

**Analyse des elektrochemischen  
Potentialrauschens zur Untersuchung des  
korrosiven Angriffs auf dünne  
Schutzschichten am Beispiel von  
Kohlenstoff auf Aluminium**

Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

**Christoph Sundermann**

aus Münster (Westf.)

Marburg / Lahn 2003

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg  
als Dissertation angenommen am: 02.07.2003

Erstgutachter:	Prof. Dr. W. Ensinger
Zweitgutachter:	Prof. Dr. G.K. Wolf
Tag der mündlichen Prüfung:	15.07.2003

*Tamdiu discendum est,  
quamdiu nescias*

*Seneca minor, Epistulae morales ad Lucilium*

Meinem Großvater,  
Dr. phil. Heinrich G. Averbek  
Chemiker, 1884-1969  
Universität Jena, Prof. Dr. L. Knorr



## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Abbildungsverzeichnis .....	V
Algorithmenverzeichnis.....	VIII
Tabellenverzeichnis .....	IX
Abkürzungen und Symbole .....	X
1 Zusammenfassung.....	1
2 Einleitung und Aufgabenstellung.....	2
3 Aluminium und Aluminiumlegierungen.....	5
3.1 Herstellung von Aluminium .....	5
3.2 Eigenschaften und technische Nutzung von Aluminium.....	5
3.3 Korrosion von Aluminium .....	7
3.4 Korrosionsschutzmaßnahmen .....	9
3.4.1 Einfluss der Legierungskomponenten und Beimengungen .....	9
3.4.2 Oberflächenbehandlung von Aluminiumlegierungen.....	10
3.5 Lochkorrosion an Aluminium in Chloridlösungen .....	11
3.5.1 Mechanismus des Lochwachstums.....	11
3.5.2 Das Lochfraßpotential .....	13
3.6 Eigenschaften des verwendeten Aluminiums.....	14
3.6.1 Bedeutung der Kurzbezeichnung .....	14
3.6.2 Spurenelemente im untersuchten Al99,9 .....	15
4 Korrosion der Metalle .....	17
4.1 Definition der Korrosion.....	17
4.2 Theorie der Korrosion .....	19
4.3 Korrosion in wässrigen Medien .....	20
4.4 Korrosionsarten.....	23
4.5 Korrosionsuntersuchungen .....	24
5 Beschichtungsverfahren.....	26
5.1 PVD-Verfahren.....	26

---

5.2	Sputtern .....	27
5.2.1	Energieabhängigkeit des Sputter-Prozesses.....	28
6	Elektrochemische Messungen .....	30
6.1	Stromdichte-Spannungskurve eines passivierbaren Metalls.....	31
6.2	Potentialmessungen.....	32
6.3	Strommessungen.....	33
6.4	Polarisationsmessungen.....	34
6.5	Nichtstationäre Methoden und fortgeschrittene Techniken .....	36
6.5.1	Elektrochemisches Rauschen .....	37
7	Numerische Fourier- und Tschebyscheff-Entwicklung .....	38
7.1	Schnelle Fourier-Transformation.....	38
7.2	Numerische Berechnung der approximierenden Funktion .....	48
7.3	Umsetzung der FFT in höhere Programmiersprachen.....	50
8	Probenvorbereitung.....	52
8.1	Schleifen und Polieren .....	52
8.2	Einfluss des Oberflächenzustandes.....	53
9	Durchführung der elektrochemischen Messungen.....	56
9.1	Arbeiten mit der Glas-Messzelle .....	56
9.1.1	Herstellung der Arbeitselektrode .....	57
9.1.2	Aufbau der Messzelle.....	58
9.2	Arbeiten mit der Teflon-Arbeitselektrode.....	59
9.2.1	Aufbau der Teflon-Arbeitselektrode.....	60
9.2.2	Aufbau der Messzelle.....	61
9.3	Vergleich der unterschiedlichen Arbeitselektroden .....	62
9.4	Apparative Durchführung der Rausch-Messungen .....	63
9.5	Auswertung der Rausch-Messungen .....	64
9.5.1	FFT-Analyse des Potentialrauschens.....	65
9.6	Überprüfung der Messgenauigkeit .....	67
9.7	Apparative Durchführung der Polarisationsmessungen .....	70

10	Variation der Versuchsparameter.....	72
10.1	Variation der Elektrolytkonzentration.....	72
10.2	Variation der Temperatur .....	74
10.3	Variation der Oberflächenrauheit .....	77
11	Plasmagestütztes Sputtern .....	79
11.1	Durchführung des Sputterns .....	79
11.2	Variation der Beschichtungsparameter .....	80
11.3	Übersicht der hergestellten Proben.....	82
11.3.1	Floating-Potential für Vergleichsmessungen .....	82
11.3.2	Schichtdickenbestimmung der Sputterproben.....	83
11.3.3	Floating-Potential zur Probencharakterisierung.....	84
12	Ergebnisse der unbeschichteten Proben .....	86
12.1	Variation der Elektrolytkonzentration.....	86
13	Ergebnisse der Sputter-Proben.....	94
13.1	Polarisationsmessungen der beschichteten Proben .....	94
13.2	Potential-Zeit-Messungen der beschichteten Proben.....	100
14	Charakterisierung der Proben .....	107
14.1	Raman-Spektroskopie.....	107
14.1.1	Raman-Spektroskopie von Kohlenstoffschichten .....	107
14.1.2	Ergebnisse der Raman-Spektroskopie .....	108
14.2	Elektronenmikroskopie.....	114
14.3	Energiedispersives Röntgenspektrum.....	115
15	Zusammenfassende Diskussion .....	118
16	Literatur .....	126
17	Anhang.....	133
17.1	Verwendete Geräte.....	133
17.1.1	Potentiostat/Galvanostat .....	133

---

17.1.2 Potential-Rausch-Messungen .....	133
17.1.3 Weitere.....	134
17.2 Verwendete Chemikalien/Verbrauchsmaterialien .....	135
17.2.1 Probenvorbereitung.....	135
17.2.2 Korrosionsmessungen.....	136
17.3 Algorithmus zur Berechnung der FFT .....	136
17.4 Betriebsparameter.....	139
17.5 Ergebnisse der Raman-Peak-Analyse .....	140



## Abbildungsverzeichnis

3.1	Aufbau einer Aluminiumoxidschicht nach Kunze [22] .....	7
3.2	Pourbaix-Diagramm von Aluminium nach Wranglén [26] .....	8
3.3	Elektrochemischer Mechanismus des Lochwachstums nach Wranglén [26].	12
4.1	Thermodynamisches Energieprofil für Metalle nach Trethewey et al. [40].	19
4.2	Abhängigkeit der Teilstromdichten vom Potential nach Heitz et al. [41] .....	22
5.1	Schematische Darstellung des Sputterprozesses.....	28
5.2	Schematische Veranschaulichung des Sputtermechanismus.....	29
6.1	Schematische Stromdichte-Spannungskurve eines passivierbaren Metalls ..	31
6.2	Anordnung zur Messung von Elektrodenpotentialen nach Heitz et.al [41].	32
6.3	Anordnung zur Messung von Korrosionsströmen nach Heitz et.al [41] .....	34
6.4	Anordnung zur Messung von Elektrodenpotentialen nach Heitz et.al [41].	35
7.1	Schnelle Fourier-Transformation im Fall $M=8$ .....	46
8.1	Dunkelfeld-Aufnahme von endpoliertem und geschliffenem Aluminium [37] .	55
9.1	Schematische Darstellung Arbeitselektrode für die Glas-Messzelle .....	57
9.2	Seitenansicht der Glas-Messzelle.....	58
9.3	Schematischer Aufbau der Teflon-Arbeitselektrode.....	60
9.4	Schemazeichnung des Messzellendeckels.....	61
9.5	Schematischer Aufbau zur Messung von elektrochemischem Rauschen.....	63
9.6	Mittelwerte über 960 Messzyklen.....	65
9.7	Potential-Zeit-Diagramm mit und ohne Chloridionen .....	66
9.8	FFT-Diagramm mit und ohne Chloridionen.....	66
9.9	103 mV Referenz-Signal.....	67
9.10	FFT-Analyse eines 103 mV Signals.....	68
9.11	FFT-Analyse eines 499,5 Hz Signals.....	69
9.12	Schematischer Aufbau zur Polarisationsmessung.....	70
10.1	Ergebnisse der Mittelwertberechnung über die Konzentrationsreihe .....	73
10.2	Temperaturabhängigkeit der freien Korrosionspotentiale .....	75
10.3	Übersicht über acht verschiedene Oberflächenzustände .....	77
11.1	Schemazeichnung der Sputteranlage.....	79
11.2	Unterschiedliche elektrische Schaltung am Substrathalter .....	81
11.3	Verlauf des Floating-Potentials $U_{FI}$ .....	83
11.4	Verlauf des Floating-Potentials $U_{FI}$ .....	84
11.5	Verlauf des Floating-Potentials $U_{FI}$ .....	85

12.1	FFT-Diagramm mit und ohne Chloridionen.....	86
12.2	Potential-Zeit-Diagramme der Chlorid-Konzentrationsreihe.....	87
12.3	FFT-Diagramm der Konzentration 0,0 mol/L.....	88
12.4	FFT-Diagramm der Konzentration 0,1 mol/L.....	88
12.5	FFT-Diagramm der Konzentration 1,0 mol/L.....	89
12.6	FFT-Diagramm der Konzentration 2,0 mol/L.....	90
12.7	FFT-Diagramme der Konzentrationsreihe.....	91
12.8	Abhängigkeit der Anstiegs-Frequenz von der Chlorid-Konzentration .....	92
12.9	Abhängigkeit der Amplitudendifferenzen von der Konzentration .....	92
12.10	Abhängigkeit der Geradensteigung von der Konzentration .....	93
13.1	Stromdichte-Spannungskurve bei 0 und 100 Minuten Sputterzeit .....	94
13.2	Stromdichte-Spannungskurve bei 0 und 200 Minuten Sputterzeit .....	95
13.3	Stromdichte-Spannungskurve bei 0 und 300 Minuten Sputterzeit .....	96
13.4	Stromdichte-Spannungskurve bei 0 und 400 Minuten Sputterzeit .....	97
13.5	Stromdichte-Spannungskurven für verschiedene Sputterzeiten .....	98
13.6	Abhängigkeit der anodischen Stromdichte von der Beschichtungsdauer .....	99
13.7	FFT-Diag. des Zyklus 2 der 100 Min. beschichteten Probe .....	100
13.8	FFT-Diag. der Zyklen 95 und 100 der 150 Min. beschichteten Probe.....	101
13.9	FFT-Diag. der Zyklen 935 und 950 der 200 Min. beschichteten Probe.....	102
13.10	FFT-Diag. der Zyklen der 300 Min. beschichteten Probe .....	103
13.11	FFT-Diag. des Zyklus 2 der 400 Min. beschichteten Probe .....	104
13.12	Abhängigkeit der Anstiegs-Frequenz von der Beschichtungsdauer.....	105
13.13	Abhängigkeit der Standzeit von der Beschichtungsdauer.....	105
14.1	Übersichtsspektrum einer Sputterprobe .....	108
14.2	Raman-Spektrum der Probe nach 100 Minuten Beschichtung .....	109
14.3	Raman-Spektrum der Probe nach 200 Minuten Beschichtung .....	110
14.4	Raman-Spektrum der Probe nach 300 Minuten Beschichtung .....	110
14.5	Raman-Spektrum der Probe nach 400 Minuten Beschichtung .....	111
14.6	Raman-Spektren der beschichteten Proben.....	112
14.7	Abhängigkeit der Intensität von der Beschichtungsdauer .....	112
14.8	Abhängigkeit des Integralquotienten von der Beschichtungsdauer .....	113
14.9	REM-Aufnahme eines Loches mit kupferhaltigem Agglomerat.....	114
14.10	EDX-Spektrum des kupferhaltigen Agglomerats.....	116
15.1	Abhängigkeit der Stromdichtedifferenz bei -450 mV von der Schichtdicke..	118

---

15.2	Abhängigkeit der Anstiegsfrequenz von der Chlorid-Konzentration.....	120
15.3	Abhängigkeit der Anstiegsfrequenz von der Schichtdicke .....	121
15.4	Abhängigkeit der Standzeit von der Schichtdicke .....	122
15.5	Abhängigkeit des Integralquotienten von der Schichtdicke.....	123

## Algorithmenverzeichnis

7.1	Diskrete endliche zyklische Faltung zweier Vektoren .....	44
7.2	Schnelle Fourier-Transformaton FFT .....	46
7.3	Multiplikation zweier komplexer Zahlen .....	48
7.4	Berechnung der Tschebyscheff-Summe QNB (N,c,x,q) .....	49
7.5	Pseudocode für die Sande-Tuckey-FFT nach Stöcker [49] .....	50

## Tabellenverzeichnis

3.1	Beimengungen im verwendeten Al99,9 .....	15
7.1	Zweizeiliges Horner-Schema zur Berechnung von $q_4(x)$ und $q'_4(x)$ .....	49
8.1	Schleif- und Poliergrade .....	52
8.2	Abhängigkeit des freien Korrosionspotentials vom Oberflächenzustand .....	54
9.1	Parameter der Messung des elektrochemischen Rauschens.....	64
9.2	Ergebnisse der Bestimmung der Messgenauigkeit.....	69
9.3	Parameter der potentiostatischen Messungen.....	70
10.1	Ergebnisse der Mittelwertberechnung über die Konzentrationsreihe.....	72
10.2	Ergebnisse der linearen Regression.....	73
10.3	Ergebnisse der Mittelwertberechnung über die Temperaturreihe .....	74
11.1	Übersicht über die Betriebsparameter der Sputteranlage.....	82
11.2	Sputterproben für Vergleichsmessungen.....	82
11.3	Zusammenhang zwischen Sputterzeit und Schichtdicke .....	84
11.4	Sputterproben zur Charakterisierung.....	85
12.1	Daten der FFT-Diagramme der Konzentrationsreihe.....	91
13.1	Stromdichtedifferenz bei -450 mV.....	98
13.2	Abhängigkeit von $E_{\text{corr}}$ von der Beschichtungsdauer .....	99
13.3	Daten der FFT-Diagramme der Sputterproben.....	104
14.1	Integrale der Raman-Spektren.....	113
14.2	Literaturwerte nach Weast et al. [63] .....	115
14.3	Zuordnung der EDX-Signale zur Literatur.....	117
15.1	Berechnungen zum Kupfergehalt des verwendeten Aluminiums.....	124

## Abkürzungen und Symbole

A	Elektrische Stromstärke / Ampere
AC	Wechselstrom (engl.: alternating current)
ASTM	American Society for Testing and Materials
c	Stoffmengenkonzentration
CEN	Comité de Normalisation Européen
DC	Gleichstrom (engl.: direct current)
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
EDX	Energiedispersives Röntgenspektrum
G	freie Enthalpie
H	Reaktionsenthalpie
Hz	Frequenz / Schwingungen pro Sekunde
i	Stromdichte / Ampere pro Quadratcentimeter
IBAD	Ionenstrahlgestütztes Beschichten (engl.: ion beam assisted deposition)
ISO	Internationale Standardisierungsorganisation (engl.: international organization for standardization)
IUPAC	Internationale Union für Reine und Angewandte Chemie (engl.: international union for pure and applied chemistry)
k	Teilchensorte
K	thermodynamischen Gleichgewichtskonstante
$\bar{\mu}_k$	elektrochemisches Potential
$n_k$	Stoffmenge
PTFE	Teflon (Polytetrafluorethylen)
PVDF	Polyvinylidenfluorid (Poly-1,1-difluorethylen: $[-CF_2CH_2-]_n$ )
PVD	Bedampfen (engl.: physical vapor deposition)
R	Gaskonstante
REM	Rasterelektronenmikroskop
RF	Radiofrequenz (engl.: radio frequency)
sd	Standardabweichung (engl.: standard deviation)
se	Standardfehler (engl.: standard error)
T	Temperatur
V	Elektrische Spannung / Volt







# 1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das elektrochemische Potentialrauschen untersucht. Hierzu wurde die statistische Analyse in Form der „Schnellen Fourier Transformation“ (FFT) genutzt. Diese Analysetechnik wurde auf beschichtete Aluminiumoberflächen angewendet. Es wurde ein Verfahren zur Analyse des elektrochemischen Potentialrauschens etabliert.

Bei den Untersuchungen stand die Übertragbarkeit der Ergebnisse des reinen Metalls auf die beschichteten Oberflächen im Vordergrund. Dies erforderte den Aufbau einer elektrochemischen Messeinrichtung zur Erfassung schneller Änderungen des Potentials. Hieran wurde ein System zur Datenerfassung mit einer schnellen Messkarte und einem großen Datenspeicher angeschlossen. Das aufgebaute Messsystem und die entwickelte Software wurde mit einem Präzisionsspannungsgeber und einem Funktionsgenerator auf ihre Genauigkeit überprüft.

Mit dem aufgebauten Messsystem wurden im weiteren Verlauf der Arbeit mehrere Untersuchungsreihen an unbeschichteten Aluminiumoberflächen durchgeführt. Hierbei wurde der Einfluss der Temperatur, des Oberflächenzustandes der Aluminiumproben (Poliergrad) und der Konzentration an Chloridionen in dem korrosiven Medium untersucht. Weiterhin wurden Proben in einer Sputteranlage mit unterschiedlich dünnen Kohlenstoffschichten versehen und diese sowohl mit Polarisationsmessungen wie auch mit der neuen Methode der Analyse des elektrochemischen Potentialrauschens untersucht.

Wie die Ergebnisse gezeigt haben, induziert Lochkorrosion bei Aluminium niederfrequente Potentialschwankungen mit großen Amplituden. Dies zeigt sich in den FFT-Diagrammen in einem Anstieg im Niederfrequenzbereich. Die Fluktuationen entstehen aus Bruch- / Heil-Vorgängen des Oxids aus der lokalen Auflösung des Oxids, durch Anionenangriffe und aus der Entstehung von Wasserstoff in den Löchern. Diese Vorgänge setzen in den Poren der Beschichtung ein sowie an Bereichen, wo die Schicht adhäsiv versagt. Eine höhere Rate dieser Ereignisse führt zu einer höheren Anstiegsfrequenz im FFT-Diagramm. Hier bieten sich mit der Technik der statistischen Analyse des elektrochemischen Rauschens neue Untersuchungsmöglichkeiten für die Korrosion von Schicht / Substrat-Systemen.

## 2 Einleitung und Aufgabenstellung

Dünne funktionelle Schichten finden in einer Vielzahl von Gebieten ihre Anwendung. Dazu gehören Schichten, die einen Korrosionsschutz bewirken, also ein Grundmaterial vor einer Reaktion mit seiner Umgebung, sei es ein reaktives wässriges Medium oder aggressive Gase, und der damit verbundenen Beeinträchtigung seiner Funktionsweise schützen. Ein anderes Beispiel sind dekorative Beschichtungen, die den ästhetischen Wert eines Objektes erhöhen. Besonders wichtig sind dünne Schichten in der Elektronik und in der Optik. Dort reicht der Einsatz von funktionellen Schichten mit leitenden, halbleitenden oder isolierenden Eigenschaften, Kontaktschichten oder Diffusionssperrschichten in der Elektronik bis hin zu reflektierenden oder antireflektierenden oder getönten Schichten, die bestimmte Wellenlängen blockieren oder hindurch lassen, sowie Schichten, die durch Reaktion mit bestimmten Spezies sensorisch wirken. Diese Liste, die noch vielfach weiter geführt werden könnte, belegt, dass Dünnschichttechnologie eine Querschnittstechnologie darstellt.

Allen Schichten ist die Anforderung an eine grundlegende Eigenschaft gemeinsam, nämlich ihre Adhäsion zum Substrat. In aller Regel ist es so, dass eine Schicht, die ihre Haftung zum Substrat verliert, ebenso ihre Funktionalität verliert. Die Adhäsion ist eine komplexe Eigenschaft einer Schicht und ihres Substrates, die von einer Reihe von Parametern abhängt. Dazu gehört die mechanische aber auch die chemische Stabilität des Übergangsbereiches von Schicht zu Substrat, die Stabilität des Substrates in seiner der Schicht zugewandten Randschicht, aber auch Eigenschaften der Schicht selbst, wie ihre Kohäsion und ihre Eigenspannung.

Eine wichtige Funktion einer Schicht kann sein, das Substrat vor chemischem Angriff eines umgebenden Mediums zu schützen, also einen Korrosionsschutz zu bewirken. Hier kommt neben der Adhäsion eine zweite wichtige Eigenschaft der Schicht hinzu, ihre Porosität.

Wenn die Schutzschicht Poren enthält, dringt das korrosive Medium ein, greift das Substrat am Interface an, unterhöhlt die Schicht und führt zu deren Abplatzen, welches sich oft auch in die Umgebung der eigentlichen Korrosionsstelle fortpflanzt. Bei der wässrigen Korrosion kann zudem hinzukommen, dass durch Osmose oder durch Gasentwicklung ein Druck am Ort der Korrosion im Interface aufgebaut wird, der das Abplatzen noch verstärkt [01-05]. Das Korrodieren des Substrates im Bereich von Schichtfehlern und das Versagen der Schicht machen die Korrosion des

Systems Schicht/Substrat zu einem komplexen Vorgang. Es laufen verschiedene Reaktionen an einer Vielzahl von Stellen auf der Probe ab. Dies führt zu elektrochemischem Rauschen.

Die Analyse des elektrochemischen Rauschens, welches während der Lochfraßkorrosion entsteht, kann fundamentale Informationen liefern über die Entstehung, Ausbreitung und Repassivierungsprozesse beim Lochfraß [06-08].

Göllner et al. [09] stellten fest, dass die Integration des Stromrauschens ein besseres Entscheidungskriterium für die Festlegung der kritischen Lochkorrosionstemperatur darstellt, als die Überschreitung fester Grenzwerte des Stromrauschens. Burkert et al. [10] stellten bei ihrer Untersuchung mittels IBAD hergestellter Schichten fest, dass die Anfertigung von Leistungsdichtespektren mittels der FFT eine geeignete Methode zu Charakterisierung des Schichtdickeneinflusses auf die Korrosionsvorgänge darstellt. Bertocci und Ye [11] verglichen die Stromschwankungen während der Anwesenheit und Abwesenheit von Chloridionen und folgerten, dass die Hauptwirkung des Chlorids auf die Erhöhung der Wahrscheinlichkeit des lokalen Versagens der Passivschicht zurückzuführen sei. Uruchurtu und Dawson [12] führten Messung des Potentials von reinem Aluminium in destilliertem Wasser und chloridionenhaltiger Lösung durch und fanden, dass die Potentialschwankungen auch in der Abwesenheit von Chloridionen zu finden waren. Daraus schlossen sie auf einen dynamischen Prozess der Korrosion und Passivierung an Fehlstellen in der passivierenden Oxidschicht des Aluminiums. Hierbei kommt dem Chlorid eher die Rolle der Unterdrückung der Repassivierung zu, denn als verantwortliche Spezies der Korrosion. Hashimoto et al. [13] führten eine statistische Analyse des während der Reaktion aufgezeichneten Potentialrauschens von reinem Eisen durch und schlossen daraus, dass die Reaktionsordnung des Chloridionenangriffs ungefähr zwei beträgt. Weiter zeigten sie, dass die Chloridionen-Konzentration nicht nur den Übergang von metastabilem zu stabilem Lochfraß beeinflusst, sondern auch die räumliche Verteilung der Löcher. Die Analyse des elektrochemischen Rauschens kann Informationen liefern über die Rate und den Mechanismus eines Korrosionsprozesses [14-17]. Speziell die Amplitude der Schwankungen in den aufgezeichneten Datensätzen kann mit der Intensität der Korrosion korreliert werden, während die Form der Schwankungen Aufschluss über die Art des Korrosionsvorgangs geben kann. Die Rauschanalyse lässt sich also für das Studium von Korrosionsmechanismen einsetzen. Die Untersuchung des elektrochemischen

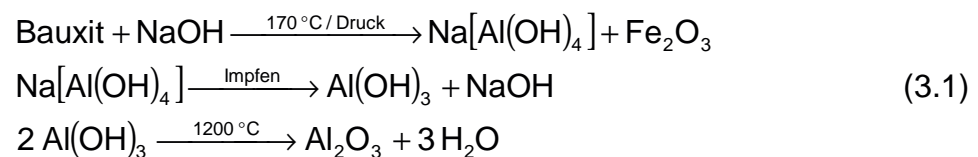
Rauschens bei der Korrosion von Metallen sollte sich auch auf die Korrosion eines Schicht/Metall-Systems anwenden lassen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war, ein Verfahren zur Analyse des elektrochemischen Potentialrauschens zu etablieren und auf beschichtete Aluminiumoberflächen anzuwenden. Hierbei stand die Untersuchung der Übertragbarkeit der Ergebnisse der reinen Metalle auf die beschichteten Oberflächen im Vordergrund. Dies erforderte den Aufbau einer elektrochemischen Messeinrichtung zur Erfassung schneller Änderungen des Potentials. Hieran sollte ein System zur Datenerfassung mit einer schnellen Messkarte und einem großen Datenspeicher angeschlossen werden. Zur Analyse der Daten mussten diese mathematisch aufbereitet und verarbeitet werden. Dazu sollte die sogenannte „Schnelle Fourier Transformation“ eingesetzt werden. Die zur Messwerterfassung und zur Auswertung notwendige Software sollte mittels Testpoint<sup>®</sup> und Borland Delphi 5 programmiert werden.

## 3 Aluminium und Aluminiumlegierungen

### 3.1 Herstellung von Aluminium

Aluminium wird heute aus Bauxit in zwei getrennten Arbeitsgängen hergestellt. Im ersten Schritt wird reines Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Tonerde) nach dem Bayer-Verfahren produziert. Bauxit, welches überwiegend  $\text{AlO}(\text{OH})$  enthält und in der Regel mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  verunreinigt ist, wird mit Natronlauge unter Fällung von Aluminiumhydroxid aus der Lösung durch Impfkristallisation gewonnen. Die einzelnen Schritte des Bayer-Verfahrens sind in Gleichung. 3.1 skizziert:



In einem zweiten Schritt erfolgt die Schmelzflusselektrolyse nach dem Hall-Héroult-Verfahren. Hierbei wird das zuvor gewonnene reine Aluminiumoxid bei  $950 - 970^\circ\text{C}$  unter Zusatz von Kryolith ( $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ) zur Herabsetzung der Schmelztemperatur mit Hilfe von Kohleelektroden in Aluminium und Sauerstoff zerlegt. Der Sauerstoff reagiert mit der Anodenkohle zu Kohlenmonoxid/Kohlendioxid. Auf dem Boden der Zelle sammelt sich das geschmolzene Aluminium, welches von Zeit zu Zeit abgestochen wird. Die Elektrolyse wird bei einer Spannung von  $5 - 7 \text{ V}$  durchgeführt. Zur Herstellung von 1 Tonne Aluminium benötigt man 4 Tonnen Bauxit und 16 MWh Strom [18].

### 3.2 Eigenschaften und technische Nutzung von Aluminium

Aluminium ist ein metallisches Element der III. Hauptgruppe des PSE mit der Ordnungszahl 13. Aluminium ist ein silberweißes und sehr dehnbares Material, es kann zu sehr feinen Drähten und Folien bis zu  $4 \mu\text{m}$  ausgezogen bzw. ausgewalzt werden. Aufgrund der geringen Dichte von  $2,70 \text{ g/cm}^3$ , welche ungefähr einem Drittel der von Stahl entspricht, spricht man auch von einem Leichtmetall.

Aluminiumwerkstoffe zeigen gute mechanische Festigkeit, leichte Umformbarkeit bei geringem Gewicht, große Widerstandsfähigkeit gegenüber Korrosion und eine

hervorragende elektrische und Wärmeleitfähigkeit. Hieraus ergeben sich folgende Einsatzgebiete für Aluminium und seine Legierungen [19-22]:

- o Bauwesen: Hierbei werden fast ausschließlich naturharte Aluminiumwerkstoffe als Bleche zur Verkleidung von Gebäuden verwendet. Die auch im gewalzten und umgeformten, metallblanken Zustand befindlichen Aluminiumwerkstoffe erfüllen hierbei über Jahrzehnte ihre Funktion. Im Bereich der dekorativen Veredelung werden Beschichtungen der Oberfläche mit organischen Polymerfilmen eingesetzt. Diese verdrängten in den letzten Jahren auch die durch anodische Oxidation behandelten Aluminiumbauteile mehr und mehr.
- o Fahrzeugbau: Aus der geringen Dichte ergibt sich auch eine Verringerung der Masse bei Luft-, Wasser- und Landfahrzeugen sowie bei häufig auszuwechselnden und zu transportierenden Teilen. Folglich finden sich Aluminiumwerkstoffe in Automobilen, Schienenfahrzeugen, bei Schiffen und Booten und in der Luft- und Raumfahrttechnik. Die Herabsetzung von Massenkräften bei beweglichen Teilen trägt zum Energiesparen und somit zu geringeren Betriebskosten bei.
- o Elektrotechnik: Das spezifische elektrische Leitvermögen von Reinaluminium liegt bei etwa  $3,8 \times 10^7 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ . Damit besitzt Aluminium zwar eine dreimal so hohe elektrische Leitfähigkeit wie Eisen, aber nur rund zwei Drittel der Leitfähigkeit des Kupfers. Dementsprechend muss der Querschnitt einer Aluminiumleitung rund anderthalb mal so groß sein, wie der einer gleich langen Kupferleitung gleichen Leitvermögens. Wegen der geringen Dichte von Aluminium wiegen solche Leitungen aber trotzdem nur etwa halb so viel wie die entsprechenden Kupferleitungen (Dichte Cu:  $8,02 \text{ g/cm}^3$ ). Reinstaluminium und spezielle Legierungen finden auch in der Elektronik für die Fertigung moderner integrierter Schaltkreise Anwendung.
- o See- und Meerwasserdisposition: Meerwasserbeständige Aluminiumwerkstoffe lassen sich auch herstellen, müssen aber, da Kupfer in Kontakt mit Aluminium galvanische Korrosion hervorruft, kupferfrei sein. Hier finden vor allem die binären Aluminium-Magnesium-Legierungen ihre Verwendung. Des Weiteren werden ternäre Legierungen von Aluminium mit Magnesium und Mangan, aber auch ternäre Aluminium-Magnesium-Silizium-Legierungen für Verwendung in Seewasser empfohlen.

- o weiter Verwendungszwecke: Verpackungen, Lithographie und Offsetbänder, sowie im Apparatebau. Durch geringe Berylliumzusätze kann die Funkengefahr beim Schlagen mit rostigem Eisen unterbunden werden, so dass bestimmte Legierungen wegen ihrer Funkensicherheit auch im Bergbau zugelassen sind.

### 3.3 Korrosion von Aluminium

Zwar handelt es sich beim Aluminium um ein vergleichsweise unedles Metall ( $E_{\text{Al}/\text{Al}^{3+}}^0 = -1,67 \text{ V}$ ), wider Erwarten ist es aber gegen Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit viel unempfindlicher als z.B. Eisen. Die gute Korrosionsbeständigkeit des Aluminiums beruht auf einer dichten Oxidschicht. Diese wenige Atomlagen dicke, harte, zusammenhängende, durchsichtige Oxidschicht bildet sich auch auf frischen Aluminiumoberflächen schon nach wenigen Sekunden. Diese oxidische Schutzschicht ist anfänglich zwar nur einige Zehntel nm dick, wächst aber innerhalb von Wochen auf eine maximale Dicke von 6 - 12 nm [23]. Die gute Korrosionsresistenz verdankt die Aluminiumoberfläche einer binär aufgebauten Deckschicht. Auf die direkt auf dem Aluminium aufgewachsene Grundsicht, auch Sperrschicht genannt, wächst eine weitere Schicht, die sogenannte Deckschicht auf (s. Abb. 3.1) [22,24].

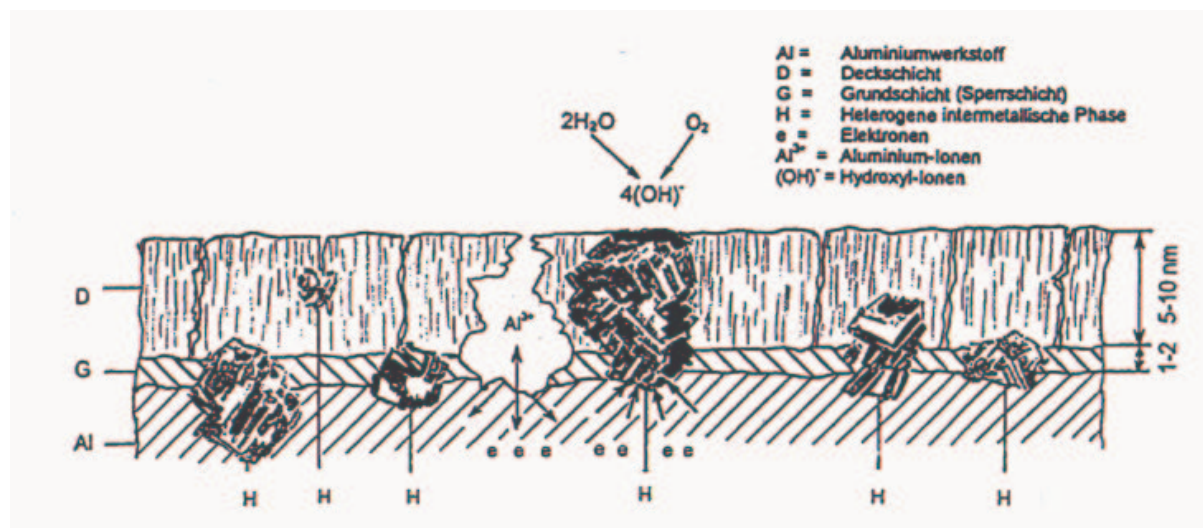


Abbildung 3.1: Aufbau einer Aluminiumoxidschicht nach Kunze [22]

Die anodische Teilreaktion der Metallauflösung wird durch das Vorhandensein der Oxidschicht gehemmt. Auch die kathodische Teilreaktion der Sauerstoffreduktion in



neutralen Lösungen kann kaum noch stattfinden. Beim Aluminium handelt es sich somit um ein sogenanntes Passivmetall.

Diese Passivität geht jedoch in Medien, in denen die Aluminiumoxidschicht löslich ist, also in Säuren und Laugen verloren. Eine übersichtliche Darstellung der Voraussetzungen für elektrochemische Korrosion in Wasser findet man in den Potential-pH-Diagrammen, wie sie M. Pourbaix einführte [25]. Sie werden deshalb auch Pourbaix-Diagramme genannt. Abbildung 3.2 zeigt das Pourbaix-Diagramm für Aluminium.

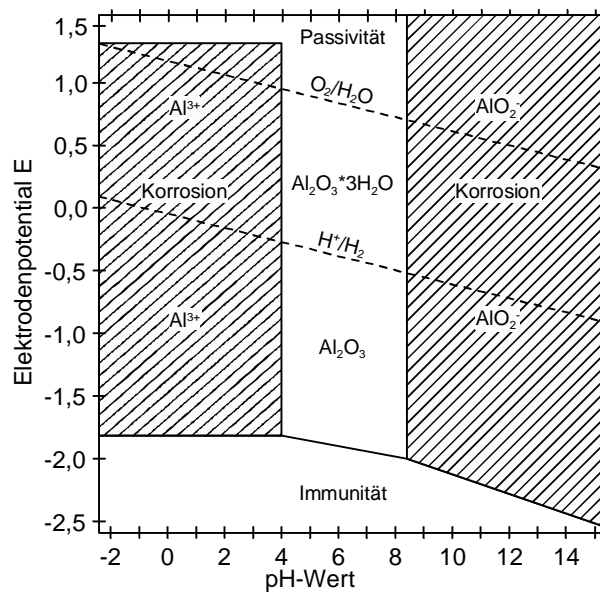


Abbildung 3.2: Pourbaix-Diagramm von Aluminium nach Wranglén [26]

Die Pourbaix-Diagramme zeigen als Ordinate das Ruhepotential einer Reaktion und als Abszisse den pH-Wert der wässrigen Lösung. Unter Zuhilfenahme der thermodynamischen Daten und der Nernst-Gleichung für Elektrodenpotentiale können die Grenzen der Existenzbereiche abgeleitet werden. Das dargestellte Diagramm ist zusätzlich durch empirische Daten aus der Praxis ergänzt. Aus Abbildung 3.2 geht hervor, dass Aluminium im Bereich von pH 4,5 bis pH 8,5 durch sich bildendes Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in Elektrolyten, die keine aggressiven Anionen enthalten, nicht korrodiert. Ober- oder unterhalb dieser pH-Grenzen dagegen korrodiert Aluminium. Im alkalischen Grenzbereich reagiert das Aluminium zu  $\text{AlO}_2^-$ , im sauren Bereich zu  $\text{Al}^{3+}$ .



### **3.4 Korrosionsschutzmaßnahmen**

In der Praxis stehen eine Reihe von Maßnahmen zur Verfügung, um die Korrosion an Aluminium und Aluminiumwerkstoffen zu reduzieren bzw. ganz zu vermeiden. Dieses Kapitel wird die wichtigsten dieser Maßnahmen auflisten. Zunächst wird dabei auf die richtige Wahl der Legierungskomponenten und anschließend auf Oberflächenbehandlungen wie Überzüge, Eloxieren und Beschichten eingegangen.

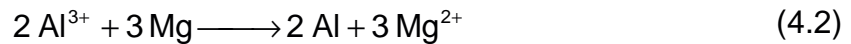
#### **3.4.1 Einfluss der Legierungskomponenten und Beimengungen**

Man unterscheidet zwischen Legierungskomponenten und Beimengungen bei der Betrachtung der Elemente, die außer Aluminium noch im Werkstoff vorhanden sind, [20]. Unter Beimengungen versteht man die Spurenelemente, die durch ihr natürliches Vorkommen im Bauxit, der Rohstoffquelle von Aluminium, oder durch den Herstellungsprozess im Metall vorhanden sind. Unter Beimengungen sind somit Substanzen zu verstehen, deren maximaler Anteil 0,5 % vom Werkstoff ist. Als Legierungskomponenten hingegen gelten dabei diejenigen Bestandteile, die im Prozentbereich vorhanden sind und absichtlich zulegiert wurden.

Als Legierungskomponenten von Aluminium sind Kupfer, Magnesium, Mangan, Silizium und Zink von Bedeutung. Diese Legierungskomponenten zeigen unterschiedliche Auswirkungen auf die Korrosionseigenschaften des Werkstoffs. Die Korrosionseigenschaften lassen sich von vorteilhaft bis neutral durch Zulegieren von Mangan und Magnesium beeinflussen. Silizium ist neutral und bei hohen Gehalten ungünstig. Kupfer ist ungünstig, wenn dieses ausgeschieden vorliegt, und Zink ist ungünstig, vor allem in Kontakt mit zinkfreien Aluminiumlegierungen [20].

Nicht nur die Legierungskomponenten sondern auch die zulässigen Beimengungen üben einen Einfluss auf die Korrosionseigenschaften des Aluminiumwerkstoffes aus. Zu den wichtigsten Beimengungen zählen Silizium, Eisen und Kupfer. Bezogen auf die Korrosionsresistenz von Reinstaluminium Al99,998 verhalten sich Eisen und Silizium eher ungünstig. Kupfer dagegen verhält sich neutral, da es in der zulässigen Konzentration meist in Mischkristallen vorliegt ist. Nicht zu vernachlässigen sind die Verbesserungen der technologischen Eigenschaften von Aluminium und Aluminiumlegierungen durch die zulässigen Beimengungen an Eisen und Silizium [20].

Natürlich können Ausscheidungen edlerer Elemente wie Kupfer oder Silizium eine galvanische Korrosion mit dem unedleren Aluminium hervorrufen. Das unedlere Magnesium dagegen schützt das Aluminium kathodisch, dabei wird das Magnesium oxidativ aufgelöst und das Aluminium so geschützt.



Solche Legierungen haben im Praxiseinsatz gezeigt, dass sie eine erhöhte Korrosionsresistenz besitzen. Im Bauwesen wird z.B. für Dächer die ternäre Legierung von AlMnMg<sub>0,5</sub> verwendet, im Automobil-Außenbereich haben sich die Legierungen des Typs AlMg<sub>0,4</sub>Si<sub>1,2</sub> sowie AlMg<sub>5</sub>Cu bewährt, für die Space-Frame-Strukturen bei Automobilen dagegen kommt eine Legierung von AlMgSi<sub>0,5</sub> zum Einsatz. Bei Schiffsrümpfen nimmt man u.a. die binäre Legierung AlMg<sub>3</sub> und die ternäre Legierung AlMg<sub>4,5</sub>Mn [19,20,22].

### 3.4.2 Oberflächenbehandlung von Aluminiumlegierungen

Zur Oberflächenbehandlung von Aluminium stehen eine Vielzahl von Beschichtungs- und Oberflächenmodifikationsverfahren zur Verfügung. Im Folgenden werden diese hier kurz angeführt, für eine genauere Betrachtung sei auf die umfangreiche Spezialliteratur und Monographien verwiesen [18].

Aluminiumlegierungen, die häufig Nässe oder Wasser ausgesetzt sind, können mit Beschichtungen aus organischen Polymeren (Lacken) einen guten Langzeitschutz erhalten. In der Praxis können Aluminiumbleche auch mit einem Zweischicht-Polyesterlack oder bei noch höheren Ansprüchen mit einem Zweischicht-PVDF-Lacksystem industriell beschichtet werden.

Weiterhin kann Aluminium mit galvanisch abscheidbaren Metallen beschichtet werden (z.B. Kupfer, Nickel, Chrom). Die auf der Oberfläche des Aluminiums vorhandene natürliche Oxidschicht muss vor dem Galvanisieren durch eine Oberflächenvorbehandlung entfernt werden. Dies kann z.B. durch Beizen erreicht werden. Das jeweilige Metall, mit dem die Beschichtung erfolgen soll, kann anschließend elektrolytisch abgeschieden werden.

Das am häufigsten zur Oberflächenmodifizierung für Aluminium verwendete Verfahren ist die anodische Oxidation, das sogenannte Eloxalverfahren [19,27].

Auf der Aluminiumoberfläche wird durch die anodische Oxidation eine Oxidschicht erzeugt, welche um das über Hundertfache stärker sein kann gegenüber der natürlich gebildeten Oxidschicht. Häufig wird beim Eloxieren die Oxidschicht auch eingefärbt. Die anodische Oxidation führt man in der Regel in schwefelsäurehaltigen Elektrolyten durch.

### **3.5 Lochkorrosion an Aluminium in Chloridlösungen**

Eine sehr gefürchtete Angriffsform der passivierbaren Metalle ist der Lochfraß. Dieser tritt an Aluminiumoberflächen in halogenidhaltigen Lösungen auf.

#### **3.5.1 Mechanismus des Lochwachstums**

Nach Wranglén wächst ein in chloridhaltigen Lösungen auf einer Aluminiumoberfläche gebildetes Loch autokatalytisch weiter [26]. Abbildung 3.3 veranschaulicht den elektrochemischen Mechanismus des Lochwachstums in einem Aluminiumwerkstoff. Noch nicht vollständig geklärt ist, wie es zum Start der Lochbildung kommt. Eine Möglichkeit ist, dass sich Chloridionen an Fehlern im Oxidfilm anlagern. Des weiteren ist denkbar, dass sich durch die halbleitende  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht zwischen dem Aluminiummetall und den Ionen in der Lösung ein elektrisches Feld aufbaut, welches negativ geladenen Chloridionen an die Oberfläche des Oxidfilms anlagert und diese den Oxidfilm nach einiger Zeit durchdringen.

Der in Abbildung 3.3 gezeigte Mechanismus bezieht sich auf den Fall, dass in der korrosiven Lösung neben Sauerstoff auch  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Cu}^{2+}$ -Kationen sowie  $\text{HCO}_3^-$ -Anionen vorhanden sind.

Bei den selbstauslösenden Faktoren des Lochwachstums handelt es sich im Wesentlichen um die Folgenden:

- o Anreicherung von Chloridionen innerhalb der Lochfraßstelle durch Wanderung mit dem Korrosionsstrom
- o Bildung einer sauren Umgebung durch Hydrolyse von  $\text{Al}^{3+}$ -Kationen.
- o Örtlicher Anstieg des Passivierungspotentials durch sauren, konzentrierten sogenannten Lochelektrolyten mit hoher Leitfähigkeit. Dieser entsteht durch die Reaktion der verschiedenen Kationen mit den Chloridionen.

- o Inhibierung der Bildung von schützendem Aluminiumoxid durch die begrenzte Sauerstoff-Zufuhr innerhalb der Lochfraßstelle

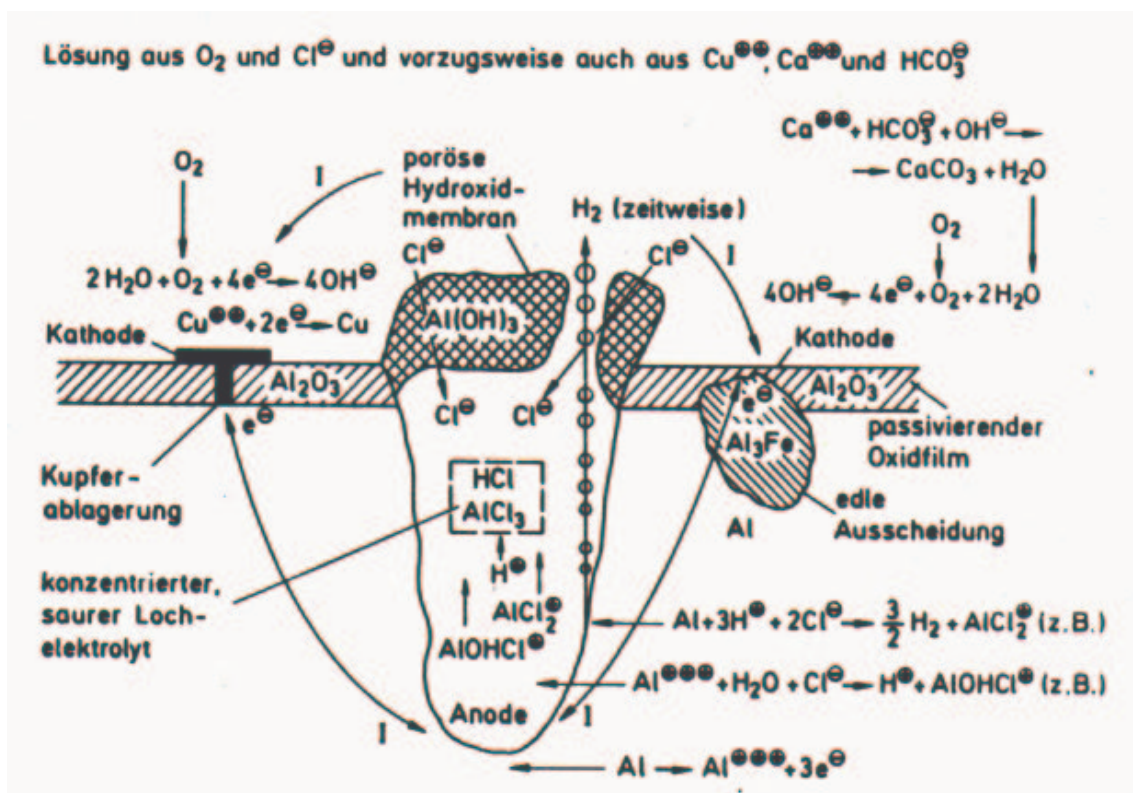


Abbildung. 3.3: Elektrochemischer Mechanismus des Lochwachstums nach Wranglén [26]

Die Öffnung des durch Lochfraß entstandenen Loches wird durch Bildung einer Pustel aus Korrosionsprodukten verkleinert. Diese Verringerung des oberen Lochdurchmessers wirkt der Verdünnung des Elektrolyten durch Konvektion und Diffusion im Loch entgegen und verstärkt somit die obengenannten Faktoren.

Eine gleichmäßige Korrosion am Lochsaum wird durch mehrere Faktoren verhindert. Hierbei spielen sowohl der kathodische Schutz durch den Korrosionsstrom, Hydroxid-Ionen, welche in Gegenwart von Calciumhydrogencarbonat besonders wirksam sind und die Ablagerung edlerer Metalle, wie z.B. Kupfer auf Lokalkathoden eine entscheidende Rolle. Bei letztgenanntem wird die Wirksamkeit der Lokalkathoden wegen einer Abnahme ihrer Polarisierung so verstärkt, dass das Kathodenpotential über dem Lochfraßpotential liegt.

### 3.5.2 Das Lochfraßpotential

Die Mehrzahl aller Untersuchungen über die Korrosion von Aluminium und Aluminiumlegierungen beschäftigen sich mit der Bestimmung des Lochfraßpotentials in Chloridlösungen [28-35]. Eine wichtige Materialgröße eines Werkstoffs in einem bestimmten Korrosionsmedium ist das Lochfraßpotential  $E_p$  (von engl. „pitting potential“), welches vor allem von der Chloridkonzentration abhängig ist. Bei Potentialwerten gleich oder größer  $E_p$  kann sogenannter stabiler Lochfraß auftreten, nicht aber bei Potentialwerten kleiner  $E_p$ . Sussek et al. unterscheiden beim Aluminium und seinen Legierungen zwischen dem Lochkeimbildungspotential  $E_{np}$  (von engl. „nucleation of pits“), ab welchem Lochkeime entstehen können, und dem kritischen Lochfraßpotential  $E_{cp}$  (von engl. „critical pitting potential“). Bei ihren Untersuchungen kamen sie zu dem Ergebnis, dass das Potential  $E_{cp}$  gegenüber  $E_{np}$  zu positiveren Werten verschoben ist [28]. Kaesche kommt zu dem Schluss, dass beim Lochfraßpotential  $E_p$  zwar die vorhandenen Löcher weiter wachsen, weitere neue Löcher aber nicht gebildet werden [29]. Erst oberhalb des Lochfraßpotentials  $E_p$  werden neue Löcher gebildet. Im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen konnte er zeigen, dass das Lochfraßpotential  $E_p$  nur von der Chloridkonzentration abhängt und nicht vom pH-Wert.

Bei potentiodynamischen Stromdichte-Spannungskurven fällt das Lochfraßpotential  $E_p$  meistens mit dem Durchbruchpotential, dem Beginn des Transpassivbereichs, zusammen [28,30,31,33]. Eine zu hohe Messgeschwindigkeit kann dazu führen, dass der aus der Stromdichte-Spannungskurve entnommene Wert für das Durchbruchpotential größer ist als das Lochfraßpotential  $E_p$ . Aus diesem Grunde messen Baumgärtner und Kaesche [35] das Lochfraßpotential  $E_p$  cyclovoltammetrisch und kommen zu dem Ergebnis, dass bei einem Spannungsrücklauf ein starkes Abfallen der Spannung genau beim Lochfraßpotential  $E_p$  auftritt.

Im weiteren sollen ausgewählte Verfahren zur Messung des Lochfraßpotentials an Aluminium in chloridhaltigen Medien vorgestellt werden.

Von Kaesche wurde das Lochfraßpotential  $E_p$  beispielsweise galvanostatisch bestimmt [29], während Nisancioglu und Holtan Messungen des freien Korrosionspotentials anwendeten [30,31]. Eine eigene Methode zur Bestimmung der Lochwachstumskinetik haben Hunkeler und Böhni entwickelt [32,34]. Hierbei

detektieren sie sich bildende Löcher über die Probenrückseite eines korrodierenden Aluminiumbleches in chloridhaltiger Lösung, indem sie dort ein Indikatorpapier und eine Kupferplatte befestigen, welche über eine besondere Schaltung ein entstehendes Loch anzeigt. Auf diese Weise bestimmen sie die Zeit, welche die Löcher unter kontrollierten elektrochemischen Bedingungen benötigen, um eine definierte Blechdicke zu durchlaufen. So konnten sie Aussagen zur Lochwachstumsgeschwindigkeit [32], zur Inhibierung des Lochwachstums durch verschiedene Substanzen [33] und zum Mechanismus der Lochkorrosion treffen [34]. Ihre Messungen führten sie dazu, zu postulieren, dass in dem sich bildenden Loch keine gesättigte  $\text{Cl}^-$ -Lösung vorhanden ist, sondern dass die Zusammensetzung des sogenannten Lochelektrolyten sich nur unwesentlich von der des Hauptelektrolyten unterscheidet. Außerdem gehen sie auf die Lochbildung ein und schlussfolgern, dass Lochfraß dann einsetzt, wenn die Oberflächenkonzentration des aggressiven Ions, also des Chlorids, einen kritischen Wert erreicht.

Aus den oben angeführten Beispielen kann man sehen, wie vielseitig die Untersuchungen zur Lochkorrosion von Aluminiumlegierungen in chlorid- oder halogenidhaltigen Lösungen sind. Aber auch nach dieser Vielzahl an Experimenten bleibt weiterhin unklar, welches genau der erste Schritt ist, der den Beginn des Lochfraßes einleitet. Auch kommt es häufig vor, dass die Lochkorrosion zum Stillstand kommt. Für diese Stagnation bis zum Stillstand konnten auch keine befriedigenden Erklärungen gefunden werden. Die Angaben, die sich zum genauen Mechanismus des Lochfraßes finden, sind daher sehr widersprüchlich wie z.B. die Frage, ob der Elektrolyt im Lochinneren saurer ist als im Rest der Lösung oder nicht.

### **3.6 Eigenschaften des verwendeten Aluminiums**

#### **3.6.1 Bedeutung der Kurzbezeichnung**

Nichteisenmetalle (NE-Metalle) werden in Leichtmetalle, z.B. Aluminium (Al) und Schwermetalle, z.B. Kupfer (Cu), Blei (Pb), Zink (Zn), eingeteilt. Die Grenze wird bei  $4,5 \text{ g/cm}^3$  gezogen. Zur Kennzeichnung von NE-Legierungen verwendet man Kurzzeichen: Für den Grundwerkstoff und die Legierungselemente werden die chemischen Symbole gesetzt, die durch Kennzahlen für den prozentualen Anteil bestimmter Legierungselemente ergänzt werden. Andere Möglichkeit der Kennzeichnung: siebenstellige Werkstoffnummer (DIN 17 007), z.B.: 3.3206.71 für



die schweißbare Knetlegierung AlMgSi0,5 [19,36]. Neben der siebenstelligen Werkstoffnummer und der Bezeichnung nach DIN 1700 existiert noch die numerische Bezeichnung (EN AW - 6060) und die Bezeichnung nach dem neuen System DIN EN 573-3 (EN AW-AlMgSi0,5).

In DIN 1725 ist für jeden Werkstoff geregelt, in welchem Bereich sich die Legierungsbestandteile und die Spurenelemente bewegen dürfen. Die Toleranzbereiche der Legierungsbestandteile und die Spurenelemente sind individuell geregelt. Der Toleranzbereich zum Beispiel für Mangan liegt nach DIN 1725 bei 0,9 - 1,5 %. Handelt es sich bei dem untersuchten Werkstoff um eine Reinsubstanz wird dem chemischen Kurzzeichen eine Zahl angefügt die den Metallgehalt als Masseanteil in Prozent angibt. In der vorliegenden Arbeit wurde mit Reinaluminium mit einem Reinheitsgehalt von 99,9 % gearbeitet, die Kurzbezeichnung lautet also Al99,9 Die DIN-Werkstoffnummer entsprechend der Nummerierung der DIN 17 007 für das verwendete Al99,9 lautet 3.0305 [19,36].

### 3.6.2 Spurenelemente im untersuchten Aluminium

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Aluminiumproben wurden aus einem 1 mm dicken Aluminiumblech der Firma AMAG Aluminiumwerk Unna AG präpariert.

Element	Sollwert in Gew.-%	Istwert in Gew.-%
Silizium	≤ 0,060	0,0362
Eisen	≤ 0,050	0,0240
Zink	≤ 0,040	0,0115
Kupfer	≤ 0,010	0,0008
Mangan	≤ 0,010	0,0023
Magnesium	≤ 0,010	0,0014
Nickel	≤ 0,010	0,0007
Calcium	≤ 0,010	0,0041
Vanadium	≤ 0,010	0,0025
Gallium	≤ 0,030	0,0067
Titan	≤ 0,006	0,0165

Tabelle 3.1: Beimengungen im verwendeten Al99,9

Bei dem verwendeten Aluminiumwerkstoff handelt es sich um Aluminium der Reinheit 99,9 %, entsprechend der Nomenklatur also Al99,9. Tabelle 3.1 listet die zulässigen Mengen entsprechend der DIN 1722 auf, weiterhin enthält die Tabelle die Messwerte der Atomabsorptions-Spektrometrie des Herstellers.

Bei genauerer Analyse der in Tabelle 3.1 aufgelisteten Werte fällt auf das lediglich der Messwert für Titan über dem Höchstwert, von maximal 0,006 % nach DIN 1725, liegt. Alle anderen Bestandteile, vor allen Dingen die Spurenelemente wie Silizium Eisen und Mangan aber auch andere Beimengungen unterschreiten die vorgegebenen Sollwerte zum Teil deutlich. Der erhöhte Messwert von Titan lässt sich auf die Zugabe von Titan als sogenanntes Kornfeinerungsmittel zurückführen.

Da das Material ansonsten extrem wenig Verunreinigungen enthält würde man bei DIN-gemäßer Zugabe von Titan Probleme mit der Keimanzahl beim Gießen der Barren bekommen [37].



## 4 Korrosion der Metalle

### 4.1 Definition der Korrosion

Wranglén definiert Korrosion allgemein als eine von der Oberfläche ausgehende Beschädigung eines Werkstoffs durch das ihn umgebende Medium [26]. Dabei handelt es sich bei den Werkstoffen, die korrodieren können, neben Metallen auch um Keramiken, Kunststoffe, Beton und weitere. Kennzeichnend für die Korrosion der Metalle ist, im Gegensatz zu der Zerstörung anderer Werkstoffe, dass sie wegen der hohen elektrischen Leitfähigkeit der Metalle im Allgemeinen elektrochemischer Natur ist, während ein Angriff auf elektrisch nichtleitende Werkstoffe durch andere physikalisch-chemische Vorgänge hervorgerufen wird. Die Korrosion der Metalle wird daher von der Zerstörung anderer Werkstoffe getrennt behandelt. Im Folgenden meint der Begriff Korrosion ausschließlich die metallische Korrosion.

Korrosion und Korrosionsschutz sind Gegenstand vieler nationaler und internationaler Festlegungen. Träger der deutschen Normung ist das DIN Deutsches Institut für Normung e.V.. Das DIN vertritt zugleich die deutschen Normungsinteressen in der gesamten internationalen Normung, die von der ISO, einer weltweiten Föderation nationaler Normungsinstitutionen, durchgeführt wird.

Das DIN hat die Korrosion der Metalle in der Vorschrift DIN 50 900 [38] wie folgt definiert:

„Reaktion eines metallischen Werkstoffs mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffs bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann. In den meisten Fällen ist diese Reaktion elektrochemischer Natur, in einigen Fällen kann sie jedoch auch chemischer oder metallphysikalischer Natur sein.“

Im Zuge der Verwirklichung des europäischen Binnenmarktes haben die europäischen CEN-Normen große Bedeutung erlangt. Zu verschiedenen DIN-Normen gibt es mittlerweile daraus hervorgehende DIN-EN Entwürfe und gültige CEN-Normen.

Kürzer, jedoch der DIN-Norm ähnlich, verfasst die American Society for Testing and Materials, ASTM, im Annual Book of ASTM Standards [24] ihre Definition von Korrosion:

„Korrosion ist die chemische oder elektrochemische Reaktion zwischen einem Material - üblicherweise einem Metall - und seiner Umgebung, welche eine Verschlechterung des Materials und seiner Eigenschaften bewirkt.“

Diese Definition wird von Kaesche erweitert, indem er die Oberfläche der Metalle als Ort der Korrosion mit einbezieht. Er ordnet die Korrosion dabei der allgemeineren Klasse der Phasengrenzreaktionen zu [39]. Die Metallatome gehen also aus dem metallischen in den nichtmetallischen Zustand chemischer Verbindungen über.

Bei genauerer Betrachtung der verschiedenen Definitionen der metallischen Korrosion, fällt auf, dass sowohl das Deutsche Institut für Normung e.V. als auch die ASTM ihre Definitionen sehr allgemein formulieren. Bei beiden Definitionen handelt es sich um eine Reaktion eines Metalls mit seiner Umgebung. Während nach DIN die Folge dieser Reaktion jedoch allgemein irgendeine Veränderung des Werkstoffs bewirkt, welche die Eigenschaften des Werkstoffs sowohl verschlechtern als auch verbessern könnte oder unverändert lässt, geht die Korrosion eines Metalls nach ASTM grundsätzlich mit einer Verschlechterung der Werkstoffeigenschaften einher. Sowohl Kaesche als auch Wranglén beziehen, abweichend von den Definitionen der ASTM oder der DIN, die Oberfläche als Korrosionsort eines Metalls mit ein. Dabei betont Kaesche den nichtmetallischen Charakter der Korrosionsprodukte, während Wranglén nur die elektrochemische Natur der metallischen Korrosion als Unterscheidungsmerkmal im Vergleich zur Korrosion anderer Werkstoffe nennt.

In der vorliegenden Arbeit wurden Korrosionsvorgänge an den Phasengrenzflächen Metall // Elektrolyt oder Metall / Beschichtung // Elektrolyt untersucht. Hierbei spricht man von sogenannter elektrochemischer oder elektrolytischer Korrosion. Die verwendete Elektrolytlösung kann auch als Korrosionsmedium bezeichnet werden.

## 4.2 Theorie der Korrosion

Allgemein betrachtet gehören die Korrosionsvorgänge zu der Klasse der Phasengrenzreaktionen, wobei wir hier nur von der Korrosion an der Phasengrenze Metall / Elektrolytlösung sprechen, also von der elektrolytischen Korrosion [39].

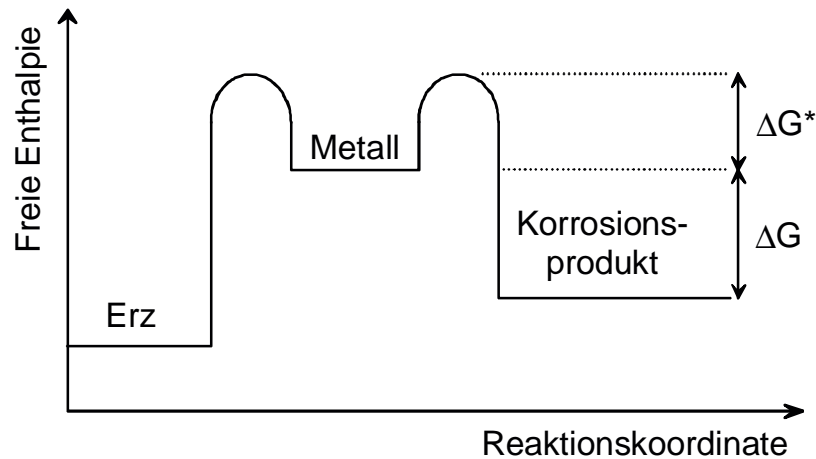


Abbildung 4.1: Thermodynamisches Energieprofil für Metalle nach Trethewey et al. [40]

Grundvoraussetzung für eine Korrosionsreaktion, bei der ein Feststoff in eine thermodynamisch stabilere, oxidierte Form übergeht, ist eine Änderung in den elektrochemischen Potentialen  $\tilde{\mu}_k$  der beteiligten Teilchensorte  $k$  mit der Stoffmenge  $n_k$ . Hieraus definiert sich die partielle molare freie Enthalpie:

$$\tilde{\mu}_k \equiv \left( \frac{\Delta G}{\Delta n_k} \right)_{p,T,n_i \neq n_k} \quad (4.1)$$

Eine äquivalente Aussage ist, dass die Änderung der Gibbs'schen freien Enthalpie bei selbständig ablaufenden Reaktionen negativ sein muss. Die freie Enthalpie steht dabei über folgende Gleichung mit den chemischen Potentialen von  $k$  Stoffsorten in Beziehung:

$$\Delta G = \sum_k v_k \mu_k \quad (4.2)$$

Die Geschwindigkeit einer Korrosionsreaktion mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{corr}}$  lässt sich daher auch formulieren als:

$$v = k_{\text{corr}} \cdot c(\text{Reaktanden}) \quad (4.3)$$

Aus der Arrhenius-Gleichung ergibt sich folglich die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{corr}}$ :

$$k_{\text{corr}} = A \cdot e^{\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right)} \quad (4.4)$$

Es gibt keine eigentliche, zum Korrosionsschaden führende Reaktion, vielmehr handelt es sich dabei meist um komplexe Reaktionen mit mehreren, teils parallel verlaufenden Teilschritten. Besondere Relevanz haben immer zwei Reaktionsschritte, der langsamste, geschwindigkeitsbestimmende Schritt und der zum eigentlichen Korrosionsschaden führende.

Ein Vergleich zwischen verschiedenen Werkstoffen unter sonst gleichen Umgebungsbedingungen macht klar, dass es sowohl korrosionsanfällige wie korrosionsbeständige Werkstoffe gibt. Gleiches gilt für die Umgebungsbedingungen, auch hier findet man aggressive und nichtaggressive Medien, wenn man sie an einem Werkstoff vergleicht. Folglich muss bei Korrosionsbetrachtungen immer eine spezielle Kombination von Werkstoff und Umgebung berücksichtigt werden.

### **4.3 Korrosion in wässrigen Medien**

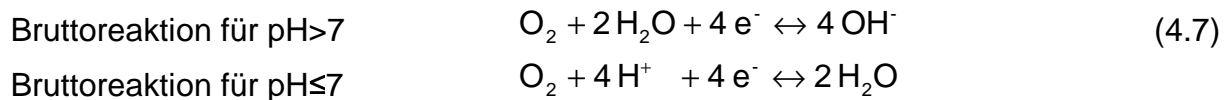
Im Weiteren wollen wir nur die Korrosion in wässrigen Medien betrachten. Da es sich bei den hierbei auftretenden Medien um Elektrolytlösungen handelt, läuft die Korrosion über Elektrodenprozesse ab. Die Metallauflösung ist hierbei der anodische Teilschritt. Die gleichzeitig ablaufende kathodische Reaktion ist normalerweise der Verbrauch an gelöstem Sauerstoff, seltener auch an Wasserstoffionen.

Nach Kaesche [39] treten gleichzeitig folgende Teilreaktionen auf:

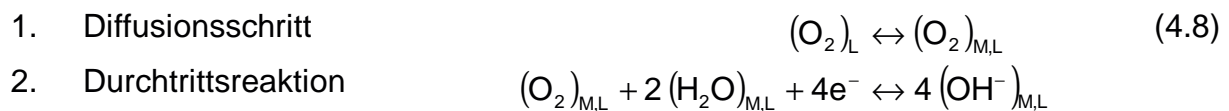


Die Korrosion durch Sauerstoffreduktion spielt in neutralen wässrigen Lösungen eine wesentlich größere Rolle als die Korrosion durch Wasserstoffionen. Bei der sogenannten Sauerstoffkorrosion unterscheidet man zwischen Reaktionen im alkalischen bzw. sauren pH-Bereich.

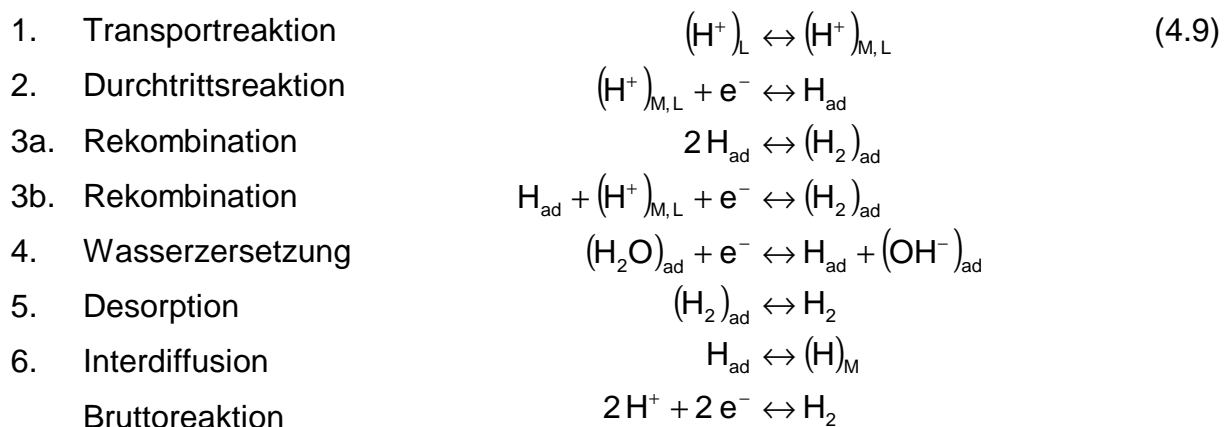
Daraus ergeben sich folgende Bruttoreaktionen [26]:



Die Korrosion bei pH-Werten  $\leq 7$  lässt sich in folgende Teilschritte zerlegen:



Während der Wasserstoffentwicklung reagieren Protonen mit Elektronen aus dem Metall letztendlich zu molekularem Wasserstoff. Der Bruttoumsatz besteht aus einer Reihe von unterscheidbaren Teilschritten:



Es wird oft experimentell beobachtet, dass der entstehende molekulare Wasserstoff nur an wenigen Oberflächenstellen entsteht. Es liegt demzufolge der Schluss nahe, dass adsorbierter, atomarer Wasserstoff zunächst zu energetisch bevorzugten Oberflächenstellen hindiffundiert und erst dort rekombiniert.

Die Geschwindigkeit der anodischen (Gl. 4.5) und kathodischen (Gl. 4.6) Teilreaktionen lässt sich durch die anodische Teilstromdichte  $i_a$  und die kathodische Teilstromdichte  $i_k$  ausdrücken. Des weiteren ist die Geschwindigkeit vom elektrischen Potential abhängig (Abb.: 4.2).

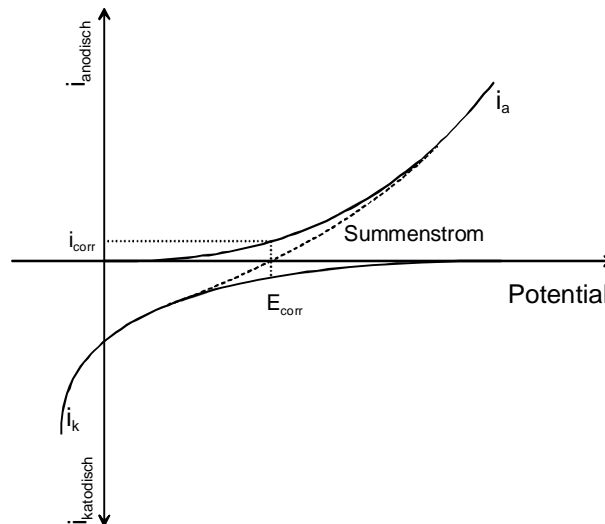


Abbildung 4.2: Abhängigkeit der Teilstromdichten vom Potential nach Heitz et al. [41]

Bei einer Potentialänderung in positive Richtung wird die anodische Teilreaktion begünstigt, die kathodische Teilreaktion wird durch eine Änderung in negative Richtung begünstigt. Sind beide Teilstromdichten gleich groß spricht man vom freien Korrosionspotential  $E_{\text{corr}}$ . Hierbei heben sich die Teilstromdichten rechnerisch auf, so dass nach außen hin kein messbarer Strom fließt.

Die einzelnen Teilstromdichten addieren sich entsprechend Gleichung 4.10 zur Summenstromdichte  $i_{\text{sum}}$ . Nach außen hin lässt sich also nur die Summenstromdichte messen. Die einzelnen Teilstromdichten lassen sich jedoch analytisch bestimmen, indem man beispielsweise bei einem vorgegebenen Potential den Massenverlust eines in Lösung eintauchenden Metalls bestimmt [06].

$$i_{\text{sum}} = i_a + i_k \quad (4.10)$$

Als Korrosionsstromdichte  $i_{\text{corr}}$  bezeichnet man die anodische Teilstromdichte  $i_a$  am freien Korrosionspotential  $E_{\text{corr}}$ . Hierbei handelt es sich um die Stromdichte welcher in der Praxis die Korrosionsreaktion beschreibt. Wenn der Stoffumsatz der Korrosionsreaktion bekannten Gesetzmäßigkeiten folgt, und wenn die Korrosionsstromdichte bekannt ist, kann man mit Hilfe der sogenannten

Tafel-Berechnung die Korrosionsrate als Massenverlust pro Zeiteinheit bestimmen [20,21,26,39].

#### **4.4 Korrosionsarten**

Verschiedene Arten von Korrosion lassen sich entsprechend ihrer Erscheinungsform einteilen. Die am häufigsten vorkommenden werden im folgenden beschrieben [22,26,38]:

- o Gleichmäßige Flächenkorrosion: Kennzeichnend für diese Art der Korrosion ist der an der gesamten Metalloberfläche nahezu gleiche Materialabtrag. Anodische und kathodische Bereiche sind nicht erkennbar voneinander getrennt, die Korrosionsprodukte können schützend wirken und weitere Korrosionsangriffe reduzieren bzw. ganz verhindern.
- o Lochkorrosion: Unter Lochkorrosion versteht man einen lokalisierten Korrosionsangriff. Der elektrolytische Metallabtrag richtet sich also nur auf kleine Oberflächenbereiche. Dabei können nadelstichartige Löcher auftreten sowie Vertiefungen, welche die Oberfläche unterhöhlen. Die Tiefe der Lochfraßstelle ist immer größer als ihr Durchmesser. Der Lochkorrosion morphologisch verwandt sind die Tuberkel- und die Tunnel-Bildung.
- o Muldenkorrosion: Örtlich unterschiedliche Abtragsraten können zur sogenannten Muldenbildung führen. Im Gegensatz zum Lochfraß ist hierbei der Durchmesser der Lochfraßstelle größer als ihre Tiefe.
- o Spaltkorrosion: Liegen konstruktionsbedingt Spalten vor, können sich Korrosionselemente bilden, die auf Konzentrationsunterschiede im Korrosionsmedium zurückzuführen sind. Spalt und Oberfläche des Materials bilden ein Korrosionselement, in welchem die Oberfläche des Werkstoffs Kathode, die Innenfläche des Spaltes Anode ist. Innerhalb der Spalten kommt es zu einer fortschreitenden Metallauflösung. Bei der Spaltkorrosion handelt es sich mechanistisch gesehen um einen der Lochkorrosion sehr ähnlichen Korrosionsvorgang.
- o Galvanische Korrosion (Kontaktkorrosion): Die Korrosion ist an einer Komponente einer Metall-Metall-Kombination beschleunigt, deren Korrosionselement durch unterschiedliche Korrosionspotentiale der beiden Metalle gebildet wird. Hierbei ist

der beschleunigt korrodierende Bereich die Anode des Korrosionselements. Da die Kontaktkorrosion, auch galvanische Korrosion genannt, für diese Arbeit von besonderer Bedeutung ist, wird auf sie im folgenden Kapitel noch detaillierter eingegangen.

- o Interkristalline Korrosion: Bei der Interkristallinen Korrosion handelt es sich um eine sogenannte selektive Korrosion. Hierbei werden vor allem korngränzennahe Bereiche so verändert, dass die Metallauflösung dort schneller erfolgt als in der restlichen Matrix.
- o andere Korrosionsarten: Neben der chemisch bzw. elektrochemisch induzierten Korrosion findet man bei mechanischer Beanspruchung u.a. Spannungsrisskorrosion, Schwingungsrisskorrosion, Schwingungsverschleiß, Erosionskorrosion und Kavitationskorrosion. Des weiteren gibt es Korrosion durch nichtwässrige Medien wie anorganische und organische Flüssigkeiten, Korrosion durch metallphysikalische Reaktionen wie wasserstoffinduzierte Schäden oder die Einwirkung flüssiger Metalle. Von zunehmender Bedeutung in den Materialwissenschaften sind auch die Hochtemperaturkorrosion und die mikrobielle Materialzerstörung.

#### **4.5 Korrosionsuntersuchungen**

Das oberste Ziel von Korrosionsuntersuchungen ist die Aufklärung von Korrosionsreaktion und Mechanismus. Diese Kenntnisse des Korrosionsverhaltens eines Werkstoffes dienen dazu, geeignete Maßnahmen zu dessen Schutz treffen zu können. Als Unterscheidungskriterium für die hier angeführten Korrosionsuntersuchungen dient die zeitliche Dauer der Versuche. Man unterscheidet also Langzeit-, Kurzzeit- und Schnellkorrosionsversuche [22,38,41]:

- o Langzeitkorrosionsversuche: Diese Korrosionsversuche ergeben einen Mittelwert der Korrosionsbelastung in einem vorliegenden Korrosionssystem und eignen sich besonders gut für die Erfassung von betriebsnahen Daten. Die Versuchsdauer sollte so bemessen sein, dass z.B. bei gleichförmigem Abtrag ein stationärer Zustand der Korrosionsgeschwindigkeit erreicht wird und die Versuchsergebnisse zu langen Zeiten extrapoliert werden können. Vorsicht ist allerdings bei Korrosionsarten geboten, die zu einem örtlichen Korrosionsangriff



führen. Die hierbei möglichen Inkubationszeiten sind schwer abzuschätzen und reichen je nach Korrosionsbeanspruchung von wenigen Stunden bis zu etlichen Monaten.

- o Kurzzeitkorrosionsversuche: Diese Art von Korrosionsversuchen werden zur Gewinnung eines schnellen Überblicks über die Korrosionsbeanspruchung eines Werkstoffs in einem Korrosionssystem durchgeführt. Die Abkürzung der Versuchsdauer gegenüber der einer betrieblichen Belastung wird durch eine verschärfte Korrosionsbelastung im Kurzzeitkorrosionsversuch erreicht. Erhöhung der Temperatur und/oder der Konzentration des korrosiven Mediums sind die am einfachsten anzuwendenden Maßnahmen. Es ist aber darauf zu achten, dass sich der Mechanismus des Korrosionsangriffs dadurch nicht verändert. Aus solchen Versuchen gewonnene Korrosionsdaten sind immer mit einer gewissen Vorsicht zu betrachten. In der Regel können diese Ergebnisse nur als Anhaltswerte dienen. Für Grundlagenuntersuchungen zur Aufklärung von Korrosionsmechanismen sind Kurzzeitkorrosionsversuche dagegen eher geeignet. Innerhalb relativ kurzer Versuchszeiten können so eine Fülle verwertbarer Informationen und Aussagen erhalten werden.
- o Schnellkorrosionsversuche: Hierbei handelt es sich um Versuche mit extrem kurzer Versuchsdauer. Sie sind für Korrosionsstudien in der betrieblichen Praxis nicht oder nur bedingt brauchbar. Schnellkorrosionsversuche liefern nur vergleichende Aussagen über Werkstoffeigenschaften. Die Korrosionsbelastungen sind dabei so gewählt, dass bei Anfälligkeit eines Werkstoffes gegenüber einer bestimmten Korrosionsart das Versuchsziel schon nach kurzer Zeit erreicht wird. Aus diesem Grund sind Schnellkorrosionsversuche im allgemeinen den Korrosionsprüfungen zuzuordnen.

## 5 Beschichtungsverfahren

In den letzten Jahren haben die Bemühungen stark zugenommen, durch moderne Oberflächentechnologien die Werkstoff- und Bauteiloberflächen mit spezifischen, anwendungsorientierten Eigenschaften auszustatten, um die Gebrauchstauglichkeit, Funktionssicherheit und Qualität der Produkte zu steigern bzw. neue Anwendungsbereiche zu erschließen. Zunehmende Bedeutung gewinnen hier die CVD- (engl.: chemical vapor deposition) und PVD-Verfahren (engl.: physical vapor deposition), während die Ionenimplantation zur Oberflächenveredelung auf dem Gebiet des Verschleiß- und Korrosionsschutzes derzeit nur in speziellen Bereichen industrielle Anwendung findet.

Im weiteren soll auf die PVD-Verfahren im allgemeinen und das Kathodenzerstäuben im Besonderen eingegangen werden.

### 5.1 PVD-Verfahren

Bei den PVD-Verfahren handelt es sich um Beschichtungsverfahren durch Abscheidung der durch Verdampfen oder Zerstäuben gebildeten Stoffe aus der Gasphase. Hierzu zählen unter anderem das Aufdampfen, die Kathodenzerstäubung (engl.: Sputtern) und das Ionenplattieren [42]:

- o Beim Aufdampfen wird das aufzutragende Material in einer heizbaren Quelle verdampft. Die dabei entstehenden Dampfatome breiten sich geradlinig aus und schlagen sich auf dem Substrat nieder. Die Aufdampfraten betragen bis zu 75µm/min. Bei Legierungen ist der unterschiedliche Dampfdruck der einzelnen Komponenten zu berücksichtigen.
- o Beim Kathodenzerstäuben (engl.: Sputtern) erfolgt die Überführung in die Gasphase durch den Beschuss des Beschichtungsmaterials mit hochenergetischen Ionen. Die zerstäubten Atome oder Moleküle schlagen sich dann auf dem Substrat nieder. Der große Vorteil des Sputterns liegt darin, dass der Übergang des Beschichtungsmaterials in die Dampfphase nicht über thermische Anregung erfolgt. Legierungen lassen sich somit leichter entsprechend der Targetzusammensetzung abscheiden.
- o Das Ionenplattieren stellt eine Kombination aus Aufdampfen und Sputtern dar. Dabei wird ein Teil der zum Substrat gelangenden Atome ionisiert und durch ein

elektrisches Feld beschleunigt. Sie treffen daher mit höherer Energie auf das Substrat, was sich günstig auf die Wachstumsbedingungen der Schicht und ihre Eigenschaften auswirken kann. Ein wesentlicher Vorteil des Ionenplattierens besteht darin, dass vor dem eigentlichen Beschichten die Substrate (Kathode) an der Oberfläche abgesputtert (ionengeätzt) werden und damit von störenden Oberflächenschichten befreit werden können.

Für alle drei Prozesse existieren auch reaktive Varianten, bei denen ein reaktives Gas, z.B. Sauerstoff, Stickstoff oder Acetylen, in die Vakuumkammer eingelassen wird, so dass das verdampfte oder zerstäubte Material als chemische Verbindung abgeschieden wird.

Als Hauptanwendungsgebiet der durch PVD-Prozesse hergestellten dünnen Schichten kommt die Herstellung optischer, optoelektronischer sowie magnetischer oder mikroelektronischer Bauteile in Frage. Ein weiteres Anwendungsgebiet liegt auf dem Gebiet der Wärmeisolation oder bei dekorativen Schichten. Schlussendlich sei hier noch die Tribologie und der Schutz vor Korrosion und Verschleiß genannt.

Die Vorteile des PVD-Verfahrens liegen in der großen Vielfalt sowohl an Substratmaterialien als auch an Schichtmaterialien. So lassen sich zum Beispiel sowohl Metalle und Legierungen als auch Keramiken, Gläser oder Kunststoffe beschichten. Als Schichtmaterialien können hierbei Metalle, Legierungen, Metalloxide, Halbleiter, Carbide oder Nitride und Mischungen der vorgenannten zum Einsatz kommen.

## **5.2 Sputtern**

Der Vorgang der Kathodenzerstäubung oder des Sputterns wurde schon in der Mitte des letzten Jahrhunderts entdeckt, doch erst Anfang dieses Jahrhunderts als Folge des Einwirkens energetischer Partikel identifiziert. Die letzten dreißig Jahre ließen den Kenntnisstand rasant anwachsen. Heutzutage gibt es eine Vielzahl von Monographien und Übersichtsartikeln zu diesem Thema zum Beispiel [43,44].

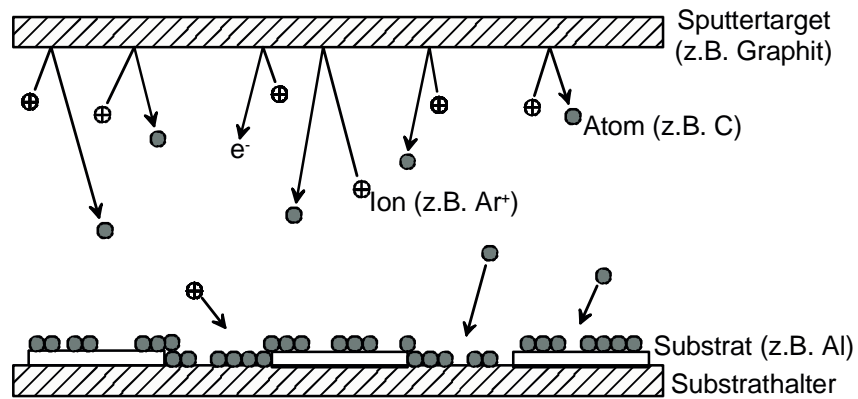


Abbildung.: 5.1 Schematische Darstellung des Sputterprozesses

Als Sputterprozess bezeichnet man die Zerstäubung einer Oberfläche unter Einwirkung hochenergetischer Partikel. Diese Definition betrachtet den Strahlenschaden, den die einfallenden Teilchen verursachen. Unter den hochenergetischen Spezies versteht man in den meisten Fällen Ionen, jedoch kann man eine Zerstäubung von Oberflächen auch mit Atomen erreichen. Experimente unter diesem Aspekt betrachten in der Regel quantitative Messungen der Oberflächenerosion. Unter dem Sputter-Prozess kann man des Weiteren auch die Emission neutraler atomarer, molekularer und ionischer Partikel von Oberflächen unter der Einwirkung hochenergetischer Teilchen verstehen. Mit dieser Definition betrachtet man den dynamischen Aspekt des Prozesses. Beim Studium der Energie, der Winkelverteilung, der Ladung und der Masse der emittierten Teilchen können so Aufschlüsse über die beteiligten Prozesse gewonnen werden. Das richtige Verständnis des Sputter-Prozesses setzt beide Aspekte voraus.

### 5.2.1 Energieabhängigkeit des Sputter-Prozesses

Eine erste vollständige Theorie zur Beschreibung des Sputter-Prozesses wurde von Sigmund Ende der sechziger Jahre entwickelt [45].

Hierbei wird von der Tatsache ausgegangen, dass der Sputter-Prozess eine Folge von teilcheninduzierten Stoßkaskaden im Inneren des Festkörpers ist. Diese lassen sich in zwei Bereiche aufteilen, einen linearen Kaskadenbereich - eine geringe Anzahl von Atomen innerhalb des Kaskadenvolumens wird in Bewegung gesetzt - und einen nichtlinearen Kaskadenbereich, bei hoher Energiedeposition sind die meisten der Atome im Kaskadenvolumen in Bewegung (s. Abb.: 5.2). Derjenige

Anteil der Stoßkaskaden, der rückwärts in Richtung Oberfläche gerichtet ist, führt bei genügender Energie zum Zerstäuben oder Sputtern oberflächennaher Teilchen.

Die Theorie wurde für lineare Stoßkaskaden mit einer relativ geringen Energiedeposition im oberflächennahen Bereich aufgestellt. Hierbei wird vorausgesetzt, dass das eingeschossene Ion nur eine sehr niedrige Anzahl von Punktdefekten erzeugt und dass die Sputter-Rate im Vergleich zur Anzahl der Atome im Kaskadenvolumen gering ist. Die hieraus resultierende Kollisionskaskade teilt sich in zwei Bereiche auf. Im ersten Bereich besitzen die gestoßenen Teilchen ähnliche Energien wie die einfallenden Teilchen, im zweiten deutlich niedrigere Energien, da die einfallenden Teilchen auf ihrem Weg andere stoßen und somit deutlich Energie verlieren.

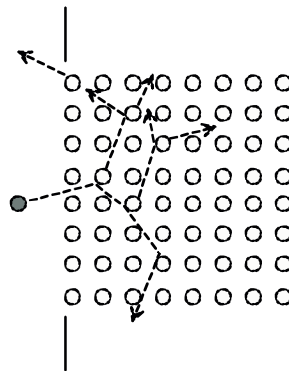


Abbildung 5.2: Schematische Veranschaulichung des Sputtermechanismus

Diese Theorie gründet auf einer Transportgleichung in der Boltzmann-Form. Als Eingabegrößen dienen die interatomaren Wechselwirkungspotentiale in der Born-Mayer-Form und die Stoßquerschnitte für hochenergetische Stöße nach Thomas-Fermi. Die Transportgleichungen werden mit Hilfe von Legendre-Polynomen gelöst. Die hieraus resultierenden analytischen Ausdrücke werden anschließend in Momentgleichungen transformiert. Als weitere Eingabegrößen werden die elektronische Abbremsfunktion nach Lindhard ( $dE/dx \propto \sqrt{E}$ ) und für hohe Geschwindigkeiten die Beziehung nach Bethe-Bloch ( $dE/dx \propto 1/E$ ) benötigt. Die Abbremsfunktion wird üblicherweise für die sich in Ruhe befindenden Targetatome bestimmt. Neuere kinetische Abbremsstheorien tragen der Bewegung der Targetatome Rechnung, welches sich besonders für die elektronische Abbremsung als wichtig erweist.

## 6 Elektrochemische Messungen

Die meisten Korrosionsprozesse in wässrigen Medien laufen nach einem elektrochemischen Mechanismus ab. Deshalb bieten elektrochemische Untersuchungsmethoden vielfältige Möglichkeiten, die Zusammenhänge zwischen Korrosionsreaktionen und elektrochemischen Einflussgrößen aufzuklären. Informationen über die Beziehung zwischen Stromdichte und Spannung einer Metallprobe in einer Elektrolytlösung gewinnt man aus Polarisationskurven. Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, bestehen Korrosionsvorgänge zumindest aus je einer anodischen und einer kathodischen Teilreaktion, die über einen Elektronenstrom im Metall und über einen Ionenstrom im Elektrolyten miteinander gekoppelt sind. Es bilden sich Korrosionselemente aus, deren Größe sehr unterschiedlich sein kann. Bei gleichmäßiger Korrosion hat man es mit zeitlich und örtlich gleichmäßigen, über die Oberfläche verteilten Elementen zu tun, die in der Regel mikroskopische oder submikroskopische Dimensionen haben. Die korrodierende Oberfläche besteht aus fluktuierenden Anoden und Kathoden und besitzt die Eigenschaften einer homogenen Mischelektrode

Eine ausführliche Zusammenstellung der elektrochemischen Begriffe und der zur Verfügung stehenden Meßmethoden gibt die DIN 50 900, Teil 2 [38,41].

Zur Untersuchung elektrochemischer Vorgänge werden Potentialmessungen, Strommessungen und Polarisationsmessungen herangezogen [41,46,47]. Die Ziele sind dabei sehr vielfältig und können wie folgt charakterisiert werden:

- o Ermittlung von Korrosionsgeschwindigkeiten
- o Potentialabhängigkeit von Korrosionsreaktionen
- o Ermittlung kritischer Potentiale
- o Aufklärung von Reaktionsmechanismen

Die Potentialabhängigkeit von Korrosionsreaktionen und die Ermittlung kritischer Potentiale ist die Grundlage des Verständnisses der untersuchten Korrosionsreaktionen und somit auch der Anwendung elektrochemischer Schutzverfahren. Zu den Untersuchungen beim Korrosionspotential zählen Potentialmessungen, Strommessungen an Korrosionselementanordnungen und Polarisationsmessungen zur Bestimmung des Polarisationswiderstandes.

### 6.1 Stromdichte-Spannungskurve eines passivierbaren Metalls

Die schematische Stromdichte-Spannungskurve eines passivierbaren Metalls ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Hierbei wird das Potential auf der Abszisse aufgetragen, der Logarithmus des Betrages der Stromdichte auf der Ordinate.

Die Messung wird in dem Bereich begonnen, in dem Reduktion durch das korrosive Medium vorherrscht. Dieser Bereich wird auch als kathodischer Bereich bezeichnet. Im weiteren Verlauf der Potentialerhöhung nimmt die Summenstromdichte (Gl. 4.10) ab. Dies resultiert aus einer Abnahme der kathodischen und einer Zunahme der anodischen Teilstromdichte. Sind anodische und kathodische Teilstromdichte gleich groß heben diese sich auf. Dieser Punkt wird als freies Korrosionspotential  $E_{\text{corr}}$  oder auch Ruhepotential bezeichnet.

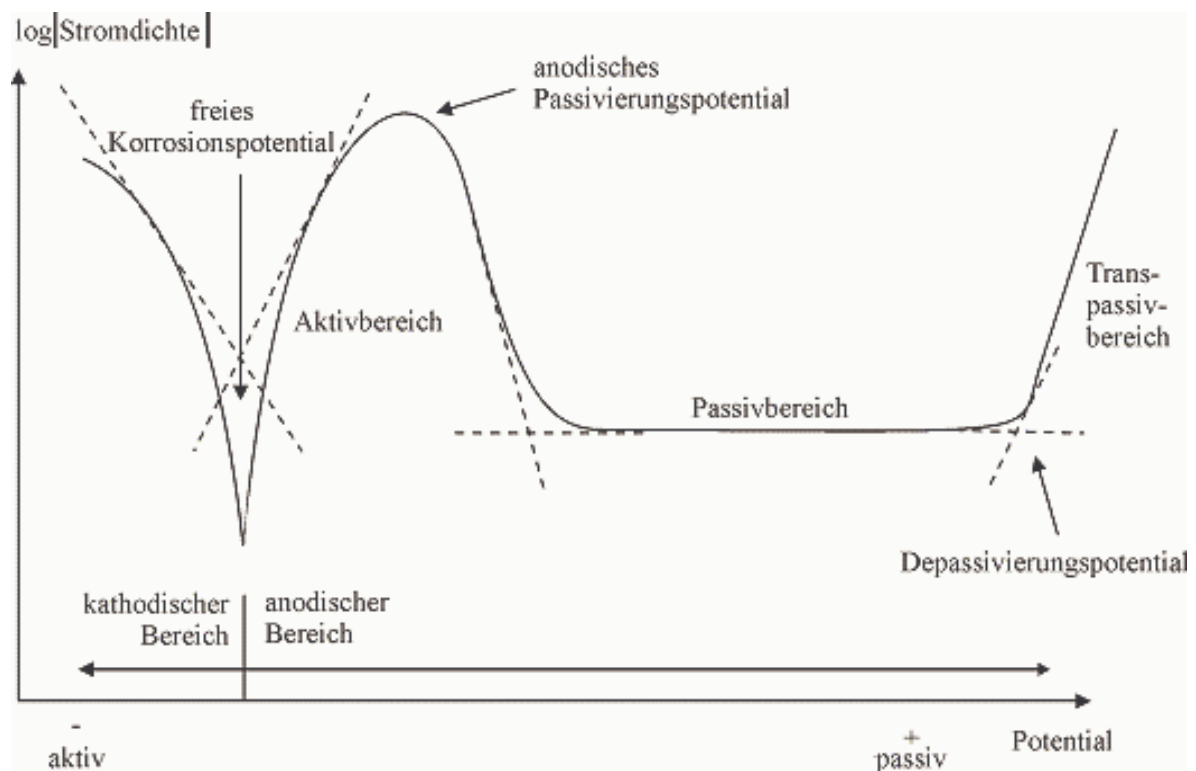


Abbildung 6.1 Schematische Stromdichte-Spannungskurve eines passivierbaren Metalls

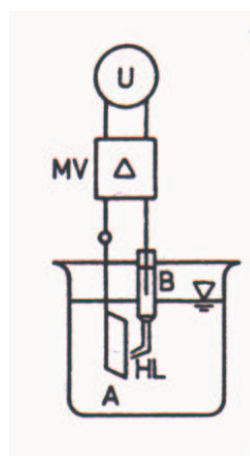
Der weitere Verlauf der Summenstromdichte wird durch die anodische Teilreaktion dominiert. Der auf das freie Korrosionspotential folgende Bereich wird als Aktivbereich bezeichnet. Überschreitet man im weiteren Verlauf das sogenannte anodische Passivierungspotential, so sinkt die Stromdichte stark ab. Es hat sich eine Passivschicht ausgebildet die das Metall vor weiterer Auflösung schützt, und somit einem weiteren Stromanstieg entgegenwirkt. Bis zum Erreichen des

Depassivierungspotentials verbleibt die Stromdichte-Spannungskurve weitgehend konstant. Wird das Depassivierungspotential überschritten steigt die Kurve stark an. Der letzte Abschnitt der Stromdichte-Spannungskurve wird auch als Transpassivbereich bezeichnet.

Die Korrosion von reinem Eisen in verdünnter Schwefelsäure zeigt ziemlich genau den Verlauf der in Abbildung 6.1 gezeigte Kurve [26,39]. In diesem Fall bildet sich bis zum Erreichen des anodischen Passivierungspotentials das Korrosionsprodukt Eisen(II)-sulfat  $\text{FeSO}_4$ . Ein weiteres Anheben des Potentials führt zur Bildung eines höherwertigen Eisenoxids, welches als dünner, sehr dichter passivierender Oxidfilm wirkt. Dies führt zu einem Absinken der Stromdichte um mehrere Zehnerpotenzen. Im Passivbereich bleibt die Korrosionsstromdichte auf Grund des durch den Oxidfilm nur begrenzt möglichen Metallionentransports auf konstant niedrigem Niveau. Erst das Einsetzen der Sauerstoffentwicklung und der starke Anstieg der Korrosionsstromdichte im Transpassivbereich beenden den anodischen Bereich.

## 6.2 Potentialmessungen

Zur Messung des freien Korrosionspotentials wird nach DIN 50 918 die Spannung zwischen einer korrodierenden Arbeitselektrode und einer Bezugselektrode gemessen. In Abbildung 6.2 ist eine gebräuchliche Anordnung skizziert, wobei das Spannungsmessgerät einen möglichst hohen Innenwiderstand haben sollte.



A: Arbeitselektrode; B: Bezugselektrode; HL: Haber-Luggin-Kapillare; U: Voltmeter; MV: Messverstärker

Abbildung 6.2: Anordnung zur Messung von Elektrodenpotentialen nach Heitz et.al [41]



Das Potential des zu untersuchenden Metalls, das die Arbeitselektrode darstellt, wird hierbei mit der sogenannten Haber-Luggin-Kapillare (HL-Kapillare) gemessen. Diese Vorgehensweise ist nur bei heterogenen Mischelektroden notwendig, um das Potential lokal zu bestimmen. Bei homogenen Mischelektroden genügt das Eintauchen der Bezugselektrode in das korrosive Medium, da an der gesamten Elektrodenoberfläche das gleiche Potential herrscht. Die HL-Kapillare stellt eine elektrochemische Sonde dar, welche dicht vor der Metalloberfläche platziert wird. Um Abschirmeffekte zu vermeiden, soll der Abstand der HL-Kapillare von der Metalloberfläche das Doppelte ( $2d$ ) des Kapillaraußendurchmessers ( $d$ ) betragen. Die Kapillare führt dann zu der Bezugselektrode, einer Elektrode 2. Art, die über ein stabiles Potential verfügt.

### 6.3 Strommessungen

Das typische Kriterium aller über einen elektrolytischen Mechanismus ablaufender Korrosionsvorgänge ist der Zusammenhang der Stoffumsätze  $m$  der Teilreaktionen mit einem elektrischen Strom  $I$ , ausgedrückt durch das Faradaysche Gesetz:

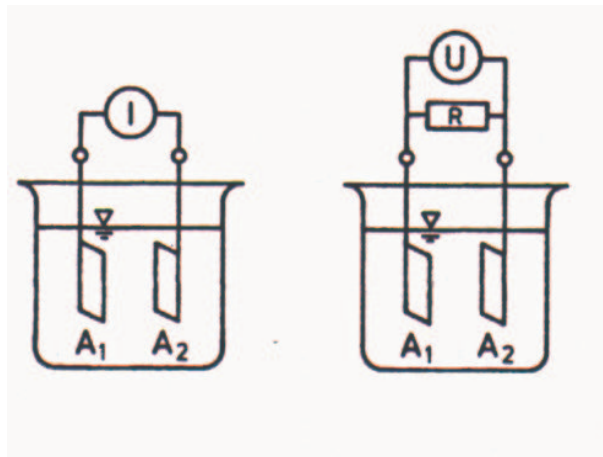
$$m = \frac{M}{z \cdot F} I \cdot t \quad (6.1)$$

- m: elektrochemisch umgesetzte Stoffmenge
- M: molare Masse
- F: Faradaysche Zahl
- I: Strom
- t: Zeit
- z: Ladungszahl

Um die zugehörige Umsatzgeschwindigkeit zu berechnen muss die obige Gleichung (6.1) nach  $t$  differenziert werden:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{M}{z \cdot F} I \quad (6.2)$$

Die hieraus resultierende chemische Umsatzgeschwindigkeit  $dm/dt$  ist proportional dem Strom  $I$ , demnach entspricht die Korrosionsgeschwindigkeit einem Korrosionsstrom. Hieraus ergibt sich das Hauptanwendungsgebiet der Strommessungen bei Korrosionsvorgängen, die Messung des Elektrodenstroms bei Kontaktkorrosion gemäß DIN 50 919.



A<sub>1,2</sub>: Arbeitselektroden; U: Strommesser; I: Spannungsmesser; R: Messwiderstand

Abbildung 6.3: Anordnung zur Messung von Korrosionsströmen nach Heitz et.al [41]

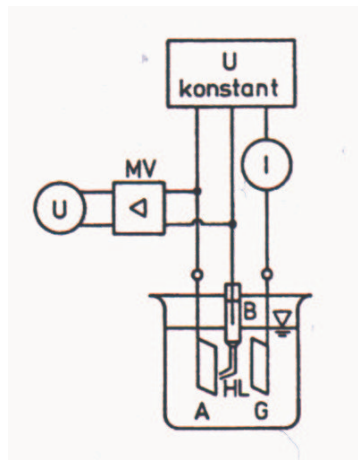
In Abbildung 6.3 ist der prinzipielle Aufbau zur Messung von Korrosionsströmen gezeigt. Der zwischen den unterschiedlichen Metallen A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> anliegenden Elementstrom wird durch Zwischenschalten eines niederohmigen Widerstandes R und Messen des Spannungsabfalls an ebendiesem ermittelt.

Anstelle des niederohmigen Widerstandes kann auch direkt ein Strommessgerät zwischengeschaltet werden. Sollte es sich bei den Arbeitselektroden nicht um unterschiedliche Metalle handeln, sind Messungen durch die Wahl unterschiedlicher Elektrolyte in den jeweiligen Halbzellen möglich. Hierbei muss die Messung aber in geteilten Zellen mit separaten Anoden- und Kathodenräumen durchgeführt werden.

#### 6.4 Polarisationsmessungen

Polarisation meint die Spannungsabweichungen vom freien Korrosionspotential, die durch eine äußere Spannungsquelle bewirkt werden. Der hierbei messbare Zusammenhang zwischen Polarisation und Strom wird als Stromspannungskurve bezeichnet. Als flächenunabhängige Größe dient hierbei die normierte Stromdichte-Spannungskurve. Will man Stromdichte-Spannungskurven, wie sie in Kapitel 6.1

beschrieben sind, aufnehmen, so bedarf es einer Anordnung, wie sie in Abbildung 6.4 dargestellt ist.



A: Arbeitselektrode; B: Bezugselektrode; G: Gegenelektrode; HL: Haber-Luggin-Kapillare;  
U: Spannungsmesser; I: Strommesser; MV: Messverstärker

Abbildung 6.4: Anordnung zur Messung von Elektrodenpotentialen nach Heitz et.al [41]

Die in Abbildung 6.4 gezeigte elektrische Schaltung lässt sich mit Hilfe eines Potentiostaten verwirklichen. Dieser regelt zwischen der Arbeits- und der Bezugselektrode ein konstantes, vorgegebenes Potential ein, wozu ein bestimmter Strom notwendig ist. Der Potentiostat stellt ein komplexes, elektronisches Regelgerät dar, der beliebige Zeit-Funktionen verwirklichen kann. Hierzu zählen:

- o potentiostatische Halteversuche: das Potential wird über die vorgegebene Versuchsdauer konstant gehalten
- o potentiostatische Versuche: das Potential wird bis zur Einstellung eines konstanten Stromes festgehalten bevor es verändert wird
- o potentiodynamische Versuche: das Potential unterliegt einer linearen zeitlichen Änderung
- o Ein-, Aus- und Umschaltversuche: das Potential unterliegt einer sehr schnellen zeitlichen Änderung
- o Impedanzmessungen: Messung des Wechselstromwiderstandes an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt

Die Potential-Zeit-Funktionen können mit entsprechenden elektronischen Sollspannungsgebern vorgegeben und die Strom-Zeit-Charakteristik mittels angeschlossenen Computer registriert werden.

## 6.5 Nichtstationäre Methoden und fortgeschrittene Techniken

Da der langsamste Teilschritt im stationären Zustand die Gesamtgeschwindigkeit bestimmt, lassen stationäre Messungen nur Aussagen über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu. Um den gesamten Mechanismus aufzuklären oder um schnellverlaufende Teilreaktionen zu bestimmen, muss gezielt der zeitliche Verlauf bestimmter Systemvariablen bestimmt werden. Im Folgenden sollen die hierfür anwendbaren, nichtstationären Methoden kurz beschrieben werden. Alle hier aufgelisteten Methoden beruhen auf dem Prinzip, dass ein System durch eine schnelle Änderung der Systemvariablen (Potential oder Strom) gestört und hierbei der zeitliche Verlauf einer anderen Systemvariablen (Transient) verfolgt wird:

$$Z = f(t) \quad (6.3)$$

Dabei kann  $Z$  ein Strom, eine Spannung oder eine Impedanz (Wechselstromwiderstand) sein.

- o Transientenmethoden: Bei potentiostatischen Transienten wird die Zeitabhängigkeit des Stromes ermittelt. Abhängig vom gewählten Zeitfenster können somit unterschiedliche Prozesse untersucht werden. Im Bereich von  $\mu\text{s}$  bis  $\text{ms}$  lässt sich die aktive Metallauflösung, im Bereich von  $\text{ms}$  bis  $\text{ks}$  die Passivierung beobachten.
- o Voltammetrie und zyklische Voltammetrie: Die Aufnahme potentiodynamischer Stromdichte-Potential-Kurven zählt zur Voltammetrie. Hierbei wird an die Arbeitselektrode eine sich zeitlich linear ändernde Spannung angelegt und der sich einstellende Strom gemessen. Erfolgt hierbei die Änderung des Potentials sowohl in positiver als auch in negativer Richtung, mit ein oder mehrmaligem Durchlauf, spricht man von zyklischer Voltammetrie.
- o Impedanzspektroskopie: Bei dieser Methode wird der Wechselstromwiderstand, die sogenannte Impedanz an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt gemessen. Hierzu wird, unter potentiostatischer Kontrolle, dem stationären Potential der Elektrode eine sinusförmige Wechselspannung definierter Frequenz und kleiner Amplitude überlagert und der resultierende Wechselstrom als Funktion der Frequenz gemessen.

$$Z(\omega) = \frac{\Delta \tilde{U}}{\Delta \tilde{I}} = \frac{\Delta U}{\Delta I} e^{-j\text{Phase}} = Z e^{-j\text{Phase}} \quad (6.4)$$

Der so erhaltene Quotient der beiden Wechselstromgrößen ist als Impedanz definiert. Zur Messung der Elektroimpedanz werden Frequenzgang-Analysatoren verwendet, die mit Hilfe der Fourier-Transformation auch die komplexe Impedanz  $Z(\omega)$  über den Frequenzbereich ermitteln.

### 6.5.1 Elektrochemisches Rauschen

Durch Verbesserungen in der Messtechnik ist es neuerdings auch möglich, das elektrochemische Rauschen einer korrodierenden Metalloberfläche auszuwerten. Unter Rauschen versteht man im Allgemeinen die zeitlichen Schwankung einer Messgröße. Das elektrochemische Rauschen, bei welchem es sich um ein Potential- oder Stromrauschen handeln kann, resultiert aus den mikroelektrochemischen Vorgängen auf der Metalloberfläche.

Die elektrochemische Rauschanalyse bietet sich also insbesondere für die Grundlagenforschung an, um die Mechanismen des Passivschichtabbaus bei Loch- und Spannungsrisskorrosion aufzuklären. Das elektrochemische Rauschen lässt sich besonders an kleinen Elektroden bestimmen. Weiterhin lassen sich elektrochemische Rauschphänomene besonders gut im Zusammenhang mit lokaler Korrosion nachweisen. Genauere Schlussfolgerungen lassen sich aus der Frequenzanalyse oder der statistischen Auswertung entnehmen. Die Anforderungen, die die elektrochemische Rauschanalyse an die Messtechnik stellt, sind allerdings nicht unerheblich.

Eine ausführliche Beschreibung der elektrochemischen Rauschanalyse wird in den Kapiteln 9.4 und 9.5 erfolgen. Die in dieser Arbeit verwendete Frequenzanalyse beruht auf der schnellen Fourier Transformation (FFT, engl.: fast fourier transformation), einem Sonderfall der diskreten Fourier Transformation (DFT, engl.: discrete fourier transformation)

## 7 Numerische Fourier- und Tschebyscheff-Entwicklung

Die Bestimmungsgleichungen

$$\sum_{n=0}^N c_n (y_n, y_m)_{\omega} = (f, y_m), \quad m = 0(1)N, \quad (7.01)$$

und

$$c_m = \frac{(f, y_m)_{\omega}}{(y_n, y_m)_{\omega}}, \quad m = 0(1)N, \quad (7.02)$$

für die Koeffizienten  $c_n$  der besten Quadratmittelapproximation einer vorgegebenen Funktion  $f$  aus  $L_{2,\omega}[a,b]$  enthalten Skalarprodukte, das heißt Integrale über Produkte von Funktionen. Diese Integrale lassen sich nur in Ausnahmefällen geschlossen auswerten. Beschränkt man sich aber auf die speziellen Basissysteme

$$y_0(x) := 1, \quad y_{2m-1}(x) := \sin(mx), \quad y_{2m}(x) := \cos(mx), \quad m = 1(1)M, \quad (7.03)$$

und

$$T_n(x) = T_n(\cos(t)) = \cos(nt), \quad (7.04)$$

also auf trigonometrische Funktionen bzw. Tschebyscheffsche Polynome, so können die Integrale mit Hilfe der schnellen Fourier-Transformation sehr effektiv numerisch berechnet werden (Abschnitt 7.1). Sind die Koeffizienten  $c_n$  bekannt, so bestimmt man die Funktionswerte  $q_N^{(b)}(x)$  zweckmäßig mit Hilfe eines Horner-ähnlichen Schemas. Dabei wird ausgenutzt, dass sich die Basisfunktionen rekursiv berechnen lassen (Abschnitt 7.2).

### 7.1 Schnelle Fourier-Transformation

Wegen  $\cos(2\pi - t) = \cos(t)$  lassen sich die Koeffizienten  $c_m$  der Tschebyscheff-Entwicklung

$$c_m = \frac{2}{\pi} \int_{-1}^1 \frac{1}{\sqrt{1-x^2}} f(x) T_m(x) dx = \frac{2}{\pi} \int_0^{2\pi} f(\cos(t)) \cos(mt) dt \quad (7.05)$$

auch in der Gestalt

$$c_m = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(\cos(t)) \cos(mt) dt \quad (7.06)$$

schreiben, in der sie bis auf das Argument  $f$  mit der Darstellung

$$c_{2m} = a_m = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x) \cos(mx) dx, \quad m = 0(1)M, \quad (7.07)$$

$$c_{2m-1} = a_m = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x) \sin(mx) dx, \quad m = 1(1)M,$$

der Fourier-Koeffizienten  $a_m$  übereinstimmen. Man kann die Tschebyscheff-Koeffizienten  $c_m$  einer Funktion  $f$  aus  $L_{2,\omega}[-1,1]$  also bestimmen, indem man die periodische Funktion  $f(\cos(t))$  in eine Fourier-Reihe entwickelt. Als Funktion von  $t$  ist  $f$  gerade,  $f(\cos(-t)) = f(\cos(t))$ , folglich ergibt sich  $b_m = 0$  und  $a_m = c_m$ . Im Folgenden beschränkt man sich deshalb auf die Berechnung der Fourier-Koeffizienten  $a_m, b_m$ . Um die Darstellung zu vereinfachen, schreibt man die Fourier-Summe

$$q_N^{(b)}(x) = \sum_{n=0}^N c_n y_n(x) = \frac{1}{2} a_0 + \sum_{m=1}^M (a_m \cos(mx) + b_m \sin(mx)), \quad N = 2M, \quad (7.08)$$

und die Koeffizienten (7.07) mit Hilfe der Relationen

$$\sin(mx) = \frac{1}{2i} (e^{i \cdot mx} - e^{-i \cdot mx}) = \frac{i}{2} (e^{-i \cdot mx} - e^{i \cdot mx}), \quad (7.09)$$

$$\cos(mx) = \frac{1}{2} (e^{i \cdot mx} + e^{-i \cdot mx}), \quad i := \sqrt{-1},$$

in komplexer Form

$$q_N^{(b)}(x) = \frac{1}{2}a_0 + \sum_{m=1}^M \left( \frac{a_m - i \cdot b_m}{2} e^{imx} + \frac{a_m + i \cdot b_m}{2} e^{-imx} \right), \quad N = 2M. \quad (7.10)$$

Den komplexen Koeffizienten  $\frac{a_m - i \cdot b_m}{2}$  bezeichnet man mit  $d_m$ . Wegen (7.07) und (7.09) besitzt er die Darstellung

$$d_m := \frac{a_m - i \cdot b_m}{2} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(x) e^{-imx} dx, \quad m = 0(1)M. \quad (7.11)$$

Der Koeffizient von  $e^{-imx}$  in (7.10) ist dann gleich der konjugiert komplexen Zahl  $\bar{d}_m$ , für die man wegen (7.11) auch  $d_{-m}$  schreiben kann. Setzt man schließlich noch  $d_0 := \frac{1}{2}a_0$ , so erhält die Fourier-Summe (7.08) die komplexe Gestalt

$$q_N^{(b)}(x) := \sum_{m=-M}^M d_m e^{imx}, \quad i := \sqrt{-1}, \quad N = 2M \quad (7.12)$$

mit den (bis auf  $d_0$ ) komplexen Fourier-Koeffizienten  $d_m$ . Sind die  $d_m$  bestimmt, so kommt man durch

$$a_0 := 2d_0, \quad a_m := 2\operatorname{Re} d_m, \quad b_m := -2\operatorname{Im} d_m \quad (7.13)$$

leicht zu den gesuchten reellen Fourier-Koeffizienten (7.07) zurück. Für die numerische Auswertung der Integrale in (7.11) unterteilt man das Integrationsintervall  $[0, 2\pi]$  in  $M$  gleiche Teile der Länge  $h := \frac{2\pi}{M}$  und benutzt in jedem Teilintervall die Trapezregel. Dann erhält man als Näherung für die  $d_m$  die diskreten komplexen Fourier-Koeffizienten

$$\tilde{d}_m = \frac{1}{2M} \left( f_0 + f_M + 2 \sum_{n=1}^{M-1} f_n e^{-\frac{mn2\pi i}{M}} \right), \quad f_n := f\left(\frac{2n\pi}{M}\right). \quad (7.14)$$



Sie ergeben sich durch eine lineare Transformation aus den Funktionswerten  $f_n$ . Um das zu verdeutlichen, fasst man die mit  $\frac{1}{M}$  multiplizierten Werte  $f_n$  zu einem Vektor

$$\mathbf{u} := (u_0, u_1, \dots, u_{M-1})^T, \quad u_0 := \frac{f_0 + f_M}{2M}, \quad u_n := \frac{f_n}{M}, \quad n = 1(1)M-1 \quad (7.15)$$

und die Koeffizienten in der Summe zu einer Transformationsmatrix

$$\mathbf{F} := (a^{mn})_{m=0(1)M-1, n=0(1)M-1}, \quad a := e^{-\frac{2\pi i}{M}} \quad (7.16)$$

zusammen und bezeichnet das Ergebnis als Bildvektor.

$$\hat{\mathbf{u}} := (\hat{u}_0, \hat{u}_1, \dots, \hat{u}_{M-1})^T, \quad \hat{u}_m := \tilde{d}_m, \quad m = 0(1)M-1 \quad (7.17)$$

Damit wird die Gleichung (7.14) zu

$$\hat{\mathbf{u}} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{u}, \quad \hat{u}_m = \sum_{n=0}^{M-1} a^{mn} u_n, \quad m = 0(1)M-1. \quad (7.18)$$

Jede lineare Transformation der Gestalt nennt man diskrete Fourier-Transformation (DFT). Wegen ihrer zunehmenden Bedeutung für viele Anwendungsbereiche sei hier eine Zusammenstellung ihrer Eigenschaften gegeben. Zunächst sei bemerkt, dass die  $M^2$  Koeffizienten von  $F$  nur die  $M$  voneinander verschiedenen Werte

$$1, a, a^2, \dots, a^{M-1}$$

annehmen können. Wegen  $e^{-2\pi i} = 1$  gilt nämlich  $a^M = 1, a^{M+1} = a^1, \dots$ , und allgemein

$$a^k = a^l, \quad \text{falls } k \equiv l \pmod{M} \text{ ist,} \quad (7.19)$$

also  $k$  die Zerlegung  $k = n \cdot M + l$ ,  $n$  ganz, besitzt. Da die Potenzen  $z := a^M$  alle der Gleichung  $z^M = 1$  genügen, werden sie  $M$ -te komplexe Einheitswurzeln genannt. Die

Abbildung (7.18) ist eindeutig, ihre Umkehrabbildung heißt inverse diskrete Fourier-Transformation (IDFT) und besitzt die Darstellung

$$\mathbf{u} = \mathbf{F}^{-1} \cdot \hat{\mathbf{u}}, \quad u_n = \frac{1}{M} \sum_{k=0}^{M-1} a^{-nk} \hat{u}_k, \quad n = 0(1)M-1. \quad (7.20)$$

Das bestätigt man leicht, indem man  $u_n$  in (7.18) einsetzt:

$$\hat{u}_m = \sum_{n=0}^{M-1} a^{mn} \frac{1}{M} \sum_{k=0}^{M-1} a^{-nk} \hat{u}_k = \sum_{k=0}^{M-1} \hat{u}_k \frac{1}{M} \sum_{n=0}^{M-1} a^{n(m-k)}. \quad (7.21)$$

Für  $m-k=0$  ist  $a^{n(m-k)}=1$ , und die  $n$ -Summe ist gleich  $M$ . Für  $m-k \neq 0$  ist  $a^{m-k} \neq 1$ , und man kann die bekannte Formel für geometrische Summen anwenden:

$$\sum_{n=0}^{M-1} (a^{m-k})^n = \frac{(a^{m-k})^M - 1}{a^{m-k} - 1}. \quad (7.22)$$

Der Zähler verschwindet, denn der Exponent von  $a$  ist ein Vielfaches von  $M$ . Die mit  $\frac{1}{M}$  multiplizierte  $n$ -Summe ist also gleich  $\delta_{m,k}$  (dem Kronecker-Symbol) und (7.21) reduziert sich auf  $\hat{u} = \hat{u}_m$ .

Bevor man sich der Frage zuwendet, wie sich die Komponenten des Vektors  $\hat{u}$  mit möglichst geringem Aufwand aus den  $u_n$  berechnen lassen, betrachtet man zuerst ein weiteres Anwendungsgebiet der diskreten Fourier-Transformation, die Faltung zweier Vektoren  $\mathbf{u} = (u_0, u_1, \dots, u_{M-1})$  und  $\mathbf{v} = (v_0, v_1, \dots, v_{M-1})$ . Dazu fassen wir die  $u_m$  und  $v_m$  als Koeffizienten zweier Polynome  $(M-1)$ -ten Grades in  $a$  auf,

$$p^u(a) := \sum_{m=0}^{M-1} u_m a^m, \quad p^v(a) := \sum_{m=0}^{M-1} v_m a^m, \quad (7.23)$$

und berechnen das Produktpolynom  $p^w(a) := p^u(a) \cdot p^v(a)$ . Es hat wegen (7.19) ebenfalls den Grad  $M-1$ . Der Vektor seiner Koeffizienten  $w_m$ , die sich durch

Koeffizientenvergleich als Cauchysche Produkte aus den  $u_m$  und  $v_m$  ergeben, heißt diskrete, endliche, zyklische Faltung von  $\mathbf{u}$  und  $\mathbf{v}$ :

$$\mathbf{w} = \mathbf{u} \cdot \mathbf{v}, \quad w_n = \sum_{k=0}^{M-1} u_k v_{n-k}, \quad n = 0(1)M-1 \quad (7.24)$$

Dafür sind die Indizes der Komponenten von  $\mathbf{v}$  modulo  $M$  zu berechnen.

Die Berechnung des Faltungsvektors  $\mathbf{w}$  nach Formel (7.24) kostet also  $M^2$  komplexe Multiplikationen. Unterwirft man die Faltung aber einer diskreten Fourier-Transformation, so geht (7.24) in das mit lediglich  $M$  Multiplikationen zu berechnende komponentenweise Produkt (Wertprodukt, Hadamard-Produkt) der beiden fourier-transformierten Vektoren  $\hat{\mathbf{u}}$  und  $\hat{\mathbf{v}}$  über:

$$\hat{\mathbf{w}} = \mathbf{F} \cdot (\mathbf{u} \cdot \mathbf{v}) =: \hat{\mathbf{u}} \circ \hat{\mathbf{v}}, \quad \hat{w}_m := \hat{u}_m \hat{v}_m.$$

Um das einzusehen, schreibt man

$$\mathbf{w} = \mathbf{F}^{-1} \hat{\mathbf{w}} = \mathbf{F}^{-1}(\hat{\mathbf{u}} \circ \hat{\mathbf{v}}) = \mathbf{F}^{-1}((\mathbf{F}\mathbf{u}) \circ (\mathbf{F}\mathbf{v}))$$

mit Hilfe von (7.18) und (7.20) in Komponentenschreibweise:

$$\begin{aligned} w_n &= \frac{1}{M} \sum_{m=0}^{M-1} a^{-nm} \hat{w}_m = \frac{1}{M} \sum_{m=0}^{M-1} a^{-nm} \hat{u}_m \cdot \hat{v}_m \\ &= \frac{1}{M} \sum_{m=0}^{M-1} a^{-nm} \sum_{l=0}^{M-1} a^{ml} u_l \sum_{k=0}^{M-1} a^{mk} v_k \\ &= \sum_{l=0}^{M-1} u_l \sum_{k=0}^{M-1} v_k \frac{1}{M} \sum_{m=0}^{M-1} a^{(k+l-n)m} \end{aligned} \quad (7.25)$$

Für  $k+l-n \equiv 0 \pmod{M}$  ist  $a^{(k+l-n)m} = 1$ , und die  $m$ -Summe ist gleich  $M$ . Für  $k+l-n \not\equiv 0 \pmod{M}$  ist  $a^{k+l-n} \neq 1$ , so dass man sie wie die  $n$ -Summe in (7.21) aufsummieren kann und den Wert Null erhält. Von der  $k$ -Summe in (7.25) bleibt also nur derjenige Summand übrig, für dessen Index  $k+l-n \equiv 0 \pmod{M}$  oder, anders ausgedrückt,  $k \equiv n-l \pmod{M}$  gilt. Damit geht (7.25) in (7.23) über.

Der Faltungsvektor  $\mathbf{w}$  kann also nach folgendem Algorithmus berechnet werden:

---

$\mathbf{u} := (u_0, u_1, \dots, u_{M-1})$ $\mathbf{v} := (v_0, v_1, \dots, v_{M-1})$	gegebene Vektoren, Komponenten modulo M
$\mathbf{w} := (w_0, w_1, \dots, w_{M-1})$	Ergebnisvektor $\mathbf{w} := \mathbf{u} \cdot \mathbf{v}$
1 $\hat{\mathbf{u}} := \mathbf{F}\mathbf{u}$	Fourier-Transformation von $\mathbf{u}$
2 $\hat{\mathbf{v}} := \mathbf{F}\mathbf{v}$	Fourier-Transformation von $\mathbf{v}$
3 $\begin{cases} m = 0(1)M-1 \\ \hat{w}_m := \hat{u}_m \hat{v}_m \end{cases}$	komponentenweises Produkt von $\hat{\mathbf{u}}$ und $\hat{\mathbf{v}}$
4 $\mathbf{w} := \mathbf{F}^{-1}\hat{\mathbf{w}}$	inverse Fourier-Transformation von $\hat{\mathbf{w}}$

---

Algorithmus 7.1: Diskrete endliche zyklische Faltung zweier Vektoren

Der Rechenaufwand besteht aus den M komplexen Multiplikationen im Schritt 3 sowie aus zwei Fourier-Transformationen und einer inversen Fourier-Transformation in den Schritten 1,2 und 4. Scheinbar hat sich der Rechenaufwand für die Berechnung des Faltensvektors nach Formel (7.24) von  $M^2$  Operationen mehr als verdreifacht, denn jedes Produkt Matrix · Vektor kostet schon  $M^2$  Operationen. Nutzt man aber die spezielle Gestalt von  $\mathbf{F}$  aus, so kann man den Aufwand beträchtlich verringern. Dieses bereits Gauss und Runge bekannte Vorgehen wird schnelle Fourier-Transformation (FFT, engl. Fast Fourier Transform) genannt. Seit der 1965 erschienenen Arbeit von Cooley und Tukey [48] ist es in vielfältiger Weise weiterentwickelt und auf immer neue Aufgabenklassen angewandt worden.

Der Einfachheit halber beschränkt man sich zunächst auf den Fall  $M = 2^3$ . Für alle Komponenten  $\hat{u}_m$  mit geradem Index,  $m = 2k$ , kann man in der Summe (7.18) wegen  $a^{4m} = a^{8k} = a^0 = 1$  den nullten und vierten, den ersten und fünften, zweiten und sechsten, und den dritten und siebten Summanden zusammenfassen und erhält

$$\hat{u}_{2k} = \sum_{n=0}^3 a^{2kn} (u_n + u_{4+n}) = \sum_{n=0}^3 (a^2)^{kn} y_n, \quad k = 0(1)3 \quad (7.26)$$

Die  $\hat{u}_{2k}$ ,  $k = 0(1)3$ , ergeben sich also durch diskrete Fourier-Transformation der halben Dimension  $\left(\frac{M}{2} = 2^2\right)$  aus dem Vektor der neu eingeführten Hilfsgrößen

$$y := u_n + u_{4+n}, \quad n = 0(1)3. \quad (7.27)$$

Für die Komponenten  $\hat{u}_m$  mit ungeradem Index,  $m = 2k + 1$ , wird die Summe (7.18), wenn man jeweils dieselben beiden Summanden wie oben zusammenfasst und  $a^4 = -1$  berücksichtigt, zu

$$\hat{u}_{2k+1} = \sum_{n=0}^3 a^{2kn} a^n (u_n - u_{4+n}) =: \sum_{n=0}^3 (a^2)^{kn} y_{4+n}, \quad (7.28)$$

und das ist ebenfalls eine diskrete Fourier-Transformation der Dimension 4, jetzt aber für den Vektor der Hilfsgrößen

$$y_{4+n} := a^n (u_n - u_{4+n}), \quad n = 0(1)3. \quad (7.29)$$

Das Ausgangsproblem (7.18) ist damit auf die beiden Transformationen (7.26) und (7.28) der halben Dimension reduziert. Jede von ihnen kann in derselben Weise auf zwei Transformationen von erneut halbiert Dimension zurückgeführt werden, wenn man jeweils den nullten und zweiten und den ersten und dritten Summanden zusammenfasst:

$$\hat{u}_{4l+2} = \sum_{n=0}^1 (a^2)^{2ln} (a^2)^n (y_n - y_{2+n}) =: \sum_{n=0}^1 (a^4)^{ln} z_{n+2}, \quad l = 0, 1, \quad (7.30)$$

$$\hat{u}_{4l+1} = \sum_{n=0}^1 (a^2)^{2ln} (y_{4+n} + y_{6+n}) =: \sum_{n=0}^1 (a^4)^{ln} z_{4+n}, \quad l = 0, 1, \quad (7.31)$$

$$\hat{u}_{4l+3} = \sum_{n=0}^1 (a^2)^{2ln} (a^2)^n (y_{4+n} - y_{6+n}) =: \sum_{n=0}^1 (a^4)^{ln} z_{6+n}, \quad l = 0, 1. \quad (7.32)$$

Aus den hierbei eingeführten Hilfsgrößen  $z_k$  ergeben sich die gesuchten  $\hat{u}_m$ , wenn man in (7.29) bis (7.32)  $l=0$  beziehungsweise  $l=1$  setzt und wieder  $a^4 = -1$  berücksichtigt:

$$\begin{aligned} \hat{u}_0 &= z_0 + z_1, & \hat{u}_4 &= z_0 - z_1, & \hat{u}_2 &= z_2 + z_3, & \hat{u}_6 &= z_2 - z_3, \\ \hat{u}_1 &= z_4 + z_5, & \hat{u}_5 &= z_4 - z_5, & \hat{u}_3 &= z_6 + z_7, & \hat{u}_7 &= z_6 - z_7. \end{aligned} \quad (7.33)$$

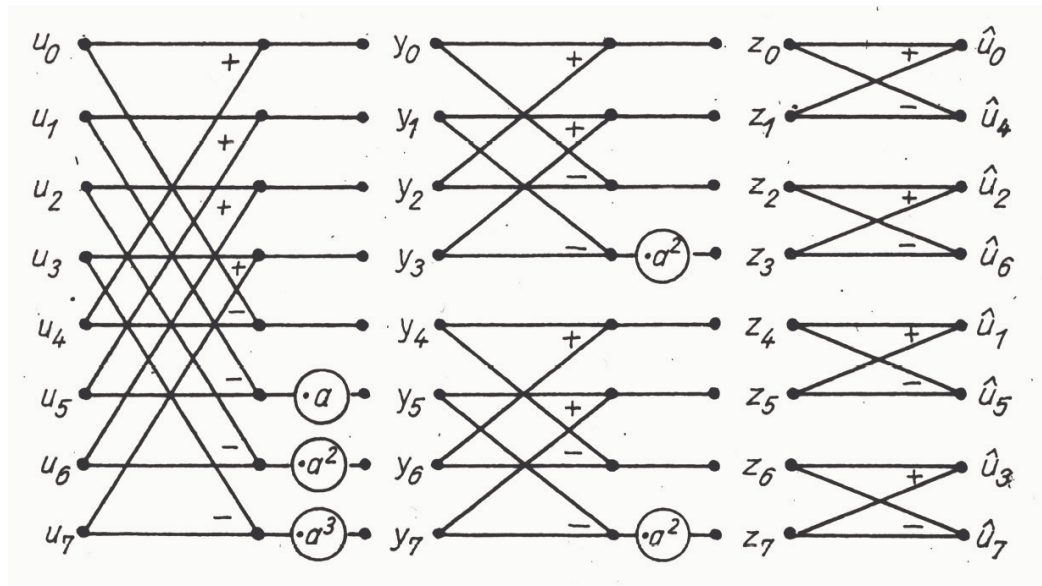


Abbildung 7.1: Schnelle Fourier-Transformation im Fall M=8

In Abbildung 7.1 sind alle Rechenschritte zu einem Berechnungsgraphen zusammengefasst. Die Multiplikationen mit einer  $a$ -Potenz sind jeweils durch einen Kreis hervorgehoben. Von den  $M^2=64$  Multiplikationen, die eine naive Berechnung des Produkts  $\mathbf{F} \cdot \mathbf{u}$  erfordert hätte, sind nur fünf übriggeblieben. Davon kosten nur zwei, nämlich die mit  $a$  und mit  $a^e = -\bar{a}$ , den vollen Aufwand einer komplexen Multiplikation, denn die Multiplikation mit  $a^2 = -i$  erfordert lediglich eine Vorzeichenumkehr und den Tausch von Real- und Imaginärteil.

Analog zu dem vorgerechneten Fall  $M=8$  lässt sich die schnelle Fourier-Transformation stets durchführen, wenn  $M$  eine Zweierpotenz ist. Man fasst die Rechenschritte zu einem Algorithmus zusammen. Dabei identifiziert man sämtliche Hilfsvektoren mit  $\mathbf{u}$ , so dass man mit einem einzigen komplexen Vektor auskommt. Ein Standardprogramm für die Multiplikation Matrix  $\cdot$  Vektor ( $\mathbf{F} \cdot \mathbf{u}$ ) würde dagegen  $M^2+M$  Speicherplätze benötigen.

---

$M$	Anzahl der Komponenten
$\mathbf{u} := (u_0, u_1, \dots, u_{M-1})$	komplexer Vektor
$l := \log_2 M$	Index für $l$ -Schleife
$k := \frac{M}{2}$	
$a := \cos\left(\frac{\pi}{k}\right) - i \cdot \sin\left(\frac{\pi}{k}\right)$	komplexe Einheitswurzel

```

j1 := 1                                Index für j-Schleife
┌ l = 1(1)l1
├ n1 := 0
├ ┌ j = 1(1)j1
│ │ b := 1
│ │ ┌ n = n1(1)n1 + k - 1
│ │ │ v := u_n
│ │ │ w := u_{k+n}
│ │ │ u_n := v + w
│ │ │ u_{k+n} := v - w
│ │ │ if n ≠ n1
│ │ │ │ then u_{k+n} := b · u_{k+n}
│ │ │ └ b := b · a
│ │ └ n1 := n1 + 2 · k
└ a := a2
  j1 := 2 · j1
  k :=  $\frac{k}{2}$ 

```

---

Algorithmus 7.2 : Schnelle Fourier-Transformaton FFT

In der vorliegenden Form benötigt der Algorithmus einen Rechenaufwand von

$$\text{RAW}_{\text{FFT}} = \frac{M}{2} (\log_2 M - 2) + 1 \quad (7.34)$$

komplexen Multiplikationen. Nach Abarbeitung enthält der Vektor  $\mathbf{u}$  die in Abbildung 7.1 mit  $t_n$  bezeichneten Komponenten des transformierten Vektors  $\hat{\mathbf{u}} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{u}$ . Sie unterscheiden sich von den gesuchten  $\hat{u}_m$  lediglich noch durch die Anordnung. Wenn die Komponenten in natürlicher Reihenfolge benötigt werden, ist noch ein Permutationsschritt anzuschließen. Dazu wird allerdings ein zweiter komplexer Vektor benötigt.

Der Algorithmus zur schnellen Fourier-Transformation eignet sich nach geringfügigen Modifikationen auch für die inverse diskrete Fourier-Transformation, da sich (7.20) nur durch das Vorzeichen des Exponenten von  $a$  und den Faktor  $\frac{1}{M}$  von (7.18) unterscheidet. Der Rechenaufwand der schnellen Fourier-Transformation lässt sich

noch verringern, wenn man diejenigen Fälle gesondert behandelt, in denen der Faktor  $b$  gleich  $i$  oder  $-i$  ist. Besitzt der verwendete Rechner keine komplexe Arithmetik, so implementiert man die Multiplikation zweier komplexer Zahlen zweckmäßig in folgender Weise:

---

$z = x + iy$	}      gegebene komplexe Faktoren
$b = c + id$	
$r = s + it$	komplexes Produkt $r := z \cdot b$
$s := (x + y) \cdot c$	
$t := s - x \cdot (c - d)$	Imaginärteil des Produkts
$s := s - y \cdot (c + d)$	Realteil des Produkts

---

Algorithmus 7.3: Multiplikation zweier komplexer Zahlen

Dieser Algorithmus benötigt im Gegensatz zu den Standardformeln  $s := x \cdot c - y \cdot d$ ,  $t := x \cdot d + y \cdot c$  nur drei reelle Multiplikationen.

## **7.2 Numerische Berechnung von Funktions- und Ableitungswerten der approximierenden Funktion**

Sind die Koeffizienten einer Partialsumme  $q_N^{(b)}$  der Fourier- oder Tschebyscheff-Entwicklung bestimmt, so können an beliebigen Stellen des Approximationsintervalls  $[a, b]$  Funktionswerte  $q_N^{(b)}(x)$  als Näherungen für die Werte der Funktion  $f(x)$  berechnet werden. Wir betrachten zunächst die Tschebyscheff-Summe. Dabei verzichtet man auf den oberen Index  $(b)$ , weil es im Folgenden belanglos ist, ob es sich um die beste oder nur irgendeine Linearkombination handelt. Naheliegender wäre, zuerst die Werte der Tschebyscheff-Polynome  $T_m$  an der vorgegebenen Stelle  $x$  zu berechnen, sie dann mit den Koeffizienten  $c_m$  zu multiplizieren und anschließend zu summieren. Dazu müssten aber die Formeln für die  $T_m$  explizit vorliegen und ihre Koeffizienten im Rechner gespeichert werden. Diesen Aufwand kann man vermeiden, wenn man mit Hilfe einer Rekursionsvorschrift ein Horner-ähnliches Schema herleitet.



	$c_4$	$c_3$	$c_2$	$c_1$	$\frac{c_0}{2}$
	-	-	$-d_4$	$-d_3$	$-d_2$
$2x$	-	$2xd_4$	$2xd_3$	$2xd_2$	$xd_1$
	$d_4$	$d_3$	$d_2$	$d_1$	$d_0 = q_4(x)$
	-	-	$-e_4$	$-2e_3$	
$2x$	-	$2xe_4$	$2xe_3$	$2xe_2$	
	$e_4$	$e_3$	$e_2$	$e_1 = q'_\Delta(x)$	

Tabelle 7.1: Zweizeiliges Horner-Schema zur Berechnung von  $q_4(x)$  und  $q'_4(x)$

Für die Handrechnung benutzt man das in Tabelle 7.1 dargestellte, dem zweizeiligen Horner-Schema ähnliche Rechenschema. Für die Maschinenrechnung gibt man einen Algorithmus an, der aus dem behandelten Spezialfall ( $N=4$ ) unmittelbar abzulesen ist.

$N$	Grad des Polynoms
$\mathbf{c} := (c_0, c_1, \dots, c_N)$	Vektor der Tschebyscheff-Koeffizienten
$x$	vorgegebenes Argument
$\mathbf{d} := (d_1, d_2, \dots, d_{N+1})$	Hilfsvektor
$\left. \begin{array}{l} d_{N+1} := 0 \\ d_N := c_N \end{array} \right\}$	Startwerte
$y := 2x$	Hilfsgröße
$\left[ \begin{array}{l} k = N - 1(-1)1 \\ d_k = c_k - d_{k+2} + y \cdot d_{k+1} \end{array} \right.$	Koeffizientenberechnung
$q := \frac{c_0}{2} - d_2 + x \cdot d_1$	gesuchter Polynomwert

Algorithmus 7.4: Berechnung der Tschebyscheff-Summe QNB ( $N, c, x, q$ )

Der Rechenaufwand beträgt  $N+1$  wesentliche Operationen. Der Speicherbedarf von  $2N+6$  Plätzen lässt sich reduzieren, wenn man statt des Vektors  $\mathbf{d}$  nur drei Plätze für die drei „aktiven“ Koeffizienten  $d_k, d_{k+1}$  und  $d_{k+2}$  reserviert.

Soll auch noch die Ableitung  $q'_N(x)$  der Tschebyscheff-Summe an der vorgegebenen Stelle  $x$  berechnet werden, so benutzt man die differenzierte Rekursionsvorschrift.

### 7.3 Umsetzung der FFT in höhere Programmiersprachen

Um die in den Potentialmessungen erfassten Werte auswerten zu können, ist es notwendig, das Sortieren der Ereignisse entsprechend ihrer Frequenz zu automatisieren. Hierfür eignen sich, auf Grund ihrer schnell zu erlernenden Grundstruktur, besonders die sogenannten Hochsprachen in der Informatik. Hierzu zählt auch die Sprache Delphi. Diese ging aus der Entwicklungsreihe Pascal, Turbo Pascal, Objekt Pascal hervor, wobei auch fast alle Konzepte des mächtigen C++-Kompilers unterstützt werden. Die in den vorangegangenen Kapiteln ausschließlich mathematische Betrachtung der FFT soll nun in eine Programmiersprache umgesetzt werden. Hier bietet sich der sogenannte Sande-Tuckey-Algorithmus an.

---

```

BEGIN
  n2 := n;
  FOR k = 1 TO m DO
    BEGIN
      n1 := n2;
      n2 := (n2 / 2);
      angle := 0;
      argument := ((2 * pi) / n1);
      FOR j = 0 TO (n2 - 1) DO
        BEGIN
          c := cos(angle);
          s := sin(angle);
          FOR i = j TO (n - 1) STEP n1 DO
            BEGIN
              l := (i + n2);
              xdum := (x[i] - x[l]);
              x[i] := (x[i] + x[l]);
              ydum := (y[l] - y[i]);
              y[i] := (y[i] + y[l]);
            
```

```
        x[l] := ((xdum * c) - (ydum * s));
        y[l] := ((ydum * c) + (xdum * s));
    END;
    angle := ((j + 1) * argument);
END;
END;
j := 0;
FOR i = 0 TO (n - 2) DO
BEGIN
    IF (i < j) THEN
    BEGIN
        xdum := x[j];
        x[j] := x[i];
        x[i] := xdum;
        ydum := y[j];
        y[j] := y[i];
        y[i] := ydum;
    END;
    k := (n / 2);
    WHILE (k < (j+1)) DO
    BEGIN
        j := (j - k);
        k := (k / 2);
    END;
    j := (j + k);
END;
FOR i = 0 TO (n - 1) DO
BEGIN
    x[i] := (x[i] / n);
    y[i] := (y[i] / n);
END;
END.
```

## 8 Probenvorbereitung

Damit die durch die Messungen erhaltenen Ergebnisse untereinander vergleichbar sind, und um die Abscheidung der dünnen Kohlenstoffschichten in der Sputteranlage möglichst gleichmäßig durchführen zu können, sollten die verwendeten Proben möglichst alle den gleichen Oberflächenzustand haben. Ihre Oberfläche sollte frei von makroskopischen und mikroskopischen Fehlern sein. Zu diesem Zweck werden die Proben geschliffen und poliert, wobei der letzte Schritt mit einer alkalischen Poliersuspension durchgeführt wird. Dieser letzte Schritt stellt also eine Kombination aus mechanischem Abtrag und einer Ätzung dar. Da es sich beim Aluminium um ein sehr weiches Metall handelt, muss hierbei mit besonderer Sorgfalt vorgegangen werden.

### 8.1 Schleifen und Polieren

Die Proben werden vor dem Aufkleben auf den Polierblock mit einer Feile entgratet. Für die Befestigung auf dem Polierblock hat sich handelsübliches doppelseitiges Klebeband bewährt. Die Schleif- und Polierschritte werden dann entsprechend abnehmender Körnung durchgeführt.

<b>Schleifen</b>		<b>Polieren</b>
<i>SiC-Nassschleifpapier</i>		<i>Diamantpaste in Öl</i>
<i>Bezeichnung</i>	<i>Körnung</i>	<i>Körnung</i>
P180	~ 76 µm	9 µm
P320	~ 46 µm	6 µm
P600	~ 26 µm	1 µm
P1200	~ 15 µm	<b>Finish</b>
P2500	~ 10 µm	<i>SiO<sub>2</sub>, NaOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>
P4000	~ 5 µm	<i>Körnung</i>
		0,06 µm

Tabelle 8.1: Schleif- und Poliergrade

Begonnen werden die Schleif- und Polierschritte mit dem Nassschleifen mit Siliziumcarbid-Schleifpapieren der Körnungen 180, 320, 640, 1200, 2500, 4000. Nach jedem Schleifschritt wird die Probe unter fließendem Wasser gereinigt. Beim

Übergang von den Schleif- zu den Polierschritten werden die Proben in einem Becherglas mit Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt.

Anschließend werden die drei Polierschritte mit der Diamant-Öl-Suspension durchgeführt. Bei der Diamantpaste handelt es sich um monokristalline natürliche Diamanten. Diese wird auf speziellen Poliertüchern unter Zugabe von Polieröl benutzt. An jeden Polierschritt schließt sich eine Reinigung mit Isopropanol im Ultraschallbad an.

An die Schleif- und Polierschritte schließt sich das Finish, der letzte Schritt, an. Hierbei wird eine wässrige Suspension von Siliziumdioxid zusammen mit Natronlauge und Wasserstoffperoxid gemischt. Auf einem speziellen, chemikalienbeständigem Poliertuch wird der letzte Schritt durchgeführt. Auf diese Weise erhält man einen sehr effektiven Abtrag, sowohl mechanisch als auch chemisch abrasiv. Nach dem Finish wird die Probe 15 Minuten unter fließendem Wasser gespült und anschließend für fünf Minuten in Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt.

## **8.2 Einfluss des Oberflächenzustandes**

Ein wichtigeres Kriterium in der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung des unterschiedlichen Oberflächenzustandes des Aluminiums auf das Haftungsvermögen von Schichten und das allgemeine Verhalten in korrosiven Medien. Aus diesem Grund wurden nach jedem Schritt der Oberflächenbehandlung Proben entnommen und mit einer Potentialmessung untersucht. Als Referenzelektrode kam hierbei eine Silber-/Silberchloridelektrode zum Einsatz, das Korrosionsmedium war eine 2 molare Kaliumchlorid-Lösung bei 20 °C.

In Tabelle 8.2 sind für alle Einzelschritte der Oberflächenbehandlung, die mit dem Aluminium durchgeführt wurden, die ermittelten freien Korrosionspotentiale  $E_{\text{corr}}$  sowie die zugehörigen Standardabweichungen  $s_d$  angeführt.

Die angegebenen Werte für das freie Korrosionspotential wurden aus den einzelnen Potentialmessungen durch Mittelwertbildung errechnet.

Aus Tabelle 8.2 ist ersichtlich, dass das freie Korrosionspotential  $E_{\text{corr}}$  nur zwischen 728 und 779 mV schwankt

Oberflächenbehandlung	Körnung	$E_{\text{corr}} / \text{mV}$	$sd / \text{mV}$
SiC-Papier P180	~ 76 $\mu\text{m}$	728,7	15,8
SiC-Papier P320	~ 46 $\mu\text{m}$	743,9	13,8
SiC-Papier P600	~ 26 $\mu\text{m}$	758,3	9,0
SiC-Papier P1200	~ 15 $\mu\text{m}$	772,7	7,5
SiC-Papier P2500	~ 10 $\mu\text{m}$	774,4	8,9
SiC-Papier P4000	~ 5 $\mu\text{m}$	759,7	11,5
Diamantpaste 9 $\mu\text{m}$	9 $\mu\text{m}$	779,1	10,1
Diamantpaste 6 $\mu\text{m}$	6 $\mu\text{m}$	766,3	9,9
Diamantpaste 1 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$	775,6	7,3
Siliziumdioxid 0,06 $\mu\text{m}$	0,06 $\mu\text{m}$	739,2	30,8

Tabelle 8.2: Abhängigkeit des freien Korrosionspotentials vom Oberflächenzustand

Durch die aus Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bestehende dicke natürliche Oxidschicht ist der Korrosionsstrom, der beim Eintauchen des Metalls in das Medium herrscht, zunächst im Vergleich mit anderen Metallen wie Eisen sehr klein. Schon geringe Effekte, wie z.B. das Anlagern von Ionen an Fehlstellen in der Oxidschicht, durch die dann Reaktionen ablaufen, bewirken eine drastische Verschiebung des freien Korrosionspotentials. Aus diesem Grund wurden in der vorliegenden Arbeit und in anderen Arbeiten [37] bei potentiodynamischen und potentiostatischen Korrosionsmessungen an Aluminium bei allen Messungen vergleichsweise große Schwankungen von  $E_{\text{corr}}$  festgestellt. Im Rahmen dieser Messungen ergaben sich die hohen Schwankungen von  $E_{\text{corr}}$  sowohl bei Reinaluminium als auch bei beschichtetem Aluminium.

Die Abhängigkeit von  $E_{\text{corr}}$  von der Rauheit ist umstritten. Die Tendenz ist meist nicht reproduzierbar.

Neben elektrochemischen Aspekten spielen im Falle des Oberflächenzustandes, sowohl beschichteter als auch unbeschichteter Proben, auch die geometrischen Aspekte der Oberfläche eine Rolle. Betrachtet man zunächst die unbeschichteten Proben so zeigt sich, dass die Gesamtoberfläche der Probe abhängig ist von der Körnung der Oberflächenbehandlung. Mit feiner werdender Körnung nähert sich die Oberfläche mehr und mehr der mathematisch optimalen Oberfläche an. Im Falle der beschichteten Oberflächen gilt im Prinzip dasselbe, nur kann hierbei die Schicht

inhomogen sein, je größer die Oberflächenrauheit ist. Einen Einfluss können auch die Poliermedien haben. Auf der Probe verbliebenes halbleitendes Siliziumcarbid könnte zum Beispiel Kontaktkorrosion induzieren.

Die Mikrorauheit hängt nicht nur vom Körnungsgrad, sondern auch vom Polierdruck und von der Polierdauer ab.

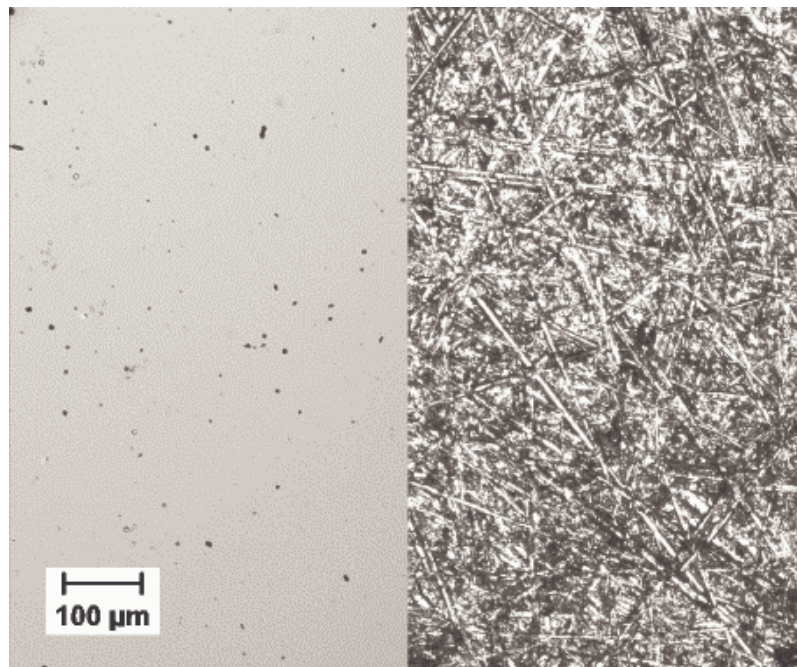


Abbildung 8.1: Dunkelfeld-Aufnahme von endpoliertem (li.) und geschliffenem Aluminium (re.) [37].

Abbildung 8.2 zeigt eine Dunkelfeld-Aufnahme von poliertem und geschliffenem Aluminium im direkten Vergleich. Hierbei sind auf der polierten Aluminiumoberfläche nur noch Staubpartikel zu erkennen, während die geschliffene Oberfläche deutliche Kratzspuren des verwendeten Schleifpapiers zeigt.

Wie in den folgenden Kapiteln noch ausführlich dargelegt wird und wie im vorangegangenen Kapitel bereits angedeutet wurde, hat der Oberflächenzustand des Aluminiums entscheidenden Anteil an den Korrosionseigenschaften.

## 9 Durchführung der elektrochemischen Messungen

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Arten von elektrochemischen Messungen durchgeführt. Zum einen wurden Potentialmessungen, zum anderen Polarisationsmessungen durchgeführt. Hierfür standen zwei unterschiedliche elektrochemische Messzellen zur Verfügung, eine Glas-Messzelle mit getrennten Elektrodenräumen und geringem Volumen und eine großvolumige Messzelle.

Die Polarisationsmessungen wurden vornehmlich in der Glas-Messzelle durchgeführt, während die Potential-Zeit-Messungen in der großvolumigen Teflon-Messzelle stattfanden. Die Vorteile und Nachteile der einzelnen Messzellen werden in den entsprechenden Kapitel noch genauer betrachtet, auch auf einen eventuellen systematischen Fehler soll im Weiteren noch eingegangen werden.

Im Allgemeinen hat sich die Fertigung der Arbeitselektrode mit Silberleitkleber / Turcolack in der Vergangenheit bewährt. Trotzdem wurden einige Messungen mit einer Teflon-Messzelle durchgeführt, welche sich leichter handhaben lässt und mit der sich Messungen unter weitgehendem Ausschluss von störenden Materialien wie Silberleitkleber / Turcolack durchführen lassen. Allerdings sei hier nur am Rande auf das Problem einer gründlichen Reinigung der Teflonoberfläche vor jeder Messung hingewiesen [50]. Eine derartige Messzelle wird von der DIN [38] und der ASTM [24] empfohlen, so dass sie auch als Teflon-Standard-Messzelle bezeichnet wird. Die DIN 50 918 fordert, dass außer dem zu untersuchenden Metall keine weiteren Metallteile mit der Lösung in Kontakt kommen, damit Messfehler vermieden werden [38,41]. Außerdem muss es sich um eine niederohmige Verbindung zwischen der Arbeitselektrode und dem Potentiostaten handeln, denn nur so kann der Arbeitselektrode ein definiertes Potential aufgezwungen werden und der dazu benötigte Stromfluss gemessen werden.

### 9.1 Arbeiten mit der Glas-Messzelle

Eine Möglichkeit die Arbeitselektrode herzustellen, ist das Arbeiten mit Silberleitkleber / Turcolack. Anders als beim Arbeiten mit der Teflon-Messzelle können bei dieser Methode systematische Messfehler durch den Silberleitkleber und den Turcolack entstehen [37]. Sie ließen sich aber im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig als Fehlerquelle verifizieren. Die Glas-Messzelle kam nur für die Durchführung der Polarisationsmessungen zum Einsatz.



### 9.1.1 Herstellung der Arbeitselektrode

Bei den Messungen in der Glas-Messzelle kam konstruktionsbedingt nur die selbsthergestellte Arbeitselektrode zum Einsatz. Das Prinzip der Herstellung veranschaulicht die Abbildung 9.1.

Hierfür wird ein Kupferdraht abisoliert und mittels Silberleitkleber auf der Rückseite der Probe elektrisch leitend befestigt. Nach dem Aushärten des Silberleitklebers, welcher auf Epoxydharz basiert, wird ein Glasrohr von oben über den Draht geschoben und mit Zweikomponentenkleber eine starre Verbindung zur Aluminiumprobe hergestellt. Um zu verhindern, dass die Rückseite der Aluminiumprobe, der Kupferdraht oder der Silberleitkleber Kontakt mit dem Korrosionsmedium bekommt, werden die Probenrückseite, die Seitenkanten, die Ränder der Probenvorderseite und der Übergangsbereich zum Glasrohr mit Turcolack, einem Galvanisierlack der Fa. Turco Chemie bestrichen. Hierbei ist es wichtig, den Schutzlack mehrfach in dünnen Schichten aufzutragen, um eventuell vorhandene Poren, welche beim Trocknen des Lacks entstehen könnten, abzudecken.

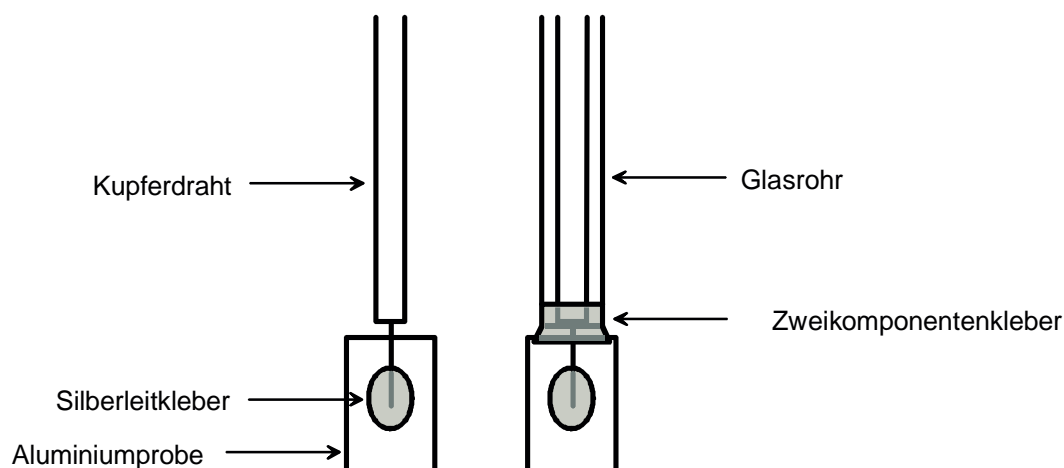


Abb.9.1: Schematische Darstellung der Arbeitselektrode für die Glas-Messzelle

Das obere Ende des Kupferdrahtes ist auf diese Weise mit der Vorderseite der Aluminium-Probe elektrisch leitend verbunden. An diesem Ende ist der Anschluss der Probe für die Durchführung der Messung möglich.

Die verwendete Probengröße von 10 · 15 mm erweist sich hierbei als sehr gute Wahl. Da die Ränder der Probenvorderseite noch teilweise mit Turcolack abgedeckt sind, bleibt näherungsweise eine Fläche von ungefähr 1 cm<sup>2</sup> übrig, der bei der

Polarisationsmessung mit dem Korrosionsmedium in Kontakt kam. Zur genauen Bestimmung der Oberfläche wurde diese exakt vermessen.

### 9.1.2 Aufbau der Messzelle

In Abbildung 9.2 ist die Glas-Messzelle in der Seitenansicht dargestellt. Das Fassungsvermögen der Zelle beträgt ungefähr 400 mL. Aufgrund ihrer kompakten Bauweise ist es kein Problem, diese zu temperieren. Nach oben hin sind vier Normschliffe angebracht, ein Normschliff NS 29, in den die Arbeitselektrode eingesetzt wurde, und 3 NS 14,5-Schliffe, in die zum Beispiel ein Thermometer und ein pH-Meter eingesetzt werden können. Eine der Schlifföffnungen dient zum Druckausgleich oder zu Belüftungszwecken.

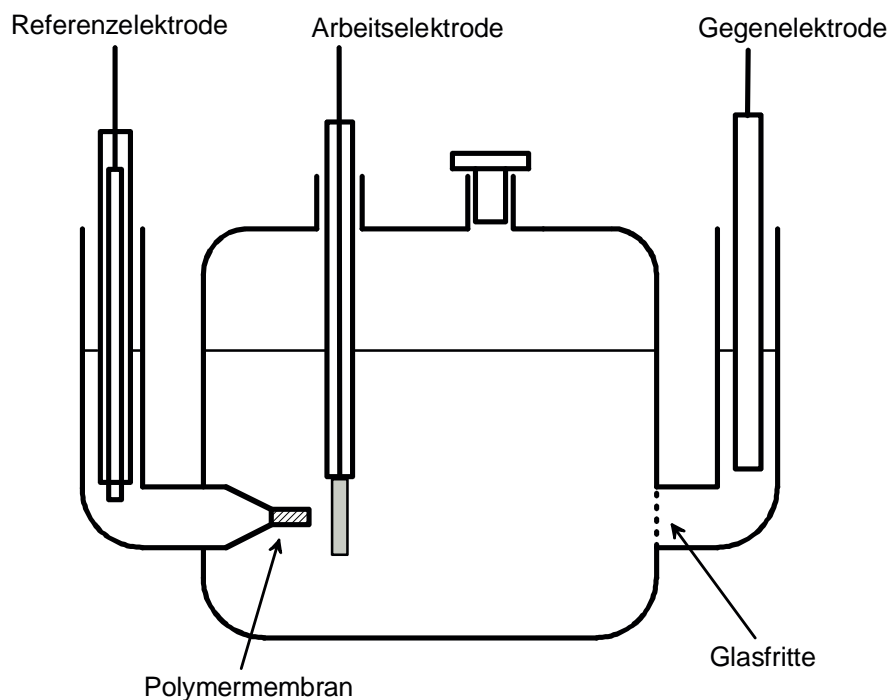


Abb. 9.2: Seitenansicht der Glas-Messzelle

An gegenüberliegenden Seiten der Glas-Messzelle sind die Zuführungen für die Referenz- und die Gegenelektrode angebracht.

Als Gegenelektrode dient in allen Fällen, in denen mit Chlorid-Ionen gearbeitet wird, eine Graphitelektrode, da bei der Benutzung einer Platinelektrode die Bildung von störenden Chloro-Komplexen nicht ausgeschlossen werden kann [43]. Der Raum der

Gegenelektrode ist mit einer Glasfritte von der Messzelle getrennt, so dass sich die Lösungen nicht beliebig mischen können.

Als Referenzelektrode kommt eine gesättigte Kalomel-Elektrode zum Einsatz. Der Übergang zur Messzelle ist als Haber-Luggin-Kapillare ausgeführt. Im Unterschied zur Gegenelektrode, die in das gleiche Medium taucht wie die Arbeitselektrode, kommt die Referenzelektrode nicht mit der Korrosionslösung in Kontakt. Stattdessen taucht sie in Kaliumchloridlösung mit einer Konzentration von 3 mol/L ein. Die Spitze der Haber-Luggin-Kapillare muss deshalb mit einer Polymermembran verschlossen werden.

Die Polymermembran wird aus vier Komponenten hergestellt [51]:

1. 2,5 g Acrylamid und 0,2 g N,N'-Methylenbisacrylamid in 5 mL bidest. Wasser
2. 3 mol/L wässrige KCl-Lösung (Elektrolyt der Referenzelektrode)
3. 0,041 % wässrige Lösung (m/m) von Ammoniumperoxodisulfat
4. 0,1 % wässrige Lösung (m/m) von N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin

Die Monomerlösung wird durch Mischen von je 1 mL der Komponenten 1 und 2 und je 20  $\mu$ L der Komponenten 3 und 4 hergestellt.

Die saubere, leere Kapillare wird nun in die Monomerlösung getaucht. Die Polymerisation startet innerhalb von 5 Minuten, wobei sich in der eingetauchten Kapillare ein gelartiges Polymer bildet. Nach 30 Minuten wird die Kapillare aus dem Polymer durch Abdrehen entnommen. Störende Anhaftungen an der Außenseite lassen sich leicht beseitigen.

Der Abstand der Haber-Luggin-Kapillare von der Arbeitselektrode soll nach DIN 50 918 das Doppelte des Kapillar-Außendurchmessers betragen [38,41]. Die Justierung der Arbeitselektrode wurde mit Klemmen am Glasstab vorgenommen. Eine exakte Positionierung der Haber-Luggin-Kapillare vor der Arbeitselektrode ließ sich mit dieser Methode allerdings nicht durchführen, der Abstand von 4,2 mm (2,1 mm Kapillaraußendurchmesser) musste also abgeschätzt werden.

## **9.2 Arbeiten mit der Teflon-Arbeitselektrode**

Die zweite Möglichkeit zur Herstellung der Arbeitselektrode ist das Arbeiten mit einer sogenannten Teflon-Arbeitselektrode. Zwar lässt sich bei dieser Arbeitselektrode das

einbringen von Silberleitkleber und Turcolack in das Meßsystem verhindern, zu berücksichtigen ist in diesem Fall aber, dass es zu Verschleppungen von Verunreinigungen über die raue Teflonoberfläche kommen kann [52].

### 9.2.1 Aufbau der Teflon-Arbeits Elektrode

In Abbildung 9.3 ist der Aufbau der Teflon-Arbeits Elektrode schematisch dargestellt. Bei allen mit dem Korrosionsmedium in Kontakt kommenden Oberflächen handelt es sich um Teflon.

Im Folgenden wird der genaue Aufbau der Elektrode erklärt:

Die Probe wird über einen Metallblock und eine Andruckscheibe gegen eine runde Flachdichtung aus Siliconkautschuk gedrückt, welche von einer Überwurfmutter gehalten wird. Die Rückseite des Probenträgers wird mit einem Verschlussstück verschraubt. Die elektrische Verbindung wird über einen Kontaktstift hergestellt, der auf den Metallblock drückt. Dieser Kontakt wird durch eine Überwurfmutter am oberen Ende des Kontaktstifts sichergestellt.

Die Überwurfmutter kann bei Bedarf gegen Bauteile mit anderen Öffnungsweiten oder Öffnungsgeometrien ausgetauscht werden.

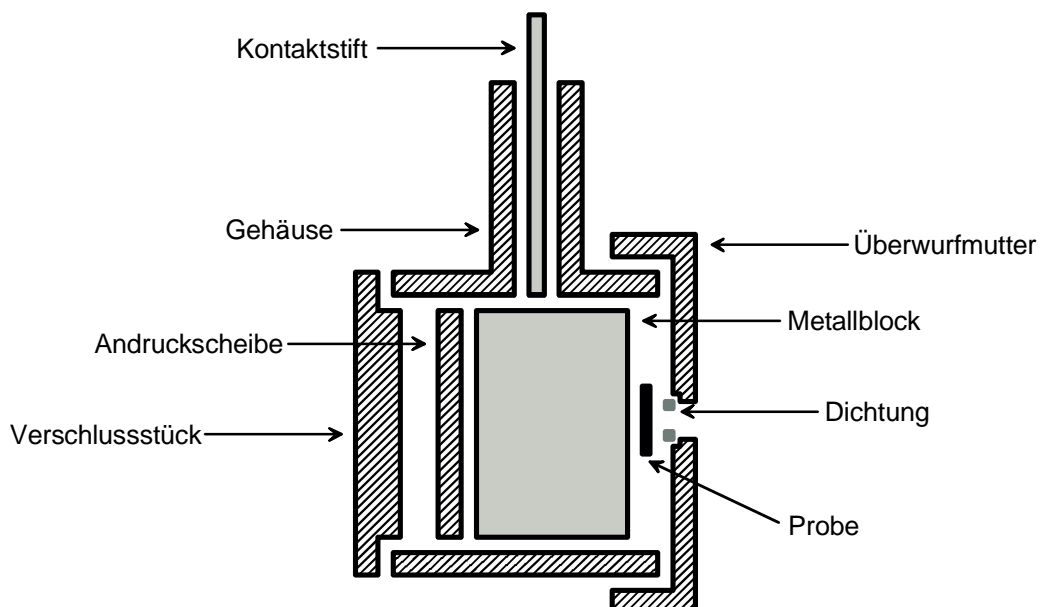


Abbildung 9.3: Schematischer Aufbau der Teflon-Arbeits Elektrode

### 9.2.2 Aufbau der Messzelle

Als Messzelle kam ein doppelwandiges, mit Temperiermantel versehenes Glasgefäß mit Planschliff zu Einsatz. Die Größe des Gefäßes ist durch die Abmessungen der Teflon-Arbeitselektrode gegeben. Hieraus ergibt sich ein Volumen an Korrosionsmedium von ca. 1 L. Arbeiten mit geringeren Volumina sind mit dieser Messanordnung nicht möglich. Zur thermischen Entkopplung von der Umgebung ist die Messzelle mit Aluminiumfolie umwickelt und kommt auf einem Korkring zum stehen. Als Deckel dient ein Teflondeckel mit fünf NS 14,5-Normschliffen und einer Spezialhalterung für die Arbeitselektrode. In Abbildung 9.4 ist die Anordnung der Öffnungen auf dem Deckel dargestellt.

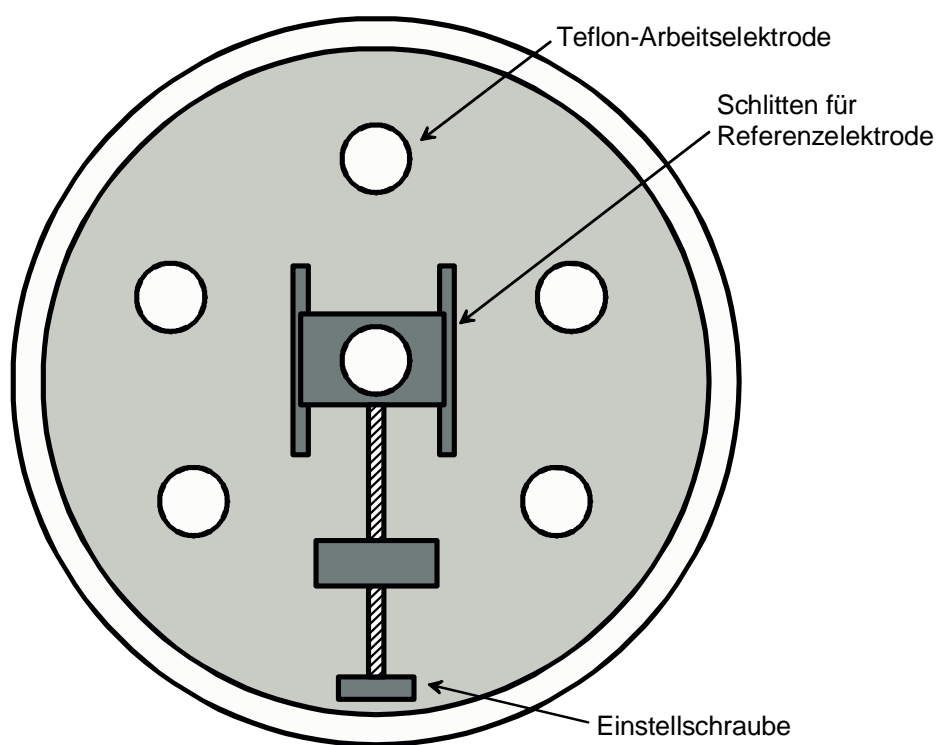


Abb. 9.4: Schemazeichnung des Messzellendeckels

Der Deckel bietet die für die Teflon-Arbeitselektrode benötigte Spezialöffnung, vier weitere Öffnungen stehen für eine Gegenelektrode, ein Thermometer zur Gaseinleitung und für ein pH- / Oximeter zur Verfügung. Die Referenzelektrode wird mittels einer Haber-Luggin-Kapillare in das Messsystem eingekoppelt.

Der Abstand zwischen der Teflon-Arbeitselektrode und der Haber-Luggin-Kapillare, welche auf einem Schlitten befestigt ist, lässt sich mit Hilfe der Einstellschraube justieren.

Mit der Teflon-Messzelle wurden sowohl Potential- als auch Polarisationsmessungen durchgeführt. Für die Potentialmessungen dient eine Silber- / Silberchloridelektrode mit 2 mol/L Kaliumchloridlösung in der Salzbrücke. Für die Polarisationsmessungen wird eine gesättigte Kalomelektrode mit Kaliumchloridlösung der Konzentration 3 mol/L in der Salzbrücke verwendet.

Als Gegenelektrode wird, wie schon bei der anderen Messzelle, eine Graphitelektrode verwendet. Der Graphitelektrode wird auch in diesem Fall der Vorzug vor einer Glaskohlenstoff- oder einer Platinelektrode gegeben.

Die in der Teflon-Messzelle eingesetzte Haber-Luggin-Kapillare muss an ihrem Ende auch mit einem elektrisch leitenden Polymer verschlossen werden. Hierfür kommt die gleiche Polymerisationsreaktion wie in Kapitel 9.1.2 zum Einsatz. Die Chloridionen Konzentration in der Monomerlösung wird der Spezies und der Konzentration der Salzbrücke angepasst. Da der Abstand zwischen der Haber-Luggin-Kapillare und der Oberfläche der Teflon-Arbeitslektrode das Doppelte des Kapillar-Außendurchmessers betragen soll, wird bei den Messungen mit Hilfe der beweglichen Schlittens und der Einstellschraube ein Abstand von 6 mm zwischen der Haber-Luggin-Kapillare und der Oberfläche der Teflon-Arbeitslektrode eingestellt.

### **9.3 Vergleich der unterschiedlichen Arbeitselektroden**

Beide Arbeitselektroden haben ihre Vor- und Nachteile. Ein systematischer Fehler beim Arbeiten mit der Silberleitkleber- / Turcolack-Elektrode konnte nicht festgestellt werden. Trotzdem muss diese Art der Arbeitselektrode mit gewisser Vorsicht betrachtet werden, da Komponenten aus dem Lack in die korrosive Lösung eindiffundieren können [37]. Beim Arbeiten mit der Teflon-Arbeitslektrode muss, wie bereits oben erwähnt, die korrekte Reinigung der Teflon-Oberfläche vor jeder Messung sichergestellt werden. Durch die Konstruktion der Teflon-Arbeitslektrode befindet sich die Probe in der Vertiefung der Überwurfmutter (s. Abb.: 9.3). Daher muss darauf geachtet werden, dass keine Luftblasen die Oberfläche der Probe belegen, da dieses zu einer Verkleinerung der Fläche und damit zu systematischen Messfehlern führt. Weiterhin wird die Vertiefung auch Auswirkungen auf die Konzentration des Korrosionsmediums zeigen, welches an dieser Stelle durch die

Korrosionsvorgänge eine andere Zusammensetzung haben kann als in anderen Teilen der Lösung.

Auch die Messzellen zeigen auf Grund ihres unterschiedlichen Aufbaus ein typisches Verhalten. Die Glasmesszelle erlaubt Messungen mit relativ geringen Volumina und einer Trennung der einzelnen Elektrodenräume. Bei Polarisationsmessungen muss man hierbei den pH-Wert stetig kontrollieren. Das bei der Teflon-Messzelle relativ große Volumen von ca. 1 L wirkt bei Polarisationsmessungen als guter Puffer.

#### 9.4 Apparative Durchführung der Rausch-Messungen

Zur Analyse des elektrochemischen Rauschens wurden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Potential-Zeit-Messungen herangezogen. Der apparative Aufbau entspricht formal der in Abbildung 6.2 gezeigten Apparatur zur Potentialmessung.

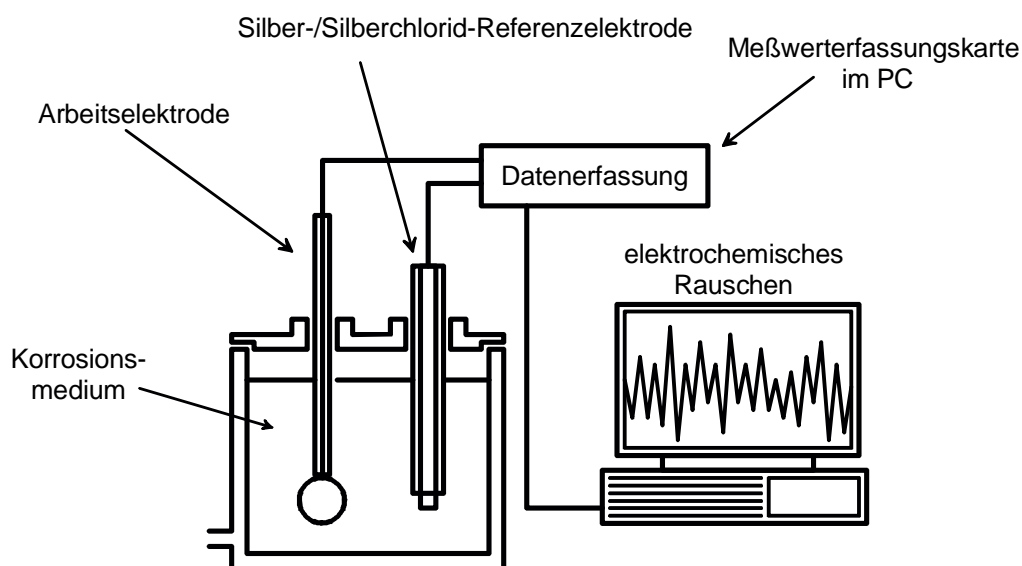


Abbildung 9.5: Schematischer Aufbau zur Messung von elektrochemischem Rauschen

Abbildung 9.5 zeigt den für die Messung von elektrochemischem Potentialrauschen verwendeten Aufbau. Die Messungen wurden mittels der Teflon-Arbeitselektrode in einem großen Glasgefäß durchgeführt (s. Kap.: 9.2.2). Durch den doppelwandigen Aufbau war eine stete Temperierung des Reaktionsgefäßes möglich. Als Referenzelektroden kamen Silber- / Silberchlorid-Elektroden der Fa. Metrohm zum Einsatz. Zur Datenerfassung durch einen handelsüblichen Computer wurde eine Messwertkarte der Fa. Keithley verwendet.

Die Messwerterfassungskarte bietet die Möglichkeit, ankommende Signale entweder „single-ended“ oder „differential“ zu messen. Eine „single-ended“ Messung liefert als Ergebnis die an dem gemessenen Kanal anliegende Spannung relativ zur Erdung der Karte. Dieser Messmodus ist für Potentialmessungen allerdings denkbar ungünstig. Hierfür bietet sich die Option des „differential“ Messens an. Bei dieser Messmethode wird die Differenz zwischen den an zwei ausgewählten Kanälen anliegenden Spannungen ermittelt. Um also die Potentialdifferenz zu messen ist die „differential“ Methode optimal geeignet. Damit die sich bildenden Potentialdifferenzen nicht augenblicklich wieder abfließen, besitzt die Messwerterfassungskarte einen Innenwiderstand von 100 M $\Omega$ .

Messmodus	„differential“
Messbereich	0,00 –1,25 V
Arbeitselektrode	Teflon-Arbeitselektrode
Referenzelektrode	Silber- / Silberchlorid
Salzbrücke	2 mol/L Kaliumchloridlösung
Frequenz	5000 Hz
Messdauer	60 Sekunden
Zyklenanzahl	960 Zyklen
Gesamtmessdauer	16 Stunden

Tabelle 9.1: Parameter der Messung des elektrochemischen Rauschens

Alle Messungen wurde mit einer Scanrate von 5 kHz aufgezeichnet. Für jeweils eine Minute wurde auf dem Computer eine eigene Datei angelegt, dies ermöglicht später das Auflösen der Messungen in einzelne Minuten. Die Proben wurden alle für 16 Stunden gemessen. Am Ende einer Messung liegen demnach 960 Messzyklen á eine Minute vor. In Tabelle 9.1 sind noch einmal alle wichtigen Parameter der Messungen aufgeführt.

## 9.5 Auswertung der Rausch-Messungen

Wie bereits im letzten Kapitel erwähnt, besteht eine Messung aus 960 Zyklen á eine Minute. Um sich nach Abschluss einer Messung einen Überblick über die zeitliche Änderung des Potentialverlaufes machen zu können, wurde der Mittelwert über jeden



der 960 Zyklen gebildet und in einer neuen Datei gegen die Gesamtzahl an Minuten aufgetragen.

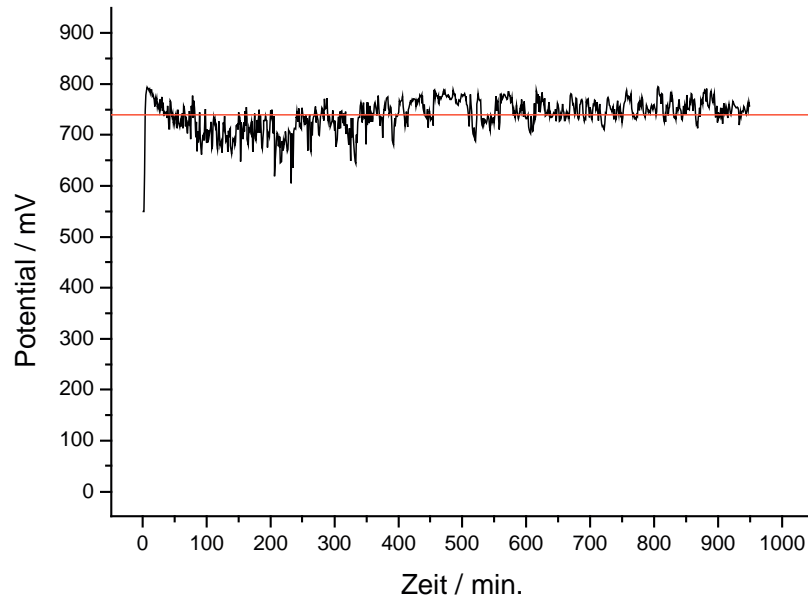


Abbildung 9.6: Mittelwerte über 960 Messzyklen

Abbildung 9.6 zeigt die Potential-Zeit-Kurve einer unbeschichteten Aluminiumprobe, welche durch Mittelwertbildung aus den gemessenen Rohdaten errechnet wurde. Weiterhin enthält die Abbildung eine Mittelwertlinie berechnet über die Potential-Zeit-Kurve. Die Potential-Zeit-Kurve entspricht hierbei dem freien Korrosionspotential  $E_{\text{corr}}$ .

### 9.5.1 FFT-Analyse des Potential-Rauschens

Die Methode zur Bestimmung des Elektrochemischen-Rauschens zwischen einer Arbeitselektrode und einer Referenzelektrode (s. Abb.: 9.5) beruht auf den schnellen Potentialschwankungen. Die hierbei gemessenen Kurven wurden nicht, wie häufig üblich, von einer Drift der Grundlinie befreit. Diese Drift wirkt sich bei einer Umwandlung der Zeit-Domäne in die Frequenz-Domäne nicht weiter aus, ein Entfernen mittels eines Digital-Filters würde aber eine nur schwer kontrollierbare Manipulation an den Daten darstellen.

Betrachtet man den einfachen Fall einer Messung des Potentials zwischen einer Aluminium-Arbeitselektrode und einer Silber- / Silberchlorid-Referenzelektrode in

bidestilliertem Wasser, so erhält man eine nur sehr leicht schwankende Potentialkurve.

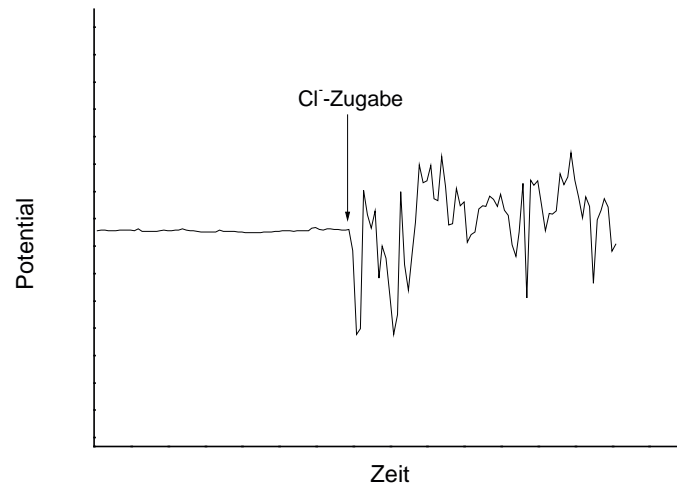


Abbildung 9.7: Potential-Zeit-Diagramm mit und ohne Chloridionen

Nach Zugabe von Chloridionen nehmen die Potentialschwankungen stark zu. Abbildung 9.7 zeigt ein schematisches Potential-Zeit-Diagramm welches grundlinienkorrigiert die Abhängigkeit der Potentialschwankungen vom Vorhandensein von Chloridionen darstellt.

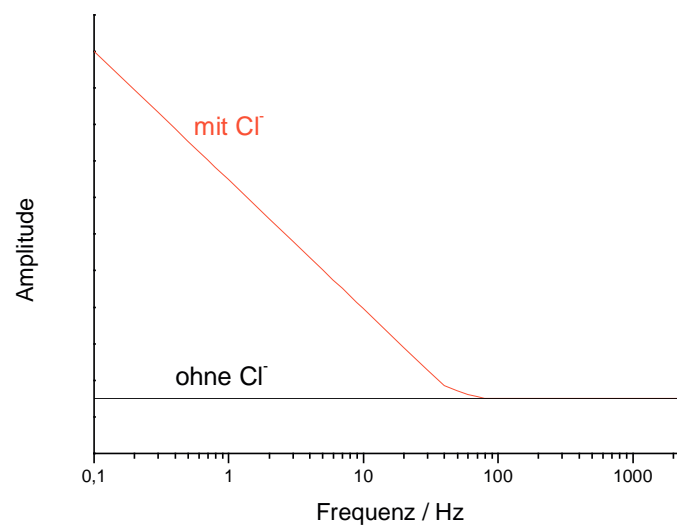


Abbildung: 9.8: FFT-Diagramm mit und ohne Chloridionen

Führt man nun an dem so erhaltenen Datensatz eine Fourier-Transformation vor, so erhält man für die beiden Abschnitte der Messungen zwei unterschiedliche Ergebnisse. Abbildung 9.8 veranschaulicht den Unterschied zwischen der An- und Abwesenheit von Chloridionen sehr deutlich. Die Anwesenheit von Chloridionen führt zu Lochfraßreaktionen, deren Charakteristikum ein Anstieg der Frequenzgrundlinie im Bereich zwischen 0,1 und ~50-100 Hz ist.

## 9.6 Überprüfung der Messgenauigkeit

Um die Genauigkeit der Messapparatur zu überprüfen wurde in gewissen Abständen ein Signal von einem Präzisionsspannungsgeber und ein Signal eines Frequenzgenerators aufgezeichnet.

Zur Überprüfung der Genauigkeit der Spannungsmessung wurde eine Präzisionsspannungsquelle anstelle der Referenz- und der Arbeitselektrode zwischengeschaltet. Danach wurde für eine Minute eine Spannung von 103 mV mit der auch für die Messungen verwendeten Messwerterfassungssoftware aufgezeichnet.

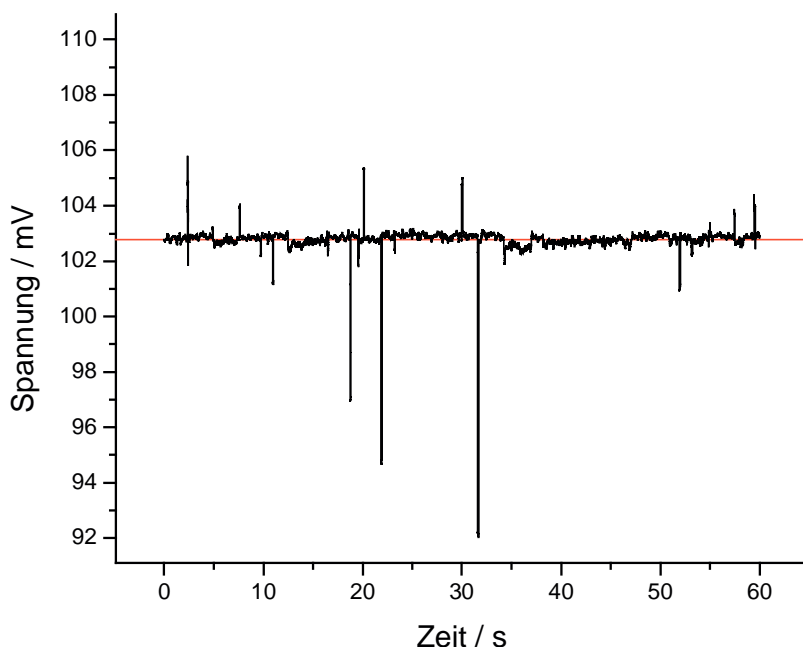


Abbildung 9.9: 103 mV Referenz-Signal

In Abbildung 9.8 ist die hierbei aufgezeichnete Messkurve für das 103 mV Signal dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die Schwankung des Signals um den Mittelwert von 102,77 mV. Die Schwankungen resultieren zum einen aus Aufnahme Fehlern der Messwerterfassungskarte, zum anderen aus Einstreuungen von außen in das Messsystem. Um festzustellen ob es sich bei den Schwankungen um systematische oder statistische Fehler handelt, wurde die Messkurve einer Fourier-Analyse unterworfen.

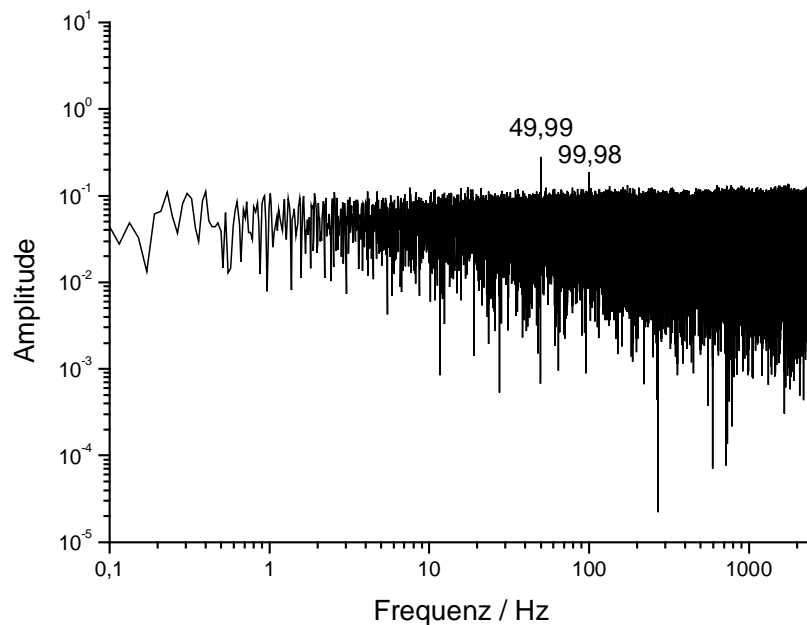


Abbildung 9.10: FFT-Analyse eines 103 mV Signals

Wie man aus Abbildung 9.10 ersehen kann treten alle gemessenen Schwankungen statistisch verteilt auf. Einzig bei den Signalen bei 49,99 Hz und 99,98 Hz scheint es sich nicht um einen statistischen, sondern um einen systematischen Fehler zu handeln. Als Ursprung dieses Fehlers lässt sich die Amplitude der Netzspannung des öffentlichen Stromnetzes und die resultierende 1. Oberwelle feststellen.

Neben der Spannung, die von der Messwerterfassungskarte aufgezeichnet wird, kommt aber auch der Analyse der Daten mittels des Sande-Tuckey-Algorithmus (s. Kap.: 7.3) ein zentrale Bedeutung zu.

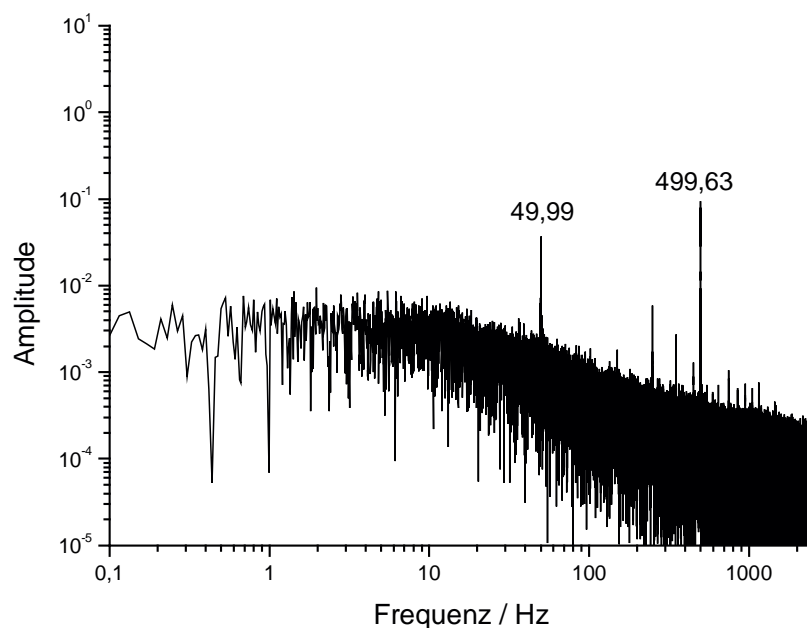


Abbildung 9.11: FFT-Analyse eines 499,5 Hz Signals

Um die Genauigkeit der Frequenzberechnung zu untersuchen wurde wie schon bei der Spannungskontrolle, anstelle der Referenz- und der Arbeitselektrode ein Frequenzgenerator eingekoppelt. Mit diesem wurde eine Sinusschwingung mit einer Frequenz von 499,50 Hz erzeugt. Abbildung 9.10 zeigt die hieraus berechnete schnelle Fourier-Transformation. Deutlich ist das Signal bei 499,63 Hz zu erkennen. Auch das 49.99 Hz der Netzspannung ist wieder vorhanden.

Messung	Ist-Wert	Soll-Wert	Abweichung
Spannung	102,77 mV	103,00 mV	-0,22 %
Frequenz	499,63 Hz	499,50 Hz	+0,03 %

Tabelle 9.2: Ergebnisse der Bestimmung der Messgenauigkeit

Die aufgebaute Messapparatur und die hierfür entwickelte Software zur Auswertung erreichen mit sehr geringen Abweichungen die von den Referenzgeräten gelieferten Messergebnisse. Die Apparatur ist folglich in der Lage die gemessenen Werte korrekt zu verarbeiten.

## 9.7 Apparative Durchführung der Polarisationsmessungen

Als Referenzmethode wurde in dieser Arbeit die Polarisationsmessung durchgeführt. Hierzu wurden von beschichteten und unbeschichteten Proben potentiostatische Messungen durchgeführt. In Abbildung 9.12 ist der schematische Aufbau der Messapparatur dargestellt.

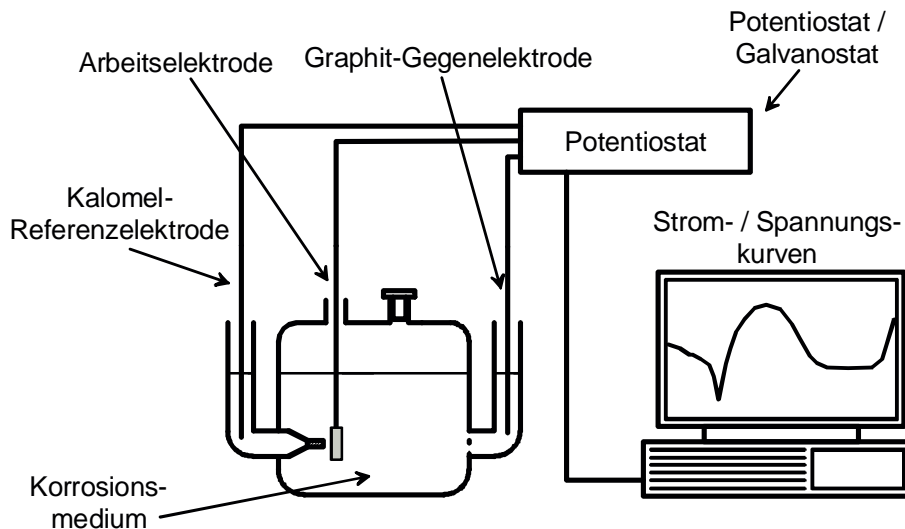


Abbildung 9.12: Schematischer Aufbau zur Polarisationsmessung

Um die Vergleichbarkeit mit anderen Messergebnissen zu gewährleisten wurde als Elektrolyt eine 0,1 mol/L Natriumchloridlösung gewählt [37]. Dazu wurde zuerst für eine halbe Stunde das freie Korrosionspotential  $E_{\text{corr}}$  gemessen. Daran anschließend wurde beginnend bei -750 mV eine Strom-Zeit-Kurve von einer halben Stunde aufgenommen. Die Messung der nächsten Strom-Zeit-Kurve wurde anschließend 10 mV weiter anodisch gestartet. Diese Schritte wurden bis zum Erreichen von -450 mV durchgeführt.

Potentiostat		Messzelle	
Messbereich	-750 - -450 mV	Referenzelektrode	Kalomelektrode
Sprungweite	10 mV	Gegenelektrode	Graphitstabelektrode
Scanfrequenz	1 Hz	Elektrolyt	Natriumchlorid
$E_{\text{corr}}$ -Messung	30 min.	Konzentration	0,1 mol/L
Haltedauer	30 min.	Temperatur	20 °C
Gesamtdauer	960 min.		

Tabelle: 9.3: Parameter der potentiostatischen Messungen

In Tabelle 9.3 sind die gewählten Parameter des Potentiostaten und die Konfiguration der Messzelle noch einmal ausführlich dargestellt. Die so erhaltenen Strom-Zeitkurven der einzelnen Potentiale wurden auf die Fläche normiert. Anschließend wurde für jeden Datensatz der Mittelwert gebildet und die so errechneten Stromdichte-Mittelwerte gegen das Potential aufgetragen.

## 10 Variation der Versuchsparameter

Bevor man die Messungen an beschichteten Aluminiumoberflächen durchführt und in der Lage ist, die Ergebnisse zu interpretieren, muss man die Korrosion unbeschichteter Aluminiumoberflächen verstehen. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, bei denen die Versuchsparameter Elektrolytkonzentration, Temperatur und Oberflächenrauheit variiert wurden. Weiterhin dienten diese Versuche der Ermittlung der Bedingungen für die Untersuchung der beschichteten Proben.

Bei allen Untersuchungen handelt es sich um Potential-Zeit-Messungen, welche mit den in Tabelle 9.1 beschriebenen Parametern aufgezeichnet wurden.

### 10.1 Variation der Elektrolytkonzentration

Die Rolle von Chloridionen bei der Lochfraßkorrosion ist allgemein anerkannt. Als erster Versuchsparameter wurde die Konzentration an Chloridionen variiert. Die Ergebnisse sollten dazu dienen, eine Chloridionen-Konzentration für die weiteren Versuche festzulegen.

Hierzu wurden Messungen mit 5 unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt, und zwar mit 0,0, 0,1, 1,0, 2,0 und 4,0 mol/L. Die hierbei erhaltenen Messkurven entsprechen dem freien Korrosionspotential  $E_{\text{corr}}$ .

Der Übersichtlichkeit halber soll an dieser Stelle auf die Wiedergabe der 5 Potential-Zeit-Diagramme verzichtet werden. Stattdessen wurde über jede Messung der Mittelwert, die Standardabweichung und der Standardfehler ermittelt, in Tabelle 10.1 aufgelistet und in Abbildung 10.1 aufgetragen.

Konzentration / mol/L	Mittelwert / mV	Standardabweichung / sd	Standardfehler / se
0,0	378,0	65,7	2,1
0,1	652,7	21,6	0,7
1,0	709,8	36,4	1,8
2,0	739,2	30,8	1,0
4,0	133,3	99,1	3,2

Tabelle 10.1: Mittelwertbildung über Konzentrationsreihe



Wie man aus den Werten für das freie Korrosionspotential in Tabelle 10.1 erkennen kann, nehmen die Proben bei der niedrigsten und der höchsten Chloridionen-Konzentration sehr niedrige Werte an.

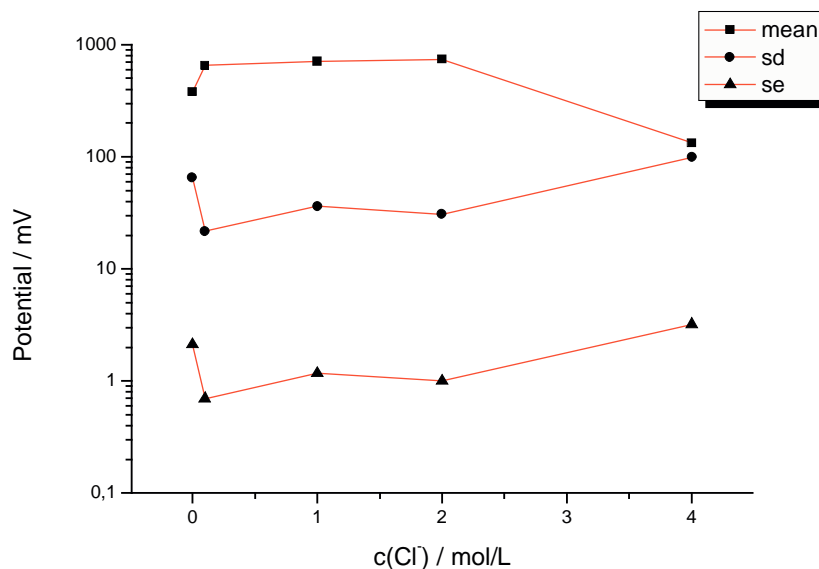


Abbildung 10.1: Ergebnisse der Mittelwertberechnung über die Konzentrationsreihe

Bei einer Konzentration von 0,0 mol/L Chloridionen, in diesem Fall kam sogenanntes „Millipore“-Wasser mit einem Leitwert von  $\sim 0,054 \mu\text{S}/\text{cm}$  zum Einsatz, findet keine messbare Lochfraßkorrosion statt. Dass der Wert bei 4 mol/L herausfällt, liegt an der sehr hohen Konzentration, die dazu führt, dass sich auf der Oberfläche der Probe festes Kaliumchlorid abschied.

Das höchste freie Korrosionspotential  $E_{\text{corr}}$  kann für die beiden Messungen mit den Konzentrationen 1,0 und 2,0 mol/L gemessen werden. Der endgültigen Entscheidung, die weiteren Messungen mit einer Konzentration von 2,0 mol/L Chloridionen durchzuführen, liegt das Ergebnis der linearen Regression der beiden Datensätze zu Grunde (s. Tab.: 10.2).

Konzentration	Steigung	Achsenabschnitt	$E_{\text{corr}} / \text{mV}$
1,0 mol/L	0,04939	686,1	709,8
2,0 mol/L	0,04802	716,4	739,2

Tabelle 10.2: Ergebnisse der linearen Regression

Die Messung mit einer Konzentration von 2,0 mol/L an Chloridionen zeigt eine leicht geringere Drift-Tendenz über die 16 Stunden Messdauer als die 1,0 mol/L Messung. Aus diesem Grunde wurden die Konzentration von 2,0 mol/L als optimale Konzentration zur weiteren Untersuchung festgelegt.

## 10.2 Variation der Temperatur

In dieser Versuchsreihe sollte untersucht werden, wie die Korrosion von der Temperatur abhängt.

Für die freie Standard-Reaktionsenthalpie im Gleichgewicht, mit  $\Delta_r G = 0$  gilt:

$$\Delta_r G^\phi = -RT \ln(K), \quad K = \left\{ \prod_J a_J^{\nu_J} \right\}_{GL} \quad (10.1)$$

K: thermodynamische Gleichgewichtskonstante; R: Gaskonstante; T: Temperatur

Stellt man diese Gleichung nach der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten K um erhält man:

$$\ln(K) = \frac{-\Delta_r G^\phi}{RT} \quad (10.2)$$

Die Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten K ist somit durch folgende Gleichung gegeben:

$$\frac{d \ln(K)}{dT} = -\frac{1}{R} \cdot \frac{d \left( \frac{\Delta_r G^\phi}{RT} \right)}{dT} \quad (10.3)$$

Lässt man bei der Gibbs-Helmholtz-Gleichung die Druckabhängigkeit unberücksichtigt, so erhält man folgende Gleichung:

$$\frac{d \left( \frac{\Delta_r G^\phi}{T} \right)}{dT} = \frac{-\Delta_r H^\phi}{T^2} \quad (10.4)$$

H: Reaktionsenthalpie

Kombiniert man nun die Gleichungen 10.3 und 10.4 so erhält man die sogenannte van't Hoffsche Reaktionsisochore:

$$\frac{d\ln(K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\phi}{RT^2} \quad (10.)$$

Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante  $K$  reagiert also sehr stark auf eine Temperaturänderung. Aus diesem Grunde war eine Variation der Reaktionstemperatur auch unumgänglich. Deshalb wurden Messungen bei 0, 20, 30 und 40 °C vorgenommen.

In Abbildung 10.2 sind die vier bei den temperaturabhängigen Messungen erhaltenen Kurven aufgetragen.

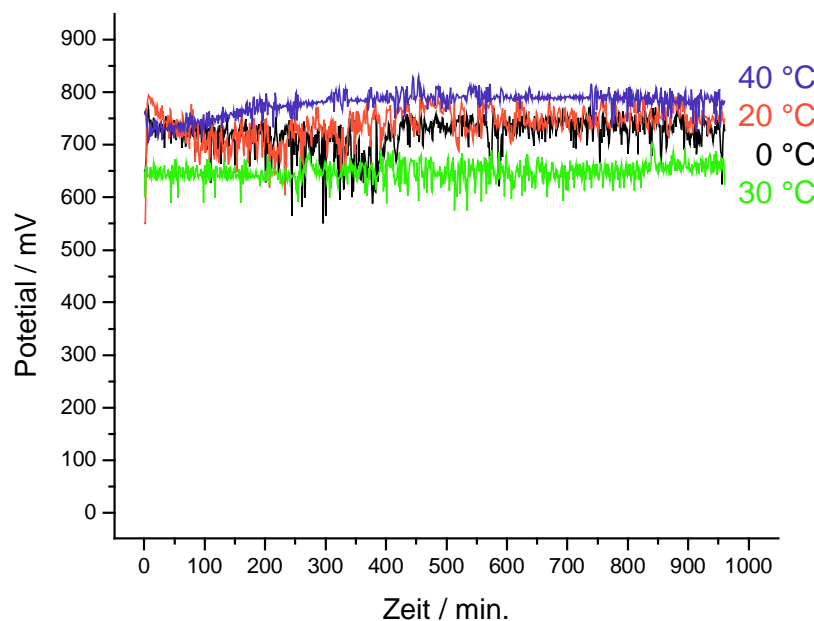


Abbildung 10.2: Temperaturabhängigkeit der freien Korrosionspotentiale

Wie man aus Abbildung 10.2 entnehmen kann scheint die Variation der Temperatur zwischen 0 °C und 40 °C keinen wesentlichen Einfluss auf die Potentialmessungen zu haben. Die Messungen bei allen vier verschiedenen Temperaturen unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Ein Überblick auf die Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit der Potential-Zeit-Messungen liefert Tabelle 10.3.

Temperatur / °C	Mittelwert / mV	Standardabweichung / sd	Standardfehler / se
0	721,3	31,6	1,0
20	739,2	30,8	1,0
30	648,8	17,3	0,6
40	778,7	21,4	0,7

Tabelle 10.3: Ergebnisse der Mittelwertberechnung über die Temperaturreihe

Im weiteren wurden alle Versuche bei 20 °C durchgeführt. Durch die Variation der Temperatur konnte aber gezeigt werden, dass Schwankungen des benutzten Thermostaten oder sogar ein Totalausfall während einer Messung keinen Einfluss auf das zu erwartende Messergebnis der Potential-Zeit-Messungen haben wird.

### 10.3 Variation der Oberflächenrauheit

Im Zusammenhang mit der Probenvorbereitung (s. Kap. 8) wurden bereits die unterschiedlichen Probenoberflächen untersucht. Hier soll kurz auf die Ergebnisse der Rauschmessungen eingegangen werden.

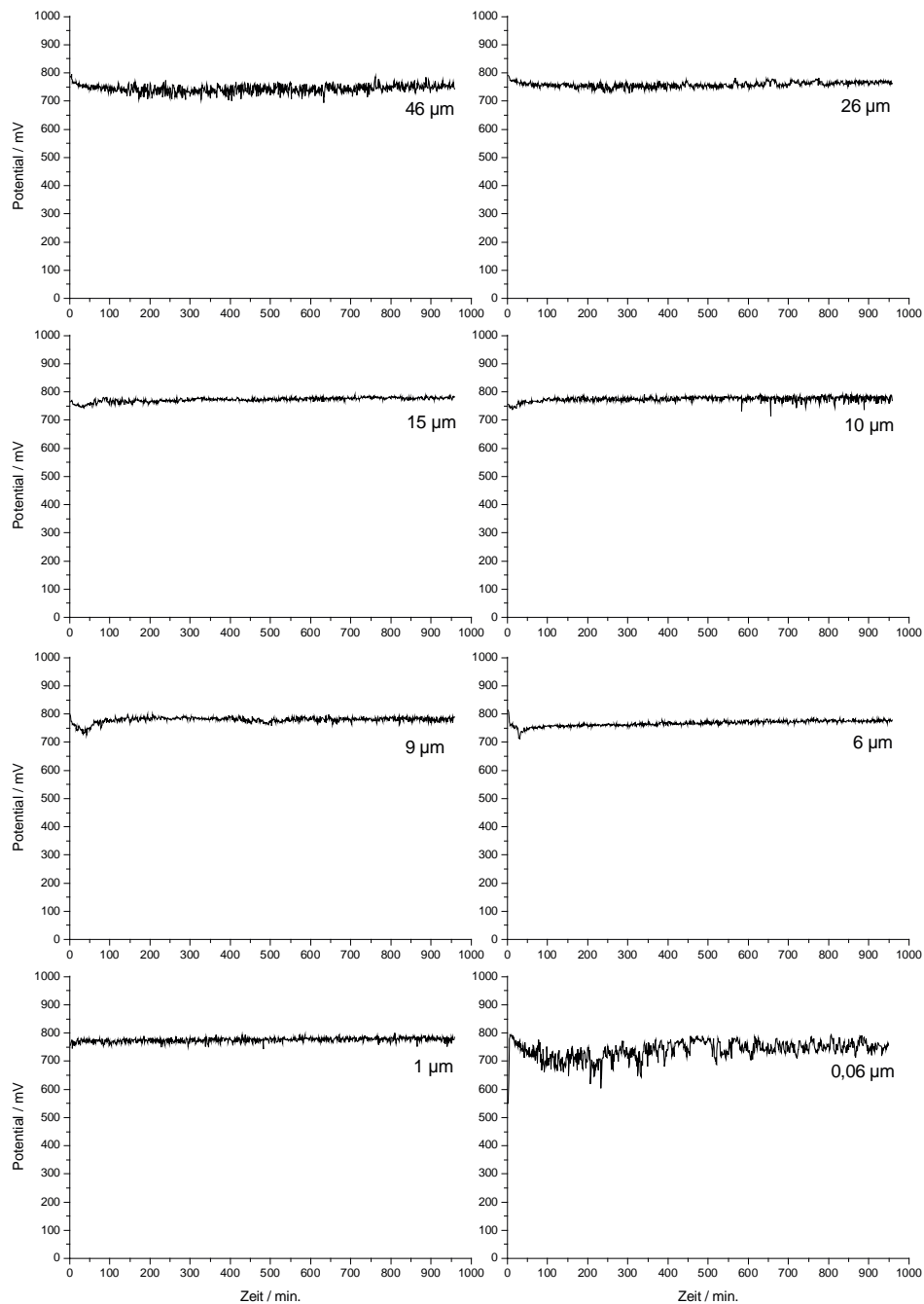


Abbildung 10.3: Übersicht über acht verschiedene Oberflächenzustände

Abbildung 10.3 stellt einen Überblick dar über acht der zehn untersuchten Oberflächenzustände. Das sich einstellende Potential bei den Potential-Zeit-Messungen des unbeschichteten Aluminium scheint mit dem Polierzustand der Proben nicht korrelierbar zu sein. Es lässt sich zwar scheinbar eine Verringerung der Potentialschwankungen feststellen, diese liegt aber immer innerhalb der Fehlerbreite der Messung. Die relativ stark verrauschten Messungen nach dem Oberflächenfinish mit einer Körnung von  $0,06\ \mu\text{m}$  traten bei fast allen Messungen dieser Probenart auf. Trotzdem wurden alle weiteren Messungen mit diesem Oberflächenzustand gemacht, nicht zuletzt um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit anderen Messungen zu gewährleisten [37].

## 11 Plasmagestütztes Sputtern

### 11.1 Durchführung des Sputterns

Die Beschichtung der Proben wurde mit der in der Arbeitsgruppe vorhandenen Sputteranlage „MaPI“ (**Marburger Plasma-Immersion**sanlage) durchgeführt. Bei der Anlage handelt es sich um eine modifizierte Sputteranlage der Firma R.D. Mathis. Der schematisierte Aufbau der Anlage ist in Abbildung 11.1 dargestellt. Das für den Betrieb der Anlage notwendige Vakuum wird über eine Öl-Diffusionspumpe mit nachgeschalteter Vorpumpe erzeugt. Das System erreicht beim Evakuieren nach 16 Stunden einen Basisdruck von  $< 10^{-4}$  Pa.

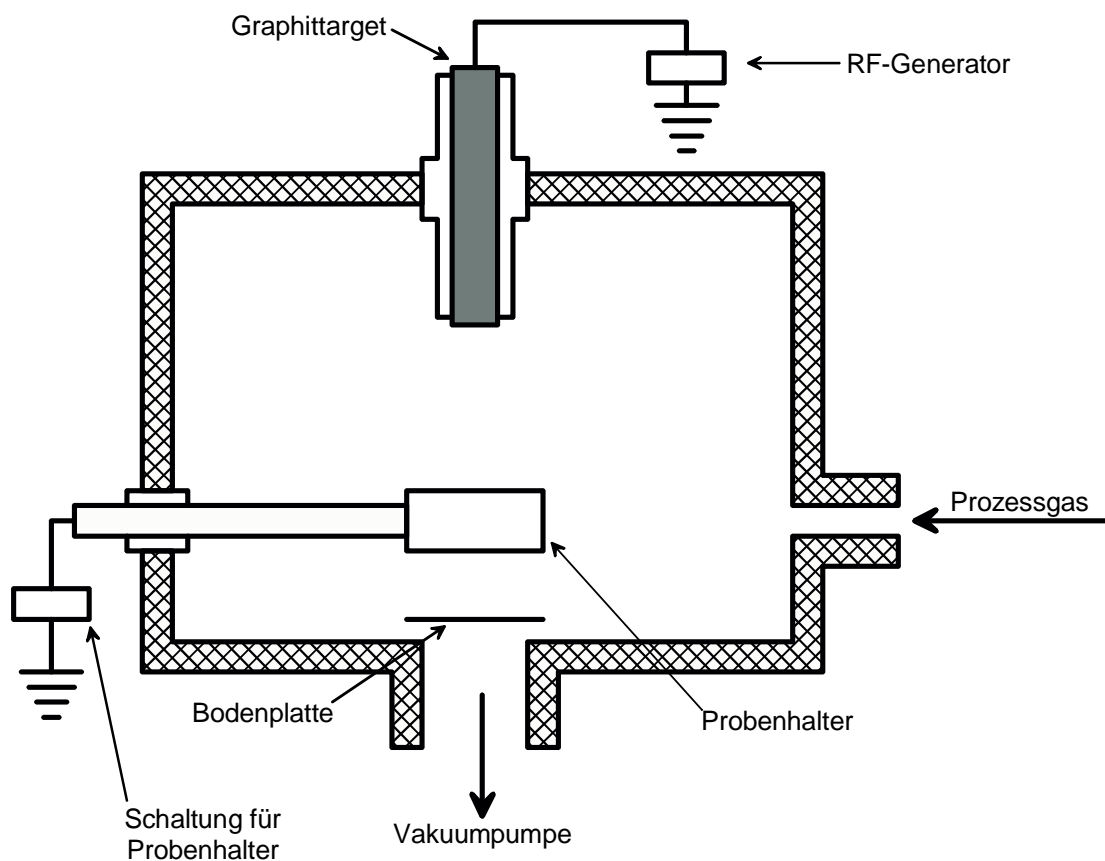


Abbildung 11.1: Schemazeichnung der Sputter-Anlage

Als Prozessgas zur Plasmaerzeugung wurde Argon benutzt. Dieses wurde mittels eines Nadelventils in die Apparatur eingelassen. Mit Hilfe eines Radiofrequenz-Generators (RF-Generator) von 13,56 MHz wurde dann das Plasma gezündet. Der Prozessdruck während des Sputterns betrug  $5 \cdot 10^{-1}$  Pa.

Beim Einsatz einer Radiofrequenz von 13,56 MHz handelt es sich um eine typische Methode zur Zündung und Aufrechterhaltung eines Plasmas. Argon-Atome werden angeregt, bis es zur Ladungstrennung kommt und das Plasma entsteht. Bei einem Plasma spricht man auch von dem sogenannten „vierten Aggregatzustand“. Darunter versteht man das Vorhandensein einer merklichen Konzentration an freien Elektronen und Ionen von typisch bis zu einigen zehn Prozenten [53].

Für den Sputterprozess sind vor allem die im Plasma vorhandenen Argon-Ionen wichtig. Abbildung 11.1 verdeutlicht die kapazitive Anbindung des Sputtertargets an den RF-Generator. Da im Plasma die Elektronen schneller sind als die Rumpfionen lädt sich das Sputtertarget negativ auf. Die durch diese Aufladung bedingte Sputterspannung  $U_{Sp}$  ist abhängig vom Abstand zwischen dem Sputtertarget und Substrat. Dies führt zu einer Beschleunigung der Ionen entsprechend ihrer Plasmaenergieverteilung zuzüglich der Sputterspannung. Die beschleunigten Ionen treffen auf das Sputtertarget und schlagen dort Kohlenstoffatome heraus. Die zerstäubten Kohlenstoffatome schlagen sich auf allen Oberflächen einschließlich dem Substrat nieder.

Neben diesem erwünschten Effekt treten eine Reihe von unerwünschten Effekten auf, von denen hier nur drei genannt sein sollen. Die Argon-Ionen können eine Emission von Elektronen aus dem Sputtertarget induzieren, welche auf das Substrat treffen können. Weiterhin können die Argon-Ionen das Substrat treffen und dort die aufwachsende Schicht unkontrolliert beeinflussen. Schlussendlich können Umladungsprozesse zwischen den Atomen und Ionen im Plasmaraum auftreten [42]. Grundsätzlich gelten die Gesetzmäßigkeiten welche in Kapitel 5.2 erläutert wurden.

## ***11.2 Variation der Beschichtungsparameter***

Die Herstellung von dünnen Schichten mit der Sputteranlage MaPI gestattet drei verschiedenen Beschichtungstypen. Der Aufbau der Anlage ist in Abbildung 11.1 skizziert, bei allen Beschichtungen wurde an das Sputtertarget ein RF-Generator angeschlossen. Lediglich die „Schaltung für den Probenhalter“ (s. Abb. 11.1 unten links) wurde variiert.

In Abbildung 11.2 sind die drei unterschiedlichen elektrischen Beschaltungen des Probenhalters skizziert: „geerdet“, „floating“ und „bias“.



Beim Arbeiten mit geerdeter Probe ist der Probenhalter, wie der Name schon sagt, geerdet. Um den Ionenstrom während der Beschichtung kontinuierlich messen zu können ist ein Amperemeter zwischengeschaltet. Bei dieser Sputtervariante kann die Ladung der auftreffenden Argonionen abfließen. Diese Ladung entspricht weiterhin der Energieverteilung des Plasmas am Ort der Probe. Die während der Beschichtung gemessenen Sputterströme  $I_{sp}$  lagen zwischen 440 und 680  $\mu\text{A}$ .

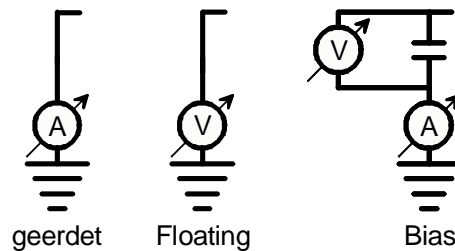


Abbildung: 11.2: Unterschiedliche elektrische Schaltung am Substrathalter

Im Unterschied zum geerdeten Probenhalter ist dieser beim „Floating“ durch ein hochohmiges Voltmeter isoliert. Das sogenannte Floating Potential entsteht dadurch, dass die Elektronen im Plasma schneller sind als die Ionen. Der entstehende Elektronenfluss lädt den Probenhalter negativ auf. Das aufgebaute Feld beschleunigt Ionen aus dem Plasma und zieht diese an. Im weiteren Verlauf stellt sich schließlich ein Gleichgewicht zwischen zuströmenden Elektronen und Ionen ein. Insgesamt treffen bei dieser Sputtervariante mehr Argonionen auf die Probenoberfläche als beim Arbeiten mit geerdeter Probe. Das bei den Beschichtungen gemessene Floating-Potential  $U_{F1}$  lag im Bereich von 75 bis 95 V. Beim sogenannten Bias Sputtern wird an den Probenhalter eine negative Vorspannung angelegt. Dies führt zu einem vermehrten Ionenfluss ähnlich dem Floating-Sputtern.

### 11.3 Übersicht der hergestellten Proben

Die mit der Sputteranlage hergestellten Probenserien wurden mit den in Tabelle 11.1 abgedruckten Parametern betrieben.

Anlagenparameter		Prozessparameter	
Anregungsfrequenz	13,56 MHz	Prozessdruck	$5 \cdot 10^{-1}$ Pa Ar
Basisdruck	$< 10^{-4}$ Pa	Sputterspannung $U_{sp}$	$-825 \pm 25$ V
Enddruck	$< 10^{-4}$ Pa	Spannung „Floating“ $U_{fl}$	75 – 100V

Tabelle 11.1: Übersicht über die Betriebsparameter der Sputteranlage

#### 11.3.1 Floating-Potential für Vergleichsmessungen

Mit der Sputteranlage „MaPI“ wurden an insgesamt 28 Proben Beschichtungen durchgeführt. Hierbei wurden in drei unterschiedlichen Gruppen 12 verschiedene Parametersätze verwendet.

Sputtervariante	Prozess-Zeit / min.	Verwendungszweck
floating	100	Potential-Zeit-Messung
		Polarisations-Messung
floating	150	Potential-Zeit-Messung
floating	200	Potential-Zeit-Messung
		Polarisations-Messung
floating	300	Potential-Zeit-Messung
		Polarisations-Messung
floating	400	Potential-Zeit-Messung
		Polarisations-Messung

Tabelle 11.2: Sputterproben für Vergleichsmessungen

Tabelle 11.2 listet die für die Potential-Zeit- / Polarisations-Vergleichsmessungen hergestellten Proben auf. Hierbei wurden in einem Durchgang je zwei Proben beschichtet.

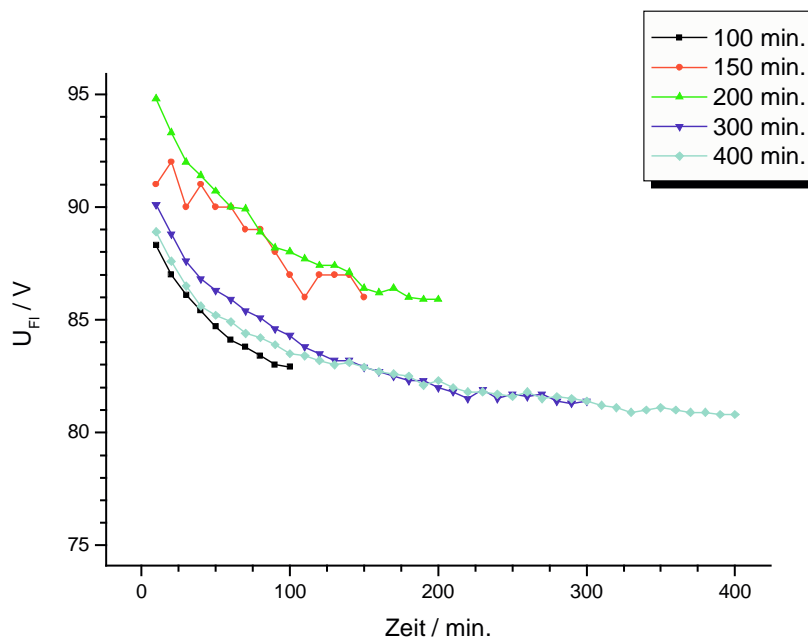


Abbildung 11.3: Verlauf des Floating-Potentials  $U_{FI}$

Die für die Vergleichsmessungen hergestellten Proben sollten immer gleichzeitig beschichtet werden. Weiterhin sollten alle Proben einer Messreihe von einem identischen Schleif- / Polier-Satz stammen. In Abbildung 11.3 ist das während der Beschichtung gemessene Floating-Potential aufgetragen. Dieses fällt im Verlaufe der Beschichtung leicht ab.

### 11.3.2 Schichtdickenbestimmung der Sputterproben

Zur Bestimmung der Schichtdicken der mittels der Sputteranlage hergestellten Kohlenstoffschichten wurde ein Siliziumwafer beschichtet. Dieser Wafer wird partiell abgedeckt. An der so entstehenden Kante zwischen beschichteter und unbeschichteter Oberfläche kann die Dicke der abgeschiedenen Kohlenstoffschicht bestimmt werden.

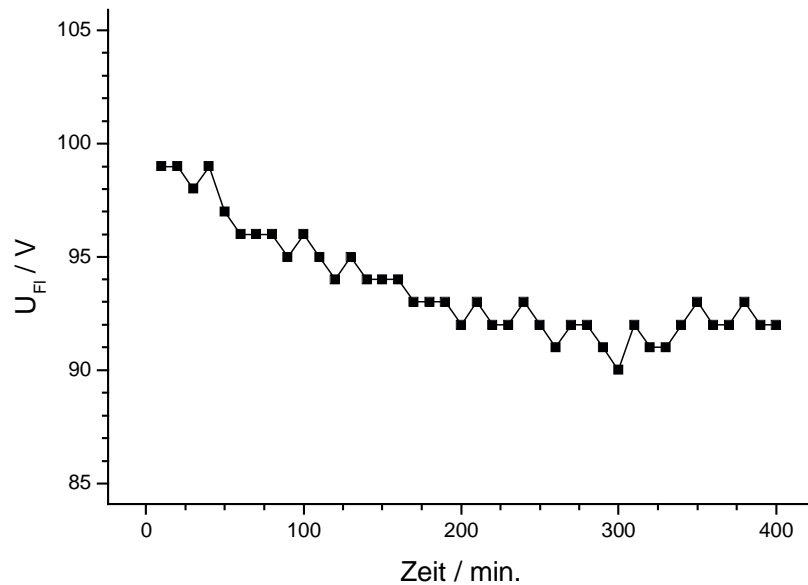


Abbildung 11.4: Verlauf des Floating-Potentials  $U_{FI}$

Die so auf dem Wafer abgeschiedenen Schichten wurden mit einem Dektak der Fa. Sloan gemessen. Hieraus errechnet sich die Abscheidungsrate von 0,13 nm/min. Da diese Abscheidungsrate gewissen Schwankungen unterlegen ist, und eine Messung der Schichtdicke technisch nicht bei jeder Beschichtung einer Aluminiumprobe möglich war wird im Folgenden weiterhin mit der Sputterzeit als Kriterium für die Schichtdicke argumentiert.

Sputterzeit / min.	Schichtdicke / nm
100	13 ± 4
200	26 ± 4
300	39 ± 4
400	52 ± 4

Tabelle 11.3: Zusammenhang zwischen Sputterzeit und Schichtdicke

Zur besseren Übersicht sind die Schichtdicken der einzelnen Kohlenstoffschichten und die zugehörigen Sputterzeiten in Tabelle 11.3 aufgelistet.

### 11.3.3 Floating-Potential zur Probencharakterisierung

Zur genaueren Charakterisierung der durch Sputtern hergestellten Proben wurde ein weiterer Satz an Proben hergestellt (s. Tab. 11.4).

Sputtervariante	Prozess-Zeit / min.	Verwendungszweck
floating	100	Potential-Zeit-Messung
		AFM / Raman
floating	200	Potential-Zeit-Messung
		AFM / Raman
floating	300	Potential-Zeit-Messung
		AFM / Raman
floating	400	Potential-Zeit-Messung
		AFM / Raman

Tabelle 11.4: Sputterproben zur Charakterisierung

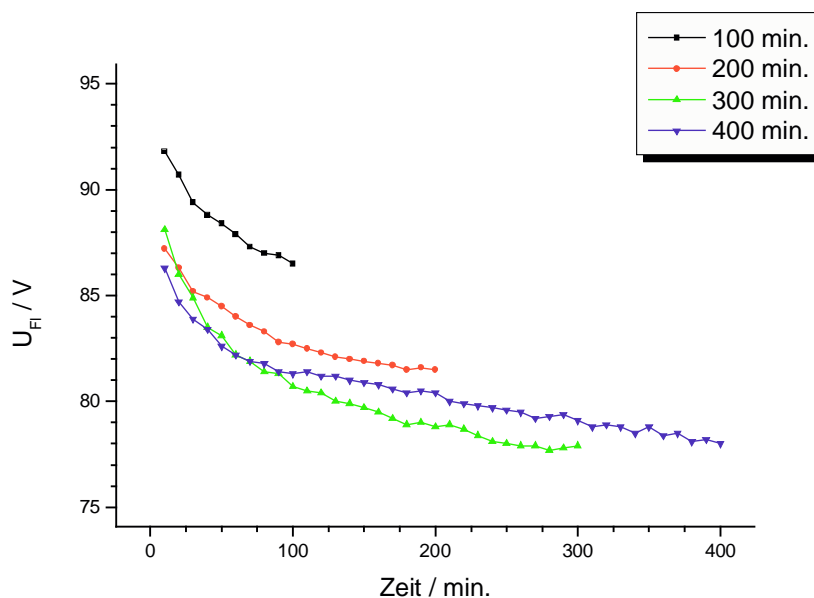
Abbildung 11.5: Verlauf des Floating-Potentials  $U_{FI}$ 

Abbildung 11.5 zeigt die Auftragung des Floating-Potentials  $U_{FI}$  gegen die Zeit. Die während dieser Beschichtungsreihe hergestellten Proben wurden wieder zu Potential-Zeit-Messungen herangezogen, die verbleibende wurde, um Aussagen zur Kohlenstoffschicht zu machen, mittels Raman-Spektroskopie gemessen.

## 12 Ergebnisse der unbeschichteten Proben

Zur Untersuchung der Potential-Zeit-Messungen wurde die statistische Analyse des elektrochemischen Potentialrauschens herangezogen. Wie bereits in Kapitel 9.5.1 erwähnt ändert sich die Form des erhaltenen FFT-Diagramms je nachdem, ob die Lösung Chloridionen enthält oder nicht.

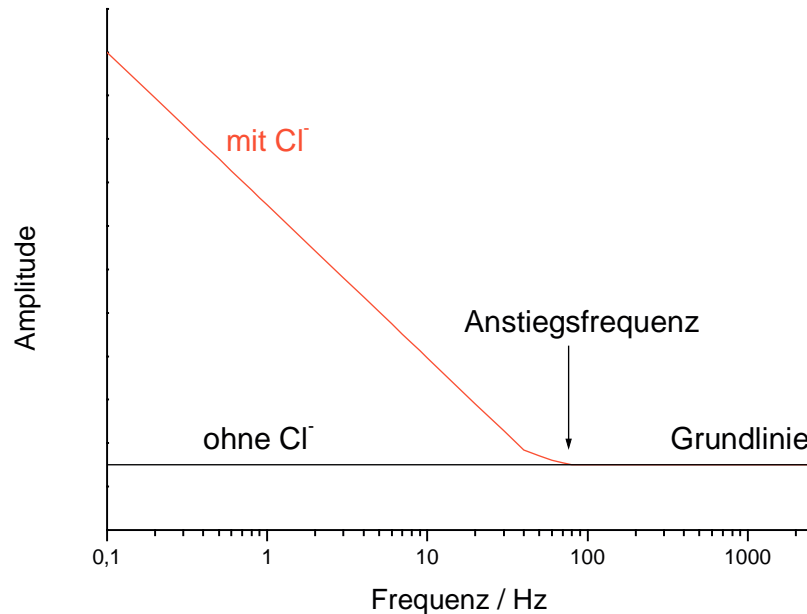


Abbildung 12.1: FFT-Diagramm mit und ohne Chloridionen

In Abbildung 12.1. ist noch einmal die schematische Darstellung eines FFT-Diagramms dargestellt. Im Weiteren wurden die während der Potential-Zeit-Messungen gesammelten Datenpakete von je einer Minute weiter untersucht.

### 12.1 Variation der Elektrolytkonzentration

In Abbildung 12.2 sind die Potential-Zeit-Diagramme bei vier unterschiedlichen Konzentrationen an Chloridionen dargestellt. Einzig auffällig ist die Abweichung des gemessenen Potentials in reinem Wasser. Bei Anwesenheit von Chloridionen steigt das freie Korrosionspotential  $E_{\text{corr}}$  sprunghaft an. Die einzelnen Messungen lassen sich in den Potential-Zeit-Diagrammen nur schwer von einander unterscheiden.

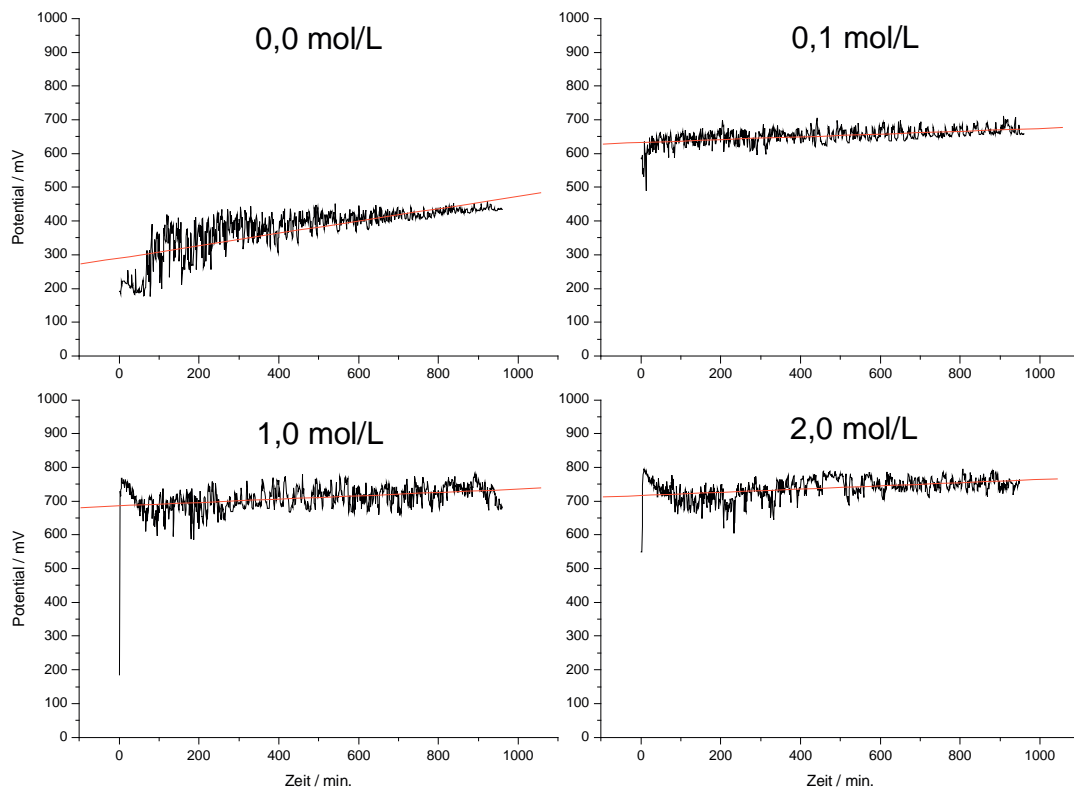


Abbildung 12.2: Potential-Zeit-Diagramme der Chloridkonzentrationsreihe

Abbildung 12.3 zeigt das FFT-Diagramm der Konzentration 0,0 mol/L. Wie erwartet zeigt dieses Diagramm kaum einen Anstieg der Grundlinie mit kleiner werdenden Frequenzen. Die geringe zu beobachtende Steigung lässt sich mit stetigen Bruch/Heil-Vorgängen des Aluminiumoxids erklären.

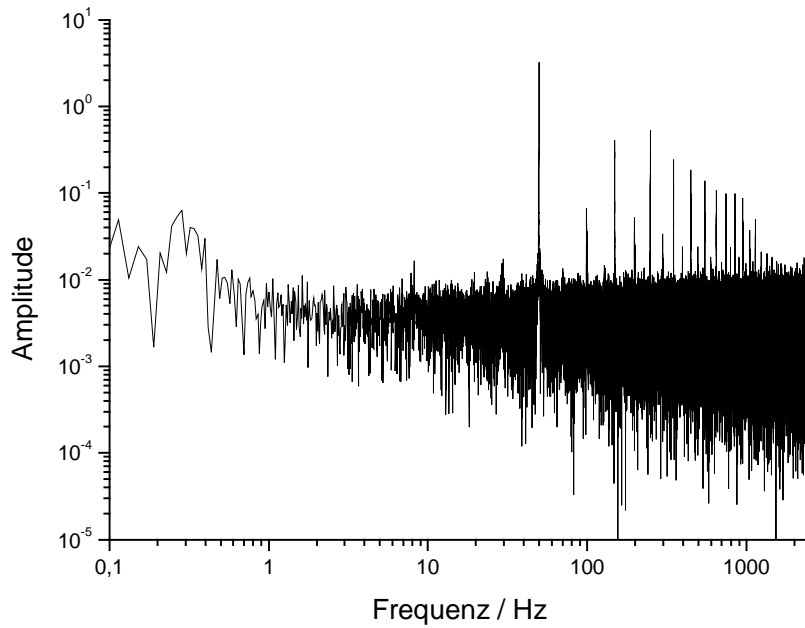


Abbildung 12.3: FFT-Diagramm der Konzentration 0,0 mol/L

Gibt man Chloridionen hinzu so kommt es sprunghaft zur Ausbildung der erwarteten Änderung im FFT-Diagramm. Ein Vergleich zwischen Abbildung 12.3 und Abbildung 12.4 zeigt dieses sehr deutlich.

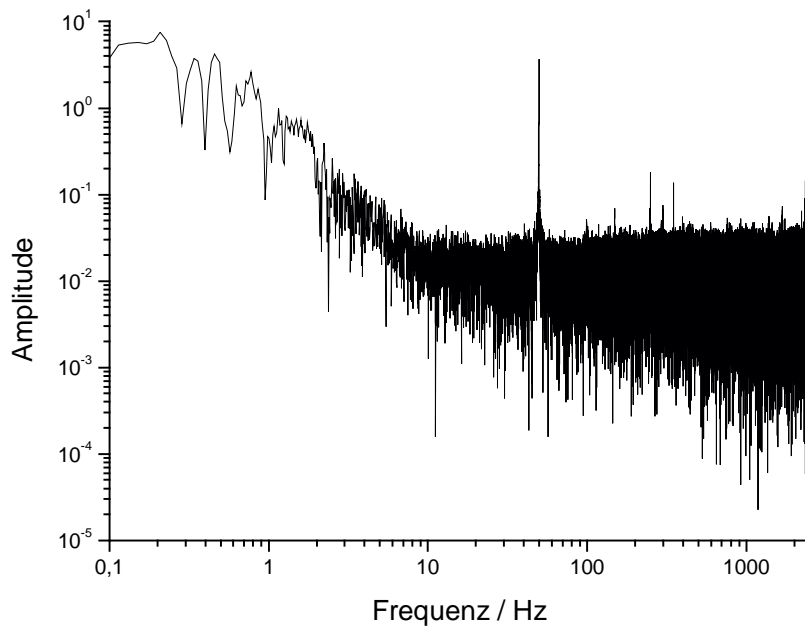


Abbildung 12.4: FFT-Diagramm der Konzentration 0,1 mol/L



Die Amplitude steigt bei der niedrigsten Frequenz von ungefähr  $10^{-2}$  auf  $10^1$ . Eine Erhöhung der Chloridkonzentration, wie Abbildung 12.5 dargestellt, führt zu einer weiteren Veränderung der Kurve.

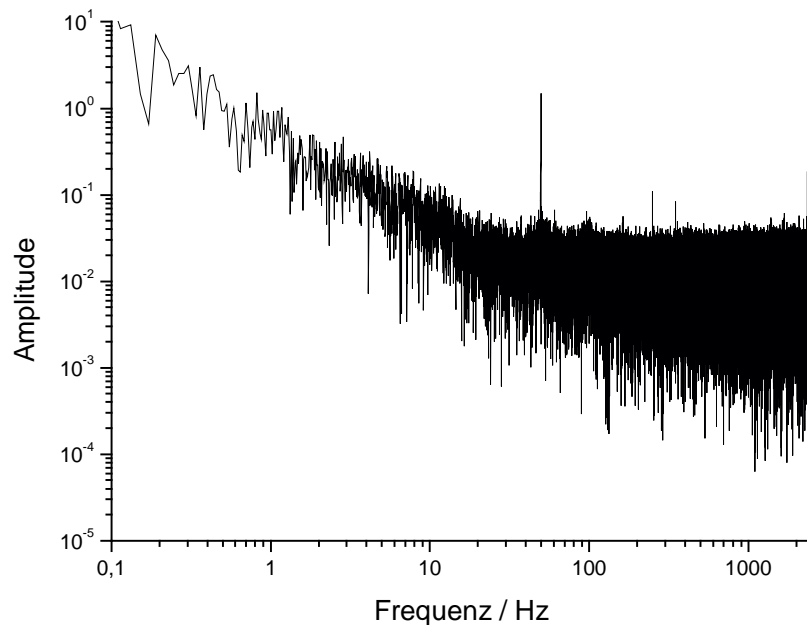


Abbildung 12.5: FFT-Diagramm der Konzentration 1,0 mol/L

Die Anstiegsfrequenz sowie die Steigung der Geraden im Frequenzbereich unterhalb der Anstiegsfrequenz ändern sich. Die Verschiebung des Anstiegspunktes lässt sich auch im weiteren Verlauf der Konzentrationsreihe beobachten. Vergleicht man abschließend Abbildung 12.5 mit Abbildung 12.6 so fällt die deutliche Verstärkung des Anstiegstrends mit steigender Chloridkonzentration auf.

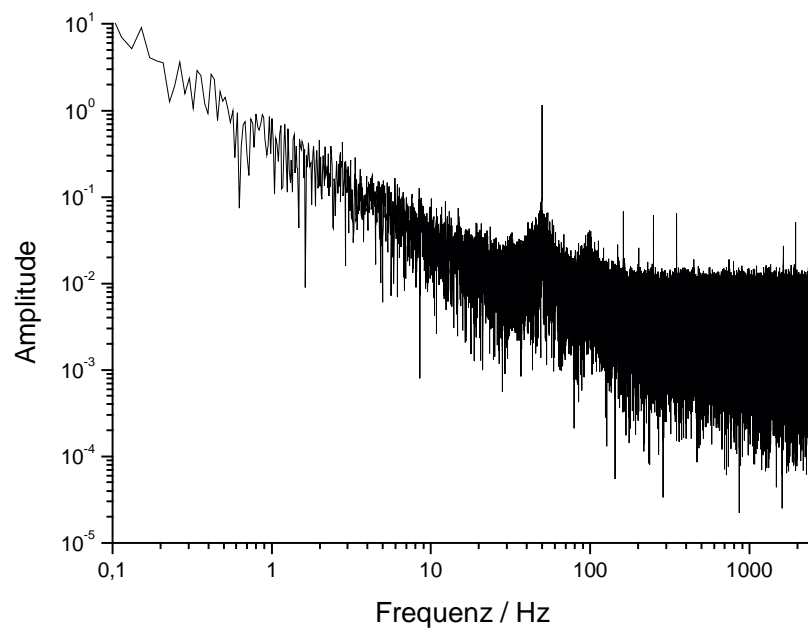


Abbildung 12.6: FFT-Diagramm der Konzentration 2,0 mol/L

Aus den Diagrammen wurde im Folgenden die Differenz der Amplitude im Vergleich zur Grundlinie berechnet. Des Weiteren wurde die Anstiegsfrequenz ermittelt. Aus den Diagrammen zeichnet sich eine deutliche Verschiebung des Anstiegspunktes mit zunehmender Konzentration an Chloridionen ab. Zur besseren Veranschaulichung des Chlorideinflusses sind in Abbildung 12.7 die FFT-Diagramme der Konzentrationen 0,0 mol/L und 2,0 mol/L übereinandergelegt.

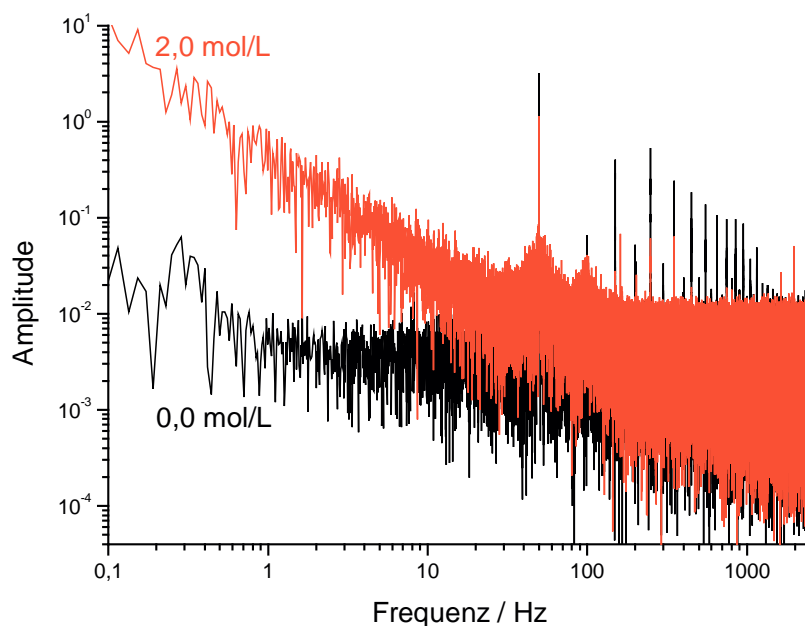


Abbildung 12.7: FFT-Diagramme der Konzentrationsreihe

Die berechneten Werte für die Amplitudendifferenzen bei 0,1 Hz und bei 1,0 Hz und die Anstiegsfrequenz sind in Tabelle 12.1 aufgelistet.

Konzentration / mol/L	Amplitudendifferenz / Hz		Anstiegsfrequenz / Hz
	0,1 Hz	1,0 Hz	
0,0	0,01	0,01	3
0,1	8,00	0,24	40
1,0	7,98	0,45	70
2,0	8,00	0,44	100

Tabelle 12.1: Daten der FFT-Diagramme der Konzentrationsreihe

Den Zusammenhang zwischen der Zunahme der Anstiegsfrequenz und der Konzentration ebenso wie die Abhängigkeit der Amplitudendifferenz von der Konzentration stellen die Abbildungen 12.8 und 12.9 dar.

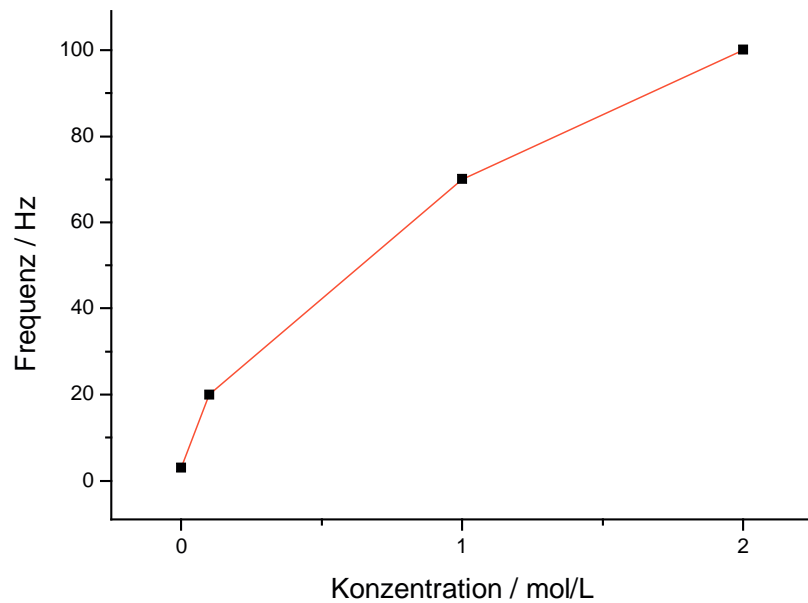


Abbildung 12.8: Abhängigkeit der Anstiegsfrequenz von der Chlorid-Konzentration

In Abbildung 12.8 ist die Anstiegsfrequenz in Abhängigkeit von der Konzentration an Chloridionen aufgetragen. Hierbei scheint es einen Zusammenhang zwischen beiden Parametern zu geben. Mit steigender Konzentration an Chloridionen nimmt auch die Verschiebung der Anstiegsfrequenz zu höheren Frequenzen zu.

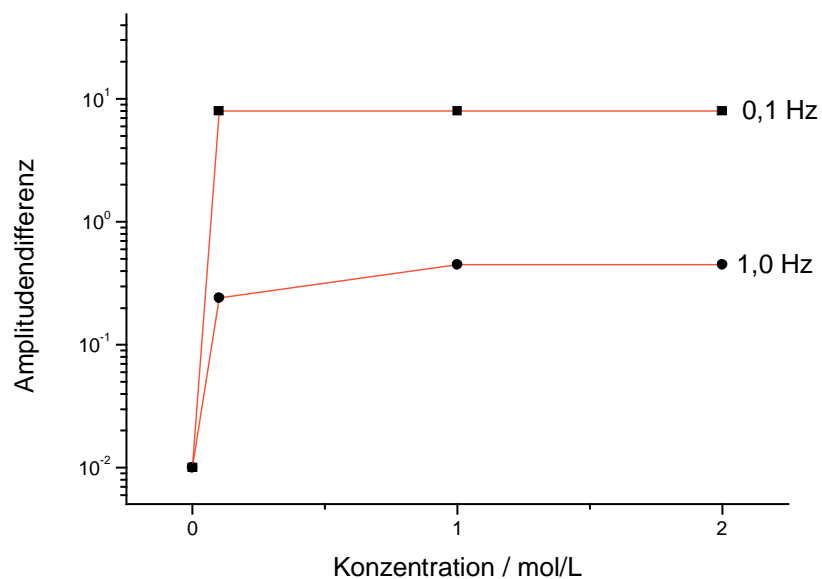


Abbildung 12.9: Abhängigkeit der Amplitudendifferenzen von der Konzentration

Die Abbildungen 12.9 und 12.10 zeigen, dass die Amplitudendifferenz und die Steigung der Anstiegsgraden niedrig liegen, wenn kein Chlorid vorhanden ist. Sie steigen bei Gegenwart von Chlorid stark an, zeigen aber keinen Trend in der Abhängigkeit von der Konzentration

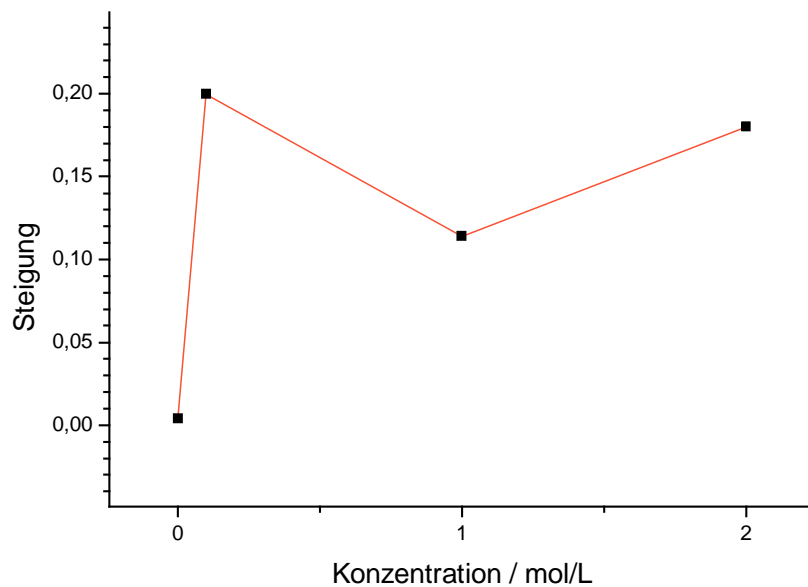


Abbildung 12.10: Abhängigkeit der Geradensteigung von der Konzentration

## 13 Ergebnisse der Sputterproben

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Polarisationsmessungen an den durch plasmagestütztes Sputtern hergestellten Proben dargestellt. Hierbei wurde immer eine reine Aluminiumprobe mit einer der Proben aus der Variation der Beschichtungsdauer, also der Schichtdicke gemessen. Weiterhin werden in diesem Kapitel die Potential-Zeit-Messungen und die damit verbundene statistische Analyse des Potentialrauschens vorgestellt. Um die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Messmethoden untereinander zu gewährleisten, wurden immer zwei Proben gleichzeitig beschichtet, von denen eine für die Polarisationsmessungen, die andere für die Potential-Zeit-Messungen verwendet wurde.

### 13.1 Polarisationsmessungen der beschichteten Proben

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Polarisationsmessungen an den Proben der Sputterreihe mit dem Variationsparameter Beschichtungszeit untersucht.

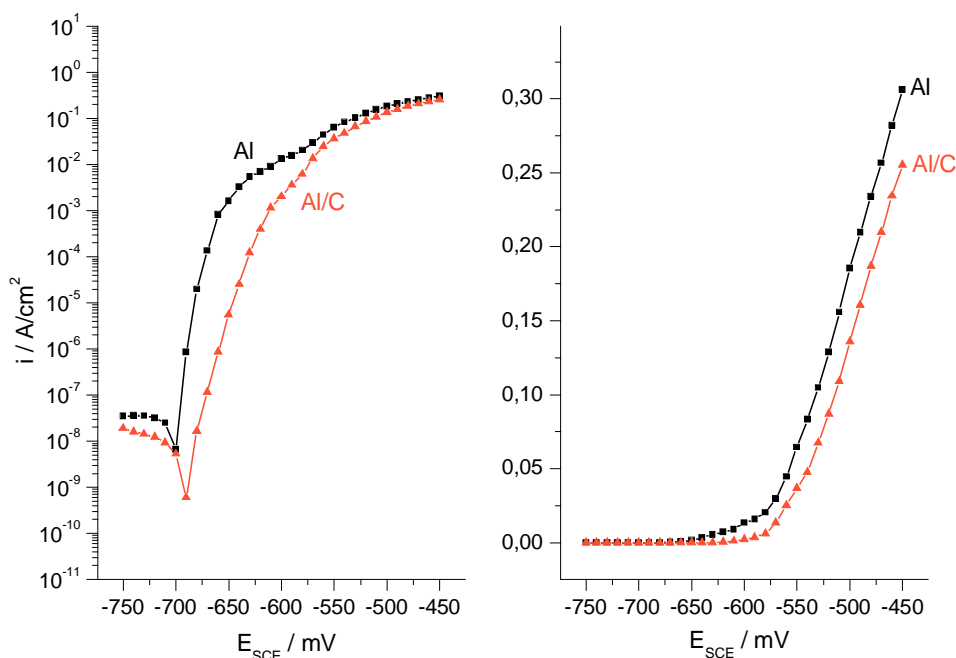


Abbildung 13.1: Stromdichte-Spannungskurven bei 0 (Al) und 100 Minuten (Al/C) Sputterzeit

Abbildung 13.1 zeigt die Stromdichte-Spannungskurve der dünnsten Kohlenstoffschicht, die mit einer Beschichtungszeit von 100 Minuten erhalten wurde.

Hier fällt auf, dass das freie Korrosionspotential  $E_{\text{corr}}$  leicht anodisch verschoben ist. In der linearen Darstellung zeigt sie, dass nur ein geringer Unterschied zwischen der beschichteten und der unbeschichteten Probe besteht.

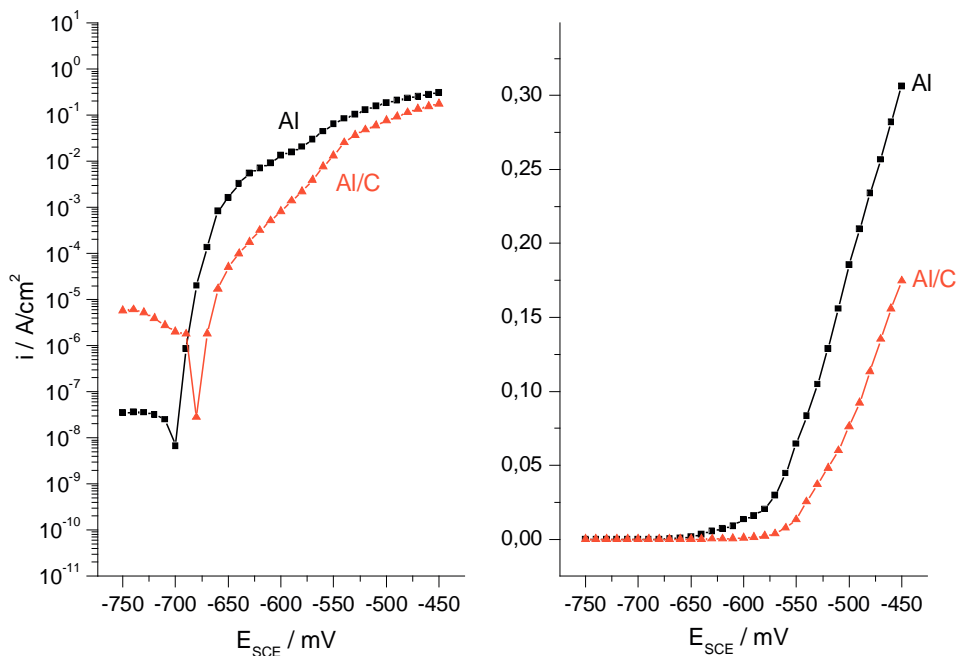


Abbildung 13.2: Stromdichte-Spannungskurven bei 0 (Al) und 200 Minuten (Al/C) Sputterzeit

Die Abbildungen 13.2 und 13.3 zeigen die weitere Differenzierung der Korrosionsströme mit zunehmender Schichtdicke. Je dicker die Schicht, umso geringer sind die anodischen Stromdichten für ein gegebenes Potential. Mit wachsender Schichtdicke kommt es also zunehmend zu einem Korrosionsschutz.

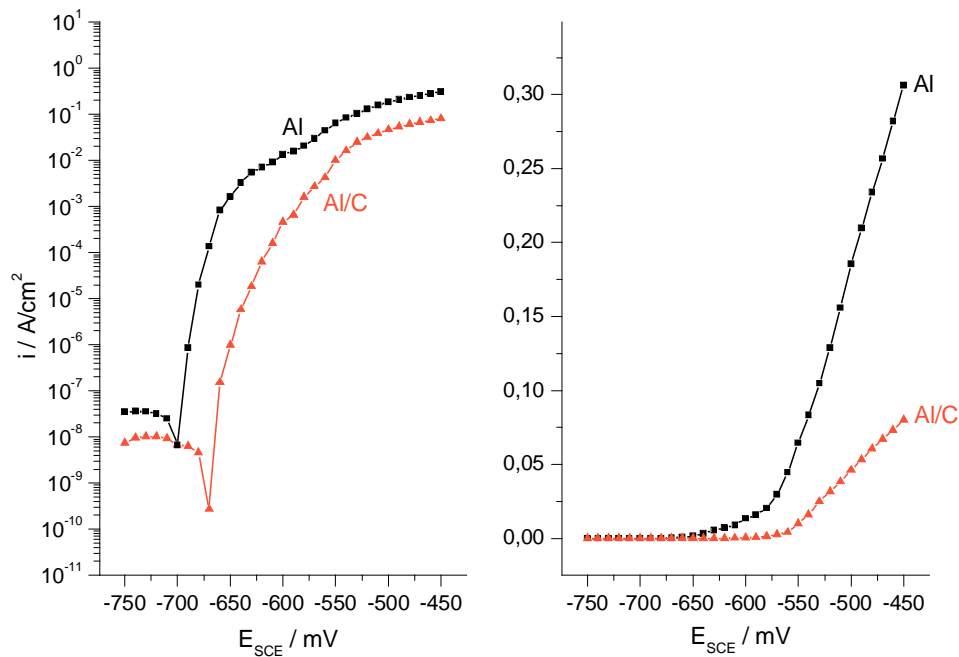


Abbildung 13.3: Stromdichte-Spannungskurven bei 0 (Al) und 300 Minuten (Al/C) Sputterzeit

Ganz anders sieht das Verhalten der letzten Probe aus der Beschichtungsreihe aus. Im Falle der 400 Minuten-Probe lässt sich wieder ein deutliches Abfallen der Korrosionsresistenz beobachten. Wie man in Abbildung 13.4 sehen kann ergibt der Vergleich der beiden Korrosionsströme bei Potentialen  $>550$  mV in der linearen Darstellung kaum eine Veränderung im Vergleich mit der Probe aus reinem Aluminium.



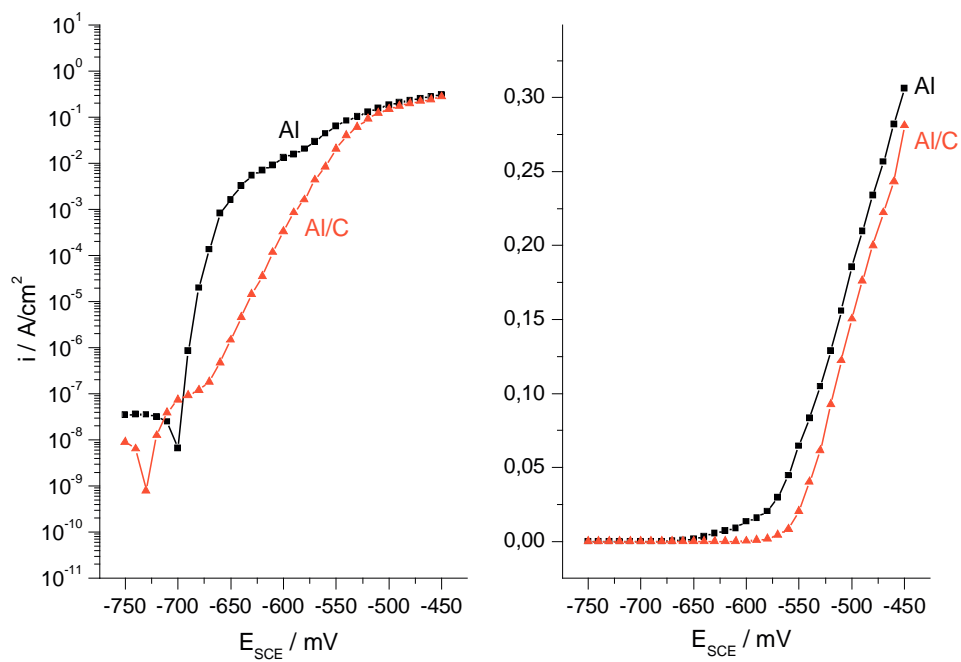


Abbildung 13.4: Stromdichte-Spannungskurven bei 0 (Al) und 400 Minuten (Al/C) Sputterzeit

Abbildung 13.5 zeigt noch einmal zusammengefasst die vier verschiedenen Proben, die durch Variation der Beschichtungsdauer entstanden sind, im Vergleich zu reinem Aluminium.

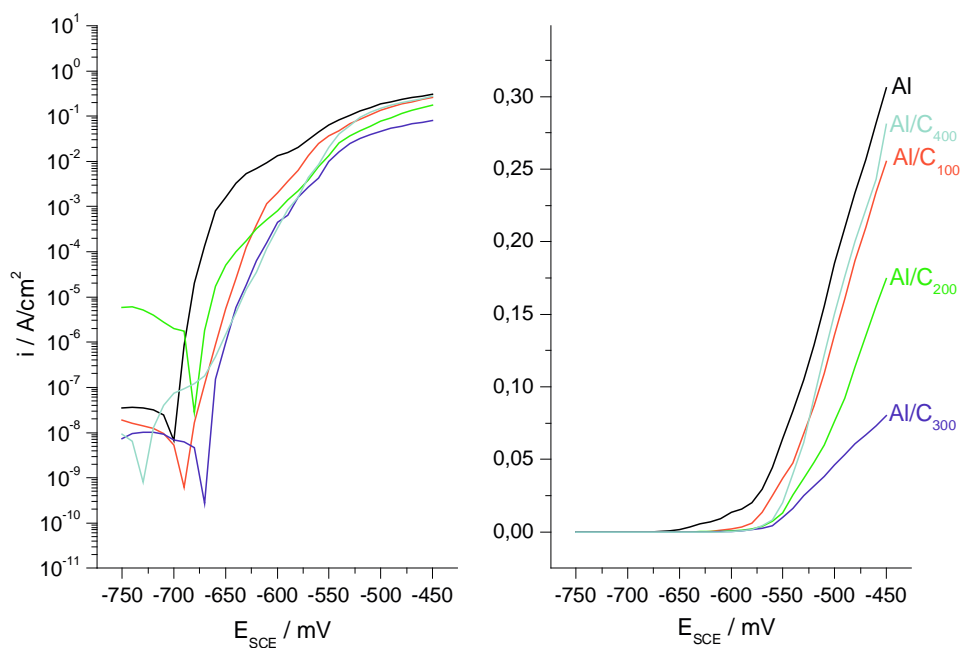


Abbildung 13.5: Stromdichte-Spannungskurven für verschiedene Sputterzeiten

Die Beschichtung bringt demnach in allen Fällen eine deutliche Verbesserung der Korrosionseigenschaften im Vergleich zum Reinaluminium.

Sputterdauer / min.	Stromdichte <sub>Referenz</sub> / A·cm <sup>-2</sup>	Stromdichte <sub>Probe</sub> / A·cm <sup>-2</sup>	Stromdichte <sub>Differenz</sub> / A·cm <sup>-2</sup>
0	0,3062	0,3062	0,0000
100	0,3062	0,2553	0,0509
200	0,3062	0,1744	0,1318
300	0,3062	0,0800	0,2262
400	0,3062	0,2811	0,0251

Tabelle: 13.1: Stromdichtedifferenz bei -450 mV

Um die vier Proben dieser Probenreihe miteinander zu vergleichen, wurden die Korrosionsströme bei einer anliegenden Polarisationsspannung von -450 mV in Tabelle 13.1 zusammengetragen.

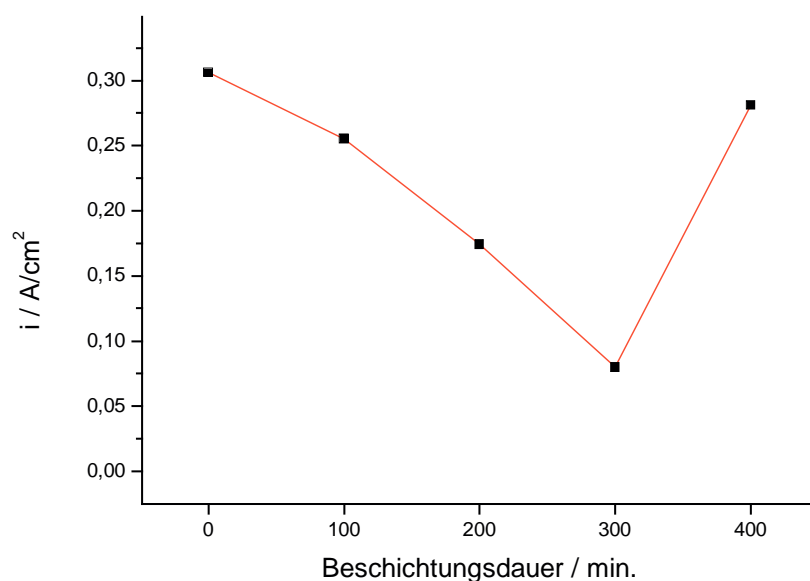


Abbildung 13.6: Abhängigkeit der anodischen Stromdichte von der Beschichtungsdauer

Aus den Daten der Tabelle 13.1 ergibt sich der in Abbildung 13.6 dargestellte Zusammenhang zwischen den Korrosionsströmen und der Beschichtungsdauer. Die gleiche Tendenz zeigt sich bei den Korrosionspotentialen (s. Tab. 13.2). Mit zunehmender Schichtdicke finden sich immer positivere Ruhepotentiale, bis sich bei Überschreiten einer Beschichtungszeit von 300 Minuten die Situation umkehrt. Bei der am längsten beschichteten Probe ist das Ruhepotential ins Negative verschoben.

Beschichtungsdauer / min.	$E_{\text{corr}} / mV$
0	-700
100	-690
200	-680
300	-670
400	-730

Tabelle 13.2: Abhängigkeit von  $E_{\text{corr}}$  von der Beschichtungsdauer

Zusammenfassend lässt sich aus den Polarisationsmessungen schließen, dass die Beschichtung mit dünnen Kohlenstofffilmen zu einer Reduzierung der Korrosion führt. Bei Beschichtungszeiten  $\leq 100$  Minuten und  $\geq 400$  Minuten ist der Schutzeffekt jedoch gering. Mittlere Beschichtungsprozessdauern führen zum größten Rückgang in der Korrosion.

### 13.2 Potential-Zeit-Messungen der beschichteten Proben

Die Vorgehensweise zu Auswertung der mittels Potential-Zeit-Messungen erhaltenen Ergebnisse erfolgt analog der Vorgehensweise in Kapitel 12.1. Im Fall der beschichteten Proben in diesem Kapitel musste zusätzlich der Punkt bestimmt werden, an dem das Schichtversagen merklich eintritt. Die durch Sputtern hergestellten Proben wurden in Abhängigkeit von der Beschichtungsdauer untersucht.

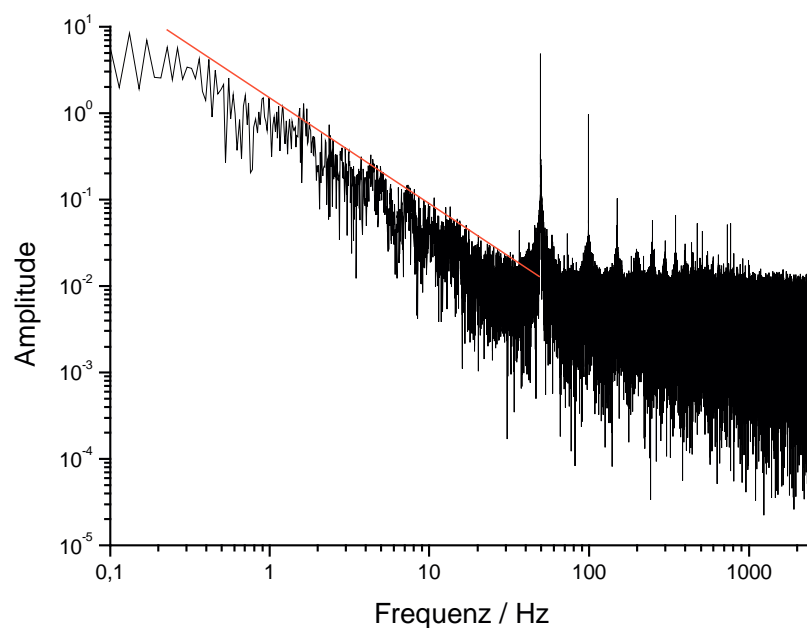


Abbildung 13.7: FFT-Diagramm des Zyklus 2 der 100 Minuten beschichteten Probe

Im Fall der 100 Minuten dauernden Beschichtung war es offenbar nicht möglich, eine vollständig geschlossene Schicht herzustellen; daher zeigten die Messungen bereits ab der ersten Minute den für die Anwesenheit von Chloridionen typischen Verlauf. Die Ergebnisse fluktuierten und waren ähnlich denen einer unbeschichteten Probe (s. Abb. 13.7).

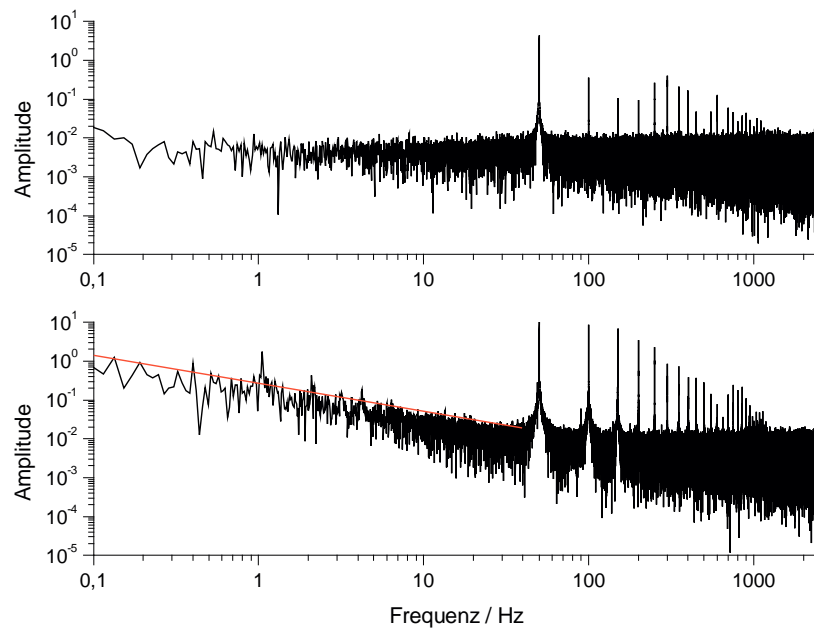


Abbildung 13.8: FFT-Diagramme der Zyklen 95 und 100 der 150 Minuten beschichteten Probe

Abbildung 13.8 zeigt die Zyklen 95 und 100 der 150 Minuten beschichteten Probe. Im Gegensatz zu der 100 Minuten beschichteten Probe zeigt diese schon eine Standzeit von 95 Minuten.

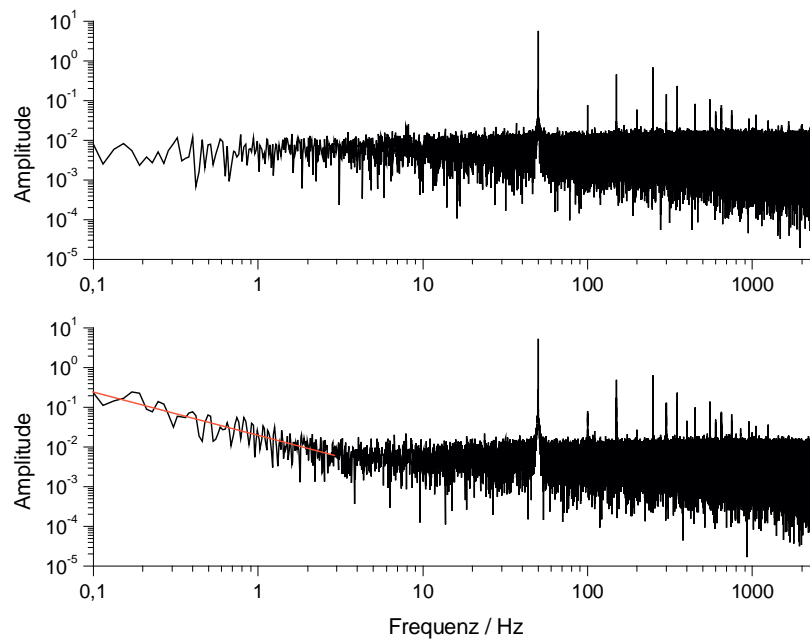


Abbildung 13.9: FFT-Diagramme der Zyklen 935 und 950 der 200 Minuten beschichteten Probe

Abbildung 13.9 zeigt die Zyklen 935 und 950 der Messung der 200 Minuten Probe. Während die Abbildung bis zum Zyklus 935 noch keinen Anstieg im niederfrequenten Bereich zeigen, liegt wenige Minuten später eine Erhöhung der Frequenzverteilung vor. Dies weist auf plötzlich einsetzende Vorgänge hin, die Korrosion und Schichtversagen zuzuordnen sind. Die Schicht war also in der Lage unter den gegebenen Messbedingungen ungefähr 935 Minuten standzuhalten.

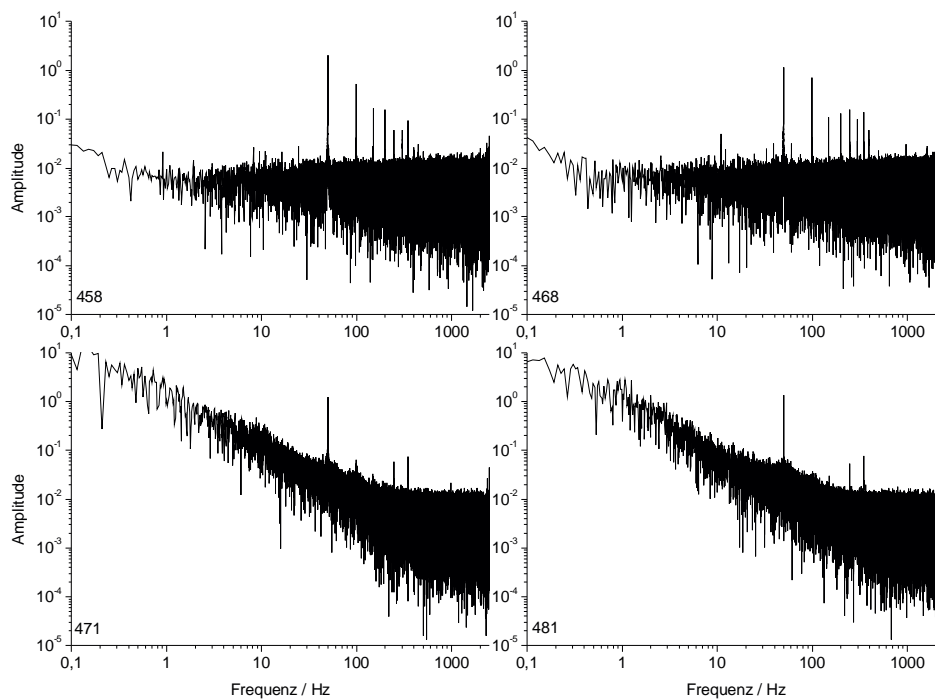


Abbildung 13.10: FFT-Diagramme der 300 Minuten beschichteten Probe

Bei Abbildung 13.10 handelt es sich um vier FFT-Diagramme der Probe, die 300 Minuten in der Sputteranlage beschichtet wurde. Obwohl wir hier eine dickere Schicht vorliegen haben, tritt eine Erhöhung der Amplitude im Niederfrequenzbereich bedeutend früher auf. Dies belegt, dass bei dieser Schicht bereits früher Korrosionsvorgänge stattfinden als bei der Schicht, welche nur 200 Minuten beschichtet wurde.

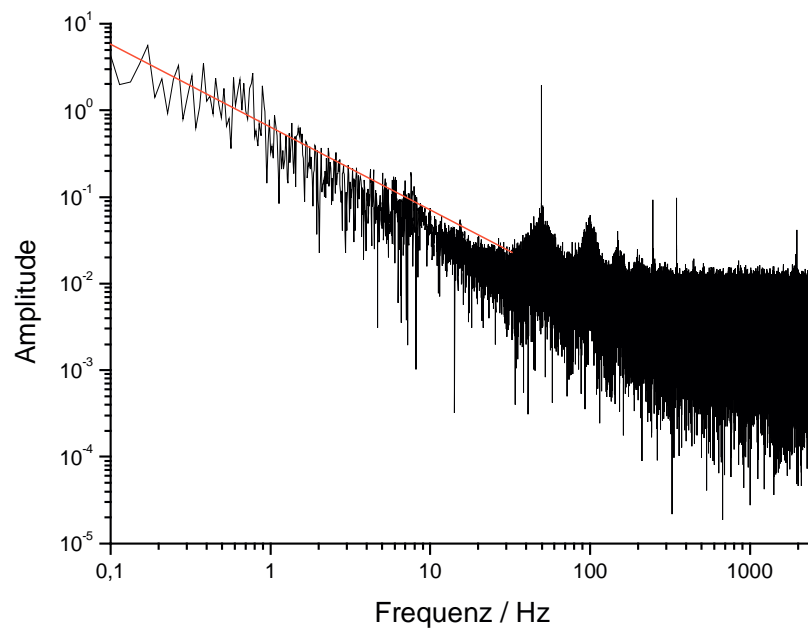


Abbildung 13.11: FFT-Diagramm des Zyklus 2 der 400 Minuten beschichteten Probe

In Abbildung 13.11 ist das FFT-Diagramm der mit 400 Minuten am längsten beschichteten Probe dargestellt. Hierbei fällt auf, dass bei der Probe bereits nach nur 2 Minuten ein Anstieg in der Amplitude zu beobachten ist. Die dickste Schicht weist also unter den hier gewählten Bedingungen eine genauso kurze Standzeit auf wie die dünnste Schicht.

Sputterzeit / min	Anstiegsfrequenz / Hz	Standzeit / min.
100	45	< 2
150	35	95-100
200	3	935-950
300	15	468-470
400	40	< 2

Tabelle 13.3: Daten der FFT-Diagramme der Sputterproben

Tabelle 13.3 listet die aus den vorangegangenen FFT-Diagrammen entnommenen Werte der Anstiegsfrequenz und die Standzeit der Probe auf.



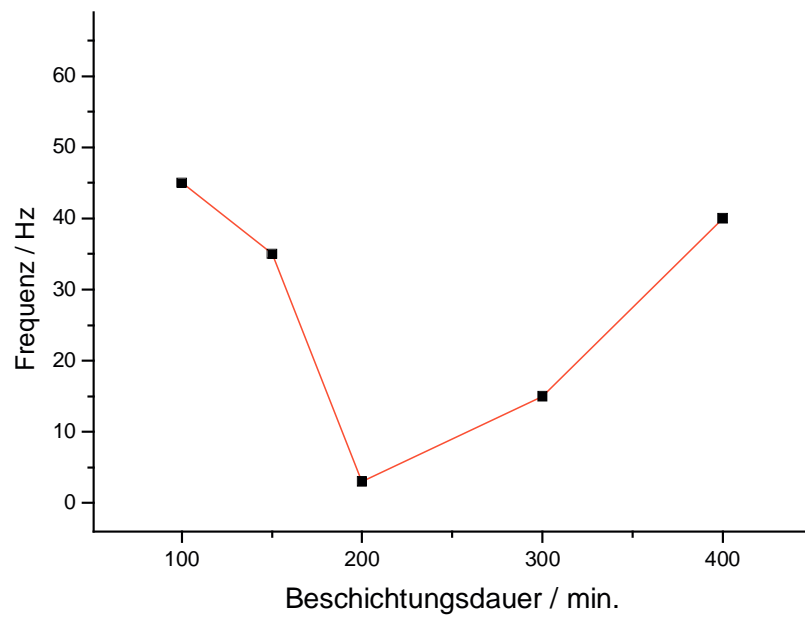


Abbildung 13.12: Abhängigkeit der Anstiegsfrequenz von der Beschichtungsdauer

Abbildung 13.12 stellt die Auftragung der Anstiegsfrequenz in Abhängigkeit von der Beschichtungsdauer dar. Aus diesem Diagramm lässt sich ablesen, dass die Anstiegsfrequenz bei beginnendem Schichtversagen mit der Standzeit zusammenhängt.

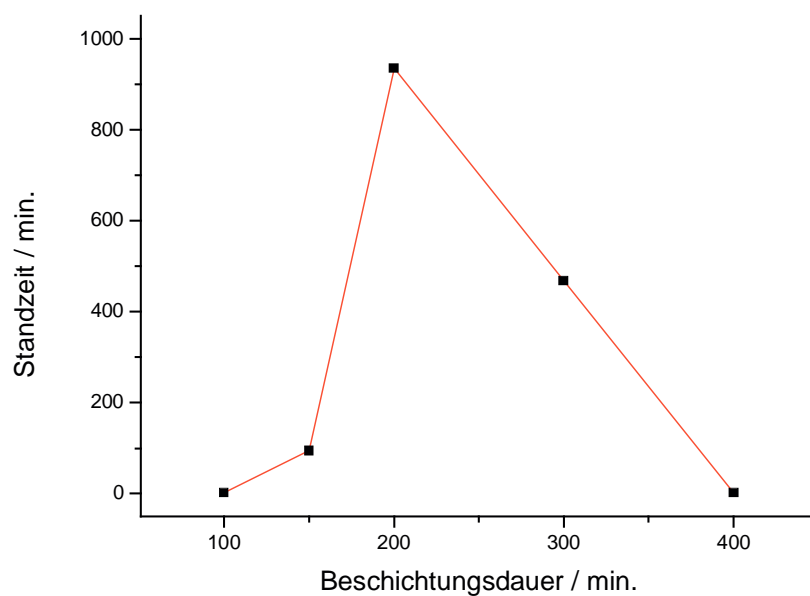


Abbildung 13.13: Abhängigkeit der Standzeit von der Beschichtungsdauer

Bei der Abhängigkeit der Standzeit von der Beschichtungsdauer zeigt sich das unerwartete Bild, dass die Proben mit der dünnsten und der dicksten Schicht die kürzesten, die Proben mit mittleren Schichtdicken die längste Standzeit haben (s. Abb. 13.13).

## 14 Charakterisierung der Proben

Zur Untersuchung der Kohlenstoffschichten, die mittels des Sputter-Verfahrens auf der Aluminiumoberfläche abgeschieden wurden, bietet sich die Raman-Spektroskopie an. Als bildgebendes Verfahren kam die Rasterelektronenmikroskopie zum Einsatz. Hierbei wurden die durch den Lochfraß entstandenen Löcher genauer untersucht. Zur Bestimmung der im Bereich der Löcher befindlichen Elemente kam die energiedispersive Röntgenanalyse zu Einsatz.

### 14.1 Raman-Spektroskopie

Bestrahlt man eine Probe mit monofrequentem Licht im sichtbaren oder Infrarot Bereich, so wird diese hiervon angeregt. Während der Messung wird ein geringer Teil ( $\sim 10^{-4}$ ) des eingestrahnten Lichts mit der gleichen Frequenz in alle Raumrichtungen gestreut. Diese sogenannte Rayleigh-Streuung kann man sich durch elastische Stöße der Lichtquanten mit den Molekülen erklären [54,55]. Ein nochmals deutlich geringerer Anteil des eingestrahnten Lichtes ( $10^{-8}$ ) tritt zwar ebenfalls als Streustrahlung in alle Raumrichtungen aus, besitzt jedoch eine Frequenzverteilung. Die Differenz zwischen der Frequenz der eingestrahnten Linie und einer sogenannten Raman-Linie ist die Frequenz der dazugehörigen Schwingung. Der Raman-Effekt ist eine Folge der Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung, das Raman-Spektrum ein Emissions-Spektrum.

#### 14.1.1 Raman-Spektroskopie von Kohlenstoffschichten

In der Natur treten zwei dominante Modifikationen von Kohlenstoff auf: der Diamant mit ausschließlich  $sp^3$ -Bindungen und der Graphit mit ausschließlich  $sp^2$ -Bindungen. Natürlicher Diamant hat im Raman-Spektrum eine scharfe Linie um  $1332\text{ cm}^{-1}$ , während Graphit eine scharfe Linie um  $1575\text{ cm}^{-1}$  zeigt [56-58].

Beim amorphem Kohlenstoff, wie er unter anderem durch Sputtern entsteht, sind die Raman-Spektren durch eine starke Bandenverbreiterung gekennzeichnet. Sie zeigen einen sog. G-Peak (engl.: graphitic) bei ungefähr  $1550\text{ cm}^{-1}$  und einen Fehlordnungs-Peak, genannt D-Peak (engl.: disorder) bei  $1350\text{ cm}^{-1}$  [59,60].

Im Allgemeinen ist die Intensität des G-Peaks umso größer je mehr graphitische Anteile im Kohlenstoff vorhanden sind. Mit zunehmender Fehlordnung nimmt auch die Intensität des D-Peaks zu [58, 61].

In der vorliegenden Arbeit wurden die Raman-Spektren der Sputter-Proben im Bereich von  $1000\text{ cm}^{-1}$  bis  $1800\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Spektren wurden dabei in Anlehnung an die Literatur durch Kombination von Gaußkurven analysiert [60-62]. Auf diese Weise konnten die überlagerten Impulse einzelnen Kurven zugeordnet werden. Bei der Aufspaltung der Raman-Spektren in einzelne Signale haben Autoren wie z.B. Rossi et al. [59] zusätzlich zum D-Peak und G-Peak einen dritten sogenannten Z-Peak entdeckt. Für die Spektren der amorphen Kohlenstoff-Schichten auf den polierten Aluminium-Proben in der vorliegenden Arbeit konnten durch vier Peaks hinreichend gute Deckungen erzielt werden.

### 14.1.2 Ergebnisse der Raman-Spektroskopie

Der besseren Anschaulichkeit wegen wurde als erstes ein Übersichtsspektrum von  $200\text{ cm}^{-1}$  bis  $3500\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen (s. Abb.: 14.1).

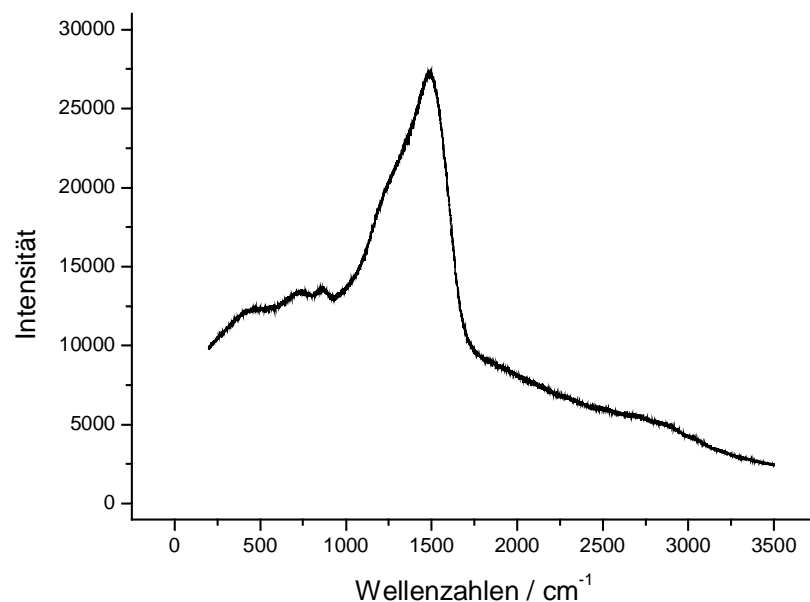


Abbildung 14.1: Übersichtsspektrum einer Sputterprobe

In diesem Spektrum ist der aufgebrauchte Kohlenstoff sehr gut zu erkennen. Die weiteren Spektren zeigen den Ausschnitt von  $1000\text{ cm}^{-1}$  bis  $1800\text{ cm}^{-1}$  genauer.

Hierzu wurde je eine Probe der vier unterschiedlichen Sputterzeiten untersucht. Die Originalspektren wurden geglättet, basislinienkorrigiert und eine Summenkurve aus vier Einzelkurven berechnet.

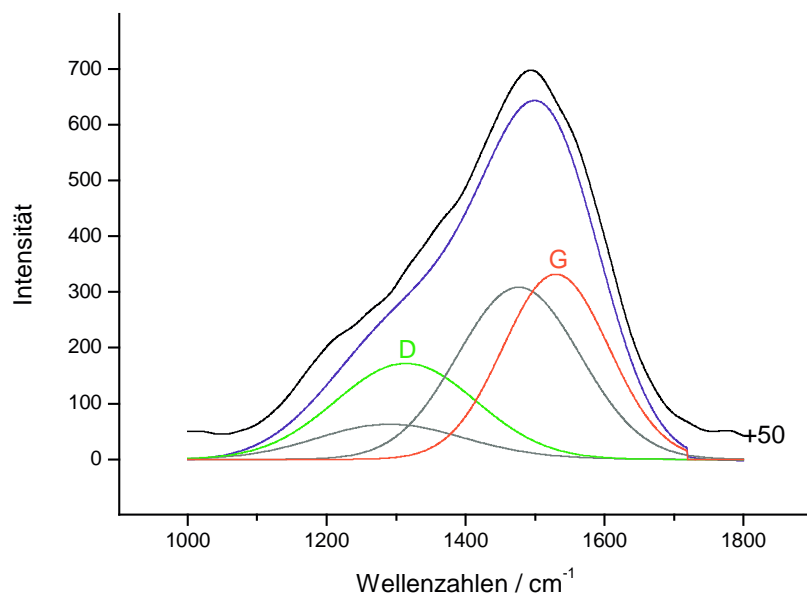


Abbildung 14.2: Raman-Spektrum der Probe nach 100 Minuten Beschichtung

Abbildung 14.2 zeigt das Raman-Spektrum der Probe mit der dünnsten Kohlenstoffschicht. Dies lässt sich auch recht gut an der vergleichsweise geringen Intensität des Signals erkennen.

Ergänzend zum Originalspektrum, welches um 50 Punkte nach oben verschoben wurde, zeigt die Abbildung auch den berechneten D- und G-Peak, die beiden Hilfspeaks und die daraus resultierende Summenlinie. Wie man sieht, entspricht die Summenlinie in guter Näherung dem gemessenen Spektrum.

Wie auch bei allen folgenden Proben zu sehen sein wird, ist der G-Peak immer größer als der D-Peak, das heißt der graphitische Anteil dominiert die Schichtzusammensetzung.

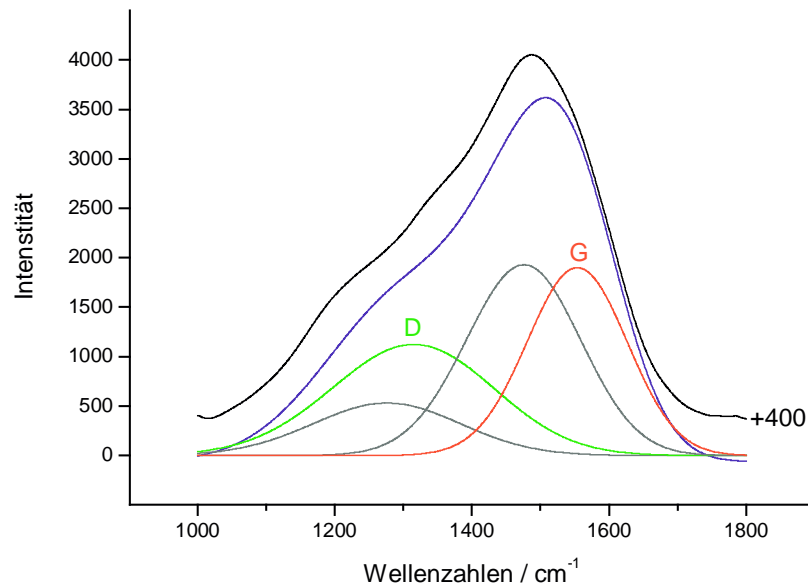


Abbildung 14.3: Raman-Spektrum der Probe nach 200 Minuten Beschichtung

Die Abbildungen 14.3 und 14.4 zeigen die Raman-Spektren der zunehmend dicker werdenden Kohlenstoffschichten. Auch bei diesen Abbildungen lässt sich wieder die relativ gute Übereinstimmung der errechneten Summenkurve mit dem Originalspektrum erkennen.

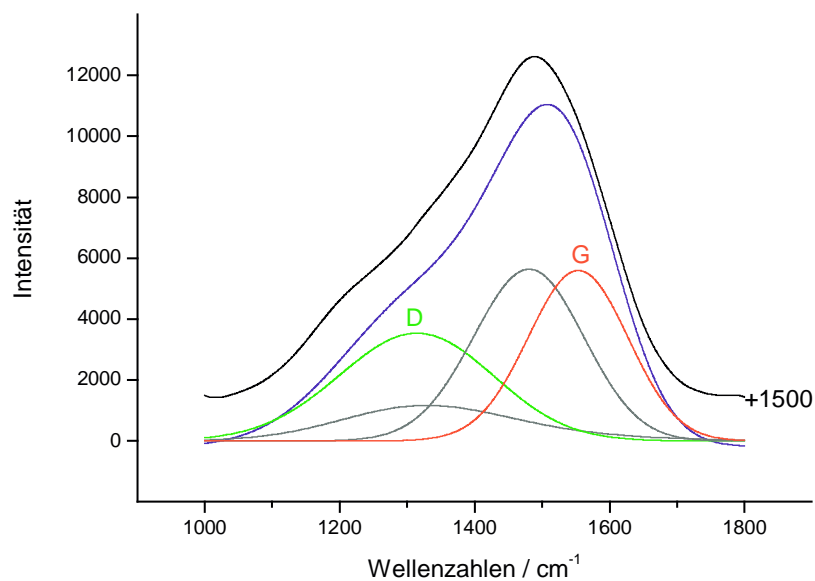


Abbildung 14.4: Raman-Spektrum der Probe nach 300 Minuten Beschichtung

Es ist auffällig, dass der G-Peak im Verhältnis zum D-Peak größer wird, der graphitische Charakter der Kohlenstoffschicht also zunimmt [61]. Dies wird in der letzten, der 400 Minuten beschichteten Probe am deutlichsten. Wie in Abbildung 14.5 zu erkennen ist, ist hier die Differenz zwischen D- und G-Peak am größten.

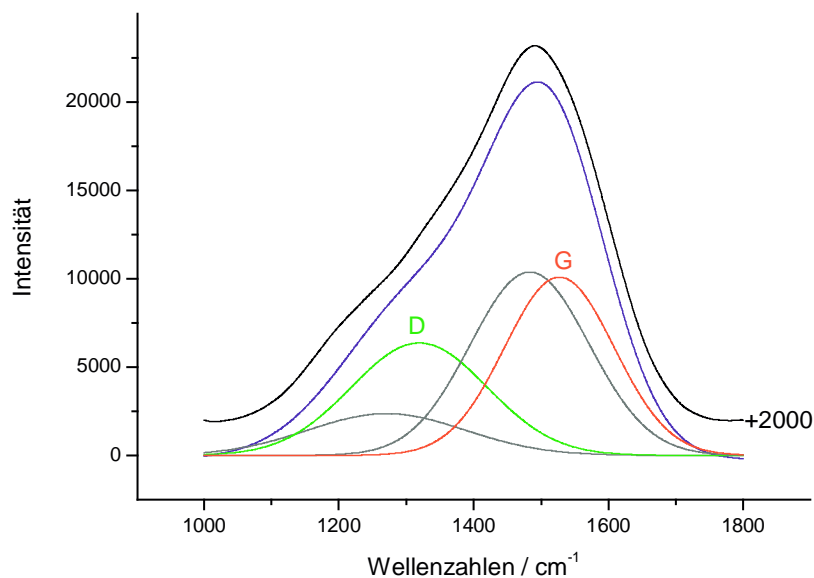


Abbildung 14.5: Raman-Spektrum der Probe nach 400 Minuten Beschichtung

Um die unterschiedlichen Intensitäten der Spektren der gemessenen Proben besser beurteilen zu können sind in Abbildung 14.6 die Raman-Spektren der mit unterschiedlichen Beschichtungsdauern hergestellten Proben dargestellt.

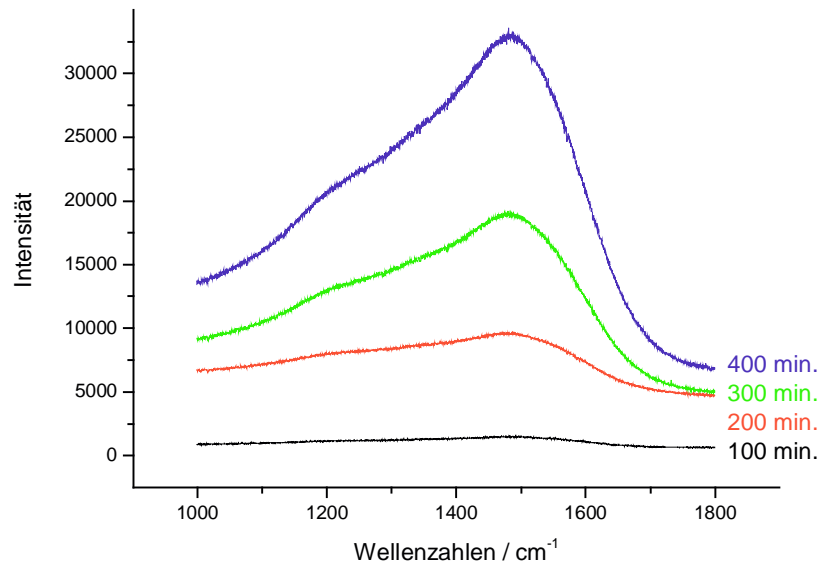


Abbildung 14.6: Raman-Spektren der beschichteten Proben

Der aus der Abbildung 14.6 schon zu erkennende Zusammenhang zwischen der Beschichtungsdauer, und damit der Schichtdicke, und der Intensität des Kohlenstoffsignals in den Raman-Spektren wird in Abbildung 14.7 besonders deutlich.

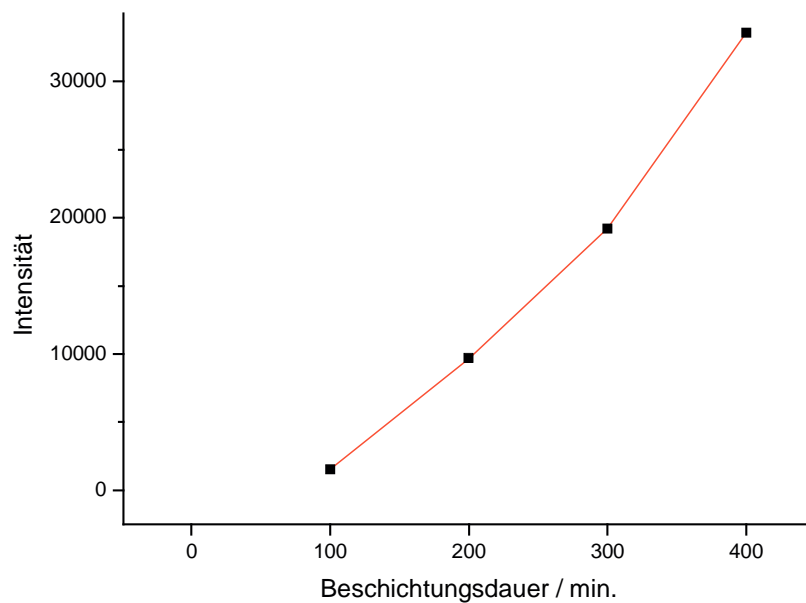


Abbildung 14.7: Abhängigkeit der Intensität von der Beschichtungsdauer



Zur genaueren Charakterisierung der hergestellten Kohlenstofffilme lassen sich der D-Peak und der G-Peak noch auswerten. Tabelle 14.1 listet die einzelnen Werte bei den unterschiedlichen Beschichtungsdauern auf.

Sputterzeit / min	Integral D	Integral G	Quotient D/G
100	$2,91 \cdot 10^4$	$4,19 \cdot 10^4$	0,69
200	$2,16 \cdot 10^5$	$2,38 \cdot 10^5$	0,91
300	$6,60 \cdot 10^5$	$7,13 \cdot 10^5$	0,93
400	$1,07 \cdot 10^6$	$1,37 \cdot 10^6$	0,78

Tabelle 14.1: Integrale der Raman-Spektren

Hierbei zeigt sich ein weiterer Zusammenhang. Mit zunehmender Beschichtungsdauer nimmt das D/G Verhältnis zu, das heißt der Disorder-Anteil in der Schicht wird größer, fällt dann aber bei der längsten Beschichtungsdauer zugunsten des graphitischen Anteils wieder ab [61].

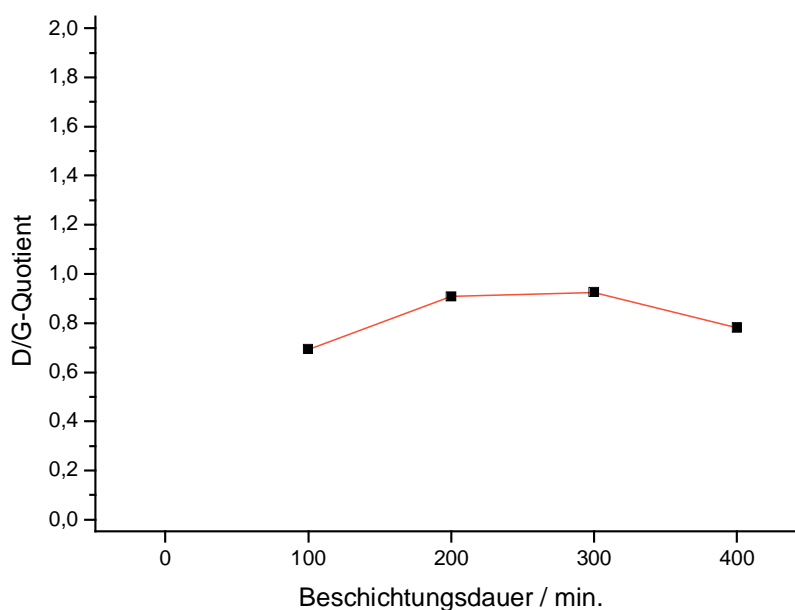


Abbildung 14.8: Abhängigkeit des Integralquotienten von der Beschichtungsdauer

Diese Verschiebung des Verhältnisses der beiden Peaks wird in Abbildung 14.8 noch einmal verdeutlicht.

## 14.2 Elektronenmikroskopie

Um ein Bild mit dem Elektronenmikroskop zu erhalten wird die Oberfläche des zu untersuchenden Körpers von einem scharf fokussiertem Elektronenstrahl rasterförmig überstrichen. Beim Raster handelt es sich um ein Abtastmuster, welches dem der Kathodenstrahlröhre ähnelt. Hierbei verläuft der Strahl von seinem Ausgangspunkt geradlinig über die Oberfläche. Nach dem Erreichen des Endpunktes kehrt der Strahl zum Ausgangspunkt zurück und wird gleichzeitig durch ein Standardinkrement zur Seite versetzt.

Die Abtastung der Oberfläche mit dem energiereichen Elektronenstrahl erzeugt mehrere Signalarten. Hierbei lassen sich rückgestreute, Sekundär- und Auger-Elektronen beobachten, sowie Röntgenemission und Photonen anderer Energien. Die rückgestreuten und Sekundär-Elektronen werden dabei für die Rasterelektronenmikroskopie benötigt. Da es sich bei der Rasterelektronenmikroskopie um ein bildgebendes Verfahren handelt, bietet sich deren Nutzung an, um den während der Korrosion auftretenden Lochfraß zu beschreiben. Hierzu wurden die Proben mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Abbildung 14.9 zeigt exemplarisch ein während der Korrosion entstandenes Loch im Aluminium.

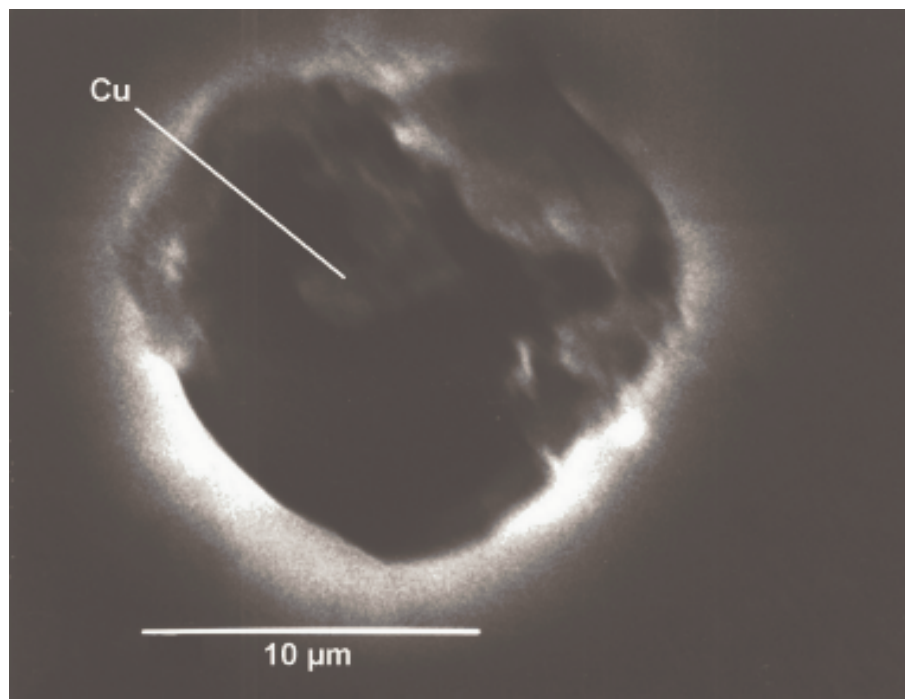


Abbildung 14.9: REM-Aufnahme eines Loches mit kupferhaltigem Agglomerat

Wie man in Abbildung 14.9 erkennen kann hat das untersuchte Loch einen ungefähren Durchmesser von 15  $\mu\text{m}$ . Auf der unteren Bildhälfte kann man den sehr scharf begrenzten Rand sehen, und auf der oberen einen relativ stark zerklüfteten Rand. Da die zu untersuchende Probe systembedingt von der Seite beleuchtet wird ist davon auszugehen, dass der untere Rand ebenso zerklüftet ist wie der obere. In Abbildung 14.9 kann man aber auch eine schwammartige Struktur auf dem Boden der Probe sehen. Um welches Material es sich hierbei handelt konnte mit Hilfe eines energiedispersiven Röntgenspektrums geklärt werden.

### 14.3 Energiedispersives Röntgenspektrum

Die für das Rasterelektronenmikroskop auf die Probe beschleunigten monoenergetischen Elektronen verlieren auf ihrem Weg durch die Probe auf Grund von Wechselwirkungen mit dem elektrischen Feld der Atome an Energie und ändern ihre Bewegungsrichtung. Aufgrund dieser Wechselwirkungsprozesse kommt es in der zu untersuchenden Probe zur Anregung des zu untersuchenden Materials in Form einer sogenannten Ionisationsbirne. Die bei den Elektronenübergängen freiwerdende charakteristische Röntgenstrahlung wird hierbei für diese Methode verwendet.

Linie	Aluminium	Kupfer	Natrium
$K_{\alpha 1}$	1,48670	8,04778	1,04098
$K_{\alpha 2}$	1,48627	8,02783	1,04098
$K_{\beta}$	1,55745	-	-
$K_{\beta 1,3}$	-	8,90029	-
$K_{\beta 2}$	-	8,97700	-
$L_{\alpha 1,2}$	-	0,92970	-
$L_{\beta 1}$	-	0,94980	-
$L_{\beta 3,4}$	-	1,02280	-
$L_{\eta}$	-	0,83200	-
$L_{\lambda}$	-	0,81100	-

Tabelle 14.2: Literaturwerte nach Weast et al. [63]

In Tabelle 14.2 sind die Energien der Elektronenübergänge aufgelistet. Das zur Abbildung 14.9 gehörende EDX-Spektrum ist in Abbildung 14.10 dargestellt. Hierbei handelt es sich ausschließlich um das Spektrum des in der Tiefe des Loches entdeckten Schwammes. Diese Artefakte auf dem Boden von Korrosionslöchern wurden im Laufe dieser Arbeit immer wieder gefunden. Die hierbei durchgeführten Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenanalyse führten alle zum selben Ergebnis.

Bei dem untersuchten Schwamm handelt es sich um eine Mischung aus Aluminium und Kupfer. Der Aluminiumanteil des Röntgensignals kann auch durch die Umgebung der Probe erzeugt sein. Es bleibt aber festzuhalten, dass auf dem Boden mehrerer untersuchter Löcher besagte Kupferschwämme zu finden waren. Dass diese Probe unter Verwendung der Teflon-Messzelle entstanden sind ist eine Kontamination durch den Abdecklack auszuschließen.

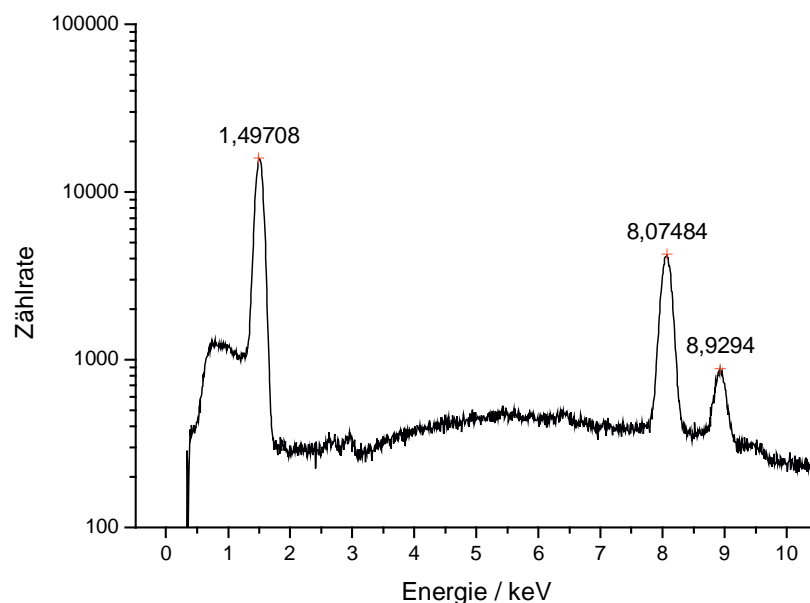


Abbildung 14.10: EDX-Spektrum des kupferhaltigen Agglomerats

Das EDX-Spektrum des Agglomerates weist im Wesentlichen 3 charakteristische Peaks auf. In Tabelle 14.3 sind die gemessenen Signale des EDX-Spektrums in Abbildung 14.10 den Literaturwerten aus Tabelle 14.2 zugeordnet.

Energie / keV	Linie	Literaturwert / keV
0,78364 – 1,23836	Kupfer $L_{\alpha, \beta}$ Natrium $K_{\alpha 1,2}$	0,92970- 1,02280 1,04098
1,49708	Aluminium $K_{\alpha 1}$ Aluminium $K_{\alpha 2}$	1,48670 1,48627
8,07484	Kupfer $K_{\alpha 1}$ Kupfer $K_{\alpha 2}$	8,04778 8,02783
8,9294	Kupfer $K_{\beta 1,3}$	8,90029

Tabelle 14.3: Zuordnung der EDX-Signale zur Literatur

Das Vorhandensein von Natrium und Magnesium lässt sich auf das für die Korrosionsmessungen verwendete Salz zurückführen.

## 15 Zusammenfassende Diskussion

In diesem Kapitel soll noch einmal ein abschließender Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse gegeben werden. Hierbei wird zuerst auf die bekannte Methode der Polarisationsmessung eingegangen. Im Weiteren werden die Ergebnisse der Potential-Zeit-Messungen unter Verwendung der statistischen Analyse des elektrochemischen Potentialrauschens dargestellt. Die durch plasmagestütztes Sputtern hergestellten Schichten wurden mittels der Raman-Spektroskopie untersucht und abschließend wurden mit REM/EDX die durch Lochfraß entstandenen Löcher untersucht.

In Abbildung 15.1 ist der Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und der Stromdifferenz der beschichteten Proben zur unbeschichteten Probe aufgetragen. Hieraus lässt sich eindeutig eine Verbesserung der Korrosionseigenschaften mit zunehmender Schichtdicke ablesen. Wenn aber eine gewisse Schichtdicke überschritten wird so fällt die Stromdifferenz fast auf Null ab, das heißt, die Probe korrodiert mit ähnlichen Stromdichten wie unbeschichtetes Aluminium.

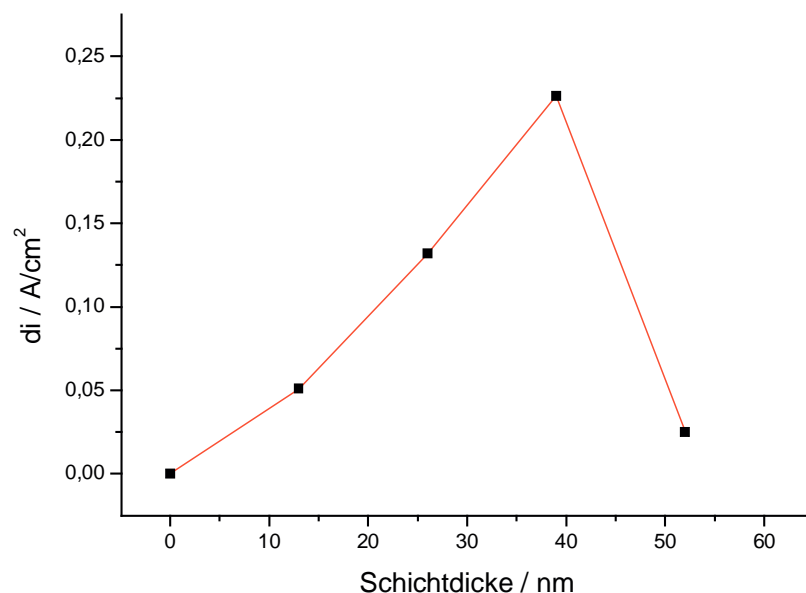


Abbildung 15.1: Abhängigkeit der Stromdichtedifferenz bei -450 mV von der Schichtdicke

Das Ergebnis zeigt, dass dünne inerte Kohlenstoffschichten die Korrosionsströme von Aluminium reduzieren können. Die Reaktion erfolgt durch eine Abdeckung der

Substratoberfläche. Dünne Schichten leiden unter einer gewissen Porosität. Korrosives Medium dringt durch die Poren ein und greift das Aluminium am Porenboden an. Mit zunehmender Schichtdicke wird die Porosität geringer, so dass analog die Auflöseströme geringer werden.

Für die Schicht mit der größten Schichtdicke ist die geringste Porosität anzunehmen. Die dennoch beobachteten hohen Stromdichten resultieren nicht aus der Porosität, sondern von einem anderen Effekt, nämlich dem adhäsivem Versagen. Es ist allgemein bekannt, dass Kohlenstofffilme unter starken Eigenspannungen leiden. Diese nehmen mit der Schichtdicke zu. Ist die Adhäsion zwischen Schicht und Substrat gering und kommt es zu einem Angriff auf die Grenzschicht zwischen Schicht und Substrat, so führt dies zu adhäsivem Versagen. Diese Umstände treffen im vorliegenden Fall zu. Die aufgesputterten Kohlenstoffschichten zeigen eine relativ geringe Adhäsion zum Substrat. Wenn ein korrosives Medium durch Poren in die Grenzschicht eindringt und gleichzeitig ein gewisses Maß an Eigenspannung überschritten ist, kommt es zum großflächigen Abplatzen der Schicht. Dieser Vorgang tritt bei der dicksten Schicht ein.

Die Polarisationsmessung als eine der Standardmethoden in der Korrosionsforschung liefert also den positiven Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und der Korrosionsresistenz. Dass dies nur bis zu einer gewissen Schichtdicke gilt, entsprach den Erwartungen.

Anders als bei den Polarisationsmessungen, welche die Probe durch Abfahren einer Sägezahnkurve polarisieren, wird bei den Potential-Zeit-Messungen ausschließlich die Änderung des Oberflächenpotentials im Vergleich zu einer Referenzelektrode gemessen. Die dabei gemessenen Kurven unterliegen jedoch einem so starken Rauschen, dass eine Auswertung auf den ersten Blick zu keinem Ergebnis führen kann. Hier setzt die statistische Analyse des elektrochemischen Rauschens ein. Die Bruch/Heil-Prozesse und der Lochfraß an der Oberfläche des reinen Aluminiums führen zu einem deutlichen Anstieg des niederfrequenten Rauschens.

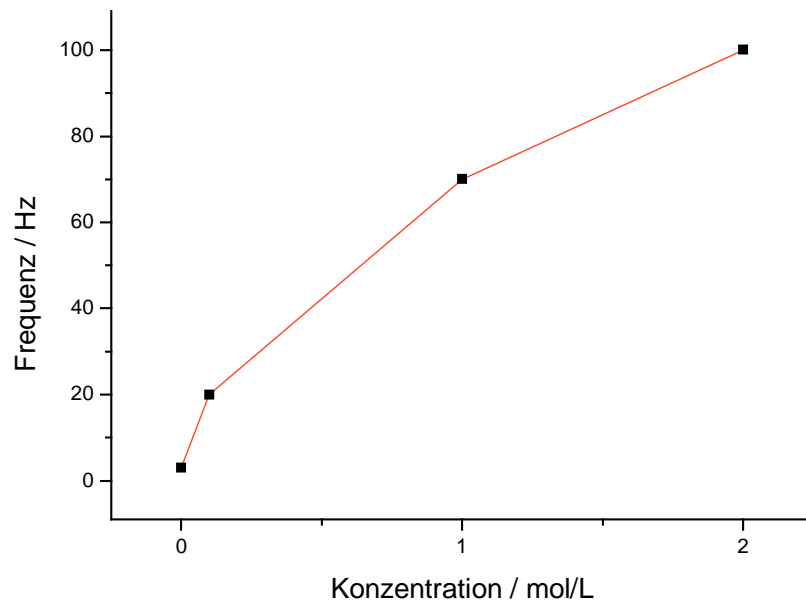


Abbildung 15.2: Abhängigkeit der Anstiegsfrequenz von der Chlorid-Konzentration

In Abbildung 15.2 ist die Abhängigkeit der Anstiegsfrequenz von der Chlorid-Konzentration dargestellt. Die Anstiegsfrequenz dieses Rauschens verschiebt sich mit zunehmender Konzentration an Chloridionen hin zu höherfrequenten Werten. Die statistische Analyse des elektrochemischen Rauschens stellt also eine gute Methode dar, um den elektrochemischen Angriff von Chloridionen auf Aluminium zu erfassen.

Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt, lässt sich die Lochkorrosion von Aluminium mit der Analyse des elektrochemischen Rauschens untersuchen. Beim beschichteten Aluminium findet die Korrosion anfangs lokalisiert an den Porenböden statt. Auch dieser Vorgang lässt sich analog zum unbeschichteten Aluminium erfassen. Allerdings ist das Gesehen hier komplizierter, da neben den Ereignissen der Lochkorrosion gleichzeitig die des adhäsiven Versagens vorkommen. Das Aluminiumsubstrat verändert sich durch die Lochkorrosion, das System Aluminium / Kohlenstoff, hier zu betrachten als Mischelektrode, verändert sich beim Abplatzen der Kohlenstoffschicht. Die Summe der Vorgänge führt zum elektrochemischen Rauschen, welches mit der statistischen Analyse erfasst werden kann.



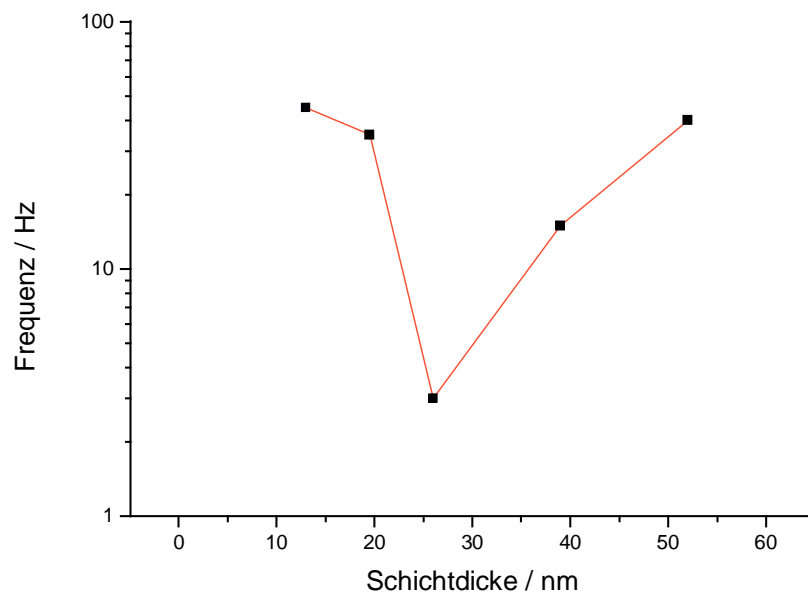


Abbildung 15.3: Abhängigkeit der Anstiegsfrequenz von der Schichtdicke

Der in Abbildung 15.3 gezeigte Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und der Verschiebung der Anstiegsfrequenz stellt eine völlig andere Art von Ergebnis dar, als es die Polarisationsmessungen ergeben. Bei dieser Methode, einer Langzeitmessung, ist die Belastung der Schicht nicht durch die Polarisation gegeben. Der belastende Faktor bei dieser Meßmethode ist die Zeit. Hierbei hat sich, wie Abbildung 15.4 zeigt, herausgestellt, dass eine zunehmende Schichtdicke anfänglich zu einer Verlängerung der Standzeit führt, dann aber wieder zu einem Rückgang. Bei zu dünnen Schichten ist die Aluminiumoberfläche noch nicht vollständig bedeckt. Bei zu dicken Schichten kommt es zum Abplatzen der Schicht aufgrund der Eigenspannung.

Der scheinbare Widerspruch zwischen den Ergebnissen der Polarisationsmessung und den der statistischen Analyse des elektrochemischen Rauschens relativiert sich bei näherer Betrachtung.

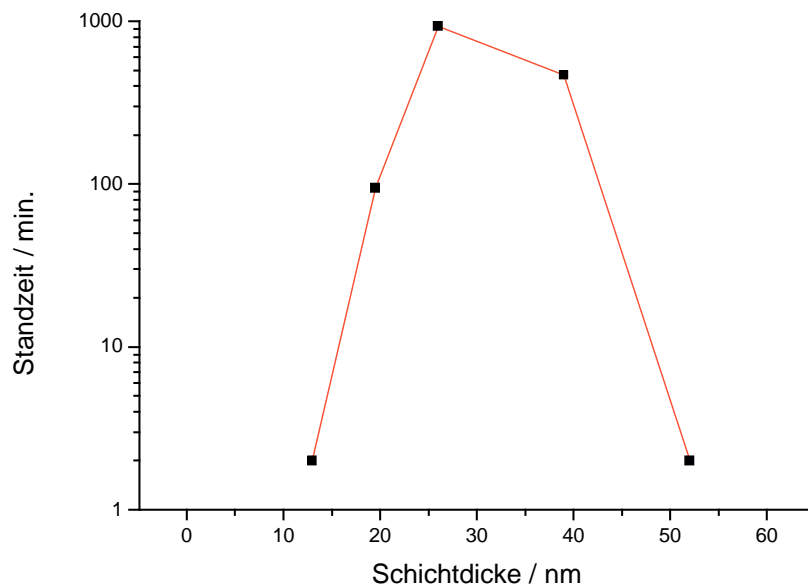


Abbildung 15.4: Abhängigkeit der Standzeit von der Schichtdicke

Wie bereits weiter oben erwähnt, wird während der Polarisationsmessung an die Aluminiumoberfläche die Spannung einer Sägezahnkurve angelegt. Die Messdauer während der Polarisationsmessungen ist vergleichsweise kurz. Bei den Potential-Zeit-Messungen sind diese Faktoren deutlich anders verteilt. Die Probe wird in dem von ihr selbst eingestellten Zustand gemessen. Der Zeitpunkt des Schichtversagens ist also im Wesentlichen von der Expositionsdauer abhängig. Die Korrosion setzt hierbei zuerst an Schichtfehlern ein. Korrosives Medium dringt in die Poren, der Lochfraß setzt an den nun zugänglichen Stellen ein. Dies geht einher mit adhäsivem Versagen. Hiermit konnte gezeigt werden, dass die statistische Analyse des elektrochemischen Potentialrauschens eine gute Methode zur Beschreibung zur Lochkorrosion gekoppelt mit adhäsivem Versagen von Kohlenstoffschichten auf Aluminium in chloridhaltigem Elektrolyten ist. Der Vorgang ist sehr komplex, da das adhäsive Versagen und der Lochfraß kombiniert auftreten.

Mit der Raman-Spektroskopie wurde das für amorphen Kohlenstoff typische Verhältnis zwischen D-Peak und G-Peak ermittelt. Der erhaltene Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und dem D / G-Quotienten ist in Abbildung 15. 5 noch einmal dargestellt. Bei der Betrachtung der Ergebnisse fällt auf, dass sich der Charakter der Kohlenstoffschicht mit zunehmender Beschichtungsdauer ändert. Für die beobachtete Verschiebung hin zu einem anfänglich stärkeren

Unordnungscharakter mit steigender Schichtdicke gibt es verschiedene Erklärungsansätze. Mit Zunahme der Schichtdicke erhöht sich die Eigenspannung der Schichten, welche eine Auswirkung auf die Struktur des Netzwerkes des Kohlenstoffs haben. Daraus resultiert, wie aus der Messung zur erkennen ist, offenbar ein leichtes Ansteigen der Unordnung. Der Rückgang der Unordnung zugunsten des graphitischen Charakters könnte eine Folge der langen Verweilzeit im Plasma und einer daraus resultierenden höheren Temperatur sein.

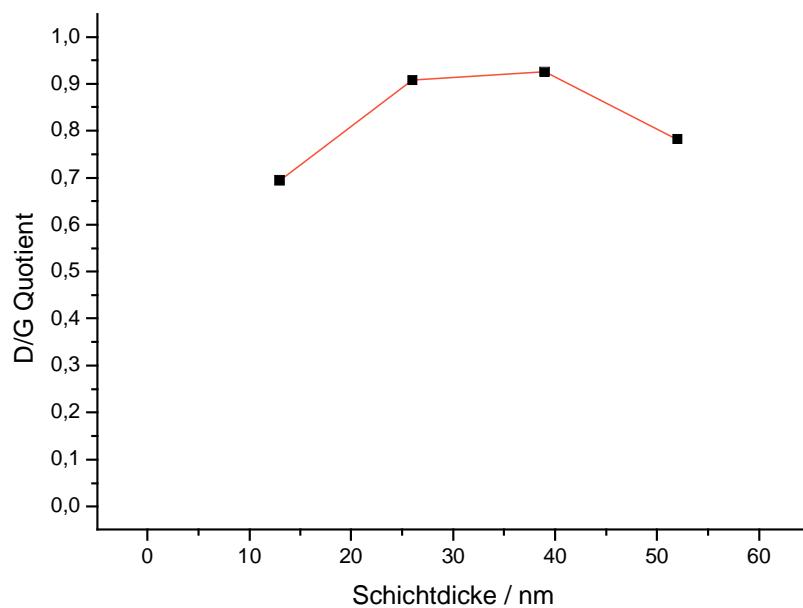


Abbildung 15.5: Abhängigkeit des Integralquotienten von der Schichtdicke

Die Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektren der Löcher werfen einige Fragen auf. Mittels der Kombination REM/EDX wurden mehrere Proben untersucht. Hierbei wurden jeweils in einem der größten auffindbaren Löchern ein energiedispersives Röntgenspektrum der im Loch befindlichen Körper erstellt. In allen Fällen wurden Kupferanreicherungen gefunden. Da eine Verunreinigung durch Kupfer von Außen ausgeschlossen werden kann, bleibt nur noch der Anteil an Kupfer in dem untersuchten Aluminium als mögliche Quelle bestehen. Um den Kupfergehalt in einem Loch zu bestimmen, wurde die theoretisch enthaltene Menge berechnet. Hierzu wurde für verschiedene Lochgeometrien (zylindrisch, paraboloid und kegelförmig) und verschiedene Lochtiefen (10 bis 30  $\mu\text{m}$ ) bei gegebenem Lochdurchmesser von 15  $\mu\text{m}$  die enthaltene Masse an Kupfer berechnet. Ausgehend

von der erhaltenen Masse wurde der Durchmesser einer massiven Kugel und der eines Schwammes mit 90% Hohlraum errechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tabelle 15.1 aufgeführt.

Tiefe / $\mu\text{m}$	Kugeldurchmesser / nm			Schwammdurchmesser / nm		
	Zylinder	Paraboloid	Kegel	Zylinder	Paraboloid	Kegel
10	1,48	1,18	1,03	3,20	2,54	2,22
20	1,87	1,48	1,30	4,03	3,20	2,79
30	2,14	1,70	1,48	4,61	3,66	3,20

Tabelle 15.1: Berechnungen zum Kupfergehalt des verwendeten Aluminiums

Nach der Größenabschätzung über einen weiten Bereich kann man sagen, dass ein Kupferagglomerat maximal eine Größe von einigen nm haben darf. Die Mittels REM gefundene kupferhaltige Struktur, die aus dem aufgelösten Aluminium übriggeblieben ist, hat aber eine Ausdehnung von mehreren  $\mu\text{m}$ . Hieraus kann man schlussfolgern, dass im untersuchten Bereich mehr Kupfer war, als es der Durchschnittszusammensetzung der Legierung entspricht. Dies tritt dann auf, wenn Kupfer an den Korngrenzen der Legierung angereichert ist, wenn also Kupfer-Segregation an den Korngrenzen stattgefunden hat. Aus diesem Umstand erklärt sich auch das Vorhandensein dieser vergleichsweise großen Löcher an genau dieser Stelle. Der Lochfraß wurde hier durch das edlere Kupfer noch galvanisch verstärkt. Bei Vorhandensein einer Pore im Bereich des Aluminiumsubstrates, wo am Korn Kupfer angereichert war, musste bei Eindringen der korrosiven Lösung dort eine starke Auflösung stattfinden, die wiederum zum Verlust der Beschichtung führte. Als Folge bilden sich an Stellen mit erhöhtem Kupfergehalt besonders große Löcher, wie im Experiment beobachtet.

Wie die Ergebnisse gezeigt haben, induziert Lochkorrosion bei Aluminium niederfrequente Potentialschwankungen mit großen Amplituden. Dies zeigt sich in den FFT-Diagrammen in einem Anstieg im Niederfrequenzbereich. Die Fluktuationen entstehen aus Bruch- / Heil-Vorgängen des Oxids, aus der lokalen Auflösung des Oxids durch Anionenangriffe und aus Entstehung von Wasserstoff in den Löchern. Diese Vorgänge setzen in den Poren der Beschichtung ein sowie an Bereichen, wo die Schicht adhäsiv versagt. Eine höhere Rate dieser Ereignisse führt zu einer höheren Anstiegsfrequenz im FFT-Diagramm. Hier bieten sich mit der Technik der

statistischen Analyse des elektrochemischen Rauschens neue  
Untersuchungsmöglichkeiten für die Korrosion von Schicht / Substrat-Systemen.

## 16 Literatur

- [01] Ensinger, W., Barth, M., Wolf, G.K.  
*Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, B 32, **1988**, 104
- [02] Barth, M., Ensinger, W., Hoffmann, V., Wolf, G.K.  
*Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, B 59/60, **1991**, 259
- [03] Ensinger, W.  
*Surf. Coat. Technol.*, 80, **1996**, 35
- [04] Lensch, O., Volz, K., Kiuchi, M., Ensinger, W.  
*Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, B175-177, **2001**, 575
- [05] Lensch, O., Enders, B., Knecht, J., Ensinger, W.  
*Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, B175-177, **2001**, 683
- [06] Dawson, L.J.  
*Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*,  
ASTM STP 1277, West Conshohocken, PA, USA, **1996**, 3
- [07] Gabrielli, C., Huet, F., Keddam, M.  
*Electrochemical and Optical Techniques for the Study and Monitoring of  
Metallic Corrosion*,  
Kluwer Academic Publishers, Netherlands, **1991**, 135
- [08] Roberge, P.R., Beaudoin, R., Sastri, V.S.  
*Corros. Sci.*, 29, **1989**, 1231
- [09] Göllner, J., Burkert, A., Heyn, A.  
*Materials and Corrosion*, 53, **2002**, 656
- [10] Burkert, A., Heyn, A., Göllner, J., Garz, I., Vera, E., Wolf, G.K.  
*Matwiss. und Werkstofftech.*, 29, **1998**, 496

- [11] Bertocci, U. Ye, Y.X.  
*J. Electrochem. Soc.*, 131, **1984**, 1011
- [12] Uruchurtu, J.C., Dawson, J.L.  
*Corrosion*, 43, **1987**, 19
- [13] Hashimoto, M., Miyajima, S., Murata T.  
*Corros. Sci.*, 33, **1992**, 905
- [14] C. Liu, D.D. Macdonald, E. Medina, J.J. Villa, J.M. Bueno,  
*Corrosion*, 50, **1994**, 687
- [15] Legat, A., Zevnik, C.,  
*Corros. Sci.*, 35, **1993**, 1661
- [16] Legat, A., Dolecek, V.  
*Proc. Corrosion / 94* 319  
NACE International, Batimore, MD, USA, **1994**
- [17] Legat, A., Dolecek, V.  
*J. Electrochem. Soc.*, 142, **1995**, 1851
- [18] Hollemann A.F., Wiberg E  
*Lehrbuch der anorganischen Chemie*  
Walter de Gruyter & Co., Berlin, **1985**
- [19] Hufnagel, W., Aluminium-Zentrale, Düsseldorf (Hrsg.)  
*Aluminium-Taschenbuch*  
Aluminium-Verlag, Düsseldorf, **1983**
- [20] Huppatz, W.  
*Metall*, 49, **1995**, 401

- [21] Germanischer Lloyd:  
*Vorschriften für die Klassifikation und den Bau von stählernen Seeschiffen*  
**1981**, III, 8.1 – 8.6
- [22] Kunze, E.  
*Korrosion und Korrosionsschutz*  
Wiley-VCH, Berlin, **2001**
- [23] Falbe, J., Regitz, M.,  
*Römpf Lexikon Chemie*  
Thieme, Stuttgart, **1996**
- [24] Annual Book of ASTM Standards, Section 3: Metals  
*Test Methods and Analytical Procedures, Vol. 03.02:*  
*Wear an Errosion; Metal Corrosion*  
American Society for Testing and Materials, West Conshohocken PA, **1996**
- [25] Pourbaix, M.  
*Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*  
NACE-CEBELCOR, Houston, **1974**
- [26] Wranglén, G.  
*Korrosion und Korrosionsschutz*  
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York; **1985**
- [27] Reinhold, B., Klose, S.G., Kopp, J.  
*Materialwiss. Werkstofftech.*, 29, **1998**, 1
- [28] Sussek, G., Kesten, M., Feller, H. G.  
*Metall*, 33, **1979**, 1031
- [29] Kaesche, H.  
*Z. Phys. Chem. N. F.*, 34, **1962**, 87



- [30] Nisancioglu, K., Holtan, H.  
*Corr. Sci.*, 18, **1978**, 835
- [31] Nisancioglu, K., Holtan, H.  
*Werkst. und Korrr.*, 30, **1979**, 105
- [32] Hunkeler, F., Böhni, H.  
*Werkst. und Korrr.*, 32, **1981**, 129
- [33] Hunkeler, F., Böhni, H.  
*Werkst. und Korrr.*, 34, **1983**, 68
- [34] Hunkeler, F., Böhni, H.  
*Werkst. und Korrr.*, 34, **1983**, 593
- [35] Baumgärtner, M., Kaesche, H.  
*Werkst. und Korrr.*, 42, **1991**, 158
- [36] Würtemberger, G.  
*Taschenbuch Metall*  
Verlag Europa-Lehrbuch, Wuppertal, **1987**
- [37] Lensch, O.  
*Korrosionsuntersuchungen an beschichteten Leichtmetallen*  
*Ionenstrahlmodifizierte Kohlenstoffschichten auf Aluminium*  
Dissertation, Marburg, **2001**
- [38] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.)  
*Korrosion und Korrosionsschutz - Beurteilung, Prüfung, Schutzmaßnahmen,*  
*Normen, Technische Regeln - DIN Tb. 219*  
Beuth-Verlag, Berlin, Köln **1987**

- [39] Kaesche, H.  
*Die Korrosion der Metalle*  
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York; **1990**
- [40] Trethewey, K.R., Chamberlain, J.  
*Corrosion for students of science and engineering*  
Longman Scientific & Technical, Essex, **1988**
- [41] Heitz, E., Henkhaus, R. Rahmel, A.  
*Korrosionskunde im Experiment*  
VCH, Weinheim, **1990**
- [42] Haefer, R.A.  
*Oberflächen und Dünnschichttechnologie Teil 1*  
Berlin, **1987**
- [43] Behrisch, R.  
*Sputtering by Particle Bombardment I*  
*Top. Appl. Phys.*  
Springer Verlag, Berlin, **1996**, 52
- [44] Westwood, W.D.  
*Progr. Surf. Sci: Glow Discharge Sputtering*  
71, **1976**, 7
- [45] Sigmund, P.  
*Phys. Rev.*; 184, **1969**, 383  
*Phys. Rev.*; 187, **1969**, 768
- [46] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.)  
*DIN 50 918 - Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen*  
Beuth-Verlag, Berlin, **1978**

- [47] Heitz, E.  
*Electrode Design: Guidelines on Electrochemical Corrosion Measurements*,  
European Federation of Corrosion Publications, No. 4, The Institute of Metals  
London, **1990**
- [48] Cooley, J.W., Tukey, O.W.  
*Math. Comput.*, 19, **1965**, 297
- [49] Stöcker, H.  
*Taschenbuch Mathematischer Formeln und moderner Verfahren*  
Verlag Harri Deutsch, Frankfurt, **1993**
- [50] Sundermann, Ch.  
*Untersuchungen zur Korrosionskinetik von Biomaterialien auf Titanbasis*  
Diplomarbeit, Marburg, **1999**
- [51] Gärtner, R.  
*Korrosionsuntersuchungen an austenitischen Chrom-Nickel-Stählen mit  
elektrochemischen Methoden und der Photoelektronenspektrometrie*  
Dissertation, Marburg, **1993**
- [52] Eichholtz, G.G. Nagel, A.E. Huges, R.B.  
*Adsorption of Ions in Dilute Aqueous Solutions on Glass and Plastic Surfaces*  
*Anal. Chem.* 37, **1965**, 863
- [53] Stroppe, H.  
*Physik für Studenten der Natur- und Technikwissenschaften*  
Carl Hanser Verlag, München, **1990**
- [54] Atkins, P.W.  
*Physikalische Chemie*  
VCH, Weinheim, **1989**

- [55] Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B.  
*Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*  
4. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**
- [56] Robertson, J.  
*Adv. Phys.* 35, **1986**, 317
- [57] Shroder, R. E., Nemanich, R. J.  
*Phys. Rev. B*, 41, **1990**, 3738
- [58] Tuinstra, F., Koenig, J. L.  
*J. chem. Phys.* 53, **1970**, 1126
- [59] Rossi, F. et al.  
*J. Appl. Phys.* 75, **1994**, 3121
- [60] Cho, N-H. et al.  
*J. Mater. Res.*, 5, **1990**, 2543
- [61] Schwan, J., Silva, S.R.P., Ulrich, S. Batori, V., Ehrhardt, H.  
*J. Appl. Phys.*, 80, **1996**, 440
- [62] Capano, M. A., McDevitt, N. T., Singh, R. K., Qian, F.  
*J. Vac. Sci. Technol. A*, 14, **1996**, 431
- [63] Weast, R.C., Astle, M.J. (Eds.)  
*Handbook of Chemistry and Physics*  
CRC Press, Inc., Boca Raton, **1982-83**

## 17 Anhang

### 17.1 Verwendete Geräte

#### 17.1.1 Potentiostat/Galvanostat

Potentiostat:	Potentiostat/Galvanostat Modell 273A, Fa. EG&G Princeton Applied Research
Standard-Kalomelektrode:	Typ 303-NS-S7 Fa. Ingold
Graphit-Gegenelektrode:	Typ EO 96, Fa. HTW
Messzellenbehälter:	2,2 L-Planschliffbecher, Fa. Normag
Messzellenbehälter:	0,5 L-Korrosionszelle, Fa. Normag
Thermostat:	Typ NK 22, Fa. Haake
Computer:	PC AMD K6, 166 MHz, 32 MB RAM, Fa. Regelin, Gießen
Schnittstellenkarte:	Fa. Keithley, München
Software:	352 SoftCorr™ III, Corrosion Measurement Software, Version 3.05, Fa. EG&G Instruments Inc.

#### 17.1.2 Potential-Rausch-Messungen

Bezugselektrode:	Silber-/Silberchloridelektrode, Typ 6.0733.100, Fa. Metrohm
Messzellenbehälter:	2,0 L-Planschliffbecher, Fa. Normag
Thermostat:	Typ D8, Fa. Haake
Thermofühler:	Platinsensor 100R, 0,06%, Fa. PK Components

Temperaturanzeige	Digital pH-Meter Typ 647 / Nr. 324401, Fa. Knick
Referenzspannungsquelle:	Präzisionsspannungsgeber Typ S160 / Nr. 345931, Fa. Knick
Frequenzgenerator:	FG-506, Fa. Voltkraft
Oszilloskop:	TDS 210, Fa. Tektronix
Computer:	PC Intel Celeron, 566MHz, 128 MB RAM, Fa. Alternate
Schnittstellenkarte:	KPCI 3101, Fa. Keithley, München
Software:	TestPoint® Version 3.0, Fa. Capital Equipment Corporation

### **17.1.3 Weitere**

Rasterelektronenmikroskop:	REM 1200B, Fa. Leitz
Detektor:	Si(Li), Fa. Selena
Software:	GammaVision(A66-BI), V2.30, Fa. EG&G Instruments Inc.
Raman-Spektrometer:	Labram HR 800, Fa. Jobin Yvon
Lichtmikroskop:	Auflicht- und Durchlichtmikroskop Axiotech 30, Fa. Zeiss
Fotoapparat:	Powershot G3, Fa. Canon
Sputteranlage MaPI:	Modifizierte Anlage, Fa. R.D. Mathis

## **17.2 Verwendete Chemikalien/Verbrauchsmaterialien**

### **17.2.1 Probenvorbereitung**

Schleifpapier	SiC Grinding Paper, Typ P80 / Nr. 132001, Fa. Buehler
Schleifpapier	SiC Grinding Paper, Typ P180 / Nr. 132005, Fa. Buehler
Schleifpapier	SiC Grinding Paper, Typ P320 / Nr. 132009, Fa. Buehler
Schleifpapier	SiC Grinding Paper, Typ P600 / Nr. 132012, Fa. Buehler
Schleifpapier	SiC Grinding Paper, Typ P1200 / Nr. 132015, Fa. Buehler
Schleifpapier	SiC Grinding Paper, Typ P2500 / Nr. 132020, Fa. Buehler
Schleifpapier	SiC Grinding Paper, Typ P4000 / Nr. 132019, Fa. Buehler
Polieröl	Polishing Oil / Nr. 40-8142-128, Fa. Buehler
Diamantpaste	Metadi <sup>®</sup> Typ 9 µm / Nr. 154018, Fa. Buehler
Diamantpaste	Metadi <sup>®</sup> Typ 6 µm / Nr. 154016, Fa. Buehler
Diamantpaste	Metadi <sup>®</sup> Typ 1 µm / Nr. 154014, Fa. Buehler
Finish-Suspension-	Mastermet 2 / Typ 0.06 µm / Nr 40-6380-006, Fa. Buehler
Natriumhydroxid	NaOH / 1 mol/L Fb. Chemie
Wasserstoffperoxid-Lsg.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / 35%ig Fb. Chemie
Galvanicklack	Turcofom Mask, 537-42-HT Fa. Turco Chemie GmbH

Zweikomponenten Kleber	Quick Set Epoxy Adhesive, 850-940 Fa. RS Components
Silberleitkleber	Typ 3021 Fa. Epoxy Produkte GmbH

## 17.2.2 Korrosionsmessungen

Elektrolytsalz	Natriumchlorid p.A. / Typ 31434 / Nr. 21420, Fa. Riedel-de Haën
Elektrolytsalz	Kaliumchlorid p.A. / Typ 7R 20651 / Nr. 31249, Fa. Merck

## 17.3 Algorithmus zur Berechnung der FFT

```

PROCEDURE fftofreal (VAR mixed : mixedtype; realpoints : integer);
CONST twopi          = 6.2831853;
VAR  index, minusindex : freqindextype;
     temp1, temp2, temp3, w : complex;
     baseangle          : real;

```

```

PROCEDURE cadd (a, b : complex; VAR c : complex);
BEGIN {cadd}
  WITH c DO
  BEGIN
    realpart := a.realpart + b.realpart;
    imagpart := a.imagpart + b.imagpart
  END
END; {cadd}

```

```

PROCEDURE csubtract (a, b : complex; VAR c : complex);
BEGIN {csubtract}
  WITH c DO
  BEGIN
    realpart := a.realpart - b.realpart;
    imagpart := a.imagpart - b.imagpart
  END
END; {csubtract}

```

```

PROCEDURE cmultiply (a, b : complex; VAR c : complex);
BEGIN {cmultiply}
  WITH c DO
  BEGIN
    realpart := a.realpart*b.realpart - a.imagpart*b.imagpart;
    imagpart := a.realpart*b.imagpart + b.realpart*a.imagpart
  END
END; {cmultiply}

```

```

PROCEDURE conjugate (a : complex; VAR b : complex);
BEGIN {conjugate}
  WITH b DO
  BEGIN
    realpart := a.realpart;

```



```

    imagpart := -a.imagpart
  END
END; {conjugate}

PROCEDURE forwardfft (VAR data : dataarraytype; complexpoints : integer);
CONST twopi = 6.2831853;

PROCEDURE docomplextransform;
VAR partitionsize, halfsize, offset : dataindextype
    lowindex, highindex             : dataindextype;
    baseangle, angle                 : real;
    bits                             : integer;
    w, temp                          : complex;
BEGIN {docomplextransform}
  partitionsize := complexpoints;
  WITH data DO
  REPEAT
    halfsize := partitionsize DIV 2;
    baseangle := twopi/partitionsize;
    FOR offset := 1 TO halfsize DO
    BEGIN
      angle := baseangle * pred(offset);
      w.realpart := cos(angle);
      w.imagpart := -sin(angle);
      lowindex := offset;
      REPEAT
        highindex := lowindex + halfsize;
        csubtract (cp[lowindex], cp[highindex], temp);
        cadd (cp[lowindex], cp[highindex], cp[lowindex]);
        cmultiply (temp, w, cp[highindex]);
        lowindex := lowindex + partitionsize
      UNTIL lowindex >= complexpoints
    END;
    partitionsize := partitionsize DIV 2
  UNTIL partitionsize = 1
END; {docomplextransform}

PROCEDURE shufflecoefficients;
VAR lowindex, highindex : dataindextype;
    bits                 : integer;

FUNCTION log2 (index : integer) : integer;
BEGIN {log2}
  IF index = 1
  THEN log2 := 0
  ELSE log2 := succ(log2(index DIV 2))
END; {log2}

FUNCTION bitreversal (index, bits : integer) : integer;

FUNCTION reverse (bits, stib, bitsleft : integer) : integer;
BEGIN {reverse}
  IF bitsleft = 0
  THEN reverse := stib
  ELSE
  IF odd (bits)
  THEN reverse := reverse (bits DIV 2, succ (stib * 2),
                          pred (bitsleft))
  ELSE reverse := reverse (bits DIV 2, stib * 2, pred (bitsleft))
END; {reverse}

BEGIN {bitreversal}
  bitreversal := succ (reverse (pred(index), 0, bits))

```

```

END; {bitreversal}

PROCEDURE swap (VAR a, b : complex);
VAR temp : complex;
BEGIN {swap}
  temp := a;
  a := b;
  b := temp;
END; {swap}

BEGIN {shufflecoefficients}
  bits := log2 (complexpoints);
  WITH data DO
  FOR lowindex := 1 TO complexpoints DO
  BEGIN
    highindex := bitreversal(lowindex, bits);
    IF highindex > lowindex
      THEN swap (cp[lowindex], cp[highindex])
    END {shufflecoefficients}
  END;

PROCEDURE dividebyn;
VAR index : dataindextype;
BEGIN {dividebyn}
  WITH data DO
  FOR index := 1 TO complexpoints DO
  WITH cp[index] DO
  BEGIN
    realpart := realpart/complexpoints;
    imagpart := imagpart/complexpoints
  END
  END; {dividebyn}

BEGIN {forwardfft}
  docomplextransform;
  shufflecoefficients;
  dividebyn
END; {forwardfft}

BEGIN {fftoreal}
forwardfft (mixed.dataslot, realpoints DIV 2);
temp1 := mixed.dataslot.cp[1];
WITH mixed.coefslot, temp1 DO
BEGIN
  dcterm := (realpart + imagpart)/2;
  noiseterm := (realpart - imagpart)/2
END;
baseangle := -twopi/realpoints;
FOR index := 1 TO realpoints DIV 4 DO
BEGIN
  minusindex := (realpoints DIV 2) - index;
  WITH mixed.dataslot DO
  BEGIN
    conjugate (cp[succ(minusindex)], temp2);
    cadd (cp[succ(index)], temp2, temp1);
    csubtract (cp[succ(index)], temp2, temp2)
  END;
  w.realpart := sin(index*baseangle);
  w.imagpart := -cos(index*baseangle);
  cmultiply (w, temp2, temp2);
  cadd (temp1, temp2, temp3);
  csubtract (temp1, temp2, temp2);
  conjugate (temp2, temp2);

```

```
WITH mixed.coefslot.freqterms[index], temp3 DO
BEGIN
  cosineterm := realpart/2;
  sineterm := -imagpart/2
END;
WITH mixed.coefslot.freqterms[minusindex], temp2 DO
BEGIN
  cosineterm := realpart/2;
  sineterm := imagpart/2
END
END
END; {fftoreal}
```

## **17.4 Betriebsparameter**

### Anforderungen an Potentialmessung:

Messbereich Potentialmessung:	-1,25 – 1,25 V
Genauigkeit Potentialmessungen:	1,0 mV
Frequenzbereich der Potentialmessung:	Signale bis 2,5 kHz
min. Samplebereich der Messkarte:	5 kHz · 10 Punkte = 50 kSamples/s / Kanal

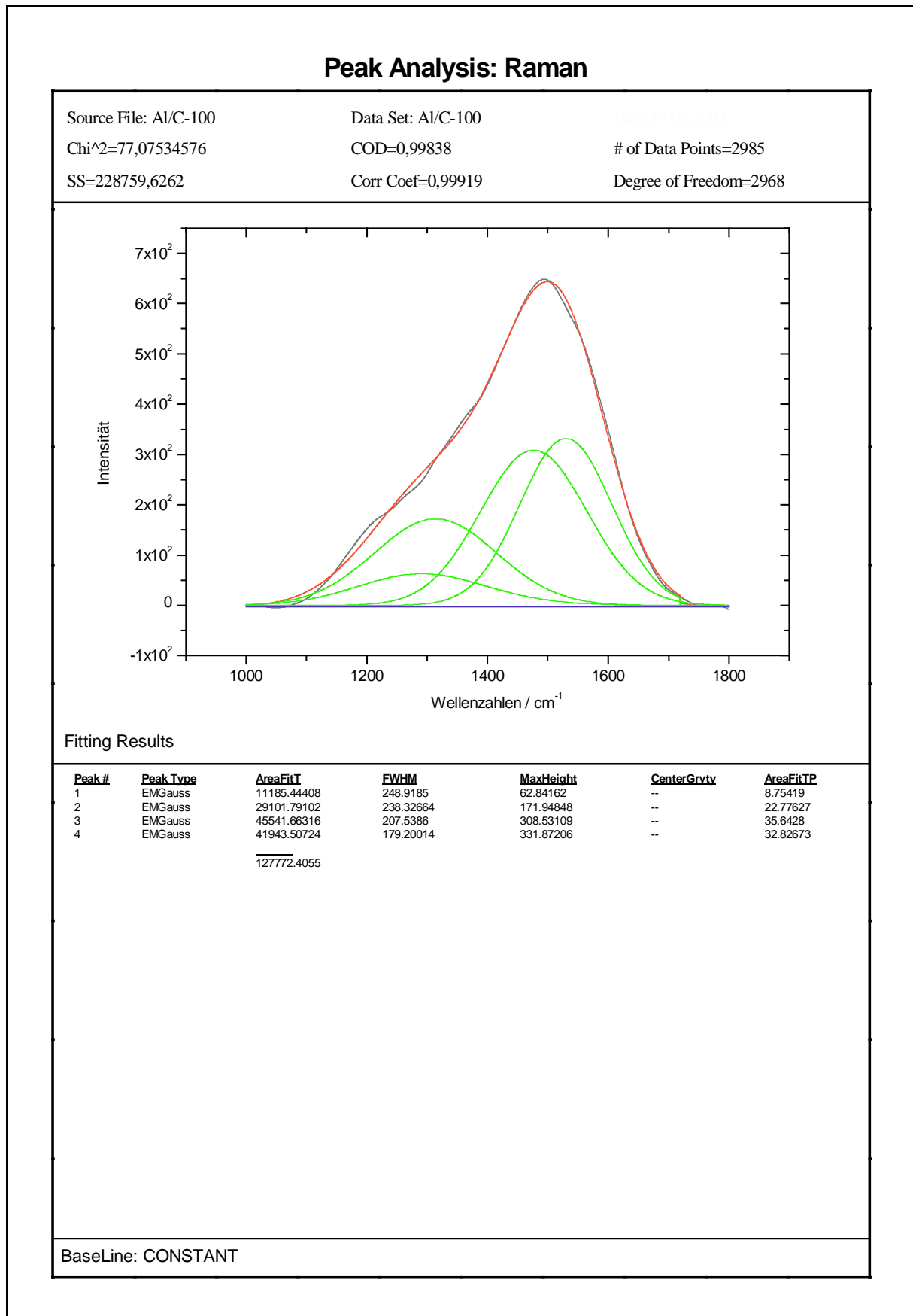
### Spezifikationen der Messkarte KPCI-3101:

Auflösung der Messkarte:	12bit ( $2^{12} = 4096$ Messpunkte)
max. Auflösung der Messungen:	2500 mV / 4096 = 0,62 mV
Samplebereich der Messkarte:	max. 225 kSamples/s

### Parameter der Potential Messungen:

- o 960 Zyklen á 1 Minute
- o Scanfrequenz 5 kHz
- o Signalauflösung 2,5 kHz mit 2 Punkten
- o FFT der erhaltenen Zyklen
- o Normierung der Amplitude führt zu FFT-Ergebnissen, bei denen die Amplituden der DC- und AC-Anteile durch n bzw. n/2 dividiert werden, wobei N der Anzahl der Datenpunkte entspricht.

## 17.5 Ergebnisse der Raman-Peak-Analyse



## Peak Analysis: Raman

Source File: Al/C-200

Data Set: Al/C-200

DATE/TIME: 2007

Chi<sup>2</sup>=1143,183033

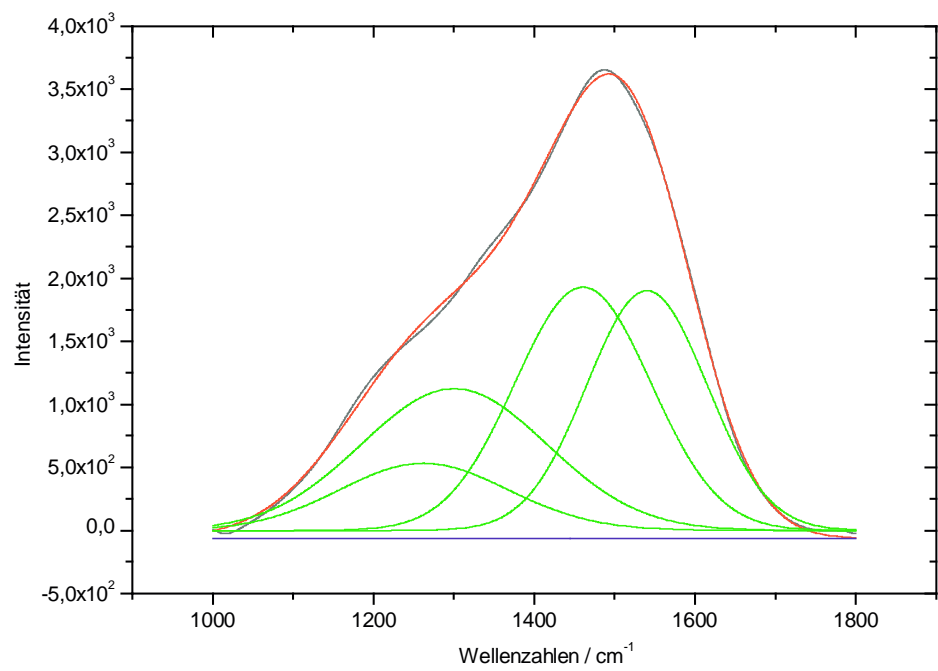
COD=0,99924

# of Data Points=2985

SS=3392967,243

Corr Coef=0,99962

Degree of Freedom=2968



### Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	EMGauss	92754.88139	246.67887	530.862	--	11.29821
2	EMGauss	216499.8213	272.5234	1123.06914	--	26.37123
3	EMGauss	273231.32882	199.21559	1928.9565	--	33.28154
4	EMGauss	238483.66877	176.56227	1899.35374	--	29.04902
		820969.70028				

BaseLine: CONSTANT

## Peak Analysis: Raman

Source File: Al/C-300

Data Set: Al/C-300

Date: 05.2007

Chi<sup>2</sup>=7405,828194

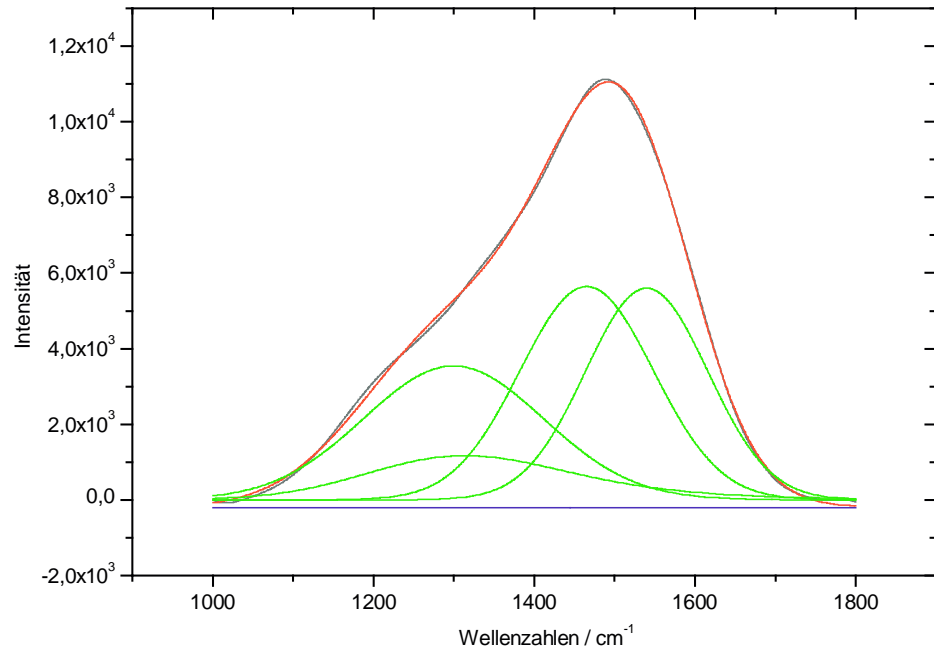
COD=0,99947

# of Data Points=2985

SS=21980498,08

Corr Coef=0,99974

Degree of Freedom=2968



### Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFit	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	EMGauss	257209.281	302.4354	1163.92487	--	10.65867
2	EMGauss	660320.52559	263.91547	3533.52983	--	27.36346
3	EMGauss	782310.23766	195.20758	5636.10272	--	32.41867
4	EMGauss	713306.87362	179.44698	5590.4718	--	29.5592
		2413146.9178				

BaseLine: CONSTANT

## Peak Analysis Raman

Source File: Al/C-400

Data Set: Al/C-400

Date: 15.05.2017

Chi<sup>2</sup>=33151,35615

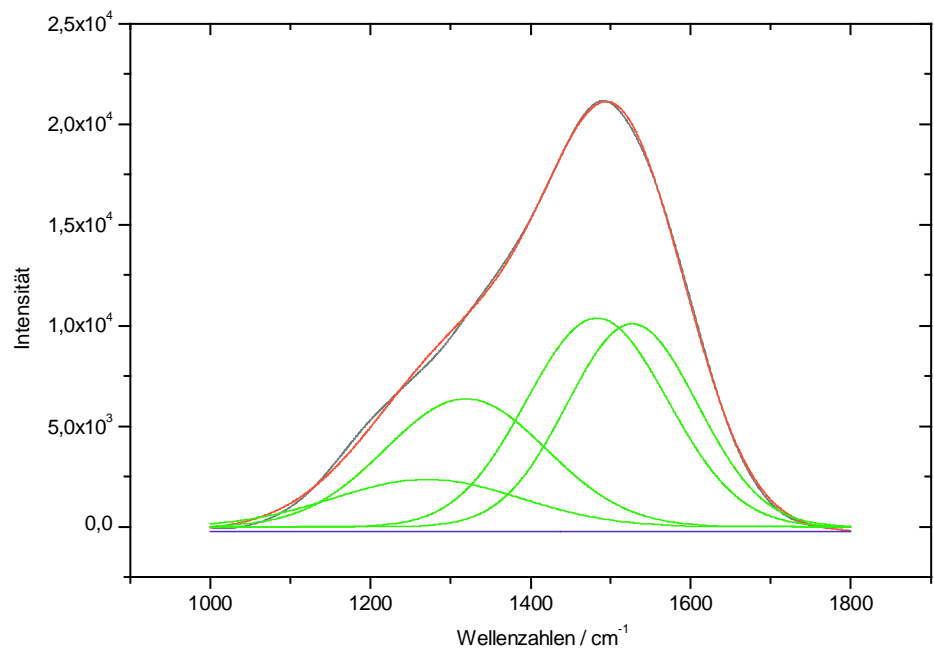
COD=0,99935

# of Data Points=2985

SS=98393225,04

Corr Coef=0,99968

Degree of Freedom=2968



### Fitting Results

Peak #	Peak Type	AreaFitI	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	EMGauss	455580.12175	274.5456	2358.11651	--	10.28046
2	EMGauss	1072134.7268	237.26415	6361.81225	--	24.19342
3	EMGauss	1531584.1968	207.6202	10370.91014	--	34.5612
4	EMGauss	1372214.1162	191.41584	10084.98004	--	30.96491
		4431513.1616				

BaseLine: CONSTANT





## Danksagung

An dieser Stelle sei all denjenigen gedankt, die durch ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- ❖ Herrn Prof. Dr. W. Ensinger, der es mir ermöglicht hat, mein Wunschthema zu bearbeiten. Durch seine intensive wissenschaftliche Betreuung habe ich viel gelernt.
- ❖ Herrn Prof. Dr. G.K. Wolf, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, für seine Bereitschaft, als Zweitgutachter zur Verfügung zu stehen.
- ❖ Herrn Dr. Burkhard Enders, auf dessen Hilfsbereitschaft ich mich immer verlassen konnte. Nicht zu vergessen die vielen netten Unterhaltungen über chemische und andere Themen und so manche gute Anregung.
- ❖ Herrn Dr. J. Knecht, der mir in Korrosionsfragen mit Rat und Tat zur Seite stand und mir gute Denkanstöße lieferte.
- ❖ Herrn Dr. F. Weller, der zu jeder Zeit für die Aufnahme der Raman-Spektren verfügbar war.
- ❖ Herrn Dr. P. Vater, für die Anfertigung der REM-Aufnahmen und die Durchführung der EDX-Messungen, und Steffen Happel für die Unterstützung bei der Auswertung.
- ❖ Meiner Praktikantin Emma Sharp und meinem Diplomanden Jens von Ringleben, ohne deren Hilfe diese Arbeit noch wesentlich länger gedauert hätte.
- ❖ Allen aktiven Mitgliedern der Arbeitsgruppe Ensinger: Yun-Young Lee, Jens von Ringleben, Falk Sittner und Thomas Zimmermann, allen Ehemaligen: Claudia Böhme, Burkhard Enders, Henrik Jungclas, Oswin Lensch, Melanie Leß, Steffi Pötz, und Isabel Veldkamp, und unseren Adoptierten: Andreas Banholczer und Alexander Dworschak. Mit Euch hatte ich viel Spaß und gute Kollegen.
- ❖ Meinen Eltern, die mich während meiner Promotion immer unterstützt haben und meine Entscheidungen mitgetragen haben.
- ❖ Meiner Freundin Henrike Schulze, die mit mir zusammen alle Höhen und Tiefen die das Anfertigen einer Doktorarbeit mit sich bringt durchleben musste.