

# **Zur Dynamik des elektrochemischen Metallabtrags**

vom Fachbereich 2 (Biologie / Chemie)  
der Universität Bremen  
genehmigte

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

von  
Dr.-Ing. Dipl.-Ing. Magnus Buhlert

Bremen, Oktober 2005

*Verlässt man nie den herrlichen elektrochemischen Leitfaden,  
so kann uns das Übrige auch nicht entgehen.*

Goethe in einem Brief an Döbereiner

1. Gutachter: Prof. Dr. habil Peter Jörg Plath
  2. Gutachter: Prof. Dr. Wolfram Schröer PhD
-

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	5
2	Dynamik elektrochemischer Reaktionen und Metallauflösung .....	6
	2.1 Auflösung von Kobalt.....	7
	2.2 Ätzen von Stahl in Eisen(III)-chlorid Lösungen.....	7
	2.3 Elektrolytisches Glänzen – elektrolytisches Polieren.....	8
	2.3.1 Veränderliches Potential beim Elektropolieren.....	10
	2.3.2 Räumliche Strukturbildung .....	13
	2.3.3 Dynamik in der Hull-Zelle .....	28
	2.3.4 Mikroelektropolieren mittels gepulstem Strom .....	32
3	Zusammenfassung .....	36
4	Danksagung .....	38
5	Literaturverzeichnis .....	39
Appendix 1.....		43
	Sydow, U.; Buhlert, M.; Plath, P.J.: Fractal Characteristics of Electropolished Metal Surfaces. Akzeptiert von Discrete Dynamics in Nature and Society. ....	43
Appendix 2.....		53
	Buhlert, M.; Awad, A.; Plath, P.J.; Dobrescu, G.; Gartner, M.; Gavrilă, R.: A fractal study on electropolished Aluminium. Akzeptiert von Discrete Dynamics in Nature and Society. ....	53
Appendix 3.....		65
	Buhlert, M.; Gerlach, C.; Sydow, U.; Sauerbrei, S.; Plath, P.J.: Strukturen je nach Lage des Werkstücks. In: Jahrbuch der Oberflächentechnik 2003, Zielonka, A. (Herausgeber). Band 59. Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau. 2003, S. 61-70. Und: Galvanotechnik. Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau. Bd. 94 (2003) Nr. 8, S. 1864-1873.....	65
Appendix 4.....		77
	Buhlert, M.; Gerlach, C.; Visser, A.; Plath, P.J.: Moving Fronts of Oxygen Evolution During Electropolishing in Different Electrochemical Cells. Akzeptiert von Discrete Dynamics in Nature and Society.....	77
Appendix 5.....		90
	Buhlert, M.; Sydow, U.; Plath, P.J.: Distinct Dynamics on Both Sides of a Metallic Workpiece Electrode. Vorbereitet für Chem. Eng. Sc.....	90
Appendix 6.....		103
	Buhlert, M; Plath. P.J.: Mikrostrukturieren mittels gepulstem Elektropolieren. Galvanotechnik. Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau. 95 (2004) 3, S. 742-747. 103	
Appendix 7.....		110
	Wissenschaftliche Veröffentlichungen .....	110
	Eingereichte Patentschriften - Gebrauchsmusteranmeldungen.....	114
	Präsentierte wissenschaftliche Poster .....	117



## 1 Einleitung

Das elektrochemische Abscheiden und Auflösen von Metallen wird beobachtet und untersucht, seitdem Wissenschaftler damit begonnen haben, mit Elektrizität zu experimentieren. So waren unter anderem Batterien und Akkumulatoren sowohl wichtige Energiequellen, als auch gewichtiger Untersuchungsgegenstand zu Beginn des 19. Jahrhunderts. Beispielhaft seien hier nur die Arbeiten von Faraday erwähnt, der neben anderem darlegte, dass Elektrizität durch Strom und Spannung charakterisiert ist und dass es keinen Unterschied macht, aus welcher Quelle die elektrische Energie stammt [Fara, 1833; Fara, 1834]. Gleichzeitig beobachtete er, dass um bestimmte Reaktionen hervorzurufen, ein bestimmtes Potential erforderlich ist. Er zeigte auf, dass die Menge des abgeschiedenen Metalls proportional zur Ladungsmenge ist. Daraus resultierte das Faradaysche Gesetz, das er auf der damaligen Wissensbasis natürlich noch nicht in der heute bekannten Form formulierte.

Unter den Pionieren der Elektrochemie ist auch Fechner zu nennen, der eine erste Beschreibung oszillierenden elektrochemischen Verhaltens lieferte [Fech, 1828]. Um verschiedene Metalle in eine Reihenfolge elektromotorischer Kraft einzuordnen, verglich er sie. Dabei beobachtete er, dass bei Versuchen mit Eisen und Silber in Schwefelsäure diese Metalle ein zeitlich veränderliches Auslenken einer Magnetnadel hervorrufen. Ostwald konnte im Jahre 1900 vom „schwingenden“ Chrom berichten [Ostw, 1900]. Dabei stellte er bei der Aufnahme von Potential-Zeit-Kurven während der Auflösung von Chrom in Salzsäure eine oszillierende Bildung von Wasserstoff fest. Andere Forscher konnten dieses Verhalten bei der Auflösung von Chrom in Säuren nicht bestätigen. Deshalb wiederholte Rabbow gemeinsam mit Plath die Versuche mit modernen Potentiostaten an dem Originalmaterial Ostwalds. Sie konnten die Oszillationen reproduzieren und gewannen so Anhaltspunkte dafür, dass diese auf Verunreinigungen des Chroms, das Ostwald verwendet hat, zurückzuführen sind [Rabb, 2005].

---

## 2 Dynamik elektrochemischer Reaktionen und Metallauflösung

Die Untersuchung nicht-linear dynamischer Vorgänge hat in den letzten Jahrzehnten zunehmend an Bedeutung gewonnen. Elektrochemische Reaktionen haben gegenüber anderen nicht-linear dynamischen Vorgängen den Vorteil, dass Kontrollparameter der Vorgänge relativ einfach zu variieren sind. So können mit Hilfe von Potentiostaten und Galvanostaten Strom oder Spannung (Kontrollparameter) einer elektrochemischen Reaktion variiert werden, und es lassen sich mit unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten Potentials scans respektive Stromscans durchführen. Dabei kann man zum Beispiel das dynamische Antwortverhalten des Systems auch auf geringfügige Änderung der Kontrollparameter untersuchen.

Es gibt eine ganze Reihe von Arbeiten, die sich mit der Dynamik der elektrochemischen Auflösung passivierbarer Metalle respektive Legierungen wie z.B. Eisen, Stahl und Nickel in verdünnter Schwefelsäure oder salpetersaurer Lösung bzw. von Kobalt in Phosphorsäure beschäftigen [Bon, 1948; Fran, 1953; Heu, 1956; Bal, 1984; Bock, 1993; Lev, 1990; Hai, 1992; Kop, 1991; Kop, 1992; Bell, 1992; Hud, 1994]. Schon früh wurden erste mathematische Modelle für derartige Systeme entwickelt, so von Franck [Fran, 1961].

Bei der Auflösung von Stahl in konzentrierter Eisen(III)-Chloridlösung, welche zusammen ein nicht-passivierbares System bilden, treten sowohl Potentialoszillationen als auch räumliche Strukturbildungen auf [Fett, 1993; Fett, 1995; Fett, 1997; Baun, 2002; Baun, 2002a; Baun, 2002b; Baun, 2003].

In jüngerer Zeit sind für andere elektrochemische Systeme Arbeiten zu ihrer jeweiligen Dynamik und der dabei beobachteten raumzeitlichen Strukturbildung vorgelegt worden. Hierzu gehören insbesondere die Arbeiten der Gruppen von Sheintuch et al. [Lev, 1990, Hai, 1992], Koper et al. [Kop, 1991; Kop, 1992], sowie der Gruppen um Hudson [Bell, 1992; Hud, 1994] und um Krischer [Flät, 1995, Krischer, 2001].

Von Seiten der Elektrochemie gibt es eine Vielzahl von Untersuchungen mit der rotierenden Scheibenelektrode. Doch nur in sehr wenigen Arbeiten wird auf den Zusammenhang zwischen dem elektrochemisch bedingten Massentransport und turbulenten Strömungen infolge der Rotation einer Elektrode eingegangen. So verwenden Gabe et al. [Gabe, 1987] raue Elektrodenoberflächen zylindrischer Elektroden, um den Massentransport zu erhöhen. Rogers et al. [Roge, 1963] untersuchten den Einfluss kleiner Unebenheiten in der Elektrodenoberfläche auf den Massentransport an der rotierenden Scheibenelektrode und fanden dabei die Ausbildung von "Spiralmustern" bei der Metallabscheidung.

Zwischen den Mustern, die bei der elektrochemischen Metallabscheidung und bei der Metallauflösung auftreten, besteht kein grundsätzlicher Unterschied. Im Grunde ändert sich nur die Richtung des Stofftransportes der Metallionen und die hat keinen Einfluss auf die im Zusammenspiel zwischen elektrochemischen Reaktionen und Hydrodynamik auftretenden Strukturbildungsprozesse.

---

Die Spiralen abgeschiedener Metalle an rotierenden Scheibenelektroden entstehen an Unebenheiten. Rogers et al. [Roge, 1963] behaupten, dass es keine Evidenz für eine Separation von laminarer und turbulenter Strömung in der Grenzschicht bzw. für eine Wirbelbildung in dem spiralförmigen "Kielwasser" der Störstellen gäbe. Jarre [Jar, 1996] konnte jedoch nachweisen, dass insbesondere die Unebenheiten die Spiralen an der rotierenden Oberfläche verankern, da sie sich sonst wie Görtlerwirbel relativ zur Oberfläche selbst drehen müssten und somit keine ortsfesten Ätzmuster zu beobachten wären.

Die Bildung derartiger spiralförmiger Strukturen an rotierenden Scheibenelektroden ist beispielsweise von Piontelli et al. [Pion, 1969] grundsätzlich beschrieben worden. Dabei stellte er die auftretenden Morphologien ausführlich da. Allerdings befasst sich die Arbeit nicht näher mit dem Zusammenwirken zwischen Hydrodynamik und Elektrochemie bei der Strukturbildung.

## **2.1 Auflösung von Kobalt**

Mit den Forschungen zur Auflösung von Kobalt in phosphorsaurem Milieu von Otterstedt in der Gruppe von Jaeger und Plath gelang es erstmals, die Beschleunigung von Potentialwellen des Aktiv-Passiv-Übergangs und die Erscheinung des "Backfiring" bzw. der "Modulierten Wellen" auf den Elektrodenflächen zu beobachten. Dabei sendet eine periodisch fortlaufende Welle periodisch Wellen in entgegengesetzter Richtung aus [Ott, 1993; Ott, 1996; Ott, 1996a; Ott 1996b]. Arbeiten von Sydow und anderen in der Gruppe von Plath haben gezeigt, dass umlaufende Potentialwellen an ringförmigen Kobaltelektroden auftreten können, die verschiedene Dynamiken aufweisen. In der Gruppe um Krischer wurden diese modelliert.

## **2.2 Ätzen von Stahl in Eisen(III)-chlorid Lösungen**

Fette gelang es, unter galvanostatischen Bedingungen starke Potentialoszillationen (bis zu 1-2 V) in konzentrierter  $\text{FeCl}_3$ -Lösungen an nicht-passivierbaren Stahlelektroden zu beobachten [Fett, 1995; Fett 1997].

Eine hydrodynamische Strukturbildung wurde von Fette [Fett, 1995] bei der anodischen Auflösung von Stahl in konz.  $\text{FeCl}_3$ -Lösung bei hängender Elektrodenanordnung gefunden.

Krischer und Ertl wiesen in ihren experimentellen und theoretischen Arbeiten zur elektrochemischen Oxidation von Peroxodisulfat darauf hin, dass neben der Diffusion insbesondere auch die Migration der Ionen im elektrischen Feld eine entscheidende Rolle bei der Musterbildung an der Elektrode spielt. Sie beobachteten sich beschleunigende Wellen auf der Elektrode [Flät, 1995, Flät, 1995a, Maz, 1997].

Fette und Baune [Fett, 1995; Baune, 2002] zeigten, dass in diesem System räumliche Strukturbildungen entstehen, weil Elektrolyt höherer Dichte absinkt und frischer aufsteigt und somit eine Konvektionsströmung im System entsteht. Dies geht soweit, dass an rotierenden Scheibenelektroden Rollzellen ausgebildet werden, deren Form ab einer definierten Drehzahl (in einem definierten Drehzahlbereich) qualitativ invariant gegenüber Änderungen der Drehzahl ist. Die durch das Ätzen entstehenden strukturell stabilen Unebenheiten in der rotierenden Scheibe sind dafür verantwort-

---

lich, dass sich die Spiralmuster überhaupt als raumfeste Ätzmuster ausbilden, diese Beobachtung entspricht ganz dem Sinn der Arbeiten von Jarre et al. [Jar, 1996].

Durch Videoaufzeichnungen konnte Fette belegen, dass Oszillationen bei der Stahlauflösung an ruhenden (hängenden) Elektroden zu einer natürlichen Konvektion führen, die sich durch die mit ihr verbundene Musterbildung sowohl im Videofilm wie auch in den Ätzfiguren auf der Stahlscheibe zu erkennen gibt [Fett, 1995]. Die Oszillationen ließen sich auch bei langsamer Rotation der Elektrode noch aufrechterhalten, doch nur bis maximal 80-100 U/min. Ob und wie unter Rotationsbedingungen die Musterbildung in der Lösung stattfindet und wie die beobachteten Oszillationen damit zusammenhängen, konnte von Fette nicht geklärt werden. Weiterhin hat Fette gezeigt, dass die Oszillationen in dem von ihm untersuchten System nur in einem sehr kleinen Temperaturintervall zwischen 15 und 30 °C auftreten.

Baune hat diese Untersuchungen in der Gruppe von Plath vertieft. Er konnte nachweisen, dass an rotierenden und nicht rotierenden Scheibenelektroden Strukturen beim Ätzen entstehen, die durch das Zusammenspiel zwischen elektrochemischer Auflösung und Hydrodynamik des Systems hervorgerufen werden. Die an Chrom-Nickel-Stahl in hochkonzentrierter (3,5 M) Eisen(III)-chlorid beobachteten Strukturbildungsprozesse laufen auch in anderen Systemen ab [Baun, 2002; Baun, 2002a, Baun, 2002b; Baun, 2003; Pla, 2004]. Bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten (1000-6000 U/min) ergeben sich spiralförmige Muster in Form logarithmischer Spiralen, die invariant gegenüber der Rotationsgeschwindigkeit sind. Dies konnte durch das konstante Verhältnis von tangentialer zu radialer Strömung von 1 zu  $\sqrt{2}$  erklärt werden [Baun, 2002; Baun, 2002a; Pla, 2004]. Die bei langsamer Rotationsgeschwindigkeit entstehenden Strukturen ließen sich auf die Hydrodynamik des Systems zurückführen. Dichter, mit abgetragenen Metallionen beladener Elektrolyt sinkt ab, während frischer Elektrolyt nach oben steigt und einen lokal verstärkten Abtrag hervorruft. Es bilden sich Rollzellen aus [Baun, 2002; Baun, 2002b]. Außerdem weist das System Potentialoszillationen auf. Zum einen traten dabei klassische elektrochemische Oszillationen auf, zum anderen kam es zu Oszillationen aufgrund des variierenden Abstandes zwischen starrer Potentialsonde und den sich ausprägenden Strukturen, was eindeutig mit dem sich bei der Rotation der Elektrode zeitlich periodisch ändernden Abstand zusammenhängt. Damit konnte bewiesen werden, dass die Oszillationen durch das Zusammenspiel zwischen den hydrodynamischen Strukturen in der Grenzschicht und dem elektrochemischen Abtragsvorgang zustande kommen [Baun, 2002; Baun, 2003].

### **2.3 Elektrolytisches Glänzen – elektrolytisches Polieren**

Für das elektrochemische Abtragen von Metallen mit Fremdstromquelle werden je nach Metall und Bearbeitungsverfahren bestimmte Elektrolyte eingesetzt. So werden zum Herstellen möglichst glatter und glänzender Oberflächen durch Elektropolieren Gemische aus Mineralsäuren Wasser und Alkohol oder Lösungen mit grenzschichtbildenden Salzen eingesetzt [Pieß, 1984]. Erste Veröffentlichungen über Verfahren zum elektrochemischen Glänzen kommen von Beutel [Beu, 1907], der Gold in cyanidischen und ferrocyanidischen Bädern elektropolierte und von Spitalski [Spi, 1910], der Silber elektrolytisch glänzte. Heutige Verfahren gehen allerdings auf Figour und Jacquet [Fig, 1930; Jac, 1935; Jac, 1936; Jac, 1956] zurück, die unabhängig davon

in den 30-iger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts das Verfahren systematisch untersuchten und zur Produktionsreife brachten.

Die Wirkweise des Elektropolierens lässt sich an Hand der Strom-Spannungskurve des aufzulösenden Metalls im verwendeten Elektrolyten nachvollziehen.

Nach Überschreiten des Aktivierungspotentials, in dem Metalle aktiv angeätzt werden, wird der passive Bereich erreicht, in dem kein aktiver Abtrag mehr stattfindet. Der Stromfluss bleibt trotz steigender Spannung auf einem geringeren weitgehend konstanten Niveau. In diesem Bereich der Stromdichte-Spannungskurve herrschen für das Elektropolieren geeignete Bedingungen [Mai, 1978; Baum, 1995]. Für ein industriell-wirtschaftliches Elektropolieren sind allerdings die hier erzielbaren Abtragsgeschwindigkeiten zu gering.

Erst bei Spannungen über dem Durchbruchpotential steigt die Stromdichte wieder an und neben der einsetzenden Sauerstoffentwicklung nimmt auch der Materialabtrag an der Anode wieder deutlich zu. In diesem transpassiven Bereich ist die Potentialdifferenz vor der Anode so groß, dass ein industriell interessanter Abtrag realisiert werden kann. Deshalb wird der Abtragprozess im transpassiven Bereich der Stromdichte-Spannungskurve durchgeführt. Hier kann keine geschlossene Passivschicht mehr entstehen.

Dieser Bereich ist jedoch auch mit der Bildung von Sauerstoff an der als Werkstück dienenden Anode verbunden. Der Sauerstoff, der in Form von Gasblasen aus dem Elektrolyten entweicht, ist eine Ursache für eine Konvektion des Elektrolyten in unmittelbarer Nähe des Werkstückes und damit für eine Reihe von unerwünschten Nebeneffekten beim Elektropolieren, wie beispielsweise der Bildung von Gasbahnen sowie Struktur- und Musterbildung auf der Oberfläche [Buhl, 2000]. Zugleich wird bei zunehmender Sauerstoffentwicklung eine Konvektionsströmung erzeugt, die ebenfalls Einfluss auf das Abtraggeschehen nimmt. Außerdem kommt es durch die Auflösung des Metalls zu Dichteunterschieden im Elektrolyten, die ihrerseits Konvektion hervorrufen.

Die ingenieurwissenschaftlichen Untersuchungen von Visser und Buhler geben einen Hinweis auf die komplexen hydrodynamischen Phänomene beim Elektropolieren und Elektrostrukturieren [Vis, 1996; Buhl, 2000]. Gerlach hat zeigen können, dass beim Elektropolieren von Messing räumliche Strukturbildungen durch zumindest zwei verschiedene Prozesse auf der Mikrometerskala auftreten. Der eine Prozess führt zu einer „orangenhautartigen“ Struktur, der andere zu einer welligen, gestreamten Struktur. Beide Strukturen überlagern sich [Gerl, 2002].

Beim Elektropolieren von Metallen in wässrigen Elektrolyten aus Mineralsäuren beziehungsweise Mineralsäuren und Alkoholen, kommt es aufgrund von Dichteunterschieden zu Konvektionsströmungen im Elektrolyten [Vis, 2000; Buhl, 2000]. In Lösung gehende Metallionen führen dazu, dass der Elektrolyt an der Anode eine höhere Dichte hat als der im Innern des Elektrolytbades. Dichterer Elektrolyt sinkt nach unten. Frischer Elektrolyt strömt nach. Durch die aufsteigenden Sauerstoffbläschen kommt es zu einer aufwärtsgerichteten Konvektionsströmung im Elektrolyten. Da diese Strömung nicht völlig gleichmäßig ist, kann dies zu örtlich unterschiedlichen Abtraggeschwindigkeiten und damit zur Ausbildung makroskopischer Oberflächenspuren führen.

---

Durch den Einsatz von gepulsten Gleichströmen zum Elektropolieren konnten zumindest auf der Mikrometerskala glattere Oberflächen erzielt werden, wie Visser et al. zeigten [Vis, 1998; Buhl, 2000; Buhl, 2000a; Buhl, 2002b; Buhl, 2004a].

Die beim Übergang vom passiven in den transpassiven Bereich der Stromdichte-Spannungskurve einsetzende Sauerstoffentwicklung erfolgt zunächst langsam, so dass die entstehenden Blasen klein sind und wegen ihres geringen Auftriebs an der Oberfläche hängen bleiben. Dadurch wird der Anodenfilm lokal gestört. Dieser ist aber zum Elektropolieren erforderlich, weil er die notwendige Transportlimitierung des Systems bewirkt. In der Folge kommt es zu Grübchenbildung an der Oberfläche. Nimmt die Stromdichte zu, wird die Sauerstoffentwicklung immer kräftiger. Der Abtrag steigt, doch der Wirkungsgrad sinkt. Es bleiben keine Blasen mehr an der Oberfläche hängen. Dieser Prozess führt zu einer polierten Oberfläche, bei optimal eingestellten Parametern.

Aufgrund der beim technischen Elektropolieren erwünschten kurzen Prozesszeiten wird der Betriebspunkt des Elektrolytbades meist im transpassiven Bereich der Stromspannungskurve liegen. Hier ist die Wasserzersetzung und damit die Bildung von Sauerstoff an der Anode zwangsläufig gegeben. Werden beim Elektropolieren durch Kaschieren von Oberflächenbereichen erhabene Strukturen erzeugt, so wird dieses Verfahren als Elektrostrukturieren oder elektrochemisches Strukturieren bezeichnet [Vis, 1996; Vis, 1997; Vis, 1997a; Vis, 2000; Buhl, 2000]. Hier bilden sich Gasfahnen an den Strukturkanten (in Folge des Wechselspiels von aufsteigendem Sauerstoff und absinkendem Elektrolyt höherer Dichte) und Kolke ober- und unterhalb der entstehenden erhabenen Strukturen. Der lokal erhöhte Abtrag kann durch höheren Stofftransport aufgrund der dort intensiveren Konvektion erklärt werden. Geht man von lotrecht im Elektrolytbad hängenden Blechen aus, so laufen die Spuren, ausgehend von den horizontalen Strukturfiguren, senkrecht nach oben. Sie werden auch als Querlauflinien oder "Gasbahnen" bezeichnet. Sie entstehen besonders ausgeprägt an den seitlichen Begrenzungen und bei länglichen Strukturen auch an deren oberer Konturkante und werden dort als "Gasfahnen" bezeichnet [Vis, 1996; Vis, 1997; Vis, 1997a; Vis, 2000; Buhl, 2000].

Eine starke Einwirkung auf die Ausbildung der Gasfahnen haben auch Werkstückbewegungen, wodurch sich der natürlichen Konvektionsströmung eine künstliche überlagert. Damit lässt sich das Bilden und Ablösen der Sauerstoffblasen an bestimmten Stellen der Struktur gewissermaßen "verschleifen", wie Visser et al. zeigten konnten [Buhl, 2004].

### **2.3.1 Veränderliches Potential beim Elektropolieren**

Beim transpassiven Elektropolieren treten im Gegensatz zum elektrochemischen Abtragen an einer rotierenden Scheibenelektrode vom elektrochemischen System selbst erzeugte Konvektionsströmungen und nicht erzwungene Konvektion auf. Für diese autonome Konvektion des Systems sind sowohl Metallauflösung wie auch die Gasbildung verantwortlich. Die Auflösung des Metalls führt zu einer Erhöhung der Dichte des Elektrolyten unmittelbar vor der Elektrode und damit zu einem Absinken dieser stark salzhaltigen Elektrolytschicht in der Lösung.

---

Potentialoszillationen wurden beim Elektropolieren von Messing (CuZn 36 bzw. CuZn 37), einem Material mit einem Anteil von 36 bzw. 37 Gewichtsprozent Kupfer, in einem Elektrolyten aus Phosphorsäure und Zusätzen von einwertigen primären beziehungsweise sekundären Alkoholen mit verschiedenen konstanten Zellströmen beobachtet und beschrieben [Buhl, 2000; Buhl, 2000c; Buhl, 2000b].

Voraussetzung dafür, dass es beim elektrochemischen Abtragen von Metallen zur Glättung der Oberfläche kommt, ist, dass Spitzen in der Topografie der Oberfläche schneller abgetragen werden als Täler. Makroskopisch ist dies auf eine höhere Stromdichte zurückzuführen, die auf Grund der stärkeren Krümmung lokal einen größeren Abtrag bewirkt. Mikro- und nanoskopisch ist hierfür ein transportlimitierendes Reaktionssystem erforderlich. Es lassen sich zwei mögliche Reaktionsmechanismen unterscheiden. In dem einen Fall, wird davon ausgegangen, dass auf der Metalloberfläche eine supersaturierte Salzsicht entsteht [Dat, 2000]. Diese zerfällt elektrolytseitig und bildet sich an der Oberfläche immer wieder neu. Solch eine Schicht ist denknotwendig, um die notwendige Transportlimitierung zu erreichen, die Voraussetzung für das Elektropolieren ist. Um eine solch hohe Limitierung zu erreichen, muss - dem Modell entsprechend - von einer mehr als saturierten, einer so genannten supersaturierten Salzsicht ausgegangen werden.

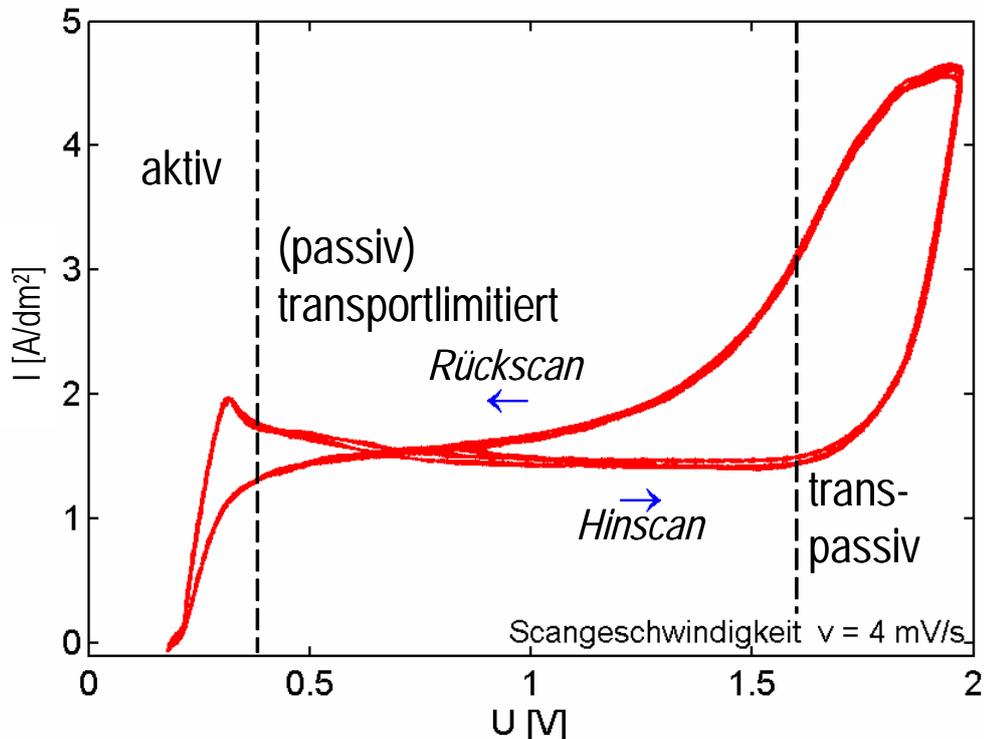
In der Realität ist die Elektrolytschicht vor der Oberfläche aber für die in Lösung gehenden Metallionen passierbar. Betrachtet man dies zusammen mit der elektrolytseitigen Auflösung und der ständigen Neubildung der Oberfläche, so wird klar, dass es sich nicht um eine starre Schicht, sondern um ein hoch dynamisches Geschehen vor der Anodenoberfläche handelt. Bei der supersaturierten Salzsicht kann es sich also nicht um eine übersättigte Salzsicht im eigentlichen Sinne handeln, da diese instabil sein müsste und sofort zerfallen würde. Vermutlich wäre eine Beschreibung als Konzentrationsschicht, die einen konvektiven Transport ermöglicht und damit wie eine superaturierte Salzsicht wirken würde, zutreffend.

Zum anderen werden Elektropoliersysteme beschrieben, bei denen sich transportlimitierende Schichten höherer Ionenkonzentration als im Elektrolyten bilden [Dat, 2000]. Elektrolyte für letzteren Reaktionsmechanismus basieren zumeist auf Mineralsäuren und werden zum Teil auch mit Alkoholen versetzt. Zu diesen Systemen gehören auch die Phosphor- und Schwefelsäuregemische, wie sie für das Elektropolieren von Aluminium und Stahl eingesetzt werden, sowie alkoholhaltige Phosphorsäureelektrolyte für das Elektropolieren von Messing und Kupfer. An diesen zuletzt angeführten Systemen wurde von Gerlach und Buhlert das dynamische Verhalten weiter untersucht [Gerl, 2002; Buhl, 2005a; Buhl, 2005b].

Gerlach hat laut Buhlert zu Oszillationen fähige Systeme [Buhl, 2000] systematisch untersucht und dabei die Alkoholzusätze, mit denen sich die hydrodynamischen Eigenschaften der Elektrolyte aber auch deren elektrochemische Eigenschaften wie der Leitwert verändern, variiert [Gerl, 2002]. Ihr gelang es, die Systeme in die von Strasser, Kooper, Eiswirth und Krischer [Str, 1999; Kri, 2001] benutzte bzw. entwickelte Systematik einzuordnen. Dies geschah anhand der verschiedenen Charakteristika in den Stromdichte-Spannungskurven. **Abbildung 1** zeigt exemplarisch eine typische Stromdichte-Spannungskurve. Die Systeme, die von ihr beim Elektropolieren von Messing eingesetzt wurden, lassen sich in die Gruppe der NDR-Oszillatoren (Negative Differential Resistance) bzw. der HNDR-Oszillatoren (Hidden Negative

---

Differential Resistance) einordnen. Erstere können potentiostatische Oszillationen aufweisen, zeigen aber unter galvanostatischen Bedingungen strikte Bistabilität. Letztere zeigen galvanostatische Oszillationen. Die Stromdichte-Spannungskurven beider Oszillatortypen weisen negative oder verborgene (hidden) negative Steigungen auf [Gerl, 2002].



**Abbildung 1:** Stromdichte-Spannungskurve von Messing beim elektrochemischen Abtragen in einem zum Elektropolieren geeigneten Elektrolyten aus 60 Vol.-% Phosphorsäure, 30 Vol.-% 2-Propanol und Wasser. Dieser Scan diente Gerlach neben anderen zur Charakterisierung der Systeme [Gerl, 2002].

Das dynamische Verhalten von Strom und Spannung während der Reaktionen lässt sich mittels Potentialsonden, mit deren Hilfe das Potential der Halbzelle aufgezeichnet wird, einfach registrieren. Allerdings beschreiben die klassisch aufgezeichneten Verläufe das Verhalten von hochviskosen Elektropolierelektrolyten nur zum Teil. In Elektropoliersystemen sind die Verhältnisse noch komplizierter, weil Elektrolyte hoher Dichte und Konzentrationen eingesetzt werden [Kri, 2001].

Ursächlich für das komplexe dynamische Verhalten sind die konkurrierenden Reaktionen der Metallauflösung und der Sauerstoffbildung, die nicht gleichzeitig auf der ganzen Oberfläche beginnen, sondern in den Bereichen in denen die erforderlichen Potentiale zuerst erreicht werden [Vis, 2000; Buhl, 2000; Buhl, 2002; Buhl, 2005; Buhl, 2005a].

Vorliegende Arbeiten zum Elektropolieren von Messing in wässrigen Elektrolyten aus Phosphorsäure und Alkoholen sowie von Edelstahl in wässrigen Elektrolyten aus Phosphor- und Schwefelsäuren zeigen, dass bei diesem elektrochemischen Abtragsvorgang eine elektrochemisch induzierte hydrodynamische Strukturbildung auftritt [Pla, 2004; Gerl, 2002; Buhl, 2002; Buhl, 2003]. Je nach wirkenden Reaktions-

Transport-Mechanismen kann in technischen Anwendungen dieses Abtragprozesses eingegriffen werden, wenn das Auftreten von unerwünschten Strukturen verhindert werden soll.

Treten beim Elektropolieren Gestaltsabweichungen von der angestrebten Form auf, so sind diese auf eine inhomogene Stromdichteverteilung während des Abtrags zurückzuführen. Das heißt höhere Stromdichten führen an Ecken und Kanten zu einem größerem Abtrag [Buhl, 2000], was zum Beispiel beim Entgraten erwünscht ist [Hein, 1981]. Gilt es allerdings Formabweichungen zu vermeiden, so sind gezielt Gegenelektroden einzusetzen [John, 1996]. Diese Vorgehensweise ist auch beim gezielten Abscheiden von Metallen üblich. Sie kann aber auch beim Abtragen genutzt werden [Buhl, 2002a]. Dabei sollte - wenn möglich - auf anodenspezifisch angepasste Gegenelektroden zurückgegriffen werden. Deren erforderliche Form lässt sich in Abhängigkeit von der angestrebten gleichmäßige Stromdichteverteilung auf der Anode berechnen. Dies könnte beispielsweise mit der Boundary-Element- oder der Finite-Element-Methode erfolgen, wie Matlosz et. al. sie für die Berechnung von Stromdichten in Hull-Zellen einsetzen [Matl, 1987].

### **2.3.2 Räumliche Strukturbildung**

Dass beim Elektropolieren unerwünschte Nebeneffekte auftreten ist lange bekannt [Vis, 1996; Buhl, 2000]. Es entstehen Gasbahnen auf dem Werkstück. Ausführlich wurden die verschiedenen Oberflächentopografien, die sich auf der Oberfläche von Messing beim Elektropolieren ausprägen, von Gerlach und Mora untersucht [Gerl, 2002; Mora, 2003].

Welligkeiten der Oberfläche, werden durch das Einwirken von aufsteigenden Sauerstoffblasen und absinkendem mit Metallionen beladenen Elektrolyten, insbesondere an lotrecht orientierten Oberflächen verursacht [Buhl, 2002]. Sie sind umso ausgeprägter, je länger die aufsteigenden Gasblasen direkt an der Oberfläche entlang streichen [Buhl, 2003]. Die elektrochemisch induzierte Konvektion führt zu lokal erhöhtem Abtrag, der sich in senkrechten Texturen, die technisch als Gasbahnen bezeichnet werden, in die Oberfläche einprägt [Buhl, 2003; Gerl, 2002]. Dem kann auf verschiedene Weise entgegengewirkt werden. Üblich sind das Bewegen des Werkstückes oder das Einleiten einer weiteren Konvektionsströmung durch Einblasen von Gas [Buhl, 2000]. Vor allem durch erstere Maßnahme kann die Gasbahnenbildung so beeinflusst werden, dass sich diese wellenförmigen Strukturen nicht mehr sichtbar ausprägen [Buhl, 2004].

Bekannt ist, dass beim Elektropolieren die Oberflächenstruktur bis in den Nanometerbereich hinein beeinflusst wird. Die entstehenden, wellartigen oder hexagonalen Strukturen sind beispielsweise von Vignal et. al. [Vig, 2000] und von Yuzhakov et. al. [Yuzh, 1997] beschrieben worden. Es gibt Anhaltspunkte dafür, dass die zugrunde liegenden Prozesse durch den Einsatz gepulster Ströme unterdrückt werden können. Zum Beispiel ist es möglich, hierdurch die Rauheit zu reduzieren [Cler, 1987; Lab, 1991; Venk, 1992; Vis, 1998; Buhl, 2000; Buhl, 2000a; Buhl, 2002b; Buhl, 2004a]. Der dabei erzielte höhere Glanz der Oberflächen belegt, dass es zu Einebnungen und zur Glättung im Bereich von Längenskalen unterhalb der Wellenlänge von sichtbarem Licht (400 nm) kommt.

---

### 2.3.2.1 Charakterisierung von Oberflächen<sup>1</sup>

Die Beschreibung der Morphologie einer Oberfläche, die dem bloßen Auge als glatt erscheint, unter dem Mikroskop jedoch rau und irregulär ist, hängt offensichtlich von der Beobachtungsskala ab. Seit Mandelbrots Arbeiten Anfang der achtziger Jahre [Mand, 1982] versucht man, die Rauigkeit von Oberflächen mit Hilfe fraktaler Konzepte zu beschreiben. Dabei wird die Rauheit - anstatt ingenieurmäßig mittels genormter Kennwerte - mathematisch beschrieben. Dabei wird der Zusammenhang zwischen Mittelwerten und willkürlich vorgegebenen Maßstäben betrachtet. Stellt man ein Potenzverhalten fest, so kann man den (Rauigkeits-) Exponenten als charakteristische Größe für die Irregularität der Oberfläche heranziehen. Ebenso kann die zeitliche Änderung der Morphologie während des Abtragsvorgangs durch einen Wachstumsexponenten der Abtragsfunktion  $h(x,t)$  beschrieben werden. Unterschiedliche Berechnungsmethoden der einzelnen Exponenten sind in [Bar, 1995] zusammengestellt.

Bei beiden Exponenten handelt es sich um Größen, die keine detaillierten räumlichen Aussagen zulassen. Allerdings lässt sich aus den Ergebnissen ersehen, ob die Oberfläche homogen und isotrop ist oder ob es räumliche Schwankungen in der Rauigkeit und eine Richtungsabhängigkeit der entstehenden Texturen gibt. Es kann also festgestellt werden, ob Periodizitäten auftreten, die auf Instabilitäten schließen lassen. Ebenso lässt sich ermitteln, ob an Kanten – zum Beispiel aufgrund der Stromdichteverteilung - Hydrodynamik-Effekte auftreten, die sich in einem gewissen Skalenbereich wie (multi-)fraktale Strukturen verhalten. Dabei ist jeweils auch die zeitliche Abhängigkeit des elektrochemischen Abtragsvorgangs und der entstehenden Strukturen zu beachten.

Zur Charakterisierung von Oberflächen können verschiedene mathematische Methoden eingesetzt werden: Fourier-Analyse und fraktale Analysen sowie Verfahren aus der digitalen Bildverarbeitung [Peit, 1988] oder Wavelet-Analysen [Dau, 1992; Mall, 1998; Jin, 2000]. Auch für die Beschreibung elektrochemisch abgetragener Oberflächen lassen sich letztere Verfahren nutzen, wie Mora zeigen konnte [Mora, 2003; Mora, 2004].

Wavelet-Analysen sind in den letzten 15 Jahren in vielen Bereichen der Natur- und Ingenieurwissenschaften auf großes Interesse gestoßen, weil sie eine Erweiterung der Fouriertechniken ermöglichen, indem sie eine skalenaufgelöste räumliche (bzw. zeitliche) Beschreibung von Strukturen (bzw. dynamischen Vorgängen) ermöglichen. Aufgrund ihrer Konstruktion als zweiparametrische Familie von Funktionen, die durch Translationen und Dilatationen aus einem Basiswavelet hervorgehen, eignen sich besonders Wavelets für fraktale Strukturen. Außerdem erlauben sie, Irregularitäten in Funktionen und Verteilungen zu lokalisieren und deren Skalierungseigenschaften herauszufiltern [Mall, 1992; Mall, 1992a; Muz, 1994; Lub, 1999]. Hinsichtlich mul-

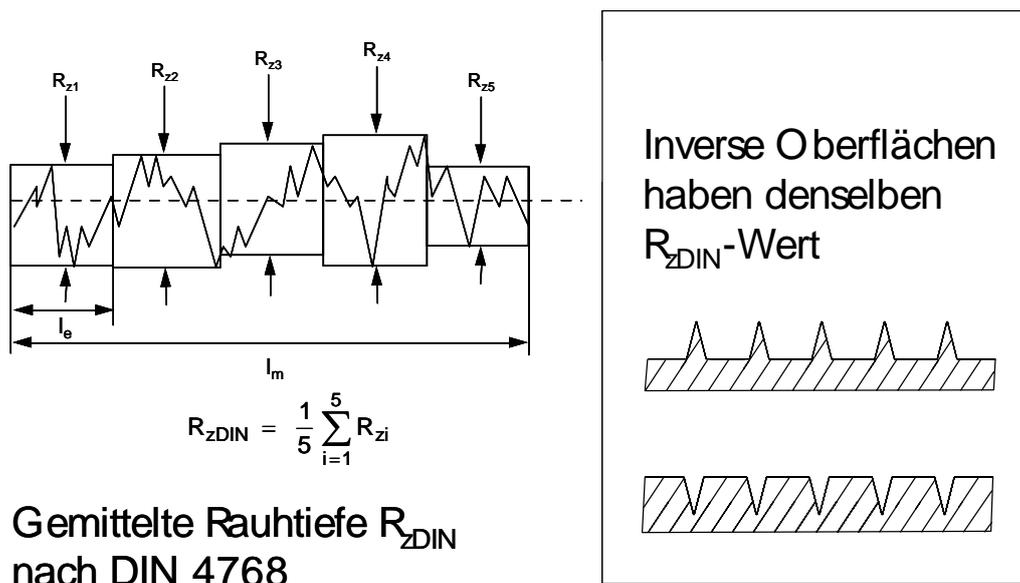
---

<sup>1</sup> *Dieser Abschnitt beruht im Kern auf den Artikeln in Appendix 1 und 2: Sy-dow, U.; Buhlert, M.; Plath, P.J.: Characterisation of Electropolished Metal Surfaces. Akzeptiert von Discrete Dynamics in Nature and Society. Und: Buhlert, M.; Awad, A.; Plath, P.J.; Dobrescu, G.; Gartner, M.; Gavrilă, R.: A fractal study on electropolished Aluminium. Akzeptiert von Discrete Dynamics in Nature and Society.*

---

tifraktaler Strukturen zeichnen sie sich gegenüber den klassischen Methoden durch eine höhere numerische Stabilität und größere Allgemeingültigkeit aus [Muz, 1994; Arn, 2000; Arn, 1999].

All diese Methoden sind zur Analyse von Oberflächenstrukturen besser geeignet als herkömmliche Ingenieurkennzahlen, wie zum Beispiel Rauheitskennwerte nach DIN 4762 und 4768. Diese geben nur stark eingeschränkt Auskunft über die wahre Beschaffenheit der Oberfläche. Mindestens zwei Kennzahlen sind nötig. Beispielsweise ist die Rautiefe  $R_{zDIN}$  - arithmetischer Mittelwert des Abstandes von tiefstem Tal zu höchster Erhebung innerhalb von fünf aufeinander folgenden Messstrecken - einer Oberfläche und ihres idealen Abdrucks, der das Negativ zur Oberfläche darstellt, identisch, siehe **Abbildung 2**.



**Abbildung 2:** Der Rauheitskennwert  $R_{zDIN}$  einer Oberfläche und ihres idealen Abdrucks ist identisch. Aus diesem Kennwert allein kann nicht darauf geschlossen werden, ob es sich um eine Oberfläche mit wenigen hervorragenden Spitzen oder um eine Oberfläche mit wenigen tiefen Tälern handelt.

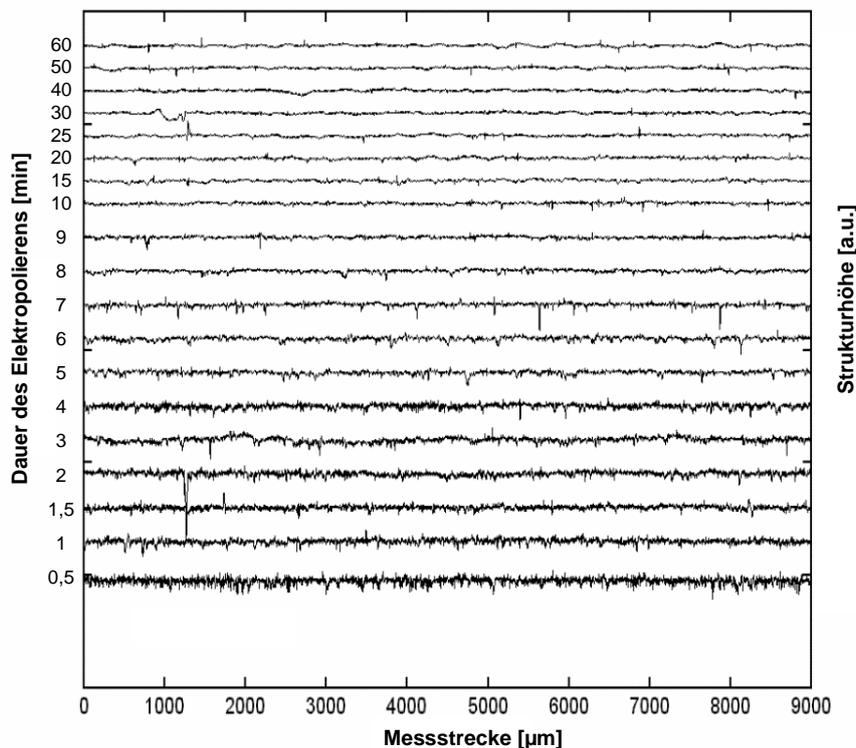
Allerdings charakterisiert auch die Analyse von selbstähnlichen Oberflächenstrukturen mit Hilfe der der Zeitreihenanalyse entlehnten Methode diese nicht vollständig, da naturgemäß Oberflächen nicht fraktal bzw. multifraktal sondern nur selbstaffin sein können. Sie sind nicht auf allen Längenskalen selbstähnlich, sprich nicht invariant gegenüber Dehnungen und Stauchungen. Entsprechend ist hier die Angabe des Bereichs erforderlich in dem die Oberflächen selbstaffine bzw. fraktale oder multifraktale Eigenschaften aufweisen.

Dennoch kann auch mittels Ingenieurkennzahlen etliches über die Skaleneigenschaften von Oberflächen ausgesagt werden. So konnte Chauvy aus der Gruppe von Landolt zeigen, dass die Rauheitskennzahlen elektropolierter Oberflächen abhängig sind vom Abstand der Messpunkte einer Messstrecke [Chau, 1997].

Untersuchungen beim Elektropolieren haben deutlich gezeigt, dass zwischen dem Glanz einer Probe und ihrer Rauheit kein direkter Zusammenhang besteht [Vis, 1998; Buhl, 2000; Buhl, 2004]. Dies verwundert nicht, wenn man bedenkt, dass

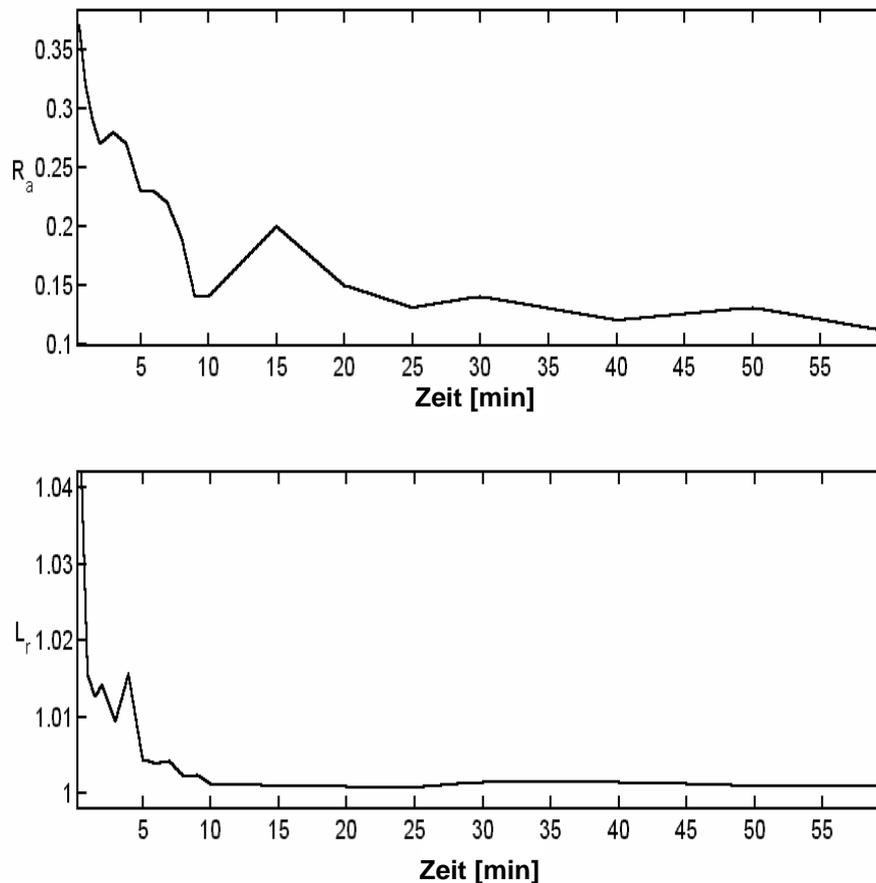
Rauheit und Glanz einer Oberfläche auf der Beschaffenheit derselben auf verschiedenen Längenskalen beruhen und beim Elektropolieren Strukturbildungsprozesse sowohl im Mikro- als auch im Nanometerbereich stattfinden. Die Ziele, die in der Produktion mit diesem Fertigungsverfahren erzielt werden sollen, können unterschiedlich sein. In vielen Fällen geht es um die Erzeugung optisch glänzender, dekorativer bisweilen sogar spiegelnder Oberflächen, in anderen um geometrisch glatte Oberflächen. Das heißt, die Oberflächenbeschaffenheit im Nanometerbereich und/oder auf der Mikrometerskala sind jeweils Gegenstand der Optimierung. Der Glanz einer Oberfläche ist durch ihre Struktur auf der Nanometerskala im Bereich von einem Zehntel der Wellenlänge des sichtbaren Lichts (40 – 80nm) begründet. Die Rauheit einer Oberfläche wird in der Technik als Mikrorauheit verstanden und durch ihre Struktur im Mikrometermaßstab charakterisiert. Deshalb bietet es sich an, auch wenn dies bisher so klar nicht unterschieden wird, einerseits vom elektrolytischen Glänzen und andererseits vom elektrochemischen Polieren oder Glätten zu sprechen. Dann würde mit der Bezeichnung des Verfahrens das Ziel des elektrochemischen Abtragens verdeutlicht.

Mit zunehmender Polierdauer nimmt die Mikro-Rauheit, also die Rauheit auf der Mikrometer-Längenskala, ab. Dies verdeutlichen mit einem UBM-Laserprofilometer aufgezeichnete 2D-Oberflächenprofil-Schnitte in **Abbildung 3**. Sie zeigen Aufnahmen von unterschiedlich lange elektropolierten Messingblechen.



**Abbildung 3:** Profilschnitte von unterschiedlich lange elektropolierten Messingoberflächen bei ansonsten gleichbleibenden Versuchsparametern. Elektrolyt: 60 Vol.-% Phosphorsäure, 30 Vol.-% Isopropanol und Wasser. Elektrolyttemperatur: 20 °C. Durchschnittliche Stromdichte: 5 A/dm<sup>2</sup>.

Dies bestätigt die Darstellung von Rauheitskennwerten über der Versuchsdauer, siehe **Abbildung 4**. Die Mikrorauheit, aufgetragen ist hier der arithmetische Mittenrauwert  $R_a$ , nimmt nach einer Bearbeitungsdauer von 25 Minuten nicht mehr wesentlich ab. Bereits nach 10 Minuten ändert sich das Profillängenverhältnis  $L_r$  nicht mehr. Aus solchen Untersuchungen lässt sich schließen, wie lang in der Praxis elektropoliert werden muss, um ein bestmögliches und wirtschaftlich sinnvolles Ergebnis zu erzielen.



**Abbildung 4:** Rauheitskennzahlen (arithmetische Mittenrauwert  $R_a$  und Profillängenverhältnis  $L_r$ ) zu den in **Abbildung 3** gezeigten Oberflächenprofilen. Das Profillängenverhältnis  $L_r$  ist der Quotient aus pythagoräischer Länge des Polygonzuges der Messpunkte und der Messstrecke. Mit zunehmender Glättung strebt es gegen 1.

Einen tieferen Einblick in die Beschaffenheit der Oberflächentopografie von Proben zu erhalten, erlaubt das „Inverse Midpoint Displacement“ (IMD) [Sydo, 2005; Gerl, 2002; Buhl 2003]. Dieses stellt die mathematische Umkehrung des von Saupé [Saupé, 1988] beschriebenen Verfahrens (Random Midpoint Displacement) zur Erzeugung von Fraktalen dar. Beim IMD werden die Messdaten von Profilometern mittels des in **Abbildung 5** wiedergegebenen Algorithmus bestimmt. Die Länge des Polygonzuges  $L$  ist abhängig von der gewählten Schrittweite  $r$ , wie **Abbildung 6** verdeutlicht.

## Algorithmus des Inversen Midpoint Displacement

$$L(r_i) = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m L_j(r_i)$$

L wird über m verschiedene Startpunkte des jeweilige Profils gemittelt (hier  $m = 50$ )

$$L_j(r_i) = \sum_{k=1}^n \sqrt{r_k^2 + (\alpha y_k)^2}$$

Die Höhe  $y_k$  wird um den Faktor  $\alpha$  überhöht (hier  $\alpha = 10^6$ )

$$n = \frac{L_t - 1}{r_i}$$

Die Anzahl n der Schritte berechnet sich aus der Schrittweite  $r_i$  und der Punktzahl  $L_t$  (hier 4097)

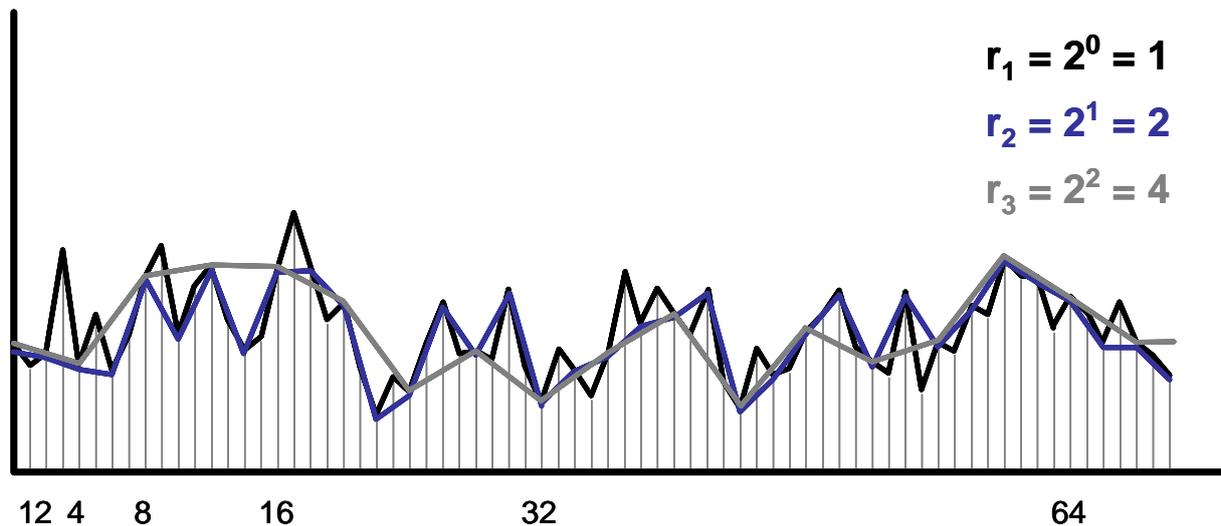
$$r_i = 2^z < L_t \quad z \in \mathbb{N}_0$$

Die Schrittweite  $r_i$  ist eine ganzzahlige Potenz von 2  $< L_t$

$$L(r_i) = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^n \sqrt{r_k^2 + (\alpha y_k)^2}$$

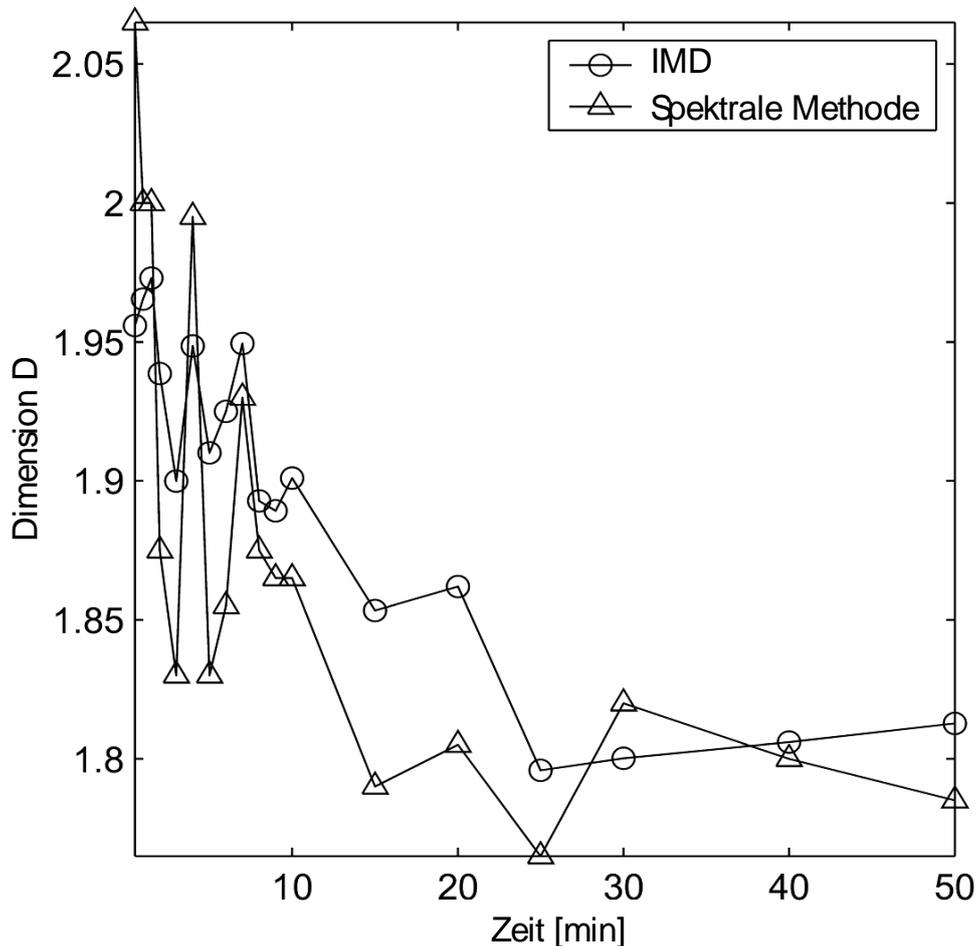
Die Polygonzuglänge  $L(r_i)$  für eine bestimmte Schrittweite  $r_i$  errechnet sich mit Hilfe der pythagoräischen Abstandsdefinition (hier  $\alpha = 10^6$ )

**Abbildung 5:** Formeln zur Berechnung der pythagoräischen Länge eines Polygonzuges über einem Oberflächenprofil.



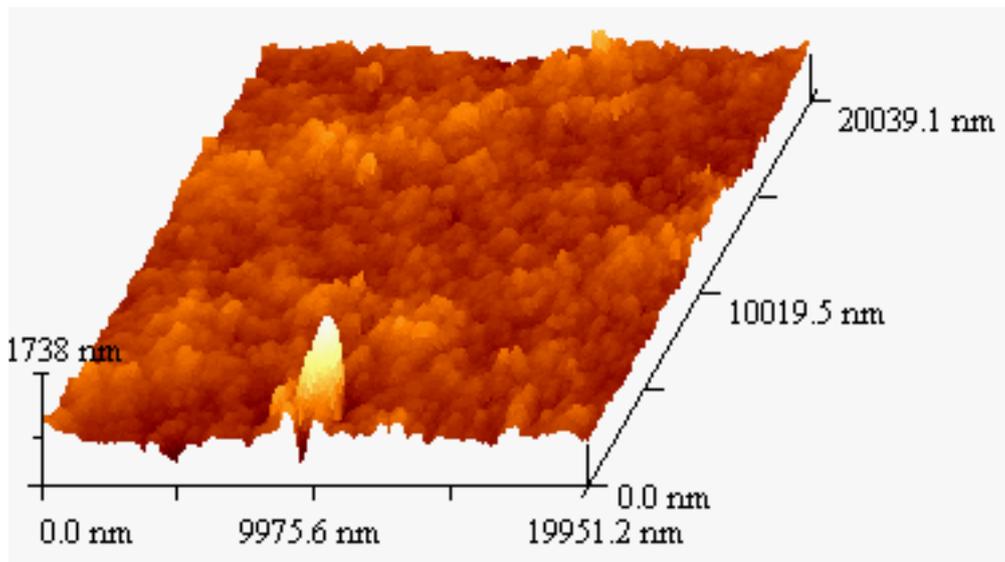
**Abbildung 6:** Die Länge eines Polygonzuges ist abhängig von der Schrittweite mit der die 2D-Messstrecke mathematisch durchschritten wird. Um von zufälligen Startpunkten unabhängige Längen zu erhalten, wird zweckmäßiger Weise die durchschnittliche Länge verschiedener Polygonzüge mit gleicher Schrittweite und unterschiedlichen Startpunkten betrachtet.

Eine Gegenüberstellung mittels IMD-Methode bestimmten fraktalen Dimensionen  $D$  mit denen, die auf Basis einer Fourieranalyse gewonnen wurden zeigt, dass beide Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen geeignet sind, siehe **Abbildung 7**.

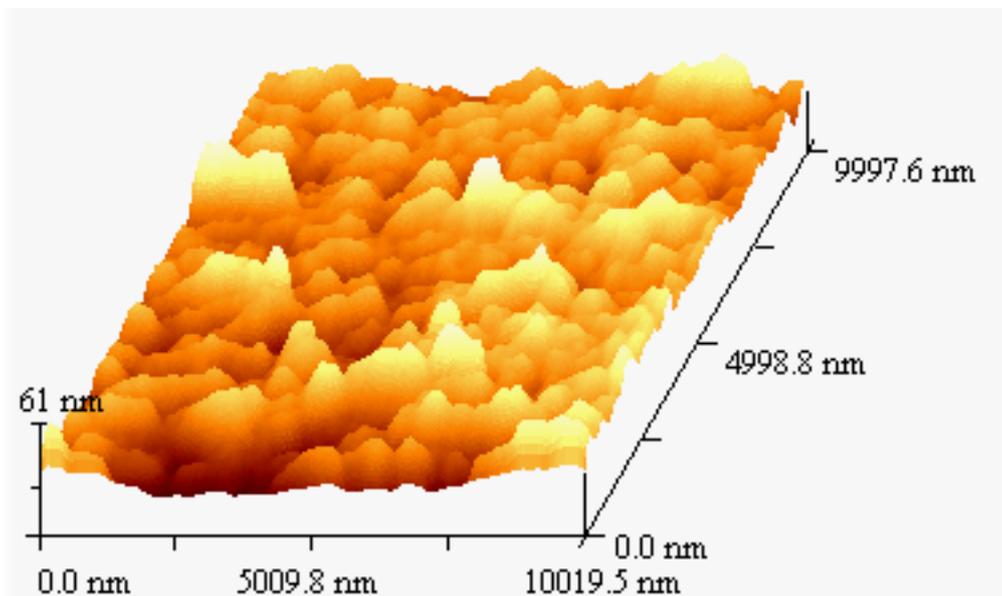


**Abbildung 7:** Mittels Inversem Midpoint Displacement (IMD) und der spektralen Methode (basierend auf einer Fast-Fourier-Analyse) ermittelte Dimensionen von unterschiedlich lange elektropolierten Messingoberflächen.

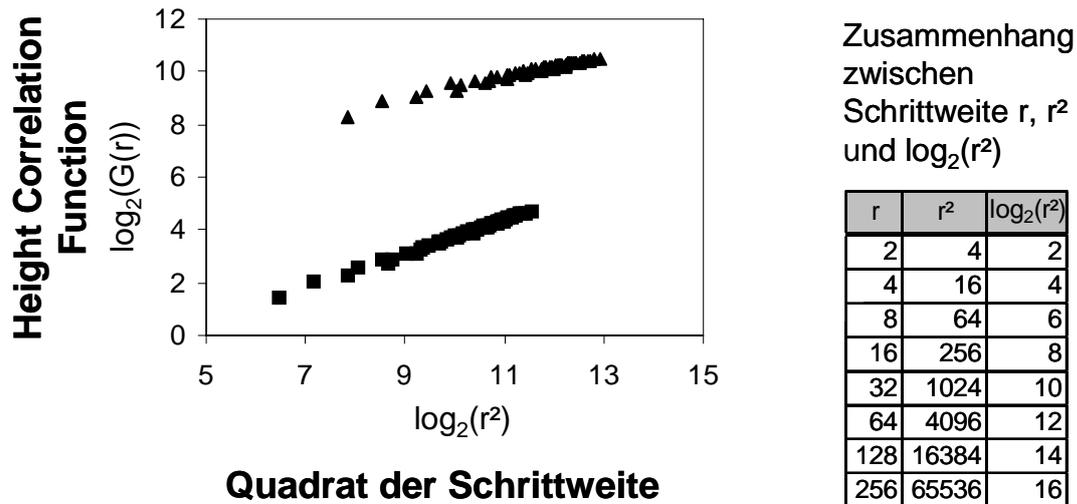
Nicht nur im Mikrometermaßstab können Oberflächen mittels fraktaler Methoden beschrieben werden. Auch Messungen im Bereich von wenigen Nanometern mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) sind solchen Charakterisierungstechniken zugänglich. Dazu wurden die Profildaten der in **Abbildung 8** und **Abbildung 9** gezeigten AFM-Bilder mittels anderer Methoden ausgewertet [Buhl, 2005b]. Genutzt wurde unter anderem die so genannte „Height Correlation Function“. Aus der in **Abbildung 10** wiedergegebenen doppeltlogarithmischen Auftragung lassen sich die im Bereich der untersuchten Längenskalen auftretenden fraktalen Dimensionen der selbstaffinen Strukturen der Oberflächen bestimmen. In dem hier mittels „Height Correlation Function“ berechneten dreidimensionalen Fall ergibt sich die „Dimension“ der Oberfläche, wenn man von der Zahl „3“ die Steigung  $\alpha$  der an die errechneten Punkte angelegten Geraden in der doppeltlogarithmischen Auftragung abzieht [Fam, 1985; Bar, 1995; Fam, 1990; Dob, 2002]:  $D = 3 - \alpha$ .



**Abbildung 8:** Rasterkraftmikroskopische Aufnahme (AFM-Aufnahme) einer zehn Minuten in einem Phosphorsäure-Schwefelsäure-Elektrolyten elektrolytisch geglänzten Aluminiumprobe (Al 99.5 HHG). Die fraktale Dimension dieser Oberfläche auf der Nanometerskala wurde mit Hilfe zweier Methoden bestimmt: „Variable Length Scale“ Methode [Buhl, 2005b; Chau, 1998] und „Height Correlation Function“ [Fam, 1985; Bar, 1995; Fam, 1990; Dob, 2002; Buhl, 2005b].



**Abbildung 9:** AFM-Aufnahme mit höherer Auflösung. Gleiche Probe wie in **Abbildung 8**, aber anderer Oberflächenbereich.



### Quadrat der Schrittweite

**Abbildung 10:** Doppeltlogarithmische Auftragung der „Height Correlation Function“ über dem Quadrat der Schrittweite für die in **Abbildung 8** und **Abbildung 9** gezeigten AFM-Aufnahmen. Der Zusammenhang zwischen Schrittweite  $r$ , ihrem Quadrat  $r^2$  und dem Logarithmus des Quadrats der Schrittweite  $\log_2(r^2)$  ist in der rechten Tabelle erläutert.

Die in **Abbildung 8** gezeigte Oberfläche weist zwei fraktale Dimensionen  $D = 2,43$  für einen Bereich von 50-200 nm und  $D = 2,64$  im Bereich von 200 - 640 nm auf, obere Kurve (▲). Der in **Abbildung 9** gezeigte Oberflächenabschnitt hat eine Dimension von  $D = 2,36$  im Bereich von 25 - 320 nm, untere Kurve (■).

$D$  ergibt sich bei der „Height Correlation Function“ durch Subtraktion der Steigung  $\alpha$  der an die errechneten Punkte angelegten Geraden in der doppeltlogarithmischen Auftragung von 3.  $D = 3 - \alpha$  [Fam, 1985; Bar, 1995; Fam, 1990; Dob, 2002].

#### 2.3.2.2 Einfluss der Werkstücklage in der elektrochemischen Zelle<sup>2</sup>

In der industriellen Praxis sind Werkstücke nicht immer lotrecht im Elektrolytbad positioniert. In Anlehnung daran wurde der Einfluss der Werkstücklage auf die sich beim Abtrag bildenden Oberflächenstrukturen untersucht [Vit, 1998; Buhl, 2000] und auf verschiedene Weise charakterisiert [Buhl, 2002]. Hierbei wurde bewusst auf Maßnahmen verzichtet, die die Strukturbildung unterdrücken, kaschieren oder hinauszögern.

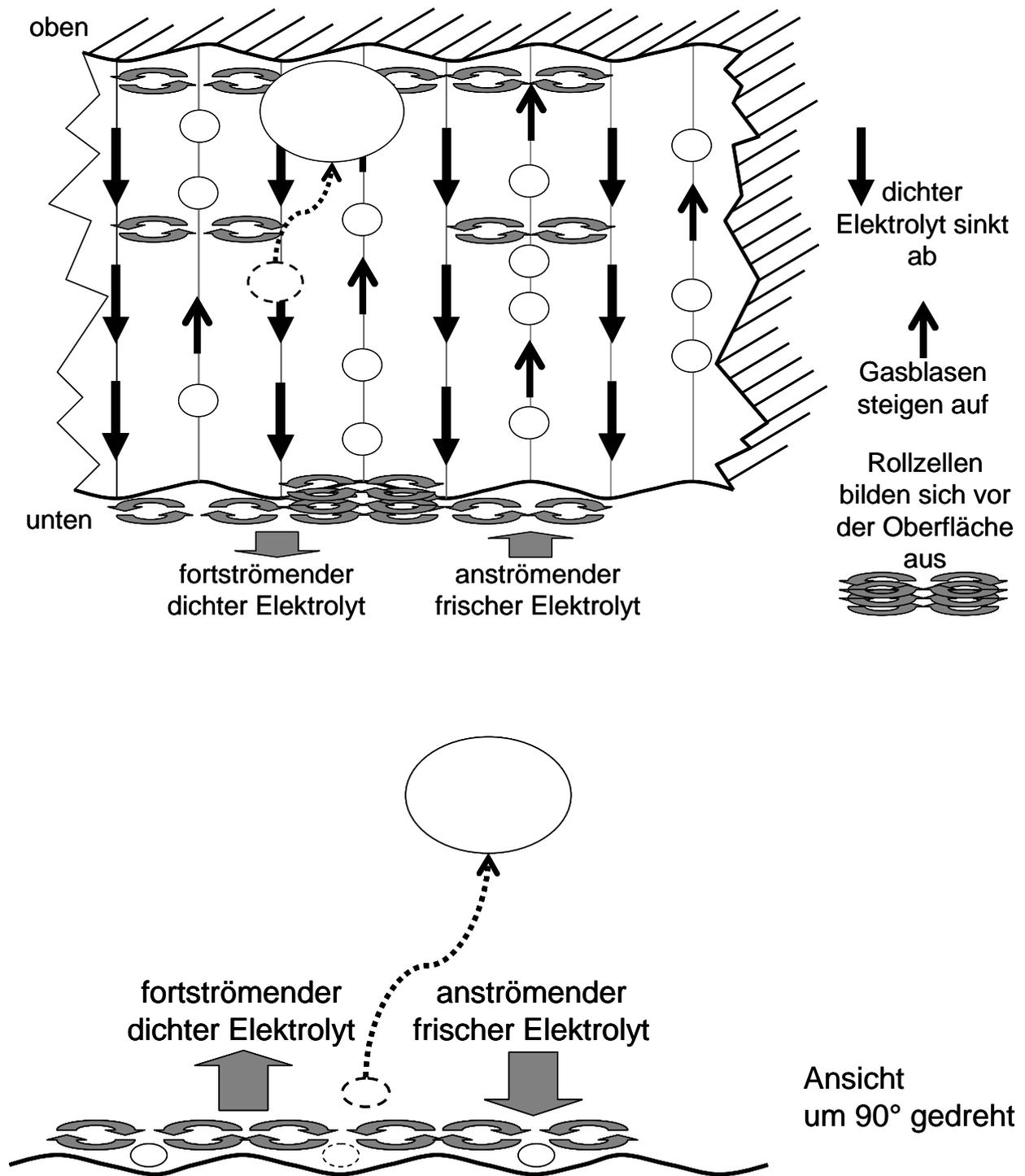
<sup>2</sup> Dieses Kapitel beruht im Wesentlichen auf der Veröffentlichung in Appendix 3: Buhlert, M.; Gerlach, C.; Sydow, U.; Sauerbrei, S.; Plath, P.J.: Strukturen je nach Lage des Werkstücks. In: Jahrbuch der Oberflächentechnik 2003, Zielonka, A. (Herausgeber). Band 59. Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau. 2003, S. 61-70. Und: Galvanotechnik. Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, Bd. 94 (2003) Nr. 8, S. 1864-1873.

Beim Elektropolieren prägen sich bei bestimmten Parameterkonstellationen deutlich erkennbare Abtragbahnen (Gasbahnen) aus. Dabei spielt auch die Positionierung der Probe im Schwerfeld eine Rolle. Für die sich ausprägende Oberflächenstruktur. Vor allem an lotrecht elektropolierten Probeblechen kommt es zu räumlicher Strukturbildung in Form von Gasbahnen.

In extrem sauren, wässrigen Elektrolyten bildet sich ab einer bestimmten Spannung, deren Höhe für jede elektrochemische Zelle variiert, Sauerstoff aus dem Elektrolyten. Dadurch, dass Gasblasen immer wieder in den gleichen Bahnen an der Anode aufsteigen, kann örtlich ein größerer Abtrag stattfinden, weil die lokale Konvektion einen erhöhten Stoffaustausch bewirkt. Mit steigender Abtragdauer „graben“ sich diese Bahnen tiefer und tiefer ein bis ein Zustand erreicht ist, ab dem sich Art und Position der Struktur auf dem Werkstück nicht mehr verändern [Sydo, 2005; Gerl, 2002; Buhl 2000], nur die Tiefe nimmt weiter zu. Es entsteht eine wellige Oberfläche [Sydo, 2005; Gerl, 2002].

Aus den Beobachtungen des Elektropolierens und der von Baune beschriebenen Strukturbildung an Scheibenelektroden durch Rollzellen, die aufgrund von Dichteunterschieden in Eisen(III)-Lösungen beim Ätzen von Edelstahl auftreten, kann gefolgert werden, dass sich wellige Strukturen wie in **Abbildung 11** veranschaulicht bilden. Dichterer Elektrolyt sinkt herab und in den Tälern bilden sich Rollzellen aus. Dabei strömt frisches Medium aus dem Elektrolytbad mittig in die Täler nach. Mit Metallionen beladener Elektrolyt strömt von der Anode an den Wellenbergen fort. Gasblasen steigen in den Wellentälern auf. Größere Blasen entfernen sich von der Oberfläche. Kleinere Blasen, die in der Nähe der Oberfläche verbleiben, werden durch die Bewegung der Rollzellen in die Täler gedrängt, weswegen Sauerstoff wieder und wieder in denselben Bahnen aufsteigt.

---

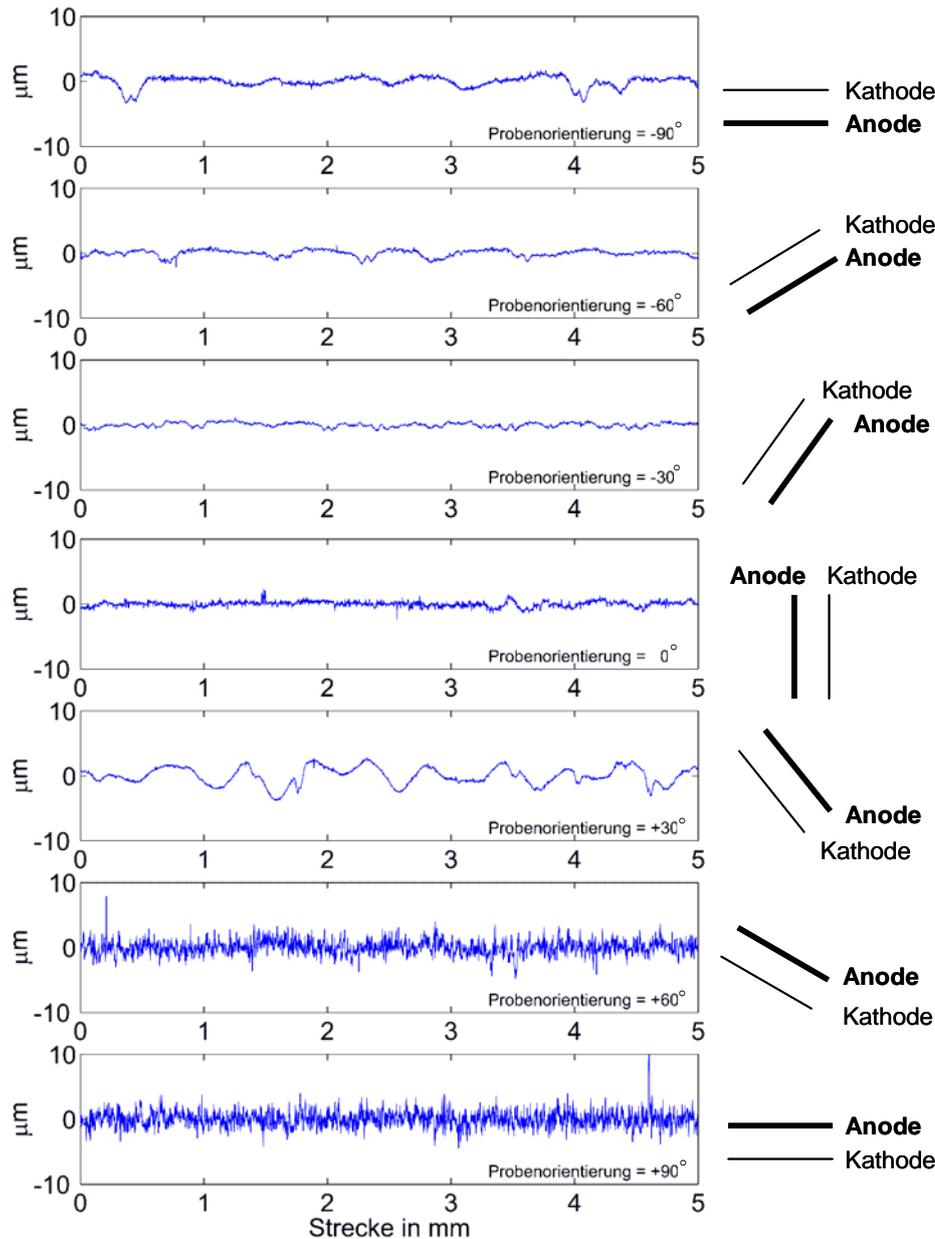


**Abbildung 11:** Modellvorstellung zum Entstehen welliger Oberflächenstrukturen. Frischer Elektrolyt geringerer Dichte strömt in die Welligkeitstäler der Struktur, während dichter Elektrolyt an den Welligkeitsbergen von der Oberfläche fortströmt. Rollzellen können sich ausbilden. Kleine Gasblasen steigen in den Welligkeitstälern auf.

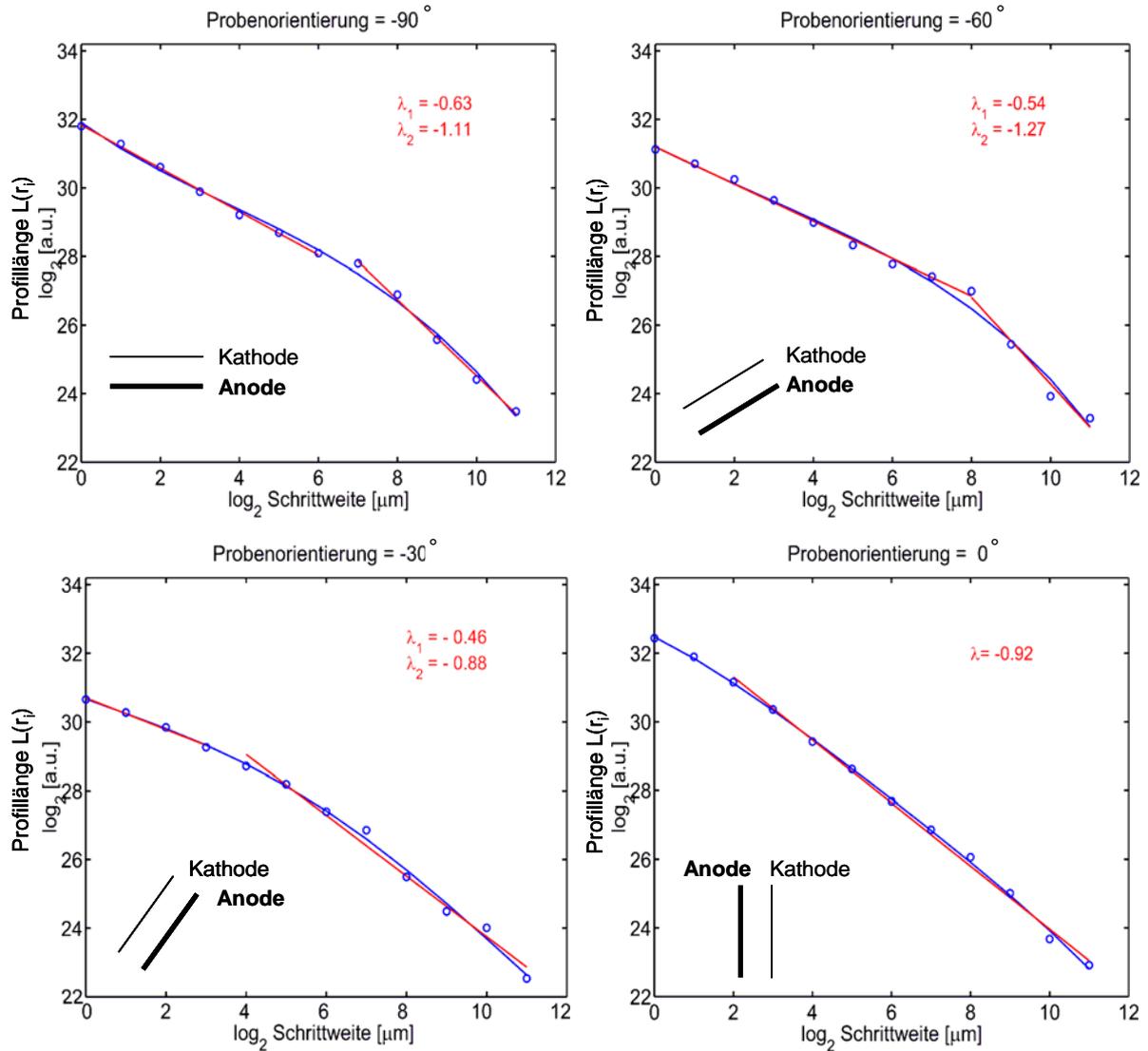
In der industriellen Elektropolierpraxis sind Strukturbildungen häufig unerwünscht. Zur Vermeidung wird eine kurze Bearbeitungsdauer gewählt oder wenn das nicht möglich ist, der Elektrolyt durch Einblasen von Gas/Luft gerührt oder das Werkstück bewegt, um dadurch andere, günstigere Stofftransportverhältnisse an der Oberfläche einzustellen.

In **Abbildung 12** sind Profilschriebe auf Mikrometerlängenskalen der mit unterschiedlicher Orientierung elektropolierten Proben zusammengestellt. Diese wurden mittels des weiter oben erläuterten Inversen Midpoint Displacement charakterisiert. Dabei ergeben sich die in **Abbildung 13** und **Abbildung 14** in doppeltlogarithmischer Darstellung wiedergegebenen Verläufe der pythagoräischen Länge des Polygonzuges über der Schrittweite (Abstand zwischen den einzelnen zur jeweiligen Berechnung herangezogenen Messpunkten). Die daraus ermittelbaren fraktalen Dimensionen der selbstaffinen Strukturen sind in **Tabelle 1** wiedergegeben. Es zeigt sich, dass Proben mit von der Lotrechten abweichender Orientierung während der Elektropolitur eine multifraktale Oberfläche aufweisen. Nur bei lotrecht elektropolierten Proben wird die Oberfläche eindeutig von Gasbahnen geprägt.

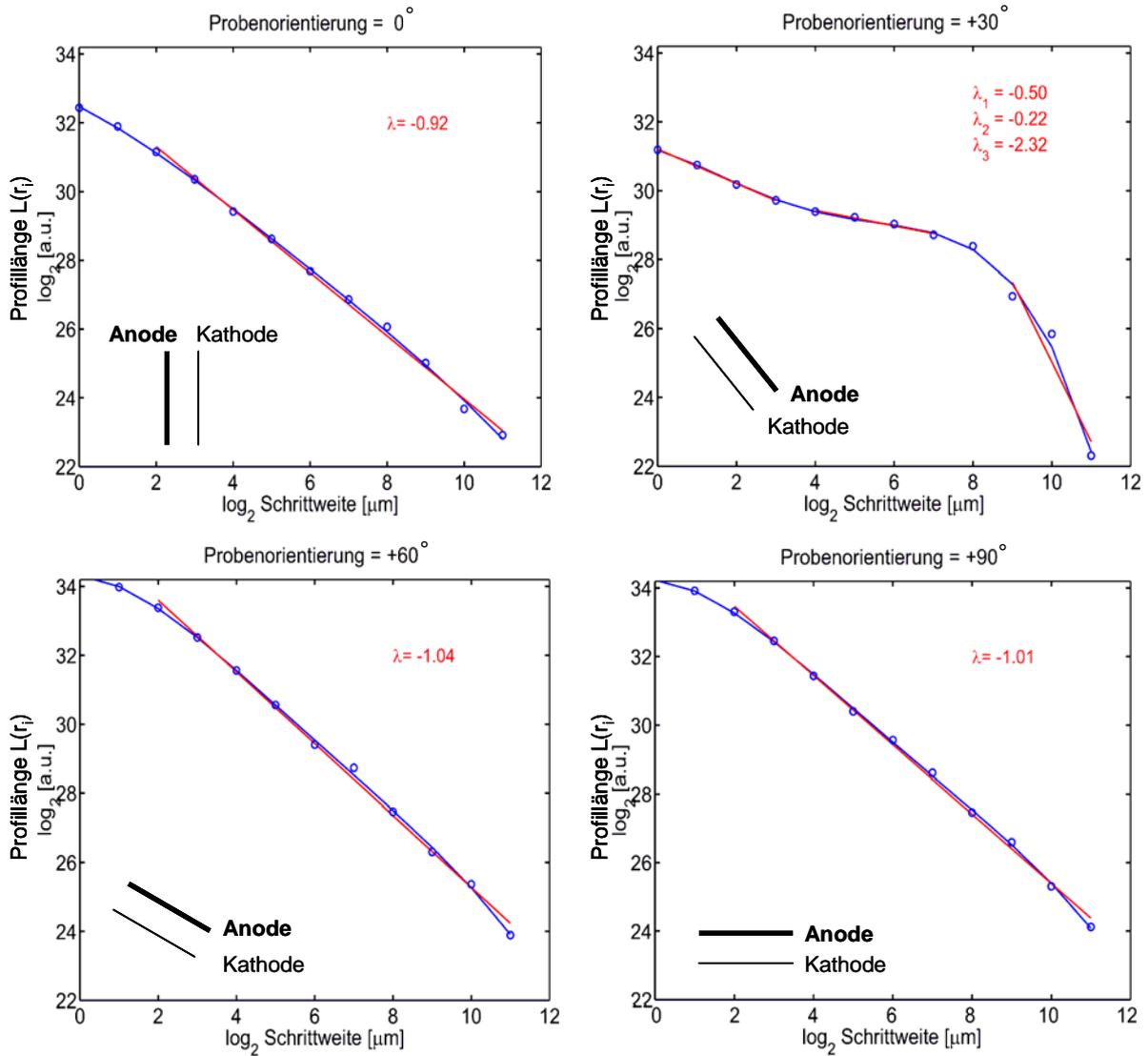
---



**Abbildung 12:** Einfluss der Probenorientierung auf die Oberflächentopografie. Die Profilschnitte zeigen, dass glatte Oberflächen an Proben entstehen, wenn vor deren Oberfläche der Sauerstoff frei aufsteigen kann (Positionierung  $-90^\circ$  bis  $0^\circ$ ). Üblicherweise werden Blechproben in lotrechter Position ( $0^\circ$ ) elektropoliert. Der Profilschrieb wurde im rechten Winkel zur Lotrechten aufgezeichnet. Diese Art der Messung quer zur Längsrichtung des Blechs wurde auch bei den anderen Messungen gewählt. Durch die aufsteigenden Gasblasen weist die Oberfläche der lotrecht polierte Probe eine ausgeprägt Welligkeit (Gasbahnen), verursacht durch aufsteigende Sauerstoffblasen, auf. Diese wird bei leicht positiv geneigten Proben ( $+30^\circ$ ) verstärkt sichtbar. Weist die Bearbeitungsseite deutlich nach unten ( $+60^\circ$  und  $+90^\circ$ ), wodurch das Aufsteigen der Gasblasen behindert wird, so bilden sich matt-raue Oberflächen aus [Buhl, 2003].



**Abbildung 13:** Doppellogarithmische Auftragung der Profilänge in Abhängigkeit von der Schrittweite der Messpunkte des Oberflächenprofils für Proben unterschiedlicher Orientierung von  $-90^\circ$  (Abtragfläche nach oben orientiert) bis  $0^\circ$  (lotrecht). Die Steigung  $\lambda$  der an die Kurve angelegten Geraden ist rot angegeben.



**Abbildung 14:** Doppellogarithmische Auftragung der Profilänge in Abhängigkeit von der Schrittweite der Messung des Oberflächenprofils für Proben unterschiedlicher Orientierung von  $0^\circ$  (lotrecht) bis  $+90^\circ$  (Abtragfläche nach unten gerichtet). Rot ist die Steigung  $\lambda$  der an die Kurve angelegten Geraden angegeben.

**Tabelle 1:** „Dimension“ der selbstaffinen (multifraktalen) Oberflächen von Proben, die mit verschiedener Orientierung im Schwerfeld elektropoliert wurden. Mittels des Inversen Midpoint Displacement wurde die Länge  $L(r)$  der Profilschnitte ermittelt (**Abbildung 12**). Die „Dimension“  $D$  ergibt sich, wenn zum Betrag der Steigung  $\lambda$  der an die Kurve angelegten Geraden (siehe **Abbildung 13** und **Abbildung 14**) der Betrag 1 hinzuaddiert wird. Mathematisch ermittelte Dimensionen, die größer als 2 sind, weisen darauf hin, dass für große Schrittweiten die Aussagekraft des Inversen Midpoint Displacement eingeschränkt ist. Ursächlich könnte eine Welligkeit in der Größenordnung der Schrittweite sein [Buhl, 2003].

Winkel	„Dimension“ $D_1^* =  \lambda_1  + 1$	„Dimension“ $D_2^* =  \lambda_2  + 1$
-90°	1,6	2,1
-60°	1,5	2,2
-30°	1,5	1,9
0°		1,9
+30°	1,5	1,2
+60°	2,0	
+90°	2,0	

### 2.3.3 Dynamik in der Hull-Zelle<sup>3</sup>

Taucht man ein Metall in einen Elektrolyten, so herrscht an jeder Stelle der Oberfläche dasselbe Potential zwischen Metall und Elektrolyt. Klassisch ist das Beispiel des Eisennagels, auf dem sich in Kupfersulfatlösung gleichmäßig Kupfer abscheidet.

Beim Feldelektropolieren ist das mittig zwischen den leitend mit einer Stromquelle verbundenen Elektroden eingehängte Blech bis zum Einschalten des Stroms vergleichbar mit dem Eisennagel. Überall auf dem Blech liegt dasselbe Potential an. Mit dem Anlegen einer Spannung zwischen den Elektroden entsteht ein elektrisches Feld, und die Situation ändert sich grundlegend. Die der Anode zugewandte Seite des nicht mit der Stromquelle leitend verbundenen Messingwerkstückes verhält sich wie eine Kathode (an ihr wird in einem wässrigen Gemisch aus Phosphorsäure und

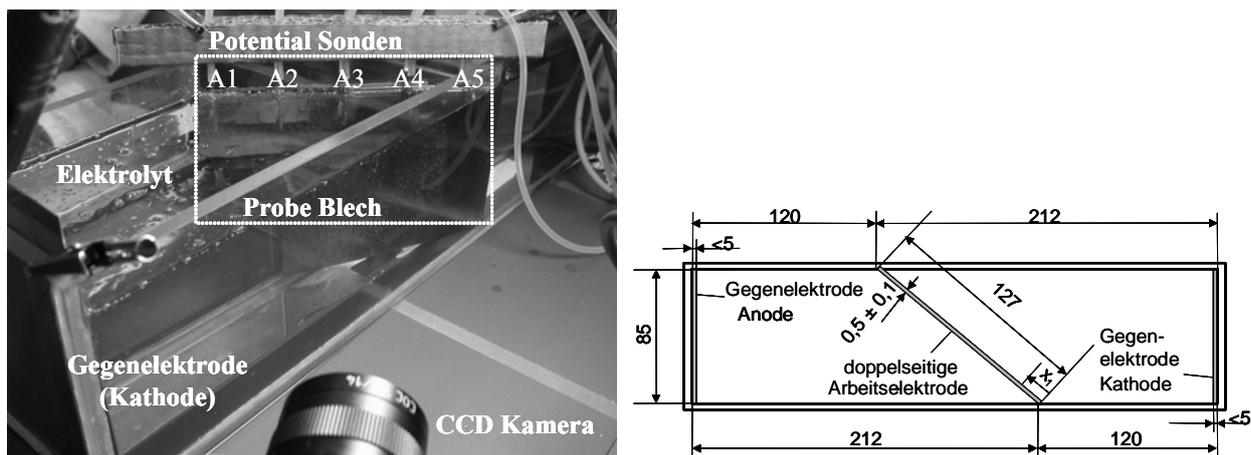
<sup>3</sup> *Im Wesentlichen basiert dieses Kapitel auf dem Artikeln in Appendix 4 und 5: Buhlert, M.; Gerlach, C.; Visser, A.; Plath, P.J.: Moving Fronts of Oxygen Evolution During Electropolishing in Different Electrochemical Cells. Akzeptiert von Discrete Dynamics in Nature and Society. Und: Buhlert, M.; Sydow, U.; Plath, P.J.: Distinct Dynamics on Both Sides of a Metallic Workpiece Electrode. Vorbereitet für Chem. Eng. Sc..*

2-Propanol Kupfer abgeschieden); die der Kathode zugewandte Seite des Werkstücks verhält sich wie eine Anode und wird elektropliert.

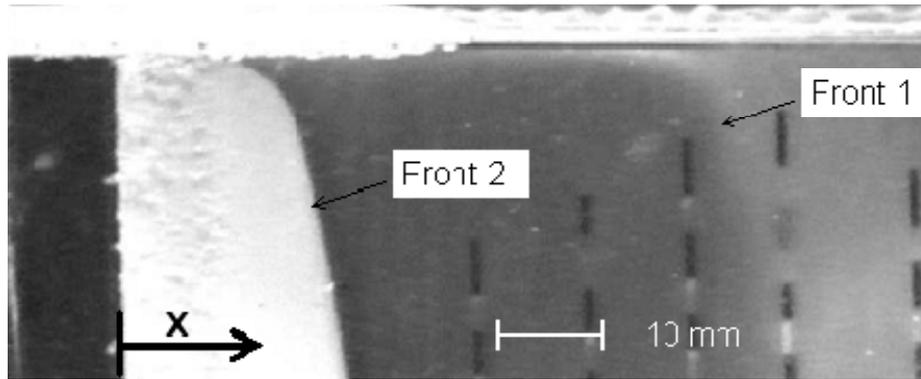
Generell gilt: Elektrische Ladung wird örtlich verschoben, sobald eine elektrische Feldstärke an einem Ort angreift, an dem sich die Ladung befindet [Flei, 1980]. Dies geschieht durch elektrischen Stromfluss oder elektrische Polarisation. Konkret bedeutet dies, dass in Elektrolyten Ionen und in Metallen Elektronen verschoben werden.

Auch wenn im stromlosen Zustand in einer metallischen Probe beziehungsweise in einem metallischen Werkstück an dessen Oberfläche - so zum Beispiel auch in einer Hull-Zelle - an allen Orten dasselbe Potential herrscht, so ist dieses bei Stromfluss nicht mehr der Fall. Überspannungen können auftreten. Das Potential vor der Oberfläche kann somit lokal unterschiedlich sein, wenn Strom fließt.

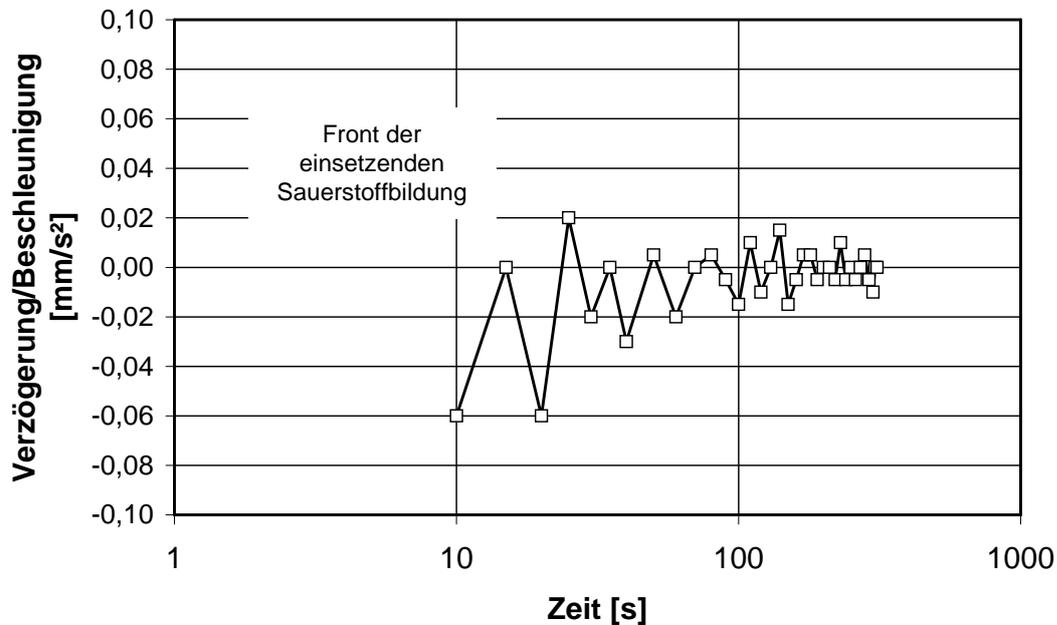
Um die Dynamik der Elektropoliersysteme in einer Hull-Zelle zu erforschen, wurden Videoaufzeichnungen vom Einsetzen der Reaktion gemacht. Dabei konnten Fronten beobachtet werden, die über die trapezförmig zur Gegenelektrode (Kathode) angeordnete Probenoberfläche wandern [Vis, 2000; Buhl, 2000; Buhl, 2005a; Buhl, 2005b]. Dazu wurde mittels Videokamera der Reaktionsverlauf aufgezeichnet. Eine vergleichbare Anordnung zur Aufnahme von Fronten in einer Doppel-Hull-Zelle ist in **Abbildung 15** wiedergegeben [Buhl, 2002a]. Zuerst läuft eine Front über die Probenoberfläche, die mit einer Änderung der optischen Eigenschaften des Elektrolyten vor der Anode einhergeht. Eine zweite Front folgt mit dem Beginn der Sauerstoffbildung, siehe **Abbildung 16** [Vis, 2000; Buhl, 2000]. Deren Dynamik wurde näher untersucht [Buhl, 2005a; Buhl, 2005b]. Es zeigte sich, dass die Fronten im Wechsel beschleunigt und verzögert über die Oberfläche laufen. Das Verhalten gleicht einer gedämpften Schwingung, siehe **Abbildung 17**.



**Abbildung 15:** Versuchsanordnung zur videotechnischen Aufzeichnung des Reaktionsverlaufes in einer Doppel-Hull-Zelle. Vor der Oberfläche des Messingblechs sind fünf Potentialsonden (A1-A5) angebracht. Die nebenstehende Skizze zeigt in Draufsicht den Aufbau der Doppel-Hull-Zelle [Buhl, 2002a].



**Abbildung 16:** Zeitlich veränderliche Frontverläufe auf dem Hullzellenblech sichtbar aufgrund einer Änderung der optischen Eigenschaften der Elektrolyten (Front 1) beziehungsweise hervorgerufen durch Einsetzen der Sauerstoffbildung (Front 2). Aufgenommen in einer Hull-Zelle nach DIN.

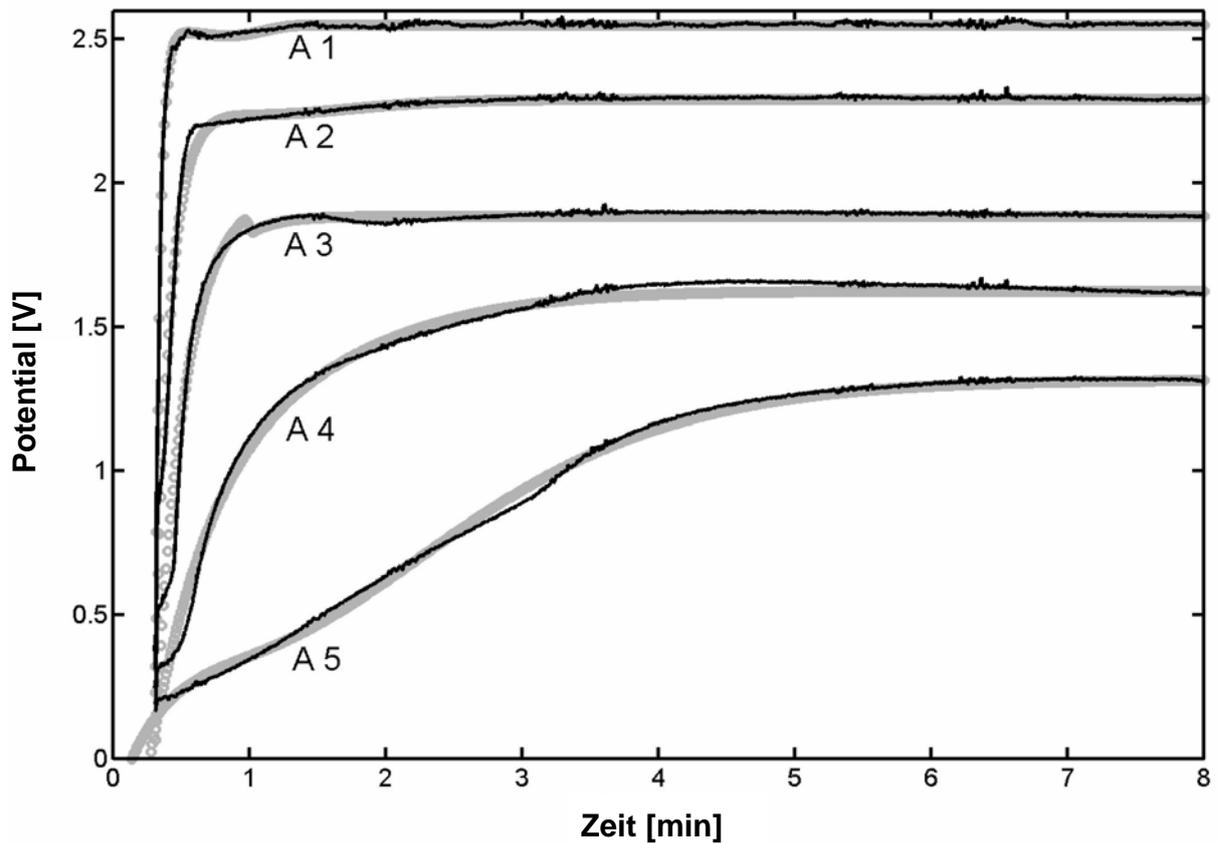


**Abbildung 17:** Die Sauerstofffront wandert abwechselnd beschleunigt und verzögert über das Anodenblech in der Hull-Zelle [Buhl, 2005a].

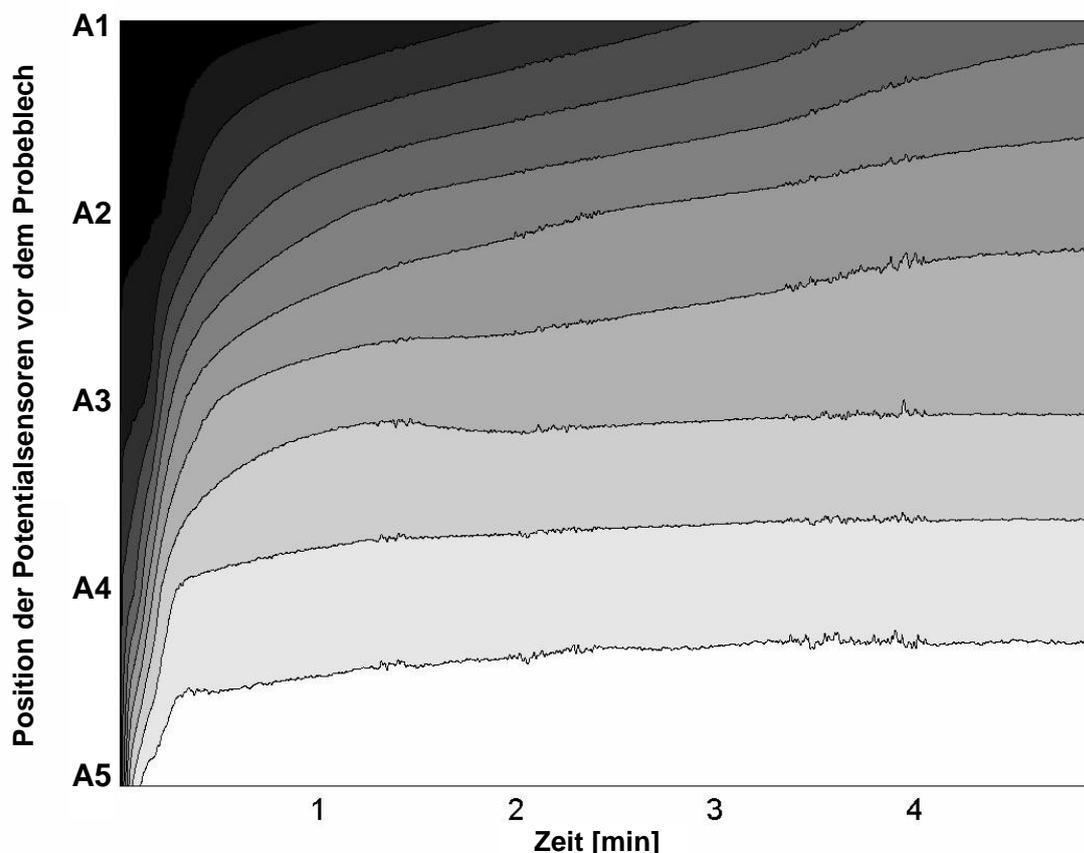
Das Arbeiten in der Doppel-Hull-Zelle ermöglicht es gleichzeitig elektrochemische Abtrags- und Abscheidungsreaktionen im elektrischen Feld zu untersuchen. Von Buhlert wurde eine Doppel-Hull-Zelle entworfen [Buhl, 2002a], siehe **Abbildung 15**. Neben den optisch sichtbaren Frontverläufen lassen sich in dieser Zelle auch Potentialfronten aufzeichnen. Mit nachstehender Gleichung (Spline Funktion) kann der Verlauf der Potentialfronten sowohl vor der Kathodenseite als auch vor der Anodenseite der nicht mit dem Stromkreis direkt verbundenen Probenelektrode in der Doppel-Hull-Zelle beschrieben werden:

$$U(t) = a t^2 \exp(-t^b) + c (1 - \exp(-d t)) + f$$

Zum Vergleich wurde der Potentialverlauf mit fünf Messsonden direkt vor der Anodenseite aufgezeichnet, siehe **Abbildung 18**. Dieser deckt sich mit dem grau dargestellten berechneten Verlauf. **Abbildung 19** zeigt die räumliche und zeitliche Dynamik der Fronten.



**Abbildung 18:** Verlauf des mittels fünf Potentialsonden gemessenen Potentials (schwarze Linie) vor der Anodenseite einer Doppel-Hull-Zellen-Probe. Je höher die rechnerische Stromdichte ist, desto größer ist das davor gemessene Potential. Zum Vergleich ist das errechnete Potential mit eingetragen (graue Linie). Der Verlauf zeigt, dass die angesetzte Gleichung geeignet ist, den Potentialverlauf zu beschreiben [Buhl, 2005].



**Abbildung 19:** Verlauf der mit Hilfe von fünf Potentialmesssonden gemessenen Potentialfront in Abhängigkeit von der Einschaltdauer. Je dunkler der Bereich desto höher das Potential [Buhl, 2005]. Zur Anordnung der Sonden siehe **Abbildung 15**.

#### 2.3.4 Mikroelektropolieren mittels gepulstem Strom<sup>4</sup>

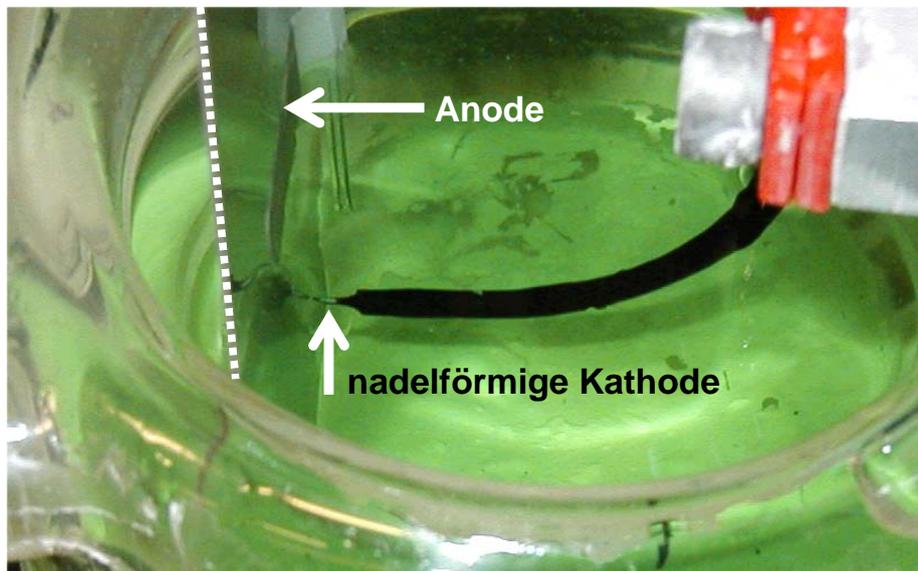
Die Entgratwirkung sowie die Glättung der Metalloberfläche und das Entstehen eines metallischen Glanzes beim Elektropolieren beruhen darauf, dass die von porösen resp. durchlässigen Schichten bedeckte Metalloberfläche an ihren mikro- wie makroskopischen Spitzen schneller abgetragen wird als in ihren Tälern [Pieß, 1984; Buhl, 2000; Wein, 1973; Wag, 1954; Hein, 1981].

Spezielle Versuche ergaben, dass beim elektrochemischen Abtragen durch gepulste anstelle von konstanten Strömen und durch geeignete Bearbeitungsparameter glattere Oberflächen erzeugt werden können [Cler, 1987; Dat, 1982; Dat, 2000]. Eigene Ergebnisse zeigen, dass beim Elektropolieren mit entsprechend eingestellten Prozessparametern eine geringere Rauheit, gleichbedeutend mit einer höheren Glätte auf der Mikrometerskala, und ein stärkerer Glanz, der mit einer höheren Glätte auf

<sup>4</sup> *Im Kern fußt dieser Abschnitt auf der Veröffentlichung in Appendix 6: Buhler, M.; Plath, P.J.: Mikrostrukturieren mittels gepulstem Elektropolieren. Galvanotechnik. Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau. 95 (2004) 3, S. 742-747.*

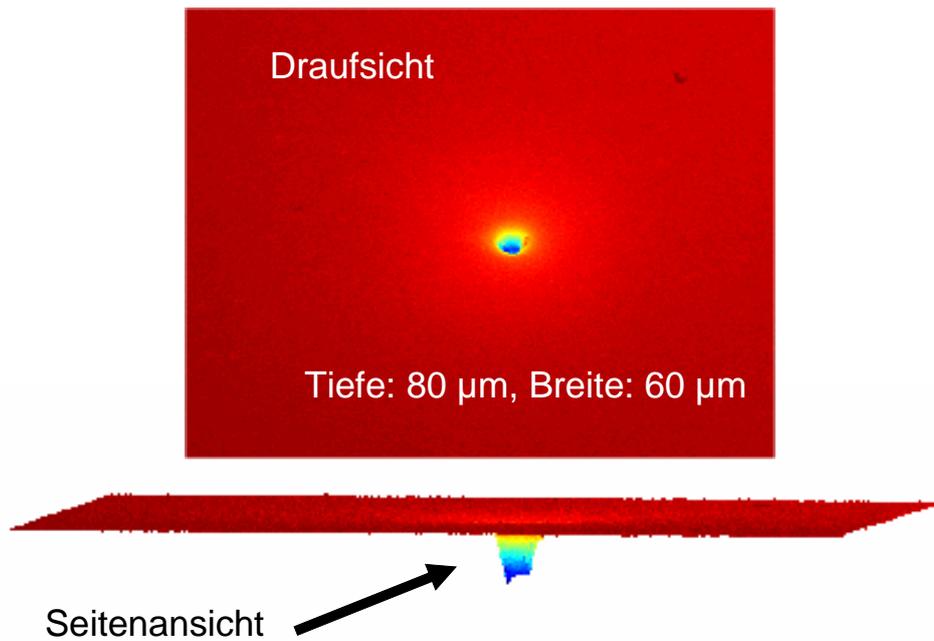
der Nanometerskala einhergeht, zu erzielen sind [Vis, 1998; Buhl, 2000, Buhl, 2000a; Buhl, 2002b; Buhl 2004a].

Es entstand die Idee, punktuell mit einer Nadel als Kathode zu elektropolieren. Mittels gepulstem Strom sollte erreicht werden, dass der Abtragprozess nicht auf weiten Oberflächenbereichen stattfindet, sondern lokal beschränkt bleibt. Während der kurzen Zeit, in der der Strom durch den Elektrolyten fließt, wird nur der Bereich unmittelbar gegenüber der Kathode abgetragen. Diese Methode wurde in einer Offenlegungsschrift festgehalten [Buhl, 2004c]. Eine ähnliche Idee verfolgte die Gruppe um Schuster am Fritz Haber Institut. Es wurde ein AFM im STM-Modus (Atomic Force Microscope im Scanning-Tunneling-Microscopy-Modus) genutzt, um durch kurze Pulse lokal Metall elektrochemisch abzutragen [Schu, 2000; Kirch, 2001; Kirch 2001a]. Im Unterschied dazu ist das Mikroelektropolieren für Bauteile mit größeren Abmessungen einsetzbar [Buhl, 2004b]. Beispielweise könnte man auf diese Weise kleinere Guss- und Prägeformen herstellen. Die in **Abbildung 20** wiedergegebene elektrochemische Zelle wurde erfolgreich für das Mikroelektropolieren eingesetzt.



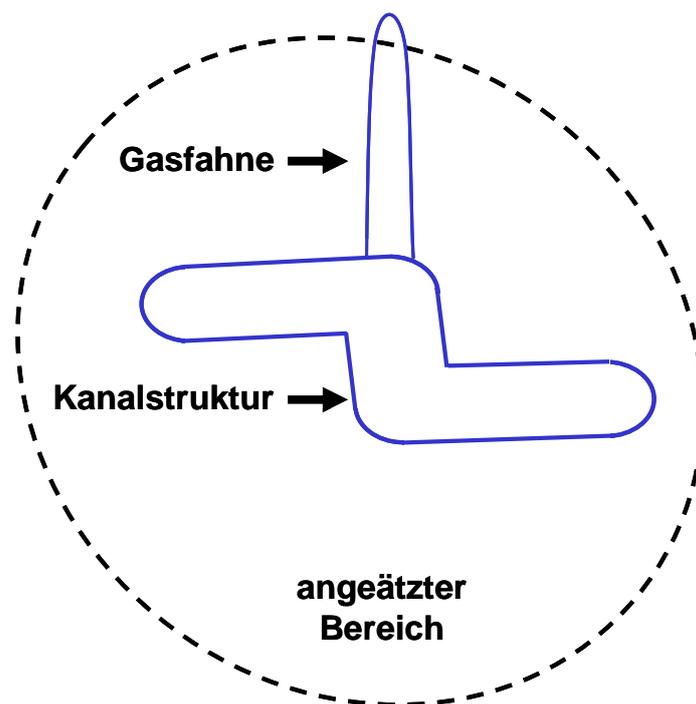
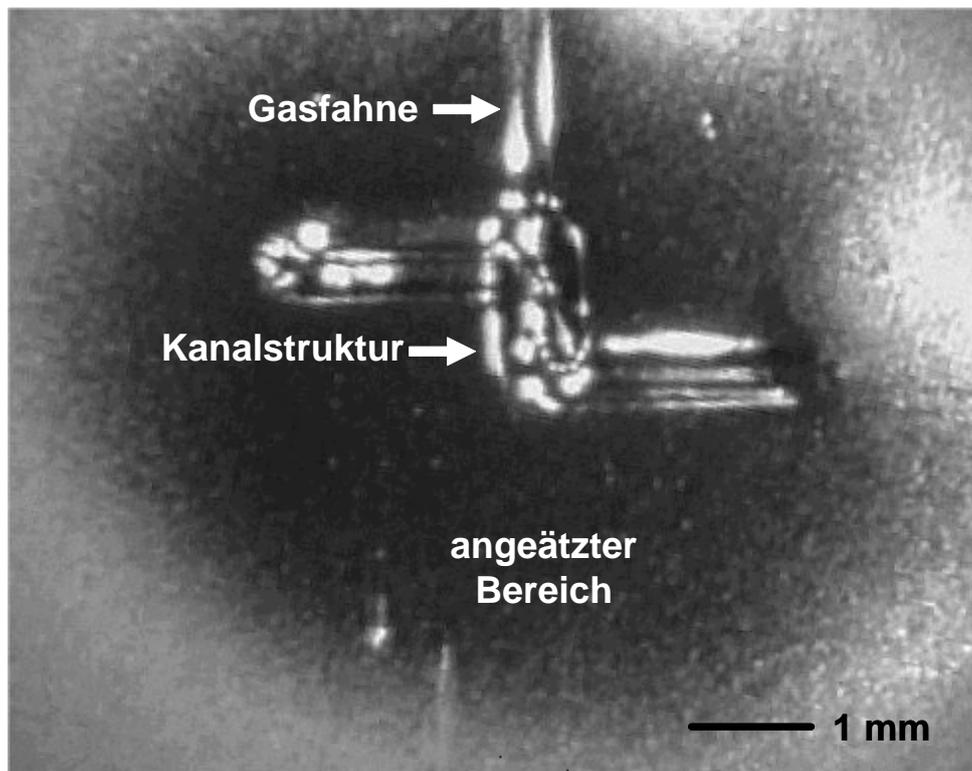
**Abbildung 20:** Versuchsanordnung zum Mikroelektropolieren von Edelstahlblech mittels gepulstem Strom und nadelförmiger mit Isolierlack überzogene Kathode [Buhl, 2004b].  
Elektrolyttemperatur: 55°C; Elektrolyt: 45 Gew.-% Phosphorsäure und 35 Gew.-% Schwefelsäure in dem 30 g/l Edelstahl aufgelöst wurden.

Mit dieser Vorrichtung gelang es, eine Struktur von ca. 80  $\mu\text{m}$  Tiefe und 60  $\mu\text{m}$  Breite zu erzeugen. Dafür war der Einsatz einer sehr feinen Nadel erforderlich. **Abbildung 21** zeigt eine mittels UBM-Oberflächenprofilometer angefertigte 3D-Ansicht einer solchen Struktur. Sie wurde mit anodischen Rechteckpulsen von 100 mA und einer Pulsfrequenz von 500 Hertz erzeugt. Die Pulsweite betrug 50 %. Das heißt: Die Pulse und die Pausen dazwischen dauerten jeweils 1 ms.



**Abbildung 21:** Punktförmiger Abtrag beim Mikrostrukturieren mittels gepulstem Strom [Buhl, 2004b]. Bei den, in der Seitenansicht sichtbare Spitze links an dem erzeugten Loch, könnte es sich auch um einen Artefakt handeln, da das Messsystem bei derart steilen Wänden überschwingen kann.

Durch Bewegen der nadelförmigen Kathode vor der Oberfläche der anodisch geschalteten Probe lassen sich 3D-Strukturen wie zum Beispiel Kanäle erzeugen. Eine genauere Beschreibung der Versuche findet sich in [Buhl, 2004a]. Nach 15minütigem Abtragen entsteht bei einer Pulsstromdichte deutlich oberhalb der Passivstromdichte die in **Abbildung 22** gezeigte Struktur. Durch die elektrochemisch hervorgerufene Gasbildung - an der Kathode entsteht Wasserstoff und an der Anode entsteht Sauerstoff - kommt es zu einer Konvektionsströmung und damit zu einem höheren Stoffaustausch und zusätzlichem Abtrag. Im mittleren Teil der 4 mm langen Struktur bildet sich eine Gasfahne. Außerdem verrunden die Strukturen an den Oberkanten.



**Abbildung 22:** Mikroelektropolieren mittels bewegter nadelförmiger Anode und gepulstem Strom. Die an den Lichtreflexionen erkennbare glänzende Kanalstruktur, weist in der Mitte eine durch Konvektion hervorgerufene Struktur, eine Gasfahne, auf. Um die elektropolierte Stelle herum ist ein matter, angeätzter Bereich, der aktiv abgetragen wurde. Er wirkt in dieser Aufnahme dunkel [Buhl, 2004b]. Zur Erläuterung der Abbildung dient die Skizze.

### 3 Zusammenfassung

Beim Elektropolieren, einem anodischen, elektrochemischen Abtragverfahren, kommt es durch absinkenden Elektrolyten und aufsteigende Gasblasen zur Strukturbildung an metallischen Werkstückoberflächen. Ursächlich sind die transpassive Sauerstoffbildung und das schwerkraftbedingte Absinken von mit Abtragprodukten befrachteten Elektrolyt-Bestandteilen höherer Dichte. Dies führt zu komplexen hydrodynamischen Vorgängen.

Die Aufklärung des Ineinandergreifens elektrochemischer Abtragsvorgänge und hydrodynamischer Phänomene ist Gegenstand der momentanen Forschungsaktivitäten.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen deutlich, dass die Orientierung des Werkstückes im Elektrolyten einen großen Einfluss auf die entstehenden Strukturen hat. Durch die Anwendung mathematischer Methoden, insbesondere der Zeitreihenanalyse mittels „Inversem Midpoint Displacement“ auf die durch Aufzeichnung von digitalen Profilschrieben gewonnenen Datensätze lässt sich die Oberfläche charakterisieren. Da reale Werkstückoberflächen naturgemäß verschiedene Orientierungen aufweisen, sind die Ergebnisse von praktischer Relevanz.

Man kann zwei Arten der Strukturbildung auf der Mikrometerskala unterscheiden: zum einen eine genarbte „orangerhautähnliche“ Struktur, zum anderen eine wellenförmige Gasbahnenstruktur. Diese können sich überlagern [Gerl, 2002]. Aufgrund der Ergebnisse sind sowohl die Zeitdauer, während derer die Gasblasen an der Oberfläche anhaften, der Weg sowie die Geschwindigkeit mit der die Gasblasen an der Oberfläche entlang streichen, als auch das Tempo mit dem frischer Elektrolyt an die Anode herangeführt wird und mit der verbrauchter, dichter Elektrolyt absinkt, ursächlich für die jeweils entstehende Oberflächenstruktur.

Beim Elektropolieren in der (Doppel-)Hull-Zelle lassen sich neben chemischen Fronten auch Potentialfronten beobachten [Vis, 2000; Buhl, 2000; Buhl, 2000b; Buhl, 2005a].

Aufgrund der komplexen Dynamik der elektrochemischen Reaktion treten an unterschiedlichen Stellen der Oberfläche zu unterschiedlichen Zeitpunkten ungleiche Potentiale auf [Buhl, 2000; Vis, 2000; Gerl, 2002; Buhl, 2005a].

Da das Potential an allen Stellen einer Blechprobe, die in eine Hull-Zelle eingetaucht wird, gleich ist, solange kein Strom fließt, müssen die beim Elektropolieren nach Einschalten des Stroms mittels Sonde gemessenen unterschiedlichen Potentiale von einer örtlich unterschiedlichen Elektrolytzusammensetzung beziehungsweise der jeweiligen lokalen Mischung von Sauerstoff und Elektrolyt herrühren. Oder anders gesagt: Die Spannung ist abhängig vom Stromfluss – es kommt zu einer Überspannung aufgrund des Stromflusses, wie sie für andere Systeme u.a. von Vetter beschrieben wurden [Vet. 1961].

Wird beim gepulsten Elektropolieren eine nadelförmige Kathode eingesetzt, so führen die sich lokal einstellenden Potentiale und damit einhergehenden Stromdichten bei Wahl geeigneter Parameter zu einem punktförmigen Abtrag in dem der Nadelka-

---

thode zugewandten Bereich der Anode. Durch Bewegen der Nadel ist eine Mikrostrukturierung möglich [Buhl, 2003]. Allerdings treten auch in einem solchen Elektropoliersystem elektrochemisch induzierte hydrodynamische Strukturbildungen auf.

---

## 4 Danksagung

Mein Dank gilt Prof. Plath, da er es war, der mich dazu brachte, die Vorgänge nicht nur vom Standpunkt des Ingenieurs, sondern auch von dem der physikalischen Chemie aus zu betrachten. Damit hat er dazu beigetragen, mein Blickfeld zu erweitern.

Prof. Visser danke ich dafür, dass er mir das wissenschaftliche Arbeiten beigebracht hat und mein Interesse am elektrochemischen Abtragen geweckt hat.

Prof. Peinke, Prof. Friedrich, Prof. Krischer, Dr. Eiswirth und Dr. Haase danke ich für die verschiedenen Diskussionen.

Der Universität Bremen danke ich für die Bereitstellung der Labore und für die Bewilligung von Kleinförderungen. Den dortigen Werkstätten sei für das Anfertigen von Hull-Zellen, Doppel-Hull-Zellen und anderen Teilen für Versuchsaufbauten gedankt.

Der MIR-Chem GmbH danke ich für ihr Interesse an den Fragestellungen.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Plath, insbesondere denen, die elektrochemische Abtragverfahren untersucht haben, Dr. Carmen Gerlach, Uwe Sydow, Sieglinde Glück, Sonja Sauerbrei, Thomas Rabbow und Dr. Michael Baune sowie Alexei Kouzmitchev danke ich für die Unterstützung und die vielfältigen Diskussionen.

Auch danke ich denen, die mit mir die verschiedenen Artikel verfasst haben, die in diese Arbeit eingeflossen sind: P.J. Plath, U. Sydow, C. Gerlach, M. Gartner, R. Gavriła, G. Dubrescu, A. Awad.

Prof. Schröder danke ich für die Mitwirkung als Gutachter und Prüfer bei dieser Dissertation. Ebenso danke ich Prof. Visser, Prof. Marcus Bäumer, Uwe Sydow und Arne Wittstock für ihr Engagement bei der Prüfung.

---

## 5 Literaturverzeichnis

- [Arn, 1999] Arneodo, A.; Decoster, N.; Roux, S.G.: Applications to high-resolution satellite images of cloud structure. Preprint, Aug.1999. To appear in the European Physical Journal B.
- [Arn, 2000] Arneodo, A.; Decoster, N.; Roux, S.G.: A wavelet-based method for multifractal image analysis. Methodology and test applications on isotropic and anisotropic random rough surfaces. Applications to synthetic multifractal rough surfaces. Preprint Jan. 2000. To appear in the European Physical Journal B.
- [Bal, 1984] Bala; H.: Elektrochim. Acta 29 (1984) 1, S. 119.
- [Bar, 1995] Barabasi, A.L.; Stanley, H.E.: Fractal Concepts in Surface Growth. Cambridge Univ. Press, Cambridge, (1995).
- [Baum, 1995] Baumgärtner, M.E.; Raub, Ch.J.: Beschreibung von Elektropolierelektrolyten mit elektrochemischen Meßmethoden. Galvanotechnik, Bd. 86 (1995) Nr. 2, S. 376-382.
- [Baun, 2002] Baune, M.: Coupling of Chemical and Hydrodynamic Instabilities at the Electrochemical Dissolution of Metals. Im Internet veröffentlichte Dissertation, Universität Bremen (2002).
- [Baun, 2002a] Baune, M.; Plath, P.J.: Chemically Induced Hydrodynamic Pattern Formation – Slowly Rotating Disk Electrode under Dissolving Conditions and Genesis of Spatial Bifurcation. International Journal of Bifurcation and Chaos. 12 (2002) 10, S. 2209-2217.
- [Baun, 2002b] Baune, M.; Breunig-Lyriti, Plath, P.J.: Invariant Hydrodynamic Pattern Formation – Fast Rotating Disk Electrode under Dissolving Conditions. International Journal of Bifurcation and Chaos. 12 (2002) 12, S. 2835-2845.
- [Baun, 2003] Baune, M.; Plath, P.J.: Galvanostatic Potential Oscillations in a System with Electrochemically Induced Hydrodynamic Pattern Formation – Two Different Phenomena. Persönliche Mitteilung. Artikel eingereicht bei PCCP.
- [Bell, 1992] Bell, J.C.; Jaeger, N.I.; Hudson, J.L.: Coupled Oscillating Cobalt Electrodes. J. Phys. Chem. 96 (1992) S. 8671-8676.
- [Beu, 1907] Beutel, E.: In Veröffentlichungen der chemisch technischen Abteilung des Kaiserlich Königlich Lehramtsbüros. Wien (1907).
- [Bock, 1993] Bockris, J.O.M.; Khan, S.U.M.: Surface Electrochemistry. Plenum Press, New York, (1993) 9.
- [Bon, 1948] Bonhoeffer, K. H.: Über periodische chemische Reaktionen I. Zeitschrift für Elektrochemie. 51 (1948) 1, S.24-29.
- [Buhl, 2000] Buhlert, M.: Elektropolieren und Elektrostrukturieren von Edelstahl, Messing und Aluminium. Untersuchung des transpassiven Abtragprozesses einschließlich unerwünschter Nebeneffekte. Fortschritt-Berichte VDI. Reihe 2, Nr. 553. VDI-Verlag, Düsseldorf, 2000.
- [Buhl, 2000a] Buhlert, M.: Electropolishing with pulsed Direct Current. Proceedings of the Micro.tec 2000 Conference, Volume 2. VDE World Microtechnologies Congress. VDE Verlag, Berlin (2000) S. 347-351.
- [Buhl, 2000b] Buhlert, M.; Visser, A.; Plath, P.J.: Moving Oxygen Evolution Fronts during Electropolishing in a Hull-Cell. Poster. 3rd International Symposium on the „Investigation of Nonlinear Dynamic Effects in Production Systems“.25. 27.09.2000 Cottbus.
- [Buhl, 2000c] Buhlert, M.; Visser, A.; Plath, P.J.: Moving Front of Oxygen Evolution during Electropolishing in a Hull-Cell. Tagung der Wilhelm Ostwald Gesellschaft in Großbothen 2.-3.09.2000.
- [Buhl, 2002] Buhlert, M.; Gerlach, C.; Sauerbrei, S.; Glück, S.; Plath, P.J.: Einfluss der Probenorientierung auf die Strukturbildung beim Elektropolieren (Poster). Verhandlungen der Deutschen Physikalische Gesellschaft. AFK-Frühjahrstagung Regensburg 11.-15.03.2002, S. 455.
- [Buhl, 2002a] Buhlert, M.; Plath, P.J.: Verfahren zum elektrochemischen Bearbeiten eines Werkstücks und zur Elektrophorese. Offenlegungsschrift DE102 34 136.2. Patenteinreichung: 26.07.2002.
- [Buhl, 2002b] Buhlert, M.; Hinte, T. ; Plath, P.J.; Visser, A.: Glanz und Rauheit. Elektropolieren von Messing mit gepulstem Gleichstrom. Metalloberfläche, Carl Hanser Verlag, München. 52 (2002) 2, S. 12-16.
- [Buhl, 2003] Buhlert, M.; Gerlach, C.; Sydow, U.; Sauerbrei, S.; Plath, P.J.: Strukturen je nach Lage des Werkstücks. In: Jahrbuch der Oberflächentechnik 2003, Zielonka, A. (Herausgeber). Band 59. Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau. 2003, S. 61-70. Und: Galvanotechnik, Bad Saulgau, Bd. 94 (2003) Nr. 8, S. 1864-1873.

- [Buhl, 2004] Buhlert, M.; Plath, P.J. Visser, A.: Strategien zur Vermeidung von Strukturbildungen beim Elektropolieren. In: Jahrbuch der Oberflächentechnik 2004, Suchentrunk, R. (Herausgeber). Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau. S.172-176.
- [Buhl, 2004a] Buhlert, M.; Rettinghaus, A.; Hinte, T. Visser, A.: The Advantage of Electropolishing with Pulsed Direct Current. The Journal PCMI. 95 (2004) December. S. 5-11.
- [Buhl, 2004b] Buhlert, M.; Plath, P.J.: Mikrostrukturieren mittels gepulstem Elektropolieren. Galvanotechnik. Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau. 95 (2004) 3, S. 742-747.
- [Buhl, 2004c] Buhlert, M.; Plath, P.J.: Vorrichtung und Verfahren zum elektrochemischen Bearbeiten eines Werkstücks. Offenlegungsschrift: DE 102 34 122 A1. Eingereicht am 26.07.2002.
- [Buhl, 2005] Buhlert, M.; Sydow, U.; Plath, P.J.: Distinct Dynamics on Both Sides of a Metallic Workpiece Electrode. Chem. Eng. Sc. Zur Veröffentlichung eingereicht.
- [Buhl, 2005a] Buhlert, M.; Gerlach, C.; Visser, A.; Plath, P.J.: Moving Fronts of Oxygen Evolution During Electropolishing in Different Electrochemical Cells. Discrete Dynamics in Nature and Society. Angenommen zur Veröffentlichung.
- [Buhl, 2005b] Buhlert, M.; Awad, A.; Plath, P.J.; Dobrescu, G.; Gartner, M.; Gavrilă, R.: A fractal study on electropolished Aluminium. Discrete Dynamics in Nature and Society. Angenommen zur Veröffentlichung.
- [Chau, 1998] Chauvy, P.-F.; Madore, C.; Landolt, D.: Variable length scale analysis of surface topography: Characterisation of titanium surfaces for biomedical applications. Surface and Coatings Technology. 110 (1998) S. 48-56.
- [Cler, 1987] Clerc, C.; Landolt, D.: Anodic levelling of model profiles with pulsating current. Journal of applied electrochemistry. 17 (1987) S. 1144-1149.
- [Dat, 1982] Datta, M.; Landolt, D.: High rate transpassive Dissolution of Nickel with pulsating Current. Electrochimica Acta Bd. 27 (1982) Nr. 3, S. 385-390.
- [Dat, 2000] Datta, M.; Landolt, D.: Fundamental aspects and applications of electrochemical microfabrication. Electrochimica Acta. Bd. 45 (2000) S. 2535-2558.
- [Dau, 1992] Daubechies, I.: Ten lectures on wavelets. SIAM, Philadelphia, PA (1992).
- [Dob, 2002] Dobrescu, G.; Rusu, M.: Adv. Coll. & Int. Sci., 95 (2002) S. 83.
- [Fam, 1985] Family, F.; Vicsek, T.: J. Phys. A (1985) 18 L75.
- [Fam, 1990] Family, F.: Physica A (1990) S. 168-261.
- [Fara, 1833] Faraday, M.: Experimentaluntersuchungen über Elektrizität. III. bis V. Reihe. Reprint aus den Philosoph. Transact. von 1833. Oswalds Klassiker der exakten Wissenschaften Bd. 86. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG, Leipzig.
- [Fara, 1934] Faraday, M.: Experimentaluntersuchungen über Elektrizität. VI. bis VIII. Reihe. Reprint aus den Philosoph. Transact. von 1834. Oswalds Klassiker der exakten Wissenschaften Bd. 86. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG, Leipzig.
- [Fech, 1828] Fechner, M.G.Th.: Zur Elektrochemie. 1. Über die Umkehrung der Polarität in der einfachen Kette, Jahrbuch der Chemie und Physik. 9 (1828) S. 130-151.
- [Fett, 1993] Fette, U.: Auflösungsverhalten von Chrom-Nickel Stahl in wässriger Eisen(III)chloridlösung. (1993) Abschlußbericht im FNK-Forschungsschwerpunkt "Randschichttechnik", Universität Bremen.
- [Fett, 1995] Fette, U.: Galvanostatische Potentialoszillationen und elektrochemisches Auflösungsverhalten von Stählen FeCl<sub>3</sub>-Lösung. Dissertation, Universität Bremen, 1995.
- [Fett, 1997] Fette, U.; Plath, P.J.: Galvanostatische Potentialuntersuchungen und anodisches Auflösungsverhalten von CrNi-Edelstahl in konz. FeCl<sub>3</sub> - Lösung: Z. phys. Chemie (1997).
- [Fig, 1930] Figour H.; Jacquet P.A.: Französisches Patent Nr. 707526. 1930.
- [Flät, 1995] Flätgen, G.; Krischer, K.: Accelerating Fronts in an Electrochemical System due to Global Coupling. Phys. Rev. E. 51 (1995) 5, S. 3997-4004.
- [Flät, 1995a] Flätgen, G.; Krischer, K.; Pettinger, B.; Doblhofer, K.; Junkes, H.; Ertl, G.: Science. 269 (1995) S. 668-671.
- [Flei, 1980] Fleischmann, R.: Einführung in die Physik. Physik Verlag, Weinheim. 2. Auflage, 1980.
- [Fran, 1953] Franck, U. F.; Meunier, L.: Gekoppelte periodische Elektrodenvorgänge. Z. Naturforschung. (1953) S. 396-406.
- [Fran, 1961] Franck, U.F.; Fitz Hugh, R.: Periodische Elektrodenprozesse und ihre Beschreibung durch ein mathematisches Modell. Zeitschrift für Elektrochemie. 65 (1961) 2, S. 156-168.
- [Gabe, 1987] Gabe, D.R.; Mäkanijūola, P.A.: Enhanced mass transfer using roughend rotating cylinder electrodes in turbulent flow. J. Applied Electrochem. 17, (1987) 370-384.
- [Gerl, 2002] Gerlach, C.: Räumliche und zeitliche Instabilitäten in einem technischen Prozess - Elektropolieren von Messing. Dissertationsschrift, Universität Bremen 2002.

- [Hai, 1992] Haim, D.; Lev, O.; Pismen, L.M.; Sheintuch, M.: Modelling Periodic and Chaotic Dynamics in Anodic Nickel Dissolution. *J. Phys. Chem.* 96 (1992) S. 2676-2681.
- [Hein, 1981] Heinrich, H.: Ein Beitrag zur Theorie des elektrochemischen Polierens. Dissertation, Berlin. 1981.
- [Heu, 1956] Heusler, K.E.: *Z. Elektrochemie.* 62 (1956) 5, S. 582.
- [Hud, 1994] Hudson, J.L.; Tsois, T.T.: Electrochemical Reaction Dynamics: A Review. *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 49 (1994) No.10, S. 1493-1572.
- [Jac, 1935] Jacquet, P.A.: Electrolytic Method for Obtaining Bright Copper Surfaces. *Nature* (1935) S. 1076.
- [Jac, 1936] Jacquet, P.A.: On the Anodic Behaviour of Copper in Aqueous Solutions of Orthophosphoric acid. *Transaction of the Electrochemical Society*, Bd. 69 (1936) S. 629-655.
- [Jar, 1996] Jarre, S.; Le Gal, P.; Chauve, M.P.: *Phys. of Fluids*, Vol.8 (1996), S.496.
- [Jin, 2000] Jinag, X.Q.; Blunt, L.; Stout, K.J.: Development of lifting wavelet representation for surface characterisation. *Proc. R.Soc. Lond. A* (2000) 456, S. 2283-2313.
- [John, 1996] John, W.: Galvanisch abzuschleifende Metalle -Nickel. In: *Technologie der Galvanotechnik*. Gaida, B.; Assmann, K. Herausgeber. Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau. 1996, S. 157-198.
- [Kirch, 2001] Kirchner, V.: Elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungsimpulsen. Dissertationsschrift, Freie Universität Berlin. 2001.
- [Kirch, 2001a] Kirchner, V.; Cagnon, L.; Schuster, R.; Ertl, G.: Electrochemical machining of stainless steel microelements with ultrashort voltage pulses. *Applied Physics Letters*. Bd. 79 (2001) Nr. 11, S. 1721-1723.
- [Kop, 1991] Koper, M.T.M.; Gaspard, P.: Mixed-Mode and Chaotic Oscillations in a Simple Model of an Electrochemical Oscillator. *J. Phys. Chem.* 95 (1991) S. 4945-4947.
- [Kop, 1992] Koper, M.T.M.; Gaspard, P.: The Modelling of mixed-mode and chaotic oscillations in electrochemical systems. *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 10, S. 7797-7813.
- [Kri, 2001] Krischer, K.; Mazouz, N.; Grauel, P. Fronten, Wellen und stationäre Muster in elektrochemischen Systemen. *Angewandte Chemie.* 113 (2001) S. 842-863.
- [Lab, 1991] Labarga, J. E.; Bastidas, J.M.; Fleiu, S.: A Contribution to the Study on Electropolishing of Mild Steel and Aluminium Using Alternating Current. *Electrochimica Acta*. Bd. 36 (1991) Nr. 1, S. 93 – 95.
- [Lev, 1990] Lev, O.; Sheintuch, M.; Yarnitzky, H.; Pismen, L.M.: Spatial Current Distribution During Nickel Anodic Dissolution in Sulfuric Acid. *Chem. Eng. Sci.*, 45 (1990) 4, S. 839-847.
- [Lub, 1999] Lubashevsky, I.A.; Zvezdin, A.K.; Zvezdin, K.A.; Giocondo, M.: Wavelet topography of SiO-coated glass plates. preprint Nov. 1999.
- [Mai, 1978] Maier, K.: Analyse oberflächennaher Bereiche - Entwicklung und Anwendung einer neuen Absolutmethode zur Abtragung dünner Schichten durch Elektropolieren. Dissertation, Universität Stuttgart. 1978.
- [Mall, 1992] Mallat, S.; Zhong, S.: Characterization of signals from multiscale edges. *IEEE Trans. On pattern analysis and Machine Intelligence* 14 (1992) S. 710-732.
- [Mall, 1992a] Mallat, S.; Hwang, W.L.: Singularity detection and processing with wavelets. *IEEE Trans. On Information Theory* 38 (1992) S. 617-643.
- [Mall, 1998] Mallat, S.: *A wavelet tour of signal processing*. Academic Press, San Diego (1998).
- [Mand, 1982] Mandelbrot, B.B.: *The Fractal Geometry of Nature*. Freeman, San Francisco (1982).
- [Matl, 1987] Matlosz, M.; Creton, C.; Clerc, C.; Landolt, D.: Secondary Current Distribution in a Hull Cell. *Boundary Element and Finite Element Simulation and Experimental Verification*. *Journal of the Electrochemical Society*. Bd. 134. 1987. Nr. 12, S. 3015-3021.
- [Maz, 1997] Mazouz, N.; Krischer, K.; Flätgen, G.; Ertl, G.: *J. Phys. Chem.* (1997).
- [Mora, 2003] Mora, A.; Gerlach, C.; Rabbow, T.; Plath, P.J., Haase, M.: Wavelet analysis of electropolished surfaces. *Papers - 4th International Symposium on the „Investigation of Nonlinear Dynamic Effects in Production Systems“*. 08.-09.04.2003, Chemnitz.
- [Mora, 2004] Mora, A.; Rabbow, T.; Plath, P.J.; Haase, M.: Towards the formulation of a model for laser driven etching and microstructuring of metallic surfaces. *Eingereicht: Elsevier Science* (2004).
- [Muz, 1994] Muzy, J.F.; Bacry, E.; Arneodo, A.: The multifractal formalism revisited with wavelets. *Int. J. of Bifurcation and Chaos.* 4 (1994) S. 245-302.
- [Ostw, 1900] Ostwald, W.: *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* 27 (1900) S. 33 ff und S. 204 ff.
- [Ott, 1993] Otterstedt, R.D.; Jaeger, N.I.; Plath, P.J.: Various Wave Phenomena during Oscillatory Dissolution of Cobalt. *Int. J. of Bifurcation and Chaos.* 4 (1993) 5, S. 1265.

- 
- [Ott, 1996] Otterstedt, R.D.; Plath, P.J.; Jaeger, N.I.; Sayer, J.C.; Hudson, J.L.: Accelerating and Rotating Electrochemical Waves. *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 10, S. 1747-1756.
- [Ott, 1996a] Otterstedt, R.D.; Plath, P.J.; Jaeger, N.I.; Hudson, J.L.: Modulated electrochemical Waves. *Phys. Rev. E.* 54 (1996) 4, S. 3744-3751.
- [Peit, 1988] Peitgen, H.-O.; Saupe, D. (eds.): *The Science of Fractal Images*. Springer, New York (1988).
- [Pieß, 1984] Pießlinger-Schweiger, S.: Elektropolieren technischer Metalloberflächen. *Metall-oberfläche* 38, 11 (1984) S. 505–511.
- [Pion, 1969] Piontelli, R.; Rivolta, B.; Razzini, G.C.: Esempi tipici di effetti morfologici del moto relativo solido-liquido nei processi elettrochimici. *Electrochim. Metal.* IV (1969) 3, S. 218-232.
- [Pla, 2004] Plath, P.J.; Baune, M.; Buhlert, M.; Gerlach, C.; Kouzmitchev, A.; Thangavel, P.; Raaij, E.; Mathes, H.; Diaz Alfonso, S.; Rabbow T.: *Nonlinear Dynamics in Chemical Engineering and Electrochemical Manufactory Technologies*. In: *Nonlinear Dynamics of Production Systems*, Radons, G.; Neugebauer, R. (Herausgeber), Wiley - VCH, Weinheim 2004. S. 528-557.
- [Rabb, 2005] Rabbow, Th.; Plath, P.J.: "Swinging" Chromium. *Discrete Dynamics in Nature and Society*, Zur Veröffentlichung angenommen.
- [Roge, 1963] Rogers, G.T.; Taylor, K.J.: Effect of Small Perturbations on the Mass Transport to a Rotating Disc electrode, *Nature* 200 (1963) S. 1062 -1064.
- [Saup, 1988] Saupe, D.: *Random Fractal Algorithms*. In Peitgen, H.O., Saupe, D. (Herausgeber) *The Science of Fractal Images*. Springer, New York, Berlin, Heidelberg (1988).
- [Schu, 2000] Schuster, R.; Kirchner, V.; Allongue, P.; Ertl, G.: *Electrochemical Micromachining*. *Science*, 07.07.2000, Vol. 289, S. 98-101.
- [Spi, 1910] Spitalsky: Deutsches Patent Nr. 225.873. 1910.
- [Str, 1999] Strasser, P.; Eiswirth, M.; Koper, M.T.M.: Mechanistic classification of electrochemical oscillators – an operational experimental strategy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 478 (1999) S. 50-66.
- [Sydo, 2005] Sydow, U.; Buhlert, M.; Plath, P.J.: *Fractal Characteristics of Electropolished Metal Surfaces*. *Discrete Dynamics in Nature and Society*, Zur Veröffentlichung angenommen.
- [Venk, 1992] Venkatachalam, R.; Kanagaraj, D.; Vincent, S.; Mohan, S.; Narasimhan, V. L.: Electropolishing of stainless steel using pulse technique. *Transactions of the Metal Finishers Association of India*. Bd. 1 (1992) Nr. 4, S.13-19.
- [Vet, 1961] Vetter, K. J. *Electrochemische Kinetik*. Springer: Berlin, Göttingen, Heidelberg. 1961.
- [Vig, 2000] Vignal, V.; Roux, J.C.; Flandrois, S. ; Fevrier, A.: Nanoscopic studies of stainless steel electropolishing. *Corrosion Science*. 42, 2000, S. 1041-1053.
- [Vis, 1996] Visser, A.; Buhlert, M.: Elektrostrukturieren von Messingoberflächen - Untersuchung erwünschter und unerwünschter Nebeneffekte. *Galvanotechnik*, Saulgau. Bd. 87 (1996) Nr. 5, S. 1454-1463.
- [Vis, 1997] Visser, A.; Buhlert, M.: Hull Cell Investigations of Electrostructuring and Electropolishing. *The Journal PCMI*. Spring 1997, S. 10-14.
- [Vis, 1997a] Visser, A.; Buhlert, M.: Einsatz von Hull-Zellen zur Untersuchung des Elektrostrukturierens. *Galvanotechnik*, Saulgau. Bd. 88 (1997) Nr. 8, S. 2565-2571.
- [Vis, 1998] Visser, A.; Buhlert, M., Rettinghaus, A.: Elektropolieren mit oszillierendem Gleichstrom. *Galvanotechnik*, Saulgau. Bd. 89 (1998) Nr. 3, S. 739-747.
- [Vis, 2000] Visser, A.; Plath, P.J.; Buhlert, M.: Videotechnische Untersuchungen des Deckschichtaufbaus und der Sauerstoffentwicklung beim transpassiven Elektropolieren und -strukturieren. *Galvanotechnik*, Saulgau. Bd. 91 (2000) Nr. 7, S. 1845-1855.
- [Vit, 1998] Vitrikus, H.: *Untersuchung der Nebeneffekte beim Elektrostrukturieren von Edelstahl*. Diplomarbeit 1998.
- [Wag, 1954] Wagner, C.: Contribution to the Theory of Electropolishing. *Journal of the Electrochemical Society*. 101 (1954) 5, S. 225-228.
- [Wein, 1973] Weiner, R.: Zur Theorie des anodischen Polierens. *Metall-oberfläche* 27 (1973) 12, S. 441–447.
- [Yuzh, 1997] Yuzhakov, V.V.; Chang, H.-C; Miller, A. E.: Pattern formation during electropolishing. *The American Physical Society*. Bd. 56, 1997, Nr. 19, S. 12608-12624.
-

## **Appendix 1**

**Sydow, U.; Buhlert, M.; Plath, P.J.:**  
**Fractal Characteristics of Electropolished Metal Surfaces.**  
**Akzeptiert von Discrete Dynamics in Nature and Society.**

---

# Fractal Characteristics of Electropolished Metal Surfaces

U. Sydow, M. Buhlert, P. J. Plath\*

*Institut für Angewandte und Physikalische Chemie (FB 2),  
Universität Bremen, Leobenerstr. NW2, D-28359 Bremen,  
Germany*

## Abstract

Surface profiles of brass have been measured with a laser focus system for variable electropolishing times. The obtained profiles have been characterized using traditional as well as fractal estimates for surface roughness. As a first order approximation, the surface profiles could be explained as Brownian fractals. During the electropolishing process, the estimated fractal dimension  $D$  decays from values of about 2 to values of about 1.8. Estimation of  $D$  using spectral or length scaling methods give the same values of  $D$  within the experimental error. The temporal evolution of  $D$  shows damped oscillatory behaviour.

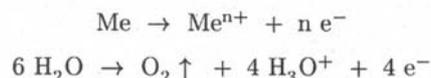
*Keywords: Electropolishing, Electrochemical Brightening, Surface Characterization, Fractal Dimension*

## 1 INTRODUCTION

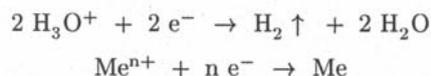
Electropolishing is a today's standard procedure for metallic workpiece treatment, done either to deburr workpieces or to brighten surfaces. In most cases, this process is carried out in the transpassive region of the current-voltage characteristic curve, e.g. the workpiece (the working electrode in this case) is held at anodic potentials high enough to enable oxygen evolution at the electrode-electrolyte interface.

Although little is known about the process in detail, it is evident that the formation of oxygen microbubbles and the subsequent formation of larger bubbles contribute to a large extent to the transport processes during the reaction because of the induced convection.

In the transpassive region, the overall reactions at the anode are the formation of cations and oxygen evolution:



At the cathode, one observes hydrogen evolution and, to a lesser extent, the reduction of cations from the electrolyte:




---

\*Corresponding author

### Fractal Characteristics of Electropolished Metal Surfaces

In the case of brass,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  cations are formed at the anode. For high enough copper concentration in the electrolyte, a sponge-like copper layer is formed at the cathode [1, 2].

We investigated surface profiles obtained from electropolishing brass for different time intervals. Some typical surface profiles are shown in Fig. 1.

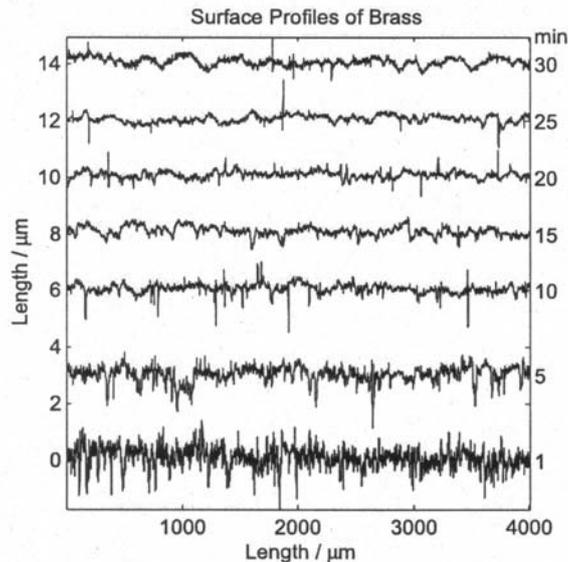


Figure 1: Sections of surface profiles measured along electropolished brass sheets. The electropolishing time is given to the right of the profiles. The sections have been displaced vertically for better visibility. Optimal results in terms of smoothness are obtained from 10 to 15 minutes. Longer treatment leads to a deterioration of the surface due to the formation of gas fans by ascending oxygen bubbles.

The profiles in Fig. 1 bear a striking resemblance to sketches of non-Gaussian processes as shown by Mandelbrot [3]. Therefore, in addition to characteristic data well known in the engineering sciences, we examined scaling properties and spectral characteristics of the profiles.

## 2 EXPERIMENTAL

Brass (CuZn 37 (2.0321)) was electropolished in 800 ml of 60 weight% phosphoric acid, 9 weight% 1-propanol, 9 weight% 2-propanol and water. All used reagents were p.a. grade. Prior to the experiments, the electrolyte was conditioned by dissolving 20 g/l brass, in order to reproduce production like conditions. Likewise, the Cu content of the electrolyte was found to stay constant [1, 2]. Dissolved copper is known to raise the viscosity of the electrolyte considerably [4]. Areas of  $10 \times 5$  cm on  $15 \times 5 \times 0.1$  cm sheets have been electropolished. The counter electrode was made up of a brass sheet of the same size and material as the working electrode. The distance between the coplanar electrodes was

### Fractal Characteristics of Electropolished Metal Surfaces

10 cm. The backside of the working electrode was shielded from the electrolyte with electrolyte resistant adhesive tape (Beiersdorf). All sheets were electropolished at an average current density of 5 A/dm<sup>2</sup>. This current density was found to give optimal results in the electropolishing of brass [2]. The temperature was held at 20±1°C. The composition of the electrolyte plays an important role in the process [1, 2]. Samples of electropolished brass sheets were taken after 0.5 to 60 minutes of current flow. After electropolishing, the sheets were immediately washed off with a water jet and subsequently rinsed in pure water. The transfer time for these steps was kept constant to five seconds.

After drying, surface profiles were recorded with a laser focus system made by UBM Messtechnik GmbH. A sketch of some profiles is shown in Fig. 1. The measured distance  $l_m$  was 16 mm in the middle of the sheet parallel to the 2.5 cm lower end of the probe. The horizontal resolution was 1 μm; the vertical resolution was 0.061 μm.

## 3 RESULTS AND DISCUSSION

The quality of surfaces is usually be described by several characteristic data for surface roughness e.g.  $R_a$ ,  $R_p$ ,  $R_{zDIN}$  [5]. However, the informative scope of these data is limited since they do not give information on possible scaling properties of the surface increments. It is always necessary to look at more than one characteristic value to gather information on surface structure in order to estimate the suitability of the surface for specific applications, or to get insight in the topography of the surface. Likewise, the relation between reflectivity and roughness is yet not fully understood.

The  $R_a$ -value is the arithmetic mean value of the absolute deviations of the profile from the median line over the total sampling length  $l_m$  [5].  $R_a$  is given by

$$R_a = \frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} |y(x)| dx, \quad \text{or simplified by} \quad R_a \approx \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|, \quad (1)$$

with  $n$  being the number of points along the median line. The median line is placed so as to give  $\sum_{i=1}^n (y_i) = 0$ .

The profile length quotient  $l_r$  is the quotient of the arc length  $L_0$  and the total measuring distance  $l_m$  [5]:

$$l_r = \frac{L_0}{l_m}, \quad \text{with} \quad L_0 = \int_0^{l_m} \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} dx. \quad (2)$$

Experimental values of  $R_a$  and  $l_r$  are shown in Fig. 2. With small fluctuations, the value of roughness  $R_a$  and of the profile length quotient  $l_r$  tend to decrease with increasing polishing time. After about 10 minutes the surfaces of the brass sheets reach their optimal condition in terms of smoothness according to  $R_a$  and  $l_r$ .

In order to test for fractal properties of the surface profiles we measured the increase in relative length of the profiles over a range of increasing horizontal

## Fractal Characteristics of Electropolished Metal Surfaces

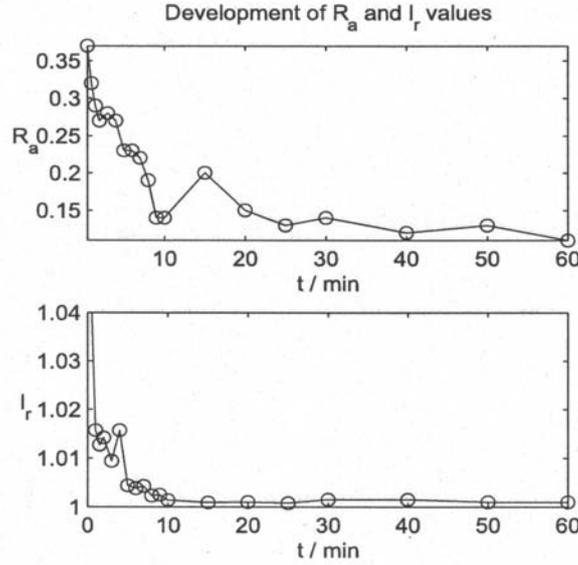


Figure 2: Roughness value  $R_a$  and profile length quotient  $l_r$  versus the electropolishing time. After about 10 minutes, no significant decrease in  $l_r$  is observed.

increments  $r = 2^i$ , with  $i = \{0, 1, 2, \dots, 11\}$ :

$$L(r) = \sum_{j=1}^{N=(L_t-1)/r} \sqrt{r^2 + (\alpha y_j)^2}, \quad (3)$$

whereby  $L_t = 8193$  is the total number of points,  $y_j$  is the relative height difference between two points separated by  $r$ . The factor  $\alpha$  was set to large enough values ( $10^6$  in our case), so as to provide that the curves obtained from plotting  $\log_2 L(r)$  versus  $\log_2 r$  converge with constant slopes. A related algorithm, used to simulate Brownian motion, is the random midpoint displacement method described by Dietmar Saupe in [6] on p. 78 ff.

$L(r)$ , measured with a set of dividers  $r$ , scales as (see [7, 8] p. 61 and p. 390):

$$L(r) \propto r^{1-D}. \quad (4)$$

Therefore, a plot of  $\log L(r)$  versus  $\log r$  should give a line with slope  $\lambda = 1 - D$ . Figure 3 shows some typical curves obtained from this scaling analysis. Each value of  $L(r)$  was obtained from averaging over 100 different starting points along the measured distance  $l_m$ .

From the scaling parameter  $\lambda$  obtained from a linear fit of our data, omitting the first three data pairs ( $\log_2 r = 0, 1, 2$ ), the fractal dimension can be calculated from equation 4:

$$D_{\text{trail}} = \lambda + 1. \quad (5)$$

The temporal evolution of the fractal dimension estimated from the trail length of the curves is shown in Fig. 4, together with the fractal dimensions estimated from the spectral densities, as explained below.

## Fractal Characteristics of Electropolished Metal Surfaces

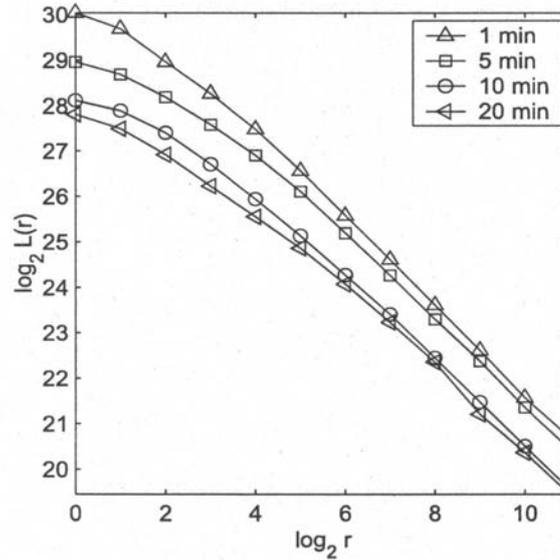


Figure 3: The relative curve length as a function of scale  $r$  according to Equation 3. On small length scales, that is for low  $r$ -values, the curve flattens out.

As with random functions in time, the surface heights  $y(x)$  as a function of the position  $x$  can be characterized by its spectral densities  $S(f)$ :  $S(f)$  gives information about spatial correlations of  $y(x)$ . To estimate the fractal dimension from the spectral representation of  $y(x)$  we computed the power spectral density  $S(f, l_m)$  of  $y(x, l_m)$  on the sufficiently large interval  $l_m$ :

$$S(f, l_m) \propto \frac{1}{l_m} |F(f, l_m)|^2 \quad (6)$$

with  $F(f, l_m)$  being the Fourier transform of  $y(x, l_m)$

$$F(f, l_m) = \int_0^{l_m} y(x) e^{-2\pi i f x} dx, \quad (7)$$

The spectral density of  $y$  is then obtained in the limit as  $l_m \rightarrow \infty$ . In general, a process  $y(x)$  with a spectral density  $S(f)$  proportional to  $1/f^\beta$  corresponds to a fractional Brownian motion with a characteristic exponent  $H = \frac{\beta-1}{2}$ . For the exponents  $\beta$ ,  $H$ , and the fractal dimension  $D$ , we have the following relation (see [6] p. 90 f and [8] p. 390):

$$S(f) \propto f^{-\beta} = f^{-(2H+1)} = f^{-(5-2D)}. \quad (8)$$

Plotting  $\log S(f)$  versus  $\log f$  should then give a line with slope  $-\beta$ . In order to estimate the fractal dimension from the power spectral densities we fitted  $\log S(f)$  versus  $\log f$  linearly, omitting the first (low frequency) data. The fractal dimension estimated from the power spectral density is then given by

$$D_{psd} = \frac{5 - \beta}{2}. \quad (9)$$

## Fractal Characteristics of Electropolished Metal Surfaces

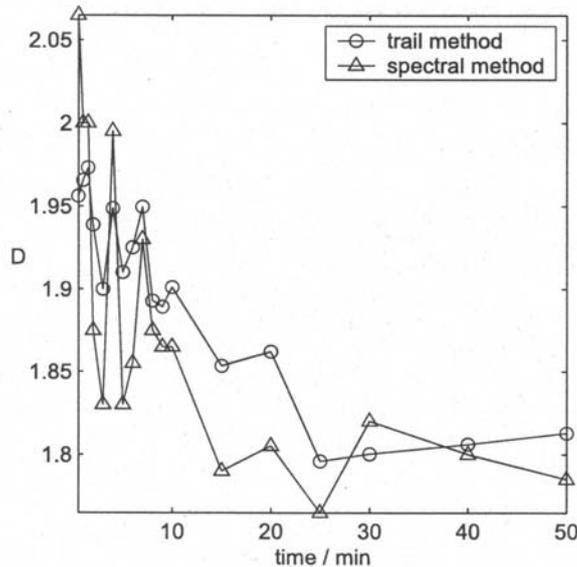


Figure 4: The fractal dimension as estimated from the trail ( $\circ$ ) and the spectral ( $\Delta$ ) method. Both estimates for the fractal dimension agree within an error smaller than 0.1. Moreover, both estimates show the same overall temporal behaviour.

Doubly logarithmic plots of  $S(f)$  versus  $f$  of surface profiles for increasing electropolishing time are shown in Fig. 5. Before fitting, the spectra have been averaged by dividing the high frequency portion of the scale of  $\log_{10} r$  into equal bins and averaging the squared Fourier components in each bin. This averaging method is recommended by Mandelbrot [3] p.75.

The temporal evolution of the fractal dimensions estimated from the trail and the spectral method is shown in Fig. 4. Both estimates for the fractal dimension agree with an deviation generally much smaller than  $\Delta D = 0.1$ . A comparison of the temporal evolution of  $R_a$  and  $l_r$  from Fig. 2 with the temporal evolution of  $D$  in Fig. 4 reveals a stronger sensitivity of  $D$  for surface changes during the electropolishing process. Moreover, the power spectra of the surface profiles show some scale depending deviations from linearity, especially visible in the 7 and 10 min samples where the slope is steeper in the high frequency portion of the spectrum and decreases for lower frequencies. Therefore, the classification of the profiles with only one fractal dimension is only a first approximation of a supposedly multifractal surface structure.

Despite of this limitation, the temporal evolution of  $D$  shows some remarkable features.  $D$  seems to decrease with damped oscillations with decreasing frequency. Although some care must be taken because of the limited time resolution, such an behaviour might be very well expected, since anodic oxidation processes are very often accompanied by oscillations of either the current or the potential or both, depending on the operation mode [9].

For spatially extended systems these oscillations are usually accompanied by spatiotemporal patterns [10, 11, 12]. It can further be expected that, if

## Fractal Characteristics of Electropolished Metal Surfaces

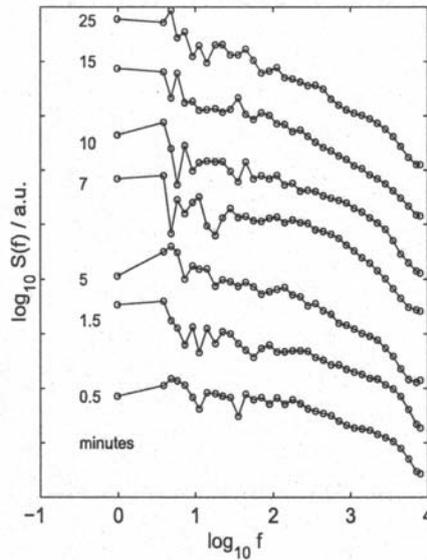


Figure 5: Doubly logarithmic plots of power spectra from surface profiles from brass. The spectra have been displaced in the vertical direction for better visibility. The electropolishing time is given to the left of the spectra.

the electropolishing process is accompanied by wave phenomena on the surface, these waves should strongly influence the surface of the electrode, since they are usually related with a high dissolution activity.

If the characteristic current-voltage curve for a certain material has one or more regions of negative differential resistance – as it is in the case of brass [13] – oscillatory phenomena can be expected for certain parameters. It should be worthwhile therefore, to look for spatiotemporal patterns on electrode surfaces during electropolishing. This can be done, for instance, with the aid of auxiliary electrodes which measure the local potentials at the working electrode [10].

#### 4 CONCLUSION

It has been shown that the analysis of fractal properties of surface profiles is a useful extension to other characteristic data used in the engineering sciences. The estimated fractal dimensions are more sensitive to surface changes during electropolishing than are common roughness estimates like  $R_a$  and  $l_r$ .

The characterization of surfaces as Brownian fractals with a single fractal dimension is a useful approximation of the underlying surface structure. The temporal evolution of this fractal dimension is likely to be related to spatiotemporal pattern formation during the electropolishing process.

It should be noted here, that the spatiotemporal patterns occurring in electrochemical systems can be influenced by special arrangement of the electrodes or by inserting an external resistance in series to the working electrode [14, 15].

A more detailed characterization of surface changes during electropolishing

## Fractal Characteristics of Electropolished Metal Surfaces

should be based on a multifractal description taking into account processes effective on different length scales.

*Acknowledgement* – We like to thank Prof. A. Visser for the helpful discussions and for providing the surface laser focus system.

*Note* – Part of this work has been presented as a poster during the *Wilhelm-Ostwald Symposium* in Großbothen, September, 1-3, 2000.

## References

- [1] A. Visser, M. Buhlert (1996) *Elektrostrukturieren von Messingoberflächen – Untersuchung erwünschter und unerwünschter Nebeneffekte*, Galvanotechnik, Saulgau **87** (5), pp. 1454-1463.
- [2] M. Buhlert (2000) *Elektropolieren und Elektrostrukturieren von Edelstahl, Messing und Aluminium. Untersuchung des transpassiven Abtragprozesses einschließlich unerwünschter Nebeneffekte*, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 2, Nr. 553, VDI-Verlag, Düsseldorf.
- [3] B.B. Mandelbrot (1998) *Multifractals and 1/f Noise*, Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg.
- [4] H.F. Walton (1950) *The Anode Layer in the Electrolytic Polishing of Copper*, J. Electrochem. Soc., **97** (7), 219-226
- [5] DIN 4762 (1989) *Oberflächenrauheit – Begriffe, Oberfläche und ihre Kenngrößen, (identical with ISO 4286/1 (1984))*.
- [6] D. Saupe, *Random Fractal Algorithms*, in: H.O. Peitgen, D. Saupe, eds. (1988) *The Science of Fractal Images*, Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg.
- [7] R.F. Voss, *Fractals in Nature*, in: H.O. Peitgen, D. Saupe, eds. (1988) *The Science of Fractal Images*, Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg.
- [8] P.A. Burrough, *Fractals and Geochemistry*, in: D. Avnir, ed. (1989) *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore.
- [9] J.L. Hudson, T.T. Tsotsis (1994) *Electrochemical Reaction Dynamics: A Review*, Chem. Engng. Sci., **49** (10), 1527-1572.
- [10] R.D. Otterstedt, N.I. Jaeger, P.J. Plath, J.L. Hudson (1999) *Global coupling effects on spatiotemporal patterns on a ring electrode*, Chem. Engng. Sci., **54**, 1221-1231.

## Fractal Characteristics of Electropolished Metal Surfaces

- [11] R.D. Otterstedt, P.J. Plath, N.I. Jaeger, J.L. Hudson (1996) *Rotating waves on disk and ring electrodes*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **92** (16), 2933-2939.
  - [12] K. Krischer, *Principles of Temporal and Spatial Pattern Formation in Electrochemical Systems*, in: B.E. Conway et al., eds. (1999) *Modern Aspects of Electrochemistry, Number 32*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
  - [13] A. Kouzmitchev, C. Gerlach, A. Visser, P.J. Plath (2001) *Temporal and spatiotemporal structuring of brass*, this volume.
  - [14] A. Birzu, B. Green, J.L. Hudson, N.I. Jaeger, R.D. Otterstedt, P.J. Plath, U. Sydow *Spatiotemporal patterns in the electro dissolution of metals*, in: *Proceedings of the 11th Asian-Pacific Corrosion Control Conference, Volume 1* (1999) Vietnam Corrosion Control & Metal Protection Association.
  - [15] J. Christoph, R.D. Otterstedt, M. Eiswirth, N.I. Jaeger, J.L. Hudson (1999) *Negative coupling during oscillatory pattern formation on a ring electrode*, J. Chem. Phys., **110** (17), 8614-8621.
-

## **Appendix 2**

**Buhlert, M.; Awad, A.; Plath, P.J.; Dobrescu, G.; Gartner, M.;  
Gavrila, R.:**

**A fractal study on electropolished Aluminium.**

**Akzeptiert von Discrete Dynamics in Nature and Society.**

---

## A FRACTAL STUDY ON ELECTROPOLISHED ALUMINIUM

Magnus Buhler<sup>1</sup>, Achmed Awad<sup>2</sup>, Peter Jörg Plath<sup>1</sup>, Gianina Dobrescu<sup>3</sup>,  
Mariuca Gartner<sup>3</sup>, Raluca Gavrila<sup>4</sup>

<sup>1</sup>University of Bremen, Fachbereich Chemie, Arbeitsgruppe Chemische Synergetik,  
Leobener Str. NW2, D-28334 Bremen, Germany, buhlert@uni-bremen.de

<sup>2</sup>University of Cairo, Egypt

<sup>3</sup>Institute of Physical Chemistry "IG Murgulescu", Romanian Academy, Spl. Independentei 202,  
P.O.Box 12-194, 77208, Bucharest, Romania

<sup>4</sup>National Institute for Research and Development in Microtechnologies, P.O.Box 38-160,  
72225, Bucharest, Romania

### ABSTRACT

Fractal dimensions of the surfaces of two Al samples were estimated using AFM micrographs and two different computational methods: the correlation function method, and the variable length scale method. Results obtained from these two methods indicate that the correlation function method is suitable for short-scale ranges, whereas the variable length scale method provides better information for long-range scaling. In fractal dimension computation, the two methods must be used in conjunction in order to obtain information for a broad scaling range. The samples show fractal behavior, with different fractal dimensions for short and long ranges.

### 1. INTRODUCTION

Many natural and industrial processes result in the formation of rough surfaces. The geometry of such surfaces can be described using the modern concept of scaling. Scaling relations characterize self-similar or self-affine objects and lead to direct computation of an important parameter, namely fractal dimension [1].

Topographic images obtained from scanning tunneling microscopy [2-5], scanning probe microscopy [6] and atomic force microscopy [7-9] are usually used to compute fractal dimensions of physical surfaces.

The inverse midpoint displacement technique has been applied to calculate the fractal dimensions of two-dimensional surface measurements of electropolished surfaces [10-11].

The aim of this paper is to analyze some AFM topographic images of Al samples in order to analyze their surface structure. Two methods will be used to compute fractal dimensions: first, the correlation function method [12-14] and second, the variable length scale method [15].

---

## 2. THEORETICAL ASPECTS

### a) Correlation function method

A fractal is an object with an observed volume that depends on the resolution (length scale) and exhibits power law behavior with a non-integer exponent over several orders of magnitude. The most important property of fractals is *self-similarity*, meaning that the whole looks like a part of itself. Isotropic fractals are self-similar: they are invariant under isotropic scale transformation. When the object scales differently in different spatial directions, we call it a *self-affine* fractal. From this point of view, rough surfaces are usually self-affine structures [1].

There are many different methods that can be used to compute fractal dimensions of surfaces, such as the variation method [16], the variable length scale method [15], the height correlation function method [12-14], and so on. In our work we use a method well-tested in the literature to compute fractal dimensions: the height correlation function method, and a new one, the variable length scale method [15].

Different parameters can be used to characterize the surface roughness. One of these parameters for describing self-affine surfaces is the roughness exponent  $\alpha$ . In addition to the roughness exponent  $\alpha$ , it is possible to associate a fractal dimension  $D$  with a self-affine function. The fractal dimension of a self-affine surface can be computed from the height correlation function [12-14]:

$$G(r) \equiv \langle C(\vec{x}, r) \rangle_x \quad (1)$$

where the symbol  $\langle C(\vec{x}, r) \rangle_x$  denotes an average over  $\mathbf{x}$ , and  $C(\mathbf{x}, r)$  is defined as:

$$C(\vec{x}, r) = [h(\vec{x}) - h(\vec{x} + \vec{r})]^2 \quad (2)$$

and the surface is described by the function  $h(\mathbf{x})$ , which states the maximum height of the interface at a position given by  $\mathbf{x}$ , while  $r$  is the displacement vector.

The height correlation function  $G(r)$  thus obeys the following scaling relation [17]:

$$G(r) \sim r^{2\alpha}, r \ll L, \quad (3)$$

where, for a surface embedded in a 3-dimensional Euclidean space:

$$\alpha \equiv 3 - D, \text{ with } D - \text{ the fractal dimension.} \quad (4)$$

The scaling range  $L$  in which equation (3) is obeyed is called the ‘‘cut-off’’ limit and indicates the range of self-affinity, in other words, the range in which there are correlations between the surface measurements.

In the following, we shall use equations (1)-(4) to compute the fractal dimension of topographic AFM micrographs, and shall compare the results with those obtained from another method, the variable length scale method.

### b) Variable length scale method

The model was proposed by Chauvy, Madore and Landolt [15], and consists of several steps: (i) defining an interval of length  $\varepsilon$  (or a box of size  $\varepsilon \times \varepsilon$ ); (ii) performing a linear (or planar) least-square fit on the data within the interval and calculating the roughness; (iii) moving the interval (box) along the profile (surface) and repeating step (ii) : (iv) computing rms (root mean square) deviation for multiple intervals, and (v) repeating steps (ii)-(iv) for increasing lengths (box sizes). The smallest size for an interval corresponds to 10 data points (10 x 10 points for 3-dimensional embedded objects) and its maximum size is the total length of the profile (size of the surface).  $R_{\text{ms}}$  deviation  $R_{q\varepsilon}$  (quadratic average surface finish), averaged over  $n_\varepsilon$ , the number of intervals of length  $\varepsilon$ , is defined by:

$$R_{q\varepsilon} = \frac{1}{n_\varepsilon} \sum_{i=1}^{n_\varepsilon} \sqrt{\frac{1}{p_\varepsilon} \sum_{j=1}^{p_\varepsilon} z_j^2} \quad (5)$$

where  $z_j$  is the  $j^{\text{th}}$  height variation from the best fit line within the interval  $i$ , and  $p_\varepsilon$  is the number of points in the interval  $\varepsilon$ .

The log-log plot of  $R_{q\varepsilon}$  versus  $\varepsilon$  returns the Hurst or roughening exponent  $H$ , and the fractal dimension  $D$ , can be calculated as:

$$D = D_T - H \quad (6)$$

where  $D_T$  is the topological dimension of the embedding Euclidean space ( $D_T = 2$  for profiles and  $D_T = 3$  for surfaces).

## 3. EXPERIMENTAL

The first sample, called ‘‘O’’, is a pure Al sample (Al 99.5 HHG 3.0255 in accordance with the German standard), electropolished for 10 minutes with 55% weight-weight  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and 14% weight-weight  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at a constant current density (CD) of  $10\text{A}/\text{dm}^2$ ; the second sample, called ‘‘W’’, is an pure Al sample of the same material, electrochemically treated for 10 minutes with commercial Poligrat electropolishing solution at  $20\text{A}/\text{dm}^2$  (CD). The samples were arranged vertically in an electrochemical cell. The distance between the anodic sample and the lead cathode was about 5 cm. The electrolyte temperature was  $55 \pm 1^\circ\text{C}$ . During the electropolishing process, oxygen is generated at the anodic sample. Denser reaction products descend in front of the sample during electropolishing. Hence, structure formation occurs during

electrochemical removal. For the exact electropolishing procedure, see [18-20], where some additional information on electropolishing of aluminum is provided.

Images were obtained using an atomic force microscope (AFM) using surface areas of  $100 \mu\text{m}^2$ ,  $196 \mu\text{m}^2$ ,  $324 \mu\text{m}^2$  and  $400 \mu\text{m}^2$ , containing  $398 \times 398$  data points, having a lateral resolution of 40 000 points/mm, 28 571 points/mm, 22 222 points/mm and 20 000 points/mm. Eight different images at different locations in the middle of the  $2.5 \times 5$  cm electropolished surface of the samples were acquired for the Al samples “O” and “W”.

#### **4. RESULTS AND DISCUSSION**

Fractal dimensions of the two Al samples were analyzed using AFM micrographs and equations (1)-(4) for the correlation function method, and equations (5) and (6) for the variable length scale method.

For sample “O”, eight different AFM micrographs were used to compute the slopes of log-log curves of height correlation function versus scaling range. The coefficient of determination describes correlations between experimental data and those computed by the log-log curve of Eq. (3). The range of the self-affine regime is described by the cut-off limits. Results are presented in **Table I**.

---

**Table I:** Fractal dimensions and scale range obtained from the correlation function method, sample “O”.

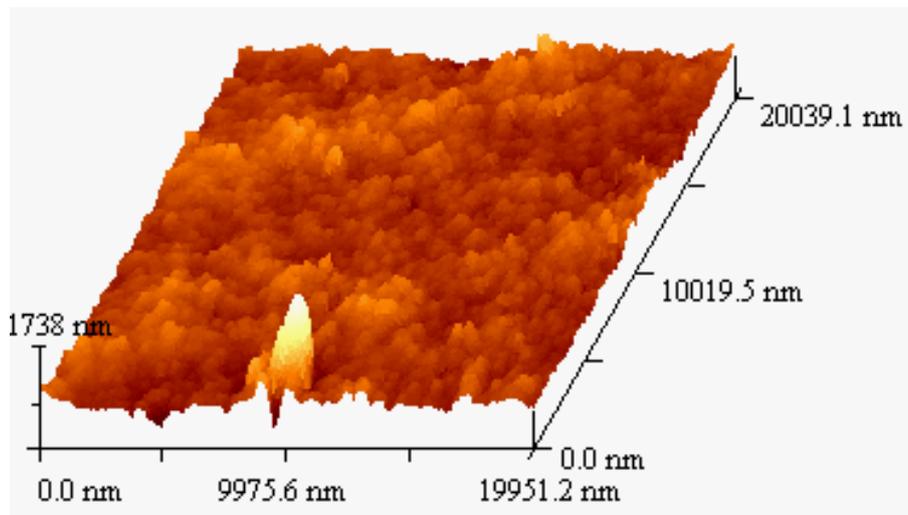
Micrograph	Fractal dimension	Cut-off limits (nm)	Coefficient of determination
1_00	2.32±0.01	25-322	0.996
1_01	2.43±0.06	50-200	0.960
	2.65±0.01	200-640	0.960
2_00	2.41±0.07	50-142	0.961
	2.65±0.02	142-575	0.903
2_01	2.37±0.01	25-320	0.993
2_02	2.36±0.01	25-321	0.995
3_00	2.30±0.01	45-202	0.997
	2.57±0.01	202-576	0.980
3_01	2.35±0.01	25-107	0.992
3_02	2.19±0.01	12-92	0.995
	2.54±0.01	92-161	0.981

All these fractal dimensions obey Pfeifer’s self-affine condition [21]:  $r_{\max}/r_{\min} > 2^{1/D}$ , where  $r_{\max}$  and  $r_{\min}$  are the cut-off limits, meaning that, in the range indicated, the sample shows fractal behavior.

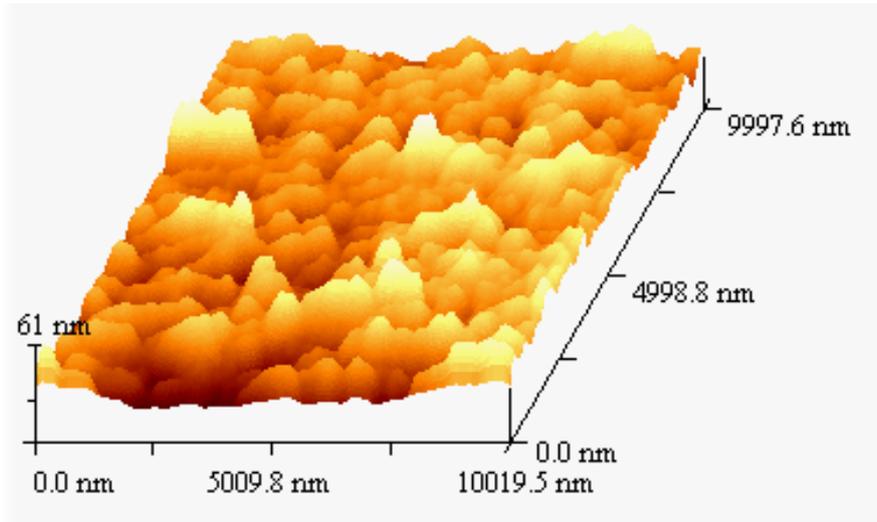
These data result in an average fractal dimension of  $D = 2.34 \pm 0.01$  for a scaling range limit of 29-255 nm, and an average fractal dimension of  $D = 2.57 \pm 0.01$  for a scaling range limit of 255-459 nm.

AFM micrographs of sample “O” numbered 1\_01 and 2\_02 are presented in **Figures 1 - 2**, and log-log curve of height correlation function versus squared distance for the same micrographs 1\_01 and 2\_02 are presented in **Figure 3**.

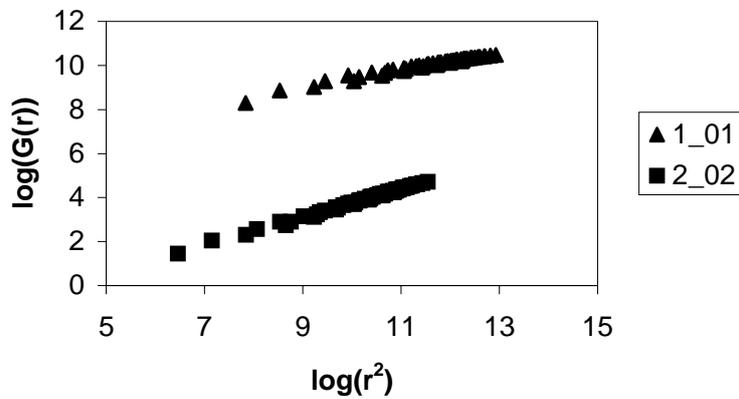
For sample “O”, the variable length scale method returns fractal dimensions described in **Table II**.



**Figure 1:** AFM micrograph for sample “O”; micrograph 1\_01.



**Figure 2:** AFM micrograph for sample “O”; micrograph 2\_02.



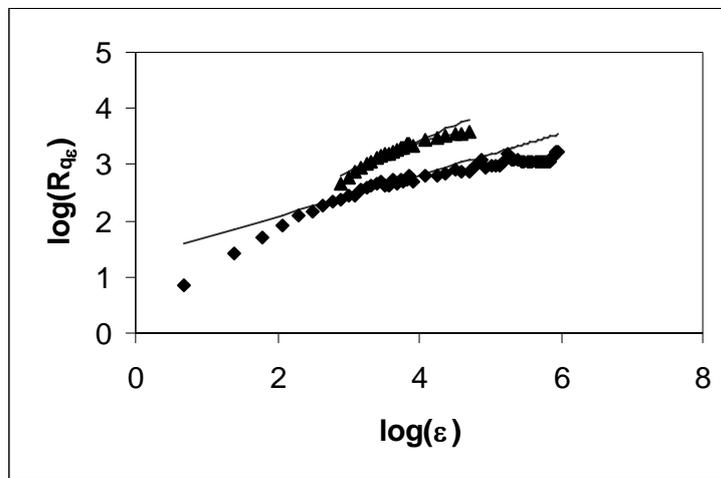
**Figure 3:** Log-log curves of height correlation function versus squared distance for sample “O”. Micrograph 1\_01 exhibits two slopes:  $D=2.43$  for the scaling range 50-200 nm and  $D=2.64$  for the scaling range 200-640 nm; micrograph 2\_02 exhibits a single slope  $D=2.36$  for the scaling range 25-320 nm

**Table II:** Fractal dimensions and scale range obtained from the variable scale method , sample “O”.

Micrograph	Fractal dimension	Cut-off limits(nm)	Coefficient of determination
1_00	$2.31 \pm 0.02$	600-4027	0.976
1_01	$2.63 \pm 0.03$	700-2500	0.902
2_00	$2.60 \pm 0.04$	500-1615	0.925
2_01	$2.43 \pm 0.02$	600-1200	0.982
2_02	$2.46 \pm 0.02$	656-1262	0.979
3_00	$2.61 \pm 0.04$	1813-5893	0.902
3_01	$2.67 \pm 0.02$	403-807	0.981
3_02	$2.54 \pm 0.03$	289-499	0.965

These data lead to an average fractal dimension of 2.4 extended to the limits of 600 – 1200 nm, and more, to 4027 nm for micrographs 1\_00, 2\_01 and 2\_02, and an average fractal dimension of 2.6 for a scaling range of 400-2000 nm, and more to 5893 nm for micrographs 1\_01, 2\_00, 3\_00 and 3\_01. Micrograph 3\_02 indicates a fractal dimension of 2.54, in the scaling range of 289-499 nm; this fractal dimension is close enough to the value of 2.56 obtained using the correlation function method (**Table I**), but extends self-similarity to higher cut-off limits.

**Figure 4** shows a log-log plot of rms deviation versus interval size  $\varepsilon$  for micrographs 1\_01 and 2\_02. The variable length scale method does not provide sufficient points for small  $\varepsilon$  (a sufficiently high value for  $\varepsilon$  is needed to perform a good statistical computation of interval roughness), meaning that this method is very efficient only for high cut-off limits. This is the reason why all fractal dimensions are computed for higher scaling ranges only, thus extending the cut-off limits obtained with the correlation function method. The correlation function method can be applied only for low ranges, because many points separated by a distance  $r$  are needed for a good statistic. From this point of view, the two methods are complementary, with correlation function method being efficient for short self-affine ranges and the variable length scale method being efficient for higher self-affine ranges.

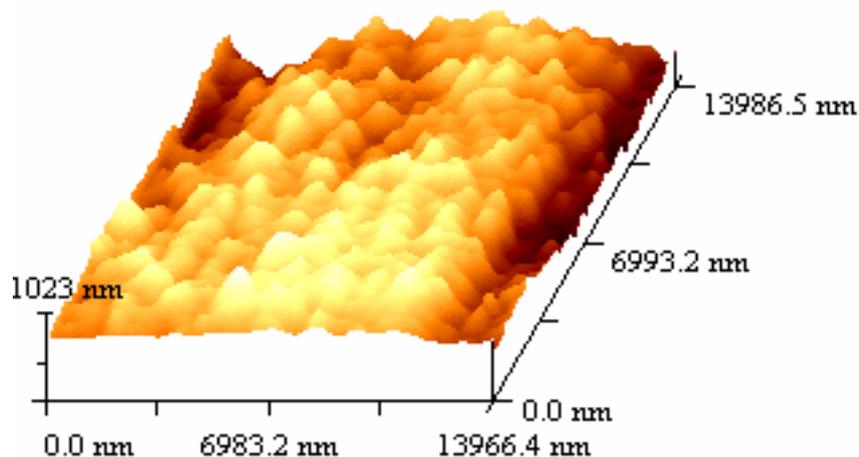


**Figure 4:** Log-log plot of rms deviation versus  $\varepsilon$  interval for micrograph 1\_01 and 2\_02. The slope of the straight line in the log-log plot for micrograph 1\_01 corresponds to a fractal dimension  $D$  of 2.63, and that for micrograph 2\_02 is 2.46.

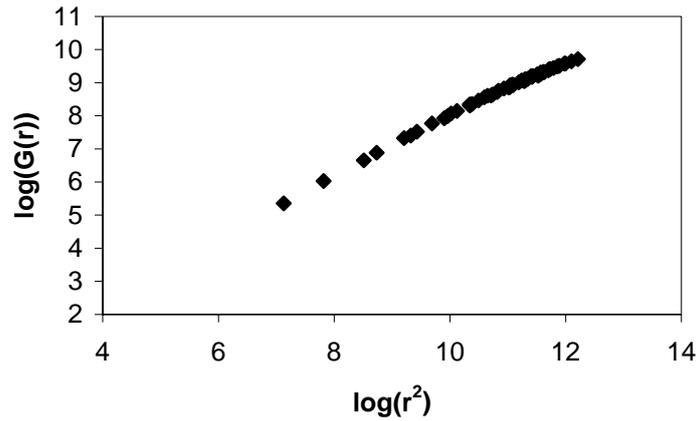
If the results presented in **Table I and II** are correlated, the conclusions to be drawn are straightforward:

- The sample is characterized by a fractal dimension of 2.3 over a scaling range of 29-255 nm, and for some regions on the surface (micrographs 1\_00, 2\_01 and 2\_02) this scaling range is extended to 1200nm, or more, to 4027 nm;
- Some regions on the surface (micrographs 1\_01, 2\_00, 3\_00, 3\_01 and 3\_02) are self-similar for scaling ranges of 289 – 5893 nm, and the characteristic fractal dimension is 2.6; these surface regions therefore exhibit two fractal regimes: a short-range lower dimension and a long-range higher fractal dimension, meaning that there was greater attractive interaction over long distances and greater repulsive interactions at short distances; the competition between two interaction types generates the characteristic length scale which delimits two scaling regimes with different scaling exponents.

An AFM micrograph of sample “W” is presented in **Figure 5**, and a log-log plot of the height correlation function versus squared distance is shown in **Figure 6**. The slope of this log-log curve returns the fractal dimension  $D = 2.30 \pm 0.01$  for the scaling range of 256-449 nm; the determination coefficient is 0.999. Again, the Pfeifer condition for self-affinity is obeyed [18].

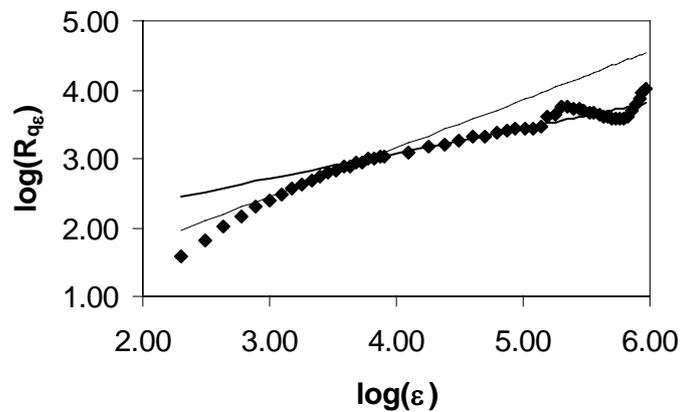


**Figure 5:** AFM micrograph for sample “W”.



**Figure 6:** Log-log curve of height correlation function versus squared distance for sample “W”; the micrograph exhibits a single slope of the log-log curve:  $D = 2.3$  for the scaling range 256-449 nm.

In **Figure 7**, a log-log plot of rms deviation versus interval  $\varepsilon$  for sample “W” is presented. The slopes of the log-log plot indicate a fractal dimension of  $2.30 \pm 0.02$  for 775-1481 nm, a determination coefficient of 0.989 and  $D = 2.63 \pm 0.02$  for 2116-5290 nm, with the determination coefficient equal to 0.970. Again, the Pfeifer condition of self-affinity is obeyed.



**Figure 7:** Log-log plot of rms deviation versus  $\varepsilon$  interval for sample “W”. The slope of the straight line in the log-log plot corresponds to a fractal dimension  $D$  of 2.30 for 256-1481 nm, and 2.63 for 2116-5290 nm.

Comparing these results with those obtained using the correlation function method, it can be seen that fractal dimension 2.30 is extended to higher scaling limits (up to 1481 nm), and that a second fractal regime with  $D = 2.63$  is observed for higher cut-off limits of 2116-5290 nm.

Two fractal regimes were observed: a short-range dimension and a higher long-range fractal dimension; values obtained for the fractal dimensions indicate that there were stronger long-distance attractive interactions and stronger repulsive interactions at short distances [7]-[9].

The competition between the two interaction types generates the characteristic length scale delimiting the two scaling regimes with different scaling exponents.

#### 4. CONCLUSIONS

Two different mathematical methods are used to analyze AFM images of several electrochemically treated Al samples: the correlation function method and the variable length scale method. Results indicate that the first method is suitable for lower cut-off limits, and the second method for higher cut-off range. Using both methods, the samples were analyzed and self-similarity ranges were found for the two samples.

For some regions, therefore, sample “O” has two fractal dimensions: a fractal dimension of 2.3 for lower limits of self-affinity, and a fractal dimension of 2.6 for higher limits. Other surface regions are characterized by fractal dimension 2.3 only, extended even for higher range. The same behavior with two fractal dimensions characterizes sample “W” as well. Both samples thus have surface fractal properties, meaning that electropolished Al samples are self-affine over a large scale.

The two different fractal dimensions of the 3-dimensional AFM measurements confirm the results of Gerlach [22] and some of the present authors [11]. The two-dimensional surface measurements in the micrometer scale also exhibit two fractal dimensions. The reason for the two different fractal dimensions need not be the same at the nanometer scale as at the micrometer scale.

The correlation function method and the variable length scale method should be used in conjunction to compute correct fractal dimension of surfaces: the first method provides good results for lower scaling limits, the second for higher scaling limits. Using these methods complementarily, one can characterize rough surfaces from the direct analysis of AFM images. For rough surfaces, information such as self-affine properties over a scaling range and fractal dimension are useful in understanding and characterizing such surfaces for technological purposes.

---

## REFERENCES

- 
- [1] B.B. Mandelbrot, 1982, *The Fractal Geometry of Nature* (Freeman, New York).
- [2] M.W. Mitchell, D.A. Bonnell, *J. Mater. Res.* 1990, 5, 2244.
- [3] J.P. Carrejo, T. Thundat, L.A. Nagahara, S.M. Lindsay, A. Majumdar, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1991, 9, 955.
- [4] D.R. Deuley, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1990, 8, 603.
- [5] J.M. Gomez-Rodriguez, A.M. Bar, L. Vasquez, R.C. Salvarezza, J.M. Vara, A.J. Arvia, *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 347.
- [6] J.M. Williams, T.B. Beebe Jr., *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 6249; *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 6255;
- [7] G. Dobrescu, C. Obreja, M. Rusu, in *Fractals: Theory and Applications in Engineering*, Michel Dekking, Jacques Levy Vehel, Evelyne Lutton, Claude Tricot, Eds., Springer Verlag 1999, pp.259-271.
- [8] G. Dobrescu, C. Obreja, M. Rusu, in Proceedings of "Fractals in Engineering 1999", Delph 14-16 June, 1999.
- [9] G. Dobrescu, C. Obreja, M. Rusu, *Rev. Roum. Chim.* 1998, 43(5) 417-424
- [10] U. Sydow, M. Buhlert, P.J. Plath: "Fractal Characteristics of Electropolished Metal Surfaces. Discrete Dynamics in Nature and Society".
- [11] M. Buhlert, C. Gerlach, U. Sydow, S. Sauerbrei, P.J. Plath, : "Strukturen je nach Lage des Werkstücks". In: *Jahrbuch der Oberflächentechnik 2003*, Zielonka, A. (Ed.). Vol. 59. Eugen G. Leuze-Verlag, Bad Saulgau. 2003, pp. 61-70. And: *Galvanotechnik*, Bad Saulgau, Vol. 94 (2003) No. 8, pp. 1864-1873.
- [12] Family F 1990 *Physica A* 168 561.
- [13] A.L. Barabasi and H.E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge University Press, 20, 1995.
- [14] G. Dobrescu and M. Rusu, *Adv. Coll. & Int. Sci.*, 95 (2002) 83.
- [15] P.F. Chauvy, C. Madore and D. Landolt, *Surf. & Coatings Technol.*, 110 (1998) 48.
- [16] B. Dubuc, S.W. Zucker, C. Tricot, J.F. Quiniou, D. Wehbi, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 425 (1989) 113.
- [17] Family F and Vicsek T 1985 *J. Phys. A* 18 L75.
- [18] Buhlert, M.; Plath, P.J.; Visser, A.: "Aspekte des Elektropolierens von Aluminium", *Galvanotechnik*, Bad Saulgau, Vol. 93 (2002) No. 5, pp. 1226-1232.
- [19] Buhlert, M.: "Elektropolieren und Elektrostrukturieren von Edelstahl, Messing und Aluminium. Untersuchung des transpassiven Abtragprozesses einschließlich unerwünschter Nebeneffekte", *Fortschritt-Berichte VDI*. Series 2, No. 553. VDI-Verlag, Düsseldorf, 2000.
- [20] Buhlert, M.; Gartner, M.; Modreanu, M.; Jitianu, A.; Awad, A.; Plath, P.J.: "Charakterisierung von elektropolierten Aluminiumoberflächen". Poster. Oberflächentage 2003. 17.-19-09.2003 in Bremen, Germany.
- [21] P Pfeifer, *Appl. Surf. Sci.* 18, 146 (1984).
- [22] C. Gerlach: *Räumliche und zeitliche Instabilitäten in einem technischen Prozess - Elektropolieren von Messing*. Dissertation, Universität Bremen 2002.
-

## Appendix 3

**Buhlert, M.; Gerlach, C.; Sydow, U.; Sauerbrei, S.; Plath, P.J.:**  
**Strukturen je nach Lage des Werkstücks.**

**In: Jahrbuch der Oberflächentechnik 2003,**  
**Zielonka, A. (Herausgeber). Band 59.**

**Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau. 2003, S. 61-70.**

**Und: Galvanotechnik.**

**Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau.**

**Bd. 94 (2003) Nr. 8, S. 1864-1873.**

---

# Strukturen je nach Lage des Werkstücks

Von M. Buhler<sup>1\*</sup>, C. Gerlach<sup>1</sup>, U. Sydow<sup>1\*\*</sup>, S. Sauerbrei<sup>1</sup> und P. J. Plath<sup>1\*\*</sup>

## 1 Einleitung

Es ist bekannt, dass beim Elektropolieren (elektrochemisches bzw. elektrolytisches Abtragen mit Fremdstromquelle) Gasbahnen auf der Werkstückoberfläche entstehen und andere unerwünschte Nebeneffekte auftreten können [1, 2]. Insgesamt kommt es im Wesentlichen zu einer elektrochemisch induzierten hydrodynamischen Strukturbildung [1-4].

Ursache für die Bildung von Gasbahnen ist, dass durch in immer wieder gleichen Bahnen aufsteigende Sauerstoffblasen an der Anode (dem Werkstück) lokal ein erhöhter Abtrag erzielt wird, weil die durch die aufsteigenden Blasen verursachte lokale Konvektion einen erhöhten Stoffaustausch bewirkt. Mit weiterer Abtragsdauer prägen sich diese Bahnen tiefer und tiefer ein. Dieser Vorgang setzt sich fort, bis eine sich in ihrer wesentlichen Art und Position auf dem Werkstück nicht mehr ändernde Struktur erreicht ist [1, 3, 5], d. h., die Struktur *gräbt* sich insgesamt weiter in die Tiefe ein. Es entsteht eine wellige Oberfläche. Die Struktur ändert sich qualitativ nicht mehr in ihrer Welligkeit [3, 5].

Aufgrund der Sauerstoffbildung und des Absinkens von verbrauchtem Elektrolyt höherer Dichte direkt an bzw. vor der Werkstückoberfläche kommt es beim Elektropolieren zur Strukturbildung an eben dieser Oberfläche [1, 3]. Dabei können klar zwei Arten von Strukturbildungen auf elektropolierten, glänzenden Oberflächen unterschieden werden [3]. Einerseits eine genarbte, orangenhautartige Struktur und andererseits eine Struktur mit deutlichen Gasbahnen. Reale Strukturen sind eine

Überlagerung beider Effekte, wie gezeigt werden konnte [3].

In der industriellen Praxis sind solche Strukturbildungen, die beim Elektropolierprozess auftreten, häufig unerwünscht. Deshalb wird zur Vermeidung der Ausprägung solcher Strukturbildungen eine kurze Bearbeitungsdauer gewählt, der Elektrolyt z. B. durch Einblasen von Gas/Luft gerührt oder das Werkstück bewegt.

Da bekannt war und aus der industriellen Praxis bekannt ist, dass sich – abhängig von der Werkstücklage – unterschiedliche Oberflächenstrukturen ausprägen [6, 7], wurde dieser Einfluss der Werkstücklage untersucht und die unterschiedlichen Oberflächenstrukturen wurden auf verschiedene Weise charakterisiert.

In dieser Untersuchung wurde bewusst auf Maßnahmen verzichtet, die die Strukturbildung unterdrücken, kaschieren oder hinauszögern.

## 2 Versuchsdurchführung und Versuchsbeschreibung

In einer Lösung aus 45 % Phosphorsäure und 35 % Schwefelsäure, in der zuvor 30 g/l Edelstahl (1.4301) aufgelöst wurde, wurden Edelstahlbleche (1.4301 bzw. X5CrNi18 10) bei einer durchschnittlichen Stromdichte von 20 A/dm<sup>2</sup> 5 Minuten elektropoliert. Die Größe des abgetragenen Bereiches war 5 cm mal 10 cm oder 0,5 dm<sup>2</sup>. Die Elektrolyttemperatur betrug 55 ± 2 °C. Die Lage der Blechstreifen wurde in Schritten von 30° variiert. Dabei wurden Halterungen der in *Abbildung 1* gezeigten Art benutzt. *Abbildung 1* zeigt exemplarisch eine Halterung, wie sie in den Versuchen für +30° bzw. -30° eingesetzt wurde. Die einander abgewandten Rückseiten der Elektroden wurden isolierend mit

\* Universität Bremen, Fachbereich Chemie, AG Chemische Synergetik, Leobener Str. NW 2, D-28359 Bremen

\*\* MIR-Chem GmbH, Mary-Astell-Str. 10, D-28359 Bremen

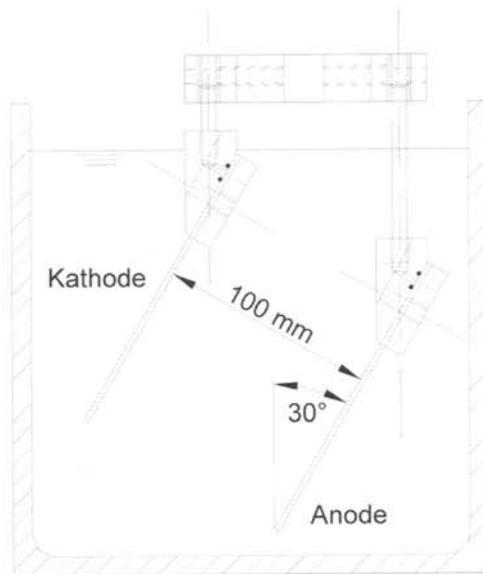
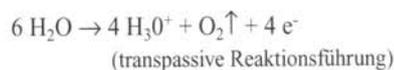
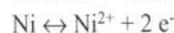
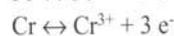
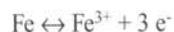


Abb. 1: Vorrichtung zum Elektropolieren von Probeblechen in einem Winkel von  $+30^\circ$  bzw.  $-30^\circ$  zur Lotrechten (die Elektroden sind bezeichnet für die Position  $-30^\circ$ )

elektrolytbeständigem Paketklebeband von 5 cm Breite abgeklebt.

Bei  $-90^\circ$  ist die Anode waagrecht unter der Kathode, mit der Bearbeitungsseite nach oben, und die Kathode parallel im Abstand von 10 cm dazu angeordnet.  $90^\circ$  bezeichnet die Situation mit vertauschten Elektroden,  $0^\circ$  die lotrechte Position.

Während der Versuche wurde das Metall anodisch aufgelöst. Dabei entstand, aufgrund der transpassiven Reaktionsführung, Sauerstoff an der Anode, d. h. am Werkstück. Summarisch liefen dabei die folgenden Gesamtreaktionen an der Anode ab:



### 3 Ergebnisse

#### 3.1 Visueller Eindruck

Allein vom visuellen Eindruck her unterscheiden sich die erhaltenen Oberflächen deutlich (Abb. 2). Beim Elektropolieren unter einem Winkel von  $-90^\circ$

(dabei befindet sich die Werkstück-Anode horizontal unterhalb der Kathode, so dass Gasblasen direkt nach oben aufsteigen können) entsteht eine genarbte (orangenhautartige) Oberflächenstruktur. Vergleichbare Strukturen entstehen z. B. auch beim lotrechten Elektropolieren von Messing CuZn37 in Elektrolyten aus 60 Vol.-% Phosphorsäure und 30 Vol.-% Glycol oder Glycerin [3]. Das heißt, bei Verwendung von bestimmten Bearbeitungsparametern tritt eine solche, genarbte Oberflächenstruktur auf, ohne dass dies von der Lage des Werkstücks abhängt. Daraus schließen wir, dass nicht die Lage, sondern die Stofftransportbedingungen, die insbesondere von der Konvektion und den Elektrolytparametern, wie beispielsweise Viskosität, abhängen, die entstehende Oberflächenstruktur beeinflussen.

Bei Probenorientierungen von  $-60^\circ$  bis  $0^\circ$  entstehen glänzende, glattere Oberflächen. Leider weist die hier gezeigte Probe, die unter einem Bearbeitungswinkel von  $0^\circ$  (lotrecht) elektropoliert wurde, eine von unzureichendem Spülen herrührende Deckschicht auf, die den Glanz der Probe deutlich herabsetzt. In diesen Positionen steigt, wie videografische Aufnahmen des Abtragsvorganges belegen, der beim transpassiven Abtragen am Werkstück entstehende Sauerstoff blasenförmig an der Anode auf. Dieser Vorgang läuft ab innerhalb eines anhaftenden, aufgrund der Schwerkraft an bzw. direkt vor der Werkstückoberfläche im Verhältnis zu den aufsteigenden Gasblasen langsam absinkenden Elektrolytfilms mit erhöhter Dichte gegenüber dem Basiselektrolyten. Bei genügender Größe gewinnen die polarisierten Blasen genügend Auftrieb und steigen auf. Wann sich Blasen ablösen, hängt dabei sowohl von ihrer Größe, ihrer Polarisation als auch von der Dichte des lokal umgebenden Elektrolyten sowie den Strömungsverhältnissen ab.

Bei den unter einem Winkel von  $30^\circ$  im Elektrolyten aufgehängten Werkstückproben zeigt sich eine deutlich ausgeprägte Gasbahnenstruktur.

Die unter  $60^\circ$  bzw.  $90^\circ$  elektropolierten Proben sind (bis auf den Rand) gleichmäßig matt. Sie wirken im matten Bereich als seien sie angeätzt worden. Eine Ursache für dieses Erscheinungsbild dürfte sein, dass sich zum Teil große Sauerstoffmengen vor der bearbeiteten Werkstückseite ansammeln, die eine effektive Elektropolitur verhindern.

Buhlert/Gerlach/Sydow/Sauerbrei/Plath:  
Strukturen je nach Lage des Werkstücks

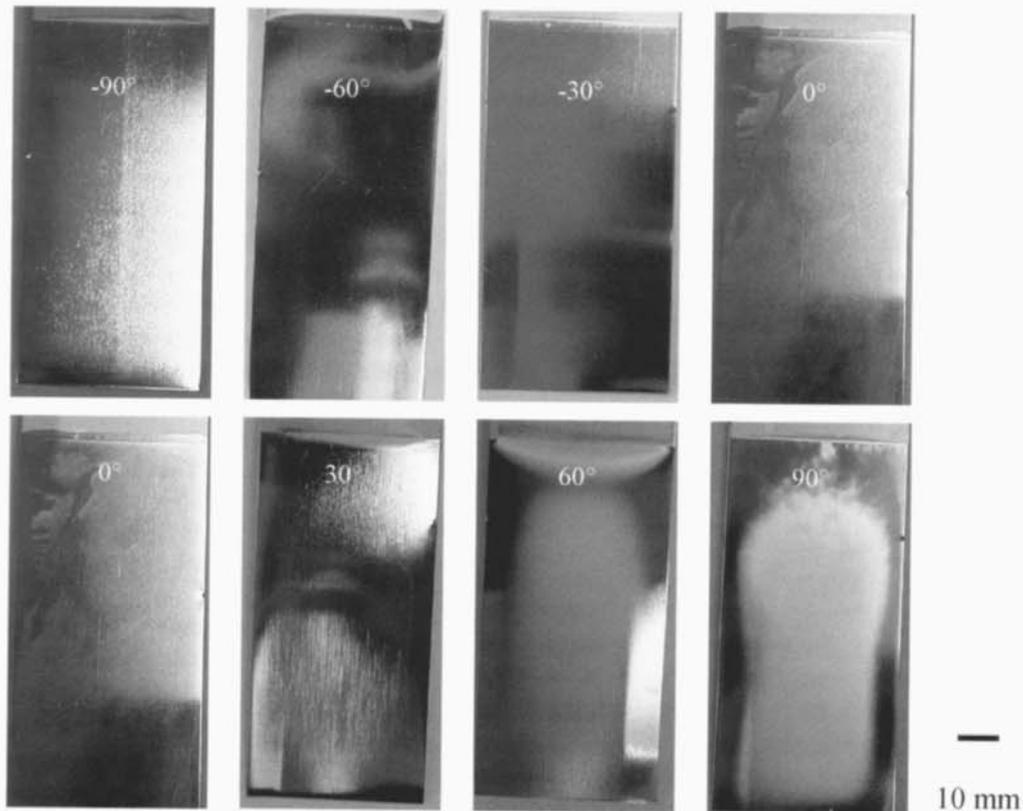


Abb. 2: Je nach Werkstückposition ergibt sich ein unterschiedliches Erscheinungsbild elektropolierter Oberflächen

Da bei diesen Versuchen mit verhältnismäßig kurzen Bearbeitungsdauern von 5 Minuten gearbeitet wurde, prägen sich die Strukturen nicht vollständig aus, da erst nach längeren Bearbeitungszeiten von mehr als 20 Minuten diese Strukturbildung abgeschlossen ist [1, 3, 4]. Bei den hier verwendeten hohen Stromdichten ist sie aber schon deutlich ausgeprägt. Bei längeren Bearbeitungszeiten wäre der Elektrolyt zu stark erwärmt worden und die Versuchsbedingungen wären nur schwer vergleichbar gewesen.

Es kann davon ausgegangen werden, dass die Dauer, die die Gasblasen an der Oberfläche anhaften, und die Dauer, die die Gasblasen an der Oberfläche entlangstreifen, bestimmend für die Strukturbildung sein könnte. Diesen Schluss legen die Ergebnisse nahe. Weitere Untersuchungen müssen allerdings folgen, um diesen Eindruck zu belegen.

### 3.2 Glanzgrad

Die messbare Kenngröße Glanzgrad ist ein Maß, das mit dem Reflektionsvermögen und dem subjektiv empfundenen Glanzeindruck einer Oberfläche im Zusammenhang steht. Glanz und Reflektion werden beeinflusst von der Struktur der Oberfläche im Nanometerbereich. Deshalb gibt es auch keinen direkten Zusammenhang zwischen Glanz und Rauheit auf der Mikrometerskala [8, 9].

In *Abbildung 3* ist der mit einem *REFO-3M* Glanzgradmessgerät (*Dr. Lange*) unter einem Messwinkel von  $20^\circ$  gemessene Glanzgrad gezeigt. Aufgetragen ist der Median von fünf Messungen am gleichen Werkstück, die in einem Abstand von 3 bis 4 cm vom unteren Blechrand mittig durchgeführt wurden. Der durchgezogene Polygonzug verbindet die Messwerte. Eine vollständige Beschreibung des Glanzes der Proben (wie im übrigen auch der

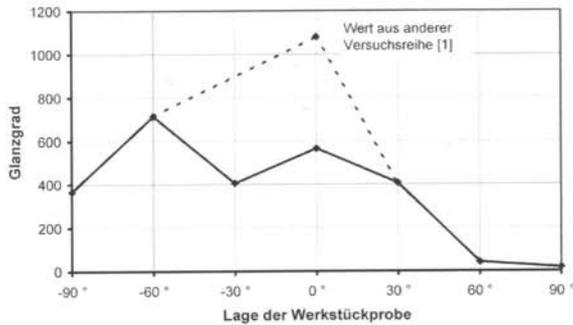


Abb. 3: Glanzgrad in Abhängigkeit von der Werkstückposition

Rauheit) würde erst durch eine räumlich aufgelöste Messung an verschiedensten Orten auf der Probenoberfläche möglich sein.

Das matte Aussehen der unter einem Winkel von 60° bzw. 90° elektropolierten Proben wird von den Messungen bestätigt. Die anderen Proben sind seidig- (-90°) resp. halbgläzend, wobei ein hoher Glanzgrad auf der lotrecht positionierten Probenoberfläche entsteht, der allerdings durch die oben erwähnte Deckschicht noch deutlich herabgesetzt wird. Eine ähnliche Deckschichtbildung dürfte auch für den niedrigen Glanzgrad der unter -30° elektropolierten Oberfläche verantwortlich sein. Ohne diese Deckschicht dürfte der Glanzgrad noch wesentlich höher liegen, wie andere Versuchsreihen zeigen. In diesen wurden in lotrechter Position mit vergleichbaren Elektrolyten und mit ähnlichen Bearbeitungsparametern Glanzgrade bis ca. 1100 erreicht [1]. Wird dieser höhere Wert berücksichtigt, so ergibt sich der in *Abbildung 3* gestrichelt dargestellte Polygonzug.

Da die auftretende Strukturbildung im Mikrometerbereich, wie vermutlich auch im Nanometerbereich, von dem Zusammenspiel der aufsteigenden Sauerstoffblasen und dem absinkenden, mit Metall-Ionen belasteten Elektrolyt höherer Dichte vor der Elektrode abhängt [3], besteht die Annahme, dass beide dadurch induzierten Strömungen in diesem Fall an der lotrechten Probe in der Art zusammenwirken, dass eine hoher Glanz erreicht wird. Das heißt, dass die Struktur im Nanometerbereich, genauer im Bereich von einem Zehntel der Wellenlänge des sichtbaren Lichts, dergestalt ist, dass sich ein Glanzeindruck resp. ein hoher Glanzgrad ergibt.

### 3.3 Oberflächenrauheit

*Abbildung 4* zeigt die mit einem UBM-Oberflächenprofilometer aufgenommenen Oberflächenprofile der verschiedenen Werkstückproben. Die Punktdichte lag bei den Aufnahmen bei 1 Punkt/μm. Da der Laser laut Herstellerangaben auf einen Messfleck von 1 bis 2 μm fokussiert, kommt es bei der Messung demnach zu einer Überlappung und damit zur *lokalen Mittelung* der Messwerte. Die Ausgangsrauheit ( $R_a$ ) der Edelstahlbleche betrug 0,4 μm.

Die bei +90° und +60° aufgenommenen Oberflächenprofile zeigen eine gänzlich andere Feinstruktur als die übrigen. Die sichtbare Welligkeit der bei +30° elektropolierten Probe zeigt

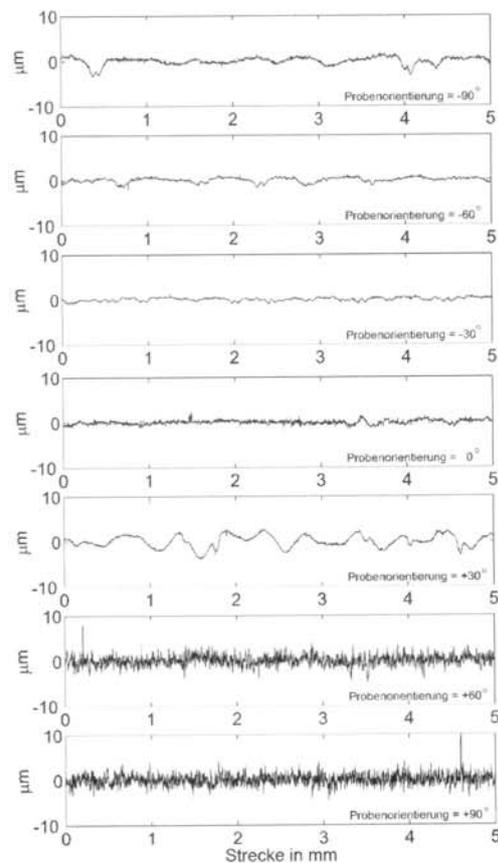


Abb. 4: Die Oberflächenprofile elektropolierten Oberflächen unterscheiden sich je nach Lage

sich auch im Profilschrieb (Abb. 4). Die geringere Rauheit der lotrecht oder mit negativem Winkel elektrolytisch geglänten Proben lässt sich am Oberflächenprofil ablesen.

Die *rauesten* Oberflächenprofile entstehen, wenn die Bleche in den Positionen  $+60^\circ$  und  $+90^\circ$  bearbeitet werden. Der arithmetische Mittenrauwert  $R_a$  nach DIN 4762/DIN 4768 liegt für diese Bleche bei  $0,9 \mu\text{m}$  [7] (Abb. 5). Die Oberflächen wirken in diesen Fällen angeätzt und matt. Auch in der Position  $+30^\circ$  liegt der  $R_a$ -Wert bei  $0,9 \mu\text{m}$ .

Das Profil des unter  $+30^\circ$  polierten Blechs sieht deutlich anders aus, es wirkt *wellig*, es sind, wie schon geschildert, deutliche Gasbahnen zu erkennen. Die größte Glätte wird bei  $-60^\circ$  bis  $0^\circ$  mit einem  $R_a$ -Wert von nur  $0,3 \mu\text{m}$  erreicht. Bei Position  $-90^\circ$  wird es mit einem  $R_a$  von  $0,4 \mu\text{m}$  wieder signifikant rauer. Das heißt: Je nach Lage der beim Elektropolieren unbewegten Werkstückoberfläche in der Konvektionsströmung, die durch aufsteigende Gasblasen und absinkenden, gebrauchten Elektrolyt höherer Dichte entsteht, bilden sich unterschiedlich glatte Oberflächen heraus. Für die Praxis heißt das: Es ist auf eine geeignete Positionierung der zu polierenden Werkstücke zu achten, die zuverlässig eine angestrebte Rauheit, insbesondere an den Sicht- und Funktionsflächen, erreichen lässt.

Wird das Werkstück zusätzlich bewegt, lassen sich diese Effekte kaschieren und treten nicht so deutlich zu Tage [1]. Kurze Polierzeiten helfen auch, das Auftreten unerwünschter Nebeneffekte, wie Gasbahnen (von anderen gelegentlich als Querlauf-

linien bezeichnet), zu vermeiden, doch lassen sich mit einem Kurzzeit-Elektropolieren nicht immer auch geringst mögliche  $\mu\text{m}$ -Rauheiten erreichen. Hierfür ist häufig eine längere Polierdauer erforderlich, was aber unter Umständen eine Welligkeit der im Mikrometermaßstab glatten Oberfläche hervorruft.

Die geeignete Bearbeitungsdauer stellt entsprechend einen Kompromiss hinsichtlich der gewünschten Oberflächenstruktur auf den unterschiedlichen Skalen bezüglich der Anforderungen an das Bauteil dar.

### 3.4 Dimension der selbstaffinen Strukturen

Aus der Zeitreihenanalyse entlehnte mathematische Untersuchungen werden immer häufiger auch auf räumliche Daten angewendet. Mit ihrer Hilfe lassen sich beispielsweise Skalierungsverhalten bestimmen. Dazu werden verschiedene Kenngrößen, wie beispielsweise Dimensionen, ermittelt, mit deren Hilfe fraktale oder, wie in diesem Falle, selbstähnliche (selbstaffine) Strukturen beschrieben werden können [3-5, 10].

Für eine Charakterisierung der Oberflächen wurde auf das in der universitären Arbeitsgruppe von Sydow vorgeschlagene und verifizierte *Inverse Midpoint Displacement* zurückgegriffen [5], dass von Gerlach weiter verfeinert wurde [3]. Bei diesem Analyseverfahren wird das quer zu der Richtung der aufsteigenden Gasblasen aufgenommene Oberflächenprofil analog einer Zeitreihe aufgefasst und die Länge des Profil- bzw. Polygonzuges in Abhängigkeit von der Schrittweite errechnet. Es ist für die Auswertung geeignet und liefert

mit nur geringem Aufwand vergleichbare Ergebnisse wie die Spektrale Analyse [5] und die Wavelet-Analyse [4], welche jedoch in der Lage ist, eine Vielzahl weitergehender Erkenntnisse hervorzubringen.

#### 3.4.1 Zum Inversen Midpoint Displacement

Das Inverse Midpoint Displacement stellt die Umkehrung des *Random Midpoint Displacement* dar. Letzteres ist eine Methode zur Erzeugung zeitlicher *Brownischer* Fraktale mit definiertem Skalierungsverhalten

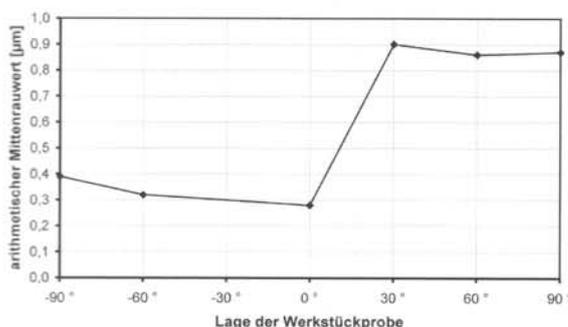


Abb. 5: Arithmetischer Mittenrauwert ist bei lotrechtler Werkstückposition am geringsten

[10]. Während dabei Kennzahlen, wie die fraktale Dimension  $D$  zur Bildung der Fraktale eingesetzt werden, wurden diese Kenngrößen aus den Messdaten der Profilschriebe ermittelt. Das heißt, das Oberflächenprofil wird als *Brownsches* Fraktal aufgefasst. Dies erfolgt, auch wenn es sich bei einer Oberfläche lediglich um eine selbstaffine Struktur handeln kann, die naturgemäß nicht die Bedingung für ein Fraktal erfüllen kann, dessen Dimension invariant gegenüber Streckungen und Stauchungen ist.

Die Kenngrößen  $\lambda$  und  $D^*$  des Bildungsalgorithmus werden aus den experimentellen Daten – in diesem Fall den in *Abbildung 4* dargestellten Messdaten der Profilschriebe von Oberflächen – bestimmt. Dabei ist  $\lambda$  die Steigung der Geraden im doppelt logarithmisch aufgetragenen Diagramm, welches die Länge eines Polygonzuges  $L(r_i)$  im Profilschrieb in Abhängigkeit von der Schrittweite  $r_i$  wiedergibt.

Zwischen der Kenngröße der selbstaffinen Struktur, im Folgenden *Dimension*  $D^*$ , und der Länge  $L(r_i)$  des Polygonzuges zwischen den jeweils betrachteten Messpunkten besteht die Beziehung:

$$L(r_i) \approx r_i^{1-D^*}$$

Der Zusammenhang zwischen der *Dimension*  $D^*$  und  $\lambda$  ist durch die Gleichungen

$$\lambda = 1 - D^*$$

und

$$D^* = 1 + |\lambda|$$

gegeben.

Ein *zerklüfteter* Oberflächenschnitt würde sich bei dieser Beschreibungsmethode durch eine *Dimension*  $D^* > 1$  auszeichnen. Eine im Skalenverhalten glatte Oberfläche würde eine *Dimension*  $D^*$  von 1 aufweisen, weil in diesem Fall die Länge des Oberflächenprofils unabhängig von der Schrittweite ist und somit  $\lambda = 0$  wäre, was nach obiger logarithmischer Gleichung einer *Dimension* von 1 entspricht, da zwischen Schrittweite  $r_i$  und Länge  $L(r_i)$  des Polygonzuges der aus obigen Gleichungen hervorgehende Zusammenhang

$$\log L(r_i) \approx \lambda \times \log r_i$$

besteht. Weshalb  $\lambda$  – wie oben erwähnt – auch als *Steigung* der Geraden in der doppeltlogarithmischen Auftragung der Abhängigkeit der Länge  $L(r_i)$  von der Schrittweite  $r_i$  bezeichnet wird.

Lässt sich aus der doppeltlogarithmischen Auftragung von Schrittweite und Profillänge nicht nur eine *Dimension* bestimmen, so ist die Oberfläche auf unterschiedlichen Skalen unterschiedlich strukturiert. Es wird dann keine mono-affine, sondern eine multi-affine Struktur vorliegen, deren Skalenverhalten vielleicht von unterschiedlichen Prozessen beeinflusst wird, wobei dann zu klären wäre, welche Vorgänge hierfür jeweils verantwortlich sind.

Um die Steigung  $\lambda$  der Geraden im doppeltlogarithmischen Diagramm zu ermitteln, das die Länge  $L(r_i)$  des Oberflächenprofils in Abhängigkeit der Schrittweite wiedergibt, ist die Berechnung der Länge des Oberflächenprofils aus den Messdaten der Profilschriebe erforderlich. Die von der jeweiligen Schrittweite  $r_i$  abhängige Länge  $L(r_i)$  des Oberflächenprofils wurde als arithmetischer Mittelwert über  $m$  mit verschiedenen Startpunkten versehene Längenberechnungen des Oberflächenprofils  $L_j(r_i)$  bestimmt. Für die im Folgenden aufgeführten Berechnungen wurden über  $m = 50$  mit verschiedenen Startpunkten versehene Längen des Oberflächenprofils  $L_j(r_i)$  gemittelt:

$$L(r_i) = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m L_j(r_i)$$

Die Länge der einzelnen Oberflächenprofile  $L_j(r_i)$  ist die Summe aller Abstände zwischen den jeweiligen Schritten. Die jeweiligen Längen  $L_j(r_i)$  des mit unterschiedlicher Schrittweite  $r_i$  behafteten Polygonzuges wurden dabei mit Hilfe der pythagoräischen Abstandsdefinition errechnet:

$$L_j(r_i) = \sum_{k=1}^n \sqrt{r_k^2 + (\alpha y_k)^2}$$

Um Höhenunterschiede, die das UBM im Nanometerbereich auflöst und Schrittweiten gleicher Größenordnung zu erhalten, um das Ergebnis nicht zu verfälschen und um aussagekräftige Längenunterschiede zu erhalten, wurden die Höhenwerte um den Faktor  $\alpha$  überhöht [3, 5]. Damit ist es möglich, die einzelnen Oberflächenprofile relativ zueinander zu bewerten. Als rechentechnisch sinnvoll hat sich ein Wert von  $\alpha = 10^6$  erwiesen, wodurch die Schrittweite  $r_i$  – von der Größenordnung her im Mikrometerbereich – und die gemessene Profilhöhe  $y_k$  – größenordnungsmäßig im Nanometerbereich – in vergleichbarer Größenordnung dargestellt

werden und die Profilhöhe dabei überhöht wird. Auf diese Weise lässt sich das Skalierungsverhalten der Oberflächenrauheit objektiv beschreiben.

Die Anzahl  $n$  der Punkte des Polygonzuges, deren Abstand aufaddiert wird, kann aus der Schrittweite  $r_i$  und der Länge der Messstrecke, genauer der Anzahl der Messpunkte  $L_t$ , errechnet werden.

$$n = \frac{(L_t - 1)}{r_i}$$

Für diese Berechnungen betrug  $L_t = 4,097$ , was bei einer Schrittweite von  $1 \mu\text{m}$  zwischen den Messpunkten, wie sie hier vorlagen, identisch mit einer Messstrecke  $L_t$  von  $4,097 \text{ mm}$  ist.

Die Schrittweite  $r_i$  ist hierbei eine ganzzahlige Potenz von 2, welche sinnvollerweise nicht größer werden darf als die Gesamtpunktzahl, d. h., die Schrittweite  $r_i$  darf nicht größer sein als die Länge der Messstrecke. Sie sollte, wegen der sinkenden Genauigkeit der Bestimmungsmethode, ein Achtel der Länge der Messstrecke nicht überschreiten:

$$r_i = 2^z < L_t \quad z \in \mathbb{N}_0$$

Insgesamt ergibt sich somit für die von der jeweiligen Schrittweite  $r_i$  abhängige Länge  $L(r_i)$  des Oberflächenprofils die Beziehung:

$$L_j(r_i) = \frac{1}{m} \sum \sum \sqrt{r_k^2 + (\alpha y_k)^2}$$

Der gesamte Algorithmus zur Bestimmung der Länge des Polygonzuges ist in *Abbildung 6* wiedergegeben.

#### Algorithmus des Inversen Midpoint Displacement

$L(r_i) = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m L_j(r_i)$	L wird über $m$ Startpunkte gemittelt (hier $m = 50$ )
$L_j(r_i) = \sum_{k=1}^n \sqrt{r_k^2 + (\alpha y_k)^2}$	Die Höhe $y_k$ wird um den Faktor $\alpha$ überhöht (hier $\alpha = 10^6$ )
$n = \frac{L_t - 1}{r_i}$	Die Anzahl $n$ der Schritte berechnet sich aus der Schrittweite $r_i$ und der Punktzahl $L_t$ (hier 4097)
$r_i = 2^z < L_t \quad z \in \mathbb{N}_0$	$r_i$ ist eine ganzzahlige Potenz von $2 < L_t$
$L(r_i) = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^n \sqrt{r_k^2 + (\alpha y_k)^2}$	Die Länge bezüglich einer Schrittweite $r_i$ errechnet sich mit Hilfe der pythagoräischen Abstandsdefinition (hier $\alpha = 10^6$ )

Abb. 6: Die Länge des Profilszugs wird mit Hilfe der pythagoräischen Abstandsdefinition beim Inversen Midpoint Displacement bestimmt

#### 3.4.2 Diskussion der Ergebnisse

Die *Abbildungen 7* und *8* geben die Länge der arithmetischen Mittelwerte aus fünfzig Berechnungen mit unterschiedlichen Startpunkten der um den Faktor  $\alpha$  überhöhten Polygonzüge in Abhängigkeit von der  $\mu\text{m}$ -Schrittweite wieder. Die zugrunde liegenden Oberflächenprofile sind – wie erwähnt – diejenigen, die in *Abbildung 4* dargestellt sind.

Die in einer Position von  $-90^\circ$ ,  $-60^\circ$  und  $-30^\circ$  elektropolierten Blechproben zeichnen sich dadurch aus, dass für kleine Schrittweiten (bis ca.  $2^5$  entsprechend  $32 \mu\text{m}$ ) deutlich geringere Steigungen um  $-0,5$  und damit niedrigere Dimensionen von rund  $1,5$  auftreten als im Bereich größerer Schrittweiten (*Tab. 1* und *Abb. 7*). Die sich numerisch

Tab. 1: Kenngröße der selbstaffinen Strukturen (Dimension  $D'$ ) in Abhängigkeit von der Werkstücklage

Winkel	Dimension $D_1^*$	Dimension $D_2^*$
$-90^\circ$	1,6	2,1
$-60^\circ$	1,5	2,2
$-30^\circ$	1,5	1,9
$0^\circ$	1,9	
$+30^\circ$	1,5	1,2
$+60^\circ$	2,0	
$+90^\circ$	2,0	

ergebenden Dimensionen, die größer als 2 sind, deuten an, dass im Bereich der großen Schritt-

weiten, die Aussagekraft dieser Methode eingeschränkt ist. Ursache könnte eine Welligkeit in der Größenordnung der Schrittweite sein. Zur Beschreibung des Oberflächenprofils werden mehrere Kennzahlen benötigt. Es ist eine multi-affine Struktur. Es liegt eine Abhängigkeit der Höhenunterschiede von Punkten von ihrem Abstand vor. Auf kleinen Skalen sind die bei  $-90^\circ$ ,  $-60^\circ$  und  $-30^\circ$  elektropolierten Werkstücke glatter als auf großen.

Hingegen weist die lotrecht elektropolierte Probe im Wesentlichen nur eine Dimension auf. Hier beträgt die

Buhler/Gerlach/Sydow/Sauerbrei/Plath:  
Strukturen je nach Lage des Werkstücks

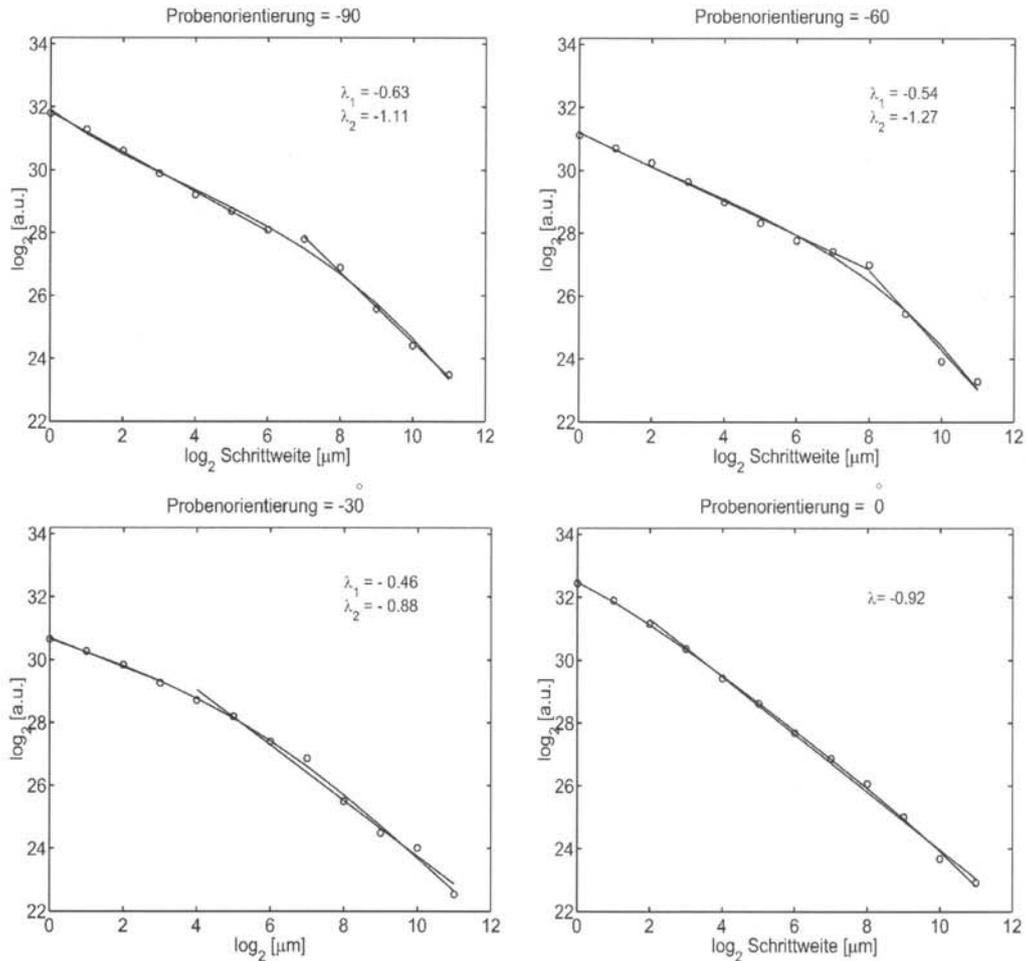


Abb. 7: Abhängigkeit der Länge des Oberflächenprofils von der Schrittweite für Werkstücke, die unter  $-90^\circ$ ,  $-60^\circ$ ,  $-30^\circ$  und  $0^\circ$  bearbeitet wurden

Dimension der selbstaffinen Struktur annähernd 2. Dieselbe Dimension 2 weisen im übrigen auch die unter den Winkeln  $+60^\circ$  und  $+90^\circ$  elektroplierten Proben auf, siehe *Abbildung 8* und *Tabelle 1*. Das bedeutet, diese haben eine vergleichbare Oberflächenstruktur im Mikrometermaßstab, auf den sich diese Auswertung bezieht. Augenscheinlich unterscheiden sie sich aber deutlich im Glanz. Da dieser aber im Wesentlichen von der Nanostruktur beeinflusst wird, über die mit dieser Auswertung keine Aussage getroffen wird, wäre es interessant zu wissen, ob bei einer Analyse der Oberflächen anhand von Nanometer-Profilsschrie-

ben unterschiedliche Dimensionen für den Nanometerbereich festgestellt werden können, wie von den Autoren vermutet wird.

Die ausgeprägte Welligkeit der Oberfläche, die unter  $+30^\circ$  elektropliert wurde, zeigt sich deutlich in der starken Abhängigkeit der Länge des Oberflächenprofils bei Schrittweiten von über  $2^9 \mu\text{m}$  ( $512 \mu\text{m}$ ). Dies schlägt sich in einer sich numerisch ergebenden *Dimension* von  $> 3$  dieser multi-affinen Strukturen nieder. Da ein Polygonzug der hier untersuchten Art maximal eine Dimension von 2 aufweisen kann, muss festgehalten werden, dass das Verfahren auf dieser Probe bei diesen Schrittweiten versagt.

Buhler/Gerlach/Sydow/Sauerbrei/Plath:  
Strukturen je nach Lage des Werkstücks

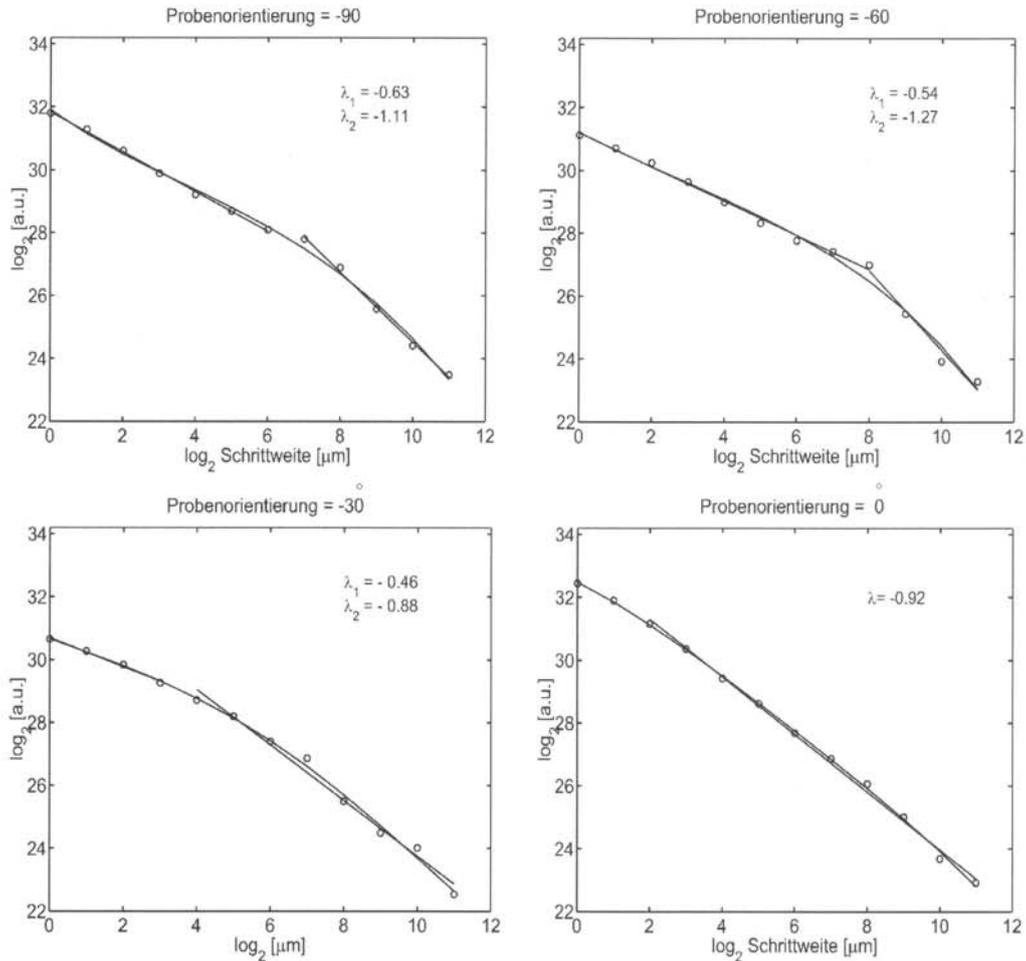


Abb. 7: Abhängigkeit der Länge des Oberflächenprofils von der Schrittweite für Werkstücke, die unter  $-90^\circ$ ,  $-60^\circ$ ,  $-30^\circ$  und  $0^\circ$  bearbeitet wurden

Dimension der selbstaffinen Struktur annähernd 2. Dieselbe Dimension 2 weisen im übrigen auch die unter den Winkeln  $+60^\circ$  und  $+90^\circ$  elektroplattierten Proben auf, siehe *Abbildung 8* und *Tabelle 1*. Das bedeutet, diese haben eine vergleichbare Oberflächenstruktur im Mikrometermaßstab, auf den sich diese Auswertung bezieht. Augenscheinlich unterscheiden sie sich aber deutlich im Glanz. Da dieser aber im Wesentlichen von der Nanostruktur beeinflusst wird, über die mit dieser Auswertung keine Aussage getroffen wird, wäre es interessant zu wissen, ob bei einer Analyse der Oberflächen anhand von Nanometer-Profilsschrie-

ben unterschiedliche Dimensionen für den Nanometerbereich festgestellt werden können, wie von den Autoren vermutet wird.

Die ausgeprägte Welligkeit der Oberfläche, die unter  $+30^\circ$  elektroplattiert wurde, zeigt sich deutlich in der starken Abhängigkeit der Länge des Oberflächenprofils bei Schrittweiten von über  $2^9 \mu\text{m}$  ( $512 \mu\text{m}$ ). Dies schlägt sich in einer sich numerisch ergebenden Dimension von  $> 3$  dieser multi-affinen Strukturen nieder. Da ein Polygonzug der hier untersuchten Art maximal eine Dimension von 2 aufweisen kann, muss festgehalten werden, dass das Verfahren auf dieser Probe bei diesen Schrittweiten versagt.

Buhlert/Gerlach/Sydow/Sauerbrei/Plath:  
Strukturen je nach Lage des Werkstücks

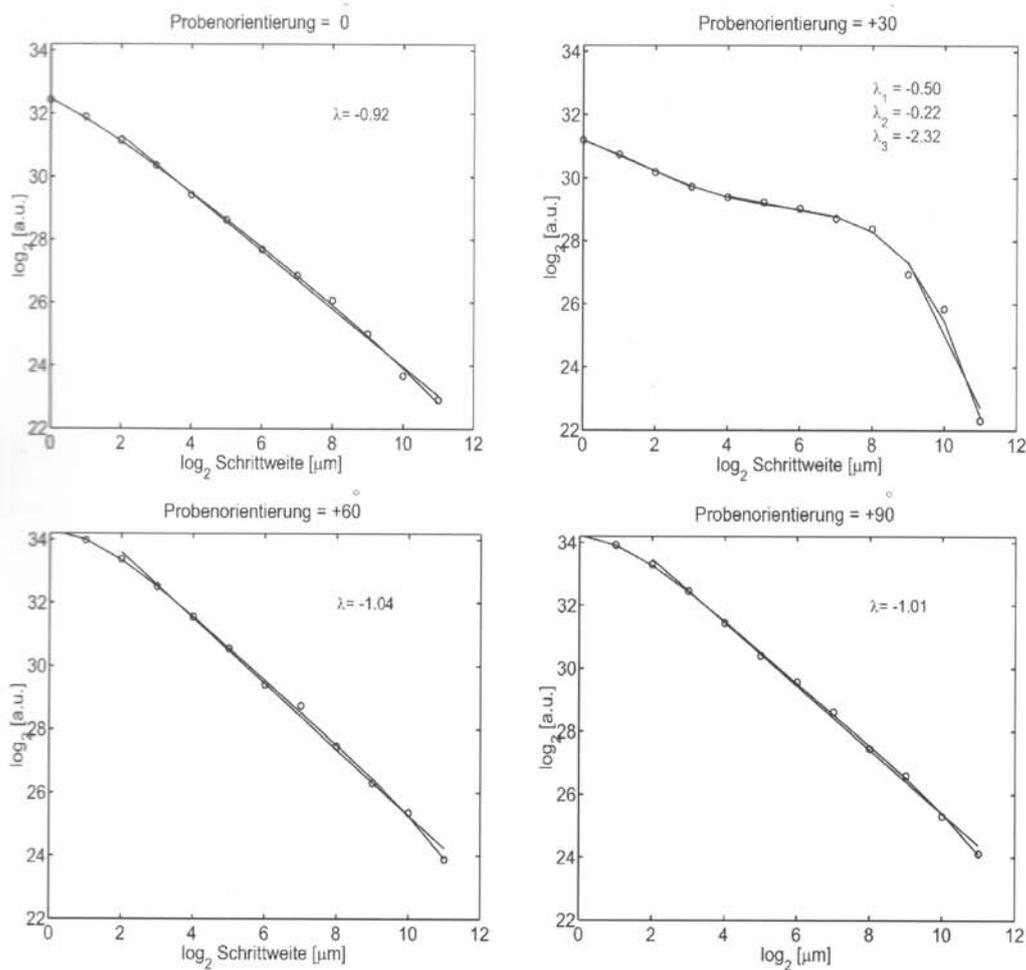


Abb. 8: Abhängigkeit der Länge des Oberflächenprofils von der Schrittweite für Werkstücke, die unter 0°, 30°, 60° und 90° elektropliert sind

Ursache ist wohl, dass eine Welligkeit der Probe im Größenordnungsbereich der Schrittweite vorliegt. Im Bereich kleiner Schrittweiten unterscheidet sich die Dimension nicht von derjenigen der Bleche, die unter -90°, -60° oder -30° elektrolytisch gegläntzt wurden. Derzeit fehlt hierfür noch die Erklärung. Eine genauere Untersuchung der Hydrodynamik des elektrochemischen Auflösungs Vorgangs wird erforderlich sein, um die Ursachen zu ergründen.

Beachtenswert ist, dass bei der unter einem Winkel von 30° bearbeiteten Probe im Bereich mittlerer Schrittweiten (ca. 16 bis 128  $\mu m$ ) die geringste Skalenabhängigkeit festzustellen ist. Das heißt: Im

Bereich dieser Schrittweiten sind die Oberflächen *glatter* als in den anderen Skalenbereichen.

#### 4 Zusammenfassung

Beim Elektropolieren (anodisches elektrochemisches Abtragen) kommt es durch abfließenden, dichterem Elektrolyten und aufsteigende Sauerstoffblasen zur Strukturbildung an metallischen Werkstückproben. Ursächlich sind die transpassive Sauerstoffbildung und schwerkraftbedingtes Absinken von mit Abtragprodukten befrachteten Elektrolyt-Bestandteilen höherer Dichte. Es kommt zu komplexen hydrodynamischen Vorgängen.

*Buhlert/Gerlach/Sydow/Sauerbrei/Plath:  
Strukturen je nach Lage des Werkstücks*

Der Strukturbildung liegen elektrochemische Abtragsvorgänge und hydrodynamische Phänomene zugrunde, die Gegenstand der momentanen Forschungsaktivitäten sind.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen deutlich, dass die Orientierung des Werkstücks im Elektrolyten einen großen Einfluss auf die entstehenden chemisch-hydrodynamischen Strukturen hat. Durch verschiedene Verfahren, insbesondere durch Anwendung der Zeitreihenanalyse mittels *Inversem Midpoint Displacement* auf die durch Aufzeichnung der Profilschriebe gewonnenen und in *Abbildung 4* gezeigten Datensätze, wird die Oberfläche charakterisiert. Auf diese Weise lassen sich Hinweise auf die Hydrodynamik und Abtragsvorgänge gewinnen. Da reale Werkstückoberflächen naturgemäß verschiedene Orientierungen aufweisen, sind die Ergebnisse von großer praktischer Relevanz.

Es können zwei Arten der Strukturbildung unterschieden werden. Zum einen entsteht eine gearbete *orangerhautähnliche* Struktur, zum anderen eine durch die aufsteigenden Gasblasen verursachte Gasblasenstruktur. Diese können sich überlagern. Diese Erkenntnisse decken sich mit den in [3] geschilderten Beobachtungen. Aufgrund der Ergebnisse kann angenommen werden, dass die Zeitdauer, die Gasblasen an der Oberfläche anhaften und die Zeitdauer, die sie an der Oberfläche entlangstreichen, ursächlich für die jeweils entstehende Oberflächenstruktur sein könnte.

#### **Danksagung**

Die Autoren danken der Kommission zur Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses der Universität Bremen (FNK) für die zur Durchführung der Versuche bereitgestellten Mittel. Der MIR-Chem GmbH danken die Autoren für die Möglichkeit, ihre Labors zu nutzen. Der Volkswagen-Stiftung wird Dank ausgesprochen für die Möglichkeit, im Rahmen des Projektes 174/151 *Untersuchung der Dynamik der Gasblasen- und Kolkbildung* beim Elektrostrukturieren den Algorithmus zu entwickeln. Außerdem danken die Autoren der Universität Bremen für die Bereitstellung der Auswertegeräte.

#### **Literatur**

- [1] M. Buhlert: Elektropolieren und Elektrostrukturieren von Edelstahl, Messing und Aluminium, Untersuchung des transpassiven Abtragsprozesses einschließlich unerwünschter Nebeneffekte, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 2, Nr. 553, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2000
- [2] A. Visser, M. Buhlert: Elektrostrukturieren von Messingoberflächen – Untersuchung erwünschter und unerwünschter Nebeneffekte, Galvanotechnik 87 (1996) 5, S. 1454-1463
- [3] C. Gerlach: Räumliche und zeitliche Instabilitäten in einem technischen Prozess – Elektropolieren von Messing, Dissertationsschrift, Universität Bremen 2002
- [4] A. Mora, C. Gerlach, T. Rabbow, P. J. Plath, M. Haase: Wavelet analysis of electropolished surfaces (zur Veröffentlichung vorbereitet)
- [5] U. Sydow, M. Buhlert, P. Plath: Characterization of Electropolished Metal Surfaces, Discrete Dynamics in Nature and Society, zur Veröffentlichung angenommen
- [6] H. Vitrikus: Untersuchung der Nebeneffekte beim Elektrostrukturieren von Edelstahl, Diplomarbeit 1998
- [7] M. Buhlert, C. Gerlach, S. Sauerbrei, S. Glück, P. J. Plath: Einfluss der Probenorientierung auf die Strukturbildung beim Elektropolieren (Poster), Deutsche Physikalische Gesellschaft, Frühjahrstagung, Regensburg 11.-15.03.2002
- [8] M. Buhlert, T. Hintze, P. J. Plath, A. Visser: Glanz und Rauheit, Elektropolieren von Messing mit gepulstem Gleichstrom, Metalloberfläche 52 (2002) 2, S. 12-16
- [9] A. Kouzmitchev, A. Visser, P. J. Plath: Eine Stochastische Charakterisierung rauher und elektropolierter Messing-Oberflächen (Poster), Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, AFK-Frühjahrstagung Regensburg 11.-15.03.2002, S. 455
- [10] D. Saupe: Random Fractal Algorithms; in: The Science of Fractal Images Peitgen, H.O., D. Saupe (Herausgeber), Springer Verlag, 1988

## **Appendix 4**

**Buhlert, M.; Gerlach, C.; Visser, A.; Plath, P.J.:  
Moving Fronts of Oxygen Evolution During Electropolishing  
in Different Electrochemical Cells.  
Akzeptiert von Discrete Dynamics in Nature and Society.**

---

# Moving Fronts of Oxygen Evolution during Electropolishing in different electrochemical Cells

M. Buhler\*, C. Gerlach\*, A. Visser\*\*, P.J. Plath\*

\* Institut für Angewandte und Physikalische Chemie – AG Chemische Synergetik, Universität Bremen, Leobenerstr. NW2, D-28334 Bremen, Germany, Tel.: +49 421 218-2369, buhlert@uni-bremen.de

\*\* Fachbereich Produktionstechnik, Universität Bremen, Badgasteiner Str. 1, D-28359 Bremen, Germany

## Abstract

During galvanostatic electropolishing of Brass (CuZn 37) in a Hull Cell, moving fronts of oxygen evolution can be seen. Their movements depend on the current density. The local changes of secondary current distribution are dependent on their position on the Hull Cell sheet metals, which means they depend on the primary current distribution during the start of the electropolishing process. The changes in secondary current distribution and local potential may be watched as moving fronts on the metal surface.

A new oscillating electrochemical removal system has been observed. This system has been watched in a production-like laboratory cell at low current densities. The oscillations and the observation of front movement lead to the assumption that a complex nonlinear dynamic process in the Hull Cell is responsible for spreading fronts.

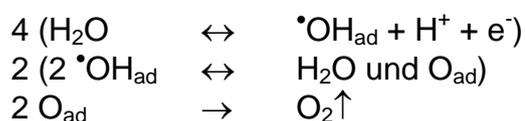
Further studies must be conducted in order to understand the complex oxygen evolution process.

## Remarks on the mechanism of oxygen evolution

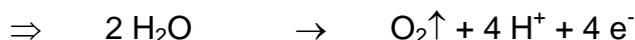
During transpassive electropolishing, oxygen is produced at the metallic workpiece. Until now, the mechanism of oxygen generation has not been fully understood. By monitoring that process with a CCD-Camera in a Hull Cell, it is possible to watch the phenomena in a well-known and wide range of primary current densities.

When monitoring the process of oxygen generation in a production-like electrochemical cell under galvanostatic conditions, we observed a new oscillating electrochemical removal system.

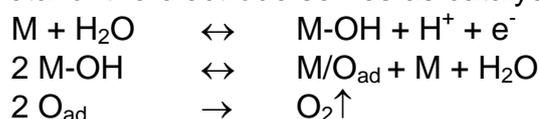
Until now, the mechanism of oxygen evolution during electropolishing under transpassive conditions has not been fully understood. The state-of-the-art mechanism is as follows [1]:



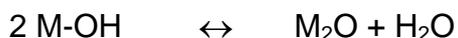
These three equations can be summarized to:



The metal of the electrode serves as catalyst in this process:



However, it is still an open question as to whether oxygen is produced according to this mechanism. The metal hydroxide may also react to form water and metal oxide. This mechanism comes into play at potentials beyond the Flade potential.



We propose the following alternative radical process [2], since this requires no metal as catalyst and avoids the metal oxidation process:

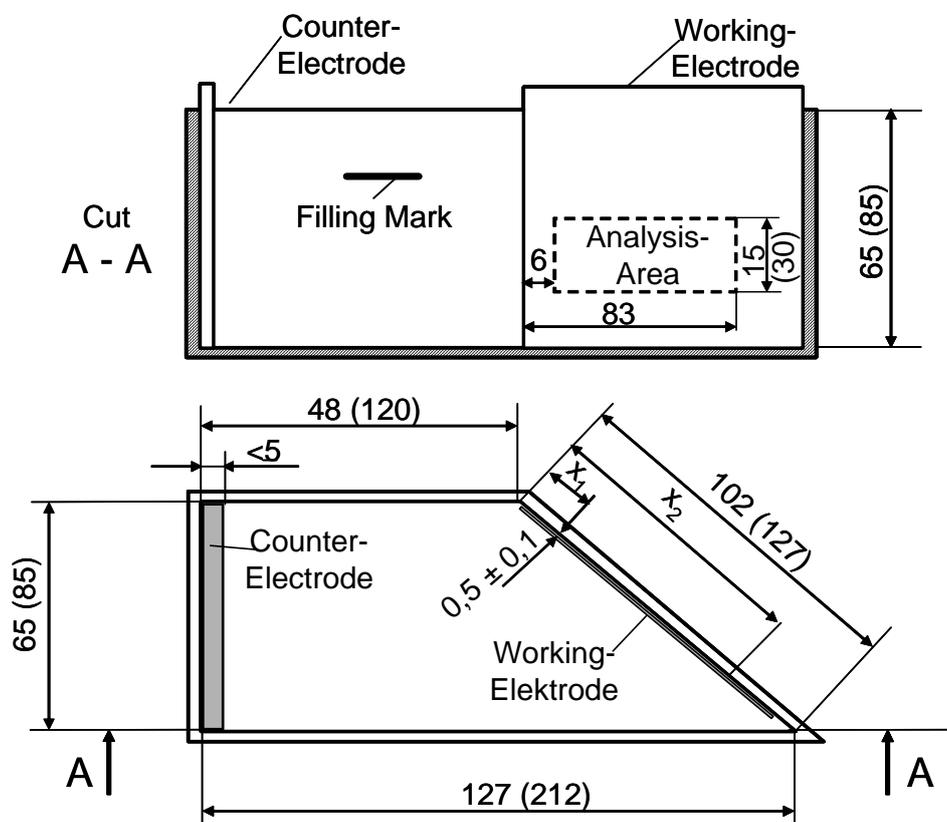


Either way, the resultant oxygen is dissolved in the electrolyte until the solubility product of oxygen in the electrolyte is exceeded. From a critical radius on, which depends on the surface tension and the viscosity of the electrolyte, among other factors, bubbles become stable and begin to merge and ascend in the electrolyte.

## Moving oxygen fronts in a Hull Cell

### Experimental setup

**Figure 1** shows a sketch of the 1-liter Hull-Cell. We used a cell made of Plexiglas™ so that we could record a video sequence of the moving front of oxygen evolution during electropolishing. From this sequence, we plotted pictures of the reacting surface taken every 5 s and measured the position of the observed fronts.



**Figure 1:** Sketch of a Hull Cell [3, 4]

We electropolished brass CuZn 37 (2.0321) in a fresh solution of 60% phosphoric acid, 9% 1-propanol, 9% 2-propanol and water at room temperature. The chemicals were of p.a. quality. The applied cell current (I) was 3 Ampere. In the Hull Cell, the primary current density ( $J_x$  [A/dm<sup>2</sup>]) obeys the equation [3, 4]

$$J_x = I \cdot (3,26 - 3,04 \lg x) \quad [\text{A/dm}^2]$$

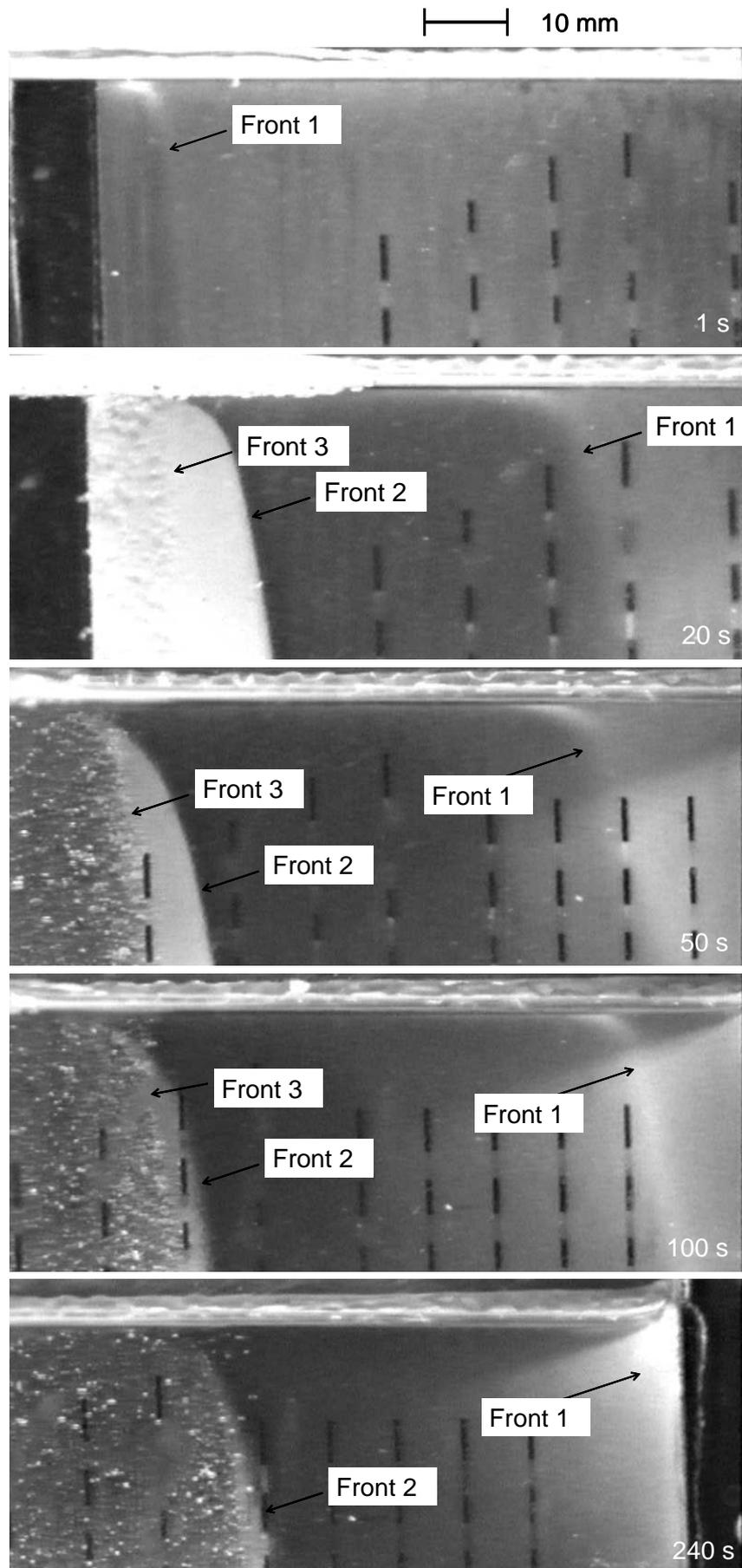
whereby the corresponding primary current density was in the range from 1.4 to 11.4 ampère per dm<sup>2</sup>.  $J_x$  depends on the position x [cm] from the high current end of the Hull Cell sheet metal. Brass was also used as the counter-electrode. Under these conditions it is possible to achieve very smooth surfaces [2, 5].

### **Observed movement of fronts**

**Figure 2** shows a series of pictures taken with the CCD camera. Two sharply bounded fronts can be observed. The first front appears at the high current density side of the electrode (left side). The second front consists of oxygen microbubbles appearing as a white shining layer.

A third, indistinctly bounded front can be seen as well. It is an area of continuous transpassive gas evolution. Larger bubbles develop at certain points. This third front is situated about 1 cm behind the second front.

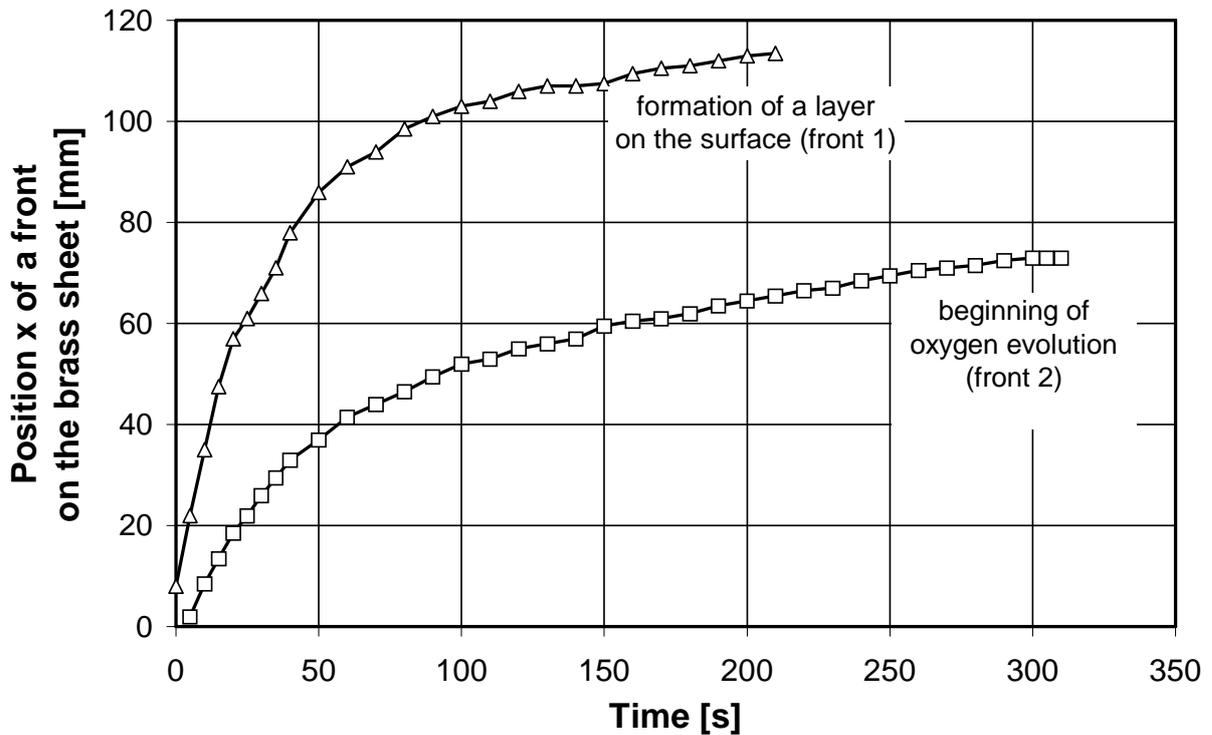
---



**Figure 2:** Development and movement of fronts on a brass sheet in a Hull Cell

### Description of the front movement

**Figure 3** plots the position of the moving fronts against time. The distance between the first and the second front increases continuously during the first 100 seconds. Whereas front 1 nearly moves over the entire brass sheet, front 2 (microbubbles of oxygen) comes to a halt at  $x=7.3$  cm. This position corresponds to a local primary current density of about  $1.8 \text{ A/dm}^2$ .



**Figure 3:** Movement of fronts on a brass sheet in a Hull cell

Both curves can be approximated in a first step as logarithmic functions:

$$w(t) = a \cdot \ln t + b \cdot t + c$$

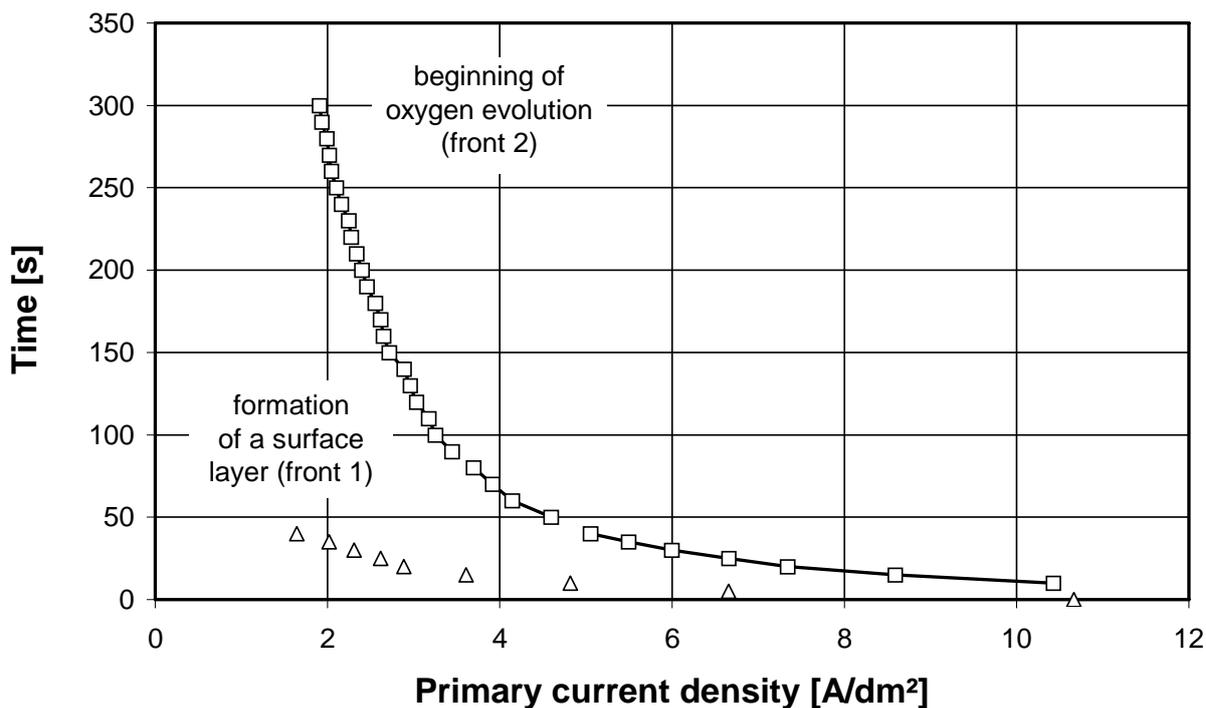
In our case, the coefficients of the functions can be determined as follows:

$$\text{Front 1: } w_1(t) = 31,2 \cdot \ln t + 0,09 \cdot t - 33,6$$

$$\text{Front 2: } w_2(t) = 17,2 \cdot \ln t + 0,02 \cdot t - 30,9$$

**Figure 4** shows the position of the moving fronts plotted against the local primary current density on the brass sheet, as calculated.

The velocity of the observed wavefronts is a function of the primary current density and the length of time that power is supplied.



**Figure 4:** Time until a certain position on the Hull Cell electrode is reached by a front

#### A closer look at the movement of oxygen evolution front

**Figure 5** shows the velocity of the oxygen evolution front (front 2) as it moves over the brass sheet. The velocity of the oxygen front decreases over time, but not continuously. The acceleration of the oxygen evolution front is shown in **Figure 6**. Movement of the front is accelerated and decelerated with time. Even the changes in acceleration do not take place continuously, see **Figure 7**. Further investigations must show whether a periodicity or any other dependence exists between the front movement and the experimental time and/or the current density. Because we measured the front movement every 5 seconds, our data set is too small to provide an answer at the moment. But we know from a few other electrochemical systems that there are such acceleration fronts [7-13]. For example, Krischer and Ertl have described experimental work on the electrochemical oxidation of persulphate [7-9]. In addition to diffusion, ion migration in the electrical field plays a decisive role during wave formation at the electrode. They observed accelerating fronts on the electrode due to global coupling. Plath and Otterstedt observed acceleration fronts during the dissolving of cobalt in a phosphoric acid solution [10-13]. For the first time they succeeded in observing an oscillation in the overall acceleration of waves under active conditions. In the case of negative acceleration, a front wave periodically sends out waves in the opposite direction. It is possible that this happens in our new system as well.

To explain the obvious difference between the measured and calculated position  $x$  of the oxygen evolution front (**Figure 8**) during Hull Cell electropolishing, let us presume that decelerated and accelerated fronts also occur in the brass - phosphoric acid system. The causes for this can presumably be found in the complex mechanism of oxygen formation.

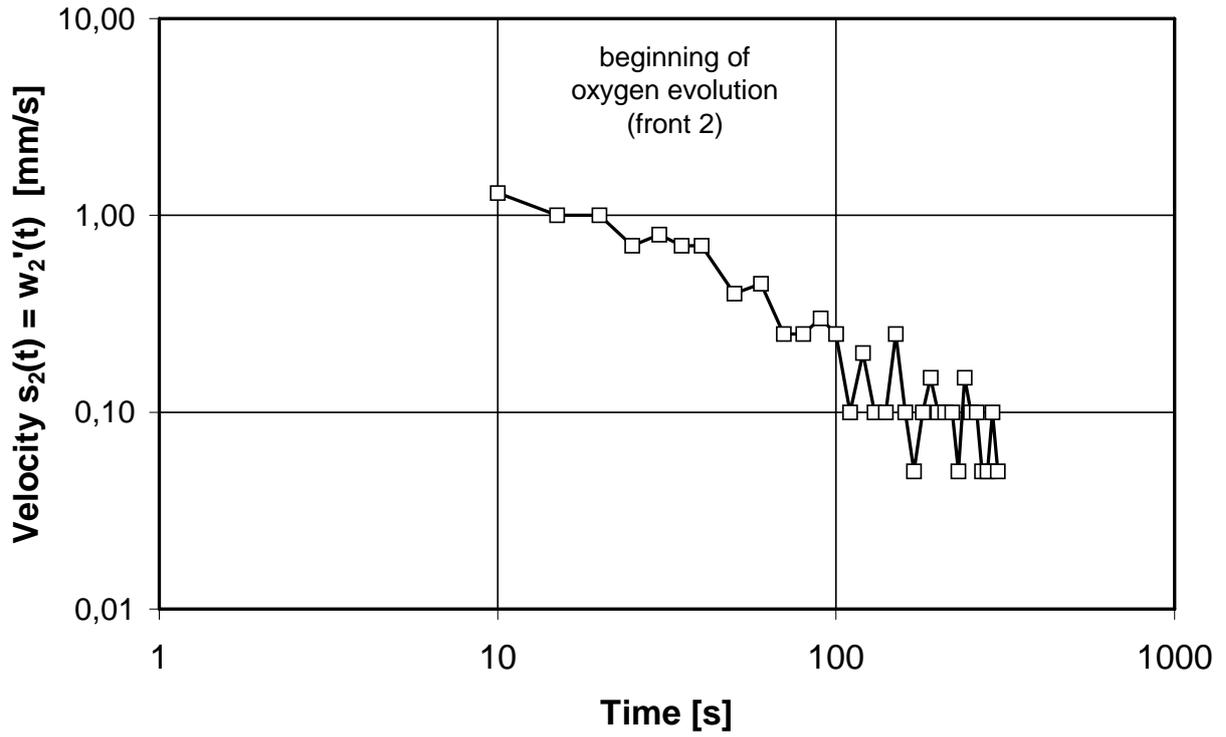


Figure 5: Velocity of the oxygen evolution front

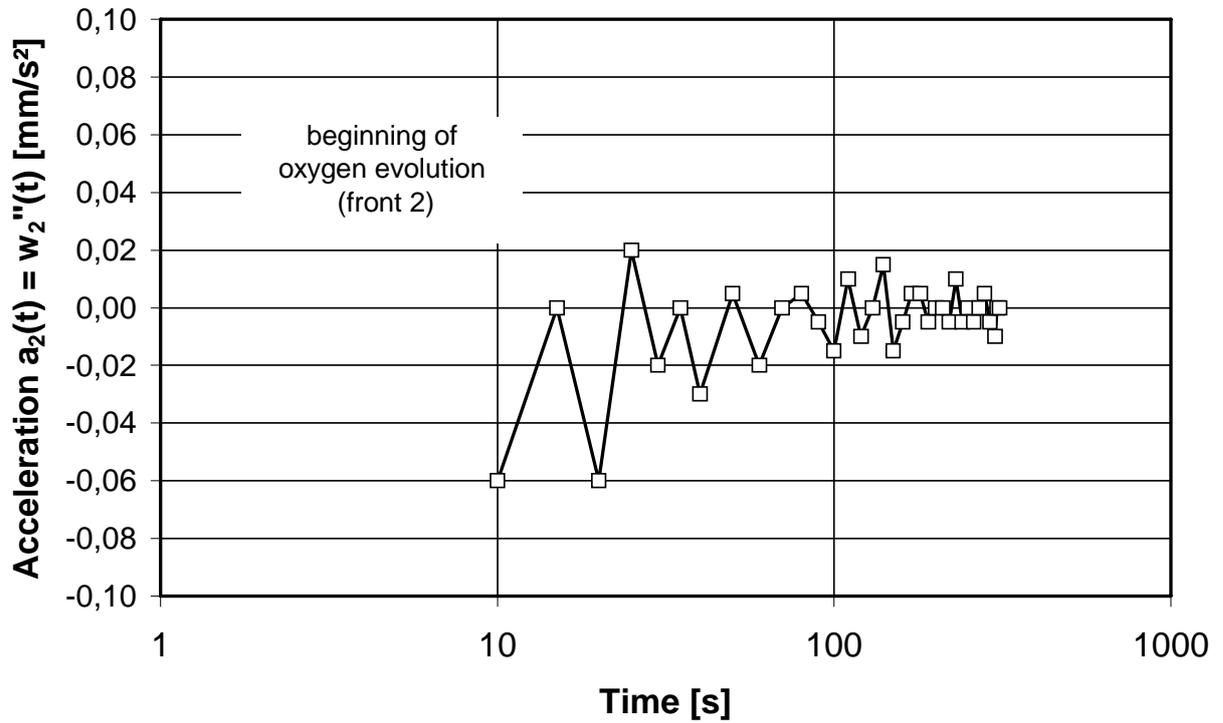


Figure 6: Acceleration of the oxygen evolution front

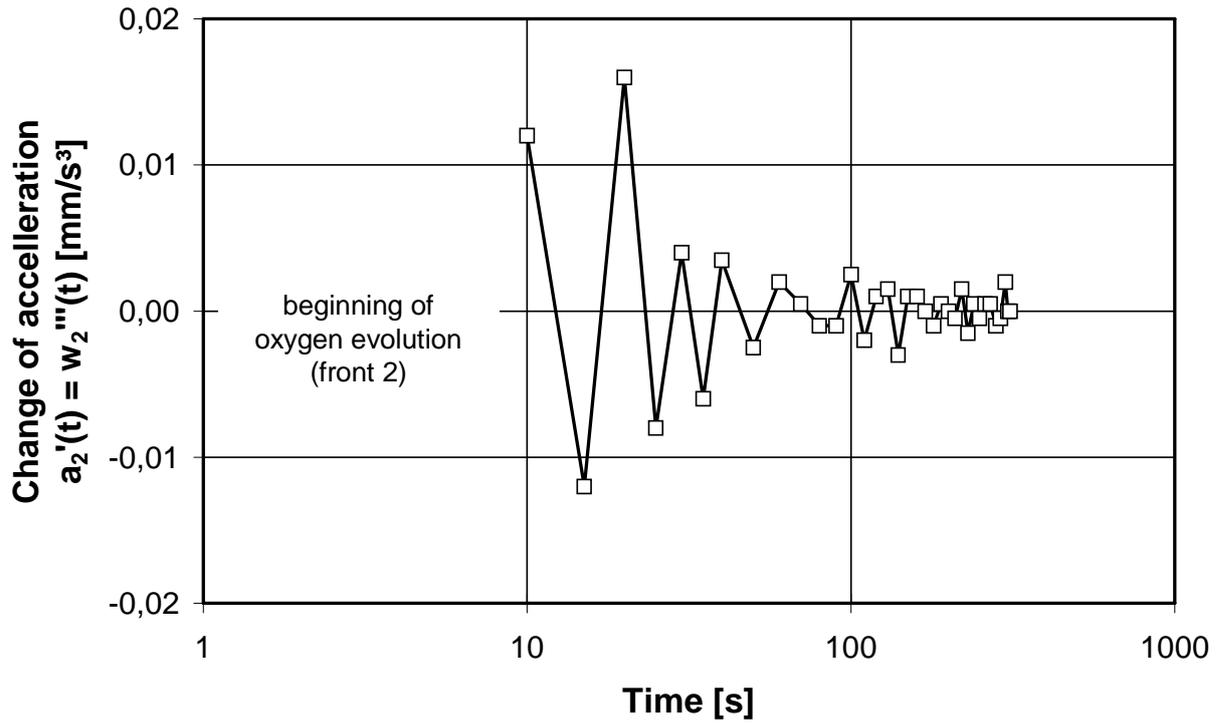


Figure 7: Change of the acceleration of the oxygen front

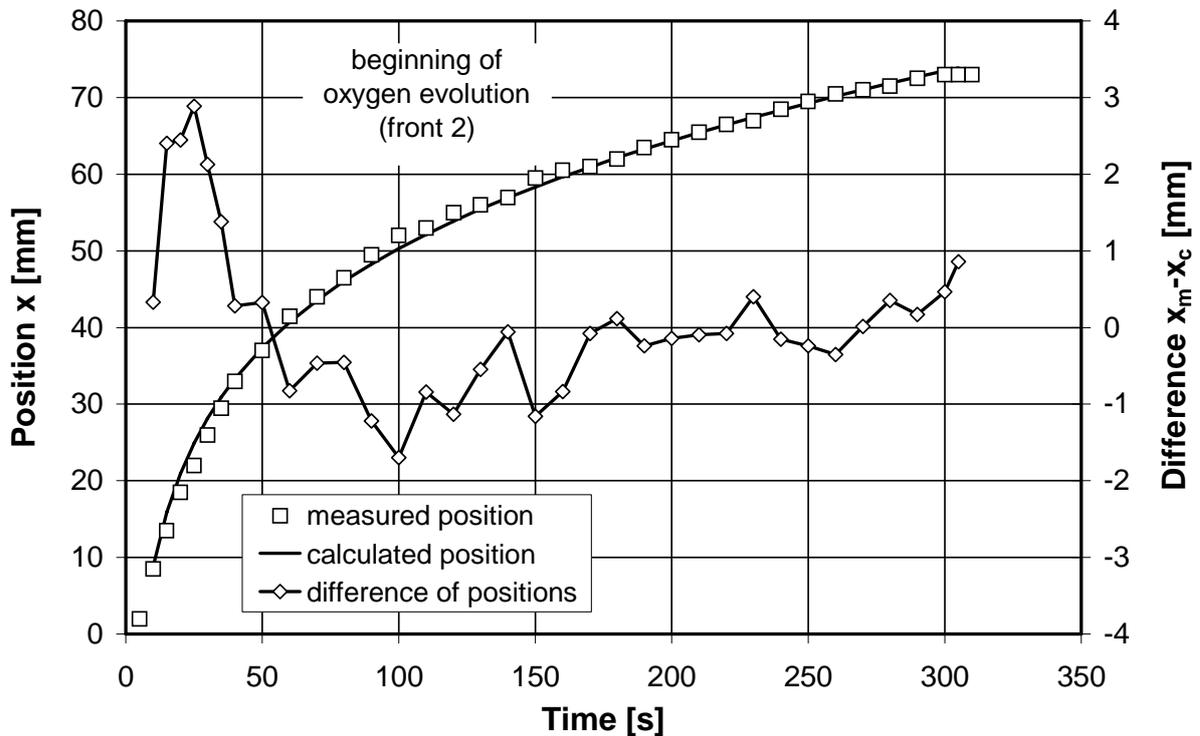


Figure 8: Difference of the measured and calculated position  $x$  of the oxygen evolution front

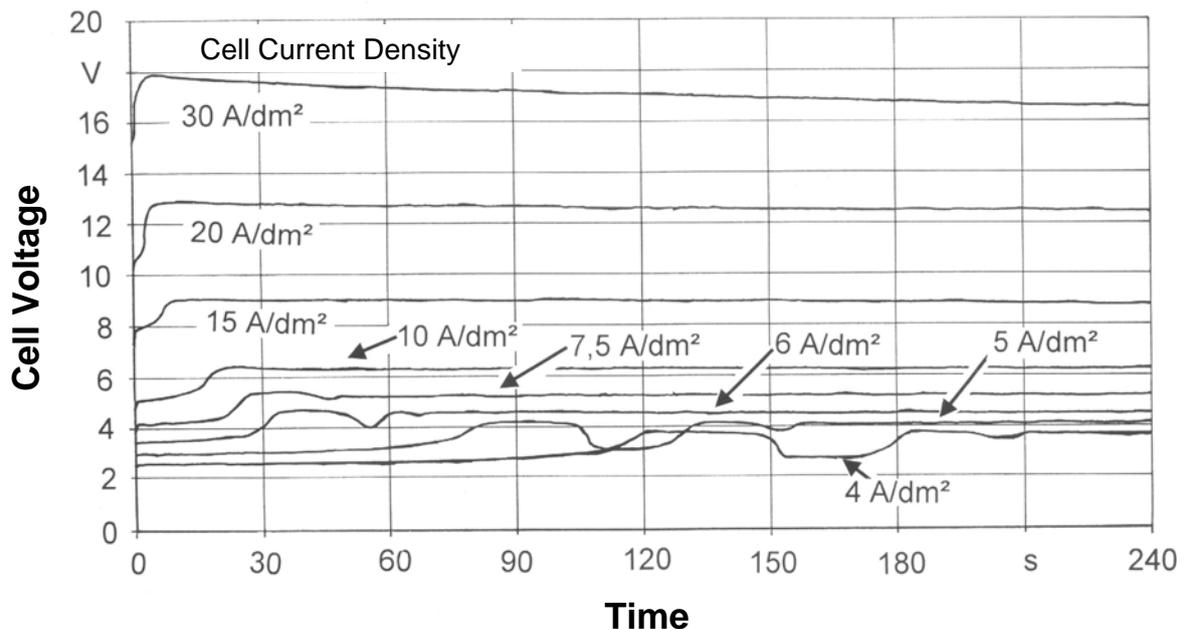
## Oscillation of fronts in a production like laboratory cell

### Experimental setup

In another set of experiments we electropolished 50 x 100 mm brass sheets (CuZn 36) in an electrolyte comprising approx. 60% phosphoric acid, 9% 1-butanol, 9% 2-propanol and water. All chemicals were of p.a. quality. The average cell current density was varied from 30 A/dm<sup>2</sup> down to 2,5 A/dm<sup>2</sup>. Between the experiments we waited until all adhering bubbles disappeared from the brass surface (minimum 5 minutes). Salt layers were removed by additional stirring.

A constant-current source (Powertronic LAB 3230P) served as galvanostat. The resultant cell-potential was recorded using an x-t writer (Linseis L6512).

**Figure 9** shows the cell potential versus time for cell currents of 4 up to 30 A/dm<sup>2</sup>. Immediately after switching on, the potential ascends to a potential that mostly depending on electrolyte internal resistance and the resistance of the two half-cells. An overvoltage of about 1.5 or 2 V builds up on this base. At high current density (i.e. 30 A/dm<sup>2</sup>), this happens within a few seconds. With decreasing current density the delay reaches 120 s already. In addition, the rise on the higher voltage level is slower.

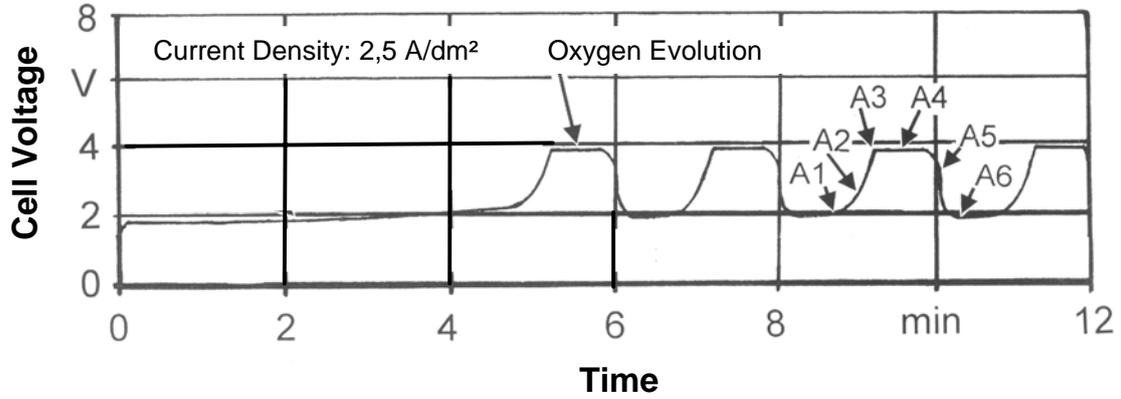


**Figure 9:** Overvoltage because of oxygen evolution

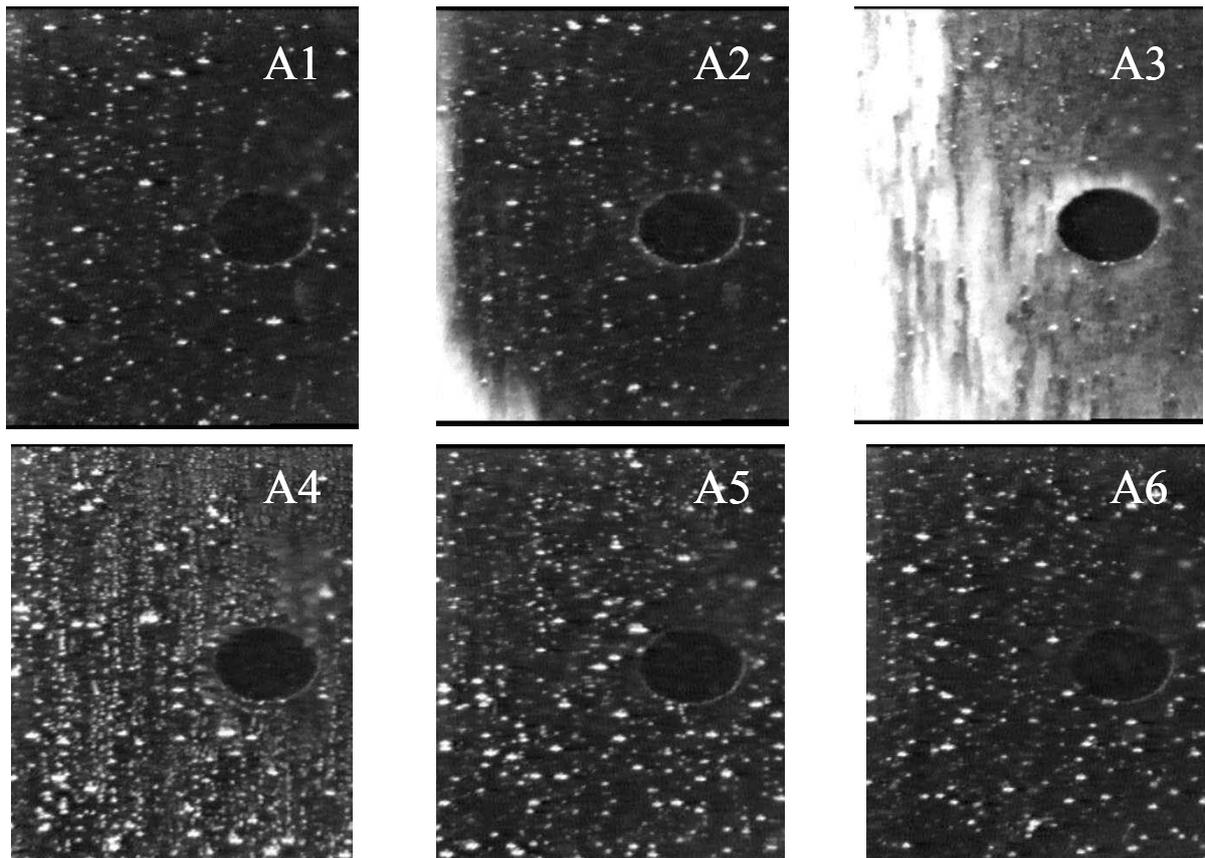
Down to a current density of 10 A/dm<sup>2</sup>, the further voltage curve is quite calm and smooth. It becomes "wavy" from 5 A/dm<sup>2</sup> downwards and begins to oscillate between the starting and the higher voltage level. After a while the waves stabilize at a higher voltage level. A stable potential oscillation develops using a constant cell current density of 2.5 A/dm<sup>2</sup>. In this case, the higher voltage level is reached after 5 minutes, see **Figure 10**. The repetition period of the oscillations is approximately 2 min., i.e. a frequency of about 0.01 Hertz.

**Figure 11** shows snapshots of the metal surface during one oscillation taken with a CCD-camera. The corresponding cell potential is marked in figure 10 (A1-A6). A1

marks the potential minimum during the oscillation. The visible oxygen bubbles come from the previous cycle. It can be assumed that a porous supersaturated salt layer has built up at the surface [2, 6]. Visible oxygen evolution then begins in the lower left-hand corner due to the local higher current density (A2). As a result, both the resistance and the potential of the half-cell increase.



**Figure 10:** Oscillation of the system



**Figure 11:** Metal surface during oscillation

Visible oxygen bubbles are then produced all over the brass sheet, but not as small bubbles. Bigger bubbles develop at certain "hot spots" (A3). In addition, the cell potential reaches its maximum. Bubbles agglomerate and begin to ascend. After that, oxygen evolution is in full flow, initiating convection currents in front of the sheet metal (A4). As we assumed, oxygen evolution comes to an end because the required hydroxide for the formation of oxygen after the radical process described above is missing at this time (A5). The resistance of the half-cell decreases, as does the potential as well. In any case, oxygen evolution ceased completely and a new starting situation is achieved (A6). It is similar to the one before the beginning of the oscillation.

## Conclusion

Starting with the Hull-Cell experiment, the potential distribution along the anodic sheet metal is not stable. Changes in the surface during dissolution of metal will influence the local potential. Starting from the high potential side of the metal sheet front waves cross over the electrode.

It is possible to distinguish between different moving fronts on the brass sheet. The first front is caused by the formation of supersaturated high viscous layer at the electrode surface. According to Li [6], this layer consists of  $[\text{Zn}_2\text{Cu}_3\text{P}_6\text{O}_{17}]_n$ .

The very sharp second front corresponds to the onset of microbubble oxygen evolution. These microbubbles form a highly disperse layer which scatters light very well. The change of potential can be recorded with movement of this front. But this disperse oxygen layer is not stable when the potential increases. One can observe the breakdown of this layer by the creation of larger oxygen bubbles. Therefore, the instability of this layer causes the occurrence of a third front and initiates convection currents in the electrolyte close to the surface since the single large bubbles are not fixed at the surface any more.

The transpassive reaction depends on global current density, voltage applied, and the time of treatment.

It can be assumed from other electrochemical experiments and from the front movement itself that the fronts do not move in any steady, continuous manner. The changing acceleration of the fronts presumably depends on the complex mechanism of oxygen evolution.

At low current densities in a different production-like cell, we found oscillations of galvanostatic potential which are also associated with an oscillating oxygen evolution. This observation can be explained in a manner similar to the movement of the second and third front.

## Acknowledgments

We kindly thank the Volkswagen Foundation, which supported parts of this work in the Project I/74151 "Untersuchung der Dynamik der Gasfahnen- und Kolkbildung bei der Elektrostrukturierung von Messing und Edelstahloberflächen" im Schwerpunkt "Nichtlineare Phänomene in produktionstechnischen Systemen". The authors would also like to thank the University of Bremen for enabling this work to be presented.

---

---

## References

- [1] **Hamann, C.H.; Vielstich W.:** Elektrochemie II. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1981.
  - [2] **Buhlert, M.:** Elektropolieren und Elektrostrukturieren von Edelstahl, Messing und Aluminium. Untersuchung des transpassiven Abtragprozesses einschließlich unerwünschter Nebeneffekte. Fortschritt-Berichte VDI. Reihe 2, No. 553. VDI-Verlag, Düsseldorf, 2000.
  - [3] **Hull, R.O.:** Current Density Range Characteristics - Their Determination and Application. Proceedings of the Technical Section of the American Electroplaters Society. Vol. 27 (1939) P. 52-60.
  - [4] **DIN 50957:** Galvanisierungsprüfung mit der Hull-Zelle. 1978.
  - [5] **Visser, A.; Buhlert, M.:** Elektrostrukturieren von Messingoberflächen. Untersuchung erwünschter und unerwünschter Nebeneffekte. Galvanotechnik, Saulgau. Vol. 87 (1996) No. 5, P. 1454-1463.
  - [6] **Li, F.J., Rong, Y.X., Qin, L., Yuluan, C.:** XPS and AES Studies of the Surface Films in the Electropolishing of Copper and Brass. Transactions of the Metal Finishers' Association of India. Vol. 2 (1993), No. 1, P. 15-22.
  - [7] **Flätgen, G.; Krischer, K.:** Accelerating Fronts in an Electrochemical System due to Global Coupling. Phys. Rev. E. 51 (1995) 5, P. 3997-4004.
  - [8] **Flätgen, G.; Krischer, K.; Pettinger, B.; Doblhofer, K.; Junkes, H.; Ertl, G.:** Science. 269 (1995) P. 668-671.
  - [9] **Mazouz, N.; Krischer, K.; Flätgen, G.; Ertl, G.:** J. Phys. Chem. (1997).
  - [10] **Otterstedt, R.; Jaeger, N.I.; Plath, P.J.:** Various Wave Phenomena during Oscillatory Dissolution of Cobalt. Int. J. of Bifurcation and Chaos. 4 (1993) 5, P. 1265.
  - [11] **Otterstedt, R.D.; Plath, P.J.; Jaeger, N.I.; Sayer, J.C.; Hudson, J.L.:** Accelerating and Rotating Electrochemical Waves. Chem. Eng. Sci. 51 (1996) 10, P. 1747-1756.
  - [12] **Otterstedt, R.D.; Plath, P.J.; Jaeger, N.I.; Hudson, J.L.:** Modulated electrochemical Waves. Phys. Rev. E. 54 (1996) 4, P. 3744-3751
  - [13] **Otterstedt, R.D.; Plath, P.J.; Jaeger, N.I.; Hudson, J.L.:** Rotating waves on disk and ring electrodes. J. Chem. Soc.; London - Faraday Transaction. 92 (1996) 16, P. 2933-2939.
-

## **Appendix 5**

**Buhlert, M.; Sydow, U.; Plath, P.J.:**  
**Distinct Dynamics on Both Sides of a Metallic Workpiece Electrode.**  
**Vorbereitet für Chem. Eng. Sc..**

---

---

# 1 Distinct Dynamics on Both Sides of a Metallic Workpiece Electrode

M. Buhlert, U. Sydow, P.J. Plath

Universität Bremen, Fachbereich Chemie/Biologie, AG Chemische Synergetik, Prof. Dr. P.J. Plath, D-28344 Bremen, Germany buhlert@uni-bremen.de

Depending on the polarisation of an electrochemical cell, a metal workpiece will be either electroplated or metal will be electrochemically removed. Positioning the workpiece electrode between an anode and a cathode without connecting it to the external electrical circuit leads to removal of metal on one side of the workpiece and electrodeposition of metal on the other side. We investigated the dynamics on both sides of a brass metal sheet placed in the electrical field of a new type of Hull cell - a special type of electrochemical cell - without being connected to the external power supply. We observed that electropolishing takes place on one side, whereas electrodeposition occurs on the other side of the workpiece electrode. Electrical connection of the unconnected metal sheet is established via the electrolyte. In one sense, the system can be considered to be an electrical capacitor. It was possible to observe moving chemical fronts by measuring the potential on both sides of the workpiece electrode.

Keywords: Electropolishing, nonlinear dynamics, cathodic and anodic chemical fronts

## 1.1 Introduction

The Hull cell is a well-known trapezoidal electrochemical cell [1, 2] often used in electroplating as a standard testing cell [3, 4]. Since the primary current density is not uniform, it can be used to investigate the behaviour of an electrolyte over a wide range of primary current densities, as indicated below [4, 5].

We know from preliminary investigations that metals can be electropolished in electrolytes without connection of the test pieces to the external power supply [6, 7]. Placing the metal pieces in the electrical field of an electrolytic cell, between at least one anode and one cathode, allows metal to be removed from one part, and another part of the surface of the workpiece electrode to be electroplated [6]. Workpieces can therefore be processed without an external electrical connection being required. To our knowledge, such a technique for electropolishing or electroplating metal workpieces on a rack or in a drum has not been used hitherto. There are only a few electrochemical cells which implement a similar concept [8, 9].

Chemical front propagation can be found in many electrochemical systems. From several experiments, we have learned that chemical fronts run over the anode during electropolishing of brass in a Hull cell, and that oscillations can be observed in such a system [5, 10]. Galvanostatic potential oscillations during electropolishing of brass have been observed and described by Gerlach [11]. An overview of the dynamics of electrochemical systems is provided by Hudson et al. [12], who describe oscillatory electrodisolution and find period doubling, mixed mode oscillations, chaos and higher-order chaos in different electrochemical systems [13].

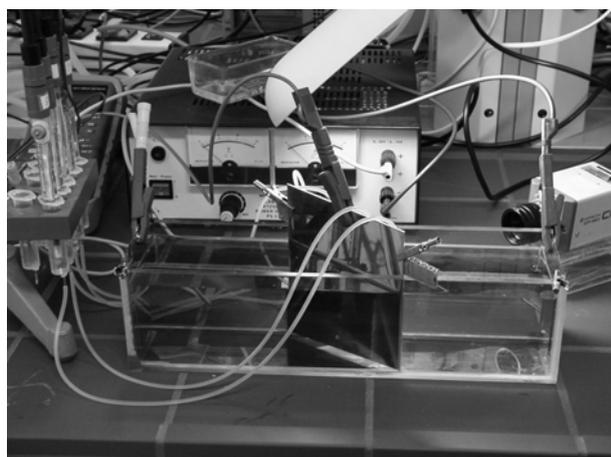
We found that acceleration and deceleration of the observed fronts occurs [10, 14] when optically investigating this phenomena, using CCD-cameras, at an anode connected to an external power supply. We carried out these investigations during electropolishing as it is applied technically in industry. The studies by Gerlach show that this system exhibits the same behaviour as electrochemical systems with a Negative Differential Resistance (NDR) or a Hidden Negative Differential Resistance (HNDR) in their cyclo-voltamograms as described by Strasser [15] and Krischer [16]. Datta and Landolt show that this system is an educt-limited electropolishing system [17]. The models of Strasser and Krischer assume an activating species and two inhibiting species for any HNDR behaviour. The current provided by the power supply can be understood as the activating species. The two inhibiting species are presumably water for the development of oxygen in the transpassive regime, and water for the hydration of dissolved metal ions. This might be the reason for the influence of the low water concentration on the dynamic behaviour of this system. The electrolyte used consists of 20% weight-weight water, 60% weight-weight phosphoric acid and 20% weight-weight 2-propanol. Mathematically, the activating and inhibiting species are order parameters in the equations modelling the dynamic behaviour of the system.

---

Since electropolishing in an electrical field is possible, we developed a new type of Hull cell for double-sided investigations [6]. This double-sided Hull cell may help in developing electrolytes which permit a coupled process of concurrent electrochemical removal and plating using just one electrolyte for both operations. It might also help in understanding the complex processes in drum electrodeposition.

## 1.2 Experimental setup

In our experiments, we placed a brass sheet measuring 127 mm x 120 mm as workpiece electrode in a double-sided Hull cell (see **Figure 1.1**). A solution comprising 60% weight-weight phosphoric acid, 20% weight-weight 2-propanol and water was used as electrolyte, because it represents a widely used electropolishing bath for brass of the customary CuZn 37 type (2.0321, according to the German standard) [5, 11, 18, 19].



**Figure 1.1:** 2-litre double-sided Hull cell used in the experiments. The potential between the unconnected workpiece electrode and the probes for measuring local potentials is measured with Ag/AgCl electrodes.

The experiments were carried out at room temperature (20°C). The bath temperature increased slightly during the course of an experiment due to the current applied. The final temperature was approximately 25°C after one hour of experiments. The current applied was 3 amperes. The potential of the brass workpiece electrode in the middle of the cell was measured and compared to Ag/AgCl electrodes using Luggin capillaries filled with electrolyte solution. A DC power source (Monacor PS 310) in galvanostatic mode was used as power supply.

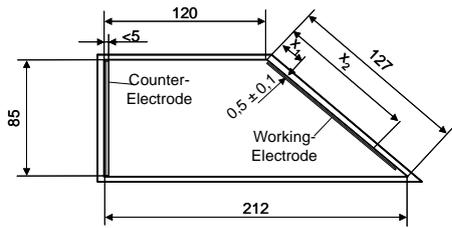
### 1.2.1 Double-sided Hull cell

A scheme for a normal 1-litre Hull cell as developed by R.C. Hull [1] is shown in **Figure 1.2**. The primary current density distribution of this cell has been studied experimentally by Hull, who developed this type of electrochemical cell [1], and calculated by Matlosz, among others [4]. The primary current density distribution is the one that results from the geometrical form of the cell only, excluding the effect of any chemical reactions.

Even the secondary current density distribution can be calculated, provided that the kinetics of the chemical reactions are known [4]. According to DIN 50957 [2], the primary current density distribution can be calculated using Equation 1.1:

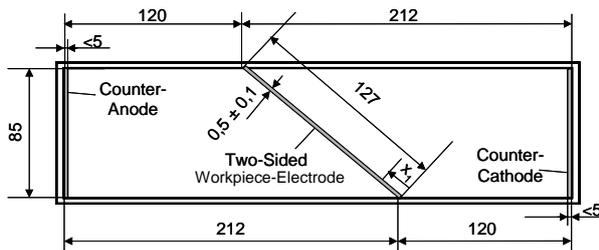
$$i = I * (3,26 - 3,04 \lg (x)) \quad (1.1)$$

where  $i$  is the local primary current density in amperes per square decimetre [ $A/dm^2$ ],  $I$  is the galvanostatic current that is supplied to the Hull cell and  $x$  is the distance measured from the short end of the cell in cm.



**Figure 1.2:** 1-litre Hull cell in accordance with DIN 50957 [2, 3]. Length in mm.

The working electrode of the double-sided Hull cell (**Figure 1.3**) is placed close to the side wall, so that almost no ions can pass. The primary current density distribution in the double-sided Hull cell is therefore assumed to be the same as in the standard Hull cell.

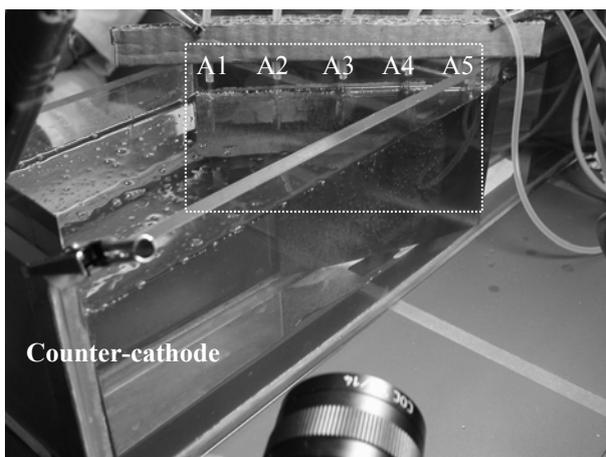


**Figure 1.3:** 2-litre double-sided Hull cell. The workpiece electrode is not directly connected to the outer power supply. Only the counter-anode and the counter-cathode are connected. Length in mm.

## 1.2.2 Experimental set-up for potential measurements

**Figure 1.4** displays the experimental setup that we used to measure potential waves on both sides of the two-sided workpiece electrode. The potential between the brass workpiece electrode and the Ag/AgCl electrodes (A1 to A5 are the electrodes measuring against the anodic side) was measured with the help of an AD converter (Adlink PCI 9112) using a sampling rate of 100 Hz.

The chemical fronts on the surface were visualised using a CCD camera, and exhibited the same behaviour as visualised fronts previously seen in a standard 1-litre Hull cell. The fronts were also recorded on video. We displayed and plotted pictures and measured the front movement for different time points [10, 14]. Fronts can also be seen on the cathodic side, but since they are not as so rich in contrast, they are not shown here. It should be noted, however, that there are fronts on both sides.



**Figure 1.4:** Side view of the new double-sided Hull cell, where potential measurements were taken on both sides of the workpiece electrode, which was not connected to an external power supply.

A1-A5 are the positions of the potential sensors. When the polarity is changed they are named K1-K5. A1 is on the higher current density side, where the distance between working electrode and counter electrode is smaller.

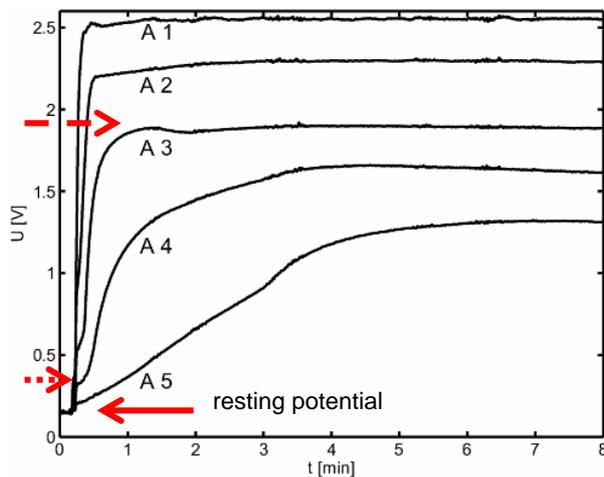
## 1.3 Potential measurements at the workpiece electrode

The potential in front of the unconnected workpiece electrode was measured in spatially resolved form using five electrodes while the constant cell current was applied. The distance between these potential

sensors was about 2.5 cm. This can be seen in Figure 1.1. The Haber-Luggi electrodes were spaced approximately 1 mm from the metal surface.

Since the potential inside a metal workpiece electrode is uniform, and the resistance of the electrodes can be taken as constant, the difference in potentials measured must be caused by different resistances between the surface and the measuring electrode. We conjecture that different layers cause the different resistances and therefore the different measured potentials. A layer may be an electrolyte of various composition between the metal surface and the potential sensors. Non-uniform phase boundaries between metal and electrolyte can likewise be understood as layers. At different positions, different layers can be found at different times and this, in turn, leads to different potentials in galvanostatic setups, as known from cyclo-voltamograms. This means that the different positions in a Hull cell correspond to different primary current densities for a given cell current – see Equation 1.1. In other words, a primary current density marks a certain position on the sheet metal working electrode. These different situations are realised on one metal sheet with different primary current densities.

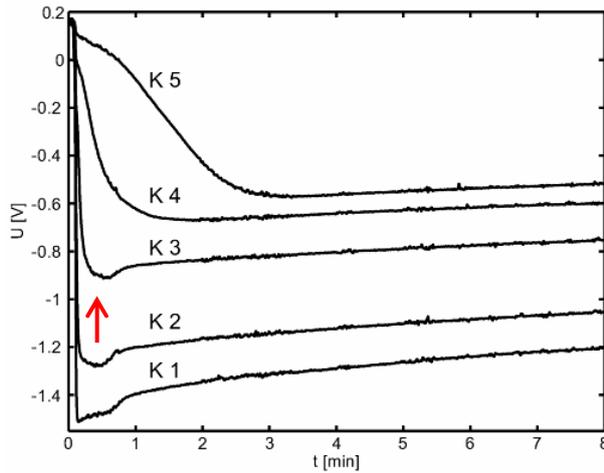
When the experiment is started by closing the electrical circuit, the potential jumps steeply to an initial potential. This potential depends on the position of the electrode. The closer the position of the electrode in front of the workpiece electrode to the counter electrode, the lower this first potential step. The first potential jump from the resting potential arrow is shown as an example by the dotted arrow. The time needed to reach an initial, slightly increased potential plateau depended on the position of the electrode, see **Figure 1.5**. As an example the arrow (broken line) shows the potential increase at electrode A3. The higher the current density at a sensor or the nearer the position of the measuring electrode to the shorter end of the Hull cell in front of the anode, the faster the potential plateau was reached. The curves displaying potential versus time measured at the anodic side of the workpiece electrode are named A1 to A5, starting with the highest current density. For the explanation of the position names, see Figure 1.4. The higher the primary current density was, the higher was the level of the initial increase in potential (Figure 1.5).



**Figure 1.5:** Potential plot of five potential sensors in front of the anodic side at positions A1-A5 of the workpiece electrode in a double-sided Hull cell. The higher the current density of the anode, the higher the measured potential.

The potential measured at the cathodic side of the workpiece electrode (named K1 to K5, according to A1 to A5 in Figure 1.4) also depends on the position which is another expression for the primary current density. A decreasing primary current density or a more distant position of the measuring electrode at the cathode resulted in a lower drop of the measured potential. The time period required to reach the initial potential drop decreases with higher current densities – see **Figure 1.6**. The arrow marks the initial potential drop for position K3, for example. The higher the primary current density, the lower the potential level measured.

The different potentials measured mean that different over-potentials are realised for both cases, the anodic and the cathodic. The reason for these over-potentials is the different resistance of the electrolyte between the workpiece electrode and the potential-sensor. Since only the cell current is constant, the current density in front of both sides of the workpiece electrode can differ. This means that different current densities can be realised at different positions. These current densities are not the primary current densities mentioned above, because the over-potentials are present.



**Figure 1.6:** Potential plot of five potential sensors in front of the cathodic side of the workpiece electrode in a double-sided Hull cell.

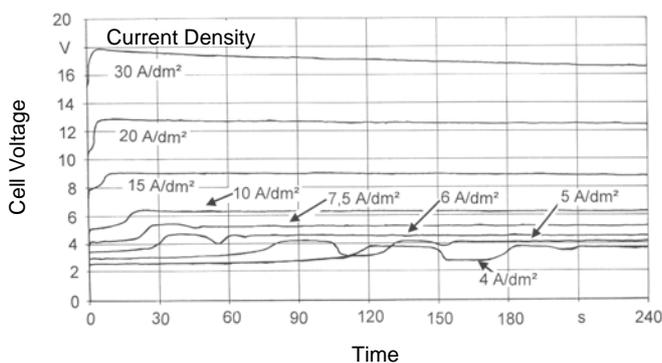
#### 1.4 Other experiments in a conventional electrochemical cell exhibiting similar curves

Curves measured at the anodic side of the unconnected workpiece electrode share some characteristics with curves obtained in experiments which showed for the first time that oscillations occur in this particular electropolishing system [5]. While these experiments were being performed, the potential was measured between cathode and anode.

For these experiments, a DC-power source (Powertronic LAB 3230P) was used. The potential was recorded using an x-t-writer (Linseis L6512). The electrolyte used in the experiments [5, 10, 20] was similar to the one used in the experiments reported in 1.3. Fresh electrolyte consists of 63% weight-weight phosphoric acid, 9% weight-weight 1-butanol, 9% weight-weight 2-propanol and water. The average current density applied to the brass sheets varied between  $4 \text{ A/dm}^2$  and  $30 \text{ A/dm}^2$ . The brass anode and the brass cathode were facing each other. The cathode and the anode to be polished were of the same size. Before each galvanostatic experiment, the electrolyte was stirred [5, 20]. Also, no visible bubbles were seen at the electrodes when starting an experiment. The electrolyte temperature was kept constant at about  $25^\circ\text{C}$ .

The time series of the cell's potential measured under galvanostatic conditions at average current densities of 4 to  $30 \text{ A/dm}^2$  are shown in **Figure 1.7**. After starting the experiment, the cell voltages spontaneously jump to a certain value. The cell voltage depends on the applied current density, at least for the current densities used in this set of experiments.

Subsequently, starting from this level, an increase in potential of about 1.5 to 2 Volts arises due to the commencement of oxygen evolution. The time required for this change in potential depends on the current density. The higher the primary current density, the shorter the time required for this potential increase to build up. If the supplied current is  $30 \text{ A/dm}^2$ , the time required to build up the potential increase is in the order of a few seconds, while for  $4 \text{ A/dm}^2$ , the time required to build up a potential increase for the first time is 120 seconds.



**Figure 1.7:** Time-series of cell-voltage vs. time for galvanostatic electropolishing of brass in phosphoric acid, 1-butanol and 2-propanol [5, 18] in a conventional electrochemical cell

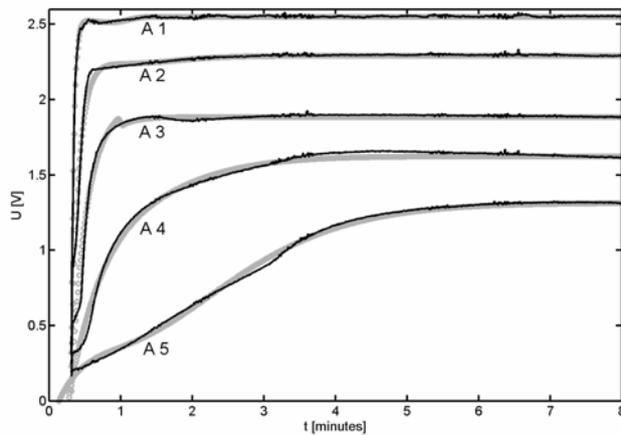
Once the potential increase has been established, oxygen evolution starts. The potential increase measured is typical for those measured during oxygen evolution. Previous findings have shown that the oxygen overpotential is 1500 mV [21, 22]. If current densities higher than the oxygen potential increase are reached, the cell potential decreases slightly with time after oxygen evolution commences. If the primary current density is less than  $10 \text{ A/dm}^2$ , the oxygen evolution breaks down after a while and restarts when the potential increase is reached again. For an average primary current density of  $2.5 \text{ A/dm}^2$ , a stable oscillation of the cell potential was observed. This oscillation starts about 5 minutes after the potential increase builds up for the first time. The oscillation period was about 2 minutes. Oxygen evolution starts whenever the potential increase is reached. When the oxygen evolution stops, the cell potential breaks down. Presumably, the oxygen evolution stops temporarily because there is a lack of water needed for the decomposition. Transport of fresh water to the reaction zone enables oxygen evolution to start again.

## 1.4 Time series

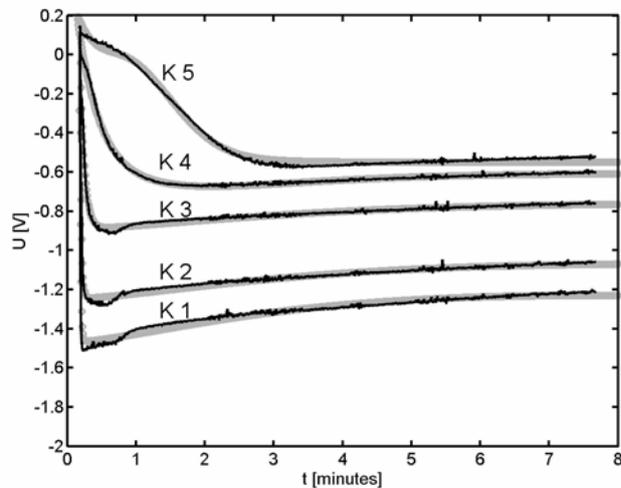
The time series shown in Figure 1.5 and Figure 1.6 can be fitted by Equation 1.2:

$$U(t) = a t^2 \exp(-t^b) + c (1 - \exp(-d^t)) + e \quad (1.2)$$

This equation (spline function) can serve as mathematical expression for the relationship between time and potential measured for all different positions at the anodic and the cathodic side of the workpiece electrode. **Figure 1.8** displays the measurements of the anodic side (black line) compared to fitted results (grey lines) using Equation 1.2. **Figure 1.9** illustrates equivalent findings for the cathodic side. The values of the five constants for a, b, c, d, and e are given in **Table 1.1**.



**Figure 1.8:** Graphical comparison of measured (see also Figure 1.5) and mathematically fitted (grey line) time series of the potential for different sensor positions at the anodic side of the workpiece electrode.



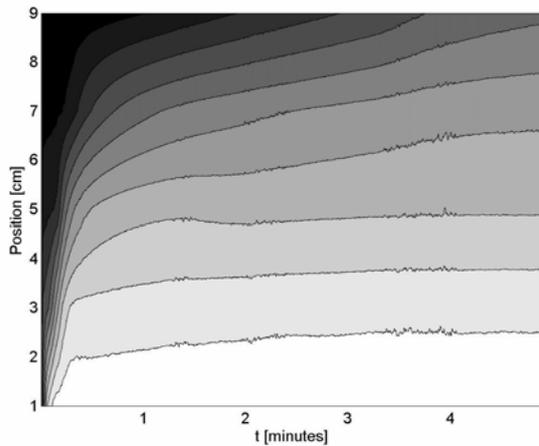
**Figure 1.9:** Graphical comparison of measured (see also Figure 1.6) and mathematically fitted (grey line) time series of the potential for different sensor positions at the cathodic side of the workpiece electrode.

**Table 1.1:** Coefficients used for Equation 1.2 to mathematically model the time series of the potential for different sensor positions.

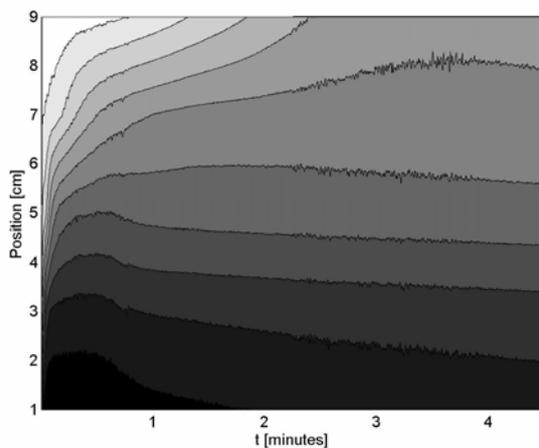
Ag/AgCl against	Position	Constant coefficients				
		a	b	c	d	e
Anode	A1	-0.085	4.645	11984.732	27.590	-11982.181
Anode	A2	-0.139	1.688	31.946	9.003	-29.654
Anode	A3	0.070	70.631	8.382	4.914	-6.497
Anode	A4	-0.308	1.327	2.616	1.799	-0.992
Anode	A5	-1.145	1.140	1.494	1.021	-0.179
Cathode	K5	0.876	1.849	-0.933	1.609	0.384
Cathode	K4	-0.128	1.013	-1.273	3.204	0.667
Cathode	K3	0.051	0.565	-18.195	16.133	17.302
Cathode	K2	0.074	0.572	-14868.743	51.444	14867.495
Cathode	K1	0.117	0.594	-235501.228	67.779	235499.756

The advantage of Equation 1.2 as used above is that the dynamic behaviour of both sides can be fitted with only one equation.

**Figure 1.10** illustrates the potential fronts that move on the brass surface. The darker the position, the higher is the potential at the anode. The potential between the positions of the potential sensors is interpolated with Matlab software. **Figure 1.11** shows the front movement during more than 4 minutes at the cathodic side. The darker the plot, the lower is the potential measured. In both cases, a front movement can be visualized.



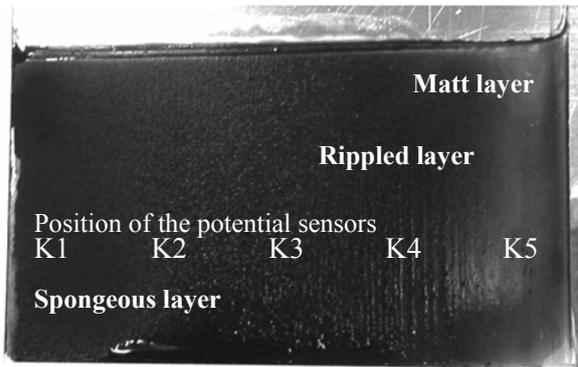
**Figure 1.10:** Front movement at the anodic side of the workpiece electrode. The potential measured at A1-A5 is visualized. The higher the potential, the darker the shading. The measured potentials can be seen in Figure 1.5.



**Figure 1.11:** Front movement at the cathodic side of the workpiece electrode. The potential measured at K1-K5 is visualized. The lower the potential, the darker the shading. The measured potentials can be seen in Figure 1.6.

## 1.5 Copper deposition on the cathodic side of the workpiece electrode

**Figure 1.12** shows the copper layer resulting from electrodeposition on the cathodic side of the brass sheet used as workpiece electrode in a double-sided Hull cell. Copper deposition occurs with the type of electrolyte used and brass as counter-anode, whereas zinc remains dissolved in the electrolyte [5]. The appearance of this deposit depends on the current density applied. High current densities result in a porous, spongy layer. A rippled layer can be found in regions with lower primary current density. A matt layer appears in regions with the lowest current densities.

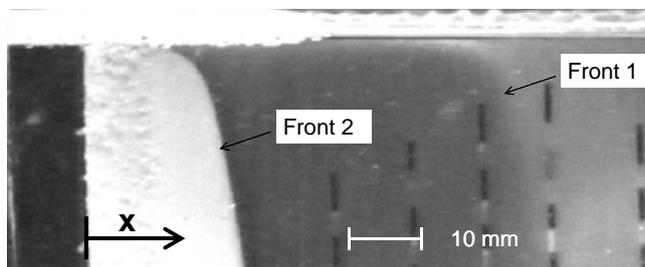


**Figure 1.12:** A brass workpiece electrode that has been electroplated with copper.

## 1.6 Moving waves at the anode in a standard 1-litre Hull cell

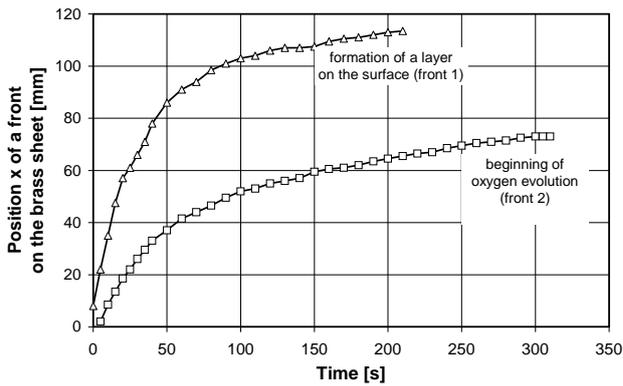
The fronts observed on the working electrode (anode) can be visualised with a CCD camera [10]. **Figure 1.13** shows a snapshot of the anodic side, 10 seconds after switching on the cell. A video sequence of the moving front of oxygen evolution was recorded during electropolishing. Results shown here were taken in a standard 1-litre Hull cell (cf. Figure 1.2). Images of the reacting surface were selected from the video sequence, representing every 5 s of the entire video sequence. The position  $x$  (Fig. 1.13) of the observed fronts was measured on these images at a position 3 cm from the bottom end side of the brass sheet.

In these experiments, brass CuZn 37 (2.0321) was electropolished in a fresh solution of 60% weight-weight phosphoric acid, 9% weight-weight 1-propanol, 9% weight-weight 2-propanol and water at room temperature. All chemicals were of p.a. grade. The current ( $I$ ) applied in the cell was 3 amperes. Since Equation 1.1 can be used to model the primary current density, it corresponds to a range of 1.4 to 11.4 Amperes per  $\text{dm}^2$ . Equation 1.1 is valid in the range of 0.6 to 8.3 cm for distance  $x$ . The current densities are given above – see Equation 1.1.



**Figure 1.13:** Development and movement of oxygen fronts (Front 2) on a brass sheet in a standard 1-litre Hull cell. We assume that Front 1 results from changes in the optical behaviour of the electrolyte in front of the sheet metal. The photograph displays the upper left-hand side of the working electrode.

**Figure 1.14** displays time series detected for the movement of oxygen fronts. After about 200 s, Front 1, while forming a layer with changed optical behaviour, has moved across most of the brass sheet's surface. Oxygen evolution (front 2) appears to stop at approx. 75 mm from the high current density part (left-hand side) of the working electrode.



**Figure 1.14:** Movement of oxygen fronts on a brass sheet in a standard 1-litre Hull cell

We assumed that the position of the oxygen front and the layer formation can be fitted by a logarithmic function. We took this function because the data points seem to obey such a growth function. As the electrolyte gets warmer during the electrochemical reaction, we assume that a linear term would be good to add. One drawback of logarithmic data fitting would be that a possible backward movement of the fronts would not be accounted for. With a linear term added to the logarithmic term, Equation 1.3 [14] is obtained:

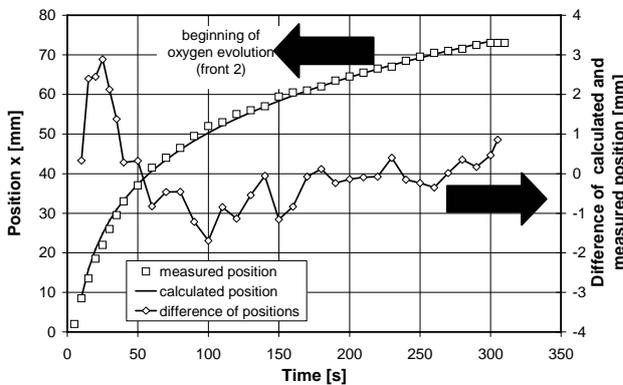
$$x(t) = f \ln t + gt + h \quad (1.3)$$

The coefficients obtained for the data (rounded to one decimal place), as shown above, result in Equations 1.4 and 1.5.:

$$x_1(t) = 31.2 \ln t + 0.09t - 33.6 \quad (\text{layer formation}) \quad (1.4)$$

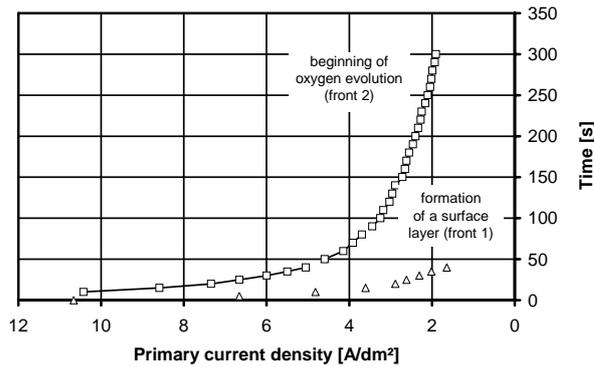
$$x_2(t) = 17.2 \ln t + 0.02t - 30.9 \quad (\text{oxygen front}) \quad (1.5)$$

We test the function by comparing the fitted curve and the measured one. The modelled time series and the measured time series show divergence, as evident from the difference plot shown in **Figure 1.15**. The solid line represents the fitted curve. The curve plotted for the difference between the fitted data (solid line) and the measured data (squares) of the oxygen front position is displayed using a rhombus. This difference decreases with time and is consistently smaller than 3 mm. For the first 50 s of the experiment, this difference is in the positive range, and then switches to negative values (after 50 s). A positive difference indicates that the modelled curve represents a front that moves faster than the measured front, whereas a negative difference represents a front that moves more slowly than the measured front. This illustrates that acceleration and deceleration of front movement takes place. It also shows that the results are significant and not noise.



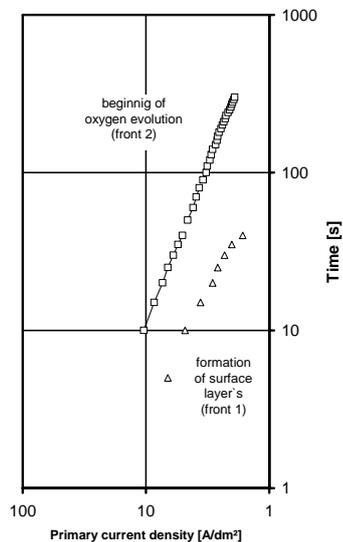
**Figure 1.15:** Difference between the measured and calculated position  $x$  of the oxygen evolving front

**Figure 1.16** shows the relationship between the primary current density (calculated using Equation 1.1 [1-3] for a 1-litre Hull cell) and the time that fronts need to reach a certain position on a sheet with this particular primary current density. Lowering the primary current density increases the time period until a front reaches the position with this current density.



**Figure 1.16:** Relationship between the primary current density and the time the fronts require to reach the specific position on a sheet having this special primary current density

**Figure 1.17** illustrates the exponential relationship between the primary current density and the time period that is required for a front to reach a certain position on the sheet metal. This exponential relationship can be seen for the phenomenon of oxygen evolution, at least.



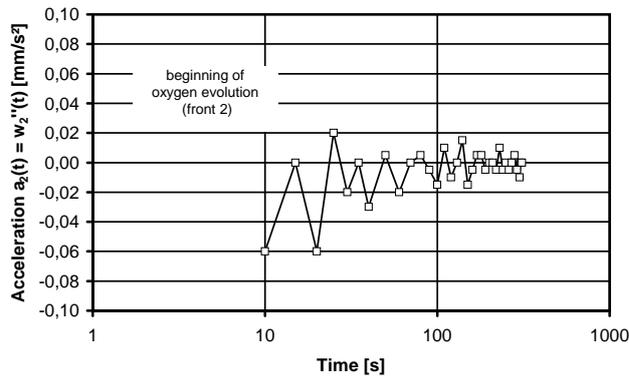
**Figure 1.17:** Double logarithmic plot of the relationship between the primary current density and the time until the region is reached by one of the two reported fronts (which represent oxygen evolution (Front 2) and formation of layers with changed optical behaviour (Front 1)).

**Figure 1.18** suggests that the oxygen front accelerates and decelerates, or even oscillates. The curve can be understood as damped oscillation. The dynamic properties of this system leading to these observations are described elsewhere [14] in more detail. The extent to which the oxygen fronts accelerate and decelerate decreases with time, suggesting that they are caused by damped oscillations. Presumably, the damping factor is the decrease of the current density with front movement to the lower current density side of the working electrode. After 300 seconds, the front movement seems to stop, which could also be related to the resolution of our experiments.

Since one activating and two inhibiting reactions shape the properties of our system, the front movement can be explained on the following basis: The current applied causes the acceleration of the front. If the front moves too fast to provide sufficient water transport to the reaction zone, which is required for the oxygen evolution, the front movement decelerates. A similar scenario may arise if the limiting factor is water that serves as solvent for the metal ions, again caused by insufficient transport of water into the reaction zone. Since metal dissolution proceeds without oxygen production, we assume that the water transport necessary for the anodic decomposition of water is the inhibiting step responsible for the acceleration and deceleration of the moving oxygen fronts.

In general, electropolishing systems can be divided into two systems depending on reaction type. A transport-limiting layer is essential to achieve a polished surface. On the one hand, there are salt film systems in which a transport-limiting salt film leads to polishing removal, and, on the other hand, there

are systems like the one we used here. In this type of educt-limited system, the transport of water needed for solvation is the limiting step that leads to polishing removal [17].



**Figure 1.18:** Acceleration and deceleration of the moving oxygen front on a brass working electrode can be understood as damped oscillation.

## 1.7 Conclusion

In addition to visible oxygen fronts, potential fronts can also be observed in electrochemical cells. The electrochemical reactions of the system determine the difference between the time series of potentials at different places. Such electrochemical systems often exhibit complex dynamics [5, 10, 11, 14]. Local current density and potential may cause electrochemical reactions of complex behaviour.

Since the potential inside a metal sheet used as workpiece electrode in the new double-sided Hull cell is uniform, the different potentials measured can be assumed to result from a different resistance caused by differently composed electrolyte layers between metal surface and potential sensors, and different behaviour of the phase boundary between brass and electrolyte. Varying current densities leads to differing layers and this, in turn, leads to different potentials in galvanostatic set-ups, as known from cyclo-voltamograms. For the Hull cell, these diverse situations are realised on a single metal sheet that exhibits different primary current densities at any time. The dynamics of the potential at both sides of the workpiece electrode in the new double-sided Hull cell can be fitted by only one spline function. This means that it was possible to describe mathematically the movement of fronts in the different reactions – electrodisolution on the anodic side and electrodepositon on the cathodic side – with the same equation.

In addition to potential fronts, visible fronts were also observed. Since almost no electrolyte can pass the workpiece electrode, we assume that the visible fronts behave like those found in a standard 1-litre Hull cell [10, 14].

## 1.8 Acknowledgement

We kindly thank the University of Bremen for the excellent opportunity to use their laboratories and facilities.

We also thank the Volkswagen-Foundation (I/74151) for financial support to conduct the preliminary studies that provided a basis for this work. Our thanks are also extended to C. Gerlach und K. Glunde for their helpful discussion of this paper.

## 1.9 Notation

Variable	Description	Unit
A, b, c, d, e	Coefficients for the mathematical description of the time series for the potential in front of the workpiece electrode of a double-sided Hull cell	
A1 – A5	Positions of potential sensors in front of the anodic side of the unconnected workpiece electrode	
$A_2(t)$	Acceleration of the oxygen evolution front on the working electrode of a Hull cell	mm/s <sup>2</sup>
F, g, h	Coefficients for the equation for the mathematical description of a front on the working electrode of a Hull cell	
I	Constant cell current	A
I	Primary current density	A/dm <sup>2</sup>
K1 – K5	Positions of potential sensors in front of the cathodic side of the unconnected workpiece electrode	
T	Time	s
U, U(t)	Potential	V
x(t)	Position of a front on the working electrode of a Hull cell	cm
x, x <sub>1</sub> , x <sub>2</sub>	Position on the workpiece electrode of the double-sided Hull cell or the working electrode of the Hull cell	cm
x <sub>1</sub> (t)	Position of a layer formation front on the working electrode of a Hull cell	cm
x <sub>2</sub> (t)	Position of the oxygen evolution front on the working electrode of a Hull cell	cm

## 1.10 References

- [1] Hull, R.O.: "Current Density Range Characteristics - Their Determination and Application." *Proceedings of the Technical Section of the American Electroplaters Society*, 27 (1939) pp. 52-60.
- [2] DIN 50957: Galvanisierungsprüfung mit der Hull-Zelle. 1978.
- [3] Nohse, W.: *Die Untersuchung galvanische Bäder in der Hullzelle*. Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau. 4th Edition. 1987.
- [4] Matlosz, M.; Creton, C.; Clerc, C.; Landolt, D.: "Secondary Current Distribution in a Hull Cell. Boundary Element and Finite Element Simulation and Experimental Verification". *Journal of the Electrochemical Society*, 134 (1987) No. 12, pp. 3015-3021.
- [5] Buhler, M.: "Elektropolieren und Elektrostrukturieren von Edelstahl, Messing und Aluminium. Untersuchung des transpassiven Abtragprozesses einschließlich unerwünschter Nebeneffekte". *Fortschritt-Berichte VDI*. Reihe 2. VDI-Verlag, Düsseldorf. No. 553. 2000.
- [6] DE 102 34 136.2: Verfahren zum elektrochemischen Bearbeiten eines Werkstücks und zur Elektrophorese. Patent application. Not yet granted.
- [7] Buhler, M.; Plath, P.J.: "Elektropolieren im elektrischen Feld". Forthcoming. *Galvanotechnik*, Eugen G. Leuze-Verlag, Bad Saulgau.
- [8] Kelsall, G.H.: "Hypochlorite electrogeneration. III. Performance Comparison of Three Undivided Reactors", in: *Electrochemical Engineering*, I. Chem. E. Symp. Series. 127 (1992) pp. 71-83.
- [9] Siegel, B.: *Badanlagen für elektrochemisches Polieren und Entgraten*. VDI-Bildungswerk. BW 2305. 1972, p. 5.
- [10] Visser, A.; Plath, P.J.; Buhler, M.: "Videotechnische Untersuchungen des Deckschichtaufbaus und der Sauerstoffentwicklung beim transpassiven Elektropolieren und -strukturieren". *Galvanotechnik*, Saulgau. Vol. 91 (2000) No. 7, pp. 1845-1855.
- [11] Gerlach, C.: *Räumliche und zeitliche Instabilitäten in einem technischen Prozess - Elektropolieren von Messing*. Doctoral thesis, University of Bremen. 2002.
- [12] Hudson J.L., Tsotsis T.T.: "Electrochemical Reaction Dynamics: A Review". *Chemical Engineering Science*, 49 (1994) 10. pp.1493 – 1572.
- [13] Hudson J.L., Bassett M.R.: "Oscillatory Electrodisolution of Metals". Rev. in: *Chem. Eng.* (D. Luss and N.R. Amundson), Freund Publishing House LTD, London. Vol. 7 (1991) 2. pp. 110 – 170.
- [14] Buhler, M.; Gerlach, C.; Visser, A.; Plath, P.J.: "Moving Fronts of Oxygen Evolution During Electropolishing in Different Electrochemical Cells". Accepted by *Discrete Dynamics in Nature and Society*.
- [15] Strasser, P.; Eiswirth, M.; Koper, M.T.M.: "Mechanistic classification of electrochemical oscillators – an operational experimental strategy". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 478 (1999) pp. 50-66.
- [16] Krischer, K.; Mazouz, N.; Grauel, P.: "Fronten, Wellen und stationäre Muster in elektrochemischen Systemen". *Angewandte Chemie*, 113 (2001) pp. 842-863.
- [17] Datta, M.; Landolt, D.: "Fundamental aspects and applications of electrochemical microfabrication". *Electrochimica Acta*, 45 (2000) pp.2535-2558.
- [18] Visser, A.; Buhler, M.: "Elektrostrukturieren von Messingoberflächen - Untersuchung erwünschter und unerwünschter Nebeneffekte". *Galvanotechnik*, Saulgau. 87 (1996) 5, pp. 1454-1463.
- [19] Buhler, M.; Hinte, T.; Plath, P.J.; Visser, A.: "Glanz und Rauheit. Elektropolieren von Messing mit gepulstem Gleichstrom". *Metall-oberfläche*, Carl Hanser Verlag, Munich. 52 (2002) 2, pp. 12-16.
- [20] Buhler, M.; Gerlach, C.; Visser, A.; Plath, P.J.: "Moving Fronts of Oxygen Evolution During Electropolishing in Different Electrochemical Cells". Accepted for *Discrete Dynamics in Nature and Society*.
- [21] Gerlach, C.; Visser, A.; Plath, P.J.: "Galvanostatic studies of an oxygen evolving electrode". Papers at the 4th International Symposium on the "Investigation of Nonlinear Dynamic Effects in Production Systems". 08.-09.04.2003, Chemnitz.
- [22] Hamann, C. H.; Vielstich, W.: *Elektrochemie II*. Verlag-Chemie, Weinheim. 1981.

## **Appendix 6**

**Buhlert, M; Plath. P.J.:**  
**Mikrostrukturieren mittels gepulstem Elektropolieren.**  
**Galvanotechnik. Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau.**  
**95 (2004) 3, S. 742-747.**

## Mikrostrukturieren mittels gepulstem Elektropolieren

Von Dr.-Ing. Magnus Buhler und Prof. Dr. Peter Jörg Plath, Universität Bremen,  
Fachbereich Chemie, AG Chemische Synergetik, Bremen

### 1 Einleitung

Viele Mikrobauteile weisen Kanalstrukturen auf; Mikroreaktoren sind ein Beispiel für solche Werkstücke [1-3]. Die Kanäle lassen sich auf vielfältige Weise erzeugen. Beispielsweise kommen *EMM* (electro-mirco-machining) und *PCM* (photo-chemical milling) hierfür in Betracht. Viele der elektrochemischen Mikroabtragverfahren erfordern den Einsatz von Photoresist, um nicht abzutragende Werkstückbereiche abzudecken [4-9]. Lediglich einige wenige Techniken sind bekannt, mit denen solche Kanalstrukturen ohne den Einsatz von Photoresist erzeugt werden können. Einerseits gibt es den Ansatz des laserinduzierten Ätzens [10] und andererseits Abtragverfahren mit Hilfe der Raster-Kraft-Mikroskopie bei der ein Atomic Force Microscope (*AFM*) im *STM Modus* eingesetzt wird [11-15]. Im letzteren Fall wird der Abtrag durch eine Ladung der elektrochemischen Doppelschicht hervorgerufen.

Ausgehend von den Erfahrungen zum Elektropolieren mit gepulstem Strom [16-18] haben die Autoren ein Verfahren zum Herstellen von Kanälen und Kavitäten durch Elektropolieren entwickelt [19]. Dieses Verfahren unterscheidet sich dadurch vom Elektropolieren, dass nicht mehr nur gezielt Oberflächenbereiche abgetragen werden, sondern grundsätzlich auch definierte Formen hergestellt werden können. Dazu ist der Einsatz von Photoresist nicht erforderlich. Eine stecknadelgroße Edelstahlspitze wird wenige Mikrometer vor der Edelstahloberfläche des Werkstücks positioniert. Mittels gepulstem Elektropolieren, bei dem durch ausreichend hohe Stromdichten ein transpassiver Abtrag unter Elektropolierbedingungen stattfindet, ist es möglich punktförmige Strukturen gegenüber einer nadelförmigen Kathode zu fertigen. Dazu wird eine quantifizierbare Ladungsmenge benötigt. Wird die nadelförmige Kathode mittels einer xyz-Kinematik vor der zu bearbeitenden Oberfläche bewegt, so

lassen sich kanalartige Strukturen erzeugen. Diese sind z. B. in der Mikrofluidik einsetzbar, wenn auch eine Weiterentwicklung nötig sein wird, um das hier vorgestellte Fertigungsverfahren prozesssicher zu machen. Auch sind die Abtraggeschwindigkeiten gering, weshalb bei tieferen Geometrien Kombinationen von anderen Abtragverfahren, z. B. dem Sprühätzen, und dem Elektropolieren sinnvoll erscheinen [20, 21].

### 2 Versuchsaufbau und -durchführung

Die Versuche wurden mit einem Elektrolyten durchgeführt, der sich für das Elektropolieren des eingesetzten Stahls 1.4301 bewährt hat. Er bestand aus 45 Gew.-% Phosphorsäure und 35 Gew.-% Schwefelsäure. Vor den eigentlichen Versuchen wurden in der aus Chemikalien von p.a. Qualität angesetzte Mischung 30 g/l Edelstahl (X5CrNi1810) aufgelöst. Die Eigenschaften der Lösung hinsichtlich

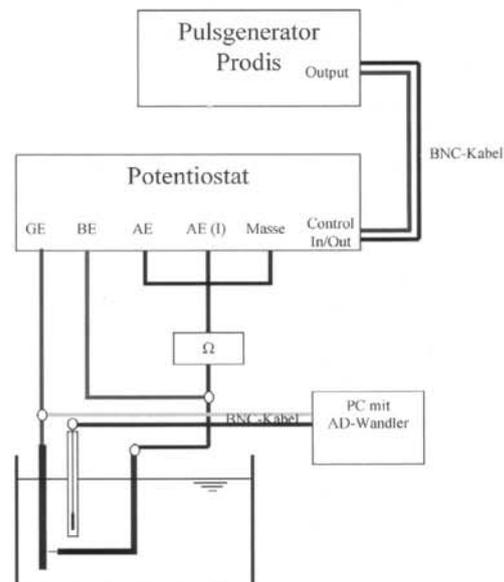


Abb. 1: Schaltungsschema für das Mikroelektropolieren

## Mikrosystemtechnik

des konventionellen Elektropolierens ändern sich bei der geringen Metallaufnahme des Elektrolyten während der hier vorgestellten Versuche nicht [5]. Der Elektrolyt wurde für die Versuche auf 55 °C erwärmt, da für diese Temperatur beim herkömmlichen Elektropolieren mit dieser Säuremischung sehr gute Resultate erzielt werden.

Als Stromquelle diente ein Potentiostat (Firma *Bank Elektronik*), der als Galvanostat geschaltet wurde. Zum Pulsen des Stroms wurde ein programmierbarer Pulsgenerator vom Typ *Prodis* eingesetzt. Die elektrische Schaltung der elektrochemischen Zelle ist in *Abbildung 1* dargestellt.

Mittels einer AD-Wandler Karte (*J.E.T. P1000*) im Oszilloskopbetrieb in einem PC konnte die Pulsfrequenz anhand einer Messung zwischen dem bearbeiteten Edelstahlblech und einer mit Elektrolyt gefüllten Kapillare gemessen werden. Durch den hochohmigen Eingang der Messkarte war sichergestellt, dass die Voraussetzungen für eine elektrochemische Messung gegeben sind.

Für die Versuche wurde das Probenblech (Edelstahl 1.4301) in eine Halterung eingespannt (*Abb. 2*). Dann wird mit Hilfe der Steuersoftware das Werkzeug, die nadelförmige Kathode, die aus einem Edelstahlschweißdraht durch Elektropolieren der Spitze erzeugt wurde, vor der Oberfläche platziert. Dabei ist die Nadel normal zur Oberfläche auszurichten, sofern mit der verwendeten xyz-Kinematik eine Bewegung nur in den zwei Raumdimensionen der Blechebene durchgeführt werden soll. Gekrümmte Bleche sind in diesem Versuchsaufbau

nicht einsetzbar, da eine Kollision zwischen Nadel und Werkstück zu vermeiden ist. Wichtig ist auch, dass die Nadel nahe vor dem Blech platziert wird. In Vorversuchen wurde festgestellt, dass Abstände von weniger als 10 µm geeignet sind. Diese konnten mittels einer Feinschraube realisiert werden.

Mit einer einfachen Widerstandsmessung zwischen Blech und Nadel kann eine Berührung detektiert werden. Ein direkter metallischer Kontakt ergibt einen deutlichen Widerstandsabfall. Ist festgestellt, in welcher Position sich Nadel und Blech berühren, so kann die Nadel um wenige Mikrometer zurückgefahren werden. Damit nur die Spitze der Nadel als Kathode in der elektrochemischen Zelle fungiert, wurde der hintere Teil des Drahtes mit galvanobeständigem Lack überzogen (*Abb. 3*). Kollisionen zwischen Blech und Nadel zeigen sich, so der gepulste Gleichstrom eingeschaltet ist, sofort in der Messung mit dem Oszilloskop.

Der Versuche wurde gestartet, wenn die Temperatur im Bereich der Vorgabe von  $55 \pm 1$  °C lag. Nach entsprechender Versuchsdauer wurde die Nadel zurückgefahren und das Blech entnommen sowie nachfolgend mit vollentsalztem Wasser gut abgespült. Mit einem UBM-Oberflächenprofilometer wurden die Strukturen vermessen.

### 3 Versuchsergebnisse

Wird der eingesetzte Gleichstrom nicht gepulst, so wird bei einer Polierdauer von 15 Minuten ein weiter Bereich um die Nadel herum elektropoliert

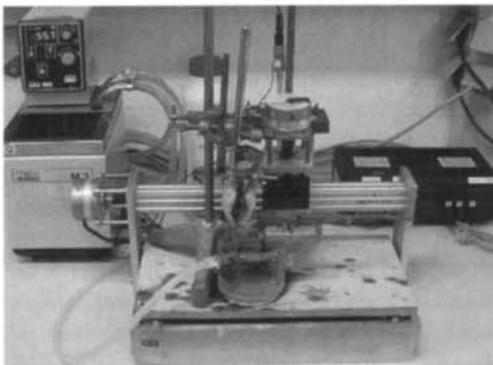


Abb. 2: Versuchsaufbau mit xyz-Kinematik



Abb. 3: Selbst gefertigte Edelstahlnadel in Front eines 1.4301-Blech; die Nadel ist – abgesehen von der Spitze – mit einem galvanobeständigem Lack versehen

## Mikrosystemtechnik

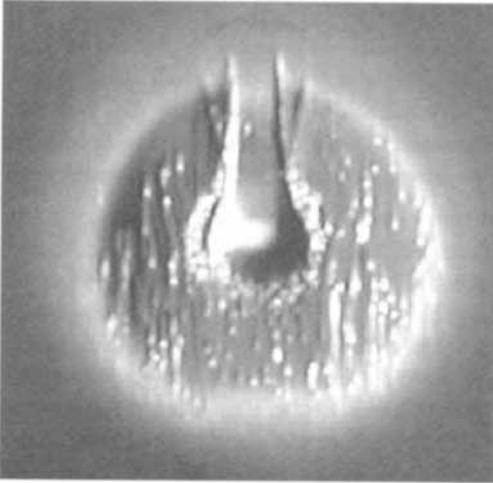


Abb. 4: Hydrodynamische Strukturbildung beim Elektropolieren eines Bleches mit einer Nadel unter Verwendung eines Gleichstroms

(Abb. 4). Der Abtrag findet nicht nur gegenüber des nadelförmigen Werkzeugs statt, auch in einem weiteren Abstand zur Nadel wird die Oberfläche – wenn auch nur geringfügig – abgetragen. Die Oberfläche wird um den elektropolierten Bereich herum leicht angeätzt. Ferner ist deutlich zu erkennen, dass es zu einer durch den elektrochemischen Abtrag induzierten Strukturbildung kommt.

An der Anode entsteht Sauerstoff, an der Kathode Wasserstoff. Die durch das aufsteigende Gas veränderten hydrodynamischen Bedingungen führen in der Konsequenz zu einem höherem Abtrag [5]. Da Anode und Kathode sehr nah beieinander sind, ist zu vermuten, dass beide entstehenden Gase zur Strukturbildung beim Mikrostrukturieren mittels gepulstem Elektropolieren beitragen. Dies unterscheidet das Verfahren vom herkömmlichen Elektropolieren, bei dem Werkstück und Kathode soweit voneinander entfernt und gewöhnlich lotrecht angeordnet sind, dass die Strukturbildung, soweit sie von aufsteigenden Gasen hervorgerufen wird, nur von dem an der Anode entstehenden Sauerstoff bedingt wird.

Wird der Strom gepulst, so kann mit einer Pulsstromdichte, die der des Gleichstroms im zuvor genannten Fall entspricht, ein punktförmiger

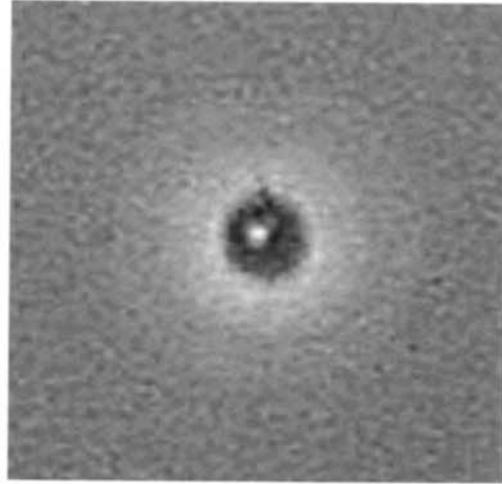


Abb. 5: Photo einer durch Mikroelektropolieren erzeugten Punktstruktur

Abtrag erreicht werden (Abb. 5). Auch hier entsteht ein glänzender punktförmiger Abtrag, der von einem angeätzten Bereich umgeben ist. Die entstandene, glänzende Oberfläche belegt, dass der Abtrag unter polierenden Bedingungen stattfindet. Das heißt, es bildet sich in diesem Elektrolytsystem eine transportlimitierende Schicht [22]. Bei diesem Abtragsvorgang wird vorteilhafterweise mit einem Strom gearbeitet, der gerade im transpassiven Bereich der Stromdichte-Spannungs-Charakteristik der Wirkpaarung liegt. Die ringförmig angeordneten verschieden stark angeätzt wirkenden Bereiche deuten darauf hin, dass dort keine transportlimitierende Schicht gebildet werden konnte.

Entscheidend für das Verfahren ist, dass eine möglichst feine Nadel zum Abtragen verwendet wird. Diese herzustellen gelingt durch Elektropolieren der Nadel. Damit das Verfahren breiter angewendet werden kann, wird es erforderlich sein, die Nadelherstellung zu standardisieren. Mit einer extrem feinen Nadel ist es gelungen, eine Struktur von ca. 80 µm Tiefe und 60 µm Breite zu erzeugen. Eine mittels UBM-Oberflächenprofilometer angefertigte 3D-Ansicht dieser Struktur zeigt *Abbildung 6*. Sie wurde mit einem gepulsten Gleichstrom von 100 mA bei einer Pulsweite von 50 % und einer

## Mikrosystemtechnik

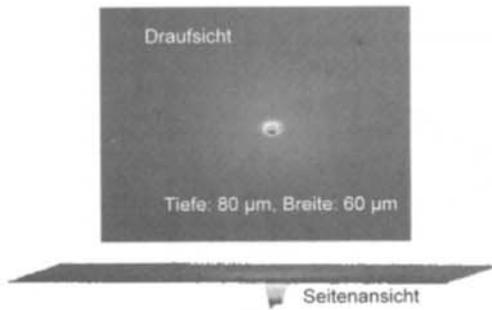


Abb. 6: 3D-Messung mit einem UBM Oberflächenprofilometer

Pulsfrequenz von 500 Hertz erzeugt. Dies entspricht einer Pulsdauer von 1 ms und einer Pulspause von ebenfalls 1 ms.

Wird die Nadel vor der Oberfläche bewegt, so lassen sich 3D-Strukturen erzeugen. Für diese Versuche wurde eine frei programmierbare xyz-Kinematik mit drei translatorischen Achsen der Firma *EAS Elektro-Ausrüstungs-Service*, Rheinberg, verwendet. Nach 15minütigem Abtragen entsteht bei geringfügig unterhalb der transpassiven Stromdichte liegendem Pulsstrom mit einer Pulsweite von 50 % und einer Pulsfrequenz von 500 Hertz die in *Abbildung 7* gezeigte Struktur. Liegt die Pulsstromdichte deutlich oberhalb der Passivstromdichte, so entsteht bei einer identischen Pulsweite und -frequenz die in *Abbildung 8* gezeigte Struktur.

Da in diesem Fall eine nennenswerte Gasentwicklung zu verzeichnen ist, kommt es zu Abtragsvorgängen, die durch die elektrochemisch hervorgerufene Gasbildung verursacht werden. Insbesondere im mittleren Teil der Struktur bildete sich eine Gasfahne. Durch geeignete Gegenmaßnahmen, die sich von denen für das konventionelle Elektropolieren [23] ableiten lassen, kann diese Strukturbildung vermutlich vermieden werden. Allen Strukturen ist gemein, dass sie an den Oberkanten verrundet sind.

#### 4 Ausblick

Die mit dem aufgeführten Verfahren herstellbaren Kanalstrukturen sind z. B. für die Mikroreaktionstechnik von besonderem Interesse. Durch Sandwich-Bauweise lassen sich so Wärmetauscher und Mikroreaktoren fertigen. Auch wenn diese nicht die

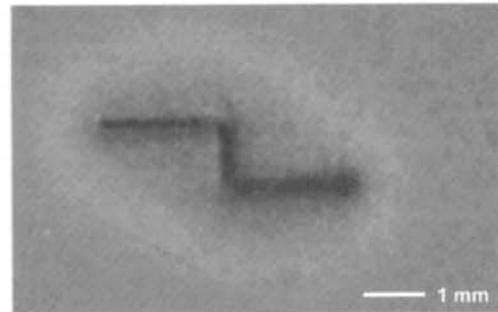


Abb. 7: Durch Mikroelektropolieren erzeugte Kanalstruktur

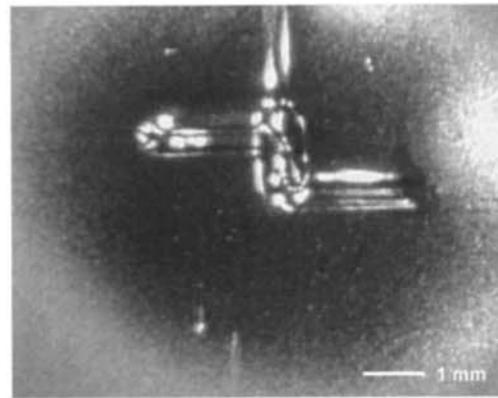


Abb. 8: Hydrodynamische Strukturbildung an einer durch Mikroelektropolieren erzeugten Kanalstruktur

Feinheit von Reaktoren aufweisen, die mit anderen Methoden erzeugt werden, bieten sie den Vorteil der glatten Oberfläche. Außerdem ist es in der Mikroreaktionstechnik nicht unbedingt erforderlich, die kleinstmöglichen Strukturen zu erzeugen. Vielmehr kommt es darauf an die Strukturen so klein zu machen, wie es für die Durchführung der Reaktion unter den vorteilhaften Bedingungen der Mikroreaktionstechnik erforderlich ist. Dieses Vorgehen ermöglicht es, einen verhältnismäßig hohen Durchsatz pro Mikroreaktor oder Mesoreaktor zu realisieren.

Wie photoelektropolierete Strukturen sind die mikrostrukturierten Oberflächen glatt. Dies ist insbesondere vorteilhaft, wenn die reale Oberfläche des Reaktors möglichst gering sein soll. Je kleiner

## Mikrosystemtechnik

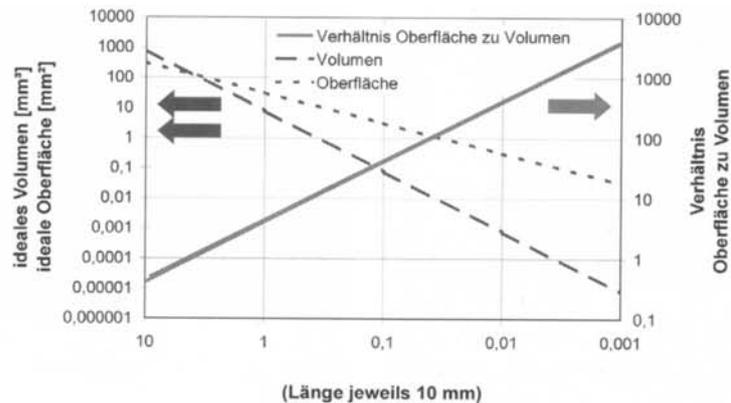


Abb. 9: Abhängigkeit der Oberfläche vom Kanaldurchmesser am Beispiel eines Rohrquerschnitts

der Durchmesser, desto größer ist das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen. Dies verdeutlicht *Abbildung 9* an einer Beispielrechnung anhand eines 10 mm langen Zylinders. Je kleiner der Durchmesser ist, desto mehr Beachtung sollte der Oberflächenbeschaffenheit geschenkt werden.

### 5 Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass mittels Mikrostrukturieren, unter Bedingungen wie sie beim Elektropolieren mit gepulstem Strom realisiert werden, Mikrostrukturen erzeugt werden können. Bis mit dem Verfahren tatsächlich Strukturen erzeugt werden können, sind weitere Entwicklungen erforderlich.

Aus den bisherigen Untersuchungen geht hervor, dass für die Erzeugung möglichst feiner Strukturen das nadelförmige Werkzeug möglichst näher als 10  $\mu\text{m}$  an das ebene Werkstück herangeführt werden muss. Auch hat sich gezeigt, dass mit höheren Puls wiederholungsfrequenzen feinere Strukturen herstellbar sind. Werden Ströme gewählt, die deutlich oberhalb des passiven Bereichs der Stromdichte-Spannungs-Charakteristik des elektrochemischen Systems liegen, und wird länger abgetragen, so kommt es zu Strukturbildungen, die durch den elektrochemischen Abtragsvorgang und die Gasbildung verursacht werden.

Die Mikrostrukturen zeichnen sich durch ihre glänzende, glatte Oberfläche aus. Einsatzmöglichkeiten für solche Strukturen werden in der Mikroreakti-

onstechnik gesehen. Vorteilhaft an dem Verfahren ist, dass es anders als das Photoelektropolieren ohne Photomasken auskommt.

#### Danksagung

Die Autoren danken der *MIR-Chem GmbH* für die Bereitstellung der xyz-Kinematik und des Labors. Der Universität Bremen wird für die Bereitstellung der anderen zur Durchführung nötigen Gerätschaften gedankt. Die hier dargestellten Ergebnisse wurden in der Zeit erzielt, in der die Autoren bei der *MIR-Chem GmbH* tätig waren. Die Autoren bedanken sich für die Genehmigung zur Veröffentlichung der Ergebnisse.

#### Kontakt

Dr.-Ing. Magnus Buhlert; e-mail: buhlert@uni-bremen.de

#### Literatur

- [1] Ehrfeld, W.; Hessel, V.; Löwe, H.: *Microreactors*. Wiley-VCH. 1. ed., 2000
- [2] Plath, P. J.; Haß, E. Ch.; Buhlert, M.: Verfahren und Vorrichtung zum katalytischen Reformieren von Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen; WO 02/083291 A1
- [3] Völklein, F.; Zetterer, T.: Einführung in die Mikrosystemtechnik; Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 2000, S. 229-244
- [4] Visser, A.; Buhlert, M.: Theoretical and practical aspects of the miniaturization of lead frames by double-sided asymmetrical spray etching; *Journal of Materials Processing Technology*, Elsevier, 115 (2001) S. 108-113
- [5] Buhlert, M.: Elektropolieren und Elektrostrukturieren von Edelstahl, Messing und Aluminium. Untersuchung des transpassiven Abtragsprozesses einschließlich unerwünschter Nebeneffekte; Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 2, Nr. 553; VDI-Verlag, Düsseldorf, 2000
- [6] Allen, D. M.: Electrolytic Photoetching and its Applications; *The Journal PCMI*, 27 (1987) 2, S. 10-12
- [7] Chauvy, P.-F.; Hoffmann, P.; Landolt, D.: Electrochemical Micromachining of Titanium Through a laser Patterned Oxide Film; *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4 (2001) 5, S. C31-C34
- [8] Madore, C.; Piotrowski, O.; Landolt, D.: Through-Mask Electrochemical Micromachining of Titanium; *Journal of Electrochemical Society*, 146 (1999) 7, S. 2526-2532
- [9] Allen, D. M.: *The Principles and Practice of Photoetching*; Adam Hilger, Bristol and Boston, 1986

## Mikrosystemtechnik

- [10] Nowak, R.; Metev, S.; Sepold, G.: Laser Chemical Etching of Metals in Liquids; *Materials and Manufacturing Processes*, 9 (1994)4
- [11] Schuster, R., Kirchner, V.: Verfahren zur elektrochemischen Materialbearbeitung; DE 199 00 173 C
- [12] Schuster, R.: Elektrochemische Mikrostrukturierung, ein altes Verfahren mit neuen Möglichkeiten; *Bunsen-Magazin*, 3 (2001)5, S. 121-124
- [13] Schuster, R.; Kirchner, V.; Xia, X. H.; Bittner, A. M.; Ertl, G.: Nanoscale Electrochemistry; *Physical Review Letters*, 80 (1998) 25, S. 5599-5602
- [14] Schuster, R.; Kirchner, V.; Allongue, P.; Ertl, G.: Electrochemical Micromachining; *Science* (2000) 289, S. 98-101
- [15] Kirchner, V.: Elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungsimpulsen; Inaugural-Dissertation, Freie Universität Berlin
- [16] Visser, A.; Buhler, M., Rettinghaus, A.: Elektropolieren mit oszillierendem Gleichstrom; *Galvanotechnik*, Saulgau, 89 (1998) 3, S. 739-747
- [17] Buhler, M.: Electropolishing with pulsed Direct Current. Proceedings of the Micro.tec 2000 Conference, Volume 2; VDE World Microtechnologies Congress; VDE Verlag, Berlin (2000) S. 347-351
- [18] Buhler, M.; Hinte, T.; Plath, P. J.; Visser, A.: Glanz und Rauheit - Elektropolieren von Messing mit gepulstem Gleichstrom; *Metall-oberfläche*, Carl Hanser Verlag, München, 52 (2002) 2, S. 12-16
- [19] Buhler, M.; Plath, P. J.: Vorrichtung und Verfahren zum elektrochemischen Bearbeiten eines Werkstücks; DE 102 34 122.2, Offenlegung zu Beginn 2004
- [20] Buhler, M.; Boßmeyer, T.; Plath, P. J.; Visser, A.: Combination of Chemical Milling (Spray Etching) and Electropolishing in order to structure stainless steel; *The Journal PCMI*, 88 (2003) 3, S. 5-13
- [21] Buhler, M.; Boßmeyer, T.; Plath, P. J.; Visser, A.: Untersuchung der Kombination von Sprühätzen und Elektropolieren zum Strukturieren von Edelstahlblechen; *Galvanotechnik*, Bad Saulgau, 92 (2001) 10, S. 2648-2654
- [22] Datta, M.; Landolt, D.: Fundamental aspects and applications of electrochemical microfabrication; *Electrochimica Acta*, 45 (2000) S. 2535-2558
- [23] Buhler, M.; Plath, P. J.; Visser, A.: Strategien zur Vermeidung von Strukturbildungen beim Elektropolieren; *Jahrbuch der Oberflächentechnik 2004*, Suchentrunk, R. (Herausgeber), Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau; zur Veröffentlichung angenommen

## Appendix 7

### Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Untenstehend sind die wissenschaftlichen Veröffentlichungen von Dr.-Ing. Magnus Buhlert chronologisch aufgelistet. Um ihren Inhalt in Bezug auf diese Arbeit zu charakterisieren wurde die untenstehende Formatierung gewählt:

**Veröffentlichungen, mit denen die Promotion angestrebt wird.**  
**Sie sind oben wiedergegeben.**

**Weitere naturwissenschaftliche Veröffentlichungen zum Thema.**

**Weitere, neuere ingenieurwissenschaftliche Veröffentlichungen zum Thema.**

***Sonstige naturwissenschaftliche Veröffentlichungen.***

*Ältere ingenieurwissenschaftliche Veröffentlichungen zum Thema.*

*Sonstige ingenieurwissenschaftliche Veröffentlichungen.*

**eingereicht - vorbereitet:**

- A. **Buhlert, M.; Sydow, U.; Plath, P.J.: Distinct Dynamics on Both Sides of a Metallic Workpiece Electrode. Vorbereitet für Chem. Eng. Sc.**
- B. **Buhlert, M.; Plath, P.J.: Zum Elektropolieren von Titan. Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau.**

**angenommen:**

- C. **Buhlert, M.; Gerlach, C.; Visser, A.; Plath, P.J.: Moving Fronts of Oxygen Evolution During Electropolishing in Different Electrochemical Cells. Akzeptiert von Discrete Dynamics in Nature and Society.**
- D. **Sydow, U.; Buhlert, M.; Plath, P.J.: Fractal Characteristics of Electropolished Metal Surfaces. Akzeptiert von Discrete Dynamics in Nature and Society.**
- E. **Buhlert, M.; Awad, A.; Plath, P.J.; Dobrescu, G.; Gartner, M.; Gavrilă, R.: A fractal study on electropolished Aluminium. Akzeptiert von Discrete Dynamics in Nature and Society.**

**erschienen:**

- 38. Buhlert, M.; Rettinghaus, A.; Hinte, T. Visser, A.: The Advantage of Electropolishing with Pulsed Direct Current. The Journal PCMI. 95 (2004) December. S. 5-11.
  - 37. **Buhlert, M.; Gartner, M.; Modreanu, M.; Jitianu, A.; Gavrilă, R.; Awad, A.; Plath, P.J.: Characterization of Electropolished Aluminium Surfaces. Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau. 95 (2004) 7, S. 1629-1634.**
-

- 
36. Buhlert, M.; Plath, P.J. Visser, A.: Strategien zur Vermeidung von Strukturbildungen beim Elektropolieren. In: Jahrbuch der Oberflächentechnik 2004, Suchentrunk, R. (Herausgeber). Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau. S.172-176.
  35. Buhlert, M.; Schrübbers, H.; Boeck, K.; Grabs, M.; Rudenko, L.; Ifländer, M.; Plath, P.J.: Glänzen und dann Pulverbeschichten. In: Jahrbuch der Oberflächentechnik 2004, Suchentrunk, R. (Herausgeber). Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau. S. 186-194.
  34. Buhlert, M.; Ottensmeyer, R.; Plath, P.J.: Bright Shining Titanium Surfaces. In: Ti-2003 – Science and Technology. Proceedings of the 10<sup>th</sup> World Conference on Titanium. Volume II, Lütjering, G.; Albrecht, J. (Herausgeber). Wiley-VCH, Weinheim. 2003, S. 855-860.
  33. Plath, P.J.; Baune, M.; Buhlert, M.; Gerlach, C.; Kouzmitchev, A.; Thangavel, P.; Raaij, E.; Mathes, H.; Diaz Alfonso, S.; Rabbow T.: Nonlinear Dynamics in Chemical Engineering and Electrochemical Manufactory Technologies. In: Nonlinear Dynamics of Production Sytems, Radons, G.; Neugebauer, R. (Herausgeber), Wiley - VCH, Weinheim 2004. S. 528-557.
  32. *Sydow, U.; Buhlert, M.; Haß, E.C.; Plath, P.J.: Spatial Inhomogeneity in Lead-Acid Batteries. In: Nonlinear Dynamics of Production Sytems. Radons, G.; Neugebauer, R. (Herausgeber), Wiley - VCH, Weinheim 2004. S. 593-605.*
  31. Buhlert, M.; Plath, P.J.: Mikrostrukturieren mittels gepulstem Elektropolieren. Galvanotechnik. Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau. 95 (2004) 3, S. 742-747.
  30. Buhlert, M.; Schrübbers, H.; Ifländer, M-.; Boeck, K.; Plath, P.J.: Elektropolieren plus Pulver statt Verchromen. JOT - Journal für Oberflächentechnik. 44(2004) 2, S. 26-28.
  29. Buhlert, M.; Meier, K.; Plath, P.J.: Photoelectropolishing of Stainless Steel. The Journal PCMI, December 2003, Issue 91, S. 5-11.
  28. Buhlert, M.; Schrübbers, H.; Grabs, M.; Rudenko, L.; Boeck, K.; Plath, P.J.: Stahl glänzt - Pulver schützt. Metalloberfläche, Hanser, München. 57 (2003) 12. S. 19-21.
  27. Buhlert, M.; Grabs, M.; Schrübbers, H.; Plath, P.J.: Hochglanz unter Lack. Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau. Bd. 94 (2003) Nr. 11, S. 2784-2793.
  26. Buhlert, M.; Plath, P.J. Visser, A.: Oberflächen verfeinern – Elektropolieren von geschweißten Edelstahlblechen. Metalloberfläche, Hanser, München. 57 (2003) 10, S. 24-28.
  25. Buhlert, M.; Meier, K.; Plath, P.J.: Photostrukturieren von Edelstahl. Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau. Bd. 94 (2003) Nr. 9, S. 2284-2288.
  24. *Buhlert, M.; Haß, E.C.; Ottensmeyer, R.; Ukharskii, A.A.; Sydow, U. ;Plath, P.J.: High Selectivity in a Fuel Reforming Reactor-Network. Proceedings Volume 2, 2<sup>nd</sup> European PEFC Forum, 30.06.-04.07.2003 Luzern, Schweiz. S. 695-704.*
  23. Buhlert, M.; Gerlach, C.; Sydow, U.; Sauerbrei, S.; Plath, P.J.: Strukturen je nach Lage des Werkstücks. In: Jahrbuch der Oberflächentechnik 2003, Zielonka, A. (Herausgeber). Band 59. Eugen G. Leuze-Verlag, Bad Saulgau. 2003, S. 61-70. Und: Galvanotechnik, Bad Saulgau, Bd. 94 (2003) Nr. 8, S. 1864-1873.
  22. *Ottensmeyer, R.; Sydow, U.; Buhlert, M.; Haß, E.C.; Plath, P.J.: Determination of the State-Of-Charge and the State-Of-Health of Lead-Acid Batteries. Proceedings of the Third International Advanced Automotive Battery Conference. Poster Presentations. June 10-13, 2003 Nice, France. AABC-03 III.1. S. 57-60.*
-

- 
21. **Sydow, U.; Buhlert, M.; Haß, E.C.; Plath, P.J.: Chemical Turbulence in Lead-Acid Batteries. In: Investigations of Non-Linear Dynamic Effects in Production Systems – Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Symposium, Chemnitz, Germany, 08.-09.04.2003. Radons, G.; Neugebauer, R. (Herausgeber), Verlag Wissenschaftliche Scripten, Zwickau 2003.**
  20. Buhlert, M.; Boßmeyer, T.; Plath, P. J.; Visser, A.: Combination of Chemical Milling (Spray Etching) and Electropolishing in order to structure stainless steel. The Journal PCMI, March 2003, Issue 88, S. 5-13.
  19. Buhlert, M.; Plath, P.J.; Visser, A.: Aspekte des Elektropolierens von Aluminium. Galvanotechnik, Bad Saulgau, Bd. 93 (2002) Nr. 5, S. 1226-1232.
  18. Buhlert, M.; Hinte, T. ; Plath, P.J.; Visser, A.: Glanz und Rauheit. Elektropolieren von Messing mit gepulstem Gleichstrom. Metalloberfläche, Carl Hanser Verlag, München. 56 (2002) 2, S. 12-16.
  17. Buhlert, M.; Boßmeyer, T.; Plath, P.J.; Visser, A.: Untersuchung der Kombination von Sprühätzen und Elektropolieren zum Strukturieren von Edelstahlblechen. Galvanotechnik, Bad Saulgau, Bd. 92 (2001) Nr. 10, S. 2648-2654.
  16. Visser, A.; Buhlert, M.: Theoretical and practical aspects of the miniaturization of lead frames by double-sided asymmetrical spray etching. Journal of Materials Processing Technology. Elsevier. 115 (2001) S. 108-113.
  15. Buhlert, M.: Electropolishing with pulsed Direct Current. Proceedings of the Micro.tec 2000 Conference, Volume 2. VDE World Microtechnologies Congress. VDE Verlag, Berlin (2000) S. 347-351.
  14. Visser, A.; Plath, P.J.; Buhlert, M.: Videotechnische Untersuchungen des Deckschichtaufbaus und der Sauerstoffentwicklung beim transpassiven Elektropolieren und –strukturieren. Galvanotechnik, Saulgau. Bd. 91 (2000) Nr. 7, S. 1845-1855.
  13. Buhlert, M.: Elektropolieren und Elektrostrukturieren von Edelstahl, Messing und Aluminium. Untersuchung des transpassiven Abtragprozesses einschließlich unerwünschter Nebeneffekte. Fortschritt-Berichte VDI. Reihe 2, Nr. 553. VDI-Verlag, Düsseldorf, 2000.
  12. Visser, A.; Buhlert, M.: Theoretical and Practical Aspects of the Miniaturization of Lead Frames by Asymmetrical Etching. Sheet Metal 99: Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Sheet Metal, at the University of Erlangen-Nürnberg. S. 505-512.
  11. Visser, A.; Buhlert, M.: Theoretical and Practical Aspects of Fine Line Etching of Alloy 42. The Journal PCMI. May 1999, S. 21-26.
  10. Visser, A.; Buhlert, M.: Grenzen der Miniaturisierung beim Fineline-Sprühätzen von Leadframes. PLUS, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau. Bd. 1 (1999) Nr. 3, S. 344-351.
  9. **Buhlert, M.: Reibungsverluste vermeiden. Gezielte Einbindung des Öko-Managements in ein QM-System. Qualität und Zuverlässigkeit (QZ), Hanser, München Bd. 43 (1998) Nr. 7, S. 800-804.**
  8. Visser, A.; Buhlert, M., Rettinghaus, A.: Elektropolieren mit oszillierendem Gleichstrom. Galvanotechnik, Saulgau. Bd. 89 (1998) Nr. 3, S. 739-747.
  7. Visser, A.; Buhlert, M.: Hull Cell Investigations of Electrostructuring and Electropolishing. The Journal PCMI. Spring 1997, S. 10-14.
  6. Visser, A.; Buhlert, M.: Einsatz von Hull-Zellen zur Untersuchung des Elektrostrukturierens. Galvanotechnik, Saulgau. Bd. 88 (1997) Nr. 8, S. 2565-2571.
  5. Visser, A.; Weißinger, D.; Junker, M.; Buhlert, M.: Photochemical Machining (Spray Etching) of thin sheet metals. Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Production Engineering, Design and Control, Vol. 2, Production Engineering Department, Faculty of Engineering, Alexandria University. (1997) S. 929-939.
-

4. Visser, A.; Weißinger, D.; Junker, M.; Buhlert, M.: Sprühätzen von Flachformteilen aus Dünnblechen und Metallfolien. wt - Produktion und Management. Springer, Berlin, Band 86 (1996) Nr. 11/12, S. 583-587.
3. Visser, A.; Buhlert, M.: Elektrostrukturieren von Messingoberflächen - Untersuchung erwünschter und unerwünschter Nebeneffekte. Galvanotechnik, Saugau. Bd. 87 (1996) Nr. 5, S. 1454-1463.
2. Visser, A.; Buhlert, M.: Photochemical machining (spray etching) of thin sheet metals. Sheet Metal 96: Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference on Sheet Metal, held at the University of Twente. Twente University Printers, Enschede, Band 2 (1996) S. 89-100.
1. Visser, A.; Junker, M.; Buhlert, M.: Einfluß des Salzsäuregehaltes beim Sprühätzen von Edelstahl mit Eisen(III)-Chloridlösungen. Galvanotechnik, Saugau Bd. 85 (1994) Nr. 6, S. 1824-1830.

**in Vorbereitung:**

- I. **Buhlert, M.; Meier, K.; Plath, P.J.: Photostrukturieren - Elektrostrukturieren von Titan. Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saugau.**
-

---

## Eingereichte Patentschriften - Gebrauchsmusteranmeldungen

- 8.0 Verfahren zum Bearbeiten eines metallischen Werkstücks  
EP 1 443 129 A1  
Einreicher: MIR-Chem GmbH, Bremen  
Benannte Erfinder: Buhlert, M.; Plath, P.J.  
Einreichung: 23.06.2003
- 8.2 Elektropolierte und mit Lack überzogenen Bauteile.  
Gebrauchsmusteranmeldung: 203 04 642.0  
Einreicher: MIR-Chem GmbH, Bremen  
Benannter Erfinder: Buhlert, M.;  
Einreichung: 21.03.2003
- 8.1 Verfahren zur Herstellung elektropolierter und durch Lackierung geschützter Stahlteile. (Eingereichte Patentschrift).  
DE 103 03 842.6  
Einreicher: MIR-Chem GmbH, Bremen  
Benannte Erfinder: Buhlert, M.; Plath, P.J.  
Einreichung: 30.01.2003
- 7.0 *Verfahren zum Messen eines physikalischen/chemischen Betriebsparameters in einem Untersuchungssystem (Eingereichte Patentschrift).*  
*Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 2004/010157 A1*  
*PCT/DE03/02346 hervorgegangen aus DE 102 43 623.1*  
*Einreicher: MIR-Chem GmbH, Bremen*  
*Benannte Erfinder: Plath, P.J.; Haß, E. C.; Sydow, U.; Buhlert, M.;*  
*Einreichung: 11.07.2003*
- 7.1 *Messvorrichtung zur permanenten raum aufgelösten getriebenen Messung von Zuständen elektrochemischer Systeme (Eingereichte Patentschrift).*  
*DE 102 43 623.1*  
*Einreicher: MIR-Chem GmbH, Bremen*  
*Benannte Erfinder: Plath, P.J.; Haß, E. C.; Sydow, U.; Buhlert, M.;*  
*Einreichung: 19.09.2002*
- 6.0 Vorrichtung und Verfahren zum elektrochemischen Bearbeiten eines Werkstücks.  
DE 102 34 122.2. (Eingereichte Patentschrift).  
Offenlegungsschrift: DE 102 34 122 A1  
Einreicher: MIR-Chem GmbH, Bremen  
Benannte Erfinder: Buhlert, M.; Plath, P.J.  
Einreichung: 26.07.2002
- 5.0 Verfahren zum elektrochemischen Bearbeiten eines Werkstücks und zur Elektrophorese. DE 102 34 136.2 (Eingereichte Patentschrift).  
Offenlegungsschrift: DE 102 34 136 A1  
Einreicher: MIR-Chem GmbH, Bremen  
Benannte Erfinder: Buhlert, M.; Plath, P.J.  
Einreichung: 26.07.2002
-

- 4.0 Verfahren und Vorrichtung zum katalytischen Reformieren von Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen. (Eingereichte Patentschrift).**  
**Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 02/083291 A1**  
**PCT/DE02/01184 hervorgegangen aus DE101 18 618.5 und DE 10137 188.8**  
**Einreicher: MIR-Chem GmbH, Bremen**  
**Benannte Erfinder: Plath, P.J.; Haß, E. C.; Buhlert, M.;**  
**Einreichung: 02.04.2002**
- 3.0 Verfahren zum Vorhersagen/Steuern eines dynamischen Prozesses (Eingereichte Patentschrift).**  
**Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 03/067343 A1**  
**PCT/DE03/00364**  
**Einreicher: MIR-Chem GmbH, Bremen**  
**Benannte Erfinder: Plath, P.J.; Haß, E. C.; Sydow, U.; Buhlert, M.;**  
**Einreichung: 04.02.2003**
- 3.1 Vorrichtung und Verfahren zur simultanen Aufnahme von mehreren Zeitreihen und zur Diagnose und Prognose sowie Regelung und Steuerung von dynamischen Prozessen. (Eingereichte Patentschrift).**  
**Offenlegungsschrift: DE 102 04 705 A1**  
**Einreicher: MIR-Chem GmbH, Bremen**  
**Benannte Erfinder: Plath, P.J.; Haß, E. C.; Sydow, U.; Buhlert, M.;**  
**Einreichung: 05.02.2002**
- 2.0 Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung monoporöser/kristalliner Schäume/Emulsionen. (Eingereichte Patentschrift).**  
**Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 03/045541 A2**  
**PCT/DE02/04260**  
**hervorgegangen aus DE101 56 304.3 und DE 102 00 148.0**  
**Einreicher: MIR-Chem GmbH, Bremen**  
**Benannte Erfinder: Plath, P.J.; Buhlert, M.**  
**Einreichung: 19.11.2002**
- 2.1 Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung monoporöser/kristalliner Schäume/Emulsionen. (Eingereichte Patentschrift).**  
**DE 102 00 148.0**  
**Einreicher: MIR-Chem GmbH, Bremen**  
**Benannte Erfinder: Plath, P.J.; Buhlert, M.**  
**Einreichung: 04.01.2002**
-

- 1.0** *Vorrichtung und Verfahren zum raum- und zeitaufgelösten Messen eines Betriebsparameters einer elektrochemischen Zelle. (Eingereichte Patentschrift). Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 03/041209 A2 PCT/DE02/04109 hervorgegangen aus DE 102 31 837.9, DE 101 54 204.6 und DE 101 53 395.0 Einreicher: MIR-Chem GmbH, Bremen Benannte Erfinder: Plath, P.J.; Sydow, U.; Haß, E.C.; Buhlert, M. Einreichung: 01.11.2002*
- 1.3** *Vorrichtung zur permanenten raumaufgelösten Messung von Zuständen elektrochemischer Systeme sowie Messverfahren. (Eingereichte Patentschrift). DE 102 31 837.9 Einreicher: MIR-Chem GmbH, Bremen Benannte Erfinder: Plath, P.J.; Sydow, U.; Haß, E.C.; Buhlert, M. Einreichung: 12.07.2002*
- 1.2** *Messsonden zur permanenten raumaufgelösten Messung von Zuständen gekoppelter stromerzeugender und -speichernder elektrochemischer Systeme. DE 101 54 204.6 (Eingereichte Patentschrift). Einreicher: MIR-Chem GmbH, Bremen Benannte Erfinder: Plath, P.J.; Sydow, U.; Buhlert, M. Einreichung: 07.11.2001*
- 1.1** *Verfahren zur permanenten raumaufgelösten Messung von Zuständen gekoppelter stromerzeugender und -speichernder elektrochemischer Systeme. DE 101 53 395.0 (Eingereichte Patentschrift). Einreicher: MIR-Chem GmbH, Bremen Benannte Erfinder: Plath, P.J.; Sydow, U.; Buhlert, M. Einreichung: 01.11.2001*
-

## Präsentierte wissenschaftliche Poster

15. Buhlert, M.; Grabs, M.; Schrübbers, H.; Boeck, K.; Plath, P.J.: Hochglanz unter Lack. Oberflächentage 2003. 17.-19-09.2003 in Bremen.
14. Buhlert, M.; Gartner, M.; Modreanu, M.; Jitianu, A.; Awad, A.; Plath, P.J.: Charakterisierung von elektropolierten Aluminiumoberflächen. Oberflächentage 2003. 17.-19-09.2003 in Bremen.
13. Buhlert, M.; Ottensmeyer, R.; Plath, P.J.: Bright Shining Titanium Surfaces. Poster 4-31. Ti-2003, 10<sup>th</sup> World Conference on Titanium, 13.-18.07.2003, Hamburg, Germany.
12. *Sydow, U.; Haß, E.C.; Ottensmeyer, R.; Buhlert, M.; Plath, P.J.: Determination of the State-Of-Charge and the State-Of-Health of Lead-Acid Batteries. Advanced Automotive Battery Conference 2003. June 10-13, 2003 Nice, France. AABC-03 III.1. S. 57-60.*
11. *Sydow, U.; Buhlert, M.; Haß, E.C.; Ottensmeyer, R.; Plath, P.J.: Better insight in electrochemical systems. Sensor 13.-15. Mai 2003, Nürnberg.*
10. Buhlert, M.; Plath, P.J.: Dynamics of the two sides of a metal electrode. 4<sup>th</sup> International Symposium on the „Investigation of Nonlinear Dynamic Effects in Production Systems“. 08.-09.04.2003, Chemnitz.
9. Buhlert, M.; Plath, P.J.: Micro-Structuring by electrochemical Focusing. 4<sup>th</sup> International Symposium on the „Investigation of Nonlinear Dynamic Effects in Production Systems“. 08.-09.04.2003, Chemnitz.
8. *Sydow, U.; Buhlert, M.; Plath, P.J.: Spatio-Temporal Pattern Formation in a Lead Battery. Book of Abstracts of the 53<sup>rd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry in Düsseldorf, 15. - 20.09.2002, S. 281.*
7. Buhlert, M.; Gerlach, C.; Sauerbrei, S.; Glück, S.; Plath, P.J.: Einfluss der Probenorientierung auf die Strukturbildung beim Elektropolieren. Verhandlungen der Deutschen Physikalische Gesellschaft. AFK-Frühjahrstagung Regensburg 11.-15.03.2002, S. 455.
6. Weinhold, M.; Werner, K.; Buhlert, M.; Plath, P.J.: Elektropolieren von Aluminium- und Magnesiumlegierungen. Zeinischseminar 2002, Galtür (Tirol) 24.02 bis 02.03.2002.
5. Awad Abuelata, A.; Buhlert, M.; Plath, P.J.: Pattern Formation by Electropolishing of Aluminum Alloys. Zeinischseminar 2002, Galtür (Tirol) 24.02 bis 02.03.2002.
4. Sauerbrei, S.; Glück, S.; Gerlach, C.; Buhlert, M.; Plath, P.J.: Rolle der Probenorientierung beim Elektropolieren. Zeinischseminar 2002, Galtür (Tirol) 24.02 bis 02.03.2002.
3. Buhlert, M.; Visser, A.; Plath, P.J.: Moving Oxygen Evolution Fronts during Electropolishing in a Hull-Cell. 3<sup>rd</sup> International Symposium on the „Investigation of Nonlinear Dynamic Effects in Production Systems“. 25.-27.09.2000 Cottbus.
2. Buhlert, M.; Sydow, U.; Plath, P.J.: Characterisation of Electropolished Metal Surfaces. Tagung der Wilhelm Ostwald Gesellschaft in Großbothen 2.-3.09.2000. 3<sup>rd</sup> International Symposium on the „Investigation of Nonlinear Dynamic Effects in Production Systems“. 25.-27.09.2000 Cottbus.
1. Buhlert, M.; Visser, A.; Plath, P.J.: Moving Front of Oxygen Evolution during Electropolishing in a Hull-Cell. Tagung der Wilhelm Ostwald Gesellschaft in Großbothen 2.-3.09.2000.