

**Mechano-elektrochemische Effekte, I.**  
**Verschiebung des elektrochemischen Potentials**  
**bei plastischer Deformation von Kupfer in**  
**wäßrigen Elektrolyten**

**W. Linert, K. Stiglbrunner und V. Gutmann\***

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Wien,  
A-1060 Wien, Österreich

*(Eingegangen 19. Januar 1984. Angenommen 14. März 1984)*

*Mechano-Electrochemical Effects, Part I. Electrochemical Potential Shifts Due to Plastic Deformation of Copper in Aqueous Electrolytes*

Potential shifts have been measured in the course of mechanical deformation of copper electrodes in aqueous electrolytes. The potential values depend on the pretreatment of the electrodes, on the composition of the electrolyte and on the rate of deformation. The great influence of the oxygen content on the electrode surface seems evident. The potential values can be interpreted in terms of mixed potentials between an ideal copper electrode reaction and a copper oxide reaction. These findings are, however, not in agreement with the observed *pH*-stabilities of the electrode surfaces, which extend over a *pH*-range not expected for Cu—Cu<sub>2</sub>O-mixtures. It may be anticipated that oxidic superstructures of variable properties are present, which may show semiconductor properties in the immediate surface regions.

*(Keywords: Changes at copper-electrolyte interfaces due to mechanical deformations; Relaxation after deformation; pH-Stabilities of copper surfaces; Oxidic superstructures on copper surfaces)*

**Einleitung**

Der Einfluß mechanischer Deformation (z. B. während eines Zugversuches) auf die elektrochemischen Eigenschaften von Metall-Elektrolyt-Halbelementen ist schon vielfach untersucht worden<sup>1—51</sup>. Wiewohl die experimentellen Randbedingungen innerhalb jeder Arbeit weitgehend konstant gehalten wurden, variieren sie von Untersuchung zu Untersuchung, und die Ergebnisse sind untereinander oft nicht vergleichbar<sup>6, 26</sup>. Dem entspricht die Vielfalt an Interpretationen, wie verstärktes „Auflö-

sebestreben“ an deformierten Korngrenzen<sup>20, 21, 41, 47</sup>, Austritt aktiver, hochindizierter, halbkristallstellenreicher Gleitebenen<sup>20, 21, 27, 29, 41—49, 51</sup>, Mischpotentialbildung<sup>41—44</sup>, Doppelschichteffekte<sup>8</sup>, Verschiebung des Null-Ladungspotentials<sup>16, 17</sup>, elektrochemische Äquivalenz mechanisch aufgenommener Energie<sup>6, 42, 43, 50</sup>.

Davon ausgehend haben wir begonnen, den Einfluß unterschiedlicher experimenteller Bedingungen auf mechanoelektrochemische Effekte an Kupferelektroden in wäßrigen Kupfersulfatlösungen zu untersuchen. Kupfer ist in hoher Reinheit erhältlich und unterliegt im Zuge mechanischer Deformation keiner Phasenumwandlung<sup>52</sup>. Seine kristallographischen, elektrochemischen und mechanischen Eigenschaften, wie Fließverhalten, sind gut bekannt<sup>16, 36, 44, 45, 52</sup>.

### Experimenteller Teil

Die Testelektrode bestand aus einem kaltgezogenen, 250 mm langen polykristallinen Kupferstab (E-Kupfer, DIN 1787, 8 mm  $\varnothing$ ). In dem zu dehrenden Bereich war sein Durchmesser auf einer Länge von 25 mm auf 4 mm verjüngt. Der Kupferstab war mittels Gewindeverbindungen mit einer Zugmaschine gekoppelt, wobei die Kraft-Aufnehmer ebenfalls aus Kupfer gefertigt und gegen den mechanischen Aufbau der Zugmaschine elektrisch isoliert waren. Die nicht verjüngten Bereiche der Testelektrode wurden mit Glasurit-CC-Lack abgedeckt.

Als Verformungseinrichtung diente eine Zugprüfmaschine mit stufenlos verstellbarer Geschwindigkeit von 0,95—4,85 mm/min. Die Messung der Zugkräfte erfolgte mittels einer Kraftmeßdose (Typ U1-V-500, Fa. Hottinger Balduin, Darmstadt). Wenn nicht anders angegeben, wurde der Vorschub der Zugmaschine für  $10 \pm 0,01$  s eingeschaltet, wodurch sich bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 4,5 mm/min eine Längung von  $0,75 \text{ mm} \pm 10^{-4}$  mm ergab. Die Steuerung des Vorschubes erfolgte mittels eines Commodore-CBM-8032-Prozeßrechners. Das Fließverhalten des Kupfers erlaubte innerhalb des plastischen Verformungsbereiches etwa 20 Messungen, ohne daß lokale Einschnürungen und damit Änderungen im Spannungs-Dehnungs-Verhalten auftraten.

Der zu dehrende Bereich der Testelektrode befand sich vertikal in einer thermostatisierbaren, doppelwandigen Meßzelle (Thermostatisierung mittels Lauda-Ultrathermostat auf  $25^\circ\text{C} \pm 0,05^\circ\text{C}$ . Auch nach fortgeschrittener Dehnung war der verjüngte Bereich vollständig vom Elektrolyten umgeben. (Ein Austauschen des unverjüngten Bereiches war ohne Einfluß auf die Meßergebnisse.) Alle Schliffverbindungen zur Aufnahme von Referenzelektrode, Hilfelektrode und Inertgaseinleitung wurden mit Elektrolyt anstelle von Schliffett abgedichtet, um Vergiftung<sup>47</sup> der Elektrode zu vermeiden.

Inertgas (Argon-Qualität 5.0, Fa. Messer-Griesheim Austria G. m. b. H.) konnte wahlweise durch oder über die Elektrolytlösung innerhalb der Zelle geleitet werden. Das Inertgas wurde zusätzlich mittels eines BTS-Katalysators von Sauerstoffresten gereinigt und vor Eintritt in die Zelle mit Lösungsmitteldampf gesättigt. Das Gas konnte durch einen mit Paraffin gefüllten Überglucker aus der sonst gasdicht verschlossenen Zelle entweichen. Der gesamte experimentelle Aufbau war in einer glove-box (Inhalt ca. 120 l) installiert, um alle nötigen Arbeitsvorgänge unter Schutzgas durchführen zu können.

Zur stromfreien Messung der Potentialdifferenz zwischen Test- und Referenzelektroden diente ein Nanovoltmeter (Digital-Nanovoltmeter 181, Fa. Keithly Austria-Innenwiderstand  $> 1 \text{ G}\Omega$ ). Die gemessenen Potentialdifferenzen wurden mit einem Fünfkanal- $x-t$ -Schreiber (Servogor 460, Meßeinschübe 712, 713 und 714, BBC Goerz Electro) parallel zum Ausgangssignal der Kraftmeßdose aufgezeichnet. Da die potentiostatischen Stromdichtemessungen oder galvanostatischen Potentialmessungen die Kenntnis der jeweiligen Oberflächengröße voraussetzen und diese nicht genau bekannt ist, wurden Potentialmessungen am „offenen Kreis“ (unter möglichster Stromfreiheit an der Testelektrode) durchgeführt. Unter diesen Bedingungen kann bei Metallen, welche edel genug sind, um unter den gegebenen Bedingungen nicht selbständig in Lösung zu gehen, auf die genaue Kenntnis der Oberflächengröße verzichtet werden.

Als Elektrolyte wurden Lösungen von Cu(II)perchlorat purum p. a. (der Fa. Fluka AG) und von Kupfer(II)sulfat puriss. (der Fa. Loba Chemie) in Leitfähigkeitswasser verwendet (Konzentrationen zwischen  $5 \cdot 10^{-4}$  und  $0,1 \text{ mol/l}$ ).

Die Kupferelektroden wurden mit Aceton p. a. (Fa. Merck, Darmstadt) entfettet, getrocknet, unter Schutzgas mit Glaspapier [Körnung (1), Fa. Igel Austria] geschliffen und in ein Glasrohr eingebracht. Die Bearbeitung mit Glaspapier führte im Gegensatz zur Verwendung von Polierpasten zu keinen den Versuchsablauf beeinflussenden Verunreinigungen. Das Glasrohr wurde evakuiert und abgeschmolzen. Zur Rekristallisation des Kupfers wurde zweimal auf  $640^\circ \text{C}$  erwärmt und bei noch geschlossenem Ofen (Typ 1100/1, Fa. Heraeus) abgekühlt. Zur Weiterbehandlung der Elektrode wurde jeweils einer der folgenden Wege gewählt:

a) Der Kupferstab wurde unter Inertgas aus dem Glasrohr entnommen, nochmals mit Glaspapier geschliffen und in die sauerstofffreie (Durchleiten von Argon bei Siedehitze) Elektrolytlösung eingebracht. Die Kupferprobe kam während des Experiments nicht mit Luftsauerstoff in Berührung.

b) Die Probe wurde an der Luft geschliffen, danach 1 Stunde lang unter Schutzgas in 10%iger Phosphorsäure abgeätzt, mit dest. Wasser gewaschen und in die Zelle eingebracht.

c) Die Vorbehandlung wurde wie unter b) durchgeführt. Danach wurde die Kupferstange unter Sauerstoffzutritt in die Zelle eingebaut. Erst danach wurde Sauerstoff durch Spülen mit Schutzgas aus dem Elektrolyten entfernt.

d) Die Behandlung erfolgte wie unter c), jedoch ohne Ätzen in Phosphorsäure.

e) Die an der Luft geschliffene Stange wurde vor der Dehnung zwölf Stunden unter Luftzutritt in der mit Elektrolytlösung gefüllten unverschlossenen Zelle dem Sauerstoffeinfluß belassen.

Nach Einstellung einer stationären Potentialdifferenz zwischen Test- und Referenzelektrode wurde mit den Zugversuchen begonnen. Als Referenzelektrode diente jeweils eine zur Testelektrode auf gleiche Weise vorbehandelte Kupferelektrode und eine  $\text{Hg/HgSO}_4$ -Referenzelektrode ( $0,650 \text{ V}$  gegenüber Normalwasserstoffelektrode). Die Kupferelektrode lieferte bei geringen Potentialdifferenzen — offenbar wegen Ausbildung geringerer Thermospannungen an den Elektrodenkontakten — stabilere Werte. Zwischen den einzelnen Messungen einer Serie an einer Testelektrode wurde die Einstellung einer stationären Potentialdifferenz gegenüber den Referenzelektroden abgewartet. Jede der vorbehandlungs- und elektrolytbezogenen Versuchsserien wurde an wenigstens vier Probestäben reproduziert.

### Ergebnisse

Schon vor Beginn der Zugversuche wurde zwischen unbelasteter Test- und gleichartig vorbehandelter Kupfer-Referenzelektrode eine stationäre Potentialdifferenz festgestellt. Sie erreichte bei nach d) und e) vorbereiteten Elektroden Werte bis zu 10 mV, lag aber bei nach a) und b) vorbehandelten Elektroden unterhalb 1 mV. Die Dauer zur Einstellung stationärer Zustände war umso kürzer, die Potentialdifferenzen umso niedriger, je höher die Elektrolytkonzentrationen und je geringer die *pH*-Werte waren. Die Mittelwerte der Potentialdifferenzen  $u$  zwischen Testelektrode und Hg/HgSO<sub>4</sub>-Referenzelektrode sind in Abhängigkeit von der Elektrolytzusammensetzung und der Vorbehandlung in Abb. 1 und Abb. 2 dargestellt. Zum Vergleich ist in Abb. 1 die errechnete Gerade entsprechend der *Nernstschen* Gleichung für die Reaktion  $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$  (bezogen auf Kupferamalgam<sup>36</sup>) eingetragen. Die nach der *Nernstschen* Gleichung errechneten Werte unterscheiden sich — zum Teil sogar beträchtlich — von den experimentellen Werten.

In Abb. 3 ist ein charakteristischer Zugversuch in Form eines Spannungs-Zeit- sowie des zugehörigen Potential-Zeit-Diagrammes dargestellt. Mit dem Übergang von elastischer zu plastischer Dehnung (entsprechend dem Knick im parallel aufgezeichneten Spannungs-Dehnungs-Diagramm ( $t = 4,5\text{ s}$ )) traten negative  $\Delta u(t)$ -Werte auf ( $\Delta u$  ist die Potentialverschiebung, welche sich aus der Differenz: Potential der Testelektrode im gegenwärtigen Zustand und Potential der Testelektrode im stabilen Ausgangszustand vor dem Zugversuch ergibt). Bei weiterer plastischer Dehnung wurde ein Wendepunkt in der  $\Delta u$ -Kurve beobachtet ( $t = 7,5\text{ s}$ ). (Bei fortlaufender plastischer Dehnung erreichte die  $\Delta u$ -Kurve einen Sättigungsbereich und durchlief, je nach Elektrolytkonzentration und Zuggeschwindigkeit, einen mehr oder weniger stark ausgeprägten Extremwert.) Nach Beendigung der Dehnung ( $t = 10\text{ s}$ ) erfolgte eine Relaxation der  $\Delta u$ -Werte unter gleichzeitigem, im Kraft-Zeit-Diagramm deutlich sichtbarem Nachfließen des Metalles. Eine Entlastung der Probe nach insgesamt 25 s führte nicht zu signifikanten Veränderungen im Relaxationsverlauf des Potentials. Neuerliche Belastung bewirkte — unabhängig von der seit dem vorangegangenen Versuch verstrichenen Relaxationszeit — erneute Potentialverschiebung erst nach dem Erreichen des maximalen Kraftwertes des vorangegangenen Versuches (nach dem neuerlichen Einsetzen plastischer Verformung).

Die maximal erreichten Potentialdifferenzen  $\Delta u_{\text{max}}$  und die nach der Relaxation verbleibenden stationären Potentialdifferenzen  $\Delta u_{\text{stat}}$  sind für verschiedene Vorbehandlungen und für verschiedene Anzahl vorangegangener Zugversuche (Dehnzeit jeweils 10 s) für gegebene Elektrolytzusammensetzung in Tabelle 1 zusammengestellt.

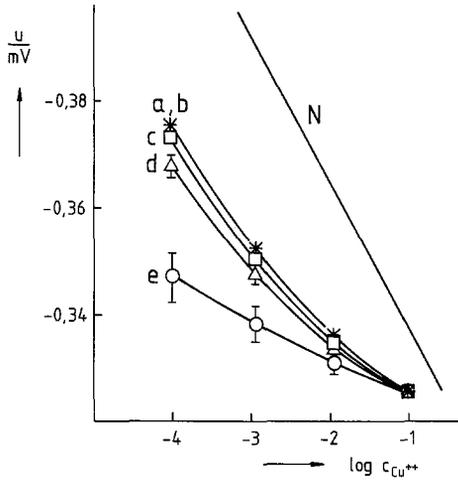


Abb. 1. Potentiale unterschiedlich vorbehandelter Kupferelektroden gegenüber der  $Hg/HgSO_4$ -Referenzelektrode in Abhängigkeit von der  $Cu^{2+}$ -Konzentration. N Idealverhalten entsprechend  $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$ ; a, b, c, d, e Verhalten nach verschiedenen Vorbehandlungen (siehe Text)

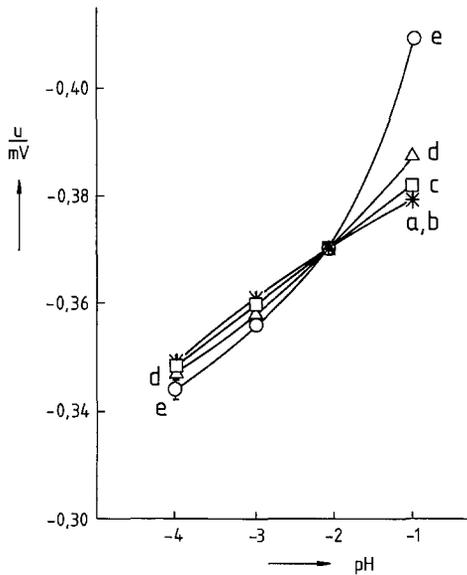


Abb. 2. Potentiale unterschiedlich vorbehandelter Kupferelektroden gegenüber der  $Hg/HgSO_4$ -Referenzelektrode in Abhängigkeit von der  $H^+$ -Konzentration. a, b, c, d, e Verhalten nach verschiedenen Vorbehandlungen (siehe Text)

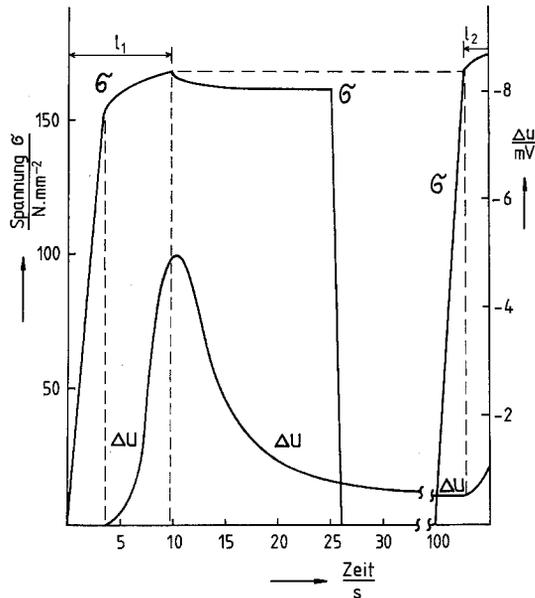


Abb. 3. Spannungs-Dehnungs-Diagramm bzw. Spannungs-Zeit-Diagramm und Potentialtransient  $\Delta u$ , bezogen auf den Ausgangszustand während eines Zugversuches (3. Zugversuch in einer Serie);  $t_1: c_{\text{Cu}^{2+}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ;  $t_2$ : nachfolgende Dehnung

Abb. 4 zeigt die Einflüsse der Vorbehandlung auf den Verlauf der Potential-Zeitkurven bei vorgegebener Kupferionenkonzentration. War die Testelektrode vor dem Zugversuch 12 Stunden lang im belüfteten Elektrolyten belassen worden (Vorbehandlung e), so wurde die größte Potentialverschiebung erst etwa 10 Sekunden nach Stoppen der Zugmaschine erreicht. Ebenfalls unter Schutzgas in Lösung belassene Elektroden nach Vorbehandlungen a), b), c) und d) zeigten dasselbe Verhalten wie die unmittelbar nach dem Einbau in die Zelle untersuchten Testelektroden. Elektroden im kaltgezogenen Zustand (nicht geglähte Stäbe) zeigten geringere plastische Verformbarkeit und um etwa ein Drittel kleinere Potentialverschiebungen als geglähte Proben bei sonst gleicher Vorbehandlung und Dehnung.

Der Einfluß des Abätzvorganges [Vorbehandlungen b) und c)] auf den Potentialverlauf bestand im Gegensatz zu den nach a) behandelten Proben nicht nur in einer Verminderung der während der Verformung erreichten Potentialverschiebung, sondern auch im Überschwingen der Potential-Zeitkurve in positive Richtung zu Beginn der plastischen Verformung (Abb. 4, Kurve  $c_1$ ). Ebenso trat bei an der Luft vorgeschlif-

Tabelle 1. Maximale Potentialverschiebungen  $\Delta u_{\max}$  (mV) während des Zugversuches und nach der Relaxation; verbleibendes stationäres Potential  $\Delta u_{\text{stat}}$  bezogen auf das Potential vor dem jeweils durchgeführten Zugversuch

$n^{\text{ter}}$ Zug	$\Delta u_{\max}$	$\Delta u_{\text{stat}}$	$\Delta u_{\max}$	$\Delta u_{\text{stat}}$
	Vorbehandlung a)		Vorbehandlung b)	
3	$-0,7 \pm 0,05$	$0,0 \pm 0,05$	$-0,3 \pm 0,05$	$0,0 \pm 0,05$
5	$-0,7 \pm 0,05$	$0,0 \pm 0,05$	$-0,25 \pm 0,05$	$0,0 \pm 0,05$
10	$-0,7 \pm 0,05$	$0,0 \pm 0,05$	$-0,25 \pm 0,05$	$0,0 \pm 0,05$
15	$-0,6 \pm 0,05$	$0,0 \pm 0,05$	$-0,24 \pm 0,05$	$0,0 \pm 0,05$
	Vorbehandlung c)		Vorbehandlung d)	
3	$-5,0 \pm 1$	$-2,0 \pm 0,5$	$-7,3 \pm 2$	$-4,2 \pm 1,5$
5	$-3,1 \pm 1$	$-0,3 \pm 0,1$	$-5,1 \pm 1$	$-2,1 \pm 0,8$
10	$-3,0 \pm 0,5$	$-0,2 \pm 0,1$	$-4,9 \pm 1$	$-0,7 \pm 0,2$
15	$-3,0 \pm 0,5$	$-0,1 \pm 0,1$	$-3,0 \pm 0,5$	$-0,5 \pm 0,1$
	Vorbehandlung e)			
3	$-35 \pm 15$	$25 \pm 5$		
5	$-28 \pm 10$	$18 \pm 5$		
10	$-13 \pm 8$	$3 \pm 2$		
15	$-12 \pm 5$	$1 \pm 0,5$		

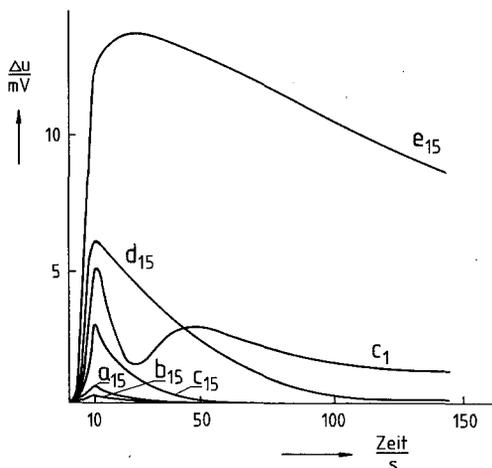


Abb. 4. Potentialtransienten verschiedener Vorbehandlungen ( $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$ ,  $d_i$ ,  $e_i$ ) sowie verschiedener Zugversuchszahl  $i$  innerhalb einer Serie

fenen Proben [Vorbereitung d),  $c_{\text{H}^+} = 0,1 \text{ mol/l}$ ], an welchen in einem Blindversuch ohne Säurezusatz lediglich Potentialverschiebung zu negativeren Werten festgestellt worden war, nach Säurezugabe ein Überschwingen zu positiven Potentialwerten auf (Abb. 5). Mit steigender Zahl aufeinanderfolgender Versuche wurde das Überschwingen kleiner, bis es verschwand. Weitere Erhöhung der Säurekonzentration führte zu neuerlichem Auftreten des Überschwingens, wenn auch in geringerem Ausmaß.

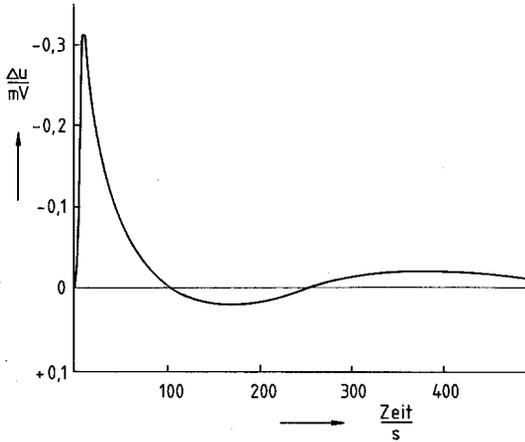


Abb. 5. Potentialtransient einer nach d) vorbehandelten Probe (3. Zugversuch innerhalb der Serie) bei  $pH = 1$

Bis zur Ausbildung eines stationären Potentials nach erfolgtem Zugversuch dauerte es im Falle säurevorbehandelter (c) und unter Stickstoff geschliffener Stangen (a) nur wenige Minuten. Die Relaxationszeiten für an der Luft geschliffene Stangen (d, e) betragen in  $5 \cdot 10^{-4}$  molaren Lösungen bis zu einer Stunde.

Abb. 6 zeigt die Abhängigkeit des Potentialverlaufes von der Dehngeschwindigkeit für an der Luft geschliffene Stangen (d) in  $5 \cdot 10^{-4}$  molarer Kupfer(II)perchloratlösung. Bei höheren Zuggeschwindigkeiten lag der Wendepunkt der  $\Delta u$ -Zeitkurve bei höheren Potentialen und kürzeren Dehnzeiten.

Eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration bewirkte (i) eine Vergrößerung der maximal erreichten Potentialverschiebungen  $\Delta u_{\text{max}}$  (Abb. 7), (ii) eine Verringerung der Potentialänderung im Wendepunkt während der Dehnung  $\partial \Delta u / \partial t_{\text{Zug}}$  (Abb. 8) und (iii) eine Verminderung der Relaxationsgeschwindigkeiten  $\partial \Delta u / \partial t_{\text{Relax}}$  im Wendepunkt

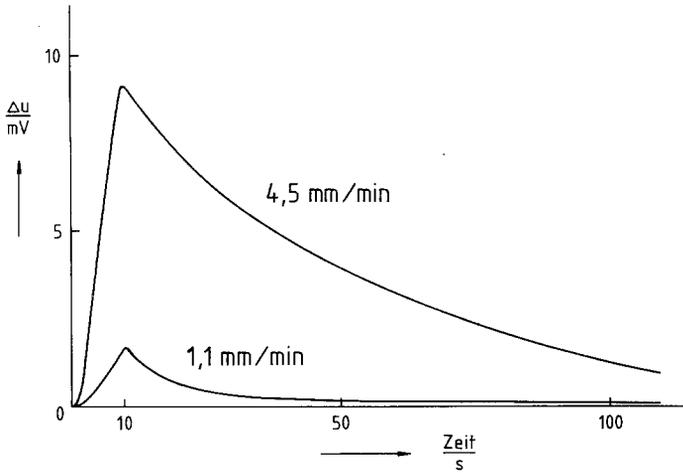


Abb. 6. Potentialtransienten von nach d) vorbehandelten Proben (15. Zugversuch einer Serie bei  $c_{Cu^{2+}} = 5 \cdot 10^{-4}$  mol/l). Dehnungsgeschwindigkeiten wie angegeben

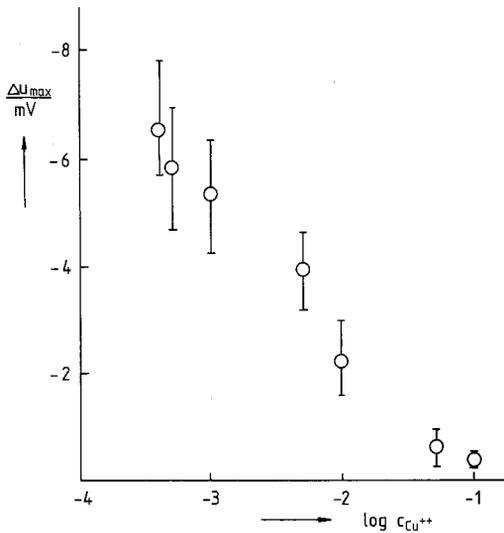


Abb. 7. Maximale Potentialdifferenzen während eines Zugversuches einer nach d) vorbehandelten Probe (5. Zugversuch) in Abhängigkeit von der  $Cu^{2+}$ -Konzentration

(Abb. 9). Analoge Effekte wurden auch durch Erhöhung der Acidität der Lösung sowie durch Leitsalzzusatz hervorgerufen.

Die Relaxationsgeschwindigkeiten  $\partial \Delta u / \partial t$  zeigten keine signifikante Abhängigkeit von der erreichten Potentialverschiebung  $\Delta u_{\max}$ .

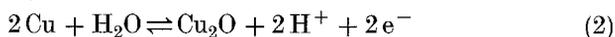
### Diskussion

Die Abweichungen der Anfangspotentiale von der *Nernstschen* Gleichung für oxidfreie Kupferoberflächen\*



sind für unter Schutzgas geschliffene oder geätzte Elektroden [Vorbehandlung a) und b)] am kleinsten und für an der Luft geschliffene und vor dem Versuch in belüfteten Elektrolyten belassene Elektroden (Vorbehandlung e) am größten. Die Oxidbedeckung der Oberfläche scheint in der Reihenfolge der Vorbehandlungen a), b), c), d) und e) zuzunehmen (siehe Abb. 1). In derselben Reihenfolge nehmen die Abweichungen der Potentialwerte von den nach Gleichung (1) zu erwartenden zu.

Es erscheint möglich, die jeweils gefundenen Anfangs-Potentialwerte auf Grund einer Mischpotentialbildung zwischen Redoxreaktion (1) und



zu beschreiben. Stärkere Oxidbedeckung verstärkt die *pH*-Abhängigkeit der Anfangspotentiale. Jedoch kann in keinem Fall Reaktion (2) als potentialbestimmend angesehen werden, da die Austauschstromdichte von (1) wesentlich größer ist. Auch die Abhängigkeit der Potentialwerte von der Kupferionenkonzentration ist in Übereinstimmung mit dem Mischelektrodenbild. Hohe Kupferionenkonzentration und geringe oxidische Oberflächenbedeckung führen zur Verschiebung des Verhältnisses der Austauschstromdichten von (1) und (2) zugunsten von (1) und damit zu geringeren Abweichungen vom *Nernstschen* Verhalten.

Auch die im Zuge der plastischen Deformation beobachteten Potentialverschiebungen lassen sich weitgehend im Bilde der Mischpotentiale beschreiben. Durch die plastische Deformation verschiebt sich das Potential zugunsten der Metallelektrodenreaktion (1). Demnach sollten im Verlaufe des Zugversuches blanke Metallbereiche an die Oberfläche

---

\* Auf Korrekturen der für verschiedene Konzentrationen errechneten Potentiale unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten und des Konzentrationsabhängigkeitsverhältnisses der  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ -Aktivitäten wurde verzichtet, da diese innerhalb des Bereiches der Unsicherheit des  $E^\circ$ -wertes liegen<sup>36</sup>.

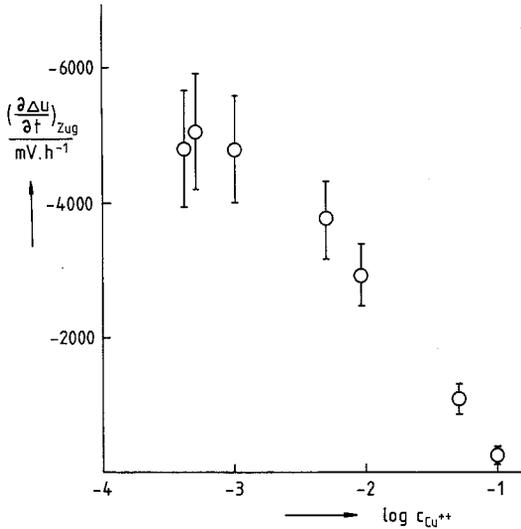


Abb. 8. Maximale Steigungen des Potentialtransienten während des Zugversuches in Abhängigkeit von der  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration

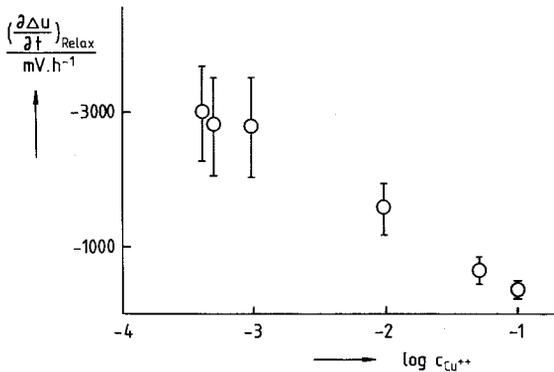


Abb. 9. Maximale negative Steigungen des Potentialtransienten während der Relaxationsphase in Abhängigkeit von der  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration

treten, also die Oxidschichte „aufbrechen“. Formal entspricht der Zugversuch einer Verschiebung eines Zustandes in Abb. 1 oder Abb. 2 parallel zur Ordinate in Richtung einer Kurve, wie sie für sauerstoffärmere Elektroden gefunden wird. Das Verbleiben einer endlichen Potentialverschiebung nach der Relaxation zeigt an, daß nach dem Zugversuch die Abdeckung blanker Metallflächen durch Reoxidation

nicht vollständig ist.  $\Delta u_{\text{stat}}$  ist umso größer, desto stärker die Elektrode vor dem Zugversuch mit Oxid „bedeckt“ war. Bei stark oxidierten Proben setzt die Relaxation der Potentialverschiebung verzögert ein, was einem Aufbrechen spröder Oxidschichten auch nach dem Stoppen des Vorschubes an der Oberfläche entspräche.

Die Größe der Potentialverschiebungen während des Zugversuches nimmt im Verlauf einer Serie von Zugversuchen an derselben Testelektrode ab. Das verbleibende  $\Delta u_{\text{stat}}$  geht gegen Ende einer solchen Serie gegen Null, so daß das Potential vor und nach dem Zugversuch fast übereinstimmt. Auch dies deutet darauf hin, daß im Laufe einer Zugversuchsserie der Anteil der Reaktion (1) am Elektrodenpotential größer wird und die Reoxidation nicht vollständig erfolgt.

Aus Abb. 2 geht hervor, daß die  $\Delta u$ -Werte von sauerstoffreicheren Elektroden [Vorbehandlungen c), d) und e)] bei höheren Säurekonzentrationen ( $pH < 2$ ) negativere Werte annehmen als sauerstoffärmere Elektroden [Vorbehandlungen a) und b)]. Eine Veränderung des Elektrodenzustandes in Richtung geringerer Oxidbedeckung während des Zugversuches sollte unter diesen Elektrolytbedingungen auf Grund des Mischpotentialbildes zu positiven Potentialverschiebungen führen. Dies wird in sauren Elektrolyten und an Proben beobachtet, welche vor dem Zugversuch mit Sauerstoff und mit Säure behandelt worden waren (z. B. Vorbehandlung c) (siehe Abb. 4, Kurve  $c_1$  und Abb. 5).

Vor der Verschiebung in Richtung positiver Potentiale in sauren Elektrolyten kommt es zu einer temporären Verschiebung in Richtung negativer Potentiale, wie sie auch bei Elektroden geringer Sauerstoffbedeckung (z. B. Vorbehandlung a) beobachtet wird. Dieses Verhalten steht im Widerspruch zum Mischpotentialbild und zeigt, daß mit diesem die Erscheinungen nicht vollständig beschrieben werden können. In diesem Fall muß an eine Möglichkeit gedacht werden, welche unabhängig vom  $pH$ -Wert zu Potentialverschiebungen führt.

Bei der Deformation von Kupfer kommt es zum Austritt von (111)-Gleitebenen, wobei Kupfer-ad-Atome mitgerissen werden. Dadurch wird eine an der Oberfläche bestehende Kupfer-ad-Atom-Gleichgewichtsaktivität gestört. Bei geringer Oxidbedeckung, z. B. bei Vorbehandlung a), gegen Ende einer Versuchsserie, oder vor der Verschiebung zu positiven Potentialen in sauren Lösungen würden durch Erhöhung der Kupfer-ad-Atom-Konzentration die Potentiale zu negativen Werten verschoben werden. „Überschüssige“ Kupfer-ad-Atome sollten einem anodischen Auflösungsprozeß anheimfallen, so daß es zur Konkurrenz zwischen Nachlieferungs- und Abbaureaktionen von Ad-Atomen kommt.

Nach dem Stoppen der Zugmaschine wird ein Nachfließvorgang im Spannungs-Dehnungs-Diagramm beobachtet, bei dem die Potentialver-

schiebung langsam abklingt. Der Nachfließvorgang ist umso schneller, je kleiner der Querschnitt des Kupferstabes ist<sup>22</sup>, aber unabhängig davon, ob die Elektrode unter mechanischer Spannung verblieben oder entlastet worden war. Bei neuerlicher Dehnung tritt erst nach dem Erreichen der im vorangegangenen Versuch angelegt gewesenen mechanischen Spannung neuerliche Potentialverschiebung ein, wie sie durch neuerlichen Gleitebenenaustritt zu erwarten ist.

Für das Ausmaß der Potentialverschiebung besteht ein Zusammenhang mit der Elektrolytkonzentration (Abb. 8): Höhere Kupferionen-Konzentrationen und damit höhere Austauschstromdichten an der Kupferelektrode bewirken einerseits verstärkte Beiträge der Reaktion (I) und andererseits schnelleres Abtragen des Kupfer-ad-Atomüberschusses durch Kurzschlußströme. Dadurch werden die  $\Delta u_{\max}$ -Werte kleiner. Letztere werden durch höhere Zuggeschwindigkeiten umso mehr vergrößert, je geringer die anfängliche Oxidbedeckung und desto mehr Zugversuche bereits an der Probe durchgeführt worden waren. Diese Beobachtungen entsprechen innerhalb der gegebenen Interpretationen einem verstärkten Überwiegen des Ad-Atom-Effektes unter den genannten Bedingungen.

Jedoch bleiben die Anfangs-Relaxationsgeschwindigkeiten nach Beendigung des Dehnens von der eingesetzten Zuggeschwindigkeit unbeeinflusst. Die Relaxationsgeschwindigkeiten zeigten keine Abhängigkeit von den erreichten  $\Delta u_{\max}$ -Werten, wohl aber von der Elektrolytkonzentration. Da im Bilde des Ad-Atom-Effektes die Kupfer-Austauschstromdichte bestimmend für die Relaxationsgeschwindigkeit ist, müßte diese unter den gegebenen Bedingungen vom Potential der Kupferprobe nahezu unabhängig sein.

Der erwähnte geringe Einfluß des Sauerstoffgehaltes während des Zugversuches auf die Potentialverschiebungen schließt bei den gegebenen Versuchsbedingungen aus, daß die Sauerstoffreaktion  $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons 2 H_2O$  entsprechend dem Mischpotentialmodell potentialbestimmend wird<sup>41-43</sup>.

Wir kommen zu folgenden Schlußfolgerungen:

Auf Grund der Annahme einer Mischpotentialbildung können die Potentialwerte vor dem Zugversuch befriedigend beschrieben werden. Beim Zugversuch selbst kommt man mit diesem Bild nicht vollständig aus und muß zusätzliche Annahmen in bezug auf den Gleitebenenaustritt machen.

Allerdings steht das Mischpotentialbild im Widerspruch zum beobachteten thermodynamischen Verhalten. Die Säurestabilität der Oberfläche geht weit über den thermodynamisch für Kupfer(I)oxid zu erwartenden *pH*-Bereich hinaus (bei *pH*-Werten kleiner als 3,1 sollten keine Oxide beständig sein). Andererseits können auch durch Polieren

oder Abätzen der Proben unter Sauerstoffausschluß keine völlig oxidfreien Oberflächen erhalten werden. Daher dürften besonders stabile Oxidstrukturen an den Oberflächen vorhanden sein. Auf Grund von LEED-Experimenten hat schon *Ertl*<sup>55</sup> gezeigt, daß an Kupferoberflächen Überstrukturen gebildet werden, deren Stabilität diejenigen des  $\text{Cu}_2\text{O}$  weit übersteigen<sup>54, 56, 57–59</sup>. Unsere Beobachtung, daß Wechsel zwischen Licht und Schatten an oxidreicheren Elektroden [Vorbehandlungen d) und e)] bei Lösungen mit  $pH > 2,5$  Potentialänderungen in der Größenordnung 1 mV bewirkte, bieten einen Hinweis darauf, daß die Oxidschichten Halbleitereigenschaften aufweisen. Dies würde bedeuten, daß im Oberflächenbereich genügend Kationenleerstellen vorliegen und die Oberfläche nichtstöchiometrische Zusammensetzung besitzen müßte<sup>60, 61</sup>.

Eine thermodynamische Interpretation<sup>36, 50, 51</sup> der Potentialverschiebung  $\Delta u$  beim Dehnen auf der Grundlage mechanisch gespeicherter Energie ist nicht möglich, da sie (i) im Gegensatz steht sowohl zu den experimentellen Ergebnissen (wonach die Potentialverschiebungen erst mit dem Erreichen der Fließgrenze einsetzen) als auch mit der vorauszusetzenden Reversibilität des Systems<sup>50</sup>.

Das bei potentiostatischen Stromdichtemessungen im allgemeinen als konstant angesehene Null-Strompotential stellt nach den beobachteten Effekten selbst eine Funktion der Dehnung und der Zeit dar. Daraus erklärt sich, daß die Erhöhung anodischer Stromdichten immer größer als jene der kathodischen Stromdichten gefunden wurde<sup>28</sup>. Es ist daher nicht nötig, unterschiedliche kathodische und anodische Ausheilraten einzuführen<sup>28</sup>.

### Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Ermöglichung der Untersuchungen im Rahmen des Projektes Nr. 4324.

### Literatur

- <sup>1</sup> *Suzuki Y., Hisamatu Y.*, Cor. Sci. **21**, 353 (1981).
- <sup>2</sup> *Dönnges E.*, Metall **12**, 1269 (1979).
- <sup>3</sup> *Ciftan M., Ruck V.*, Phys. Stat. Sol. (B) **95**, 237 (1979).
- <sup>4</sup> *Bursle A. J., Pugh E. N.*, Environment-Sensitive Fracture of Engineering Materials, S. 18. Chicago, Illinois: Conf. Proc. 1977.
- <sup>5</sup> *Gerischer H.*, Werkstoffe und Korrosion **8**, 394 (1957).
- <sup>6</sup> *Otani M.*, Nippon kinzoku gakkai kaiho **12**, 233 (1973).
- <sup>7</sup> *Hoar T. P., Ford F. P.*, J. Electrochem. Soc. **120**, 1013 (1973).
- <sup>8</sup> *Ozhiganov Yu. G., Glikman L. A., Yakubenko A. R.*, Fiz. Khim. Mekh. Mat. **1**, 59 (1972).
- <sup>9</sup> *Racicheff R. G., Damjanovich A., Bockris J. O.M.*, J. Chem. Phys. **47**, 2198 (1967).
- <sup>10</sup> *Lewis D., Pearce C. E.*, Electrochim. Acta **16**, 747 (1971).

- <sup>11</sup> Paul M., Weiland H., *Electrochimica Acta* **14**, 1025 (1969).
- <sup>12</sup> Harujama S., Asowa S., *Corr. Sci.* **13**, 395 (1973).
- <sup>13</sup> Paudert R., *Metalloberfläche* **21**, 142 (1967).
- <sup>14</sup> Foroulis Z. A., Uhlig H. H., *J. Electrochem. Soc.* **111**, 532 (1964).
- <sup>15</sup> Windfeldt A., *Electrochim. Acta* **9**, 1139 (1964).
- <sup>16</sup> Polaykov N. Kh., Timonin V. A., Gubrev M. K., Ozhiganov Yu. G., *Fiziko-Khim. Mekha. Mat.* **10**, 85 (1974).
- <sup>17</sup> Polaykov N. Kh., Timonin V. A., Gubarev M. K., Ozhiganov Yu. G., *Sov. Mater. Sci.* **11**, 8 (1975).
- <sup>18</sup> Nobe K., Baum E., Seyer W. F., *J. Electrochem. Soc.* **108**, 97 (1961).
- <sup>19</sup> Giddings J. C., Funk A. G., Christensen G. J., Eyring H., *J. Electrochem. Soc.* **106**, 92 (1959).
- <sup>20</sup> Gerischer H., *Z. Elektrochem.* **61**, 277 (1957).
- <sup>21</sup> Gerischer H., Rickert H., *Z. Metallk.* **46**, 681 (1955).
- <sup>22</sup> Dudely R. S., Elliott R., McFadden W. H., Shemilt L. W., *J. Chem. Phys.* **23**, 585 (1955).
- <sup>23</sup> Koch P., *Metalloberfläche* **8**, A1, A37 und A74 (1954).
- <sup>24</sup> Fryxell R. E., Nachtrieb N. H., *J. Electrochem. Soc.* **99**, 495 (1952).
- <sup>25</sup> Simnad M. T., *J. Electrochem. Soc.* **97**, 316 (1950).
- <sup>26</sup> Harujama S., Kanako M., *Corr. Sci.* **15**, 35 (1975); siehe auch Lit.<sup>12</sup>.
- <sup>27</sup> Pugh E. N., Summary of a Meeting held at Erda-Germantown (1976).
- <sup>28</sup> Devanathan M. A. V., Fernando M. J., *Electrochim. Acta* **15**, 1623 (1970); *Electrochim. Acta* **15**, 1637 (1970).
- <sup>29</sup> Foroulis Z. A., *J. Electro. Chem. Soc.* **113**, 533 (1966).
- <sup>30</sup> Stewen W., Dissertation, Universität Dortmund, 1967.
- <sup>31</sup> Hoar T. P., Galvele J. R., *Corr. Sci.* **10**, 211 (1970).
- <sup>32</sup> Lewis D., *Corr. Sci.* **9**, 119 (1969).
- <sup>33</sup> Despie A. R., Raicheff R. G., Bockris J. O'M., *J. Chem. Phys.* **49**, 926 (1968).
- <sup>34</sup> Raicheff R. G., *Rev. Sci. Instr.* **38**, 919 (1967).
- <sup>35</sup> Paul M., Weiland H., *Electrochim. Acta* **14**, 1025 (1969).
- <sup>36</sup> Bard A. J., *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Band 2. New York: Marcel Dekker, 1974.
- <sup>37</sup> Demedts G., Von Pentegheim A. P., *Corr. Sci.* **18**, 1029 (1978).
- <sup>38</sup> Evans U. R., *Einführung in die Korrosion der Metalle*. Weinheim: Verlag Chemie, 1961.
- <sup>39</sup> Lewis D., Northwood D. O., Pearce C. E., *Corr. Sci.* **9**, 779 (1969).
- <sup>40</sup> Demetes G., Peteghem A., *Corr. Sci.* **18**, 102 (1978).
- <sup>41</sup> Funk A. G., Thesis, Univ. Utha, 1956.
- <sup>42</sup> Funk A. G., Giddings J. C., Christensen C. J., Eyring H., *J. chys. Chem.* **61**, 1179 (1957).
- <sup>43</sup> Funk A. G., Chakravarty D. N., Eyring H., Christensen C. J., *Z. phys. Chem. N. F.* **15**, 64 (1958).
- <sup>44</sup> Funk A. G., Giddings J. C., Christensen C. J., Eyring H., *Proc. Natal. Acad. Sci.* **43**, 421 (1957).
- <sup>45</sup> Hoar T. P., Podesta J. J., Rothwell G. P., *Corr. Sci.* **11**, 231 (1971).
- <sup>46</sup> Podesta J. J., Rothwell G. P., Hoar T. P., *Corr. Sci.* **11**, 241 (1971).
- <sup>47</sup> Bockris J. O'M., *Modern Aspects of Electrochemistry*, Band 1. London: Butterworth, 1954.
- <sup>48</sup> Budd M. K., Both F. F., *Metalloberfläche* **19**, 197 (1965).
- <sup>49</sup> Hoar T. P., Scully J. C., *J. Electr. Chem. Soc.* **111**, 348 (1964).
- <sup>50</sup> Clarke M., *Corr. Sci.* **10**, 671 (1970).
- <sup>51</sup> Thury W., *Aluminium* **54**, 581 (1978).

- <sup>52</sup> *Hurlen T., Ottesen G., Staurset A.*, *Electrochim. Acta* **23**, 39 (1976).
- <sup>53</sup> *Pourbaix M.*, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. New York: Pergamon. 1966.
- <sup>54</sup> *Jenkins L. H., Bertocci U.*, *J. Electrochem. Soc.* **112**, 517 (1965).
- <sup>55</sup> *Ertl G.*, *Surface Sci.* **6**, 208 (1967).
- <sup>56</sup> *Guthrow C. E., Jr., Miller G. T., Jr.*, *J. Electrochem. Soc.* **113**, 415 (1966).
- <sup>57</sup> *Graner W. E., Stone F. S., Tiley P. F.*, *Proc. Roy. Soc. A* **211**, 472 (1952).
- <sup>58</sup> *Ives D. J. G.*, *Reference Electrodes*. New York-London: Academic Press. 1961.
- <sup>59</sup> *Ives D. J. G.*, *J. Electrochem. Soc.* **109**, 447, 452, 458 und 467 (1962).
- <sup>60</sup> *Miller G. T., Jr., Lawless K. R.*, *J. Electrochem. Soc.* **106**, 854 (1959).
- <sup>61</sup> *Zembura Z., Bugasjky J.*, *Corr. Sci.* **21**, 69 (1981).