

# Zum Mechanismus des elektrochemischen Polierens

## Teil 1. Untersuchungen zur flüssigen Diffusionsschicht

Von H. Heinrich\* und H.-G. Feller

Dem verstorbenen Jörg Osterwald gewidmet

Der Mechanismus des Elektropolierens wurde am System Nickel in methanolischer Schwefelsäure mit Hilfe verschiedener elektrochemischer Meßmethoden bestimmt. Während des Elektropolierens bildet sich auf der metallischen Oberfläche eine feste Deckschicht von etwa 1 nm Dicke aus und darauf eine

flüssige Diffusionsschicht. Der elektrochemische Vorgang ist diffusionskontrolliert und die Diffusion durch die flüssige Schicht ist geschwindigkeitsbestimmend. Die diffundierenden Teilchen haben eine relativ geringe Beweglichkeit.

### 1. Einleitung

Das Elektropolieren ist ein seit langem bekanntes Verfahren zum Einebnen von Oberflächenrauigkeiten an Metallen und deren Legierungen. Industrielle Anwendung findet es in der Galvanotechnik [1, 2] und auch in der Metallographie erfüllt es verschiedene Aufgaben [3, 4]. Die so hergestellten Oberflächen weisen gegenüber mechanisch bearbeiteten eine Reihe von Vorteilen auf:

- Die Oberflächen entsprechen bei genügender Abtragtiefe den unverfälschten Eigenschaften des Grundmaterials,
- sie sind frei von Schmutzteilen und Materialsplintern,
- sie haben eine wesentlich verkleinerte absolute Größe,
- sie sind hochglänzend.

O.g. Merkmale der elektropolierten Oberfläche ergeben bei der industriellen Anwendung Vorteile im Hinblick auf die Reinheit und die Reinerhaltung der Oberfläche, ihre Korrosionsbeständigkeit, verminderte Reibung und damit verminderten Verschleiß, sowie den optischen Eindruck. In der Metallographie dient das Elektropolieren bei der Probenpräparation zum Sichtbarmachen von Materialfehlern, nichtmetallischen Einschlüssen und zum Dünnen der Proben für die Durchstrahlungselektronenmikroskopie. Viele andere Zweige der Metallforschung, die sich mit Oberflächenphänomenen befassen, benutzen die elektropolierte, nahezu ideale Oberfläche als Ausgangszustand für ihre Untersuchungen. Auch kann man den Metallabtrag beim Elektropolieren unter geeigneten Bedingungen als Absolutmethode zur Herstellung von Referenzproben für die Tiefenprofilanalyse (z. B. SIMS) heranziehen [5, 6, 7].

Trotz der beschriebenen breiten Anwendung in Forschung und Praxis sind die Grundlagen des Elektropolierens heute noch weitgehend unverstanden. Das Elektropolieren stellt einen Sonderfall der anodischen Metallauflösung dar, da es im Bereich der Grenzstromdichte auftritt und unabhängig von der Orientierung der Kristalle zu einer weitestgehenden Einebnung führt bei gleichzeitig hochglänzender Oberfläche. Seit den ersten Arbeiten von *Jacquet* [8] sind etliche Untersuchungen zum Elektropolieren veröffentlicht worden, doch lediglich über das System Cu/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, mit dem sich die meisten Autoren befaßten [5–21], liegen umfassendere Ergebnisse vor. Die bisher vorhandenen Theorien gehen im wesentlichen zurück auf *P. A. Jacquet* [8], *W. C. Elmore* [9] und *C. Wagner* [22]. Die genannten Autoren führen die Einebnung auf einen Transportmechanismus zurück. Während *Jacquet* die Migration der Teilchen für entscheidend hält, ist es bei *Elmore* und *Wagner* die Diffusion. Dabei beschreibt *Elmore* das Ein-

schaltverhalten der Elektrode, während *Wagner* ein quantitatives Modell für die Einebnung liefert.

Als alternatives Modell denkbar wäre der auf anodische Bedingungen abgewandelte, von *J. Osterwald* [23] für die kathodische Einebnung vorgestellte oberflächengesteuerte Mechanismus.

Ziele dieser Arbeit waren

- die Überprüfung der Wagnerschen Einebnungstheorie
- die Überprüfung des von *Elmore* [10] und darauf aufbauend von *Kirchheim* [24] abgeleiteten Modells des Einschaltverhaltens beim Elektropolieren
- die Untersuchung der festen und sehr dünnen Fällungsdeckschicht, die sich zu Beginn des Elektropolierens bildet, mit einem elektrochemischen Meßverfahren.

Für die Untersuchungen erwies sich das System Ni/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (meth.) wegen seiner hervorragenden Elektropoliereigenschaften bei fehlender Gasentwicklung, sowie gut beherrschbaren Stromdichten und Spannungen, als besonders geeignet.

### 2. Experimentelles [25]

#### 2.1 Das anodische Verhalten von Nickel in methanolischer Schwefelsäure

Elektrochemische Systeme mit Elektropoliereigenschaften weisen sich dadurch aus, daß in ihrer Stromdichte-Spannungs-Kurve (*i*-*U*-Kurve) ein horizontaler Abschnitt auftritt, Bild 1. Diese sogenannten Elektropolierplateaus, in denen unabhängig von der angelegten Spannung eine konstante Stromdichte herrscht, lassen sich mit Hilfe potentiodynamischer *i*-*U*-Kurven schnell und zuverlässig ermitteln. Gute Poliereigenschaften sind jedoch nicht über das gesamte Plateau gegeben [5, 26].

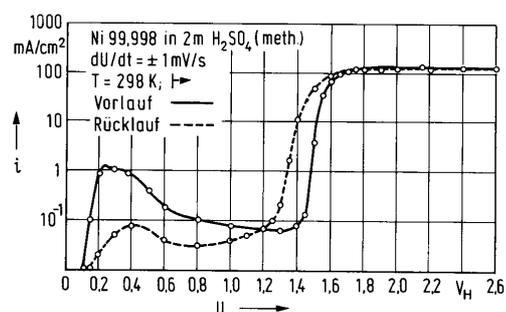


Bild 1. Potentiodynamische Stromdichte-Spannungs-Kurve von Ni in 2m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (meth.)

\* jetzt RW-TÜV Essen

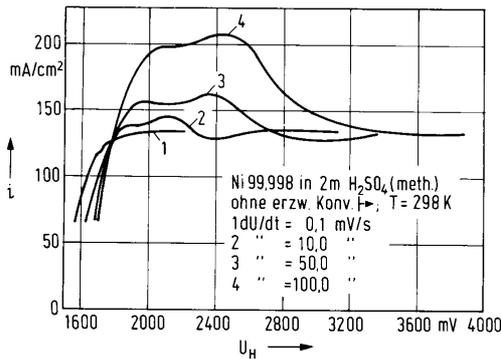


Bild 2. Stromdichte-Spannungs-Kurven in Abhängigkeit von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit (Transpassivbereich)

Die Ausbildung und Lage des Plateaus ist u. a. abhängig von der Potentialvorschubgeschwindigkeit, Bild 2. Der Kurvenverlauf kann wie folgt interpretiert werden: um das von der Spannung unabhängige Verhalten der Stromdichte im Elektropolierplateau zu erklären, kann die Ausbildung einer schlechtleitenden festen Deckschicht, die den Spannungsabfall erzeugt, angenommen werden, siehe weiter unten. Deren Ausbildung findet zu Beginn des Plateaus statt. Die Schichtbildung wird durch eine Keimbildung eingeleitet, welche eine gewisse Zeit benötigt. Ist  $dU/dt$  kleiner als die Keimbildungs- bzw. Wachstumsgeschwindigkeit, so befindet man sich im quasistationären Zustand. Es tritt keine Hysteresefläche zwischen Vor- und Rücklauf auf, und man erhält einen glatten Übergang zwischen Lochfraß- und Poliergebiet, siehe Bild 2, Kurve 1.

Im umgekehrten Fall muß es zu einer Übersättigung vor der Anodenoberfläche kommen, die mit  $dU/dt$  steigt, da die Keimbildungsgeschwindigkeit der relativen Übersättigung proportional ist, siehe Bild 2, Kurven 2–4. Beim Abbau dieser Übersättigung kann ein kurzzeitiges Überschwingen der Stromdichte unter die Grenzstromdichte erfolgen.

Die Ausbildung und Lage des transpassiven Gebietes der  $i$ - $U$ -Kurve ist auch und ganz wesentlich von der Stellung der Probenoberfläche im Elektrolyten abhängig, Bild 3.

Bild 3 zeigt die Abhängigkeit der potentiodynamischen  $i$ - $U$ -Kurven in 2m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (meth.) von der Probenstellung. Es wurden 3 Probenstellungen untersucht:

1. Probenoberflächennormale vertikal nach oben  $\uparrow$
2. Probenoberflächennormale vertikal nach unten  $\downarrow$
3. Probenoberflächennormale horizontal  $\rightarrow$

Da der Diffusionsfilm durch Anreicherung mit Ni<sup>++</sup>-Ionen spezifisch schwerer ist als der Hauptelektrolyt, hat er das Bestreben, nach unten abzufließen. Im Fall 1 ist das zumindest für kurze Zeiten nicht möglich und es entsteht eine stabile

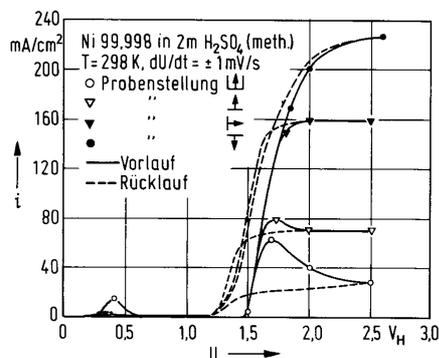


Bild 3. Stromdichte-Spannungs-Kurven in Abhängigkeit von der Probenstellung

Schichtung. Im Fall 2 ist die Schichtung instabil, während aus Probenstellung 3 eine laminare Strömung resultiert. Dadurch ergibt sich für verschiedene Probenstellungen eine unterschiedliche natürliche Konvektion, deren Auswirkung auf die  $i$ - $U$ -Kurve in Bild 3 zum Ausdruck kommt.

Eine weitgehende Unterdrückung jeglicher Konvektion kann man erreichen, wenn man in einer konvektionsarmen Zelle arbeitet [25]. Versuche in der konvektionsarmen Zelle werden durch  $\uparrow$  gekennzeichnet.

Der für den Elektropoliervorgang entscheidende Unterschied in Bild 3 liegt in der Höhe der Plateaustromdichten. Man erkennt, daß die Geschwindigkeit der Metallauflösung allein mit Hilfe der Probenstellung um mehr als den Faktor 3 variiert werden kann. In der konvektionsarmen Zelle weist die Hysteresis im Plateaubereich darauf hin, daß der stationäre Zustand nicht erreicht wird. Vielmehr findet, da sich die Diffusionsschichtdicke immer weiter erhöhen kann, auch beim Rücklauf noch ein Stromdichteabfall statt.

Makroskopisch eingebnete Oberflächen erhält man nur in den Probenstellungen  $\uparrow$  und  $\rightarrow$ , da dort der Abtransport der Korrosionsprodukte ohne wesentliche Störung der Diffusionsschicht ermöglicht wird. In Probenstellung  $\downarrow$  kommt es durch Bildung von Bénard-Zellen [27], die in Wirbelschläuche ausarten können, zu Störungen in der Diffusionsschicht, die sich als Relief auf der Anodenoberfläche widerspiegeln.

## 2.2 Überprüfung der Wagnerschen Einebnungstheorie

Wagners Theorie [22] gilt für Rauigkeiten, deren Wellenlänge und Amplitude klein sind gegenüber der Dicke der Diffusionsschicht (Mikrorauigkeiten). Sie ist einer Überprüfung zugänglich, da sie einen Zusammenhang zwischen der verbrauchten flächenbezogenen Ladungsmenge und den Profilparametern liefern. Nimmt man ein sinusförmiges Oberflächenprofil Bild 4, so kann man unter der Annahme, daß die Edwardsche Akzeptorhypothese [14] gültig ist und das 2. Ficksche Gesetz anwendbar ist, den Konzentrationsgradienten auf Wellenberg und in Wellentälern, also in Abhängigkeit vom Ort auf der Probenoberfläche berechnen. Aus deren Relation zueinander kann man entnehmen, daß bei diffusionsgesteuerten Auflösungsmechanismen grundsätzlich eine Einebnung der Oberfläche zu erwarten ist. Für die Abnahme der Amplitude eines Sinusprofils gilt ein exponentielles Zeitgesetz [22]. In Kombination mit dem Faraday-Gesetz ergibt sich daraus Gl. (1).

$$\frac{\Delta m}{O} = u \rho = \frac{\rho a}{2\pi} \ln b_0/b \quad (1)$$

die den Massenverlust pro Flächeneinheit mit dem Verhältnis von Ausgangs- zu Endamplitude verknüpft.

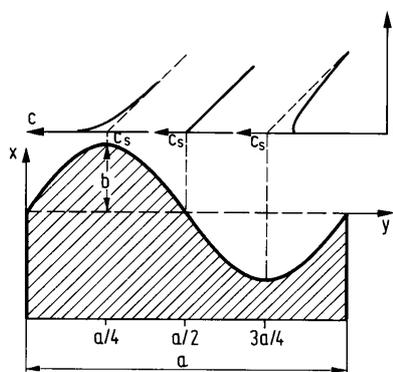


Bild 4. Oberflächenprofil zu Wagners Einebnungsmodell mit Konzentrationsgradienten in Abhängigkeit vom Ort (mit  $a = 2$ ,  $b = 1$ ,  $B = -1$ )

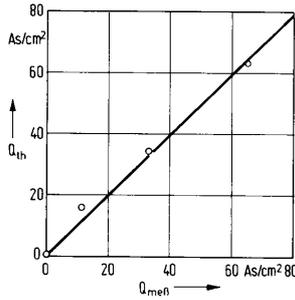


Bild 5. Vergleich des gemessenen und des theoretischen Ladungsverbrauchs nach C. Wagner [22]

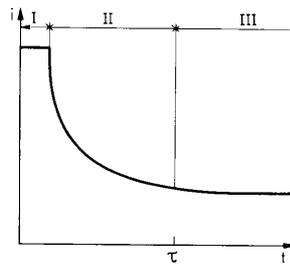


Bild 6. Strom-Zeit-Verlauf des Elektropolierprozesses (schematisch)

Die mechanische Herstellung einer exakt sinusförmigen Oberflächenrauigkeit der geforderten Größenordnung erwies sich als sehr schwierig. Aus diesem Grunde wurde eine Probenvorbereitung durchgeführt, die die Gültigkeit der Wagnerschen Theorie schon implizierte. Es wurde davon ausgegangen, daß sich aus einer beliebigen periodischen Oberflächenrauigkeit nach einer genügend großen Abtragsrate ein sinusförmiges Oberflächenprofil herstellen läßt. Dies geschieht dadurch, daß sich beim Elektropolieren die kurzwelligen Rauigkeiten schneller zurückbilden als die langwelligen. Am Ende entsteht ein Profil der Wellenlänge, die der Grundwellenlänge der Fourierreihe, durch die die Oberflächenrauigkeit dargestellt werden kann, entspricht. Dieses Verfahren hat zudem den Vorteil, daß die erzeugte Ausgangsoberfläche für den Versuch die gleichen Eigenschaften wie das Grundmaterial besitzt. Als Probe wurde ein Ni 99,95 Zylinder von 1,0 cm Durchmesser und 1,0 cm Länge hergestellt und in dessen Mantelfläche ein Gewinde, d.h. ein Dreieckprofil, mit  $a = 104 \mu\text{m}$  und  $b = 5,2 \mu\text{m}$  geschnitten. Der Zylinder wurde anschließend parallel zur Mantelfläche mittig geteilt und beide Proben mit einem Stromanschluß versehen sowie bis auf die Gewinderillen mit Abdecklack lackiert. Danach fand das Elektropolieren in Probenstellung  $\uparrow$  bei  $T = 283 \text{ K}$  und  $U = 8,65 \text{ V}_H$  statt. Nach einem coulometrisch ermittelten Ladungsfluß von  $62,4 \text{ As}$  ergab sich ein quasi sinusförmiges Oberflächenprofil, das als Ausgangsfläche für die folgenden Messungen herangezogen werden konnte. Unregelmäßigkeiten, die bedingt durch die nicht ideal-periodische Ausgangsoberfläche auftraten, wurden durch Mitteln über 10 Amplituden ausgeglichen.

Bild 5 zeigt die Ergebnisse.  $Q_{\text{meß}}$  wurde coulometrisch ermittelt,  $Q_{\text{th}}$  mit Hilfe von Gl. (2), die sich aus Gl. (1) unter Berücksichtigung der entsprechenden Werte für Ni ableiten läßt,

$$Q_{\text{th}} = 48,334 \ln b_0/b \quad (2)$$

Die Oberflächenrauigkeiten wurden mit Hilfe von Hommel-Tester-Profilen ermittelt. Bei der Ermittlung der geometrischen Oberfläche, die zur Berechnung der Stromdichte nötig ist, braucht die Welligkeit der Probenoberfläche nicht berücksichtigt zu werden. Eine Berechnung der Bogenlänge der Sinuswelle ergibt, daß unter den Verhältnissen zu Versuchsbeginn die Verlängerung der Oberflächenlinie nur 0,4% beträgt. Die gute Übereinstimmung der vorhergesagten mit den gemessenen Ladungsmengen kann als Beweis für die Gültigkeit der Wagnerschen Einebnungstheorie angesehen werden. Die Theorie trifft im Rahmen der hereingesteckten Annahmen auch für die Einebnung beliebiger periodischer Oberflächenrauigkeiten zu, da diese durch Superposition von Sinusfunktionen unterschiedlicher Wellenlängen und Amplituden als Fourierreihe dargestellt werden können.

## 2.3 Der Einschaltvorgang beim Elektropolieren

### 2.3.1 Potentiostatische Einschaltversuche

Elmore [10] hat das Strom-Zeit-Verhalten (i-t-Verhalten), das vom Einschalten des Stroms bis zum Erreichen der Elektropolierbedingungen auftritt, beschrieben und dabei vermutet, daß beim Elektropolieren ein Diffusionsvorgang die Auflösungsgeschwindigkeit des Metalls bestimmt. Migration und Konvektion wurden dabei vernachlässigt.

Um auch längere Zeiträume zu erfassen, in denen das Auftreten einer natürlichen Konvektion nicht mehr vermeidbar ist, wurde das Diffusionsmodell in neuerer Zeit ergänzt und auf den Bereich größerer Zeiten erweitert [24].

Wenn man Migration und Konvektion vernachlässigt, so stellt sich eine anodische Grenzstromdichte ein, da die Konzentration an der Phasengrenze nur solange steigen kann, bis das Löslichkeitsprodukt einer Verbindung aus den Metallionen und den Anionen des Elektrolyten erreicht wird und eine Deckschicht ausfällt.

Einschaltversuche – potentiostatischer Art oder mit konstanter Zellspannung – zeigen, daß bis zur Einstellung der Grenzstromdichte in Elektropoliersystemen ein charakteristisches i-t-Verhalten auftritt. Unter geeigneten Bedingungen weist die i-t-Kurve zunächst einen nahezu horizontalen Verlauf auf (Bereich I), fällt dann ab (Bereich II) und nähert sich einem Grenzwert, der anodischen Grenzstromdichte, (Bereich III), siehe Bild 6. Dieses i-t-Verhalten legte Modellvorstellungen nahe, mit deren Hilfe das Verhalten der Elektrode durch Lösung der Fickschen Gesetze berechenbar gemacht werden sollte.

Da im Bereich I die Stromdichte konstant ist, muß auch der Konzentrationsgradient konstant sein. Um den örtlichen und zeitlichen Verlauf der Konzentration vor der Anodenoberfläche bestimmen zu können, muß das 2. Ficksche Gesetz unter den gegebenen Bedingungen gelöst werden.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3)$$

Randbedingungen:

$$\frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=\sigma} = \text{Konst.} = - \frac{i}{zFD}; c(\infty, t) = c_\infty$$

Anfangsbedingung:  $c(x, 0) = c_\infty$

Die Lösung lautet [25]

$$c(x, t) = c_\infty + \frac{2i_0}{zFD} \left[ \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \exp - \left( \frac{x^2}{4Dt} \right) - \text{erfc} c \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (4)$$

Daraus wird ersichtlich, daß die Konzentration an der Oberfläche, d.h. bei  $x = 0$  mit  $\sqrt{t}$  ansteigt. Der Anstieg wird durch den Ausfall der Deckschicht begrenzt. Damit endet Bereich I. Um den i-t-Verlauf in Bereich II ermitteln zu können, muß die Diffusionsgleichung unter den jetzt gegebenen Bedingungen neu gelöst werden.

Randbedingungen:  $c(0, t) = c_s$ ;  $c(\infty, t) = c_\infty$ ; Anfangsbedingung: Der Konzentrationsverlauf aus Bereich I, Gl. (5)  $c = c(x, t)$  für  $t = t_s$ .

Lösungen des Problems findet man in der Literatur [5, 10]. Man erhält einen Ausdruck, der die Stromdichte in Abhängigkeit von der Zeit wiedergibt:

$$i_{\text{II}} = i_0 \left( 1 - \frac{2}{\pi} \arctan(\tau_1)^{1/2} \right) \quad (5)$$

mit

$$\tau_1 = \frac{t_{\text{ges}} - t_s}{t_s}$$

Für  $t_{\text{ges}} \gg t_s$  gilt

$$\arctan \tau_1^{1/2} \approx \frac{\pi}{2} - \frac{1}{\tau_1^{1/2}} \quad (6)$$

Damit geht Gl. (6) über in

$$i_{II} = \frac{2 i_0 \sqrt{t_s}}{\pi \sqrt{t_{\text{ges}} - t_s}} \quad (7)$$

Die Stromdichte fällt demnach mit  $(t_{\text{ges}} - t_s)^{-1/2}$  und geht für  $(t_{\text{ges}} - t_s) \rightarrow \infty$  gegen Null. Dieses Verhalten ist im Experiment nicht zu beobachten. Hier macht sich nach einer gewissen Zeit die natürliche Konvektion bemerkbar. Sie bewirkt, daß die Dicke der Diffusionsschicht begrenzt und damit der weitere Abfall der Stromdichte gestoppt wird. Damit geht der Bereich II in den Bereich III über. Die Annäherung der Stromdichte an die Grenzstromdichte erfolgt nach einem Exponentialgesetz, dem die Ausbildung einer Nernstschen Schicht zugrunde liegt. Man nimmt an, daß sich vor der Anodenoberfläche eine Schicht der Dicke  $\delta$  ausbildet, in der der Ionentransport nur durch Diffusion erfolgt und an deren Elektrolytseite der sofortige Abtransport durch Konvektion geschieht.

Mit den Randbedingungen:  $c(0, t) = c$ ;  $c(\delta, t) = c_\infty$  und der Anfangsbedingung:  $c(x, 0) = c_\infty$  kann die Diffusionsgleichung gelöst werden und für  $t > \tau_2$  folgt

$$i_{III} = \bar{i} (1 + 2 \exp - (t/\tau_2)) \quad (8)$$

mit

$$\bar{i} = \frac{2}{(\pi^3 \tau_2)^{1/2}} i_0 \sqrt{t_s} \quad (8a)$$

und

$$\tau_2 = \frac{\delta^2}{\pi^2 D} \quad (8b)$$

Im Prinzip müßte in oben beschriebenem Modell noch ein weiterer Bereich berücksichtigt werden [24]. Dieser liegt am Ende des Bereiches I. Da dort die Ausfällung einer Deckschicht stattfindet, ist ein zusätzlicher Ladungsverbrauch in Form von  $\text{Ni}^{++}$ -Ionen nötig. Dadurch sollte die Stromdichte kurzfristig steiler abfallen als es der Gleichung für den Bereich II entspricht. Ein solches Absinken der Stromdichte konnte mit dem benutzten Meßverfahren nicht nachgewiesen werden. Dies ist ein Hinweis auf die geringe Dicke der Fällungsschicht.

### 2.3.2 Das Produkt $i_0 \sqrt{t_s}$

In oben skizzierten Diffusionsmodell taucht in jedem der 3 Bereiche der Ausdruck  $i_0 \sqrt{t_s}$  auf, siehe Gl. (4), (7), (8). Aus dem Konzentrationsverlauf im Bereich I kann ein Hinweis auf die Natur dieses Ausdrucks entnommen werden. Für  $x = 0$  und  $t = t_s$  folgt aus Gl. (5).

$$i_0 \sqrt{t_s} = \frac{zF}{2} (c_s - c_\infty) (\pi D)^{1/2} \quad (9)$$

Bei konstanter Temperatur ist das Produkt  $i_0 \sqrt{t_s}$  in einem gegebenen Elektropoliersystem eine echte, das System charakterisierende Konstante, die unabhängig ist von der Zellgeometrie und von der Anodenspannung, so lange diese sich im Elektropolierplateau befindet.

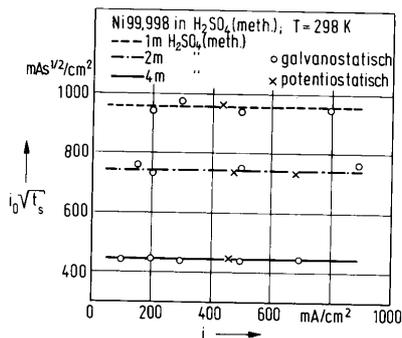


Bild 7.  $i_0 \sqrt{t_s}$  in Abhängigkeit von der Stromdichte, der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration und vom Meßverfahren

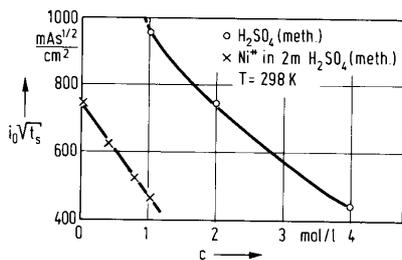


Bild 8.  $i_0 \sqrt{t_s}$  als Funktion der  $\text{Ni}^{++}$ - bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration

Die Ermittlung der Konstanten  $i_0 \sqrt{t_s}$  kann im Bereich I direkt aus der Anfangsstromdichte  $i_0$  und der Zeit bis zum Stromdichteabfall  $t_s$  erfolgen. Trägt man die Werte für  $i_0$  über  $(t_{\text{ges}} - t_s)^{-1/2}$  auf, so ist nach Gl. (8) die Steigung der sich ergebenden Geraden proportional  $i_0 \sqrt{t_s}$ . Weiterhin kann  $i_0 \sqrt{t_s}$  aus Bereich III mit Hilfe von Gl. (8a) bestimmt werden, wenn zuvor  $\tau_2$  aus Gl. (8b) ermittelt wurde.

Die Auswirkungen der Änderung verschiedener Parameter auf das Produkt  $i_0 \sqrt{t_s}$  können gemessen und mit den Vorhersagen nach Gl. (9) verglichen werden. Danach ist  $i_0 \sqrt{t_s}$  wie  $\sqrt{D}$  und  $c_s$  abhängig von der Temperatur [25].

Nach Gl. (9) ist  $i_0 \sqrt{t_s}$  unabhängig vom Meßverfahren und von der Stromdichte. Bild 7 bestätigt dies für verschiedene  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen über einen weiten Stromdichtebereich.

Für konstantes  $D$  und  $c_s$  sagt Gl. (9) mit steigendem  $c_\infty$  einen linearen Abfall von  $i_0 \sqrt{t_s}$  voraus. Diese Voraussage scheint bei Erhöhung der  $\text{Ni}^{++}$ -Konzentration erfüllt, siehe Bild 8. Das nichtlineare Verhalten bei  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Zugabe weist darauf hin, daß  $c_s$  und/oder  $D$  von der Säurekonzentration abhängen.

### 2.3.3 Galvanostatische Einschaltversuche

Untersucht man das galvanostatische Einschaltverhalten von Ni-Anoden in 2 m  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (meth.), so erhält man, falls die angelegte Stromdichte oberhalb der Grenzstromdichte liegt, Elektrodenspannungs-Zeit-Verläufe (U-t-Verläufe) wie sie in den Bildern 9–11 dargestellt sind.

Direkt nach dem Einschalten kommt es zu einem steilen Anstieg der Elektrodenspannung, der bis in den Bereich der Lochfraßspannung führt. Während die Spannung dann nahezu konstant bleibt, steigt die Metallionenkonzentration an der Anodenoberfläche soweit an, daß das Löslichkeitsprodukt einer Verbindung aus den  $\text{Ni}^{++}$ -Ionen und Anionen des Elektrolyten erreicht wird. Anschließend bildet sich die zur Keimbildung notwendige Übersättigung aus und es entstehen und wachsen Keime. In dem Moment, wo sich die letzten Poren einer schlechtleitenden Deckschicht schließen, kommt es zu

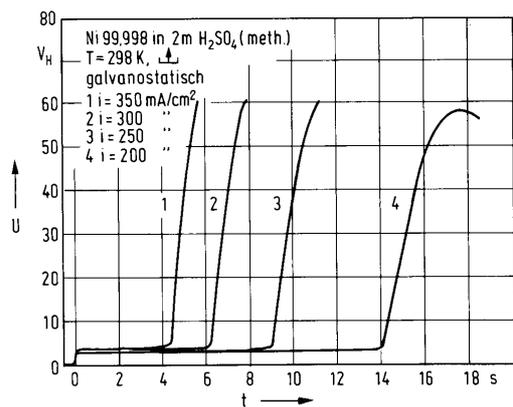


Bild 9. Elektrodenspannungs-Zeit-Verläufe, konvektionsarme Zelle

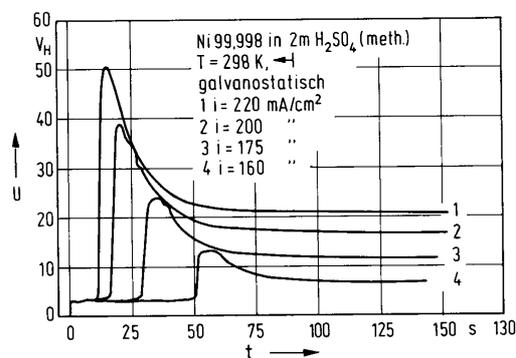


Bild 10. Elektrodenspannungs-Zeit-Verläufe, Probenstellung ←

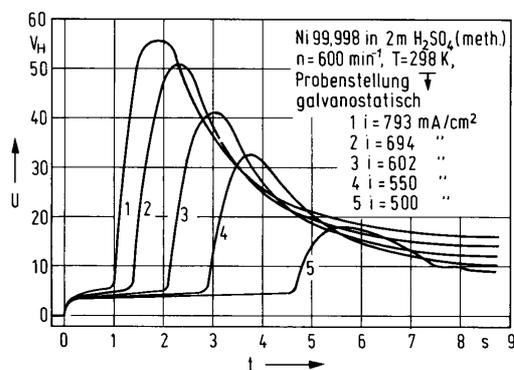
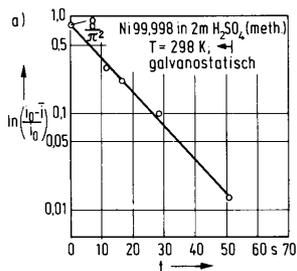
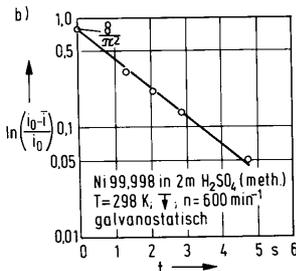


Bild 11. Elektrodenspannungs-Zeit-Verläufe, Probenstellung ↓



12a



12b

einem erheblichen Anstieg der Elektrodenspannung. Solche U-t-Kurven sind aus verschiedenen elektrochemischen Systemen bekannt. Die Zeit, die vergeht zwischen dem Erreichen des Elektrodenspannungsplateaus und dem erneuten Spannungsanstieg, bezeichnet man als Bedeckungszeit  $t_s$ . Für einen diffusionskontrollierten Vorgang erwartet man, daß das Produkt  $i_0 \sqrt{t_s}$  konstant ist, wobei  $i_0$  die galvanostatisch vorgegebene Stromdichte ist und die Bedingung  $i_0 > \bar{i}$  erfüllt sein muß. Das Produkt  $i_0 \sqrt{t_s}$  kann somit auch aus galvanostatischen Einschaltkurven ermittelt werden. Eine Auswertung der Bilder 9–11 ergibt jedoch, daß nur bei der Versuchsreihe mit der geschützten Anode  $i_0 \sqrt{t}$  konstant ist. Die Ursache für die Abweichungen in den anderen beiden Fällen ist die sich schon im Bereich I bemerkbar machende Konvektion. Sie bewirkt durch Abtransport von  $Ni^{++}$ -Ionen, daß mit größer werdendem  $t_s$  auch  $i_0 \sqrt{t_s}$  steigt.

Berücksichtigt man diese Tatsache im Einschaltmodell, so muß Gl. (3) für folgende Rand- und Anfangsbedingungen gelöst werden.

Randbedingungen:

$$c(\delta, \tau) = c_\infty; \frac{\partial c}{\partial x} = -\frac{i}{zFD} \text{ bei } x = 0$$

Anfangsbedingung:  $c(x, 0) = c_\infty$

Als Resultat erhält man [25]

$$i_0 \sqrt{t_s} = \frac{\bar{i} \pi^{3/2} \tau_3}{4} \quad (10)$$

und

$$\ln \frac{i_0 - \bar{i}}{i_0} = \ln \frac{8}{\pi^2} - \frac{t}{\tau_3} \quad (11)$$

mit

$$\tau_3 = \frac{4\delta^2}{\pi^2 D} \quad (12)$$

Mit Hilfe von Gl. (12) kann  $\tau_3$  graphisch ermittelt und zur Bestimmung von  $\sqrt{t_s}$  aus Gl. (10) herangezogen werden. Eine entsprechende Auswertung der Bilder 10, 11 ist in Bild 12a, b, c wiedergegeben.

Die Kurven zeigen die nach dem Modell zu erwartenden linearen Verläufe mit dem Ordinatendurchgang bei  $8/\pi^2$ . Die daraus ermittelten Werte für  $i_0 \sqrt{t_s}$  stehen in Übereinstimmung mit den Werten, die galvanostatisch und potentiostatisch bei vernachlässigbarer Konvektion ermittelt wurden, siehe Bild 7 und 12c. Während des Bedeckungsvorganges werden lichtoptisch Veränderungen an der Anodenoberfläche sichtbar.

Es bildet sich ein konzentrischer Ring, der sich unter Verkleinerung auf die Mitte der Probenoberfläche zubewegt. In dem Moment, in dem er sich schließt, erfolgt unter galvanostatischen Bedingungen der Anstieg der Elektrodenspannung, mit dem  $t_s$  bestimmt wird.

Beobachtet man den Bedeckungsvorgang mit dem Stereomikroskop, so hat man den Eindruck, daß der Kreisring nicht durch eine feste Schicht, sondern eher durch die Beugung des Lichts in einem flüssigen Film hervorgerufen wird. Da Elek-

c)

	$mAs^{1/2}/cm^2$ $i_0 \sqrt{t_s}$	s $\tau_3$
Bild 9	745	—
Bild 10	774	12,4
Bild 11	836	1,6

Bild 12a–c. Auswertung der Bilder 9–11

12c

$\text{cm}^2/\text{s}$  und  $\tau_2 = 14,5 \text{ s}$  ergibt sich  $\delta = 0,17 \text{ mm}$ . Dieser Wert gilt für eine teilweise geschützte Anode. Bei erhöhter Konvektion kann  $\delta$  sich drastisch erniedrigen.

### 3. Zusammenfassung

Potentiodynamische Stromdichte-Spannungs-Kurven ermöglichen einen Überblick über das elektrochemische Verhalten. Danach bildet Nickel in methanolischer Schwefelsäure ein passivierbares System, das nach dem durch Lochfraß hervorgerufenen transpassiven Anstieg eine von der Elektrodenpotentialspannung unabhängige Kennlinie (Elektropolierplateau) aufweist. In diesem Bereich, in dem die Grenzstromdichte stark von der Konvektion, der Temperatur sowie von der Nickel- und der Schwefelsäurekonzentration abhängt, erhält man sehr gut elektropolierte Oberflächen.

Die Wagnersche Einebnungstheorie kann mit Hilfe der Einebnung eines sinusförmigen Ausgangsprofils bestätigt werden. Dabei wird aus der Wagnerschen Theorie eine Gleichung abgeleitet, die es gestattet, die beim Einebnen verbrauchte Ladungsmenge aufgrund des Verhältnisses von Ausgangs- zu Endamplitude zu berechnen. Während des Versuches wird gleichzeitig die real verbrauchte Ladungsmenge coulometrisch ermittelt. Die theoretische und die gemessene Ladungsmenge stehen in guter Übereinstimmung.

Das Einschaltmodell des Elektropolierens wird durch Einschaltversuche belegt, die zum einen unter galvanostatischen, zum anderen unter potentiostatischen Bedingungen mit Strombegrenzung durchgeführt werden. Es wird gezeigt, daß der gesamte Elektropoliervorgang diffusionskontrolliert abläuft und daß die Diffusion durch den flüssigen Diffusionsfilm geschwindigkeitsbestimmend ist. Dabei stellt das Produkt aus der Anfangsstromdichte  $i_0$  und der Quadratwurzel aus der Zeit  $t_s$ , die bis zum Schließen der letzten Pore einer aufwachsenden Deckschicht vergeht, eine systemspezifische Konstante dar.  $i_0 \sqrt{t_s}$  ist unabhängig von der Zellgeometrie und von der Anodenspannung, solange diese sich im Elektropolierplateau befindet. Galvanostatische Versuche zu einem neuen mathematischen Modell zeigen, daß dies auch unabhängig von den Konvektionsbedingungen gilt.

Aus dem Einschaltmodell sowie aus Versuchen mit einer rotierenden Scheibenelektrode werden Diffusionskoeffizienten bestimmt, deren Betrag von  $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  darauf hinweist, daß es sich um die Wanderung schwerbeweglicher Teilchen bzw. Komplexe handeln muß. Die Dicke des sich vor der Anodenoberfläche befindlichen Diffusionsfilms wird unter natürlicher Konvektion zu  $\delta = 0,17 \text{ mm}$  bestimmt.

Unser Dank gilt der DFG, die einen Teil dieser Arbeiten finanziell unterstützt hat.

### Literatur

1. Autoren-Kollektiv, Prakt. Galvanotechnik, Leuze-Verlag, Saulgau, 2. Aufl. 1970
2. Dettner, H.; Eltze, J.: Handbuch der Galvanotechnik, Carl Hanser Verlag München 1969
3. Petzow, G.; Exner, E.: Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Bd. 3/1, Umschau-Verlag, Frankfurt 1968
4. Schuhmann, H.: Metallographie, VEB, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1969
5. Maier, K.: Dissertation, Universität Stuttgart 1979
6. Krämer, K.: Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1979
7. Krämer, K.: Dissertation, Universität Stuttgart 1982
8. Jacquet, P. A.: Nature 135 (1935) 1076
9. Elmore, W. C.: J. Appl. Phys. 10 (1939) 724
10. Elmore, W. C.: J. Appl. Phys. 11 (1940) 797
11. Walton, H. F.: J. Electrochem. Soc. 97 (1950) 219
12. Hoar, T. P.; Mowat, J. A. S.: Nature 165 (1950) 64
13. Hoar, T. P.; Farthing, T. W.: Nature 169 (1952) 324
14. Edwards, J.: J. Electrochem. Soc. 100 (1953) 189 C
15. Edwards, J.: J. Electrochem. Soc. 100 (1953) 223 C
16. Giles, F. H.; Bartlett, J. H.: J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 266
17. Hoar, T. P.; Rothwell, G. P.: Elektrochim. Acta 9 (1964) 135
18. Powers, R. W.: Electrochem. Tech. 2 (1964) 274
19. Krichmar, S. I.: Russ. J. Phys. Chem. 39 (1965) 433
20. Novak, M.; Reddy, H. K. N.; Wroblowa, H.: J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 733
21. Kojima, K.; Tobias, G. W.: J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 1202
22. Wagner, C.: J. Electrochem. Soc. 101 (1954) 225
23. Osterwald, J.: Oberfl.-Surface 17 (1976) 89
24. Kirchheim, R.; Maier, K.; Tölg, G.: J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 1027
25. Heinrich, H.: Dissertation TU Berlin, 1981, D 83
26. Vozdvizkenskij, G. S.; Turashev, A. I.: Dokl. phys. chem. 11 (1958) 289
27. Landau, U.; Osterwald, J.: Erzmetall 29 (1976) 103
28. Newmann, J. S.: Elektrochem. Systems. Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1973
29. Levich, V. G.: Physicochem. Hydrodyn. Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1962