

**Untersuchungen zur elektrochemischen
und atmosphärischen Sulfidierung
von Silber und Silber-Gold-Legierungen**

Der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades

DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt von

Luís Frederico Pinheiro Dick
Erlangen - 1991

Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung:	21.10.1991
Tag der Promotion:	29.11.1991
Dekan:	Prof. Dr. H. Mughrabi
Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Kaesche Prof. Dr. H. -G. Sockel

"Gedruckt mit Unterstützung des Deutschen Akademischen Austauschdienstes".

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
ZUSAMMENFASSUNG	iii
1. EINLEITUNG UND ZIEL DER ARBEIT	1
2. STAND DER KENNTNISSE	3
2.1 Elektrochemische Sulfidierung von Silber	3
2.1.1 Strukturelle und elektrische Eigenschaften von Ag_2S	3
2.1.2 Kinetische Aspekte der Ag-Sulfidierung	4
2.2 Elektrodenverhalten von AgAu-Legierungen in Sulfidlösungen	5
2.3 Atmosphärische Sulfidierung von Silber und Ag-Legierungen	5
3. EXPERIMENTELLES	8
3.1 Werkstoffe und Probenvorbereitung	8
3.2 Elektrochemische Messungen	9
3.2.1 Vorbereitung der Elektrolytlösungen	9
3.2.2 Gleichgewichtspotentiale im Versuchselektrolyten	10
3.2.3 Potentiodynamische und potentiostatische Messungen	11
3.2.4 Intermittierend galvanostatische Messungen	13
3.2.5 Messungen in H_2S -gespülten Lösungen	14
3.3 Untersuchungen zur atmosphärischen Sulfidierung	15
3.3.1 Auslagerung in H_2S -haltigen Atmosphären	15
3.3.2 Coulometrische Bestimmung der Sulfidschichtdicken	16
3.3.3 REM und TEM-Untersuchungen	16
4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	18
4.1 Elektrochemische Sulfidierung	18
4.1.1 Elektrodenverhalten von Pt und Au in Sulfidlösungen	18
4.1.2 Elektrodenverhalten von Ag in Sulfidlösungen	22
4.1.2.1 Anodisches Verhalten von Ag	22
4.1.2.2 Reduktion von Ag_2S -Schichten an Ag	26
4.1.3 Elektrodenverhalten von AgAu-Legierungen in Sulfidlösungen	28
4.1.3.1 Potentiodynamische Messungen an AgAu-Legierungen	28
4.1.3.2 Potentiostatische Messungen an AgAu-Legierungen	32

4.1.3.3	Angriffsmorphologie und Identifizierung der Korrosionsprodukte	40
4.1.4	Freie Korrosionspotentiale in H ₂ S-gespülten Lösungen und Lichteinfluß	43
4.1.5	Zusammenfassende Darstellung des Mechanismus der elektrochemischen Korrosion im System Ag, Au/HS ⁻ (aq)	46
4.2	Atmosphärische Sulfidierung	50
4.2.1	Intermittierend galvanostatische Reduktion von Sulfidschichten	50
4.2.2	Potentiodynamische Reduktion atmosphärisch sulfidierter Proben	54
4.2.3	Anfangsphase der Sulfidierung (t < 150h)	55
4.2.4	Sulfidierung bei Auslagerungszeiten größer als 150h	58
4.2.5	Einfluß von hygroskopischem Salz	59
4.2.6	REM-Untersuchungen der Angriffsmorphologie	62
4.2.7	TEM-Untersuchungen der Angriffsmorphologie	64
4.2.8	Zusammenfassende Darstellung des Mechanismus der atmosphärischen Sulfidierung von Ag und AgAu-Legierung	67
5.	LITERATURVERZEICHNIS	71
6.	ABBILDUNGEN	76

In der vorliegenden Arbeit wurde die wässrige und atmosphärische Sulfidierung von Silber und Silber-Gold-Legierungen untersucht. Mit Hilfe von elektrochemischen und mikroskopischen Methoden (REM, TEM) sowie mit Röntgendiffraktometrie und EDX wurden die Mechanismen der Korrosionsprozesse und die dabei entstandenen Korrosionsprodukte charakterisiert.

In Sulfidlösungen ($5 \cdot 10^{-4} \text{M} < [\text{HS}^-] < 5 \cdot 10^{-2} \text{M}$, $\epsilon < +200 \text{mV}$) wird an Silber als einziges Korrosionsprodukt das $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ gebildet. Die entsprechende Reaktion wird durch HS^- -Diffusion in der Lösung kontrolliert. Die Reduktion dicker Ag_2S -Schichten erfolgt in zwei experimentell unterscheidbaren Schritten, welche der Reduktion einer inneren kompakten Schicht und der einer äußeren porösen Schicht zugeordnet werden.

Ag-Au_{77} -Legierungen verhalten sich in Sulfidlösungen bei Potentialen zwischen $E(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S})$ und 110mV anodischer als dieses resistenzwert. Hierbei wird nur Ag_2S gebildet und Gold wird nicht oxidiert. Die Eindringtiefe der selektiven Ag-Au-Auflösung ist auf oberflächennahe Bereiche begrenzt (70 Atomlagen an AgAu_{10} , bzw. 4 an AgAu_{40}) und bei Legierungen mit niedrigem Au-Gehalt potentialabhängig.

Ab Potentialen $\epsilon > E(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}) + 110 \text{mV}$ wird die Bildung von Ag_3AuS_2 neben Ag_2S möglich, bzw. bei $\epsilon > E(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}) + 150 \text{mV}$ zusätzlich die von AgAuS . Die Ag_3AuS_2 -Bildung ermöglicht die Sulfidierung ohne Auftreten von Au-Anreicherung bei Legierungen mit γ_{Au} kleiner als 0,25; die AgAuS -Bildung die von Legierungen mit γ_{Au} zwischen 0,25 und 0,5. Dies ergibt sich aus dem Au/Ag-Verhältnis der angesprochenen AgAu-Sulfide. Der Potentialbereich, bei dem die Sulfidierung ohne Au-Anreicherung möglich ist, wird als Korrosionsbereich bezeichnet. Geschwindigkeitsbestimmend ist dabei die Kationenmigration durch die AgAu-Sulfide. Mit Zunahme des Au-Gehaltes steigt der Anteil der Ag-Au-Sulfide in den Sulfidschichten. Somit wird die Stromdichte der Sulfidierung geringer: Während bei AgAu_{10} in 10^{-2}M Sulfidlösung eine Stromdichte von $0,15 \text{mA}/\text{cm}^2$ nach

20h gemessen wird, beträgt dieser Wert bei AgAu40 nur $0,2\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die Sulfide auf AgAu-Legierungen zeigen charakteristische n-Halb-leitereigenschaften. Dies wird durch die Kationenmigrationskontrolle und die dabei hervorgerufene Verminderung der Ladungsträgerdichte erklärt.

Das Anlaufen von Silber in 1ppm H_2S -Atmosphären erfolgt bis zu Ag_2S -Schichtdicken von mindestens $0,5\mu\text{m}$ nach einem linearen Wachstumsgesetz. Bei 80%RL wird z.B. eine Sulfidierungsgeschwindigkeit von $0,15\text{nm}/\text{h}$ beobachtet. Geschwindigkeitsbestimmend ist eine Oberflächenreaktion, vermutlich die Bildung von Schwefel als Zwischenprodukt. AgAu10 und AgAu20 zeigen ebenfalls bis zu Schichtdicken von ca. 12nm bzw. 7nm lineares Sulfidwachstum, jedoch mit einer etwa 70% geringeren Geschwindigkeit als Silber. Aufgrund des Übergangs zu Kationentransportkontrolle durch die Sulfidschichten wird das Wachstum ab diesen Schichtdicken parabolisch. Die Sulfidierung von Ag und Ag-Au-Legierungen wird durch eine Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit beschleunigt, vermutlich durch die Katalyse der Schwefelabscheidung durch $(\text{H}_2\text{O})_{\text{ad}}$. Ebenso wird die Sulfidierungsgeschwindigkeit durch Kontamination der Oberfläche mit einem hygroskopischen Salz erhöht. Hierbei aber eindeutig durch das Auftreten eines elektrochemischen Mechanismus der Sulfidierung.

Die Bildung von ersten Sulfidkeimen bei Ag und Ag-Au-Legierungen erfolgt bevorzugt auf Oberflächendefekten, besonders auf den Durchstoßlinien von mehrfach überlagerten Stapelfehlern. Die bevorzugte Keimbildung auf Stapelfehlern ist bei Ag-Au-Legierungen stärker ausgeprägt als bei Silber.

Die Anlaufschichten auf Ag-Au-Legierungen enthalten Ag_2S , Ag_3AuS_2 und in geringeren Mengen wahrscheinlich auch AgAuS . Daher ist eine befriedigende Beständigkeit von Kontaktwerkstoffen auf Ag-Au-Basis gegen atmosphärischer Korrosion erst bei Legierungen mit einem Au/Ag-Verhältnis größer als 1:3 (At.%) zu erwarten. Um das Anlaufen durch zusätzliche Bildung von AgAuS ganz auszuschließen, sollte dieses Verhältnis sogar über 1:1 liegen.

1. EINLEITUNG UND ZIEL DER ARBEIT

Die Metalle Silber und Gold sind als Legierungsbestandteil hauptsächlich in zwei Anwendungsgebieten zu finden: in der Elektroindustrie als Kontaktwerkstoffe und in der Zahnprothetik als Dentallegierungen. Während Silber aufgrund seiner hohen Leitfähigkeit und des relativ niedrigen Preises als Legierungselement Einsatz findet, sind hohe Zusätze von Gold oder Palladium hinsichtlich einer Verbesserung des Korrosionsverhaltens angebracht. Aus Kostengründen wird versucht durch Zulegieren von Kupfer, Nickel und Zinn den Edelmetallgehalt zu erniedrigen ohne das Korrosionsverhalten zu beeinträchtigen.

Bei Legierungen mit hohen Ag-Gehalten werden Korrosionsschäden hauptsächlich durch die hohe Schwefelaffinität des Silbers hervorgerufen; Schwefelverbindungen aus geologischen und aus biologischen Prozessen (H_2S , OCS , CS_2 , Mercaptane), sowie aus Industrieemissionen (H_2S , SO_2), welche in sub-ppm Konzentrationen in der Atmosphäre vorhanden sind, können bekanntlich das Anlaufen von Ag-haltigen Kontaktwerkstoffen durch Bildung von Ag_2S verursachen. Dies kann sowohl zu einer unerwünschten Erhöhung des Kontaktwiderstandes, wie auch zu Kurzschlüssen führen, da Ag_2S die Fähigkeit hat, einige Millimeter über Isolatoren zu "kriechen" und eine gewisse Leitfähigkeit besitzt. Andererseits sind im Speichel Rhodanit und unterschiedliche organische S-Verbindungen enthalten, welche Dentallegierungen elektrochemisch sulfidieren können.

Obwohl die atmosphärische Sulfidierung von Silber seit einem viertel Jahrhundert untersucht wird, sind die dabei gewonnenen Ergebnisse noch kontrovers. Z.B. wird bei der Ag-Sulfidierung in verdünnten H_2S -Atmosphären über lineare /1/, 2/, parabolische /3/ und kubische /4/ Ag_2S -Wachstumsgesetze berichtet. Systematische Untersuchungen zur Kinetik der Sulfidierung von Ag-Au-Legierungen liegen bislang nur in schwefelhaltigen, nicht aber in H_2S -haltigen Atmosphären vor /5/. Sowohl bei diesen, wie auch bei anderen Untersuchungen der atmosphärischen und elektrochemischen Sulfidierung von Ag-Au-Legierungen wurde immer davon ausgegangen, daß Gold dabei nicht oxidiert wird. Das Anlaufen dieser Werkstoffe

wurde also als ein selektiver Korrosionsprozeß interpretiert.

Ag-Au-Chalcogenide sind stabile Substanzen /6/, die deswegen sogar in der Natur vorkommen, wie z.B. die Mineralien Uytenbogaardtit (Ag_3AuS_2) und Pétzit (Ag_3AuTe_2). Das Sulfid Uytenbogaardtit, bekannt als Mineral seit 1965 /7/, wird assoziiert mit Electrum (natürliche Ag-Au-Legierung) nahe bei schwefelhaltigen Wasserquellen gefunden. Die Uytenbogaardtit-Bildung kann somit als ein "natürlicher Korrosionsfall" angesehen werden. Es ist durchaus möglich, daß die chemischen Vorgänge der Uytenbogaardtit-Bildung auch bei der praktischen Anwendung von Ag-Au-Legierungen vorkommen. Diese Tatsachen blieben aber bislang außer acht.

Ziel dieser Arbeit ist daher, die Korrosionsmechanismen von Ag und Ag-Au-Legierungen in sulfidierenden Medien zu charakterisieren. Die Untersuchungen erstreckten sich dabei sowohl auf den wäßrigen, als auch den atmosphärischen Korrosionsangriff. Es stellte sich hierbei die Frage nach der Rolle von Gold bei diesen Korrosionsprozessen und dessen quantitativen Einfluß auf die Kinetik der Sulfidierung. Für die Experimente zur atmosphärischen Sulfidierung bot sich die Verwendung von 1ppm H_2S -haltigen Medien an, eine Konzentration, welche größenordnungsmäßig mit Spitzenwerten aus Industrieemissionen übereinstimmt. Für die Untersuchungen zur wäßrigen Sulfidierung wurden alkalische Sulfidlösungen gewählt, in denen H_2S überwiegend als HS^- vorliegt.

2. STAND DER KENNTNISSE

2.1 Elektrochemische Sulfidierung von Silber

Wegen der einzigartigen Eigenschaften von Ag_2S ist die $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ -Elektrode Ziel von vielen Untersuchungen der Festkörperelektrochemie und der Elektrochemie in wässrigen Lösungen gewesen. Diese Eigenschaften und auch Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen in sulfidhaltigen Lösungen werden zunächst zusammenfassend dargestellt.

2.1.1 Strukturelle und elektrische Eigenschaften von Ag_2S

Auf Silber bildet sich in sulfidhaltigen Medien bei Raumtemperatur (RT) als Korrosionsprodukt die Phase $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, bekannt als Akanthit. Akanthit hat ein monoklinisches Gitter ($a = 4,231$; $b = 6,920$; $c = 9,526\text{\AA}$; $\beta = 125,48^\circ$) und enthält 4 Ag_2S -Molekeln pro Elementarzelle. Die Sulfidionen bilden in $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ eine Überstruktur mit 2 Ag_2S -Molekeln, was einem leicht verzerrten kubisch raumzentrierten Gitter ($A = B = 4,887$; $C = 4,763\text{\AA}$; $\alpha = 89,13^\circ$; $\beta = 90,87^\circ$; $\gamma = 89,68^\circ$) entspricht /8/. Die Ag^+ -Ionen besetzen Stellen in dieser Überstruktur, die nahe an oktaedrischen und tetraedrischen Zwischengitterplätzen liegen /9/. Bei Temperaturen ab 176°C ist die kubische Modifikation $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (Argentit; $a = 4,860\text{\AA}$) stabil, die sich strukturell nicht wesentlich von $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ unterscheidet /9,10/.

Da sowohl bei der α - wie bei der β -Modifikation nur ein Teil der möglichen Plätze von Ag^+ besetzt ist /11/, hat Ag^+ in diesen Gittern eine hohe Beweglichkeit, welche die von S^{2-} -Ionen um einige Größenordnungen überschreitet. Bei einer Temperatur von $T = 18^\circ\text{C}$ z.B. betragen die Selbstdiffusionskoeffizienten von Ag^+ und S^{2-} in $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ $1,4 \cdot 10^{-9}$ bzw. $1,1 \cdot 10^{-19}\text{cm}^2/\text{s}$ /12/. Somit können die Transportvorgänge bei der Sulfidierung von Ag als Migration von Ag^+ -Ionen durch ein starres S^{2-} -Gitter betrachtet werden /8/.

Stöchiometrische Abweichungen in Ag_2S konnten bereits 1953 von Wagner quantitativ ermittelt werden /13/. Dies wird üblicherweise durch den Parameter δ in der Form " $\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$ " beschrieben. Die maximalen Werte von δ liegen bei ca. 10^{-6} für Akanthit /14/, bzw. bei 10^{-3} für Argentit /15/ und werden erreicht, wenn $\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$ in Gleichgewicht mit Ag steht. Damit die Elektroneutralität erhalten bleibt, wird der Überschuß von Ag^+ -Ionen, hervorgerufen durch ein $\delta > 0$, durch einen entsprechenden Elektronenüberschuß im Ag_2S -Gitter kompensiert /8,13/. Aufgrund dessen ist auf Silber gebildetes Ag_2S ein n-Halbleiter. Da aber schon bei Raumtemperatur die Ladungsträgerdichte hoch ist und die Bandlücke nur 0,9eV beträgt /14/, besitzt $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ eine hohe Elektronenleitfähigkeit, σ_{e1} . Das typische elektrochemische Verhalten von n-Halbleitern, d.h. das Auftreten von Photoströmen bei anodischer Polarisierung /16/, ist somit bei Ag/ Ag_2S -Elektroden nicht, oder in geringem Maße zu erwarten.

Die Ag^+ -Ionenleitfähigkeit, σ_{Ag} , in $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ im Gleichgewicht mit Ag variiert nach Literaturangaben bei RT zwischen $1,4 \cdot 10^{-5}$ und $5,9 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$, bzw. der entsprechende Ag^+ -Überföhrungszahl, t_{Ag} , zwischen 0,02 und 0,04 /12,14,17-20/. Es wird allgemein akzeptiert, daß σ_{Ag} nicht von stöchiometrischen Abweichungen in $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ beeinflusst wird, während σ_{e1} mit abnehmendem δ geringer wird /8,20/. Nach Jaenicke et al. /17/ dagegen liegt σ_{Ag} in $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ im Gleichgewicht mit Schwefel bei nur $2 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$. Da aber dieser Wert in hoch konzentrierter Na_2S -Lösung bei Potentialen anodischer als das S/S^{2-} -Gleichgewichtspotential ermittelt wurde /17/, ist anzunehmen, daß das $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ mit einer Schwefelschicht bedeckt war.

2.1.2 Kinetische Aspekte der Ag-Sulfidierung

Die Bildung von Ag_2S auf Ag in sulfidhaltigen Lösungen ist eine sehr schnelle Reaktion, deren Geschwindigkeit in der Regel durch Transportvorgänge bestimmt wird. Bei dünnen Ag_2S -Schichten ist die HS^- -Diffusion in der Lösung geschwindigkeitsbestimmend, bzw.

bei dickeren Schichten die Migration von Ag^+ -Kationen durch die Ag_2S -Schicht /19/. Der Ladungsdurchtritt an der Phasengrenze $\text{Ag}_2\text{S}|\text{Elektrolytlösung}$ ist nach potentiodynamischen Messungen von Birss und Wright /19/ irreversibel, während an der Phasengrenze $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{S}$ komplette Reversibilität angenommen wird /17/. Nach Jaenicke et al. /17/ betragen die entsprechenden Durchtrittskoeffizienten in dieser Reihenfolge: 0,53, bzw. -0,8. Mit Anwendung der Stromimpulsmethode wurde die Strom-Spannungskurve der Durchtrittsreaktionen am System $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{S}|\text{HS}^-$, getrennt von Diffusionsüberspannung und Widerstandspolarisation, ermittelt /17/. Hierdurch ergab sich als geschwindigkeitsbestimmender Schritt eine Reaktion erster Ordnung hinsichtlich der Sulfidionenkonzentration. Nach El Warraky et al. /21,22/ handelt es sich hierbei um die Bildung von AgSH als Zwischenprodukt.

2.2 Elektrodenverhalten von AgAu-Legierungen in Sulfidlösungen

Bei Untersuchungen an Ag-Au-Legierungen in Perchlorsäure, in Essigsäure und in ammoniakalischer Lösung fanden Tischer und Gerischer /23/, daß bei Überschreiten eines hinreichend anodischen Potentials massive selektive Ag-Auflösung auftritt, während Au an der Elektrode zurückbleibt. Analog dazu wurde bei Untersuchungen in sulfidhaltigen Lösungen, meistens an Dentallegierungen in künstlichem Speichel, stets angenommen, daß lediglich Ag durch Ag_2S -Bildung korrodiert wird, während Au nicht angegriffen wird /24-27/. Es wurde also hierbei nicht berücksichtigt, daß nicht nur Ag, sondern auch Au eine große chemische Affinität zu S hat /6/, welche für die Stabilität von Ag_3AuS_2 , AgAuS und Au_2S verantwortlich ist /7,28,29/.

2.3 Atmosphärische Sulfidierung von Silber und Ag-Legierungen

Obwohl im System $\text{Ag}/\text{O}/\text{S}$ unter atmosphärischen Bedingungen die

thermodynamisch stabilste Substanz AgSO_4 ist, enthalten Anlaufschichten auf Silber in der Regel ausschließlich $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ /30/. Somit wird die Geschwindigkeit des Anlaufens von reinem Silber durch die Kinetik der Ag_2S -Bildung bestimmt.

Für die Sulfidierung von Silber über Schwefelblüte (S_8) wird in der Literatur ohne Ausnahme von einem linearen Wachstumsgesetz berichtet /31-34/. Aufgrund des sehr niedrigen S_8 -Partialdrucks im Gleichgewicht mit Schwefel, wird die Sulfidierung durch den Transport in der Gasphase bestimmt. Die Sulfidierungsgeschwindigkeit ist hierbei von der relativen Luftfeuchtigkeit (RL) unabhängig /31-34/.

Im Gegensatz zu dem oben erwähnten, wurden bei der Ag-Sulfidierung in verdünnten H_2S -Atmosphären unterschiedliche Wachstumsgesetze gefunden: linear /1,2,31,35,36/, parabolisch oder fast parabolisch /3,37,38/ und kubisch /4/. Da die Sulfidierung in verdünnten H_2S -Atmosphären eine langsame Reaktion ist, wird diese Kontroverse wahrscheinlich durch die schwierige Bestimmung von sehr geringen Sulfidmengen und die Einstellung einer konstanten niedrigen H_2S -Konzentration über längere Zeit hervorgerufen.

Bei einem großen Teil von Untersuchungen über das Anlaufen von Ag und Ag-Legierungen wurde die Stärke der Sulfidierung durch Messung des Kontaktwiderstandes nach Auslagerung in Schadgasen durchgeführt /39-41/. Obwohl dieser Meßwert von größer Bedeutung für die Industrie ist, können hiervon keine Aussagen über die Kinetik der Korrosion abgeleitet werden, da der Kontaktwiderstand nicht nur von der Dicke der Anlaufschicht abhängt, sondern auch von deren Zusammensetzung, der Kontaktlast und der RL während der Messung des Widerstandes /30/.

Rice et al. /3/ beobachteten, daß die Sulfidierung von Silber in H_2S durch Zusätze von Oxidationsmitteln, nämlich Cl_2 , NO_2 , und O_3 , beschleunigt werden kann. Nach Interpretation dieser Autoren ist hierbei die Bildung von Schwefel an der Ag-Oberfläche geschwindigkeitsbestimmend. Somit wird der Einfluß von Oxidationsmitteln durch Beschleunigung der S-Bildung erklärt. Dies steht im Ein-

klänge mit früheren Mitteilungen über die Beschleunigung der Ag-Sulfidierung durch Verunreinigung der Ag-Oberfläche mit Eisen, oder durch Plazierung eines Eisendrahtes neben der Ag-Oberfläche /42,43/. Hierbei wurde eine katalytische Wirkung des Eisens auf die H_2S -Oxidation zum Schwefel angenommen. Andere Parameter, welche ebenfalls die Ag-Sulfidierung beschleunigen, sind die RL-Erhöhung /37/ und die Lichtbestrahlung der Ag-Oberfläche /35/. Eine katalytische Wirkung dieser zwei Parameter ist daher nahe liegend.

Die einzigen Untersuchungen zur Kinetik der atmosphärischen Sulfidierung von Ag-Au-Legierungen wurden in S_8 -Atmosphären durchgeführt /5/. Die Sulfidierung erfolgte hier in zwei linearen Wachstumsphasen: anfänglich mit gleicher Geschwindigkeit wie bei reinem Silber, später langsamer mit einer dem Ag-Gehalt der Legierung proportionalen Geschwindigkeit.

3. EXPERIMENTELLES

3.1 Werkstoffe und Probenvorbereitung

Die Untersuchungen zur elektrochemischen Sulfidierung wurden an reinem Silber und an binären AgAu-Legierungen mit 10, 20, 30, und 40Atom% Au durchgeführt. Wegen der relativ milden atmosphärischen Korrosionsbedingungen wurde bei der atmosphärischen Sulfidierung lediglich das Verhalten von Ag und der Legierungen mit niedrigem Goldgehalt, AgAu10 und AgAu20, untersucht. Zur Kinetik der Schwefelabscheidung wurden zusätzlich Experimente an reinem Gold durchgeführt.

Die Werkstoffe zur Probenherstellung lagen in folgenden Formen vor: Silber als 0,5mm dickes, walzhartes Blech (Reinheit 99,99Gew.%); AgAu-Legierungen als Gußbarren, erschmolzen bei Leybold Heraeus aus Ag und Au mit einer Mindestreinheit von 99,99Gew.%. Die AgAu-Gußbarren wurden in mehreren Stichen zu Blechen mit zirka 0,5mm Dicke gewalzt. Aus diesen Blechen wurden rechteckige Plättchen mit Flächen zwischen 3 und 4cm² geschnitten und mit einer Bohrung ($\varnothing = 1\text{mm}$) versehen, die zum Aufhängen der Proben im Klimaschrank diente. Um mögliche vorhandene Heterogenitäten abzubauen, wurden die Proben vier Stunden lang im Vakuum (10hPa) bei 800°C geglüht (Ofenabkühlung), wodurch sich eine mittlere Korngröße von ca. 1mm einstellte.

Alle Untersuchungen wurden an polierten Oberflächen durchgeführt. Hierzu wurden die Probenoberflächen mit SiC-Papier bis zur Körnung 4000 naß geschliffen und mit 1 μm -Diamantpaste und Neutralseife als Schmiermittel poliert. Die Reinigung erfolgte im Ultraschallbad in der Reihenfolge: Ethanol, Methanol und Aceton. Teilweise wurden Proben zur atmosphärischen Sulfidierung zusätzlich mittels galvanostatischer kathodischer Polarisation in 0,01N NaOH ($i = -1\text{mA}/\text{cm}^2$, RT) entfettet. Da diese Methode zu keinem Unterschied in der Sulfidierungsgeschwindigkeit führte, wurde auf die kathodische Entfettung später verzichtet.

3.2.1 Vorbereitung der Elektrolytlösungen

Über Korrosionsuntersuchungen in sulfidhaltigen Lösungen finden sich wenige Literaturangaben; dies ist wahrscheinlich auf die schwierige Handhabung dieses Mediums zurückzuführen. Sulfidionen sind in Anwesenheit von Sauerstoff unbeständig und bilden mit der Zeit unter Lichteinfluß Schwefel und Polysulfide. Andererseits entweichen aus Lösungen mit mittlerem oder niedrigem pH-Wert, die durch Stickstoffspülung sauerstofffrei gehalten werden, die Sulfide über die Gasphase als H_2S , da die erste Dissoziationskonstante von H_2S 10^{-7} beträgt /44/. Die elektrochemischen Messungen wurden deswegen in sauerstofffreien, stark alkalischen Sulfidlösungen durchgeführt. Eine Ausnahme hiervon bilden die Versuche, die unter 4.1.4 beschrieben sind.

Die Elektrolytlösungen für die potentiodynamischen und potentiostatischen Versuche wurden folgendermaßen vorbereitet: 400ml einer 2M NaOH-Lösung wurden durch eine ca. 12-stündige N_2 -Spülung in der Versuchszelle (Quickfit-Topf) sauerstofffrei gemacht. Zur Einstellung der Sulfidkonzentration wurden anschließend bestimmte Mengen einer Sulfidstammlösung gleichem pH-Wertes direkt in die Zelle gegeben. Die Stammlösung wurde unter Verwendung von O_2 -armem, entsalztem Wasser, NaOH-Plättchen (Merck, p.A.) und $Na_2S \cdot xH_2O$ ($7 \leq x \leq 9$) (Merck, p.A.) angesetzt. Die genaue Sulfidkonzentration dieser Lösung wurde mittels potentiometrischer Titration mit Hilfe einer ionensensitiven Ag/Ag₂S-Elektrode (Orion, Typ 941600) und Zugaben von Bleiperchlorat bestimmt /45/.

Das Gleichgewichtspotential $E(Ag/Ag_2S)$ in der Versuchslösung wurde mit der ionensensitiven Ag/Ag₂S-Elektrode kontrolliert. Das so bestimmte $E(Ag/Ag_2S)$ stimmte im Rahmen der Meßgenauigkeit ($\pm 5mV$) mit dem Literaturwert /47/ überein.

Für die oben beschriebenen Elektrolytlösungen wird unter Berücksichtigung des H^+ -Aktivitätskoeffizienten /46/ ein pH-Wert von 14,1 berechnet. Nach neuesten Angaben in der Literatur /47/ be-

trägt die zweite Dissoziationskonstante von H_2S $10^{-17,3}$, so daß auch in den stark alkalischen 2M NaOH-Elektrolyten die Sulfide überwiegend als HS^- -Ionen vorliegen. Ein Teil der Messungen wurde aber bei niedrigeren pH-Werten durchgeführt (vgl. 4.1.4).

3.2.2 Gleichgewichtspotentiale im Versuchselektrolyten

Zur Berechnung von Gleichgewichtspotentialen der elektrochemischen Reaktionen, die für diese Untersuchungen von Interesse sind, wurden die thermodynamischen Daten aus der neusten IUPAC-Ausgabe /44/, oder von Licht /47/ entnommen. Diese Reaktionen und deren Gleichgewichtspotentiale sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Alle folgenden Potentialangaben beziehen sich auf die Normalwasserstoffelektrode (NHE).

Tabelle 1: Elektrochemische Reaktionen und entsprechende Gleichgewichtspotentiale ([1], [5] und [6] aus /44/, [2]-[4] aus /47/). 2.Spalte: allgemein; 3.Spalte: für eine (2M NaOH + 10^{-2}m/l Na_2S)-Versuchslösung; T = 25°C; *: pH_2 bzw. $\text{pO}_2 = 1\text{atm}$.

Reaktion	E/mV (NHE)	E/mV (NHE)
[1]* $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2$	$-828 - 59,2 \cdot \log(a_{\text{OH}^-})$	-837
[2] $\text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{Ag} + \text{HS}^- + \text{OH}^-$	$-687 - 29,6 \cdot \log(a_{\text{HS}^-} \cdot a_{\text{OH}^-})$	-632
[3] $\text{S} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{HS}^- + \text{OH}^-$	$-476 - 29,6 \cdot \log(a_{\text{HS}^-} \cdot a_{\text{OH}^-})$	-421
[4] $\text{Au}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{Au} + \text{HS}^- + \text{OH}^-$	$-230 - 29,6 \cdot \log(a_{\text{HS}^-} \cdot a_{\text{OH}^-})$	-175
[5] $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	$+342 - 59,2 \cdot \log(a_{\text{OH}^-})$	+333
[6]* $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$	$+401 - 59,2 \cdot \log(a_{\text{OH}^-})$	+392

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, liegt das Gleichgewichtspotential für die Schwefelabscheidung, unabhängig von der HS^- -Konzentration der Lösung, 211mV anodischer als das für die Sulfidierung von Silber. Wird das (HS^-/S) -Gleichgewichtspotential überschritten, ist es möglich, daß abgeschiedener Schwefel in Form von leichtlöslichen Polysulfiden unterschiedlicher Kettenlänge in den Elektrolyt übergeht. Zur Reduktion dieser Polysulfide können keine Gleichgewichtspotentiale angegeben werden, da ihre Konzentrationen unter den gegebenen Versuchsbedingungen unbestimmt sind.

3.2.3 Potentiodynamische und potentiostatische Messungen

Die potentiodynamischen Messungen an AgAu-Legierungen und Teile dieser Messungen an reinem Silber wurden in Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt /48/.

Der Versuchsaufbau für die potentiodynamischen und potentiostatischen Messungen ist im Blockschaltbild vom Abb. 1 dargestellt. Abgesehen von der üblichen potentiostatischen Drei-Elektroden-Schaltung wurden noch verwendet:

- Ein Dreieckspannungsgenerator zum Potentialvorschub.
- Ein Integrator, zur Ermittlung der während des Versuches geflossenen Ladungsmenge.
- Eine ionensensitive Ag/Ag₂S-Elektrode zur Kontrolle der HS^- -Konzentration in der Versuchslösung.

Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur in ruhender Elektrolytlösung durchgeführt. Die Lösungen wurde vor Versuchsbeginn 12 Stunden mit N_2 gespült. Die Proben befanden sich in einem Probenhalter aus Polyamid und waren zwischen zwei Platinspitzen festgeklemmt. Die Platinspitze und die elektrische Ableitung wurden durch Epoxidharz und Glasröhrchen von der Lösung isoliert. Die Abmessungen der Probenhalter waren so gewählt, daß sie durch die 15mm-Glasschlifföffnung der Versuchszelle (Quickfit) eingeführt werden konnten. Die Versuchselektrode wurde unter starker N_2 -Spü-

lung rasch in die Zelle eingeführt, um der Eintritt von O_2 weitgehend zu vermeiden und eine HS^- -Oxidation im Elektrolyten zu verhindern. Als Gegenelektrode diente ein Platinblech und als Bezugselektrode eine $Ag/AgCl$ -Elektrode in 3,5N KCl , die mit der Meßzelle über eine Glasfritte und eine Haber-Luggin-Kapillare verbunden war.

Zur Entfernung möglicher Kontaminationen von der Oberfläche, sowie von O_2 wurden die Elektroden 12 Stunden vorpolarisiert. Dies geschah bei einem Startpotential $\epsilon_s = -750mV$, welches zwischen der Wasserstoffentwicklung und dem der jeweiligen HS^- -Konzentration entsprechenden Ag/Ag_2S -Gleichgewichtspotential liegt. Die Sulfidzugabe zur Lösung erfolgte während dieser Vorbehandlung.

Ausgehend von ϵ_s wurden die potentiodynamischen Messungen durch Polarisation in die anodische Richtung bis zum Umkehrpotential, $\epsilon_u = +200mV$, und in die kathodische Richtung bis zu $\epsilon = -1000mV$ durchgeführt. Hiermit wurden die unerwünschten Reaktionen der Silberoxidbildung und der Sauerstoffentwicklung (vgl. Tab. 1) verhindert. Bei einem Teil der Messungen an Silber wurde ϵ_u kathodischer als $E(HS^-/S)$ gewählt, um auch die Reaktion der Schwefelabscheidung ganz auszuschließen.

Es wurden auch potentiodynamische Messungen an synthetischem Ag_3AuS_2 durchgeführt. Hierbei war das Ziel, allein die Existenz von Photoeffekten an diesem Silbergold-sulfid zu verifizieren, ohne diese Effekte genau charakterisieren zu wollen. Zur Synthese wurden stöchiometrische Mengen von Ag -, Au - und S -Pulver in einer Quarzampulle unter Vakuum ($10^{-2}hPa$) eingeschmolzen und 15 Tage lang bei $500^\circ C$ im Ofen ausgelagert. Das Röntgenbeugungsspektrum des Pulvers zeigte nur Ag_3AuS_2 -Reflexe. Aus dem erhaltenen Ag_3AuS_2 -Pulver wurden Elektroden in einer zylindrischen Preßform bei $6 \cdot 10^4 hPa$ gepreßt. Für Messungen unter Lichtausschluß wurde die Versuchszelle mit einer lichtdichten Folie umwickelt. Die Belichtung erfolgte mit weißem Licht, welches durch einen Kaltlichtleiter (Schott KL1500) zur Elektrode geleitet wurde.

Sofern nicht anders vermerkt, wurden die potentiostatischen Mes-

sungen folgendermaßen durchgeführt: Das Potential $\epsilon = -750\text{mV}$ zur Elektrodenvorpolarisation (s. oben) wurde durch Zusammenschaltung von Potentiostat und Dreieckspannungsgenerator eingestellt. Hierzu lag das am Potentiostat eingestellte Potential schon beim gewünschten Versuchswert, das am Dreieckspannungsgenerator bei einem entsprechend entgegengesetzten Wert, so daß die Versuchselektrode bei $\epsilon = -750\text{mV}$ gehalten wurde. Die potentiostatische Messung selbst begann durch Ausschaltung der entgegengesetzten Spannung des Generators und daher mit einer raschen Elektrodenumpolarisation zum Versuchspotential. Diese Messungen wurden an AgAu-Legierungen in (2M NaOH + 9,3mmol/l Na₂S)-Lösung bei Potentialen anodischer als E(Ag/Ag₂S) durchgeführt, ohne E(Ag/Ag₂O) zu überschreiten. Nach einer 20-stündigen Polarisation wurden die Elektroden in der gleichen Lösung potentiodynamisch reduziert. Um die entstandenen Korrosionsprodukte zu identifizieren, wurden einige Proben nach der Polarisation mittels Röntgendiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Die bei diesen Untersuchungen u.U. verunreinigte Probenseite wurde mit Lack (Leshon) abgedeckt und anschließend wie oben beschrieben reduziert.

3.2.4 Intermittierend galvanostatische Messungen

Wird eine Elektrode galvanostatisch polarisiert, können die Veränderungen an ihrer Oberfläche mit der Zeit zum Auftreten unterschiedlicher Reaktionen führen. Durch periodische Unterbrechung des Stromflusses ist es möglich, das Elektrodenpotential der entsprechenden, nacheinander auftretenden elektrochemischen Reaktionen zu messen, ohne sämtliche Überspannungen mitzuerfassen. Die Methode der intermittierenden galvanostatischen Polarisation, die von Lange und Mitarbeitern /49/ entwickelt wurde, eignet sich zur Bestimmung von Gleichgewichtspotentialen an Elektroden zweiter Art, welche die Bildung von Verbindungen mit unterschiedlicher Valenz der Metallionen zeigen. Unter Anwendung dieser Methode fanden Horvát und Hackl /50/ bei der Oxidation von Silber in sulfidhaltigen Lösungen eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Gleichgewichtspotentialen, besonders bei

geringen Stromdichten und in gerührten Lösungen. Andererseits war es nur bei höheren Stromdichten und in ruhenden Lösungen möglich, die Bildung von Verbindungen höherer Metalloxidationsstufen zu beobachten /50/.

In dieser Arbeit dienten die intermittierend galvanostatischen Versuche zum Vergleich zwischen atmosphärisch und elektrochemisch gebildeten Korrosionsprodukten an Ag und AgAu-Legierungen. Im ersten Fall wurden die Proben zur Sulfidbildung in H₂S-haltigen Atmosphären ausgelagert (s. 3.3.1) und anschließend intermittierend galvanostatisch reduziert. Bei den elektrochemisch gebildeten Sulfiden erfolgte sowohl die Oxidation als auch die Reduktion unter intermittierender galvanostatischer Polarisierung.

Die Messungen wurden in sauerstofffreien, gerührten NaOH-Lösungen mit einem pH-Wert von 10 oder 13 durchgeführt. Die Sulfidkonzentrationen der Lösungen wurden bei sehr niedrigen Werten, bei etwa 10⁻⁷mol/l, eingestellt. Die gleiche Sulfidkonzentration wurde auch bei der coulometrischen Bestimmung von atmosphärisch gebildeten Sulfidschichten verwendet (s. 3.3.2). Zur galvanostatischen Polarisierung der Elektroden diente eine Stromquelle, die in der Zentralwerkstatt der Universität gebaut wurde. Die Stromquelle lieferte rechteckige Strompulse, die auf eine Dauer von 1s eingestellt wurden. Die Pause zwischen zwei Pulsen betrug jeweils 2s. Das Elektrodenpotential wurde üblicherweise mit Hilfe eines mV-Meters und einer 3,5N Ag/AgCl-Elektrode gemessen.

3.2.5 Messungen in H₂S-gespülten Lösungen

Der Zeitverlauf des freien Korrosionspotentials wurde an Ag, AgAu₁₀, und AgAu₂₀, sowie an Platin in einer 3•10⁻³ molaren NaCl-Lösung gemessen, die mit der Gasmischung Luft/lppm H₂S gespült wurde. Es wurde hier versucht, elektrochemische Bedingungen zu simulieren, die während der atmosphärischen Sulfidierung auftreten können, falls ein Elektrolytfilm auf der Probe vorhanden ist. Die Gasmischung wurde im Klimaschrank erzeugt (s. 3.3.1) und di-

rekt in die Versuchszelle eingeleitet. Nach einer ca. 12-stündigen Spülung zur Sättigung der Lösung mit H_2S und O_2 , wurde die Versuchselektrode in die Lösung eingetaucht. Während der Messung wurde die H_2S /Luft-Spülung weiter durchgeführt.

3.3 Untersuchungen zur atmosphärischen Sulfidierung

3.3.1 Auslagerung in H_2S -haltigen Atmosphären

Für die Auslagerung der Proben in feuchten, H_2S -haltigen Atmosphären stand ein Schadgasklimaschrank (Heraeus-Vötsch VSKLM 10/240) zur Verfügung. Hiermit konnten die relative Luftfeuchtigkeit und die Temperatur mit einer Konstanz von $\pm 1\%$, bzw. $\pm 0,3^\circ C$ eingestellt werden. Die Funktionsweise der gesamten Versuchsanordnung (Klimaschrank, Gasleitung und Gasanalysator) veranschaulicht die Skizze in Abb. 2. Die H_2S -Konzentrationschwankung über einen längeren Zeitraum betrug höchstens $\pm 0,1$ ppm. Bei raschem Ein- und Ausbau der Proben ist sie kurzzeitig minimal auf 0,6ppm gesunken und hat nach ca. 20min wieder den Sollwert erreicht. Die Prüfatmosphäre wurde mit einem Gasdurchsatz von 230 l/h kontinuierlich ausgetauscht; dies entspricht einem zweimaligen Austausch der Atmosphäre pro Stunde.

Bei den Auslagerungsversuchen wurden die Proben mit einem Polyamid-Faden an einem Ständer aufgehängt, der in den Klimaschrank gestellt wurde. Alle Versuche wurden bei $T = 25^\circ C$ und bei einer H_2S -Konzentration von 1ppm durchgeführt. Die relative Luftfeuchtigkeit wurde auf 70, 80 bzw. 90% eingestellt.

Um den Einfluß von hygroskopischen Salzen auf die Sulfidierung zu untersuchen, wurde auf Ag-, AgAu10- und AgAu20-Proben vor der Auslagerung NaCl abgeschieden. Dazu wurden die Proben zuerst in eine an NaCl gesättigte 30vol.% Ethanol/Wasser-Lösung eingetaucht, unmittelbar danach in NaCl-gesättigtes Ethanol eingetaucht und anschließend in einem Heissluftstrom getrocknet. Mit diesem Verfahren konnte eine gleichmäßige Verteilung von NaCl-Kristalli-

ten auf der Oberfläche erreicht werden.

3.3.2 Coulometrische Bestimmung der Sulfidschichtdicken

Nach Auslagerung der Proben in der Schadgasatmosphäre wurde die Menge der entstandenen Sulfide coulometrisch bestimmt. Die Reduktionsladungen wurden potentiodynamisch gemessen, in gleicher Weise wie es im Kapitel 3.2.2 beschrieben ist. Als Elektrolyt wurde hier eine mit N_2 -gespülte pH 10-Pufferlösung (Merck Titrisol 10) mit der Zusammensetzung von: 3,092g/l H_3BO_4 , 3,728g/l KCl, 1,756g/l NaOH verwendet, deren Na_2S -Gehalt auf ca. 10^{-7} eingestellt war. Das Ag/Ag₂S-Gleichgewichtspotential, gemessen mit der ionensensitive Elektrode, lag immer zwischen -350 und -370mV. Dieser Wert diente als Startpotential bei der Reduktion der Ag-Proben. Da stark sulfidierte AgAu-Proben bei $E(Ag/Ag_2S)$ schon kathodische Ströme zeigten, wurde bei diesen Proben das Startpotential 100 bis 120mV anodischer als $E(Ag/Ag_2S)$ gewählt. Die Reduktion wurde in ruhender Lösung durchgeführt, um die Diffusionsgrenzstromdichte der Reduktion von Restsauerstoff so klein wie möglich zu halten.

3.3.3 REM und TEM-Untersuchungen

Die Angriffsmorphologie der atmosphärisch sulfidierten Proben wurde durch Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Ag₂S erwies sich als eine mit Elektronen schlecht durchstrahlbare Substanz: Anfangs durchstrahlbare Proben wurden nach längeren Auslagerungszeiten, besonders im Fall von reinem Silber, ganz undurchstrahlbar. Aus diesem Grund wurde nur das Anfangsstadium der Sulfidierung, bis zu ca. 11 Stunden, im TEM untersucht. Um das fortgeschrittene Stadium der Sulfidierung im REM beobachten zu können, mußten die Proben, wegen der geringeren Auflösung dieses Verfahrens, bis zu 800h sulfidiert werden.

Zur Herstellung dünner Folien für die TEM-Untersuchungen wurde die Düsenstrahl-Technik angewendet. Optimale Ergebnisse wurden mit einem KCN-haltigen Elektrolyten (68g/l KCN, 15g/l $K_4(FeCN_6)$, 15g/l Na-Tartrat, 14ml H_3PO_4 , 4ml NH_4OH ; 10°C, 10V) nach Segall und Clarebrough /51/, der eigentlich zum Elektropolieren von Gold entwickelt worden ist, erreicht. Um die durch Hantieren mit den sehr weichen Proben, oder die durch den Düsenstrahl verursachten Verformungen abzubauen, sowie um eine möglicherweise vorhandene Goldanreicherung an der Oberfläche zu beseitigen, wurden die gedünnten Proben anschließend im Vakuum (10^{-2} hPa, 600°C, 1h) gegläht.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Elektrochemische Sulfidierung

4.1.1 Elektrodenverhalten von Pt und Au in Sulfidlösungen.

Vor Beginn der Untersuchungen mit Silber und mit den AgAu-Versuchslegierungen sollten potentiodynamische Messungen an den Edelmetallen Platin und Gold in 2M NaOH mit und ohne 10^{-2} M Na_2S Aufschluß über die Redoxreaktionen liefern, bei denen HS^- -Ionen beteiligt sind. Bei langen Polarisationsdauern von bis zu 30h in 1M KOH konnten Rand und Woods /52/ an Pt und Au erst bei Potentialen oberhalb von +200mV Pt-, bzw. oberhalb von +570mV Au-Ionen im Elektrolyt nachweisen. Es wird also im untersuchten Potentialbereich von -900 bis +200mV keine merkbare Auflösung von Pt oder Au in der 2M NaOH-Versuchslösung erwartet. Eine Belegung der Elektroden mit Oxidmonolagen, welche durch Chemisorption von O oder OH^- entstehen, ist aber im untersuchten Potentialbereich möglich /52-54/.

Die Stromdichte-Potentialkurven (i/ϵ -Kurven) von Pt in 2M NaOH, aufgenommen mit unterschiedlichen Polarisationsgeschwindigkeiten (Abb.3), zeigen den erwarteten Verlauf. Im Bereich von -850 bis -300mV findet die Adsorption/Desorption von atomarem Wasserstoff statt, die aufgespaltet in mehrere Peaks auftritt /52/. Die Pt-Oxidbildung durch Sauerstoffadsorption bei Potentialen ab -50mV steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Hackerman /55/.

In Anwesenheit von Sulfiden wird die H-Adsorption am Platin stark behindert: Im ersten anodischen Potentialdurchlauf sind die entsprechenden Peaks nur schwach ausgeprägt. Beim zweiten Durchlauf werden diese Peaks nicht mehr beobachtet und eine reproduzierbare i/ϵ -Kurve entsteht ab dem zweiten Zyklus (Abb.4). Auf die Wiedergabe des ersten Potentialdurchlaufes wurde hier verzichtet. Die Verhinderung der H-Adsorption ist wahrscheinlich auf die Blockierung der Pt-Oberfläche durch HS^- -Ionen zurückzuführen. Somit findet HS^- -Adsorption an Pt bereits unterhalb von -900mV statt. Ein

möglicher HS^- -Adsorptionspeak in diesem Potentialbereich ist daher durch die hohe Stromdichte der H_2 -Entwicklung überlagert. Anders als beim Eisen, Nickel und Chrom /56/, wird eine katalytische Wirkung von HS^- auf die Wasserstoffentwicklung an Platin nicht beobachtet. In Anwesenheit von Sulfiden zeigt sich die Stromdichte dieser Reaktion sogar niedriger.

Das mittlere Potential zwischen den Auftritt von anodischen und kathodischen Stromdichten im Abb.4 liegt bei etwa -450mV. Somit kann die entsprechende Reaktion der Oxidation von HS^- zum Schwefel zugeordnet werden, deren Gleichgewichtspotential -428mV beträgt. Im Bereich der HS^- -Oxidation zeigt die i/ϵ -Kurve eine geringe Neigung ($d\epsilon/d\log i = 260\text{mV}$) und geht unabhängig von der Polarisationsgeschwindigkeit in ein Plateau über, das bei etwa 0mV anfängt. Die Existenz dieses Plateaus kann nicht durch HS^- -Diffusionskontrolle erklärt werden, da wie später gezeigt wird (vgl. 4.1.2), die HS^- -Diffusionsgrenzstromdichten bei der Sulfidierung von Silber bei viel höheren Werten liegen als die hier beobachteten Stromdichten. Nach Umkehren der Polarisationsrichtung fallen die Stromdichten anfänglich mit der gleichen Neigung wie die, die vor Erreichen des Plateaus gemessen werden. Aus diesen Gründen könnte hier als Kontrollmechanismus der Ladungstransport durch die schlecht leitende Schwefelschicht an der Pt-Oberfläche angenommen werden. Eine andere Möglichkeit wäre die Geschwindigkeitskontrolle durch eine der S-Abscheidung nachgelagerten chemischen oder elektrochemischen Schwefelauflösung zu löslichen Polysulfiden.

Die an Gold in 2M NaOH gemessenen i/ϵ -Kurven sind in Abb. 5 dargestellt. Die H-Adsorptionspeaks, welche am Platin stark ausgeprägt sind, werden am Gold nicht beobachtet. Über die Abwesenheit von H-Adsorption an Gold ist in der Literatur mehrmals berichtet worden /52,53,55,57/. In Abb.5 sind zwei anodische Peaks bei -700 und -250mV zu erkennen. Dies steht teilweise in Einklang mit den Ergebnissen von Kirk et al. /53/, die für Gold in 1M KOH von 3 Peaks unterhalb der Au(III)-Oxidbildung, bei -650, -250 und +250mV, berichten. Die beobachteten Peaks werden nach /53/ der unterschiedlich starken Adsorption von OH^- bei der Bildung von

AuOH-Monolagen auf unterschiedlich orientierten Kristallflächen zugeschrieben.

Während am Platin die HS^- -Oxidation von einem Stromdichteplateau geprägt ist, führt diese Reaktion am Gold (Abb.6) zu anodischen Peaks in beiden Polarisationsrichtungen. Dieses Verhalten ist in folgender Weise zu beschreiben: Bei anodischer Polarisationsrichtung wird im Bereich A in Abb.6 Schwefel an der Au-Oberfläche abgeschieden. Die maximal erreichten Stromdichten nehmen am Gold ähnliche Werte an wie am Platin (140, bzw. $100\mu\text{A}$ bei $v=1\text{mV/s}$). Im Bereich B, bei Potentialen zwischen -180 und -120mV , fällt die Stromdichte um ca. eine Größenordnung ab und die Elektrode zeigt einen passivähnlichen Zustand im Bereich C.

Die Passivierung der Au-Elektrode kann aber nicht durch die Blockierung der Oberfläche mit Schwefel erklärt werden, da in diesem Fall das Gleiche auch am Platin zu beobachten sein müßte. Der Abfall der Stromdichten tritt bei einem Potential von -180mV ein, welches in guter Übereinstimmung mit dem $\text{Au}/\text{Au}_2\text{S}$ -Gleichgewichtspotential (-178mV) steht. Somit wird die Passivierung der Au-Elektrode durch die Bildung von Au_2S gedeutet. Mit der Umkehr der Polarisationsrichtung erreicht die Stromdichte ein Minimum und nach Unterschreiten von $E(\text{Au}/\text{Au}_2\text{S})$ reaktiviert sich die Elektrode. Beim kathodischen Potentialdurchlauf ist dann die Elektrode im Bereich A wieder frei von Au_2S und zwischen $E(\text{Au}/\text{Au}_2\text{S})$ und $E(\text{HS}^-/\text{S})$ wird erneut ein Peak der HS^- -Oxidation gemessen. Die Differenz zwischen Stromdichten im Passivzustand und dem minimalen Wert nach Umkehren der Polarisationsrichtung nimmt mit abnehmender Polarisationsgeschwindigkeit ab. Das weist darauf hin, daß die Elektrode eine bestimmte Reaktivierungszeit braucht, die durch die Auflösung von bereits gebildetem Au_2S bestimmt wird.

Dieser Vorgang der Passivierung und Reaktivierung von Gold wurde auch in Cl^- -, SCN^- - und CN^- -haltigen Lösungen beobachtet /58,59/. In diesen Fällen wird aber die Passivierung durch die Bildung von Au_2O_3 bei hohen Potentialen hervorgerufen. In Chloriden und in Cyaniden findet im Aktivbereich allein die Oxidation vom Gold zu Au-Komplexen statt /58,59/. Dagegen wird in Rhodanid die Aktiv-

stromdichte hauptsächlich der Oxidation dieser Spezies zu $(\text{SCN})_2$ zugeschrieben und nur zu geringem Teil der Bildung von Au-Komplexen /58/.

In Tabelle 2 sind anodische und kathodische Ladungsdichten, Q_+ und Q_- , aufgelistet, welche bei den potentiodynamischen Messungen an Gold und Platin im Potentialbereich von -900 bis +200mV aufgenommen wurden. Für die Messungen in sulfidhaltiger Lösung ist auch der prozentuale Anteil der anodischen Ladung die von kathodischer Ladung nicht kompensiert wird, $(\Delta Q/Q_+) \cdot 100\%$, angegeben. Für Pt in HS^- -freier 2M NaOH-Lösung ist Q_+ unabhängig von v , wie es für Adsorptions- und Desorptionsvorgänge zu erwarten ist. Da an Pt starke H_2 -Entwicklung auftritt, die entsprechende anodische Teilreaktion aber fehlt, ist hier die kathodische Ladungsdichte Q_- erheblich größer als die anodische.

Tabelle 2: Ladungsdichten für Gold und Platin in 2M NaOH mit und ohne $10^{-2}\text{mol/l Na}_2\text{S}$ in Abhängigkeit der Polarisationsgeschwindigkeit. Q_+ : anodische; Q_- : kathodische; $(\Delta Q/Q_+) \cdot 100$: nicht kompensierte anodische Ladungen in %.

		1mV/s	5mV/s	10mV/s	
Pt	ohne Sulfid	Q_+ (mC/cm ²)	4,306	4,562	4,585
		Q_-	-49,645	-7,467	-6,227
	mit Sulfid	Q_+	47,199	17,814	9,852
		Q_-	-6,523	-2,477	-1,294
		$(\Delta Q/Q_+) \cdot 100\%$	86%	86%	87%
	Au	ohne Sulfid	Q_+ (mC/cm ²)	0,316	0,233
Q_-			-0,300	-0,232	-0,202
mit Sulfid		Q_+	43,446	18,041	12,472
		Q_-	-6,573	-2,116	-1,837
		$(\Delta Q/Q_+) \cdot 100\%$	85%	88%	85%

An Pt und Au liegen die Stromdichten der HS^- -Oxidation um eine Ordnungsgröße höher als bei der entsprechenden Schwefelreduktion (Abb. 4 und 6). Somit werden auch wesentlich höhere anodische Ladungsdichten als kathodische beobachtet (vgl. Tab. 2). Hierbei liegt der prozentuale Anteil der anodischen Ladungen, die nicht kompensiert werden, für beide Metalle unabhängig von v bei

86(±1)%. Das bedeutet, daß ein hoher und konstanter Anteil des abgeschiedenen Schwefels in Form löslicher Polysulfide in den Elektrolyt geht und daher während des Potentialrücklaufes nicht mehr reduziert werden kann. Ferner können $(\Delta Q/Q^+)$ -Werte als Kriterium für das Auftreten von Schwefelabscheidung bei der Sulfidierung von Ag und AgAu-Legierungen verwendet werden.

4.1.2 Elektrodenverhalten von Ag in Sulfidlösungen

4.1.2.1 Anodisches Verhalten von Silber

Die Stromdichte-Potential-Kurven von Silber in sulfidhaltigen Lösungen können in vier charakteristische Bereiche aufgeteilt werden (Abb. 7, 8, 12-14). In der Reihenfolge, wie sie im Laufe eines Experimentes auftreten, sind dies folgende Bereiche:

- 1- Bereich geringer anodischer Stromdichten zwischen dem Startpotential E_s und $E(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S})$;
- 2- Ein einziges anodisches Stromdichtemaximum knapp oberhalb von $E(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S})$;
- 3- Bereich, in dem die Stromdichte kontinuierlich, aber sehr wenig abfällt und aus diesem Grund hier als "Plateau" bezeichnet wird. Dieser Bereich erstreckt bis zum Umkehrpotential und beim Rücklauf fast bis zu $E(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S})$;
- 4- Bereich der Ag_2S -Reduktion (wird im Kapitel 4.1.2.2 behandelt).

In Abb. 7 sind typische potentiodynamische i/E -Kurven von Silber in 2M NaOH-Lösungen unterschiedlicher Sulfidkonzentration, aufgenommen mit einer Polarisationsgeschwindigkeit von $v = 50\text{mV/s}$, dargestellt. Ausgehend vom Startpotential $E_s = -750\text{mV}$ wird bis zu $E(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S})$ der jeweiligen Konzentration eine Stromschulter beobachtet, deren Höhe allein von der Polarisationsgeschwindigkeit

bestimmt wird (Abb. 7). Die Ladungsdichte, gemessen zwischen E_s und $E(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S})$, beträgt $0,06(\pm 0,01)\text{mC}/\text{cm}^2$ und ist unter den Versuchsbedingungen unabhängig von Sulfidkonzentration oder Polarisationsgeschwindigkeit. Auch in Abwesenheit von Sulfid wird die gleiche Ladungsdichte gemessen. Deshalb werden die Stromdichten in diesem Potentialbereich durch Doppelschichtaufladung und/oder Wasserstoffadsorptionsvorgänge erklärt.

Birrs und Wright /60/ erwähnen für Silber in alkalischen Sulfidlösungen das Auftreten eines Strompeaks bei einem Potential 120mV kathodischer als $E(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S})$, das der Bildung einer Ag_2S -Monolage zugeordnet wurde. Diese Ergebnisse konnten hier unter keinen Versuchsbedingungen bestätigt werden. Die Ladungsdichte des Monolagepeaks beträgt nach /60/ $0,2\text{mC}/\text{cm}^2$ und ist damit wesentlich höher als die eigene gemessene Ladungsdichte ($0,06\text{mC}/\text{cm}^2$) im gleichen Potentialbereich. Die Untersuchungen von Birrs und Wright wurden an in HNO_3 angeätzten Ag-Elektroden durchgeführt, was zur teilweisen oder kompletten Entfernung von Verformungsschichten, die beim Poliervorgang auftreten, führt. Die Autoren berichten auch, daß der Monolagepeak bei manchen Proben nicht beobachtet werden konnte. Möglicherweise hängt das Potential der Ag_2S -Monolagebildung stark von der Oberflächenbehandlung ab und könnte an polierten Ag-Oberflächen zu kathodischeren Potentialen verschoben sein. Dann wäre der Monolagepeak von kathodischen Strömen der H_2 -Entwicklung überlagert. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse von Horány und Vértes /61/ unterstützt. Durch Anwendung von ^{35}S -Isotopen und Radiotracer-Methoden konnten sie zeigen, daß die S-Chemisorption am Silber bei relativ kathodischen Potentialen, im Bereich starker H_2 -Entwicklung, auftreten kann.

Der steile Anstieg der Stromdichte-Potential-Kurven erfolgt bei Potentialen, die mit berechneten Werten von $E(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S})$ gut übereinstimmen (vgl. Tab. 1). Wie für eine durchtrittskontrollierte Reaktion zu erwarten, findet man eine lineare Beziehung zwischen $\log(i)$ und ϵ (Abb. 7). Eine Kontrolle durch Ionenmigration im Elektrolyten wurde früher an rotierenden Ag-Elektroden in stark gerührten, konzentrierten Sulfidlösungen beobachtet /19/. In diesem Fall sollte i linear mit ϵ steigen und $d\epsilon/di$ gleich dem ohm-

schen Widerstand des Elektrolyten zwischen Luggin-Kapillare und Ag-Oberfläche sein /19/. Dieses Verhalten wird bei den Messungen in ruhenden Sulfidlösungen nicht beobachtet.

Im Bereich des anodischen Peaks zeigt die Ag-Oberfläche schon Interferenzfarben und wird im Verlauf der Polarisation mit Wachstum der Ag_2S -Schicht schwarz. Mit Zunahme der Sulfidkonzentration (Abb. 7) oder der Polarisationsgeschwindigkeit (Abb. 8) nehmen Peak- und Plateaustromdichte zu. Abgesehen von einem kleinen Stromsprung wegen der Doppelschichtumladung /62/, bleibt die Stromdichte im Plateaubereich nach Umkehren der Polarisationsrichtung näherungsweise konstant. Dieses Verhalten ist typisch für diffusionskontrollierte Vorgänge unter instationären Bedingungen /63/ (hierbei ändert sich während der Messung der Konzentrationsgradient an der Oberfläche, wodurch sich die Abhängigkeit der Plateaustromdichte von v erklärt). Eine Migrationskontrolle der Ag_2S -Bildung durch die Wanderung von Ag-Kationen in der Silbersulfidschicht hätte einen raschen Abfall der Stromdichten beim Umkehrpotential zu Folge /19/. Dieses Verhalten wurde unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht beobachtet, auch nicht bei geringen Polarisationsgeschwindigkeiten und höheren Sulfidkonzentrationen, wobei Ag_2S -Schichtdicken in $1/10\mu\text{m}$ -Bereich während des anodischen Potentialdurchlaufes entstehen.

Wie oben erläutert, handelt es sich bei der Ag_2S -Bildung um eine elektrochemische Reaktion unter Diffusionskontrolle, nämlich die Diffusion von HS^- -Ionen zur Elektrodenoberfläche. Unabhängig davon ob die entsprechende Durchtrittsreaktion reversibel oder irreversibel abläuft, sollte die Peakstromdichte i_p in diesem Fall eine lineare Beziehung mit $v^{1/2}$ und mit der HS^- -Konzentration haben /63/. Dies wird tatsächlich beobachtet, wie in den Graphiken in Abb. 9 und 10 gezeigt.

Für einen reversiblen Ladungsdurchtritt sollte das Peakpotential ϵ_p nicht mit der Polarisationsgeschwindigkeit v variieren. Andererseits ist, bei vollständiger Irreversibilität des Ladungsdurchtrittes, eine Verschiebung in ϵ_p mit zunehmende v gemäß

$$d\epsilon_p/d\log(v) = 29,6\text{mV}/\alpha z_\alpha \quad [7]$$

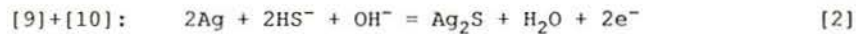
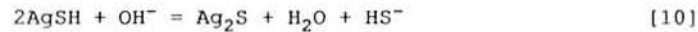
zu erwarten. Dabei ist α der Durchtrittskoeffizient und z_α die Zahl der ausgetauschten Elektronen beim geschwindigkeitsbestimmenden Schritt sowie sämtlicher Teilschritte, die diesem vorgelagert sind /63/. In Abb. 11 ist ϵ_p als Funktion von $\log(v)$ für unterschiedliche HS^- -Konzentrationen wiedergegeben. Die Steigung $d\epsilon_p/d\log(v)$ nimmt Werte zwischen 22,3 und 0,5mV an. Damit kann man die elektrochemische Reaktion als irreversibel betrachten. Da die Bestimmung von ϵ_p mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist und da die Verschiebungen von ϵ_p gering sind, kann das Produkt (αz_α) durch Gleichung [7] nur ungenau ermittelt werden. Besser gelingt dies mit der Gleichung von Delahay für die Peakstromdichte i_p (A/cm^2) /62/:

$$i_p = 3,01 \cdot 10^5 z (\alpha z_\alpha)^{1/2} D^{1/2} C v^{1/2} \quad [8]$$

In Gleichung [8] ist D der Diffusionskoeffizient der reagierenden Spezies (hier die HS^- -Ionen) in cm^2/s , C ihre Konzentration in der Lösung in mol/cm^3 und v die Polarisationsgeschwindigkeit in V/s. Man erhält, mit $D(\text{HS}^-) = 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ /19/, bei konstanter HS^- -Konzentration und Variation von v für αz_α einen Wert von $1,05 \pm 0,1$. Bei der Ag_2S -Bildung kann z_α nur den Wert 1 oder 2 annehmen. Somit wird ein mittlerer Wert von $\alpha = 0,53 \pm 0,05$ mit $z_\alpha = 2$ erhalten. Mit Hilfe der Stromimpulsmethode an vorsulfidierten Ag-Proben fanden Jaenicke und Mitarbeitern /17/ $\alpha = 0,53$, in guter Übereinstimmung mit den hier ermittelten Werten.

Andererseits, bei konstanter Polarisationsgeschwindigkeit und Variation der HS^- -Konzentration liefert Gleichung [8] $\alpha = 0,5 \pm 0,1$, mit einer Tendenz zu kleineren Werten bei höheren Geschwindigkeiten ($\alpha \approx 0,45$ bei $v = 50 \text{mV}/\text{s}$). Dieses Verhalten kann möglicherweise durch einen der Durchtrittsreaktion nachgelagerten chemischen Schritt erklärt werden: Mit Zunahme der Geschwindigkeit nimmt i_p zu, da die HS^- -Oberflächenkonzentration am Strommaximum bei hohen Geschwindigkeiten größer ist als bei kleinen. Ein nachgelagerter chemischer Schritt, welcher sich bei niedrigen Geschwindigkeiten im Gleichgewicht befindet, könnte mit Zunahme der Geschwindigkeit zunehmend der geschwindigkeitsbestimmende Schritt werden. Somit werden kleinere i_p -Werten beobachtet als im Fall einer reinen

Diffusionskontrolle /63/. Nach Untersuchungen von El Warraky et al. /21,22/ handelt es sich bei der Ag-Sulfidierung um eine Reaktion erster Ordnung bezüglich der HS⁻-Konzentration, was durch die Bildung von AgSH als Zwischenprodukt gedeutet wird. In diesem Fall ergeben sich für die Ag₂S-Bildung folgende Teilreaktionen:



4.1.2.2 Reduktion von Ag₂S-Schichten an Silber

Obwohl im anodischen Potentialdurchlauf am Silber stets nur ein Oxidationspeak der Ag₂S-Bildung vorhanden ist, treten unter bestimmten Versuchsbedingungen im kathodischen Teil des Diagramms zwei Reduktionspeaks auf. Bei hohen Polarisationsgeschwindigkeiten von 50 oder 100mV/s, wenn also nur geringe anodische Ladungen geflossen sind, wird nur ein kathodischer Peak beobachtet, der hier als Peak I bezeichnet wird. Peak I wird wegen seiner Potentiallage eindeutig der Ag₂S-Reduktion zugeordnet. Im Gegensatz dazu erscheint bei relativ niedrigen Polarisationsgeschwindigkeiten ein zusätzlicher Reduktionspeak (Peak II), der unabhängig von v und von der HS⁻-Konzentration ca. 65mV kathodischer als Peak I liegt. Die Peakstromdichten des Ag₂S-Reduktionspeaks (I) und des Peaks II steigen beide mit zunehmender HS⁻-Konzentration und mit abnehmender Polarisationsgeschwindigkeit, wie in Abb.12 bzw. Abb.13 zu sehen ist. Dieser Effekt zeigt sich aber viel stärker bei Peak II als bei Peak I. Das bedeutet, daß es sich beim Peak II um die Reduktion einer Schwefelverbindung handelt, die nur an relativ stark sulfidierten Proben beobachtet werden kann.

Im Potentialbereich, in dem Peak II an Silber auftritt, wird an

Platin und an Gold kein Peak beobachtet. Somit ist Peak II nicht der Schwefelreduktion zuzuordnen. Außerdem ist die Schwefelabscheidung durch wesentlich höhere anodische als kathodische Ladungsdichten ($\Delta Q \gg 0$) gekennzeichnet, wie in Abschn. 4.1.1 gezeigt wurde. Am Silber liegt ΔQ sehr nahe bei Null und es treten hier keine Reduktions- oder Oxidationspeaks des Schwefels auf. Im untersuchten HS^- -Konzentrationsbereich von 0,56mM bis 40mM wird also an Silber kein Schwefel gebildet.

Peak II kann entweder durch die Reduktion einer weiteren Ag-S-Verbindung neben $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ erklärt werden, z.B. $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, AgSH, oder AgS, oder aber durch die Aufspaltung der Ag_2S -Reduktion in zwei Peaks, der Reduktion einer kompakten und einer porösen Schicht entsprechend. Den kathodischen i/ϵ -Kurven in Abb.12 und 13 ging jeweils eine anodische Polarisation bis zu einem Umkehrpotential $\epsilon_u = +200\text{mV}$ voraus. Hierbei wird das Gleichgewichtspotential $E(\text{HS}^-/\text{S})$ um 625mV überschritten. In Abb. 14 (Kurven a, b, c) sind i/ϵ -Kurven des Silbers dargestellt, bei denen $E(\text{HS}^-/\text{S})$ nicht überschritten wurde ($\epsilon_u < E_{\text{HS}^-/\text{S}}$). Während bei Kurve a die Polarisationsrichtung nach Erreichen von ϵ_u gleich umgekehrt wurde, wurde bei den Kurven b und c das Potential bei ϵ_u gehalten, bis etwa die gleiche anodische Ladungsdichte geflossen war wie bei den Versuchen mit $\epsilon_u = +200\text{mV}$ und $v = 1\text{mV/s}$. Bei Kurve a wird bei der Reduktion nur Peak I beobachtet. Kurven b und c zeigen zwei Reduktionspeaks, obwohl ϵ_u 25mV bzw. 80mV kathodischer als $E(\text{HS}^-/\text{S})$ liegt. Hiermit wird gezeigt, daß das Auftreten von zwei Reduktionspeaks an sulfidiertem Silber allein durch die Größe der bei der Ag_2S -Bildung geflossenen Ladung bestimmt wird.

Stark sulfidierte Ag-Proben zeigen eine poröse, schlecht haftende Ag_2S -Schicht. Wird diese Schicht mit einem Filterpapier abgewischt, liegt darunter eine glatte, kompakte Schicht. Röntgenbeugungsaufnahmen von Proben, bei denen die poröse Schicht entfernt wurde, oder bei denen die Reduktion kurz vor dem Auftreten von Peak II unterbrochen wurde, zeigen lediglich Ag- und $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ -Reflexe (Abb. 15). Somit wird Peak I zur Reduktion einer kompakten Ag_2S -Schicht zugeschrieben und der kathodischer liegende Peak II der Reduktion einer porösen Ag_2S -Schicht, die zusätzlich bei

stark sulfidierten Proben gebildet wird.

Ein ähnliches Verhalten (zwei Reduktionspeaks, anodischerer Peak dominiert bei geringen anodischen Ladungen) wird für die Ag-Oxidation zu AgCl in Chloridlösungen berichtet /64/. Dort konnte die Aufspaltung des Reduktionspeaks nicht erklärt werden. In Bromid- und in Jodidlösungen wird dieses Verhalten aber nicht beobachtet /65,66/.

Horvath und Hackl /50/ beobachteten durch intermittierende galvanostatische Polarisierung ein Potentialplateau bei einem Potential 340mV anodischer als $E(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S})$ und interpretierten dies als die Bildung von AgS. Die Existenz dieses Ag(II)-Sulfid wurde hier nicht bestätigt. Jedes HS^- -Ion das während der anodischen Polarisierung an die Ag-Oberfläche gelangt wird zur Ag_2S -Bildung benutzt.

4.1.3 Elektrodenverhalten von AgAu-Legierungen in Sulfidlösungen

4.1.3.1 Potentiodynamische Messungen an AgAu-Legierungen

Während Silberelektroden im Potentialbereich $-750\text{mV} < \epsilon < +200\text{mV}$ als einzige anodische Reaktion die Ag_2S -Bildung zeigen, sind bei AgAu-Legierungen mehrere anodische Reaktionen zu unterscheiden, die durch eine Anzahl von bis zu 5 Peaks im anodischen Potentialdurchlauf gekennzeichnet sind. In Abb. 16 sind zum Vergleich die Stromdichte-Potential-Kurven von Ag und AgAu-Legierungen in 2M NaOH-Lösungen mit $9,65\text{mmol/l HS}^-$ bei $v = 1\text{mV/s}$ dargestellt. Bei Potentialen nahe bei $E(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}) = -630\text{mV}$ erfolgt der Anstieg der anodischen Stromdichte. Unter bestimmten Versuchsbedingungen kann man an allen untersuchten AgAu-Legierungen die fünf anodischen Peaks beobachten. Diese anodischen Peaks werden in unterschiedlicher Weise von den Versuchsparametern Sulfidkonzentration, Polarisationsgeschwindigkeit und Au-Gehalt der Legierung beeinflusst, wie im folgenden beschrieben wird.

Der Einfluß der Sulfidkonzentration auf die i/ϵ -Kurven der Legierungen wird durch die Diagramme 17 bis 20 dargestellt. Dort wurde die HS^- -Konzentration der 2M NaOH-Lösungen zwischen 0,56 und 9,65mmol/l variiert, während die Polarisationsgeschwindigkeit stets 1mV/s betrug. Bei relativ niedrigen Sulfidkonzentrationen zeigen die i/ϵ -Kurven von AgAu10 (Abb. 17, Kurven a,b) und von AgAu20 (Abb. 18, Kurve a) im anodischen Bereich die für diffusionskontrollierte Reaktionen typische Gestalt: Nach Durchlaufen der Peaks I und II wird ein Stromdichteplateau erreicht, das von der Umkehr der Polarisationsrichtung nicht unterbrochen wird. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Plateaubereich ist hier, wie am reinen Silber, allein die HS^- -Diffusion zur Elektrodenoberfläche. Bei $v = 1\text{mV/s}$ und höheren Sulfidkonzentrationen (Abb. 17, c-e; Abb. 18, b-e) oder Au-Gehalten (Abb. 19, 20) treten im anodischen Bereich andere Kontrollmechanismen auf, z.B. Ag-Diffusion in der Legierung oder Kationenmigration im Sulfid. Durch diesen Wechsel des Kontrollmechanismus treten alle anodischen Peaks in Erscheinung.

Beim Potentialrücklauf werden an AgAu10 zwei kathodische Peaks beobachtet, kI und kII, die den anodischen Peaks I und II entsprechen (Abb. 17). Anders als beim Silber ist dies nicht durch eine Aufspaltung des Ag_2S -Reduktionspeaks zu erklären (vgl. 4.1.2.2): Während Peak kI wegen seiner Potentiallage eindeutig der Ag_2S -Reduktion zugeschrieben werden kann, liegt Peak kII wesentlich anodischer als $E(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S})$. Der Übergang zu kathodischen Stromdichten, welcher zu Peak kII führt, erfolgt hier bei Potentialen ca. 150mV kathodischer als an Platin bei gleicher Sulfidkonzentration (Abb. 4). Somit kann dieser Peak weder der Ag_2S -, noch der Schwefelreduktion zugeordnet werden. Peaks II und kII beziehen sich wahrscheinlich auf der Bildung und Reduktion eines Ag-Au-Sulfids. Bei Legierungen mit Au-Gehalten von 20, 30 und 40At.% ist es möglich alle Reduktionspeaks zu erkennen, die den fünf anodischen Peaks entsprechen (Abb. 18-20). Hierbei erscheint der Reduktionspeak kV noch bei anodischer Summenstromdichte.

Mit Zunahme der Polarisationsgeschwindigkeit wird der HS^- -Konzentrationsbereich mit Diffusionskontrolle zu höheren Konzentrationen

onswerten erweitert. Dies zeigen z.B. die i/ϵ -Kurven an AgAu10 in 9,65mmol/l Sulfid (Abb. 21) und an AgAu20 in 4,87mmol/l Sulfid (Abb. 22): Während bei den Geschwindigkeiten 1, 5 und 10mV/s die fünf anodischen Peaks noch zu unterscheiden sind, zeigen die Kurven an AgAu10 und AgAu20 bei $v = 50\text{mV/s}$ Diffusionskontrolle im anodischen Bereich. Bei AgAu10 und AgAu20 verursacht die Zunahme der Polarisationsgeschwindigkeit die Erhöhung vor allem der Peakstromdichte von Peak II, der dann über die anderen anodischen Peaks dominiert. Die anodische Reaktion, die Peak II erzeugt, zeigt an diesen Legierungen eine höhere Reaktionsrate, welche eine HS^- -Diffusionskontrolle bei anodischeren Potentialen überhaupt ermöglicht. Dagegen dominiert bei hohen Geschwindigkeiten an AgAu30 und AgAu40 Peak III über Peak II, wie im Abb. 23 für AgAu30 zu sehen ist. Eine Diffusionskontrolle an diesen Legierungen bei hohen Geschwindigkeiten und niedrigen Konzentrationen wird erst nach Erreichen von Peak III beobachtet (hier nicht gezeigt). Dies weist darauf hin, daß es sich bei Peak II um die Bildung eines Ag-Au-Sulfids mit einem Au/Ag-Verhältnis kleiner als 30% handelt, z.B. Ag_3AuS_2 . Die hohen Stromdichten von Peak II an AgAu10 und 20 können dadurch erklärt werden, daß bei diesen Legierungen Ag_3AuS_2 ohne Au-Anreicherung und somit ohne Kontrolle durch Ag-Diffusion in der Legierung gebildet werden kann. Analog dazu kann Peak III vermutlich der Bildung von AgAuS zugeordnet werden, welche die Sulfidierung von AgAu-Legierungen mit bis zu 50At.%Au ohne Au-Anreicherung ermöglichen würde.

Der prozentuale Anteil der anodischen Ladung, der während einer potentiodynamischen Messung von kathodischen Ladungen nicht kompensiert wird, $(\Delta Q/Q^+) \cdot 100\%$, ist in Abb. 24 in Abhängigkeit der Sulfidkonzentration bei $v = 10\text{mV/s}$, bzw. in Abb. 25 in Abhängigkeit von v bei einer Sulfidkonzentration von 9,7mmol/l dargestellt. Für die AgAu-Legierungen nimmt $\Delta Q/Q^+$ mit Zunahme der HS^- -Konzentration und des Au-Gehaltes, sowie mit der Abnahme der Polarisationsgeschwindigkeit zu, während am Silber $\Delta Q/Q^+$ immer gleich null ist (Werten von $|\Delta Q/Q^+|$ kleiner als 1% sind im Rahmen der Meßgenauigkeit hier als null zu betrachten). Auch bei den Legierungen mit hohem Au-Gehalt ist es möglich $\Delta Q/Q^+ = 0$ zu finden, aber nur bei sehr hohem v und niedriger Sulfidkonzentration. Wie

bei der Messungen am Platin und Gold gezeigt wurde (vgl. Tab.2 in 4.1.1) ist $\Delta Q/Q+ > 0$ mit der HS^- -Oxidation zu Schwefel und Polysulfiden verbunden. Die i/ϵ -Kurven unter Versuchsbedingungen, bei denen HS^- -Diffusionskontrolle auftritt, zeigen $(\Delta Q/Q+)$ -Werte, die sehr nahe null liegen und somit dem Verhalten von reinem Silber entsprechen (vgl. 4.1.2). Ist die HS^- -Konzentration an der Elektrodenoberfläche nahezu null, wie für eine Durchtrittsreaktion unter Diffusionskontrolle vorausgesetzt ist, wird $E(S/HS^-)$ ohne nennenswerte S-Abscheidung überfahren. In diesem Fall werden die HS^- -Ionen, die an die Legierungsoberfläche ankommen, ausschließlich für die Bildung von Ag- und AgAu-Sulfide benutzt.

Mit Zunahme des Au-Gehaltes der Legierungen ergeben sich neben den bereits oben genannten Tendenzen folgende Befunde:

- Die fünf anodischen Peaks, welche an AgAu10 nur bei relativ hohen HS^- -Konzentration von einem Stromdichteplateau zu unterscheiden sind, werden immer ausgeprägter.

- Während die Legierungen AgAu10 und AgAu20 in Laufe der anodischen Polarisation stark sulfidierte, schwarze Oberflächen zeigen, werden an den Legierungen mit höheren Au-Gehalten unter gleichen Bedingungen lediglich Interferenzfarben beobachtet.

- Der Übergang von anodischen zu kathodischen Strömen beim Potentialrücklauf verschiebt sich zu anodischeren Potentialen und erreicht bei AgAu30 und AgAu40 Werte, die dem Verhalten von reinem Gold entsprechen.

- Die Peakstromdichte der anodischen Peaks I, II und III nimmt stark ab und der Einfluß der Sulfidkonzentration auf diese Peaks wird geringer. Dagegen bleiben Peak IV und V mit Zunahme des Au-Gehaltes fast unverändert, oder zeigen leicht höhere Peakstromdichten. Das weist darauf hin, daß die Peaks I bis III der Sulfidierung der Legierung (unter Ag- und Ag-Au-Sulfidbildung) zuzuordnen sind, während die Peaks IV und V mit der Oxidation von HS^- -Ionen der Lösung im Bezug stehen. Eine genauere Zuordnung der Peaks IV und V ist hier nicht möglich.

4.1.3.2 Potentiostatische Messungen an AgAu-Legierungen

Das potentiostatische Verhalten der AgAu-Legierungen wurde durch bis zu 20-stündige Polarisation in (2M NaOH + 9,3mmol/l Na₂S)-Lösung bei Potentialen anodischer als E(Ag/Ag₂S) untersucht. Bei einem Teil dieser Messungen wurde auch E(HS⁻/S) überschritten. Nach Tab. 1 betragen in diesem Elektrolyten die Gleichgewichtspotentiale E(Ag/Ag₂S) = -631mV, bzw. E(HS⁻/S) = -420mV. In Abb. 26 bis 29 sind Stromdichte-Zeit-Transienten von AgAu-Legierungen bei unterschiedlichen Haltepotentialen in doppellogarithmischer Auftragung wiedergegeben. Das Korrosionsverhalten der Legierungen kann in folgende zwei Potentialbereiche aufgeteilt werden: den Resistenzbereich, in dem die Stromdichte rasch gegen null geht. Hieran schließt sich der Korrosionsbereich an, in dem stationäre Stromdichten erreicht werden und merkliche Sulfidierung der Proben auftritt.

- **Resistenzbereich:** Bei Potentialen zwischen E(Ag/Ag₂S) und ca. 110mV anodischer als dieses (-631mV < ε < -520±10mV) fällt die Stromdichte an AgAu10 und AgAu20 kontinuierlich mit der Zeit ab, bis Werte erreicht werden, welche unterhalb der Nachweisgrenze liegen (3·10⁻⁵mA/cm²) und deshalb hier als null betrachtet werden. Bei AgAu30 und AgAu40 erstreckt sich der Resistenzbereich bis zu -480±10mV, also etwa 40mV anodischer als bei AgAu10 und AgAu20. Die Zeit bis zu i = 0 und die dabei geflossene anodische Ladungsdichte nehmen mit steigendem Potential und Ag-Gehalt der Legierung zu. Nach der 20-stündigen Polarisation bleibt die Elektrodenoberfläche optisch unverändert. Bei der potentiodynamischen Reduktion von Proben, die vorher bei Potentialen ε < -520mV polarisiert wurden, tritt nur der Ag₂S-Reduktionspeak auf. Dies wird am Beispiel von AgAu10 nach 20h Polarisation in Abb. 30 (Kurven a u. b) gezeigt. Somit handelt es sich in diesem Potentialbereich allein um die selektive Oxidation von Silber aus der Legierung mit Bildung von Ag₂S. In diesem Fall kann man die Eindringtiefe der selektiven Korrosion aus der anodischen Ladungsdichte ermitteln. Diese Werte, ausgedrückt in Zahl der beteiligten Atomlagen, aus denen Ag vollständig gelöst wurde, sind in Tab. 3 wiedergegeben.

Tabelle 3: Charakteristische Größen der selektiven Korrosion von AgAu-Legierungen im Resistenzbereich. Eindringtiefe der selektiven Ag-Auflösung in Zahl der Atomlagen: d , bezogen auf die geometrische Oberfläche; bzw. d_{Γ} , für $\Gamma = 2,5$ und d^* , Erwartete Eindringtiefe für Auflösung ohne Diffusionsbeteiligung; n , Steigung des i/t -Transientes, $d \log i / d \log t$.

	ϵ	d	d_{Γ}	d^*	n
AgAu10	-580mV	82	33	10	-1,3
	-540mV	172	69		-1,2
AgAu20	-580mV	9	4	5	-1,0
	-540mV	37	15		-1,0
AgAu30	-580mV	10	4	3,3	-1,2
	-530mV	14	6		-1,1
AgAu40	-530mV	12	5	2,5	-1,2

Die Eindringtiefe bezogen auf die geometrische Oberfläche, d , variiert von ca. 10 Atomlagen (AgAu30 u. AgAu40) bis zu ca. 170 Atomlagen (AgAu10) und ist potentialabhängig. Für die Berechnung der Eindringtiefe bezogen auf die wahre Oberfläche, d_{Γ} , kann man den für poliertes Silber zitierten Rauigkeitskoeffizient $\Gamma / 60$ verwenden. In diesem Fall werden die wahren Eindringtiefen d_{Γ} noch um ein Faktor 2,5 niedriger als die auf die geometrische Oberfläche bezogenen. Der Korrosionsangriff ist also auf oberflächennahe Bereiche begrenzt.

Die i/t -Transienten im Resistenzbereich lassen sich zufriedenstellend durch Potenzfunktionen der Zeit beschreiben:

$$i = i_0 \cdot (t/t_0)^n \quad [11]$$

t_0 bedeutet den Zeitpunkt ab dem die Stromdichte durch Gleichung [11] beschrieben wird, i_0 die Stromdichte bei $t = t_0$. Der Exponent n , ermittelt aus der Steigung der Kurven in Abb. 26-29, nimmt Werte an, die zwischen -1 und -1,3 liegen (Tab. 3). Somit kann hier als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Diffusion

von Ag-Atomen aus dem Inneren der Legierung zur Elektrodenoberfläche ausgeschlossen werden. Im Falle einer Kontrolle durch Volumendiffusion sollte der Exponent $n = -0,5$ sein (parabolisches Zeitgesetz) /67/. Ein ähnliches i - t -Verhalten mit Exponenten nahe bei -1 wird für die Stromdichte der selektiven Kupferauflösung von Cu-Pd- und Cu-Au-Legierungen im Resistenzbereich berichtet /68,69/. Anders als bei CuPd /69/ konnte hier aber keine Abhängigkeit des Exponenten n von der Edelmetallkonzentration festgestellt werden.

Abgesehen von AgAu10 beschränkt sich die Ag-Auflösung auf nur einige Atomlagen (s. Tab. 3). Daher kann man diese Reaktion in erster Näherung ohne Beteiligung von Diffusion beschreiben. Es wird hier die Annahme gemacht, daß die Stromdichte proportional zum Bedeckungsgrad von abbaufähigen Ag-Atomen θ (in mol/cm²) in Halbkristallagen oder in der Netzebene ist:

$$i = C \cdot \theta \quad ; \quad C = i_0/\theta_0 \quad [12]$$

C ist eine von der Überspannung abhängige Konstante, i_0 und θ_0 sind i und θ bei $t = 0$. Die zeitliche Variation des Bedeckungsgrads kann dann als Reaktion erster Ordnung bezüglich θ formuliert werden:

$$d\theta/dt = - C \cdot \theta (1-\gamma_{Ag})/F \quad [13]$$

wobei γ_{Ag} der Ag-Molenbruch ist und F die Faraday-Konstante. Der Faktor $(1-\gamma_{Ag}) = \gamma_{Au}$ berücksichtigt die im Laufe der Auflösung frei werdenden Ag-Atome. Die Integration von [13] liefert:

$$\theta = \theta_0 \cdot \exp(-C \cdot \gamma_{Au} \cdot t/F) \quad [14]$$

und für die Stromdichte, welche wie vorher angenommen proportional zu θ ist:

$$i = i_0 \cdot \exp(-C \cdot \gamma_{Au} \cdot t/F) \quad [15]$$

Für gleiche Potential- und i_0 -Werte erfolgt die Abnahme der

Stromdichte mit der Zeit nach der Exponentialfunktion [15] schneller als die in der Tat beobachteten i/t -Transienten, welche der Potenzfunktion der Zeit [11] folgen. Die Integration der Stromdichte nach Gleichung [15] über die Zeit und Division durch die Ladungsdichte für die Oxidation einer Monolage ergibt die Eindringtiefe ohne Beteiligung von Diffusionsvorgängen, d^* , in Zahl von Atomlagen. Der Wert von d^* ist auf $1/\gamma_{Au}$ -Atomlagen begrenzt und wird erreicht, wenn die Legierungsoberfläche mit einer kompletten Au-Monolage bedeckt ist:

$$d^* = \frac{Q}{Q_{\text{Monolage}}} = \frac{\int_0^{\infty} i \cdot dt}{\theta_0 \cdot F} = \frac{\int_0^{\infty} i_0 \cdot \exp\left(\frac{-i_0 \gamma_{Au}}{\theta_0 \cdot F} \cdot t\right) dt}{\theta_0 \cdot F} = \frac{\theta_0 \cdot F / \gamma_{Au}}{\theta_0 \cdot F} = \frac{1}{\gamma_{Au}} \quad [16]$$

Die nach Gleichung [16] berechneten d^* -Werte sind um Faktor 1,2 bis 7 kleiner als die aus der Ladungsdichte berechneten Eindringtiefen bezogen auf die wahre Oberfläche d_T (s. Tab. 3). Die Abweichung zwischen d^* und d_T ist besonders groß bei den Legierungen mit niedrigen Au-Gehalten. Diese zeigen auch die größte Potentialabhängigkeit von d_T .

Die Zunahme der Eindringtiefe der selektiven Ag-Auflösung mit steigendem Potential weist auf einem Transportvorgang hin, der durch das angelegte Potential beschleunigt wird. Frühere Messungen an reinem Silber haben gezeigt, daß die Oberflächendiffusion mit steigendem Potential zunimmt /70-73/. Daher vermutet Gerischer für die Auflösung oberhalb eines "kritischen Potentials" eine Geschwindigkeitskontrolle durch erhöhte Oberflächendiffusion des edleren Metalls /23,74/. Analog dazu kann man für den Resistenzbereich die höhere Eindringtiefe und langsamere i -Abnahme, verglichen mit der Auflösung ohne Diffusionsbeteiligung, durch eine mit dem Potential zunehmende Oberflächendiffusion erklären. Im Resistenzbereich ist aber die Oberflächendiffusion nicht schnell genug, um eine stationäre Auflösung aufrecht zu erhalten.

Der Ag-Au-Interdiffusionskoeffizient bei 25°C, extrapoliert aus Werten für $T = 200^\circ\text{C}$ /75/, liegt bei etwa $10^{-30}\text{cm}^2/\text{s}$. Bei einer

Geschwindigkeitskontrolle durch Volumendiffusion wären Stromdichten um mehrere Größenordnungen unterhalb der Nachweisgrenze zu erwarten. Die gemessenen i/t -Transienten beziehen sich auf einen Zustand bevor die Ag-Konzentration an der AgAu-Oberfläche nahe null liegt und sind nicht durch Volumendiffusionsmechanismen zu erklären.

- Bereich stationärer Stromdichte (Korrosionsbereich): Bei Potentialen mehr als $110 (\pm 10)$ mV anodischer als $E(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S})$ ($\epsilon > -520$ mV) fällt die Stromdichte bei AgAu10 und AgAu20 anfänglich um etwa zwei Größenordnungen und wird dann nach etwa 10^2 s für einige Stunden näherungsweise stationär. Bei AgAu30 und AgAu40 wird dieses Verhalten erst ab einem Potential von ca. $\epsilon = -480$ mV beobachtet. Bei Potentialen zwischen -520 und -480 mV zeigen die i/t -Transienten dieser beiden Legierungen zwar einen Knickpunkt, die Stromdichten erreichen aber innerhalb von 20h Werte nahe bei null. Bei den Legierungen mit 20 bis 40 at.% Au wird ein leichter, kontinuierlicher Abfall der "stationären" Stromdichten mit der Polarisationszeit festgestellt. Stationäre Stromdichten werden schon bei Potentialen merklich unterhalb von $E(\text{HS}^-/\text{S}) = -420$ mV beobachtet und sind von einer starken Verfärbung der Elektroden begleitet. Daher kann das Auftreten von stationären Strömen nicht der Schwefelabscheidung zugeordnet werden, sondern der Sulfidierung von Legierungskomponenten, vermutlich mit der Bildung von Ag-Au-Sulfiden.

Die oben genannte Annahme wird auch durch die potentiodynamische Reduktion von Proben, welche vorher bei Potentialen $\epsilon > -520$ mV für 20h gehalten wurden, unterstützt: Bei allen Legierungen treten bei der Reduktion neben Ag_2S - auch andere Reduktionspeaks auf. Dies zeigen am Beispiel von AgAu10 die i/ϵ -Kurven c-e in Abb. 30. Wie dort zu sehen ist erscheinen die Reduktionspeaks stark überlagert. Bei bestimmten Werten der Parameter Au-Gehalt, Polarisationsgeschwindigkeit und Polarisationszeit bei konstantem Potential ist es möglich diese Peaks zu trennen. In Abb. 31 sind Reduktionskurven von AgAu40 mit $v = 0,1$ mV/s nach unterschiedlich langer Polarisation bei $\epsilon = -430$ mV dargestellt. Für Polarisationszeiten von bis zu 11h werden vier Reduktionspeaks beobachtet

(Abb. 31 I-IV), welche bei etwa -660 (I), -630 (II), -550 (III) und -490mV (IV) beginnen. Peaks III und IV beginnen bei Potentialen anodischer als $E(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S})$ (-633mV). Daher werden sie der Reduktion von Ag-Au-Sulfiden zu Ag-Au oder zu Sulfiden niedrigerer Au-Konzentration zugeschrieben. Aufgrund ihrer Potentiallage könnten Peak I und II der Ag_2S -Reduktion zugeordnet werden. Weiterhin fällt auf, daß Peak I fehlt (hier nicht gezeigt), wenn AgAu40-Proben für 1h bei Potentialen kathodischer als -460mV polarisiert wurden. Bei einem Haltepotential von -430mV wächst Peak I dagegen mit der Polarisationszeit stärker als alle anderen Peaks. Unter der Annahme, daß die Reduktion von Ag-Au-Sulfiden in mehreren Schritten erfolgt, könnte Peak I die Reduktion von Ag_2S , welches aus der Reduktion von Ag-Au-Sulfiden stammt, darstellen. Somit wären Peak I und II der Reduktion von Ag_2S , Peak III und IV der Reduktion von Ag-Au-Sulfiden zuzuordnen.

Ein weiterer Hinweis auf die Bildung von Ag-Au-Sulfiden ist das Auftreten von Photoströmen an AgAu-Legierungen, welche an reinem Silber nicht beobachtet werden: Eine Belichtung der Proben mittels einer Kaltlichtquelle führt bei Potentialen im Bereich stationärer Stromdichten zu einer sofortigen Erhöhung der anodischen Stromdichte. Dieses Verhalten ist typisch für n-Halbleiter unter anodischer Polarisation /16/. Auf den Photoeffekt sulfidierter Proben wird näher in Abschn. 4.1.4 eingegangen.

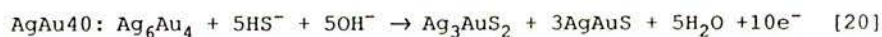
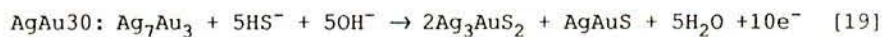
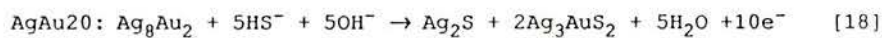
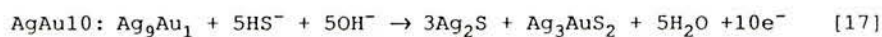
In Abb. 32 sind die quasistationären i/ϵ -Kurven von AgAu-Legierungen in (2M NaOH + 9,3mmol/l Na_2S)-Lösung dargestellt. Jeder Meßpunkt repräsentiert eine 20-stündige potentiostatische Messung. Eingetragen sind dort auch die Resistenz- und Korrosionsbereiche, sowie die Potentiale ϵ_I , ϵ_{II} , ϵ_{III} , bei denen die Strompeaks bei potentiodynamischer Polarisation an AgAu10 (vgl. 4.1.3.1) beginnen. Der Korrosionsbereich von AgAu10 und AgAu20 beginnt bei einem Potential (-520mV), das sehr nahe bei ϵ_{II} liegt. Gleichzeitig läßt sich ab diesem Potential Ag_3AuS_2 als Korrosionsprodukt nachweisen (s. 4.1.3.3). Somit ist das Potential ϵ_{II} bei der potentiodynamischen Messung der Ag_3AuS_2 -Bildung aus Ag_2S oder direkt aus AgAu zuzuordnen.

Der Korrosionsbereich von AgAu30 und AgAu40 beginnt bei einem Potential $\epsilon = -480\text{mV}$, das etwa 30mV kathodischer als ϵ_{III} liegt. Durch Röntgendiffraktometrie (s. 4.1.3.3) lassen sich bei diesen beiden Legierungen im Korrosionsbereich die Sulfide Ag_2S , Ag_3AuS_2 und AgAuS nachweisen. Die Potentialabweichung von 30mV zwischen ϵ_{III} und Beginn des Korrosionsbereiches liegt wahrscheinlich an mangelnden Gleichgewichtsbedingungen bei der potentiodynamischen Polarisation.

Das Verhalten von AgAu-Legierungen im Korrosionsbereich kann wie folgt erklärt werden:

Bei Potentialen anodischer als ca. -520mV wird neben Ag_2S auch Ag_3AuS_2 gebildet. Legierungen mit Au-Gehalten kleiner als 25at.% können dadurch ohne Au-Anreicherung sulfidiert werden, da das Au/(Ag+Au)-Verhältnis bei Ag_3AuS_2 0,25 beträgt. Bei Legierungen mit Au-Gehalten größer als 25at.% dagegen führt eine Polarisation bei Potentialen anodischer als etwa $\epsilon = -520\text{mV}$ trotz Bildung von Ag_3AuS_2 zur Au-Anreicherung und die Elektrode wird mit der Zeit blockiert. Somit werden bei $\epsilon > -520\text{mV}$ bei AgAu10 und AgAu20 stationäre Stromdichten beobachtet, während AgAu30 und AgAu40 lediglich einen Knickpunkt im i/t -Verlauf zeigen, jedoch keine stationären Stromdichten erreichen. Nur durch die zusätzliche Bildung von AgAuS ist eine stationäre Sulfidierung von Legierungen mit Au-Gehalt größer als 25at.% möglich. Dies wird bei AgAu30 und AgAu40 bei $\epsilon > -480\text{mV}$ beobachtet.

Die elektrochemischen Reaktionen für die Sulfidierung der vier Legierungen im Korrosionsbereich sind nach dem oben erwähnte Mechanismus so zu schreiben:



Die stöchiometrischen Koeffizienten der drei Sulfide in der oberen Reaktionen können auch in anderen Kombinationen auftreten, sodaß sowohl die Bildung von AgAuS an AgAu10 und AgAu20 bei höheren Potentialen möglich wird, als auch die von Ag₂S an AgAu30 und AgAu40 bei niedrigen Potentialen (s. 4.1.3.3 und Tab. 4). Es werden aber mit Zunahme des Au-Gehaltes höhere Mengen von Ag-Au-Sulfiden im Verhältnis zu Ag₂S gebildet.

Tabelle 4: Relative Beugungsintensität der Sulfide (=jeweils höchster Peak bezogen auf den höchsten Ag₂S-Peak bei AgAu10); gemessen nach 20h in 2M NaOH + 9,3mmol/l Na₂S; ++++: hohe; +++: mittlere; ++: geringe; +: sehr geringe Intensität; o: nicht nachweisbar.

	ε/mV	Ag ₂ S	Ag ₃ AuS ₂	AgAuS
AgAu10	-540	o	o	o
	-510	++++	++	o
	-480	++++	+++	o
	-440	++++	++	+
	-370	+++	o	+
AgAu20	-540	o	o	o
	-510	+	o	o
	-480	++	+	o
	-440	++	+++	o
	-370	+++	+++	+
AgAu30	-500	o	o	o
	-470	o	+	o
	-440	+	+++	o
	-360	+	+++	+++
	-330	+	+++	+++
AgAu40	-500	o	o	o
	-470	o	o	o
	-440	++	o	o
	-360	+	+	o
	-330	o	+	+

Die quasistationären i/ε-Kurven von AgAu10 zeigen ab etwa -400mV ein Stromdichteplateau mit einem Wert von 0,1mA/cm². Dieser Wert stimmt gut überein mit der HS⁻-Diffusionsgrenzstromdichte (=0,15mA/cm²), die bei der Ag-Sulfidierung mit kleiner Polarisationsgeschwindigkeit ermittelt wurde (s. 4.1.2). Dies weist darauf hin, daß die Sulfidierung von AgAu10 bei ε > -400mV durch HS⁻

Diffusion kontrolliert wird. Mit Zunahme des Au-Gehaltes der Legierung sinkt die Stromdichte im Korrosionsbereich um mehr als zwei Größenordnungen und liegt bei AgAu40 bei nur $0,2\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Auch wenn das Gleichgewichtspotential $E_{(\text{HS}^-/\text{S})}$ überschritten wird, bleibt die Stromdichte der AgAu-Legierungen mit höherem Au-Gehalt weit unterhalb der HS^- -Diffusionsgrenzstromdichte. Das weist auf einen mit dem Au-Gehalt steigenden Potentialabfall innerhalb der Sulfidschicht hin, d.h. eine geringere Kationen- und Elektronenleitfähigkeit in der Sulfidschicht. Da mit Zunahme des Au-Gehaltes mehr Ag-Au-Sulfide im Verhältnis zu Ag_2S gebildet werden, muß die Kationen- und Elektronenleitfähigkeit der Ag-Au-Sulfide viel niedriger als die von Ag_2S sein. Dies ist im Einklang mit den Halbleitereigenschaften von sulfidierten AgAu-Legierungen und den dadurch verursachten Photoströmen, welche am sulfidierten Silber nicht beobachtet werden.

4.1.3.3 Angriffsmorphologie und Identifizierung der Korrosionsprodukte

Die Korrosionsprodukte wurden nach der 20-stündigen Polarisation in (2M NaOH + 9,3mmol/l Na_2S)-Lösung durch Röntgen-Diffraktometrie analysiert. Für Proben, welche im Resistenzbereich polarisiert wurden, ist die Menge von Korrosionsprodukten zu gering, um Beugungsreflexe zu erzeugen. Wie aber die potentiodynamische Reduktion dieser Proben zeigt (s. 4.1.3.1), wird bei diesen Potentialen nur Ag_2S gebildet. Die relative Beugungsintensität der Korrosionsprodukte an Proben, welche bei unterschiedlichen Potentialen im Korrosionsbereich polarisiert wurden, ist in Tab. 4 dargestellt. An AgAu10 werden Ag_3AuS_2 und Ag_2S ab ein Haltepotential von ca. $\epsilon = -410\text{mV}$ nachgewiesen, AgAuS ab ca. -450mV . Mit Zunahme des Au-Gehaltes der Legierung verschiebt sich die Nachweisgrenze von Ag- und Ag-Au-Sulfiden zu höheren Potentialen. Die potentiodynamische Reduktion dieser Proben weist aber schon bei kathodischeren Haltepotentialen die Bildung unterschiedlicher Sulfide auf (s. 4.1.3.1), was auch von einer leichten Verfärbung der Oberfläche begleitet ist. Die Verschiebung der Nachweisgrenze

von Ag- und Ag-Au-Sulfiden zu höheren Potentialen mit Zunahme des Au-Gehaltes liegt sicherlich daran, daß insgesamt geringere Mengen an Korrosionsprodukten bei diesen Legierungen gebildet werden. Schwefel-Beugungsreflexe werden unter keinen Bedingungen beobachtet. Dies ist im Einklang mit den potentiodynamischen Messungen an Pt und Au (s. 4.1), bei welcher gezeigt wurde, daß Schwefel, wenn er gebildet wird, hauptsächlich in Form von löslichen Polysulfiden in den Elektrolyten geht.

Nach Polarisation bei Potentialen nahe am Beginn des Korrosionsbereiches, d.h. bei schwacher Sulfidierung der Proben, wird das Gefüge der AgAu-Matrix an der sulfidierten Oberfläche sichtbar. Das ist am Beispiel von AgAu20 (20h, -510mV) in der Lichtmikroskopischen Aufnahme von Abb. 33 dargestellt und ist noch bei der REM-Aufnahme in Abb. 34-b (20h, -480mV), zu erkennen. Dies weist auf eine Epitaxie zwischen Sulfid und AgAu-Matrix hin. Während der Lichtmikroskopischen Beobachtung zeigte sich außerdem, daß sich die Sulfidschicht schwach sulfidierter Proben unter starker Lichtbestrahlung zersetzt, wie es für Ag_3AuS_2 bekannt ist /29/. Dagegen wird bei stark sulfidierten Proben die Zersetzung unter Lichteinfluß nicht mehr beobachtet.

In Abb. 34, a-d sind REM-Aufnahmen der Oberfläche von AgAu-Legierungen nach 20-stündiger Sulfidierung bei Potentialen weit im Korrosionsbereich zu sehen. Die Oberfläche von AgAu10 ist mit einer grobkörnigen, kompakten Sulfidschicht bedeckt. Die Zusammensetzung dieser Schicht, bestimmt durch EDX, liegt sehr nah bei der von Ag_2S . Mit Zunahme des Au-Gehaltes der Legierung werden die Ag_2S -Körner feiner und bedecken immer geringere Anteile der Oberfläche. Die EDX-Analyse der scheinbar "freien" Oberfläche an AgAu40 ergibt neben Ag und Au auch S. Dies weist darauf hin, daß unter der Ag_2S -Schicht eine Ag-Au-Sulfidschicht liegt.

Nach kurzzeitiger Elektronenbestrahlung während der Beobachtung im REM fängt die Oberfläche sulfidierter AgAu-Proben an sich zu verändern: Die obere Sulfidschicht zersetzt sich in feine, hell erscheinende Dendrite. Dies wird am Beispiel von AgAu10 in Abb. 35 gezeigt. Die EDX-Analyse der Oberfläche ergibt nach längerer

Bestrahlungszeit eine leichte Erhöhung des Ag-Gehaltes. Dies weist auf eine Zersetzung der Ag_2S -Schicht in feine Ag-Dendrite hin. Sulfidierte Proben aus reinem Silber weisen keine Ag_2S -Zersetzung auf. Werden die AgAu-Proben vor der Beobachtung mit Kohlenstoff bedampft, dann findet keine Zersetzung während der Beobachtung statt. Daher ist die Ag_2S -Zersetzung durch die schlechte Leitfähigkeit der darunter liegende Ag-Au-Sulfidschicht und die dadurch verursachte Aufladung und Erhitzung der Oberfläche zu erklären. Eine ähnliche Ag_2S -Zersetzung wurde früher bei der REM-Beobachtung des Halbleiters CdS gefunden, welcher vorher an der Oberfläche mit dünnen Ag_2S -Schichten versehen wurde /76/.

Bei Legierungen mit niedrigem Au-Gehalt, welche dicke Sulfidschichten aufweisen, ist es möglich, Querschliffe der Proben herzustellen ohne die weiche Sulfidschicht (wesentlich) zu beschädigen. Abb. 36-a zeigt eine REM-Aufnahme des Querschnitts einer im Korrosionsbereich (-480mV) sulfidierten AgAu10-Probe und 36-b die entsprechende EDX-Linienanalyse entlang der Sulfidschicht. Die Sulfidschicht auf der Probe besteht aus einer äußeren kompakten Schicht und aus einer inneren, welche Teile der AgAu-Matrix in sich einschließt. Der Spalt zwischen den Schichten in Abb. 36 wurde durch die Probenpräparation verursacht. Die Zusammensetzung der äußeren Schicht ist über den Querschnitt nahezu konstant. Sie beträgt 62%Ag+38%S (at.%) und liegt damit nahe bei der von Ag_2S (Ag67%+33%S). Wie in Abb. 36-b gezeigt wird, schwankt die Konzentration an Ag, Au und S entlang der inneren Schicht, wobei höhere Konzentrationen an Ag mit niedrigeren an S verbunden sind. Dies wird von feinen eingeschlossenen AgAu-Teilchen, welche bei der EDX-Analyse miterfaßt werden, verursacht.

Wird die äußere Sulfidschicht mittels eines Klebstreifens abgezogen, so ist es möglich, die Röntgenstrukturanalyse der beiden Schichten getrennt von einander durchzuführen. Dies ist in den Röntgendiffraktogrammen von Abb. 37 dargestellt. Wie dort zu sehen ist, zeigt die äußere Schicht ausschließlich Ag_2S -Reflexe, die innere dagegen Ag_3AuS_2 - und AgAu-Reflexe der Matrix. Die Sulfide auf AgAu-Legierungen bilden also "Sandwich"-artige Schichten auf der Oberfläche, wobei Sulfide höherer Au-Konzentration näher

an der Legierungsoberfläche liegen:



Daraus ergibt sich für die Sulfidierung von AgAu-Legierungen im Korrosionsbereich folgender Mechanismus:

Silber- und Goldatome der Legierung werden an der Phasengrenze Metall|innere AgAu-Sulfidschicht oxidiert. Ag-Kationen migrieren durch die Sulfidschichten bis zur Phasengrenze $\text{Ag}_2\text{S}|\text{Elektrolyt}$, reagieren mit HS^- -Ionen der Lösung und bilden Ag_2S . Au-Kationen migrieren dagegen nur bis zur Phasengrenze $\text{Ag}_3\text{AuS}_2|\text{Ag}_2\text{S}$ und bilden Ag_3AuS_2 durch Reaktion mit Ag_2S . Analog dazu entsteht AgAuS an der Phasengrenze $\text{AgAuS}|\text{Ag}_3\text{AuS}_2$ aus Ag_3AuS_2 und aus migrierenden Au-Kationen.

Falls die Kationenmigration durch die AgAu-Sulfide für die Sulfidierung geschwindigkeitsbestimmend wird (s. 4.3.2), dann sinkt die Konzentration von Ag^+ - und eventuell auch von Au^+ -Ionen in den Sulfidschichten /8/. Um die Elektroneutralität aufrecht zu erhalten, wird die Konzentration von Elektronen in den Sulfiden ebenfalls kleiner. Dies führt zur Beobachtung von Photoströmen an sulfidierten AgAu-Proben, auch wenn sie eine dicke kompakte äußere Ag_2S -Schicht aufweisen. Dagegen werden bei Ag_2S -Schichten auf Ag keine Photoeffekte beobachtet, da die Ladungsträgerdichte hoch ist (keine Migrationskontrolle).

4.4 Freie Korrosionspotentiale in H_2S -gespülter Lösung und Lichteinfluß

Bei der atmosphärischen Sulfidierung bei hoher Luftfeuchtigkeit, oder in Anwesenheit von hygroskopischen Salzen auf der Probe, ist es zu erwarten, daß ein Elektrolytfilm auf der Probenoberfläche vorhanden ist. Im Elektrolytfilm werden Sauerstoff und H_2S vorhanden sein, welche aus der Gasphase stammen. In diesem Fall kann die Sulfidierung des Materials durch elektrochemische Reaktionen ablaufen, nämlich die Oxidation von Legierungskomponenten zu Sul-

fiden und die Sauerstoffreduktion zu H_2O . Um die hierbei auftretenden elektrochemischen Bedingungen zu simulieren, wurden Messungen an Ag und AgAu-Legierungen in einer mit der Gasmischung Luft/1ppm H_2S gespülten $3 \cdot 10^{-3}M$ NaCl-Lösung durchgeführt. Die Sulfidkonzentration dieser Lösung, ermittelt durch die Ag_2S -ionensensitive Elektrode, liegt weit unterhalb von $10^{-5}M$. Der genaue Wert kann aber nicht angegeben werden, da für Konzentrationen kleiner als $10^{-5}M$ die Ag_2S -Elektrode zu ungenau ist /45/. Eine Schätzung durch das Henry'sche Gesetz liefert für die H_2S -, sowie für die HS^- -Konzentration einen Wert von zirka $10^{-7}M$.

Da AgAu-Legierungen unter potentiostatischer anodischer Polarisation in Sulfidlösungen anodische Photoströme zeigen (s. 4.3.2), wurde die Zelle während der Messungen ganz abgedunkelt. Der Zeitverlauf des freien Korrosionspotentials an Ag, AgAu10 und AgAu20 in der oben genannten Lösung ist in Abb. 38 dargestellt. Das Redox-Potential der Lösung, gemessen an einer Platinelektrode, ist dort auch eingetragen. Nach etwa 7h stabilisiert sich das Redox-Potential an Pt, welches durch HS^- -Oxidation und O_2 -Reduktion bestimmt wird, bei +490mV. Somit ist die Konzentration der entsprechenden Ionen in der Lösung ab diesem Zeitpunkt konstant. Nach etwa 10h werden auch die freien Korrosionspotentiale an Ag, AgAu10 und AgAu20 konstant. Sie liegen bei +210, +190 bzw. +130mV. Diese Potentialwerte sind reproduzierbar, konstant bis zu 15 Tagen und werden nicht durch die Anwesenheit von NaCl in der Lösung beeinflusst.

Wie oben erwähnt, werden die freien Korrosionspotentiale der unbelichteten Werkstoffe in der Reihenfolge AgAu20, AgAu10, Ag anodischer. In Abschn. 4.3 wurde aber gezeigt, daß die Sulfidierung von AgAu10 und AgAu20 in $10^{-2}M$ HS^- erst bei Potentialen ca. 110mV anodischer als $E(Ag/Ag_2S)$ durch die Bildung von Ag_3AuS_2 möglich wird. Abgesehen von Gleichgewichtsabweichungen sollte dieser Potentialunterschied bei der hier verdünnten Sulfidlösung erhalten bleiben. Die freien Korrosionspotentiale sollten sich aus der Reduktion von O_2 und der Bildung von Ag_2S (bei Ag) bzw. Ag_3AuS_2 bei (AgAu10,20) ergeben. Da das Bildungspotential von Ag_3AuS_2 anodischer als $E(Ag/Ag_2S)$ ist, wäre eigentlich eine umgekehrte

Reihenfolge der freien Korrosionspotentiale zu erwarten.

Durch kurzzeitige (30s) Belichtung der Elektroden während des Versuches werden die freien Korrosionspotentiale der AgAu-Legierung rasch zu edleren Potentialen verschoben, welche jetzt anodischer als das an Ag liegen. Die Potentialverschiebung ΔE steigt mit zunehmender Lichtintensität und erreicht bei Belichtung mit einer 1000W-Lampe etwa 250mV (s. Abb. 39). Nach dem Lichtpuls wird ΔE langsam abgebaut. Die nötige Zeit bis das Potential seinen ursprünglichen Wert wieder erreicht nimmt ebenfalls mit zunehmender Lichtintensität zu. Bei konstanter Intensität des 30s-Lichtpulses nimmt ΔE mit zunehmender Korrosionszeit leicht zu und ist an AgAu20 etwa höher als an AgAu10. An reinem Silber wird keine nennenswerte Potentialänderung bei Belichtung festgestellt ($\Delta E < 0,7\text{mV}$ nach 120h).

Die Beobachtung von Photopotentialverschiebungen und Photoströmen (s. 4.3) bei der Sulfidierung von AgAu-Legierungen, nicht aber bei Ag, deutet darauf hin, daß Ag_3AuS_2 eine viel niedrigere Ladungsträgerdichte als Ag_2S (auf Ag) besitzt. In Abb. 40 sind i/ϵ -Kurven an syntetischem Ag_3AuS_2 in ($10^{-4}\text{M NaOH} + 10^{-4}\text{M Na}_2\text{S}$)-Lösung zu sehen, aufgenommen bei $v = 0,1\text{mV/s}$. An unbelichteten Elektroden werden keine anodischen Ströme beobachtet, obwohl $E(\text{HS}^-/\text{S})$ überschritten wurde. Bei Potentialen unterhalb von $-0,7\text{V}$ wird die Stromdichte kathodisch, was zur H_2 -Abscheidung oder Ag_3AuS_2 -Reduktion zuzuordnen ist. Belichtetes Ag_3AuS_2 zeigt im Potentialbereich der HS^- -Oxidation dagegen anodische Stromdichten, welche sich auf einen Sättigungswert von $6\mu\text{A/cm}^2$ begrenzen. Durch Erhöhung der Lichtintensität (gezeichnet durch " $\uparrow L$ " in Abb. 40) wird die Stromdichte im Sättigungsbereich höher. Die Stromdichte wird also hier nicht von HS^- -Diffusion zur Oberfläche begrenzt, sondern von der Zahl angeregter Ladungsträger.

Die Photoeffekte beim freien Korrosionspotential werden durch die Halbleitereigenschaften des dabei gebildeten AgAu-Sulfid verursacht. Eine genaue Analyse des Lichteinflusses auf die unterschiedlichen Phasengrenzreaktionen kann im Rahmen dieser Messungen nicht durchgeführt werden.

4.5 Zusammenfassende Darstellung des Mechanismus der elektrochemischen Sulfidierung im Korrosionssystem $\text{Ag, Au}|\text{HS}^-_{(\text{aq})}$

Die folgenden Erkenntnisse gelten für einen untersuchten Potentialbereich von $-0,75$ bis $+0,2\text{V}$ in ruhenden 2M NaOH -Lösungen mit Sulfidkonzentrationen von bis zu $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$.

Gold: Bei potentiodynamischer Polarisation wird bei Potentialen oberhalb von $E(\text{HS}^-/\text{S})$ Schwefel abgeschieden. Ähnlich wie an Pt geht der überwiegende Teil des abgeschiedenen Schwefels in Form löslicher Polysulfide in den Elektrolyt. Daher wird bei einem potentiodynamischen Zyklus nur etwa 15% des abgeschiedenen Schwefels wieder reduziert. Ab Potentialen nahe bei $E(\text{Au}/\text{Au}_2\text{S})$ fällt die Stromdichte der S-Abscheidung um etwa eine Größenordnung, d.h. Gold wird durch Bildung von Au_2S passiviert. Bei Umkehren der Polarisationsrichtung und Unterschreitung von $E(\text{Au}/\text{Au}_2\text{S})$ wird durch Abbau der Au_2S -Schicht die Au-Oberfläche reaktiviert. Somit wird auch bei kathodischer Polarisationsrichtung ein anodischer Peak der S-Abscheidung zwischen $E(\text{Au}/\text{Au}_2\text{S})$ und $E(\text{HS}^-/\text{S})$ beobachtet.

Silber: Am Silber wird als einziges Korrosionsprodukt $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ (Akanthit) gebildet. Die entsprechende Reaktion ist irreversibel und wird in ruhenden Lösungen durch Diffusion von HS^- -Ionen zur Oberfläche kontrolliert. Der Durchtrittskoeffizient dieser Reaktion ist $\alpha = 0,53 \pm 0,05$ und die Zahl der Elektronen, die bis zu und beim geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ausgetauscht werden ist $z = 2$. Bei hoher Polarisationsgeschwindigkeiten wird vermutlich einer der Durchtrittsreaktion nachgelagerte chemische Schritt ($2\text{AgSH} + \text{OH}^- = \text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} + \text{HS}^-$) zunehmend geschwindigkeitsbestimmend.

Beim Überschreiten von $E(\text{HS}^-/\text{S})$ wird an Silber kein Schwefel abgeschieden. Jedes HS^- -Ion, das während der anodischen Polarisation an die Ag_2S -Oberfläche gelangt, wird zur Ag_2S -Bildung benutzt. Ein HS^- -Adsorptionspeak (Ag_2S -Monolagebildung) wird nicht beobachtet und wird wahrscheinlich von der H_2 -Abscheidungsreaktion überlagert.

Bei der Reduktion stark sulfidierter Ag-Proben mit Ag_2S -Schichtdicken von etwa $0,1\mu\text{m}$ treten zwei Reduktionspeaks mit einer Potentialdifferenz von 65mV auf. Der anodischerer liegenden Peak wird der Reduktion einer inneren kompakten Ag_2S -Schicht zugeschrieben und der kathodischerer der einer äußeren porösen Schicht.

AgAu-Legierungen:

a. Potentiodynamisches Verhalten: Anders als Silber, zeigen AgAu-Legierungen ($0,1 \leq \gamma_{\text{Au}} \leq 0,4$) unter potentiodynamischer Polarisierung und ähnlichen Versuchsbedingungen (s. oben) neben der Ag_2S -Bildung noch vier weitere anodische Reaktionen. Sie treten bei Potentialen etwa $110, 180, 330$ und 530mV anodischer als $E(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S})$ auf. Betrachtet in der gleichen Reihenfolge entsprechen diese Reaktionen der Bildung von Ag_3AuS_2 (Uytenbogaardtit), von AgAuS und zwei weiteren Reaktionen die der Oxidation von HS^- -Ionen der Lösung zugeordnet werden.

Bei hinreichend hoher Polarisationsgeschwindigkeit (v) und niedriger HS^- -Konzentration ($[\text{HS}^-]$) kann an allen vier Legierungen HS^- -Diffusionskontrolle im anodischen Potentialbereich beobachtet werden. In diesem Fall werden anodische Ladungsdichten in einem potentiodynamischen Zyklus vollständig von kathodischen kompensiert, d.h. HS^- -Oxidation findet nicht statt. Mit Zunahme des Au-Gehaltes verschiebt sich der Bereich der HS^- -Diffusionskontrolle zu immer höheren Werten von v und niedrigeren von $[\text{HS}^-]$.

Legierungen mit γ_{Au} kleiner als $0,25$ zeigen HS^- -Diffusionskontrolle erst nach Erreichen des Ag_3AuS_2 -Peaks, dagegen die mit γ_{Au} größer als $0,25$ erst nach Erreichen des AgAuS -Peaks. Das wird dadurch erklärt, daß beim ersten Legierungstyp die Ag_3AuS_2 -Bildung den Legierungsabbau ohne Au-Anreicherung ermöglicht; beim zweiten wird das erst durch AgAuS -Bildung der Fall. Unter Versuchsbedingungen, bei denen HS^- -Diffusionskontrolle nicht auftritt, wird die Geschwindigkeit der anodischen Reaktionen durch selektive Ag-Auflösung oder Kationenmigration durch die Sulfide bestimmt. Dies führt sowohl zum Auftreten der Strompeaks aller fünf anodischen

Reaktionen, sowie zur HS^- -Oxidation (unkompensierte anodischen Ladungsdichte).

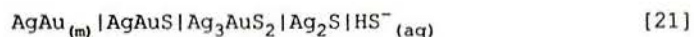
b. Potentiostatisches Verhalten: Das Verhalten von AgAu-Legierungen unter potentiostatischer Polarisation in 10^{-2}M Sulfidlösung kann, bezüglich des angelegten Potentials, in einen Resistenz- und einen Korrosionsbereich eingeteilt werden.

Bei Potentialen zwischen $E(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S})$ und $110 \pm 10\text{mV}$ anodischer als dies verhalten sich alle vier Legierungen resistent: die Stromdichte sinkt rasch und kontinuierlich bis zu Werten unterhalb der Nachweisgrenze. Der Stromdichte-Zeit-Verlauf kann zufriedenstellend durch Potenzfunktionen der Zeit mit Exponenten nahe bei -1 approximiert werden. Hierbei wird nur Ag_2S gebildet und Gold wird nicht oxidiert. Die Eindringtiefe der selektive Ag-Auflösung ist auf oberflächennahe Bereiche begrenzt (70 Atomlagen an AgAu10, bzw. 4 an AgAu40) und bei Legierungen mit niedrigem Au-Gehalt potentialabhängig. Daher wird der beobachtete i - t -Verlauf zur Auflösung von Ag-Atomen an der Oberfläche zunehmender Beteiligung von Oberflächendiffusion bei steigendem Potential zugeschrieben und nicht einer Volumendiffusionskontrolle.

Bei Potentialen mehr als 110mV anodischer als $E(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S})$ wird neben Ag_2S auch Ag_3AuS_2 gebildet, d. h. Gold verhält sich hierbei nicht mehr als Edelmetall. Dies ermöglicht die Sulfidierung ohne Au-Anreicherung von Legierungen mit γ_{Au} kleiner als $0,25$, da das Au/(Ag+Au)-Verhältnis bei Ag_3AuS_2 $0,25$ beträgt. Somit wird bei diesen Potentialen eine starke Korrosion von AgAu10 und AgAu20 beobachtet, bei Stromdichten, die mindestens bis zu 20h konstant bleiben. Der Korrosionsbereich von Legierungen mit γ_{Au} größer als $0,25$ ist dagegen zu anodischeren Potentialen verschoben. Eine merkbare Sulfidierung von AgAu30 und AgAu40 wird erst ab Potentialen mehr als 150mV anodischer als $E(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S})$ beobachtet. Verantwortlich dafür ist die Bildung von AgAuS neben Ag_2S und Ag_3AuS_2 , welche ab diesen Potentialen möglich wird.

Die Sulfide auf AgAu-Legierungen bilden "Sandwich"-artige Schichten auf der Oberfläche, wobei Sulfide höherer Au-Konzentration

näher an der Legierungsoberfläche liegen:



Die Sulfidierung erfolgt mittels Ag- und Au-Kationenmigration durch die Sulfidschicht bis zu den entsprechenden Phasengrenzen, bei welchen die unterschiedlichen Sulfide gebildet werden.

Mit Zunahme von γ_{Au} werden größere Mengen an Ag-Au-Sulfiden im Verhältnis zu Ag_2S gebildet. Parallel dazu nimmt die Stromdichte im Korrosionsbereich ab: Während an AgAu10 in 10^{-2}M Sulfidlösung Werte knapp unterhalb der HS^- -Diffusionsgrenzstromdichte erreicht werden ($\approx 0,15\text{mA/cm}^2$), liegen sie an AgAu40 bei nur $0,2\mu\text{A/cm}^2$. Das wird dadurch erklärt, daß die Kationenmigration durch die Ag-Au-Sulfiden geschwindigkeitsbestimmend ist. Somit ist die Kationenbeweglichkeit in den Ag-Au-Sulfiden geringer als die in Ag_2S , welche bekannterweise hoch ist.

Bei einer Geschwindigkeitskontrolle durch Kationenmigration in den Ag-Au-Sulfiden sinkt dann die Aktivität von Ag- und Au-Kationen, sowie die von Elektronen, in der Ag-Au-Sulfidschichten und in der äußeren Ag_2S -Schicht. Hierdurch wird die Ladungsträgerdichte bei diesen Sulfiden kleiner. Dies führt zur Beobachtung von Photoströme an sulfidierten AgAu-Proben unter anodischer Polarisation, auch wenn sie eine dicke kompakte äußeren Ag_2S -Schicht aufweisen.

4.2 Atmosphärische Sulfidierung

Zur atmosphärischen Sulfidierung von Silber, AgAu10 und AgAu20 wurden Proben bei 25°C in korrosiven Atmosphären mit 1ppm H₂S und relativen Luftfeuchtigkeiten von 70, 80 und 90% ausgelagert. Die hierbei gebildeten Sulfidschichten wurden sowohl durch elektrochemische Methoden (intermittierend galvanostatische Polarisierung, potentiodynamische Coulometrie), wie auch durch Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (REM, TEM) untersucht.

4.2.1 Intermittierend galvanostatische Reduktion von Sulfidschichten

Durch diese Methode wurde das elektrochemische Verhalten bei der Reduktion von atmosphärisch gebildeten Sulfidschichten mit dem von elektrochemisch gebildeten verglichen. Die Messungen dienten als Vorversuche zur coulometrischen Bestimmung der Sulfidschichtdicke (s. 4.1.2.2) und wurden deswegen im gleichen Elektrolyten (pH10-Puffer mit ca. 10⁻⁷M Na₂S, O₂-frei) und an den gleichen Werkstoffen (Ag, AgAu10, AgAu20) durchgeführt. Anders als bei der Coulometrie, wurde hier aber der Elektrolyt gerührt, um die Konzentrationsüberspannung in der Lösung zu vermindern.

In Abb. 41-43 sind Potential-Zeit-Diagramme (ε-t-Diagramme) der elektrochemischen Bildung und Reduktion von Sulfiden an Ag, AgAu10 und AgAu20 dargestellt. Die Gleichgewichtspotentiale E(Ag/Ag₂S) und E(HS⁻/S), bestimmt mit Hilfe der Ionen-sensitiven Elektrode, werden dort mit angegeben. Die Proben wurden periodisch 1s lang mit ca. 3μA/cm² polarisiert, die Strompausen betragen 2s. Zuerst wurden die Proben (intermittierend) kathodisch polarisiert bis das stromlose Potential, ε₀, und das Potential bei Stromfluß, ε_i, bei der Reaktion der H₂-Entwicklung sich stabilisiert haben. Hierdurch werden Oxide und Sulfide, die möglicherweise an der Oberfläche vorhanden sind, abgebaut. Zur Sulfidierung wurden die Proben 6 bis 8h anodisch polarisiert und anschließend wieder kathodisch bis die Sulfide sich vollständig re-

duziert haben und die H_2 -Entwicklung wieder auftritt.

Auf Ag wird nur Ag_2S gebildet und wie erwartet, bleibt ϵ_0 während anodischer und kathodischer Polarisation konstant und nahe bei $E(Ag/Ag_2S)$ (Abb. 41). Leicht höhere ϵ_0 - und ϵ_i -Werte werden am Anfang der anodischen Polarisation gemessen. Die hierbei geflossene Ladungsdichte von $0,34mC/cm^2$ ist etwas kleiner als die für die Bildung einer Ag_2S -Monolage ($\approx 0,45mC/cm^2$) /60/. Die anfänglich höheren Potentialwerte sind wahrscheinlich der Ag_2S -Keimbildungsarbeit zuzuordnen /19/.

Bei der Sulfidierung von AgAu-Legierungen steigt ϵ_0 anfangs und bleibt dann näherungsweise konstant bei Potentialen, die 120 bis 150mV anodischer liegen als $E(Ag/Ag_2S)$. Dieses Potentialplateau wird bei AgAu20 (Abb. 43) schneller erreicht als bei AgAu10 (Abb. 42) und wird der Ag_3AuS_2 -Bildung zugeordnet. Dies kann wie folgt erklärt werden:

Während der ersten Phase der Sulfidierung wird nur Ag_2S durch selektive Ag-Auflösung gebildet. Dies führt zur Ag-Verarmung und entsprechenden Konzentrationsüberspannungen an der Legierungsseite, welche während der Strompause von 2s nicht abgebaut werden können. Somit steigen ϵ_0 und ϵ_i bis die Bildung von Ag_3AuS_2 möglich wird. In guter Übereinstimmung mit potentiostatischen Messungen bei viel höheren HS^- -Konzentrationen (4.1.5) wird hier dieses Plateau ab Potentialen ca. 120mV anodischer als $E(Ag/Ag_2S)$ erreicht. Da die Ag-Verarmung bei konstanter Stromdichte an AgAu20 schneller als an AgAu10 erfolgt, tritt das ϵ_0 -Plateau an AgAu20 früher auf. Bei der Reduktion werden zwei ϵ_0 -Plateaus (I und II) mit einem Potentialunterschied von ca. 80mV beobachtet. Anders als am Silber, herrschen bei den Ag-Au-Legierungen während der Strompausen keine Quasigleichgewichtsbedingungen. Daher sind die ϵ_0 -Plateaus nicht so deutlich ausgeprägt und liegen bei der Oxidation und Reduktion nicht bei gleichen Potentialen. Das Verhältnis der Ladungsdichten der zwei Reduktionsplateaus, $Q_I:Q_{II}$, beträgt bei AgAu10 etwa 1:4 und bei AgAu20 etwa 1:1. Aus Versuchen bei pH 13, aber bei gleicher Sulfidkonzentration und Stromdichte, wurden die selben Ladungsdichteverhältnisse ermittelt. Da

an AgAu10 bevorzugt Ag₂S gebildet werden sollte, wird Plateau I der Reduktion von Ag₃AuS₂ und das kathodischer liegende Plateau II der von Ag₂S eindeutig zugeschrieben.

Aus der Ladungsdichte, die bis zum Erreichen des anodischen Plateaus fließt, kann man die Eindringtiefe der selektiven Ag-Auflösung berechnen, bevor die Ag₃AuS₂-Bildung auftritt. Bei AgAu10 werden 20(±4) Atomlagen der Legierung selektiv angegriffen und eine äquivalente Ag₂S-Schichtdicke von 15nm gebildet. Bei AgAu20 werden lediglich 4(±0,8) Atomlagen angegriffen und etwa 3nm Ag₂S gebildet. Hierbei wurde ein Rauigkeitskoeffizient $\Gamma = 2,5$ angenommen (s. Abschn. 4.1.3.2). Verglichen mit der Eindringtiefe der selektiven Ag-Auflösung, bis eine komplette Au-Monolage an der Legierungsoberfläche vorliegt (d^* in Tab. 3), entsprechen die hier ermittelten Eindringtiefen der Bildung einer Au-Monolage an AgAu20, bzw. zwei an AgAu10. Dies bedeutet, daß die Ag-Aktivität an der Legierungsoberfläche bis zu Werten nahe bei null sinkt, bevor die Ag₃AuS₂-Bildung durch die verursachte Konzentrationsüberspannung möglich wird. Interessant ist, daß hier unter völlig anderen Versuchsbedingungen zwei Schlußfolgerungen aus den potentiostatischen Versuchen in höher konzentrierten Sulfidlösungen bestätigt werden:

a) Wird nur Ag₂S gebildet, so beschränkt sich die selektive Ag-Auflösung auf den Oberflächenbereich, also ohne Beteiligung von Volumendiffusion. Der Vorgang wird abgebrochen, wenn eine komplette Au-Monolage auf der Oberfläche vorliegt.

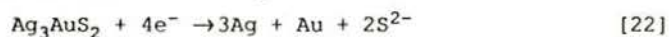
b) Geringe Abweichungen von a) treten bei Legierungen mit niedrigem Au-Gehalt auf, wahrscheinlich durch stärkere Beteiligung von Oberflächendiffusion.

In Abb. 44-45 sind die ϵ -t-Diagramme der Reduktion von atmosphärisch sulfidierten Proben (80%RL, 25°C, 1ppm H₂S) dargestellt. Erwartungsgemäß zeigt Ag nach 184h H₂S-Auslagerung lediglich das Ag₂S-Reduktionsplateau. An AgAu10 (233h) und AgAu20 (260h) werden aber Ag₃AuS₂- und Ag₂S-Reduktionsplateaus beobachtet. Das Ladungsdichteverhältnis $Q(\text{Ag}_3\text{AuS}_2):Q(\text{Ag}_2\text{S})$ liegt bei AgAu10 bei etwa 1:10

und bei AgAu20 bei 1:2. Das beweist, daß Ag_3AuS_2 -Bildung an AgAu-Legierungen auch in verdünnten H_2S -Atmosphären stattfindet, verglichen mit der elektrochemischen Sulfidierung aber stärker gehemmt ist.

In Tab. 5 ist das Verhältnis der Reduktionsladungsdichten von Ag_3AuS_2 und Ag_2S angegeben, welches für die folgenden zwei Möglichkeiten zu erwarten wäre:

Ag_3AuS_2 -Reduktion in einem Schritt gemäß:



oder in zwei Schritten gemäß:

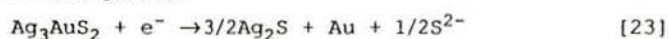


Tabelle 5: Erwartetes Verhältnis zwischen der Ladungsdichte der Ag_3AuS_2 - und der Ag_2S -Reduktion, $Q_I:Q_{II}$, bei der Ag_3AuS_2 -Reduktion in einem Schritt, bzw. in zwei Schritten und experimentell ermittelte Werte bei der elektrochemischen und atmosphärischen Sulfidierung.

	Molverhältnis der Produkte		Ladungsverhältnis $Q_I:Q_{II}$			
			berechnet		experimentell	
	I	II	1 Schritt	2 Schritte	elektr.	atm.
AgAu10:	$1\text{Ag}_3\text{AuS}_2$	$: 3\text{Ag}_2\text{S}$	1:1,5	1:9	1:4	1:10
AgAu20:	$2\text{Ag}_3\text{AuS}_2$	$: 1\text{Ag}_2\text{S}$	4:1	1:4	1:1	1:2

Für die berechneten Q-Werte in Tab. 5 wurde ein stöchiometrischer Abbau der Legierung angenommen, d.h. ohne Auftreten von Au-Anreicherung während der Sulfidierung. Mit angegeben wird dort $Q_I:Q_{II}$, das experimentell ermittelte Ladungsverhältnis zwischen den Reduktionsplateaus I und II, welche mit der Reduktion von Ag_3AuS_2 , bzw. von Ag_2S im Bezug stehen. Vergleich man die Werte für die Reduktion in zwei Schritten mit den experimentellen Werten an AgAu20, würde dies sowohl elektrochemisch wie auch atmosphärisch

eine zu geringe Ag_2S -Bildung und somit Ag-Anreicherung bedeuten. Da dieser Fall unmöglich ist, kann man nicht annehmen, daß bei Plateau I nur Reaktion [23] stattfindet, bzw. bei Plateau II nur Reaktion [24]. Wahrscheinlicher ist, daß bei Plateau I nur ein Teil der AgAu-Sulfide gemäß [23] reduziert wird und daß diese Reaktion, neben der Reaktion [24] der Ag_2S -Reduktion bei Plateau II immer noch abläuft.

4.2.2 Potentiodynamische Reduktion atmosphärisch sulfidierter Proben

In Abb. 46-48 sind typische potentiodynamische Reduktionskurven ($v=0,1\text{mV/s}$, $10^{-7}\text{M Na}_2\text{S}$, $\text{pH}10$, O_2 -frei) von Ag, AgAu10 und AgAu20 nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten bei $1\text{ppm H}_2\text{S}/80\%\text{RL}/25^\circ\text{C}$ dargestellt. Ag-Proben zeigen nur den Ag_2S -Reduktionspeak, der ca. 80mV kathodischer als $E(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S})$ beginnt und sich bis -650mV erstreckt. AgAu10 und AgAu20 zeigen neben Ag_2S - auch den Ag_3AuS_2 -Peak, welcher bei Potentialen anodischer als $E(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S})$ beginnt. Während an AgAu10 unbedeutende Mengen von Ag_3AuS_2 gebildet werden, sind diese an AgAu20 (bezogen auf die von Ag_2S) groß, besonders nach kurzer atmosphärischer Auslagerung. Dies entspricht qualitativ den Ergebnissen aus der intermittierend galvanostatischen Reduktion.

Um die Sulfidierungsgeschwindigkeit der drei Werkstoffe vergleichen zu können, wurde eine "äquivalente" Sulfidschichtdicke x aus der Reduktionsladungsdichte Q unter der Annahme, daß die Sulfide als homogene β - Ag_2S -Schicht vorliegen, berechnet:

$$x = V \cdot Q / F \cdot z \quad [25]$$

V ist das Ag_2S -Molvolumen ($33,866\text{cm}^3/\text{mol}$), F die Faraday-Konstante und z die Ladungszahl (2). Während bei Ag die so formulierte äquivalente Sulfidschichtdicke gleich einer mittleren Ag_2S -Schichtdicke ist, enthält sie bei den Legierungen einen bestimmten Anteil an Ag_3AuS_2 . Da der Term V/z in [25] für Ag_3AuS_2 ledig-

lich 4% größer ist als für Ag_2S (berechnet mit einer Ag_3AuS_2 -Dichte von $\rho = 8,30\text{g/cm}^3$ /7/), ist der dadurch verursachte Fehler der Sulfidschichtdicke vernachlässigbar. Der maximale Fehler, welcher bei einem stöchiometrischen Abbau der Legierungen ([17-18]) vorkommen würde, liegt für AgAu_{10} bei 1,6% bzw. für AgAu_{20} bei 3,2%.

Die an blanken Proben gemessenen Ladungsdichten, welche auf die Reduktion von Restsauerstoff oder auf Wasserzersetzung zurückzuführen sind, betragen (unter gleichen Versuchsbedingungen wie bei der coulometrischen Bestimmung) maximal $0,6\text{mC/cm}^2$. Dies würde einer Ag_2S -Schichtdicke von ca. 1nm ($3\text{ng Ag}_2\text{S/cm}^2$) entsprechen. Aufgrund dessen kann die tatsächliche äquivalente Sulfidschichtdicke maximal 1nm kleiner sein als die aus coulometrischen Messungen berechnete. Die Angaben von Sulfidschichtdicken in den folgenden Abschnitten beziehen sich stets auf die oben beschriebene äquivalente Sulfidschichtdicke.

4.2.3 Anfangsphase der Sulfidierung ($t < 150\text{h}$)

In Abb. 49-50 sind Sulfidschichtdicken an Ag , AgAu_{10} und AgAu_{20} in Abhängigkeit der Zeit bei 70 bzw. 80%RL für Auslagerungszeiten von 10 bis 150h in $1\text{ppm H}_2\text{S}$ dargestellt. Das gleiche ist in Abb. 51 zu sehen, aber bei 90%RL und für Auslagerungszeiten von 10 bis 50h. Mit Korrelationsfaktoren R zwischen 0,9 und 0,99 (kleinste Fehlerquadrate) lassen sich die Schichtdicken in Abb. 49-51 durch lineare Funktionen der Auslagerungszeit beschreiben. Die entsprechenden Funktionen sind in Tab. 6 dargestellt.

Tabelle. 6: Lineare Funktionen, welche das Sulfidwachstum für Auslagerungszeiten von 10 bis 150h bei $1\text{ppm H}_2\text{S}/25^\circ\text{C}$ beschreiben:

$$x_{(\text{nm})} = x_{0(\text{nm})} + dx/dt_{(\text{nm/h})} \cdot t_{(\text{h})}$$

	70%RL	80%RL	90%RL
Ag	$2,7 + 0,14 \cdot t$	$0,2 + 0,15 \cdot t$	$4,3 + 0,19 \cdot t$
AgAu ₁₀	$2,4 + 0,07 \cdot t$	$3,7 + 0,04 \cdot t$	$3,9 + 0,16 \cdot t$
AgAu ₂₀	$3,4 + 0,04 \cdot t$	$2,0 + 0,04 \cdot t$	$1,5 + 0,12 \cdot t$

Bei konstanter relativer Luftfeuchtigkeit nimmt die Sulfidierungsgeschwindigkeit mit steigendem Au-Gehalt ab. In Rahmen der Meßgenauigkeit bewirkt eine Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit von 70 auf 80%RL keine Änderung der Sulfidierungsgeschwindigkeit. Dagegen wachsen die Geschwindigkeiten bei einer weiteren Erhöhung auf 90%RL an Ag um etwa einen Faktor 1,3 und an den zwei Legierungen um einen Faktor 3.

Die Extrapolation der Sulfidierungsgeraden von Tab. 6 auf $t = 0$ liefert eine mittlere "Anfangsschichtdicke" x_0 von ca. 2,7nm. Dieser Wert ist zu hoch um durch den Streubereich der coulometrischen Bestimmung erklärt zu werden (s. 4.2.2). Vielmehr weist dies darauf hin, daß das Sulfidwachstum an Ag, AgAu10 und AgAu20 für $t < 10h$ schneller abläuft. Durch Anwendung einer röntgenographischen Methode, welche wesentlich unpräziser als die Coulometrie ist, fanden auch Franey, Graedel und Mitarbeiter /37,38/ ein anfänglich schnelleres Ag_2S -Wachstum an Ag. Sie vermuten, daß es sich hier um Bildung und laterales Wachstum von wenige Atomlagen dicken Ag_2S -Keimen handelt. Nach diesen Autoren würde das Sulfidwachstum nach Zusammenstoßen dieser Keime von Ag^+ -Diffusion durch einen kompakten Ag_2S -Film bestimmt und dadurch langsamer werden. Andererseits berichten Birss und Wright /60/ über die Bildung einer Ag_2S -Monolage bei Potentialen ca. 120mV kathodischer als $E(Ag/Ag_2S)$ bei der elektrochemischen Sulfidierung von Ag. Bei geringer Sulfidierung der Proben konnten sie den entsprechenden Strompeak auch bei der Reduktion getrennt vom β - Ag_2S -Peak beobachten. Die Bildung solcher zweidimensionaler Phasen, welche auch aus mehr als einer Monolage bestehen können, tritt oft als Vorstadium der Bildung von dreidimensionalen Phasen auf /78/.

Um dies näher zu untersuchen, wurden Versuche mit kurzer Auslagerungszeit durchgeführt. Abb. 52 zeigt den Sulfidierungsverlauf an Ag für Auslagerungszeiten zwischen 1 und 6,5h bei 70%RL. Approximiert man den Sulfidierungsverlauf in diesem kleinen Zeitbereich durch eine Gerade, so ergibt sich eine Sulfidierungsgeschwindigkeit von 0,22nm/h, die ca. 60% größer ist als bei Zeiten von 10 bis 150h. Die durch Extrapolation ermittelte Anfangsschichtdicke x_0 liegt hier mit einem Wert von 0,76nm innerhalb des geschätzten

maximalen Streubereiches (1nm) für die Bestimmung der Schichtdicke. Die für Auslagerungszeiten zwischen 1 und 6,5h bestimmte Schichtdicke variiert zwischen etwa 0,5 und 2nm. Dies entspricht der Bildung von 0,5 bis 4 Ag₂S-Monolagen. Dabei wurde angenommen, daß die Schichten homogen sind und für die Ladungsdichte der Bildung einer Ag₂S-Monolage wurde der von /19/ angegebene Wert verwendet. Bei der Reduktion zeigen die atmosphärisch sulfidierten Ag-Proben lediglich den β-Ag₂S-, jedoch keinen Ag₂S-Monolagepeak, wie in Abb. 53 gezeigt wird.

Die schnellere Sulfidierung in der Anfangsphase läßt sich nicht durch Bildung einer Monolage erklären. Wie später gezeigt wird (s. 4.2.7), liegen die Sulfide nach etwa 10h immer noch heterogen an der Oberfläche verteilt vor und bilden Kristallite, die viel dicker als die hier ermittelten äquivalenten Schichtdicken sind. Eine plausiblere Erklärung für die anfänglich höhere Sulfidierungsgeschwindigkeit ist ein schnellerer Reaktionsablauf an Oberflächendefekten, wie Korngrenzen, Versetzungen und Stapelfehlern, welche später blockiert werden.

Das lineare Wachstumsgesetz und der Einfluß der relativen Luftfeuchtigkeit weisen darauf hin, daß die Sulfidierung an Ag, AgAu10 und AgAu20 bei Auslagerungszeiten zwischen 10 und 150h weder von Kationendiffusion durch die Sulfide, noch von H₂S-Transport zur Probenoberfläche kontrolliert wird. Für die Geschwindigkeitskontrolle bleibt nur die Möglichkeit übrig, daß eine langsame Oberflächenreaktion der bestimmende Schritt ist. Wie schon früher von manchen Autoren vermutet /z.B. 30/, könnte diese Reaktion bei der Sulfidierung von Silber die H₂S-Oxidation durch Sauerstoff mit Bildung von Schwefel sein:



Wie in Abschn. 3.4 schon erläutert wurde, gibt es mehrere indirekte Hinweise dafür. Der Einfluß der relativen Luftfeuchtigkeit wäre dann durch eine katalytische Wirkung von adsorbiertem H₂O auf die H₂S-Oxidation zum Schwefel zu erklären. Schwefel als Zwi-

schenprodukt konnte aber bislang bei der atmosphärischen Sulfidierung nicht nachgewiesen werden. Auf die Bildung von Schwefel wird in Abschn. 4.2.4 näher eingegangen.

Das Sulfidwachstum an AgAu-Legierungen ist langsamer als an Silber, wird aber auch, wie oben erwähnt, durch die Geschwindigkeit einer Phasengrenzreaktion bestimmt. Falls die Bildung von Schwefel auch bei den AgAu-Legierungen geschwindigkeitsbestimmend ist, muß diese Reaktion hier langsamer als an Silber ablaufen.

4.2.4 Sulfidierung bei Auslagerungszeiten größer als 150h

In Abb. 54-56 ist der Sulfidierungsverlauf für Auslagerungszeiten von bis zu 1200h an Ag, AgAu10 und AgAu20 bei 70, bzw. 80 und 90%RL dargestellt. Ab Schichtdicken größer als etwa 12nm bei AgAu10, bzw. 7nm bei AgAu20 gehen die Sulfidierungskurven an diesen Legierungen, unabhängig von RL, von einem linearen in einen näherungsweise parabolischen Verlauf über. Die Sulfidierung der Ag-Au-Legierungen wird also ab einer bestimmten Schichtdicke vom Kationentransport durch die AgAu-Sulfide kontrolliert. Beim Silber bleibt der Verlauf jedoch linear, obwohl Schichtdicken von fast $0,2\mu\text{m}$ erreicht werden. Wie schon bei der elektrochemischen Sulfidierung darauf hingewiesen wurde (s. 4.1.5), muß die Ag^+ -Beweglichkeit in Ag_3AuS_2 viel kleiner als in Ag_2S sein.

Nach langen Auslagerungszeiten bei 90%RL zeigen AgAu10 und AgAu20 drei Reduktionspeaks, wie in Abb. 57 zu sehen ist. Bei niedrigeren RL-Werten werden dagegen bei diesen Legierungen nur die Ag_2S - und Ag_3AuS_2 -Reduktionspeaks beobachtet (s. Abb. 47, 48). Der zusätzliche Peak könnte der Reduktion von AgAuS zugeschrieben werden. Eine andere Möglichkeit wäre die Reduktion von Schwefel.

Da bei der atmosphärischen Sulfidierung der Legierungen nicht die Bildung von Schwefel, sondern der Kationentransport durch die Sulfide geschwindigkeitsbestimmend ist, wäre es möglich Schwefel, falls als Zwischenprodukt gebildet, bei der potentiodynamischen

Reduktion der Proben nachzuweisen. Die Potentiale, bei denen die Reduktion von S und von AgAuS zu erwarten sind, liegen aber zu nahe beieinander um diese Reaktionen unterscheiden zu können. Um die Bildung von Schwefel unter atmosphärischen Bedingungen eindeutig zu verifizieren, wurde eine Au-Probe für 500h bei 90%RL ausgelagert. Die entsprechende potentiodynamische Reduktion ist in Abb. 58 dargestellt. Der Reduktionspeak an Gold wird wegen seiner Potentiallage eindeutig dem Schwefel zugeschrieben. Aus der Ladungsdichte wird eine Belegung der Elektrode mit Schwefel von $1,5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ermittelt. Da ein unbekannter Anteil des abgeschiedenen Schwefels schon während der Auslagerung abdampft und ein anderer Anteil in Form von löslichen Polysulfiden während der Reduktion im Elektrolyten verloren geht, ist die wahre Belegung mit Schwefel sicherlich größer als die hier ermittelte. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß Schwefel als Zwischenprodukt auftreten kann und daß seine Bildung der bestimmende Schritt in der Anfangsphase der atmosphärischen Sulfidierung sein könnte.

4.2.5 Einfluß von hygroskopischem Salz

NaCl hat bei 25°C eine kritische relative Luftfeuchtigkeit von 76% /46/ und wirkt oberhalb dieses Wertes hygroskopisch. Eine Probe, deren Oberfläche mit NaCl verunreinigt ist, nimmt bei RL-Werten größer als 76% Wasser aus der Gasphase auf und bildet einen an NaCl gesättigten Elektrolytfilm auf der Oberfläche. Dieser Elektrolytfilm ist sicherlich leitfähiger als einer, der bei 100%RL auf einer sauberen Probe vorhanden wäre, löst aber weniger H_2S , da die H_2S -Löslichkeit in einer an NaCl gesättigten Lösung lediglich 32% des Wertes in reinem Wasser /77/ beträgt.

Wie in Abb. 59-61 dargestellt, hat die Anwesenheit von NaCl auf den Probenoberflächen bei 70%RL keinen Einfluß auf die Sulfidierungsverläufe von Ag, AgAu10 und AgAu20. Dagegen wird bei 80%RL (Abb. 62-64) das Sulfidwachstum an den drei Werkstoffen durch die NaCl-Verunreinigung stark beschleunigt. Bis zu Schichtdicken von ca. 450nm an Ag, 20nm an AgAu10 und 9nm an AgAu20 kann

der Sulfidierungsverlauf der mit NaCl verunreinigten Proben zufriedenstellend durch Geraden approximiert werden. Die entsprechenden Sulfidierungsgeschwindigkeiten, sowie der Multiplikationsfaktor, der die Wirkung von NaCl beschreibt, sind in Tab. 7 dargestellt.

Tabelle 7: Sulfidierungsgeschwindigkeiten (dx/dt) in nm/h bei 80%RL, 25°C, 1ppm H₂S mit und ohne NaCl-Verunreinigung.

	80%RL	80%RL mit NaCl	Faktor
Ag	0,15	0,91	6
AgAu10	0,04	0,20	5
AgAu20	0,04	0,08	2

Das Sulfidwachstum an den drei Werkstoffen ist also bis zu den oben genannten Schichtdicken linear und wird daher nicht durch Kationentransport durch Sulfide bestimmt. Die minimale Ag₂S-Schichtdicke, ab der der Kationentransport die Geschwindigkeitskontrolle übernimmt, kann für die Sulfidierung reinen Silbers und die ermittelten Geschwindigkeiten geschätzt werden. Mit Hilfe der Oxidationstheorie von Wagner /87/ wird die sogenannte parabolische Geschwindigkeitskonstante, k, die das Wachstumsgesetz beschreibt, berechnet :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{x} ; \quad k = \frac{\sigma_{Ag^+}}{C_{Ag}} \cdot \frac{(\mu'_{Ag} - \mu''_{Ag})}{F^2} \quad [28]$$

σ_{Ag^+} , die ionische Leitfähigkeit von Ag₂S, variiert nach Literaturangaben /12,17-19/ zwischen $1,5 \cdot 10^{-5}$ und $5,9 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Die Ag-Konzentration in Ag₂S, $C_{Ag} = 5,91 \cdot 10^{-2} \text{ mol/cm}^3$, kann als konstant angenommen werden, da die maximale stöchiometrische Abweichung in "Ag_{2+δ}S" lediglich bei $\delta = 10^{-6}$ liegt /14/. Der Unterschied des chemischen Potentials von Ag zwischen der inneren und der äußeren Ag₂S-Phasengrenze, $(\mu'_{Ag} - \mu''_{Ag})$, kann durch die Bildungsenthalpie von Ag₂S (40,69kJ /44/) ersetzt werden. Hierdurch

wird implizit angenommen, daß an beiden Phasengrenzen Gleichgewicht herrscht und daß Schwefel mit der Aktivität eins an der äußeren Phasengrenze vorliegt, falls die Sulfidierung durch Kationentransport bestimmt wird. Für den kleinsten (σ_{Ag^+})-Wert in der Literatur erhält man aus [28] $k = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$. Bei einer Sulfidierungsgeschwindigkeit von 1nm/h (vgl. Tab. 7) sollte dann erst ab einer Schichtdicke von einigen Zentimetern Kationentransport geschwindigkeitsbestimmend werden. Im Gegensatz zu Mitteilungen über nicht lineare Wachstumsgesetze [3,4,37,38] ist bei der Sulfidierung von Ag in verdünnten H_2S -Atmosphären also eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten.

Die beschleunigende Wirkung eines oberflächlichen Elektrolytfilms auf die Sulfidierung zeigt, daß in Abwesenheit von NaCl keine Kontrolle durch H_2S -Transport in der Gasphase herrscht. Vielmehr wird die "trockene" Sulfidierung durch eine Oberflächenreaktion bestimmt, möglicherweise die Bildung von Schwefel, wie schon in Abschn. 4.2.4 erwähnt. Somit wird bei AgAu10 mit NaCl eine Sulfidierungsgeschwindigkeit gemessen, welche sogar größer als die am Silber ohne NaCl ist.

Der an NaCl gesättigte Elektrolytfilm ermöglicht die Sulfidierung von Ag und AgAu-Legierungen durch einen elektrochemischen Mechanismus mit der O_2 -Reduktion als kathodische Teilreaktion. Hierbei ist die langsame Bildung von Schwefel als Zwischenprodukt nicht nötig und somit werden bei 80%RL in Anwesenheit von NaCl höhere Sulfidierungsgeschwindigkeiten beobachtet. Die entsprechenden Reduktionskurven von AgAu10 und AgAu20 (Abb. 65 bzw. 66) weisen auf eine Erhöhung des Ag_3AuS_2 -Anteils hin, verglichen mit Proben ohne NaCl (vgl. Abb. 47-48). Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der intermittierend galvanostatischen Reduktion. Dort wurde auch beobachtet, daß bei elektrochemischer Sulfidierung höhere Ag_3AuS_2 -Anteile als bei "trockener" Sulfidierung gebildet werden. Wahrscheinlich ermöglicht der gut leitfähige Elektrolytfilm die Polarisation der Metalloberfläche zu anodischeren Potentialen durch die O_2 -Reduktion und begünstigt damit die Bildung des edleren Ag_3AuS_2 .

4.2.6 REM-Untersuchungen der Angriffsmorphologie

Da die Sulfidierungsgeschwindigkeiten von Ag und AgAu-Legierungen sehr klein sind ($< 1\text{ nm/h}$), wurden die REM-Untersuchungen an Proben durchgeführt, die ca. 800h atmosphärisch ausgelagert worden sind, also ein fortgeschrittenes Stadium der Sulfidierung aufwiesen.

Anders als bei der elektrochemischen Sulfidierung wachsen die Sulfide unter atmosphärischen Bedingungen nicht in Form einer kompakten Schicht. Silber zeigt nach der atmosphärischen Auslagerung (832h, 80%RL) eine dicht mit feinen Ag_2S -Kristallen bedeckte Oberfläche (Abb. 67-a), die bevorzugt am Probenrand (Abb. 67-b) und an Kratzern (Abb. 67-c) wachsen. Ein dendritisches Ag_2S -Wachstum mit Verzweigung wie bei hoher Temperatur /83/ wird aber nicht beobachtet. Das schnellere Ag_2S -Wachstum am Probenrand kann nicht, wie sonst bei der Sulfidierung über Schwefelblüte angenommen wird /33/, durch einen erhöhten Transport aus der Gasphase zu diesen Stellen erklärt werden, da hier keine H_2S -Diffusionskontrolle herrscht. Das schnellere Wachstum an Kratzern spricht vielmehr für eine Beschleunigung der Sulfidierung durch Verformungen an der Oberfläche. Diese Verformungen, hervorgerufen durch das Schleifen, werden am Probenrand nur teilweise beim Polieren der Proben abgebaut.

Das Sulfidwachstum bei den AgAu-Legierungen wird unter den gleichen Korrosionsbedingungen, wie bei Silber, durch Verformungen an der Oberfläche beschleunigt. Bei geschliffenen Proben werden an Kratzern lange Sulfidnadeln gebildet (Abb. 68, 69), welche durch EDX-Analyse als Ag_2S identifiziert werden. Die Dichte der Ag_2S -Nadeln ist bei AgAu10 größer als bei AgAu20. Sie bilden bei AgAu10 oft "Wisker-Nester" an der Kreuzung von zwei Kratzern (Abb. 69-b). Polierte Proben zeigen dagegen selten nadelförmige, sondern gut kristallisierte polyedrische Ag_2S -Teilchen und die Bedeckung der Oberfläche mit Ag_2S -Teilchen ist verglichen mit geschliffenen Proben kleiner. Dies wird am Beispiel von AgAu20 in Abb. 70 gezeigt.

Auch auf der scheinbar freien Oberfläche von AgAu-Proben kann durch EDX Schwefel nachgewiesen werden, sodaß auch an diesen Stellen die Oberfläche mit einer dünnen kontinuierlichen Sulfidschicht bedeckt ist. Wird die Oberfläche länger dem Elektronenstrahl ausgesetzt, so findet eine Umwandlung in der dünnen Schicht statt; Während der Beobachtung entstehen sehr kleine Teilchen auf der Sulfidschicht wie in Abb. 71, in der Bildmitte im Brennfleck einer EDX-Analyse gut zu erkennen ist. Nach 3min Bestrahlung steigt der Ag-Anteil in der EDX-Analyse, wie es unten für zwei Stellen einer AgAu20-Probe dargestellt ist:

	a.		b.	
	vorher	nach Bestr.	vorher	nach Bestr.
Ag:	72,5%	75,0%	72,0%	73,5%
Au:	16,0%	15,0%	16,0%	15,5%
S:	11,5%	10,0%	12,0%	11,0%

Die Änderung im Konzentrationsverhältnis wird durch die Zersetzung von Ag_2S mit Bildung von Ag-Kristalliten auf der Sulfidschicht gedeutet. Diese Ag_2S -Zersetzung, welche nur an AgAu-Proben statt findet, wird von der schlecht leitenden, darunter liegenden Ag_3AuS_2 -Schicht verursacht und wird, sowie auch bei elektrochemisch sulfidierten Proben (s. 4.1.3.3), durch Bedampfen der Proben mit einer leitenden Kohlenstoffschicht verhindert.

Die Anwesenheit von NaCl auf der Oberfläche von AgAu-Proben hat bei 80%RL einen starken Einfluß auf die Angriffsmorphologie. Nach 832h Auslagerung bei diesen Bedingungen zeigen AgAu10 (Abb. 72-a) und AgAu20 (Abb. 73-a,-b) kompakte geschlossene Sulfidformationen, welche oft fast quadratisch sind. Bei AgAu10 sind diese Sulfidformationen zu massiven "kraterförmigen" Sulfidteilchen geformt, die eine Dicke von bis zu $20\mu m$ erreichen. Die Zusammensetzung, bestimmt durch EDX, liegt nahe bei der von Ag_2S . Es wird aber selbst bei dicken Sulfidteilchen noch ein geringer Au-Anteil von 0,5 bis 3% nachgewiesen, obwohl die Matrix dabei sicherlich nicht mitanalysiert wird. Dies zeigt, daß unter solchen Ag_2S -Teilchen eine AgAu-Sulfidschicht liegt.

Besonders bei AgAu20-Proben, welche weniger angegriffen werden, ist es zu erkennen, daß diese geschlossenen Sulfidformationen vom

Rand würfelförmiger NaCl-Kristalle aus wachsen (Abb. 73-b). An diesen Stellen kommt der Elektrolytfilm, der auf NaCl-Kristallen gebildet wird, in Kontakt mit der Legierungsoberfläche und ermöglicht die schnelle elektrochemische Sulfidierung der Proben. Ähnlich wie bei elektrochemisch sulfidierten Proben ist die Sulfidschicht an diesen Stellen kompakt und "sandwich"-artig ($\text{AgAu}|\text{Ag}_3\text{AuS}_2|\text{Ag}_2\text{S}$). Die schon erwähnte Ag_2S -Zersetzung tritt in Anwesenheit von NaCl stärker auf, da die Schichten hierbei dicker sind. Dies wird für AgAu10 in Abb.72-b,-c bzw. für AgAu20 in Abb.73-c,-d gezeigt.

Die Elektrolytverteilung auf der Oberfläche ist wahrscheinlich sehr heterogen. Da die Auslagerungsversuche mit NaCl-verunreinigten Proben bei 80%RL durchgeführt worden sind, also knapp oberhalb der kritischen relativen Luftfeuchtigkeit von NaCl (76%RL), ist die Wasserabsorption langsam. Somit sind Stellen am Rand von NaCl-Kristallen länger dem Elektrolytfilm ausgesetzt und durch das dort schnellere Sulfidwachstum wird die ursprüngliche Form des NaCl-Kristalls beibehalten. Außerhalb solcher Elektrolythöfe wachsen auf AgAu10 und AgAu20 dünne Sulfidnadeln (Abb.72-d bzw. 73-c), die ähnlich sind wie die bei der Sulfidierung in Abwesenheit von NaCl. Hier versucht das System seine Reaktionsfläche zu erhöhen. Dies ist in Übereinstimmung mit einer Reaktionskontrolle bei der atmosphärischen Sulfidierung durch eine Oberflächenreaktion. Wie schon in Abschn. 4.2.3 vermutet wurde, könnte dieser Schritt die Bildung von Schwefel an der Sulfidoberfläche sein.

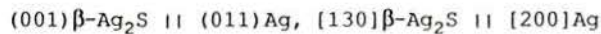
4.2.7 TEM-Untersuchungen der Angriffsmorphologie

Zur Herstellung dünner Folien für die TEM-Untersuchungen wurde die Düsenstrahl-Technik angewendet. Dieses Verfahren verursacht bei den weichen Ag- und AgAu-Proben Verformungen, welche in Abb. 74-a am Beispiel von AgAu10 durch die zahlreichen Biegekonturen zu erkennen sind. Ebenfalls vorhandene Defekte sind z.B. Stapelfehler, Korngrenzen und Mikrozwillinge (Abb. 74-b). Um den störenden Einfluß der Biegekonturen auf die TEM-Analyse zu beseiti-

gen, wurden die Proben im Vakuum gegläht ($T = 600^{\circ}\text{C}$). Es ist zu erwarten, daß die oberste Atomlage bei AgAu-Legierungen durch Glühen reicher an Ag wird, da die Oberflächenenergie von Ag bei 600°C 17% kleiner als die von Au ist (79). Die Ag-Gleichgewichtskonzentration der obersten Atomlage sollte theoretisch für AgAu20 bei $\gamma_{\text{Ag}} = 0,97$ liegen, bzw. bei 0,99 für AgAu10 (79). Experimentell (Auger-Messungen) wird aber keine (79) oder eine sehr geringe Ag-Anreicherung (80) festgestellt, so daß deren Einfluß hier vernachlässigt wird.

Nach der Wärmebehandlung zeigen Ag und AgAu-Legierungen eine höhere Dichte an Stapelfehlern, welche mehrfach überlagert sind. Da Stapelfehler Teilversetzungen mit einer Verschiebung von $1/3(111)$ darstellen, sind Überlagerungen daran zu erkennen, daß bei jedem dritten Stapelfehler der Phasenkontrast verschwindet /81/. Dies wird in Abb. 76 am Beispiel von AgAu20 gezeigt. Die Mehrheit der hergestellten Proben zeigten Oberflächen mit der Indizierung nahe bei oder gleich (110).

Die Beobachtung im TEM wurde an Proben durchgeführt, welche vorher 11h bei 80%RL/1ppm H_2S ausgelagert wurden. Diese Untersuchungen beziehen sich also auf die Anfangsphase der atmosphärischen Sulfidierung. In Abb. 76 ist die TEM-Aufnahme einer sulfidierten Ag-Probe zu sehen. Die Sulfide sind runde Teilchen mit Durchmessern, die in diesem Stadium $250\mu\text{m}$ nicht überschreiten. Die durch EDX-Analysen bestimmte Zusammensetzung von Teilchen am Probenrand stimmt mit der von Ag_2S überein. Durch Elektronenbeugung konnten die Teilchen als $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ identifiziert werden (Abb. 77-a,-b). Oft wurde die kristallographische Beziehung:



beobachtet (Abb. 78). Dunkelfeld-Aufnahmen mit den entsprechenden $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ -Reflexen weisen aber darauf hin, daß auch andere Orientierungen möglich sind (Abb. 77-c).

Ein bevorzugtes Ag_2S -Wachstum wird auf den Durchstoßlinien von Korngrenzen und von Stapelfehlern mit der Oberfläche beobachtet,

wie in Abb. 79-a,-b gezeigt wird. Auf Stapelfehlern sind die Ag_2S -Teilchen oft nadelförmig und erstrecken sich in den [200] und [111] Richtungen der Matrix. Phillips beobachtete ebenfalls eine bevorzugte Keimbildung auf Stapelfehlern und entsprechenden Schockley-Teilversetzungen /84/.

Kleinere Sulfidkeime mit einem Durchmesser von etwa 30nm sind aber gleichmäßig und in großer Zahl auf der gesamten Ag-Oberfläche verteilt. Diese Keime erzeugen oft Moiré-Interferenzen in unterschiedlichen kristallographischen Richtungen (Abb. 80-a). Die Beugung einer Vielzahl von Ag_2S -Teilchen führt in Beugungsdiagrammen fast zur Bildung von Ringen (Abb. 80-b). Bei Dunkelfeldaufnahmen im Lichte von Ag_2S -Reflexen leuchtet aber nur ein Bruchteil der vorhandenen Teilchen (Abb. 80-c). Aufgrund dieser Tatsachen läßt sich schließen, daß zwischen Ag_2S und Ag eine Vielzahl kristallographischer Beziehungen möglich ist.

Nach Literaturangaben ist die kristallographische Beziehung zwischen Ag_2S und Ag-Matrix in der Anfangsphase der Sulfidierung kontrovers (einige Angaben sind in Tab. 8 zusammengefaßt). Grund hierfür könnte die oben erwähnte Vielzahl von möglichen Orientierungen für Ag_2S sein. Wahrscheinlich werden bei unterschiedlichen Herstellungsverfahren dünner Ag-Filme unterschiedliche Ag_2S -Orientierungen bevorzugt.

Bei gleichen Korrosionsbedingungen unterscheidet sich der Angriff an AgAu-Legierungen von dem an reinem Silber nur in zwei Aspekten: Der Bedeckungsgrad mit Ag_2S -Teilchen sowie deren mittlerer Durchmesser ist auf AgAu-Legierungen kleiner; Größere Teilchen werden hier nur auf Stapelfehlern gebildet. Dies wird für AgAu10 und AgAu20 in Abb. 81 bzw. 82 gezeigt. Besonders bei den AgAu-Legierungen kann man feststellen, daß die Keimbildung auf Stapelfehlern eigentlich auf den Teilversetzungen stattfindet (Abb. 82b). Es läßt sich vermuten, daß durch Stapelfehler nicht nur die Sulfidkeimbildung erleichtert, sondern auch das Teilchenwachstum auf AgAu-Legierungen beschleunigt wird.

Tabelle 8: Literaturhinweise über Kristallographische Beziehungen im Frühstadium der Ag-Sulfidierung.

Beziehung	Medium/Bemerkungen	Quelle
(012) β -Ag ₂ S Ag-Oberfl.	Sulfidlösung, RT/ 35nm dicke Ag ₂ S-Film Ag(001), (011) und(111)	/82/
(012) β -Ag ₂ S (001)Ag, [100] β -Ag ₂ S [100]Ag	über Schwefelblüte, RT, 0,5h-12h/ Ag(001)-Monokristall	/83/
(012) β -Ag ₂ S (111)Ag, [521] β -Ag ₂ S [101]Ag	wie oben/ Ag(111)-Monokristall	"
(001) β -Ag ₂ S (001)Ag	Exikator, RT, 5 Monate/ Ag(001)-Monokristall	/84/
(111) γ -Ag ₂ S (111)Ag	* bei sehr niedrigen p(S ₂), RT/ Ag(111)-Monokristall, Bildung einiger γ -Ag ₂ S-Monolagen nach erster adsorbierten S-Monolage.	/85/

* Die Modifikation γ -Ag₂S ist kfz (a = 6,27Å) und stabil ab T > 600°C /86/.

4.2.8 Zusammenfassende Darstellung des Mechanismus der atmosphärischen Sulfidierung von Ag und AgAu-Legierung

Silber: In 1ppm H₂S-Atmosphären wird am Silber als einziges Korrosionsprodukt das monokline β -Ag₂S (Akanthit) gebildet. Die Bildung von ersten Ag₂S-Keimen an der Ag-Oberfläche erfolgt bevorzugt auf Durchstoßstellen von Defekten, wie Korngrenzen, Stapelfehlern und Versetzungen. Auf (011)-Ag-Oberflächen wachsen die Sulfidkeime häufig mit der (001)-Ebene parallel zur Ag-Oberfläche. Andere kristallographische Beziehungen treten aber auch auf. Aufgrund des schnelleren Reaktionsablaufes an Defekten, ist die Sulfidierungsgeschwindigkeit bis zu einer mittleren Schichtdicke von etwa 3nm 60% höher als nach Blockierung dieser Defekte.

Bei Ag₂S-Schichtdicken ab etwa 3nm bis zu mindestens 0,5 μ m, ist

die Sulfidierungsgeschwindigkeit zeitlich konstant. Bei 80%RL (1ppm H_2S , RT) wird z.B. eine Sulfidierungsgeschwindigkeit von 0,15nm/h gemessen. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt kommt hier nur eine Oberflächenreaktion in Frage, welche wahrscheinlich die Bildung von Schwefel als Zwischenprodukt ist. In Übereinstimmung damit kann die Sulfidierung durch Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit von 80% auf 90% um ein Faktor 1,3 beschleunigt werden, vermutlich durch die katalytische Wirkung von $(H_2O)_{ad}$ auf die Oxidation von H_2S . Anderes als bei der elektrochemischen Sulfidierung sind atmosphärisch gebildete Sulfidschichten nicht kompakt, sondern weisen dicht nebeneinander liegende Ag_2S -Nadeln auf. Das System versucht also seine Reaktionsfläche zu erhöhen.

Die Verunreinigung der Ag-Oberfläche mit einem hygroskopischen Salz (NaCl), was zur Bildung eines hoch leitfähigen Elektrolytfilms führt, beeinflusst sehr stark das Sulfidwachstum. Hierbei ist die langsame Bildung von Schwefel als Zwischenprodukt für die Sulfidierung nicht mehr nötig. Die Sulfidierung geht in einen schnelleren, elektrochemischen Mechanismus über mit der Reduktion von Sauerstoff als kathodische Teilreaktion. Somit wird die Sulfidierungsgeschwindigkeit des mit NaCl kontaminierten Silbers bei 80%RL um ein Faktor 6 erhöht.

AgAu-Legierungen: Die atmosphärische Sulfidierung von AgAu10 und AgAu20 in 1ppm H_2S -Atmosphären unterscheidet sich von der des Silbers hauptsächlich in zwei Punkten:

- a) Neben Ag_2S wird auch Ag_3AuS_2 (Uytenbogaardtite) bei der atmosphärischen Korrosion gebildet, besonders bei AgAu20;
- b) Die Sulfidierungsgeschwindigkeiten sind bei den AgAu-Legierungen niedriger als bei Silber unter gleichen Korrosionsbedingungen.

Der Ag_3AuS_2 -Anteil in Anlaufschichten ist beim langsamen Prozeß der atmosphärischen Korrosion geringer als bei der schnellen Korrosion in Sulfidlösungen. Bei dickeren Anlaufschichten wird auf AgAu20 in geringen Mengen noch ein drittes, edleres Korrosionsprodukt festgestellt, vermutlich AgAuS. Um die Sulfidierung der

untersuchten Werkstoffe vergleichen zu können, werden die Sulfidschichten durch eine "äquivalente" Schichtdicke beschrieben, welche einer homogenen β -Ag₂S-Schicht entspricht.

Wie an Silber erfolgt die Bildung von ersten Sulfidkeimen auf den Legierungen mit einer höheren Geschwindigkeit als die bei Anlaufschichten dicker als etwa 3nm. Die Keimbildung findet besonders auf den Durchstoßlinien von mehrfach überlagerten Stapelfehlern mit der Oberfläche statt. Nach der Keimbildung folgt eine kurze Phase mit zeitlich konstanten Sulfidierungsgeschwindigkeiten, welche bei 80%RL etwa 30% niedriger als die an Silber sind. Geschwindigkeitsbestimmend ist hier wie an Silber eine Phasengrenzreaktion, wahrscheinlich die Bildung von Schwefel. Unter dieser Annahme muß dann die Reaktion der Bildung von Schwefel an AgAu-Legierungen langsamer als an Silber ablaufen. Eine Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit von 80% auf 90% hat bei den Legierungen eine stärkere Wirkung als beim Silber. Hierdurch werden die Sulfidierungsgeschwindigkeiten an beiden Legierungen um einen Faktor 3 beschleunigt und kommen somit näher an die Geschwindigkeit heran, die an Silber ermittelt wurde. Ab Schichtdicken von ca. 12nm bei AgAu10, bzw. 7nm bei AgAu20 wird die Sulfidierung von Kationentransport durch die AgAu-Sulfide bestimmt. Dementsprechend erfolgt das Sulfidwachstum ab diesen Schichtdicken nach einem parabolischen Zeitgesetz.

Ähnlich wie bei Silber kann das Anlaufen von AgAu-Legierungen bei 80%RL durch Kontamination der Oberfläche mit NaCl beschleunigt werden. In der Anfangsphase der Sulfidierung wird dies durch einen Beschleunigungsfaktor von 5 bei AgAu10, bzw. 2 bei AgAu20 beschrieben. Die hierbei verursachte elektrochemische Sulfidierung bewirkt auch eine Erhöhung des Ag₃AuS₂-Anteils in der Anlaufschicht, sowie die Tendenz zur Bildung von kompakten Schichten mit geringerem Anteil von Sulfid-Nadeln. Somit ähnelt hier der Korrosionsangriff dem in sulfidhaltigen Elektrolytlösungen.

Wie oben erwähnt, ist die Bildung von Ag₃AuS₂ und wahrscheinlich die von AgAuS in feuchten, verdünnten H₂S-Atmosphären möglich. Daher ist eine befriedigende Beständigkeit von Kontaktwerkstoffen

auf Ag-Au-Basis gegen atmosphärischen Angriff erst bei Legierungen mit einem Au/Ag-Verhältnis größer als 1:3 (At%) zu erwarten. Um das Anlaufen durch zusätzliche Bildung von AgAuS ganz auszuschließen sollte dieses Verhältnis sogar über 1:1 liegen.

5. LITERATURVERZEICHNIS

1. S. P. Sharma: *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 2005 (1978).
2. D. W. Rice, P. Peterson, E. B. Rigby, P. B. P. Phipps, R. J. Cappel, R. Tremoureux: *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 275 (1981).
3. D. W. Rice, R. J. Cappel, P. B. Phipps, P. Peterson: in "Atmosphäric Corrosion", ed. W. H. Ailor, John Wiley & Sons, New York, p. 651 (1982).
4. H. Fischmeister, J. Drott: *Acta Met.*, **7**, 777 (1959).
5. W. H. Abbot: *IEEE Trans.*, **pmp-5**, 156 (1969).
6. P. Finckelstein, R. D. Hancock: *Gold Bull.*, **7**, 72 (1974).
7. M. D. Barton, C. Kieft, E. A. J. Burke, I. S. Oen: *Canad. Mineral.*, **16**, 651 (1978).
8. H. Schmalzried: *Prog. Solid State Chem.*, **13**, 119 (1979).
9. P. Ralfs: *Z. phys. Chem. B*, **31**, 157 (1936).
10. I. Yokota: *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, 420 (1966).
11. H. Rickert: *Z. physik. Chem N.F.*, **24**, 418 (1960).
12. D. Peschanski: *J. chim. phis*, **47**, 933 (1950).
13. C. Tubandt, R. Reinhold: *Z. Elektrochem.*, **37**, 589 (1931), loc. cit. /8/.
14. G. Bonnacaze, A. Lichanot, S. Gromb: *J. Phys. Chem. Solids*, **39**, 299 (1978).
15. G. Bonnacaze, A. Lichanot, S. Gromb: *J. Phys. Chem. Solids*, **39**, 813 (1978).
16. H. Gerischer : *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **77**, 771 (1973).
17. W. Jaenicke, E. M. Khairy, W. Schäfer: *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **70**, 421 (1966).
18. K. Cammann, G. A. Rechnitz: *anal. chem.*, **48**, 856 (1976).
19. V. Birss, G. A. Wright: *Electrochim. Acta*, **26**, 1809 (1981).

20. M. H. Hebb: *J. chem. phys.*, **20**, 185 (1952).
21. A. M. Shams El Din et al: *Electrochim. Acta*, **30**, 461 (1985).
22. T.M. Saber, A. A. El Warraky: *Br. Corros. J.*, **23**, 131 (1988).
23. R. P. Tischer, H. Gerischer: *Z. Elektrochem.*, **62**, 50 (1958).
24. W. Popp, H. Kaiser, H. Kaesche, W. Brämer, F. Sperner: in "Proc. 8th. Int. Cong. Metallic Corrosion", Mainz, p.76 (1981).
25. G. Hultquist, H. Herø: *Corros. Sci.*, **24**, 789 (1984).
26. L. W. Laub, J. W. Stanford: *Gold Bull.*, **14**, 13 (1981).
27. D. C. Wright, R. M. German, R. F. Gallant: *J. Dent. Res.*, **60**, 809 (1981).
28. R. B. Graf: *Amer. Mineral.*, **53**, 496 (1968).
29. T. J. Smit, E. Venema, J. Wiersma, G. A. Wiegers: *J. Solid State Chem.*, **2**, 309 (1970).
30. A. T. Kuhn, G. H. Kelsall: in "Corrosion of Electrical Contacts", Institute of Metals, London, p. 51 (1989).
31. W. A. Crossland, E. Knight: in "Proc. Int. Res. Symp. Electrical Contacts", p. 324, München (1970).
32. J. D. Sinclair: *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 33 (1982).
33. B. T. Reagor, J. D. Sinclair: *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 701 (1981).
34. W. H. Abbot: in "Proc. Holm Semin. on Electrical Contacts", p. 94 (1973).
35. H. E. Bennet, R. L. Peck, D. K. Burge, J. M. Bennet: *J. Appl. Phys.*, **40**, 3351 (1969).
36. L. Volpe, P. J. Peterson: *Corros. Sci.*, **29**, 1179 (1989).
37. T. E. Graedel, J. P. Franey, G. W. Gualtieri, G. W. Kammlot, D. L. Malm: *Corros. Sci.*, **25**, 1163 (1985).

38. J. P. Franey, G. W. Kammlot, T. E. Graedel: *Corros. Sci.*, **25**, 133 (1985).
39. J. Potinecke: in "Proc. Int. Conf. Electrical Contacts", p. 275, Tokio (1976).
40. L. Borchert, U. Mayer, A. Murr, J. Potinecke, K. L. Schiff: in "Proc. Int. Conf. Electrical Contacts", p. 273, Chicago (1978).
41. J. Dekany, U. Mayer: *Metall*, **31**, 718 (1977).
42. D. Pope, R. L. Moss: *Corros. Sci.*, **5**, 773 (1965).
43. D. Pope, H. R. Gibbens, R. L. Moss: *Corros. Sci.*, **7**, 673 (1967).
44. S. I. Zhdanov: in "Standard Potentials in Aqueous Solution", eds. A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, IUPAC, New York (1985).
45. Instruction Manual - sulfide ion electrode model 9416, Orion Research Incorporated, Cambridge (1980).
46. Hand Book of Chemistry and Physics, ed. R.C. Weast, CRC Press, Florida (1985).
47. S. Licht: *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2971 (1988).
48. A. Handrejk: Diplomarbeit, Erlangen (1989).
49. K. Nagel, R. Ohse, E. Lange: *Z. Elektrochem.* **61**, 795 (1957).
50. J. Horváth, L. Hackl: *Corros. Sci.*, **5**, 525 (1965).
51. R. L. Segall, L. M. Clarebrough, *Phil. Mag.*, **9**, 865 (1964).
52. D. A. Rand, R. Woods: *J. Electroanal. Chem.*, **35**, 209 (1972).
53. D. W. Kirk, F. R. Foulkes, W. F. Graydon: *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1069 (1980).
54. S. Strbac, R. R. Adzic: *J. Electroanal. Chem.*, **249**, 291 (1988).
55. N. Hackerman et al: *J. Electroanal. Chem.*, **153**, 157 (1983).

56. P. Sürý: *Corros. Sci.*, **16**, 879 (1976).
57. J. G. Velasco, J. Heitbaum, W. Vielstich: *Metall*, **29**, 169 (1975).
58. M. J. Nicol: *Gold Bull.*, **13**, 46 (1980).
59. M. J. Nicol: *Gold Bull.*, **13**, 105 (1980).
60. V. Birss, G. A. Wright: *Electrochim. Acta*, **27**, 1 (1982).
61. G. Horány, G. Vértes: *Electrochim. Acta*, **31**, 1663 (1986).
62. P. Delahay: *Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1190 (1953).
63. Instrumental methods in electrochemistry, Southampton Electrochemistry Group, John Wiley & Sons, New York (1985).
64. V. Birss, C. K. Smith: *Electrochim. Acta*, **32**, 259 (1987).
65. V. Birss, G. A. Wright: *Electrochim. Acta*, **27**, 1429 (1982).
66. V. Birss, G. A. Wright: *Electrochim. Acta*, **27**, 1439 (1982).
67. H. W. Pickering, C. Wagner: *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 698 (1967).
69. B. Kabius, Dissertation, Erlangen (1987).
69. H. W. Pickering, P. J. Byrne: *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 209 (1971).
70. H. Gerischer, R. P. Tischer: *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **61**, 1159 (1957).
71. H. Gerischer, R. P. Tischer: *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **58**, 819 (1954).
72. H. Gerischer: *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **62**, 256 (1958).
73. W. Jaenicke, B. Schilling: *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **66**, 563 (1962).
74. H. Gerischer: *Werk. Korros.*, **12**, 608 (1961).
75. H. E. Cook, J. E. Hilliard: *J. Appl. Phys.*, **40**, 2191 (1969).
76. P. Bruzzoni, K. Jüttner: *Electrochim. Acta*, **29**, 1665 (1984).

77. P.V. Danckwerts: *Gas Liquid Reactions*, McGraw-Hill, New York (1970).
78. R. R. Adzic, A. R. Despic: *J. Chem. Phys.*, **62**, 3482 (1974).
79. S. H. Overbury, G. A. Somorjai: *Surface Sci.*, **55**, 209 (1976).
80. M. Yabamoto, K. Watanabe, T. Yamashina: *Surface Sci.*, **77**, 615 (1978).
81. J. W. Edington: *Practical Electron Microscopy in Materials Science*. Van Nostrand Reinhold Comp., New York (1976).
82. B. Rivolta, M. Lazzari, L. Bicelli: *Gazz. Chim. Ital.*, **104**, 179 (1972).
83. M. Shiojori, S. Maeda, Y. Murata: *Japan. J. Appl. Phys.*, **8**, 24 (1969).
84. V. A. Phillips: *J. Appl. Phys.*, **33**, 712 (1962).
85. K. Schwaha, N. D. Spencer, R. M. Lambert: *Surface Sci.*, **81**, 279 (1979).
86. A. J. Frueh: *Amer. Mineral.*, **46**, 654 (1961).
87. C. Wagner: *Prog. Solid State Chem.*, **10**, 3 (1975).
88. C. Kasukabe: *J. Crystal Growth*, **65**, 384 (1977).
89. L. F. P. Dick, H. Kaiser, H. Kaesche: in "Proc. First Int. Symp. on Corrosion of Electronic Materials and Devices", Electrochem. Soc., ed. J. D. Sinclair, p. 273 (1991).

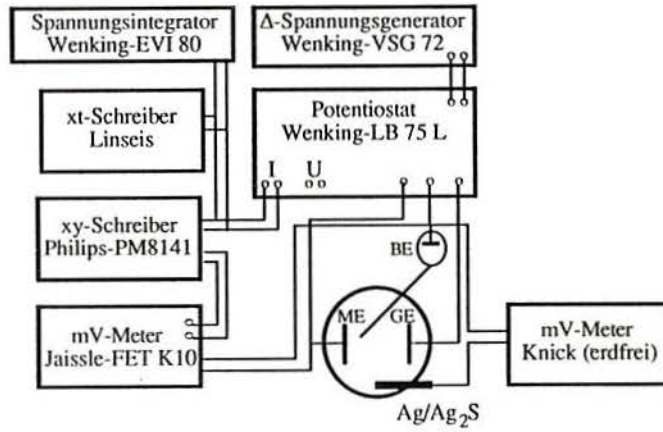


Abb. 1: Schematischer Versuchsaufbau für potentiodynamische und potentiostatische Messungen.

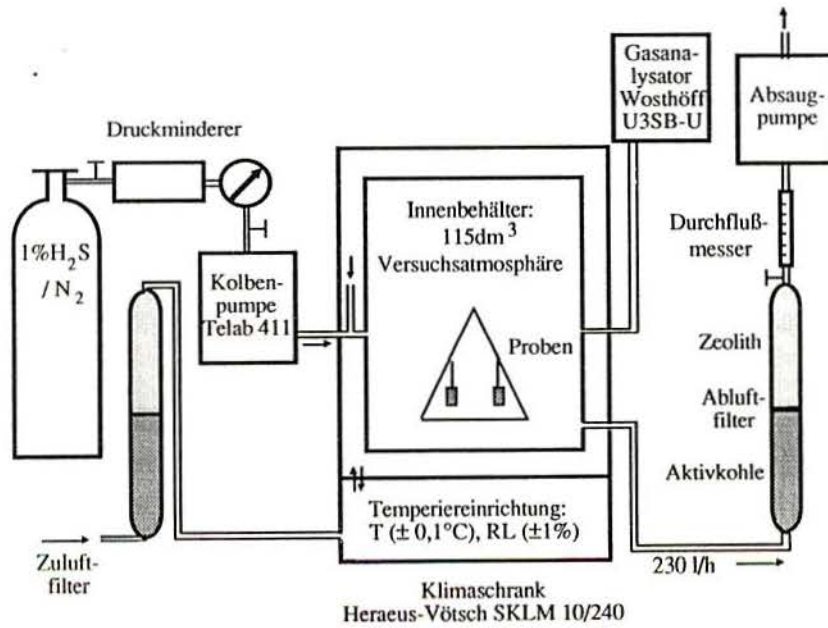


Abb. 2: Schematischer Versuchsaufbau für die atmosphärische Auslagerung.

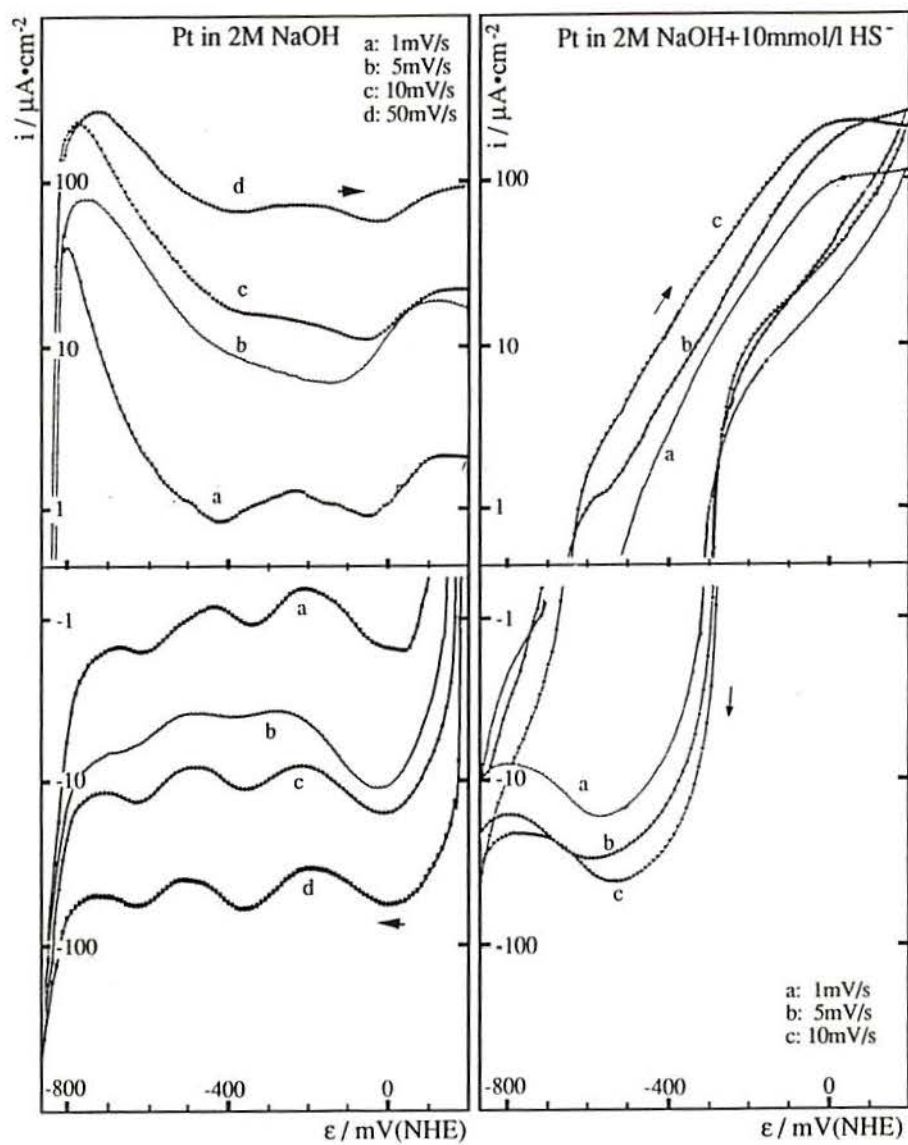


Abb. 3: i - ϵ -Kurven von Pt in 2M NaOH, bei unterschiedlichen Polarisationsgeschwindigkeiten.

Abb. 4: i - ϵ -Kurven von Pt in 2M NaOH + 10mmol/l Sulfid, bei unterschiedlichen Polarisationsgeschwindigkeiten.

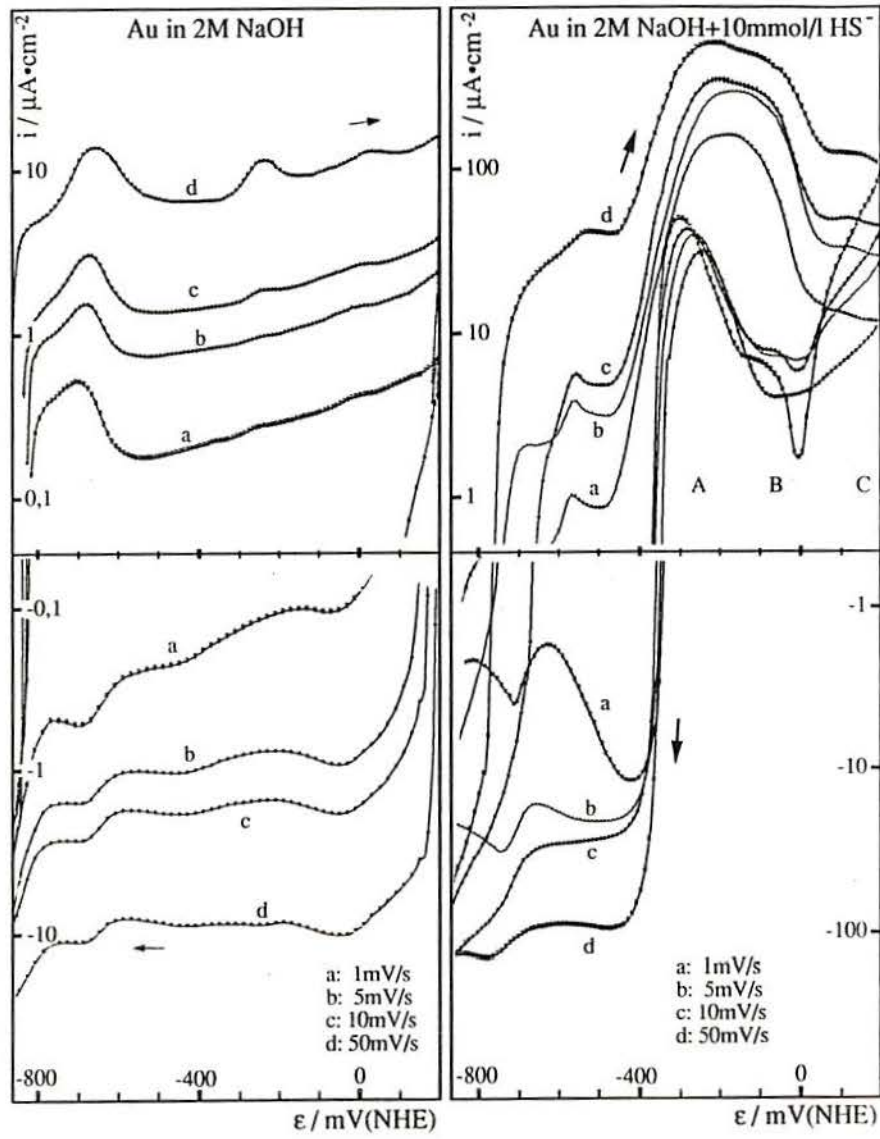


Abb. 5: i - ϵ -Kurven von Au in 2M NaOH, bei unterschiedlichen Polarisationsgeschwindigkeiten.

Abb. 6: i - ϵ -Kurven von Au in 2M NaOH + 10mmol/l Sulfid, bei unterschiedlichen Polarisationsgeschwindigkeiten.

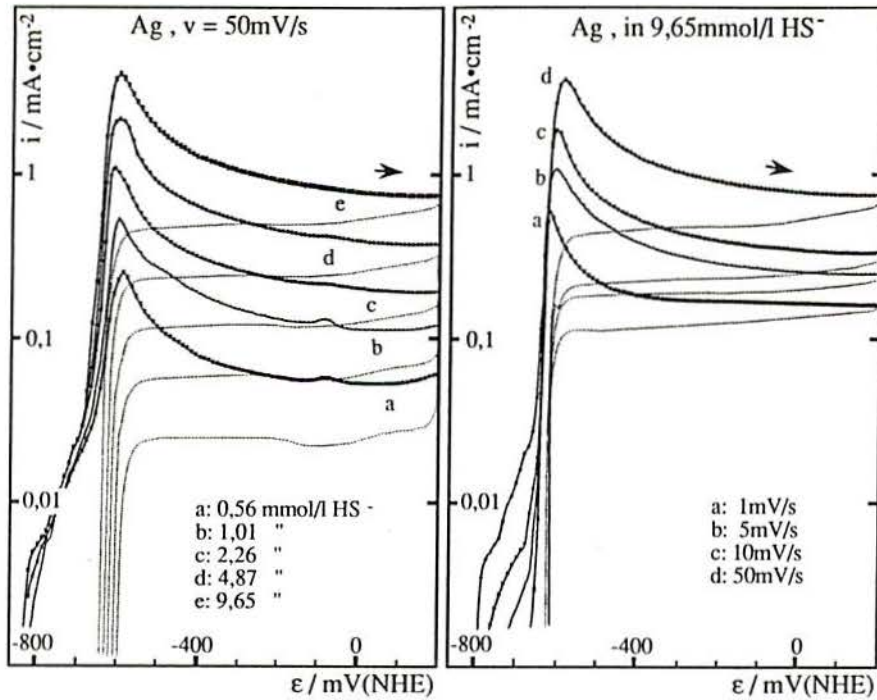


Abb. 7: i - ϵ -Kurven von Ag in 2M NaOH mit unterschiedlichen Sulfidkonzentrationen ($v = 50\text{mV/s}$).

Abb. 8: i - ϵ -Kurven von Ag in 2M NaOH + 9,7mmol/l Sulfid, bei unterschiedlichen Polarisationsgeschwindigkeiten.

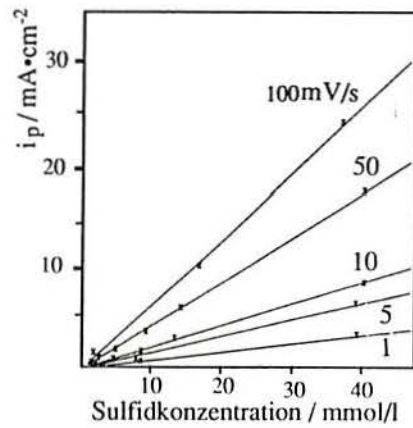


Abb. 9: Anodische Peakstromdichte in Abhängigkeit von der Sulfidkonzentration (Ag, 2M NaOH + $[\text{HS}^-]$). Parameter: Polarisationsgeschwindigkeit.

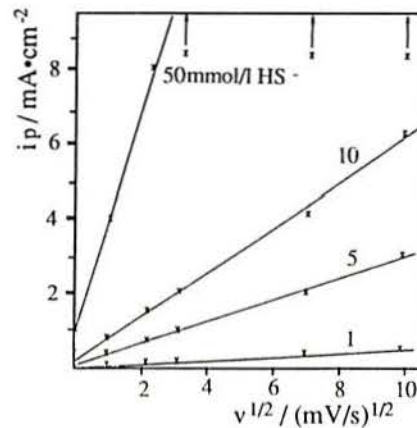


Abb. 10: Anodische Peakstromdichte in Abhängigkeit von der Polarisationsgeschwindigkeit (Ag, 2M NaOH + $[\text{HS}^-]$). Parameter: Sulfidkonzentration.

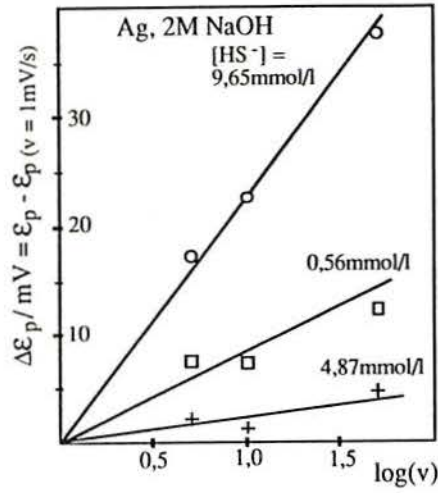


Abb.11: Peakpotentialverschiebung in Abhängigkeit von der Polarisationsgeschwindigkeit.
Parameter: Sulfidkonzentration.
(Ag in 2M NaOH+ Sulfid).

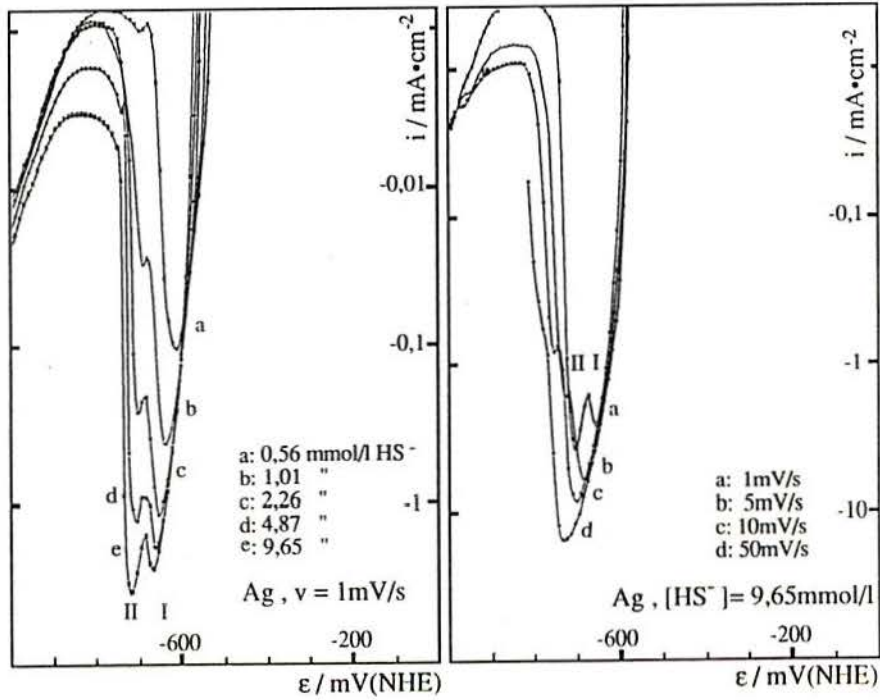


Abb.12: Kathodische i-ε-Kurven von Ag in 2M NaOH mit unterschiedlichen Sulfidkonzentrationen (Ag_2S -Reduktion, $v = 1\text{mV/s}$).

Abb. 13: Kathodische i-ε-Kurven von Ag in 2M NaOH+9,65mmol/l HS^- bei unterschiedlichen Polarisationsgeschwindigkeiten (Ag_2S -Reduktion).

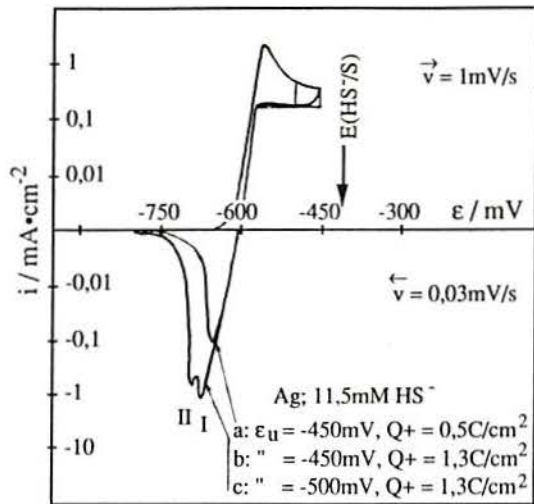


Abb. 14: i-ε-Kurven von Ag in 2M NaOH + 11,5mmol/l HS⁻ bei unterschiedlichen Umkehrpotentials (bei b. und c. wurde das Potential bei ε_u gehalten).

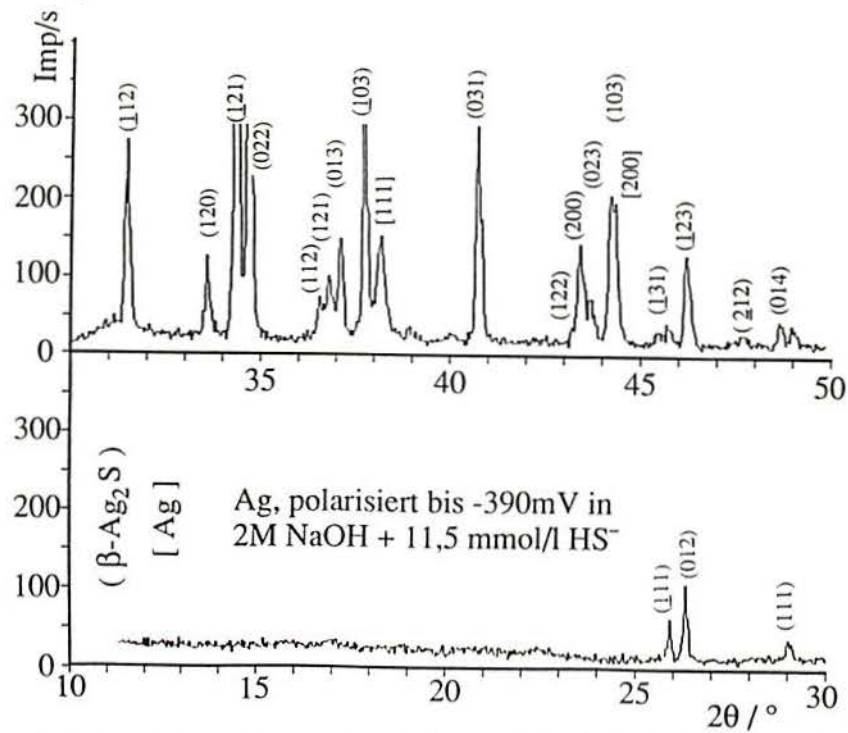


Abb. 15: Röntgendiffraktogramm einer sulfidierten Ag-Probe (2M NaOH + 11,5mmol/l [HS⁻], λ = 1,5406Å).

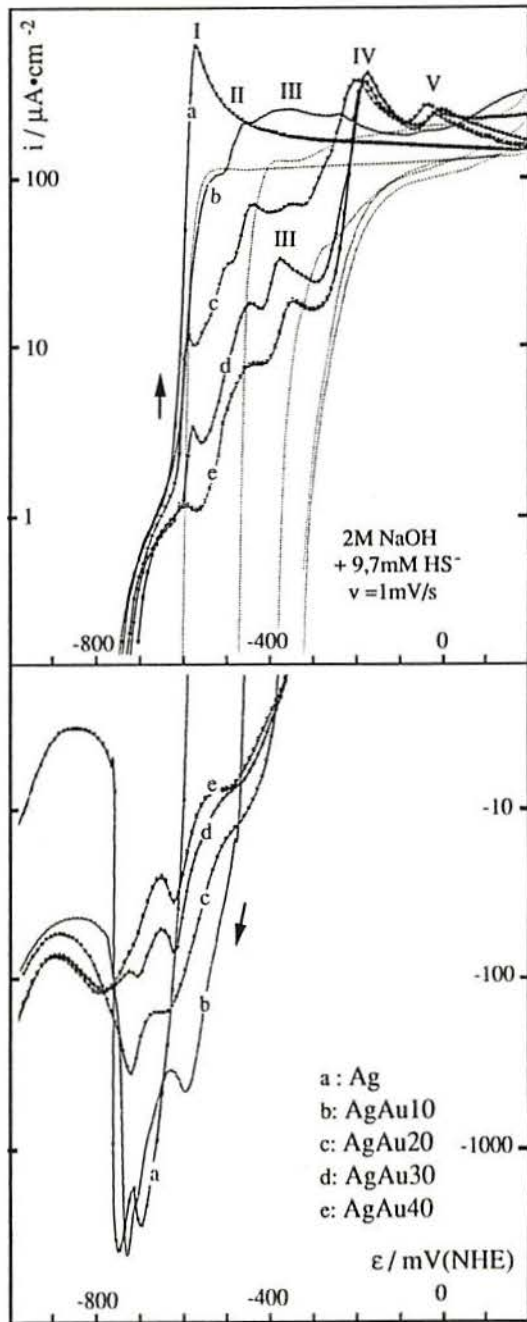


Abb. 16: i-ε-Kurven von Ag und Ag-Au-Legierungen in 2M NaOH + 9,65mmol/l HS⁻ (v = 1mV/s).

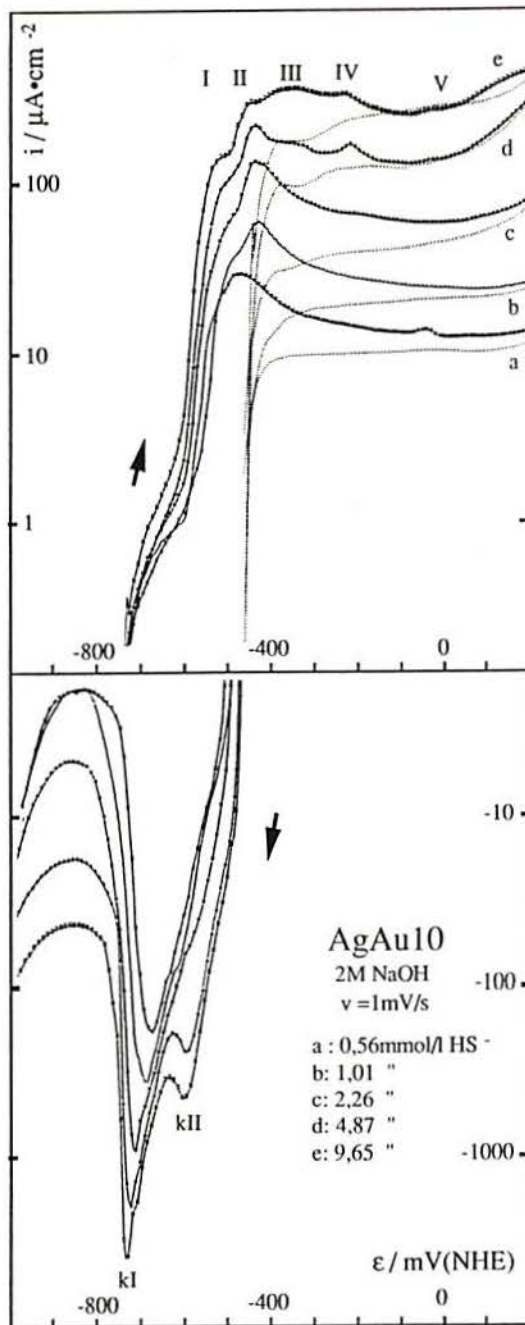


Abb. 17: i - ϵ -Kurven von AgAu10 in 2M NaOH + HS^-
 Parameter: Sulfidkonzentration ($v = 1\text{mV/s}$).

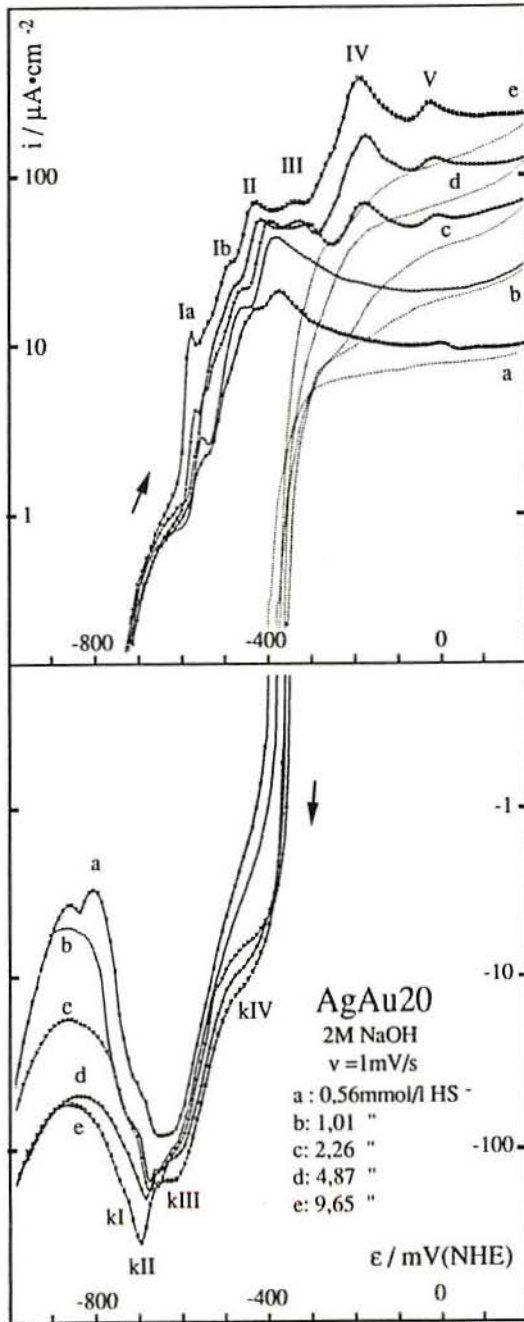


Abb. 18: i-ε-Kurven von
 AgAu20 in 2M NaOH + HS⁻
 Parameter: Sulfidkonzentration
 ($v = 1\text{mV/s}$).

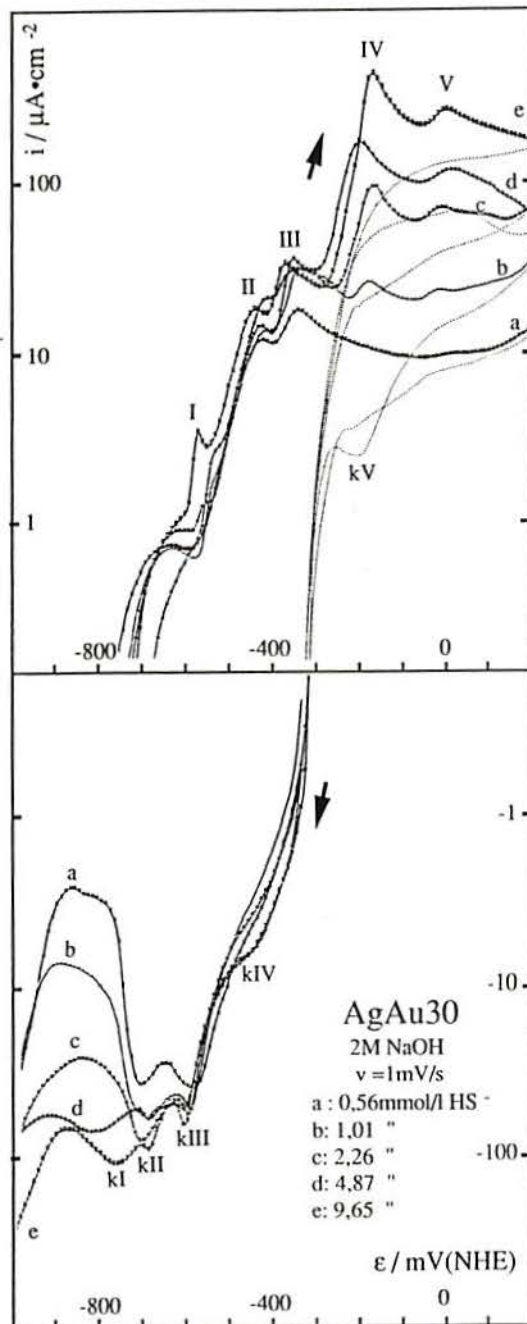


Abb. 19: i - ϵ -Kurven von AgAu30 in 2M NaOH + HS⁻
 Parameter: Sulfidkonzentration ($v = 1\text{mV/s}$).

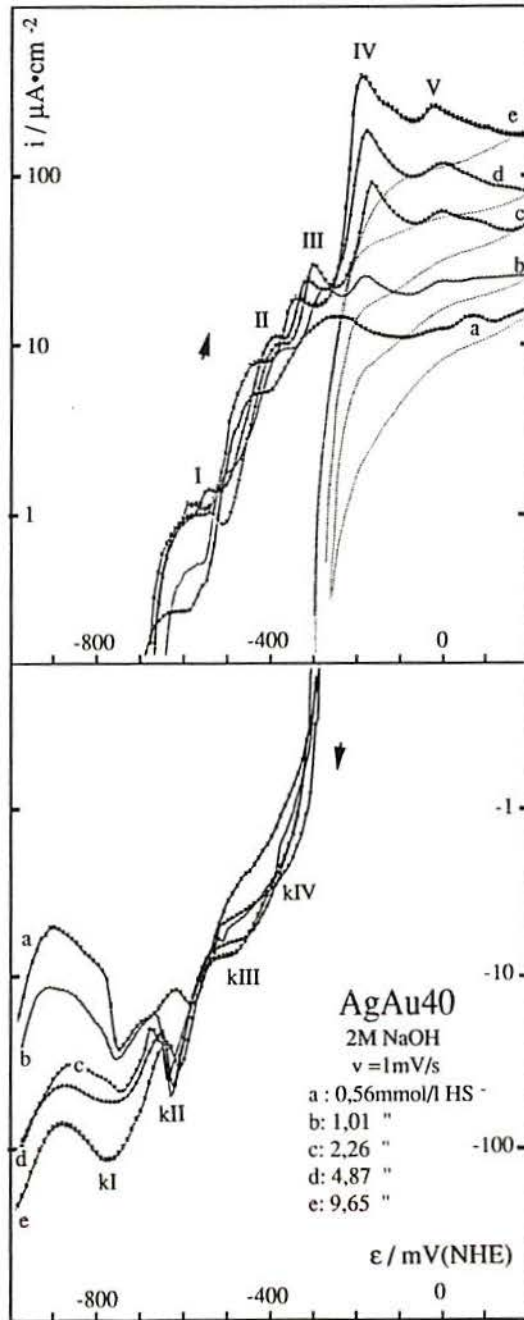


Abb. 20: i-ε-Kurven von AgAu40 in 2M NaOH + HS^-
 Parameter: Sulfidkonzentration ($v = 1\text{mV/s}$).

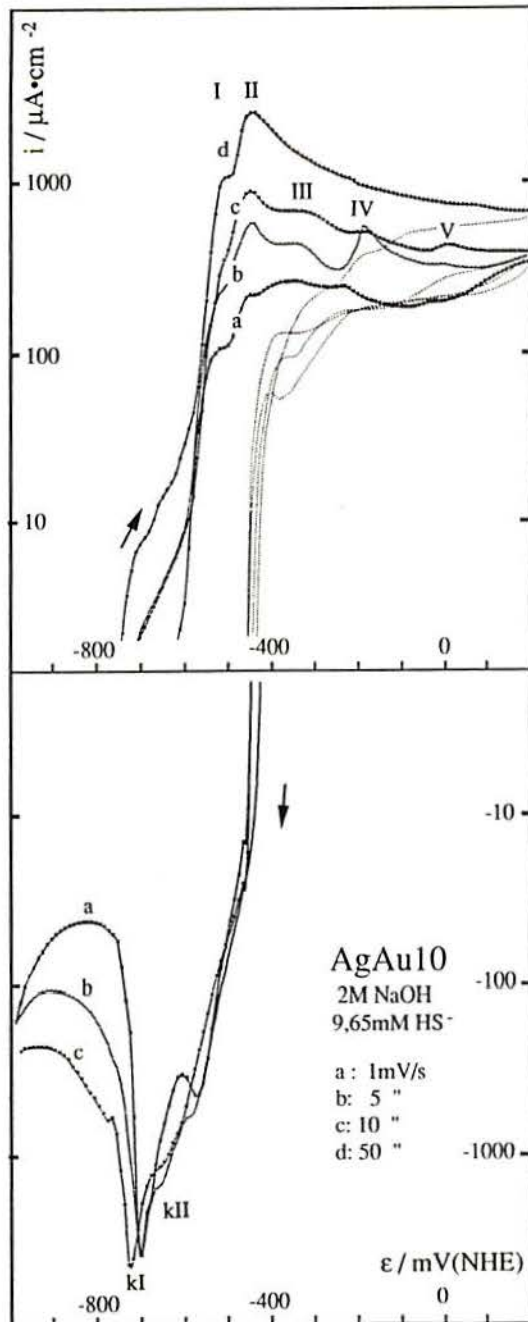


Abb. 21: i - ϵ -Kurven von AgAu10 in 2M NaOH + 9,65mmol/l HS⁻. Parameter: Polarisationsgeschwindigkeit.

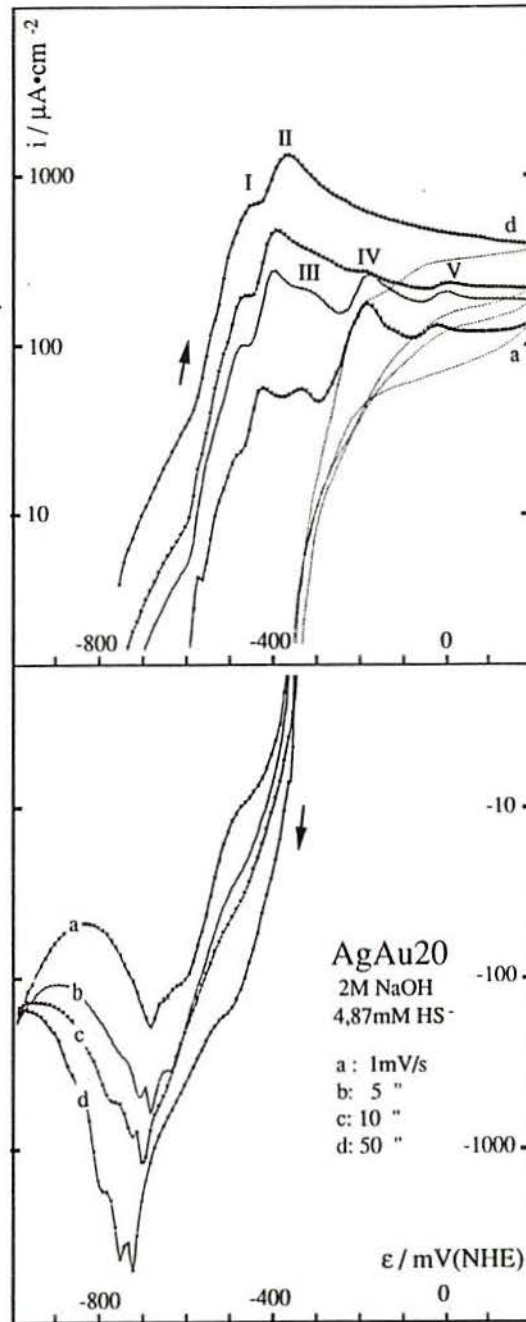


Abb. 22: i - ϵ -Kurven von AgAu20 in 2M NaOH + 4,87mmol/l HS⁻. Parameter: Polarisationsgeschwindigkeit.

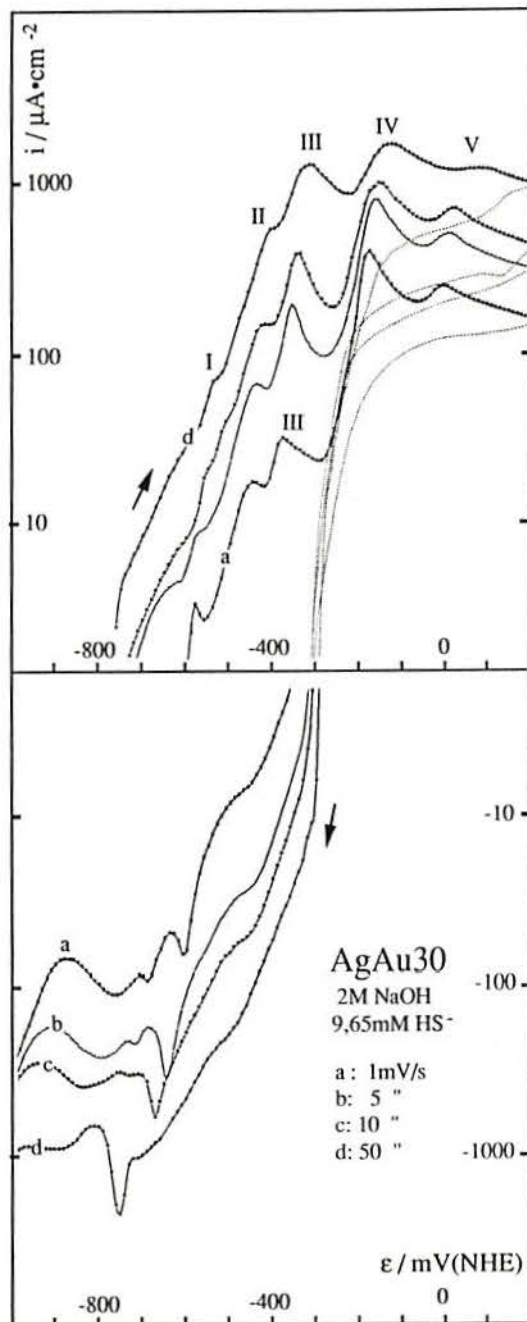


Abb. 23: i - ϵ -Kurven von AgAu30 in 2M NaOH + 9,65mmol/l HS⁻.
Parameter: Polarisationsgeschwindigkeit.

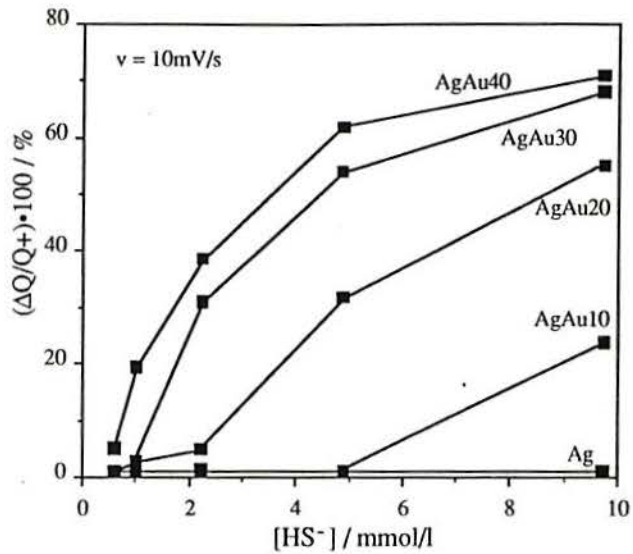


Abb. 24: Prozentualer Anteil der anodischen Ladung, die von kathodischer Ladung nicht kompensiert wird, $(\Delta Q/Q^+) \cdot 100\%$, in Abhängigkeit der Sulfidkonzentration der 2M NaOH-Lösung; $v = 10 \text{ mV/s}$; Parameter: Au-Gehalt der Legierung.

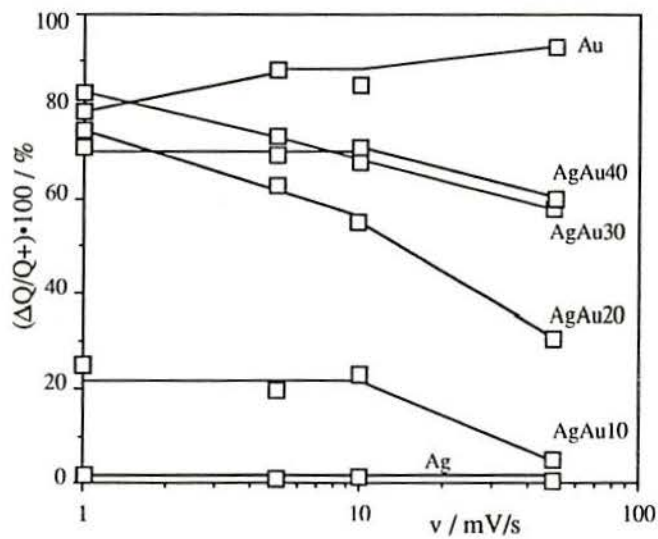


Abb. 25: Prozentualer Anteil der anodischen Ladung, die von kathodischer Ladung nicht kompensiert wird, $(\Delta Q/Q^+) \cdot 100\%$, in Abhängigkeit der Polarisationsgeschwindigkeit; 2M NaOH + 9,65 mmol/l Sulfid; Parameter: Au-Gehalt der Legierung.

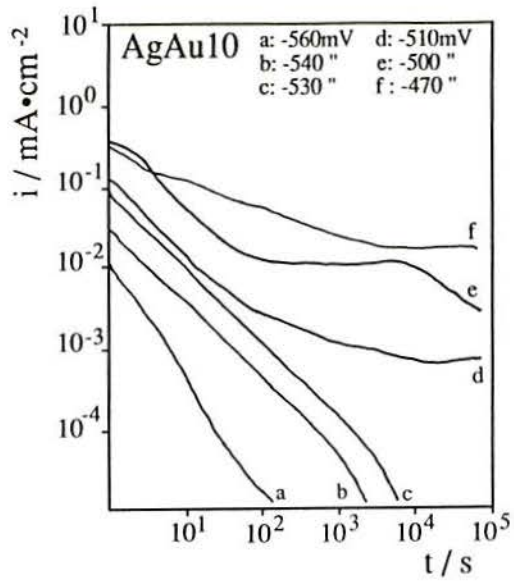


Abb. 26: Stromdichte-Zeit-Transien-
ten von AgAu10 in
2M NaOH + 9,3mmol/l HS⁻.

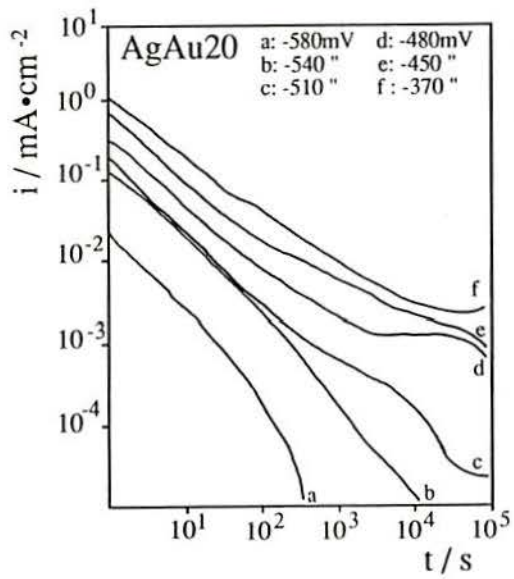


Abb. 27: Stromdichte-Zeit-Transien-
ten von AgAu20 in
2M NaOH + 9,3mmol/l HS⁻.

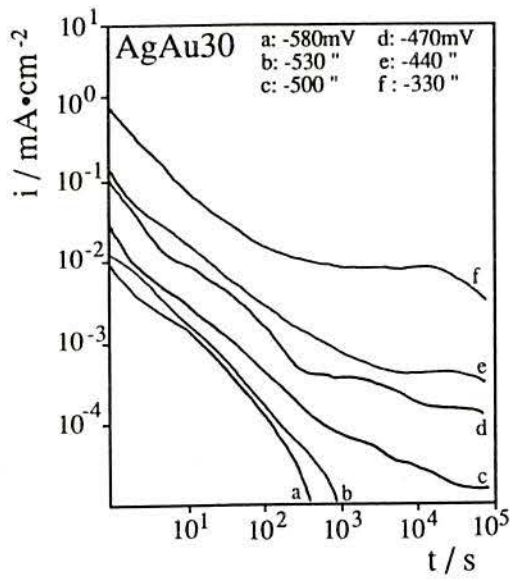


Abb. 28: Stromdichte-Zeit-Transienten von AgAu30 in 2M NaOH + 9,3mmol/l HS⁻.

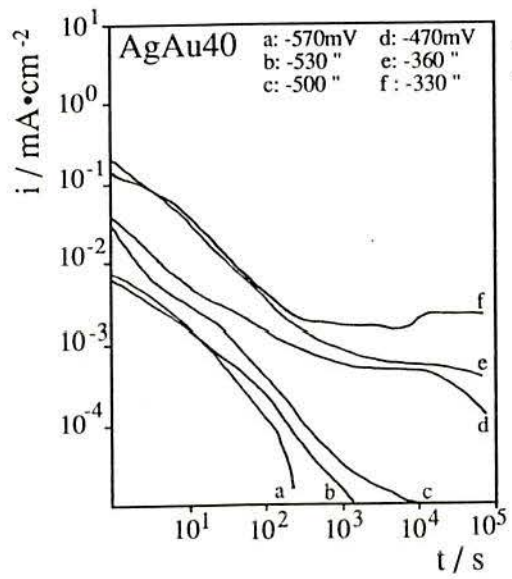
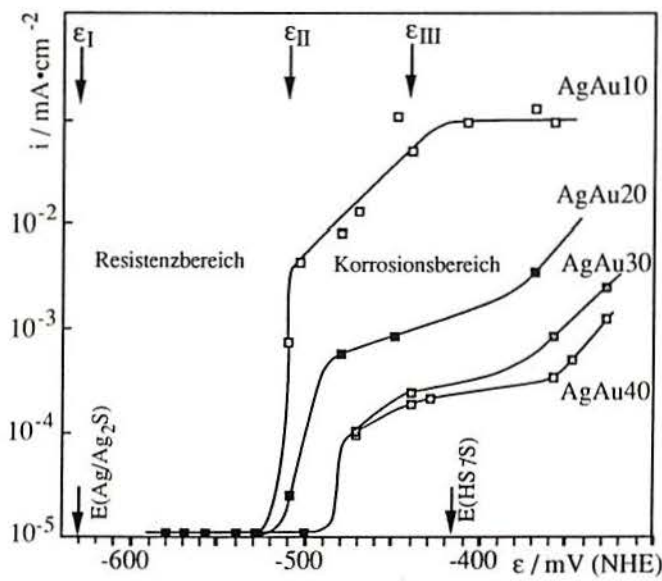
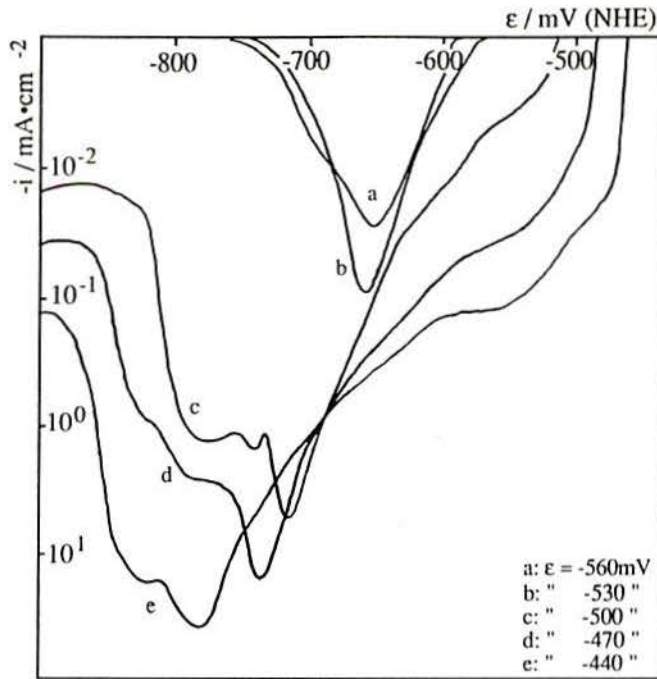


Abb. 29: Stromdichte-Zeit-Transienten von AgAu40 in 2M NaOH + 9,3mmol/l HS⁻.



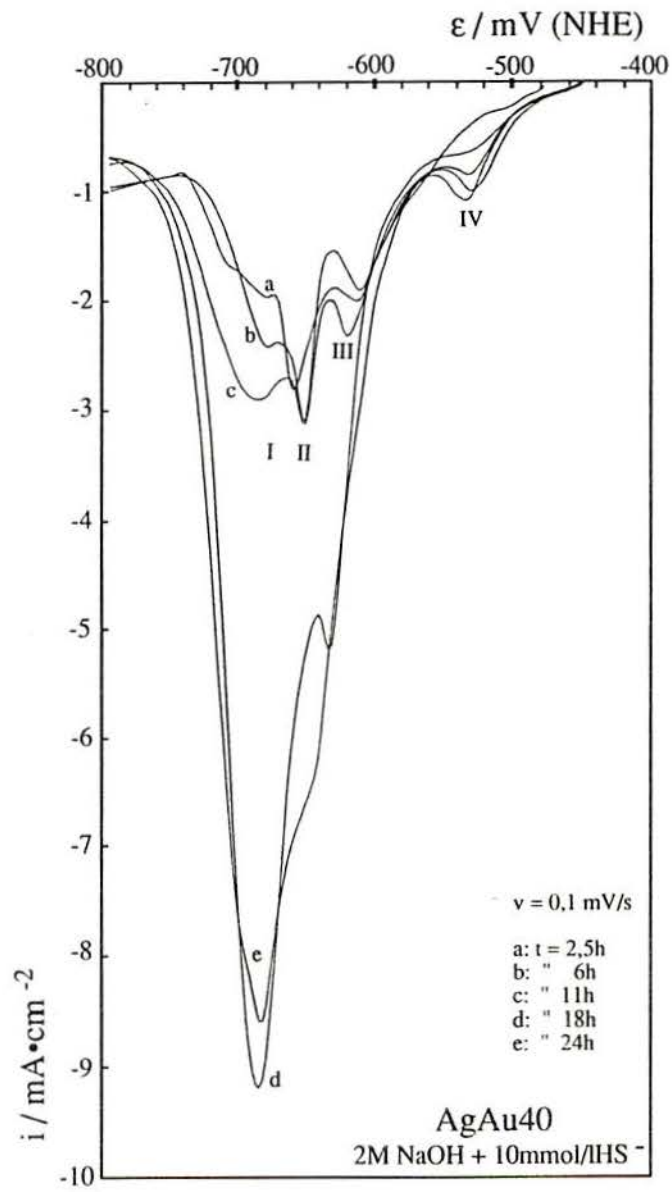


Abb. 31: Reduktionskurven von AgAu40 nach Polarisation in 2MNaOH + 10mmol/l HS⁻ bei $\epsilon = -430\text{mV}$ ($v = 0,1\text{mV/s}$). Parameter: Polarisationsdauer.

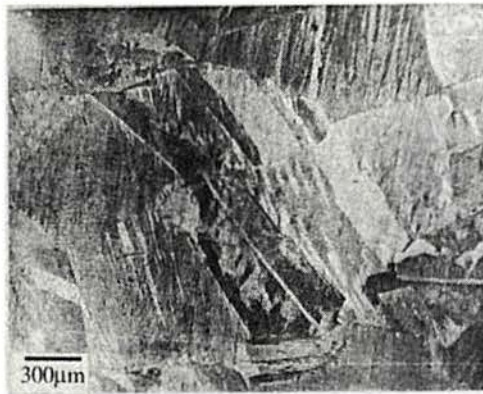


Abb. 33: Lichtmikroskopische Aufnahme einer AgAu20-Probe, polarisiert am Beginn des Korrosionsbereiches, $\epsilon = -510\text{mV}$ (Gefüge wird sichtbar). (20h, 2M NaOH + 9,3mmol/l HS⁻)

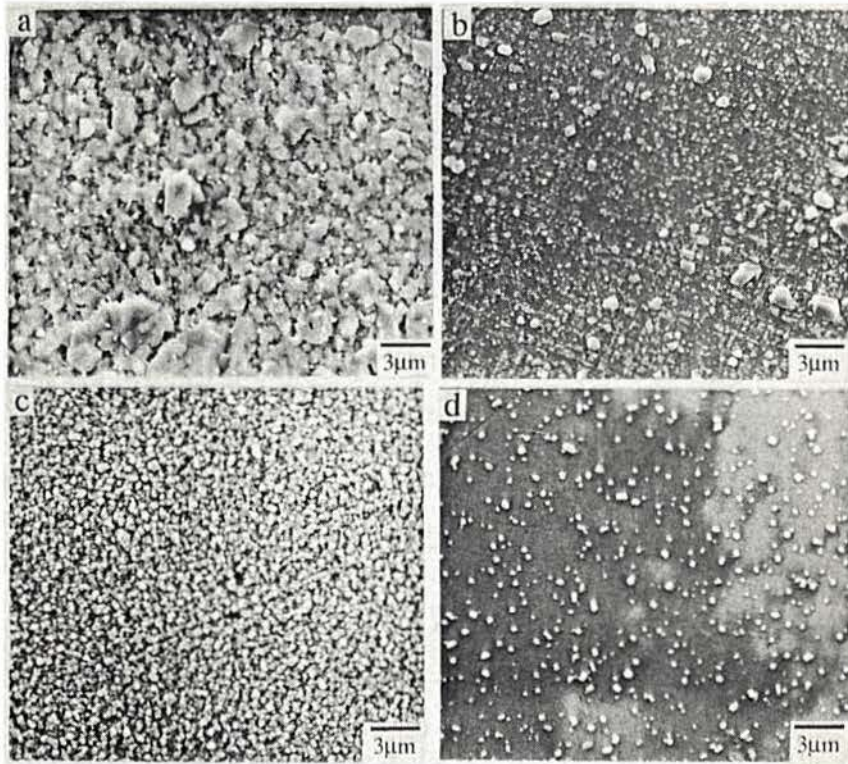


Abb. 34: Angriffsmorphologie der Ag-Au-Legierungen nach 20-stündiger Polarisation in 2M NaOH + 9,3mmol/l HS⁻ bei Potentialen weit im Korrosionsbereich (REM).
 a) AgAu10, -480mV; b) AgAu20, -480mV; c) AgAu30, -330mV; d) AgAu40, -360mV.



Abb. 35: Zersetzung der äußeren Sulfidschicht im REM nach 30s-Elektronenbestrahlung. (AgAu20, 20h, $\epsilon = -480\text{mV}$, $2\text{M NaOH} + 9,3\text{mmol/l HS}^-$).

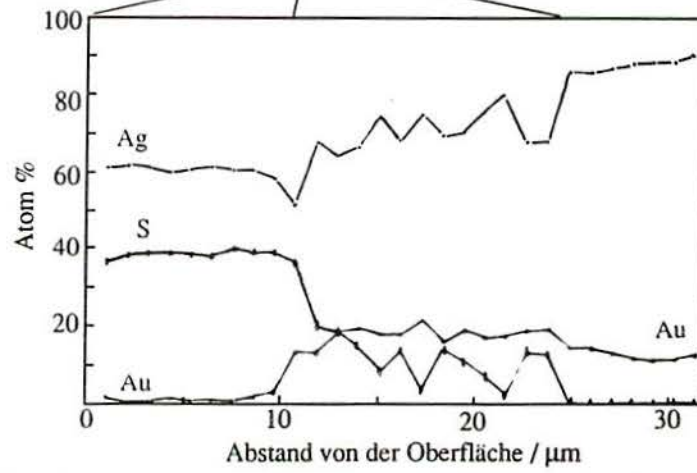
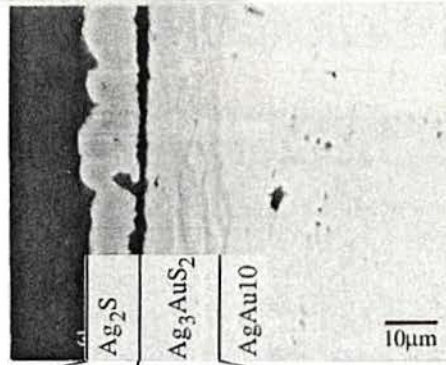


Abb. 36: a) REM-Aufnahme des Querschnitts einer im Korrosionsbereich sulfidierten AgAu10-Probe (20h, $\epsilon = -480\text{mV}$, $2\text{M NaOH} + 9,3\text{mmol/l HS}^-$).
b) EDX-Linienanalyse entlang der Sulfidschicht in a).

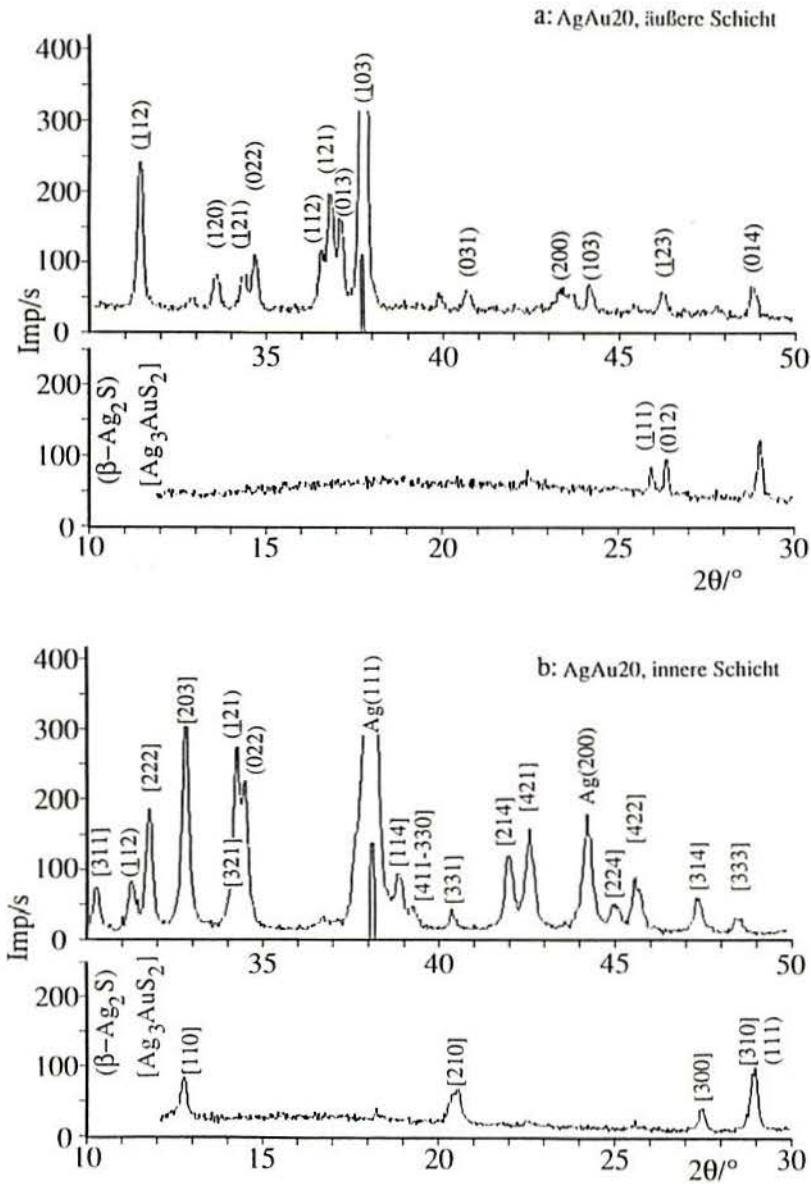


Abb. 37: Röntgendiffraktogramm ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$) einer sulfidierten AgAu20-Probe
 a) äußere Sulfidschicht (Ag_2S); b) innere Sulfidschicht (Ag_3AuS_2).
 (20h, $\epsilon = -480\text{mV}$, 2M NaOH + 9,3mmol/l HS⁻).

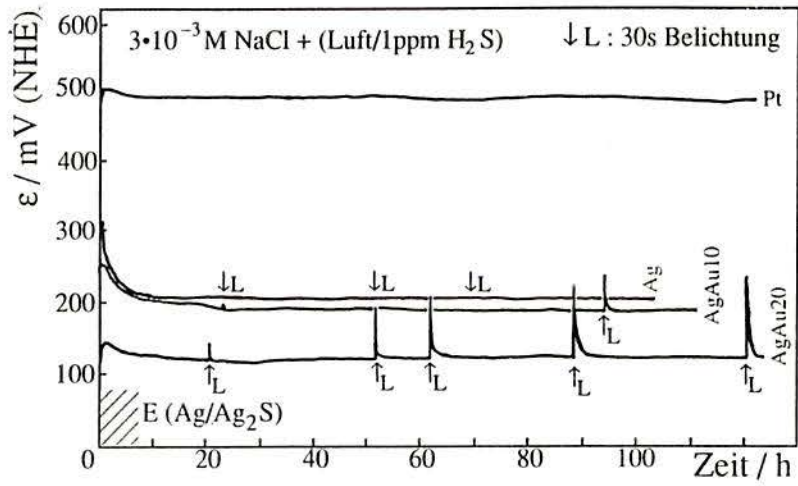


Abb. 38: Lichteinfluß auf das freie Korrosionspotential von Ag, AgAu10 und AgAu20 in $3 \cdot 10^{-3} \text{M NaCl}$, gespült mit Luft/1ppm H_2S . Zum Vergleich: Redox-Potential von Pt.

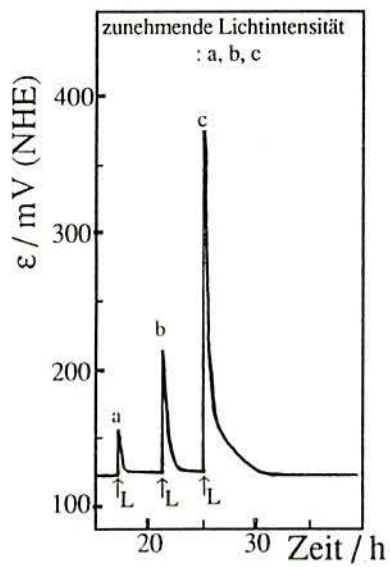


Abb. 39: Einfluß der Belichtungsintensität auf das freie Korrosionspotential von AgAu20. Lösung wie in Abb. 38.

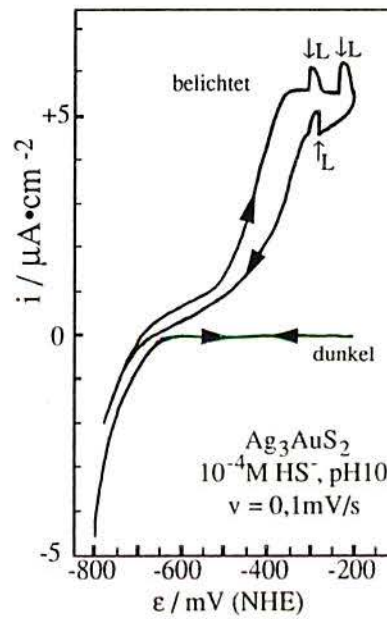


Abb. 40: i-e-Kurve an synthetischem Ag_3AuS_2 in 10^{-4}M HS^- , pH10. Einfluß der Belichtung. ↓L: Stärkere Belichtung.

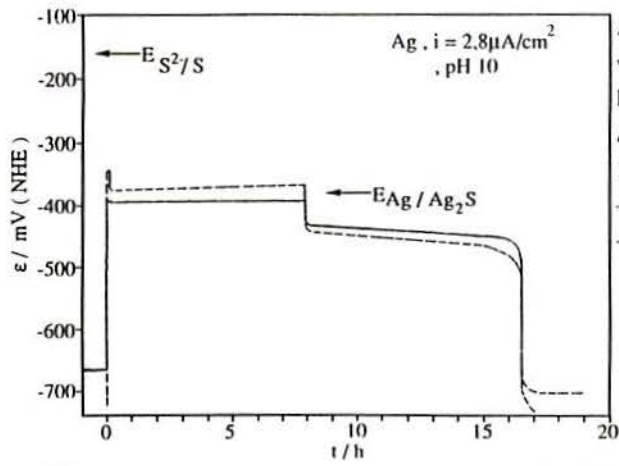


Abb. 41: Intermittierend galvanostatische Bildung und Reduktion von Sulfiden.
 Ag, pH10-Puffer, $10^{-7}M Na_2S$.
 —: Stromloses Potential ϵ_0
 - - -: Polarisiert (ϵ_i).

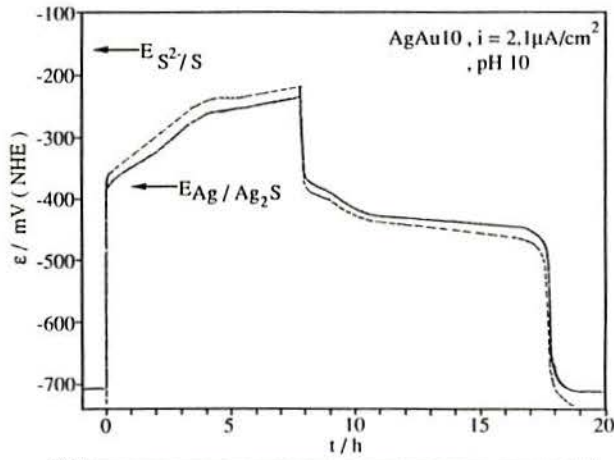


Abb. 42: Wie Abb. 41, aber für AgAu10.

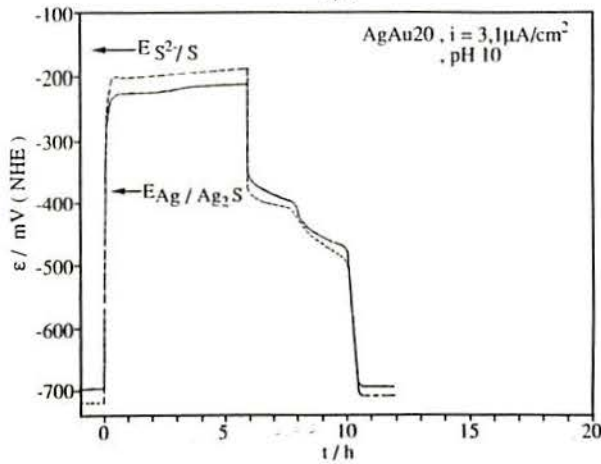


Abb. 43: Wie Abb. 41, aber für AgAu20.

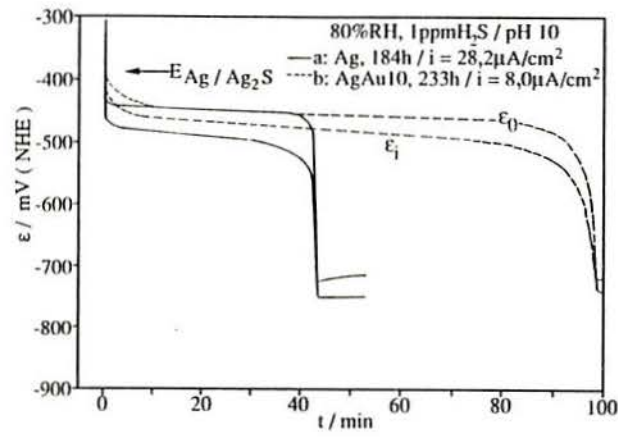


Abb. 44: Intermittierend galvanostatische Reduktion von atmosphärisch gebildeten Sulfiden. pH10-Puffer, $10^{-7}M Na_2S$. Stromloses Potential: ϵ_0 ; Polarisiert: ϵ_i .
 Ag (80%RL, 1ppm H₂S, 184h),
 AgAu10 (80%RL, 1ppm H₂S, 233h).

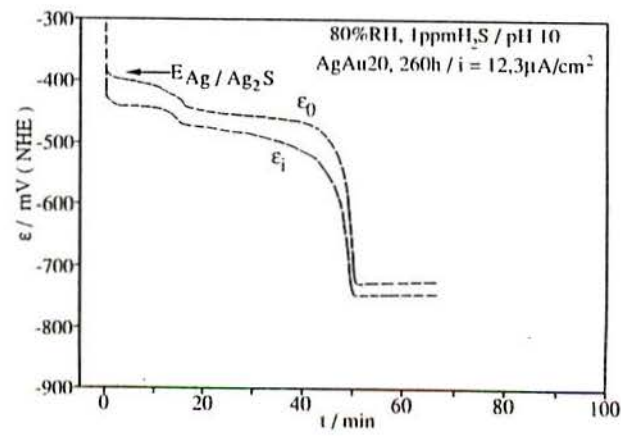


Abb. 45: Wie Abb. 41, aber für AgAu20 (80%RL, 260h).

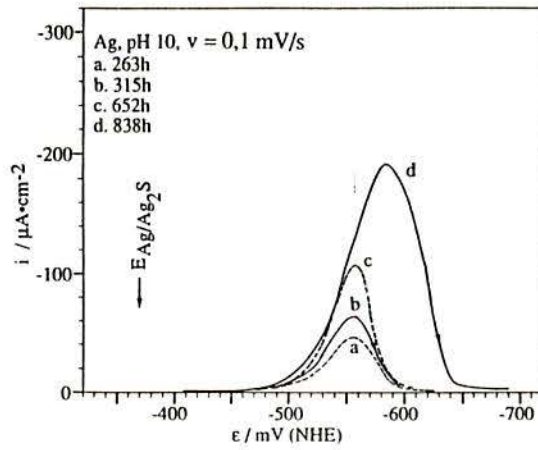


Abb. 46: Potentiodynamische Reduktion atmosphärisch sulfidierter Proben (nach Dick, Kaiser und Kaesche /89/). Ag, (80%RL, 1ppm H₂S), Parameter: Auslagerungszeit.

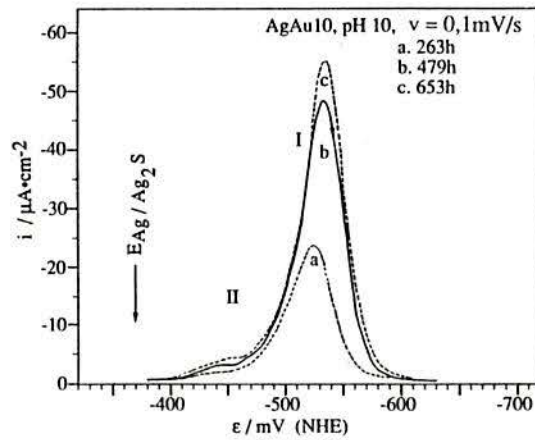


Abb. 47: Wie Abb. 46, aber für AgAu10 (nach Dick, Kaiser und Kaesche /89/).

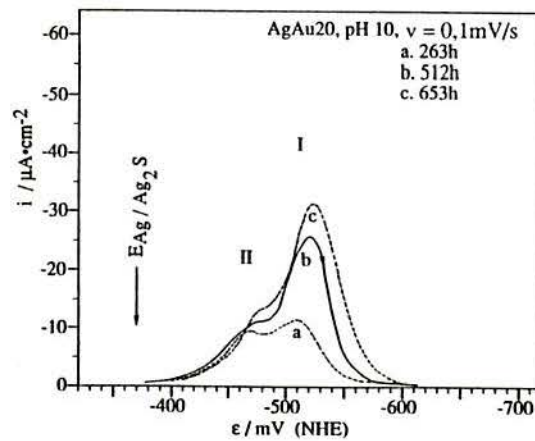


Abb. 48: Wie Abb. 46, aber für AgAu20 (nach Dick, Kaiser und Kaesche /89/).

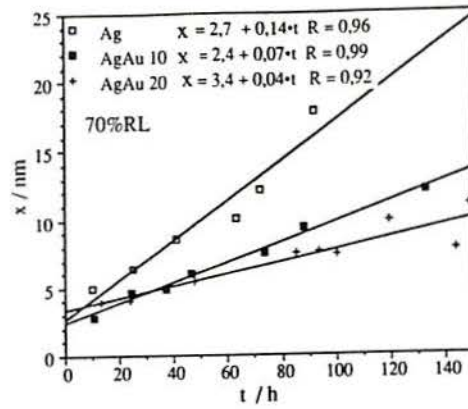


Abb. 49: Äquivalente Sulfidschichtdicke vs. Auslagerungszeit (nach Dick, Kaiser und Kaesche /89/). Anfangsphase der Sulfidierung, $t < 150$ h. Ag, AgAu10, AgAu20, 70%RL, 1ppm H_2S , 25°C.

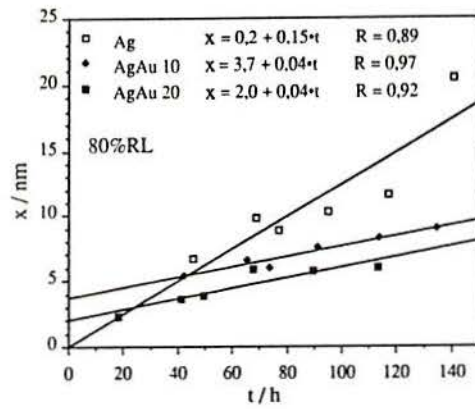


Abb. 50: Wie Abb. 49, aber bei 80%RL (nach Dick, Kaiser und Kaesche /89/).

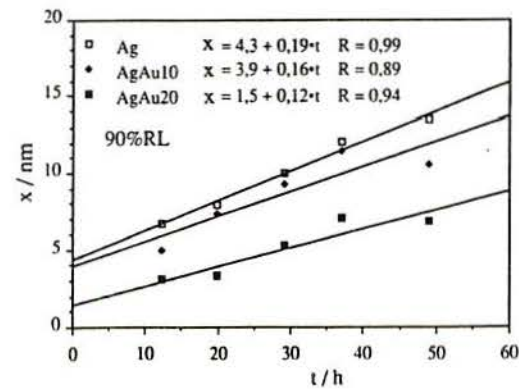


Abb. 51: Wie Abb. 49, aber bei 90%RL.

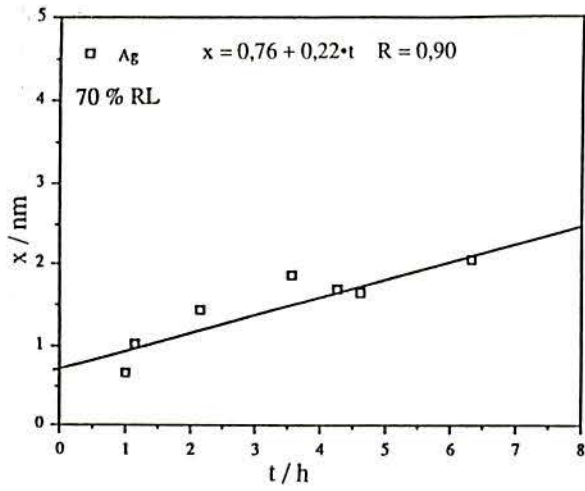


Abb. 52: Äquivalente Sulfidschichtdicke vs. Auslagerungszeit (nach Dick, Kaiser und Kaesche /89/).
Ag, Anfangsphase der Sulfidierung, $t < 10\text{h}$, 70%RL, 1ppm H_2S , 25°C.

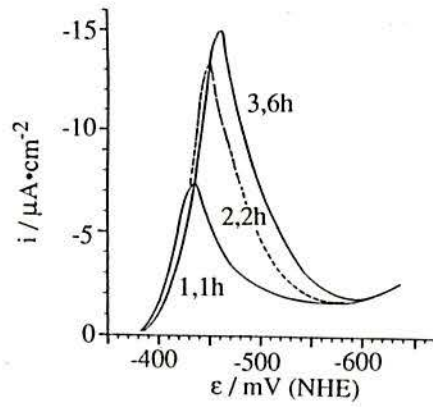


Abb. 53: Potentiodynamische Reduktion atmosphärisch sulfidierter Ag-Proben. Anfangsphase der Sulfidierung, $t < 10\text{h}$, 70%RL, 1ppm H_2S , 25°C. Parameter: Auslagerungszeit.

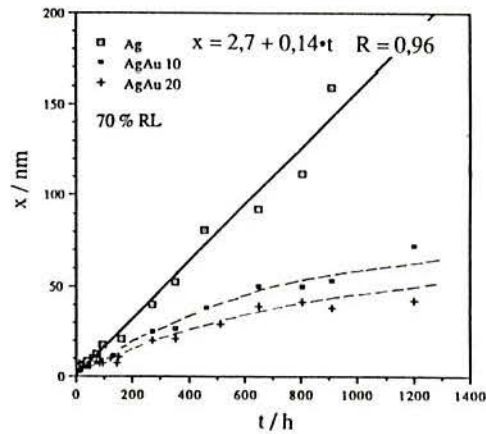


Abb. 54: Äquivalente Sulfidschichtdicke vs. Auslagerungszeit (nach Dick, Kaiser und Kaesche /89/).
Ag, AgAu10, AgAu20, 70%RL, 1ppm H_2S , 25°C.

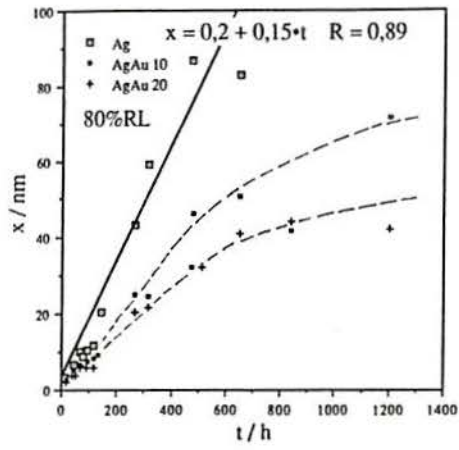


Abb. 55: Wie Abb. 54, aber bei 80%RL.

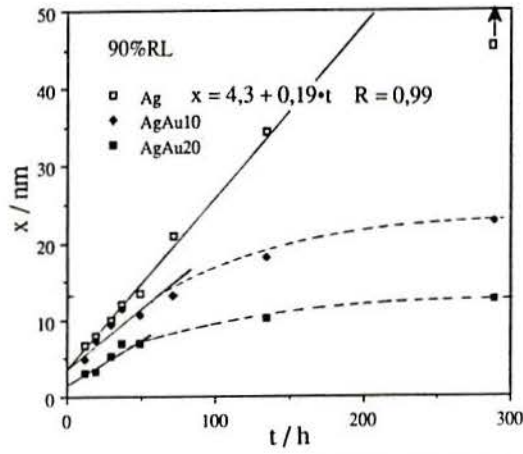


Abb. 56: Wie Abb. 54, aber bei 90%RL.

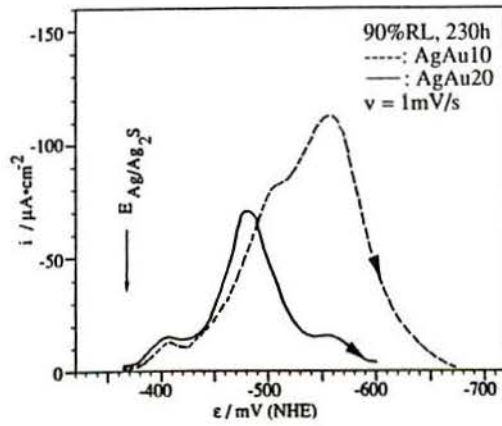


Abb. 57: Potentiodynamische Reduktion atmosphärisch sulfidierter Proben. AgAu10 und AgAu20, 90%RL, 1ppm H₂S, 25°C.

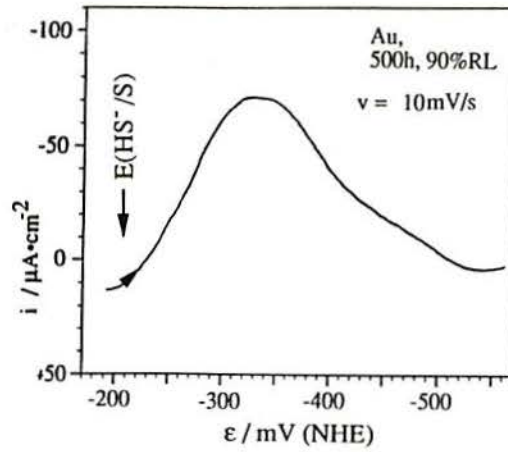


Abb. 58: Potentiodynamische Reduktion einer Gold-Probe nach 500h-Auslagerung bei 90%RL, 1ppm H_2S , 25°C.

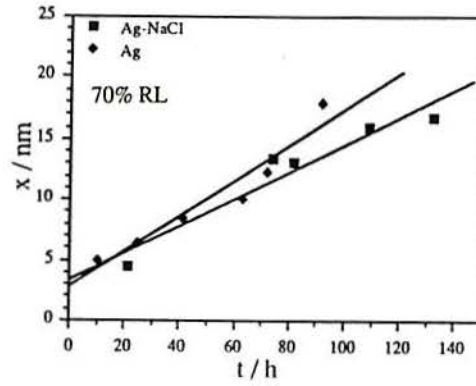


Abb. 59: Äquivalente Sulfidschichtdicke vs. Auslagerungszeit. Einfluß von NaCl-Verunreinigung auf die Sulfidierung von Ag bei 70%RL, 1ppm H_2S , 25°C.

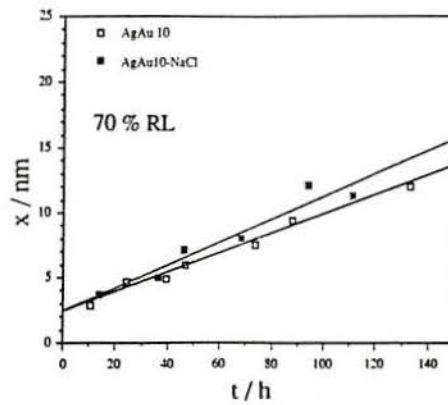


Abb. 60: Wie Abb. 59, aber für AgAu10.

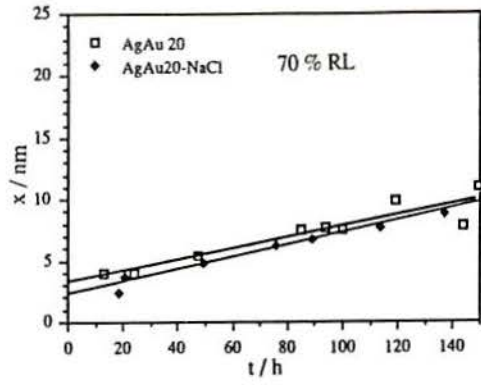


Abb. 61: Wie Abb. 59, aber für AgAu20.

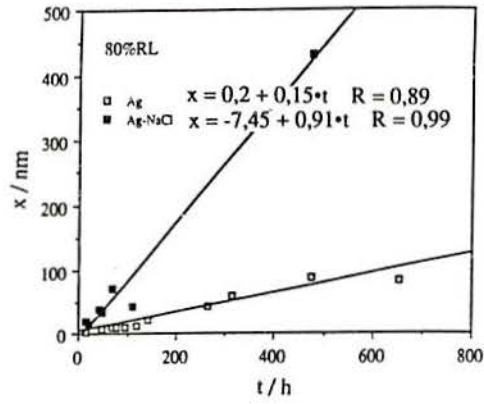


Abb. 62: Äquivalente Sulfidschichtdicke vs. Auslagerungszeit. Einfluß von NaCl-Verunreinigung auf die Sulfidierung von Ag bei 80%RL, 1ppm H₂S, 25°C.

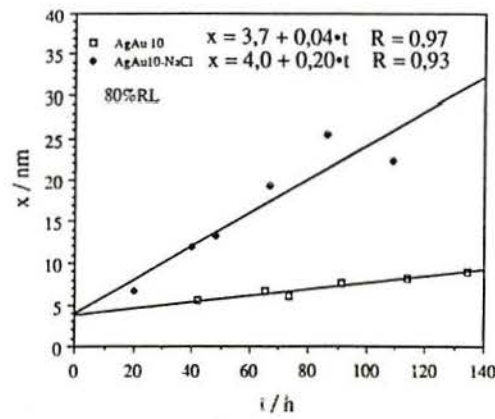


Abb. 63: Wie Abb. 62, aber für AgAu10.

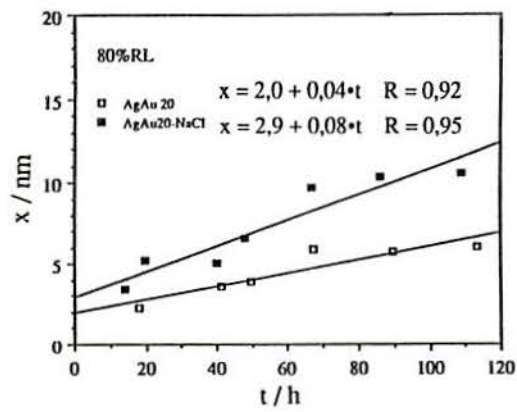


Abb. 64: Wie Abb. 62, aber für AgAu20.

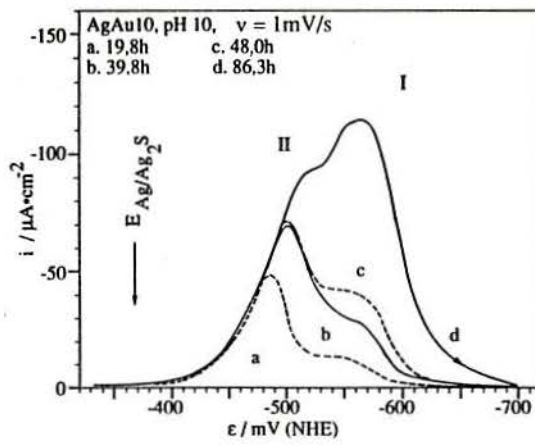


Abb. 65: Potentiodynamische Reduktion atmosphärisch sulfidierter AgAu10-Proben (80%RL/1ppm H₂S), Einfluß von NaCl-Verunreinigung (nach Dick, Kaiser und Kaesche /89/). Parameter: Auslagerungszeit.

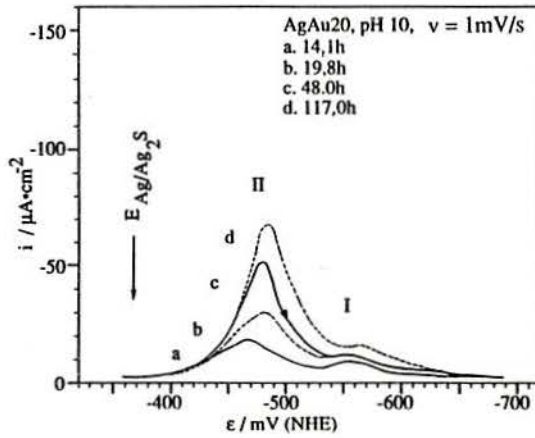


Abb. 66: Wie Abb. 65, aber für AgAu20 (nach Dick, Kaiser und Kaesche /89/).

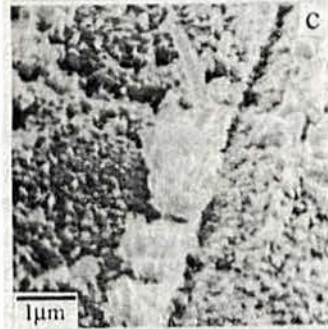
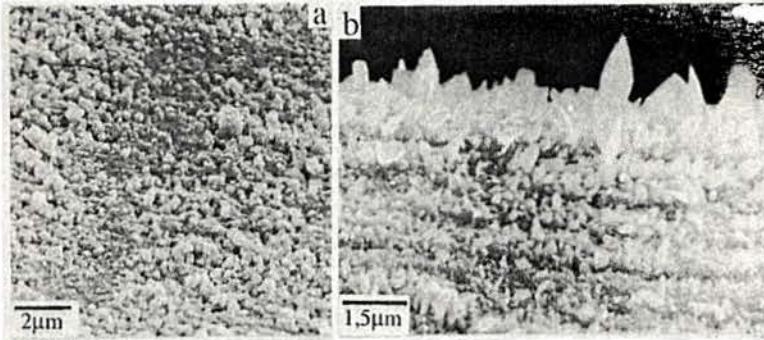


Abb. 67: Angriffsmorphologie von Ag nach atmosphärischer Sulfidierung (REM); 832h, 80%RL, 1ppm H₂S, 25°C.
a: Probenmitte.
b: Probenrand.
c: Sulfide auf Kratzern.

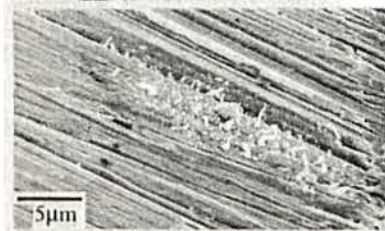


Abb. 68: Angriffsmorphologie von AgAu20 (REM); 832h, 80%RL, 1ppm H₂S, 25°C. Geschliffene Probe.

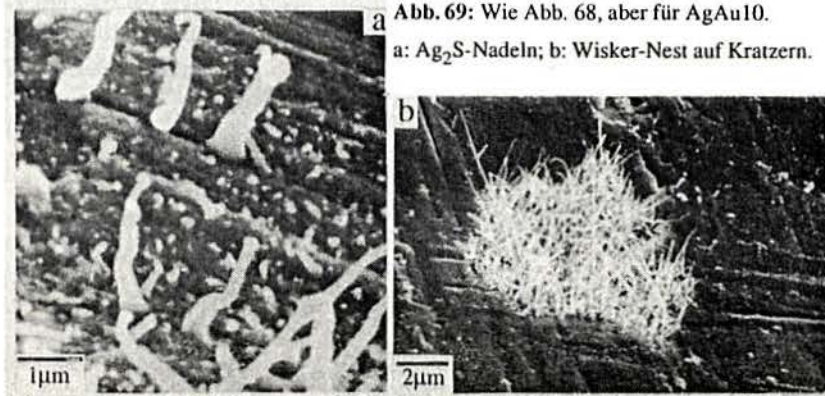


Abb. 69: Wie Abb. 68, aber für AgAu10.
a: Ag₂S-Nadeln; b: Wisker-Nest auf Kratzern.

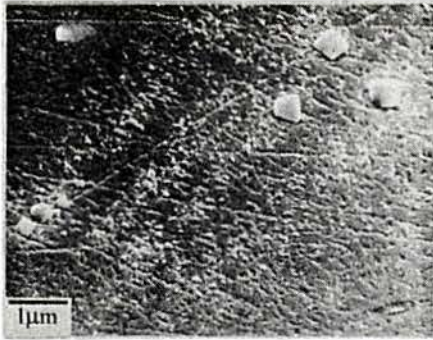


Abb. 70: Angriffsmorphologie von AgAu20 (REM); Polierte Probe, 800h, 80%RL, 1ppm H₂S, 25°C.

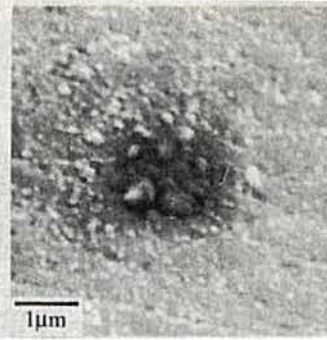


Abb. 71: Zersetzung der Sulfidschicht nach 3min Elektronenbestrahlung (REM); AgAu20, 800h, 80%RL, 1ppm H₂S, 25°C.

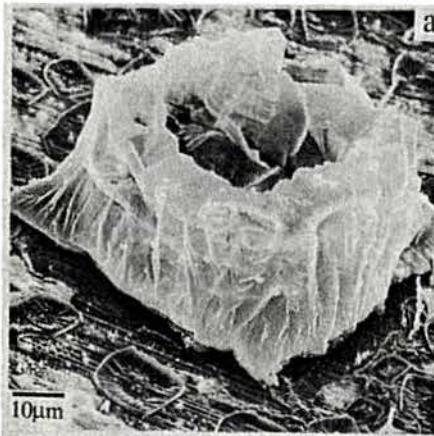
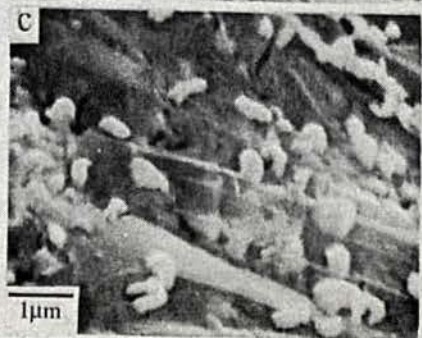
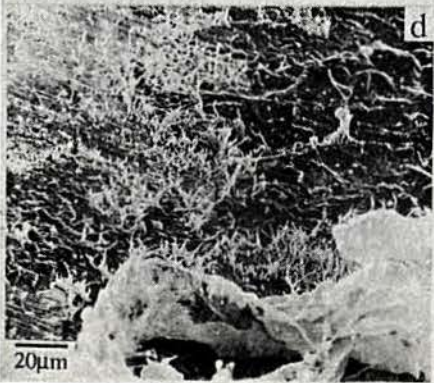
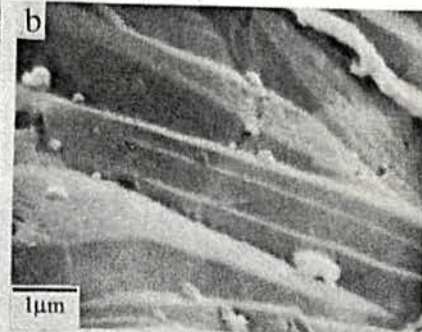


Abb. 72: Angriffsmorphologie von AgAu10 verunreinigt mit NaCl (REM). 832h, 80%RL, 1ppm H₂S, 25°C. a: Massive Sulfidteilchen. b→c: Zersetzung der Sulfidschicht nach Bestrahlung. d: Sulfidnadeln.



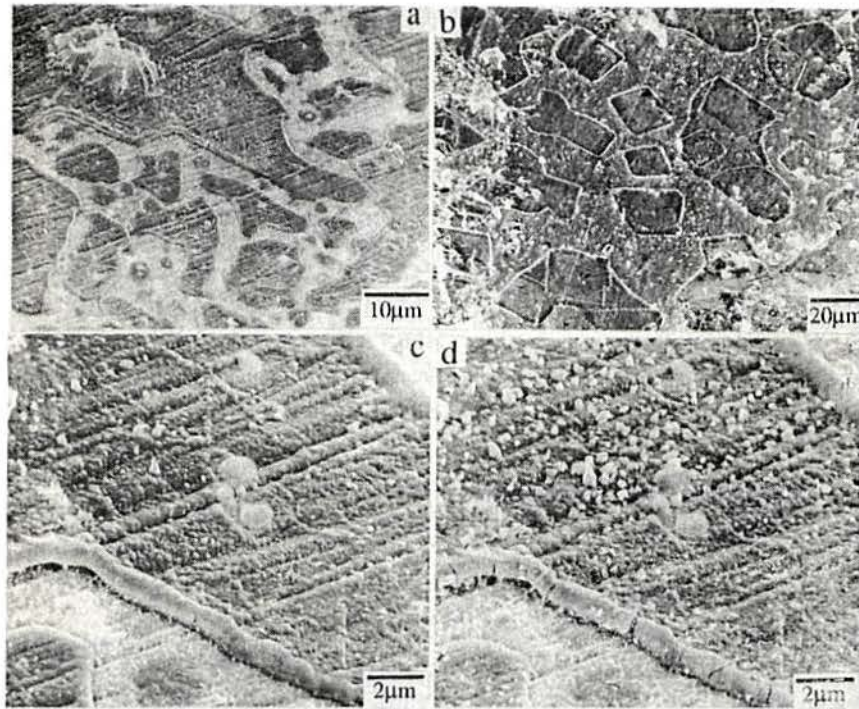


Abb. 73: Wie Abb. 72, aber für AgAu20. a: Massive Sulfidteilchen. b: Quadratische Sulfidformationen. c→ d: Zersetzung der Sulfidschicht nach Bestrahlung.

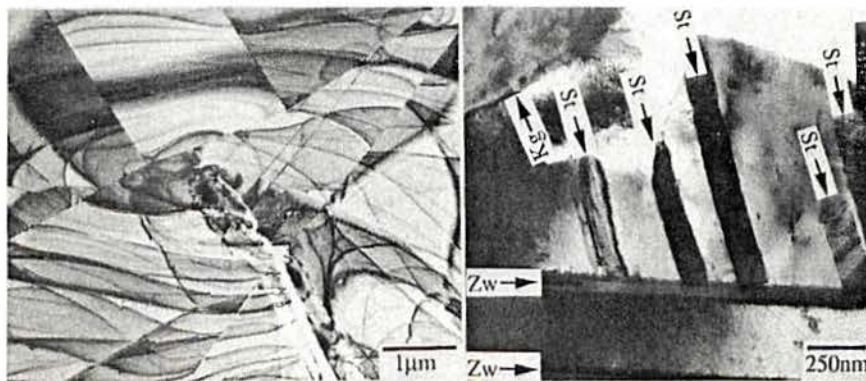


Abb. 74: TEM-Aufnahmen einer nicht wärmebehandelten AgAu10-Probe.

a: Biegekonturen.

b: Korngrenze (Kg→), Zwillinge (Zw→) und Stapelfehler (St→).

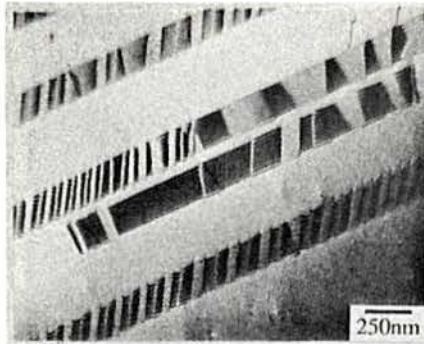


Abb. 75: Mehrfach überlagerte Stapelfehler nach Wärmebehandlung (1h/600°C); AgAu₂₀ (TEM).

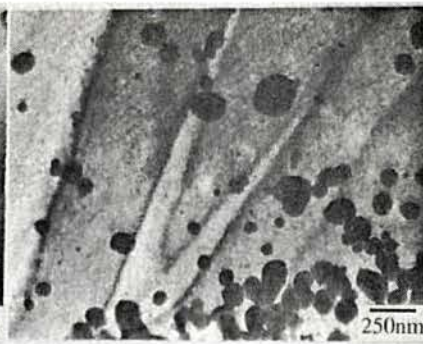


Abb. 76: TEM-Aufnahme einer atmosphärisch sulfidierten Ag-Probe; 11h, 80%RL, 1ppm H₂S, 25°C.

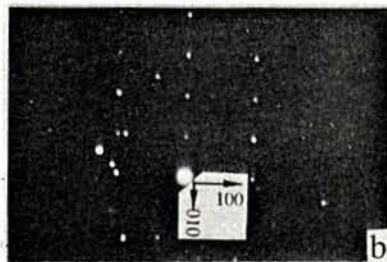
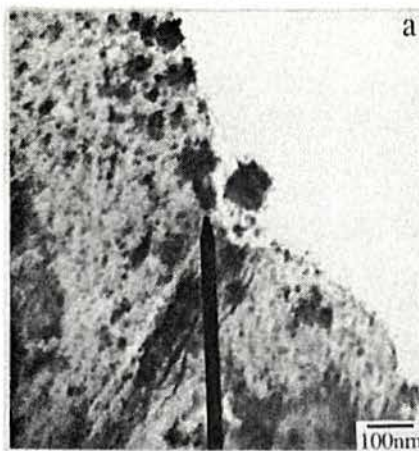


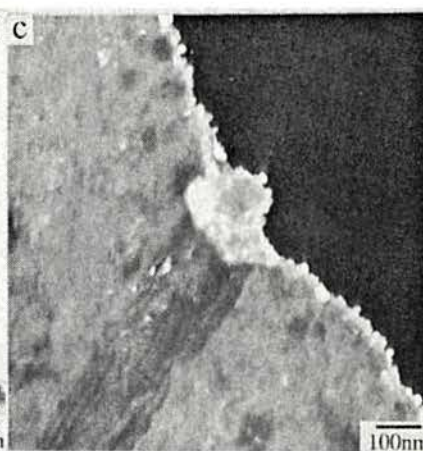
Abb. 77: Ag₂S-Teilchen am Probenrand (TEM). Gleiche Bedingungen wie in Abb. 76.
a: Hellfeldaufnahme.

b: Beugungsbild von Ag₂S-Teilchen in a).

c: Dunkelfeldaufnahme zu a) mit Ag₂S-Reflex.



a c



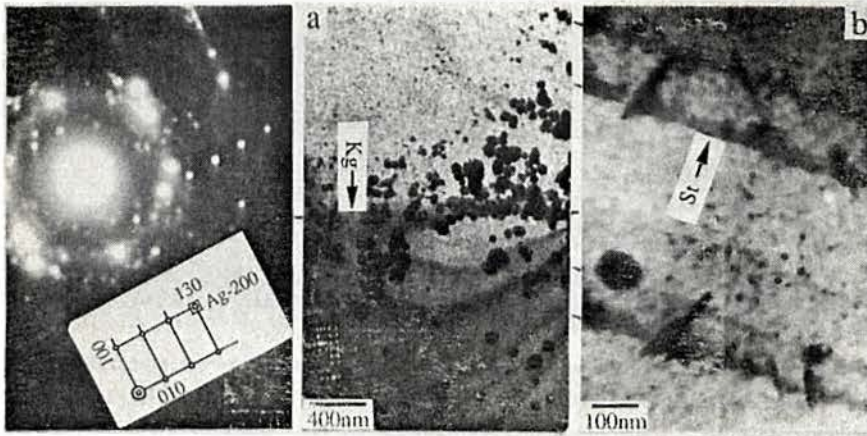


Abb. 78: Beugungsbild von Ag_2S -Teilchen auf einer (011)Ag-Oberfläche. Schematisch dargestellt: Reflexe für [001] Ag_2S -Zonenaxis.

Abb. 79: Ag_2S -Teilchen auf a: Korngrenze (Kg) und b: Stapelfehlern (St). Ag, 11h, 80%RL, 1ppm H_2S , 25°C. (TEM)

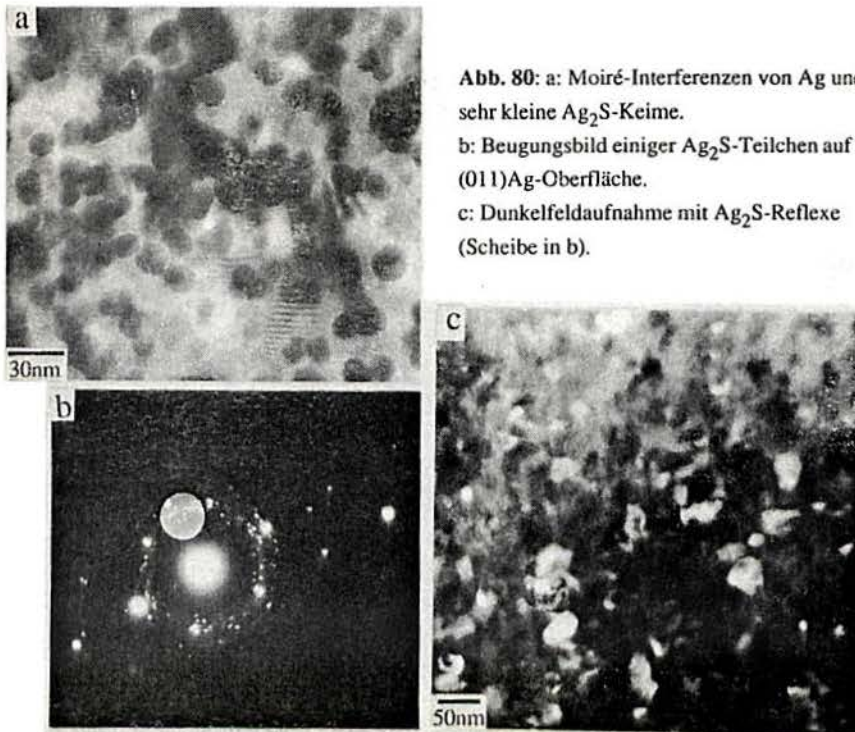


Abb. 80: a: Moiré-Interferenzen von Ag und sehr kleine Ag_2S -Keime.

b: Beugungsbild einiger Ag_2S -Teilchen auf (011)Ag-Oberfläche.

c: Dunkelfeldaufnahme mit Ag_2S -Reflexe (Scheibe in b).

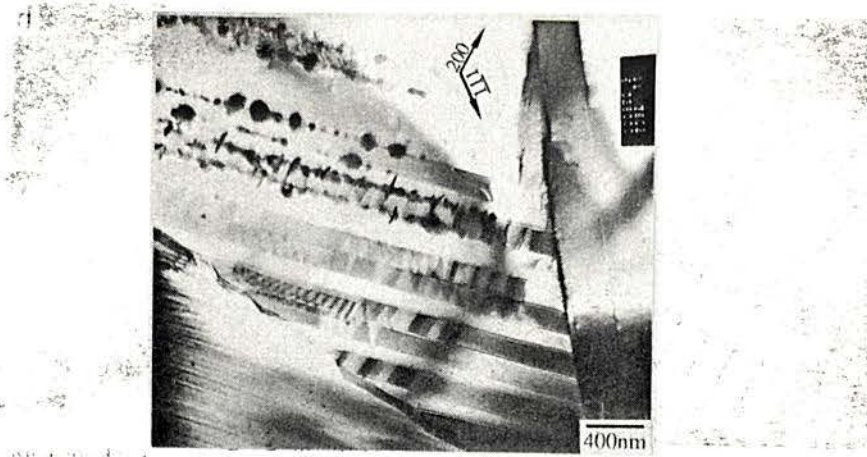


Abb. 81: Sulfidteilchen auf Stapelfehlern; AgAu10, 11h, 80%RL, 1ppm H₂S, 25°C (TEM).

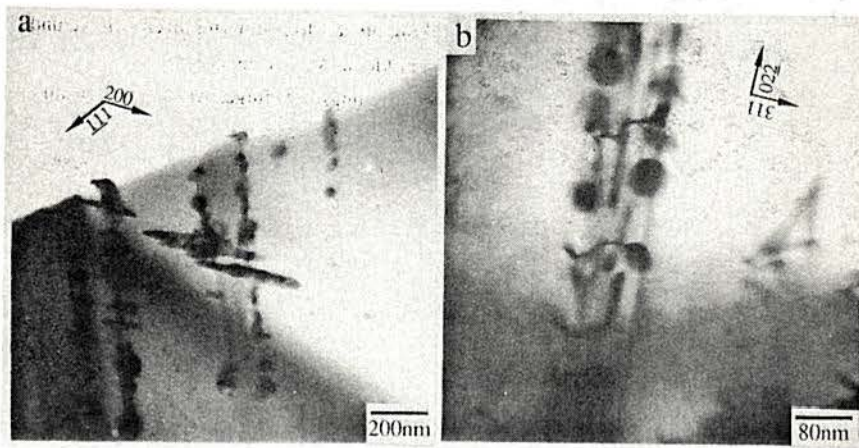


Abb. 82: a, b: Wie Abb. 81, aber für AgAu20.

Herrn Professor Dr. H. Kaesche danke ich sehr herzlich für die Übertragung und Betreuung der Arbeit, sowie für die ständige Unterstützung.

Ebenso danke ich Herrn Dr. H. Kaiser für seine Betreuung und Hilfsbereitschaft.

Bei Frau R. Kremer und Herrn A. Handrejck bedanke ich mich für die Durchführung von Messungen.

Dem Lehrstuhl Allgemeine Werkstoffeigenschaften (Prof. Dr. H. Mughrabi) gilt mein Dank für die Benutzung des Transmissionselektronenmikroskops.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Korrosion und Oberflächentechnik und der Zentralwerkstatt der technischen Fakultät für ihre Unterstützung.

Besonders danke ich meinen Kollegen Herrn. Dipl. Ing. G. Knörschild (Knorri) und Herrn. Dipl. Ing. M. Habermann (Manni) für die kritische Durchsicht des Manuskripts und ständige Bereitschaft zu wertvollen Diskussionen.

Bei Vera Lúcia, Téo und Pedro bedanke ich mich für ihre Geduld und Unterstützung.

Die vorliegende Arbeit wurde mit finanzieller Unterstützung des Deutschen Akademischen Austausch-Dienstes, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico durchgeführt.

Lebenslauf

Name: Luís Frederico Pinheiro Dick
Geburtsdatum: 10.11.1959
Geburtsort: Porto Alegre (Brasilien)
Eltern: Tuiskon Dick und Yeda Pinheiro Dick
Familienstand: verheiratet

Schulausbildung

1966 - 1975: Curso Primário e Secundário, Colégio Farroupilha, Porto Alegre
1976: Y.F.U.-Stipendiat (Youth for Understanding) und Schulabschluß (senior year) am Freemont Highschool, Sunnyvale, CA, USA

Studium

1977 - 1981: Studium des Metallkundeingenieurwesens an der Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre
1982: Beginn des "Master of Science" in Werkstoffwissenschaften unter Betreuung von Prof. Dr. I. L. Müller an der UFRGS, Porto Alegre
Oktober 1983 - Mai 1985: Durchführung der experimentellen Arbeit zur Erlangung des Master of Science, als DAAD-Stipendiat am Lehrstuhl für Korrosion und Oberflächentechnik unter Leitung von Prof. Dr. H. Kaesche
Mai 1985 - Dezember 1989: Ingenieur am Departamento de Engenharia Metalúrgica, UFRGS, Porto Alegre
September 1986: Master of Science-Prüfung an der UFRGS

Promotion

18.11 1986: Beginn der Promotion, als DAAD-Stipendiat am Lehrstuhl für Korrosion und Oberflächentechnik unter Leitung von Prof. Dr. H. Kaesche
seit 1.1. 1990: Dozent (professor assistente) am Departamento de Metalurgia, UFRGS