

Mikrostrukturierung von Metallen
durch elektrochemischen Abtrag
mit gepulstem Strom (PECM)

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Stefan Moser

aus Waiblingen

Düsseldorf 2004

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

- | | |
|-----------------------------|-------------------------------|
| 1. Berichtstatter: | Prof. Dr. J.W. Schultze |
| 2. Berichtstatter: | Prof. Dr. C.A.M. Seidel |
| 3. Berichtstatter: | Priv.-Doz. Dr. M.M. Lohrengel |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 22. Juli 2004 |

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde während meiner dreijährigen Anstellung als Doktorand im Zentralbereich Forschung und Voraentwicklung bei der Robert Bosch GmbH in Schwieberdingen und am Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Lehrstuhl II, der Heinrich-Heine Universität angefertigt. Teile der Arbeit wurden im Rahmen des EU-Projektes *SPECTRUM* gefördert.

Mein Dank gilt:

- Herrn Prof. Dr. J.W. Schultze für die Betreuung der Dissertation von universitärer Seite.
- Herrn Prof. Dr. C.A.M. Seidel und Herrn Priv.-Doz. Dr. M.M. Lohrengel für die freundlicherweise übernommene Berichterstattung.
- Den Mitarbeitern am Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Düsseldorf für die wichtige experimentelle Unterstützung im Bereich der Elektrochemie. Dies gilt im besonderen für Herrn Priv.-Doz. Dr. M.M. Lohrengel für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen und seinem Interesse am Fortgang der Arbeit und für Herrn Dr. A. Kurowski für die Hilfe bei Aufnahme und Auswertung der XPS-Spektren.

Auf Seiten der Robert Bosch GmbH gilt mein besonderer Dank:

- Herrn Dr. J. Hackenberg für die wissenschaftliche Betreuung, die vielen fruchtbaren Diskussionen, konstruktiven Vorschläge und die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre.
- Herrn Dr. G. Schroll, Herrn Dr. H. Lander und Herrn Dr. H. Schmidt für die Möglichkeit, diese Dissertation bei der Robert Bosch GmbH durchzuführen.
- Herrn K.H. Peiffer für die Herstellung des Strömungskanals.
- Allen Mitarbeitern der Werkstatt, v.a. den Herren S. Lützins und S. Maier die immer ihr möglichstes getan haben, wenn es mal wieder ganz schnell gehen musste.
- Den Mitarbeitern der Fachgruppe *Neue Technologien* Herrn A. Glock, Herrn Dr. L. Henneken, Herrn Dr. G. Wiltschko und Herrn P. Wrede sowie den Kollegen Frau Dr. I. Constantinides, Frau C. Pritsch, Herrn G. Hausenbiegl, Herrn Dr. D. Zimmermann, Herrn Dr. V. Gonzalez-Mora, Herrn Dr. D. Winter und Herrn Ch. Janisch für die zahlreichen Diskussionen, die gute Arbeitsatmosphäre und Zusammenarbeit.
- Allen Ferienjobbern, Diplomanden und Praktikanten, v.a. Frau I. Lindenau, die im Rahmen eines Industriepraktikums einen wesentlichen Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Inhaltsverzeichnis

Verwendete Abkürzungen und Symbole	iii
1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Theoretische Grundlagen	7
2.1 Chemische Reaktionen	7
2.2 Bekannte Modelle zum ECM	15
2.3 ECM mit gepulstem Strom (PECM)	17
2.4 Industrielle Anwendungen des ECM Verfahrens	19
2.5 Rauigkeitsdefinitionen	21
3 Experimentelles	23
3.1 Elektrolyte und Chemikalien	23
3.2 Durchflussapparatur	23
3.3 Rotierende Zylinderelektrode	30
3.4 Charakterisierung der Deckschicht	31
3.5 Verwendete Substrate	34
4 Ergebnisse und Diskussion	37
4.1 Grundlegende Untersuchungen	37
4.2 Messungen im Strömungskanal	48
4.3 Abbildungsgenauigkeit und Simulation	62
4.4 Charakterisierung der Deckschicht	63
4.5 Abschließendes Modell	79
5 Zusammenfassung	81
Literaturverzeichnis	83
Abbildungsverzeichnis	91
Tabellenverzeichnis	96

Verwendete Abkürzungen und Symbole

Bezeichnung	Bedeutung	Einheit
γ	Taktzyklus	
δ	Diffusionsschichtdicke	m
η	Stromausbeute	
ϱ	Dichte	gm^{-3}
ν	kinematische Viskosität	m^2s^{-1}
ω	Winkelgeschwindigkeit	ms^{-1}
A	Fläche	m^2
AFM	Elektronenkraftmikroskop	
a	Aktivitätskoeffizient	
at%	Atomprozent	
C	Kapazität	F
C_S	Schichtkapazität	Fm^{-2}
CV	Cyclovoltamogramm	
c	Konzentration	$moll^{-1}$
c_s	Konzentration an der Substratoberfläche	$moll^{-1}$
c_{sat}	Sättigungskonzentration	$moll^{-1}$
D	Diffusionskoeffizient	
D_h	Hydraulischer Querschnitt	m
DC	Gleichstrom	
d	Dicke	m
E_B	Bindungsenergie	eV
I	Strom	A
I_n	Gesamtmessstrecke	m
I_r	Einzelmessstrecke	m
i	Stromdichte	Am^{-2}
\bar{i}	durchschnittliche Stromdichte	Am^{-2}
i_{gl}	Stromdichte mit beginnendem Oberflächenglanz	Am^{-2}
i_p	Pulsstromdichte	Am^{-2}
ECM	Electrochemical Machining	
EDM	Electro Discharge Machining, Funkenerosion	
EMM	Electrochemical Micromachining	
F	Faradaykonstante	$AsMol^{-1}$
f_r	Rauheitsfaktor	
L	Länge der Elektrode	m
M	Molmasse	$gMol^{-1}$
Me	Metall	

Fortsetzung

Min	Minute(n)	
NHE	Normalwasserstoffelektrode	
Nu	Nusselt-Zahl	
n	Auflösungsvaleanz	
n.b.	nicht bestimmbar	
PECM	Electrochemical Machining mit gepulstem Strom	
Q	Ladung	C
q	Ladungsdichte	Cm^{-2}
R_D	Durchtrittswiderstand	Ωm^2
R_{El}	Elektrolytwiderstand	Ω
R_{max}	maximale Rauhtiefe über Gesamtmessstrecke	m
R_z	Rauhtiefe über Gesamtmessstrecke	m
R_{zi}	Einzelrauhtiefe	m
RCE	Rotierende Zylinderelektrode	
Re	Reynolds-Zahl	
r	Radius	m
Sc	Schmidt-Zahl	
s	Sekunde(n)	
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
t_{off}	Pulspause	s
t_{on}	Pulsdauer	s
t_{pp}	Pulsperiode	s
U	Spannung bzw. Potential	V
U	Umfang	m
u	Strömungsgeschwindigkeit	ms^{-1}
V	Volumen	m^3
V_M	Molares Volumen	$m^3 mol^{-1}$
v_O	Umdrehungszahl	s^{-1}
W.E.	Willkürliche Einheiten	
ΔW_{exp}	experimenteller Massenverlust	g
ΔW_{theo}	theoretischer Massenverlust	g
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	

Kapitel 1

Einleitung und Problemstellung

Die elektrochemische Metallbearbeitung findet in vielen industriell relevanten Mikrosystemtechnologien eine Anwendung und hat dort eine hohe Bedeutung [1–10]. Hier seien z.B. das Elektropolieren, die Funkenerosion (EDM), das Electrochemical Jet Machining und das Electrochemical Machining (ECM), bei welchem mit Hilfe von extrem hohen Stromdichten eine anodische Metallauflösung erzielt wird, erwähnt. Diese Verfahren werden auch als sog. unkonventionelle Bearbeitungsmethoden bezeichnet [11, 12]. Eine Charakteristik dieser unkonventionellen Prozesse besteht in der Tatsache, dass es keinen mechanischen Kontakt zwischen Werkzeug und Substrat gibt. Dies hat zur Folge, dass keine mechanischen Kräfte auf das Werkstück wirken, was diese Prozesse für die Bearbeitung von zerbrechlichen Produkten hervorhebt. Bemerkenswert ist dabei, dass auch mechanische Eigenschaften des Substrates, wie z.B. die Härte, keinen Einfluss auf diese Prozesse haben. Von Bedeutung sind hier physikalisch-chemische Eigenschaften, wie z.B. Struktur, Schmelzpunkt, Wärmeleitfähigkeit und elektrische Leitfähigkeit.

ECM und EDM wurden zur gleichen Zeit in der Sowjetunion zum Schneiden von schwierig zu bearbeitenden Metallen entwickelt. Weitere Einzelheiten zur Geschichte des ECM sind von Degner in [13] beschrieben.

Der ECM Prozess ermöglicht eine gezielte Mikrostrukturierung von vielen reinen Metallen wie z.B. Eisen, Nickel, Kupfer, Aluminium, Chrom oder auch Titan [14–21]. Zusätzlich können auch verschiedenste Legierungen und Stähle als Anodenmaterial eingesetzt werden [15, 22–29]. Dabei hat die Mikrostruktur des

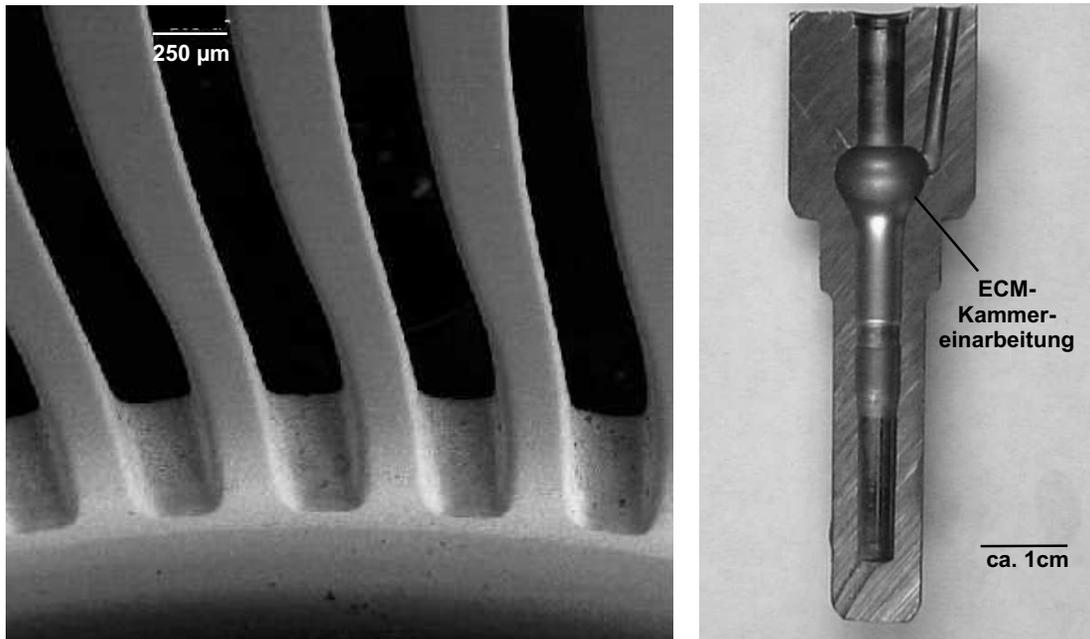


Abbildung 1.1: *Mit dem ECM-Verfahren hergestellte Produkte. Links eine Detailaufnahme eines Scherkopfes der Firma Philips, rechts eine in eine Einspritzdüse eingearbeitete Kammer der Firma Bosch.*

Substrates, vor allem bei Mikrosystemtechnologien mit sehr hoher Präzision, einen großen Einfluss auf die Bearbeitungsgenauigkeit [22, 24, 25, 30–32].

Durch Anlegen einer Spannung zwischen zwei Elektroden, deren Zwischenraum mit Elektrolyt gefüllt ist, geht an der positiv polarisierten Elektrode Metall unter Abgabe von Elektronen nach Gleichung 1.1 in Lösung.



In der Literatur werden verschiedene Modellansätze zum ECM beschrieben, auf die näher in Abschnitt 2.2 eingegangen wird. Die wichtigsten sich verändernden Parameter während des ECM-Prozesses sind nach einer Idee von Lohrengel [33] und Ergebnissen aus dieser Arbeit qualitativ in Abbildung 1.2 dargestellt.

Statt der ursprünglichen Verwendung von Gleichstrom beim ECM hat der Einsatz von galvanostatischen bzw. potentiostatischen Strom- bzw. Spannungspulsen

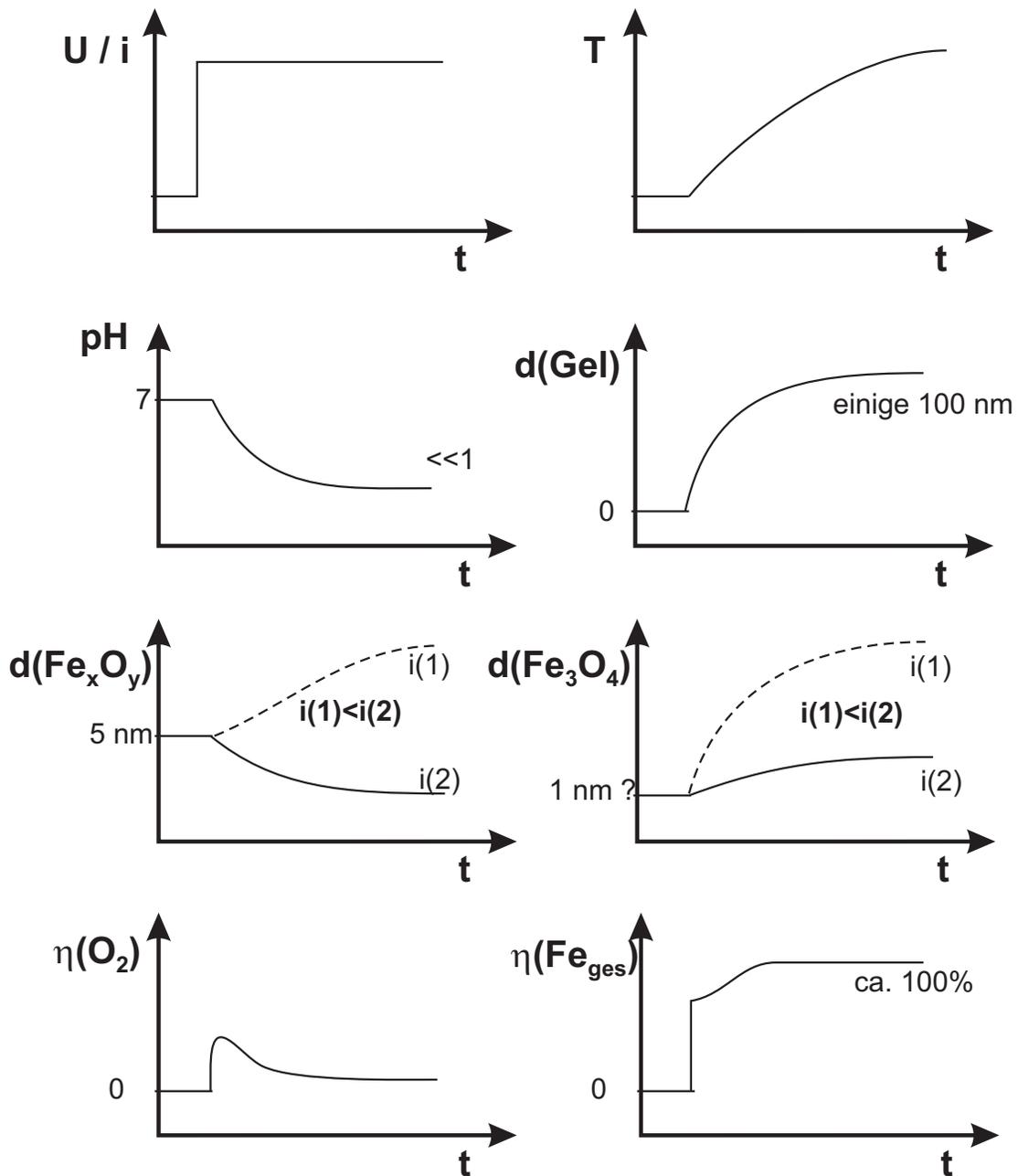


Abbildung 1.2: Qualitative Darstellung der wichtigsten, sich über der Zeit beim ECM verändernden Parameter (η = Stromausbeute).

(PECM) einen großen Einfluss auf die erhaltene Oberflächenqualität [16, 34–40]. Der naheliegende Vorteil dieser Technik liegt vor allem am vorteilhaften Elektro-

lytaustausch. Während der Pulspause kann der Elektrodenspalt vollständig mit frischem, unverbrauchtem Elektrolyt ausgespült werden, Gasblasen und Elektrodenschlamm werden abgeführt und die durch die Joule'sche Wärme erfolgende Erhitzung des Elektrolyts im Spalt wird in der Pulspause abgeführt.

Die Kombination der mit PECM erzielten hohen Oberflächenqualität und dem Einsatz einer oszillierenden Elektrode wird z.B. bei der Produktion von Rasiermesserköpfen bei der Firma Philips eingesetzt (siehe auch Abbildung 1.1). Dabei wird die Gegenelektrode einer Oszillationsbewegung ausgesetzt. Nur im Bereich des geringsten Abstandes wird ein Strompuls von wenigen ms Dauer abgegeben. So kann der Elektrodenspalt auf nur 20 μm reduziert werden, was durch eine günstige Potentialfeldverteilung eine sehr hohe Präzision zur Folge hat. Dieser Prozess wird näher in Abschnitt 2.4 erläutert.

Vor diesem technologischen Hintergrund entstand das EU-Projekt *SPECTRUM*¹. Das Ziel eines Arbeitspaketes dieses EU-Projekts ist die Verbesserung der Vorhersagbarkeit des ECM-Prozesses. Dabei stehen Grundlagenuntersuchungen während der elektrochemischen Metallauflösung im Vordergrund. Die stattfindenden Prozesse in der Grenzfläche zwischen Metall und Elektrolyt und der Einfluss z.B. des Elektrolytflusses, der Gasentwicklung, der Wärmeentwicklung, der Passivierung und Depassivierung auf diese Grenzfläche sollen sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht werden, um ein Computersimulationsmodell erstellen zu können, mit dessen Hilfe die optimalen Prozessparameter für unterschiedlichste ECM-Anwendungen ermittelt werden können. Partner dieses Teils des EU-Projektes waren: ²

- Fa. Elsyca N.V., Belgien
- Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
- Fa. Philips DAP B.V., Niederlande

¹Super Precision Electrochemical Machining Technology Including Recycling of Reusable Materials

²Da die in dieser Arbeit dargestellten Modelle und Vorstellungen auf den EU-Projekttreffen mit den Partnern ausführlich diskutiert und teilweise gemeinsam publiziert (z.B. [41, 42]) wurden, ist die Urheberschaft einzelner Ideen nicht immer eindeutig zuzuordnen. Der Autor bittet daraus möglicherweise entstehenden Unstimmigkeiten zu entschuldigen.

- Vrije Universiteit Brussel, Belgien
- Fa. Robert Bosch GmbH

Als Teil dieses Arbeitspaketes behandelt die vorliegende Arbeit vor diesem technologischen Hintergrund den Einfluss von Strompulsen unterschiedlicher Dauer auf die Oberflächenqualität von Eisen beim PECM. Dabei soll ein Hauptaugenmerk auf die Bildung der Deckschicht bei der Verwendung von $NaNO_3$ als Elektrolyt gelegt werden. Zunächst soll durch umfassende Parameterstudien am Strömungskanal bei verschiedenen Pulszeiten, Elektrolytströmungsgeschwindigkeiten und Temperaturen die erhaltene Oberflächenqualität bestimmt werden. Als Ergebnis soll ein neues Modell zur Einebnung erstellt werden. Hierzu wurde eine sehr große Anzahl von Versuchen durchgeführt (z.B. Variation verschiedener Puls- und Pausenlängen), von welchen nur ein kleiner Teil in der vorliegenden Arbeit beschrieben sind. Die Konzentration erfolgt hier auf ausgewählte, wissenschaftlich relevante Versuche.

Durch elektrochemische Charakterisierung der entstehenden Deckschicht soll versucht werden, die oxidische Zusammensetzung auf der Substratoberfläche zu charakterisieren, um damit wichtige Voraussetzungen für das Computersimulationsmodell zu schaffen.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Zum Verständnis der in dieser Arbeit verwendeten Zusammenhänge werden hier einige theoretische Grundlagen vorgestellt. Diese sind in keiner Weise erschöpfend dargestellt. Der interessierte Leser sei hier auf einige Standardwerke der Elektrochemie, wie z.B. Vetter [43] oder Vielstich [44], bzw. zum ECM z.B. auf McGeough [14] oder Wilson [45], verwiesen.

2.1 Chemische Reaktionen

Das elektrochemische Abtragen beruht auf der Auflösung eines anodisch polarisierten Werkstücks in einem elektrisch leitenden Medium. Zum Ladungstransport im Elektrodenspalt dient ein Elektrolyt, der, abhängig vom Substrat, aus unterschiedlich konzentrierten Salzlösungen [14], Säuren [27, 36, 46–48] oder Laugen [49, 50] bestehen kann. Teilweise wird er auch mit organischen Zusätzen versetzt [28, 51]. Die Elektrolytauswahl beeinflusst das erzielte Ergebnis des elektrochemischen Abtragens deutlich. Gängig sind wässrige Systeme wie Lösungen von Na_2SO_4 [52–56], $NaCl$ [25, 57–63], $NaNO_3$ [25, 63–67], und $NaClO_3$ [61, 68–71]. Diese sind in der Literatur intensiv untersucht worden. Besonders ihr Einfluss auf die anodische Polarisation, die entstehende Deckschicht und die Geschwindigkeit beim anodischen Metallabtrag stehen hier im Vordergrund. Industriell relevant sind aus toxikologischen, umwelttechnischen und wirtschaftlichen Aspekten aber hauptsächlich konzentrierte wässrige Lösungen von $NaNO_3$ und $NaCl$.

Ist durch eine äußere Spannungs- bzw. Stromquelle eine Spannung angelegt, so geht an der Anode das abzutragende Metall unter Abgabe von Elektronen in Lösung. Je nach Elektrolyt und Substrat liegen die Ionen entweder in gelöster Form vor oder reagieren mit Bestandteilen der Elektrolytlösung, z.B. unter Bildung von Metallhydroxiden. Die theoretische Gewichtsabnahme ΔW_{theo} an der Anode ist nach dem Faraday'schen Gesetz (Gleichung 2.1) definiert [15, 25, 72, 73]:

$$\Delta W_{theo} = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F} = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F} \quad (2.1)$$

Die Stromausbeute η ist nach Gleichung 2.2 als Quotient aus experimentellem und theoretischem Massenverlust definiert [15, 25, 72, 73]. Der experimentelle Massenverlust wird dabei durch Differenzwägung bestimmt.

$$\eta = \frac{\Delta W_{exp}}{\Delta W_{theo}} \cdot 100 \quad (2.2)$$

Sie besagt, wie viel der geflossenen Ladungen in Prozent tatsächlich für die anodische Metallauflösung verbraucht wurde. Bei einer Stromausbeute von 100% sind an der Anode folglich keine Nebenreaktionen zu beobachten. Eine Besonderheit zeigen kohlenstoffhaltige Stähle. Hier werden teilweise Stromausbeuten von über 100% beobachtet, was an elektrochemisch inerten Partikeln (z.B. Metallcarbiden und Oxiden) liegt, die durch stromlose Erosion aus der Stahlmatrix herausgelöst werden, jedoch zum analysierten Massenverlust des Substrats beitragen [25].

Für Berechnungen der Metallabtragsrate nach dem Faraday'schen Gesetz ist die Kenntnis der Auflösungsvalenz n ein entscheidender Faktor. Diese ist abhängig vom Substrat, vom verwendeten Elektrolyten und der Stromdichte [15, 47]. Eine Übersicht bei verschiedenen Elektrolytsystemen ist in Tabelle 2.1 dargestellt.

Die anodische Auflösung des Eisens erfolgt nach Gleichung 2.3, wenn ein aktiver Prozess vorausgesetzt wird. Diese Gleichung wird üblicherweise für Stromausbeuteberechnungen herangezogen.



Tabelle 2.1: Auflösungsvalenz in verschiedenen ECM-Elektrolyten.

Metall	Elektrolyt	n_{aktiv}	n_{passiv}	Referenz
Cr	$NaCl, NaNO_3$	-	6	[17, 74]
Cu	KCl	1	1 u. 2	[21, 75]
	KNO_3, K_2SO_4	2	2 u. 1	[21, 75]
Fe	$NaCl$	2	2 u. 3	[57, 68]
	$NaNO_3$	2	2 u. 3	[66, 67, 76, 77]
	$NaClO_3$	2	2 u. < 2	[66, 68]
Mo	KOH, K_2CO_3	-	6	[78, 79]
Ni	$NaCl$	2	2	[57, 80]
	$NaNO_3$	-	2	[66, 67, 76]
	$NaClO_3$	-	2 u. < 2	[66, 68]
Ti	$NaCl, NaBr$	-	4	[81]

Das so gebildete gelöste Fe^{2+} kann nach Gleichung 2.4 in der Grenzschicht weiteroxidiert werden.



Zusätzlich besteht die Möglichkeit einer transpassiven Auflösung nach Gleichung 2.5, insbesondere dann, wenn die Oberfläche von einem Oxidfilm belegt ist.



Aus Experimenten mit der rotierenden Zylinderelektrode mit direktem Vergleich von $NaNO_3$ - und $NaCl$ -Lösungen [25] kann bei $NaCl$ auf eine aktive Auflösung und, im Fall von $NaNO_3$, auf eine passive Auflösung geschlossen werden. Bei großen Stromdichten wird in der Literatur zusätzlich eine chemische Oxidation von Fe^{2+} in der Grenzschicht nach Gleichung 2.6 diskutiert [57].



Als Konkurrenzreaktion kommt es an der Anode zur Sauerstoffentwicklung nach Gleichung 2.7.



Sie nimmt einen großen Einfluss auf den Prozess, da einerseits die Grenzschicht unmittelbar über der Substratoberfläche durch diese Reaktion stark angesäuert wird. Andererseits verarmt diese Schicht durch sie zunehmend an Wasser, welches zur Komplexierung der in Lösung gehenden Metallionen zusätzlich gebraucht wird. Dies bestätigt auch die Simulation des Konzentrationsprofils von Ionen an der Substratoberfläche [41] beim ECM (vgl. Abbildung 2.1). Zu beachten ist die unmittelbar an der Substratoberfläche hohe Konzentration von Fe^{3+} - und NO_3^- -Ionen, welche deutlich über der Sättigungskonzentration von $Fe(NO_3)_3$ in Wasser ($c_{sat}(Fe(NO_3)_3) \approx 2,3 \text{ mol l}^{-1}$) liegt.

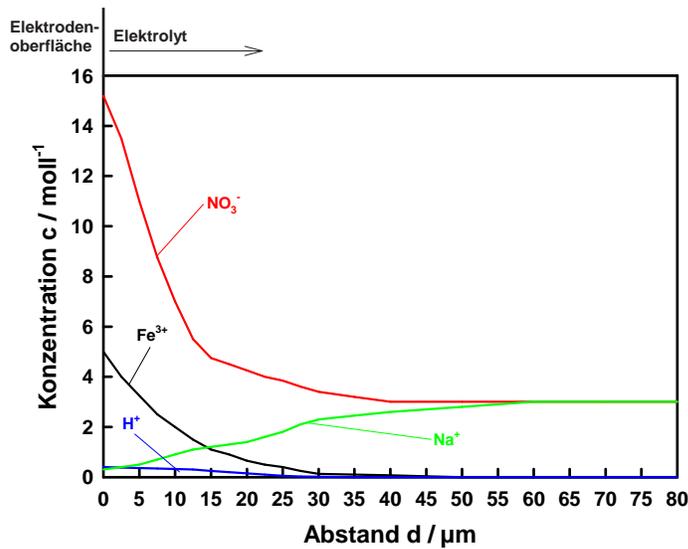
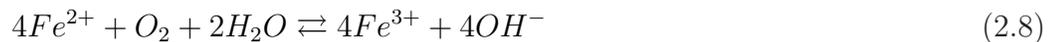


Abbildung 2.1: Simuliertes Konzentrationsprofil an einer rotierenden Eisenscheibenelektrode ($v_O = 1000 \text{ Min}^{-1}$) bei einem Diffusionsgrenzstrom von 20 Acm^{-2} und angenommener Fe^{3+} -Bildung [41].

Dieser an der Anode gebildete Sauerstoff kann die nach Gleichung 2.8 entstehenden Fe^{2+} -Ionen weiteroxidieren.



Neueste Erkenntnisse aus dem *SPECTRUM*-Projekt [77] zeigen beim Einsatz von $NaNO_3$ -Elektrolyt eine gemischtvalente Auflösung von Eisen, in Abhängigkeit der Stromdichte. Zur Untersuchung der Auflösungsvalenz wurde eine Durchflussapparatur mit nachfolgendem UV/VIS-Spektrometer konstruiert, durch welches mit

Hilfe von o-Phenanthrolin zur Bildung von Eisenkomplexen die Auflösungsvalenz bestimmt werden konnte [41,42]. Das Verhältnis von gebildetem Fe^{2+} zu Fe^{3+} über der Stromdichte ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

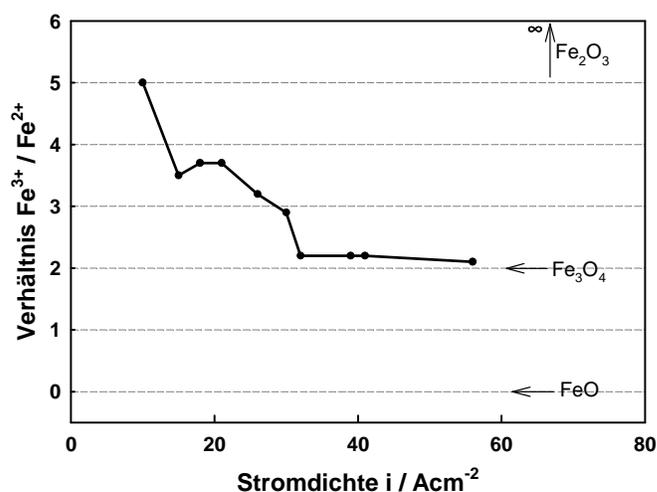


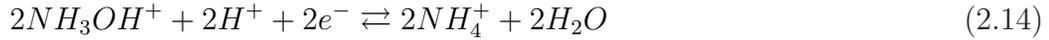
Abbildung 2.2: Beim ECM gebildetes Fe^{3+} - Fe^{2+} -Verhältnis über der Stromdichte unter Gleichstrombedingungen [77].

Die unter anderen an der Gegenelektrode (Kathode) möglichen Reaktionen sind nach den Gleichungen 2.9 - 2.11 gegeben:



Eine Wasserstoffentwicklung konnte während der in der Arbeit durchgeführten Experimente nicht beobachtet werden. Auch in der Literatur wird sie nicht beschrieben [22,63]. Außerdem verläuft die Diffusion und Migration von gelöstem Eisen von der Anode bei den beim ECM eingesetzten hohen Strömungsgeschwindigkeiten nicht schnell genug. Daher ist Gleichung 2.9 zumindest die dominierende

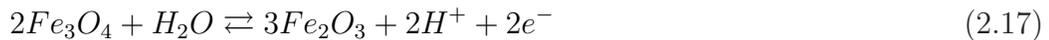
Reaktion an der Kathode. Das so gebildete Nitrit kann in Folgeschritten bis hin zum Ammoniumion reduziert werden [63]. Ein möglicher Reaktionsweg ist in den Gleichungen 2.12 - 2.14 dargestellt.



Da aber die an der Gegenelektrode stattfindenden Prozesse, durch die beim ECM eingesetzten hohen Elektrolytströmungsgeschwindigkeit die elektrochemische Auflösung nicht unmittelbar beeinflussen, werden im folgenden nur die an der Anode zugrunde liegenden Reaktionen berücksichtigt.

Es ist klar, dass Gleichung 2.7 vom vorherrschenden pH-Wert abhängig ist, und diesen, wie oben erwähnt, beeinflusst. Findet an der Substratoberfläche eine Sauerstoffentwicklung nach dieser Gleichung statt, resultiert daraus in der Grenzschicht eine pH-Verschiebung bis hin zu einem Wert von 0 oder möglicherweise noch darunter. Nach dem in Abbildung 2.3 für das System Eisen-Wasser dargestellten Pourbaix-Diagramm [82–84] würde bei einem solchen pH-Wert auf einer festen Fe_2O_3 -Schicht ab einem Potential von +0,77 V solvatisierte Fe^{3+} -Spezies aufgelöst.

An der Substratoberfläche sind Oxide mit unterschiedlicher Zusammensetzung denkbar. So kann neben FeO auch Fe_3O_4 und Fe_2O_3 gebildet werden (Gleichungen 2.15 - 2.17).



Eine dreiwertige Eisenauflösung nach Gleichung 2.5 ermöglicht die direkte Bildung einer Fe_2O_3 -Schicht nach Gleichung 2.18.



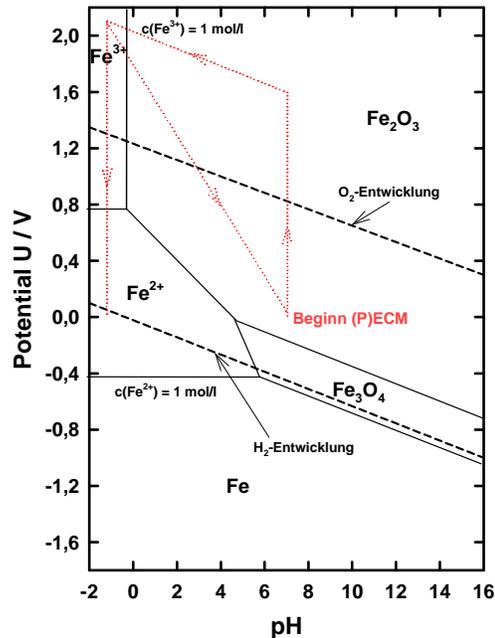


Abbildung 2.3: *Potential-pH Gleichgewichtsdiagramm nach Pourbaix für das System Eisen-Wasser bei 25°C erweitert um den schematischen Verlauf während des ECM-Prozesses. Der Übersichtlichkeit halber sind hier nur feste Materialien berücksichtigt. Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung ist durch gestrichelte Linien gekennzeichnet [84].*

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, wird beim ECM in der Technik die anodische Metallauflösung bei extrem hohen Stromdichten bis teilweise weit über 100 Acm^{-2} durchgeführt [14, 85]. In Abbildung 2.4 ist eine Übersicht für typische Bereiche der in dieser Arbeit verwendeten Apparaturen und ablaufende Prozesse in einem doppelt-logarithmischen Diagramm dargestellt. Hier wird deutlich, welche Ladungsdichten nötig sind, um z.B. einen messbaren Metallabtrag oder auch die Bildung der hochviskosen Grenzschicht (‘Honig’, vgl. Kapitel 4.1.5) zu ermöglichen. Auch die Mindestladung zur Bildung einer sichtbaren Gasblase nach Gleichung 2.7 kann daraus abgelesen werden. Bisher waren Messungen im Bereich des

technischen Prozesses nicht möglich. Durch den in dieser Arbeit verwirklichten Aufbau einer neuen Apparatur ist z.B. die Aufnahme von Cyclovoltamogrammen bis zu den in der Technik verwendeten Strom- und Ladungsdichten möglich.

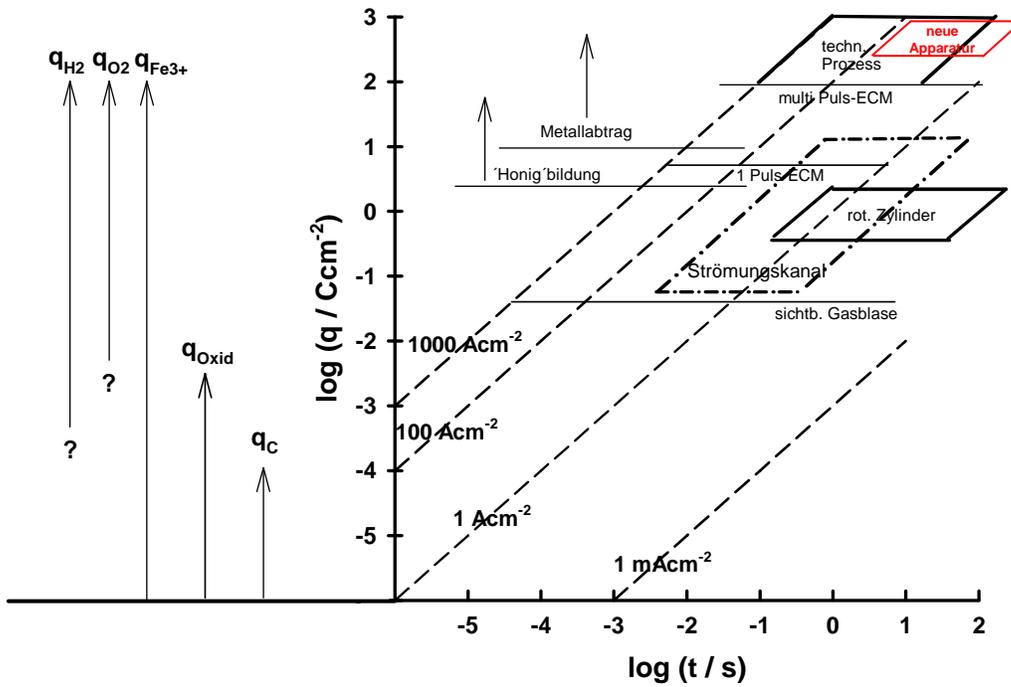


Abbildung 2.4: Doppelt-logarithmische Darstellung der Ladungsdichte q über der Zeit t zur Einordnung der typischen Bereiche von verschiedenen Prozessen und in dieser Arbeit verwendeten Apparaturen. Gestrichelte Linien deuten auf gleiche Stromdichten hin.

2.2 Bekannte Modelle zum ECM

Die erreichte Oberflächenqualität und die Abbildungsgenauigkeit spielen für den Einsatz der ECM-Technologie eine herausragende Rolle. Diese hängen unter anderem sehr vom verwendeten Elektrolyten ab. Es ist bekannt, dass für die Bearbeitung von Eisen, Nickel und auf diesen Metallen basierende Legierungen vor allem passivierende Elektrolyte wie $NaNO_3$ - und $NaClO_3$ -Lösungen diese Voraussetzungen erfüllen [45, 86]. In der Literatur werden verschiedene Modelle zur Erreichung eines Oberflächenglanzes (Oberflächenfinish) bzw. den Effekt der Einebnung beim ECM unter Verwendung dieser Elektrolyte diskutiert. Die wichtigsten sollen hier kurz vorgestellt werden.

- **Elektrostatistisches Modell** [87]

Allgemein wird beobachtet, dass die erhaltene Oberflächenqualität mit zunehmender Stromdichte gesteigert werden kann. Cole und Hopfenfeld erklärten diese Tatsache mit einem Potentialgradienten im Elektrolyten, durch welchen ein bevorzugter Abtrag an hervortretenden Spitzen am Substrat erfolgt, was zu einer Einebnung führt. Dieses Modell setzt aber voraus, dass der erzielte Oberflächenglanz unabhängig vom Auflösungsmechanismus und der Strömungsgeschwindigkeit ist, was in der Literatur z.B. bei der anodischen Auflösung von Kupfer [21, 88] widerlegt wurde.

- **Bildung einer kompakten Salzschrift** [57, 64, 66, 67, 89–91]

Nach Datta und Landolt gibt es bei der transpassiven Auflösung von Metallen zwei unterschiedliche Typen von Schichten auf der Substratoberfläche. Bei niedrigen Stromdichten wird die Anode von einer dünnen Oxidschicht (Passivschicht) bedeckt, welche die Metallauflösung unterdrückt. Daher ist hauptsächlich Sauerstoffbildung zu beobachten.

Bei hohen Stromdichten sammeln sich gelöste Metallionen aufgrund limitierten Stofftransports direkt vor der Substratoberfläche an, was zur Ausfällung einer Salzschrift führt, die wiederum durch limitierten Stofftransport für das Auftreten eines Oberflächenglanzes verantwortlich ist.

Die Stromdichte, ab welcher ein Oberflächenfinish auftritt, ist durch Glei-

chung 2.19 gegeben [57]:

$$\eta i_{gl} = nFD \frac{c_s}{\delta} \quad (2.19)$$

Die Diffusionsschichtdicke δ hängt dabei von den Strömungsbedingungen ab. Für den Strömungskanal gilt hier:

$$\delta = \frac{D_h}{Nu} \quad (2.20)$$

Mit den Definitionen der dimensionslosen Kennzahlen (Nusselt-Zahl Nu nach den Gleichungen 2.21 und 2.22 bzw. Reynolds-Zahl Re nach Gleichung 2.23, siehe auch Tabelle 3.4):

$$Nu = 1,85 \cdot \sqrt[3]{Re \cdot Sc \cdot \frac{D_h}{L}} \quad (2.21)$$

$$Nu = 0,22 \cdot Re^{7/8} Sc^{1/4} \quad (2.22)$$

$$Re = \frac{u \cdot D_h}{\nu} = \frac{u \cdot \frac{4A}{U}}{\nu} \quad (2.23)$$

- **Kompakte und poröse Salzschrift** [92]

Dieses Modell ist dem schon beschriebenen der ausgefällten Salzschrift sehr ähnlich. Durch Interpretation von Impedanzspektren wird hier jedoch von einer zusätzlichen, porösen Deckschrift ausgegangen.

- **Übersättigte viskose Grenzschrift mit limitierter Wasserdiffusion** [93, 94]

Bei diesem Modell wird nicht von der Ausfällung einer Salzschrift ausgegangen, sondern von der Bildung einer übersättigten, viskosen Grenzschrift, die bei einer limitierten Wasserdiffusion durch geschwindigkeitbestimmenden Transport von $Fe^{2+/3+}$ zur Einebnung führt.

- **Elektropoliermodell nach Landolt** [95, 96]

Der Elektropolierprozess ist dem ECM sehr ähnlich, hat aber doch entscheidende Unterschiede. So werden normalerweise beim Elektropolieren starke Säuren bzw. Säuregemische als Elektrolyt verwendet und die eingesetzte Stromdichte ist deutlich niedriger als beim ECM. Landolt unterscheidet hier drei grundlegende Modelle:

- Ein Salzsichtmodell, bei welchem die Diffusion bzw. Migration von aufgelösten Metallionen geschwindigkeitsbestimmend ist.
 - Die Diffusion von Anionen zum Substrat ist geschwindigkeitsbestimmend.
 - Die Diffusion von Wasser zum Substrat ist geschwindigkeitsbestimmend.
- **Zweischichtmodell** [41]
Innerhalb des *SPECTRUM*-Projekts wurde ein neues Modell zum ECM erstellt, das von zwei Schichten ausgeht. Die eine ist eine Passivschicht aus Eisenoxiden, die andere eine hochviskose Grenzsicht (‘Honig’), durch welche der Stofftransport behindert wird.

2.3 ECM mit gepulstem Strom (PECM)

Beim ECM hängt die Abtragsrate, die erhaltene Oberflächengüte und die Präzision von der Kinetik und der Stöchiometrie der Elektrodenreaktionen ab, welche wiederum stark von vorherrschenden Stofftransportbedingungen abhängig sind [57,66,67]. Lokale Veränderungen, die während des ECM-Prozesses durch entstehende Gasblasen oder auch die Joule’sche Wärmeentwicklung auf die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyts auftreten, haben einen bedeutenden Einfluss auf die Stofftransportbedingungen. Um dieses Phänomen zu minimieren, wird beim ECM mit sehr hohen Elektrolytströmungsgeschwindigkeiten gearbeitet, was wiederum einen hohen apparatetechnischen Aufwand und damit hohe Kosten nach sich zieht. Durch den Einsatz von gepulstem Strom kann dieser Aufwand im Prinzip minimiert werden, da zwischen jedem Strompuls eine Pausezeit vorliegt, in welchem der Elektrodenpalt mit frischem Elektrolyt ausgetauscht wird und das System Zeit hat, zu relaxieren. Daher kann auf geringere Elektrolytströmungsgeschwindigkeiten zurückgegriffen werden [89]. Ein weiterer Vorteil von PECM besteht in der Tatsache, dass nicht wie beim ECM nur der angelegte Strom, sondern unabhängig voneinander drei Parameter, nämlich die Pulsstromdichte i_p , die Puls- t_{on} und die Pausendauer t_{off} , variiert werden können.

Im Prinzip ist jede Form von Strom- bzw. Spannungspulsen denkbar, in dieser Arbeit werden aber nur konstante rechteckige Pulse behandelt. Zur Verdeutli-

chung sind in Abbildung 2.5 die Zusammenhänge der variablen Parameter dargestellt [35, 89]. Der Taktzyklus γ ist nach Gleichung 2.24 definiert:

$$\gamma = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} = \frac{t_{on}}{t_{pp}} \quad (2.24)$$

Dadurch ergibt sich die durchschnittliche Stromdichte \bar{i} zu:

$$\bar{i} = \gamma \cdot i_p \quad (2.25)$$

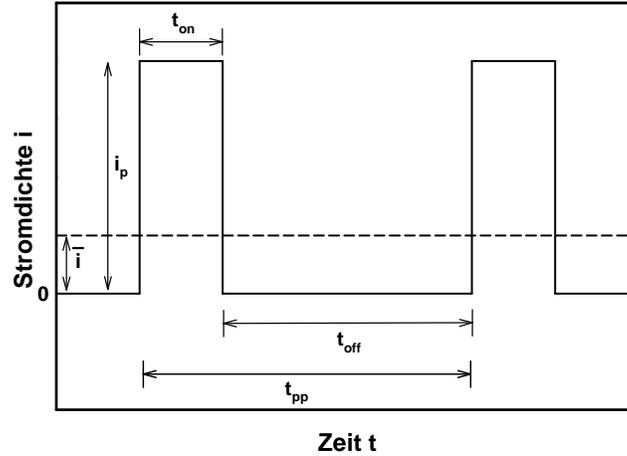


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung von Strompulsen.

Zur Berechnung der Stromausbeute unter Pulsbedingungen muss im Faraday'schen Gesetz (siehe Gleichung 2.1) der Taktzyklus berücksichtigt werden. Daher ergibt sich beim PECM:

$$\Delta W_{theo} = \frac{\gamma \cdot i_p \cdot t \cdot M}{nF} = \frac{\bar{i} \cdot t \cdot M}{nF} \quad (2.26)$$

2.4 Industrielle Anwendungen des ECM Verfahrens

Die anodische Auflösung findet in verschiedenen metallverarbeitenden Bereichen eine Anwendung. Um einen kurzen Überblick über diese Verfahren zu zeigen, seien hier die vier wichtigsten kurz vorgestellt:

- **Elektrochemisches Senkverfahren** [97, 98]

Das Prinzip des Elektrochemischen-Senkverfahrens ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Während des ECM-Prozesses nimmt durch den Metallabtrag der Elektrodenspalt an Größe zu, was durch einen höheren elektrischen Widerstand einen größeren Stromabfall im Elektrolyten und schlussendlich einen Abbruch in der Bearbeitung zur Folge hätte. Um dies zu vermeiden, wird beim elektrochemischen Senkverfahren die Gegenelektrode mit konstanter Geschwindigkeit vorgeschoben, bis die gewünschte Endgeometrie erreicht wird. Der ECM-Elektrolyt wird dabei mit sehr hohem Druck bzw. sehr hoher Geschwindigkeit durch den Elektrodenspalt gepumpt, um die Reaktionsprodukte, wie z.B. ausfallendes Metallhydroxid oder Gasblasen aus dem Spalt zu befördern.

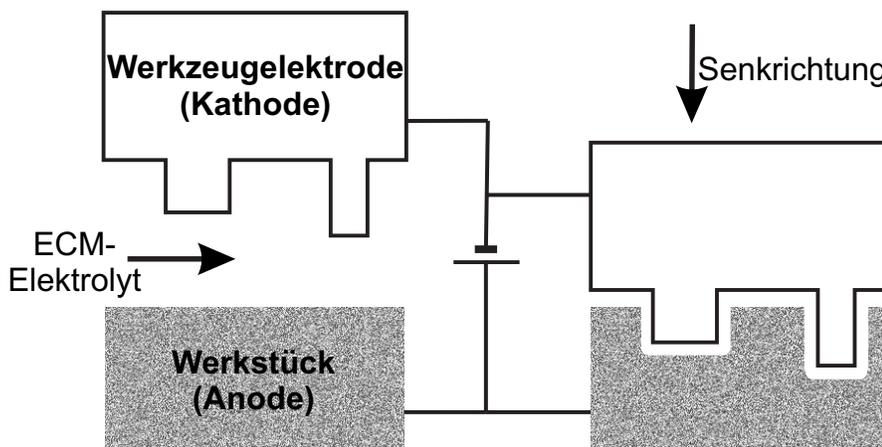


Abbildung 2.6: Darstellung des ECM-Senkverfahrens.

- **Electrochemical Jet-Machining** [99, 100]

Das Electrochemical Jet-Machining wird vor allem dazu eingesetzt, kleine Löcher in Metallfolien zu bohren und um Mikronuten zu strukturieren. Dabei wird durch ein dünnes Röhrchen, welches gleichzeitig als Gegenelektrode dient, Elektrolyt auf die zu bearbeitende Metalloberfläche gespritzt. Nur dort, wo der Elektrolyt auftrifft und der Stromkreis damit geschlossen ist, wird gezielt Metall abgetragen. Mit diesem Verfahren kann eine extrem hohe Präzision realisiert werden. Das Prinzip des Electrochemical Jet-Machinings ist in Abbildung 2.7 (links) dargestellt.

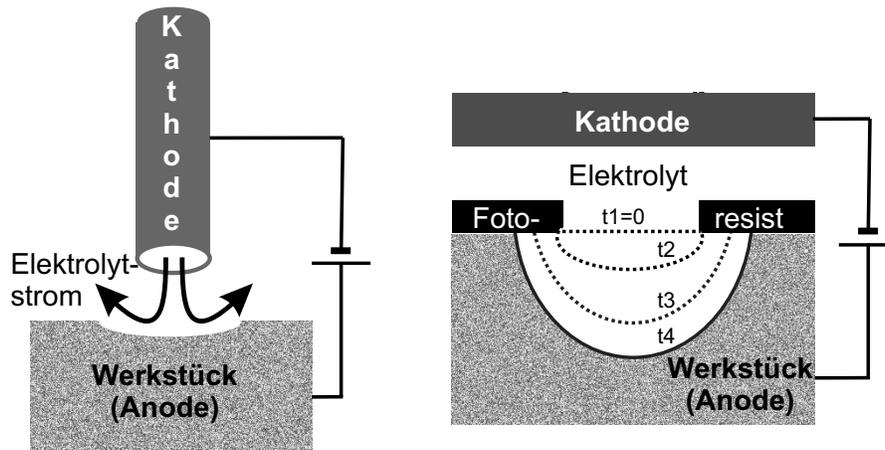


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Funktionsweise des Electrochemical Jet-Machinings (links) und des Electrochemical Micromachinings mit Fotoresist bei unterschiedlichen Bearbeitungszeiten (rechts).

- **Electrochemical Micromachining** [51, 52, 72, 96, 101–104]

Das Electrochemical Micromachining-Verfahren mit Fotoresist wird vor allem in der Fertigung von Mikroelektronikbauteilen eingesetzt. Die beim EMM benutzte 2-Elektrodenanordnung ist in Abbildung 2.7 (rechts) skizziert. Durch die Verwendung eines isolierenden Fotoresists werden nur vorher definierte Bereiche von nicht bedecktem Substrat selektiv bearbeitet (in der Abbildung durch die weiße Lücke im Fotoresist dargestellt). Beim EMM wird genau wie

beim stromlosen chemischen Ätzen der Fotoresist unterwandert und auch an unerwünschten Stellen Material abgetragen. Jedoch kann durch geeignete Parameterwahl dieser Effekt minimiert werden.

- **‘SPECTRUM-Verfahren’** [105–107]

Der in dieser Arbeit als ‘SPECTRUM-Verfahren’ bezeichnete Prozess wird z.B. bei der Firma Philips zur Fertigung von Rasiermesserköpfen verwendet und dient als Grundlage des bereits in der Einleitung erwähnten EU-Projekts. Hierbei wird die Gegenelektrode mit einem Hub von ca. 0,2mm mit hoher Frequenz zum Werkstück hin- und weg bewegt. Nur im Bereich des geringsten Abstandes wird ein Strompuls von kurzer Dauer abgegeben (siehe Abbildung 2.8). So kann der Elektrodenspalt auf nur 20 μm reduziert werden, was durch eine günstige Potentialfeldverteilung eine sehr hohe Präzision zur Folge hat.

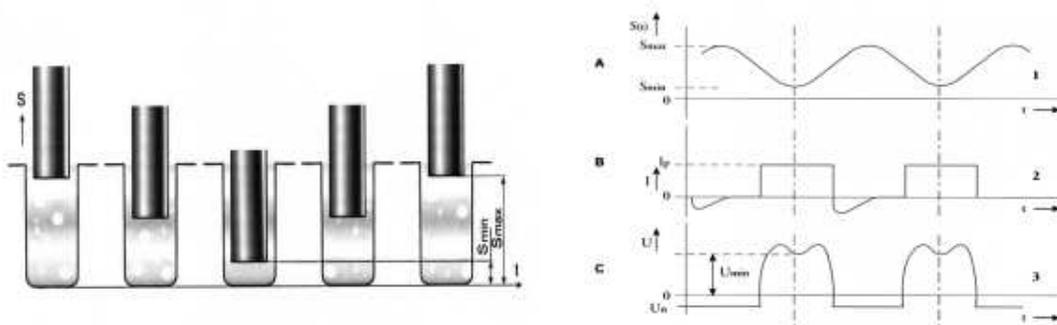


Abbildung 2.8: Prinzip des SPECTRUM-Verfahrens. Links ist der Hub der Gegenelektrode zu verschiedenen Zeiten dargestellt. Rechts zur Verdeutlichung der sinusförmige Elektrodenhub (A), der Zeitpunkt des Strompulses im tiefsten Punkt (B) und das zugehörige Spannungssignal (C).

2.5 Rauigkeitsdefinitionen

Da in dieser Arbeit die Messungen von Rauigkeitsprofilen eine große Rolle spielt, sollen hier die in dieser Arbeit verwendeten Rauigkeitsdefinitionen nach DIN EN ISO 4287 kurz zusammengefasst werden.

Die Einzelrauhtiefe R_{zi} ist definiert als der Abstand zwischen der Höhe der größten

Profilspitze und der Tiefe des größten Profiltals innerhalb einer Einzelmessstrecke I_r (siehe Abbildung 2.9). Die maximale Rauhtiefe R_{max} ist die größte Profiltiefe innerhalb der Gesamtmessstrecke I_n . Die Rauhtiefe R_z ist daher das arithmetische Mittel der Einzelrauhtiefen R_{zi} von aufeinanderfolgenden Einzelmessstrecken nach Gleichung 2.27.

$$R_z = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n R_{zi} \quad (2.27)$$

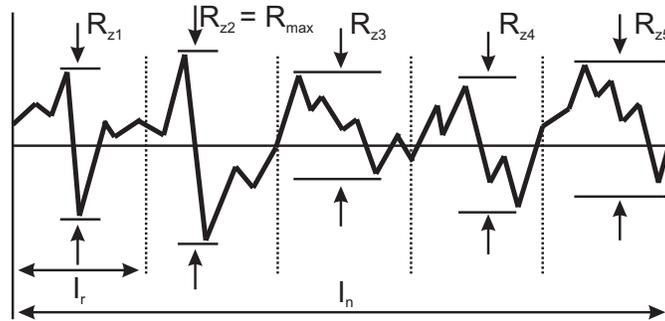


Abbildung 2.9: Darstellung der Einzelrauhtiefe R_{zi} , der Rauhtiefe R_z und der maximalen Rauhtiefe R_{max} nach DIN EN ISO 4287.

Kapitel 3

Experimentelles

3.1 Elektrolyte und Chemikalien

In Abstimmung mit den Partnern aus dem *SPECTRUM*-Projekt wurde in dieser Arbeit als ECM-Elektrolyt ausschließlich eine $NaNO_3$ -Lösung mit einer Konzentration von $c = 250 \text{ g/l}$ ($= 2,94 \text{ mol/l}$) und einer Leitfähigkeit von ca. 180 mScm^{-1} eingesetzt. Wenn nicht anders erwähnt, wurde der Elektrolyt auf eine Temperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ eingestellt.

Die ansonsten verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 3.1 angegeben. Die zugehörigen R- und S-Sätze sind in den Tabellen 3.2 und 3.3 aufgeführt.

3.2 Durchflussapparatur

3.2.1 Allgemeine Durchführung der Experimente

Für die Durchführung der Experimente am Strömungskanal wurde eine vorhandene Anlage der Firma *RENA* genutzt. Sie beinhaltet einen großen Elektrolytvorrat mit einem Volumen von $V = 20 \text{ l}$, in welchem der pH-Wert der Lösung ständig online überwacht wurde. Durch automatische Zudosierung von verdünnter Salpetersäure wurde der pH-Wert in einem Bereich von 6,8 bis 7,3 gehalten. Außerdem wurde hier durch Einsatz eines Wärmetauschers und eines Laborthermostaten (T7000 der Firma *Lauda*) die Temperatur des Elektrolyten auf $T \pm 0,2^\circ$ eingestellt. Um den Elektrolyt von ausgefälltem Eisenhydroxid zu reinigen, wurde dieser durch einen

Tabelle 3.1: *Verwendete Chemikalien.*

Chemikalie	Formel	Hersteller/ Lieferant	Gefahren- symbol	R- und S-Sätze
Natriumnitrat	$NaNO_3$	BASF	O, Xn	R: 8-22-36 S: 22-24-41
Natriumnitrit	$NaNO_2$	Merck	O, T, N	R: 8-25-50 S: 45-61
Natriumhydroxid	$NaOH$	Merck	C	R: 35 S: 26-37/39-45
Salpetersäure	HNO_3	Merck	C	R: 35 S: 23-26-36/ 37/39-45
Salzsäure	HCl	Merck	C	R: 34-37 S: 26-36/37/ 39-45
Eisen(III)nitrat	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Merck	O, Xi	R: 8-36/38 S: 26
Isopropanol (2-Propanol)	C_3H_8O	Merck	F, Xi	R: 11-36-67 S: 7-16-24/ 25-26
Aceton (2-Propanon)	C_3H_6O	Merck	F, Xi	R: 11-36-66-67 S: 9-16-26

Filter mit einem Porendurchmesser von $20 \mu m$ gepumpt. Fe^{2+} -Ionen konnten im Elektrolyt nicht nachgewiesen werden. Eine Fließbild ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

Als Stromquelle für die Erzeugung der Strompulse ¹ diente ein Pulslabornetzgerät 20-10-30 der Firma *Dynatronix*, mit welchem die Stromausbeutebestimmungen unter galvanostatischen Bedingungen durchgeführt wurden. Für Gleichstromversuche (DC) diente ein Netzgerät Konstanter SSP 4050 der Firma *Gossen*. Zur Messdatenerfassung wurde für die Messung der Zellspannung, des Stromes (mit Hilfe einer Stromzange PR50 der Firma *LEM*) und des Elektrodenpotentials ein

¹Aus Geheimhaltungsgründen darf in dieser Arbeit die tatsächliche Pulslänge nicht erwähnt werden. Die Experimente werden mit Puls1 bzw. Puls2 beschriftet, wobei gilt: $t_{Puls1} < t_{Puls2}$.

Tabelle 3.2: *R-Sätze.*

Nummer	Bedeutung
8	Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
11	Leichtentzündlich.
22	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
25	Giftig beim Verschlucken.
35	Verursacht schwere Verätzungen.
36	Reizt die Augen.
37	Reizt die Atmungsorgane.
38	Reizt die Haut.
50	Sehr giftig für Wasserorganismen.
66	Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
67	Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.

Hochleistungstransientenrekorder ‘Odyssey’ der Firma *Gould Nicolet* benutzt.

3.2.2 Neuer Strömungskanal

Der von Haisch et al. in [22, 24, 25] beschriebene Strömungskanal diente als Grundlage für die in dieser Arbeit verwendete Strömungsapparatur. Nachteil der bestehenden Apparatur war vor allem das Fehlen einer Referenzelektrode. Außerdem konnte die Ausrichtung der Gegenelektrode und der Probekörper nicht reproduzierbar erfolgen und der Arbeitsspalt war mit 2 mm zu groß (Spannungsabfall im Elektrolyt) und nicht variierbar. Durch die rechtwinklige Bauform der Elektroden war ein Anbringen von O-Ringen zur Abdichtung nicht möglich.

Aus den genannten Gründen wurde im Rahmen dieser Arbeit der Strömungskanal konsequent weiterentwickelt (siehe Abbildung 3.2) und neu konstruiert. Neu ist hier vor allem die Ausstattung mit einer $\text{Ag}/\text{AgCl}/3\text{M KCl}$ -Referenzelektrode die, um Störungen des Potentialfeldes durch Gasblasen zu vermeiden, 1 cm vor der Kathode im Elektrolytzulauf, positioniert wurde (siehe Abbildung 3.3 (Mitte)). Der

Tabelle 3.3: Sicherheitsratschläge (S-Sätze).

Nummer	Bedeutung
7	Behälter dicht geschlossen halten.
9	Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
16	Von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen.
22	Staub nicht einatmen.
24	Berührung mit der Haut vermeiden.
25	Berührung mit den Augen vermeiden.
26	Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
36	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
37	Geeignete Schutzhandschuhe tragen.
38	Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen.
39	Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
41	Explosions- und Brandgase nicht einatmen.
45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen.
61	Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

Elektrodenpalt ist frei wählbar und wurde in dieser Arbeit auf $500 \mu\text{m}$ eingestellt. Die Elektrolytströmungsgeschwindigkeit kann durch den Einsatz einer Zahnradschlepppumpe frei gewählt werden. Wenn nicht anders erwähnt, wurde in dieser Arbeit mit einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 7 m/s gearbeitet. In Tabelle 3.4 sind die mit Gleichung 2.23 berechneten Reynolds-Zahlen für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten angegeben.

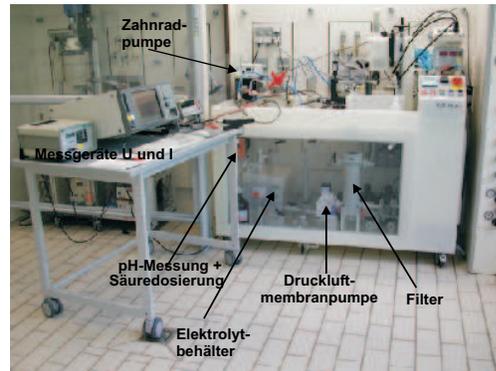
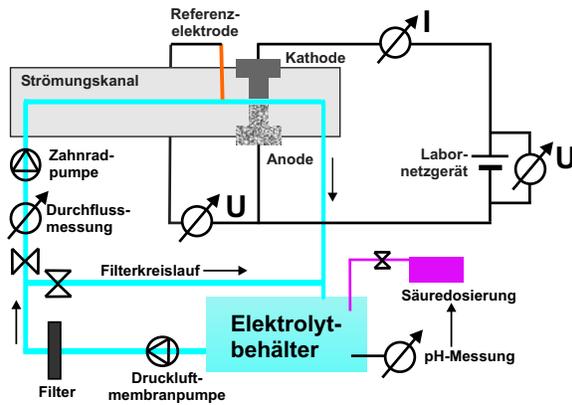


Abbildung 3.1: Verwendete Strömungsapparatur.

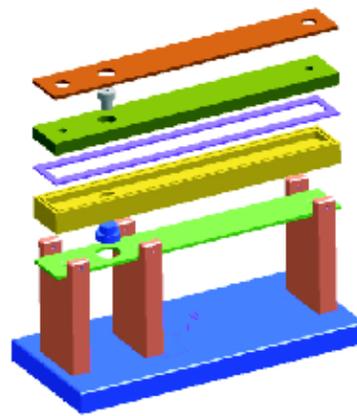


Abbildung 3.2: Neu konstruierter Strömungskanal mit Explosionszeichnung (ohne Referenzelektrode).

Um eine bessere Dichtigkeit zu erreichen, wurden runde Probekörper verwendet. Sie weisen einen Durchmesser von 5 mm auf und wurden so hergestellt, dass durch eine Abstufung reproduzierbar eine genaue Ausrichtung der Fläche zur Strömungskanalkante zu Beginn der Bearbeitung möglich ist (siehe Abbildung 3.3 (rechts)). Es ergibt sich eine aktive Oberfläche $A = 0,196 \text{ cm}^2$. Die Gegenelektrode besteht aus einer Kupfer-Wolframlegierung.

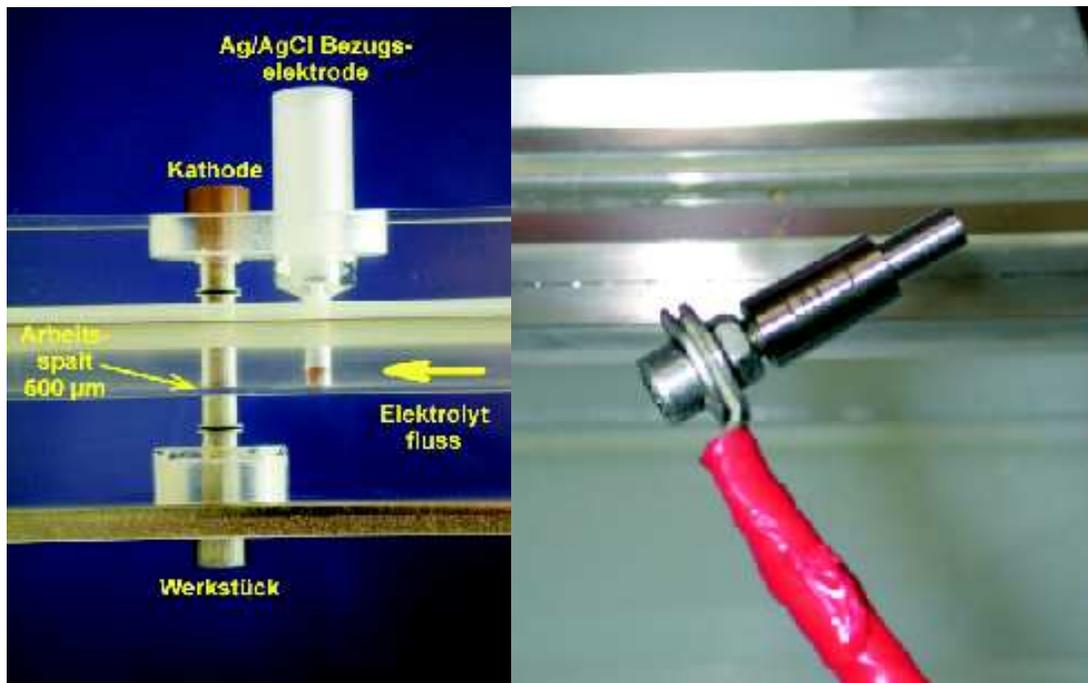


Abbildung 3.3: 3-Elektrodenanordnung im Strömungskanal (links) und Probestkörper (rechts).

Tabelle 3.4: Nach Gleichung 2.23 berechnete Reynolds-Zahlen für den in dieser Arbeit verwendeten Strömungskanal (mit $D_h = 0,95 \text{ mm}$ u. $\nu = 1,554 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$).

Strömungsgeschwindigkeit $u / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Reynolds-Zahl
2,5	1532
4	2451
5,5	3371
7	4290

3.2.3 Oberflächenpräparation, Stromausbeute und Rauheitsanalyse

Um die Oberflächenprofile auswerten zu können, verfügten alle Probestkörper über die gleiche Rauhtiefe von $< 2 \text{ μm}$ vor der ECM Bearbeitung (Abtrag $> 200 \text{ μm}$ wäh-

rend der ECM-Bearbeitung). Ansonsten erfolgte keine weitere Politur der Oberfläche. Zur Analyse der Stromausbeute wurden die Probekörper zuerst in Isopropanol und Aceton und anschließend mit demineralisiertem Wasser gereinigt, um evtl. vorhandene Ölrückstände aus der Herstellung zu entfernen. Anschließend wurden sie im Stickstoffstrom getrocknet. Die ECM-Bearbeitungszeit wurde nach Gleichung 3.1 so gewählt, dass alle Probekörper einer Versuchsreihe mit der gleichen Ladungsdichte von ca. 200 Ccm^{-2} bearbeitet wurden. Niedrige Stromdichten und Variation des Taktzyklus γ (siehe Gleichung 2.24) wurden also durch jeweils längere Bearbeitungszeiten kompensiert.

$$\gamma \cdot i \cdot t = \text{konst.} \quad (3.1)$$

Nach dem (P)ECM-Experiment wurden die bearbeiteten Teile möglichst schnell entnommen, die Substratoberfläche mit demineralisiertem Wasser gewaschen und wiederum im Stickstoffstrom getrocknet. Durch Differenzwägung wurde der Gewichtsverlust bestimmt. Anschließend erfolgte die Analyse der Oberflächentopographie mit Hilfe eines Perthometers der Firma *Mahr*. Außerdem wurden Weisslichtinterferogramme mit Hilfe eines NewView 5000 Interferometers der Firma *Zygo* aufgenommen.

3.2.4 Abbildungsgenauigkeit

Zur Überprüfung der Abbildungsgenauigkeit und Vergleich der erhaltenen Geometrie mit Simulationsergebnissen (siehe Kapitel 4.3) wurde eine Gegenelektrode mit einem kleineren Durchmesser von 2 mm hergestellt. Durch eine Hülse aus Kunststoff wurde die nicht aktive Fläche isoliert.

3.2.5 Stromdichtepotentialkurven am Strömungskanal

Durch die Verwirklichung des Einsatzes einer Referenzelektrode im Strömungskanal war es möglich, Stromdichtepotentialkurven unter realen Elektrolytströmungsverhältnissen aufzunehmen. Hierzu wurde zunächst ein Potentiostat Modell 273A der Firma *EG&G* (max. 100 V bzw. 1 A) benutzt. Da mit diesem Potentiostat nur Stromdichten bis ca. 5 Acm^{-2} erreicht werden können, und beim ECM weit höhere Stromdichten eingesetzt werden, wurde zur Erzeugung von Stromdichten bis ca.

100 Acm^{-2} ein Labornetzgerät der Firma *Gossen*, angesteuert durch einen Wellenformgenerator TGA 1230 der Firma *Thurbly Thandar Instruments*, verwendet. Die anliegende Zellspannung wurde mit Hilfe des Wellenformgenerators erhöht und dabei der Strom und das Potential gemessen. Diese Versuche wurden also nicht, wie beim Einsatz eines Potentiostaten, unter Potentialkontrolle durchgeführt.

3.3 Rotierende Zylinderelektrode

Für die elektrochemischen Messungen, die sowohl zur Charakterisierung als auch zur Modifizierung der Probenoberfläche dienten, wurden galvanostatische, potentiostatische und potentiodynamische Methoden mit dem in Abschnitt 3.2.5 genannten Potentiostaten durchgeführt. Zur Erzeugung von Strom- bzw. Spannungspulsen wurde dieser mit dem im gleichen Abschnitt genannten Wellenformgenerator angesteuert. Eine Schemazeichnung ist in Abbildung 3.4 (links) dargestellt. Da die Strömungsverhältnisse an der rotierenden Zylinderelektrode (RCE) sehr gut bekannt sind [108, 109], wurde in dieser Arbeit eine RCE Modell 616 der Firma *EG&G Parc* verwendet (siehe Abbildung 3.4 (rechts)). Als Referenzelektrode kam eine kommerziell erhältliche $\text{Ag}/\text{AgCl}/3\text{M KCl}$ -Elektrode der Firma *Metrohm* zum Einsatz. Der Abstand zwischen Referenz- und Arbeitselektrode betrug ca. 1 mm.

Die hier eingesetzten Zylinderscheiben haben einen Durchmesser von 1,2 cm und eine Höhe von 1 mm. Damit ergibt sich eine aktive Oberfläche $A = 0,377 \text{ cm}^2$ zu Beginn des ECM-Experiments.

Die Reynolds-Zahl an der rotierenden Zylinderelektrode ist nach Gleichung 3.2 definiert [108]:

$$Re = \frac{\omega \cdot r^2}{\nu} \quad (3.2)$$

Ab einer Reynolds-Zahl von 200 wird von einer turbulenten Strömung ausgegangen [110], der Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung ist aber fließend [108]. In Tabelle 3.5 sind die Reynolds-Zahlen für verschiedene Umdrehungsgeschwindigkeiten angegeben.

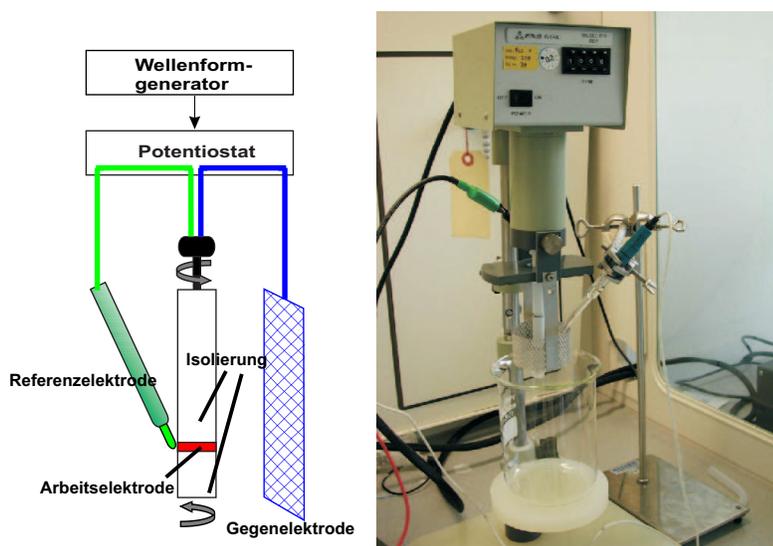


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der rotierenden Zylinderelektrode (links) und eingesetzte RCE (rechts).

3.4 Charakterisierung der Deckschicht

3.4.1 Elektrochemische Charakterisierung

Zur elektrochemischen Charakterisierung der Deckschicht wurden die Zylinderscheiben zunächst in 10%iger HCl-Lösung gebeizt, anschließend mit demineralisiertem Wasser gespült und das (P)ECM-Experiment umgehend gestartet. Danach wurde wieder mit Wasser gewaschen und unter Potentialkontrolle in 1M NaOH-Lösung getaucht und daraufhin die Deckschicht reduziert. Zwischen Ende des ECM-Experiments und dem Start der Reduktion lagen ca. 20 s. Ein Verfahrensdiagramm ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

Zur Auswertung der Schichtdicke wurde durch Integration der Flächeninhalt unter der Kurve bestimmt und nach Flächennormierung die Ladungsdichte bestimmt. Da im Fall der Fe_2O_3 -Schicht durch die einsetzende Wasserstoffentwicklung eine eindeutige Integration nur schwer erfolgen kann, wurden hier der Flächeninhalt auf zwei Methoden bestimmt (siehe Abbildung 3.6).

Tabelle 3.5: Nach Gleichung 3.2 berechnete Reynolds-Zahlen für die in dieser Arbeit verwendete rotierende Zylinderelektrode (mit $r = 6 \text{ mm}$ und $\nu = 1,554 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$).

Umdrehungszahl v_O / Min^{-1}	Reynolds-Zahl
0	0
400	970
800	1941
1200	2911
1600	3882
2000	4852

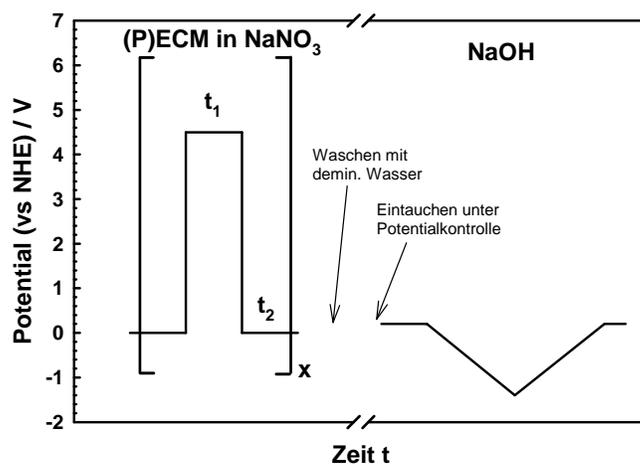


Abbildung 3.5: Verfahrensdiagramm zur Charakterisierung der Deckschicht.

Aus der so erhaltenen Ladung wurde mit Hilfe des Faraday'schen Gesetzes (siehe Gleichung 3.3) die Schichtdicke berechnet (mit $V_M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 30,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; $z(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 6$; $V_M(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 43,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; $z(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 8$; $f_r = 1,5$).

$$d = \frac{Q \cdot V_M}{z \cdot A \cdot f_r \cdot F} \quad (3.3)$$

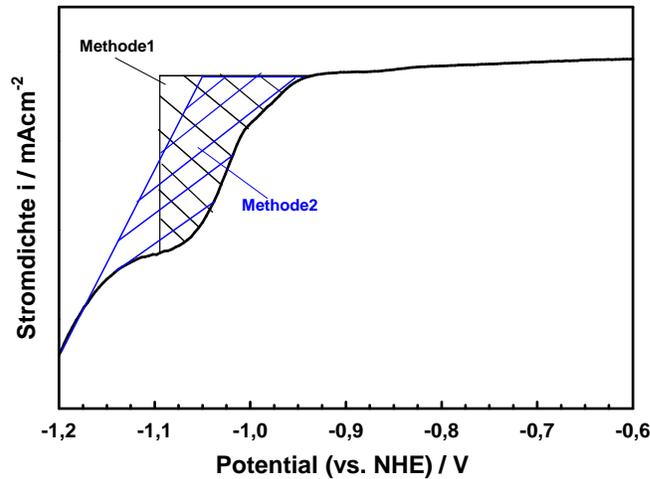


Abbildung 3.6: Darstellung zur Verdeutlichung der Auswertung durch gewählte Methoden zur Integration.

3.4.2 XP-Spektroskopie

Die oberflächenanalytischen Untersuchungen wurden in Düsseldorf an einem modifizierten Escalab V (Firma *VG-Instruments*) mit Unterstützung von Kurowski [111] durchgeführt. Die Anlage besteht aus drei Kammern: Einem Fast - Entry - Lock zur Probeneinschleusung, einer Präparationskammer und einer Analysenkammer. Der vorherrschende Basisdruck während der Messung lag bei $2 \cdot 10^{-10}$ bis $2 \cdot 10^{-9}$ mbar in der Analysenkammer und bei $2 \cdot 10^{-8}$ bis $2 \cdot 10^{-7}$ mbar in der Präparationskammer. Hier standen zwei Ionenquellen zur Verfügung um die Probenoberflächen zu modifizieren.

Für Tiefenprofile wurde eine AG21 (Firma *VG-Instruments*) verwendet. Hierbei wurde die Abtragsrate an Ta_2O_5 Schichten bekannter Schichtdicke regelmäßig bestimmt. Die Abtragsraten lagen zwischen 1,6 und 1,9 nm/min. Der Sputterprozess wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 4 keV und einer Fokussierspannung von 2 keV unter einem Einstrahlwinkel von 45° durchgeführt. Hierbei wurden Sputterströme von 20 bis $35 \mu A cm^{-2}$ gemessen. Als Sputtergas wurde Argon (99,999 %, Firma *Messer Griesheim*) eingesetzt, wobei ein Ar-Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar in der Präparationskammer eingestellt wurde.

In der Analysenkammer stand u.a. die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) zur Verfügung. Die emittierten Elektronen wurden mit einem Kugelsektoranalysator mit Channeltron detektiert. Die Spektrometersteuerung und die Datenerfassung erfolgten über einen angeschlossenen PC mit Hilfe einer im Institut erstellten Mess- und Steuersoftware.

Für die Durchführung der XPS - Messungen wurde zur Erzeugung der Röntgenstrahlung eine Mg/Al Röntgen - Twinanode (Firma *VG Instruments*) verwendet. Ein an der Ausgangsöffnung eingesetztes Aluminiumfenster mit ca. 1 μm Dicke wurde zur Filterung der entstehenden Bremsstrahlung verwendet, wodurch nur Photonen der entsprechenden Energie (1486,6 eV $AlK\alpha$, 1253,6 eV $MgK\alpha$) für die Messungen verwendet wurden. Aufgrund der geringeren Halbwertsbreite der $MgK\alpha$ Strahlung (0,7 eV) wurde vorwiegend diese nicht monochromatisierte Strahlung verwendet. Die Röntgenröhre wurde mit einer Leistung von 250 W betrieben (12,5 kV, 20 mA). Eine Erhöhung der Leistung führt hier nur zu einer Steigerung der mit dem Channeltron ermittelten Zählrate. Die Lage der ermittelten Peaks und deren Halbwertsbreite wurden durch eine Leistungsänderung nicht beeinflusst. Die von der Probe emittierten Photoelektronen werden im Kugelsektoranalysator detektiert. Dieser wurde im Constant Analyser Energy Modus (CAE) betrieben, wobei hier eine Passenergie von 20 eV für Einzelspektren bzw. 50 eV für Übersichtsspektren verwendet wurde. Die Energieachse des Spektrometers wurde durch die Messung spezifischer Signale kalibriert (siehe Tabelle 3.6). Hierfür wurden oxidfrei gesputterte Kupfer-, Silber- und Goldproben zur Kalibration herangezogen. Um die integrierten Intensitäten der gemessenen Signale vergleichen zu können wurden die von Scofield [112] berechneten und die nach Reilmann [113] auf die vorhandene Anlagengeometrie angepassten Photoionisationsquerschnitte σ_{korr} verwendet.

3.5 Verwendete Substrate

Soweit nicht anders erwähnt, kommt in dieser Arbeit als Substrat Armco-Eisen (99,9% Fe) zum Einsatz, welches außer Eisen die in Tabelle 3.7 genannten Zusätze aufweist.

Tabelle 3.6: Signallagen für die Kalibration der Energieachse des ESCA-Spektrometers für XP - Messungen.

Signal	Bindungsenergie / eV ($MgK\alpha$)
$Au4f_{7/2}$	$84,00 \pm 0,01$
$Ag3d_{5/2}$	$368,27 \pm 0,01$
$Cu2p_{3/2}$	$932,66 \pm 0,02$

Tabelle 3.7: Außer Eisen enthaltene Elemente in Gew.-% der in dieser Arbeit verwendeten Substrate [114].

Substrat	Armco	X90CrMoV18	42CrMoS4	100Cr6	C60
Mat.-Nr.	1.0340	1.4112	1.7227	1.3505	1.0601
C	< 0,03	0,85-0,95	0,38-0,45	0,90-1,05	0,57-0,65
Si	Spuren	< 1,00	< 0,40	0,15-0,35	< 0,40
Mn	< 0,03	< 1,00	0,60-0,90	0,25-0,45	0,60-0,90
P	0,010	0,040	0,035	0,030	0,045
S	0,035	0,030	0,02-0,04	0,025	0,045
Cr	-	17-19	0,90-1,20	1,35-1,65	< 0,40
Mo	-	0,90-1,30	0,15-0,30	-	< 0,10
Ni	-	-	-	< 0,30	< 0,40
V	-	0,07-0,12	-	-	
Al	Spuren	-	-	-	
Cu	< 0,03	-	-	< 0,30	
N	0,005	-	-	-	

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Grundlegende Untersuchungen

4.1.1 Stromdichtepotentialkurven an der RCE

Stromdichtepotentialkurven an der rotierenden Zylinderelektrode dienen zu grundlegenden Untersuchungen des elektrochemischen Verhaltens von Eisen in $NaNO_3$ -Elektrolyt und sind in Abbildung 4.1 bei unterschiedlichen Umdrehungszahlen dargestellt.

Es ist eine deutliche Abhängigkeit des Verlaufs von der Umdrehungsgeschwindigkeit zu erkennen. Je höher diese Geschwindigkeit ist, desto größer ist die Steigung im transpassiven Bereich. Dieser Sachverhalt deutet auf die Abhängigkeit vom Stofftransport hin, da mit steigender Umdrehungszahl die Diffusionsschichtdicke abnimmt, wie sie schon von Datta et al. [15, 66] beschrieben wurde.

Die Auswertung der Steigung im transpassiven Bereich ergibt den Widerstand R . Die Werte für den Widerstand und das Ergebnis der Extrapolation der aufsteigenden Geraden im transpassiven Bereich auf eine Stromdichte von 0 sind in Tabelle 4.1 (siehe Seite 41) zusammengefasst. Die Extrapolation auf ca. 1,8 V weist auf das Vorhandensein einer Passivschicht in allen Experimenten hin [41].

Beim Vergleich mit Abbildung 2.4 (siehe Seite 14) sind die in diesen Experimen-

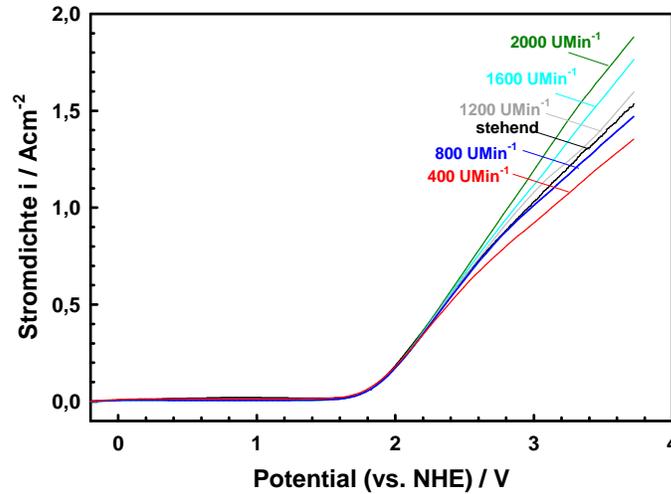


Abbildung 4.1: Hinlauf der geglätteten Stromdichtepotentialkurven von Eisen in NaNO_3 -Lösung bei unterschiedlichen Umdrehungszahlen ($dU/dt = 2 \text{ V/s}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

ten erreichten Stromdichten im Bereich der sichtbaren Gasblasenbildung ($Q_{ges} < 1 \text{ Ccm}^{-2}$, mit typ. η_{Fe} ca. 10% (vgl. Abb. 4.14) folgt $Q_{Fe} < 100 \text{ mCcm}^{-2}$). Ein nennenswerter Metallabtrag und die Bildung der hochviskosen Grenzschicht (vgl. Kapitel 4.1.5 und 4.2.5) findet dabei nicht statt. Aus diesem Grund ist eine Ausweitung der Versuche unter realen Strömungsbedingungen bis in hohe Stromdichtebereiche erforderlich (siehe Kapitel 4.1.2).

Eine Besonderheit ergibt sich im Rücklauf nach der anodischen Polarisation. Das zugehörige Schaubild ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Bei stehender Elektrode ohne Rotation ist im Rücklauf eine aktive Eisenauflösung bei einem Potential um ca. 0 V zu beobachten, die auf die durch die Sauerstoffentwicklung stattfindende pH-Wert-Senkung in der Grenzschicht nach Gleichung 2.7 zurückzuführen ist. Die Ansäuerung in der Grenzschicht bewirkt einen Zusammenbruch der Passivschicht. Bei Rotation bleibt die Passivschicht hingegen erhalten. Dies wird auch durch bereits in [41] veröffentlichte Ergebnisse bestätigt, bei welchen in einer Kapillartropfenzelle [115, 116] durch verschiedene Potentialvorschübe zwischen 1,7 und

2,0 V dieser Effekt der aktiven Auflösung unter anderen Bedingungen beschrieben wird.

Der Oxidationspeak um 1 V bei stehender Elektrode stammt von einer Nitritoxidation, auf welche näher in Abschnitt 4.1.4 eingegangen wird.

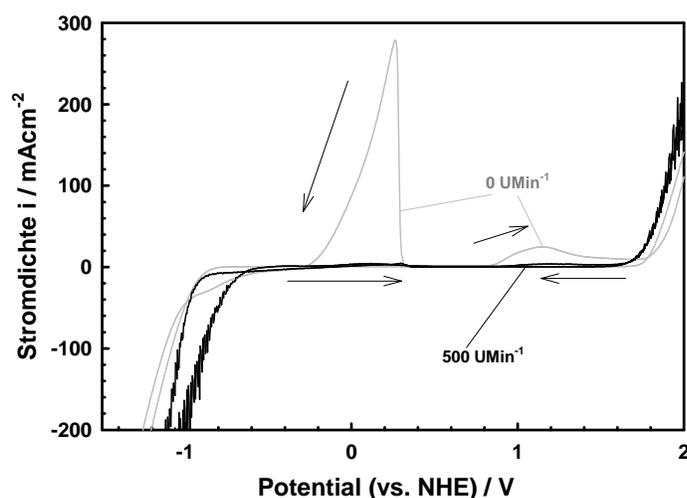


Abbildung 4.2: Cyclovoltamogramm von Eisen in NaNO_3 -Lösung an der RCE bei 0 und 500 UMin^{-1} ($dU/dt = 40 \text{ mV/s}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

4.1.2 Stromdichtepotentialkurven am Strömungskanal

Durch die bisherige 2-Elektrodenanordnung am Strömungskanal konnte unter den beim ECM vorherrschenden Strömungsbedingungen keine Aufnahme von Stromdichtepotentialkurven erfolgen. Der hohe Zellwiderstand der stattdessen verwendeten rotierenden Zylinderelektrode limitierte die Stromdichte auf $i_{max} < 2 \text{ Acm}^{-2}$. Die in dieser Arbeit realisierte 3-Elektrodenanordnung an dieser Apparatur ermöglichte die Aufnahme von Stromdichtepotentialkurven. Diese sind bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten in Abbildung 4.3 abgebildet. Man erkennt sehr gut den Übergang von laminarem in turbulentes Strömungsverhalten zwischen $2,5$ und 4 ms^{-1} Strömungsgeschwindigkeit. Während bei $2,5 \text{ ms}^{-1}$ ab einem Potential von

1,8 V im Anstieg noch die Bildung und Ablösung von Gasblasen zu beobachten ist, zeigt der Verlauf ab einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 ms^{-1} ohmsches Verhalten. Ab dieser Strömungsgeschwindigkeit ist der Verlauf der Kurven nahezu gleich und es ist keine Abhängigkeit vom Stofftransport erkennbar.

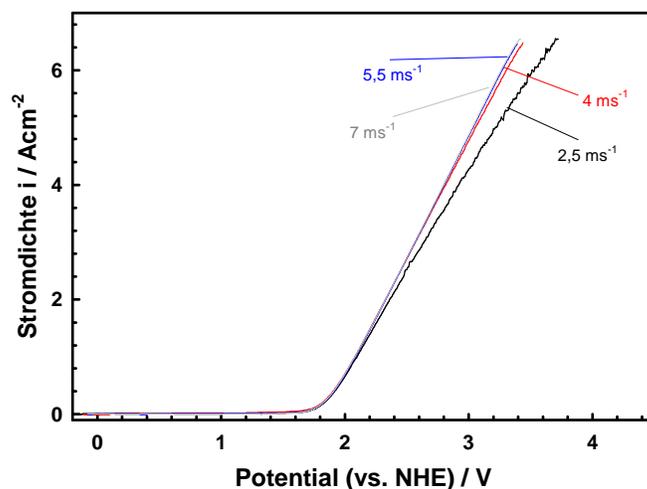


Abbildung 4.3: *Hinlauf der geglätteten Stromdichtepotentialkurven von Eisen in NaNO_3 -Lösung im Strömungskanal bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten ($dU/dt = 2 \text{ V/s}$, $T = 25^\circ\text{C}$).*

Die Auswertung der Steigung der Geraden im U/I-Kennfeld ab 1,8 V und Extrapolation auf eine Stromdichte von 0 ergibt die in Tabelle 4.1 zusammengefassten Werte. Der im Vergleich zur RCE deutlich kleinere Widerstand ergibt sich aus der näheren Positionierung der Referenzelektrode zur Anode (RCE: 1mm; Strömungskanal: $250 \mu\text{m}$). Die Extrapolation auf ein Potential von 1,8 V deutet auf eine ähnlich beschaffene Passivschicht in allen Experimenten hin.

Tabelle 4.1: Aus den Experimenten an der rotierenden Zylinderelektrode und dem Strömungskanal erhaltene Werte für den Widerstand und Extrapolation auf eine Stromdichte von 0.

Rotierende Zylinderelektrode			
Umdrehungszahl v_O / Min^{-1}	Widerstand 2-2,5V / Ωcm^2	Widerstand 2,5-3,5V / Ωcm^2	Beginn transp. Bereich / V
0	1,08	1,30	1,8
400	1,16	1,53	1,7
800	1,05	1,31	1,8
1200	1,01	1,12	1,8
1600	1,00	1,10	1,8
2000	0,97	0,96	1,8
Strömungskanal			
Strömungsge- schwindigkeit / ms^{-1}	Widerstand 2-2,5V / Ωcm^2	Widerstand 2,5-3,5V / Ωcm^2	Beginn transp. Bereich / V
2,5	0,27	0,28	1,8
4	0,25	0,24	1,8
5,5	0,24	0,23	1,8
7	0,25	0,23	1,8

4.1.3 'Hoch'stromdichtepotentialkurven am Strömungskanal

Wie in Abschnitt 3.2.5 bereits erwähnt, wurde zur Aufnahme von 'Hoch'stromdichtepotentialkurven kein Potentiostat verwendet. Durch diesen neuen Versuchsaufbau ist nun die Aufnahme von Strom-/Spannungskurven bis in Stromdichtebereiche von $i < 100 \text{ Acm}^{-2}$ möglich. Zur Überprüfung der Ergebnisse von Experimenten mit gemessenem Potential und solcher unter Potentialkontrolle ist in Abbildung 4.4 ein Vergleich beider Messungen abgebildet.

Da der Unterschied zwischen gemessenem Potential und den Versuchen unter Potentialkontrolle bei 6 Acm^{-2} $\Delta U < 0,4 \text{ V}$ besteht, konnten auf diese Weise Cyclovoltamogramme bis in sehr hohe Stromdichtebereiche aufgenommen werden. Diese sind in Abbildung 4.5 für verschiedene Substrate dargestellt. Bis zu sehr hohen

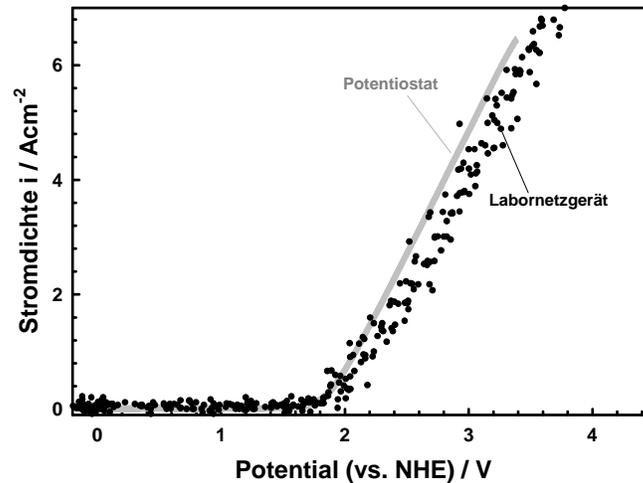


Abbildung 4.4: *Stromdichtepotentialkurven von Eisen im Strömungskanal zum Vergleich von Experimenten mit dem Potentiostat unter Potentialkontrolle (grau) und solchen mit dem Labornetzgerät mit gemessenem Potential (schwarz) ($dU/dt = 2\text{ V/s}$, $u = 7\text{ m s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$).*

Potentialen ist bei allen Stählen kein nennenswerter Einfluss des Stofftransports festzustellen. Als Besonderheit zeigt Eisen, im Gegensatz zu den Stählen, kaum Hysterese und der Hin- und Rücklauf sind nahezu deckungsgleich, was als Hinweis auf den Kohlenstoffgehalt gedeutet werden kann. Die im Stahl enthaltenen Carbide sind elektrochemisch inert und reichern sich mit dem elektrochemischen Abtrag an der Oberfläche an [24, 25]. Die Extrapolation aller untersuchten Substrate auf 1,8 V lässt einen Rückschluss auf eine vergleichbare Passivschicht auf der Substratoberfläche zu. Der in diesen Versuchen erlangte Fortschritt liegt in der Erreichung von Stromdichten bis zu 100 A cm^{-2} unter realen Strömungsverhältnissen, während bisher nur Stromdichten von 6 A cm^{-2} erreicht werden konnten. Die Stromausbeuten η (siehe Kapitel 4.2.2) liegen im Bereich von 80 %, statt 5 % bei 5 A cm^{-2} , und liegen damit im ECM-typischen Bereich.

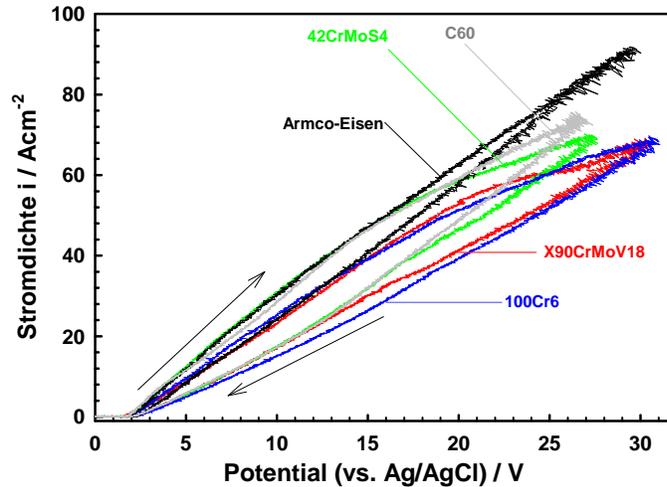


Abbildung 4.5: Hochstromdichtepotentialkurven von Eisen und verschiedenen Stählen im Strömungskanal in NaNO_3 -Lösung bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 7 m s^{-1} ($dU/dt = 2\text{ V/s}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

4.1.4 Nitritbildung beim ECM

Innerhalb des *SPECTRUM*-Projekts ist ein Einsatz von Reversepulsen (also kurzen kathodischen Pulsen) geplant. Diese sollen zur Reduktion der Passivschicht und zur Reinigung der Gegenelektrode eingesetzt werden um eine höhere Präzision zu erreichen [117]. Hier soll dieser Einsatz von Reversepulsen auf die Nitritbildung im ECM-Elektrolyt untersucht werden.

Hierzu wurden zunächst einer NaNO_3 -Lösung unterschiedliche Mengen von NaNO_2 zugegeben und anschließend Cyclovoltamogramme an Platindraht gestartet. Man erkennt in Abbildung 4.6 sehr gut die Nitritoxidation um ein Potential von $1,25\text{ V}$ mit steigender Konzentration von Nitrit im ECM-Elektrolyt.

Anschließend wurden Cyclovoltamogramme an Eisen mit unterschiedlicher Vorkonditionierung aufgenommen. Diese sind in Abbildung 4.7 abgebildet. Startet man ein Cyclovoltamogramm nach einer Vorkonditionierung von 10 s bei -2 V so ist ein starker Nitritoxidationspeak im anschließenden Cyclovoltamogramm zu erkennen.

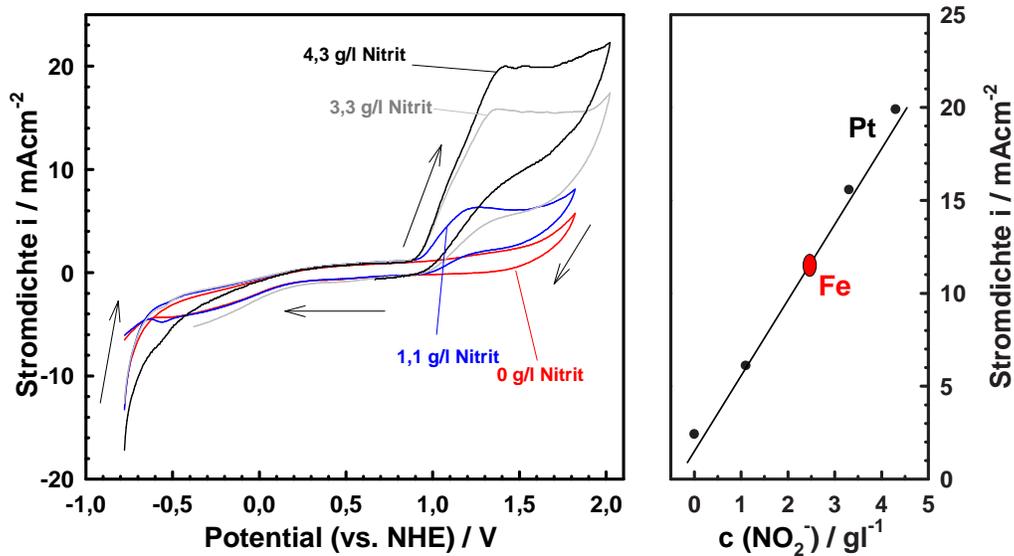


Abbildung 4.6: Stromdichtepotentialkurven einer NaNO_3 -Lösung mit unterschiedlichem Nitritgehalt an Platindraht ($dU/dt = 40 \text{ mV/s}$) (links) und die sich daraus ergebende Abhängigkeit der Stromdichte über der Nitritkonzentration bei einem Potential von 1,5 V (rechts).

Durch Vergleich mit Abbildung 4.6 (rechts) ist ein Nitritgehalt $c_{\text{NO}_2^-}$ von ca. 3 g/l ableitbar. Schwächer ist dieser Oxidationspeak ausgebildet, wenn ohne Vorkonditionierung ein CV bei einem Potential von -2 V gestartet wird. Es tritt keine Nitritoxidation auf, wenn, wie beim klassischen ECM üblich, vom Ruhepotential aus nur anodisch polarisiert wird. Für den Einsatz von Reversepulsen bedeuten diese Ergebnisse eine zunehmende Nitritkonzentration im ECM Elektrolyten. Die Auswirkungen auf die Oberflächenqualität und Präzision müssen noch untersucht werden.

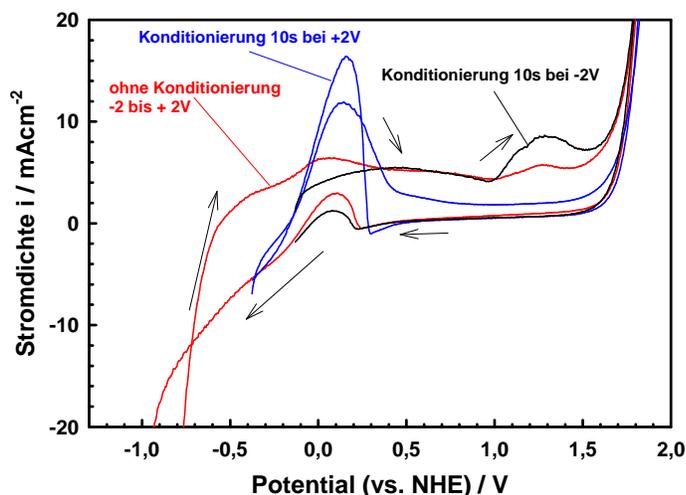


Abbildung 4.7: Zur Untersuchung der Nitritbildung aufgenommene Stromdichte-potentialkurven von Eisen in NaNO_3 -Lösung an der rotierenden Zylinderelektrode bei 500 U Min^{-1} nach verschiedener Vorkonditionierung ($dU/dt = 100 \text{ mV/s}$).

4.1.5 ‘Honig’-Messungen

Innerhalb des *SPECTRUM*-Projekts wurde ein neues Modell zum ECM erstellt, das von zwei Schichten ausgeht (siehe Abschnitt 2.2). Es liegt nahe, dass die darin beschriebene hochviskose Grenzschicht aus übersättigter Eisennitrat-Lösung besteht, da einerseits Nitrationen aus dem Elektrolyten durch Migration und andererseits durch den Auflösungsprozess Eisenionen an der Substratoberfläche angereichert werden. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ hat einen Schmelzpunkt von 47°C und kristallisiert auch nach Abkühlung auf Raumtemperatur nach mehreren Stunden nicht aus. Mit dieser Schmelze wurde die Grenzschicht simuliert und das elektrochemische Verhalten von Eisen darin untersucht. Das zugehörige Cyclovoltamogramm ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

Im Gegensatz zum ECM-Elektrolyt tritt hier immer ein aktiver Auflösungsbe-
reich bei $U_0^1 = -0,4 \text{ V}$ auf, was an dem niedrigen pH-Wert der Schmelze (≈ 0)
liegt. Die Extrapolation des transpassiven Bereiches auf eine Stromdichte von 0

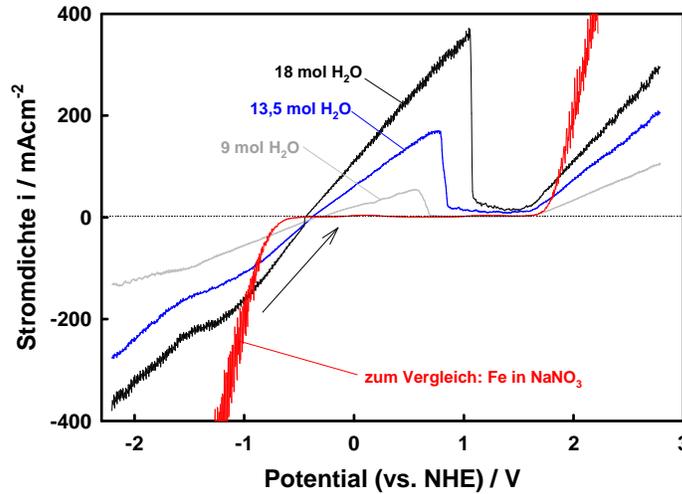


Abbildung 4.8: *Cyclovoltamogramme von Eisen in einer $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ -Schmelze und Verdünnungen um Faktor 1,5 (13,5 mol H_2O) bzw. 2 (18 mol H_2O) an der rotierenden Zylinderelektrode ($500 UMin^{-1}$) bei $50^\circ C$ ($dU/dt = 100 mV/s$). Zum Vergleich ist zusätzlich das Cyclovoltamogramm von Fe in $NaNO_3$ (aus Abbildung 4.2) dargestellt.*

ergibt hier ein ungefähres Potential von $U_0^2 = 1,6 V$. Die extrapolierten Geraden bei U_0^1 und U_0^2 verlaufen parallel und es gilt hier $R_1 = R_2$. Die Werte für diese Widerstände sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Der Widerstand steigt mit höherer Eisenkonzentration c_{Fe} im Elektrolyten. Im negativen Potentialbereich sind Reduktionsreaktionen, die nicht eindeutig zugeordnet werden können, zu beobachten.

Tabelle 4.2: *Sich aus den Cyclovoltamogrammen von Eisen in Eisennitratschmelze ergebende Widerstände.*

	$R_1 / \Omega cm^2$	$R_2 / \Omega cm^2$
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	11,8	11,8
$Fe(NO_3)_3 \cdot 13,5H_2O$	6,1	6,1
$Fe(NO_3)_3 \cdot 18H_2O$	4,3	4,3

Auch bei Verdünnung der Schmelze um den Faktor 1,5 bzw. 2 (siehe Abbildung 4.8) zeigen sich ähnliche Kurvenverläufe. Einzig der aktive Auflösungsbereich ist mit zunehmender Verdünnung stärker ausgebildet. Insgesamt gleichen die Cyclovoltamogramme der Verdünnungen immer mehr des CV's von Eisen in verdünnter Salpetersäure [43].

4.2 Messungen im Strömungskanal

4.2.1 Oberflächenqualität

Die Qualifizierung der Oberflächenqualität nach der ECM-Bearbeitung in Abhängigkeit der Stromdichte i , der Pulslänge t_{on} usw., erfolgt in dieser Arbeit vor allem nach zwei Gesichtspunkten: Der Rauheit (R_z bzw. R_{max}) und der Oberflächenbeschaffenheit (Vorhandensein einer Deckschicht). Dazu wurden folgende Messmethoden und -verfahren verwendet:

- Perthometer
- optisches Mikroskop (Farbe)
- REM
- AFM
- Weisslicht-Interferometer

Durch den Einsatz von Strompulsen kann die erhaltene Oberflächenqualität, wie in Abbildung 4.9 gezeigt, deutlich gesteigert werden. Als Vergleich dienen die mit Gleichstrom (DC) durchgeführten Experimente. Diese weisen alle eine gebildete Deckschicht auf, die bei einer Stromdichte von 20 bzw. 40 Acm^{-2} fragmentiert durchbrochen ist und auch glänzende Bereiche zeigt. Die Deckschicht scheint bei diesem Beispiel mit Einfluss der Elektrolytströmung durchbrochen, weshalb die Rauigkeitsmessungen quer und längs zur Elektrolytströmungsrichtung gemessen wird (vgl. Abb. 4.12). Die Rauhtiefe ist aber in beiden Richtungen vergleichbar. Bei 60 und 80 Acm^{-2} erfolgt eine gleichmäßige Deckschichtbildung.

Nach Puls1-Experimenten ist in allen Stromdichtebereichen durchgängig die Bildung einer Deckschicht zu beobachten (bei 5 Acm^{-2} ohne nennenswerten Abtrag glänzend). Ein anderes Bild zeigt sich nach Puls2-Experimenten. Ab einer Stromdichte von 40 Acm^{-2} ist die Oberfläche metallisch blank und sehr glatt (in Bild 4.9 wegen Reflexionen schlecht zu sehen).

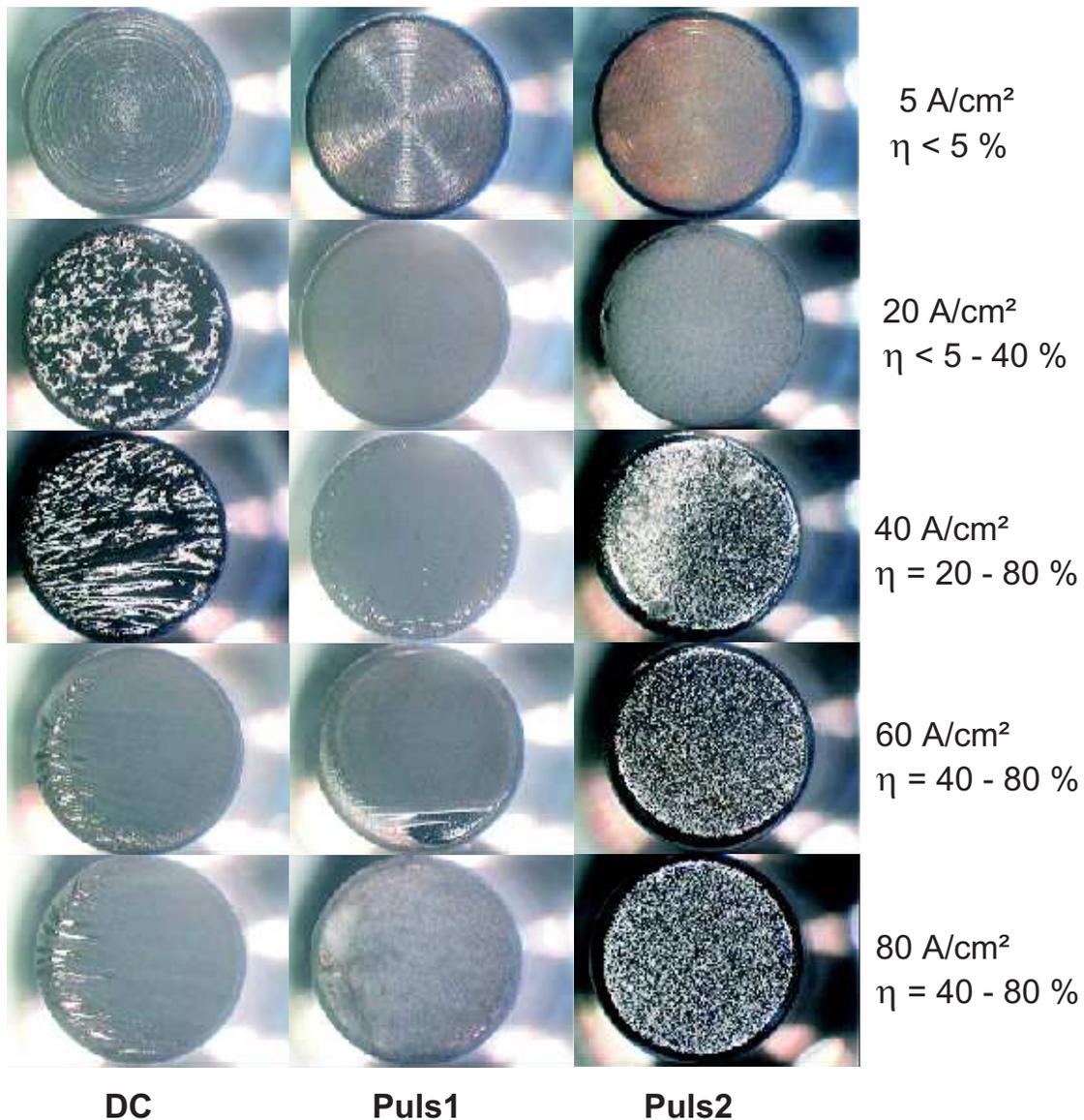


Abbildung 4.9: Erhaltene Oberflächen nach PECM-Experimenten bei verschiedenen Stromdichten und einer Elektrolyttemperatur von 25°C. Puls2-Experimente zeigen im Vergleich zu DC und Puls1-Versuchen blanke Oberflächen (Ladungsdichte ca. 200 Ccm⁻²; $t_{Puls1} < t_{Puls2}$, siehe Fußnote Seite 24). Zuordnung der Stromausbeute η nach Abbildung 4.14.

Diese Tatsache ist in REM-Aufnahmen klarer zu erkennen, die in Abbildung 4.10 abgebildet sind. Die mit Gleichstrom entstehende poröse Deckschicht (links) gegen die mit PECM metallisch glänzende Oberfläche, in der die Kornstruktur des Substrates zu sehen ist.

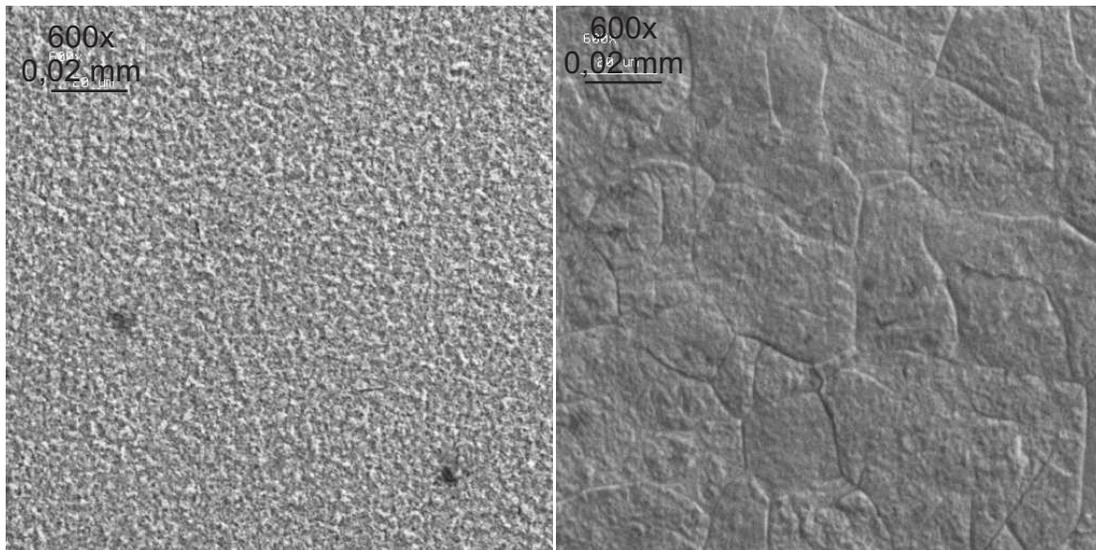


Abbildung 4.10: REM-Aufnahmen von Eisen nach ECM-Bearbeitung bei 40 Acm^{-2} mit Gleichstrom (links) und Puls2 (rechts).

Die Analyse der Oberflächenbeschaffenheit zeigt die gute Qualität nach Puls2-Experimenten. Dies zeigt die Auftragung von R_{max} gegen die Stromdichte in Abbildung 4.12. Die mit Puls1 behandelten Oberflächen sind zwar auch sehr glatt, was auf eine andere Beschaffenheit als bei der Behandlung mit Gleichstrom hinweist, aber auch mit einer Deckschicht belegt. Ein Unterschied der Messungen in und quer zur Strömungsrichtung besteht in Puls1- und Puls2-Experimenten nicht.

Bei genauerer Betrachtung eines typischen Oberflächenprofils nach der ECM-Bearbeitung fällt auf, dass nach der Bearbeitung, im Profil Spitzen in fast regelmäßigem Abstand auftreten. Vergleicht man dieses Profil nach der ECM-Bearbeitung mit einem Gefügebild einer unbearbeiteten, frisch geätzten Eisenoberfläche, wie in Abbildung 4.11 dargestellt, so kann durch ungefähres Abzählen der

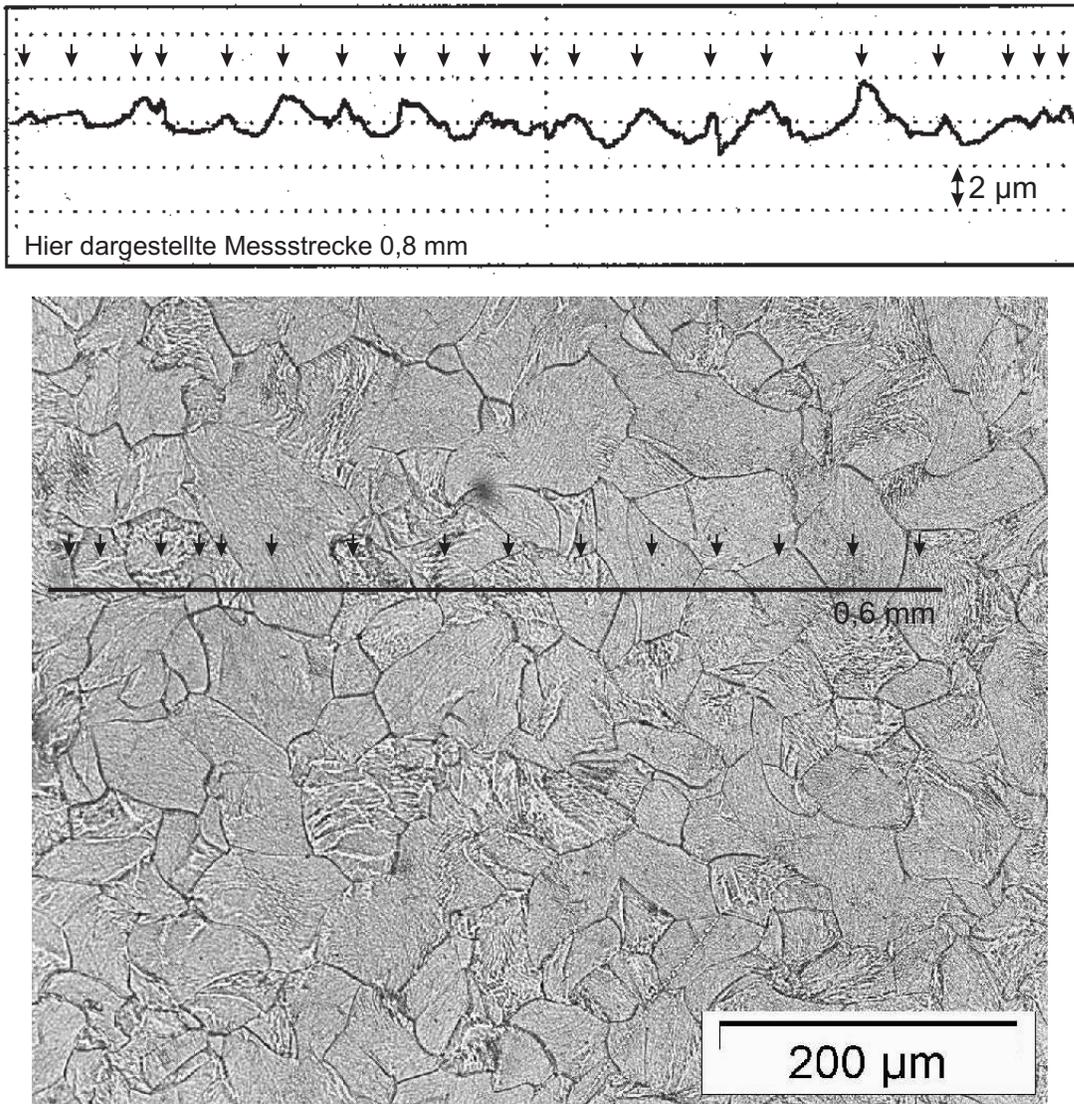


Abbildung 4.11: *Typisches Profil einer ECM behandelten Eisenoberfläche (oben). Zum Vergleich ein Gefügebild (geätzt mit 3% alkoholischer HNO_3) (unten) mit willkürlich eingezeichneter Messstrecke eines Profils. Körner sind durch Pfeile gekennzeichnet.*

Spitzen eine Übereinstimmung mit den Körnern im Metall beobachtet werden. Das bedeutet, dass bei der elektrochemischen Auflösung von Eisen Korngrenzen bevorzugt abgetragen werden. Diese Tatsache wird auch durch die in Abbildung 4.13 gezeigte AFM-Aufnahme, die von C. Rosenkranz bei Dr. F. Karman, Ungarische

Akademie der Wissenschaften in Budapest, aufgenommen wurden, bestätigt. Da sich Fremdpartikel wie z.B. Tertiärzementit und auch oxidische Einschlüsse an den Korngrenzen anhäufen, gibt es hier einen Erosions-Korrosionsmechanismus, wie von Haisch et al. [24,25] im Fall von Carbiden beschrieben.

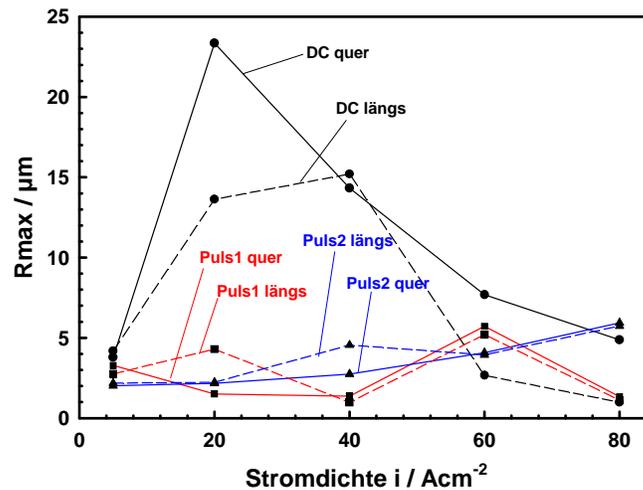


Abbildung 4.12: Auftragung der maximalen Rauhtiefe R_{max} der Proben aus Abbildung 4.9 gegen die Stromdichte, längs (gestrichelte Linien) und quer zur Elektrolytströmung (durchgezogene Linien) gemessen. Pulsexperimente zeigen eine deutlich glattere Oberfläche als Experimente mit Gleichstrom.

4.2.2 Stromausbeute

Die Stromausbeuten für die ECM-Experimente nach dem Faraday'schen Gesetz sind in Abbildung 4.14 abgebildet. Diese sind für eine Auflösungsvalenz von $n=2$ berechnet. Bei niedrigen Stromdichten ist nahezu kein Abtrag zu beobachten. Abhängig von der Pulslänge steigt η dann im mittleren Stromdichtebereich an. Je länger die Strompulse sind, desto stärker der Anstieg in der Stromausbeute. Während Experimente mit Gleichstrom und Puls1 bei $i > 40 Acm^{-2}$ ungefähr die gleichen Stromausbeuten aufweisen, sind diese bei Puls2-Experimenten deutlich

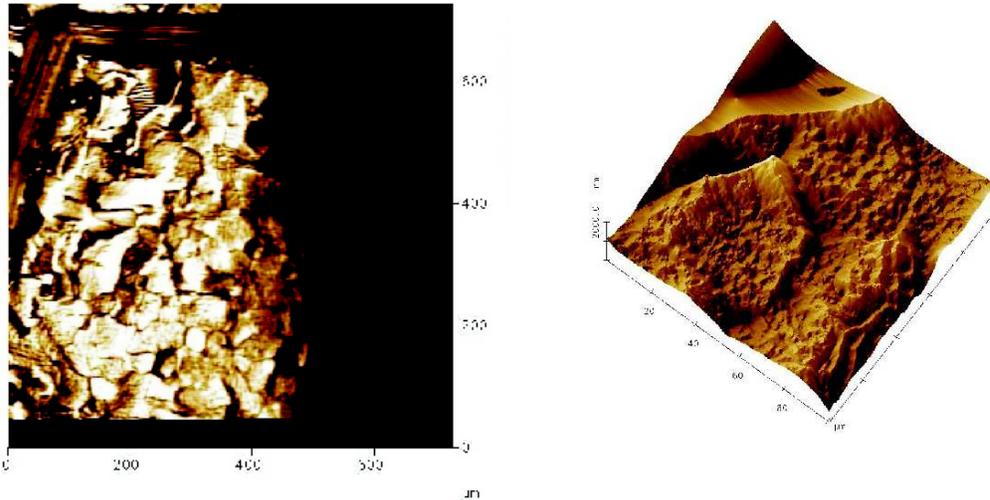


Abbildung 4.13: AFM-Aufnahme einer im Strömungskanal mit Puls2-Bedingungen bei 40 Acm^{-2} präparierten Probe. Korngrenzen werden bevorzugt abgetragen.

höher ($> 66\%$) und schließen eine ausschließlich passive Auflösung von Fe^{3+} nach Gleichung 2.5 aus. Eine Stromausbeute von 66% , berechnet für $n=2$, entspricht einer Stromausbeute von 100% , wenn stattdessen eine passive Auflösung ($n=3$) vorliegt.

Durch ECM-Experimente mit unterschiedlicher Bearbeitungszeit (siehe Abbildung 4.15) wird klar, dass die Stromausbeute bereits nach $t=10 \text{ s}$ (Abtrag $< 20 \mu\text{m}$) unabhängig von der Bearbeitungszeit ist.

Bei einer Pulsart und bei DC ist die Stromausbeute $\eta \neq f(t)$. Wenn die Dicke der Deckschicht während der Bearbeitung zunimmt (vgl. Kapitel 4.4) dann gilt: $\eta \neq f(d)$. Im Fall von PECM kann davon ausgegangen werden, dass mit jedem neuen Puls der gesamte Prozess von vorne beginnt. Es gibt keinen Einfluss eines vorangegangenen Pulses auf den nachfolgenden. Da bei Puls1-Versuchen durchgängig nur eine sehr niedrige Stromausbeute von 10% erzielt wird, und durch die Sauerstoffentwicklung eine Ansäuerung der Grenzschicht unmittelbar über der Substratoberfläche erfolgt, ist ein Ätzangriff und die zumindest teilweise Auflösung

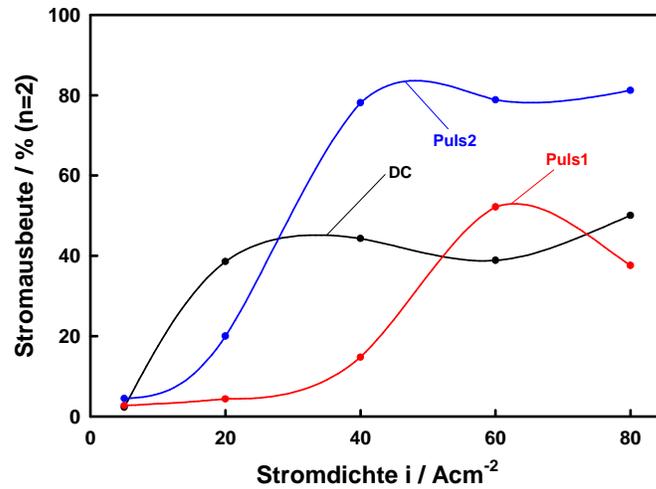


Abbildung 4.14: Durch Gewichtsverlust bestimmte Stromausbeute über der Stromdichte für Eisen im Strömungskanal bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 7 ms^{-1} und einer Temperatur von 25°C .

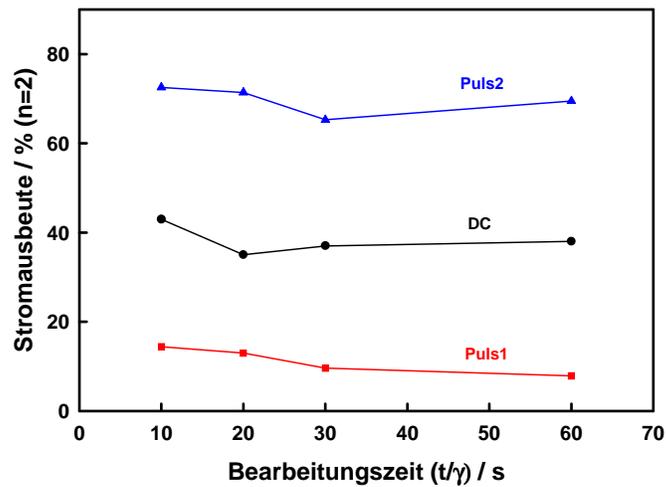


Abbildung 4.15: Durch Gewichtsverlust bestimmte Stromausbeute für Eisen über der Bearbeitungszeit bei einer Stromdichte von 30 Acm^{-2} (Abtrag $< 100 \mu\text{m}$).

der Deckschicht hier sehr wahrscheinlich. Obwohl also $\eta_{O_2} \gg \eta_{Fe}$ und mit dieser Reaktion der pH-Wert sinkt, gibt es eine Deckschichtbildung und die Oxidschicht wird nicht durch die saure Grenzschicht angegriffen.

Außerdem bedeuten diese Ergebnisse, dass die Stromausbeute während längerer Pulse über einen gewissen Zeitraum deutlich höher als die hier erzielten 80 % sein muss, um nach einem Puls2-Experiment insgesamt 80 % (bei 25 und 50°C) zu erreichen. Während eines längeren Pulses gibt es also einen Zeitraum, in welchem eine ausschließlich aktive Auflösung von Eisen nach Gleichung 2.3 erfolgt.

4.2.3 Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der Temperatur auf die Stromausbeute ist in Abbildung 4.16 dargestellt. Mit steigender Temperatur sinkt die Stromausbeute und es wird eine höhere Stromdichte gebraucht (von 20 Acm^{-2} (5°C) bis auf 60 Acm^{-2} (50°C)), bis das Maximum der Stromausbeute erreicht ist. Es wird also mit steigender Temperatur die Sauerstoffentwicklung kinetisch begünstigt. Auch bei 5°C wird unter Gleichstrom- und Puls1-Bedingungen keine Stromausbeute von über 60% erreicht, was die dreiwertige Eisenauflösung in diesen Fällen wahrscheinlich macht.

Mit steigender Elektrolyttemperatur wird die Sauerstoffentwicklung an der Substratoberfläche bevorzugt und die Eisenauflösung zurückgedrängt. In Abbildung 4.17 sind die Teilstromdichten der Eisenauflösung $i_{Fe^{n+}}$ und der Sauerstoffentwicklung i_{O_2} schematisch als Funktion der Temperatur dargestellt (zur Vereinfachung wird der Kurvenverlauf linear angenommen) [84]. Die Eisenauflösung zeigt kaum eine Abhängigkeit von der vorherrschenden Temperatur, weil die Aktivierungsenergie relativ niedrig ist [14]. Die Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffentwicklung ist jedoch sehr groß [14]. Daher dominiert die Sauerstoffentwicklung den ECM-Prozess bei hohen Temperaturen.

Auch die erhaltene Oberflächenqualität zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit. Eine Übersicht ist in Abbildung 4.18 gegeben. Bei niedriger Temperatur ist nahezu keine Oberfläche mit einer Deckschicht belegt, während bei 50°C alle

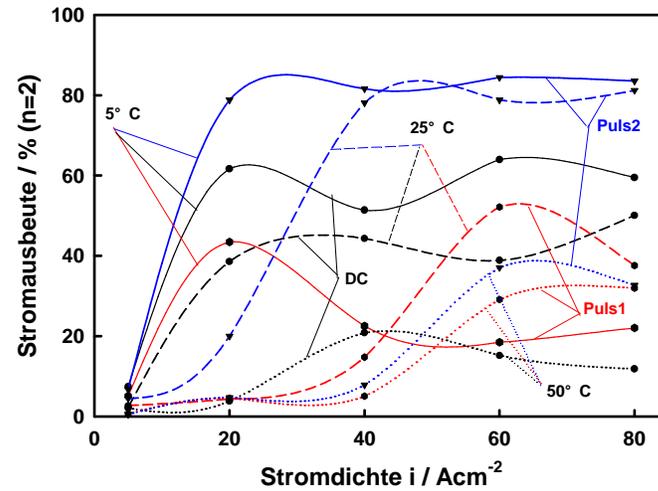


Abbildung 4.16: Durch Gewichtsverlust bestimmte Stromausbeute über der Stromdichte für Eisen im Strömungskanal bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 7 m s^{-1} und verschiedenen Temperaturen.

Werkstücke eine Deckschicht aufweisen. Insgesamt gilt, dass bei hohen Stromausbeuten meistens keine Deckschicht auftritt.

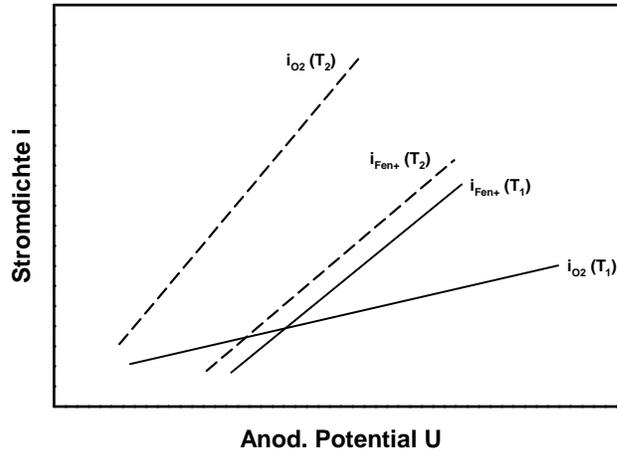


Abbildung 4.17: Schematische Erklärung für die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Temperatur [84]. Die Teilstromdichten für die Eisenauflösung $i_{Fe^{n+}}$ und die Sauerstoffentwicklung i_{O_2} als Funktion des Anodenpotentials bei verschiedenen Temperaturen ($T_2 > T_1$).

4.2.4 Einfluss der Elektrolytströmung

Um den Einfluss der Elektrolytströmung auf die Stromausbeute zu untersuchen, wurde die Strömungsgeschwindigkeit variiert. Auf Pulsversuche wirkt sich die Strömungsgeschwindigkeit nahezu nicht aus, während Gleichstromversuche sehr anfällig auf diese reagieren. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.19 dargestellt.

Da die Strömungsgeschwindigkeit nur einen Einfluss auf Gleichstromversuche hat, wurde unter diesen Bedingungen auch der Einfluss der Strömungsart untersucht. Dazu wurde eine Druckluftmembranpumpe benutzt, die im Mittel eine gemessene Strömungsgeschwindigkeit von 7 m/s hat, aber eine Pulsation aufweist. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.20 abgebildet. Auch hier wird deutlich wie anfällig der Gleichstromprozess auf die Strömung ist. Die Stromausbeute ist deutlich niedriger als mit einer gleichmäßigen Strömung der Zahnradpumpe.

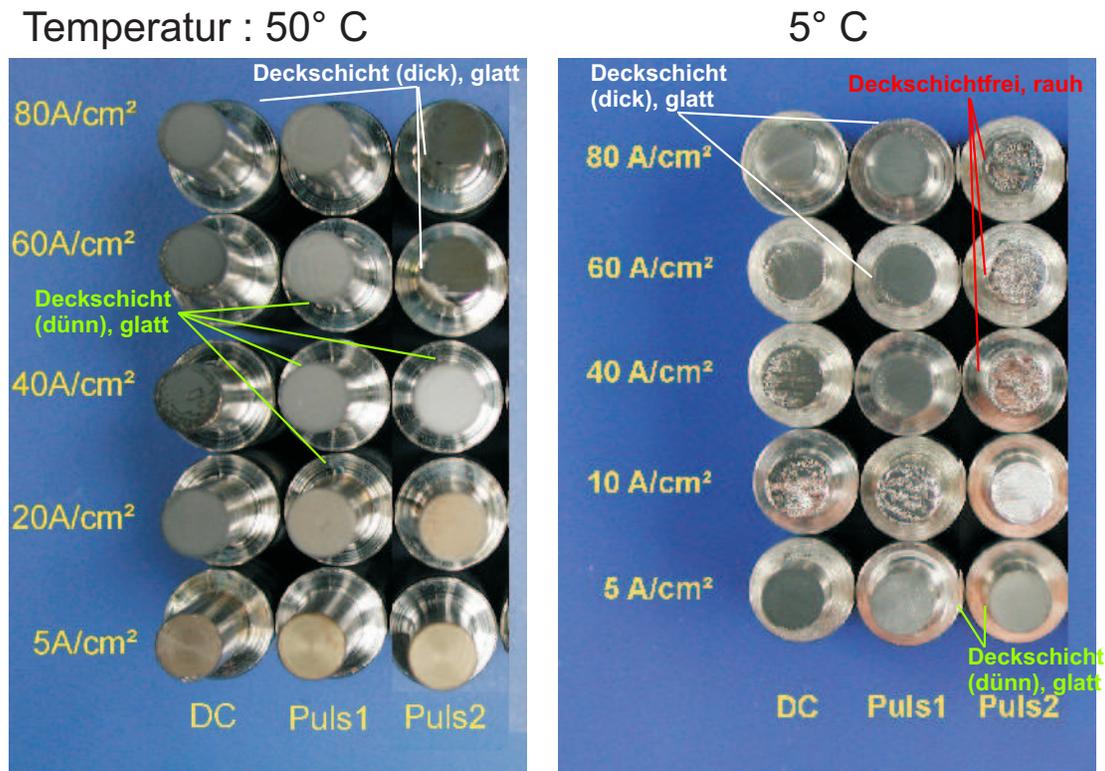


Abbildung 4.18: Erhaltene Oberflächen nach ECM-Versuchen im Strömungskanal bei Temperaturen von 50°C (links) und 5°C (rechts). Markante Beispiele sind gekennzeichnet. (Ladungsdichte ca. 200 Ccm⁻²; $t_{Puls1} < t_{Puls2}$, siehe Fußnote Seite 24)

4.2.5 Zusammenfassung der Versuche im Strömungskanal und resultierendes Modell

Es stehen mehrere ablaufende Prozesse in direkter Konkurrenz. Das sind vor allem das Ätzen und Polieren einerseits und die Deckschichtbildung und -auflösung andererseits. Durch den Ätzprozess wird vor allem Metall abgetragen, d.h. durch diesen wird vor allem die Abtragtiefe bestimmt, während beim Polierprozess vor allem eine Einebnung der Oberfläche erreicht wird. Beide sind vor allem abhängig von der Temperatur, der Gesamtstromdichte und der Pulslänge:

$$i_{Aetz}/i_{Pol} = f(T, i, t_{on}) \quad (4.1)$$

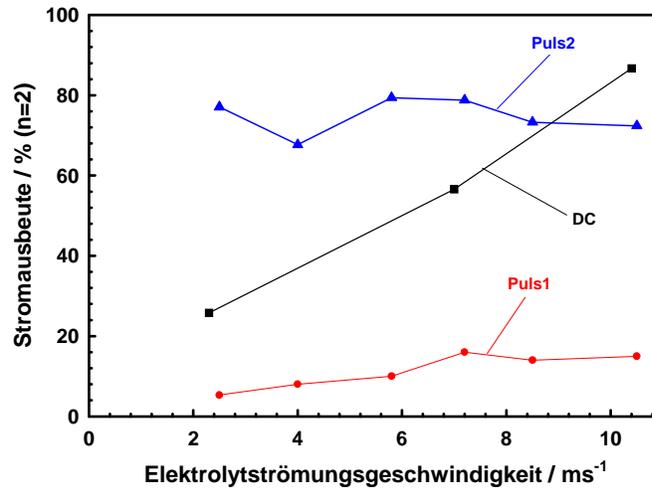


Abbildung 4.19: Stromaubeute für Eisen über der Strömungsgeschwindigkeit bei einer Stromdichte von 40 Acm^{-2} und einer Temperatur von 25°C .

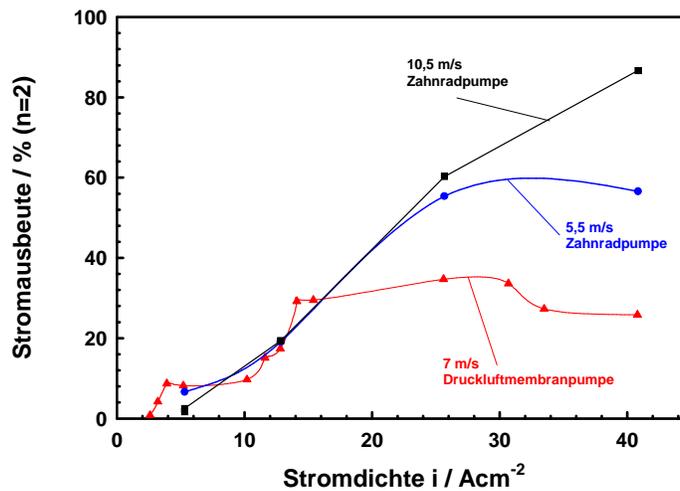


Abbildung 4.20: Stromaubeute für Eisen über der Stromdichte bei verschiedener Strömungsart bei Gleichstrombedingungen.

Der andere Prozess, die Deckschichtbildung und -auflösung ist von ähnlichen Parametern abhängig. Es bildet sich ein Oxidfilm (siehe auch Abschnitt 4.4), der nicht mit dem klassischen Passivfilm verglichen werden kann. Der sich bildende Oxidfilm hat eine Zusammensetzung von Fe_xO_3 ($2 < x < 2,6$). Dabei gilt für x :

$$x = f(T, i, t_{on}) \quad (4.2)$$

Für die Kristallinität dieser Schicht sind die Parameter Temperatur, Stromdichte und Pulszeit ebenfalls von Einfluss.

Eine technisch akzeptable Oberflächenqualität ist, abhängig von Anwendung und Anforderung der Bauteile, erreicht, wenn nach einem Abtrag von Δz von 50 bis 100 μm die erhaltene Oberfläche eine Rauhtiefe $R_z < 4 \mu\text{m}$ und keine Deckschicht aufweist. Beinahe ausschließlich gute Oberflächenqualitäten werden bei den hier verwendeten Stromdichten mit Puls2-Versuchen erzielt. Dabei hat auch die verwendete Strömungsgeschwindigkeit kaum eine Bedeutung (Abschnitt 4.2.4). Die gute Oberflächenqualität unter Puls2-Bedingungen kann mit der Bildung eines Polierfilmes erklärt werden, der sich während des ECM-Prozesses bildet (Widerstand $R < 0,1 \Omega\text{cm}^2$, Dicke $d < 2 \mu\text{m}$). Durch Anreicherung von Eisenionen aus der Auflösung und von Nitrationen durch Migration an die Substratoberfläche hat dieser Polierfilm eine Zusammensetzung, die einer hochkonzentrierten Eisennitrat-Lösung ähnlich ist. Die ermittelte Stromausbeute bei Puls1-Versuchen wiederum machen klar, dass zu Beginn eines jeden Pulses vor allem Sauerstoff gebildet wird. Dadurch verarmt diese Polierschicht an Wasser, was zusätzlich zur Komplexierung der sich auflösenden Eisenionen gebraucht wird. Durch die Verarmung an Wasser nimmt die Viskosität dieser Schicht zu. In diesem Polierfilm ist der Stofftransport behindert, so dass Stellen mit kürzerem Diffusionsweg (größerem Konzentrationsgradienten) bevorzugt abgetragen werden. So kommt es zu einer Einebnung der Oberfläche (siehe Abbildung 4.21). Nach dem Ende der Pulspause und damit verbundenem Austausch des Elektrolyten wird beim nächsten Puls der Polierfilm wieder neu gebildet.

Die Strompulse in den Puls2-Experimenten sind genau so lange, dass sich dieser Film ausbildet, bzw. eine optimale Schichtdicke aufweist. Sind die Strompulse zu

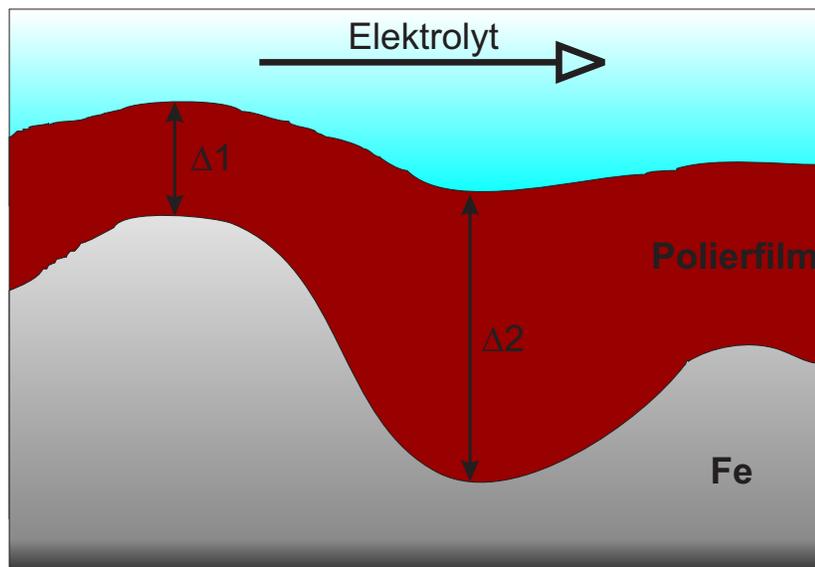


Abbildung 4.21: Modell zur Einplanung bei optimaler Pulslänge mit Polierbedingungen.

kurz, wie in Puls1-Versuchen, so bildet sich dieser Polierfilm bei den hier verwendeten Stromdichten nicht aus. Sind die Strompulse dagegen zu lange, bzw. wird Gleichstrom eingesetzt, dann wächst der Polierfilm an, bis er schließlich in den Einfluss der Elektrolytströmung kommt. Dadurch werden Mikrowirbel gebildet, die wiederum den Einplanungseffekt, wie in Abbildung 4.22 gezeigt, verhindern. Deshalb hat auch die Art und Geschwindigkeit der Elektrolytströmung einen großen Einfluss beim Einsatz von Gleichstrom (siehe Abschnitt 4.2.4).

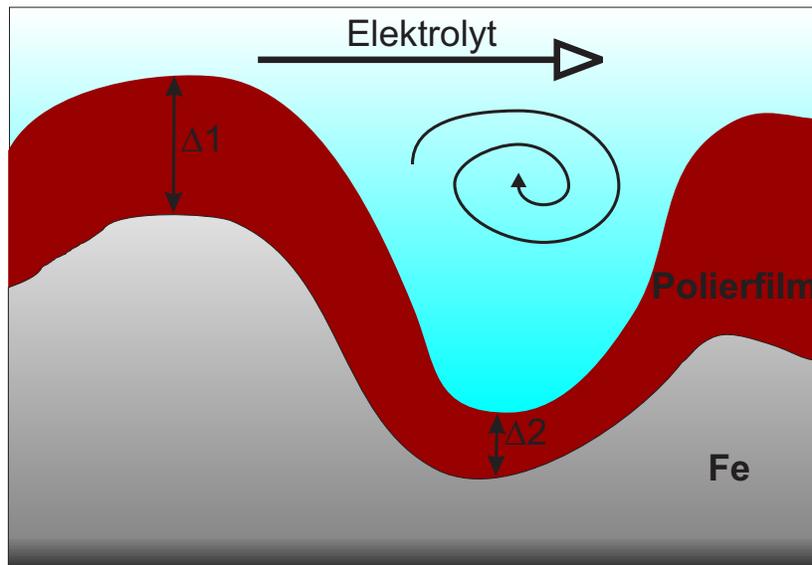


Abbildung 4.22: Modell zum Abbruch der Polierbedingungen bei zu langen Pulsen bzw. DC.

4.3 Abbildungsgenauigkeit und Simulation

Zum Überprüfen der Abbildungsgenauigkeit beim Einsatz von Strompulsen und dem Vergleich mit Simulationsergebnissen mit der Software 'Elsyca' wurde die in Abschnitt 3.2.4 beschriebene Gegenelektrode benutzt und die erhaltene Geometrie am Werkstück verglichen. Die simulierte Stromdichteverteilung und Potentialfeldverteilung ist in Abbildung 4.23 dargestellt.

In Abbildung 4.24 (links) ist die Simulation der Profilgeometrie nach verschiedenen Bearbeitungszeiten dargestellt. Rechts die tatsächlich erhaltene Geometrie.

Obwohl die verwendeten Parameter für die Simulation für den hier verwendeten Strömungskanal optimiert wurden, stimmt die Endgeometrie in keiner Weise mit den Versuchsergebnissen überein, was in den aufgenommenen Profilen in Abbildung 4.25 deutlich wird. Die Simulation zeigt eine zu geringe Profiltiefe (Δz) und eine zu breite Ausdehnung des eingearbeiteten Loches (Δx) im Vergleich zum Experiment.

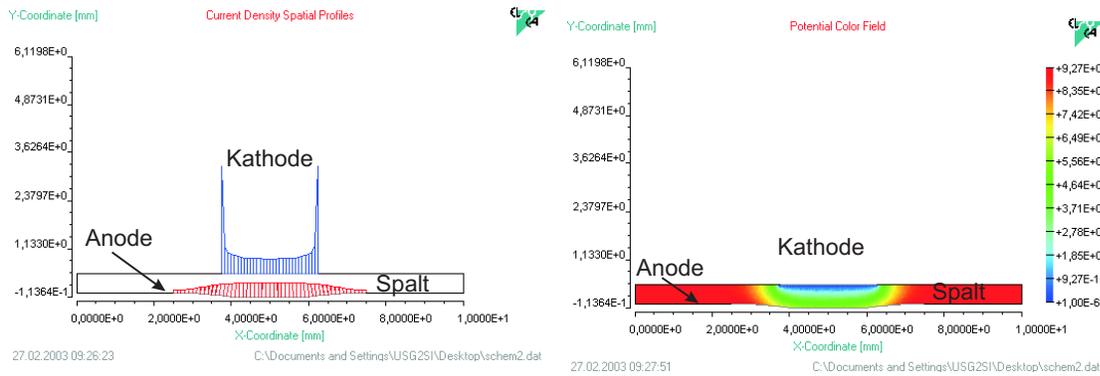


Abbildung 4.23: Mit der Software 'Elsyca' erhaltene Simulationsergebnisse der Stromdichteverteilung und des Potentialfeldes.

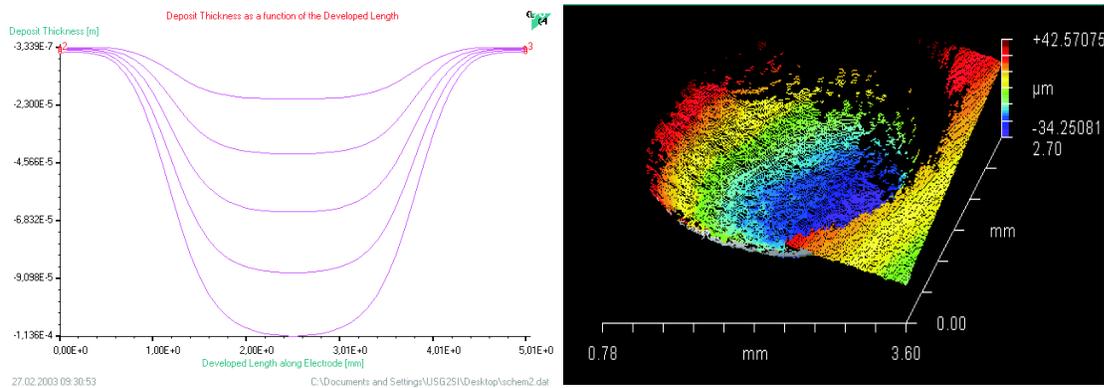


Abbildung 4.24: Mit der Software 'Elsyca' erhaltene Simulationsergebnisse der erhaltenen Profiltiefe (links) und Weisslichtinterferogramm der erhaltenen Geometrie nach Puls2-Experiment.

4.4 Charakterisierung der Deckschicht

4.4.1 Deckschichtcharakterisierung an der Rotierenden Zylinderelektrode

An der rotierenden Zylinderelektrode kann durch Reduktion in 1M NaOH-Lösung eine Charakterisierung der beim (P)ECM entstandenen Deckschicht erfolgen. Die Durchführung ist in Abschnitt 3.4.1 beschrieben. Die ECM-Bearbeitung erfolgte mit einer Gesamtladung von 180 Ccm^{-2} . Die erhaltenen Reduktionskurven sind in

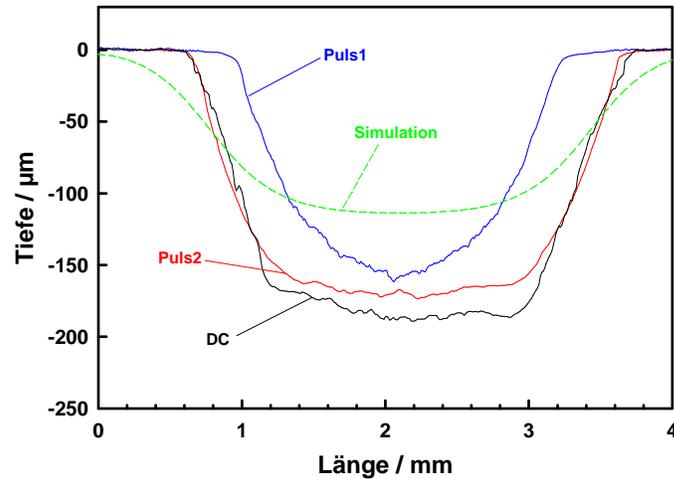


Abbildung 4.25: Erhaltene Tiefenprofile und Vergleich mit Simulation.

Abbildung 4.26 dargestellt.

Das Signal im Cyclovoltamogramm bei $-0,95\text{ V}$ stammt von Fe_3O_4 , das bei $-1,05\text{ V}$ von Fe_2O_3 , welches über $Fe(OH)_2$ zu Eisen reduziert wird [118].

Bei diesen Experimenten wird deutlich, dass, abhängig von der Pulslänge beim ECM, unterschiedliche Deckschichten mit verschiedener chemischer Zusammensetzung entstehen. Mit Gleichstrom wird eine Schicht erzeugt, die hauptsächlich aus Fe_2O_3 besteht. Diese Schicht ist deutlich dicker, als bei Puls2-Experimenten, was nach den Experimenten im Strömungskanal (siehe Abschnitt 4.2) zu erwarten war. Bei Puls1-Versuchen entsteht als Besonderheit zusätzlich Fe_3O_4 . Da das Fe_3O_4 nur unter Puls1-Bedingungen entsteht, liegt nahe, dass es während eines längeren Pulses wieder aufgelöst wird. Die Auswertung der Schichtdicken ist in Tabelle 4.3 abgebildet.

Impedanzspektren der auf gleiche Weise hergestellten Deckschichten ergeben für alle drei Schichten dasselbe Ersatzschaltbild (siehe Abbildung 4.27). Während die Fe_3O_4 -Schicht einen hohen Schichtwiderstand aufweist, hat die Fe_2O_3 -Schicht einen hohen Durchtrittswiderstand.

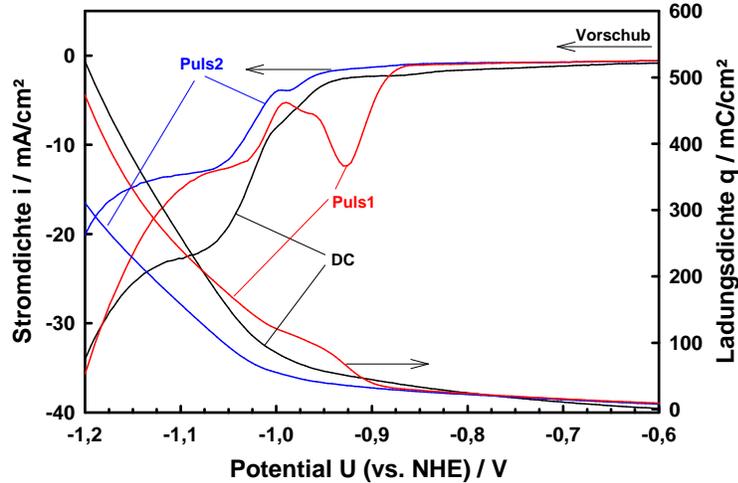


Abbildung 4.26: Reduktion von an der RCE präparierten Deckschichten. Deckschichten haben je nach Pulslänge verschiedene Zusammensetzungen. Peak bei $-0,95\text{ V}$ stammt von Fe_3O_4 , Schulter bei $-1,05\text{ V}$ stammt von Fe_2O_3 ($dU/dt = 10\text{ mV/s}$). ECM-Bearbeitung 180 C cm^{-2} .

Tabelle 4.3: Berechnete Deckschichtdicken. (Methode 1 mit Extrapolation, Methode 2 mit senkrechtem Schnitt (vgl. Abbildung 3.6)).

Experiment	Schichtdicke $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{nm}$		Schichtdicke $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{nm}$
	Methode1	Methode2	
DC	79	23	-
Puls1	23	81	33
Puls2	31	50	-

4.4.1.1 Zeitliche Auflösung der Deckschichtbildung

Durch Abbruch der Pulsexperimente an der rotierenden Zylinderelektrode nach verschiedener Bearbeitungsdauer und einer anschließenden Reduktion in NaOH-Lösung konnte eine zeitliche Auflösung der Bildung der Deckschicht realisiert werden. Für Puls1-Experimente ergeben sich die in Abbildung 4.28 dargestellten Re-

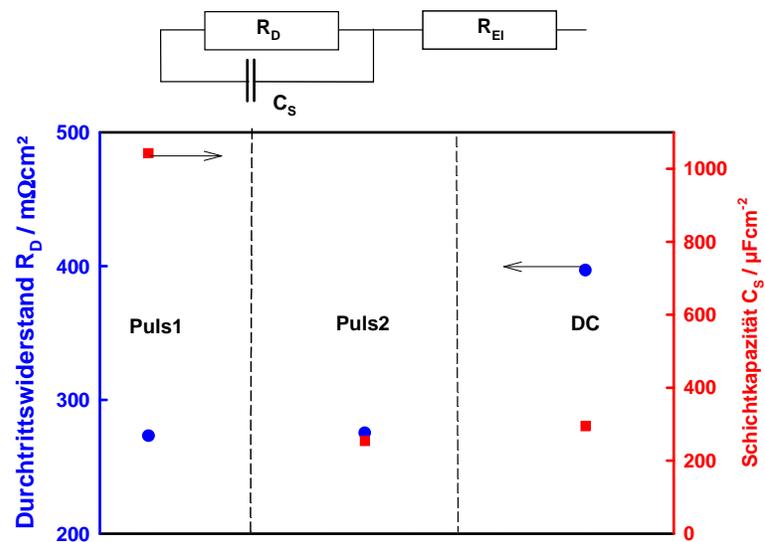


Abbildung 4.27: Durch Impedanzspektren ermittelte Werte für den Durchtrittswiderstand und die Schichtkapazität für die beim (P)ECM erzielten Deckschichten und Ersatzschaltbild für die Deckschichten.

duktionskurven. Als Referenz dienen hier zwei Proben. Einerseits eine frisch gebeizte Eisenprobe, deren Reduktion sofort nach Abspülen mit Wasser gestartet wurde (in den Abbildungen als 'Referenz' bezeichnet). Andererseits eine Probe, die für 1 Min. beim Ruhepotential in $NaNO_3$ -Lösung getaucht wurde (in den Abbildungen als 'ReferenzOC' bezeichnet).

Im zeitlichen Verlauf während einer Puls1ECM-Bearbeitung wird zunächst eine Fe_2O_3 -Schicht gebildet, deren Dicke nach ca. 10 Pulsen leicht abnimmt. Während dieser Abnahme bildet sich eine Fe_3O_4 -Schicht, die nach ca. 100 Pulsen im CV bei der Reduktion zu erkennen ist. Bei 500 Pulsen hat die Fe_2O_3 -Schicht ein Minimum an Dicke erreicht. Danach wächst sie wieder bis zu einem maximalen Wert von ca. 15 nm. Die durch Integration berechneten Schichtdicken sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Bei der Fe_3O_4 -Schicht gibt es ein anderes Wachstumsverhalten. Sie bildet sich erst nach ungefähr 100 Pulsen und wächst dann kontinuierlich auf. Erst nach ca. 50000 Pulsen hat sie das Maximum ihrer Schichtdicke erreicht und bleibt dann im weite-

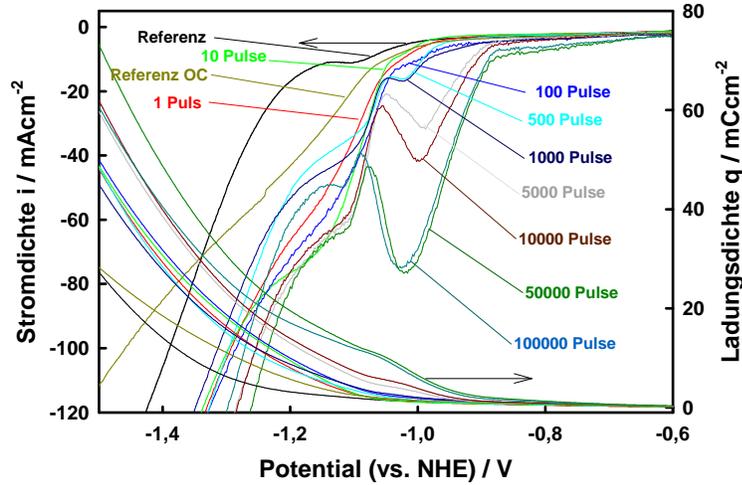


Abbildung 4.28: Reduktion der nach verschiedener Pulszahl erhaltenen Deckschicht mit Puls1- Experimenten mit 3 Acm^{-2} an der RCE.

ren Verlauf nahezu konstant bei diesem Wert.

Wird die Schichtdicke von Fe_3O_4 über der Wurzel der Pulszahl aufgetragen, wie in Abbildung 4.29 dargestellt, so ergibt sich bis zum Erreichen des Grenzwertes, bei der diese Schicht nahezu nicht mehr weiter wächst, ein lineares Verhalten.

Die Abhängigkeit von \sqrt{t} ergibt sich durch das 1. Ficksche Gesetz. Wobei hier die Reaktionsgeschwindigkeit je Flächeneinheit als Verdickungsgeschwindigkeit dy/dt der Schicht, dividiert durch das Molvolumen ausgedrückt wird [119]. So wird eine Differentialgleichung (Gleichung 4.3) erhalten, in der D den Diffusionskoeffizienten der Fe^{2+} -Ionen in der Fe_2O_3 -Schicht und ρ ihre Dichte bedeuten:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{D \cdot a}{\rho \cdot y} \quad (4.3)$$

Deren Integration ergibt Gleichung 4.4 [119]:

$$y^2 = (2DMa/\rho)t \quad \text{oder} \quad y = (2DMa/\rho)^{1/2} \cdot \sqrt{t} \quad (4.4)$$

Tabelle 4.4: Berechnete Deckschichtdicken nach Puls1-Experimenten bei 3 Acm^{-2} an der RCE. (Methode 1 mit Extrapolation, Methode 2 mit senkrechtem Schnitt (vgl. Abbildung 3.6)).

Pulszahl	Schichtdicke Fe_2O_3 /nm		Schichtdicke Fe_3O_4 /nm
	Methode1	Methode2	
Referenz	4	12	0
ReferenzOC	n.b.	10	0
1	n.b.	11	0
10	13	27	2
100	13	27	5
500	10	21	5
1000	11	23	6
5000	15	26	12
10000	15	27	16
50000	12	21	36
100000	10	19	37

Für Puls2-Experimente bei 3 Acm^{-2} werden die in Abbildung 4.30 dargestellten Reduktionskurven erhalten. Im zeitlichen Verlauf wird auch hier zunächst eine Fe_2O_3 -Schicht gebildet, deren Dicke nach ca. 10 Pulsen wieder leicht abnimmt. Während dieser Abnahme bildet sich eine Fe_3O_4 -Schicht, die nach ca. 100 Pulsen im CV bei der Reduktion zu erkennen ist. Im Gegensatz zu Puls1-Experimenten ist die Dicke hier aber viel geringer und zeigt auch nicht das gleiche Wachstumsverhalten. Bei 500 Pulsen hat die Fe_2O_3 -Schicht ein Minimum an Dicke erreicht. Danach wächst sie wieder bis zu einem maximalen Wert von ca. 15 nm. Die durch Integration berechneten Schichtdicken nach verschiedener Pulszahl sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

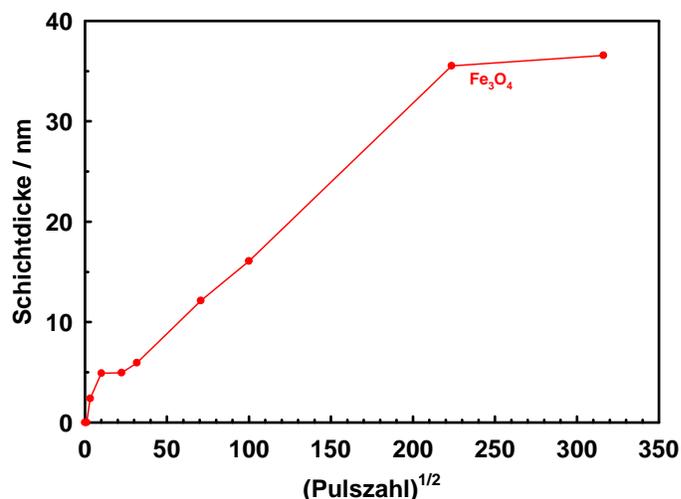


Abbildung 4.29: Schichtdicke der Fe_3O_4 -Schicht über der Wurzel der Pulszahl.

4.4.2 Charakterisierung von Deckschichten aus dem Strömungskanal

Aufgrund der in Abschnitt 4.4.1.1 erläuterten Ergebnisse bei der Reduktion von beim (P)ECM entstehenden Deckschichten mit kleinen Stromdichten wurde versucht, die erhaltenen Deckschichten eindeutig zu charakterisieren. Dazu wurden vorher im Strömungskanal Proben unter ECM-Bedingungen präpariert, mit Wasser gewaschen, im Stickstoffstrom getrocknet und in Stickstoffatmosphäre verpackt. Die Aufnahme der Spektren mit der jeweiligen Methode erfolgte dann innerhalb von 3 Tagen. Außerdem wurden die so erhaltenen Deckschichten elektrochemisch charakterisiert.

4.4.2.1 Röntgenbeugung

Zunächst wurde versucht, die beim ECM im Strömungskanal entstehenden Deckschichten durch Röntgendiffraktogramme zu charakterisieren. Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen ist aber zu tief und die Deckschichten sind amorph, was diese Methode ungeeignet macht. Die erhaltenen Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 4.31 dargestellt.

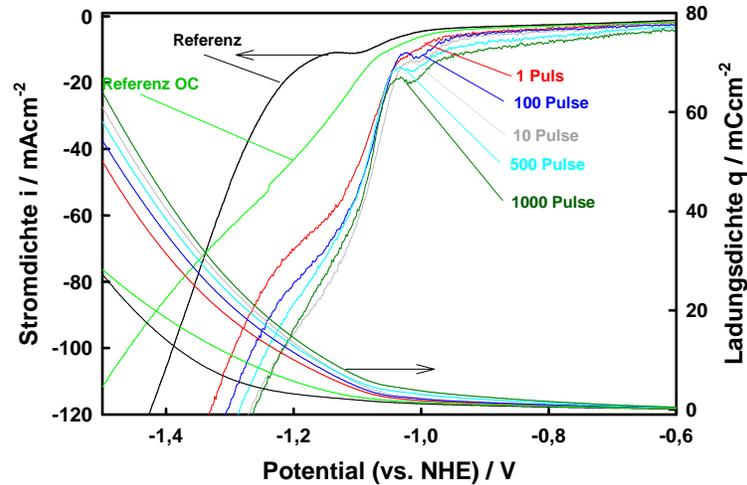


Abbildung 4.30: Reduktion der nach verschiedener Pulszahl erhaltenen Deckschicht mit Puls2- Experimenten mit 3 Acm^{-2} an der RCE.

4.4.2.2 XP-Spektroskopie

Röntgenspektroskopische Aufnahmen der Deckschichten ergaben die in Tabelle 4.6 angegebenen Energielagen. Außerdem wurde eine frisch polierte Eisenprobe als Referenz charakterisiert (hier nicht dargestellt). Bei dieser Probe wurde eine Oxidschicht mit ca. 1 nm Dicke gefunden. Allerdings bleibt auch nach 3,5 nm noch ein Restgehalt O von 12 Atomprozent, der nicht von der Probe entfernt werden kann und somit ein Artefakt des Sputterprozesses zu sein scheint. Im Eisensystem lässt sich deshalb offensichtlich keine scharfe Phasengrenze Oxid/Metall nachweisen.

In der Oxidschicht der Referenzprobe wurden sowohl Fe(II) als auch Fe(III)-Anteile gefunden. Diese liegen in der Oxidschicht in gleichen Anteilen vor. Zu Beginn ist jedoch ein deutlich höherer Fe(III)-Anteil zu beobachten. Dies entspricht dem klassischen Passivschichtmodell mit einer Fe_2O_3 -Schicht elektrolytseitig und einem steigenden Fe(II)-Anteil zum Metall hin, bis zu einer Zusammensetzung von Fe_3O_4 .

Tabelle 4.5: Berechnete Deckschichtdicken nach Puls2-Experimenten bei 3 Acm^{-2} an der RCE.

Pulszahl	Schichtdicke Fe_2O_3 /nm		Schichtdicke Fe_3O_4 /nm
	Methode1	Methode2	
Referenz	4	12	0
ReferenzOC	n.b.	10	0
1	12	15	0
10	17	24	n.b.
100	14	19	2
500	14	20	3
1000	16	21	3

In allen Spektren wurden keinerlei Verunreinigungen von z.B. Na oder N gefunden. Die Oxidschicht enthält also keinerlei Salze aus dem Elektrolyten.

Tabelle 4.6: Erhaltene Energielagen bei der XP-Spektroskopie.

Spezies	Bindungsenergie E_B / eV
Fe2p3/2, Fe(0)	706,4
Fe(II)	708,6
Fe(III)	710,0
O1s, O (Fe-Ox)	529,5
O (Standard)	531,6
Kleber (zur Kontaktierung der Probe)	534,0

Die Sputtertiefenprofile nach 30000 Pulsen sind in Abbildung 4.32 dargestellt, die zugehörigen Spektren in Abbildung 4.33. Hier wurde nach klassischer Auswertung (50 at% Oxid und 50 at% Metall) eine Oxidschicht mit ca. 9 nm Dicke gefunden. Aus dem Sauerstoffgehalt (O-Plateau um 20 nm) ist aber eher eine Dicke von ca. 20 nm herzuleiten. Auch hier sind Fe(III)- sowie Fe(II)-Anteile vorhanden. Der

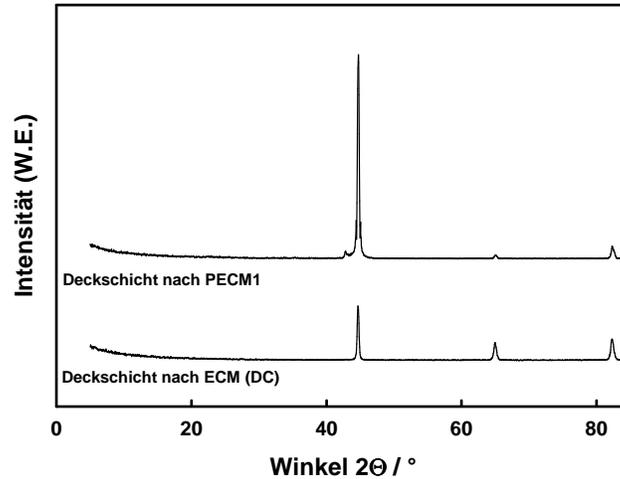


Abbildung 4.31: Röntgendiffraktogramme von im Strömungskanal präparierten Proben. Nur Signale von α – Eisen sind zu erkennen.

Anteil an Fe(III) (26 bis 20 at%) ist von Beginn an höher als der Fe(II)-Anteil, der erst ab einer Tiefe von ca. 5 nm bei 15 at% konstant ist. Dies entspricht recht genau einer Zusammensetzung von Fe_3O_4 . Dabei sind aber auch Sputtereffekte nicht auszuschließen, wodurch vorhandene Anteile von Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert werden könnten.

Die Sputtertiefenprofile nach 45000 Pulsen sind in Abbildung 4.34 abgebildet, die zugehörigen Spektren in Abbildung 4.35. Nach klassischer Auswertung ist hier eine Deckschichtdicke von ca. 12 nm zu beobachten. Aus dem Sauerstoffgehalt ist hier eine Dicke von ca. 30 nm herzuleiten. Genauso sind hier sowohl Fe(III)- als auch Fe(II)-Anteile vorhanden. Der Anteil an Fe(III) ist von Beginn an höher als der Fe(II)-Anteil, der erst ab einer Tiefe von 5 nm konstant ist (dann ca. 15 at%).

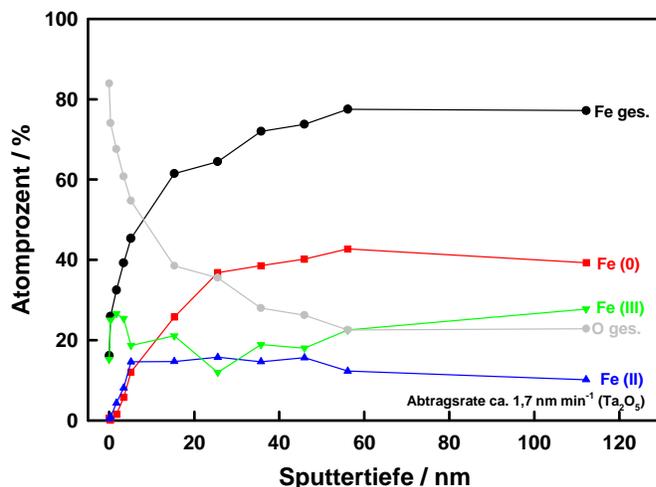


Abbildung 4.32: Sputterprofil einer im Strömungskanal unter Puls1-Bedingungen und einer Stromdichte von 3 Acm^{-2} mit 30000 Pulsen präparierten Eisenprobe.

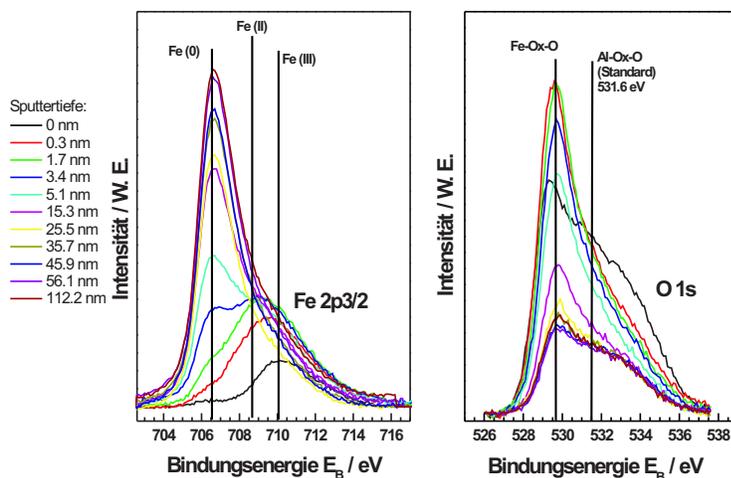


Abbildung 4.33: XP-Spektren einer im Strömungskanal unter Puls1-Bedingungen und einer Stromdichte von 3 Acm^{-2} präparierten Eisenprobe (30000 Pulse).

4.4.2.3 Elektrochemische Charakterisierung

Zur Bestätigung der Ergebnisse zur Deckschichtbildung an der rotierenden Zylinderelektrode wurden zunächst am Strömungskanal Proben mit ähnlicher Stromdichte

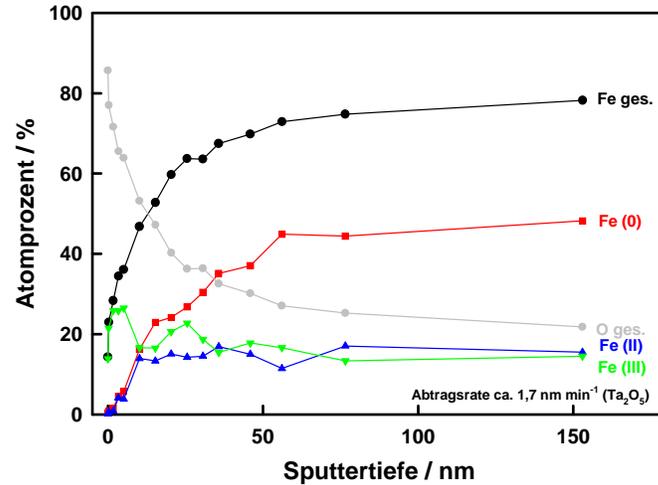


Abbildung 4.34: Sputterprofil einer im Strömungskanal unter Puls1-Bedingungen und einer Stromdichte von 3 Acm^{-2} präparierten Eisenprobe (45000 Pulse).

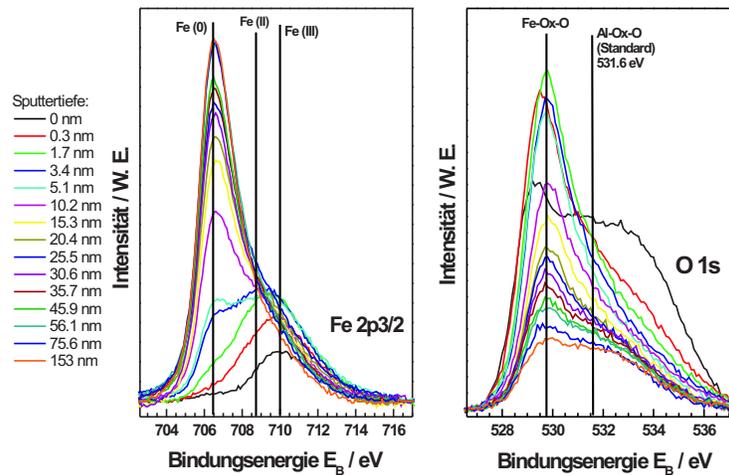


Abbildung 4.35: XP-Spektren einer im Strömungskanal unter Puls1-Bedingungen und einer Stromdichte von 3 Acm^{-2} präparierten Eisenprobe (45000 Pulse).

präpariert. Die Reduktionskurven sind in Abbildung 4.36 abgebildet.

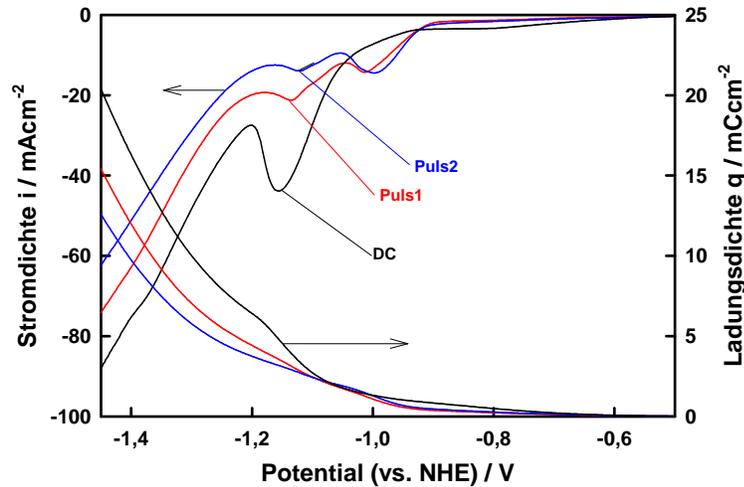


Abbildung 4.36: Von im Strömungskanal bei einer Stromdichte von 3 Acm^{-2} präparierten Proben erhaltene Reduktionskurven in NaOH-Lösung.

Die hier dargestellten Reduktionskurven zeigen qualitativ einen ähnlichen Verlauf, wie die an der rotierenden Zylinderelektrode. Auch hier zeigen die unter Puls2-Bedingungen hergestellten Proben nur eine sehr geringe Deckschichtdicke. Hier gibt es aber auch unter diesen Bedingungen eine Fe_3O_4 -Bildung, die an der RCE so nicht nachgewiesen werden konnte. Auch in diesen Experimenten weisen die DC-Experimente die im Vergleich höchsten Deckschichtdicken auf. Die Schichtdicken sind aber in keiner Weise mit den an der RCE erhaltenen Ergebnissen zu vergleichen. Sie sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Insgesamt muss hier festgestellt werden, dass die Ergebnisse aus dem Strömungskanal nicht mit denen an der rotierenden Zylinderelektrode verglichen werden können. Obwohl bei ähnlichen Reynolds-Zahlen gearbeitet wurde ist doch wohl der größte Unterschied in der Elektrolytströmung zu sehen. Durch die sehr hohe Strömungsgeschwindigkeit von hier 7 m/s wird wahrscheinlich der Deckschichtaufbau behindert. Auch gilt hier zu beachten, dass die Zeit von der Probenpräparation bis zum Start der Reduktion in NaOH viel größer ist, als in den Versuchen an der

Tabelle 4.7: Berechnete Deckschichtdicken nach Experimenten am Strömungskanal mit einer Stromdichte von 3 Acm^{-2} .

Experiment	Schichtdicke Fe_2O_3 / nm	Schichtdicke Fe_3O_4 /nm
DC	19	-
Puls1	10	4
Puls2	5	5

RCE. Eine Oxidation einer möglichen Fe_3O_4 -Schicht durch Luftsauerstoff ist hier wahrscheinlich.

Durch eine Probenpräparation mit beim ECM üblichen Stromdichten (hier 40 Acm^{-2}) werden nach verschiedenen Bearbeitungszeiten die in Abbildung 4.37 dargestellten Strom-Spannungskurven erhalten. Bei diesen hohen Stromdichten gibt es keine Bildung einer Fe_3O_4 -Schicht. Auch hier sind die Schichtdicken nach dem Puls2-Experiment am geringsten. Dies bestätigt auch die in Abschnitt 4.2.1 erhaltenen Ergebnisse, die bei dieser Stromdichte und Pulssequenz eine metallisch glänzende und sehr glatte Oberfläche zeigen. Die Deckschichten von Puls1 und von Gleichstromversuchen sind nahezu identisch, sowohl in der Dicke als auch in der chemischen Zusammensetzung. Auch die Bearbeitungszeit spielt hier, im Gegensatz zu den Experimenten an der rotierenden Zylinderelektrode bei niedrigen Stromdichten, kaum eine Rolle. Die Reduktionskurven zeigen kaum einen Unterschied nach 10 bzw. 20 s Bearbeitungszeit. Die durch Integration erhaltenen Deckschichtdicken sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst.

4.4.3 Zusammenfassung der Versuche zur Deckschichtcharakterisierung und resultierendes Modell

Der Schichtaufbau bei den hier untersuchten Proben kann natürlich beliebig komplex sein. Will man aber die einfachsten Modelle, die denkbar sind, auswählen, so ergeben sich drei unterscheidbare Modelle (Abbildung 4.38). In der Darstellung sind die Phasengrenzen vom Metall bei Beginn ($t=0$) und nach dem Experiment

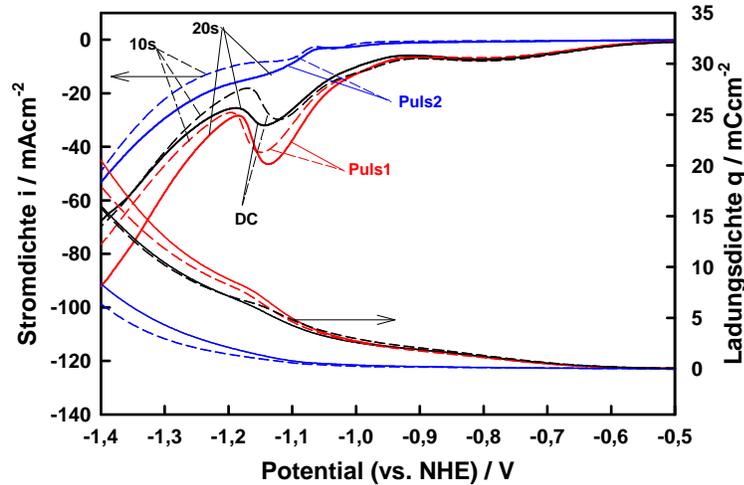


Abbildung 4.37: Von im Strömungskanal bei einer Stromdichte von 40 Acm^{-2} präparierten Proben erhaltene Reduktionskurven in NaOH-Lösung.

Tabelle 4.8: Berechnete Deckschichtdicken nach Experimenten am Strömungskanal mit einer Stromdichte von 40 Acm^{-2} .

Experiment	Bearbeitungszeit (t/γ) / s	Schichtdicke Fe_2O_3 / nm
DC	10	15
Puls1	10	18
Puls2	10	2
DC	20	16
Puls1	20	22
Puls2	20	4

($t=t$), sowie mögliche Strukturen der Fe_3O_4 -Schicht gezeigt.

Das Wurzel-t-Verhalten (Abschnitt 4.4.1.1) ist typisch für diffusionsbegrenzte Prozesse. Als einfachstes Modell bietet sich die Bildung einer dichten Fe_3O_4 -Schicht auf dem Metall an, die mit der Zahl der Pulse diffusionskontrolliert anwächst (Ab-

bildung 4.38 Modell A). Dies erklärt auch die zunehmende Schwärzung der Proben. Diese Oxidschicht weist eine homogene Dicke auf, wie sie für ein Wurzel-t-Verhalten erforderlich ist. Da Fe_3O_4 elektronenleitend ist, würde ein Fe-Ionentransport der Metallauflösung nur durch den Konzentrationsgradienten durch diese Schicht erfolgen können. Überraschend dabei bleibt die Tatsache, dass die Fe_3O_4 -Schicht trotz des erheblichen Abtrags dicht und fest haftend zu sein scheint. Im Sputterprofil (Abschnitt 4.4.2.2) ergaben sich aber eher unscharfe Phasengrenzen wie in Modell B. Modell C erklärt alle experimentellen Befunde: Eine gleichförmig dicke Diffusionsbarriere und eine unscharfe Phasengrenze im Sputterprofil, da die Analyse über eine Fläche von einigen 10 mm^2 mittelt.

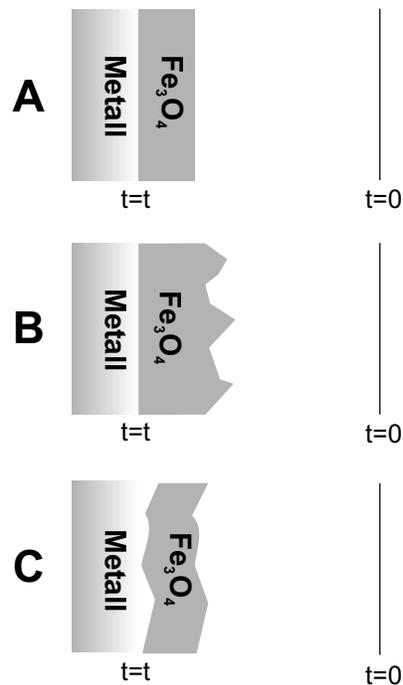


Abbildung 4.38: Aus XPS-Spektren resultierende Modelle zum Schichtaufbau. (A) Oxidschicht mit homogener Dicke, wie für Wurzel-t-Verhalten erforderlich. (B) Inhomogene Dicke der Oxidschicht. (C) Gleichförmig dicke Diffusionsbarriere und unscharfe Phasengrenze [33].

4.5 Abschließendes Modell

Aus allen in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten ergeben sich folgende Ergebnisse [41]:¹

- Die Stromdichtepotentialkurven von Eisen in $NaNO_3$ (vgl. Abbildung 4.1 bis 4.5) zeigen keine Hysterese und einen nahezu linearen Anstieg im transpassiven Bereich. Die Struktur der an der Oberfläche gebildeten Schicht ändert sich also mehr oder weniger fortlaufend mit der Stromdichte.
- Die Extrapolation der Kennlinien im U/I-Feld auf einen Strom von Null ergeben Potentialwerte von ca. 1,8 V (vgl. Abbildung 4.1 bis 4.5). Dies deutet auf das Vorhandensein einer Passivschicht hin, die sich mit steigender Stromdichte verändert (z.B. in der Schichtdicke und in der chemischen Zusammensetzung).
- Eine Ausfällung der Reaktionsprodukte an der Substratoberfläche [57, 64, 67, 89–91] ist nicht wahrscheinlich, da ihre Kristallisationsrate sehr klein ist, vor allem wenn die Erwärmung des Elektrolyten im Elektrodenspalt [66] berücksichtigt wird. Wahrscheinlicher ist die Bildung einer übersättigten hochviskosen Grenzschicht an der Substratoberfläche. Diese Schicht weist einen Konzentrationsgradienten hin zum Elektrolyten auf. Es gibt also keine scharfe Phasengrenze zwischen Grenzschicht und Elektrolyt und durch Mikrowirbel in der Elektrolytströmung wird diese Grenze zusätzlich beeinflusst.
- Aus den Stromausbeutebestimmungen (vgl. Abbildung 4.14) wird deutlich, dass bei kleinen Stromdichten und kurzen Pulsen (Puls1) hauptsächlich Fe^{3+} gebildet wird. Bei längeren Pulsen und Stromdichten $> 20 \text{ Acm}^{-2}$ kommt das Verhältnis von gebildetem Fe^{2+} / Fe^{3+} nahe dem Wert von 1:2 (siehe auch Abbildung 2.2). Daher wird eine Zusammensetzung der Passivschicht von Fe_2O_3 bei kleinen Stromdichten mit einem Übergang zu Fe_3O_4 bei großen Stromdichten angenommen.

Die Diffusion von Wasser zur Substratoberfläche ist, ähnlich dem beschriebenen Modell in [93, 94], beim ECM wahrscheinlich der wichtigste Schritt. Die Aktivität

¹siehe auch Fußnote Seite 4.

des freien Wassers ist extrem klein, da Wasser durch Sauerstoffentwicklung und zur Komplexierung von aufgelösten Eisenkationen verbraucht wird. Das zugehörige Modell ist in Abbildung 4.39 dargestellt.

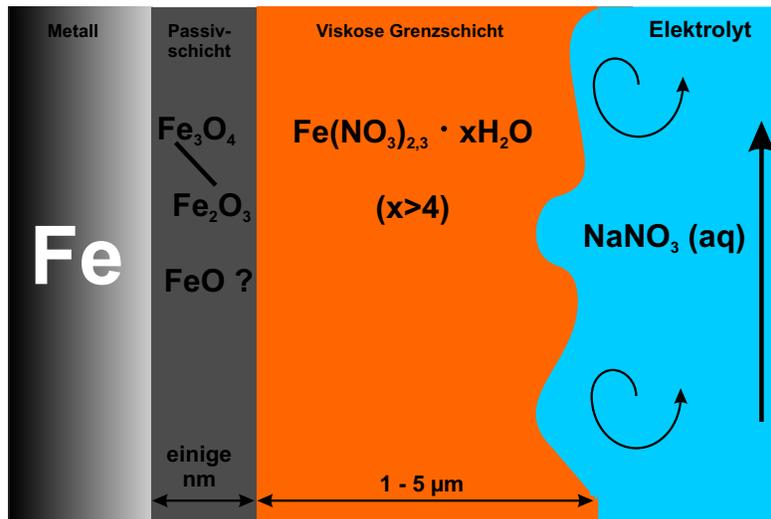


Abbildung 4.39: Aus den Ergebnissen dieser Arbeit resultierendes Modell der Probenoberfläche während dem ECM-Prozess [41].

Kapitel 5

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einsatz von Strompulsen statt dem bisher verwendeten Gleichstrom beim Electrochemical Machining (ECM) experimentell untersucht.

Durch den in dieser Arbeit verwirklichten Einsatz einer 3-Elektrodenanordnung in der Strömungsapparatur konnte die in den Cyclovoltamogrammen erreichte Stromdichte auf $i = 100 \text{ Acm}^{-2}$ gesteigert werden. Dadurch konnte eine elektrochemische Untersuchung bis in die Bereiche der in der Technik verwendeten Stromdichten erfolgen. Außerdem wurde durch Verringerung des Abstandes der Referenzelektrode der ohmsche Abfall auf $0,25 \Omega\text{cm}^2$ gesenkt.

Durch Experimente mit der beim ECM entstehenden hochviskosen Grenzschicht (‘Honig’) aus übersättigter $\text{Fe}_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -Schmelze konnte gezeigt werden, dass der Widerstand in dieser Schicht mit steigender Konzentration c_{Fe} ansteigt.

Der Einsatz von Strompulsen hat einen großen Stellenwert bei der erhaltenen Oberflächenqualität beim ECM. Die verwendete Pulslänge hat dabei großen Einfluss. Im Vergleich zu Gleichstrom kann in Puls2-Experimenten bei 25°C die Rauhtiefe R_z von $20 \mu\text{m}$ auf $< 3 \mu\text{m}$ gesenkt werden. Außerdem wird eine deckschichtfreie Oberfläche erhalten und die Stromausbeute η steigt von 40 auf ca. 80%. Sie ist von verschiedenen Parametern abhängig: $\eta = f(i \uparrow, t_{\text{on}} \uparrow, T \downarrow, u \uparrow)$. Der Einsatz von zu kurzen Pulsen (Puls1) führt zu einer niedrigen Stromausbeute und

bildet eine kompakte schwarze Deckschicht auf der Substratoberfläche.

Die elektrochemische Charakterisierung der beim ECM entstehenden Deckschicht bestätigt die visuellen Ergebnisse aus dem Strömungskanal: Bei Puls-Experimenten konnte nach 20s Bearbeitungszeit eine Deckschichtdicke von 4 nm nachgewiesen werden, während mit dem Einsatz von Gleichstrom eine Oxidschicht mit ca. 20 nm entsteht.

Literaturverzeichnis

- [1] J.W. Schultze und V. Tsakova, *Electrochim. Acta*, **44**, 3605 (1999).
- [2] M. Kock, V. Kirchner und R. Schuster, *Electrochim. Acta*, **48**, 3213 (2003).
- [3] W. Ehrfeld, *Electrochim. Acta*, **48**, 2857 (2003).
- [4] A. Goyer und S. Moehring, *Modern Machine Shop*, **4**, 62 (1988).
- [5] M. Datta, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3801 (1995).
- [6] G.E. Baker, *EU Patent 0 457 975 A1* (1980).
- [7] K. Chikamori, *Int. J. Japan Soc. Prec. Eng.*, **32**, 37 (1998).
- [8] K.P. Rajurkar, D. Zhu, J.A. McGeough, J. Kozak und A. De Silva, *Ann. CIRP*, **48**, 567 (1999).
- [9] R. Schuster, V. Kirchner, P. Allonge und G. Ertl, *Science*, **289**, 98 (2000).
- [10] V. Kirchner, L. Cagnon, R. Schuster und G. Ertl, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1721 (2001).
- [11] J.A. McGeough, *Advanced Methods of Machining, Chapman and Hall, New York* (1988).
- [12] W.J. McTegart, *The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals, Pergamon Press, London* (1956).
- [13] W. Degner, *Elektrochemische Metallbearbeitung, VEB Verlag Technik, Berlin* (1984).

- [14] J.A. McGeough, *Principles of Electrochemical Machining*, Chapman and Hall, London (1974).
- [15] M. Datta, *IBM J. Res. Develop.*, **37**, 207 (1993).
- [16] M. Datta und D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1889 (1982).
- [17] E. Rosset, M. Datta und D. Landolt, *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 69 (1990).
- [18] A.D. Davydov, *Protection of Metals*, **35**, 102 (1999).
- [19] M.S. Amalnik und J.A. McGeough, *J. Mat. Proc. Tec.*, **61**, 130 (1996).
- [20] J.A. McGeough und M.B. Barker, *Chemtech*, **9**, 536 (1991).
- [21] D. Landolt, R.H. Muller und C.W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1384 (1969).
- [22] T. Wagner, *Dissertation Universität Stuttgart* (2002).
- [23] G.J. Kwon, H.-Y. Sun und J.-J. Sohn, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3016 (1995).
- [24] T. Haisch, E.J. Mittemeijer und J.W. Schultze, *Z. Metallkd.*, **92**, 417 (2001).
- [25] T. Haisch, E.J. Mittemeijer und J.W. Schultze, *Electrochim. Acta*, **47**, 235 (2001).
- [26] A.R. Mount, P.S. Howarth und D. Clifton, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, D63 (2003).
- [27] M. Datta und D. Vercrysse, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3016 (1990).
- [28] M. Datta und L.T. Romankiw, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3052 (1998).
- [29] K. Ogle und S. Weber, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1770 (2000).
- [30] J.W. Schultze und A. Bressel, *Electrochim. Acta*, **42**, 3265 (1997).
- [31] T. Hryniewicz und W. Skubala, *Surf. Coat. Technol.*, **38**, 281 (1989).
- [32] L. Kops und V.B. Quach, *J. Eng. Ind.*, **98**, 360 (1976).

- [33] M.M. Lohrengel, *Mündliche Mitteilungen, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* (2003).
- [34] M. Datta und D. Landolt, *J. Appl. Electrochem.*, **13**, 785 (1983).
- [35] M. Datta und D. Landolt, *Electrochim. Acta*, **27**, 385 (1982).
- [36] A.D. Davydov, A.N. Malofeeva, V.S. Shaldaev und T.M. Cheshko, *Russian J. Electrochem.*, **34**, 492 (1998).
- [37] A.D. Davydov, *Electrochim. Acta*, **43**, 29 (1996).
- [38] A.D. Davydov, V.S. Shaldaev, A.N. Malofeeva und I.V. Savotin, *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 351 (1997).
- [39] H. El-Hofy, *Alexandria Eng. J.*, **35**, 51 (1996).
- [40] E. Rosset, M. Datta und D. Landolt, *Plat. Surf. Fin.*, **71**, 60 (1985).
- [41] M.M. Lohrengel, I. Klüppel, C. Rosenkranz, H. Bettermann, J.W. Schultze, *Electrochim. Acta*, **48**, 3203 (2003).
- [42] M.M. Lohrengel, C. Rosenkranz, I. Klüppel, A. Moehring, H. Bettermann, B. Van den Bossche und J. Deconinck, *Electrochim. Acta*, **im Druck**.
- [43] K.J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik, Springer, Heidelberg* (1961).
- [44] C.H. Hamann und V. Vielstich, *Elektrochemie, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim* (1998).
- [45] J.F. Wilson, *Practice and Theory of Electrochemical Machining, Jon Wiley and Sons, New York* (1971).
- [46] O.E. Barcia, O.R. Mattos und B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 446 (1992).
- [47] M. Datta, L.F. Vega, L.T. Romankiw und P. Derby, *Electrochim. Acta*, **37**, 2469 (1992).
- [48] L. Ponto, M. Datta und D. Landolt, *Surf. Coat. Technol.*, **30**, 265 (1987).

- [49] A.D. Davydov, V.S. Shaldaev, A.N. Malofeeva und I.V. Savotin, *Elektrokhimiya*, **33**, 772 (1996).
- [50] A.D. Davydov, T.B. Zhukova und G.R. Engelhart, *Elektrokhimiya*, **26**, 1207 (1990).
- [51] C. Madore, O. Piotrowski und D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2526 (1999).
- [52] M. Datta, *Interface*, **4**, 32 (1995).
- [53] D.B. Gibbs und M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 417 (1972).
- [54] D.-T. Chin, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1043 (1972).
- [55] A.D. Davydov, T.B. Zhukova und G.R. Engelhart, *Elektrokhimiya*, **27**, 3 (1991).
- [56] M. Bojinov, G. Fabricius, P. Kinnunen, T. Laitinen, K. Mäkelä, T. Saario, G. Sundholm und K. Yliniemi, *Electrochim. Acta*, **47**, 1697 (2002).
- [57] M. Datta und D. Landolt, *Electrochim. Acta*, **25**, 1255 (1980).
- [58] A.D. Davydov und V.D. Kaschtschejev, *Elektrokhimiya*, **9**, 154 (1974).
- [59] M. Datta und D. Harris, *Electrochim. Acta*, **42**, 3007 (1997).
- [60] M. Datta und D. Landolt, *Electrochim. Acta*, **45**, 2535 (2000).
- [61] J.P. Hoare, M.A. LaBoda, M.L. McMillan und A.J. Wallace Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 199 (1969).
- [62] H.C. Kuo und D. Landolt, *Electrochim. Acta*, **20**, 393 (1975).
- [63] K.-W. Mao, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1878 (1971).
- [64] M. Datta, H.J. Mathieu und D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2484 (1984).
- [65] D.-T. Chin und K.W. Mao, *J. Appl. Electrochem.*, **4**, 155 (1974).

- [66] M. Datta und D. Landolt, *Electrochim. Acta*, **25**, 1263 (1980).
- [67] M. Datta und D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1466 (1975).
- [68] K.-W. Mao, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1870 (1971).
- [69] J.P. Hoare, M.A. LaBoda und A.J. Chartrand, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1072 (1973).
- [70] M.A. LaBoda, A.J. Chartrand, J.P. Haare, C.R. Wiese und K.-W. Mao, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 643 (1973).
- [71] K.-W. Mao und D.-T. Chin, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 191 (1974).
- [72] M. Datta, *IBM J. Res. Develop.*, **42**, 655 (1998).
- [73] D. Landolt, in *R. Frankenthal und J. Kruger (Hrsg.), Passivity of Metals, The Electrochemical Society Inc., Pennington, NJ* (1978).
- [74] O.A. Atzhintar, A.I. Dikusar, V.I. Petrenko und Y.N. Petrov, *Elektron. Obrab. Mater.*, **6**, 9 (1974).
- [75] K. Kinoshita, D. Landolt, R.H. Muller und C.W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1246 (1970).
- [76] M. Datta und D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 483 (1977).
- [77] M.M. Lohrengel, *Basic Investigations on Electrochemical Processes and Mathematical Process Modelling, Deliverable D1 zum GROWTH Projekt G1RD-CT2000-00421 SPECTRUM* (2003).
- [78] J.W. Johnson, C.H. Chi, C.K. Chen und W.J. James, *Corrosion*, **26**, 238 (1970).
- [79] M.N. Hull, *J. Electroanal. Chem.*, **38**, 143 (1972).
- [80] M. Datta und D. Landolt, *Corros. Sci.*, **13**, 187 (1973).
- [81] J.B. Mathieu und D. Landolt, *Oberfläche-Surface*, **20**, 24 (1979).

- [82] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria, 1st English Edn., Pergamon Press, London* (1966).
- [83] B. Beverskog und I. Puigdomenech, *Corr. Sci.*, **38**, 2121 (1996).
- [84] J.W. Schultze, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [85] J.W. Schultze, *Electrochim. Acta*, **45**, 3193 (2000).
- [86] M.A. LaBoda und M.L. McMillan, *Electrochem. Technol.*, **5**, 340 (1967).
- [87] R.R. Cole und Y. Hopenfeld, *J. Eng. Ind.*, **85(B)**, 395 (1963).
- [88] D. Landolt, R.H. Muller und C.W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 36 (1971).
- [89] M. Datta und D. Landolt, *Electrochim. Acta*, **26**, 899 (1981).
- [90] M. Datta, H.J. Matthieu und D. Landolt, *Electrochim. Acta*, **24**, 1466 (1979).
- [91] J.P. Hoare und G.P. Rothwell, *Electrochim. Acta*, **10**, 403 (1965).
- [92] R.-D. Grimm und D. Landolt, *Corr. Sci.*, **11**, 1847 (1994).
- [93] S.H. Glarum und J.H. Marshall, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2872 (1985).
- [94] M. Matlosz, S. Magaino und D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 410 (1994).
- [95] D. Landolt, *Electrochim. Acta*, **32**, 1 (1987).
- [96] D. Landolt, P.-F. Chauvy und O. Zinger, *Electrochim. Acta*, **48**, 3185 (2003).
- [97] J.P. Hoare und M.A. LaBoda, *Electrochemical Machining, in J.O. Bockris, B.E. Conway und E. Yeager (Hrsg.), Compr. Treatise Electrochem., Vol. 2, Plenum Press, New York* (1981).
- [98] H. Degenhardt, *VDI-Z.*, **14**, 1155 (1973).
- [99] M. Datta, L.T. Romankiw, D.R. Vigiotti und R.J. von Gutfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2251 (1989).

- [100] J. Kozak, K.P. Rajurkar und R. Balkrishna, *Trans. ASME*, **118**, 490 (1996).
- [101] M. Datta und L.T. Romankiw, in *L. T. Romankiw, M. Datta, T. Osaka und Y. Yamazi (Hrsg.), Proceedings of the second International Symposium on Electrochemical Technology Applications in Electronics*, **93-20**, 123 (1993).
- [102] M. Datta und L.T. Romankiw, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 285C (1989).
- [103] M. Datta und L.T. Romankiw, *US Pat. 5 284 554* (1994).
- [104] A.K.M. DeSilva und J.A. McGeough, *J. Mater. Processing Tech.*, **76**, 165 (1988).
- [105] A. Zaitsev, S. Bezroukov, I.L. Agafonov, A.L. Belogorsky, M. Smirnov und V. Zhitnikov, *Internationales Patent No. WO 02/090030 A1* (2002).
- [106] N.Z. Gimaev, A. Zajcev, A.L. Belogorskij, I.L. Agafonov, N.A. Amirchanova, V.N. Kucenko und R.R. Muchutdinov, *US Pat. 5 833 835* (1998).
- [107] GROWTH Project SPECTRUM G1RD-CT2000-00421, *Annex1 - Description of Work* (2000).
- [108] D.R. Gabe, *J. Appl. Electrochem.*, **4**, 91 (1974).
- [109] D.R. Gabe, G.D. Wilcox, J. Gonzalez-Garcia und F.C. Walsh, *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 759 (1998).
- [110] I. Cornet und R. Kappesser, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **47**, T194 (1969).
- [111] A. Kurowski, *Dissertation Univesität Düsseldorf* (2003).
- [112] J.H. Scofield, *J. Electron. Spectr. Relat. Phen.*, **8**, 129 (1976).
- [113] R.F. Reilmann, A. Msezane und S.T. Manson, *J. Electron. Spectr. Relat. Phen.*, **8**, 389 (1976).
- [114] C. Wegst, *Stahlschlüssel; 18. Auflage, Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH, Marbach* (1998).
- [115] J.W. Schultze und M.M. Lohrengel, *Metalloberfläche*, **51**, 735 (1997).

- [116] M.M. Lohrengel, A. Moehring und M. Pilaski, *Electrochim. Acta*, **47**, 137 (2001).
- [117] A.V. Rybalko, S.I. Galanin und A.G. Atanasyants, *Elektron. Obrab. Mater.*, **3**, 3 (1993).
- [118] S. Haupt, *Dissertation Universität Düsseldorf* (1987).
- [119] J. Eggert, *Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung*, S. Hirzel Verlag Stuttgart (1960).

Abbildungsverzeichnis

1.1	Mit dem ECM-Verfahren hergestellte Produkte. Links eine Detailaufnahme eines Scherkopfes der Firma Philips, rechts eine in eine Einspritzdüse eingearbeitete Kammer der Firma Bosch.	2
1.2	Qualitative Darstellung der wichtigsten, sich über der Zeit beim ECM verändernden Parameter ($\eta = \text{Stromausbeute}$).	3
2.1	Simuliertes Konzentrationsprofil an einer rotierenden Eisenscheibenelektrode ($v_0 = 1000 \text{ Min}^{-1}$) bei einem Diffusionsgrenzstrom von 20 Acm^{-2} und angenommener Fe^{3+} -Bildung [41].	10
2.2	Beim ECM gebildetes Fe^{3+} - Fe^{2+} -Verhältnis über der Stromdichte unter Gleichstrombedingungen [77].	11
2.3	Potential-pH Gleichgewichtsdiagramm nach Pourbaix für das System Eisen-Wasser bei 25°C erweitert um den schematischen Verlauf während des ECM-Prozesses. Der Übersichtlichkeit halber sind hier nur feste Materialien berücksichtigt. Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung ist durch gestrichelte Linien gekennzeichnet [84].	13
2.4	Doppelt-logarithmische Darstellung der Ladungsdichte q über der Zeit t zur Einordnung der typischen Bereiche von verschiedenen Prozessen und in dieser Arbeit verwendeten Apparaturen. Gestrichelte Linien deuten auf gleiche Stromdichten hin.	14
2.5	Schematische Darstellung von Strompulsen.	18
2.6	Darstellung des ECM-Senkverfahrens.	19
2.7	Schematische Darstellung der Funktionsweise des Electrochemical Jet-Machinings (links) und des Electrochemical Micromachinings mit Fotoresist bei unterschiedlichen Bearbeitungszeiten (rechts). . .	20

2.8	Prinzip des SPECTRUM-Verfahrens. Links ist der Hub der Gegenelektrode zu verschiedenen Zeiten dargestellt. Rechts zur Verdeutlichung der sinusförmige Elektrodenhub (A), der Zeitpunkt des Strompulses im tiefsten Punkt (B) und das zugehörige Spannungssignal (C).	21
2.9	Darstellung der Einzelrauhtiefe R_{zi} , der Rauhtiefe R_z und der maximalen Rauhtiefe R_{max} nach DIN EN ISO 4287.	22
3.1	Verwendete Strömungsapparatur.	27
3.2	Neu konstruierter Strömungskanal mit Explosionszeichnung (ohne Referenzelektrode).	27
3.3	3-Elektrodenanordnung im Strömungskanal (links) und Probekörper (rechts).	28
3.4	Schematische Darstellung der rotierenden Zylinderelektrode (links) und eingesetzte RCE (rechts).	31
3.5	Verfahrensdiagramm zur Charakterisierung der Deckschicht.	32
3.6	Darstellung zur Verdeutlichung der Auswertung durch gewählte Methoden zur Integration.	33
4.1	Hinlauf der geglätteten Stromdichtepotentialkurven von Eisen in $NaNO_3$ -Lösung bei unterschiedlichen Umdrehungszahlen ($dU/dt = 2V/s, T = 25^\circ C$).	38
4.2	Cyclovoltamogramm von Eisen in $NaNO_3$ -Lösung an der RCE bei 0 und $500 UMin^{-1}$ ($dU/dt = 40 mV/s, T = 25^\circ C$).	39
4.3	Hinlauf der geglätteten Stromdichtepotentialkurven von Eisen in $NaNO_3$ -Lösung im Strömungskanal bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten ($dU/dt = 2V/s, T = 25^\circ C$).	40
4.4	Stromdichtepotentialkurven von Eisen im Strömungskanal zum Vergleich von Experimenten mit dem Potentiostat unter Potentialkontrolle (grau) und solchen mit dem Labornetzgerät mit gemessenem Potential (schwarz) ($dU/dt = 2V/s, u = 7ms^{-1}, T = 25^\circ C$).	42
4.5	‘Hoch’stromdichtepotentialkurven von Eisen und verschiedenen Stählen im Strömungskanal in $NaNO_3$ -Lösung bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $7ms^{-1}$ ($dU/dt = 2V/s, T = 25^\circ C$).	43

4.6	<i>Stromdichtepotentialkurven einer NaNO_3-Lösung mit unterschiedlichem Nitritgehalt an Platindraht ($dU/dt = 40 \text{ mV/s}$) (links) und die sich daraus ergebende Abhängigkeit der Stromdichte über der Nitritkonzentration bei einem Potential von 1,5 V (rechts).</i>	44
4.7	<i>Zur Untersuchung der Nitritbildung aufgenommene Stromdichtepotentialkurven von Eisen in NaNO_3-Lösung an der rotierenden Zylinderelektrode bei 500 U Min^{-1} nach verschiedener Vorkonditionierung ($dU/dt = 100 \text{ mV/s}$).</i>	45
4.8	<i>Cyclovoltamogramme von Eisen in einer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$-Schmelze und Verdünnungen um Faktor 1,5 (13,5 mol H_2O) bzw. 2 (18 mol H_2O) an der rotierenden Zylinderelektrode (500 U Min^{-1}) bei 50°C ($dU/dt = 100 \text{ mV/s}$). Zum Vergleich ist zusätzlich das Cyclovoltamogramm von Fe in NaNO_3 (aus Abbildung 4.2) dargestellt.</i>	46
4.9	<i>Erhaltene Oberflächen nach PECM-Experimenten bei verschiedenen Stromdichten und einer Elektrolyttemperatur von 25°C. Puls2-Experimente zeigen im Vergleich zu DC und Puls1-Versuchen blankere Oberflächen (Ladungsdichte ca. 200 Ccm^{-2}; $t_{\text{Puls1}} < t_{\text{Puls2}}$, siehe Fußnote Seite 24). Zuordnung der Stromausbeute η nach Abbildung 4.14.</i>	49
4.10	<i>REM-Aufnahmen von Eisen nach ECM-Bearbeitung bei 40 Acm^{-2} mit Gleichstrom (links) und Puls2 (rechts).</i>	50
4.11	<i>Typisches Profil einer ECM behandelten Eisenoberfläche (oben). Zum Vergleich ein Gefügebild (geätzt mit 3% alkoholischer HNO_3) (unten) mit willkürlich eingezeichneter Messstrecke eines Profils. Körner sind durch Pfeile gekennzeichnet.</i>	51
4.12	<i>Auftragung der maximalen Rauhtiefe R_{max} der Proben aus Abbildung 4.9 gegen die Stromdichte, längs (gestrichelte Linien) und quer zur Elektrolytströmung (durchgezogene Linien) gemessen. Pulsexperimente zeigen eine deutlich glattere Oberfläche als Experimente mit Gleichstrom.</i>	52
4.13	<i>AFM-Aufnahme einer im Strömungskanal mit Puls2-Bedingungen bei 40 Acm^{-2} präparierten Probe. Korngrenzen werden bevorzugt abgetragen.</i>	53

4.14	<i>Durch Gewichtsverlust bestimmte Stromausbeute über der Stromdichte für Eisen im Strömungskanal bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 7 ms^{-1} und einer Temperatur von 25°C.</i>	54
4.15	<i>Durch Gewichtsverlust bestimmte Stromausbeute für Eisen über der Bearbeitungszeit bei einer Stromdichte von 30 Acm^{-2} (Abtrag $< 100 \mu\text{m}$).</i>	54
4.16	<i>Durch Gewichtsverlust bestimmte Stromausbeute über der Stromdichte für Eisen im Strömungskanal bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 7 ms^{-1} und verschiedene Temperaturen.</i>	56
4.17	<i>Schematische Erklärung für die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Temperatur [84]. Die Teilstromdichten für die Eisenauflösung $i_{\text{Fe}^{n+}}$ und die Sauerstoffentwicklung i_{O_2} als Funktion des Anodenpotentials bei verschiedenen Temperaturen ($T_2 > T_1$).</i>	57
4.18	<i>Erhaltene Oberflächen nach ECM-Versuchen im Strömungskanal bei Temperaturen von 50°C (links) und 5°C (rechts). Markante Beispiele sind gekennzeichnet. (Ladungsdichte ca. 200 Ccm^{-2}; $t_{\text{Puls1}} < t_{\text{Puls2}}$, siehe Fußnote Seite 24)</i>	58
4.19	<i>Stromausbeute für Eisen über der Strömungsgeschwindigkeit bei einer Stromdichte von 40 Acm^{-2} und einer Temperatur von 25°C.</i>	59
4.20	<i>Stromausbeute für Eisen über der Stromdichte bei verschiedener Strömungsart bei Gleichstrombedingungen.</i>	59
4.21	<i>Modell zur Einebnung bei optimaler Pulslänge mit Polierbedingungen.</i>	61
4.22	<i>Modell zum Abbruch der Polierbedingungen bei zu langen Pulsen bzw. DC.</i>	62
4.23	<i>Mit der Software 'Elsyca' erhaltene Simulationsergebnisse der Stromdichteverteilung und des Potentialfeldes.</i>	63
4.24	<i>Mit der Software 'Elsyca' erhaltene Simulationsergebnisse der erhaltenen Profiltiefe (links) und Weisslichtinterferogramm der erhaltenen Geometrie nach Puls2-Experiment.</i>	63
4.25	<i>Erhaltene Tiefenprofile und Vergleich mit Simulation.</i>	64

4.26	<i>Reduktion von an der RCE präparierten Deckschichten. Deckschichten haben je nach Pulslänge verschiedene Zusammensetzungen. Peak bei -0,95 V stammt von Fe_3O_4, Schulter bei -1,05 V stammt von Fe_2O_3 ($dU/dt = 10\text{ mV/s}$). ECM-Bearbeitung 180 Ccm^{-2}.</i>	65
4.27	<i>Durch Impedanzspektren ermittelte Werte für den Durchtrittswiderstand und die Schichtkapazität für die beim (P)ECM erzielten Deckschichten und Ersatzschaltbild für die Deckschichten.</i>	66
4.28	<i>Reduktion der nach verschiedener Pulszahl erhaltenen Deckschicht mit Puls1- Experimenten mit 3 Acm^{-2} an der RCE.</i>	67
4.29	<i>Schichtdicke der Fe_3O_4-Schicht über der Wurzel der Pulszahl. . . .</i>	69
4.30	<i>Reduktion der nach verschiedener Pulszahl erhaltenen Deckschicht mit Puls2- Experimenten mit 3 Acm^{-2} an der RCE.</i>	70
4.31	<i>Röntgendiffraktogramme von im Strömungskanal präparierten Proben. Nur Signale von α – Eisen sind zu erkennen.</i>	72
4.32	<i>Sputterprofil einer im Strömungskanal unter Puls1-Bedingungen und einer Stromdichte von 3 Acm^{-2} mit 30000 Pulsen präparierten Eisenprobe.</i>	73
4.33	<i>XP-Spektren einer im Strömungskanal unter Puls1-Bedingungen und einer Stromdichte von 3 Acm^{-2} präparierten Eisenprobe (30000 Pulse).</i>	73
4.34	<i>Sputterprofil einer im Strömungskanal unter Puls1-Bedingungen und einer Stromdichte von 3 Acm^{-2} präparierten Eisenprobe (45000 Pulse).</i>	74
4.35	<i>XP-Spektren einer im Strömungskanal unter Puls1-Bedingungen und einer Stromdichte von 3 Acm^{-2} präparierten Eisenprobe (45000 Pulse).</i>	74
4.36	<i>Von im Strömungskanal bei einer Stromdichte von 3 Acm^{-2} präparierten Proben erhaltene Reduktionskurven in NaOH-Lösung.</i>	75
4.37	<i>Von im Strömungskanal bei einer Stromdichte von 40 Acm^{-2} präparierten Proben erhaltene Reduktionskurven in NaOH-Lösung.</i>	77
4.38	<i>Aus XPS-Spektren resultierende Modelle zum Schichtaufbau. (A) Oxidschicht mit homogener Dicke, wie für Wurzel-t-Verhalten erforderlich. (B) Inhomogene Dicke der Oxidschicht. (C) Gleichförmig dicke Diffusionsbarriere und unscharfe Phasengrenze [33].</i>	78
4.39	<i>Aus den Ergebnissen dieser Arbeit resultierendes Modell der Probenoberfläche während dem ECM-Prozess [41].</i>	80

Tabellenverzeichnis

2.1	<i>Auflösungswalenz in verschiedenen ECM-Elektrolyten.</i>	9
3.1	<i>Verwendete Chemikalien.</i>	24
3.2	<i>R-Sätze.</i>	25
3.3	<i>Sicherheitsratschläge (S-Sätze).</i>	26
3.4	<i>Nach Gleichung 2.23 berechnete Reynolds-Zahlen für den in dieser Arbeit verwendeten Strömungskanal (mit $D_h = 0,95$ mm u. $\nu = 1,554$ mm²s⁻¹).</i>	28
3.5	<i>Nach Gleichung 3.2 berechnete Reynolds-Zahlen für die in dieser Arbeit verwendete rotierende Zylinderelektrode (mit $r = 6$ mm und $\nu = 1,554$ mm²s⁻¹).</i>	32
3.6	<i>Signallagen für die Kalibration der Energieachse des ESCA-Spektrometers für XP - Messungen.</i>	35
3.7	<i>Außer Eisen enthaltene Elemente in Gew.-% der in dieser Arbeit verwendeten Substrate [114].</i>	35
4.1	<i>Aus den Experimenten an der rotierenden Zylinderelektrode und dem Strömungskanal erhaltene Werte für den Widerstand und Extrapolation auf eine Stromdichte von 0.</i>	41
4.2	<i>Sich aus den Cyclovoltamogrammen von Eisen in Eisennitratmelze ergebende Widerstände.</i>	46
4.3	<i>Berechnete Deckschichtdicken. (Methode 1 mit Extrapolation, Methode 2 mit senkrechtem Schnitt (vgl. Abbildung 3.6)).</i>	65
4.4	<i>Berechnete Deckschichtdicken nach Puls1-Experimenten bei 3 Acm⁻² an der RCE. (Methode 1 mit Extrapolation, Methode 2 mit senkrechtem Schnitt (vgl. Abbildung 3.6)).</i>	68

4.5	<i>Berechnete Deckschichtdicken nach Puls2-Experimenten bei 3 Acm^{-2} an der RCE.</i>	71
4.6	<i>Erhaltene Energielagen bei der XP-Spektroskopie.</i>	71
4.7	<i>Berechnete Deckschichtdicken nach Experimenten am Strömungskanal mit einer Stromdichte von 3 Acm^{-2}.</i>	76
4.8	<i>Berechnete Deckschichtdicken nach Experimenten am Strömungskanal mit einer Stromdichte von 40 Acm^{-2}.</i>	77