronten zwischen Bereichen hoher und niedriger Aktivität, die über die Oberfläche wandern [67].

Da eine detaillierte Darstellung den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, sei hier nur ein Ergebnis kurz vorgestellt: Ein Keim hoher Aktivität mit einem Radius von

$$R_{\text{krit}} = \sqrt{\frac{D \sqrt{M_1/M_0 - 1}}{\gamma (M_1/M_0) - 2}} \quad (4.21)$$

breitet sich über die intakte Oberfläche aus, wenn folgende Bedingung erfüllt ist:

$$M_0 < M_1/2 \quad (4.22)$$

mit

$$M_1 = (\alpha_c - \alpha_s(\mu/\nu)) \cdot (\beta w_{\text{max}} I_{\text{max}} \tau / \gamma) \quad (4.23)$$

Für die Ausbreitungsgeschwindigkeit v gilt:

$$v = \sqrt{\gamma D} \frac{(M_1/M_0) - 2}{\sqrt{(M_1/M_0) - 1}} \quad (4.24)$$

4.3.5 Numerische Simulation

Für die erste in diesem Abschnitt vorgestellte numerische Simulation – durchgeführt von L. Organ – wurden die Parameter verwendet, bei denen das homogene System Bistabilität aufweist ($H = 10$). Die Parameter entsprechen denen, die für die Berechnung der Nullklinen in Abbildung 4.14 herangezogen wurden und erfüllen die Ungleichung (4.22).

Die Simulation erfolgte auf einem Gitter mit 256×256 Knotenpunkten und unter periodischen Randbedingungen. Als Anfangsbedingung wurde eine intakte Oberfläche ($s = c = 0$) gewählt.

In Abbildung 4.15 finden sich neben Darstellungen des Zustands der Oxidschicht zu verschiedenen Zeitpunkten ein Raum-Zeit-Diagramm und sowohl die akkumulierte Anzahl der Grübchen als auch der Strom in Abhängigkeit von der Zeit. Anfänglich bilden sich einige wenige Grübchen, doch aufgrund des Selbstheilungsmechanismus der Oxidschicht kehrt diese zunächst in den passiven Zustand zurück.

Erst nachdem zufällig einige Grübchen in unmittelbarer Nähe voneinander nukleieren, bildet sich ein kritischer Keim (unten rechts in der ersten Momentaufnahme von Abbildung 4.15). Von diesem breitet sich – bedingt durch die Diffusion schädigender Substanzen – die Schädigung frontartig über den Simulationsbereich aus (s. zweite und dritte Momentaufnahme in Abbildung 4.15 und Raum-Zeit-Diagramm).

Jedes am Rand der aktiven Zone nukleierende Grübchen führt zu einem sprunghaften Anstieg der Konzentration der gebildeten Substanzen. Daher verläuft die Ausbreitung des geschädigten Bereiches stoßweise. Wie aus dem Raum-Zeit-Diagramm ersichtlich, propagiert die Front im Mittel jedoch mit annähernd konstanter Geschwindigkeit. Begleitet wird dies von einer näherungsweise exponentiellen Zunahme der Anzahl der entstandenen Grübchen (man beachte die logarithmische Auftragung) und einem ebenfalls näherungsweise exponentiellen Anstieg der Stromstärke. Der Anstieg kommt zum Zeitpunkt $t \approx 350$ s zum Erliegen, da ab dann der gesamte Bereich aktiv ist. Bedingt durch die Form des Graphens der Generationsrate nimmt ab einer gewissen Schädigung der Oxidschicht und ab einer gewissen Konzentration schädigender Substanzen die Generationsrate nicht weiter signifikant zu. Dies hat zur Folge, dass im zeitlichen Mittel die Anzahl neu nukleierter Grübchen konstant ist und die Anzahl der Korrosionsherde nur noch linear mit der Zeit zunimmt. Dies spiegelt sich auch in der Nukleationsrate wider (Abb. 4.15 d)). Sie ist anfänglich sehr gering und nimmt dann zwischen $T = 200$ s und 350 s stark zu. Nach diesem Zeitpunkt pendelt die Rate näherungsweise konstant zwischen 10 und 20 s^{-1} .

Obwohl der zugrundeliegende Mechanismus derselbe bleibt, ergibt sich für einen Wert von 20 für den Parameter H ein etwas anderes Bild (Abb. 4.16)³. Durch die Verbreiterung des Überganges in der Funktion $w(M)$ ist die Generationsrate $w|_{(M=0)}$ und damit die Nukleationswahrscheinlichkeit $p|_{(M=0)}$ für die intakte Oberfläche erhöht. Dies führt zu einer pro Zeit- und Flächeneinheit erhöhten Nukleationsra-

³Die Simulation wurde von mir durchgeführt, um später bei der Darstellung der experimentellen Ergebnisse darauf Bezug nehmen zu können.

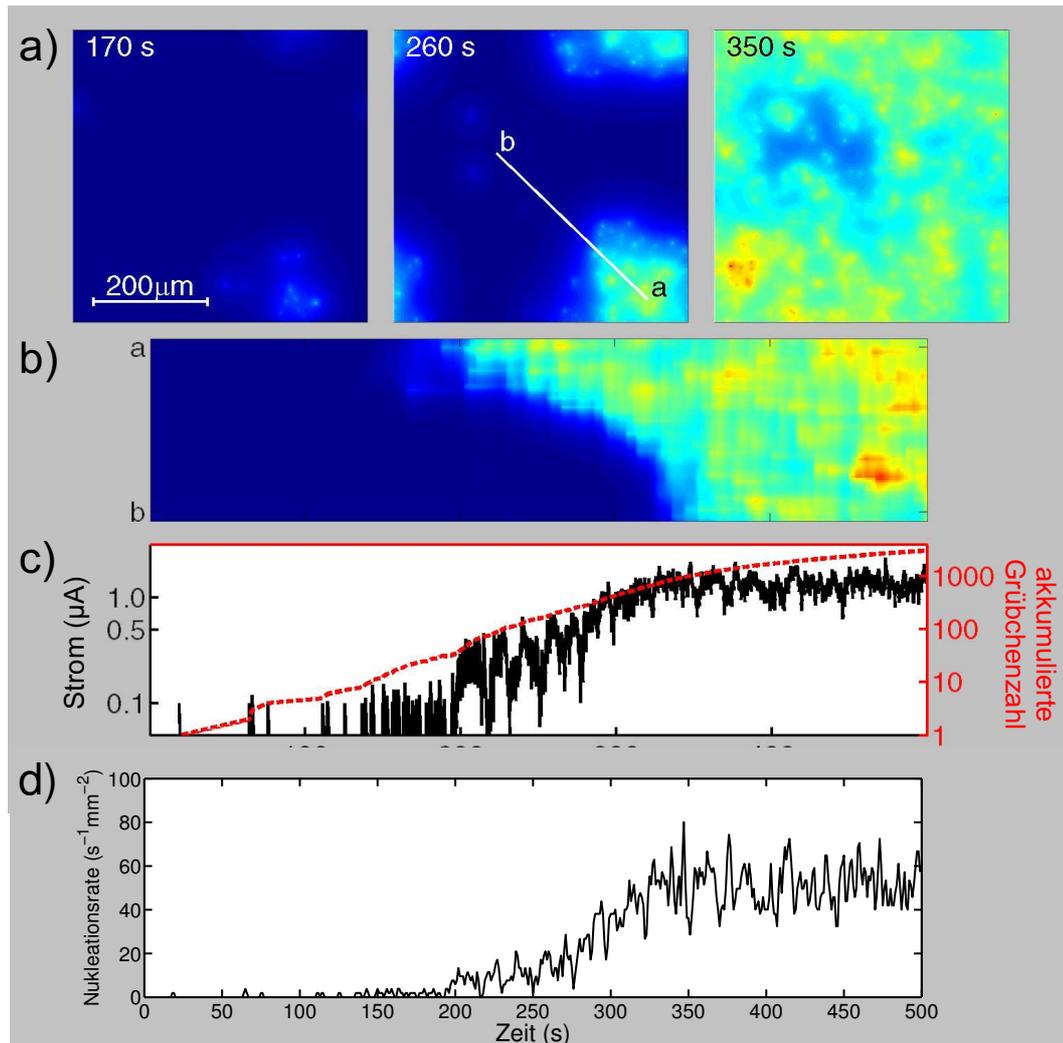


Abbildung 4.15: Simulation des Einsetzens der Grübchenkorrosion.

a): Momentaufnahmen des Zustands der Oxidschicht. Blau kennzeichnet eine intakte, Rot eine völlig zerstörte Oxidschicht. **b):** Raum-Zeit-Diagramm entlang der Linie *ab*. **c) Rote Linie:** Gesamtzahl aller bis zu diesem Zeitpunkt entstandenen Grübchen. **Schwarze Linie:** Gesamtstrom. Parameter wie in Tabelle 4.1 angegeben mit $H = 10$. **d):** Nukleationsrate.

Entnommen aus [47], Simulation von L. Organ.

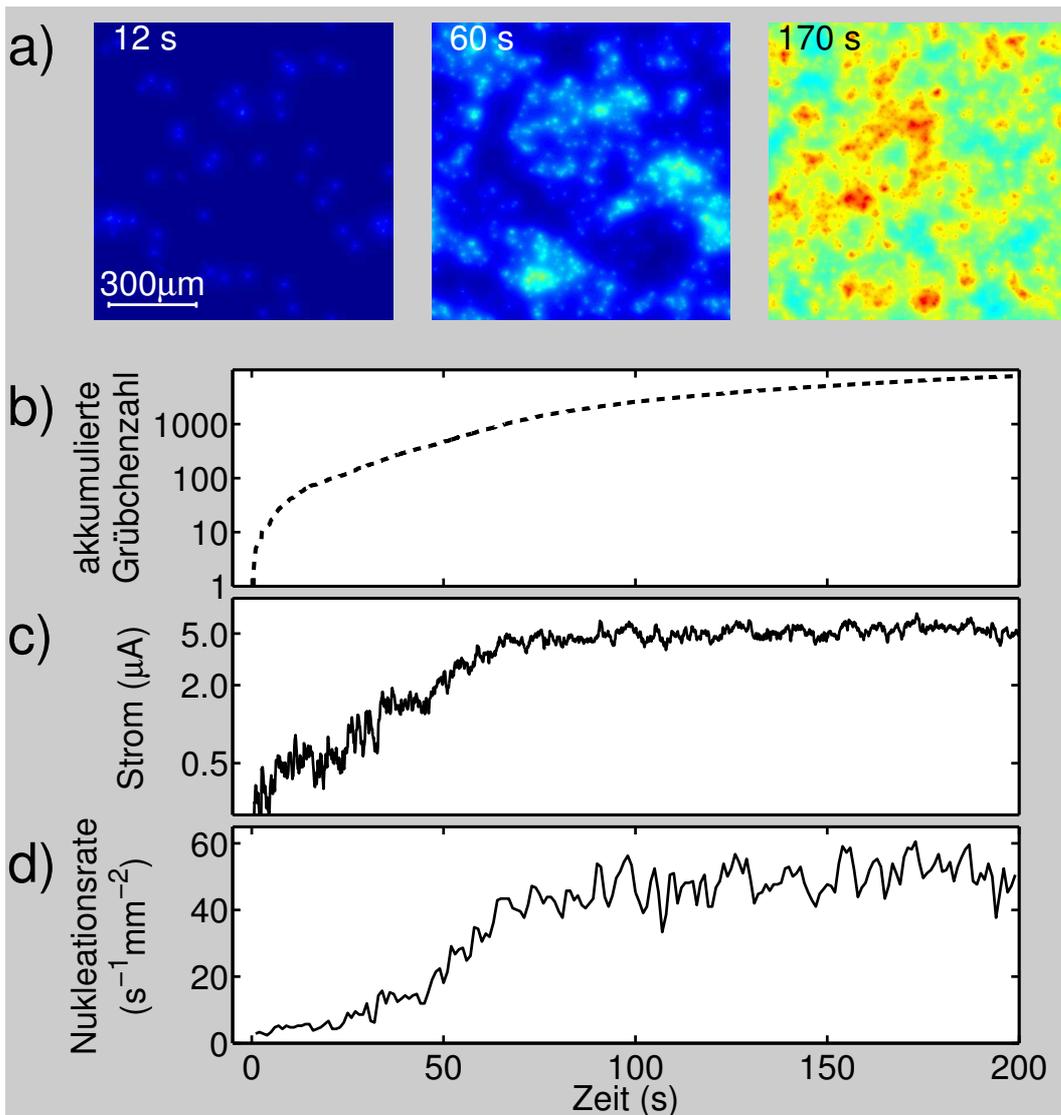


Abbildung 4.16: Simulation des Einsetzens der Grübchenkorrosion.

a): Momentaufnahmen des Zustands der Oxidschicht. Blau kennzeichnet eine intakte, Rot eine völlig zerstörte Oxidschicht. **b):** Gesamtzahl aller bis zu diesem Zeitpunkt entstandenen Grübchen. **c):** Gesamtstrom. **d)** Nukleationsrate. Parameter wie in Tabelle 4.1 angegeben mit $H = 20$.

4 Grundlagen

Variable	Wert	Variable	Wert	Variable	Wert
α_c	$8.78 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$	w_{\max}	5000	ν	0.033 s^{-1}
α_s	7210	d	0.005 cm	M_0	50
α_Φ	400 V^{-1}	D	$10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	τ	1 s
γ	0.8 s^{-1}	$\Delta x = \Delta y$	$2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$	n	2
μ	$1000 \text{ cm}^3/(\text{Mol s})$	I_{\max}	10^{-7} A		

Tabelle 4.1: Zur Simulation und zur Berechnung der Nullklinen ausgewählte Parameter.

te (vgl. Abb. 4.15 d) und 4.16 d)). Dem verbreiterten Übergang ist ebenfalls geschuldet, dass in Umgebung eines aktiven Korrosionsherdes die Generationsrate nicht so stark zunimmt wie für den Fall $H = 10$. Aufgrund dieser Umstände entstehen die Korrosionsgrübchen anfänglich gleichmäßig über die Oberfläche verteilt (s. erste Momentaufnahme in Abb. 4.16 a)) und ihre akkumulierte Anzahl nimmt näherungsweise linear zu⁴ ($t = 0, \dots, 20 \text{ s}$). Mit der Zeit entwickelt sich zufällig eine zunehmende Anzahl von Anhäufungen von Grübchen (s. zweite Momentaufnahme in Abb. 4.16 a)). In der Umgebung und innerhalb dieser Ansammlungen ist die

Nukleationswahrscheinlichkeit aufgrund der höheren Konzentration aggressiver Substanzen und der stärker geschwächten Oxidschicht heraufgesetzt. Folglich nukleieren neue Korrosionsherde bevorzugt dort, was zu einer Ausbreitung der Nukleationszentren führt. Da auch auf der intakten Oberfläche zwischen den Ansammlungen einige Nukleationsereignisse stattfinden – die ihrerseits zu neuen Nukleationszentren werden können – und aufgrund der Vielzahl der Nukleationszentren ist hier eine klare Frontausbreitung nicht zu beobachten. Dennoch ist in diesem Stadium die Interaktion zwischen den einzelnen Korrosionsgrübchen der dominante Mechanismus, wie anhand des näherungsweise exponentiellen Anstiegs der Anzahl der Korrosionsgrübchen zwischen $t = 20$ und $t = 80 \text{ s}$ ersichtlich wird. In dieser Zeit steigt auch der Strom exponentiell an. Befindet sich die ganze Oberfläche im hochaktiven Zustand, nimmt die Gedächtnisvariable M einen hohen Wert an. Die Generationsrate w sättigt für hohe Werte von M , daher stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein. Die Nukleationsrate ist dann konstant und somit steigt die Grübchenzahl linear an (Abb. 4.16 d)).

Das hier vorgestellte Modell beruht auf Annahmen über die Grübchenkorrosion, die als relativ gesichert gelten. Daher bestand eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass Charakteristika des Modells – autokatalytische Reproduktion der Korrosionsgrübchen und Frontausbreitung – sich auch im Experiment wiederfinden lassen. Diese Überlegung gab den Anstoß für die in Kapitel 5 vorgestellten experimentellen Untersuchungen.

⁴Dies geschieht zwar auch im Falle $H = 10$, jedoch entstehen dort nur sehr wenige Grübchen, bevor sich ein kritischer Keim bildet.

4.4 Grundlagen der Ellipsometrie

4.4.1 Einführung

Die Ellipsometrie beschäftigt sich mit der Änderung der Polarisierung des Lichtes bei Reflexion an einer Oberfläche. Wird diese Änderung quantitativ gemessen, können Eigenschaften der Oberfläche, so z. B. das Vorhandensein von Schichten und deren Brechungsindizes, ermittelt werden.

Obwohl der Begriff „Ellipsometrie“ erst Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts auftauchte [69], hat Jamin schon um 1850 ein Ellipsometer benutzt, um die Frage zu klären, ob Fresnells Theorie zur Reflexion des Lichtes Gültigkeit besitzt [70].

Mit dieser Methode beobachtete Lord Rayleigh gegen 1892 Schichten auf Flüssigkeiten [71], und auch Drude beschäftigte sich in dieser Zeit sowohl theoretisch als auch praktisch mit dem Einfluss von Oberflächenschichten auf die Polarisierung reflektierten Lichtes [72–74].

Diese Arbeiten legten den Grundstein für die heute angewandte Ellipsometrie mit all ihren Möglichkeiten.

In den folgenden Abschnitten werden die Grundlagen kurz dargestellt.

Dazu werden zunächst in Abschnitt 4.4.2 die Änderung der Polarisierung von Licht nach Auftreffen auf eine Oberfläche betrachtet und daran anschließend die wichtigen ellipsometrischen Größen definiert. Abschnitt 4.4.3 zeigt Möglichkeiten zu deren experimenteller Bestimmung auf. In Abschnitt 4.4.4 wird die abbildende Ellipsometrie behandelt.

Für eine detailliertere Darstellung wird u. a. auf [75] und [76] verwiesen.

4.4.2 Die Grundgrößen der Ellipsometrie

Zunächst soll die Reflexion einer ebenen elektromagnetischen Welle an einer Grenzfläche betrachtet werden.

Diese verlaufe in einem Medium mit dem komplexen Brechungsindex n_1 und treffe dann auf ein zweites Medium mit dem Brechungsindex n_2 . Dann wird ein Teil des Lichtes an der Grenzfläche reflektiert und der Ausfallswinkel Φ_A ist gleich dem Einfallswinkel Φ_1 (Die Winkelangaben erfolgen bezüglich der Flächennormalen der Grenzfläche). Der andere Teil der Welle wird gebrochen und läuft unter einem Winkel Φ_2 weiter (Abb. 4.17). Das Snelliussche Brechungsgesetz gibt die Beziehung zwischen den Winkeln und den Brechungsindizes wieder:

$$n_1 \sin \Phi_1 = n_2 \sin \Phi_2 \quad . \quad (4.25)$$

Zur Bestimmung der Amplitude des reflektierten und transmittierten Teils des Lichtes wird das einfallende Licht \vec{A}_e in zwei Anteile zerlegt:

$$\vec{A}_e = \vec{A}_{es} + \vec{A}_{ep} \quad .$$

4 Grundlagen

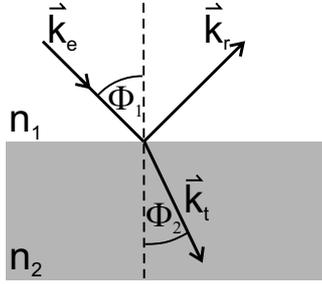


Abbildung 4.17: Brechung und Reflexion eines Lichtstrahles beim Übergang von einem Medium mit dem Brechungsindex n_1 zu einem mit dem Brechungsindex n_2 . \vec{k}_e bezeichnet den einfallenden, \vec{k}_r den reflektierten und \vec{k}_t den transmittierten Strahl. Φ_1 steht für den Einfallswinkel, während Φ_2 den Ausfallswinkel angibt.

Mit dem Index „s“ werden Komponenten senkrecht zur Einfallsebene bezeichnet, mit dem Index „p“ die Komponenten parallel dazu. Weiterhin beziehen sich der Index „e“ auf Größen des einfallenden, „r“ auf die des reflektierten und „t“ auf die des transmittierten Strahles. Die Länge des Vektors \vec{A}_{index} wird durch die mit demselben Index versehene Größe A_{index} bezeichnet.

Mit diesen Bezeichnungen lauten die aus den Maxwell-Gleichungen abgeleiteten Fresnel-Formeln für die Amplitudenverhältnisse des reflektierten Lichtes r_s , r_p und die des transmittierten Lichtes t_s , t_p :

$$\begin{aligned}
 r_s &= \frac{A_{rs}}{A_{es}} = \frac{n_1 \cos \Phi_1 - n_2 \cos \Phi_2}{n_1 \cos \Phi_1 + n_2 \cos \Phi_2} \\
 r_p &= \frac{A_{rp}}{A_{ep}} = \frac{n_2 \cos \Phi_1 - n_1 \cos \Phi_2}{n_2 \cos \Phi_1 + n_1 \cos \Phi_2} \\
 t_s &= \frac{A_{ts}}{A_{es}} = \frac{2n_1 \cos \Phi_1}{n_1 \cos \Phi_1 + n_2 \cos \Phi_2} \\
 t_p &= \frac{A_{tp}}{A_{ep}} = \frac{2n_1 \cos \Phi_1}{n_2 \cos \Phi_1 + n_1 \cos \Phi_2} .
 \end{aligned} \tag{4.26}$$

Die Winkel Φ_1 und Φ_2 ergeben sich aus dem Snelliusschen Brechungsgesetz (Gleichung (4.25)).

Die reflektierten Intensitäten I_s für senkrecht polarisiertes Licht und I_p für parallel polarisiertes Licht ergeben sich aus dem Quadrat der Amplitude des reflektierten elektrischen Feldes:

$$\begin{aligned}
 I_s &= (A_{rs})^2 = (r_s A_{es})^2 = |r_s|^2 (A_{es})^2 \\
 I_p &= (A_{rp})^2 = (r_p A_{ep})^2 = |r_p|^2 (A_{ep})^2 .
 \end{aligned}$$

Somit kann man $|r_s|^2$ und $|r_p|^2$ als die reellen Reflexionskoeffizienten R_s und R_p bezeichnen.

Oft weisen Materialien an ihrer Oberfläche eine dünne Schicht auf. Als Beispiele seien hier Adsorbatschichten, Antireflexbeschichtungen oder Oxidschichten auf Metallen genannt. Der Brechungsindex einer solchen dünnen Schicht wird sich in der Regel von dem im Material unterscheiden.

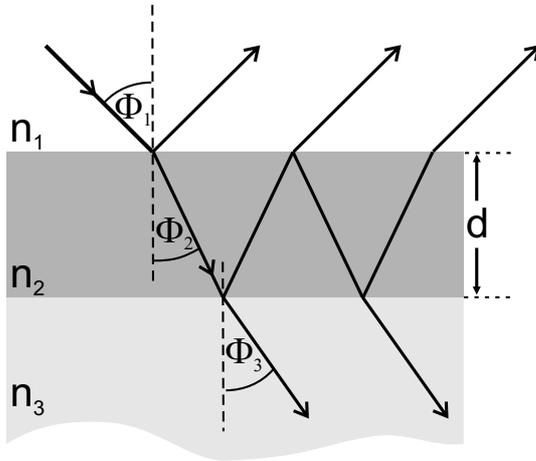


Abbildung 4.18: Transmission und Reflexion an zwei Grenzschichten.

Fällt Licht auf eine solche Oberfläche, findet an jeder der beiden Grenzflächen Transmission und Reflexion statt. Dies führt dazu, dass das Licht in der dünnen Schicht vielfach hin- und her-reflektiert wird und jedesmal, wenn es auf eine der beiden Grenzflächen trifft, teilweise transmittiert wird. Bei der Berechnung des resultierenden reflektierten Lichtstrahles wird daher nicht nur das unmittelbar reflektierte Licht berücksichtigt. Hinzuaddiert werden auch alle Anteile, die an der zweiten Grenzfläche reflektiert und anschließend durch die erste transmittiert werden. So erhält man eine unendliche Reihe immer kleiner werdender Beiträge, die unter Berücksichtigung der Phase aufsummiert werden [74].

Die Phasenänderung, die das Licht beim einmaligen Durchlaufen der dünnen Schicht erfährt, lässt sich aus der Dicke der Schicht d , der Wellenlänge des einfallenden Lichtes λ und dem Winkel Φ_2 , unter dem das Licht verläuft, berechnen:

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) n_2 \cos \Phi_2 \quad .$$

Die Amplitudenverhältnisse r^p und r^s lassen sich damit folgendermaßen formulieren:

$$r^p = \frac{A_{rp}}{A_{ep}} = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p \cdot \exp(-2i\beta)}{1 + r_{12}^p r_{23}^p \exp(-2i\beta)}$$

$$r^s = \frac{A_{rs}}{A_{es}} = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s \cdot \exp(-2i\beta)}{1 + r_{12}^s r_{23}^s \exp(-2i\beta)} \quad .$$

Die in dieser Gleichung auftretenden Größen r_{ij} sind die aus den Fresnel-Gleichungen berechneten Amplitudenverhältnisse beim Übergang von Medium i nach Medium j . Im Allgemeinen sind Reflexionskoeffizienten komplexe Größen, die sowohl das Amplitudenverhältnis als auch das Phasenverhältnis widerspiegeln:

4 Grundlagen

$$\begin{aligned} r_s &= \frac{A_{rs}}{A_{es}} \cdot e^{i(\delta_{rs} - \delta_{es})} \\ r_p &= \frac{A_{rp}}{A_{ep}} \cdot e^{i(\delta_{rp} - \delta_{ep})} \end{aligned} .$$

Die Terme $(\delta_{rs} - \delta_{es})$ und $(\delta_{rp} - \delta_{ep})$ geben die jeweilige Phasenverschiebung zwischen einfallender und ausfallender Welle an.

Die Grundgrößen der Ellipsometrie, Ψ und Δ , können aus r_s und r_p berechnet werden und sind wie folgt definiert:

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad \text{und} \quad \Delta = (\delta_{rp} - \delta_{ep}) - (\delta_{rs} - \delta_{es}) \quad .$$

Damit läßt sich der Quotient der beiden Reflexionskoeffizienten schreiben als:

$$\frac{r_p}{r_s} = \frac{\frac{A_{rp}}{A_{ep}}}{\frac{A_{rs}}{A_{es}}} e^{i[(\delta_{rp} - \delta_{ep}) - (\delta_{rs} - \delta_{es})]} \equiv \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad .$$

Die Kenntnis der ellipsometrischen Größen Δ und Ψ erlaubt die Bestimmung von Schichtdicken und Brechungsindizes mit großer Genauigkeit (Schichtdickenauflösung im Nanometerbereich [77]).

Ist z. B. keine Oberflächenschicht vorhanden und wird das Licht beim Übergang von Medium 1 nach Medium 2 reflektiert, besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen Ψ und Δ und den Brechungsindizes n_1 und n_2 der Medien:

$$n_2 = n_1 \tan \Phi_1 \sqrt{1 - \frac{4\rho \sin^2 \Phi_1}{(\rho + 1)^2}} \quad \text{mit} \quad \rho = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad .$$

Sind dagegen mehrere Schichten vorhanden, ist die Bestimmung der ellipsometrischen Größen für einen Einfallswinkel nicht ausreichend. Stattdessen werden eine Reihe von Messungen unter verschiedenen Winkeln und/oder bei verschiedenen Wellenlängen vorgenommen. Nun können mit numerischen Verfahren die Parameter ermittelt werden, welche die beste Übereinstimmung zwischen einem Modell der Oberfläche und den Messergebnissen gewährleisten. Aussagekräftige Ergebnisse kommen naturgemäß nur dann zustande, wenn die Annahmen des Modells bezüglich des Aufbaus der Oberfläche hinreichend genau sind.

4.4.3 Experimentelle Bestimmung der ellipsometrischen Größen

Ein häufig verwendeter Aufbau zur Bestimmung der ellipsometrischen Größen, das sogenannte Null-Ellipsometer, ist in Abbildung 4.19 gezeigt.

Die im Folgenden angegebenen Winkel werden, wenn man in Strahlrichtung blickt, im Uhrzeigersinn bezüglich der Einfallsebene angegeben.

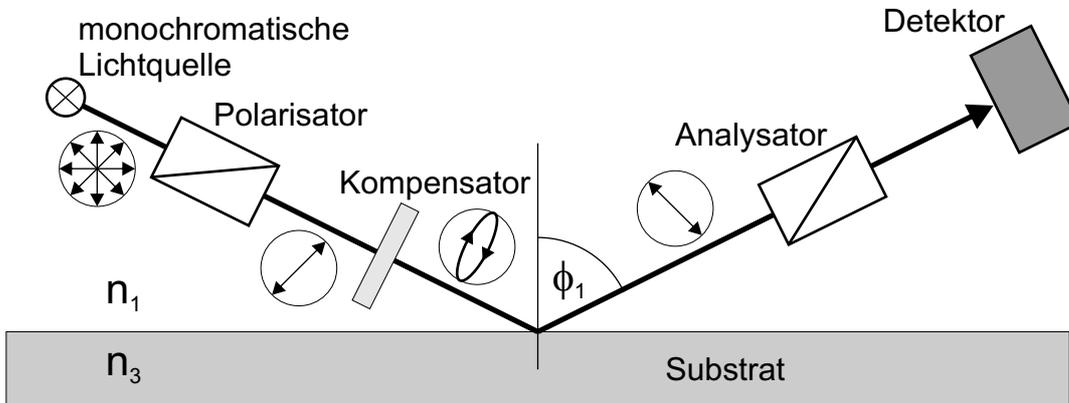


Abbildung 4.19: Aufbau eines Null-Ellipsometers. Entnommen aus [47].

Beim Nullellipsometer trifft zunächst unpolarisiertes monochromatisches Licht auf einen Polarisator, anschließend auf ein $\lambda/4$ -Plättchen und wird von der zu untersuchenden Probe reflektiert. Nach Durchgang durch einen Analysator trifft das reflektierte Licht auf einen Detektor.

Die ellipsometrischen Größen können wie folgt ermittelt werden: Zunächst wird das $\lambda/4$ -Plättchen in einen Winkel von 45° gebracht und verbleibt auch im Folgenden in dieser Stellung. Der Polarisator wird so gegen das $\lambda/4$ -Plättchen verdreht, dass das auf die Probe treffende elliptisch polarisierte Licht nach Reflexion an der Oberfläche linear polarisiert ist. Der Analysator kann nun in eine solche Stellung gebracht werden, dass kein Licht mehr auf den Detektor trifft.

Unter den möglichen Stellungen des Analysators und des Polarisators, die diese Bedingung erfüllen, sind einige redundant (um 180° verschieden). Vernachlässigt man diese, bleiben zwei Winkelbereiche des Analysators A und des Polarisators P [76]:

$$\begin{array}{lll} \text{Zone 2:} & 45^\circ < P_2 < 135^\circ & 00^\circ < A_2 < 90^\circ \\ \text{Zone 4:} & -135^\circ < P_4 < 45^\circ & -90^\circ < A_4 < 0^\circ \end{array} .$$

Der Zusammenhang zwischen den ellipsometrischen Größen Δ und Ψ und den Stellungen des Analysators und Polarisators lautet wie folgt:

$$\begin{array}{lll} \text{Zone 2:} & \Delta_2 = 270^\circ - 2P_2 & \Psi_2 = A_2 \\ \text{Zone 4:} & \Delta_4 = 90^\circ - 2P_4 & \Psi_4 = -A_4 \end{array} .$$

Die mit diesem Verfahren erzielten Ergebnisse sind nur dann aussagekräftig, wenn

4 Grundlagen

die von der Lichtquelle beleuchtete Oberfläche homogen ist und sich nur langsam gegenüber der Einstellzeit zur Bestimmung der Werte verändert.

Bei inhomogener Oberfläche bietet sich an, die Lichtquelle auf die Probe zu fokussieren und die Probe Punkt für Punkt abzutasten. Dies erlaubt eine orts aufgelöste Ermittlung der ellipsometrischen Größen [78]. Hier wird jedoch eine entsprechende Ansteuerung der Polarisationsoptik und der Probe benötigt, um in hinreichend kurzer Zeit die Oberfläche abzutasten.

4.4.4 Abbildende Ellipsometrie

Mit der Entwicklung leistungsfähiger Rechner und CCD-Kameras, ist man mittlerweile in der Lage, innerhalb von 3 sec durch Rotieren des Analysators jeden Punkt auf der Oberfläche simultan zu vermessen [79]. Ist eine quantitative Bestimmung der ellipsometrischen Größen nicht erforderlich, ermöglicht die abbildende Ellipsometrie eine orts aufgelöste qualitative Verfolgung der Änderung dieser Größen, deren Zeitauflösung praktisch nur von der Geschwindigkeit der verwendeten Kamera begrenzt ist. Das abbildende Ellipsometer, kurz auch EMSI (engl. Ellipso-Microscope for Surface Imaging) genannt, geht durch Einbringen einer Linse hinter dem Analysator und Verwendung einer Kamera anstelle des Detektors aus dem Null-Ellipsometer in Abbildung 4.19 hervor [80, 81]. Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Aufbau ist in Abbildung 5.1 skizziert. Da die Probe nicht senkrecht zum Abbildungsstrahlengang steht, wohl aber die Objektivenebene, ist die Bildebene entsprechend der Scheimpflugbedingung (Gegenstands-, Objektiv- und Bildebene schneiden sich in einer Geraden) verkippt. Dieses wird bei der Aufstellung der Kamera berücksichtigt. Die Einstellung von Polarisator, $\lambda/4$ -Plättchen und Analysator erfolgt wie beim oben beschriebenen Null-Ellipsometer. Ist die Probe homogen, fällt zunächst kein Licht mehr auf die Kamera und das Abbild der Probe erscheint dunkel. Ändert sich nun an einer Stelle der Reflexionskoeffizient, z. B. durch Änderung der Schichtdicke, ist das reflektierte Licht nicht mehr linear polarisiert und ein Teil des Lichtes passiert den Analysator. Diese Stelle erscheint im Kamerabild hell. Anders als beim Null-Ellipsometer ist eine möglichst homogene Ausleuchtung der Oberfläche der Probe wichtig, damit gleiche Änderungen der ellipsometrischen Größen weitestgehend gleiche Änderungen der Helligkeit zur Folge haben. Ein möglichst guter Hell-Dunkel-Kontrast ergibt sich, wenn das Licht im Pseudo-Brewsterwinkel auf die Probe fällt [82]. Mit Pseudo-Brewsterwinkel wird der Winkel bezeichnet, unter dem der parallel zur Einfallsebene polarisierte Anteil des reflektierten Lichtes minimal ist.

4.5 Statistische Analyse von Punktmustern

4.5.1 Einführung

Zu Beginn des Lochfraßes bildet sich eine Vielzahl von Grübchen auf der Oberfläche. Unter Vernachlässigung der Ausdehnung der Grübchen kann ihre Verteilung als ein Punktmuster angesehen werden.

Wie sich schon in numerischen Simulationen zur Grübchenkorrosion herausgestellt hat, sind in diesem Zusammenhang vor allem drei Arten von Verteilungen und ihre Kombinationen von Interesse [67, 83]: Punkte, die auf einer bestimmten Fläche gleichverteilt sind, gruppiert auftreten oder einen bestimmten Mindestabstand voneinander haben. Gleichverteilt heißt, dass auf jeder Stelle der Oberfläche mit gleicher Wahrscheinlichkeit ein Punkt auftreten kann.

Eine Eingruppierung von Punktmustern durch bloßes Anschauen ist oft irreführend, da auch bei einer Gleichverteilung oft der Eindruck entsteht, dass Gruppen oder Ketten von Punkten vorhanden sind (Abb. 4.20 a). Eine von vielen Möglichkeiten, objektiv die Verteilung eines Punktmusters zu analysieren, ist die Berechnung und Interpretation der sogenannten „L-Kurve“ [84]. Sie wird in dieser Arbeit verwendet, weil sie Aussagen über bestimmte Eigenschaften der Punktmuster erlaubt und bereits zur Analyse von Grübchenverteilungen in numerischen Simulationen eingesetzt wurde [67, 83].

Aufgrund des statistischen Charakters der Analyse können Aussagen nur mit hoher Wahrscheinlichkeit, jedoch nie mit endgültiger Sicherheit getroffen werden.

Die Berechnung der L-Kurve wird im nächsten Abschnitt erläutert und ihre Aussagekraft in Abschnitt 4.5.3 anhand dreier Beispiele veranschaulicht.

4.5.2 Berechnung der L-Kurve

Im Folgenden sollen Punktmuster durch ein äquidistantes Gitter endlicher Ausdehnung beschrieben werden, in dem N Koordinaten (x_i, y_i) besetzt sind. Die Betrachtungen gelten analog für den kontinuierlichen Fall.

Gegeben sei ein besetzter Punkt am Ort $\vec{x}_j = (x_j, y_j)$. Die Anzahl weiterer Punkte in einer Umgebung mit dem Radius h um diesen Punkt berechnet sich zu

$$\tilde{n}_j(h) = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N I(|\vec{x}_i - \vec{x}_j| \leq h), \quad h \geq 0 \quad .$$

I ist eine Indikatorfunktion, die eins (null) ergibt, wenn das Argument wahr (falsch) ist. Durch Summation über alle Punkte und Division durch ihre Anzahl erhält man die mittlere Anzahl weiterer Punkte in einem bestimmten Radius h :

$$n(h) = \sum_{j=1}^N \tilde{n}_j(h) / N, \quad h \geq 0 \quad .$$

4 Grundlagen

Liegt der Kreis mit dem Radius h für einen bestimmten Punkt (z. B. für Punkte in den Ecken oder am Rand) nur teilweise auf dem Gitter, muss die Anzahl der Punkte im Umkreis h entsprechend korrigiert werden, um Randeffekte zu vermeiden.

Das Ergebnis wird dann auf die mittlere Dichte N/A der Punkte normiert:

$$K(h) = \lambda^{-1}n(h), \quad \lambda = \frac{N}{A} \quad ,$$

wobei A der Flächeninhalt des zugrunde liegenden Gitters ist.

Sind die Punkte gleichverteilt, gilt im Mittel $n(h) = \lambda\pi h^2$ für $h > 0$; und somit $K(h) = \pi h^2$. Treten sie in Gruppen auf, liegen sie dichter als im Mittel und es gilt $K(h) > \pi h^2$ für die h , die in etwa dem Gruppendurchmesser d_g entsprechen. Existiert ein minimaler Abstand d_{\min} zwischen den Punkten, muss gelten $K(h) < \pi h^2$ für $h < d_{\min}$.

Die L-Kurve eines konkret gegebenen Musters berechnet sich nun wie folgt:

$$L(h) = \sqrt{\frac{K(h)}{\pi}} - h \quad .$$

Für ein ideales gleichverteiltes Punktmuster gilt nun $L(h) = 0$ für $h > 0$, für Muster mit einer Gruppe von Punkten $L(h) > 0$ für $h \approx d_g$, und für solche mit einem Mindestabstand zwischen den Punkten $L(h) < 0$ für $0 < h \leq d_{\min}$.

Die L-Kurve eines konkreten gleichverteilten Punktmusters wird jedoch Schwankungen um null herum aufweisen. Um das Ausmaß dieser Schwankungen abzuschätzen, wird folgendes Verfahren angewandt: Für eine Anzahl m gleichverteilter Muster werden die L-Kurven L_1, \dots, L_m berechnet und für alle h der größte und kleinste Wert, den die L-Kurven annehmen, bestimmt:

$$L_{\max}(h) = \max_{i \in \{1, \dots, m\}} L_i(h), \quad L_{\min}(h) = \min_{i \in \{1, \dots, m\}} L_i(h) \quad .$$

Mit wachsendem m geht die Wahrscheinlichkeit gegen eins, dass die L-Kurve $\tilde{L}(h)$ eines zusätzlich erzeugten gleichverteilten Punktmusters die Ungleichung $L_{\min}(h) \leq \tilde{L}(h) \leq L_{\max}(h)$ erfüllt.

Diese Abschätzung birgt ein Problem in sich: Mit großem m wächst die Gefahr, dass „Ausreißer“ einen großen Einfluss auf L_{\min} und L_{\max} nehmen. Zum Beispiel besteht auch bei Gleichverteilung eine gewisse – wenn auch verschwindend geringe – Wahrscheinlichkeit, dass alle Punkte auf ein- und demselben Knotenpunkt eines Gitters erzeugt werden.

Um die Effekte solcher nicht generischer Verteilungen zu eliminieren, würde es sich z. B. anbieten, anstelle von L_{\min} und L_{\max} für jedes h die Intervalle zu bestimmen, in die 95 % der L-Kurven fallen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde dies unterlassen, da sich klare Aussagen auch unter Verwendung von L_{\min} und L_{\max} ergaben.

4.5.3 Anwendung

Die Anwendung und Interpretation der L-Kurven sollen hier anhand von drei unterschiedlichen Punktmustern demonstriert werden.

Dazu wurden 150 Punkte auf den Knotenpunkten eines Gitters der Größe 100×100 erzeugt.

Bei dem ersten Muster (Abbildung 4.20 a)) handelt es sich um ein gleichverteiltes Punktmuster. Für das zweite (Abbildung 4.20 c)) wurden zunächst 38 Punkte auf dem gesamten Gitter gleichverteilt, die restlichen 112 wurden in einem Kreis mit Radius 20 um den Gitterpunkt (30, 30) gleichverteilt. Das letzte Muster weist einen euklidischen Abstand von mindestens 5 zwischen den ansonsten gleichverteilten Punkten auf (Abbildung 4.20 e)).

Die L-Kurve jedes dieser Muster wurde bestimmt und in ein Diagramm eingetragen (rote, durchgezogene Linien in den Abbildungen 4.20 b), d) und f)).

Damit diese Kurven interpretiert werden können, wurden zusätzlich 100 gleichverteilte Punktmuster mit 150 Punkten auf dem Gitter der Größe 100×100 erzeugt, L_{\min} und L_{\max} bestimmt und ebenfalls in die Diagramme eingetragen (gestrichelte, blaue Linien in 4.20 b), d) und f)).

Für das gleichverteilte Muster befindet sich die L-Kurve – wie man auch erwartet – innerhalb von L_{\min} und L_{\max} .

Die L-Kurve in Abbildung 4.20 d) dagegen liegt für alle h über L_{\max} und weist ein Maximum um $h = 30$ auf. Wie im vorigen Abschnitt erwähnt, ist dies ein Indiz dafür, dass die Punkte gruppiert auftreten. Die Lage des Maximums ist erwartungsgemäß etwas kleiner als der Durchmesser der Punktgruppe.

Die L-Kurve für die Punkteverteilung mit Mindestabstand (Abbildung 4.20 f)) hat ein deutliches Minimum bei $h = 5$, was dem Mindestabstand des zugrunde liegenden Punktmusters entspricht. Für Werte von h größer als 5 nähert sich die Kurve von unten wieder L_{\min} an und liegt ab $h = 9$ nicht mehr signifikant darunter.

Die hier vorgestellten Beispiele zeigen, dass durch Verwendung der L-Kurve Punktmuster, die den hier vorgestellten Typen entsprechen, sehr gut eingeordnet werden können. Treten Maxima auf, die signifikant über L_{\max} liegen, gibt ihre Lage eine untere Schranke für die Ausmaße von Punktgruppen an. Durch die Lage eines Minimums, das signifikant unterhalb L_{\min} liegt, wird ein Mindestabstand dieser Größe erkennbar. Auf den Längenskalen, für die die L-Kurven zwischen L_{\min} und L_{\max} liegen, kann man näherungsweise eine Gleichverteilung annehmen.

Mit den L-Kurven steht somit ein einfaches und aussagekräftiges Werkzeug zur Verfügung.

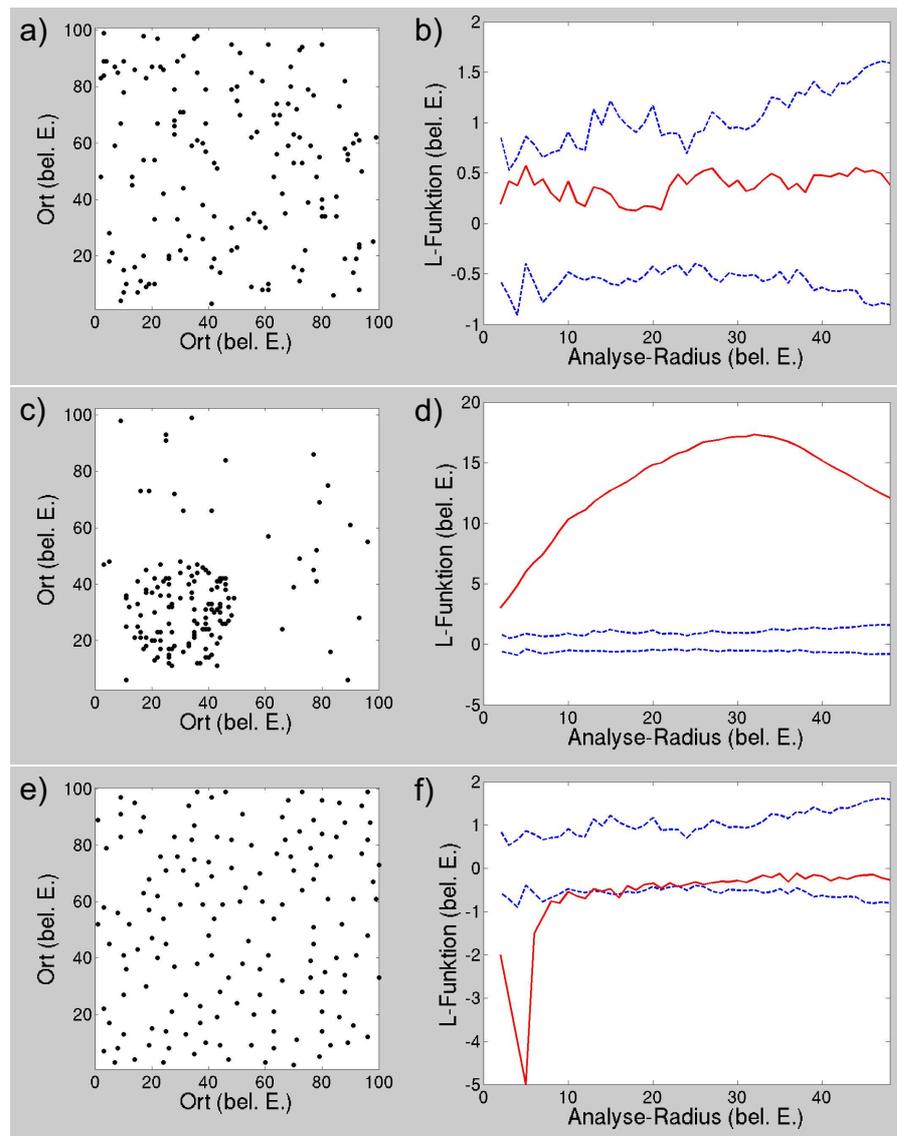


Abbildung 4.20: Links: Punktmuster. Rechts: zugehörige L-Kurven (rote, durchgezogene Linie) sowie L_{\min} und L_{\max} (blaue, gestrichelte Linien).
a) und **b)**: Gleichverteilung. **c)** und **d)**: Punktmuster mit Gruppierung. **e)** und **f)**: Gleichverteilung mit Mindestabstand zwischen den Punkten.
 Eine nähere Erläuterung findet sich im Text.

5 Grübchenkorrosion auf Edelstahl

5.1 Einführung

Grundvoraussetzung für die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten der Edelstähle ist ihre Eigenschaft, in Gegenwart von Sauerstoff und Feuchtigkeit eine schützende Oxidschicht auf der Oberfläche auszubilden (Details finden sich in Abschnitt 4.2.2). Diese schützt in der Regel das darunterliegende Material vor weiterer Oxidation.

Unter bestimmten Umständen jedoch kann der Schutz versagen. Gerät der Edelstahl in Kontakt mit Feuchtigkeit, die z. B. einen hohen Gehalt an Chlorid-Ionen aufweist, ist er unter anderem anfällig für eine bestimmte Art der Korrosion, den Lochfraß [56]. Bei dieser Erscheinung handelt es sich um eine lokale Auflösung des Metalles, die stark in die Tiefe geht und so zur Zerstörung des Werkstückes führen kann [56]. Durch diese Art der Korrosion entsteht großer wirtschaftlicher Schaden [85, 86]. Daher ist es nicht verwunderlich, dass seit Jahrzehnten intensiv an der Erforschung der tieferen Ursachen von Lochfraß gearbeitet wird. Trotz dieser Anstrengungen sind noch nicht alle Details dieses Prozesses geklärt [56, 57].

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass vor dem Einsetzen des eigentlichen Lochfraßes zeitlich begrenzte Korrosionsherde auftreten, die Grübchen von nur wenigen Mikrometern Durchmesser auf der Oberfläche hinterlassen. Werden sie in einer elektrochemischen Zelle unter potentiostatischen Bedingungen induziert, sind sie die Ursache für Stromspitzen mit einer Dauer von wenigen Sekunden (vgl. Abschnitt 4.2.3). Des Weiteren wurde ein plötzlicher Übergang von niedrigen zu hohen Korrosionsraten bei geringfügiger Änderung der experimentellen Parameter (z. B. Temperatur, pH-Wert, Chlorid-Ionen-Konzentration) beobachtet. Aufgrund der zahlreichen kleinen Grübchen, die durch diese Art der Korrosion auf der Oberfläche zurückbleiben, bietet es sich an, von „Grübchenkorrosion“ zu sprechen. Die große Streubreite und gaußförmige Verteilung experimentell ermittelter Parameter – wie z. B. der Nukleationsrate metastabiler Grübchen, ihrer Lebensdauer und der Zeitabstände zwischen der Nukleation zweier Grübchen – führte zu der Annahme, dass die Entstehung der Grübchen ein rein stochastischer Prozess sei [87].

Es existieren erst einige wenige experimentelle Hinweise, dass ein solcher Ansatz nicht ausreichend ist. Die ersten stammen wohl von Bertocci, der schon 1986 bei genauerer Analyse der Abfolge der Stromspitzen einen Einfluss von bereits nukleierten Grübchen auf nachfolgende Nukleationsereignisse feststellte [34]. Diese Wechselwirkung wurde in [35] und [88] durch einen Gedächtniseffekt erklärt. Später wurde bei Experimenten mit kleinen, dicht gepackten Elektroden ein Einfluss hochaktiver

5 Grübchenkorrosion auf Edelstahl

Elektroden auf das Korrosionsverhalten benachbarter Elektroden gefunden [65].

Vor diesem Hintergrund wurde von Mikhailov in Zusammenarbeit mit Hudson ein stochastisches Reaktions-Diffusions-Modell entwickelt [66]. Diesem liegt die Vorstellung zugrunde, dass von den Korrosionsherden, solange sie aktiv sind, schädigende Substanzen gebildet und in den Elektrolyten entlassen werden. Die schützende Oxidschicht wird in einem gewissen Umkreis durch diese Substanzen geschwächt und so die Nukleation neuer Korrosionsherde begünstigt. In numerischen Simulationen führte dies zu einer frontartigen Ausbreitung der Korrosionsaktivität (vgl. Abschnitt 4.3).

Bislang angewandte Untersuchungsmethoden beschränken sich oft auf die Analyse elektrochemisch gewonnener Stromkurven und die mikroskopische Betrachtung der Oberfläche nach Beendigung des Experimentes [89–91].

Oft werden auch Methoden eingesetzt, bei denen die Oberfläche abgerastert wird: Mit einem umgebauten optischen Nahfeld-Raster-Mikroskop (engl. near-field scanning optical microscope) wurde die Topographie der Oberfläche vor und nach Entstehung eines Grübchens vermessen und gleichzeitig ein mikroskopisches Bild erstellt [92].

Anhand relativ großer aktiver Grübchen wurde eine Veränderung der Umgebung festgestellt: Mit einem rasternden Ellipsometer konnte eine Änderung der Oxidschicht [78] beobachtet werden, während mit Mikroelektroden ein Absinken des pH-Wertes in der Nähe der Grübchen gemessen wurde [93]. Eine andere interessante Möglichkeit, dieses Absinken zu dokumentieren, stellt die Verwendung von pH-empfindlichem Agar-Gel dar [94, 95]. Optische Mikroskopie wurde in situ zur Beobachtung großer, stabiler Korrosionsherde benutzt [96].

Mit den oben beschriebenen Methoden ist eine Wechselwirkung der Korrosionsherde untereinander und eine Beeinflussung der Oxidschicht durch aktive Grübchen nur schwer feststellbar. Daher wurde ein neuer Versuchsaufbau konzipiert.

In der Arbeitsgruppe Rotermund, in der diese Arbeit angefertigt wurde, besteht seit langem Erfahrung in der Anwendung der abbildenden Ellipsometrie [81]. Dieses Verfahren verfügt über die nötige räumliche und zeitliche Auflösung, um Veränderungen der Oxidschicht in situ sichtbar zu machen. Die Auflösung ist jedoch nicht ausreichend zur Betrachtung der wenige Mikrometer großen Korrosionsgrübchen. Für ihre Beobachtung bietet sich optische Mikroskopie an. Anfänglich wurden abbildende Ellipsometrie und Mikroskopie unabhängig voneinander, mit wachsender Erfahrung simultan angewandt.

Zur Erzeugung von Korrosionsgrübchen wurde eine Dreielektrodenanordnung (vgl. Abschnitt 4.1.8) genutzt. Diese bietet die Möglichkeit, durch Variation des Potentials die Nukleationsrate von Korrosionsgrübchen auf einer Edelstahlelektrode zu beeinflussen und so auf akzeptablen Zeitskalen die Entwicklung der Korrosionsgrübchen zu beobachten. Der aus diesen Überlegungen resultierende Versuchsaufbau ist in Abschnitt 5.2 detailliert geschildert.

Alle in diesem Kapitel gezeigten Versuche wurden an derselben Edelstahlprobe

durchgeführt.

Zunächst wurde das Entstehen einzelner Korrosionsgrübchen beobachtet. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 5.3 zusammengestellt. Anschließend wurde das Verhalten der Grübchen beim plötzlichen Übergang von niedrigen zu hohen Korrosionsraten untersucht (Abschnitt 5.4). Hier wird der Prozess sowohl mit im Elektrolyten gelöster Luft (Abschnitt 5.4.1) als auch unter Argonatmosphäre (Abschnitt 5.4.2) gezeigt.

Eine Wechselwirkung der Korrosionsherde untereinander wird in den sich anschließenden Abschnitten deutlich: Abschnitt 5.4.3 zeigt die frontartige Ausbreitung der Korrosionsgrübchen. In Abschnitt 5.4.4 wird von der Änderung der Oxidschicht durch längeres Eintauchen der Edelstahlprobe in den Elektrolyten berichtet. Die simultane Beobachtung der Ausbreitung der Korrosionsgrübchen mit beiden optischen Methoden ist im darauffolgenden Abschnitt 5.4.5 dargestellt. Hier findet sich auch eine Analyse der Frontgeschwindigkeit und der Grübchenverteilung auf der Oberfläche der Probe. In Abschnitt 5.5 werden diese Ergebnisse mit den Ergebnissen numerischer Simulationen verglichen. Aufgrund der großen Übereinstimmung folgt eine Diskussion der dem Modell zugrunde liegenden Vereinfachungen und der für die Simulation ausgewählten Parameter (Abschnitt 5.6).

Das Kapitel schließt mit einer allgemeinen Diskussion und einem Ausblick auf zukünftige Forschungsziele (Abschnitt 5.7).

5.2 Experimenteller Aufbau

5.2.1 Probenpräparation

In diesem Kapitel werden Ergebnisse vorgestellt, die auf Beobachtungen an Edelstahl des amerikanischen Typs AISI 316 beruhen. Die nominelle Zusammensetzung der verwendeten Probe beträgt 0,13 % C, 0,31 % Co, 18,18 % Cr, 0,38 % Cu, 1,75 % Mn, 2,40 % Mo, 12,25 % Ni, 0,016 % S, 0,35 % Si und Eisen und entspricht somit in etwa der deutschen Norm DIN 1.4401. Die Probe wurde von einem Stab der Dicke 9,6 mm abgesägt, so dass eine etwa 3 mm dicke Scheibe entstand. Die Schnittfläche wurde anschließend geschliffen und mit Diamantpaste der Korngröße 1 µm poliert. So entstand eine hochreflektierende Oberfläche, wie sie für die Anwendung der abbildenden Ellipsometrie notwendig ist.

Die Probe wurde mit Silberleitlack auf einem Edelstahlhalter befestigt. Anschließend wurde die zu untersuchende Oberfläche – bis auf einen Bereich von 0,2 bis 3 mm Durchmesser – und der später in den Elektrolyten eintauchende Teil der Halterung mit Apiezon[®] Wachs W40 abgedeckt. Hierbei handelt es sich um ein inertes Wachs, das einen Kontakt zwischen Elektrolyten und Probe verhindert. Der freigehaltene Bereich auf der Oberfläche der Probe wurde später dem Elektrolyten ausgesetzt und mit den in Abschnitt 5.2.3 beschriebenen Abbildungsmethoden betrachtet. So war sichergestellt, dass der gemessene Strom (vgl. Abschnitt 5.2.2) nur aufgrund von Korrosion im beobachtbaren Bereich floss.

5.2.2 Elektrochemischer Aufbau

Zur besseren Kontrolle des fließenden Stromes und der angelegten Spannung wurde eine Dreielektrodenanordnung (siehe Abschnitt 4.1) eingesetzt. Ein Platindraht fungierte als Gegenelektrode und befand sich vor der als Arbeitselektrode dienenden Probe. Die Referenzelektrode wurde zwischen Arbeits- und Gegenelektrode platziert. Es handelte sich hierbei um eine frisch präparierte Silber/Silberchlorid-Elektrode.

Eine solche Elektrode wird nach folgendem Verfahren hergestellt: Ein Silberdraht der Dicke 0,5 mm und ein Platindraht tauchen je 2 cm tief in eine 0,05 molare Natriumchloridlösung. 90 s lang wird nun ein Stromfluss von 1 mA aufrechterhalten, wobei der Silberdraht als Anode dient. So werden Silber-Ionen produziert und gelangen in die Lösung, in der schon Chlorid-Ionen vorhanden sind. Da das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid klein ist, fällt es aus und der Silberdraht überzieht sich mit einer etwa 5 μm dicken Silberchloridschicht.

In den Experimenten wurde eine 0,05 molare Natriumchlorid-Lösung als Elektrolyt verwendet. Diese wurde aus dreifach destilliertem Wasser (Milli-Q[®]) und hochreinem Natriumchlorid hergestellt.

Die Spannung zwischen Gegen- und Arbeitselektrode regelte ein Potentiostat, dessen Innenwiderstand im Gigaohmbereich liegt. Auf eine Kompensation des Spannungsabfalls im Elektrolyten wurde verzichtet, da er sehr gering ist. Der Potentiostat war mit einem Rechner verbunden, der die Aufzeichnung der Spannung zwischen Referenz- und Arbeitselektrode und des Stromflusses durch die Arbeitselektrode in Abhängigkeit von der Zeit ermöglichte. Die Aufnahme erfolgte mit einer Abtastrate von 10 Hz.

5.2.3 Optischer Aufbau

Zur Beobachtung der Grübchenkorrosion auf Edelstahl wurden zwei sich ergänzende optische Verfahren eingesetzt: abbildende Ellipsometrie und Mikroskopie.

Der optische Aufbau ist in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt. Als Lichtquelle für das Ellipsometer wurde ein Helium-Neon-Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm und einer Leistung von etwa 10 mW eingesetzt. Ein Glan-Thompson-Prisma diente als Polarisator und ein $\lambda/4$ -Plättchen als Kompensator. Durch die richtige Kombination der beiden optischen Bauteile wurde das Licht derartig polarisiert, dass es nach Reflexion an der Oberfläche einer homogenen Probe linear polarisiert war. Ein zweites Glan-Thompson-Prisma fungierte als Analysator und wurde so eingestellt, dass kein Licht durchgelassen wurde. In einer solchen Konfiguration führen Änderungen an der Oberfläche zu einer Änderung der Polarisation des an der Oberfläche reflektierten Lichtes, das dadurch nicht mehr völlig vom Analysator blockiert wird. Eine Abbildungslinse bildet die Helligkeitsänderungen und damit Änderungen an der Oberfläche auf eine CCD-Kamera ab. Eine ausführliche Darstellung der Funktionsweise eines Ellipsometers findet sich in Abschnitt 4.4.

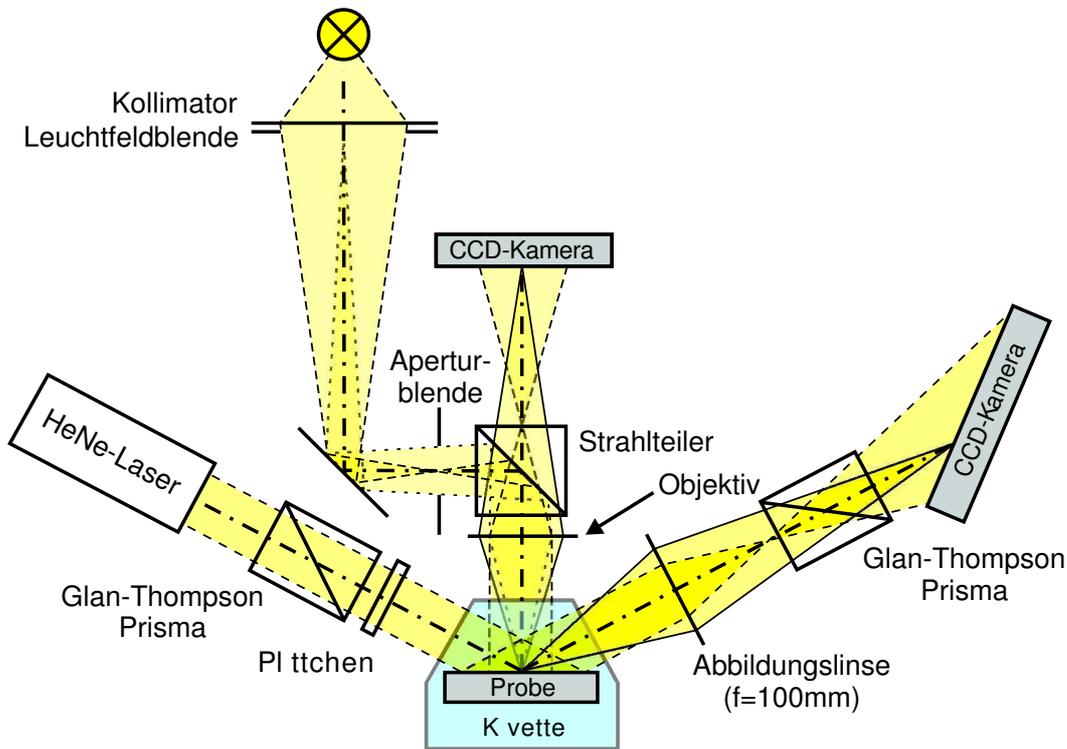


Abbildung 5.1: Optischer Aufbau

Wie dort erläutert, ergibt sich der optimale Kontrast, wenn das Licht unter dem Pseudo-Brewster Winkel Φ_B auf die Probe fällt. Unter Annahme einer Oxidschicht mit einer Dicke von ungefähr 3 nm und einem Brechungsindex von $n_2 = 2,7 - 0,45i$ [78] sowie einem Brechungsindex von $n_3 = 2,3 - 4i$ für das darunterliegende Metall ergibt sich für Edelstahl $\Phi_B \approx 79^\circ$.

Dieser Winkel war jedoch aus mehreren Gründen in diesem speziellen Fall nicht geeignet: Die Probenoberfläche wurde – bis auf den abgebildeten Bereich – mit einem isolierenden Material von etwa 0,5 mm Dicke abgedeckt. Daher lag ein Teil der dem Elektrolyten ausgesetzten Fläche im Schatten des zur Abdeckung benutzten Materials und konnte nicht abgebildet werden. Damit verbunden war das Auftreten störender Interferenzerscheinungen durch Beugung des Laserlichtes an der Grenze zwischen abgedecktem und nicht abgedecktem Bereich. Diese Schwierigkeiten nehmen mit zunehmendem Winkel und zunehmender Dicke des isolierenden Materials zu.

Als Kompromiss zwischen gutem Kontrast und guten Abbildungseigenschaften hat sich ein Einfallswinkel von 60° bewährt. Die Auflösung dieses Aufbaus beträgt ca. $20 \mu\text{m}$. Dies ist ausreichend, um die – wie man in Abschnitt 5.3.1 sehen wird – großflächige Oxidschichtschädigung sichtbar zu machen. Zur Beobachtung indivi-

5 Grübchenkorrosion auf Edelstahl

dueller Grübchen, deren Durchmesser eher in der Größenordnung $1\ \mu\text{m}$ liegt, wird eine Methode mit besserer Ortsauflösung benötigt.

Zu diesem Zweck wurde ein Auflichtmikroskop aufgebaut (siehe Abbildung 5.1), dessen wesentliche Strahlengänge hier kurz erläutert werden: Die Lichtquelle wird durch die Kollimatorlinse auf die Aperturblende abgebildet. Diese steht im rückwärtigen Brennpunkt des Abbildungsobjektivs, welches das Bild der Lichtquelle nach unendlich abbildet. Dadurch wird die Probe, die sich vor dem Abbildungsobjektiv befindet, homogen ausgeleuchtet, auch wenn die Lichtquelle Inhomogenitäten aufweist. Für den Öffnungsradius der Aperturblende muss ein Kompromiss zwischen guter räumlicher Auflösung – die mit zunehmendem Öffnungsradius zunimmt – und gutem Kontrast – der mit zunehmendem Öffnungsradius abnimmt – gefunden werden. Die Kollimatorlinse – bzw. eine direkt vor dieser Linse befindliche Irisblende, die sogenannte Leuchtfeldblende – wird auf die Probe abgebildet. Der Öffnungsradius wird so eingestellt, dass nur der interessante Teil der Probe beleuchtet wird. So wird unnötiges Streulicht im Abbildungsstrahlengang vermieden.

Zur Beleuchtung wurde anfänglich eine Weißlichtquelle verwendet, und ein Schwarzschildobjektiv diente zur Abbildung der Probe auf eine CCD-Kamera. Dieses Objektiv zeichnet sich durch die Abwesenheit von chromatischer Aberration und einen relativ großen Arbeitsabstand aus. So wurde eine Auflösung von etwa $2\ \mu\text{m}$ erreicht, wenn der Abstand zwischen Probe und Objektiv $20\ \text{mm}$ betrug. Gerade zur Beobachtung der kleinen Korrosionsgrübchen war diese Auflösung gut geeignet. Ein großer Arbeitsabstand ist notwendig, da sich zwischen Probe und Objektiv sowohl die Wand der Küvette als auch Gegen- und Referenzelektrode befinden.

Die ersten Versuche, deren Ergebnisse in den Abschnitten 5.3.1 bis 5.4.3 dargestellt sind, wurden unter Verwendung jeweils nur einer Abbildungsmethode erzielt.

Von den Resultaten ermutigt, wurden daraufhin Ellipsometrie und Mikroskopie simultan verwendet. Aufgrund der beim Experimentieren entstehenden Grübchen rauht sich die Oberfläche auf, so dass Laserlicht vom Ellipsometer in den Abbildungsstrahlengang des Mikroskopes gestreut wird. Daher wurde ein Farbfilter vor der Kamera platziert, der dieses Licht aus dem Strahlengang entfernt. Die Weißlichtquelle wurde gegen eine lichtemittierende Diode der Wellenlänge $530\ \text{nm}$ und einer regelbaren Lichtleistung von bis zu $5\ \text{mW}$ ausgetauscht, die sich durch eine größere Stabilität der emittierten Lichtleistung auszeichnet. Gerade die Qualität längerer aufgenommener Sequenzen wurde dadurch verbessert. In diesem Zuge wurde auch das Schwarzschildobjektiv durch eine Kombination aus Mikroprojektionsobjektiv und einer Abbildungslinse ($f = 200\ \text{mm}$) ersetzt. Das Mikroprojektionsobjektiv wurde dazu verwendet, die Oberfläche nach unendlich abzubilden. Die Abbildungslinse wurde zwischen Strahlteiler und Kamera eingesetzt. So werden zum einen Abbildungsfehler durch den Strahlteilerwürfel minimiert, zum anderen erlaubt der Abstand des Mikroprojektionsobjektivs von der Probe ($45\ \text{mm}$) ein bequemerer Arbeiten.

Auch die Küvette stellt einen Teil des optischen Aufbaus dar: Die Fenster der Küvet-

5.3 Beobachtungen an einzelnen Korrosionsgrübchen

te müssen senkrecht zu den jeweiligen optischen Achsen stehen (Abb. 5.1), um eine optimale Abbildung der Probe zu gewährleisten. Da eine solche Küvette als Spezialanfertigung unverhältnismäßig teuer ist, wurde sie aus Objektträgern mit Epoxidharz zusammengesetzt. Die verwendeten Objektträger zeichneten sich durch gute optische Eigenschaften aus.

Die mit den beiden Kameras gewonnenen Videodaten wurden schon während des Experimentierens mit einer Hamamatsu-Argus-20 Bildverarbeitungseinheit bearbeitet: Vor der Reaktion wurde ein Bild der intakten Probe aufgenommen, das später von den laufenden Videobildern abgezogen wurde. Dadurch wurden Inhomogenitäten und störende Defekte eliminiert, und die Detektion neu entstehender Strukturen auf der Oberfläche wurde enorm vereinfacht. Zusätzlich wurde der Kontrast in den Bildern erhöht. Ohne Kontrastverstärkung wären die meisten der in den folgenden Kapiteln gezeigten Vorgänge nur sehr schwach sichtbar. Die so verarbeiteten Videosequenzen wurden anfänglich mit SVHS-Qualität auf Videorekordern, später mit DVD-Rekordern aufgenommen.

Zur Synchronisation der aufgenommenen Stromkurven mit den Videosequenzen wurde folgendes Verfahren angewandt: Zusammen mit der Zellspannung wurde die Spannung einer Batterie aufgenommen, deren Polung durch Betätigen eines Schalters umgekehrt werden konnte. Durch Betätigen dieses Schalters entstand ein Sprung in der Spannung. Gleichzeitig wurde ein Lichtblitz ausgelöst, der sich in den Videosequenzen leicht identifizieren ließ. Anhand dieser markanten Ereignisse in der Stromkurve und in den Videosequenzen gelang die Synchronisation mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ s. Eine abschließende Bildverarbeitung erfolgte mit dem Programm Matlab[®].

5.3 Beobachtungen an einzelnen Korrosionsgrübchen

Zur Induzierung einzelner Korrosionsgrübchen wurde die folgende Vorgehensweise gewählt: 5 bis 10 min nach dem Eintauchen in eine 0,05 molare Natriumchloridlösung wurde mit dem Potentiostaten ein Potential von $-400 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ an die präparierte Edelstahlprobe (Arbeitselektrode) angelegt. Ausgehend von diesem Wert wurde das Potential mit einer Geschwindigkeit von 1 mV/s kontinuierlich erhöht, so dass die Arbeitselektrode zunehmend anodisch belastet wurde. Zur Beendigung des Experimentes wurde das Potential schlagartig auf $(-400 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}})$ zurückgesetzt, der Potentiostat abgeschaltet und die Probe entnommen. Es wurde eine offene Küvette verwendet, d. h. dass Luft im Elektrolyten gelöst war. Die Durchführung der Versuche erfolgte bei Zimmertemperatur.

Abbildung 5.2 zeigt eine typische Stromspannungskurve, wie sie mit diesem Verfahren und der für die Versuche in diesem Kapitel verwendeten Edelstahlprobe gewonnen wird. Beträgt das Potential der Edelstahlelektrode zwischen -400 und etwa $200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, fließt kaum Strom. Bei etwas höherem Potential (zwischen 200 und $500 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$) treten größere und kleinere Stromspitzen mit Maxima zwischen $0,2$

5 Grübchenkorrosion auf Edelstahl

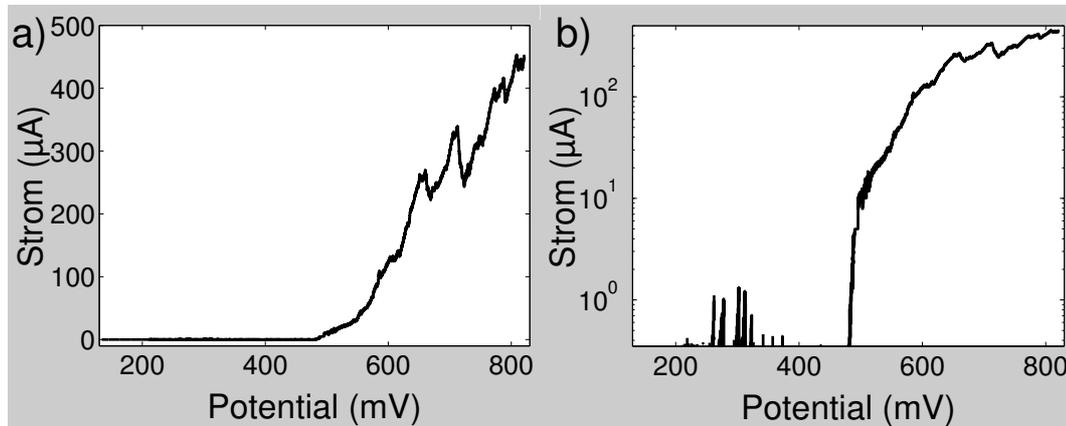


Abbildung 5.2: Typische Strom-Spannungskurve bei zunehmender anodischer Belastung von Edelstahl des Typs AISI 316. Die Spannung wurde zwischen der Edelstahl-Elektrode und einer Silber/Silberchlorid-Elektrode gemessen.

a): Stromstärke in Abhängigkeit von der Spannung in linearer Auftragung. **b):** Stromstärke in Abhängigkeit von der Spannung in logarithmischer Auftragung.

und $1,3 \mu\text{A}$ auf. Wie in Abschnitt 4.2.3 erläutert, sind diese Spitzen auf das Auftreten der metastabilen Korrosionsgrübchen zurückzuführen, die Gegenstand unserer Untersuchung sind. Ab $500 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ steigt die Stromstärke steil an. Dieser prinzipielle Ablauf findet sich bei jedem Versuch, jedoch variieren die Grenzen der Potentialbereiche, in denen ein bestimmtes Verhalten auftritt, erheblich (bis zu 100 mV). Zunächst wurden Charakteristika einzelner Korrosionsereignisse untersucht. Dazu eignet sich vor allem das frühe Stadium der Korrosion. Für die in Abbildung 5.2 gezeigte Stromkurve entspricht dies dem Bereich zwischen 200 und $300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Hier ist die Nukleationsrate der Grübchen gering, so dass Ereignisse im Strom und Beobachtungen auf der Oberfläche einander gut zuzuordnen sind.

Bei einigen Versuchen wurde daher die Spannung bei Werten um $250 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, bei denen die ersten Korrosionsereignisse stattfinden, für einige Zeit auf diesem Wert gehalten und erst danach weiter erhöht.

Die Beobachtung der Prozesse, die auf der Edelstahloberfläche stattfinden, erfolgte sowohl mit dem abbildenden Ellipsometer als auch mit dem kontrastverstärkten Mikroskop.

5.3.1 Beobachtung einer Veränderung der Oxidschicht mit dem abbildenden Ellipsometer

Einzelne Korrosionsereignisse wurden zunächst mit dem abbildenden Ellipsometer betrachtet. In Abbildung 5.3 sind Momentaufnahmen und Raum-Zeit-Diagramme einer Videosequenz zusammen mit dem Zellenstrom dargestellt.

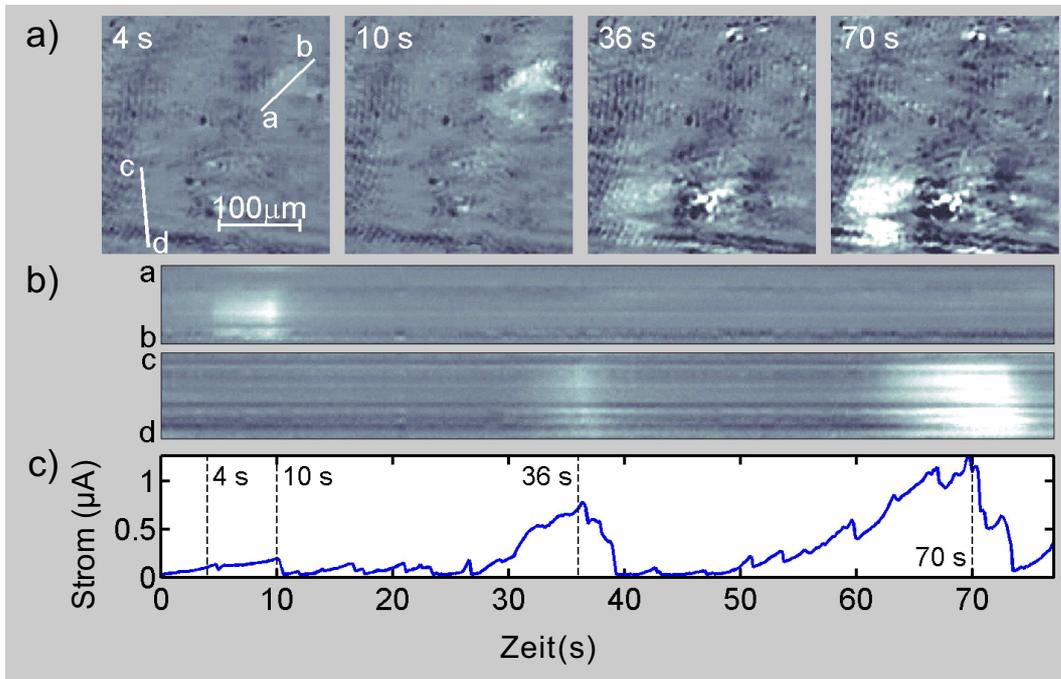


Abbildung 5.3: Beobachtung einzelner Korrosionsereignisse mit abbildender Ellipsometrie.

a): Momentaufnahmen zu den angegebenen Zeitpunkten. **b):** Raum-Zeit-Diagramme entlang der Strecken \overline{ab} und \overline{cd} in a). **c):** Zellenstrom.

Zum Zeitpunkt $t = 0$ s beträgt das Potential $464 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ und wird mit 1 mV/s erhöht. $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$. Entnommen aus [97].

Im Strom finden sich größere und kleinere Stromspitzen von etwa 2 bis 10 s Dauer und etwa $0,2$ bis $1,2 \mu\text{A}$ Höhe (Abb. 5.3 c)). Eine genaue Betrachtung der Videosequenz hat ergeben, dass jeder Anstieg der Stromstärke mit dem Aufhellen eines bis zu $100 \mu\text{m}$ großen Bereiches der Oberfläche korreliert ist.

Anhand des Raum-Zeit-Diagramms (Abb. 5.3 b) und c)) läßt sich dies an drei Beispielen verfolgen (bei $t = 10, 36$ und 70 s). Fällt die Stromstärke auf nahezu null ab, nimmt auch die Helligkeit ab und geht auf den ursprünglichen Wert zurück. Dabei tritt meist eine leichte Verzögerung zwischen der Helligkeitsentwicklung und dem An- und Abstieg der Stromstärke auf, wie vor allem um $t = 70 \text{ s}$ sichtbar wird.

Anhand der in Abschnitt 4.2.3 erläuterten Vorstellung von der Natur eines einzelnen Grübchens lassen sich die hier gemachten Beobachtungen interpretieren: Die Stromstärke ist proportional zur Reaktionsrate. Da diese immer wieder auf Werte von nahezu null zurückkehrt, muss es sich um eine vorübergehende Korrosionserscheinung, wie die Grübchenkorrosion sie darstellt, handeln. Durch Korrosion werden schädigende Substanzen produziert, die freigesetzt werden und sich ausbreiten. In einer gewissen Umgebung um den Korrosionsherd ist nun der Elektrolyt aggres-

5 Grübchenkorrosion auf Edelstahl

siver (niedrigerer pH-Wert und höhere Chlorid-Ionen-Konzentration), so dass die Oxidschicht geschwächt wird. Eine solche Schwächung muss nicht notwendigerweise eine Verringerung der Schichtdicke bedeuten. Es wäre auch denkbar, dass aggressive Substanzen in die Oxidschicht eindringen, diese auflockern und somit ihre Dicke vergrößern. Im Gegenzug könnte die Schicht poröser und somit für den Elektrolyten durchlässiger werden.

Untersuchungen mit einem rasternden Ellipsometer an vertikal angeordneten Proben haben jedoch gezeigt, dass in der Anfangsphase des Grübchenwachstums in Natriumchloridlösung tatsächlich eine Verringerung der Schichtdicke um ein aktives Grübchen herum auftritt [78]. Später ändern sich die Verhältnisse: Oberhalb sehr großer Grübchen (Durchmesser 50 μm) wird eine Abnahme, unterhalb eine Zunahme der Schichtdicke beobachtet. Diese Zunahme wurde auf die Ablagerung von Eisenhydroxid auf der Oberfläche zurückgeführt. Da die hier beobachteten Grübchen – wie man in den nächsten Abschnitten sehen wird – typischerweise einen Durchmesser von wenigen Mikrometern haben, kann auch hier von einer Abnahme der Schichtdicke ausgegangen werden. Diese Änderung der Oxidschicht führt zu einer Änderung der ellipsometrischen Parameter und damit zum Auftreten der hellen Bereiche (Abschnitt 4.4).

Ihr Verschwinden lässt darauf schließen, dass ein Selbstheilungsmechanismus existiert, der die Oxidschicht wieder in den ursprünglichen Zustand versetzt.

Mit der Annahme, dass sowohl die Ausbreitung der schädigenden Substanzen als auch Schädigung und Regeneration der Oxidschicht eine gewisse Zeit in Anspruch nehmen, lässt sich die leichte Zeitversetzung zwischen den Maxima in der Helligkeit und den Maxima in der Stromstärke verstehen.

Eine alternative Erklärung für das transiente Aufhellen der Oberfläche wäre eine Änderung des Brechungsindex im Elektrolyten durch eine Veränderung der Ionenkonzentration in der Nähe aktiver Korrosionsherde. Dieses kann jedoch mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden, da die durch eine Ionenverteilung verursachte Änderung des Brechungsindex auf einer Längenskala erfolgt, die über der Wellenlänge des Lichtes liegt und keine Reflexion verursacht. Daher findet Reflexion – und die damit verbundene Phasenänderung – nur an den Übergängen Elektrolyt/Oxidschicht und Oxidschicht/Metall statt. Generell sind mit dem Ellipsometer gemessene Änderungen der Amplitude des Lichtes vernachlässigbar gegenüber Änderungen der Phase [97]. Somit kann davon ausgegangen werden, dass das Signal hauptsächlich aus der Phasenänderung und damit aus Änderungen der Oxidschicht resultiert.

5.3.2 Beobachtung der Entstehung einzelner Grübchen mit dem Mikroskop

Ergänzend wurde das Entstehen einzelner Korrosionsherde mit dem Mikroskop betrachtet. Momentaufnahmen eines solchen Vorganges sind in Abbildung 5.4 a) dar-

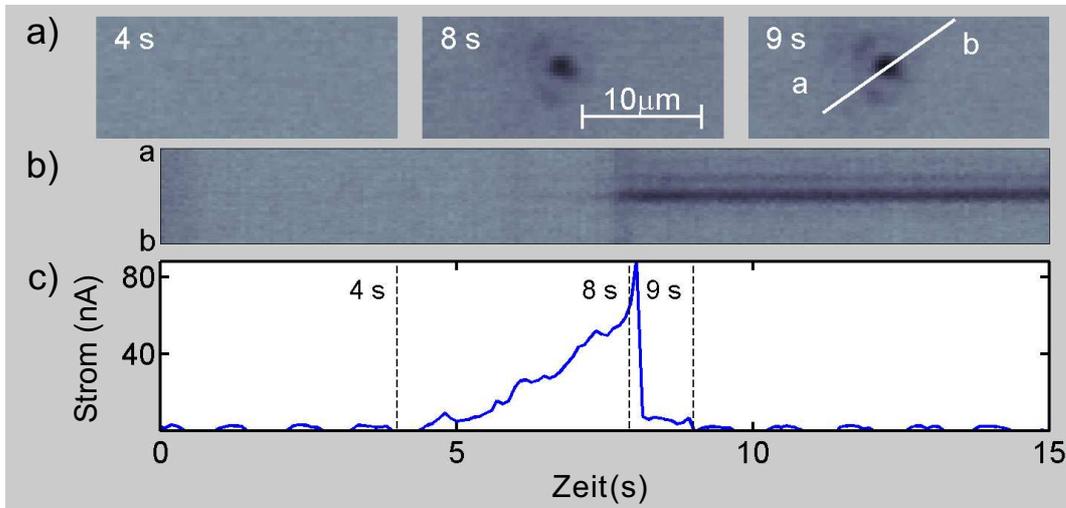


Abbildung 5.4: Beobachtung der Entstehung eines einzelnen Korrosionsgrübchens mit kontrastverstärkter Mikroskopie.

a): Momentaufnahmen zu den angegebenen Zeitpunkten. **b):** Raum-Zeit-Diagramm entlang der Linie \overline{ab} in a). **c):** Zellenstrom.

Zum Zeitpunkt $t = 0\text{ s}$ beträgt das Potential $235\text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ und wird mit 1 mV/s erhöht. $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$. Entnommen aus [97].

gestellt. Die zugehörige Stromkurve (Abb. 5.4 c)) entspricht der Form, welche die in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Stromkurven metastabiler Korrosionsgrübchen aufweisen: Einem allmählichen Anstieg der Stromstärke folgt eine schmale und hohe Stromspitze, und schließlich endet das Ereignis mit einem rapiden Abfall auf Werte von nahezu null. Der Stromstoß dauert etwa 4 s und erreicht eine maximale Höhe von 90 nA. Die regelmäßigen Oszillationen im Hintergrundstrom sind auf das sogenannte „Netzbrummen“ zurückzuführen und konnten trotz sorgfältiger Maßnahmen (Sternschaltung und Abschirmung der Kabel) nicht weiter minimiert werden.

Die Entwicklung des Grübchens kann anhand des Raum-Zeit-Diagramms und der Stromkurve verfolgt werden (Abb. 5.4 b) und c)). Die Stromstärke steigt zunächst an, ohne dass im Mikroskop eine Veränderung der Oberfläche zu erkennen ist ($t = 4, 5, \dots, 7\text{ s}$). Dann zeichnet sich die Stelle, an der später ein Grübchen entstehen wird, als Schatten ab, während der Strom weiter ansteigt ($t \approx 7\text{ s}$). Etwa zum Zeitpunkt des letzten steilen Anstiegs wird das Grübchen als kleiner dunkler Fleck sichtbar.

Wiederum lassen sich die Beobachtungen anhand des Modells, das in Abschnitt 4.2.3 vorgestellt worden ist, erklären: An einem Defekt oder einem Einschluss auf der Oberfläche durchbricht der Elektrolyt die schützende Oxidschicht. Unterhalb dieser Schicht bildet sich ein Korrosionsherd. Daher steigen die Korrosionsrate und damit die Stromstärke an. Die Auflösung des Mikroskops beträgt etwa $2\text{ }\mu\text{m}$. Somit können

5 Grübchenkorrosion auf Edelstahl

die viel kleineren Beschädigungen der Oxidschicht nicht sichtbar gemacht werden. Die Korrosion findet unterhalb der Schicht statt und ist daher der Beobachtung nicht zugänglich.

Mit der Zeit bilden sich in der Oxidschicht Risse, die einen erhöhten Ionentransfer ermöglichen. Dies führt zu höheren Reaktionsraten und das Grübchen vergrößert sich. Die zunehmend beschädigte Oxidschicht erscheint im Mikroskop als dunkler Schatten. Schließlich verliert das Grübchen die Oxidschicht und wird sichtbar. Gleichzeitig verdünnt frisch eindringender Elektrolyt die Lösung im Grübchen so weit, dass eine Passivierung der Grübcheninnenwand eintreten kann. Die dabei stattfindende Oxidation führt zu dem letzten steilen Anstieg der Stromstärke. Nun ist die Innenwand vor weiterer Korrosion geschützt, und der Strom fällt auf das ursprüngliche Niveau zurück. Das Grübchen bleibt sichtbar, da lokal Metall aufgelöst wurde.

Wie an dem Ring um das entstehende Grübchen deutlich wird, erfolgte die Aufnahme der Sequenz mit beugungsbegrenzter Auflösung. Daher ist der Durchmesser des schwarzen Flecks von ungefähr $2\ \mu\text{m}$ nur eine obere Schranke für die Größe des entstandenen Grübchens.

5.3.3 Detektion hochaktiver Grübchen

In Abbildung 5.5 sind mikroskopische Bilder hochaktiver Grübchen gezeigt. Der zugehörige Strom steigt bis auf einige Mikroampere und liegt damit eine Größenordnung höher als der Strom in Abbildung 5.4. Während der Strom ansteigt, entwickelt sich um das jeweils aktive Grübchen ein zunehmend heller und größer werdender Hof (Zeitpunkte $t = 0$ bis $4,5\ \text{s}$ und $t = 5$ bis $12\ \text{s}$), dessen Durchmesser bis zu $30\ \mu\text{m}$ beträgt.

Fällt der Strom auf nahezu null ab, bleibt der Hof etwa eine weitere halbe Sekunde lang sichtbar.

Die Ausbildung eines Hofes ist ein Charakteristikum der Grübchen, deren Aktivität ein gewisses Maß überschreitet. Eine mögliche Erklärung lautet wie folgt: Mit zunehmender Aktivität nehmen die Stromdichte und auch die Produktionsrate schädigender Substanzen zu. Letztere diffundieren vom Grübchen weg und bilden so einen annähernd hemisphärischen Konzentrationsgradienten. Wird der Brechungsindex der Lösung durch das Vorhandensein der Substanzen geändert, könnte so eine Mikrolinse entstehen, die die Oberfläche beleuchtet. Des Weiteren ist es möglich, dass die hohe Stromdichte aufgrund von Wärmeentwicklung einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Elektrolyten hat.

Passiviert das Grübchen, sinkt die Stromstärke unmittelbar ab. Die Substanzen aber benötigen eine gewisse Zeit, um in das Innere des Elektrolyten zu diffundieren. Dies erklärt die Verzögerung zwischen dem Abfall der Stromstärke und der Abnahme der Helligkeit.

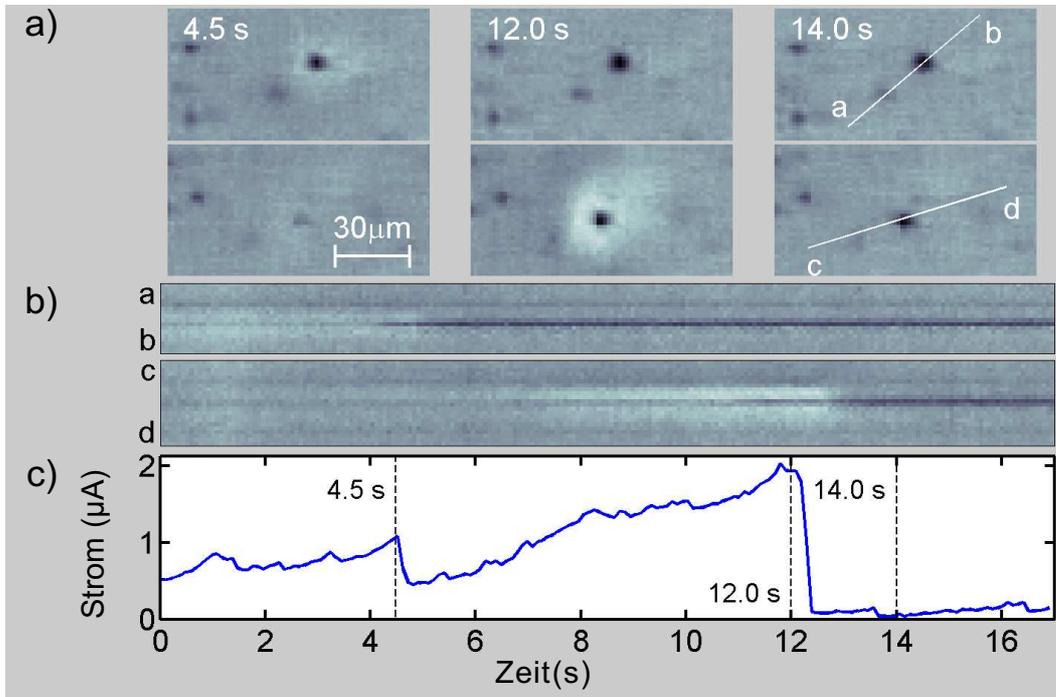


Abbildung 5.5: Beobachtung der Reaktivierung bereits passivierter Grübchen und des Hofes um hinreichend aktive Grübchen mittels kontrastverstärkter Mikroskopie. **a):** Momentaufnahmen zu den angegebenen Zeitpunkten von zwei verschiedenen Stellen der beobachteten Fläche. **b):** Raum-Zeit-Diagramme entlang der Strecken \overline{ab} und \overline{cd} in a). **c):** Zellenstrom. In dem hier gezeigten Zeitintervall beträgt das Potential $307 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$. Entnommen aus [97].

5.3.4 Reaktivierung von Grübchen

Die meisten Grübchen, die einen Hof aufweisen und somit hochaktiv sind, treten an bereits korrodierten Stellen auf (Größenordnung 90 %). Es handelt sich also um eine Reaktivierung. Besonders deutlich wird ein solches Ereignis anhand der unteren Momentaufnahmen in Abbildung 5.5 a).

Eine Reaktivierung schon einmal passivierter Korrosionsgrübchen kann mit Hilfe folgender Forschungsergebnisse erklärt werden: Schon länger ist bekannt, dass mit zunehmender Rauigkeit der Probenoberfläche die Anzahl induzierter Korrosionsgrübchen zunehmen [98, 99]. Daraus folgerten Pistorius und Burstein, dass potentielle Korrosionsherde aus elektrochemisch aktiven Verbindungen am Boden einer Vertiefung bestehen [50]. Je enger und tiefer diese Senke ist, desto wirksamer dient sie als anfängliche Diffusionsbarriere für die – aufgrund der Auflösung des Einschlusses am Boden entstandenen – Substanzen, und desto aggressiver wird die Lösung in der Vertiefung. Als Folge dessen wächst mit zunehmender Tiefe der Sen-

5 Grübchenkorrosion auf Edelstahl

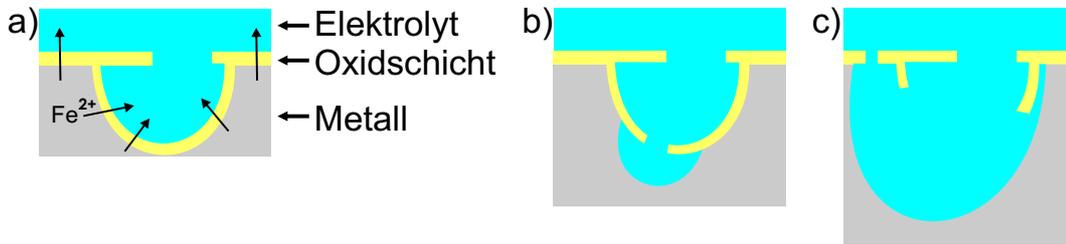


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung der Reaktivierung

ke die Wahrscheinlichkeit, dass durch die Auflösung des Einschlusses ein aktives Korrosionsgrübchen entsteht.

Eine weitere Hypothese ist, dass für die Aktivierung eines Korrosionsherdes ein minimales Produkt aus Stromdichte und Tiefe der Senke überschritten werden muss [100, 101]. Aus Berechnungen wurde gefolgert, dass eine Tiefe von 10 nm schon zur Überschreitung dieses Produktes ausreichend sein kann.

Nun ist ein passiviertes Korrosionsgrübchen ein 0,5 bis 10 μm tiefes Loch in der ansonsten glatten Oberfläche. Auch wenn die Wand des Grübchens passiviert ist, wandern immer noch einige Metall-Ionen durch die Passivschicht (vgl. Abschnitt 4.2 und s. Abbildung 5.6 a)). Sie hydrolysieren nach der Reaktionsgleichung (4.12), begünstigt durch die Anwesenheit von Chlorid-Ionen, so dass Protonen frei werden. In einem passivierten Grübchen wird die Diffusion zum einen durch die Tiefe des Grübchens, zum anderen durch eventuell noch vorhandene Reste der ursprünglichen Passivschicht erschwert. Daher kann angenommen werden, dass im Grübchen aggressivere Bedingungen als auf der glatten Oberfläche um das Grübchen herum herrschen. Begünstigt werden kann dies durch eventuell noch vorhandene Reste des Einschlusses, welcher ursprünglich zur Nukleation geführt hat. Folglich erhöht sich die Wahrscheinlichkeit einer Nukleation in einem passivierten Grübchen gegenüber einer Nukleation auf einer glatten Oberfläche.

Eine konsequente Weiterführung der Überlegung verdeutlicht, warum gerade reaktivierte Grübchen große Aktivität aufweisen: Ein Grübchen am Boden eines anderen verfügt über zwei Diffusionsbarrieren: Die eigentliche Oxidschicht, die den neuen Korrosionsherd bedeckt und eine weitere, die durch die Tiefe des ersten Grübchens gegeben ist und eventuell noch durch Reste der ersten Oxidschicht verstärkt wird (Abb. 5.6 b)). Daher führt der Verlust der Oxidschicht unmittelbar über dem neuen Grübchen nicht sofort zur Passivierung. Der Transport der Reaktionsprodukte und -edukte ist dennoch erleichtert, so dass größere Ströme fließen können (Abb. 5.6 c)). Eine Passivierung des neuen Korrosionsherdes kann erst dann erfolgen, wenn das Material bis zur Oberfläche aufgelöst ist und die darüberliegende Oxidschicht aufreißt.

5.3 Beobachtungen an einzelnen Korrosionsgrübchen

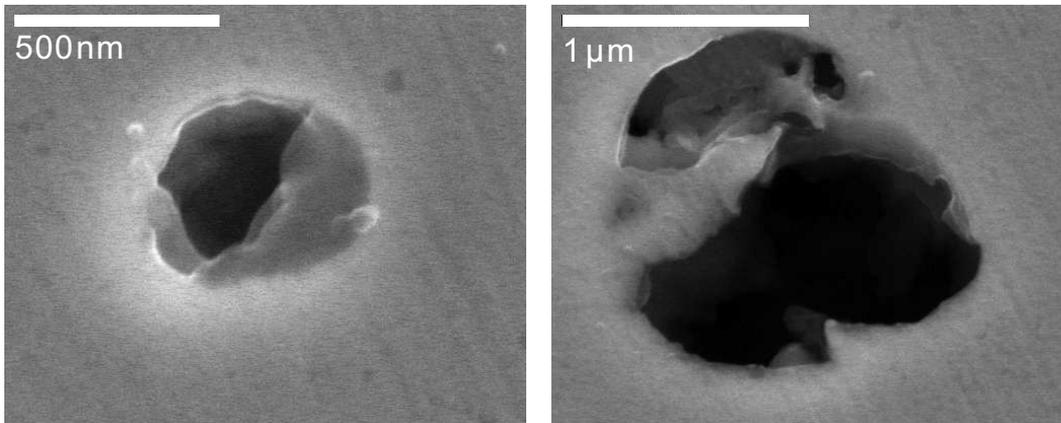


Abbildung 5.7: Zwei Beispiele für durch Korrosion entstandene Grübchen. Die Bilder wurden nach den Experimenten mit einem Sekundärelektronen-Mikroskop aufgenommen.

5.3.5 ex situ-Beobachtungen

Mit dem für die Versuche benutzten Mikroskop können zwar einzelne Grübchen detektiert werden, ihre nähere Betrachtung ist dagegen nicht möglich. Daher wurden nach Beendigung des Experimentes die Probe mit Trichlorethylen, Propanol und destilliertem Wasser von dem Apiezon[®] Wachs befreit und Aufnahmen von der Oberfläche mit einem Sekundärelektronen-Mikroskop gemacht.

Man findet Löcher mit annähernd kreisförmigen Öffnungen, die teilweise noch von Resten der ursprünglichen Oberfläche bedeckt zu sein scheinen (Abb. 5.7). Nach dem in Abschnitt 4.2.3 dargestellten Modell zur Grübchenbildung sind diese Reste Teile der ursprünglich das Grübchen bedeckenden Oxidschicht, die durch Korrosion nicht angegriffen wurde.

5.3.6 Abschätzung der Grübchengröße

Die Auflösung des Metalles unterhalb der Oxidschicht in einem aktiven Grübchen wird von Diffusion kontrolliert [50], so dass das zurückbleibende Loch nach Passivierung näherungsweise hemisphärisch ist. Anhand der Stromkurve lässt sich der Radius der Öffnung abschätzen. Dazu wird angenommen, dass die Zusammensetzung des aufgelösten Metalles der nominellen Zusammensetzung entspricht. Zusätzlich wird eine Reduktion von Fe zu Fe^{2+} , von Ni zu Ni^{2+} und Cr zu Cr^{3+} vorausgesetzt.

Für Edelstahl (AISI 304), der ähnlich zusammengesetzt ist wie der hier untersuchte, wird von [50] eine mittlere Oxidationszahl von 2,19 angegeben. Mit einer Dichte von $7,92 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$ und einer Molmasse von $50,3 \text{ g/mol}$ ergibt sich ein aufgelöstes Volumen pro Einheitsladung von $3,31 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/\text{C}$ [50]. Die bei der Auflösung des

5 Grübchenkorrosion auf Edelstahl

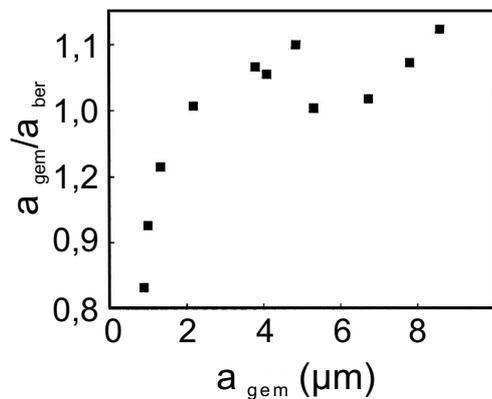


Abbildung 5.8: Vergleich der gemessenen Grübchen-Radien (a_{gem}) mit den anhand der Stromkurve berechneten (a_{ber}). Reproduziert nach [50].

Metalles umgesetzte Ladung wird durch Integration der Stromstärke bestimmt und aus dem Volumen des aufgelösten Metalles der Öffnungsradius bestimmt.

Ein von Pistorius und Burstein durchgeführter Vergleich der so berechneten Radien (a_{ber}) mit gemessenen Öffnungsradien (a_{gem}) ergab, dass für Radien kleiner als $1,5 \mu\text{m}$ der gemessene Wert etwas kleiner, für größere Radien jedoch etwas größer als der berechnete Wert ist (Abb. 5.8) [50]. Die Form größerer Grübchen entspricht, wie in Abbildung 5.9 illustriert, eher einem flachen Kugelabschnitt als einer Halbkugel.

Werden die in Abbildung 5.8 dargestellten Werte einbezogen, errechnet sich der Radius des in Abbildung 5.4 gezeigten kleinen Grübchens zu $a_{\text{gem}} = 0,56 \mu\text{m}$ ($a_{\text{ber}} = 0,7 \mu\text{m}$). Die im Mikroskop sichtbaren $2 \mu\text{m}$ stellen somit – unter der Voraussetzung, dass die Annahmen richtig sind – tatsächlich nur eine obere Grenze für die Grübchengröße dar.

Ein Grübchen mit dem Radius $a_{\text{gem}} = 5 \mu\text{m}$ ($a_{\text{ber}} = 4,4 \mu\text{m}$) verursachte die erhöhte Stromstärke zwischen $t = 28$ und 39 s in Abbildung 5.3. Die Aktivität des in der zweiten Reihe von Abbildung 5.5 a) gezeigten reaktivierten Grübchens löste Material auf, welches einer Halbkugel mit Radius $a_{\text{ber}} = 5,5 \mu\text{m}$ entspricht.

Es zeigt sich eine große Varianz der Menge des aufgelösten Materials pro Stromspitze. Dies kann mehrere Ursachen haben: Entsteht ein Korrosionsherd in einem passivierten Grübchen, führen die Überlegungen aus Abschnitt 5.3.4 dazu, dass eine Passivierung erschwert ist und der Korrosionsherd über eine längere Zeit aktiv bleibt. Somit wird mehr Material aufgelöst, als wenn ein Korrosionsgrübchen auf der glatten Oberfläche nukleiert. Ein weiterer Grund könnten unterschiedlich zusammengesetzte oder unterschiedlich große Einschlüsse im Edelstahl sein. Auch das angelegte Potential hat einen Einfluss: Je höher es ist, desto unwahrscheinlicher wird eine Passivierung, da bei hohen Potentialen die Metallauflösung begünstigt wird [102].

5.4 Beobachtung des Übergangs von niedrigen zu hohen Korrosionsraten

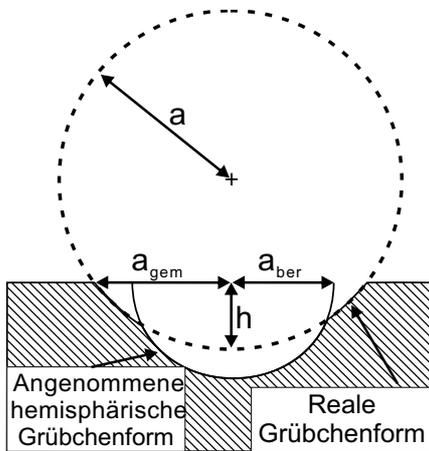


Abbildung 5.9: Skizze der realistischen Grübchenform (Kugelabschnitt) und der angenommenen hemisphärischen Form gleichen Volumens. a_{gem} steht für den Öffnungsradius des Grübchens, das durch einen Kugelabschnitt der Höhe h von einer Kugel mit dem Radius a beschrieben wird. a_{ber} ist der Radius einer Hemisphäre gleichen Volumens. Reproduziert nach [50].

5.4 Beobachtung des Übergangs von niedrigen zu hohen Korrosionsraten

In diesem Abschnitt werden Beobachtungen, die beim Übergang von niedrigen zu hohen Korrosionsraten unter unterschiedlichen experimentellen Bedingungen gemacht wurden, vorgestellt.

5.4.1 Mit dem Mikroskop beobachtete explosionsartige Vermehrung der Korrosionsgrübchen

Als erstes werden die Geschehnisse auf der Oberfläche unter Verwendung der in Abschnitt 5.3 dargestellten Vorgehensweise mit dem Mikroskop betrachtet.

Ausschnitte von drei Momentaufnahmen der so entstandenen Videosequenz sind in Abbildung 5.10 a) gezeigt. Mehr als 90 % der dem Elektrolyten ausgesetzten Fläche sind dargestellt. Die Videosequenz wurde wie folgt mit einem Rechner nachbearbeitet: Grübchen, die in den letzten zwei Sekunden vor der Momentaufnahme neu entstanden sind, wurden detektiert und mit einem grünen Stern markiert. Anhand der Helligkeit in der Nähe der Grübchen wurde untersucht, ob ein hohe Aktivität anzeigender Hof vorhanden war. Solche Grübchen wurden mit einem roten Stern gekennzeichnet.

Zum Zeitpunkt $t = 14\text{s}$ befinden sich nur wenige Grübchen auf der Oberfläche, und die Anzahl der mit einem grünen Stern markierten Grübchen ist gering (erste Momentaufnahme). Wie in der zweiten Momentaufnahme zu sehen ist, entstehen in den folgenden 15 s viele neue Grübchen.

Die Entwicklung der Gesamtanzahl der auf der Oberfläche vorhandenen Grübchen ist in Abbildung 5.10 b) dargestellt. Während der ersten 20 s wächst die Anzahl in etwa exponentiell mit der Zeit an, wie aus der näherungsweise linearen Steigung in der logarithmischen Auftragung sichtbar wird. Begleitet wird dies von einer ebenfalls stark anwachsenden Stromstärke (Abb. 5.10 c)).

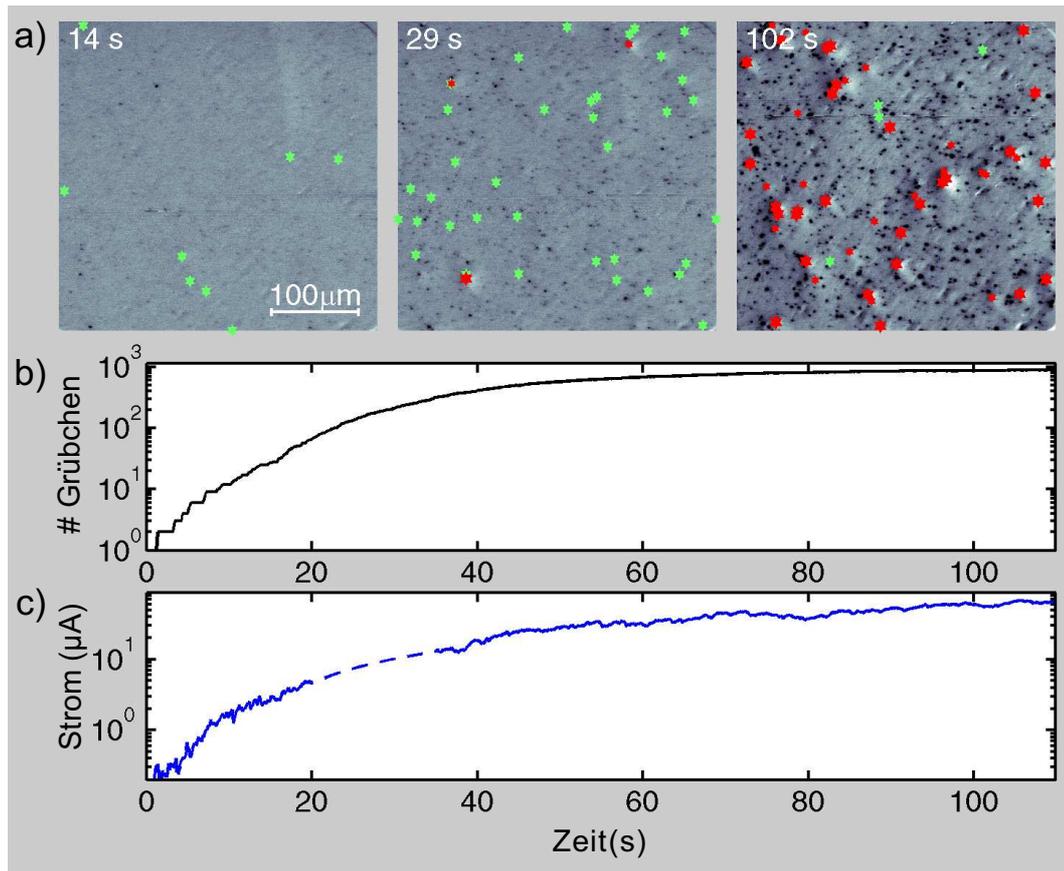


Abbildung 5.10: Beobachtung des plötzlichen Übergangs von niedrigen zu hohen Korrosionsraten mittels kontrastverstärkter Mikroskopie.

a): Momentaufnahmen zu den angegebenen Zeitpunkten. Neu entstandene Grübchen sind durch einen grünen Stern markiert, hochaktive Grübchen (mit Hof) durch einen roten Stern. **b):** Gesamtanzahl der auf der Oberfläche sichtbaren Grübchen. **c):** Zellenstrom. Die gestrichelt eingetragenen Werte sind bei der Aufnahme verloren gegangen.

Zum Zeitpunkt $t = 0$ s betrug das Potential $386 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ und wurde mit 1 mV/s erhöht. $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$. Entnommen aus [97].

5.4 Beobachtung des Übergangs von niedrigen zu hohen Korrosionsraten

Die experimentellen Bedingungen ändern sich während des exponentiellen Anstiegs der Anzahl der Grübchen kaum: In den zwanzig Sekunden wächst das Potential nur um 20 mV.

Mit der Zeit strebt die Anzahl der Grübchen einem Sättigungswert von 1000 entgegen, während die Stromstärke bis auf 7 μA zum Zeitpunkt $t = 110\text{ s}$ anwächst.

Am Ende der hier dargestellten Videosequenz ist die Oberfläche vollständig mit Grübchen übersät (dritte Momentaufnahme in Abb. 5.10 a)). Zu diesem Zeitpunkt entstehen nur noch wenige Grübchen neu, dagegen hat die Anzahl der hochaktiven Grübchen im Vergleich zu den in den ersten beiden Momentaufnahmen vorhandenen stark zugenommen.

Auch wenn die Beschädigung der Oberfläche in den hier gezeigten Bildern recht groß erscheint – mit dem bloßen Auge war sie nach Beendigung der Experimentes und Säuberung der Probe kaum zu erkennen.

Zur genaueren Analyse wurde die Nukleationsrate der neu entstehenden Grübchen und der hochaktiven Grübchen in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt (Abb. 5.11 a)). Obwohl diese Raten starke Schwankungen aufweisen, lassen sich generelle Tendenzen erkennen.

Die Nukleationsrate steigt in der Zeit von $t = 0\text{ s}$ bis 35 s von 0 auf Werte bis zu 30 s^{-1} an. Anschließend fällt die Rate langsam ab und ist ab $t = 90\text{ s}$ vernachlässigbar klein. Hochaktive Grübchen dagegen entstehen erst ab $t = 20\text{ s}$. Ihre Nukleationsrate steigt tendenziell an und erreicht um $t = 110\text{ s}$ etwa 8 s^{-1} .

Anhand des Hofes um ein ausreichend aktives Grübchen ist es möglich, die Dauer seiner Aktivität zu bestimmen. Diese im Folgenden kurz „Lebensdauer“ genannten Zeiten sind in Abbildung 5.11 b) als Funktion des Detektionszeitpunktes des Hofes aufgetragen (rote Punkte). Alle beobachteten Grübchen waren metastabil und es wurde keine Lebensdauer größer als 30 s beobachtet.

Aufgrund der großen Streubreite der ermittelten Werte wurde ein gleitendes Mittel über ein drei Sekunden breites Fenster bestimmt (blaue Punkte). Die eingezeichnete blaue Linie stellt eine lineare Anpassung dar, anhand derer der langsame Anstieg der mittleren Lebensdauer auf 4 s deutlich wird.

Wie im vorigen Abschnitt erwähnt, nukleieren die meisten hochaktiven Grübchen an Stellen, an denen schon vorher eines entstanden war. Ihre zunehmende Nukleationsrate und die abnehmende Nukleationsrate neu entstehender Grübchen zeigen, dass auf der Oberfläche nur eine begrenzte Anzahl aktivierbarer Keime zur Verfügung stehen. Wenn diese Stellen erschöpft sind, findet nur noch eine Reaktivierung bereits bestehender Grübchen statt.

Aus den bisher geschilderten Beobachtungen lassen sich unterschiedliche Beiträge der neu nukleierten und der hochaktiven Grübchen zur Stromstärke folgern: In den ersten 40 s entstehen vor allem neue Grübchen. Diese zeichnen sich durch eine verhältnismäßig geringe Aktivität aus (vgl. Stromstärke in Abb. 5.4 c) mit der in Abb. 5.5 c)). Der anfänglich rapide Anstieg der Stromstärke ist daher der explosionsartigen Vermehrung kleinster metastabiler Grübchen geschuldet. Aufrechter-

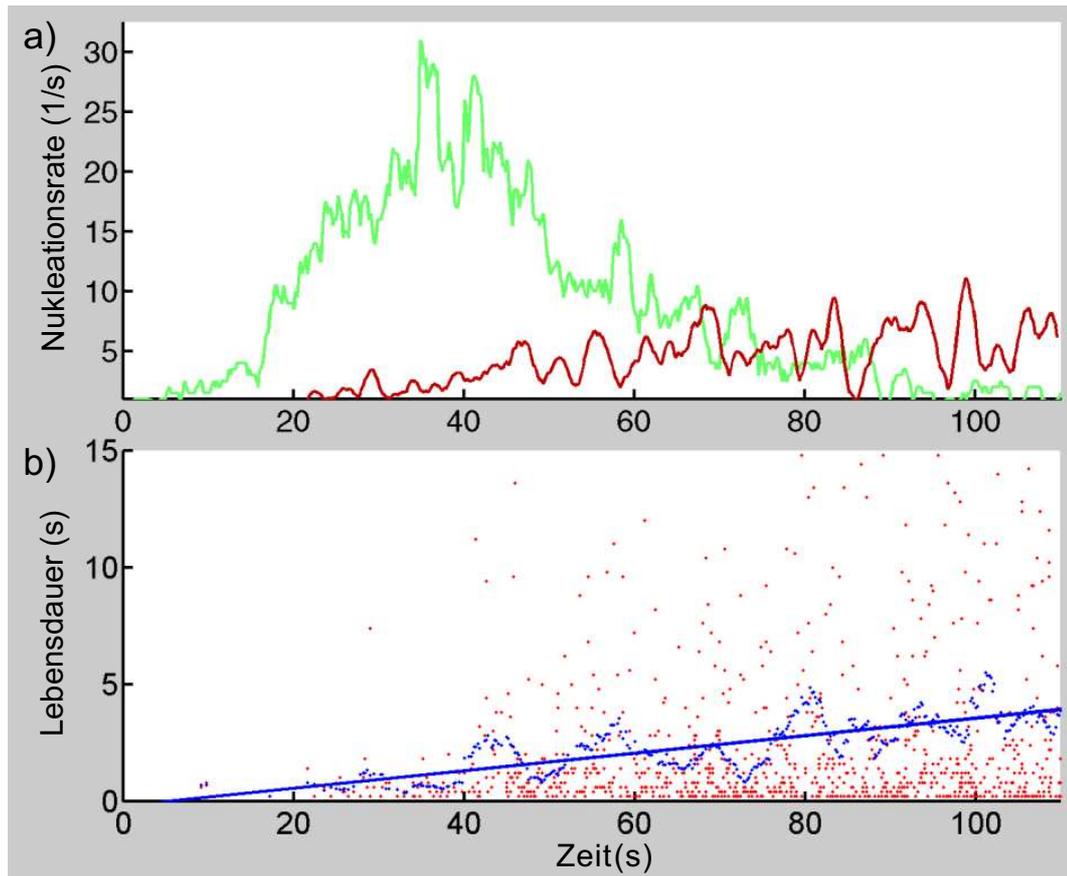


Abbildung 5.11: Statistische Analyse.

a): Nukleationsrate der neu entstehenden Grübchen (grün) und der hochaktiven Grübchen (rot) in Abhängigkeit von der Zeit.

b): Lebensdauer der hochaktiven Korrosionsherde in Abhängigkeit von dem Zeitpunkt ihrer Aktivierung (rote Punkte). Die blauen Punkte stellen ein gleitendes Mittel über einen Zeitbereich von drei Sekunden dar. Aus einer linearen Anpassung ergibt sich die blaue Linie, die den Trend zu höheren Lebensdauern sichtbar macht. 28 Werte mit einer Lebensdauer zwischen 15 und 30 s sind nicht gezeigt, aber bei der Mittelung berücksichtigt. Entnommen aus [97].

5.4 Beobachtung des Übergangs von niedrigen zu hohen Korrosionsraten

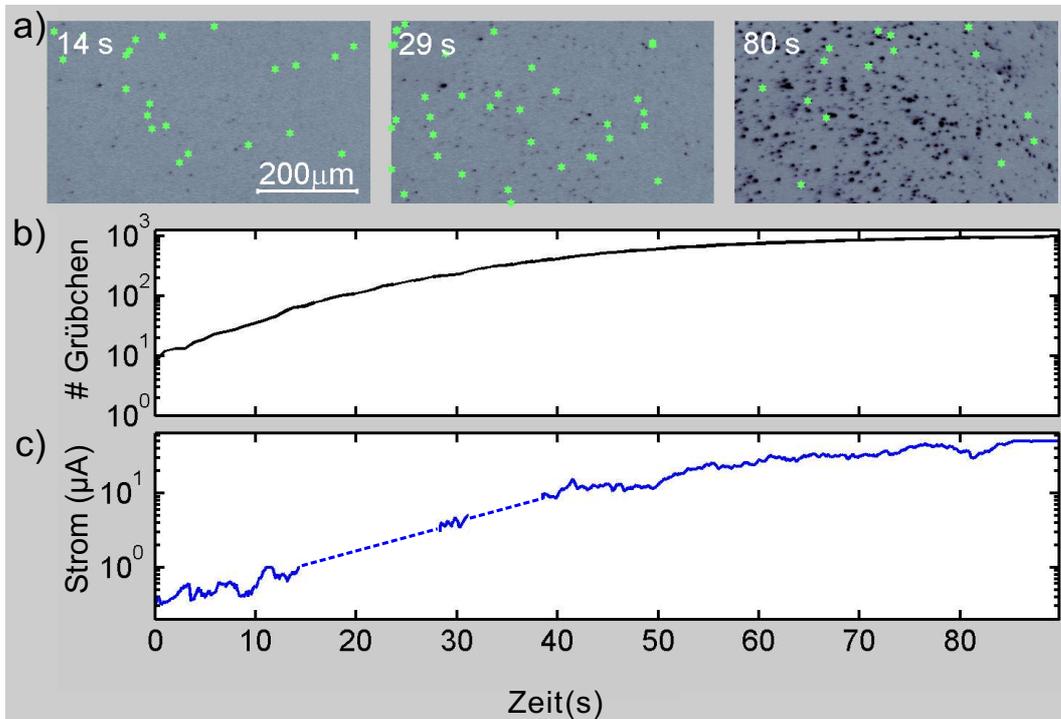


Abbildung 5.12: Übergang von niedrigen zu hohen Korrosionsraten unter Ausschluss von Sauerstoff.

a): Momentaufnahmen einer mit kontrastverstärkter Mikroskopie gewonnenen Videosequenz. Neu entstandene Grübchen sind mit einem grünen Stern gekennzeichnet. **b):** Anzahl der Grübchen in Abhängigkeit von der Zeit. **c):** Zellenstrom. Die gestrichelt eingetragenen Werte sind bei der Aufnahme verloren gegangen.

Zum Zeitpunkt $t = 0\text{ s}$ betrug das Potential $395\text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ und wurde mit 1 mV/s erhöht. $T = 24,4\text{ }^\circ\text{C}$.

halten wird die hohe Stromstärke durch hochaktive Grübchen, die ebenfalls über eine begrenzte Lebensdauer verfügen. Stabile Grübchen – deren Auftreten zu einem späteren Zeitpunkt des Experimentes nicht ausgeschlossen werden kann – sind nicht beobachtet worden und haben folglich hier keinerlei Einfluss. Diese Erkenntnis steht im Widerspruch zu den Berichten anderer Autoren [34, 103], die die Stabilisierung einzelner metastabiler Grübchen für den Übergang zu hohen Korrosionsraten verantwortlich machen.

5.4.2 Der Übergang von niedrigen zu hohen Korrosionsraten unter Ausschluss von Sauerstoff

In einigen elektrochemischen Systemen hat im Elektrolyten gelöster Sauerstoff einen Einfluss auf die ablaufenden Prozesse. Daher wird der Elektrolyt oft mit einem Inertgas gespült, um den Sauerstoff aus der Lösung zu verdrängen (z. B. [104, 105]).

5 Grübchenkorrosion auf Edelstahl

Die Oxidation von Metallen in Anwesenheit von Feuchtigkeit kann sowohl mit als auch ohne Beteiligung von Sauerstoff erfolgen [102, 106]. Es ist denkbar, dass die Passivierung der Grübchen in Anwesenheit von Sauerstoff anders verläuft als in dessen Abwesenheit. Dies könnte einen Einfluss auf die Reproduktion der Korrosionsherde haben.

Um zu prüfen, ob die Anwesenheit von Sauerstoff im Elektrolyten einen Einfluss auf den im vorherigen Abschnitt gezeigten Übergang von niedrigen zu hohen Korrosionsraten hat, wurde hier mit einem Inertgas gespült.

Die für die bislang beschriebenen Experimente verwendete selbstgebaute Küvette konnte zu diesem Zweck nicht eingesetzt werden. Sie verfügte nicht über die notwendige Größe und Stabilität, um eine Abdeckung mit der benötigten Dichtigkeit und den benötigten Durchführungen zu tragen.

Daher wurde für eine kommerziell erhältliche rechteckige Küvette ein dicht schließender Deckel mit Durchführungen für die Elektroden und für eine Glasfritte konstruiert. Eine aus Kunststoff gefertigte Justiermöglichkeit für die Probe wurde in der Küvette verankert.

Die Versuche wurden wie folgt durchgeführt: Nach Einjustierung der Edelstahlprobe wurden die Elektroden mit den Durchführungen im Deckel verbunden und die Küvette mit dem Elektrolyten (0,05 molare Natriumchloridlösung) gefüllt. Anschließend wurde die Küvette geschlossen. Durch die Fritte wurde die Elektrolytlösung eine halbe Stunde lang mit Argon gespült. Unmittelbar vor Beginn des Experimentes wurde die Argonzufuhr gestoppt, um das Auftreten von Strömung zu vermeiden.

Wie in den zuvor gezeigten Experimenten wurde, beginnend bei $-400 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, die Spannung zwischen Edelstahlprobe und Referenzelektrode kontinuierlich mit 1 mV/s erhöht.

Im Folgenden wird exemplarisch das Ergebnis eines Versuches dargestellt. In den Momentaufnahmen in Abbildung 5.12 a) ist der größte Teil der dem Elektrolyten ausgesetzten Oberfläche dargestellt. Die Aufnahmen stammen von einer mit kontrastverstärkter Mikroskopie gewonnenen Videosequenz und zeigen, wie sich zunehmend mehr Korrosionsgrübchen auf der Oberfläche bilden. Die grünen Sterne markieren die Grübchen, die in einem Zeitraum von zwei Sekunden vor der Momentaufnahme entstanden sind. Die Entwicklung der Anzahl der Grübchen in Abhängigkeit von der Zeit findet sich in Abbildung 5.12 b). In den ersten 20 s steigt die Anzahl der Grübchen näherungsweise exponentiell an und geht danach in die Sättigung (Abb. 5.12 b)). Schließlich befinden sich rund 1000 Grübchen auf der Oberfläche. Die Stromstärke nimmt ebenfalls zunächst exponentiell zu (bis etwa $t = 40 \text{ s}$). Danach verlangsamt sich die Zunahme, bis schließlich Werte um $50 \mu\text{A}$ erreicht werden (Abb. 5.12 c)). Ein Vergleich von Abbildung 5.12 mit Abbildung 5.10 zeigt, dass sich die wesentlichen Charakteristika der Prozesse nicht voneinander unterscheiden. Sowohl mit als auch ohne im Elektrolyten gelösten Sauerstoff erfolgt der Übergang von niedrigen zu hohen Korrosionsraten durch eine rapide Vermeh-

5.4 Beobachtung des Übergangs von niedrigen zu hohen Korrosionsraten

rung der Korrosionsgrübchen. Ein Einfluss des im Elektrolyten gelösten Sauerstoffes auf die Dynamik des Systems konnte also nicht festgestellt werden. Da zudem die Anwendung der abbildenden Ellipsometrie mit der neuen Küvette nicht möglich war, wurde auf weitere Versuche dieser Art verzichtet.

Das Ergebnis der hier vorgestellten Untersuchung ist recht erstaunlich, da frühere Untersuchungen bereits einen Einfluss von Luft auf die Eigenschaften der Oxidschicht ergeben haben [107].

5.4.3 Beobachtung von Frontausbreitung mit dem Mikroskop

Die in den Simulationen entdeckte frontartige Ausbreitung konnte bei den zunächst gewählten experimentellen Parametern nicht gefunden werden.

Sie wurde erst bei einer entscheidenden Änderung der experimentellen Vorgehensweise beobachtet: Anstatt direkt nach dem Eintauchen der Edelstahlprobe mit dem Experiment zu beginnen, wurde diese zusammen mit den anderen Elektroden eine Zeit lang (um die 80 min) dem Elektrolyten ausgesetzt, ohne ein Potential von außen anzulegen. Erst dann wurde der Potentiostat eingeschaltet und mit dem Experiment begonnen. Abbildung 5.13 a) zeigt Momentaufnahmen einer mit dem Mikroskop gewonnenen Videosequenz. Zum Zeitpunkt $t = 86$ s sind erst einige wenige Grübchen auf der Oberfläche sichtbar. Die mit den Nummern 1, 2 und 3 versehenen Grübchen weisen eine Besonderheit auf: Sie sind von dunklen Schatten umgeben, deren Durchmesser im Laufe der Zeit zunimmt. Diese Schatten sind höchstwahrscheinlich auf die Freisetzung von Reaktionsprodukten aus aktiven Grübchen zurückzuführen. Im nächsten Bild ($t = 110$ s) zeigt sich, dass neue Grübchen fast ausschließlich in der Nähe solcher mit Schatten entstehen. Es kommt zu einer frontartigen Ausbreitung der Nukleationszone (vgl. Abb. 5.13 b) und zweite und dritte Momentaufnahme in a)), bis schließlich die gesamte Oberfläche mit Grübchen bedeckt ist.

In Abbildung 5.13 c) ist die Anzahl der Grübchen in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Wie schon in den zuvor gezeigten Messungen findet sich ein zunächst exponentieller Anstieg (bis $t \approx 120$ s) gefolgt von einer Sättigung der Grübchenanzahl. Die Stromstärke steigt anfänglich ebenfalls exponentiell an ($t \approx 80, \dots, 130$ s) und erreicht am Ende der dargestellten Sequenz einen Wert von $11 \mu\text{A}$.

Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass nicht alle Grübchen einen dunklen Schatten bilden. Zum Beispiel ist das Grübchen mit der Nummer 4 zwar wesentlich größer als die anderen, dennoch bildet es nicht das Zentrum einer weiteren Front.

Dies lässt darauf schließen, dass nicht die Menge aufgelösten Materials die Aggressivität der Lösung in der Nähe eines Grübchens bestimmt, sondern seine Zusammensetzung.

5 Grübchenkorrosion auf Edelstahl

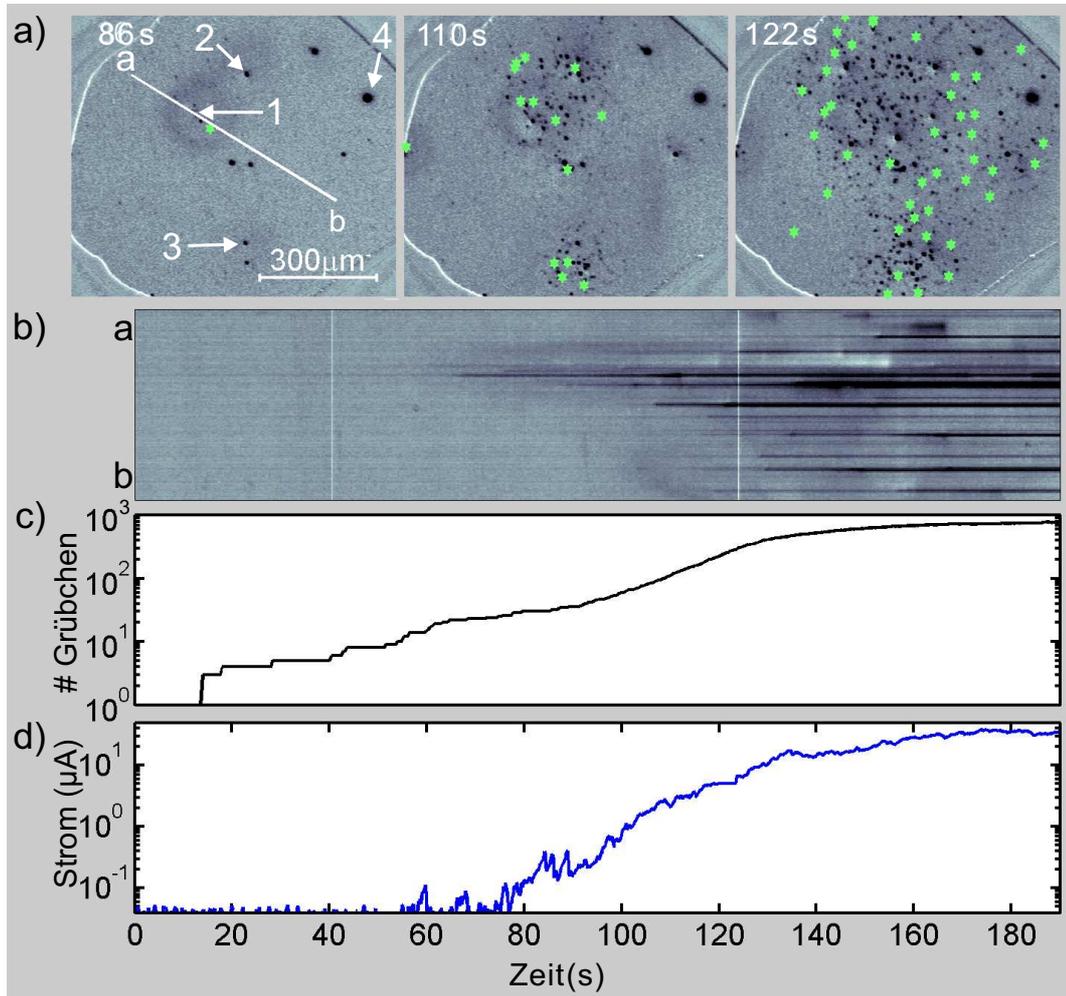


Abbildung 5.13: Mittels kontrastverstärkter Mikroskopie beobachtete frontartige Ausbreitung des Gebietes, in dem neue Korrosionsgrübchen entstehen.

a): Momentaufnahmen zu den angegebenen Zeitpunkten. Neu entstandene Grübchen sind durch einen grünen Stern markiert. **b):** Gesamtzahl der auf der Oberfläche sichtbaren Grübchen in Abhängigkeit von der Zeit. **c):** Zellenstrom. Während der gezeigten Sequenz betrug das Potential $388 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

Experimentelle Vorgehensweise: Die Probe wurde für 80 min ohne angelegtes äußeres Potential dem Elektrolyten (0,05 molare NaCl-Lösung) ausgesetzt. Im Anschluss wurde ein Potential von $-400 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ angelegt und für 215 s aufrechterhalten. Dann wurde es mit 20 mV/s auf 226 mV erhöht und dort für 50 s belassen. Anschließend wurde das Potential mit 1 mV/s auf $388 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ erhöht und während des weiteren Verlauf des Experimentes konstant gehalten. Die dargestellten Prozesse begannen etwa 4 min nach Erreichen dieses Wertes. Die Temperatur betrug $20,3 \text{ }^\circ\text{C}$. Entnommen aus [108].

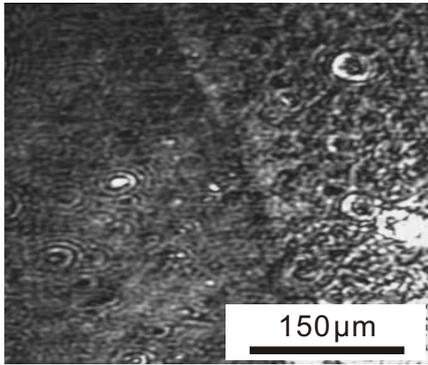


Abbildung 5.14: Mit abbildender Ellipsometrie gewonnene kontrastverstärkte Aufnahme einer Edelstahloberfläche, deren rechter Teil dem Elektrolyten ausgesetzt war.

5.4.4 Veränderung der Oxidschicht durch längeres Eintauchen in den Elektrolyten

Aus detaillierten Untersuchungen ist bekannt, dass schon die Einwirkung von Luft nennenswerte Veränderungen der Oxidschicht bewirkt [107]. Daher wurde erwartet, dass auch die Einwirkung des Elektrolyten die Oxidschicht beeinflusst. Umso größer war die Überraschung über das Ergebnis folgenden Versuches: Die Edelstahlprobe wurde in mehreren Langzeitversuchen (bis zu 30 h) einer 0,05 molaren Natriumchloridlösung ausgesetzt. Es wurde keine signifikante Änderung der mit einem Nullellipsometer gemessenen ellipsometrischen Parameter festgestellt (Änderungen im Bereich der Ablesegenauigkeit). Eine Untersuchung der Probe ergab jedoch, dass durch Anhauchen die dem Elektrolyten ausgesetzte Stelle erkennbar wurde. Dort hielt sich der Wasserdampf länger als am umliegenden Metall. Daher wurde eine Probe, nachdem ein Teil der Oberfläche vier Stunden lang 0,05 molarer NaCl-Lösung ausgesetzt war, mit dem abbildenden Ellipsometer betrachtet. Eine Aufnahme ist in Abbildung 5.14 gezeigt. Trotz der starken Kontrastverstärkung ist der Unterschied in der Helligkeit nur minimal. Auch wenn die Veränderung der optischen Eigenschaften nur klein ist, kann die zugrunde liegende Änderung der chemischen Zusammensetzung der Oxidschicht ausreichend sein, die Frontausbreitung in den beobachtbaren Bereich zu rücken (siehe dazu auch Abschnitt 5.5).

5.4.5 Simultane Beobachtung von Reaktionsfronten mit kontrastverstärkter Mikroskopie und abbildender Ellipsometrie

Von den in Abschnitt 5.4.3 dargestellten Ergebnissen ermutigt, wurden abbildende Ellipsometrie und Mikroskopie simultan angewandt. Dies wurde durch die Verwendung einer dünnen isolierenden Lackschicht anstelle des Apiezon[®] Wachses möglich, wodurch sich die Qualität der mit abbildender Ellipsometrie gewonnenen Aufnahmen deutlich verbesserte. So gelang es, Veränderungen der Oxidschicht und das Auftauchen von Grübchen gleichzeitig zu beobachten. Die Probe wurde zunächst 90 min dem Elektrolyten ausgesetzt. Dann wurde ein Potential von $-400 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ angelegt und schnell auf $330 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ erhöht wurde. Zwei hel-

5 Grübchenkorrosion auf Edelstahl

le Regionen sind in der mit dem Ellipsometer gewonnenen Momentaufnahme zum Zeitpunkt $t = 90\text{ s}$ sichtbar (Abb. 5.15 a)). Der helle Bereich in der Nähe des Buchstabens b hat seinen Ursprung an dem Ort, an dem zum Zeitpunkt $t = 2\text{ s}$ ein Korrosionsherd nukleiert.

Aus dem Raum-Zeit-Diagramm (Abb. 5.15 c)) lässt sich entnehmen, dass der Bereich sich 15 s lang ausbreitet, bis er eine Größe von etwa $200\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser erreicht hat. Neue Korrosionsherde bilden sich in der Nähe des ersten Grübchens. Dabei beschränken sie sich auf ein Gebiet, das dem aufgehellten Bereich im Ellipsometerbild entspricht (vgl. Abb. 5.15 a) und b)).

Die helle Region um den Buchstaben a breitet sich um ein anderes Grübchen, das zum Zeitpunkt $t = 75\text{ s}$ entstanden ist, aus. Dieses Grübchen ist der Ursprung einer frontartigen Ausbreitung von Korrosionsherden auf der Oberfläche, dem die Ausbreitung des hellen Bereiches vorangeht (Abb. 5.15 a) bis d)).

Eine dritte Nukleationszone entsteht um $t = 117\text{ s}$ am oberen Rand der dem Elektrolyten ausgesetzten Fläche (zweite Momentaufnahme in Abbildung 5.15 b)), wiederum begleitet von einem Aufhellen der Ellipsometerbilder. Im Laufe der Zeit breiten sich die drei hellen Flächen aus, bis sie die ganze Oberfläche einnehmen (dritte Momentaufnahme in Abb. 5.15 a)). Wenig später ist die Oberfläche mit mehr als 1000 Grübchen übersät (Abb. 5.16). Die Dichte der Grübchen beträgt am Ende 2300 mm^{-2} .

Die hier gemachten Beobachtungen verdeutlichen das Wechselspiel zwischen Oxidschichtveränderung und Nukleationswahrscheinlichkeit der Grübchen: In diesen werden Substanzen gebildet, welche die Oxidschicht in ihrer Umgebung schädigen. Im abbildenden Ellipsometer führt diese Veränderung zu einer Aufhellung. In den aufgehellten Bereichen ist offenbar die Nukleationswahrscheinlichkeit der Grübchen erhöht. In neuen Grübchen werden wiederum zusätzliche Substanzen gebildet, die zu einer weiteren Schädigung und somit zu einer weiteren Ausbreitung der geschwächten Gebiete führt. So kommt es zu einer autokatalytischen Reproduktion und frontartigen Ausbreitung der Grübchen auf der Oberfläche, der die Schwächung der Oxidschicht vorangeht. Der Verlauf der Kurve, die die Gesamtanzahl der auf der Oberfläche sichtbaren Grübchen in Abhängigkeit von der Zeit darstellt und die Entwicklung der Stromstärke sind konsistent mit den Ergebnissen der in den Abschnitten 5.4.1, 5.4.2 und 5.4.3 vorgestellten Messungen: Die Gesamtanzahl der Grübchen steigt in den ersten 180 s annähernd exponentiell an (durchgezogene schwarze Linie in Abb. 5.15 e)). Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch, wenn man die einzelnen Nukleationszonen separat betrachtet (grüne strich-punktierte, blaue gepunktete und magentafarben gestrichelte Linien in 5.15 e)). Wiederum findet sich ein starker Anstieg der Stromstärke (Abb. 5.15 f)). Eine weitere Übereinstimmung ist die zunehmende Anzahl hochaktiver Grübchen (rote durchgezogene Linie in Abb. 5.15 e)).

5.4 Beobachtung des Übergangs von niedrigen zu hohen Korrosionsraten

Wie für die in Abbildung 5.10 dargestellte Messung wurden für die neu entstehenden Grübchen die Nukleationsrate und für die Grübchen mit Hof die Nukleationrate und die Lebensdauer bestimmt (Abb 5.17). Auch hier stimmen die wesentlichen Ergebnisse überein: Zum rasanten Anwachsen der Stromstärke tragen vor allem die neu nukleierten Grübchen bei, während im weiteren Verlauf des Experimentes Reaktivierungsprozesse zunehmen und der hohe, fast konstante Strom von einigen hochaktiven Korrosionsherden aufrechterhalten wird. Wie man Abbildung 5.17 b) entnehmen kann, treten wiederum nur metastabile Grübchen auf. Aufgrund dieser guten Übereinstimmungen ist davon auszugehen, dass der für den Übergang zu hohen Korrosionsraten verantwortliche Mechanismus in den beiden hier betrachteten Fällen im Wesentlichen derselbe ist, auch wenn sich eine andere Dynamik des Systems zeigt.

Ausschluss von Spaltkorrosion als Ursache für die frontartige Ausbreitung

Abbildung 5.16 zeigt eine mikroskopische Aufnahme der Oberfläche nach Beendigung des Experimentes und sorgfältiger Entfernung des isolierenden Materials. Die Grübchen, die mit 1, 2, und 3 bezeichnet sind, wurden als diejenigen identifiziert, von denen je eine Nukleationszone ausgeht. Auffallend ist, dass alle drei am Rande der dem Elektrolyten ausgesetzten Fläche liegen. Höchstwahrscheinlich entstanden sie gerade dort, da der Lack potentielle Korrosionsherde partiell abschirmt und somit Diffusion nur in eine Richtung möglich ist. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit einer Nukleation [109].

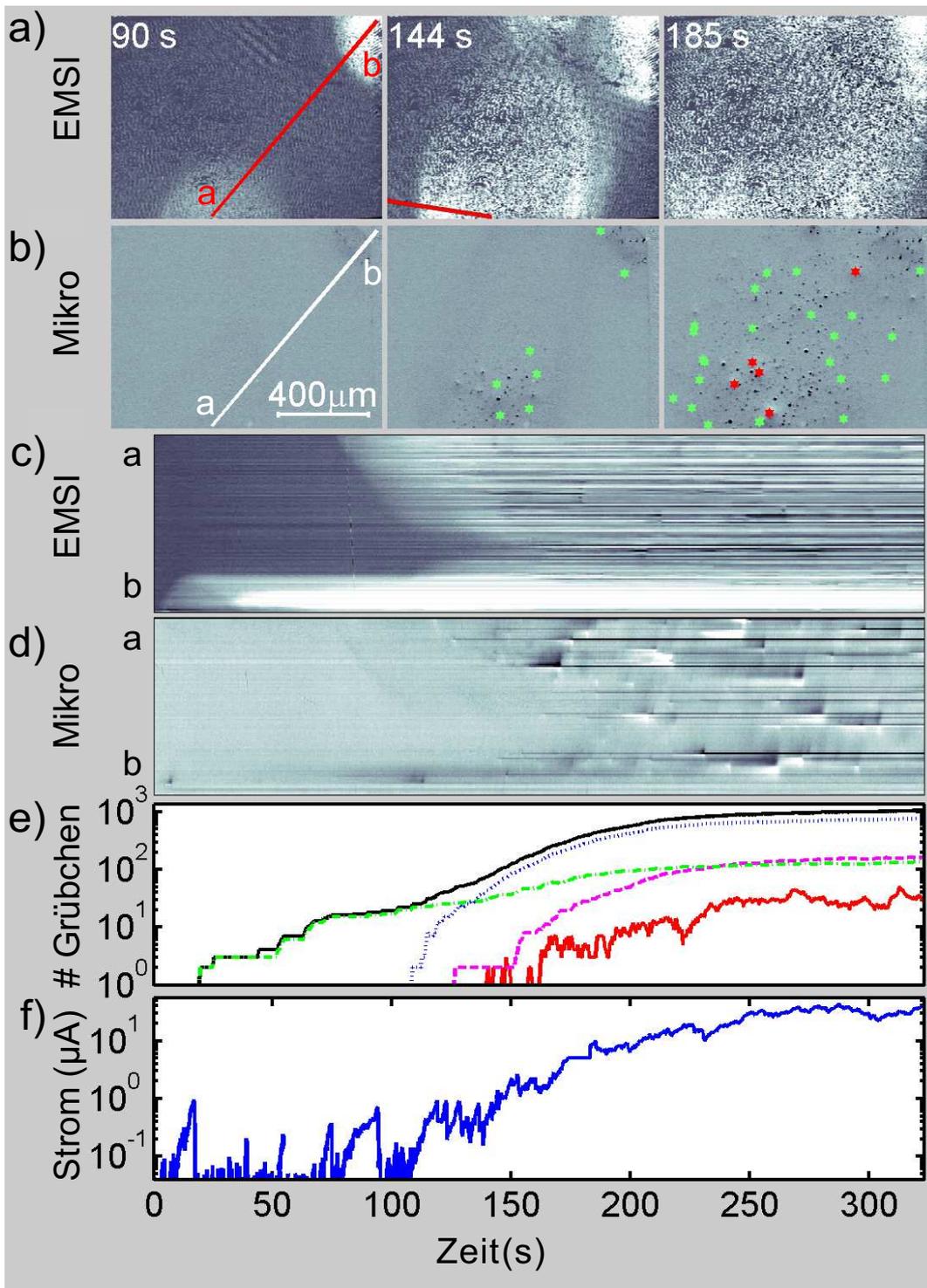
Es ist wichtig zu erwähnen, dass an diesen Stellen kein Anzeichen von Spaltkorrosion zu finden ist, und somit diese als Ursache für den beobachteten Prozess ausgeschlossen werden kann. Ein Beispiel für diese Art der Korrosion ist auf der linken Seite von Abbildung 5.16 sichtbar. Wie aus den Videosequenzen erkennbar, begann sie zum Zeitpunkt $t = 348\text{ s}$ und wuchs bis zum Ende des Experimentes (140 s später). Es ist gut zu erkennen, dass es sich bei der Spaltkorrosion um eine viel dramatischere Korrosionserscheinung handelt als ein einzelnes Grübchen sie darstellt. Bildet sich ein kleines Grübchen in einem engen Spalt, stellt dieser Spalt eine zusätzliche Diffusionsbarriere dar [109, 110]. So bleiben die schädigenden Substanzen weitestgehend im Spalt und fördern dort weitere Korrosion [111]. Solche Spalte können auch entstehen, wenn der Lack nicht ideal auf der Oberfläche haftet. In diesem Fall frisst sich die Korrosion unter den Lack und richtet dort großen Schaden an. Im Prinzip stellt also die Spaltkorrosion ein großes Korrosionsgrübchen dar, nur dass die Lackschicht – anders als die Oxidschicht – nicht soweit aufreißt, dass Passivierung eintritt. Damit geht einher, dass – ebenso wie im kleinen Korrosionsgrübchen – schädigende Substanzen gebildet werden [112]. Die Menge aggressiver Stoffe ist hier jedoch viel größer (man vergleiche die Ausmaße der Spaltkorrosion in Abb. 5.16 mit den Ausmaßen eines einzelnen Grübchens). Diffundieren diese Stoffe aus dem Spalt entlang der Oberfläche des Stahles, ist die Nukleationswahrscheinlichkeit in der Nähe des Spaltes höher als in einiger Entfernung. Dies könnte

Abbildung 5.15: Beobachtung der Ausbreitung einer Reaktionsfront unter gleichzeitiger Verwendung von abbildender Ellipsometrie und kontrastverstärkter Mikroskopie.

a): EMSI-Momentaufnahmen zu den angegebenen Zeitpunkten. **b):** Mikroskop-Momentaufnahmen die den Momentaufnahmen in a) entsprechen. Grüne Sternchen markieren neu entstandene Grübchen, rote Sternchen entsprechen Grübchen mit Hof. **c):** Raum-Zeit-Diagramm entlang der Strecke \overline{ab} in a). **d):** Raum-Zeit-Diagramm entlang der Strecke \overline{ab} in b). **e):** Anzahl der Grübchen in Abhängigkeit von der Zeit. *Durchgezogene schwarze Linie:* Gesamtzahl der auf der Oberfläche sichtbaren Grübchen. *Strich-punktierte grüne Linie:* Anzahl der sichtbaren Grübchen in dem Gebiet vergleichbar mit dem hellen Bereich oben rechts in der zweiten Momentaufnahme von a). *Punktierte blaue Linie:* Anzahl der sichtbaren Grübchen in dem Gebiet vergleichbar mit dem unteren hellen Bereich in der zweiten Momentaufnahme von a). *Gestrichelte magenta-farbene Linie:* Anzahl der sichtbaren Grübchen in einem Gebiet vergleichbar mit dem hellen Bereich oben in der Mitte in der zweiten Momentaufnahme von a). *Durchgezogene rote Linie:* Hochaktive Korrosionsherde. **f):** Zellenstrom.

Experimentelle Vorgehensweise: Die Probe wurde dem Elektrolyten (0,05 molare NaCl-Lösung) 90 min lang ausgesetzt. Anschließend wurde für 100 s ein Potential von $-400 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ angelegt, das dann mit einer Geschwindigkeit von 20 mV/s auf 330 mV erhöht und auf diesem Wert konstant gehalten wurde. Etwa 10 min nach Erreichen des Wertes begann der dargestellte Prozess. Die Temperatur betrug $21,9^\circ\text{C}$. Entnommen aus [108].

5.4 Beobachtung des Übergangs von niedrigen zu hohen Korrosionsraten



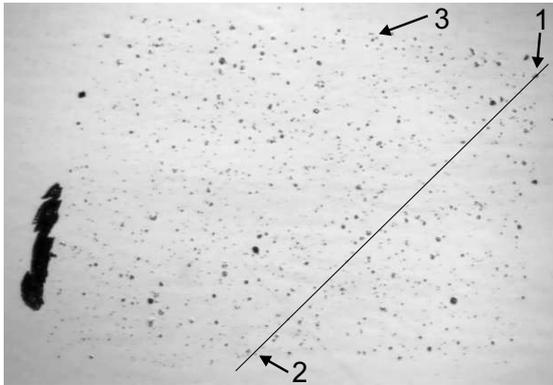


Abbildung 5.16: Mikroskopische Aufnahme der Oberfläche nach Beendigung des in Abbildung 5.15 gezeigten Experimentes und Entfernung des isolierenden Materials. Von den mit den Ziffern eins, zwei und drei bezeichneten Grübchen ging eine Nukleationszone aus. Der schwarze Strich verläuft entlang der Strecke \overline{ab} in Abbildung 5.15. Entnommen aus [108].

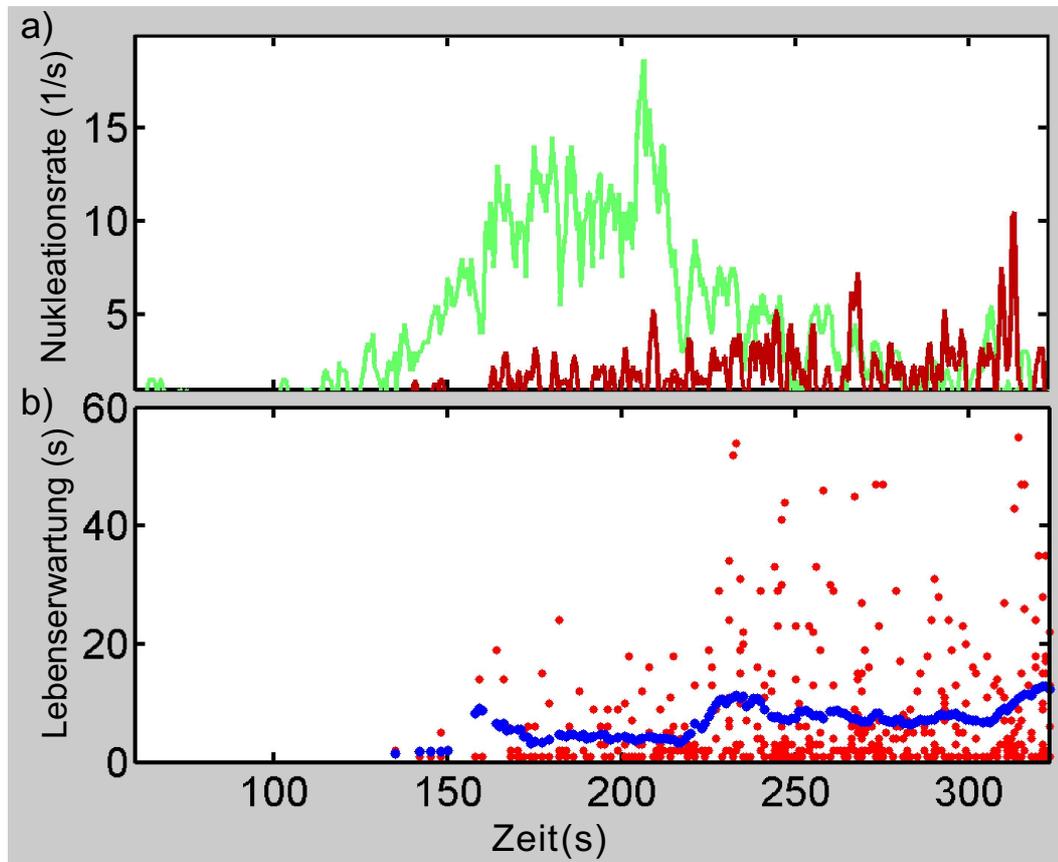


Abbildung 5.17: Statistische Analyse.

a): Nukleationsrate der neu entstehenden Grübchen (grün) und der hochaktiven Grübchen (rot) in Abhängigkeit von der Zeit.

b): Lebensdauer der hochaktiven Korrosionsherde in Abhängigkeit vom Zeitpunkt ihrer Aktivierung (rote Punkte). Die blauen Punkte sind ein gleitendes Mittel über einen Zeitbereich von drei Sekunden.

5.4 Beobachtung des Übergangs von niedrigen zu hohen Korrosionsraten

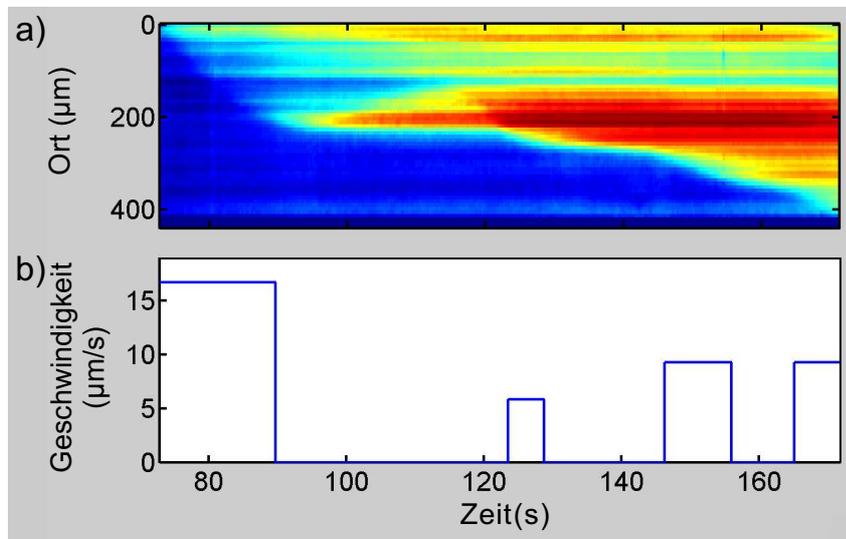


Abbildung 5.18: Ausbreitungscharakteristik.

a): Raum-Zeit-Diagramm entlang der roten Linie in der zweiten Momentaufnahme von Abbildung 5.15 a). **b):** Anhand des Raum-Zeit-Diagramms berechnete Ausbreitungsgeschwindigkeit während der Ausbreitungsphasen. Teilweise entnommen aus [108].

ebenfalls zu einer frontartigen Ausbreitung einer Nukleationszone führen.

Die drei Grübchen jedoch, die jeweils Ursprung einer Nukleationszone sind, unterscheiden sich bezüglich ihrer Größe nicht von den anderen Grübchen auf der Oberfläche. Daher kann Spaltkorrosion als Ursache für die frontartige Ausbreitung ausgeschlossen werden, auch wenn diese ihren Ursprung am Rand der dem Elektrolyten ausgesetzten Fläche hat.

Ausbreitungscharakteristik der Oxidschichtschädigung

Es wurde die Ausbreitungscharakteristik des mit dem Ellipsometer beobachteten hellen Bereiches um den Buchstaben a in Abbildung 5.15 a) analysiert.

Dazu wurden Raum-Zeit-Diagramme entlang von Linien erstellt, die im Ursprung des hellen Bereiches beginnen und unter verschiedenen Winkeln verlaufen. Die Anfangsgeschwindigkeit lag in den ersten 90 s unabhängig von der Richtung bei $18 \pm 3 \mu\text{m/s}$ (ermittelt anhand von 10 Diagrammen). Bei der weiteren Ausbreitung tritt jedoch eine Asymmetrie auf. Um diese zu erläutern, werden drei Raum-Zeit-Diagramme vorgestellt.

Das erste wurde entlang der roten Linie in der zweiten Momentaufnahme von Abbildung 5.15 a) erstellt. Zeitbereiche, in denen die Front sich mit annähernd konstanter Geschwindigkeit ausbreitet (z. B. im Zeitintervall $t = 75, \dots, 90 \text{ s}$) und solche, in denen die Front stationär ist (z. B. im Intervall $t = 90, \dots, 122 \text{ s}$) wechseln sich ab

5 Grübchenkorrosion auf Edelstahl

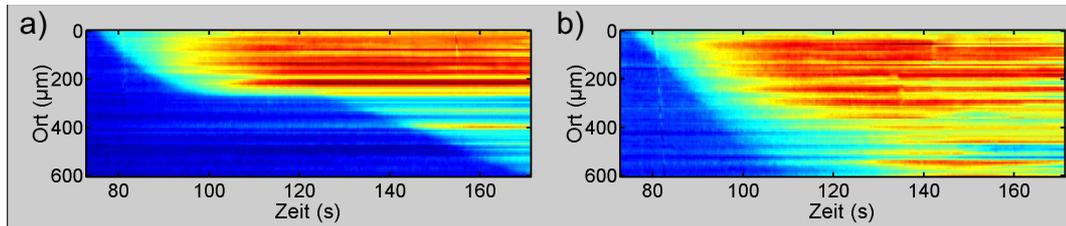


Abbildung 5.19: Raum-Zeit-Diagramm durch das Zentrum des unteren hellen Bereiches in der zweiten Momentaufnahme von Abbildung 5.15 a) in einem Winkel von 45° (a)) bzw. 90° (b)) zur roten Linie.

(Abb. 5.18 a)). Es werden Ausbreitungsgeschwindigkeiten zwischen 5 und $16 \mu\text{m/s}$ beobachtet (Abb. 5.18 b)).

Die Linie, entlang der das zweite Raum-Zeit-Diagramm erstellt wurde, verläuft in einem Winkel von 45° zur ersten. Auch hier treten Fluktuationen der Ausbreitungsgeschwindigkeit auf, jedoch sind diese nicht so ausgeprägt wie im ersten Fall (Abb. 5.19 a)).

Betrachtet man die Richtung senkrecht zur ursprünglichen, findet man keine Fluktuation der Geschwindigkeit (Abb. 5.19 b)).

Dieses Verhalten kann auf einen einfachen Umstand zurückgeführt werden: In der elektrochemischen Zelle konnte Konvektion trotz Bemühung nicht unterdrückt werden. Senkrecht zur Konvektionsrichtung trägt nur eine kleine Zahl von aktiven Grübchen (Größenordnung 1 s^{-1}) zur Frontausbreitung bei. Nicht alle Grübchen werden – wie oben erläutert – im gleichen Maße zu einer weiteren Oxidschichtschwächung führen. So kann es zu einer stoßweisen Ausbreitung kommen. In Richtung der Konvektion dagegen wird der Transport der schädigenden Substanzen aufrechterhalten und die Front propagiert kontinuierlich. Anhand der Bewegung von Schwebeteilchen, die im Mikroskop sichtbar sind, wurde bestätigt, dass die Konvektion senkrecht zu der roten Linie in Abbildung 5.15 verläuft. Mit dem Einfluss der Konvektion lässt sich auch erklären, warum die Ausbreitung der am oberen Rand gelegenen Nukleationszonen weniger ausgeprägt ist.

Entwicklung der Grübchenverteilung

Zur Analyse der Entwicklung der Grübchenverteilung der in Abschnitt 5.4.5 vorgestellten Messung wurde folgende Vorgehensweise gewählt: Die Bildpunkte der digital gespeicherten Videosequenz werden als die Knotenpunkte eines endlich ausgedehnten Gitters betrachtet und die Position der Mitte jedes einzelnen Grübchens auf diesem Gitter bestimmt. So erhält man ein Punktmuster, das mit der in Abschnitt 4.5 beschriebenen Methode analysiert werden kann. Es wird jedoch nicht das ganze Gitter betrachtet, sondern nur das größte rechteckige Gitter, das völlig in der dem Elektrolyten ausgesetzten Fläche liegt. So werden Effekte durch Be-

5.4 Beobachtung des Übergangs von niedrigen zu hohen Korrosionsraten

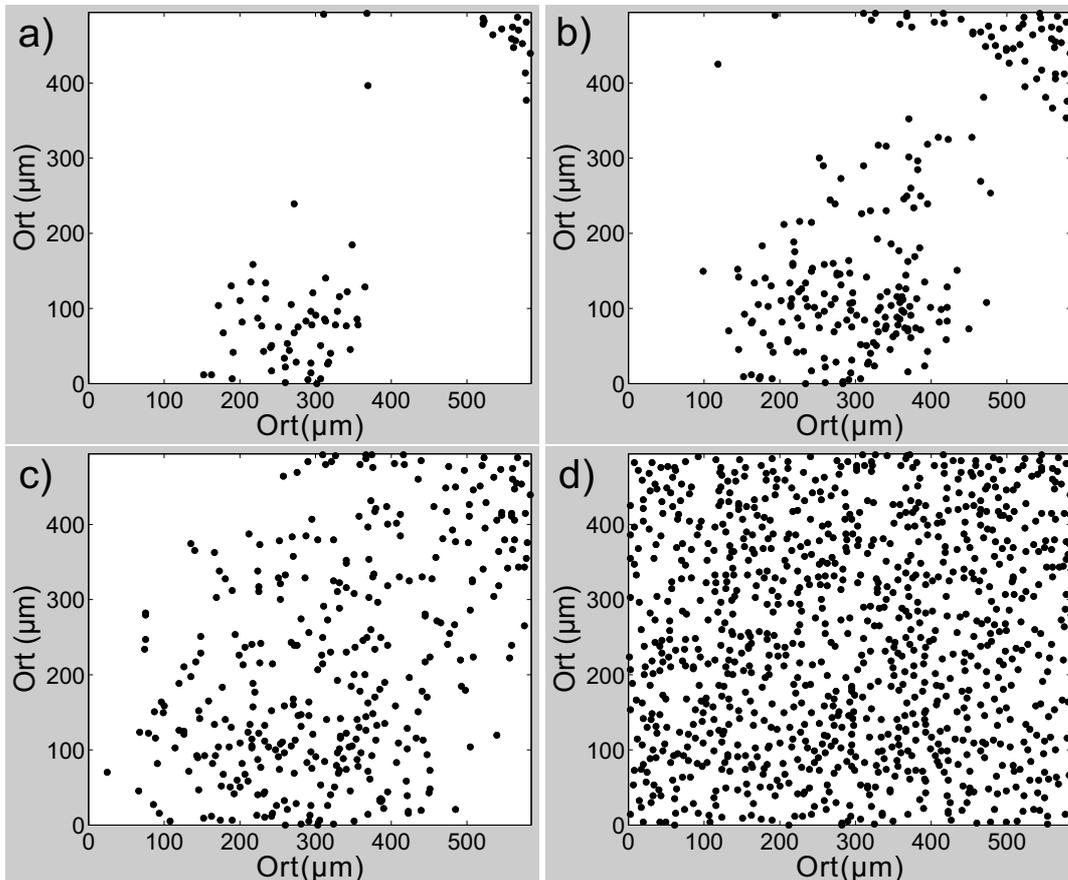


Abbildung 5.20: Position der Grübchen zu verschiedenen Zeitpunkten. **a):** $t = 144$ s, **b):** $t = 168$ s, **c):** $t = 185$ s, **d):** $t = 480$ s.

reiche, in denen keine Grübchen entstehen können, vermieden. Für die Zeitpunkte $t = 144$, 168 , 185 und 480 s werden mit dieser Methode Punktmuster erzeugt (Abb. 5.20) und ihre L-Kurven bestimmt (Abb. 5.21 a) bis d), rote durchgezogene Linie). Zum Vergleich wurden L_{\min} und L_{\max} als blaue gestrichelte Linien eingetragen.

Die L-Kurven für die Muster zu den Zeitpunkten $t = 144$, 168 und 185 s weisen ein Maximum auf, das deutlich über L_{\max} liegt. Die Lage des Maximums wandert in dieser Zeit von Werten um 170 zu 250 μm , wobei die Höhe deutlich abnimmt (man beachte die unterschiedliche Skalierung). Dieses Verhalten der Kurven spiegelt die zunehmende Ausbreitung der Grübchengruppen wider. Am Ende des Experimentes ($t=480$ s, Abb. 5.21 d)) ist kein Maximum mehr vorhanden. Dies zeigt an, dass die Grübchen annähernd gleichmäßig über die Oberfläche verteilt sind. Schon in Abbildung 5.21 b) deutet sich ein lokales Minimum bei dem Analyseradius $h = 14$ μm an, das im Laufe der Zeit immer ausgeprägter wird (vgl. Abb. 5.21 b) bis d)). Wie in Abschnitt 4.5 erläutert, weist ein Unterschreiten des Wertes von L_{\min} auf einen Mindestabstand hin. Zur Überprüfung wurden L_{\min} und L_{\max} für 100 Punktmuster

5 Grübchenkorrosion auf Edelstahl

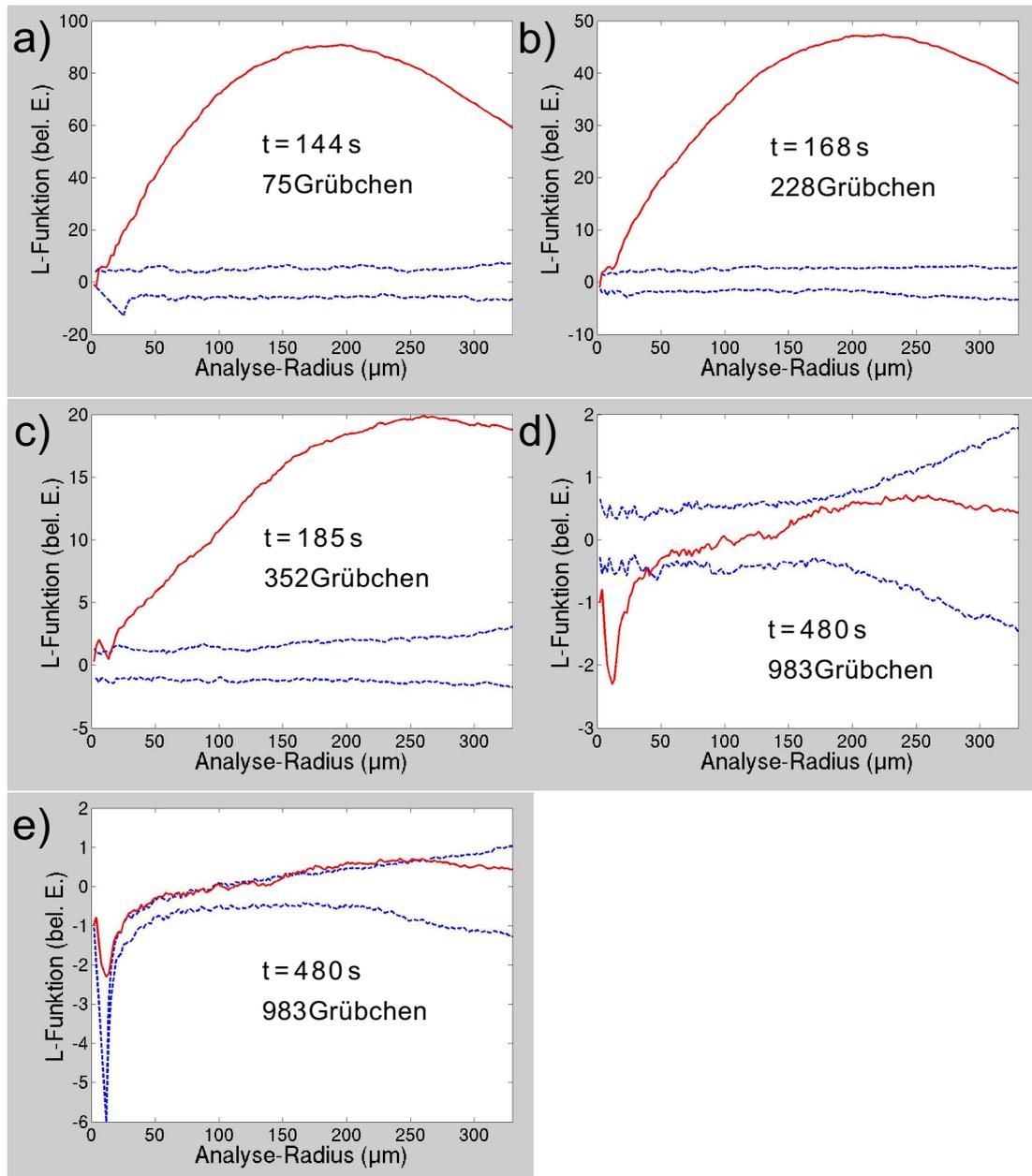


Abbildung 5.21: Statistische L-Kurven (durchgezogen) für die Grübchenverteilung der zweiten (a), dritten (b) und der vierten (c) Momentaufnahme in Abbildung 5.15 sowie der Verteilung am Ende des Experimentes ohne (d) und mit (e) Berücksichtigung eines Minimalabstandes der Grübchen von $14 \mu\text{m}$ bei Bestimmung der Vergleichsfunktion (gestrichelte Kurven).

mit entsprechendem Mindestabstand berechnet. Es ist gut zu erkennen, dass das Minimum in diesem Fall wesentlich ausgeprägter ist als für das experimentelle Punktmuster (Abb. 5.21 e)). Dies bedeutet, dass die meisten Grübchen ihren nächsten Nachbarn in 14 μm Entfernung haben, einige wenige Grübchen jedoch auch näher aneinander liegen. Der mittlere Abstand der Grübchen beträgt 16 μm . Eine ähnliche Beobachtung wurde auch von Reuter und Heusler [90] gemacht, die bei der Analyse der Grübchenabstände zum nächsten Nachbarn einen Mindestabstand feststellten. Dieser Mindestabstand wurde auf die Wanderung von Chlorid-Ionen in ein aktives Grübchen zurückgeführt. Dadurch verarmt dessen Umgebung an Chlorid, der Elektrolyt ist weniger aggressiv und somit ist die Wahrscheinlichkeit für das Entstehen eines neuen Grübchens herabgesetzt. Ein solcher Mechanismus ist hier weniger wahrscheinlich, da die Grübchen nur wenige Sekunden aktiv sind.

Legt man eine Diffusionskonstante von $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ zugrunde, ein typischer Wert für Ionen in Lösung [113], bildet sich eine eventuell auftretende Verarmungszone von 30 μm Radius [90] in weniger als 20 s zurück. Die in dieser Arbeit gezeigten Experimente laufen über einen Zeitraum von mehreren 100 s. Somit bilden sich eventuell auftretende Verarmungszonen in der Regel vor Beendigung des Experimentes zurück und haben auf die nachfolgende Nukleation keinen Einfluss. Eine wahrscheinlichere Ursache ist, dass – bedingt durch Vorgänge beim Abkühlen der Stahlschmelze – Einschlüsse, an denen Korrosionsherde bevorzugt nukleieren, einen Mindestabstand voneinander einnehmen.

5.5 Vergleich mit numerischen Simulationen

Unabhängig von der Wahl der experimentellen Vorgehensweise ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen Resultate mit den Ergebnissen der numerischen Simulationen, die in Abschnitt 4.3.5 vorgestellt wurden.

Sowohl im Experiment als auch in den numerischen Simulationen wird der Übergang von niedrigen zu hohen Korrosionsraten durch eine explosionsartige Reproduktion kleiner metastabiler Grübchen verursacht.

Zunächst treten in beiden Fällen vereinzelte Korrosionsherde auf, die keinen großen Schaden zur Folge haben. Doch dann erfolgt eine exponentielle Zunahme der Grübchenanzahl, bis sich die ganze Oberfläche im aktiven Zustand befindet.

Zu diesem Zeitpunkt wird experimentell eine Grübchendichte von etwa 2300 mm^{-2} beobachtet, in den Simulationen eine von etwa 3800 mm^{-2} ($H=10$) bzw. 950 mm^{-2} ($H=20$) (Abschnitt 4.3.5).

Nach diesem Zeitpunkt tritt ein Unterschied auf: Während die Grübchenzahl im Experiment stagniert, nimmt sie in den Simulationen weiter zu. Dieser Unterschied hat eine einfache Ursache: Auf einer realen Edelstahloberfläche ist eine endliche Anzahl von Defekten vorhanden. Ist an allen diesen Stellen bereits ein Grübchen nukleiert, ist eine Reaktivierung wahrscheinlicher, als dass ein neues Grübchen entsteht. Folglich nimmt die Anzahl der Grübchen nicht weiter zu.

5 Grübchenkorrosion auf Edelstahl

In den Simulationen dagegen sind keine bevorzugten Nukleationspunkte vorgesehen, und ein Korrosionsherd wird unabhängig von der Vorgeschichte des Gitterpunktes initiiert. Somit nimmt die Anzahl aller bis zu einem bestimmten Zeitpunkt nukleierten Grübchen weiter linear zu.

Ähnliche Gemeinsamkeiten und Unterschiede finden sich im Verlauf der Stromkurven. Zunächst treten sowohl im Experiment als auch in der Simulation vereinzelte Stromstöße auf, dann erfolgt der rapide Übergang zu hohen Korrosionsraten. Bezogen auf die gesamte Fläche (eigentlich fließt der Strom nur punktuell durch die zum jeweiligen Zeitpunkt aktiven Grübchen) treten im Experiment Stromdichten von 1 bis 10 Am^{-2} auf, in der Simulation werden etwa 4 Am^{-2} ($H=10$) bzw. 5 Am^{-2} ($H=20$) erreicht.

Aus den Abbildungen 5.11 und 5.17 lässt sich entnehmen, dass im Experiment nach dem Übergang von niedrigen zu hohen Korrosionsraten eine tendenziell steigende Anzahl hochaktiver Korrosionsherde mit einer tendenziell ansteigenden Lebensdauer beobachtet wird. Dies führt zu einer weiteren leichten Zunahme der Stromstärke. Eine solche Zunahme tritt bei den Simulationen nicht auf. Ist der Übergang zum aktiven Zustand vollzogen, bleibt die Nukleationsrate konstant (Abschnitt 4.3.5).

Ein wesentliches Merkmal der in Abbildung 4.15 dargestellten numerischen Simulation – die frontartige Ausbreitung des geschädigten Bereiches – wurde ebenfalls im Experiment nachgewiesen (Abschnitt 5.4.3 und 5.4.5). Dort breitet sich die Schwächung der Oxidschicht mit einer Geschwindigkeit von etwa $19 \mu\text{m/s}$ aus, während die gemessene Ausbreitungsgeschwindigkeit in den numerischen Simulationen $1,5 \mu\text{m/s}$ beträgt. Rechnerisch ergibt sich aus der Mean-Field Theorie (Gleichungen (4.24)) ein Wert von $50 \mu\text{m/s}$.

Es gibt mehrere Erklärungsansätze, warum die in den Abschnitten 5.4.1 und 5.4.2 gezeigten Übergänge von niedrigen zu hohen Korrosionsraten ohne beobachtbare Frontausbreitung erfolgen.

Mit den hier vorgestellten Methoden ist die maximal beobachtbare Fläche stark beschränkt. Dies beruht darauf, dass die Korrosionsgrübchen, um beobachtet werden zu können, auf mindestens einen Bildpunkt der Kamera abgebildet werden müssen. Geht man von einem Durchmesser von etwa $2 \mu\text{m}$ aus, ergibt sich eine maximale Beobachtungsfläche von etwa $1 \times 1 \text{ mm}^2$. Aus Berechnungen der Mean-Field Theorie ist bekannt, dass sowohl eine kritische Schädigung als auch das Überschreiten eines kritischen Durchmessers notwendig sind, damit sich der geschädigte Bereich weiter ausbreiten kann [37]. Liegt dieser kritische Keim in der Größenordnung des betrachteten Systems oder darüber, ist die Ausbreitung der Nukleationszone nicht sichtbar. Dies ist selbst dann der Fall, wenn das System bistabil ist und Frontausbreitung im Prinzip möglich ist.

Umgekehrt besteht die Möglichkeit, dass sich das System nicht im bistabilen Bereich befindet. Wie in den numerischen Simulationen bestimmt im Experiment die Wahl der Parameter (Temperatur, Potential, Zustand der Oxidschicht) die Eigenschaften des Systems. Als Beispiel sei hier der Zustand der Oxidschicht heraus-

gegriffen. Die Anfälligkeit der Oxidschicht für Grübchenkorrosion wird von der Funktion $w(M)$ modelliert. In Abschnitt 4.3.5 wird gezeigt, dass schon eine kleine Veränderung des Verlaufs dieser Funktion Auswirkungen auf die Dynamik des Systems haben kann. Somit könnte ein Faktor, der Frontausbreitung auf den experimentell realisierbaren Längenskalen ermöglicht, die in Abschnitt 5.4.4 gezeigte qualitative Änderung der Oxidschicht sein.

5.6 Diskussion der Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment

Wie im vorherigen Abschnitt dargelegt, besteht eine gute quantitative Übereinstimmung zwischen den numerischen Simulationen und den experimentellen Ergebnissen. Mit dem Wissen, dass das den Simulationen zugrunde liegende Modell rein phänomenologisch angelegt ist und die Simulation in Abbildung 4.15 vor Aufnahme der experimentellen Untersuchungen durchgeführt wurde, erstaunt diese Übereinstimmung um so mehr. In diesem Abschnitt soll der Frage nachgegangen werden, was zu dieser guten Übereinstimmung führt.

Das Modell beruht auf einer Reihe von Vereinfachungen und Annahmen. Es wird ein homogenes Metall zugrunde gelegt, und alle generierten Grübchen sind identisch. Der besonderen Zusammensetzung bestimmter Einschlüsse, insbesondere der Mangansulfid-Einschlüsse, wird nicht Rechnung getragen. Die lokale Konzentration schädigender Substanzen ist durch die Konzentration der Metall-Kationen angenähert. Weder werden explizit die Protonen berücksichtigt, die bei der Hydrolyse der Metall-Kationen entstehen, noch die Chlorid-Ionen, die aus dem Inneren des Elektrolyten zur Elektrodenoberfläche wandern. Auch Nebenreaktionen, die zu einem Teil des Stromflusses führen, werden vernachlässigt.

Der Einfachheit halber wird eine lineare Abhängigkeit der Gedächtnisvariablen M von der Konzentration schädigender Substanzen, von der Oxidschichtschädigung und vom Potentialabfall angenommen [37].

Die Abhängigkeit der Generationsrate w von der Variablen M ist ebenfalls rein phänomenologisch gewählt worden [37]. Der Graph der Funktion $w(M)$ ähnelt der von Pistorius und Burstein experimentell gefundenen potentialabhängigen Anzahl möglicher Nukleationsereignisse [50]. Bei experimentell ermittelten Generationsraten muss jedoch stets berücksichtigt werden, dass sie durch Interaktion zwischen einzelnen Korrosionsherden verfälscht sein können.

Größere Sicherheit besteht bei der Berechnung des Potentialabfalls. Dieser wird nach Newman [114] berechnet, wobei ein aktives Grübchen als eine scheibenförmige Elektrode umgeben von isolierendem Material betrachtet wird. Allerdings beeinflusst der Potentialabfall – wie in [66] näher ausgeführt – die Ergebnisse nur unwesentlich.

Aus zahlreichen Experimenten lässt sich die Form der Stromspitzen gut ermitteln

5 Grübchenkorrosion auf Edelstahl

[50, 68]. Wichtiger noch als die Form der Stromspitzen ist die Menge der umgesetzten Ladung, solange ein kurzer Stromstoß gewählt wird [66].

Wenn trotz der zahlreichen Vereinfachungen die experimentellen Resultate reproduziert werden, lässt dies auf eine sehr gute Wahl der für die in den numerischen Simulationen eingesetzten Parameter schließen. Viele von ihnen sind relativ gut bekannt. Am einfachsten lässt sich die Menge der umgesetzten Ladung pro Stromstoß bestimmen. Für die in Tabelle 4.1 angegebenen Werte ergeben sich $100 \mu\text{C}$. Dies liegt in der gleichen Größenordnung wie die etwa $220 \mu\text{C}$, die während der Entstehung des kleinen Grübchens in Abbildung 5.4 fließen. Ebenso einfach lässt sich die Größe der Grübchen ermitteln; die veranschlagten $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ decken sich ungefähr mit den Ausmaßen der in dieser Arbeit betrachteten Grübchen (Abschnitt 5.3.6).

Die Ausbreitung der Nukleationszone wird durch die Diffusion der schädigenden Spezies in der Diffusionsgrenzschicht vorangetrieben. Die Dicke der Diffusionsgrenzschicht ist mit unterschiedlichen experimentellen Methoden ermittelt worden (eine Übersicht findet sich z. B. in [102]), und auch die Diffusionskonstanten sind gut bekannt. Letztere sind für einige Ionen z. B. in [113] tabelliert und liegen alle in derselben Größenordnung ($1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$). Die Ausbreitungsgeschwindigkeit sollte daher von den Simulationen näherungsweise reproduziert werden.

Andere Parameter, die sich nicht einfach anhand von Experimenten bestimmen oder berechnen lassen, wurden mit großer Sorgfalt gewählt: Aus Versuchen mit dicht nebeneinander gelegenen kleinen Elektroden wurde gefolgert, dass die Selbstheilung der Oxidschicht auf einer wesentlich langsameren Zeitskala vonstatten geht als die Diffusion der schädigenden Spezies [66]. Daher wird für die Selbstheilung eine Rate von nur $v = 0.033 \text{ s}^{-1}$ angesetzt, während die Schädigung sehr schnell erfolgt ($\mu = 1000 \text{ cm}^3/(\text{Mol s})$).

Die Wahl der Parameter α_s , α_c und α_Φ erfolgte ebenfalls nicht willkürlich. Im Zentrum eines aktiven Grübchens nehmen Oxidschichtschädigung, Konzentration der schädigenden Spezies und Potentialabfall ein Maximum an. Es wird angenommen, dass an der Stelle eines aktiven Grübchens die Umgebung sehr aggressiv ist (aufgrund des niedrigen pH-Wertes in der Umgebung eines aktiven Grübchens ist diese Annahme realistisch), diese Aggressivität jedoch teilweise durch den ohmschen Potentialabfall ausgeglichen wird. Um diesen Verhältnissen Rechnung zu tragen, wurden die Parameter α_s , α_c und α_Φ wie folgt bestimmt: Ein einzelnes Korrosionsgrübchen wurde initiiert und die Maxima der Konzentration, der Oxidschichtschädigung und des Potentialabfalls bestimmt. Die Wahl der Parameter erfolgt dann derart, dass diese Maxima mit einem Wert von 100 zur Gedächtnisvariablen M beitragen [66]. Wird $M_0 = 50$ gesetzt, befindet man sich für $M = 100$ und $H = 10$ fast schon in der Sättigung der Generationsrate w , also im Bereich hoher Nukleationswahrscheinlichkeit.

Wie in [37] näher ausgeführt, ist eine notwendige Bedingung für das Entstehen von Fronten, dass der Parameter H genügend klein ist (siehe auch Abschnitt 4.3.5). Er darf allerdings auch nicht zu klein sein, da dann die Wahrscheinlichkeit einer Nu-

kleation auf einer intakten Oberfläche sehr gering wird ($\lim_{H \rightarrow 0}(w|_{M=0}) = 0$ für alle $M_0 > 0$). Um also in den Simulationen Frontausbreitung zu erhalten, ist man in der Wahl des Parameters H stark eingeschränkt.

Ähnlich verhält es sich mit dem Parameter w_{\max} : Für die in Tab. 4.1 angegebenen Werte tritt Bistabilität zwischen $w_{\max} \approx 1300$ und $10000 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ auf, wie eine Betrachtung der Nullklinen zeigt. Mit $w_{\max} = 5000 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ befindet man sich somit ungefähr in der Mitte des bistabilen Bereiches.

Aber aufgrund der am Anfang dieses Abschnittes erläuterten Vereinfachungen, die dem Modell zugrunde liegen, erklärt selbst diese fundierte Wahl der Parameter die Übereinstimmung nur zum großen Teil. Ein Quentchen Glück bei der Parameterwahl hat mit großer Wahrscheinlichkeit auch eine – wenn auch untergeordnete – Rolle gespielt. Um diese Frage endgültig zu klären, müssen weitere Experimente unter verschiedenen Bedingungen in Beziehung zu numerischen Simulationen gesetzt werden.

5.7 Abschließende Bemerkungen

Durch die hier vorgestellte Möglichkeit der in situ Beobachtung und der Detektion der aktiven Grübchen wurde gezeigt, dass die wenige Mikrometer großen metastabilen Grübchen zur Interaktion fähig sind. Dies zeigt sich vor allem an der experimentell nachgewiesenen frontartigen Ausbreitung der Nukleationszone. Hierbei handelt es sich um ein raum-zeitliches Muster, welches für nichtlineare Systeme, insbesondere Reaktions-Diffusions-Systeme, typisch ist. Der Übergang von niedrigen zu hohen Korrosionsraten wird durch eine autokatalytische Reproduktion der metastabilen Korrosionsherde erklärt. Stabile Grübchen, deren Auftreten zu einem späteren Zeitpunkt in den Experimenten nicht ausgeschlossen werden kann, wurden nicht beobachtet.

Diese Sichtweise wird durch die hervorragende Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit einem stochastischen Reaktions-Diffusions-Modell unterstützt. Folglich lässt sich Grübchenkorrosion in den Bereich der nichtlinearen Dynamik und speziell in den Bereich der musterbildenden Systeme einordnen.

Dieses Verständnis lässt sich nutzen, um neue Strategien für den Korrosionsschutz zu entwickeln oder alte Strategien besser zu verstehen. Schon seit langem ist bekannt, dass der Einsatz von Tensiden zu einer erhöhten Korrosionsbeständigkeit führt [115, 116]. Auch eigene Versuche haben gezeigt, dass die Zugabe von oberflächenaktiven Stoffen – z. B. Natriumdodecylsulfat – zum Elektrolyten die Korrosionsbeständigkeit erheblich erhöht. Diese oberflächenaktiven Stoffe lagern sich an das Metall an, was vermutlich zu einem verbesserten Schutz der Oberfläche vor dem Angriff des Elektrolyten führt. Zusätzlich wird durch die Pufferung des pH-Wertes die lokale Ansäuerung des Elektrolyten weitestgehend verhindert. Somit wird eine Schwächung der Oxidschicht erschwert. Die gezielte Entwicklung von Molekülen, die sich an Defekte oder Einschlüsse anlagern, bietet eine Möglichkeit, mit gerin-

5 Grübchenkorrosion auf Edelstahl

geren Konzentrationen von Hilfsstoffen im Elektrolyten den Korrosionsschutz zu optimieren. Die Einschlüsse und Defekte im Edelstahl haben eine sehr uneinheitliche Zusammensetzung. Eine detaillierte chemische Analyse der Grübchen, die zur Frontausbreitung beitragen, ist wünschenswert. Ihre gezielte Vermeidung könnte ebenfalls die Korrosionsresistenz erhöhen.

6 Beobachtungen an Aluminium

6.1 Einführung

Lochfraß tritt nicht nur bei Edelstahl auf. Aluminium, Nickel und Eisen sind weitere prominente Vertreter der Metalle, die anfällig für diese spezielle Art der Korrosion sind [56].

Das in Abschnitt 4.3 erläuterte mathematische Modell zur Simulation der Grübchenkorrosion wurde entwickelt, um generelle Phänomene, die beim Lochfraß auftreten, zu erklären [35]. Wenn dieses Modell Allgemeingültigkeit besitzt, sollte sich nicht nur auf Edelstahl – wie in Kapitel 5 gezeigt – sondern auch auf den anderen oben genannten Metallen ein Wechselspiel zwischen der Entstehung einzelner Korrosionsgrübchen und Veränderungen der Passivschicht feststellen lassen.

Um dies zu überprüfen, wurden die Untersuchungen auf das technisch viel genutzte Metall Aluminium ausgedehnt.

6.2 Versuchsdurchführung

Die Experimente wurden – wie in Abschnitt 5.2 beschrieben – an einem Aluminium(111)-Kristall in einer offenen Küvette durchgeführt. Wiederum wurde eine Dreielektrodenanordnung mit einem Platindraht als Gegenelektrode und einer Silber/Silberchlorid-Elektrode als Referenzelektrode eingesetzt. Eine 0,05 molare Natriumchloridlösung diente als Elektrolyt.

Bei der Korrosion von Aluminium tritt ein Problem auf, das bei Edelstahl nicht besteht: Werden Grübchen potentiostatisch induziert, werden mit einem Teil des anodischen Stromes Protonen zu Wasserstoff umgesetzt [61]. Die daraus resultierende Gasentwicklung verhindert eine Beobachtung der auf der Oberfläche ablaufenden Vorgänge mit den in Abschnitt 5.2 beschriebenen optischen Methoden.

Folgende Vorgehensweise hat sich als geeignet erwiesen, Grübchenkorrosion ohne nennenswerte Gasentwicklung zu induzieren: Zunächst erfolgte eine Vorjustierung der Probenoberfläche ohne Kontakt mit dem Elektrolyten. Die Endjustierung erfolgte nach Einfüllen des Elektrolyten innerhalb von etwa 5 min. Der Potentiostat wurde lediglich dazu verwendet, die Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode zu messen, das sogenannte „offene Potential“ (OCP, engl. Open Circuit Potential). Es wurde kein Strom durch die Gegenelektrode eingespeist.

Wie in Abschnitt 4.1.8 beschrieben, wird die Spannung zwischen Referenz- und Arbeitselektrode unter Verwendung eines sehr großen Innenwiderstandes bestimmt,

so dass verschwindend wenig Strom fließt. Damit nimmt der Potentiostat einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Reaktion.

Die Prozesse auf der Aluminiumprobe werden mit kontrastverstärkter klassischer Mikroskopie und abbildender Ellipsometrie simultan beobachtet. Der optische Aufbau entspricht dem, der in Abschnitt 5.2.3 dargestellt ist.

6.3 Beobachtung von Grübchenkorrosion und Oxidschichtschwächung

Mit der im vorherigen Abschnitt 6.2 beschriebenen Methode wurde die Entwicklung einzelner Korrosionsgrübchen verfolgt. In Abbildung 6.1 sind exemplarisch die Ergebnisse einer Messung dargestellt.

Die jeweils erste Momentaufnahme in Abbildung 6.1 a) bis c) zeigt die unverehrte Oberfläche. Zum Zeitpunkt $t = 3 \text{ min}$ ist mit dem abbildenden Ellipsometer eine örtliche Aufhellung der Oberfläche sichtbar (zweite Momentaufnahme in Abb. 6.1 a)). Gleichzeitig beobachtet man im Mikroskop eine wenige Mikrometer große Beschädigung des Metalles (zweite Momentaufnahmen in Abb. 6.1 b) und c)). Im Laufe der Zeit nimmt die Aufhellung der Oberfläche zu und erstreckt sich schließlich über ein Gebiet mit einem Radius von etwa $200 \mu\text{m}$ (s. dritte und vierte Momentaufnahme in Abb. 6.1 a)).

Mit dem Mikroskop werden neue Grübchen sichtbar (dritte und vierte Momentaufnahme in Abb. 6.1 b) und c)). Sie entstehen alle in dem Gebiet, das dem hellen Bereich im Ellipsometer entspricht.

Im gemessenen Potential finden sich anfänglich große Sprünge von bis zu 400 mV (Abb. 6.1 f)). Später werden diese geringer und das Potential schwankt um -600 mV . Diese Schwankungen im Potential sind ein Indiz für Reaktionen auf der Oberfläche der Elektroden. Durch diese ändert sich das elektrochemische Potential und folglich die gemessene Spannung zwischen Referenz- und Arbeitselektrode. Eine Korrelation zwischen den Schwankungen und dem Entstehen von Grübchen konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Die hier gemachten Beobachtungen sind den in Abschnitt 5.4.5 vorgestellten Beobachtungen von Oxidschichtschädigung und Nukleation von Korrosionsherden sehr ähnlich, nur laufen die Prozesse auf einer langsameren Zeitskala ab. Daher kann die Deutung analog erfolgen:

Wiederum entstehen durch einen wenige Mikrometer großen Korrosionsherd – im Mikroskop als kleiner dunkler Fleck sichtbar – Substanzen, die sich ausbreiten und die Oxidschicht in der Umgebung verändern. Diese Änderung der Oxidschicht wird im Ellipsometer als Aufhellung sichtbar. Nach Abschnitt 4.2.3 sollte in dem aufgehellten Gebiet die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung neuer Grübchen erhöht sein.

Da nur sehr wenige Grübchen neu entstehen – und bei den sehr nahe aneinanderlie-

genden Grübchen nicht klar ist, ob sie nicht unter der Oberfläche verbunden sind – kann in diesem Fall keine Aussage über räumliche Korrelation gemacht werden.

Die Entwicklung der auf Aluminium beobachteten Grübchen verläuft wesentlich langsamer als die Entwicklung der Grübchen auf Edelstahl (vgl. mit Abschnitt 5.3.2). Die Ursache sind wahrscheinlich die anderen Reaktionsbedingungen: Ohne angelegtes Potential ist die Triebkraft der Reaktion geringer und der Prozess verläuft langsamer.

Die hier vorgestellten Beobachtungen zeigen, dass die Grundannahmen des mathematischen Modells zur Grübchenkorrosion auch hier erfüllt sind: Es entstehen kleine Korrosionsgrübchen, in deren Umgebung die Oxidschicht eine Änderung erfährt. Die Analogie mit den Experimenten an Edelstahl lässt vermuten, dass auch im Falle von Aluminium das Einsetzen von Lochfraß durch einen kritischen kooperativen Effekt erklärt werden kann und dass bei geeigneten Parametern eine autokatalytische Reproduktion einzelner Korrosionsgrübchen stattfindet.

Sowohl auf Aluminium als auch auf Edelstahl zeigt sich das dem Modell zugrunde liegende Zusammenspiel zwischen dem Entstehen einzelner Korrosionsgrübchen und Veränderungen der Oxidschicht. Dies kann als großes Indiz für die Allgemeingültigkeit dieses Modells gewertet werden und deutet darauf hin, dass ähnliche Beobachtungen auch an anderen Metallen, die anfällig für Grübchenkorrosion sind, gemacht werden könnten.

6.4 Beobachtung von Zielscheibenmustern

In einem der wie oben durchgeführten Experimente zeigte sich eine Dynamik, die völlig von der im Abschnitt 6.3 beschriebenen abweicht.

Wie in Abbildung 6.2 dargestellt, wurde die Entwicklung eines sich nach außen bewegenden Zielscheibenmusters beobachtet.

Am Anfang bildet sich ein im Mikroskop sichtbares Korrosionsgrübchen, dessen Umgebung im abbildenden Ellipsometer hell wird (zweite Momentaufnahmen in Abb. 6.2 a) und b)). Dieses Grübchen bildet das Zentrum nach außen laufender Ringe, die im Mikroskop dunkel, im abbildenden Ellipsometer hell erscheinen (Abb. 6.2 b) und c)).

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit nimmt mit der Zeit ab: Anfänglich beträgt sie $5,3 \mu\text{m}/\text{min}$ und ist nach etwa 150 min kaum noch messbar. In dieser Zeit entwickeln sich drei Ringe (s. vierte Momentaufnahmen in Abb. 6.2). Während des Prozesses bildet sich am innen gelegenen Korrosionsgrübchen ein länger werdendes dünnes „Fädchen“ aus Korrosionsprodukten, das in den mikroskopischen Bildern als schwarzer, sich verformender Fleck erscheint. Die chemische Zusammensetzung dieses Fädchens konnte nicht bestimmt werden, da es mit dem bloßen Auge nicht sichtbar war und deswegen dem Elektrolyten nicht entnommen werden konnte. Nach Beendigung des Experimentes wurde die Probe mit Trichlorethylen, Propanol und

Abbildung 6.1: Beobachtung der Grübchenkorrosion auf Aluminium mit optischer Mikroskopie und abbildender Ellipsometrie.

a): Momentaufnahmen einer mit abbildender Ellipsometrie gewonnenen Videosequenz. **b):** Momentaufnahmen einer mit dem Mikroskop gewonnenen Videosequenz, die denen in a) entsprechen. **c):** Ausschnitt aus den Momentaufnahmen in b). **d):** Raum-Zeit-Diagramm entlang der Strecke \overline{ab} in a). **e):** Raum-Zeit-Diagramm entlang der Strecke \overline{ab} in b). **f):** Offenes Potential in Abhängigkeit von der Zeit.
Reaktionsbedingungen: $T = 19,6 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.4 Beobachtung von Zielscheibenmustern

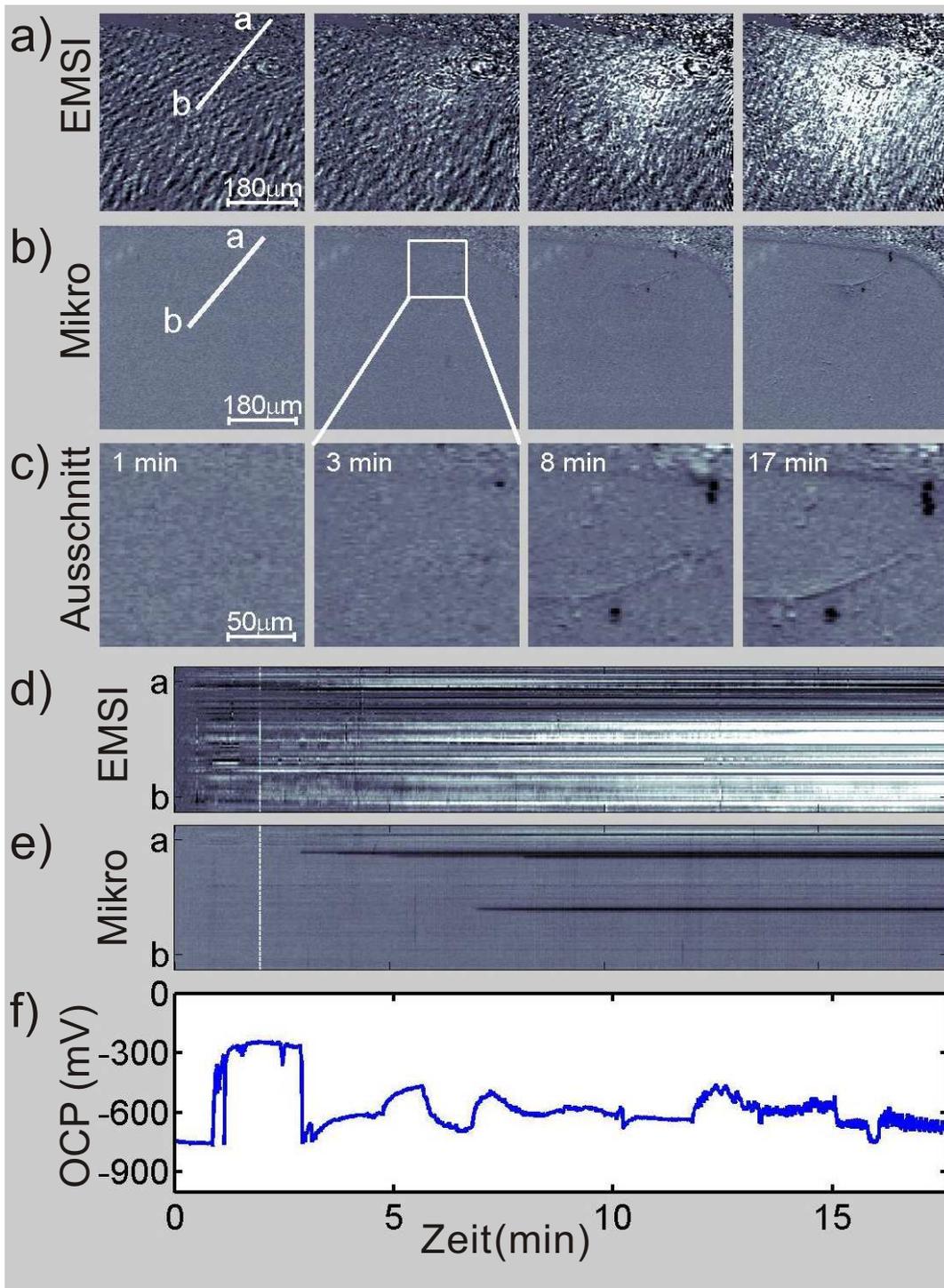
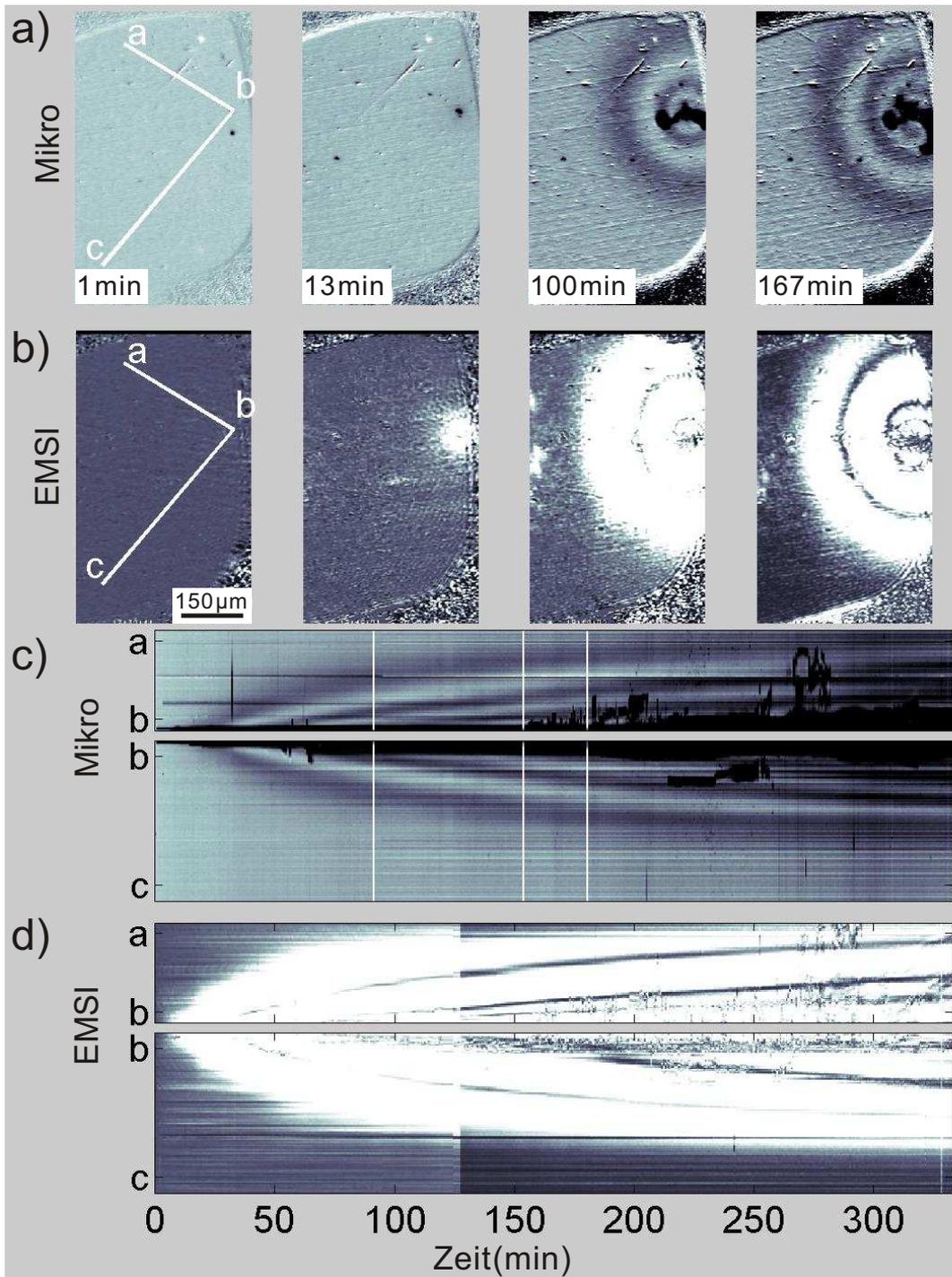


Abbildung 6.2: Beobachtung von Zielscheibenmustern auf Aluminium(111).
a): Kontrastverstärkte Momentaufnahmen einer mikroskopisch gewonnenen Videosequenz zu den angegebenen Zeitpunkten. **b):** Momentaufnahmen einer mit dem abbildenden Ellipsometer gewonnenen Videosequenz entsprechend den Momentaufnahmen in a). **c):** Raum-Zeit-Diagramme entlang der Strecke \overline{ab} und \overline{bc} in a). Die weißen Linien sind Artefakte, die durch kurzzeitiges Ändern des Aufnahme-modus entstanden. **d):** Raum-Zeit-Diagramme entlang der Strecke \overline{ab} und \overline{bc} in b). Zum Zeitpunkt $t = 125$ s wurde die Kontrastverstärkung abgestellt. $T = 20,8$ °C.

6.4 Beobachtung von Zielscheibenmustern



6 Beobachtungen an Aluminium

destilliertem Wasser gesäubert und anschließend untersucht. Wie in Abbildung 6.3 a) und b) zu sehen, werden die Ringe von einer Substanz gebildet, die auf einer ansonsten unveränderten Oberfläche haftet. Deutlich sind noch die auf der Oberfläche vorhandenen ursprünglichen Strukturen zu erkennen.

An den Stellen, wo die Ringe sichtbar waren, wurden mittels Energie-dispersiver Röntgenanalyse (EDX) Spektren gewonnen. Diese zeigen das Vorhandensein von Aluminium und Sauerstoff an (Abb. 6.3 e)). Offenbar handelt es sich bei den Ringen um einen Niederschlag aus Korrosionsprodukten, wahrscheinlich Aluminiumoxid. In dem ursprünglichen Korrosionsgrübchen wurden neben Aluminium und Sauerstoff noch Spuren von Magnesium und Silizium gefunden (Abb. 6.3 f)).

Das Auffinden von Magnesium und Silizium lässt vermuten, dass ein Körnchen Schleifmaterial – Siliciumcarbid – oder eine ähnliche Verunreinigung nach dem Schleifen in der Oberfläche zurückblieb und die Reaktion ausgelöst hat.

In der Umgebung des zentralen Grübchens finden sich viele kleine Beschädigungen, die höchstwahrscheinlich unter der Oberfläche mit dem zentralen Grübchen verbunden sind (Abb. 6.3 c)). Die Geometrie dieser Beschädigungen spiegelt die kristalline Struktur des Aluminium-Einkristalles wieder. Des Weiteren wurde in den Spektren Kohlenstoff und Chlor gefunden. Hierbei handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um Reste der Lösungsmittel, die zur Säuberung der Probe dienten sowie um Chlor aus dem Elektrolyten.

Die hier gefundene Ringstruktur ähnelt denen, die von Buzza und Alkire 1995 um Grübchen auf Aluminiumoberflächen gefunden wurden [117]. Dort wird jedoch von jeweils nur einem Ring um ein Korrosionsgrübchen berichtet. Es wird die Vermutung aufgestellt, dass diese am Rande des hemisphärischen Konzentrationsgradienten entstehen, der durch ein aktives Grübchen verursacht wird. Da in der hier vorgestellten Messung mehrere Ringe auftreten, kann eine solche einfache Ursache ausgeschlossen werden. Ähnlichkeit besteht weiterhin zu dem Phänomen der Ausbreitung von Aktivitätswellen, die auf passivierten Eisenstäben beobachtet werden. Diese laufen allerdings auf einer wesentlich schnelleren Zeitskala ab und finden in Gegenwart vergleichsweise aggressiver Elektrolyte statt [118]. Da es sich hier um ein interessantes Phänomen handelt, das bislang in der Literatur noch nicht beschrieben wurde, ist eine weitere Untersuchung wünschenswert. Eine gezielte Verunreinigung der Probe mit Schleifmaterial bietet einen Ansatz.

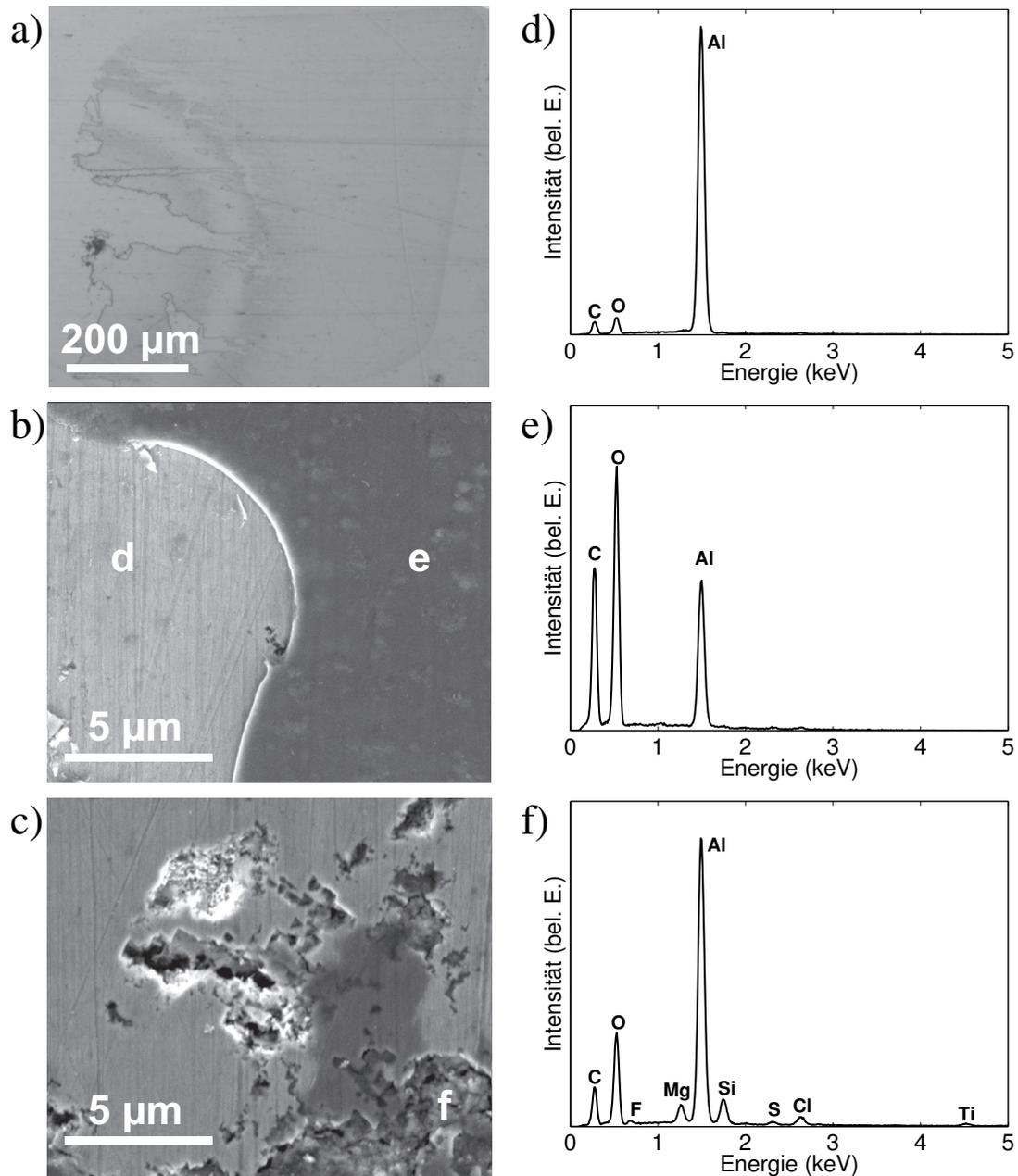


Abbildung 6.3: Untersuchung der Probe nach dem Ende des in Abbildung 6.2 gezeigten Experimentes.

a): Lichtmikroskopische Aufnahme der Probenoberfläche nach sorgfältiger Reinigung. **b):** Elektronenmikroskopische Aufnahme eines kleinen Teils der Oberfläche. **c):** Elektronenmikroskopische Aufnahme des Bereiches der Oberfläche, an der die Reaktion begann.

Die mit Energie-dispersiver Röntgenanalytik gewonnenen Spektren in **d)**, **e)** und **f)** wurden an den Stellen aufgenommen, die mit den entsprechenden Buchstaben in b) und c) gekennzeichnet sind.

7 Ätzen von Indiumphosphid

7.1 Einführung

Beim elektrochemischen Ätzen von Halbleitern entsteht unter bestimmten Bedingungen eine Vielzahl von porösen Strukturen auf und unter der Oberfläche [119–121]. Ihre gezielte Untersuchung begann um 1990. Auslöser war die Voraussage, dass die porösen Strukturen in Silizium effizient Licht im sichtbaren Bereich emittieren können. Einen Überblick über die Forschungsergebnisse bis zum Jahre 1997 findet sich in [122]. Seit Neuerem wird auch die Anwendung als photonischer Kristall untersucht [123, 124].

Nicht nur die porösen Strukturen in Silizium, auch die in III-V-Halbleitern besitzen interessante Eigenschaften [30–33, 125]. Es ist bekannt, dass sich durch Bestrahlung mit Licht die Poren modifizieren lassen [126–128]. Berichte von einer Strukturierung der Oberfläche durch lokale Beeinflussung der Porenbildung mit Licht finden sich dagegen selten [121, 129].

Die Porenbildung auf n-leitenden Indiumphosphid(100)-Kristallen in 5 molarer KOH-Lösung ist mittlerweile gut untersucht und lässt sich wie folgt erklären [125, 130]: Damit es zur Auflösung des Halbleitermaterials im Elektrolyten kommt, müssen Löcher im Valenzband zur Grenzfläche Halbleiter/Elektrolyt wandern. Dort schwächen sie die Bindungen zwischen den einzelnen Atomen, so dass letztere in den Elektrolyten übertreten können. In einem n-Halbleiter jedoch sind nur sehr wenige Löcher vorhanden, so dass in Abwesenheit von Licht bei niedrigen positiven Potentialen die Auflösungsrate gering ist.

Bei hohen Potentialen dagegen können Elektronen durch die Raumladungszone (vgl. Abschnitt 4.1.4) von der Oberfläche in das Innere des Halbleiters tunneln. Die entstehenden Löcher verbleiben aufgrund der positiven angelegten Spannung an der Oberfläche, führen zu einer Schwächung der Atombindungen und ermöglichen die Auflösung des Materials [46]. Da an Defekten oder Verunreinigungen die Wahrscheinlichkeit für das Tunneln heraufgesetzt ist, kommt es zu einer lokalen Auflösung des Materials.

Unter geeigneten experimentellen Bedingungen erfolgt der weitere Ätzprozess entlang bestimmter Richtungen im Kristall. Die an der Oberfläche entstehenden Poren verzweigen sich im Inneren des Halbleitermaterials und führen zu einem porösen Bereich unter der Oberfläche. Der Einfachheit halber sollen die Poren, welche die Verbindung zur Oberfläche herstellen, „Oberflächenporen“ genannt werden, während der mit einer Oberflächenpore verbundene poröse Bereich „Domäne“ genannt

7.2 Mikroskopische Beobachtung des Ätzens von Indiumphosphid(100)

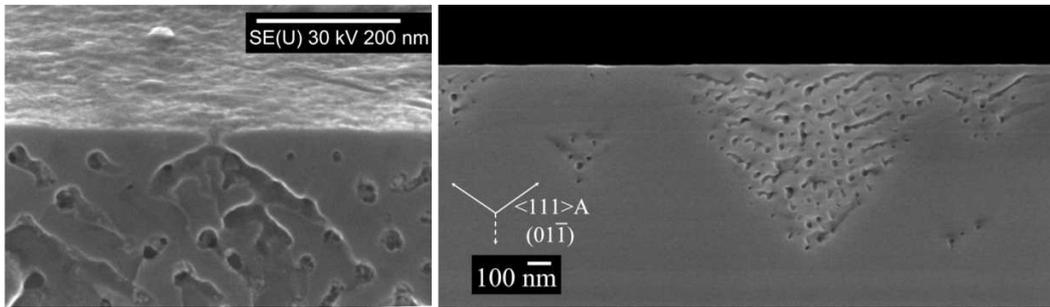


Abbildung 7.1: SEM-Aufnahme einer Oberflächenpore (*links*) und einer Domäne (*rechts*). Links wurde beim Spalten die (011)-Ebene, rechts die $(01\bar{1})$ -Ebene freigelegt. Freundlicherweise zur Verfügung gestellt von R. Lynch.

wird.

Abbildung 7.1 zeigt einen Schnitt durch eine Oberflächenpore und eine Domäne. Zwischen Domäne und Oberfläche befindet sich eine etwa 40 nm dicke Schicht des ursprünglichen Halbleitermaterials, die nicht von Poren durchsetzt ist.

Indiumphosphid weist eine Zinkblende-Struktur auf. In einer solchen Struktur sind zwei kubisch-flächenzentrierte Gitter gegeneinander um ein Viertel der Raumdiagonalen versetzt. Dies hat zur Folge, dass – anders als beim einfachen kubisch-flächenzentrierten Gitter – die (011)- und die $(01\bar{1})$ -Ebene nicht äquivalent sind. Dies spiegelt sich in der Morphologie der Poren wider: In der (011)-Ebene wachsen die Poren nach unten (links in Abb. 7.1), während in der $(01\bar{1})$ -Ebene die Poren nach oben streben (rechts in Abb. 7.1).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Oberfläche von Indiumphosphid während des Wachstums dieser Domänen mit einem Auflichtmikroskop beobachtet (Abschnitt 7.2). In einem zweiten Schritt erfolgte eine lokale Beeinflussung des Prozesses durch Licht (Abschnitt 7.3).

7.2 Mikroskopische Beobachtung des Ätzens von Indiumphosphid(100)

7.2.1 Versuchsdurchführung

Zur Herstellung der Proben standen polierte Halbleiterscheiben („Wafer“) – bestehend aus mit Schwefel dotiertem Indiumphosphid(100) – zur Verfügung. Sie wurden von der Firma Sumitomo Electric geliefert. Die Ladungsträgerkonzentration betrug $5,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Durch Spalten entlang der (011) und $(01\bar{1})$ -Kristallebenen entstanden Proben von etwa $5 \times 8 \text{ mm}^2$. Um einen ohmschen Kontakt herzustellen, wurde auf die Rückseite Indium aufgebracht und durch zehnmütiges Erhitzen auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ einlegiert. Das Befestigen der Probe am Halter erfolgte mit Silberleitlack.

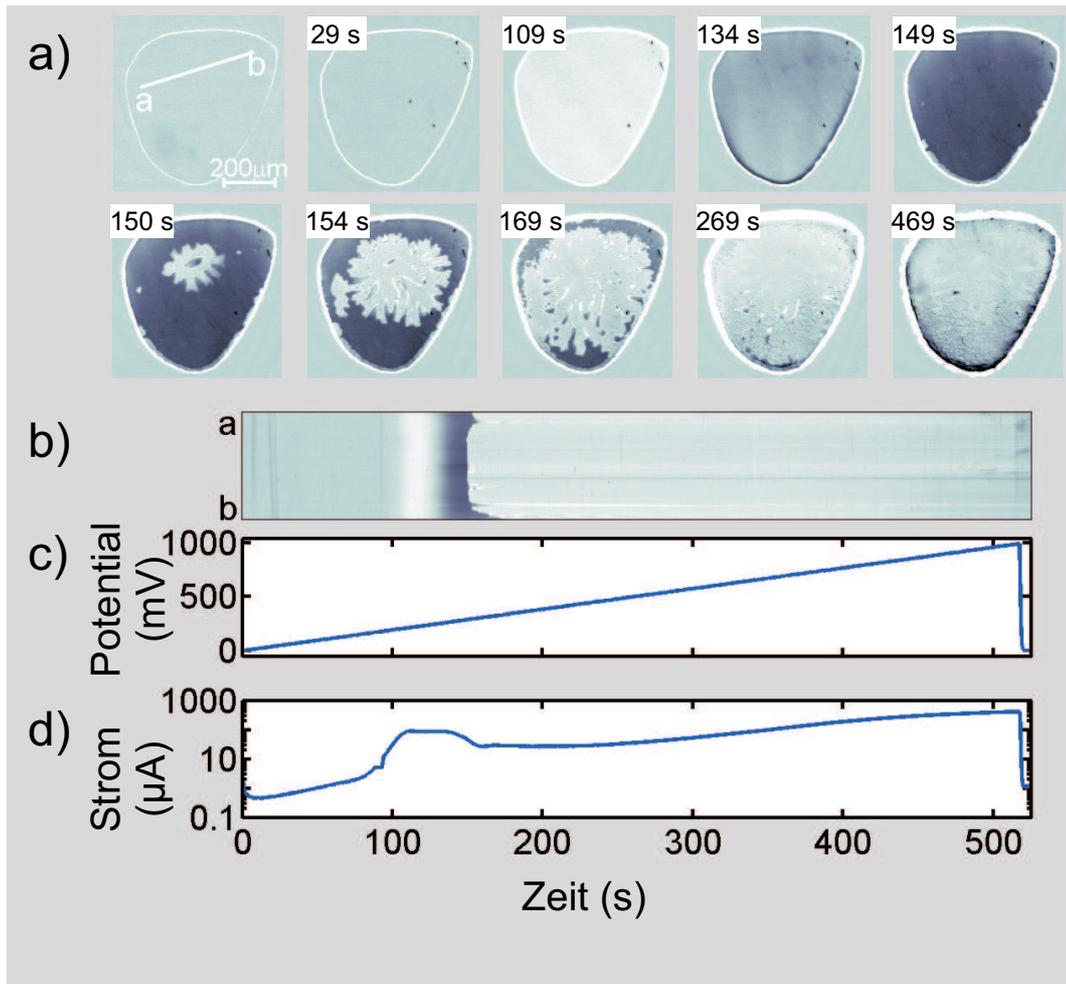


Abbildung 7.2: Beobachtung des Ätzens von Indiumphosphid mit kontrastverstärkter Mikroskopie.

a): Momentaufnahmen zu den angegebenen Zeitpunkten. **b):** Raum-Zeit-Diagramm entlang der Strecke \overline{ab} in a). **c):** Angelegtes Potential in mV_{SCE} . **d):** Zellenstrom in Abhängigkeit von der Zeit.

$T=28,6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Entnommen aus [131].

7.2 Mikroskopische Beobachtung des Ätzens von Indiumphosphid(100)

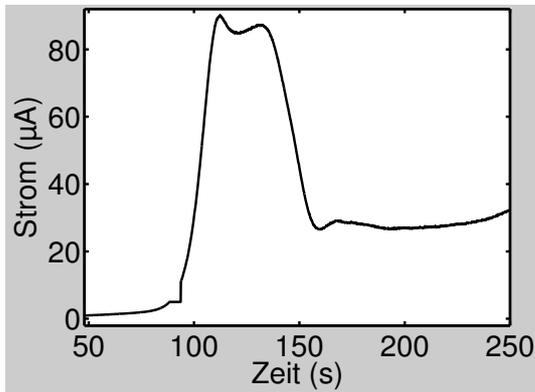


Abbildung 7.3: Detailansicht der Stromkurve aus Abbildung 7.2.

Die dem Elektrolyten ausgesetzten Teile des Halters und der Probe wurden – bis auf einen kleinen Bereich von etwa 500 bis 2000 μm Durchmesser auf der Halbleiteroberfläche – mit isolierendem Material (Apiezon[®] W40) überzogen. Diese Probe wurde als Arbeitselektrode in eine Dreielektrodenanordnung eingesetzt. Eine gesättigte Kalomel-Elektrode diente als Referenzelektrode, ein Platindraht als Gegenelektrode. Der übrige Aufbau entsprach dem, der in Abschnitt 5.2 beschrieben ist.

Die Vorgänge auf der Probe wurden mit dem in Abschnitt 5.2.3 vorgestellten Auflichtmikroskop sichtbar gemacht. Als Lichtquelle diente eine grünes Licht emittierende Diode ($\lambda = 530\text{nm}$, $h\nu = 2,3\text{eV}$) mit vergleichsweise geringer Lichtintensität. Das abbildende Ellipsometer wurde nicht genutzt, da durch die hohe Intensität des Lasers die elektrochemischen Prozesse stark beeinflusst wurden (siehe dazu Abschnitt 7.3). Unmittelbar nach dem Einfüllen des Elektrolyten (5 molare KOH-Lösung) und der Justage der Probe (Dauer: etwa 5 bis 10 min) wurde mit dem Experiment begonnen.

Mit dem Potentiostaten wurde eine Potential von 0mV_{SCE} an die Halbleiterelektrode angelegt, das anschließend mit einer Geschwindigkeit von 2mV/s kontinuierlich erhöht wurde.

7.2.2 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 7.2 sind Momentaufnahmen der Videosequenz, angelegtes Potential und Zellenstrom abgebildet. Um Details besser sichtbar zu machen, ist ein Ausschnitt der Stromkurve in Abbildung 7.3 gezeigt.

Die Vorgänge auf der Elektrode lassen sich in mehrere Stadien unterteilen: Während der ersten 90 s steigt der Strom nur sehr langsam und ist mit keinen sichtbaren Veränderungen der Probenoberfläche verbunden. Ab dem Zeitpunkt $t = 100\text{s}$ (dies entspricht einem Potential von $200\text{mV}_{\text{SCE}}$) nimmt die Stromstärke stark zu und erreicht zum Zeitpunkt $t = 113\text{s}$ ein Maximum von $90\mu\text{A}$ (Abb. 7.2 d)). In den mikroskopischen Bildern findet gleichzeitig eine Aufhellung statt (Abb. 7.2 b) und dritte Momentaufnahme in Abb. 7.2 a)). Die Helligkeit nimmt in den folgenden 20 s

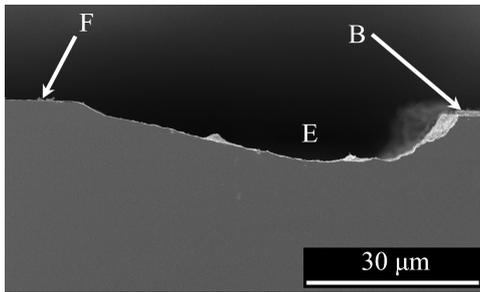


Abbildung 7.4: Mit dem Sekundärelektronen-Mikroskop gemachte Aufnahme eines Schnittes durch die Probe, mit der das Experiment in Abbildung 7.2 durchgeführt wurde. Am Rande der dem Elektrolyten ausgesetzten Fläche entsteht ein Graben (bei *E*). Der mit *F* markierte Bereich war mit Apiezon® Wachs abgedeckt. Die Oberfläche bei *B* zeigt eine poröse Schicht.

stark ab, während der Strom ein zweites lokales Maximum aufweist ($t = 134$ s und vierte Momentaufnahme in Abbildung 7.2 a)). Anschließend sinkt die Stromstärke wieder auf $23 \mu\text{A}$ ab. In der sechsten Momentaufnahme von Abbildung 7.2 a), zum Zeitpunkt $t = 150$ s und einem Potential von $300 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, ist der Anfang einer fingerartigen hellen Struktur zu erkennen, die sich im Verlaufe der nächsten 25 s über die gesamte dem Elektrolyten ausgesetzte Fläche ausbreitet (sechste bis achte Momentaufnahme in Abb. 7.2 a) sowie Abb. 7.2 b)). Im Inneren des hellen Bereiches finden sich feine Strukturen, die an Newton-Ringe erinnern. Während der Ausbreitung der fingerartigen Struktur tritt ein drittes lokales Maximum der Stromstärke auf ($t = 169$ s, $I \approx 25 \mu\text{A}$). Nach diesem Zeitpunkt verändert sich das Aussehen der Oberfläche von glatt zu rau (vgl. achte und neunte Momentaufnahme in Abb. 7.2 a)). Obwohl der Strom im Bereich $t = 200, \dots, 500$ s stark ansteigt, scheint sich die Oberfläche nicht mehr stark zu verändern (vgl. neunte und zehnte Momentaufnahme in Abb. 7.2 a)). Dieser starke Strom ist darauf zurückzuführen, dass sich am Rande der dem Elektrolyten ausgesetzten Fläche ein mehrere Mikrometer tiefer Graben bildet (Abb. 7.4).

Eine Ursache für die Veränderung der Helligkeit der Probenoberfläche während des Experimentes ist möglicherweise die Bildung von dünnen Schichten mit unterschiedlichen Brechungsindizes.

Die Aufhellung könnte durch das Zusammenwachsen der porösen Bereiche, die jeweils von einer Oberflächenpore im Inneren des Materials erzeugt werden, verursacht werden. Dadurch entsteht eine dünne oberflächennahe Schicht von Indiumphosphid, unter der sich eine dickere poröse Schicht befindet. Die Brechzahl von Indiumphosphid beträgt $n_{\text{InP}} = 3,7 - 0,4i$ bei $\lambda = 530 \text{ nm}$ [132], somit beträgt die Wellenlänge des zur Beleuchtung verwendeten Lichtes im Indiumphosphid $\lambda_{\text{InP}} = \lambda_0 / \Re(n_{\text{InP}}) = 142,6 \text{ nm}$, mit $\lambda_0 = 530 \text{ nm}$. Bei der Reflexion am Übergang vom optisch dichteren zum optisch dünneren Material tritt ein Phasensprung von $\pi/2$ auf. Da die poröse Schicht einen geringeren Brechungsindex aufweist als die darüberliegende Indiumphosphid-Schicht, ergibt sich konstruktive Interferenz bei einer Schichtdicke von $\Delta_{\text{konstr}} = \lambda_{\text{InP}}/4 + n\lambda_{\text{InP}}/2$ mit $n \in \mathbb{N}_0$. Für $n = 0$ ergibt sich

7.2 Mikroskopische Beobachtung des Ätzens von Indiumphosphid(100)

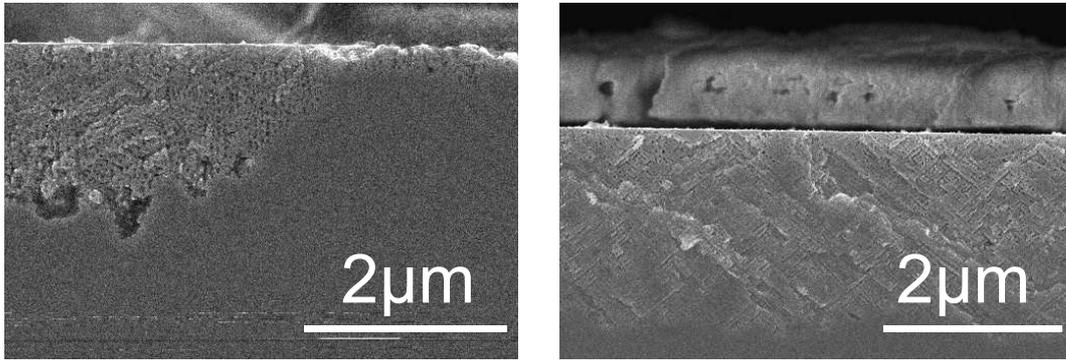


Abbildung 7.5: Mit dem Sekundärelektronen-Mikroskop aufgenommene Bilder eines Schnittes durch Indiumphosphid nach Beendigung der Experimente. Die porösen Schichten entstanden durch potentiodynamisches Ätzen in 5 molarer KOH-Lösung. Das Potential wurde beginnend bei $0 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ mit einer Geschwindigkeit von 2 mV/s erhöht. *links:* Abbruch des Experimentes bei einem Potential von $240 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. Beim Spalten wurde die $(01\bar{1})$ -Ebene des Kristallgitters freigelegt. *rechts:* Abbruch des Experimentes bei $1000 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. Beim Spalten wurde die (011) -Ebene freigelegt. Entnommen aus [131].

$\Delta_{\text{konstr}} = 36 \text{ nm}$. Dies stimmt in etwa mit der in [130] gefundenen Schichtdicke und den Schichtdicken überein, die nach dem Experimenten gefunden wurden.

Ein Zusammenwachsen der Domänen erklärt auch, dass die Stromstärke nicht weiter ansteigt. Ist eine zusammenhängende poröse Schicht entstanden, nehmen die Zahl der Porenspitzen und somit die Aktivität nicht weiter zu.

Zum Zeitpunkt $t = 134 \text{ s}$ verdunkelt sich die Oberfläche. Möglicherweise wird die etwa 40 nm dicke oberflächennahe Schicht dünner (in einigen SEM-Bildern finden sich nur etwa 20 nm). Da die Helligkeit jedoch unter den Wert für die intakte Oberfläche absinkt, ist eine andere Ursache wahrscheinlicher. Eine solche könnte die Bildung einer Oxidschicht an der Oberfläche sein. Die Brechzahl von Indiumoxid beträgt $n_{\text{In}_2\text{O}_3} = 2,1 + 0i$ [133], die Wellenlänge des Lichtes im Oxid somit $\lambda_{\text{In}_2\text{O}_3} \approx 252 \text{ nm}$. Da sich aufgrund des basischen Charakters der Lösung vermutlich eher eine Hydroxidschicht bildet, stellt dieser Wert nur eine grobe Näherung dar. Destruktive Interferenz ($\Delta_{\text{destr}} = \lambda_{\text{In}_2\text{O}_3}/4 + n\lambda_{\text{In}_2\text{O}_3}/2$ mit $n \in \mathbb{N}_0$, da $n_{\text{In}_2\text{O}_3} < n_{\text{InP}}$ tritt kein Phasensprung auf) ergibt sich, wenn die Oxidschicht etwa 66 nm dick ist.

Zum besseren Verständnis des Auftretens der fingerartigen Strukturen wurde das Experiment mehrmals wiederholt und abgebrochen, sobald sich diese Struktur über etwa die Hälfte der dem Elektroyten ausgesetzten Fläche ausgebreitet hatte. Die Probe wurde anschließend mit Trichlorethylen, Propanol und destilliertem Wasser vom Apiezon[®] Wachs befreit. Eine durch Spalten freigelegte Kristallebene wurde mit einem Sekundärelektronen-Mikroskop untersucht¹. Eine Darstellung einer solchen

¹Die in diesem Kapitel gezeigten SEM-Bilder wurden an der Universität von Limerick von Robert Lynch erstellt.

7 Ätzen von Indiumphosphid

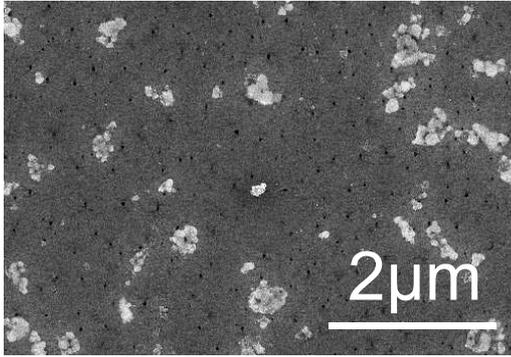


Abbildung 7.6: SEM-Bild der Oberfläche im Bereich der fingerartigen Strukturen.

Spaltfläche findet sich in Abbildung 7.5. Bei Betrachtung der linken Darstellung fällt der Unterschied zwischen der Porentiefe auf der rechten und der auf der linken Bildhälfte ins Auge. Die dicke poröse Schicht wird im Bereich der hellen, fingerartigen Strukturen beobachtet, während die dunkle Oberfläche eine dünne poröse Schicht aufweist. Anscheinend existieren zwei bevorzugte Porentiefen, $2\ \mu\text{m}$ und $200\ \text{nm}$. Die Domänen scheinen dazu zu neigen, in die Tiefe zu wachsen, wenn benachbarte Domänen dies ebenfalls tun. Eine solche Interaktion könnte eine ähnliche Ursache wie die Ausbreitung der Grübchenkorrosion auf Edelstahl haben: Bei der Auflösung des Halbleitermaterials entstehen in den Poren der Domäne Substanzen, die durch die Oberflächenpore nach außen gelangen. Durch Diffusion breiten sich diese in die Umgebung aus und nehmen Einfluss auf die Reaktion der benachbarten Domänen. Der Abstand der Oberflächenporen untereinander beträgt typischerweise 200 bis $500\ \text{nm}$ (Abb. 7.6).

Die rechte Aufnahme in Abbildung 7.5 wurde von der Probe gemacht, mit der das Experiment in Abb. 7.2 durchgeführt wurde. Über der etwa $2\ \mu\text{m}$ tiefen porösen Schicht befindet sich eine ungefähr $0,7\ \mu\text{m}$ dicke Oxidschicht. Letztere haftet kaum auf der Oberfläche, so dass die Oxidschicht in den meisten Fällen beim Reinigen oder beim Spalten verloren geht. Wahrscheinlich befand sich auch über der tiefen porösen Schicht, die in der linken Abbildung gezeigt ist, eine ähnliche Oxidschicht. Diese könnte durch Blockieren der Oberflächenporen die Zufuhr frischen Elektrolytes zu den Porenspitzen unterbunden haben und somit dafür verantwortlich sein, dass die Domänen nur bis in eine bestimmte Tiefe wachsen.

Die bei der Ausbreitung beobachteten Finger können durch zwei Effekte erklärt werden: Zum Einen kann es sich um eine Instabilität der Front handeln, die zur Ausbildung der Finger führt. Solche Strukturen sind in nichtlinearen Systemen keine Seltenheit: Sie treten zum Beispiel bei Verbrennungen [134] oder bei bestimmten Reaktionen in schmalen Reaktionsbehältern, sogenannten Hele-Shaw-Zellen, auf [135]. Zum Anderen wird die Front möglicherweise an Punktdefekten aufgehalten, was ebenfalls zu einer fingerartigen Struktur führt. Letztere Sicht wird durch ein Experiment mit einer zerkratzten Oberfläche bestärkt (Abb. 7.7): Die Ausbreitung wird durch die Kratzer aufgehalten.

Des Weiteren lässt sich den sechsten bis achten Momentaufnahmen in Abildung 7.2

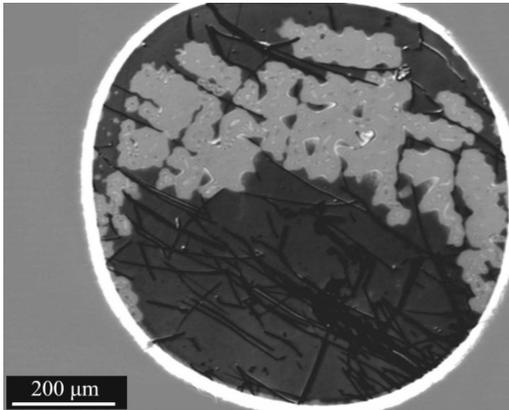


Abbildung 7.7: Momentaufnahme einer zerkratzten Elektrodenoberfläche zum Zeitpunkt $t = 150\text{ s}$ während eines potentiodynamischen Experimentes in 5 molarer KOH-Lösung. Das Potential wurde mit einer Geschwindigkeit von 2 mV/s beginnend bei 0 mV_{SCE} erhöht. Entnommen aus [131].

entnehmen, dass möglicherweise auch die Schwerkraft bei der Ausbreitung eine Rolle spielt. Die Ausbreitung nach unten verläuft schneller als nach oben, und die nach unten weisenden Finger sind besser ausgeprägt.

7.3 Beeinflussung des Ätzens mit Licht

Eine leichte Modifizierung des in Abschnitt 5.2.3 beschriebenen Aufbaus erlaubt eine lokale Beeinflussung des Ätzens der Oberfläche durch Licht: Der ursprünglich für die abbildende Ellipsometrie verwendete Laser ($\lambda = 632,8\text{ nm}$; $h\nu = 2,0\text{ eV}$) wurde nun dazu verwendet, einen Siemens-Stern auf die Probenoberfläche abzubilden (Abb. 7.8). Die bei der Ellipsometrie störenden Interferenzerscheinungen durch Beugung des Lichtes am Apiezon[®] Wachs (vgl. Abschnitt 5.2.3) wurden hier gezielt eingesetzt, um feine Strukturen auf der Oberfläche zu erzeugen. Ansonsten wurden die Versuche wie in Abschnitt 7.2.1 beschrieben durchgeführt.

Die in Abbildung 7.9 dargestellten Momentaufnahmen zeigen, dass unter diesen Umständen eine Schwärzung der Oberfläche nur an den belichteten Stellen erfolgt. Nach Abbruch des Experimentes wurden mit dem Sekundärelektronen-Mikroskop Aufnahmen von der Oberfläche gemacht. Zwei von ihnen sind in Abbildung 7.10 gezeigt. Rechts ist deutlich die unterschiedliche Tiefe der Materialabtragung zu erkennen, die offensichtlich von der Lichtintensität abhängt. Dies führt hier zu einer charakteristischen Wellenform der Oberfläche. Die Tiefe der Wellentäler beträgt bis zu $1,2\text{ }\mu\text{m}$, ihre Breite etwa $4\text{ }\mu\text{m}$. Im Gegensatz zu den Wellenbergen, die weitestgehend unstrukturiert sind, sind die Wellentäler mit einer regelmäßigen porösen Schicht ausgekleidet. Eine Aufsicht auf diese Schicht ist rechts in Abbildung 7.10 abgebildet.

Um weitere Untersuchungen durchzuführen, wurde eine Methode zur Strukturierung der Oberfläche gesucht, die nicht auf zufällig erzeugten Interferenzstreifen beruht. Die Verwendung eines Lackes zur Eliminierung von Interferenzstreifen bietet sich hier nicht an. Versuche haben gezeigt, dass Lacke durch den Elektrolyten stark angegriffen werden und sich auflösen. Des Weiteren lässt sich mit dem bloßen Auge

7 Ätzen von Indiumphosphid

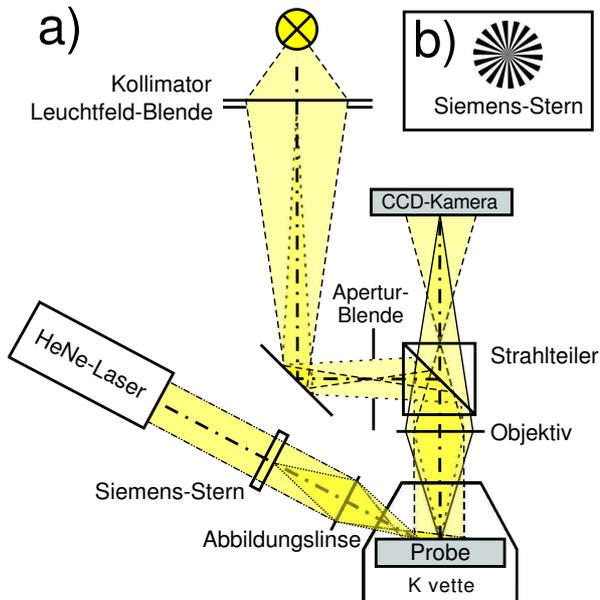


Abbildung 7.8: a): Schema des optischen Aufbaus.

b): Siemens-Stern. Entnommen aus [131].

kaum erkennen, ob der Siemens-Stern richtig auf die Probenoberfläche abgebildet wird. Eine einfache Modifikation des Mikroskopaufbaus umgeht diese Schwierigkeiten: Durch Einsetzen des Siemens-Sterns anstelle der Leuchtfeldblende² gelingt es, gleichzeitig die Probe definiert zu beleuchten und die Vorgänge auf dem beleuchteten Teil der Probe mit der Kamera sichtbar zu machen. Als Lichtquelle wurde eine regelbare Weißlichtquelle mit einem 590 nm Kantenfilter eingesetzt. Ein erstes Ergebnis dieses Verfahrens wird in Abbildung 7.11 gezeigt. Ähnlich wie im vorher gezeigten Experiment färbt sich die Probenoberfläche an den beleuchteten Stellen dunkel, und der Siemens-Stern zeichnet sich deutlich ab.

Auch nach dem Experiment bleibt die Struktur mit dem bloßen Auge erkennbar. Allerdings zeigt eine Untersuchung mit dem Sekundärelektronen-Mikroskop keine signifikanten Unterschiede zwischen den dunklen und hellen Stellen. Ein Vergleich der beiden Stromkurven in den Abbildungen 7.9 und 7.11 lässt ahnen, warum: Während durch Bestrahlung mit Laserlicht schon bei geringem Potential (das angelegte Potential betrug zwischen 0 und 40 mV_{SCE}) nennenswerte Ströme fließen (bis zu 840 μ A), bleibt der Stromfluss bei Bestrahlung mit der gefilterten Weißlichtquelle zunächst gering und steigt erst bei höheren Potentialen an. Aufgrund der unterschiedlichen Größe der verwendeten Proben ist der ähnliche Stromfluss von maximal etwa 800 μ A nicht gleichbedeutend mit einer ähnlichen Stromdichte; die Fläche in Abbildung 7.11 war wesentlich größer als die in Abbildung 7.9. Daraus lässt sich schließen, dass die Intensität des einfallenden Lichtes nicht hoch genug war, um eine so signifikante Änderung der Oberfläche wie im vorherigen Experiment zu bewirken. Für den entstehenden Kontrast war vermutlich eine dünne Oxidschicht verantwortlich, die sich bevorzugt an den beleuchteten Stellen gebildet hat.

²Zur Funktion der Leuchtfeldblende siehe Abschnitt 5.2.3.

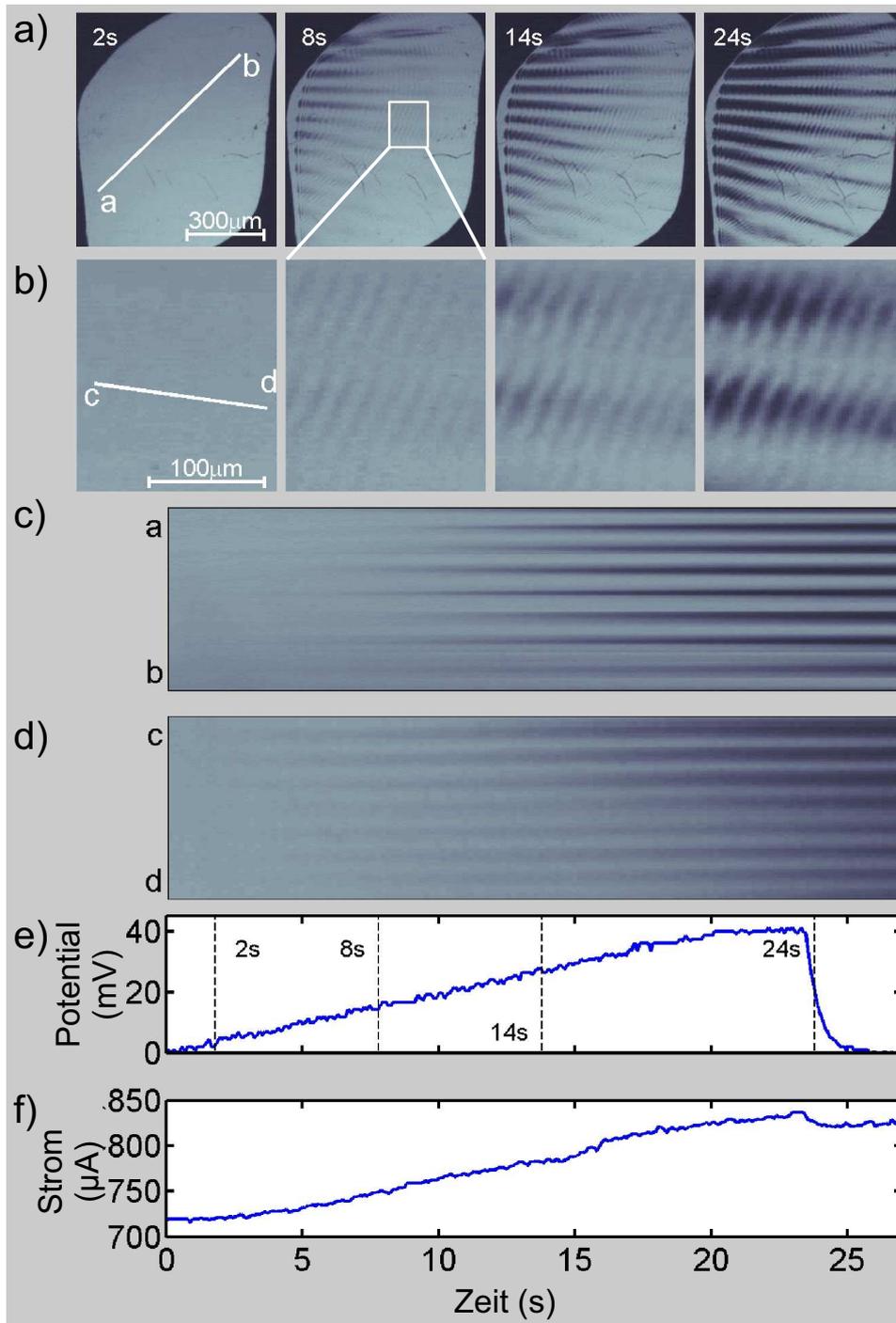


Abbildung 7.9: Beeinflussung des Ätzens von Indiumphosphid mit Laserlicht. **a)** und **b)**: Mikroskopische Aufnahmen der Probenoberfläche zu den angegebenen Zeitpunkten. **c)**: Raum-Zeit-Diagramm entlang der Strecke \overline{ab} in a). **d)**: Raum-Zeit-Diagramm entlang der Strecke \overline{cd} in b). **e)**: Angelegtes Potential in mV_{SCE}. **f)**: Zellenstrom in Abhängigkeit von der Zeit. $T=24,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Entnommen aus [131].

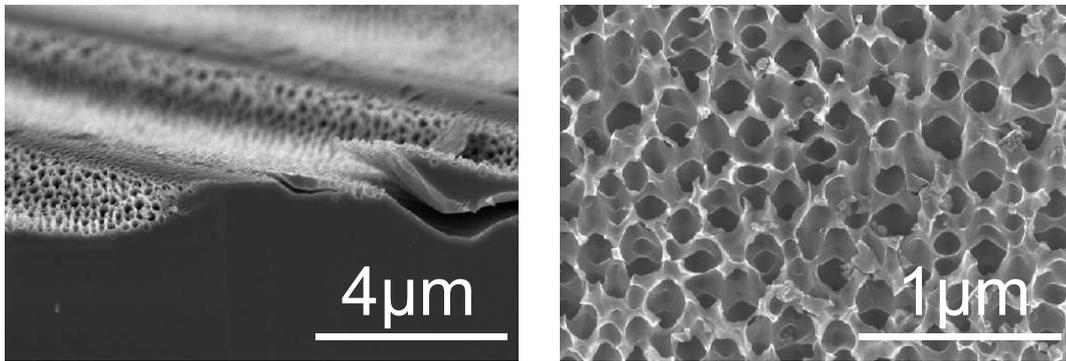


Abbildung 7.10: Mit dem Sekundärelektronen-Mikroskop gewonnene Aufnahme der Oberfläche nach Beendigung des Experimentes in Abb. 7.9.

links: Wellenform der Oberfläche durch selektive Beleuchtung. *rechts:* Schwammstruktur am Boden der Vertiefungen. Entnommen aus [131].

7.4 Diskussion und Ausblick

Die in Abschnitt 7.2 gemachten Beobachtungen werfen mehr Fragen auf, als sie beantworten. Es werden fingerartige Strukturen beobachtet, wie sie in verschiedenen nichtlinearen Systemen auftreten. Bei der Ausbreitung der etwa 2 μm dicken porösen Schicht, die den Strukturen zugrunde liegt, handelt es sich um ein Phänomen, zu dem keine Hinweise in der Literatur gefunden wurden und dessen Klärung weiterer Nachforschung bedarf.

Der Einfluss des Lichtes auf den Prozess lässt sich dagegen leicht erklären: Die Bandlücke von Indiumphosphid beträgt 1,35 eV und liegt damit deutlich unter der Photonenenergie des Lichtes, welches hier zum Einsatz kommt. Aufgrund des angelegten positiven Potentials sind die meisten Donator-Niveaus an der Oberfläche nicht mit Elektronen besetzt. Unter Lichteinfluss gelangen Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband. Die Elektronen wandern in das Innere des Halbleiters, während sich die Löcher an der Oberfläche sammeln. Dort führen sie – in Oberflächenbindungen lokalisiert – zu einer Schwächung der Bindung und damit zu einer vermehrten Auflösung des Materials (s. Abschnitt 4.1.5) [129]. Diese Technik ist relativ gut bekannt, wurde aber in Zusammenhang mit der porösen Struktur, die sich bei n-leitendem Indiumphosphid unter bestimmten Umständen bildet, noch nicht gezielt eingesetzt. Die hier gezeigten Experimente führen zu einer Strukturierung der Oberfläche des Halbleitermaterials im Mikrometerbereich. Werden Strukturen in einer solchen Größenordnung gewünscht, ist eine aufwendige Maskierung der Oberfläche nicht nötig. Genauere Untersuchungen zum Einfluss der Lichtintensität auf die entstehenden Strukturen, z. B. Größe oder Morphologie der Poren, stehen noch aus.

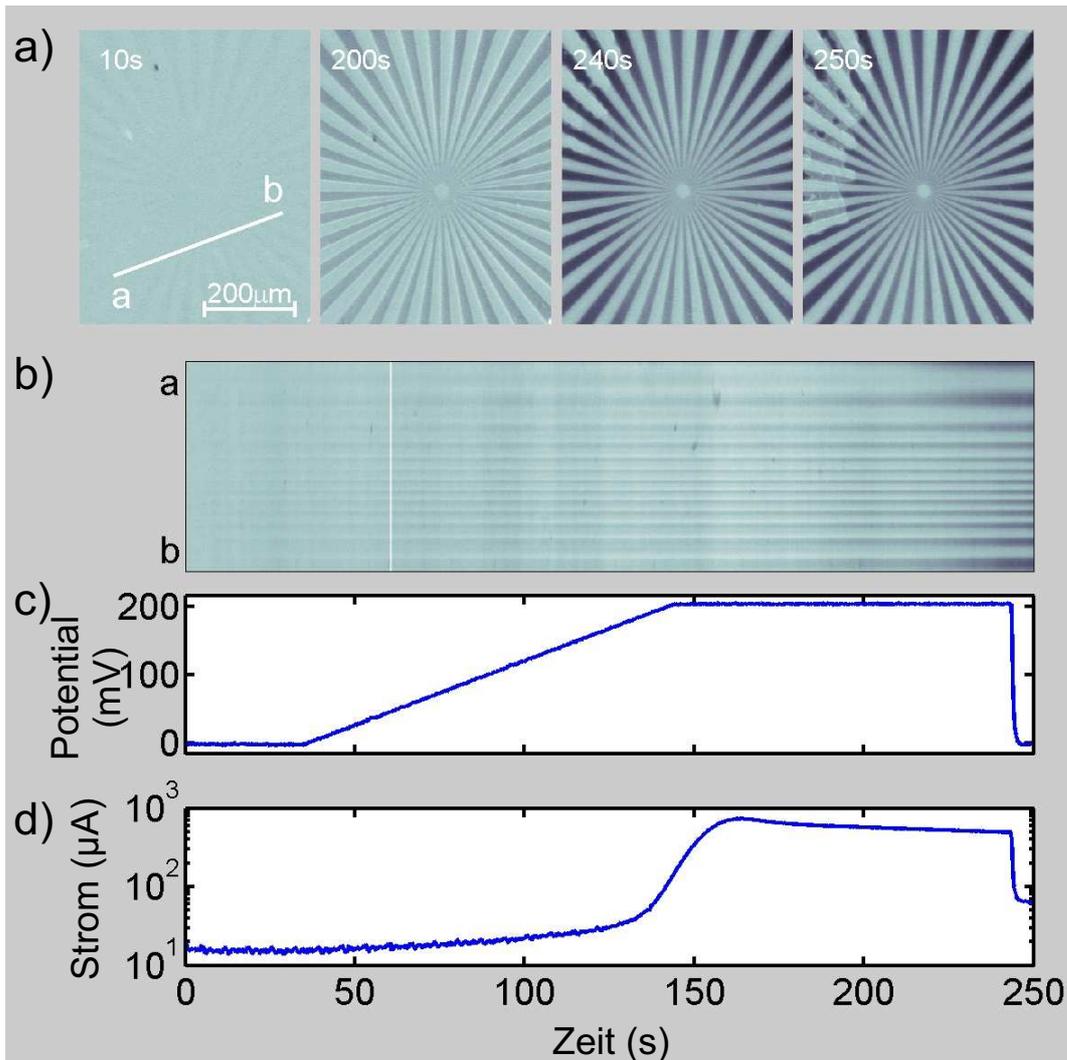


Abbildung 7.11: Mikroskopische Beobachtung des Ätzens von Indiumphosphid. Im Mikroskopaufbau wurde die Leuchtfeldblende durch einen Siemens-Stern ersetzt.

a): Momentaufnahme zu den angegebenen Zeitpunkten. **b):** Raum-Zeit-Diagramm entlang der Strecke \overline{ab} in a). **c):** Angelegtes Potential in mV_{SCE} . **d):** Zellenstrom in Abhängigkeit von der Zeit. $T=24,0^\circ\text{C}$. Entnommen aus [131].

8 Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Beobachtung elektrochemisch induzierter Prozesse auf der Oberfläche dreier verschiedener Materialien: Edelstahl, Aluminium und schwefeldotiertem Indiumphosphid. Auf all diesen Materialien zeigen sich Strukturbildungsphänomene, die typisch für nichtlineare Systeme sind.

Grundlagen

Zunächst wird eine Einführung in die Grundlagen gegeben: Nach der Vermittlung elektrochemischer Grundkenntnisse (Abschnitt 4.1) wird der Mechanismus einer besonderen Art der Korrosion – des Lochfraßes – erläutert (Abschnitt 4.2). Ein stochastisches Reaktions-Diffusions-Modell zur Simulation dieser Art der Korrosion wird vorgestellt, dessen Grundlage die Interaktion kleinster Korrosionsgrübchen ist (Abschnitt 4.3). Dabei werden auch die Ergebnisse von numerischen Simulationen gezeigt. In Abschnitt 4.4 werden die Grundlagen der Ellipsometrie beschrieben. Das Kapitel schließt mit der Darstellung eines Verfahrens zur Analyse von Punktmustern.

Grübchenkorrosion von Edelstahl

Im Rahmen dieser Arbeit wurde vor allem die Grübchenkorrosion auf Edelstahl untersucht. Diese wurde in einer elektrochemischen Zelle mit Hilfe eines Potentiostaten induziert. Als Elektrolyt diente 0,05 molare Natriumchloridlösung.

Um eine Beobachtung der Prozesse auf der Oberfläche zu ermöglichen, wurde ein neuer Versuchsaufbau konzipiert. Es wurden zwei sich ergänzende optische Abbildungsverfahren eingesetzt: klassische Mikroskopie und abbildende Ellipsometrie. Die abbildende Ellipsometrie macht Veränderungen von Oberflächenschichten sichtbar, die mit klassischer Mikroskopie nicht mehr detektierbar sind. Diese beiden Verfahren, der elektrochemische Aufbau und die Probenpräparation wurden so aufeinander abgestimmt, dass eine in situ Beobachtung der Prozesse mit beiden Methoden gleichzeitig möglich war. Des Weiteren erfolgte eine Synchronisation der so gewonnenen Videosequenzen mit dem Zellenstrom. So wurde es möglich, sowohl großräumige Veränderungen der Oxidschicht (Durchmesser ca. 100 μm), als auch die Entstehung einzelner Korrosionsgrübchen (Durchmesser ca. 2-5 μm) mit kurzzeitig erhöhtem Stromfluss zu korrelieren.

Aus diesen Beobachtungen können folgende Schlüsse gezogen werden: In kleinen, lokal und zeitlich beschränkten Korrosionsherden werden Substanzen gebildet, die

sich in die Umgebung des Herdes ausbreiten. Durch diese Substanzen wird die schützende Oxidschicht in einem großen Umkreis um den eigentlichen Korrosionsherd geschwächt. Hochaktive Korrosionsherde können anhand eines hellen Hofes identifiziert werden.

Der Übergang von niedrigen zu hohen Korrosionsraten wurde unter verschiedenen Umständen untersucht. Eine Analyse der mit dem Mikroskop gewonnenen Videosequenzen zeigt, dass dieser Übergang durch eine explosionsartige Reproduktion kleinster metastabiler Korrosionsgrübchen verursacht wird. Das Auftreten von Frontausbreitung im Rahmen dieses Überganges lässt darauf schließen, dass eine autokatalytische Reproduktion der Grübchen stattfindet.

Durch die simultane Beobachtung des Zustandes der Oxidschicht und der Entstehung neuer Korrosionsgrübchen wird der Mechanismus der Reproduktion deutlich: Ein einzelnes Korrosionsgrübchen, das mit dem Mikroskop beobachtet wurde, entsteht und entlässt schädigende Substanzen, die die Oxidschicht schwächen. Diese Schwächung wird mit abbildender Ellipsometrie beobachtet. Neue Korrosionsherde entstehen vor allem in dem geschwächten Bereich und führen zu einer weiteren Ausbreitung des geschwächten Bereiches. Dies begünstigt wiederum die Nukleation neuer Herde. Sowohl im Mikroskop als auch im abbildenden Ellipsometer führt dieses Wechselspiel zu einer frontartigen Ausbreitung des geschädigten Gebietes.

Die Gegenüberstellung der experimentell gewonnenen Ergebnisse mit – größtenteils eigens zu diesem Zweck durchgeführten – numerischen Simulationen untermauern ein stochastisches Reaktions-Diffusions-Modell, das den Übergang von niedrigen zu hohen Korrosionsraten durch einen kritischen kooperativen Effekt erklärt. Folglich kann die Grübchenkorrosion in den Rahmen der nichtlinearen Dynamik eingeordnet werden.

Grübchenkorrosion von Aluminium

Die Untersuchungen zur Grübchenkorrosion wurden auf ein weiteres technisch wichtiges Metall, Aluminium, ausgeweitet. Auch hier zeigt sich ein Wechselspiel zwischen der Entstehung von Korrosionsgrübchen und einer Veränderung der Oxidschicht. Aufgrund der großen Ähnlichkeit zu den Ergebnissen bei Edelstahl kann davon ausgegangen werden, dass das in Abschnitt 4.3 eingeführte Modell Allgemeingültigkeit besitzt und Lochfraß generell durch eine autokatalytische Reproduktion metastabiler Korrosionsgrübchen beschrieben werden kann. Bei den Untersuchungen wurde die Entwicklung eines Zielscheibenmusters, wie es typisch für viele nichtlineare Systeme ist, beobachtet.

Ätzen von Indiumphosphid

In Abschnitt 7 wird das Ätzen einer schwefeldotierten Indiumphosphid(100)-Oberfläche in 5 molarer Kaliumhydroxidlösung beobachtet. Während des Ätzens zeigen sich fingerartige Strukturen, die sich im Laufe der Zeit über die gesamte Oberfläche

8 Zusammenfassung

ausbreiten. Die Reaktion auf der Oberfläche lässt sich durch Licht manipulieren. An den Stellen, an denen während des elektrochemischen Experimentes Licht auf die Oberfläche fällt, findet bevorzugt Korrosion statt. Zurück bleiben schwammartige Strukturen, deren Poren entlang der Kristallachsen ausgerichtet sind.

Fazit

Mit den hier vorgestellten Untersuchungsmethoden können mit großer räumlicher und zeitlicher Auflösung Prozesse auf Elektroden beobachtet werden. Dort zeigen sich neuartige Strukturbildungsphänomene, die die große Familie der nichtlinearen Systeme weiter bereichern.

Literaturverzeichnis

- [1] *Annalen der Physik* 8, 1801.
- [2] G. Wetzlar. Über die Reduction der Metalle durch einander auf nassem Wege. *J. Phys. Chem.* 49:470, 1827.
- [3] M. Fechner. Zur Elektrochemie. Ueber Umkehrungen der Polarität der einfachen Kette. *Schweigg. J. Chem. Phys.* 53:61, 1828.
- [4] F. Runge. Merkwürdiges Verhalten des Quecksilbers in Berührung mit Salpetersäure und Eisen. *Ann. Phys.* 91:95, 1892.
- [5] H. Mollencamp, H. Huntemann und W. Jansen. Oscillation phenomena on a liquid gallium alloy at room temperature. *Monatsh. Chem.* 130(6):741, 1999.
- [6] J. F. W. Herschel. Ueber die Wirkungsweise der Salpetersäure auf Eisen. *Pogg. Ann.* 32:211, 1834.
- [7] A. Mousson. Versuch einer Erklärung des Verhaltens der Salpetersäure zu den oxidirbaren Metallen. *Ann. Phys.* 39:330, 1836.
- [8] Heathcote. Vorläufiger Bericht über Passivierung, Passivität und Aktivierung des Eisens. *Z. Phys. Chem.* 37:368, 1901.
- [9] R. S. Lillie. Factors affecting transmission and recovery in the passive iron nerve model. *J. Gen. Physiol.* 7(4):473, 1925.
- [10] K. F. Bonhoeffer. Modelle der Nervenerregung. *Naturwissenschaften* 40:301, 1953.
- [11] K. F. Bonhoeffer und K. Vetter. Zur Aktivierung und Repassivierung von passivem Eisen in Salpetersäure. *Z. Phys. Chem.* 196:127, 1950.
- [12] K. F. Bonhoeffer und U. F. Franck. Über die elektrolytische und die chemische Passivierung und Aktivierung von Eisen. *Z. Elektrochem.* 55(3):180, 1951.
- [13] J. P. Joule. On the Intermittent Character of the Voltaic Current in Certain Cases of Electrolysis; and on the Intensities of various Voltaic Arrangements. *Philos. Mag.* 24:106, 1844.

- [14] O. Lev, M. Sheintuch, L. M. Pisemen und C. Yarnitzky. Standing and Propagating Wave Oscillations in the Anodic-Dissolution of Nickel. *Nature* 336 (6198):458, 1988.
- [15] J. Osterwald und H. G. Feller. Periodic Phenomena at a Nickel Electrode in Sulfuric Acid. *J. Electrochem. Soc.* 107(5):473, 1960.
- [16] F. N. Albahadily und M. Schell. An Experimental Investigation of Periodic and Chaotic Electrochemical Oscillations in the Anodic-Dissolution of Copper in Phosphoric-Acid. *J. Chem. Phys.* 88(7):4312, 1988.
- [17] J. L. Hudson, J. Tabora, K. Krischer und I. G. Kevrekidis. Spatiotemporal Period-Doubling During the Electrodeposition of Iron. *Phys. Lett. A* 179 (4-5):355, 1993.
- [18] M. R. Bassett und J. L. Hudson. Shilnikov Chaos During Copper Electrodeposition. *J. Phys. Chem.* 92(24):6963, 1988.
- [19] O. Lev, A. Wolffberg, L. M. Pismen und M. Sheintuch. The Structure of Complex Behavior in Anodic Nickel Dissolution. *J. Phys. Chem.* 93(4):1661, 1989.
- [20] J. L. Hudson und T. T. Tsotsis. Electrochemical Reaction Dynamics—a Review. *Chem. Eng. Sci.* 49(10):1493, 1994.
- [21] G. Flätgen, K. Krischer, B. Pettinger, K. Doblhofer, H. Junkes und G. Ertl. Two-dimensional imaging of potential waves in electrochemical systems by surface plasmon microscopy. *Science* 269:668, 1995.
- [22] H. Varela, C. Beta, A. Bonenfant und K. Krischer. Transitions to electrochemical turbulence. *Phys. Rev. Lett.* 94(17):Art. Nr. 174104, 2005.
- [23] R. D. Otterstedt, P. J. Plath, N. I. Jaeger und J. L. Hudson. Rotating waves on disk and ring electrodes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92(16):2933, 1996.
- [24] N. I. Jaeger, R. D. Otterstedt, A. Birzu, B. J. Green und J. L. Hudson. Evolution of spatiotemporal patterns during the electrodeposition of metals: Experiments and simulations. *Chaos* 12(1):231, 2002.
- [25] K. Agladze und O. Steinbock. Waves and vortices of rust on the surface of corroding steel. *J. Phys. Chem. A* 104(44):9816, 2000.
- [26] E. Deiß. Über Runge-Bilder und Liesegang-Ringe auf Filtrierpapier. *Kolloid Z.* 89:146, 1939.
- [27] G. Ertl. Oscillatory Kinetics and Spatiotemporal Self-Organization in Reactions at Solid-Surfaces. *Science* 254(5039):1750, 1991.

- [28] In R. Kapral und K. Showalter, Herausgeber, *Chemical Waves and Patterns*. Kluwer, Dordrecht 1995.
- [29] J. C. Claussen, J. Carstensen, M. Christophersen, S. Langa und H. Föll. Self-organized pore formation and open-loop control in semiconductor etching. *Chaos* 13(1):217, 2003.
- [30] H. Föll, J. Carstensen, S. Langa, M. Christophersen und I. M. Tiginyanu. Porous III-V compound semiconductors: formation, properties and comparison to silicon. *Phys. Status Solidi A* 197(1):61, 2003.
- [31] U. Schlierf, D. J. Lockwood, M. J. Graham und P. Schmuki. Pore formation on p-type InP(100). *Phys. Status Solidi A* 202(8):1446, 2005.
- [32] S. Langa, J. Carstensen, M. Christophersen, K. Steen, S. Frey, I. M. Tiginyanu und H. Föll. Uniform and nonuniform nucleation of pores during the anodization of Si, Ge, and III-V semiconductors. *J. Electrochem. Soc.* 152(8):C525, 2005.
- [33] S. Langa, I. M. Tiginyanu, J. Carstensen, M. Christophersen und H. Föll. Self-organized growth of single crystals of nanopores. *Appl. Phys. Lett.* 82(2):278, 2003.
- [34] U. Bertocci, M. Koike, S. Leigh, F. Qiu und G. Yang. A Statistical Analysis of the Fluctuations of the Passive Current. *J. Electrochem. Soc.* 133(9):1782, 1986.
- [35] B. Wu, J. R. Scully, J. L. Hudson und A. S. Mikhailov. Cooperative stochastic behavior in localized corrosion. 1. Model. *J. Electrochem. Soc.* 144(5):1614, 1997.
- [36] T. T. Lunt, J. R. Scully, V. Brusamarello, A. S. Mikhailov und J. L. Hudson. Spatial interactions among localized corrosion sites, experiments and modeling. *J. Electrochem. Soc.* 149(5):B163, 2002.
- [37] A. S. Mikhailov, S. Jain, L. Organ und J. L. Hudson. Cooperative stochastic behavior in the onset of localized corrosion. *Chaos* 16(3), 2006.
- [38] G. Jetschke. *Mathematik der Selbstorganisation*. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1989.
- [39] R. W. Leven, B. P. Koch und B. Pompe. *Chaos in dissipativen Systemen*. Akademie Verlag, Berlin, 2. Auflage 1994.
- [40] C. H. Hamann und W. Vielstich. *Elektrochemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2005.

Literaturverzeichnis

- [41] A. Bard und L. Faulkner. *Electrochemical Methods*. John Wiley & Sons, Inc., New York 2001.
- [42] J. Bockris und S. U. M. Khan. *Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach*. Plenum Press, New York 1993.
- [43] O. Stern. Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht. *Z. Elektrochem.* 30:508, 1924.
- [44] G. Wedler. *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, 5. Auflage 2004.
- [45] Memming. *Semiconductor Electrochemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2001.
- [46] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley and Sons, New York, 2. Auflage 1981.
- [47] C. Punckt. *On the optical investigation of pattern forming catalytic surface reactions*. Doktorarbeit, Technische Universität Berlin 2005.
- [48] M. P. Ryan, D. E. Williams, R. J. Chater, B. M. Hutton und D. S. McPhail. Why stainless steel corrodes. *Nature* 415(6873):770, 2002.
- [49] G. S. Eklund. Initiation of Pitting at Sulfide Inclusions in Stainless-Steel. *J. Electrochem. Soc.* 121(4):467, 1974.
- [50] P. C. Pistorius und G. T. Burstein. Metastable Pitting Corrosion of Stainless-Steel and the Transition to Stability. *Philos. T. Roy. Soc. A* 341(1662):531, 1992.
- [51] J. Keir. Experiments and Observations on the Dissolution of Metals in Acids, and Their Precipitations; with an Account of a new Compound Acid Menstruum, Useful in Some Technical Operations of Parting Metals. *Philos. T. Roy. Soc. A* 80:359, 1790.
- [52] C. F. Schönbein. Über das Verhalten des Zinns und des Eisens gegen die Salpetersäure. *Ann. Phys.* 37:390, 1836.
- [53] C. F. Schönbein. Bemerkungen über Faraday's Hypothese in Betreff der Ursache der Passivität des Eisens Salpetersäure. *Ann. Phys.* 39:137, 1836.
- [54] L. Tronstad. The Investigation of Thin Surface Films on Metals by Means of Reflected Polarized Light. *Trans. Faraday Soc.* 29:502, 1932.

- [55] C. M. Abreu, M. J. Cristobal, R. Losada, X. R. Novoa, G. Pena und M. C. Perez. High frequency impedance spectroscopy study of passive films formed on AISI 316 stainless steel in alkaline medium. *J. Electroanal. Chem.* 572(2): 335, 2004.
- [56] Z. Szklarska-Smialowska. *Pitting Corrosion of Metals*. NACE, Houston, Texas 1986.
- [57] G. S. Frankel. Pitting corrosion of metals—A review of the critical factors. *J. Electrochem. Soc.* 145(6):2186, 1998.
- [58] P. E. Manning, C. E. Lyman und D. J. Duquette. A Stem Examination of the Localized Corrosion Behavior of a Duplex Stainless-Steel. *Corrosion* 36(5): 246, 1980.
- [59] J. A. Richardson und G. C. Wood. A Study of Pitting Corrosion of Al by Scanning Electron Microscopy. *Corros. Sci.* 10(5):313, 1970.
- [60] R. T. Foley. Localized Corrosion of Aluminum-Alloys—a Review. *Corrosion* 42(5):277, 1986.
- [61] C. B. Barger und R. C. Benson. Analysis of the Gases Evolved During the Pitting Corrosion of Aluminum in Various Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 127(11):2528, 1980.
- [62] Z. Szklarska-Smialowska. Pitting corrosion of aluminum. *Corros. Sci.* 41(9): 1743, 1999.
- [63] R. Doelling und K. E. Heusler. Incubation of Pitting Corrosion at Passive Iron as a Stochastic-Process. *Z. Phys. Chem. Neue Fol.* 139:39, 1984.
- [64] T. Shibata und T. Takeyama. Stochastic Theory of Pitting Corrosion. *Corrosion* 33(7):243, 1977.
- [65] T. T. Lunt, V. Brusamarello, J. R. Scully und J. L. Hudson. Interactions among localized corrosion sites investigated with electrode arrays. *Electrochem. Solid St.* 3(6):271, 2000.
- [66] L. Organ, J. R. Scully, A. Mikhailov und J. L. Hudson. A spatiotemporal model of interactions among metastable pits and the transition to pitting corrosion. *Electrochim. Acta* 152(4):B152, 2005.
- [67] L. Organ. *Spatiotemporal Patterns and Cooperative Behavior in Localized Corrosion*. Doktorarbeit, University of Virginia 2004.
- [68] S. T. Pride, J. R. Scully und J. L. Hudson. Metastable Pitting of Aluminum and Criteria for the Transition to Stable Pit Growth. *J. Electrochem. Soc.* 141 (11):3028, 1994.

- [69] A. Rothen. The Ellipsometer, an Apparatus to Measure Thicknesses of Thin Surface Films. *Rev. Sci. Instrum.* 16(2):26, 1945.
- [70] M. J. Jamin. M´emoire sur la reflexion a la surface des corps transparentes. *Ann. de Chim. et de Phys.* 30:257, 1850.
- [71] L. Rayleigh. On reflexion from liquid surfaces in the neighbourhood of the polarizing angle. *Philos. Mag. S.* 33(5):1, 1892.
- [72] P. Drude. Ueber Oberflächenschichten. I. Theil. *Ann. Phys. Chem.* 36:532, 1889.
- [73] P. Drude. Ueber Oberflächenschichten. II. Theil. *Ann. Phys. Chem.* 36:865, 1889.
- [74] P. Drude. Ueber die Reflexion und Brechung ebener Lichtwellen beim Durchgang durch eine mit Oberflächenschichten behaftete planparallele Platte. *Ann. Phys.* 43:126, 1891.
- [75] H. G. Tompkins. *A User's Guide to Ellipsometry.* Academic Press, San Diego, CA 1993.
- [76] R. M. A. Azzam und N. M. Bashara. *Ellipsometry and polarized light.* North-Holland, Amsterdam 1977.
- [77] D. E. Aspnes und A. A. Studna. High Precision Scanning Ellipsometer. *Appl. Optics* 14(1):220, 1975.
- [78] K. Sugimoto, S. Matsuda, Y. Ogiwara und K. Kitamura. Microscopic Ellipsometric Observation of the Change in Passive Film on 18Cr-8Ni Stainless-Steel with the Initiation and Growth of Pit. *J. Electrochem. Soc.* 132(8):1791, 1985.
- [79] A. H. Liu, P. C. Wayner und J. L. Plawsky. Image Scanning Ellipsometry for Measuring Nonuniform Film Thickness Profiles. *Appl. Optics* 33(7):1223, 1994.
- [80] K. Löschke. Microscopy with an Ellipsometric Arrangement. *Krist. Tech.* 14 (6):717, 1979.
- [81] H. H. Rotermund, G. Haas, R. U. Franz, R. M. Tromp und G. Ertl. Imaging Pattern-Formation in Surface-Reactions from Ultrahigh-Vacuum up to Atmospheric Pressures. *Science* 270(5236):608, 1995.
- [82] J. Humlicek. Sensitivity Extrema in Multiple-Angle Ellipsometry. *J. Opt. Soc. Am. A* 2(5):713, 1985.

- [83] N. D. Budiansky, L. Organ, J. L. Hudson und J. R. Scully. Detection of interactions among localized pitting sites on stainless steel using spatial statistics. *J. Electrochem. Soc.* 152(4):B152, 2005.
- [84] P. J. Diggle. *Statistical Analysis of Spatial Point Patterns*. Academic Press, London, 2. Auflage 1983.
- [85] R. L. Jones. Some critical corrosion issues and mitigation strategies affecting light water reactors. *Mat. Perf.* 35(7):63, 1996.
- [86] J. A. Collins und M. L. Monack. Stress-Corrosion Cracking in Chemical Process Industry. *Mat. Prot. Perform.* 12(6):11, 1973.
- [87] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam und R. Oltra. A Review of the Probabilistic Aspects of Localized Corrosion. *Corrosion* 46(4):266, 1990.
- [88] T. T. Lunt, S. T. Pride, J. R. Scully, A. S. Mikhailov und J. L. Hudson. Co-operative stochastic behavior in localized corrosion. 2. Experiments. *J. Electrochem. Soc.* 144(5):1620, 1997.
- [89] M. A. Baker und J. E. Castle. The initiation of pitting corrosion at MnS inclusions. *Corros. Sci.* 34(4):667, 1993.
- [90] M. Reuter und K. E. Heusler. Statistical Investigations of the Pitting of Passive Iron. *Electrochim. Acta* 35(11-12):1809, 1990.
- [91] M. Büchler, T. Watari und W. H. Smyrl. Investigation of the initiation of localized corrosion on aluminum alloys by using fluorescence microscopy. *Corros. Sci.* 42(9):1661, 2000.
- [92] L. F. Garfias und D. J. Siconolfi. In situ high-resolution microscopy on duplex stainless steels. *J. Electrochem. Soc.* 147(7):2525, 2000.
- [93] G. Butler, H. Ison und A. Mercer. Some Important Aspects of Corrosion in Central Heating Systems. *Brit. Corros. J.* 6:31, 1971.
- [94] H. Isaacs, G. Adzic und C. Jeffcoate. Visualizing Corrosion. *Corrosion* 56: 971, 2000.
- [95] K. Sasaki und H. S. Isaacs. Origins of electrochemical noise during pitting corrosion of aluminum. *J. Electrochem. Soc.* 151(3):B124, 2004.
- [96] Y. S. Lim, J. S. Kim, S. J. Ahn, H. S. Kwon und Y. Katada. The influences of microstructure and nitrogen alloying on pitting corrosion of type 316L and 20 wt. *Corros. Sci.* 43(1):53, 2001.

- [97] C. Punckt, M. Bölscher, H. H. Rotermund, A. S. Mikhailov, L. Organ, N. Budiansky, J. R. Scully und J. L. Hudson. Sudden onset of pitting corrosion on stainless steel as a critical phenomenon. *Science* 305(5687):1133, 2004.
- [98] G. T. Burstein und S. P. Vines. Repetitive nucleation of corrosion pits on stainless steel and the effects of surface roughness. *J. Electrochem. Soc.* 148 (12):B504, 2001.
- [99] T. Hong und M. Nagumo. Effect of surface roughness on early stages of pitting corrosion of Type 301 stainless steel. *Corros. Sci.* 39(9):1665, 1997.
- [100] J. R. Galvele. Transport Processes and Mechanism of Pitting of Metals. *J. Electrochem. Soc.* 123(4):464, 1976.
- [101] J. R. Galvele. Transport Processes in Passivity Breakdown. 2. Full Hydrolysis of the Metal-Ions. *Corros. Sci.* 21(8):551, 1981.
- [102] K. J. Vetter. *Elektrochemische Kinetik*. Springer Verlag, Berlin 1961.
- [103] D. E. Williams, C. Westcott und M. Fleischmann. *The effect of solution variables on pit initiation as measured by statistical methods*. Corrosion Chemistry within Pits, Crevices and Cracks. HMSO, London 1987.
- [104] A. Bonnefont, H. Varela und K. Krischer. Stationary spatial patterns during bulk CO electrooxidation on platinum. *J. Phys. Chem. B* 109(8):3408, 2005.
- [105] E. R. Savinova, S. Wasle und K. Doblhofer. Structure and activity relations in the hydrogen peroxide reduction at silver electrodes in alkaline NaF/NaOH electrolytes. *Electrochim. Acta* 44(8-9):1341, 1998.
- [106] M. Stratmann und G. S. Frankel, Herausgeber. *Corrosion and Oxide Films*, Bd. 4 von *Encyclopedia of Electrochemistry*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1. Auflage 2003.
- [107] H. H. Deng, H. Nanjo, P. Qian, Z. B. Xia und I. Ishikawa. Evolution of passivity in air exposure of an iron passive film. *Electrochim. Acta* 52(1): 187, 2006.
- [108] M. Dornhege, C. Punckt, J. L. Hudson und H. H. Rotermund. Spreading of corrosion on stainless steel. *J. Electrochem. Soc.* 154(1):C24, 2007.
- [109] N. J. Laycock, J. Stewart und R. C. Newman. The initiation of crevice corrosion in stainless steels. *Corros. Sci.* 39(10-11):1791, 1997.
- [110] J. A. Wharton, B. G. Mellor, R. J. K. Wood und C. J. E. Smith. Crevice Corrosion Studies Using Noise Measurements and a Scanning Electrode Technique. *J. Electrochem. Soc.* 157(9):3294, 2000.

- [111] L. Stockert und H. Böhni. Susceptibility to crevice corrosion and metastable pitting of stainless steel. *Mater. Sci. Forum* 44/45:313, 1989.
- [112] S. E. Lott und R. C. Alkire. The Variation of Solution Composition During the Initiation of Crevice Corrosion on Stainless-Steel. *Corros. Sci.* 28(5):479, 1988.
- [113] P. Atkins und J. de Paula. *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford University Press Inc., New York, 7. Auflage 2002.
- [114] J. Newman. Current Distribution on a Rotating Disk Below Limiting Current. *J. Electrochem. Soc.* 113(12):1235, 1966.
- [115] D. W. DeBerry und A. Viehbeck. Inhibition of Pitting of Type-3041 Stainless-Steel by N-Laularsarcosine. *J. Electrochem. Soc.* 133(1):30, 1986.
- [116] Z. Q. Wei, P. Somasundaran und P. Duby. Pitting inhibition by surfactants—Effect of the charge of headgroups. *J. Electrochem. Soc.* 151(6):B304, 2004.
- [117] D. W. Buzza und R. C. Alkire. Growth of Corrosion Pits on Pure Aluminum in 1m NaCl. *J. Electrochem. Soc.* 142(4):1104, 1995.
- [118] K. Agladze, S. Thouvenel-Romans und O. Steinbock. The initiation of traveling pulses from self-organized oscillations in the iron-nitric acid system. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3(7):1326, 2001.
- [119] V. Parkhutik. Silicon anodic oxides grown in the oscillatory anodisation regime—kinetics of growth, composition and electrical properties. *Solid State Electron.* 45:1451, 2001.
- [120] S. Langa, I. M. Tiginyama, J. Carstensen, M. Christophersen und H. Föll. Formation of Porous Layers with Different Morphologies during Anodic Etching of n-InP. *Electrochem. Solid St.* 3(11):514, 2000.
- [121] P. Schmucki, L. Santinacci, T. Djenizian und D. J. Lockwood. Pore formation on n-InP. *Phys. Stat. Sol. (a)* 182(51):51, 2000.
- [122] A. G. Cullis, L. T. Canham und P. D. J. Calcott. The structural and luminescence properties of porous silicon. *J. Appl. Phys.* 82(3):909, 1997.
- [123] H. Foll, M. Christophersen, J. Carstensen und G. Hasse. Formation and application of porous silicon. *Mat. Sci. Eng. R.* 39(4):93, 2002.
- [124] P. Bettotti, L. Dal Negro, Z. Gaburro, L. Pavesi, A. Lui, M. Galli, M. Patrini und F. Marabelli. P-type macroporous silicon for two-dimensional photonic crystals. *J. Appl. Phys.* 92(12):6966, 2002.

- [125] C. O'Dywer, D. N. Buckley, D. Sutton und S. B. Newcomb. Anodic Formation and Characterization of Nanoporous InP in Aqueous KOH-Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 153(12):G1039, 2006.
- [126] F. Decker, D. A. Soltz und L. Cescto. From Photocorrosion to Photoelectrochemical Etching. *Electrochim. Acta* 38(1):95, 1993.
- [127] M. M. Carrabba, M. N. Nguyen und D. R. Rauh. Effects of Doping and Orientation on Photoelectrochemically Etched Features in n-GaAs. *J. Electrochem. Soc.* 134(7):1855, 1987.
- [128] E. Kikonu, M. Amiotti, T. Takizawa und S. Arai. Anisotropic Refractive Index of Porous InP Fabricated by Anodization of (111)A Surface. *Jpn. J. Appl. Phys.* 34(1):177, 1995.
- [129] L. Macht, J. J. Kelly, J. L. Weyher, A. Grzegorzcyk und P. K. Larsen. An electrochemical study of photoetching of heteroepitaxial GaN: kinetics and morphology. *J. Cryst. Growth* 273(3-4):347, 2005.
- [130] C. O'Dywer, D. N. Buckley, D. Sutton, M. Serantoni und S. B. Newcomb. An Investigation by AFM and TEM of the Mechanism of Anodic Formation of Nanoporosity in n-InP in KOH. *J. Electrochem. Soc.* 154(2):H78, 2007.
- [131] R. Lynch, M. Dornhege, P. Sánchez-Bodega, H. H. Rotermund und D. N. Buckley. In-situ Observation of Pore Formation and Photoelectrochemical Etching in n-InP. *ECS Trans.* 4, 2007, Zur Veröffentlichung vorgesehen.
- [132] D. E. Aspnes und A. A. Studna. Dielectric Functions and Optical-Parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 Ev. *Phys. Rev. B* 27(2):985, 1983.
- [133] K. N. Rao und S. Kashyap. Preparation and characterization of indium oxide and indium tin oxide films by activated reactive evaporation. *Surf. Rev. Lett.* 13(2-3):221, 2006.
- [134] O. Zik, Z. Olami und E. Moses. Fingering Instability in Combustion. *Phys. Rev. Lett.* 81(18):3868, 1998.
- [135] M. Böckmann und S. C. Müller. Growth Rates of the Buoyancy-Driven Instability of an Autocatalytic Reaction Front in a Narrow Cell. *Phys. Rev. Lett.* 85(12):2506, 2000.

Publikationsliste

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht in:

- C. Punckt, M. Bölscher, H. H. Rotermund, A. S. Mikhailov, L. Organ, N. Budiansky, J. R. Scully und J. L. Hudson. Sudden onset of pitting corrosion on stainless steel as a critical phenomenon. *Science* 305 (5687): 1133, 2004.
- M. Dornhege, C. Punckt, J. L. Hudson und H. H. Rotermund. Spreading of corrosion on stainless steel. *J. Electrochem. Soc.* 154 (1): C24, 2007.
- M. Dornhege, C. Punckt und H. H. Rotermund. Visualizing Pitting Corrosion on Stainless Steel. In L. Schimanski-Geier, B. Fiedler, J. Kurths und E. Schöll, Herausgeber. Analysis and Control of Nonlinear Processes in Physics, Chemistry and Biology, Bd. 5 von *World Scientific Lecture Notes in Complex Systems*. S. 252. World Scientific, London, 2007.
- R. Lynch, M. Dornhege, P. Sánchez-Bodega, H. H. Rotermund und D. N. Buckley. In-situ Observation of Pore Formation and Photoelectrochemical Etching in n-InP. *ECS Trans.* 4, 2007. Zur Veröffentlichung vorgesehen.

Curriculum Vitae

Name	Monika Dornhege, geb. Bölscher
Ehestatus	Verheiratet, 1 Kind
Geburtstag und -ort	29. Mai 1978 in Papenburg, Deutschland
Eltern	Christina und Josef Bölscher
1984 - 1988	Grundschule Dörpen
1988 - 1997	Mariengymnasium Papenburg
06/1997	Abitur
10/1997 - 03/2003	Studium der Physik an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster
09/1999	Vordiplom in Physik
10/2000 - 09/2002	Übungsgruppenleiter „Mathematik für Physiker“
10/2002 - 03/2003	Studentische Hilfskraft in der Arbeitsgruppe Prof. W. Lange
02/2002 - 02/2003	Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe Prof. W. Lange
03/2003	Diplom in Physik
04/2003 - 08/2003	Wissenschaftliche Hilfskraft in der Arbeitsgruppe Prof. W. Lange
seit 09/2003	Doktorandin in der Abteilung Physikalische Chemie am Fritz-Haber-Institut Berlin