

DK 621.317.735:621.315.61:669.15:
621.357.1:669.15

**FORSCHUNGSBERICHTE
DES WIRTSCHAFTS- UND VERKEHRSMINISTERIUMS
NORDRHEIN-WESTFALEN**

Herausgegeben von Staatssekretär Prof. Dr. h. c. Dr. E. h. Leo Brandt

Nr. 599

Prof. Dr. phil. Walter Koch

Dipl.-Phys. Dr. phil. Heinz Sundermann

Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf

**Elektrochemische Grundlagen der Isolierung
von Gefügebestandteilen in metallischen Werkstoffen**

Als Manuskript gedruckt



SPRINGER FACHMEDIEN WIESBADEN GMBH

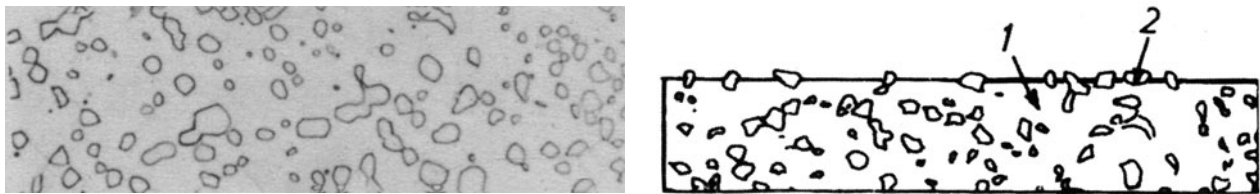
ISBN 978-3-663-03604-3 ISBN 978-3-663-04793-3 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-663-04793-3

G l i e d e r u n g

Vorwort	S. 5
I. Sekundärreaktionen während der Elektrolyse	S. 6
1. pH-Verschiebungen in Alkalihalogenid-Lösungen	S. 6
2. Einfluß der Legierungselemente auf die pH-Verschiebung	S. 10
3. pH-Verschiebungen im zittrathaltigen Elektrolyten	S. 11
II. Einfluß des passiven Verhaltens der Stähle bei der anodischen Auflösung	S. 12
1. Die Stromdichte-Potential-Kurven bei den verschiedenen Elektrodensystemen der elektrolytischen Isolierung	S. 13
2. Der Mechanismus der Lochfräßbildung	S. 22
III. Beeinflussung der elektrochemischen Bedingungen bei der Auflösung chemisch beständiger Stähle	S. 26
IV. Die elektrochemischen Bedingungen am Isolat	S. 30
V. Der Einfluß der Oberflächenstruktur auf Stromdichte und Potential	S. 36
1. Über den Einfluß der Polarisation	S. 36
2. Der Einfluß der Geometrie	S. 40
3. Der Einfluß der Geometrie des Isolierungsgefäßes.	S. 44
Die Entwicklung eines geometrisch günstigen Gerätes	S. 45
VI. Zusammenfassung	S. 48
Literaturverzeichnis	S. 50

Vorwort

In der Metallographie werden die verschiedenen Gefügebestandteile eines Metalls durch spezifische Ätzverfahren sichtbar gemacht. Das Ägens, das auf die polierte Metalloberfläche einwirkt, löst verschiedene Phasen unterschiedlich, und es entsteht ein Gefügerelief, bei dem die schwerer löslichen Bestandteile hervorstehen.



A b b i l d u n g 1

Gefügerelief eines langzeitig geblühten technischen Stahles

a) Aufsicht

b) Sicht in der Schlifffebene

Abbildung 1 zeigt das am Beispiel eines langzeitig geblühten technischen Stahles, dessen Gefüge, Abbildung 1a, im wesentlichen aus α -Eisen-Mischkristallen, dem sog. Ferrit (1), und Mischkristallen des rhombischen Eisenkarbids $(Fe, Me)_3C$, dem sog. Zementit (2), besteht (Me = Legierungsmetall). Durch das Ätzen erfolgt, Abbildung 1b, ein gewisses Freilegen der Zementitteilchen. Denkt man sich diesen Vorgang konsequent weitergeführt bis zum völligen Auflösen des Ferrits und völligen Freilegen der Zementitkristalle, so kommt man zu einer "Isolierung" des Zementits.

Gelingt eine Isolierung, so erhält man die freigelegten Teilchen, das "I s o l a t", in Form eines feinen Kristallpulvers. Man kann es dann einer eingehenden analytischen und strukturanalytischen Untersuchung zuführen und auch viele weitere Eigenschaften, magnetische und optische, Dichte und chemische Eigenschaften leichter daran studieren, als das im Stahlgefüge möglich ist.

Das vom Zementit Gesagte gilt sinngemäß auch für alle anderen im Stahl auftretenden Phasen. Bei mehrphasigem Aufbau des Gefüges führt das Freilegen aber nicht, wie in obigem Beispiel, zu einem Isolat, das aus einer

Phase besteht, sondern aus einem Gemenge mehrerer nebeneinander freigelegter Phasen, aus denen man dann die zu untersuchenden mit Hilfe von geeigneten Trennverfahren abzusondern hat.

Die Isolierungs- und Trennverfahren wurden ähnlich wie die Ätzverfahren in der Metallographie im Laufe der Zeit aus Beobachtungen und Erfahrungen entwickelt. Es ist aber heute möglich, die wissenschaftlichen Grundlagen dieser Verfahren zu erarbeiten und die weitere Entwicklung systematisch zu betreiben.

Die vorliegende Untersuchung wurde mit Unterstützung des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums des Landes Nordrhein-Westfalen durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

I. Sekundärreaktionen während der Elektrolyse

Die nach der anodischen Auflösung der Grundmasse verbleibenden aus den Werkstoffen isolierten Verbindungen, Oxyde, Sulfide, Karbide, Phosphide, Nitride, intermetallische Phasen usw. sind von Fall zu Fall sehr unterschiedlich. Sie betragen größenordnungsmäßig 0,01 bis $> 5\%$ der gelösten Legierung. Bei einer Auflösung von höchstens 5, mindestens 1 g, erhält man somit eine Isolatmenge, die zumeist zwischen 0,5 und 50 mg liegt. Für die Untersuchung einer Phase stehen dann oft nur Milligramme oder weniger zur Verfügung.

Das Freilegen so geringer Mengen an Gefügeteilchen in analysenreiner Form erfordert eine sehr sorgfältige Beachtung aller bei der Elektrolyse möglichen störenden Nebenerscheinungen, die zu einer Verunreinigung des Isolates führen können. Zu diesen störenden Erscheinungen gehören als wichtigste alle Fällungen und Trübungen, die im Elektrolyten entstehen können, oberflächliche Veränderungen des Isolats durch chemischen oder elektrochemischen Angriff und Ausfällungen von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oder $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Wir betrachten zunächst die Entstehung der letzteren.

1. pH-Verschiebungen in Alkalihalogenid-Lösungen

Die wichtigsten elektrochemischen Reaktionen bei der anodischen Auflösung von reinem Eisen seien anhand der Abbildung 2 am Beispiel einer Kaliumbromidlösung erörtert.