

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

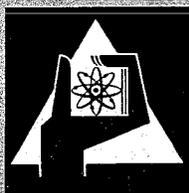
August 1966

KFK 525

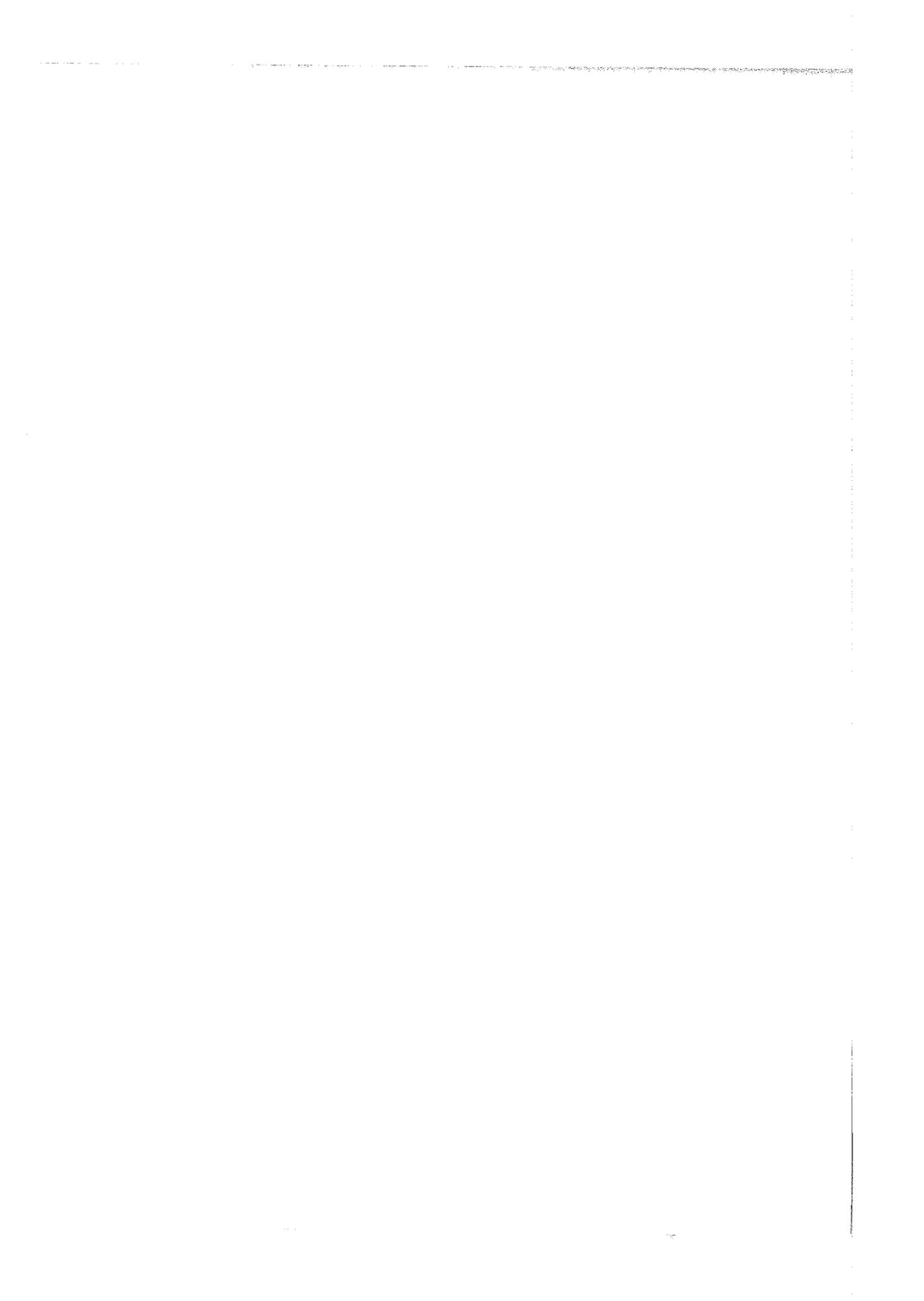
Institut für Reaktorbauelemente

Zur potentiostatischen Elektrolyse in der metallkundlichen Analyse

H. Sundermann, H. Wagner



**GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE**



*Nicht im Handel*

Sonderabdruck aus Supplementum I, 1966, der

**MIKROCHIMICA ACTA**

Schriftleitung: *M. K. Zacherl*, Wien

Springer-Verlag / Wien · New York

Alle Rechte vorbehalten

---

**H. Sundermann und H. Wagner:**

Zur potentiostatischen Elektrolyse in der metallkundlichen Analyse

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Reaktorbauelemente

## Zur potentiostatischen Elektrolyse in der metallkundlichen Analyse\*

Von

H. Sundermann und H. Wagner

Mit 4 Abbildungen

*(Eingegangen am 28. Januar 1966)*

In weiten Bereichen der Analyse und Verfahrenstechnik finden elektrochemische Methoden Anwendung. Für die maßgeblichen Vorgänge an der Meßelektrode ist das Elektrodenpotential entweder charakteristische, vorgegebene, prozeßsteuernde Variable oder aber die primäre Bestimmungsgröße.

In dem einen wie in dem anderen Fall ist zu überlegen, mit welcher Genauigkeit sich das Potential der Meßelektrode bestimmen läßt bzw. welcher Fehler bei der Potentialvorgabe begangen wird oder inwieweit das gewünschte, vorgegebene Soll-Potential für die Elektrode repräsentativ ist.

Diese Fragen<sup>1,2</sup> treten besonders bei metallkundlichen Untersuchungen auf, wenn es darum geht, aus Legierungen Phasen, deren Auftreten von der Beanspruchung des Werkstoffes durch Wärme, Belastung, Bestrahlung usw. abhängen, elektrochemisch aus der Grundmatrix der Legierung herauszulösen, um sie so genaueren Untersuchungen<sup>3,4,5</sup> zugänglich zu machen.

Diese elektrochemische Freilegung wurde ursprünglich als sogenannte Rückstandsanalyse durchgeführt, wobei die metallische Probe bei vorgegebenem anodischem Strom, ungeachtet des Potentials<sup>6,7,8</sup>, aufgelöst wurde, so daß vorwiegend gegen den verwendeten Elektrolyten beständige oxidische Nichtleiter als Rückstand anfielen. Erst nach Berücksichtigung elektrochemischer Erfordernisse<sup>9</sup> und Einführung eines potentiostatischen Verfahrens<sup>9</sup> zur genaueren Potentialvorgabe konnte die Rück-

---

\* Vortrag anlässlich des Kolloquiums über metallkundliche Analyse mit besonderer Berücksichtigung der Elektronenstrahl-Mikroanalyse, Wien, 21. Oktober 1965.

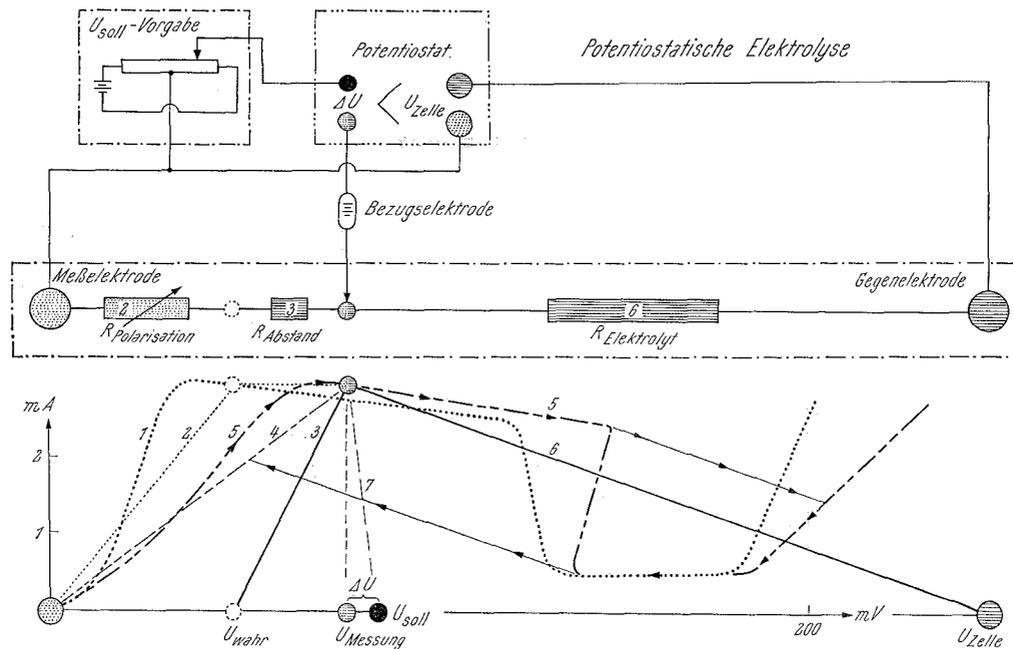


Abb. 1. Ersatzschaltbild für Elektrolysezelle und Potentiostat. Darunter zugehöriges Stromdichte-Spannungsdiagramm: Kurve 1: Wahre Stromdichte-Spannungskurve der polarisierten Meßelektrode. Kurve 2: Stromdichte-Spannungsgerade der Polarisation zum jeweiligen Meßpunkt der Kurve 1. Kurve 3: Stromdichte-Spannungsgerade des zwischen Meß- und Bezugselektrode liegenden Elektrolytwiderstandes. Kurve 4: Superposition von 2 und 3 ergeben jeweils resultierenden Meßwert. Kurve 5: Superposition aus 1 und 3 (= Meßkurve). Kurve 6: Stromdichte-Spannungsgerade des Elektrolytwiderstandes zwischen Bezugs- und Gegenelektrode. Kurve 7: Zeigt Steilheit des Potentiostaten

standsanalyse zur heute angewandten Ausscheidungsanalyse erweitert werden. Die nachstehenden Betrachtungen beziehen sich auf diese metallkundlichen Untersuchungen (elektrochemische Isolierung oder auch potentiostatische Ätzung<sup>10</sup>), da am Beispiel der heterogenen, strombelasteten Meßelektrode die Probleme der Potentialmessung bzw. Potential-einstellung besonders hervortreten.

### Potentiostat und Elektrolysezelle

Obwohl bei einem elektrochemischen Prozeß das Potential  $\varphi$  der Meßelektrode die maßgebende prozeßsteuernde Variable ist, kann es als Regelgröße nur mittelbar über die Klemmspannung der gesamten Zelle oder bei fester Ausgangsspannung  $U$  über einen Zellvorwiderstand  $R_a$  als Stellgröße gesteuert werden. Das Potential  $\varphi$  ist dann gegeben durch:

$$\varphi = \gamma R_p + \varphi_0 = U - \gamma (R_e + R_a) - \varphi_g,$$

wobei:

$\gamma$	= Stromdichte
$\varphi$	= Potential der Meßelektrode
$\varphi_0$	= Ruhepotential der Meßelektrode, für $\gamma = 0$
$\varphi - \varphi_0$	= Überspannung
$\varphi_g$	= Potential der Gegenelektrode
$R_p$	= Polarisationswiderstand der Meßelektrode
$R_e$	= Elektrolytwiderstand
$R_g$	= Polarisationswiderstand der Gegenelektrode
$\gamma/(\varphi - \varphi_0) = S$	= Steilheit bei linearer Polarisation
$d\gamma/d\varphi = S_d$	= differentielle Steilheit

Im folgenden seien stets  $\varphi_0$ ,  $R_g$  und  $\varphi_g = 0$  gesetzt. Ferner sei im folgenden die Stromfläche stets  $1 \text{ cm}^2$ , so daß Strom und Stromdichtezahl übereinstimmen. Damit folgt die einfachere Schreibweise:

$$\varphi = \gamma R_p = U - \gamma (R_e + R_a).$$

Die Werte für Stromdichte und Potential ergeben sich geometrisch aus den Schnittpunkten der Stromdichte-Potentialkurven mit den zugehörigen Linien der ohmschen Widerstände, wie in Abb. 1 ersichtlich, wobei Abb. 2 als Hilfsfigur zur geometrischen Widerstandsaddition dient.

Besitzt die Stromdichte-Potentialkurve infolge auftretender Passivität Bereiche negativer differentieller Steilheit, so existieren drei Schnittpunkte mit der zu  $R_e + R_a$  gehörigen Widerstandslinie, wenn

$$-S_d > R_e + R_a.$$

Die Werte für Stromdichte und Potential des mittleren Schnittpunktes können jedoch aus Stabilitätsgründen stationär nicht angenommen werden.

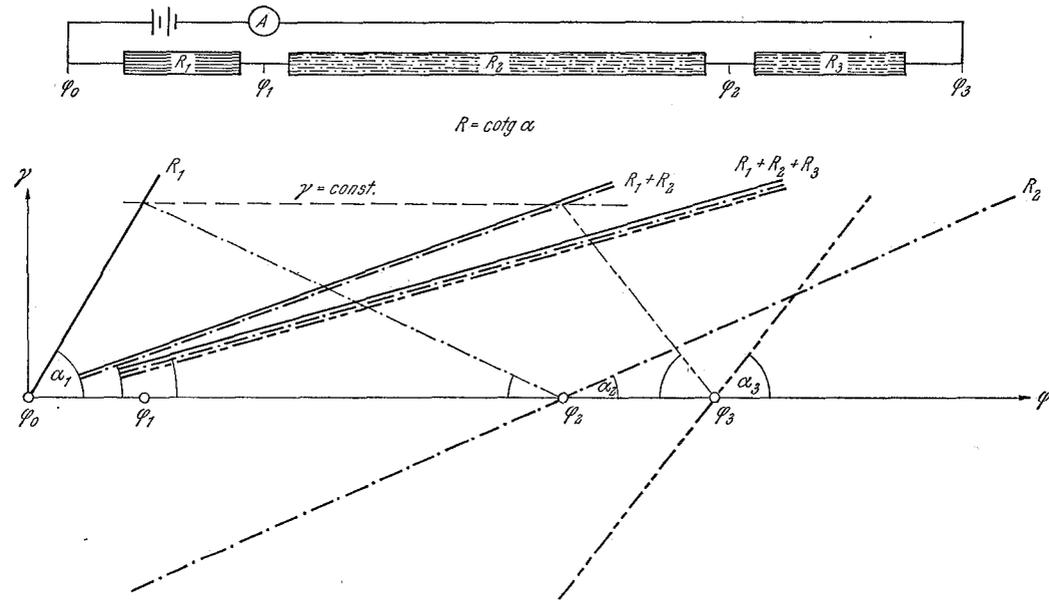


Abb. 2. Hilfsfigur zur Widerstandsaddition im Stromdichte-Potential-Diagramm. Im oberen Teil des Bildes sind drei Widerstände hintereinander geschaltet mit den zugehörigen Teilspannungen gegeben. Im unteren Bild sind maßstablich die zugehörigen Stromdichte-Potential-Kurven der Einzelwiderstände sowie die ihrer Summen konstruiert, wobei zu jedem Wert  $\varphi_{1,2,3}$  der gleiche Wert  $\gamma$  gehört

Folgende Gründe führen nun dazu, das Elektroden-Potential  $\varphi$  statt durch einen veränderlichen Außenwiderstand  $R_a$  mittels eines elektronischen Reglers über die Zellspannung als eine veränderliche Ausgangsspannung  $U$  vorzugeben.

1. Änderungen in der Polarisation, wie sie in Abweichungen vom linearen Verlauf der Stromdichte-Potentialkurve besonders im Bereich negativer Steilheit zum Ausdruck kommen, haben ihre Ursache in zeitlichen, unter Umständen schnell verlaufenden stofflichen Veränderungen an der Elektrodenoberfläche. Die Änderungen sollen quasistationär, d. h. schon bei differentieller Änderung des Elektrodenpotentials, ausgeregelt werden. Dies erfordert eine laufende, genügend schnelle Regelung.

2. Instabilität im Gebiet negativer Steilheit soll auf den durch den ohmschen Zellwiderstand vorgegebenen Mindestbereich beschränkt bleiben. Dies erfordert, daß der äußere Widerstand  $R_a$  gegenüber dem Elektrolytwiderstand  $R_e$  vernachlässigbar sein muß, so daß praktisch die Zellspannung als Stellgröße eingeht.

Aus diesen Forderungen folgt bereits das Arbeitsprinzip eines Potentiostaten: An einem Spannungsteiler wird das gewünschte Soll-Potential abgegriffen und mit dem über eine Bezugselektrode gemessenen Ist-Potential der Meßelektrode verglichen. Der Fehler  $\Delta\varphi = \varphi_{\text{Soll}} - \varphi_{\text{Ist}}$  wird verstärkt und letztlich als Klemmspannung wieder in die Zelle eingespeist.

Je größer der Verstärkungsgrad des Potentiostaten, desto kleiner ist die zur Ausregelung benötigte Potentialdifferenz  $\Delta\varphi$ . Von *J. Osterwald*<sup>11</sup> wurden die Beziehungen zwischen der Regeldifferenz und den Kennwerten eines Potentiostaten eingehender untersucht.

Die Abweichung zwischen Ist- und Soll-Potential ist jedoch an sich innerhalb gewisser Grenzen unwichtig, wenn das Ist-Potential gesondert zur Anzeige gelangt. Es muß jedoch beachtet werden, daß das gemessene Ist-Potential selbst wiederum Abweichungen vom wahren Elektroden-Potential haben kann, da die Meßsonde einmal eine Abschirmung hervorruft und sie andererseits in Abhängigkeit ihres Abstandes von der Elektrode einen ohmschen Spannungsabfall mitmißt.

In einem 1-m Elektrolyten hat die Leitfähigkeit einen Wert in der Größenordnung von  $0,1 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Daraus folgt bei einem Abstand von 1 mm eine Potential-Fehlmessung, die zahlenmäßig mit der Stromdichte in Milliampere übereinstimmt. Bei der anodischen Auflösung für die Ausscheidungsanalyse kann entsprechend der dort verwendeten Stromdichten die Abweichung bis zu etwa 40 Millivolt betragen.

Der von der Meßsonde miterfaßte Spannungsabfall im Elektrolyten bedingt eine Verzerrung in der gemessenen Stromdichte-Potentialkurve, so daß im Gebiet negativer Steilheit die Kurve bis über  $90^\circ$  zurücklaufen kann, wie in Abb. 1 dargestellt ist.

Der Teilwiderstand zwischen Sonde und Meßelektrode setzt also die durch den geringen Innenwiderstand  $R_i$  des Potentiostaten zur Verfügung stehende Regelsteilheit  $S_p = 1/R_i$  ebenso herab wie der restlich verbleibende Zellwiderstand. Die effektive Regelsteilheit  $S_{\text{eff}}$  der potentiostatischen Anordnung ist also nicht durch die Steilheit  $S_p$  des Potentiostaten gegeben, wie verschiedentlich angenommen wird, sondern durch

$$S_{\text{eff}} = 1 : (R_e + R_i + R_g).$$

Im Hinblick auf die oben geforderte Einengung instabiler Bereiche nützt es somit wenig, wenn der Innenwiderstand des Potentiostaten in Größenordnungen unter dem Innenwiderstand der Zelle gehalten wird. Da in den gebräuchlichen Elektrolyse-Glocken der Elektrolytwiderstand allein schon über 1 Ohm liegt, wäre unter diesem Gesichtspunkt schon ein Potentiostaten-Innenwiderstand von 0,1 Ohm hinreichend. Natürlich geht eine Vergrößerung des Innenwiderstandes auf Kosten der Frequenzbreite, an die bei Untersuchungen über Elektrodenkinetik Forderungen bis zu  $10^6$  H gestellt werden. Für ein technisches Verfahren scheinen jedoch Regelzeiten von  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  Sekunden bereits ausreichend zu sein, wenn bei der Potentialvorgabe auch der Rand des Instabilitätsbereiches zur Vermeidung von Regelschwingungen vermieden wird. — Wichtig scheint andererseits, daß die Soll-Potentialvorgabe zur Aufnahme von Stromdichte-Potentialkurven so gestaltet ist, daß ohne Umschaltung vom kathodischen auf anodischen Bereich, was stets mit einer unnötigen Polarisierung der Probe verbunden ist, der ganze gewünschte Potentialbereich kontinuierlich ohne Sprungstelle durchgemessen werden kann; vergleiche dazu Abb. 3. In diesem Zusammenhang sei auch angemerkt, daß von der Regelung keine wesentlich höhere Genauigkeit verlangt werden sollte, als das Diagramm, in dem die bereits mit Fehlern belasteten Kurven zur späteren Verwendung eingetragen werden, hernach wiedergibt. Ein entsprechend den technischen Belangen vereinfachter Potentiostat befindet sich in der Entwicklung.

#### Potentialeinstellung an heterogenen Elektroden

Setzt man eine mehrphasige Elektrode bei konstantem, anodischem Potential der Elektrolyse aus, so gehen alle Phasen, die in bezug auf das vorgegebene Potential unedler (Polarisation eingerechnet) sind, in Lösung. Der durch das Vorgabe-Potential so gegebene Schnitt in der Auflösung stellt aber keineswegs eine Einschränkung des Verfahrens dar, da geeignete Elektrolyte die hier benutzten Relationen edel und unedel mit Rücksicht auf die Polarisierung auch umkehren (z. B. durch Komplexbildung). Problematischer ist bei heterogenen Elektroden, wie sie bei metallkundlichen Untersuchungen vorliegen, vielmehr die Potentialvorgabe, da die Mehrphasigkeit strenggenommen ein konstantes Potential

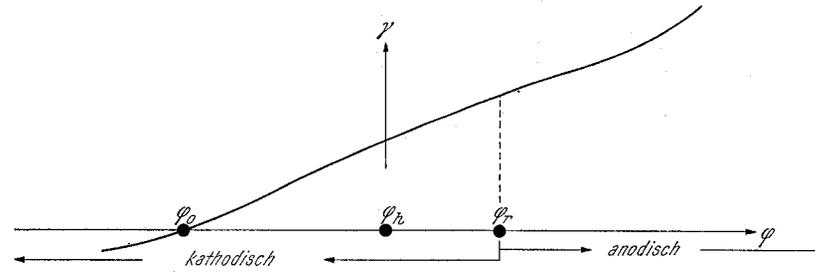
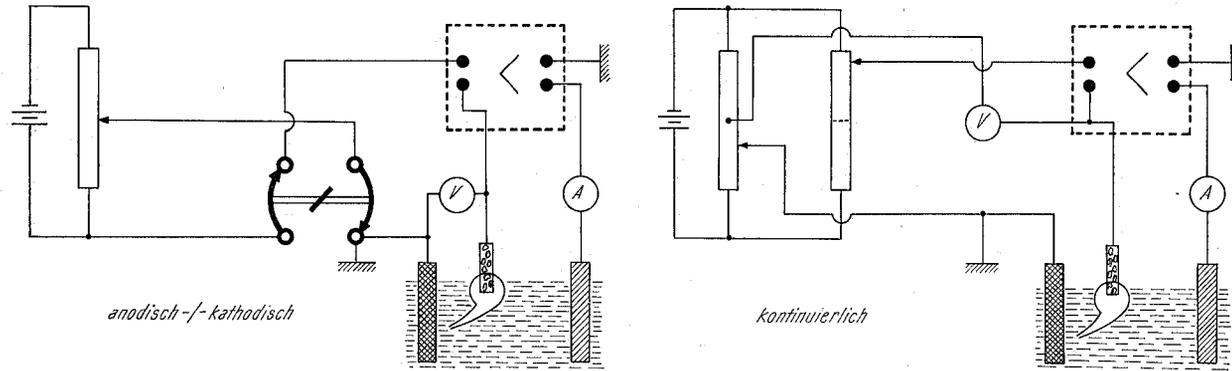


Abb. 3. Links: Sollspannungsvorgabe mit Bereichsumschalter vom anodischen auf kathodischen Potentialbereich, bezogen auf Referenzelektrode. Rechts: Kontinuierliche Vorgabe ohne Umschaltung. Unten: Bei Vorgabe über Bereichsumschalter entsteht bei der Aufnahme von Stromdichte-Spannungskurven beim Umschaltpotential  $\varphi_r$  eine Unstetigkeit, da das Vorgabepotentiometer zurück und neu eingestellt werden muß

an der Elektrodenoberfläche ausschließt. Erst in einer gewissen Entfernung im Elektrolyten werden die von der Oberfläche ausgehenden Potentiallinienverbiegungen abgeklungen sein. Zur Abschätzung eines dafür hinreichenden Abstandes  $E$  dient folgende Überlegung: Da nach Möglichkeit alle Phasen außer der Matrix selbst unangegriffen bleiben sollen, seien sie extrem als Nichtleiterinseln vom Durchmesser  $d$  angenommen. Sicherlich ist dann im Innern des Elektrolyten die durch die

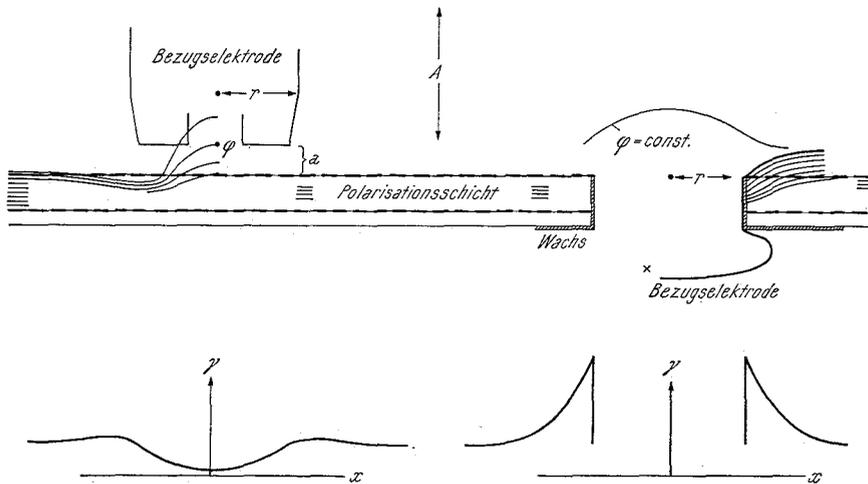


Abb. 4. Störung des Potentialfeldes am Ort der Meßsonde. Links: Bezugselektrode vor der Meßelektrode. Rechts: Bezugselektrode hinter einem Loch in der Meßelektrode. Unten: Jeweils zugehöriger Verlauf der Stromdichte im Meßgebiet längs der Meßelektrode

Inseln hervorgerufene Potentiallinienverbiegung abgeklungen, wenn  $E \gg d$ . Nimmt man die größte Ausdehnung  $d$  der Phasen kleiner als  $100 \mu$  an, dann dürfte mit  $E = 1 \text{ mm}$  ein genügend großer Abstand der Meßsonde von der Elektrodenoberfläche gewährleistet sein.

#### Einfluß des Meßsondenortes auf die Messung

Es wurde vorgeschlagen<sup>12</sup>, den Meßfehler in der Potentialbestimmung dadurch zu überprüfen, daß die Messung hinter einer Durchbohrung der abisolierten Rückseite der Meßelektrode kontrolliert wird, da in dieser Meßanordnung der sonst miterfaßte Spannungsabfall im Elektrolyten verschwinden sollte. Der Unterschied zwischen beiden Meßanordnungen sei nachstehend erörtert, wobei zunächst die übliche Anordnung mit Meßsonde vor der Meßelektrode behandelt werden soll: vergl. Abb.4.

Der Abstand zwischen Meß- und paralleler Gegenelektrode sei durch  $A$  gegeben. Die Entfernung zwischen Meßsonde vom Radius  $r$  und der Meßelektrode betrage  $E$ . Die ungestörte Stromdichte sei  $\gamma$ , die Leit-

fähigkeit im Elektrolyten  $\sigma$ . Die Polarisation sei mit  $S = \frac{\gamma}{\varphi}$  gegeben, der hierbei auftretende Meßfehler im Potential sei mit  $\Delta\varphi_{\text{Sonde}}$  bezeichnet.

Aus dimensionalanalytischen Gründen folgt für  $A \gg E$

$$\Delta\varphi_{\text{Sonde}} = \frac{\gamma \cdot E}{\sigma} \left\{ 1 - f\left(\frac{S \cdot r}{\sigma} : \frac{r}{E}\right) \right\}.$$

Für  $E \gg r$  gibt der erste Term den Spannungsabfall im Elektrolyten an, während der zweite Term mit der noch von zwei Variablen abhängigen unbekannteten Funktion  $f$  als Faktor die Spannungsverminderung infolge der durch die Meßsonde herbeigeführten Abschirmung angibt. Da beide Terme unterschiedliche Vorzeichen haben, kann der Meßfehler  $\Delta\varphi$  bei geeignetem Abstand durchaus verschwinden, wobei in Näherung  $\frac{d^2\varphi}{dE^2} = 0$  gelten sollte.

Das gemessene Potential gibt dann trotz  $\Delta\varphi = 0$  zwar nicht das Elektrodenpotential vor der Sonde, wohl aber das gewünschte Elektrodenpotential in weiterer Umgebung wieder.

Wird die Meßsonde im Unterschied zum Vorangegangenen nun hinter eine Durchbohrung vom Durchmesser  $d$  geführt, so folgt aus dimensionsanalytischen Gründen für  $A \gg d$

$$\Delta\varphi_{\text{Loch}} = \frac{\gamma \cdot d}{\sigma} \cdot g\left(\frac{S \cdot d}{\sigma}\right),$$

wobei  $g$  wiederum eine unbekanntete, nur der genaueren Rechnung zugängliche Funktion darstellt. Unter Annahme, daß sie für hinreichend kleines Argument, also für  $d \ll \frac{\sigma}{S}$ , in eine Taylorsche Entwicklung überführt werden kann, folgt in erster Näherung:

$$\Delta\varphi_{\text{Loch}} = \frac{\gamma \cdot s}{\sigma^2} \cdot d^2 \cdot \text{const},$$

wonach, wie erwartet, der Fehler mit dem Quadrat des Lochdurchmessers abnimmt.

### Zusammenfassung

Für die potentiostatisch geführte metallkundliche Analyse wird die Grenze der durch die Elektrolysenzelle mitvorgegebene Regelsteilheit erörtert. Die Größe des Meßfehlers bei der Potentialbestimmung an strombelasteten, mehrphasigen Elektroden wird in Abhängigkeit der System-Parameter untersucht.

### Summary

The limit of the control steepness imposed by the electrolysis cell is noted for the metallographic analysis potentiostatically. The extent of the error in determining the potential of polyphase electrodes carrying current was studied in relation to the parameters of the system.

### Résumé

Discussion concernant la cellule électrolytique pour l'analyse potentiostatique des métaux. Etude de la valeur de l'erreur dans le cas de la détermination du potentiel avec électrodes chargées, à plusieurs phases, suivant les paramètres du système,

### Literatur

- <sup>1</sup> *H. Sundermann*, Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 371 (1959).
- <sup>2</sup> *H. Sundermann*, Werkst. u. Korrosion **11**, 889 (1964).
- <sup>3</sup> *W. Koch* und *H. Sundermann*, J. Iron Steel Inst. **190**, 373 (1958).
- <sup>4</sup> *H. Sundermann*, Akademie-Verlag Berlin, 1962, Forschungsheft C 103.
- <sup>5</sup> *H. Sundermann*, Mem. sc. Rev. Met. **9**, 655 (1961).
- <sup>6</sup> *G. R. Fitterer*, Amer. Inst. Min. Met. Ing., Techn. Publ. **1931**, 440.
- <sup>7</sup> *R. Treje* und *C. Benedicks*, Jernkont. Ann. **116**, 165 (1932).
- <sup>8</sup> *P. Klünger* und *W. Koch*, Beiträge zur metallkundlichen Analyse, Düsseldorf 1949.
- <sup>9</sup> *H. Sundermann*, Neuerungen auf dem Gebiet der Isolierungsverfahren, vorgetragen 6. 12. 1955, Düsseldorf, VDEh-Ausschuß für chem. metallk. Fragen; vgl. auch: Wirtschafts- u. Verkehrsministerium NRW Forschungsbericht 599, Opladen 1958, Kultusministerium NRW Forschungsbericht 703, Köln und Opladen 1959, *W. Koch*, Metallkundliche Analyse, Düsseldorf 1965.
- <sup>10</sup> *H. Lüdering*, Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 605 (1959).
- <sup>11</sup> *J. Osterwald*, Electrochim. Acta **9**, 451 (1964).
- <sup>12</sup> *J. Sinkovic*, persönlicher Hinweis.