

# Zum Mechanismus des elektrochemischen Polierens

## Teil 2. Untersuchungen zur festen Deckschicht

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 Elektropoliervorgangs 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. Untersuchungen zur festen Deckschicht [1, 2]

#### 1.1 Einleitung

Nach der Einebnungstheorie von C. Wagner [3] müßte in jedem elektrochemischen System, in dem sich eine anodische Grenzstromdichte einstellt, eine Einebnung der Metalloberfläche zu beobachten sein. Ein optimaler Elektropoliereffekt wird jedoch in vielen solcher Systeme nicht über das gesamte Stromdichteplateau gefunden. Die Diffusionskontrolle allein scheint nicht auszureichen, um den Elektropoliereffekt herbeizuführen.

Es muß offenbar mindestens noch ein weiteres Kriterium erfüllt sein, um zusätzlich zur Einebnung den typischen Hochglanz einer elektropolierten Oberfläche zu erzeugen.

Die bisher durchgeführten Messungen stehen im Einklang mit der anfangs erwähnten Hypothese, daß unter Elektropolierbedingungen die Oberfläche neben der flüssigen Diffusionsschicht noch durch eine weitere, direkt auf der Oberfläche liegende, nicht sichtbare feste Schicht bedeckt ist. Die optimale Ausbildung dieser Schicht bzgl. ihrer Dicke und Struktur scheint eine wesentliche Rolle bei der Glanzbildung auf der elektropolierten Oberfläche zu spielen.

In der Literatur wird vielfach angenommen, daß das Glänzen (brightening), im Gegensatz zum Einebnen (smoothing) entsprechend der Wagner-Theorie, nicht mit Hilfe des beschriebenen Diffusionsprozesses erfolgt, da die Unterschiede im Diffusionsweg nicht ausreichen. Vielmehr soll hier eine feste Deckschicht die entscheidende Rolle spielen. Sie sollte sich mit konstanter und im Vergleich zu den Mikrorauigkeiten geringer Dicke über die gesamte Probenoberfläche bilden. Dann bestehen zwei Möglichkeiten. Bei konstanter Abtragsrate pro Flächeninhalt würde das bei den kleinsten Rauigkeiten besonders große Verhältnis von Oberfläche zu Volumen zu deren bevorzugter Auflösung führen [4, 5]. Andererseits könnte sie an den Spitzen dünner sein als in den Tälern, was zum gleichen Ergebnis führt.

Die Bildung anodischer Deckschichten im Grenzstromdichtebereich ist schon an verschiedenen elektrochemischen Systemen beobachtet worden. Sie fallen auf der Anode aus einer übersättigten Lösung aus oder sie entstehen durch die Reaktion zwischen den noch unsolvatisierten Metallionen und dem Elektrolyten [6–8]. Dabei kommt es teilweise zur Ausbildung sichtbarer Salzsichten, wobei kein Elektropolieren beobachtet wird [9]. Die Beteiligung einer festen Deckschicht am Elektropoliervorgang wurde schon früh von Hoar [10] angenommen, während andere Autoren die Möglichkeit des Kontaktes des Diffusionsfilms mit der filmfreien [11, 12] oder mit einer durch Sauerstoff- oder Anionenadsorption belegten Oberfläche [13] in Erwägung zogen.

Über das System Cu/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> wurden mehrere Arbeiten veröffentlicht, die Hinweise auf das Vorhandensein einer festen Deckschicht geben. Hoar [24] wies mit seinem Tropfenversuch nach, daß „filmfreie“ Oberflächen von Quecksilber benetzt wurden, während unter Elektropolierbedingungen kein Benetzen erfolgte. Kojima und Tobias [15] führten Messungen der Frequenzabhängigkeit der Impedanz durch. Mit Hilfe eines einfachen Ersatzschaltbildes wurde der auf die feste Deckschicht entfallende Impedanzanteil berechnet und aus Annahmen der Dielektrizitätskonstanten deren Dicke zu 1,3–12,4 nm abgeschätzt. M. Novak et al. [16] wiesen ellipsoidmetrisch eine feste Deckschicht nach. Sie verdrängten dabei die störende Diffusionsschicht mit Hilfe von Glycerin. Die Deckschicht soll sich danach beim Herausziehen der Probe ändern oder beim Abschalten des Stromes im Elektrolyten auflösen. Ihre Dicke soll 0,6 nm betragen. Das elektrolytische Glänzen unter Bedingungen der elektrochemischen Formgebung wird auf den Ausfall einer Salzsicht zurückgeführt [17]. In diesem Falle weisen Auger-Elektronen-Spektroskopische Untersuchungen von Ni, das unter galvanostatischen Bedingungen im Transpassiven polarisiert wurde, auf eine Schichtdicke von 0,5–2,5 nm hin.

#### 1.2 Einfluß des Ni<sup>++</sup>- und des H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gehaltes auf die Grenzstromdichte

Im Fall einer diffusionskontrollierten Auflösung muß, wenn der Elektrolyt an der Substanz gesättigt ist, aus der sich die Deckschicht bildet, die Grenzstromdichte gegen Null gehen. Für das untersuchte System bietet sich die Bildung einer Nikkelsulfatschicht an.

Bild 1 zeigt eine lineare Änderung der Grenzstromdichte mit dem Ni<sup>++</sup>-Gehalt. Die Kurve führt nur bis zu einer Konzentration von ca. 1 mol/l, da sich Schwierigkeiten bei der Herstellung des Elektrolyten ergaben. Bei anodischer Anreicherung fand bei c<sub>Ni<sup>++</sup></sub> ≈ 1 mol/l eine kathodische Wiederabscheidung statt. Bei Zugabe von NiSO<sub>4</sub> × 6 H<sub>2</sub>O wurde c<sub>Ni<sup>++</sup></sub> ≈ 1,4 mol/l erreicht, es kam jedoch ab c<sub>Ni<sup>++</sup></sub> ≈ 0,9 mol/l zu einer sichtbaren Gasentwicklung, die durch das miteingeschleppte Kristallwasser verursacht wurde. Bei Zugabe wasserfreier Nickelverbindungen gingen wegen des niedrigen Wassergehaltes des Elektrolyten und der stark hygroskopischen Wirkung der Schwefelsäure nur geringe Mengen in Lösung.

Da durch Zugabe von NiSO<sub>4</sub> nur ein begrenzter Abfall der Grenzstromdichte erreicht werden konnte, muß die Polierschicht anders zusammengesetzt sein. Möglich wäre die Bildung eines Polysulfats, z. B. die von Nickeldisulfat nach der Gleichung



\* jetzt RW-TÜV Essen

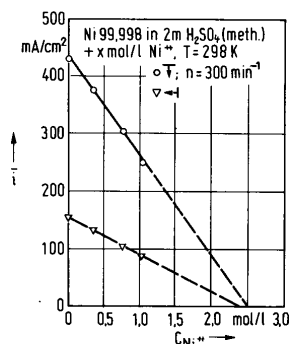


Bild 1. Grenzstromdichte in Abhängigkeit vom Ni<sup>2+</sup>-Gehalt

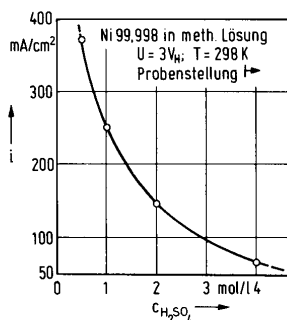


Bild 2. Grenzstromdichte in Abhängigkeit vom H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gehalt

Diese Deckschicht wäre nur unter Stromfluß an der Phasengrenze beständig. Da die Stromdichte bei Sättigung mit NiSO<sub>4</sub> nicht auf Null absinkt, wird das Löslichkeitsprodukt des Polysulfats nicht erreicht, d. h. es muß größer sein als das des normalen Sulfats. Andererseits ist die Lösung unmittelbar an der Elektrodenoberfläche an NiSO<sub>4</sub> übersättigt. Dies erklärt, warum nach langen Versuchszeiten eine weitere Schicht, nämlich NiSO<sub>4</sub> auf der Oberfläche ausfällt und den Elektropoliervorgang behindert.

Ähnliche Verhältnisse ließen sich in jüngster Zeit auch in den Systemen Cu/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [18] und Fe/H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [19] beobachten. Aus diesen Beobachtungen folgt, daß während des gesamten Elektropoliervorganges vor der Anodenoberfläche eine übersättigte Lösung vorhanden sein muß.

Die Abhängigkeit der Grenzstromdichte von der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration ist in Bild 2 wiedergegeben. Im gesamten dargestellten Konzentrationsbereich ist Elektropolieren zu beobachten. Der Abfall der Grenzstromdichte mit steigendem Säuregehalt bestätigt, daß es sich bei der Deckschicht um kein Oxid handelt. Außerdem gibt er einen Hinweis darauf, daß die Akzeptorhypothese [20] im untersuchten System nicht anwendbar ist. Die Konservierbarkeit der Deckschicht wurde mit Hilfe der Ausschaltaktivierung untersucht [1]. Dabei ergaben sich Auflösungszeiten von einigen ms.

### 1.3 Potentiostatische Transients im Stromdichteplateau

Da die feste Deckschicht nicht konservierbar und damit nicht mit physikalischen Oberflächenanalysenverfahren wie SIMS, XPS oder AES analysierbar ist, mußten elektrochemische in-situ - Untersuchungen vorgenommen werden. Dazu wurden potentiostatische Transients im Stromdichteplateau durchgeführt und die Strom-Zeit-Antworten des Systems mit Hilfe eines Speicheroszillographen aufgezeichnet.

Zwingt man einem System galvanostatisch eine Stromdichte  $\bar{i} + \Delta i$  auf, so wird bei Vernachlässigung von Sekundärreaktionen die überschüssige Ladungsmenge zum Aufbau zusätzlicher Deckschichtsubstanz verbraucht. Nach hinreichend langer Zeit wird die Massenänderung der Schicht unabhängig von der Zeit, was sich durch

$$\dot{m}_{st} = \chi_{st} \Delta i \quad (1)$$

ausdrücken läßt. Dabei ist  $\chi_{st}$  ein Faktor, der den Anteil von  $\Delta i$  angibt, der zum Deckschichtaufbau verbraucht wird. Da an der Elektrodenoberfläche das Löslichkeitsprodukt eingestellt ist, wird  $\chi_{st}$  unabhängig von der Elektrodenspannung. Desweiteren soll  $\chi_{st}$  unabhängig sein von  $\delta$  und damit von der Stromdichte.

Nimmt man an, daß eine SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-haltige Deckschicht gebildet wird, so ist für deren Auf- und Abbau nur die Stoffflußdichte der SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen entscheidend. Nimmt man weiter an, daß sich das System für kleine  $\Delta i$  linear verhält, so wird sich, wenn man bei  $t = \Theta$  die Stromdichte  $\bar{i} - \Delta i$  vorgibt, die Deckschicht analog wieder abbauen, siehe Bild 3.

Bei linearem Verhalten des Systems ist eine Superposition der Kurven erlaubt. Danach zeigt sich, daß der resultierende Massenzuwachs der Schicht  $\Delta m$  unabhängig ist vom Einschwingverhalten des Systems und nur abhängt vom stationären Wert der Massenänderung und der Zeit. Es gilt

$$\Delta m = \chi_{st} \Delta i \Theta = \dot{m}_{st} \Theta \quad (2)$$

Um diese Erkenntnis auf die Anwendbarkeit der durchgeführten potentiostatischen Transients übertragen zu können, muß man sich die gemessenen i-t-Kurven zusammengesetzt denken aus einer großen Anzahl von Stromimpulsen, wobei für jeden einzelnen dieser Stromimpulse analog zu Gl. (2) eine Massenänderung der Schicht auftritt, die beschrieben werden kann durch

$$dm = \chi_{st} \Delta i dt \quad (3)$$

$$\Delta m = \chi_{st} \int_0^{\infty} \Delta i dt \quad (3a)$$

$$\Delta m = \chi_{st} Q \quad (3b)$$

Bild 4 zeigt die schematische Darstellung einer i-t-Antwort. Die gemessenen i-t-Kurven wurden ausgewertet bzgl. des Flächeninhalts, der ein Maß für die verbrauchte Ladungsmenge Q dargestellt, der Anfangsstromdichte  $\Delta i_{max}$  und der Schichtbildungszeit in Form der Halbwertszeit  $t_{ges}^*$ . Die Ergebnisse der Auswertungen sind in den Bildern 6a-16c wiedergegeben.

Setzt man die Ausbildung einer festen Deckschicht im Stromdichteplateau voraus, so ändert sich das Potential an der Anodenoberfläche in Abhängigkeit vom Ort wie in Bild 5.

Nimmt man an, daß die Potentialsprünge bei  $x_1$  und  $x_2$  konstant bleiben, so muß bei Erhöhung oder Erniedrigung der Anodenspannung eine Änderung der Deckschicht die erhöhte oder erniedrigte Spannungsdifferenz aufnehmen. Setzt man weiter voraus, daß der spezifische Widerstand der Deckschicht konstant bleibt und damit ihre chemische Zusammensetzung und Struktur, so muß eine Änderung der Deckschichtdicke auftreten.

In Bild 6a und 6b sind die Ladungsmengen in Abhängigkeit von der Sprungweite für erhöhte und erniedrigte Spannung dargestellt. Würde die gesamte Ladungsmenge in Deckschichtsubstanz umgesetzt, dann gäbe unter Annahme der Bil-

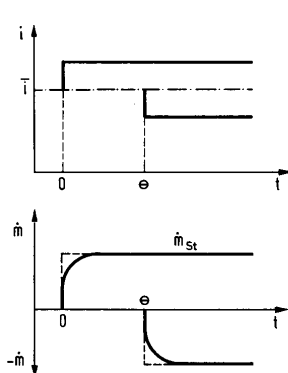


Bild 3. Sprungantwort des Systems auf einen Stromdichteimpuls (schematisch)

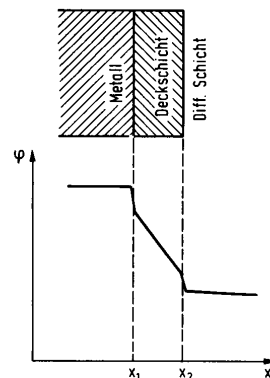


Bild 5. Potentialverlauf an der Anodenoberfläche bei Vorhandensein einer festen Deckschicht

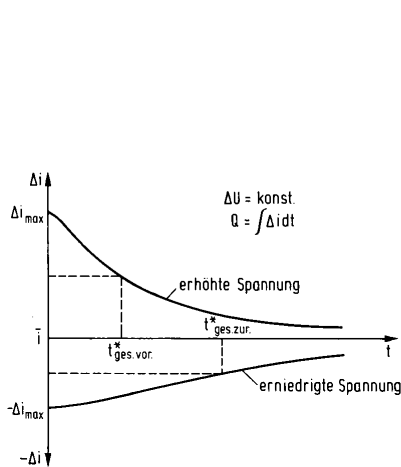


Bild 4. Sprungantwort des Systems auf einen Spannungsimpuls (schematisch)

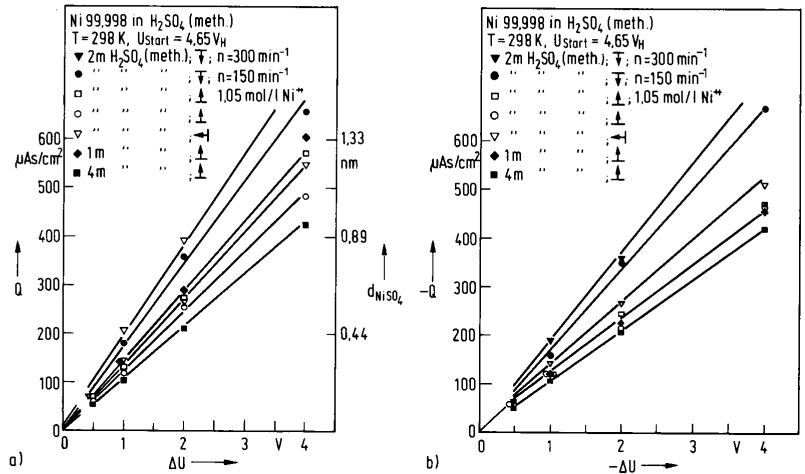


Bild 6a, b. Ladungsmengen in Abhängigkeit von der Sprungweite

ung einer NiSO<sub>4</sub>-Schicht die rechte Ordinate von Bild 6a den Schichtdickenzuwachs bei der jeweiligen Sprungweite wieder.

Diese Werte sind als minimal mögliche Schichtdicken anzusehen. Bei Bildung eines Ni-Sulfats mit Kristallwasser oder eines Polysulfats würden sich entsprechend größere Schichtdicken ergeben. Der Schichtdickenzuwachs erfolgt linear mit der Erhöhung der Spannung. Dabei erhöht sich die Steigung der Geraden mit steigender Grenzstromdichte, wenn man zum einen eine konstante, zum anderen eine variable Säurekonzentration betrachtet; ausgenommen ist der Ni<sup>2+</sup>-haltige Elektrolyt, siehe Bild 7.

Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den Erwartungen, da mit steigender Grenzstromdichte eine Abnahme der Deckschichtdicke erfolgen sollte. Eine qualitative Erklärung des gefundenen Verhaltens ist wie folgt möglich:

- die Leitfähigkeit der Schicht ist nicht konstant, sondern erhöht sich mit steigender Stromdichte, da bei dem damit verbundenen schnelleren Auf- und Abbau der Schicht eine höhere Fehlstellenkonzentration erzeugt wird;

- die die Phasengrenze durchlaufende Ladungsmenge wird auf der Elektrolytseite nicht allein durch eine Ionensorte transportiert. Vielmehr geschieht der Transport durch die verschiedenen Ionensorten (Ni<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) je nach Größe ihrer Überführungszahlen t<sub>i</sub>. Wenn t<sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> = 1, d. h. wenn der gesamte Stromtransport über SO<sub>4</sub>-Ionen stattfände, würde die gesamte geflossene Ladungsmenge in die Deckschicht eingehen. Dies ist real jedoch nicht der Fall. Zwar ist, da sich die H<sup>+</sup>-Ionen im stationären Zustand nicht bewegen t<sub>H<sup>+</sup></sub> = 0, es kann jedoch t<sub>Ni<sup>2+</sup></sub> > 0 werden. Ausschlaggebend für die Beteiligung der Ni<sup>2+</sup>-Ionen am Stromtransport ist der Fremdelektrolytüberschuß. Je höher die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration, um so geringer ist t<sub>Ni<sup>2+</sup></sub>. Die in Bild 6a dargestellten Geraden für niedrige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentrationen entsprechen daher nur einem scheinbaren Deckschichtdickenzuwachs, während der wahre Wert am besten von der Geraden für die 4 m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (meth.) wiedergegeben wird. Daraus ergibt sich ein Deckschichtdickenzuwachs von 0,22 nm/V. Unter der Annahme, daß die gesamte Spannung an der Deckschicht abfällt, folgt daraus bei 5 V Elek-

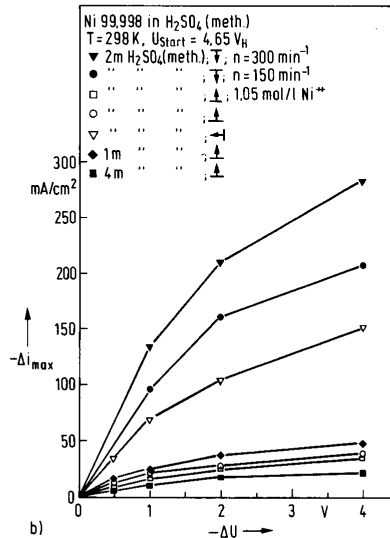
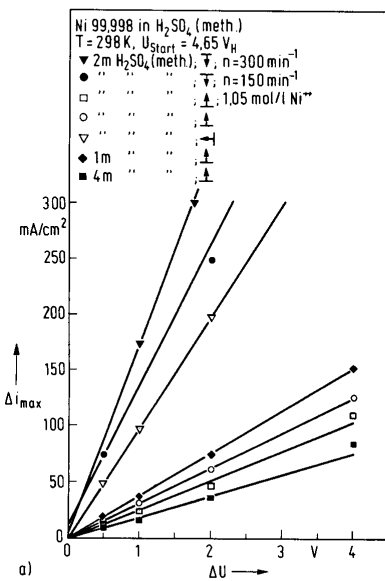


Bild 8a, b. Stromdichtemaxima der Sprungantworten in Abhängigkeit von der Sprungweite

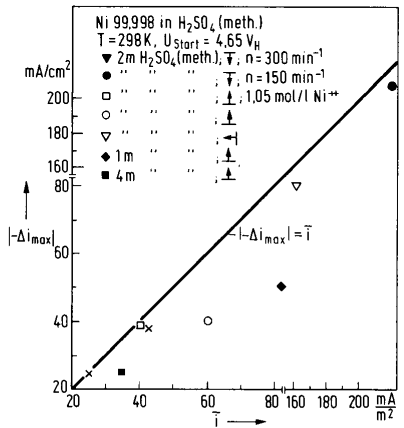


Bild 10. Anfangsstromdichte bei negativen Spannungssprüngen in Abhängigkeit von der Grenzstromdichte

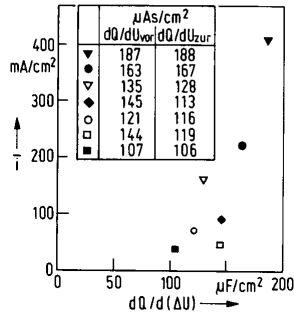


Bild 7. Ladungsverbrauch in Abhängigkeit von der Grenzstromdichte

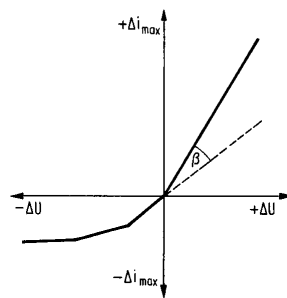


Bild 9. Kennlinie der Deckschicht (schematisch)

$\frac{\Delta U}{i}$	0,5	1	2	4	$\bar{\epsilon}_z$
37	2,05	1,64	0,84	1,09	1,41
47	1,40	1,04	0,98	0,81	1,04
70	1,92	1,20	1,35	1,13	1,40
89	1,26	1,23	1,25	1,21	1,24
160	1,44	0,72	0,74	0,66	0,84
220	1,30	0,70	0,57	0,64	0,80
410	1,37	0,70	0,76	0,84	0,92
$\bar{\epsilon}_s$	1,53	1,03	0,91	0,91	

Bild 12. Vergleich des Deckschichtwiderstandes nach  $\Delta R = \frac{\Delta U}{i}$  mit dem aus dem Winkel  $\beta$  (s. Bild 9) ermittelten

trodenspannung eine Gesamtschichtdicke von 1,1 nm. Sie liegt damit in der gleichen Größenordnung wie in anderen Elektropoliersystemen.

In Bild 8a und 8b sind die Anfangswerte  $\Delta i_{\text{max}}$  der Sprungantworten erhöhter und erniedrigter Spannung in Abhängigkeit von der Sprungweite aufgetragen. Die Messungen erfolgten derart, daß von der Ausgangsspannung  $U_{\text{start}}$  ausgehend die Spannung zunächst auf  $U_{\text{start}} + \Delta U$  erhöht wurde, während der Rücksprung von der erhöhten Elektrodenpotential aus erfolgte. Für positive Spannungssprünge ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen  $\Delta i_{\text{max}}$  und  $\Delta U$ , wie aus Bild 8a hervorgeht. Bei negativen Spannungssprüngen ist ein solcher Zusammenhang nicht zu finden wie Bild 8b ausweist. Nimmt man an, daß bei den Versuchen die Erhöhung und Erniedrigung der Elektrodenpotential vom selben Ausgangswert aus erfolgt sei, so läßt sich mit Hilfe der Bilder 8a und 8b eine Kennlinie der aufwachsenden Deckschicht zeichnen, die scheinbar die Charakteristik einer Diode hat, siehe Bild 9. Das Abflachen der  $\Delta i_{\text{max}}$ -Werte beim Rücksprung und somit die Diodenkennlinie ist aber nur vorgetäuscht, da  $|\Delta i_{\text{max}}|$  mit steigendem  $\Delta U$  einem Grenzwert entgegenstrebt:

$$U_0 = R_0 \bar{i} = (R_0 + \Delta R) i \quad (4)$$

$$\Delta U = \Delta R \bar{i} \quad (5)$$

$$U_0 + \Delta U = (R_0 + \Delta R) \bar{i}$$

$$\Delta U = (\bar{i} - i) (R_0 + \Delta R)$$

$$(\bar{i} - i) = \frac{\Delta U}{R_0 + \Delta U/\bar{i}}$$

$$\lim_{\Delta U \rightarrow \infty} (\bar{i} - i) = \bar{i} \quad (6)$$

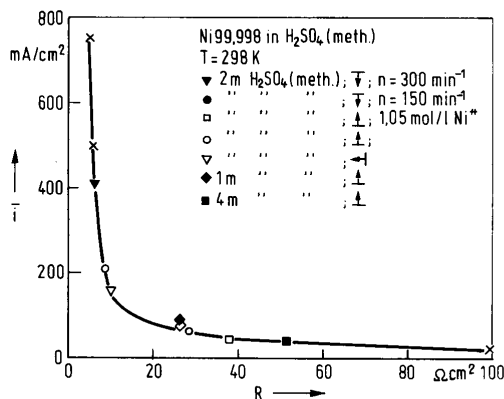


Bild 11. Deckschichtwiderstand in Abhängigkeit von der Grenzstromdichte

Man sieht, daß die Stromdichte im Grenzfall Null wird, so daß  $|\Delta i_{\text{max}}| \leq \bar{i}$  sein muß. Eine Auftragung der gefundenen  $|\Delta i_{\text{max}}|$ -Werte für die maximale Sprungweite bestätigt dieses Ergebnis, siehe Bild 10.

Aus den Versuchsergebnissen folgt im Zusammenhang mit den theoretischen Erläuterungen, daß im gesamten Bereich eine lineare Abhängigkeit der Stromdichte von der Elektrodenpotential und somit eine Ohmsche Kennlinie der Deckschicht vorliegt. Dieser Befund ist z. Zt. nicht erklärbar, zumal sich aus der Elektrodenpotential und der Deckschichtdicke die sehr hohe Feldstärke von  $4,5 \times 10^7 \text{ V/cm}$  ergibt.

Aus den Steigungen der Geraden in Bild 8a und 8b kann der flächenbezogene Widerstand der Deckschicht berechnet werden. Bild 11 zeigt, daß dieser eine hyperbolische Abhängigkeit von der Grenzstromdichte aufweist.

Für  $i \rightarrow 0$  geht  $R \rightarrow \infty$  während für  $i \rightarrow \infty$  der Deckschichtwiderstand scheinbar einem Grenzwert zustrebt, der größer ist als Null. Dieser Grenzwert kommt durch den Spannungsabfall im Elektrolyten zwischen Arbeits- und Bezugs Elektrode zustande.

Mit  $\chi = 50 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und  $l = 0,1 \text{ cm}$  ergibt sich nach Gl.

$$\Delta U^* = \frac{l}{\chi} \quad (7)$$

ein Wert von  $R^* = 2,0 \Omega \text{ cm}^2$ .

Da der Rücksprung real vom Endpunkt der Spannung des Hinsprunghes, d.h. von einer erhöhten Deckschichtdicke aus erfolgt, ist aus der Differenz der Steigung der  $\Delta i_{\text{max}}-\Delta U$ -Kurve des Hinsprunghes und der Verlängerung der Geraden für kleine Rücksprünge, d.h. aus dem Winkel  $\beta$  in Bild 9, die Ermittlung des Widerstandes des aufwachsenden Deckschichtanteils  $\Delta R$  möglich.

$\Delta R$  läßt sich außerdem berechnen nach

$$\Delta R = \frac{\Delta U}{i} \quad (8)$$

Bild 12 faßt die Ergebnisse zusammen. Im Idealfall müßte  $\bar{\epsilon} = 1$  sein. Der Mittelwert aller Angaben beträgt  $\bar{\epsilon} = 1,09$ . Daraus erkennt man, daß die auf beide Arten ermittelten Widerstände in etwa übereinstimmen.

Unter der Annahme einer Ohmschen Kennlinie kann unter der Voraussetzung, daß sich der Widerstand der Schicht nicht ändert und daß unabhängig von Stromdichte und Zeit ein konstanter Anteil der fließenden Ladungsmenge in die Deckschicht eingebaut wird, eine Differentialgleichung des Schichtbildungsvorgangs hergeleitet werden, deren Lösung das  $i-t$ -Verhalten der Sprungantwort des Systems explizit beschreibt, siehe dazu [1].

Für positive Sprünge gilt:

$$i = (1 + \xi) \ln \left( \frac{1 + \gamma \xi}{\gamma (1 + \xi)} \right) + \frac{\xi (\gamma - 1)}{1 + \gamma \xi} \quad (9)$$

und für die Halbwertszeit, d.h.  $\gamma = 1/2$

$$i_h = (1 + \xi) \ln \left( \frac{2 + \xi}{1 + \xi} \right) - \frac{\xi}{2 + \xi} \quad (9a)$$

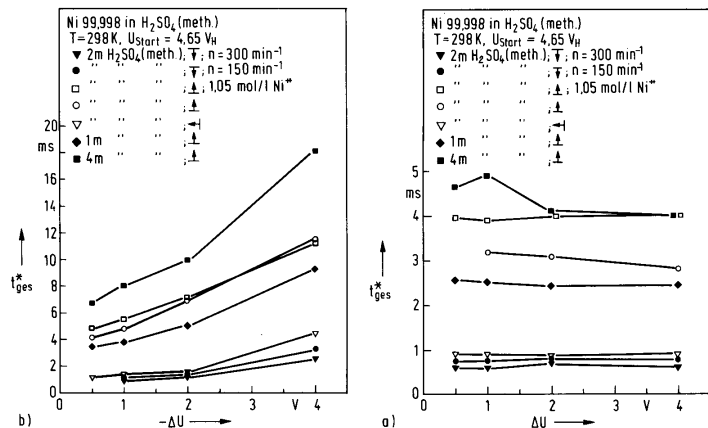


Bild 13a, b. Halbzeiten der Sprungantworten in Abhängigkeit von der Sprungweite

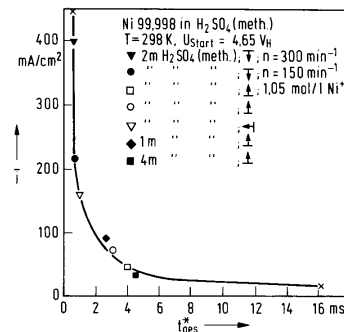


Bild 15. Halbzeiten in Abhängigkeit von der Grenzstromdichte

	vor		zurück	
	$t_{ges,th}$	$t_{ges,men}$	$t_{ges,th}$	$t_{ges,men}$
■	4,2	4,6	6,0	6,5
□	3,4	3,9	5,5	4,9
○	2,7	3,2	3,8	4,1
◆	2,3	2,5	3,4	3,6
▽	0,7	0,8	1,7	1,2

Bild 14. Gemessene und theoretische Halbzeiten für  $\Delta U = 0,5 V$

in ms

mit

$$\xi = \frac{\Delta U}{U_0}; g = \frac{thi^2}{U_0}$$

$$\gamma = \frac{\Delta i}{i} \frac{U_0}{\Delta U}; h = \frac{dR}{dU}; \frac{dQ}{dU} = \frac{dR}{dQ}$$

Analog gilt für negative Sprünge:

$$g = \ln \left( \frac{1 + \xi(1 - \gamma')}{\gamma'} \right) + \frac{\xi(1 + \xi)(1 - \gamma')}{1 + \xi(1 - \gamma')} \quad (10)$$

und

$$g_h = \ln(2 + \xi) + \frac{\xi(1 + \xi)}{2 + \xi} \quad (10a)$$

mit

$$\gamma' = \frac{-\Delta i(U_0 + \Delta U)}{i \Delta U}$$

Die unabhängigen Variablen lassen sich alle aus den Sprungantworten des Systems ermitteln, so daß die Halbzeiten und das gesamte i-t-Verhalten der Sprungantworten mit Hilfe von Gl. (9) – (10a) vorhergesagt werden können.

Die Bilder 13a und 13b zeigen die gemessenen, Bild 14 einen Vergleich der gemessenen mit den theoretisch ermittelten Halbzeiten. Die Übereinstimmung ist recht gut, wobei bei positiven Sprüngen die theoretischen Werte immer etwas unterhalb der gemessenen liegen. Diese Abweichungen vergrößern sich bei positiven Sprüngen mit erhöhter Sprungweite, d. h. die nach Gl. (9a) vorhergesagten Verkürzungen der Halbzeiten werden nicht in dem Ausmaß gemessen. Die Verlängerung der Auflösungszeit mit erhöhten negativen Sprüngen stimmt dagegen praktisch und theoretisch in etwa überein.

Trägt man die Halbzeiten in Abhängigkeit von den Grenzstromdichten auf, so erhält man die in Bild 15 darge-

stellte Hyperbel. Für  $i \rightarrow 0$  geht  $t_{ges}^* \rightarrow \infty$  während für  $i \rightarrow \infty$   $t_{ges}^*$  einem Grenzwert entgegengerht, der von der Schnelligkeit der Meßanordnung abhängt.

Die Bilder 16a–c zeigen gemessene neben theoretischen Sprungantworten des Systems unter verschiedenen Bedingungen. Dabei wurden bei der Berechnung für jeden Versuch die individuellen Werte genommen, so daß Meßkurve und theoretischer Verlauf im selben Punkt beginnen. Man erkennt, daß die Kurven weitgehend übereinstimmen. Dabei ist bei positiven Sprüngen eine charakteristische Abweichung erkennbar. Die theoretischen Kurven hängen bei kleinen Zeiten etwas mehr durch, um bei großen Zeiten etwas flacher zu verlaufen als die Meßkurven. Aus diesem Grunde treten auch die gerichteten Abweichungen bei erhöhter Spannung in Bild 14

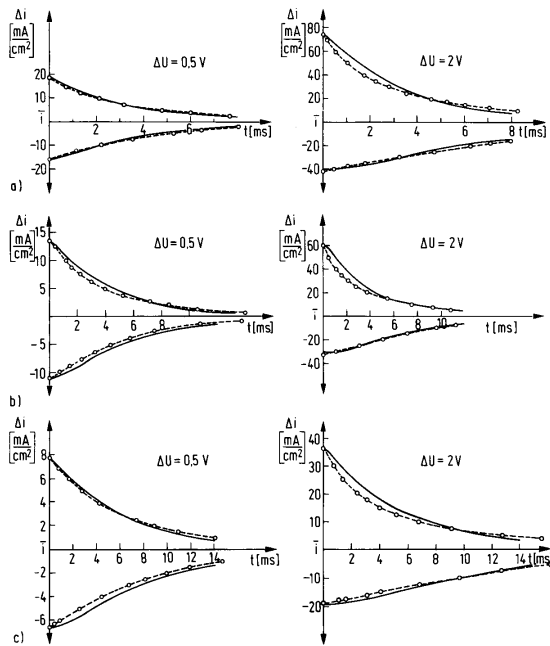


Bild 16a–c. Potentiostatische Transients im Stromdichteplateau,  $U_{start} = 4,65 V_H$ ,  $T = 298 K$

a) 1m  $H_2SO_4(meth.)$ , b) 2m  $H_2SO_4(meth.)$ , c) 4m  $H_2SO_4(meth.)$   
— gemessen, —○— berechnet

auf. Als Ursache dafür kann angeführt werden, daß der Anteil an Ladungsmenge, der in Deckschichtsubstanz umgesetzt wird, nicht konstant ist, wie in der theoretischen Ableitung angenommen. Vielmehr scheint sich zu Beginn real etwas weniger Ladungsmenge in Schichtsubstanz umzusetzen (kleineres  $\chi_{st}$ ), dafür am Ende etwas mehr (größeres  $\chi_{st}$ ), so daß ein Einschwingverhalten wie in Bild 3 dargestellt, angenommen werden kann.

Die durchgeführten Messungen zeigen, daß während des Elektropolierens im System Ni/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (meth.) eine feste Deckschicht auf der Anodenoberfläche vorliegt. Die Kennlinie der Deckschicht und deren Widerstand, sowie Bildungs- und Auflösungsverhalten konnten ermittelt und durch ein mathematisches Modell belegt werden. Leider erlaubt die Meßmethode keine eindeutigen Rückschlüsse über die Zusammensetzung und die Struktur der Schicht. Es läßt sich nur feststellen, daß sie aus SO<sub>4</sub><sup>-</sup>- und aus Ni<sup>++</sup>-Ionen zusammengesetzt ist. Möglicherweise handelt es sich um Nickelpolysulfat oder Nickelmethylsulfat. Legt man bei der Berechnung der Schichtdicke die Dichte von NiSO<sub>4</sub> zugrunde, ergeben sich Dicken in der Größenordnung nm. Daraus kann man Feldstärken berechnen, die mit 10<sup>7</sup> V/cm so groß sind, daß der gefundene lineare Zusammenhang zwischen Stromdichte und Spannung zunächst nicht erklärt werden kann.

## 2. Zusammenfassung

Während des Elektropoliervorganges bildet sich auf der Metalloberfläche eine feste Deckschicht. Deren Ausbildung bzgl. Dicke und Struktur scheint neben der diffusionskontrollierten Auflösung, siehe Teil 1, ein weiteres Kriterium für ein gutes Elektropolierverhalten zu sein. Da sich, wie Ausschaltaktivierungsversuche zeigen, die Schicht nach Abschalten des Stromes sehr schnell auflöst (ms) d.h. nicht konservierbar ist, kommt zu deren Untersuchung nur eine in-situ Meßmethode infrage. Mit Hilfe potentiostatischer Transients im Elektropo-

lierplateau werden Kennlinie und Widerstand sowie Bildungs- und Auflösungsverhalten ermittelt und unter der Annahme der Bildung einer NiSO<sub>4</sub>-Schicht deren Dicke zu 1,1 nm bei einer Elektrodenpotentialspannung von 5 V bestimmt. Es bleibt offen, warum trotz einer sehr hohen Feldstärke von  $4,5 \times 10^7$  V/cm in der Deckschicht ein linearer Zusammenhang zwischen Stromdichte und Spannung gefunden wird. Eine unter der Annahme einer Ohmschen Kennlinie aufgestellte mathematische Theorie beschreibt das Strom-Zeit-Verhalten des Schichtbildungs- und -abbauvorganges in weitgehender Übereinstimmung mit den Messungen.

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

## Literatur

1. Heinrich, H.: Dissertation TU Berlin 1981, D 83
2. Heinrich, H.; Feller, H. G.: Zum Mechanismus des elektrochemischen Polierens. Teil 1: Untersuchungen zur flüssigen Diffusionsschicht. Metalloberfläche 38 (1984) 192
3. Wagner, C.: J. Electrochem. Soc. 101 (1954) 225
4. Petzow, G.; Exner, E.: Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Bd. 3/1, Umschau-Verlag, Frankfurt 1968
5. Hoar, T. P.; Rothwell, G. P.: Elektrochim. Acta 9 (1964) 135
6. Kortüm, G.: Lehrbuch der Elektrochemie 5. Aufl. Verlag Chemie
7. Erdey-Gruz, T.: Kinetik der Elektrodenprozesse Akademiai Kiado, Budapest 1975
8. Frank, U. F. in „Halbleiterprobleme II“ W. Schottky, 1955, S. 214
9. Osterwald, J.: Ber. d. Bunsenges. 67 (1963) 509
10. Hoar, T. P.; Mowat, J. A. S.: Nature 165 (1950) 64
11. Allen, J. A.: Trans. Faraday Soc. 48 (1952) 273
12. Frisby, N.: Compt. Rend. 224 (1947) 1003
13. Darmon, E.; Epelboin, I.; Amine, D.: Compt. Rend. 231 (1950) 1222
14. Hoar, T. P.; Farthing, T. W.: Nature 169 (1952) 324
15. Kojima, K.; Tobias, G. W.: Electrochem. Soc. 120 (1973) 1202
16. Novak, M.; Reddy, H. K. N.; Worblowa, H.: Electrochem. Soc. 117 (1970) 733
17. Datta, M.; Landolt, D.: J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 1466
18. Kirchheim, R.; Maier, K.; Tölg, G.: Electrochem. Soc. 128 (1981) 1027
19. Amon, H.: Dissertation TU Berlin 1982, D 83
20. Edwards, J.: J. Electrochem. Soc. 100 (1953) 189 C