

## Betrachtungen zur anodischen Glänzung der Metalle

Von K. HUBER, Bern

### Einleitung

Seit ein paar Jahren findet in der Technik eine Methode zur Behandlung metallischer Oberflächen Eingang, die man als elektrolytisches oder anodisches Polieren oder Glänzen bezeichnet. Im Laboratorium ist das Verfahren schon längere Zeit bekannt. Nachdem es FIGOUR und JACQUET vor zwanzig Jahren zum erstenmal auf Nickel anwendeten, dehnten es wenige Jahre später JACQUET und eine ganze Reihe weiterer Forscher auf die verschiedensten Metalle aus. Heute gibt es wohl für alle gebräuchlichen Metalle passende Vorschriften<sup>1</sup>.

Wir betrachten zuerst die elektrischen Bedingungen, unter denen Glänzung stattfindet. Eine elektrolytische Zelle sei über eine Potentiometerschaltung (Abb. 1) an eine Gleichstromquelle angeschlossen. Als Kathode diene eine Elektrode aus einem Material, das vom Elektrolyten nicht angegriffen wird. Anodenmetall und Elektrolyt seien so aufeinander abgestimmt, daß man bei langsamer Steigerung der Klemmenspannung eine Stromspannungskurve erhält, wie sie in Abb. 2 abgebildet ist.

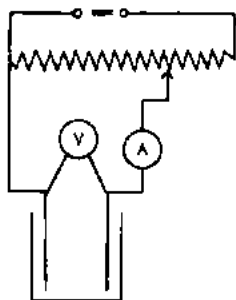


Abb. 1. Schaltschema für die anodische Glänzung

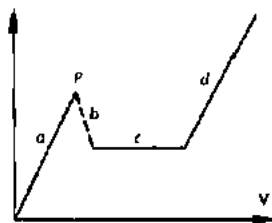


Abb. 2. Stromspannungskurve der anodischen Glänzung

Unter den Stromspannungsbedingungen des Kurvenstückes *a* geht das Anodenmetall in Lösung und der Angriff des Metalls erzeugt auf der Anodenoberfläche eine Ätzstruktur. Bei Punkt *P* fällt der Strom zurück, ohne daß am Potentiometer etwas geändert wird, und die Spannung steigt gleichzeitig an (Kurvenstück *b*). Bei weiterer Steigerung der Klemmenspannung um Bruchteile eines bis über zwei Volt bleibt hierauf der Strom fast konstant (Kurvenstück *c*), um erst, wenn die Abscheidungsspannung für Sauerstoff erreicht ist, unter Gasentwicklung

<sup>1</sup> P. A. JACQUET, Le polissage électrolytique des surfaces métalliques et ses applications. Tome I: Aluminium, Magnésium, Alliages légers. Saint-Germain-en-Laye 1948. Ein zweiter Band soll folgen und alle übrigen Metalle umfassen.

wieder stark zuzunehmen (Kurvenstück *d*). Längere Elektrolyse unter den Bedingungen des Kurvenstückes *c* bewirkt, daß die Anode auffallend glatt und glänzend wird. Dasselbe beobachtet man bisweilen schon von Punkt *P* weg oder auch im steilen Anstieg bei *d*. Die anodische Behandlung eines Metalls im geeigneten Elektrolyten liefert so eine Methode, um die Oberfläche zu ebnet und zu polieren.

Über den Mechanismus, der diesen Glanzeffekt zustande bringt, sind die Meinungen noch geteilt. Zweck des vorliegenden Aufsatzes ist es, diese Frage anhand der in mehreren am Berner chemischen Institut durchgeführten Arbeiten gesammelten Erfahrungen und auf Grund allgemeiner elektrochemischer Gesichtspunkte zu diskutieren.

### Eigenschaften elektrolytisch polierter Metalloberflächen

Da die Metalle infolge der im Kristallgitter vorhandenen Gleitebenen mehr oder weniger plastisch sind, bewirkt mechanisches Polieren stets eine Verformung und Zertrümmerung der oberflächennahen Bereiche des Kristallgitters, die je nach der Verformbarkeit des Metalles verschieden tief greifen und mit zunehmendem Abstände von der Oberfläche geringer werden.

Das elektrolytische Polieren unterscheidet sich vom mechanischen dadurch, daß der Metallabtrag rein durch Auflösung, ohne Gitterdeformierung, erfolgt. Man hat daher anzunehmen, daß das Metallgitter bis zu den äußersten Atomen intakt bleibt.

Der Vergleich zwischen dem Prozeß des mechanischen und dem des elektrolytischen Polierens läßt voraussehen, daß die nach den beiden Verfahren behandelten Metalloberflächen sich in ihren Eigenschaften und in ihrem Verhalten unterscheiden werden. Dies ist denn auch in der Literatur vielfach bestätigt worden. Unter Hinweis auf eine Zusammenfassung von CH. L. FAUST<sup>2</sup> aus jüngster Zeit sollen nur die wichtigsten Punkte in Stichworten erwähnt werden.

Das Reflexionsvermögen einer elektrolytisch polierten Metalloberfläche für Licht ist höher und reproduzierbarer, die verbleibende Oberflächenrauigkeit geringer. Das Lösungspotential des Metalls wird oft nach unedleren Werten verschoben. Die Korrosionsbeständigkeit wird beeinflußt, und zwar häufig erhöht. Die Haftfestigkeit galvanischer Niederschläge kann unter Umständen verbessert werden,

<sup>2</sup> CH. L. FAUST, J. Electrochem. Soc. 95, 62 C (1949).

die Struktur dieser Niederschläge wird verändert. Das elektrolytische Polieren setzt Reibung und Abnutzung herab und scheint die plastische Deformation zu erleichtern. Es kann die Dauerfestigkeit erhöhen und gestattet das Ermüdungsverhalten reproduzierbarer.

Zur Veranschaulichung des Effektes der anodischen Glänzung folgen elektronenmikroskopische Aufnahmen einiger geglänzter Metalle<sup>3</sup>. Die besprochenen Fälle können zugleich als Beispiele für geeignete Kombinationen von Metall und Glänzhad dienen.

Die Aufnahmen wurden, ausgenommen beim Aluminium, nach dem Polystyrol-Quarz-Abdruckverfahren gewonnen. Man quetscht dabei unter erhöhter Temperatur Polystyrol auf die Metalloberfläche, löst es nach dem Erkalten ab, bedampft die Berührungsfäche mit Quarz und isoliert schließlich den Quarzfilm durch vorsichtiges Weglosen des Polystyrols mit Äthylaminid. Der Quarzfilm wird dann im Elektronenmikroskop durchstrahlt.

Bei der Beurteilung der Bilder ist zu bedenken, daß sie lediglich eine Vorstellung von der geometrischen Oberflächengestaltung vermitteln. Ob beispielsweise eine geglänzte Oberfläche von einem Oxydfilm bedeckt ist, läßt sich nicht entscheiden. Anodenprodukte können mit Sicherheit nur erkannt werden, wenn sie in Form isolierter Kristalle auftreten.

Beim Aluminium wurden auf der polierten Metalloberfläche anodisch Oxydfilme erzeugt, isoliert und untersucht. Auch hier erhält man selbstverständlich keinen Aufschluß, ob die untersuchte Metalloberfläche nackt oder oxydbedeckt war.

Zum Vergleich der Oberflächengüte seien zwei Aufnahmen vorangestellt, die nicht von elektrolytisch geglänzten Metalloberflächen stammen.

Man denkt sich, daß eine Spaltfläche an einem Kristall eine durchlaufende Netzebene darstellt und daher einen hohen Grad von Ebenheit und Glätte besitzt. Abb. 3 zeigt die Spaltfläche eines Zinkeinkristalles. Solche Flächen sind wie erwartet überall da, wo sie nicht durch Deformation während des Spaltvorganges gestört sind, völlig eben und glatt<sup>4</sup>. Abb. 4 stellt eine natürliche Fläche an einem durch Sublimation erzeugten Zinkkristall dar, die makroskopisch ebenfalls glatt erscheint. Auf dem Bilde er-

kennt man eine leichte Stufung, die wohl durch Visionsflächen bedingt ist.

Abb. 5 veranschaulicht eine in alkoholischer Phosphorsäure polierte Zinkoberfläche (325 cm<sup>2</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,  $d = 1,71 \pm 675$  cm<sup>2</sup> Alkohol abs., 5–6 mA/cm<sup>2</sup>, Raumtemp.). Die Oberflächengüte entspricht, soweit das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskopes reicht, durchaus derjenigen der Spaltfläche.



Abb. 3. Zink



Abb. 4. Zink

Weniger gute Resultate liefert die Glänzung des Zinks in konzentrierter Natronlauge (24 % NaOH, 0,4 A/cm<sup>2</sup>, Raumtemp.), Abb. 6. Die Oberfläche erscheint aufgeraut, immerhin nicht so stark, daß die Rauigkeit im Mikroskop sichtbar würde. Höchst eigenartig sind längliche Erhebungen<sup>5</sup>, Abb. 7, die bisweilen auftreten. Sie sind auf dem im Polierhad senkrecht stehenden Zinkblech stets abwärts ge-



Abb. 5. Zink



Abb. 6. Zink

<sup>3</sup> Solche Spaltflächen am Zink zeigen auch makroskopisch einen hohen Glanz und eine erstaunliche Korrosionsfestigkeit. Der Glanz blieb auch in Laboratoriums-atmosphäre mehrere Monate unverändert erhalten.

<sup>4</sup> Die Aufnahmen stammen aus den Dissertationen der Herren B. BIERI (Zn), H. FLÜCKIGER (Mg), A. GAUGLER (Al), K. LPU (Cu), E. WYLER (Cd). Die beiden letztgenannten wurden unter der Leitung von Prof. FERNKNECHT durchgeführt, dem auch an dieser Stelle für die Überlassung der Bilder gedankt sei.

<sup>5</sup> Vgl. auch F. FERNKNECHT und K. HUBER, Metallurgia italiana (Im Druck).

<sup>4</sup> Im elektronenmikroskopischen Bilde einer Oberfläche nach der Abdruckmethode fällt es oft schwer zu entscheiden, ob Erhöhungen oder Vertiefungen vorliegen. Im vorliegenden Falle wurde wie folgt argumentiert: Auf den fraglichen Erhöhungen erscheint das Bild heller, der Quarzfilm muß also an diesen Stellen dünner gewesen sein. Nun gelangt aber erfahrungsgemäß bei der Abdampfung von Quarz in die Vertiefungen weniger Material. Der Polystyrolabdruck, der ein Negativ der wirklichen Oberfläche darstellt, muß also an diesen Stellen Vertiefungen angewiesen haben, und daher die Metalloberfläche selbst Erhöhungen.

richtet und daher offenbar nicht durch die Struktur des Metalles bedingt.

Die Glänzung von Cadmium in konzentrierter, wässriger Phosphorsäure (50 %  $H_3PO_4$ , 40–50 mA/cm<sup>2</sup>, Raumtemp.) liefert Oberflächen von hohem Glanz, wenn auch die Kristallitgrenzen meist noch sichtbar bleiben. Gelegentlich weist die Oberfläche



Abb. 7. Zink



Abb. 8. Cadmium

aber ähnliche Erhöhungen auf (Abb. 8) wie beim Zink.

Die Tatsache, daß ähnliche morphologische Erscheinungen in zwei Systemen Metall/Elektrolyt auftreten, obwohl sowohl Metall wie auch Elektrolyt verschieden sind, weist zweifellos darauf hin, daß der Glänzvorgang selbst für sie maßgebend und in beiden Fällen im Wesen derselbe ist. Im speziellen kann die einheitliche Ausrichtung der genannten Er-



Abb. 9. Kupfer



Abb. 10. Magnesium

höhungen nach unten vielleicht mit einer Strömung im anodischen Flüssigkeitsfilm nach unten, hervorgerufen durch die anodische Metallauflösung und die dadurch bewirkte Erhöhung der Dichte des Elektrolyten, in Zusammenhang gebracht werden.

Kupfer läßt sich ebenfalls in konzentrierter wässriger Phosphorsäure polieren (50 %  $H_3PO_4$ , ca. 100 mA/cm<sup>2</sup>, Raumtemp.) mit derjenigen Fläche, die poliert werden soll, horizontal nach oben. Wenn auch die geglänzten Proben bei mikroskopischer Betrachtung

völlig glatt aussehen, so zeigen sie doch auch hier im elektronenmikroskopischen Bild, Abb. 9, eine deutliche Rauigkeit, die allerdings nicht ganz so stark ist wie die des Zinks nach der Glänzung in Natronlauge.

Noch etwas geringere Rauigkeit bleibt bei der Glänzung von Magnesium in alkoholischer Phosphorsäure (Bad vgl. bei Zn, 1,5–2 mA/cm<sup>2</sup>, Raumtemp.) zurück, Abb. 10. Allerdings benötigt hier eine gute Polierung infolge der geringen Stromdichte mehrere Stunden. Kräftige Rührung beschleunigt merklich.

Besonders glatte Oberflächen bringt beim Aluminium die Glänzung in einer Mischung von Perchlorsäure und Essigsäureanhydrid hervor (110 cm<sup>3</sup>  $HClO_4$ ,  $d = 1,479$  + 400 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid, 40 mA/cm<sup>2</sup>, Raumtemp.). Für Reinst-Aluminium läßt sich auch eine Mischung von Perchlorsäure höherer Konzentration ( $d = 1,71$ ) mit Eisessig verwenden, deren

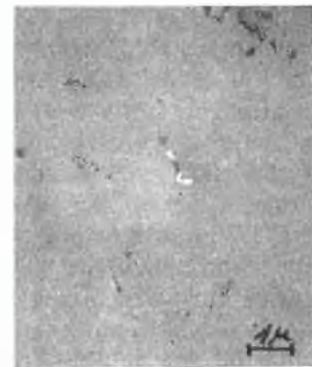


Abb. 11. Aluminium

Herstellung keine Vorsicht erheischt, Abb. 11. Auf der Aufnahme ist mit Absicht (wie auch z. T. bei den vorigen schon) ein Oberflächenfehler ins Bildfeld gerückt, weil sonst die Schärfeinstellung im Elektronenmikroskop nicht mit Sicherheit gelingt.

Die angeführten Beispiele geben einen Begriff von der recht verschiedenen Oberflächengüte, die das elektrolytische Polieren bei verschiedenen Metallen, aber auch bei der Verwendung verschiedener Elektrolyte erzeugt. Die verbleibenden Unebenheiten sind zuweilen im Elektronenmikroskop nach der Abdruckmethode nicht mehr fassbar, zuweilen reichen sie aber auch bis an die Grenze des Sichtbaren heran.

Wesentlich erscheint die Tatsache, daß die Struktur der geglänzten Oberfläche, insbesondere aber auch stärkere Unebenheiten, die, vom Standpunkte des Zweckes aus beurteilt, als Fehler zu taxieren sind, bei verschiedenen Metallen und Glänzhädern in gleicher Art auftreten. Sie berechtigt, wie die gleichartige Stromspannungskurve, die anodische Glänzung unter einem einheitlichen Blickwinkel zu betrachten.

**Diskussion der Stromspannungskurve**

Um ein Bild vom Mechanismus der anodischen Glänzung zu gewinnen, wird es zweckmäßig sein, den Verlauf der Stromspannungskurve zu analysieren. Die in der Einleitung gegebene Kurve, Abb. 2, stellt den Idealfall für eine Zelle dar, in der die Anode elektrolytisch poliert wird. Die einzelnen Kurvenabschnitte mögen in vielen Fällen weniger deutlich ausgeprägt sein, der Verlauf im allgemeinen ist aber stets derselbe, jedenfalls tritt immer ein horizontales Kurvenstück oder zum mindesten eine Ausflachung der Kurve ein.

Der Verlauf der Stromstärke mit steigender Klemmenspannung hängt vom Badwiderstand und von den Polarisationserscheinungen an den beiden Elektroden ab. Der Badwiderstand in der Polierzelle bleibt nahezu konstant, und an der Kathode findet lediglich Wasserstoffentwicklung statt unter einer durch das Elektrodenmaterial und den Elektrolyten bestimmten Überspannung. Der charakteristische Verlauf der Stromspannungskurve jedoch wird durch das Verhalten der Anode hervorgerufen. Es ist daher notwendig, auf die anodischen Polarisationserscheinungen einzugehen; die Betrachtung soll sich im wesentlichen auf Metalle, die nur eine Wertigkeitsstufe besitzen oder bei denen doch nur eine zu berücksichtigen ist, beschränken.

Eine Anode, die gemäß der Reaktion  $Me \rightarrow Me^{n+} + n \cdot e$  Kationen in die Lösung entsendet, heißt aktiv. Die vorherrschende Auffassung besteht darin, daß dabei die nackte Metalloberfläche mit dem Elektrolyten in Berührung tritt. Allerdings ist zu bedenken, daß ein Metall, z. B. Al oder Fe, das mit der Luft in Berührung stand, durch einen Oxydfilm von 20 bis 40 Å bedeckt ist, der beim Arbeiten der aktiven Anode verschwinden müßte, und aus der Würfelätzung des Aluminiums wurde abgeleitet, daß das Metall auch in wässriger Lösung von einer mindestens monomolekularen Oxydschicht bedeckt sei.

Bei verschwindend kleiner Stromdichte ist das Potential einer solchen aktiven Elektrode durch die NERNSTsche Formel gegeben\*. Bei endlicher Stromdichte aber weicht es davon infolge von Polarisationserscheinungen, die verschiedener Natur sein können, nach der edleren Seite hin ab.

**Aktivierungspolarisation:** Heute wird wohl ziemlich allgemein angenommen, daß der Übergang eines Teilchens von einer Phase zur anderen, speziell bei Anodenvorgängen die Loslösung eines Kations aus der Elektrodenoberfläche und sein Übergang in die Lösung, Hemmungen unterworfen sei, deren Überwindung einer Aktivierungsenergie bedürfe, wobei die Höhe des Potentialberges durch die angelegte

Spannung mitbestimmt werde. Die Durchrechnung führt für nicht zu kleine Stromdichten zu einer Beziehung zwischen Überspannung und Stromdichte der Art  $\Delta V = a + b \log i^*$ .

Bei sehr kleinen Stromdichten, wo auch die Rückreaktion zu berücksichtigen ist, geht die Beziehung über in einen linearen Zusammenhang zwischen Überspannung und Stromdichte, vgl. Abb. 12. Jedenfalls erscheint die Stromdichte-Potentialkurve nie konkav gegen die Spannungsachse zu.

Die Aktivierungspolarisation erlaubt Verschiebungen des Elektrodenpotentials bis zur Größenordnung von einem Volt. Bei edleren Metallen erscheint daher möglich, daß mit zunehmender Stromdichte neben der Auflösung des Anodenmetalles die Entladung von Sauerstoff, die zwar ihrerseits eine erhebliche Aktivierungspolarisation aufweist, ins Spiel tritt. Der Vorgang wäre dann etwa der gleichzeitigen Entladung von Metallion und Wasserstoffion an der Kathode zu vergleichen, wie er z. B. in einer schwefelsauren Zinksulfatlösung auftritt. Die beiden Elektrodenvorgänge verlaufen nebeneinander, aber in einem von der Stromdichte abhängigen Ausmaß.



Abb. 12 (nach LANGE und NAGEL, Z. Elektrochem. 53, 25 (1949). Reine Aktivierungspolarisation

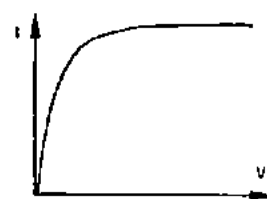


Abb. 13 (nach LANGE und NAGEL, Z. Elektrochem. 53, 25 (1949). Reine Konzentrationspolarisation

**Konzentrationspolarisation:** Es wird vorausgesetzt, daß im Gegensatz zur Aktivierungspolarisation die Metalloberfläche ein Potential besitzt, das der NERNSTschen Gleichung gehorcht. Aber infolge des Stoffumsatzes an der Elektrode und den Überführungsverhältnissen im Elektrolyten ist die Konzentration der Ionen in unmittelbarer Umgebung der Elektrode gegen jene des Elektrolytinnern verschoben.

Zwischen kathodischer und anodischer Konzentrationspolarisation besteht ein wesentlicher Unterschied.

Da an der Kathode bei geeigneter Zusammensetzung der Lösung die Konzentration des zunächst abscheidbaren Ions gegen Null absinken kann, d. h. um beliebig viele Zehnerpotenzen, ist die Potentialverschiebung durch die kathodische Konzentrationspolarisation unbegrenzt. Die Stromdichte-Potentialkurve zeigt den in Abb. 13 angegebenen Verlauf. Im

\* Sogenannte TAFELSche Gleichung. Die Konstante  $a$  enthält neben anderen Größen die Aktivierungsenergie.

\* Unter der Voraussetzung, daß die Konzentration der Metallionen nicht zu klein ist und das Metall nicht mit dem Elektrolyten reagiert, wie z. B. Mg oder Al.

Bereiche des Grenzstromes nimmt die Stromdichte mit steigender Spannung nicht weiter zu, bis die Abscheidung eines weiteren Ions, also ein neuer Vorgang, möglich wird.

Im Vergleich zur kathodischen Konzentrationspolarisation ist die anodische sehr begrenzt. Selbst bei den leichtest-löslichen Salzen dürfte die Sättigungskonzentration (genauer Aktivität) die Normalkonzentration nur um eine, höchstens aber um zwei Größenordnungen überschreiten, so daß gegenüber dem Normalpotential eine Potentialverschiebung von höchstens einem Zehntelvolt, meist aber von wesentlich weniger möglich ist. Ein Grenzstromgebiet kann daher bei der anodischen Konzentrationspolarisation nicht auftreten und damit auch kein gegen die Spannungsachse zu konkaver Verlauf der Stromdichte-Potentialkurve. Die anodische Konzentrationspolarisation vermöchte daher auch nur im Falle sehr benachbarter Normalpotentiale dazu zu führen, daß die Abscheidung von Sauerstoff möglich wird. Bei den meisten Metallen hat man nicht damit zu rechnen.

Konzentrationspolarisation und Überspannungserscheinungen sind beide schon zur Erklärung des Vorganges der anodischen Glänzung herangezogen worden. So wurde beispielsweise angenommen, in den Vertiefungen der ursprünglichen Metalloberfläche steige die Konzentration durch die anodische Auflösung stärker an als über Erhebungen, weil die Diffusion den Konzentrationsausgleich zum Elektrolytinnern weniger leicht erzielt. Durch die Konzentrationsunterschiede sollten die Erhebungen ein unedleres Potential als die Vertiefungen erhalten und daher rascher gelöst werden. Überspannungserscheinungen sollten bewirken, daß zwar Erhebungen als Stellen höherer Stromdichte stärker abgetragen werden, daß aber auch in den Vertiefungen noch eine Metallauflösung stattfindet; dies würde erklären, daß auf einer Metalloberfläche auch vertiefte Stellen noch gegläntzt werden.

Es läßt sich nicht bestreiten, daß die genannten Effekte an gegläntzten Anoden auftreten können, indem verschiedene Arten der Elektrodenpolarisation gleichzeitig vorkommen. Doch genügen weder Konzentrationspolarisation noch Aktivierungspolarisation, um den Verlauf der Stromdichte-Potentialkurve zu erklären, und sie dürfen daher auch nicht als entscheidend für den Glänzvorgang angesehen werden.

Wie erwähnt, ist die anodische Konzentrationspolarisation begrenzt. Entsteht durch die Auflösung an der Anode eine Konzentration an Kationen, die, multipliziert mit der Konzentration eines der vorhandenen Anionen, das Löslichkeitsprodukt eines Salzes oder Hydroxydes bzw. Oxydes erreicht, so bedeckt sich die Anode mit einem Niederschlag, sie

wird zur Elektrode zweiter Art. Ihr Potential bei schwachen Strömen ist wiederum durch Anionenkonzentration und Löslichkeitsprodukt nach der NERNSTschen Formel gegeben, während bei höheren Strömen hier ebenfalls Konzentrationspolarisation und Aktivierungspolarisation dazukommen werden. Beispiele solcher Elektroden, die auch aktiv genannt werden sollen, sind  $\text{Pb}/\text{PbSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Zn}/\text{ZnO}$ ,  $\text{NaOH}$ .

Wie hoch die Stromdichte ist, die eine solche Elektrode aushält, ohne daß an ihr grundsätzlich neue Reaktionen eintreten, hängt in erster Linie von der Ausbildung des anodischen Niederschlages ab. Ist dieser locker, so darf die Stromdichte erhebliche Werte annehmen. Entsteht jedoch eine festhaftende, dichte Deckschicht, so verändert sich mit verschwindender, freier Metalloberfläche das Verhalten der Elektrode. Sie wird passiv.

Zwei Punkte dürfen hier nicht übergangen werden. Die Deckschichten bestehen in vielen Fällen aus Oxyd, auch dann, wenn das Oxyd nicht die schwerstlösliche Verbindung des Metallkations in dem betreffenden Elektrolyten darstellt. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, daß nicht nur Metallkationen und Anionen am Stromtransport teilnehmen, sondern auch die Ionen des Wassers, also  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$ . Infolgedessen steigt nicht nur die Salzkonzentration in der Umgebung der Anode, sondern der Elektrolyt wird auch, solange keine Sauerstoffentwicklung stattfindet, alkalischer, was die Oxydbildung begünstigen würde.

Ferner ist im Vorangehenden vorausgesetzt worden, daß die Bildung der Deckschicht durch Abscheidung aus der Lösung erfolge, was in vielen Fällen auch zutreffen mag (z. B.  $\text{PbSO}_4$  an  $\text{Pb}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Umgekehrt ist aber wenigstens für oxydische Deckschichten wahrscheinlich, daß ihr Wachstum als Fest-Fest-Reaktion verläuft (vgl. den nächsten Abschnitt). Nun ist aber die Vorstellung, daß Bildungsvorgang und Wachstumsvorgang für ein und dieselbe Schicht grundverschieden sein sollten, sehr unbehaglich. Man fragt sich daher, ob die Bildung der Schicht nicht durch direkte Oxydation des Anodenmetalls möglich wäre, wobei vielleicht eine auch im aktiven Zustand vorhandene Sauerstoffbelegung (vgl. vorn) die Schichtbildung erleichtern würde, etwa in dem Sinne, daß bei geringerer Stromdichte diese Sauerstoffbelegung das aktive In-Lösung-Gehen des Metalles erlaubte, bei stärkerer aber anzuwachsen begänne und zur Bildung einer wirksamen Deckschicht führte.

**Deckschichtpolarisation:** Die Abscheidung einer dichten Deckschicht hat zur Folge, daß der Strom nicht mehr direkt vom Metall in den Elektrolyten übertritt, sondern dazwischen die Deckschicht durchfließen muß. Die dadurch verursachte Potentialverschiebung wird gelegentlich als Widerstandspola-

risation bezeichnet, doch trifft diese Bezeichnung das Wesentliche der Sache nicht.

Die Auswirkungen der Deckschicht sind reichlich komplex. An der Stromleitung in der Schicht können sowohl Ionen wie Elektronen beteiligt sein. Oft ist die Schicht Halbleiter und weist Gleichrichtereigenschaften auf und stellt daher keinen einfachen OHM'schen Widerstand dar. Ferner treten anstelle der Grenzfälle Metall/Elektrolyt zwei neue Grenzflächen, nämlich Metall/Schicht und Schicht/Elektrolyt, an denen wiederum Übergangsreaktionen, die einer Aktivierungsenergie bedürfen, stattfinden können. Endlich hat man bei solchen Schichten mit elektrischen Durchschlägen und rein chemischen Umwandlungs- und Abbauvorgängen zu rechnen. Ein Beispiel wird im nächsten Abschnitt ausführlicher erläutert.

In elektrischer Hinsicht kann sich daher eine Deckschicht verschiedenartig auswirken. Findet ausschließlich Ionenleitung statt, so wächst die Schicht, bis die an ihr liegende Feldstärke die Ionenwanderung nicht mehr erzwingt; die Elektrode wird zur Sperrelektrode.

Ist die Möglichkeit der Elektronenleitung gegeben, so sinkt zwar die Stromdichte im Augenblicke der Schichtbildung auch ab, steigt aber wieder an, sobald die Abscheidungsspannung für Sauerstoff (einschließlich der am Material der Deckschicht benötigten Überspannung) erreicht ist.

Stromleitung im passiven Gebiet, d. h. durch die von einer Deckschicht umgebene Anode, scheint ohne Sauerstoffentwicklung auch dann möglich zu sein, wenn während des Aufbaues der Schicht gleichzeitig von der Elektrolytseite her ein Abbau erfolgt und Aufbau und Abbau gleich rasch vor sich gehen, wenn somit die Dicke der wirksamen Schicht einem stationären Zustand entspricht.

Die Deckschichtpolarisation ist daher offenbar in jenen Fällen, denjenigen Verlauf der Stromspannungskurve hervorzubringen, der für die anodische Glänzung charakteristisch ist. Anodische Passivierung, also Deckschichtpolarisation führt nicht notwendig zur elektrolytischen Polierung, aber nach dem Verlaufe der Stromspannungskurve beruht die elektrolytische Polierung stets auf einer wenn auch unvollkommenen anodischen Passivierung, die durch die Entstehung einer Deckschicht bedingt ist.

In vielen Fällen entsteht während des Polierens vor der Anodenoberfläche ein visköser oder galleriger Film aus den anodischen Reaktionsprodukten. Zur Erklärung der Glänzung wurde dieser Film aufgefaßt als ein der Anode vorgeschalteter Widerstand und zwar sollte der Film dicker sein und daher einen höhern Widerstand darbieten über Vertiefungen der Oberfläche, und dadurch eine stärkere

Abtragung der Erhebungen verursachen. Ein der Anode vorgeschalteter Widerstand allein kann aber wiederum nicht das Zustandekommen der Stromdichte-Potentialkurve erklären. Wenn der visköse Film tatsächlich wesentlich ist, dann vor allem offenbar dadurch, daß er die Bedingungen für den Eintritt der Passivierung schafft, vielleicht auch, indem er den Abbau der Deckschicht, die für die Passivierung maßgebend ist, regelt.

#### Ein Beispiel: die Glänzung von Zink in Natronlauge

Zum Verständnis des Glänzmechanismus scheint es zweckmäßig, ein gegebenes System Metall/Glänzelektrolyt nicht nur unter den Glänzbedingungen (Badkonzentration, elektrische Bedingungen) zu untersuchen, sondern auf breiterer Grundlage. Als Beispiel eignet sich die Glänzung von Zink in konzentrierter Alkalihydroxyldlösung nach VERNON und STROUD<sup>4</sup>. Die Polierung, die hier erreicht wird, ist zwar nicht gerade sehr gut, wie die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigten, dagegen erhält man in diesem Falle eine besonders typische Stromspannungskurve.

Das Verfahren arbeitet mit etwa sechsnormaler Lauge. Im folgenden betrachten wir zunächst das Verhalten des Zinks in einnormaler Natronlauge und untersuchen sodann, wie es sich mit steigender Badkonzentration ändert.

Bei niedrigen Badspannungen gelte das Zink aktiv in Lösung, und die Stromdichte steigt mit der Spannung steil an. Bei einer bestimmten Spannung, die um so höher ist, je rascher die Spannung erhöht wird, fällt plötzlich, im Verlaufe von wenigen Sekunden, die Stromdichte ab<sup>5</sup>. Gleichzeitig steigt die Badspannung in einem von der Dimensionierung des Potentiometers abhängigen Maß an. Unmittelbar nach dem Abfall der Stromdichte scheint das Anodenmetall noch blank zu sein. Nach einigen Minuten bedeckt es sich mit einer Schicht von Zinkoxyd, die dank eines Zinküberschusses eine dunkle Färbung aufweist<sup>6</sup>. Weitere Steigerung der Badspannung ruft Sauerstoffentwicklung hervor. Man erhält somit eine ähnliche Stromspannungskurve wie bei der anodischen Glänzung, aber die Anode wird im entsprechenden Abschnitt der Stromspannungskurve nicht gegläntzt, sondern von einer sichtbaren Deckschicht überzogen.

Den Passivierungssprung, der im eben geschilderten Versuch im Abfallen der Stromdichte zutage trat, beobachtet man auch, wenn man die Zinkanode bei konstanter, nicht zu kleiner Stromdichte längere

<sup>4</sup> W. J. H. VERNON und E. G. STROUD, *Nature* 143, 477 (1938).

<sup>5</sup> Vgl. K. HUBER, *Helv. Chim. Acta* 26, 1037, 1253 (1943).

<sup>6</sup> K. HUBER, *Helv. Chim. Acta* 27, 1443 (1944).

Zeit mit Strom belastet<sup>7</sup>. Auch hier tritt die Passivierung, erkennbar am Hin-aufschwellen der Spannung, ziemlich plötzlich, im Verlaufe weniger Sekunden, ein<sup>8</sup>.

Um festzustellen, ob im Augenblicke des Passivierungssprunges auf der Anode eine Deckschicht entsteht, können neben elektronenmikroskopischen Untersuchungen auch Widerstandsmessungen während der Formierung herangezogen werden. Es liegt nahe, hierfür eine Schaltung zu verwenden, die erlaubt, dem Formierungsgleichstrom einen geringen Wechselstrom (etwa 1%) zu überlagern und diesen getrennt zu messen.

Die angewandte Schaltung geht aus Abb. 14 hervor. Die Mischröhre diente gleichzeitig zur Stabilisierung des Formierungsstromes, da ihr Widerstand groß gegen den Zellenwiderstand war. Die Anlage wurde unter Ersetzen der Elektrolysezelle mit Festwiderständen geeicht.

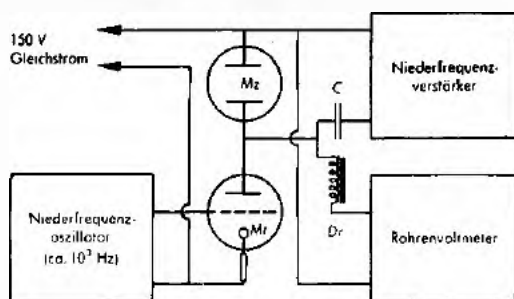


Abb. 14. Blockschemata der Anlage zur Widerstandsmessung während der Elektrolyse  
Mz: Meßzelle, Mr: Mischröhre

Die Methode geht von der Voraussetzung aus, daß in der Zelle keine Kapazitäten sich geltend machen, was sicher nicht korrekt ist, indem die Deckschicht natürlich eine solche darstellt. Immerhin müßte die Kapazität schon sehr groß sein, damit die Widerstandsmessung merklich verfälscht würde. Auf jeden Fall dürfen Messungen nach dieser Schaltung sozusagen als «Indikator» für das Entstehen einer Deckschicht gewertet werden. Überdies könnte der wahre Widerstand nur größer sein als der gemessene. (Eine Zerlegung wäre möglich, vermittelt Messungen bei verschiedenen Frequenzen; solche Messungen wurden begonnen, mußten aber aus äußeren Gründen verläßlich abgebrochen werden.)

Das Ergebnis eines Versuches mit einer anodischen Stromdichte von  $20 \text{ mA/cm}^2$  unter Verwendung

<sup>7</sup> Die Passivierungszeiten folgen übrigens ziemlich genau dem Flächenbedeckungsgesetz von W. J. Müller<sup>8</sup>, das man, obwohl man seiner Ableitung nicht unbedingt zustimmen möchte, recht oft in guter Näherung erfüllt findet.

<sup>8</sup> B. Bieri, Diss. Bern 1949; K. Hürner und B. Bieri, Helv. Physica Acta 21, 375 (1948).

<sup>9</sup> W. J. Müller, Die Bedeckungstheorie der Metalle und ihre experimentelle Begründung, Berlin 1934.

einer Zinkkathode ist in Abb. 15 dargestellt. Vor der Passivierung, die hier nach 16 Minuten eintrat, blieben Klemmenspannung und Zellenwiderstand nahezu konstant. Im Augenblicke der Passivierung nimmt nicht nur die Klemmenspannung, sondern auch der Zellenwiderstand zu. Da Kathode und Bad praktisch unverändert blieben, rührt die Widerstandszunahme ausschließlich von einer Veränderung der Anode her. Wie erwähnt, ist eine von Auge sichtbare Schicht jetzt noch nicht vorhanden. Unterbricht man aber beim ersten Maximum den Strom, so kann man eine strukturlose Schicht von Zinkoxyd isolieren, deren Dicke nach der Durchstrahlbarkeit im Elektronenmikroskop auf 100 bis 200 Å zu schätzen ist, und in

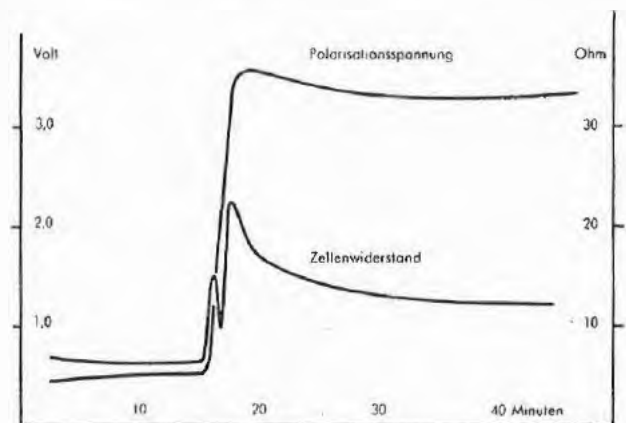


Abb. 15. Änderung des Zellenwiderstandes und der Polarisationsspannung (Klemmenspannung minus  $R_{i-1}$ ) am Passivierungssprung, bei konstanter Stromdichte

welcher das Oxydgitter nach dem Gitter des Zink-Muttermetalls geordnet ist. Um die Zeit des zweiten Maximums hat die Schicht schon eine Dicke von rund  $1000 \text{ Å}$ , eine große Anzahl gleichartiger Poren ist zu beobachten, und neben dem geordneten Zinkoxyd tritt ungeordnetes Material in Form kleinster Oxydkriställchen auf. Nach dem zweiten Maximum wächst die Dicke der Schicht langsam an, bis sie nach einigen Stunden einen Gleichgewichtswert von einigen  $\mu$  erreicht. Die Poren durchsetzen die Schicht in Form gerader paralleler Kanäle. Orientierungseffekte der Oxydkristallite sind nicht mehr festzustellen.

Seit dem experimentellen Material. Folgende Deutung sei als Arbeitshypothese vorgeschlagen: Im Augenblicke der Passivierung entsteht auf dem Metall eine dichte Oxydschicht von rund  $100 \text{ Å}$  Dicke. Wie sie entsteht, ist vorderhand nicht klar; die Orientierung des Gitters scheint immerhin anzudeuten, daß sie sich durch direkte Oxydation des Metalles bildet. Die Schicht verhindert das weitere aktive In-Lösung-Gehen des Metalls und bewirkt den beobachteten Widerstandsanstieg. Hat die Schicht eine bestimmte Dicke erreicht, so setzen elektrische

Durchschläge ein, die den Abfall des Widerstandes nach dem ersten Maximum verursachen\*.

Von den Fußpunkten der Durchschläge wächst die Schicht alsbald von neuem, bis wiederum Durchschläge eintreten, und das gleiche Spiel wiederholt sich fortwährend. Dadurch nimmt die Dicke der Schicht zu, der Widerstand geht dem zweiten Maximum entgegen.

Die Gitterdimensionen von Zinkmetall und -oxyd sind nicht sehr ähnlich. Gelangt daher das pseudomorph aufgewachsene Oxyd mit zunehmender Schichtdicke in größeren Abstand vom Muttermetall, so zerfällt es in ein Haufwerk kleinster Kristallite. Dickere Oxydschichten sind daher nicht mehr völlig geordnet, ja, bei länger andauerndem Wachstum überwiegt der ungeordnete Anteil bei weitem.

Mit zunehmender Schichtdicke beginnt aber noch ein anderer Vorgang merklich zu werden, nämlich der rein chemische Abbau der Schicht durch die Natronlauge unter Zinkatbildung. Er erfolgt offenbar nicht nur von der Schichtoberfläche, sondern namentlich auch von den Poren her. Daher fällt der Schichtwiderstand von neuem nach dem zweiten Maximum.

In dickeren porösen Schichten übernimmt der in die Poren eingedrungene Elektrolyt die Stromleitung. Dies folgt daraus, daß nach dem zweiten Maximum der Widerstand der Schicht nicht mehr ansteigt, obschon die Schichtdicke weiter anwächst. Es folgt aber auch aus der Absolutgröße des Widerstandes; während die elektrolytdurchtränkte Schicht nur einen Widerstand von wenigen Ohm darstellt, mißt man an der trockenen Schicht in der Kette Muttermetall / Oxydschicht / Quecksilber (welches in die Poren nicht eindringt) bei 2 Volt Brückenspannung Widerstände in der Größenordnung von 10 bzw. 100 Kiloohm, je nachdem das Zink die negative bzw. positive Elektrode darstellt.

Die Oxydschicht, die sich in einnormaler Natronlauge in längerer Zeit entwickelt, besteht demnach aus zwei Anteilen:

\* Daß die elektrischen Durchschläge nicht sofort einsetzen, steht in Übereinstimmung mit der bekannten Tatsache, daß die Durchbruchfeldstärke mit zunehmender Schichtdicke abnimmt.

Im ähnlichen Falle des Aluminiums<sup>9</sup> läßt sich übrigens das verzögerte Einsetzen der Durchschläge bei der Schichtbildung leicht nachweisen, indem man an den Formierstromkreis mit Hilfe eines Transformators einen Niederfrequenzverstärker mit Lautsprecher Ausgang ankopple. Man hört dann kurze Zeit nach dem Einschalten des Formierstromes ein stark anschwellendes Rauschen, das mit der Zeit wieder schwächer wird. Ersetzt man die sich passivierende Anode durch eine, die aktiv bleibt, so tritt in derselben Versuchsanordnung das Rauschen nicht auf.

<sup>9</sup> A. GAUGLER, Diss. Bern 1948.

1. Einer kompakten, orientiert aufgewachsenen Grundoxydschicht von rund 100 Å Dicke. Sie ist für das elektrische Verhalten der entscheidende Teil der Schicht. In ihr spielen sich die Durchschläge ab, an ihr findet das Wachstum der Schicht statt.
2. Einer porösen Außenschicht, die eine Dicke von einigen  $\mu$  erreichen kann. Sie nimmt am elektrischen Geschehen kaum mehr teil und unterliegt nur noch rein chemischen Abbauvorgängen. Erst wenn diese poröse Außenschicht entstanden ist, erkennt man von bloßem Auge eine Veränderung auf der Elektrodenoberfläche.

Die bisherigen Ausführungen bezogen sich auf einnormale Natronlauge. Geht man zu Bädern höherer Konzentration über, so bleibt die Stromspannungskurve grundsätzlich gleich, nur daß zwischen dem aktiven Anstieg und dem zweiten, mit Sauerstoffentwicklung verbundenen, passiven Anstieg die Stromdichte nicht mehr auf so kleine Werte zurückfällt. In viernormaler Natronlauge bildet sich, wenn das Bad nicht gerührt wird, wiederum eine sichtbare Schicht aus; im gerührten Bad dagegen bleibt eine sichtbare Schicht aus. In sechsnormaler Natronlauge endlich ist von einer sichtbaren Schicht nichts mehr zu bemerken.

Im Sinne der früheren Ausführungen sind diese Veränderungen wie folgt zu verstehen: die Grundoxydschicht, die das elektrische Verhalten der Zinkanode regelt, ist stets vorhanden. Der Abbau der porösen Schicht erfolgt aber um so rascher, je höher die Badkonzentration und je stärker die Badbewegung. Weiteren experimentellen Arbeiten bleibt vorbehalten abzuklären, wie weit der beschleunigte Abbau in die Folge von Vorgängen bei der Bildung der Schicht eingreift. Beispielsweise kann gefragt werden, ob das Entwicklungsstadium, das durch das Einsetzen der elektrischen Durchschläge gekennzeichnet ist, durch den Abbau schon beeinträchtigt werde\*.

Nun erfährt offenbar die Deckschicht über vorspringenden Teilen der Metalloberfläche eine raschere Auflösung. Ob dies durch verstärkte Besspülung, durch günstigere Diffusionsverhältnisse, durch entstehende Risse in der Schicht über konvexen Oberflächen, durch ungleichmäßige Verteilung der elektrischen Durchschläge oder durch weitere, in ihrem

\* Einen Hinweis gibt Abb. 16. Es handelt sich um einen Polystyrol-Quarz-Abdruck einer Aluminiumprobe, die in einer Mischung von Perchlorsäure / Acetanhydrid poliert worden war und nach dem Polieren eine Oxydschicht, die Interferenzfarben erzeugte, aufwies. Das Bild erweckt den Eindruck einer von Poren durchsetzten Schicht und erinnert ausgesprochen an die Anfangsstadien der Schichtbildung auf Aluminium in Oxalsäure, Schwefelsäure und ähnliche Elektrolyten. Man wäre daher auch hier geneigt, die Poren auf elektrische Durchschläge zurückzuführen.



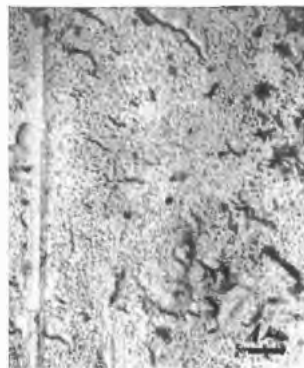


Abb. 16. Aluminium

Wesen noch nicht erkannte Vorgänge verursacht wird, bedarf ebenfalls weiterer Abklärung. An dieser Stelle könnte auch die erwähnte viskose Schicht von Bedeutung werden.

Einbeziehung und Glänzung kommen dann dadurch zustande, daß der rascheren Anflösung zur Aufrechterhaltung der stationären Schichtdicke eine raschere Nachbildung der Schicht und somit ein rascherer Metallverbrauch entspricht.

Die in diesem Abschnitt geschilderten Überlegungen betreffen in erster Linie das System Zink/Natronlauge. Bei den bestehenden morphologischen wie elektrochemischen Analogien zwischen diesem System und anderen, die anodische Glänzung zulassen, wäre es nicht verständlich, wenn der Poliermechanismus bei jenen anders verlaufen sollte.

Das für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen dieser Mitteilung benutzte Instrument (*Trüb-Tankar*) stand dank der Arbeitsbeschäftigungskredite des Bundes zur Verfügung.