

≡ Elektrochemische Abscheidung von Refraktärmetalllegierungen aus ionischen Flüssigkeiten

Von T. Engemann, A. Endrikat, A. Ispas und A. Bund, Technische Universität Ilmenau, Fachgebiet für Elektrochemie und Galvanotechnik



[Zum online-Artikel](#)

Refraktärmetalle besitzen neben ihrer extremen thermischen Beständigkeit (Schmelzpunkt $> 1850\text{ °C}$) hervorragende mechanische Eigenschaften und weisen außerdem eine hohe chemische Beständigkeit gegenüber aggressiven Medien auf. Zu dieser Materialklasse gehören unter anderem Tantal, Titan und Niob. In der Mikroelektronik finden Tantal und Niob beispielsweise Anwendung als Diffusionsbarrieren, um die Migration von Kupfer in das Siliziumsubstrat zu verhindern. In der Medizintechnik werden vor allem Titan und Tantal aufgrund ihrer guten Biokompatibilität als Materialien für Implantate eingesetzt. In der chemischen Industrie werden Refraktärmetalle wiederum zumeist für den Korrosionsschutz verwendet. Durch die Abscheidung von Refraktärmetalllegierungen können die Eigenschaften der Beschichtung dem Anwendungsziel individuell angepasst werden. Um Materialkosten einzusparen, wird bei der Anwendung oft mit Beschichtungen gearbeitet. Im Gegensatz zu anderen üblichen Beschichtungsmethoden für Refraktärmetalle, wie beispielsweise chemische Gasphasenabscheidung (englisch: chemical vapour deposition, CVD) und physikalische Gasphasenabscheidung (englisch: physical vapour deposition, PVD) bietet die elektrochemische Abscheidung eine kostengünstige und gut zu handhabende Methode, um auch komplexe Geometrien zu beschichten. Aufgrund des negativen Standardpotentials von Refraktärmetallen können diese aus wässrigen Medien nicht abgeschieden werden. Als alternative Medien bieten ionische Flüssigkeiten (IFs) viele Vorteile. Ionische Flüssigkeiten liegen wegen ihrer chemischen Struktur (zumeist Moleküle mit langen Alkylseitenketten und asymmetrischer Ladungsverteilung) bereits bei Temperaturen unter 100 °C (z. T. schon bei Raumtemperatur) in flüssiger Phase vor, besitzen einen niedrigen Dampfdruck und haben ein elektrochemisches Stabilitätsfenster von 5 V bis 6 V.

Electrodeposition of refractory metal alloys by ionic liquids

Refractory metals have an excellent thermal stability (melting point $> 1850\text{ °C}$), extraordinary mechanical properties and a high chemical stability against aggressive media. Tantalum, titanium and niobium belong to this class of materials. Tantalum and niobium are used as diffusion barriers in microelectronics to prevent the diffusion of copper atoms into the silicon wafer. Titanium and tantalum are used as materials for implants. Refractory metals are employed mostly for protection against corrosion in chemical industry. Coatings are a cost-effective way to protect materials from aggressive media. In contrast to other coating processes for refractory metals like chemical vapor deposition (CVD) and physical vapor deposition (PVD), electrochemical deposition is an inexpensive method which can be used for complex geometries. Through the electrodeposition of refractory metal alloys, the properties of coatings can be individually designed. Because of their negative standard potentials, refractory metals cannot be electrodeposited from aqueous media. As an alternative media ionic liquids (IFs) provide many advantages. Due to their chemical structure (mostly molecules with long alkyl-chains and asymmetric charge distribution), IFs are liquid at temperatures below 100 °C (some ILs have a melting point below room temperature), have a low vapor pressure and a large electrochemical stability window of 5 V to 6 V.

1 Motivation

Refraktärmetalle (lat.: refractarius = widerstandsfähig, halsstarrig) sind Übergangsmetalle der vierten (Titan, Zirkonium und Hafnium), fünften (Vanadium, Niob und Tantal) und sechsten (Chrom, Molybdän und Wolfram) Nebengruppe. Durch die Neigung, an Luft eine passivierende Oxidschicht zu bilden, finden Refraktärmetalle oft Anwendung unter extremen Bedingungen. Die hervorragende Verschleißbeständigkeit besteht auch bei hohen bis sehr hohen Temperaturen. Zudem besitzen sie eine hohe Korrosionsfestigkeit und eine gute Wärmeleitfähigkeit bei gleichzeitig guter Duktilität [1].

Besonders der Schutz vor Korrosion ist in vielen Industriezweigen von enormer wirtschaftlicher Bedeutung und bietet für die sehr korrosionsbeständigen Refraktärmetalle wie zum Beispiel Tantal ein breites Anwendungsfeld. Die Korrosion von Bauteilen kann zur Beeinträchtigung ihrer Funktion oder gar zum Ausfall ganzer Maschinen und damit zur Unterbrechung der Produktionskette führen. Neben diesen sogenannten Primärkosten durch die Reparatur oder den Austausch von Bauteilen, welche von Korrosion befallen sind, können die Sekundärkosten oft weitaus höher ausfallen (z. B. die Beseitigung des ölverschmutzten Bodens bei Korrosionsleckagen von

erdverlegten Öltanks). So entstehen weltweit jährlich Kosten von etwa 2,5 Billionen Dollar (Studie von NACE International 2016) für die Reparatur von durch Korrosion entstandenen Schäden. Das entspricht etwa 3,4 Prozent des Welt-Brutto-Inlandproduktes [2]. Das Marktpotential für Refraktärmetallbeschichtungen ist daher vor allem im Bereich des Korrosionsschutzes enorm. Dabei weisen Tantal und Wolfram vor allem in sauren Medien die beste Korrosionsbeständigkeit auf. Durch das Hinzulegieren von Titan kann die Korrosionsbeständigkeit in basischen Medien nochmals verbessert werden [3, 4]. Auch in der Medizintechnik haben Refraktärmetalle



Abb. 1: Vergleich herkömmlicher Bandscheibenimplantate und mit Tantal beschichteter Implantate nach mehreren Jahrzehnten Nutzung [17]

le vielfältige Anwendungen. Durch den Einsatz von Tantal- oder Titan-beschichteten Implantaten kann deren Lebensdauer bei uneingeschränkter Funktion um ein Vielfaches erhöht werden (Abb. 1).

Zusätzlich zu ihrer hohen Beständigkeit gegenüber Korrosion weisen Titan und Tantal eine sehr gute Biokompatibilität auf und werden daher als Materialien für Implantate (Abb. 2) eingesetzt. Tantal wird in der Medizin unter anderem als Material für Stents zur Verhinderung einer arteriellen Hypotonie (Kollaps durch zu niedrigen Blutdruck) oder für Gefäßklemmen (mit dem besonderen Vor-



Abb. 2: Verschiedene Implantate aus Tantal-Titan-Legierungen [18]

teil, dass sich Tantal nicht ferromagnetisch verhält und somit für MRT-Scans geeignet ist) genutzt. Tantal-Titan-Legierungen besitzen sowohl eine hohe Beständigkeit gegenüber Korrosion unter basischen als auch unter sauren Bedingungen. Zudem erhöht sich die Abriebfestigkeit bei gleichzeitiger verbesserter Elastizität im Vergleich zu reinem Titan. Somit kann eine Elastizität erreicht werden, welche im Bereich eines Knochens liegt [3, 4]. Niob-Titan-Legierungen werden als Magnetmaterialien für wichtige bildgebende Verfahren, wie zum Beispiel Computertomographen (CT) oder Magnetresonanztomographen

(MRT) in der Medizin eingesetzt (Abb. 3, links). Die Legierung wird dabei in flüssigem Helium auf Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt (ca. 5 K) gekühlt. Dies führt dazu, dass die Legierung supraleitende Eigenschaften erhält. Supraleiter bilden sehr starke elektromagnetische Felder, was essenziell für diese bildgebenden Verfahren ist [5, 6]. Durch das Legieren von Tantal mit Niob (Niobanteil bis zu 2,4 wt.-%) ändert sich das supraleitende Verhalten des Metalls signifikant. Reines Tantal verhält sich wie ein schwach gekoppelter Supraleiter, während Tantal-Niob-Legierungen das Verhalten eines Supraleiters vom Typ II zeigen [7]. Zudem werden Tantal-Niob-Legierungen aufgrund ihrer hohen Härte bei gleichzeitig guter Elastizität als Material für die Schaufeln in Gasturbinen eingesetzt (Abb. 3, rechts).

2 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten sind Salze, deren Schmelzpunkt unterhalb von 100 °C (zum Teil unterhalb von Raumtemperatur) liegt und vollständig aus Ionen bestehen. Der niedrige Schmelzpunkt ist durch die Ladungsdelokalisierung und durch sterische Effekte (Moleküle mit langen Alkylketten) bedingt.

Global Player in der Automatisierungstechnik

Seit über 23 Jahren ist die HEHL GALVANOTRONIC ein Global Player in der Automatisierungstechnik für Lohn- / Inhouse-Galvaniken für Automotive, Medizintechnik, Luftfahrt und Elektro-Industrie.

Als innovativer Entwickler und Hersteller von Prozessanlagen-Steuerungen liegt bei HEHL die Messlatte für moderne, zukunftsgerichtete Steuerungs- und Software-Systeme ganz weit oben.

Deshalb sind Digitalisierung und Industrie 4.0 keine Herausforderung, sondern eine Bereicherung für die Weiterentwicklung der bereits digitalisierten Prozessleitrechner-Systeme für Galvaniken, Abwasser-Anlagen, Band-Anlagen, Tauch-Lackier-Anlagen etc.

www.Hehl-Galvanotronic.de



SOFTWARE
Individuelle Entwicklung von Prozesssteuerungs-Software



ENGINEERING
Projektierung
Schaltplan-Erstellung mit EPLAN



SCHALT-SCHRANKBAU
Elektrotechnik



ELEKTROMONTAGE
Modernisierung + Neubau von Anlagen-Steuerungen

OT ZVO-OBERFLÄCHENTAGE
BERLIN
11.-13.09.2019
Kongress für Galvano- und Oberflächentechnik

Wir stellen aus
Stand Nr.:
20

HEHL
GALVANOTRONIC

OBERFLÄCHEN

Die erste ionische Flüssigkeit Ethylammoniumnitrat ($[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$) mit einem Schmelzpunkt von $12\text{ }^\circ\text{C}$ wurde 1914 von Paul Walden entdeckt. Er untersuchte dabei den Zusammenhang zwischen der Molekülstruktur und dem Schmelzpunkt. Ethylammoniumnitrat gehört zur Klasse der protischen ionischen Flüssigkeiten, welche seit Anfang der 2000er Jahre durch die Arbeiten von Hiroyuki Ohno eine wichtige Unterkategorie der Ionischen Flüssigkeiten darstellt [8]. Trotz dieser interessanten Entdeckung von Paul Walden, blieben ionische Flüssigkeiten lange Zeit unbeachtet. Erst etwa 40 Jahre später untersuchten die Wissenschaftler Hurlay und Weir den schmelzpunktsenkenden Effekt durch das Mischen von 1-alkylpyridinium Halogeniden mit anorganischen Salzen wie BrAlCl_2 . Die Phasendiagramme dieser Mischungen enthielten zwei Eutektika, bei einem Mischverhältnis 1:2 ($45\text{ }^\circ\text{C}$) und bei 2:1 ($40\text{ }^\circ\text{C}$).

In den frühen 1980er Jahren stellte John Wilkes die erste IF mit dem Kation 1,3-dialkylimidazolium vor. Die ionischen Flüssigkeiten der Klasse 1-alkyl-3-methylimidazoliumchlorid Aluminiumchlorid ($[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$, mit $n = 1-4$), werden heute für die elektrochemische Abscheidung von Aluminium und Aluminiumlegierungen eingesetzt. Dabei besitzt das System $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ die besten Transporteigenschaften [9].

Ein weiterer wichtiger Beitrag von Wilkes war die Einführung wasser- und luftstabiler ionischer Flüssigkeiten (1992), welche durch ihre hydrophoben Eigenschaften weniger reaktiv mit Wasser und Sauerstoff sind. Dieser Anstoß führte später zu einer Reihe von weiteren aprotischen ionischen Flüssigkeiten auf Basis von beispielsweise Phosphonium, Pyrrolidinium, Ammonium, Sulfonium und Pyridinium (Abb. 4).

Der niedrige Schmelzpunkt zählt, neben der Lebensdauer der Anlagen, zu den wichtigsten Aspekten der Wirtschaftlichkeit von Beschichtungsmethoden. IFs besitzen noch einige weitere besondere Eigenschaften, die sie auch für die Anwendung als Lösungsmittel bei der elektrochemischen Abscheidung von Metallen sehr attraktiv machen.

Neben dem niedrigen Dampfdruck und der schweren Entflammbarkeit ist für die Elektrochemie vor allem das große elektrochemische Stabilitätsfenster ein bedeutender Vorteil (bis zu 6 V). Dadurch ist es möglich, eine Reihe technologisch wichtiger Metalle wie Tantal, Niob, Titan, Aluminium oder Wolfram elektrochemisch abzuscheiden. Im Vergleich zu anderen nichtwässrigen Medien heben



Abb. 3: MRT-Gerät mit Niob-Titan-Magneten (links [19]) und Gasturbine eines Flugzeugs mit Schaufeln aus Tantal-Niob-Legierung (rechts [20])

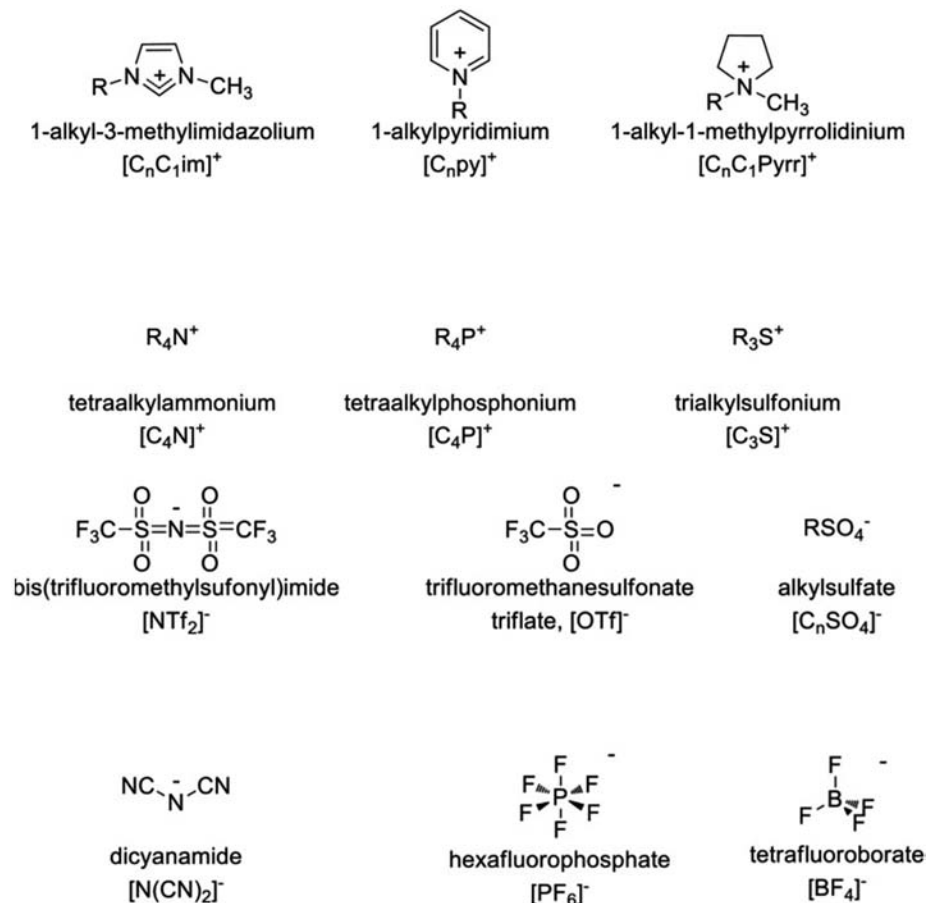


Abb. 4: Übersicht wichtiger IF-Kationen (oben) und IF-Anionen (unten) für die elektrochemische Abscheidung [10]

sich ionische Flüssigkeiten vor allem durch ihre relativ hohe Leitfähigkeit hervor.

Neben den vielen Vorteilen, welche die Anwendung von ionischen Flüssigkeiten für die elektrochemische Abscheidung von Metallen mit sich bringt, gibt es aber auch einige Herausforderungen, welche in Zukunft adressiert werden müssen, um diese breitflächig für die industrielle Anwendung zu etablieren.

Bisher gibt es zum Beispiel nur eine geringe Anzahl an Langzeitstudien zur Auswirkung von ionischen Flüssigkeiten auf die Umwelt. Erste Untersuchungen zeigen, dass ionische Flüssigkeiten mit dem Kation Pyrrolidinium anstelle von Pyridinium eine geringere Toxizität aufweisen. Ebenso wirken sich länge-

re Alkylketten steigend auf die Umweltverträglichkeit von ionischen Flüssigkeiten aus [10, 11].

Lesen Sie weiter unter womag-online.de

WOMag-online-Abonnenten steht der gesamte Beitrag zum Download zur Verfügung. Im Weiteren wird die Abscheidung von Tantal-Niob und Tantal-Titan detailliert dargelegt.

Der Gesamtumfang des Beitrags beträgt etwa 6,5 Seiten mit 11 Abbildungen, 2 Tabellen und 20 Literaturhinweisen.