

Entwicklung einer elektrochemischen
Mikrodurchflusszelle zur Untersuchung
des Elektrochemischen Senkens
(ECM, Electrochemical Machining)

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Andreas Moehring

aus Dresden

Düsseldorf 2004

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

Erster Berichterstatter: Prof. Dr. J. W. Schultze

Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. Claus Seidel

Dritter Berichterstatter: PD M. M. Lohrengel

Tag der mündlichen Prüfung: 14.07.2004

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Anleitung von Prof. Dr. J. W. Schultze angefertigt. Sie entstand hauptsächlich im Rahmen des von der Europäischen Union geförderten Projektes „SPECTRUM“ (Super Precision Electro-Chemical Machining Technology Including Recycling of Reusable Materials) sowie zwei, von der Firma Magneto Chemie / Schiedam (NL), finanzierten Projekten zur Untersuchung Dimensionsstabiler Anoden (DSA) und des vom Ministerium für Schule und Weiterbildung, Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen geförderten Projektes „ELMINOS“. Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Europäischen Union, der Firma Magneto Chemie / Schiedam und dem Ministerium für Schule und Weiterbildung, Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen.

Des weiteren möchte ich herzlich danken:

- Herrn Prof. Dr. J. W. Schultze für die Themenstellung und wissenschaftliche Anleitung, für sein Interesse am Fortgang der Arbeit und für die Möglichkeit, Ergebnisse auf zahlreichen internationalen Tagungen bzw. in Veröffentlichungen zu präsentieren, für seinen unermüdlichen Einsatz zum Wohle des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie IPCE II,
- Herrn PD M. M. Lohrengel für sein Begleiten dieser Arbeit mit vielen Anregungen, konstruktiven Diskussionen und für die großen experimentellen Freiräume,
- Herrn Dipl. Ing. M. Schramm, für seine unermüdliche und wertvolle Hilfe bei der Messtechnik sowie für die fundierte Vermittlung elektrotechnischer Grundkenntnisse,
- Herrn Dr. M. Pilaski, für viele wertvolle Tipps, Anregungen und die Programmierung der Tischsteuersoftware „Tischrücken XYZ“,
- der mechanischen Werkstatt der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf,
- meiner Freundin, Isabell Niemeyer, für ihre Geduld und Unterstützung,
- meinen Eltern, die schon sehr früh mein Interesse an allen Naturwissenschaften geweckt und unterstützt haben,
- und nicht zuletzt allen anderen Mitarbeitern des Instituts, die durch die angenehme Arbeitsatmosphäre zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Öffentlichkeitsarbeit im Rahmen der Dissertation

Eigene Vorträge

- A. Moehring, Oberflächentage DGO 1999 Aachen "Anwendung der Tropfenzelle zur Untersuchung strukturierter metallischer Werkstoffoberflächen"
- A. Moehring, M. M. Lohrengel, 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, Budapest, Ungarn 2000, "Preparation, Structure, and Corrosion of Ir-doped Titanium Anodes."
- A. Moehring, M. M. Lohrengel, J. W. Schultze, Electrochemical Microsystem Technologies (EMT 3), Garmisch-Partenkirchen 2000, "Microelectrochemical Characterization of Ir-doped Ti electrodes (DSA) "
- A. Moehring, M. M. Lohrengel, J. W. Schultze, Microtec 2000 Hannover, "Microcells for Electrochemical Characterisation and Modification of Surfaces"
- A. Moehring, M. M. Lohrengel, Vortrag bei Philips / Drachten (Niederlande), "Electrochemical Surface Characterization of Materials"
- A. Moehring, Oberflächentage DGO 2001 Erfurt „Elektrochemische Mikrozellen und Oberflächenanalytik“

Posterbeiträge

- A. Moehring, M. M. Lohrengel, 8th International Symposium on Passivity of Metals and Semiconductors, Jasper, Alberta, Kanada 1999, "Electrochemical Surface Analysis: Application of the Scanning Droplet Cell"
- M. M. Lohrengel, A. Moehring, 50th Meeting of the International Society of Electrochemistry, Pavia, Italien 1999, "Grain Dependent Oxide Formation on Polycrystalline Valve Metals"
- M. Pilaski, M. M. Lohrengel, A. Moehring, 2nd International Symposium on Aluminium Surface, Science and Technology (ASST), Manchester, England 2000, "Localized Analysis and Microstructuring of Ultra-Thin Aluminium Films by the Scanning Droplet Technique"
- M. M. Lohrengel, A. Moehring, M. Pilaski, 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, Budapest, Ungarn 2000, "Analysis and Modification of Metallic Material Surfaces with Microcells"
- A. Moehring, M. M. Lohrengel, ESEAC 2000 Bonn, "Preparation Of Ir-Doped Titanium Anodes And Their Investigation By The Droplet Cell"

- M. M. Lohrengel, A. Moehring, M. Pilaski, 51st Meeting of the International Society of Electrochemistry, Warschau, Polen 2000, "Surface Investigations by Microcells"
- A. Moehring, M. M. Lohrengel, DECHEMA Weiterbildungskurs 'Moderne Meßmethoden in der Elektrochemie und Korrosionsforschung', Frankfurt 2000, "Investigation of Ir-doped Titanium Anodes by the Droplet Cell"

Veröffentlichungen

- M. M. Lohrengel, A. Moehring, M. Pilaski, The Electrochem. Soc., Pennington, New Jersey, Proceeding Volume PV 99-27 (1999) 94 "Transient Space Charges in Passive Films. Experiments and Simulation"
- A. Moehring, M. M. Lohrengel in "PASSIVITY OF METALS AND SEMICONDUCTORS" Proceedings of the 8th International Symposium, edited by M.B. Ives, J.L. Luo and J. Rodda, The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, PV 99-42 (2000) 114, "Electrochemical Surface Analysis: Application of the Scanning Droplet Cell"
- M. M. Lohrengel, A. Moehring, M. Pilaski, Fresenius J. Anal. Chem. 367 (2000) 334 "Electrochemical Surface Analysis with the Scanning Droplet Cell"
- M. M. Lohrengel, A. Moehring, M. Pilaski, Proceedings of 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, Budapest, Ungarn 2000, KN-12, "Analysis and Modification of Metallic Material Surfaces with Microcells"
- T. Hamelmann, A. Moehring, M. M. Lohrengel, Proceedings of 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, Budapest, Ungarn 2000, Paper No. 135, "Electrochemical Characterization of Nickel Hydroxide Particles"
- A. Moehring, M. M. Lohrengel, Proceedings of 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, Budapest, Ungarn 2000, Paper No. 136, "Preparation, Structure, and Corrosion of Ir-doped Titanium Anodes"
- A. G. Munoz, A. Moehring, M. M. Lohrengel, Proceedings of 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, Budapest, Ungarn 2000, Paper No. 137, "Kinetics of Oxide Growth on Hydrogen-terminated Silicon"
- M. M. Lohrengel, A. Moehring, M. Pilaski, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 137, "Capillary Based Droplet Cells: Limits and New Aspects", and in J. W. Schultze, G. Staikov (eds.), "Scaling Down in Electrochemistry: Electrochemical Micro- and Nanosystem Technology", Pergamon Press, Amsterdam 2001, ISBN: 0-08-044014-2

- A. G. Munoz, A. Moehring, M. M. Lohrengel, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2751, “Anodic oxidation of chemically hydrogenated Si(100)”
- M. Pilaski, T. Hamelmann, A. Moehring, M. M. Lohrengel, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 2127, “Impedance Spectroscopy in Microsystems”
- M. M. Lohrengel, A. Moehring, M. Pilaski, *Corr. Sci. Technol. (Korea)* 31 (2001) 349, „Microelectrochemistry: Localized Monitoring of Passivity and Corrosion“
- M. M. Lohrengel, Chr. Rosenkranz, I. Klüppel, A. Moehring, H. Bettermann, J. Deconinck, B. Van den Bossche, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 2863-2870, “A New Microcell or Microreactor for Material Surface Investigations at Large Current Densities”

Projektabschlussberichte

- B. Davepon, M. M. Lohrengel, A. Moehring, J. W. Schultze, Abschlußbericht des Industrieprojekts "Titananoden zur Sauerstoffentwicklung" für die Fa. Magneto-Chemie B.V., Schiedam, Niederlande 1999 (vertraulich)
- M. M. Lohrengel, A. Moehring, J. W. Schultze, Abschlußbericht des Industrieprojekts "ECM-relevante Inhomogenitäten von Eisenwerkstoffen" für die Fa. Robert Bosch G.m.b.H., Stuttgart, 1999 (vertraulich)
- A. Moehring, M. M. Lohrengel, J. W. Schultze, Abschlußbericht des Industrieprojektes „Charakterisierung von Titananoden zur Sauerstoffentwicklung Fortsetzungsprojekt (II)“ für die Fa. Magneto-Chemie B. V. Schiedam, Niederlande 2001 (vertraulich)

Inhalt

1	Einleitung	8
1.1	Zielsetzung	12
2	Experimentelles	14
2.1	Bisherige Arbeiten und neuer Ansatz	14
2.1.1	Elektrochemische Mikrozellen / vergleichbare Techniken	14
2.2	Neuer Ansatz: Kapillarzelle mit Silikondichtung (stationärer Elektrolyt)	19
2.2.1	Kapillarenpräparation: Schleifen der Kapillaren	21
2.2.2	2.2.2 Kapillarenpräparation: Aufbringen der Silikondichtung	28
2.2.3	Provisorischer Aufbau einer Aufsatzzelle mit silikonisierten Glaskapillaren	29
2.2.4	Der Kapillarenhalter / Zelle	32
2.2.5	Ersatzschaltbild der Aufsatzzelle	35
2.2.6	Die Arbeitsplattform	38
2.2.7	Flächenreproduzierbarkeit	40
2.3	Durchflusskapillarzelle (Durchflusszelle) mit Silikondichtung	46
2.3.1	Der Kapillarenhalter für die Durchflusskapillare	48
2.3.2	Präparation der Durchflusskapillaren	50
2.3.3	Elektrolytversorgung	54
2.3.4	Software zur Tischsteuerung	56
2.4	Ermittlung der Messfläche:	56
2.4.1	Passivierung von elektropoliertem Titan:	58
2.4.2	Passivierung von elektropoliertem Aluminium:	59
2.4.3	Goldoxidreduktion:	59
2.5	Arbeitssicherheit und Entsorgung	62
2.5.1	Liste der verwendeten Chemikalien	62
2.5.2	Liste der verwendeten Lösungen:	62
2.5.3	Entsorgung	63
2.5.4	Sonstige verwendete Materialien	64
3	Anwendungen der Aufsatzzelle mit Silikondichtung	65
3.1	Problemstellung / ECM Bosch	65
3.1.1	Probentypen	66
3.1.2	Vorbehandlung	66
3.2	Untersuchungsmethoden	67
3.2.1	Elektrochemische Methoden	67
3.2.2	Potentiostatische Transienten	68
3.3	Ergebnisse	68
3.3.1	Potentiodynamische Messungen	68
3.3.2	Potentiostatische Transienten	73
3.3.3	Linescans mit freiem Tropfen	79
3.3.4	Topographie	81
3.3.5	Hohe Ortsauflösung mit der Aufsatzzelle	82
3.3.6	Chemischer Abtrag mit nicht silikonisierter Kapillare	84
3.3.7	ECM mit der Durchflusszelle	89
3.4	Untersuchung von Dimensionsstabilen Anoden (DSA) mit der Aufsatzzelle	91
3.4.1	Messungen mit dem freien Tropfen	93
3.4.2	Künstliche Alterung einer DSA	97
3.5	Kornstruktur des Ti-Substrates und Stabilität der beschichteten Titanelektroden	102
4	Zusammenfassung	109
5	Anhang	111
5.1	Zeichnungen der Aufsatzzellen	111
5.2	Literatur	126

1 Einleitung

Die Miniaturisierung hat längst Einzug in alle Bereiche unseres täglichen Lebens gehalten. Während in der Mikroelektronik inzwischen die Großserienfertigung von elektronischen Bauteilen mit Strukturbreiten von 90 nm für DRAMs (**D**ynamic **R**andom **A**ccess **M**emory) und Mikroprozessoren als Stand der Technik gilt, wächst der Bedarf nach Verfahren, welche eine Großserienfertigung mechanischer Komponenten im Mikrometermaßstab bzw. mit Toleranzen im μm -Maßstab ermöglichen. Ein bedeutender Schritt stellte die Entwicklung der LIGA-Technik (LiGA: **L**ithografie, **G**alvanische **A**bformung, **A**bformung) dar, mit deren Hilfe 2,5-dimensionale Komponenten im μm -Maßstab aus Ni, Cu, Au, Ag und anderen Metallen und Legierungen bzw. Abformungen davon herstellbar sind [1, 2]. Inzwischen gibt es zahlreiche Beispiele des erfolgreichen Einsatzes der LIGA-Technik (200 μm große Zahnräder für Planetengetriebe eines Miniaturgetriebeelektromotors, Airbagsensor, Druckkopf aus Tintenstrahl drucker etc.).

Ein weiteres Verfahren zur Massenherstellung miniaturisierter mechanischer Komponenten ist in den letzten drei Jahren ins Interesse der Ingenieure gerückt, das Elektrochemische Senken, englisch Electrochemical Machining (ECM). Laut DIN 8590 ist Abtragen das Fertigen durch Abtrennen von Stoffteilchen eines festen Körpers auf nichtmechanischem Wege und wird nach dem jeweiligen Abtragungsprinzip in thermisches, chemisches und elektrochemisches Abtragen unterteilt (Abb. 1).

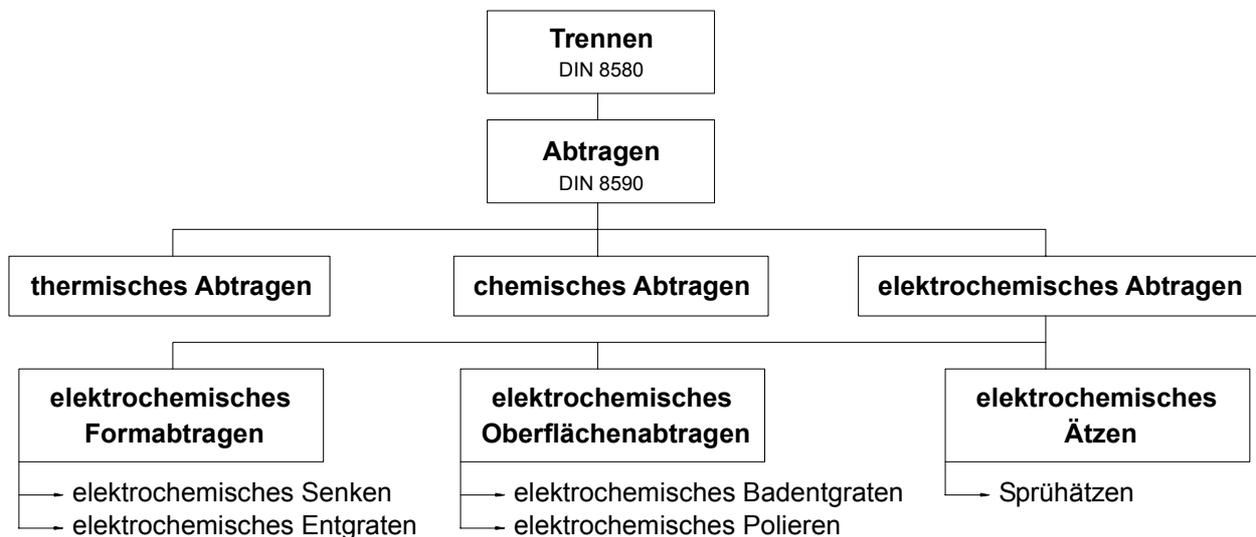


Abb. 1 Einordnung des Elektrochemischen Abtragens laut DIN 8590.

Das Elektrochemische Senken beruht auf der anodischen Auflösung des Metalls der Arbeitselektrode (Werkstückelektrode) bei hohen Stromdichten ab 10 Acm^{-2} bis 500 Acm^{-2} [3].

Eine Arbeitselektrode (s. Abb. 2 Werkstückelektrode) wird in Bezug auf die Gegenelektrode (Werkzeugelektrode) anodisch polarisiert. Zwischen Arbeits- und Gegenelektrode fließt in einem schmalen Arbeitsspalt von 10-100 μm mit hoher Geschwindigkeit ($> 10 \text{ ms}^{-1}$) ein Elektrolyt hoher Leitfähigkeit (konz. Salzlösungen von NaNO_3 , NaClO_4 , NaCl etc.). Durch den zwischen Arbeits- und Gegenelektrode fließenden hohen Strom wird das Werkstück anodisch aufgelöst. An der Kathode findet hauptsächlich H_2 -Entwicklung statt. Der Materialabtrag kann in erster Näherung über das Faradaysche Gesetz berechnet werden.

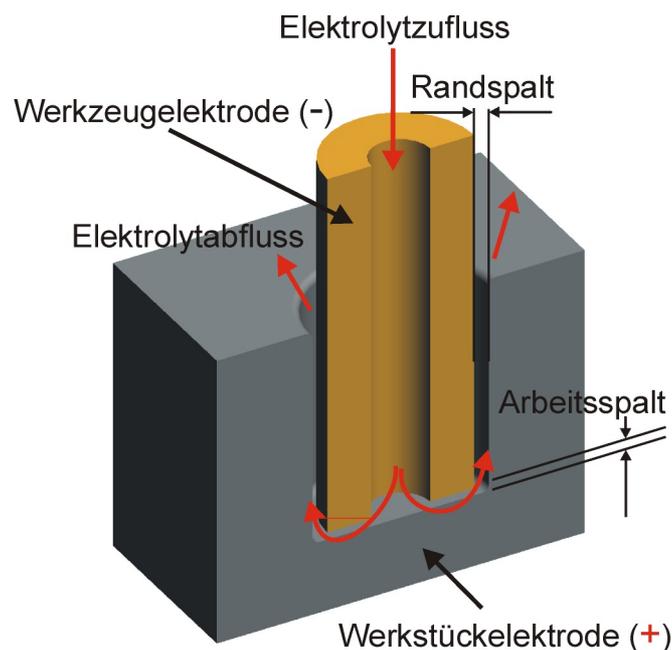


Abb. 2 Prinzip des elektrochemischen Senkens. Eine Arbeitselektrode (Werkstückelektrode) wird in Bezug auf die Gegenelektrode (Werkzeugelektrode) anodisch polarisiert. Zwischen Arbeits- und Gegenelektrode fließt in einem schmalen Arbeitsspalt mit hoher Geschwindigkeit ein Elektrolyt hoher Leitfähigkeit (konz. Salzlösungen). Durch den zwischen Arbeits- und Gegenelektrode fließenden hohen Strom wird das Werkstück anodisch aufgelöst.

Das Verfahren arbeitet berührungslos, d.h. das Werkstück erfährt keinen mechanischen Stress, wie z.B. bei spanabhebenden Verfahren. Es ist möglich, die Werkzeugelektrode auf das Werkstück abzubilden. Da die Gegenelektrode während des Abtrags kathodisch geschaltet ist, ist kein verfahrensbedingter Werkzeugverschleiß vorhanden. Die erhaltenen Kanten sind gratfrei, eine Nachbearbeitung des Werkstückes ist nicht nötig. Es lassen sich weiche Materialien genauso bearbeiten wie harte bzw. sehr harte, solange sie elektrisch leitfähig sind und nicht elektrochemisch inert. Die Bearbeitung findet bei Temperaturen von ca. 40-60 $^{\circ}\text{C}$ statt, die Gefügestruktur des

Werkstoffs wird thermisch also nicht verändert. Die durch den Elektrolytdruck auf das Werkstück ausgeübten Kräfte sind vergleichsweise (zu spanabhebenden Verfahren) gering, daher können auch filigrane Teile bearbeitet werden. Da die Bearbeitung in einem Arbeitsgang erfolgt, und nicht in Schrump- und Schlichtoperationen aufgeteilt zu werden braucht, ist das Verfahren sehr ökonomisch. Es werden Teile mit Rauwerten der bearbeiteten Oberflächen im Bereich der durch Schleifen bis Polieren erzielbaren Werte erhalten. Aufgrund ihrer Vorzüge findet die ECM-Technik immer mehr Anwendungen bei der Metallbearbeitung, z. B.:

- bei der Herstellung komplizierter Raumformen, z. B. für die Fertigung von Turbinenschaufeln aus einem Stück für Strahltriebwerke,
- bei der Bearbeitung nach dem Härten,
- bei der Bearbeitung hoher Stückzahlen, z.B. für die Schlitzlöcher der Rasierertöpfe aus Rasierern mit Rotationsmesser; für die Verwirbelungsbirne der Einspritzpumpe von Pumpe-Düse bzw. common-rail Diesel-Einspritzsystemen.

Durch das ECM-Verfahren werden viele Anforderungen der Metallbearbeitung überhaupt erst erfüllbar. Es lassen sich selbst komplizierteste geometrische Formen mittels ECM realisieren: form- und wiederholungsgenau, bei nahezu allen metallischen Werkstoffen.

Eine ECM-Anlage ist ziemlich aufwendig, sie besteht aus einer Senkmaschine, also einer Einspannvorrichtung für die Arbeitselektrode und der in z-Richtung beweglichen Gegenelektrode, einer sehr leistungsfähigen Spannungsquelle (oft als „Gleichrichter“ bezeichnet), einer Elektrolytversorgung und Elektrolytaufarbeitung und der Computersteuerung zur Überwachung und Steuerung aller Prozesse.

Gleichstrom-ECM ist schon länger bekannt [3], hat aber eine vergleichsweise geringe Auflösung ($> 0.1\text{mm}$). Die lokale Ausdehnung der elektrochemischen Reaktion wird bei Gleichstrom durch den Massentransport und durch den Abstand zwischen Arbeits- und Gegenelektrode bestimmt.

Um die Genauigkeit der Abbildung von Werkzeug- auf Werkstückelektrode zu verbessern, wurde das DC-ECM z.B. mit Maskentechniken kombiniert [4]. Dies erfordert weitere Arbeitsschritte, die Beschichtung mit Ätzresist, die Belichtung und das Entwickeln desselben.

Eine Möglichkeit, die Ortsauflösung des Ätzabtrages bis in den sub- μm -Bereich zu steigern, ist die Anwendung ultrakurzer Spannungspulse [5]. Hierbei wird ausgenutzt, dass die elektrolytische Doppelschichtkapazität C_D zusammen mit dem Elektrolytwiderstand R_Ω eine Zeitkonstante $\tau = C_D * R_\Omega$ bildet. Zur anodischen Auflösung muss diese Doppelschicht umgeladen werden. Werden ultrakurze Spannungspulse benutzt, so erfolgt eine Umladung auf der Arbeitselektrode nur

bis zu der Entfernung von der Gegenelektrode, welche durch den Elektrolytwiderstand und die Doppelschichtkapazität (also dem τ) vorgegeben ist. Bei gängigen Elektrolytleitfähigkeiten und Doppelschichtkapazitäten liegen die τ in der Größenordnung von max. 100 ns für eine Ortsauflösung von 1 μm . Die Ätzgeschwindigkeit beträgt dabei max. 10 $\mu\text{m}/\text{min}$.

Eine weitere Möglichkeit, die Ortsauflösung des elektrochemischen Senkens zu erhöhen, besteht in der Anwendung von gepulstem Gleichstrom (bis in den kHz-Bereich) und oszillierender Gegenelektrode (typ. 10-100 Hz) [6]. Während der Pulspausen repassiviert die Oberfläche. Der Arbeitsspalt wird durch Oszillation der Gegenelektrode sehr klein gehalten, d.h., die Strompulse werden nur im Moment der größten Annäherung von Arbeits- und Gegenelektrode eingeschaltet. Hierbei wird das metallische Werkstück in unmittelbarer Nähe zur Gegenelektrode am stärksten abgetragen, im schmalen Arbeitsspalt findet also ein wesentlich stärkerer Abtrag als im Randspalt statt. Unter lebhaftem Elektrolytaustausch und bei Arbeitsspalten zwischen Anode und Kathode von 10-50 μm werden Stromdichten von 50-500 Acm^{-2} erreicht. Durch die Weiterentwicklung der Methode (Einführung von Vibration der Gegenelektrode relativ zur Arbeitselektrode, Verwendung von gepulsten anstatt von Gleichstrom u.a.) ist es heute möglich, mechanische Komponenten mit einer Toleranz $< 10 \mu\text{m}$ zu fertigen.

Eine weitere Verfeinerung des Verfahrens bedeutet die Polaritätsumkehr des verwendeten Stroms. Hierbei werden kurze kathodische Pulse mit ca. 10% der Pulsdauer der anodischen Pulse verwendet. Empirisch werden höhere Abtragsgenauigkeiten erhalten, die Wirkung der kathodischen Vorpulse ist jedoch nicht genau geklärt. In [7] wird eine oxidreduzierende Wirkung postuliert. Von Nachteil bei Verwendung kathodischer Vorpulse ist, dass die Werkzeugelektrode nicht mehr durchgängig kathodisch geschaltet ist und geringfügig abgetragen wird.

Diese Arbeit entstand im Rahmen des von der EU geförderten Projektes „SPECTRUM“ (Superprecision Electrochemical Machining) und zwei von der Firma Magneto-Chemie / Schiedam (NL) geförderten Projekten. In allen drei Projekten wurden Fragestellungen aus der elektrochemischen Oberflächenanalytik bearbeitet. „SPECTRUM“ untersucht die kinetischen und mechanistischen Gegebenheiten während des Elektrochemischen Senkens, während die Firma Magneto Chemie die Katalysatorbeschichtung ihrer Dimensionsstabilen Anoden untersuchen und verbessern wollte. Beide Fragestellungen gehen auf lokale Phänomene auf der Probenoberfläche zurück und sollten mit einer ortsauflösenden elektrochemischen Zelle beantwortet werden.

Das REM als die klassische bildgebende Methode ermöglichte bereits vor vierzig Jahren Auflösungen $< 1 \mu\text{m}$, mit der Transmissionselektronenmikroskopie können auf speziell

präparierten Proben Strukturen bis hinunter zu 1 nm sichtbar gemacht werden. Durch das erforderliche Vakuum sind damit jedoch Untersuchungen im Elektrolyten nicht, oder nur eingeschränkt möglich (ESEM/PHILIPS). Das STM (Scanning Tunnelling Microscope) und das AFM (Atomic Force Microscope) als neuere Methoden ermöglichen atomare Auflösungen, auch elektrochemische in situ Untersuchungen sind damit möglich. Durch Anlegen einer Potentialdifferenz zwischen Tunnelspitze und Probe können z. B. I-U-Kennlinien aufgenommen werden. Für die Untersuchung des Elektrochemischen Senkens sind sowohl ESEM als auch STM/AFM aber ungeeignet, aufgrund der fehlenden Möglichkeit, den Elektrolyt zu erneuern. Es musste daher eine elektrochemische Zelle entwickelt werden, die die Untersuchung des ECM gestattet.

1.1 Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit soll eine einfach zu handhabende Zelle für orts- und zeitaufgelöste elektrochemische Messungen entwickelt, gebaut und deren Funktionieren anhand verschiedener Messungen hauptsächlich zum Elektrochemischen Senken und an Dimensionsstabilen Anoden bewiesen werden. Etablierte elektrochemische Methoden wie z.B. Cyclovoltametrie, Pulstransientenmessungen und die Impedanzspektroskopie unter Potentialkontrolle sollen durchführbar sein. Dies bedarf der 3-Elektrodenanordnung mit Arbeitselektrode (working electrode WE), Gegenelektrode (counter electrode CE) und Bezugselektrode (reference electrode RE), da nur so eine Potentialkontrolle während der Messung gewährleistet ist. Da die Messzelle eine Auflösung von bis zu 10 µm ermöglichen soll, müssen Arbeits-, Gegen- und Bezugselektrode in ähnlichen Dimensionen zueinander angeordnet sein. Da die Messzelle eine kurze Ansprechzeit haben und hohe Stromdichten an der Arbeitselektrode zur Untersuchung z. B. des elektrochemischen Senkens ermöglichen soll, muss der Elektrolytwiderstand klein sein, was sich durch Verkleinern des Abstands von Arbeits- und Gegenelektrode erreichen lässt.

Die vom Elektrolyten benetzte Fläche soll zeitlich konstant und genau bekannt sein, um gemessene Größen wie z.B. Strom und Kapazität auf die Fläche normieren zu können.

Um auch Messungen unter erhöhtem Druck zu ermöglichen, muss die Zelle gasdicht sein.

Außerdem muss eine geeignete stabile und gleichzeitig präzise Aufhängung für Zelle und Probe entwickelt werden, welche Vibrationen unterdrückt und die Probe relativ zur Zelle mit einer Wiederholgenauigkeit < 1 µm positionieren kann. Zur visuellen Beobachtung des Messortes soll ein Mikroskop mit großem Arbeitsabstand und variabler Vergrößerung integriert werden.

2 Experimentelles

2.1 Bisherige Arbeiten und neuer Ansatz

2.1.1 Elektrochemische Mikrozellen / vergleichbare Techniken

Steigendes Interesse an der Mikroelektrochemie führte in den letzten 30 Jahren zur Entwicklung zahlreicher Methoden. Ein Überblick über die verschiedenen Aspekte Verkleinerung der Messelektrode, Verkleinerung des Zellvolumens und gesteigerte Ortsauflösung ohne und mit beweglichen Komponenten ist in [8, 9, 10, 11] gegeben.

Zur Untersuchung von Ti-Elektroden wurden von Bade [12] Elektroden komplett mit Fotoresist bedeckt, dann mit fokussierter Laserstrahlung mit einem Durchmesser von 10 μm belichtet und durch Entwickeln freigelegt. Anschließend konnte die freigelegte Fläche in einer makroskopischen Messzelle charakterisiert werden. Dieses Verfahren hatte schon eine sehr gute Ortsauflösung, jedoch auch einige Nachteile:

- Pro einzelner makroskopischer Probe konnte nur ein einziger Messpunkt untersucht werden.
- Die Reproduzierbarkeit der Mikroelektrodenfläche und der Randschluss waren aufgrund der Belichtung mittels Laser sehr gering, so dass lediglich qualitative Messungen möglich waren.
- Da der gesamte Fotoresist bei einer Änderung des Potentials umgeladen werden muss (Fotoresistkapazität), ist das Signal/Rausch-Verhältnis dieser Meßmethode gering.
- Die Probenpräparation ist aufwändig und zeitraubend.
- Die Probenoberfläche kommt in Kontakt mit stark basischer Entwicklerlösung, dadurch ist eine Modifizierung der Messfläche zumindest nicht völlig auszuschließen.

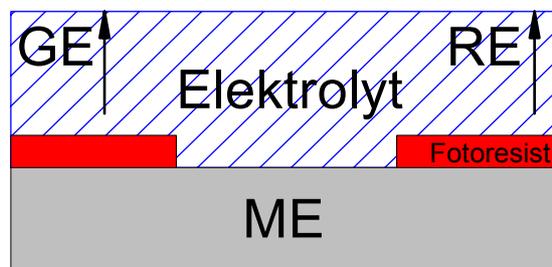


Abb. 3 Durch fokussierte Laserstrahlung in einem Fotoresist erzeugte Mikroelektrode [12].

Kudelka benutzte zur Strukturierung von Fotoresistfilmen ebenfalls fokussierte Laserstrahlung, die Belichtung des Resists fand aber durch eine Maske hindurch statt [13, 14]. So wurden definierte Flächen mit gutem Randschluss erhalten. Zur Messung wurde nicht mehr die komplette Elektrode in den Elektrolyten getaucht, sondern lediglich ein wenige nl-großer Tropfen über der freigelegten Fläche (Abb. 4) positioniert. Die dadurch um Größenordnungen kleinere Resistkapazität ermöglichte ein wesentlich besseres Signal/Rausch-Verhältnis.

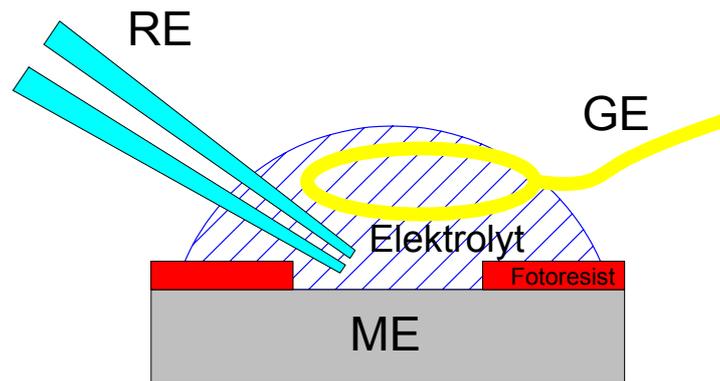


Abb. 4 Fotoresistmikroelektrode nach Kudelka [13, 14] mit nl-Tropfen.

Auch bei dieser Präparationsmethode kann eine Modifikation der Probenoberfläche nicht ausgeschlossen werden, da der zu untersuchende Bereich zumindest schon der stark basischen Entwicklerlösung ausgesetzt gewesen ist. Der Zeitbedarf für die Präparation der Mikroelektroden ist dem von Bade vergleichbar.

Durch Auflegen einer wabenförmigen, nichtleitenden Struktur auf die Probenoberfläche konnte Karstens [15] elektrochemische Reaktionen eingrenzen und z.B. lokal Metalle abscheiden (Abb. 5). Der Zeitbedarf dieser Methode war gering, aufgrund mäßigen Randschlusses und der dadurch schlecht definierten Fläche konnten mit dieser Methode aber keine quantitativen Messungen durchgeführt werden.

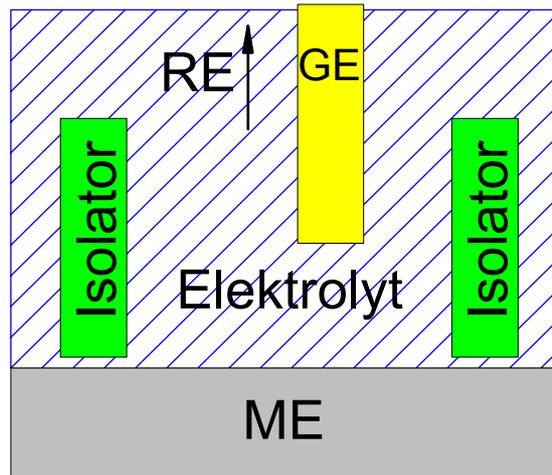


Abb. 5 Lokalisierung der elektrochemischen Reaktion durch auflegen einer isolierenden wabenförmigen Struktur auf die Probenoberfläche. Quantitative Messungen waren aufgrund des schlechten Randschlusses nicht möglich.

Hassel vermied die aufwändige Probenvorbereitung mit Fotolack, indem er einen Elektrolyttropfen aus einer relativ dünnen Plastikkapillare auf die Probenoberfläche dosierte [16, 17]. Der Tropfen wird durch seine Oberflächenspannung gehalten, der Durchmesser des Tropfens entspricht ungefähr dem Außendurchmesser der Kapillare.

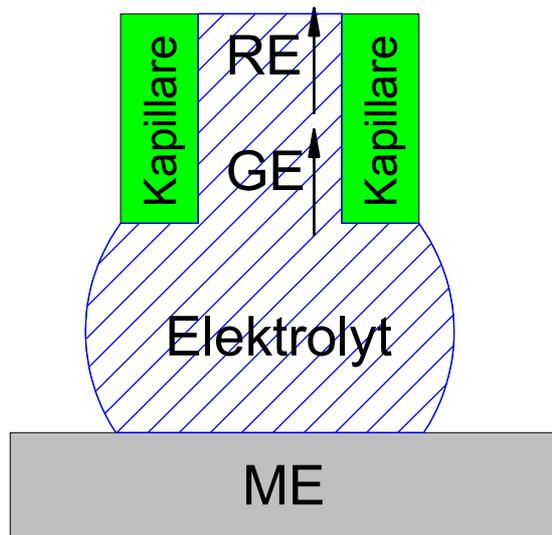


Abb. 6 Freier Tropfen auf Probenoberfläche [16, 17].

Mit dem freien Tropfen war er in der Lage, nicht nur eine feste Position, sondern durch Rastern ganze Bereiche der Oberfläche zu untersuchen (Abb. 6). Von Vorteil war der sehr geringe mechanische Stress, welcher auf die zu untersuchende Oberfläche einwirkt. Nachteilig waren der relativ hohe R_{Ω} und die Kontamination des kleinen Tropfenvolumens durch Reaktionsprodukte. Die Ortsauflösung war durch die Verwendung von Eppendorf-Pipettenspitzen mit einem Durchmesser von 0.5 mm noch nicht sehr hoch. Außerdem konnte es bei höheren Potenzialen passieren, dass der Tropfen durch die Änderung der Oberflächenspannung plötzlich breitfloß. Forker ersetzte die isolierende Plastikkapillare durch ein dünnes Goldröhrchen [18], vereinte dadurch die Funktion der Haber-Luggin-Kapillare und der Gegenelektrode (Abb. 7).

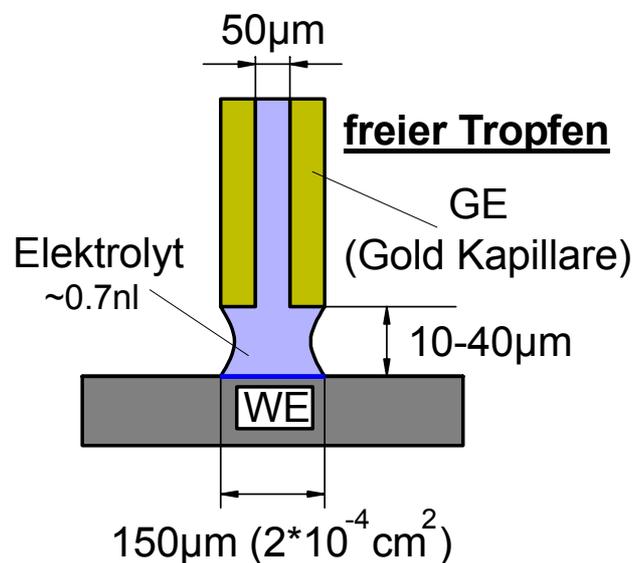


Abb. 7 Tropfenzelle mit freiem Tropfen und Goldkapillare ($d: 150\mu\text{m}$) als Gegenelektrode.

Bedingt durch den geringen Abstand der Gegenelektrode zur Arbeitselektrode ($< 0.05\text{mm}$) lässt sich ein sehr geringer R_{Ω} (ca. $0.4\Omega\text{cm}^2$) erzielen, der Fehler in der Potzialeinstellung bei Experimenten mit hohen Stromdichten ist also sehr klein. Wie bei Hassel war auch bei dieser Anordnung die Ortsauflösung durch die Verfügbarkeit von dünnen Goldkapillaren auf feste Werte vorgegeben, die dünnsten Goldkapillaren von Goodfellow haben einen Außendurchmesser von $150\mu\text{m}$. Es lassen sich mit dieser Zelle Messungen auf elektropolierten Metallen bzw. glatten und hydrophoben bis mäßig hydrophilen Oberflächen durchführen. Die gesamte Zelle hatte jedoch im Vergleich zum Tropfen ein sehr großes Zellvolumen, kleine Änderungen des Zellvolumens wirkten sich sehr stark auf den Tropfen aus, was zu einer zeitlich stark schwankenden benetzten Fläche

fürte. Dies wurde durch die Konstruktion eines geeigneten Aufbaus mit schrittmotorisch betriebener Elektrolytdosierung behoben [19, 20, 21].

Sollen sehr raue bzw. poröse Oberflächen untersucht oder sehr lange Messungen durchgeführt werden, oder weicht der pH-Wert des Elektrolyten sehr stark von 7 ab, so ist der freie Tropfen nicht brauchbar, da sich entweder der Elektrolyt auf der Oberfläche verteilt, oder das Lösemittel (meist H₂O) verdunstet.

Suter und Böhni [22, 23] verwendeten für Korrosionsuntersuchungen auf Stählen silikonbeschichtete Kapillaren. Ihre Anordnung sah eine optische Kontrolle der zu untersuchenden Oberfläche durch die Kapillare hindurch vor. Abb. 8 zeigt den schematischen Aufbau des Messplatzes und ihrer Zelle. Die Kapillare wurde in einem Mikroskop als Teil der Optik benutzt, was aber bedeutete, dass sich die Gegenelektrode nicht in der Kapillare selbst, sondern weit von der Arbeitselektrode entfernt befand. Dieser Aufbau ließ durch den großen Abstand und den damit verbundenen großen Elektrolytwiderstand (R_{Ω}) keine höheren Ströme als einige nA oder bestenfalls μ A zu. Ein R_{Ω} durch die lange dünne Kapillare in der Größenordnung von 1-10 M Ω führt bereits bei einem Strom von 1 μ A in der Potenzialeinstellung zu einem Fehler von 1-10 V.

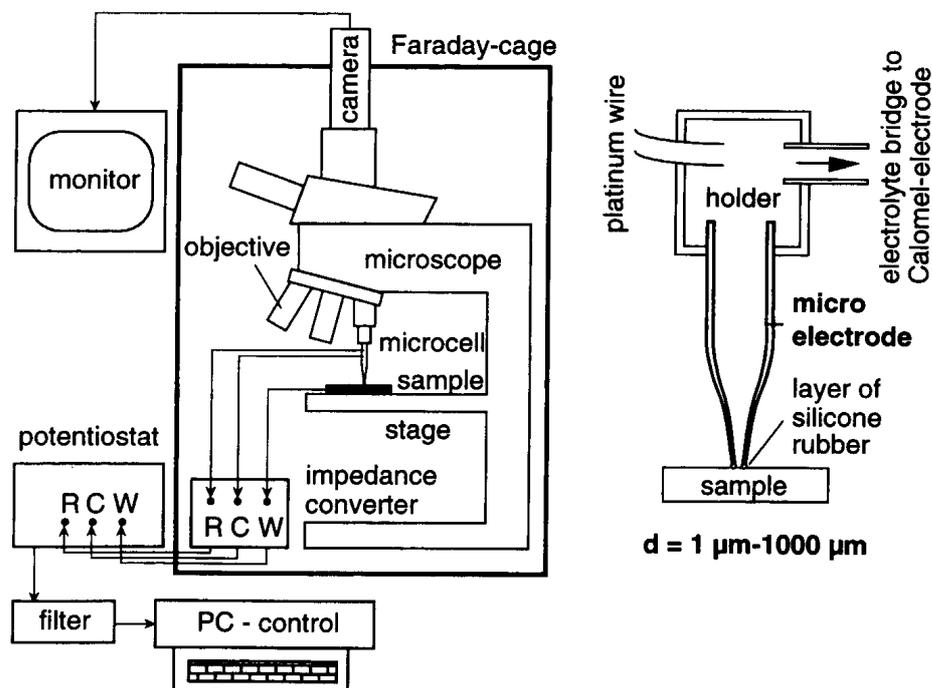


Abb. 8 Mikroelektrochemischer Messplatz von Suter und Böhni [22, 23], die Glaskapillare mit Silikondichtung ließ aufgrund der großen Entfernung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode und dem damit verbundenen großen R_{Ω} keine hohen Ströme zu.

Vogel [24, 25] benutzte 150 μm dicke fotostrukturierte Glasplatten aus Foturan^R-Glas zum Bau einer Mikroaufsatzzelle, die mit einer Silikondichtung ausgestattet war und die optische Kontrolle und Modifikation (z. B. durch Laserlicht) des Messortes durch ein Fenster direkt über dem Messort erlaubte. In der Zelle war Elektrolytdurchfluss realisiert, es wurden Strömungsgeschwindigkeiten von 1 ms^{-1} erreicht. Sie ließ aber durch die Verwendung von 150 μm dicken Glasscheibchen keine erhöhten Innendrucke zu, wie sie zur Untersuchung des ECM nötig wären.

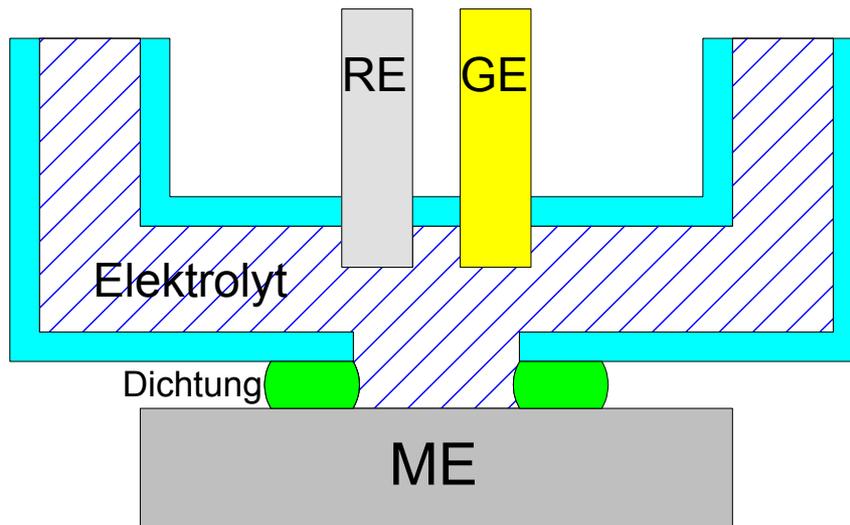


Abb. 9 Durchflusszelle von Vogel [24, 25].

Aufgrund der flachen Bauweise der Zelle konnten nur flache Proben untersucht werden, außerdem war der Präparationsaufwand für eine Zelle erheblich, die Haltbarkeit z. B. durch Abplatzen von aufgedampften Au-Gegenelektroden allerdings eingeschränkt. Bei Beschädigung der Silikondichtung wurde die komplette Zelle irreparabel unbrauchbar.

2.2 Neuer Ansatz: Kapillarzelle mit Silikondichtung (stationärer Elektrolyt)

In dieser Arbeit soll das Augenmerk auf die Vergrößerung der Ortsauflösung in lateraler Richtung sowie die Möglichkeit zum Austausch des Elektrolyten gelegt werden. Die Einbehaltung der in der Zielsetzung definierten Vorgaben, was hohe Ansprechgeschwindigkeit, niedriger R_{Ω} und nicht zuletzt einfache Anwendbarkeit anbelangt, darf dabei nicht außer Acht gelassen werden.

Zunächst werden die Entwicklung und der Bau einer Kapillarzelle mit stationärem Elektrolyten beschrieben. Diese Art der Kapillarzelle ist für Messungen mit geringem Stoffumsatz vor der Arbeitselektrode bestens geeignet. Sollen Prozesse bei höheren Stromdichten während einer

längeren Messdauer beobachtet werden, so ist dies normalerweise mit einem merklichen Stoffumsatz an Arbeits- und Gegenelektrode verknüpft. Bei einer Metallabscheidung z. B. verarmt der Elektrolyt an Kationen, bei einer Metallauflösung reichern sich Kationen im Elektrolyten an. Entsteht durch Wasserzersetzung O_2 oder H_2 , so ändert sich auch der pH-Wert vor der Messelektrode, außerdem verstopfen die entstehenden Gasblasen die Kapillare. Um die Elektrolytzusammensetzung in der Zelle konstant zu halten, wird eine weitere Zelle mit kontinuierlichem Elektrolytaustausch (Durchflusszelle) gebaut und beschrieben.

Um während einer Messung die benetzte Fläche konstant zu halten, muss der Elektrolyt hermetisch in der Kapillare eingeschlossen bleiben. Dies wird wie im Ansatz von Suter und Böhni durch eine Dichtung am Ende der Kapillare sichergestellt.

Für eine größere Freiheit bei der Wahl des Kapillarendurchmessers werden außerdem nicht Goldkapillaren mit fest vorgegebenem Außendurchmesser sondern Glaskapillaren verwendet. Diese werden an einem Ende mit einer Silikondichtung versehen und mit dieser Dichtung auf die Arbeitselektrode gepresst. Ist die Kapillare mit Elektrolyt gefüllt, so kann dieser durch die Dichtung weder verdunsten noch ausfließen. Vor dem Beschichten mit Silikon kann die Glaskapillare mit gängigen Arbeitstechniken der Mikrobiologie zu extrem dünnen Kapillaren ausgezogen werden. Da die zu entwickelnde Zelle auch für Metallabscheidungen und Transientenmessungen nutzbar sein soll, bei denen die zu erwartenden Stromdichten in der Größenordnung einige $\mu A cm^{-2}$ bis mehrere $100 A cm^{-2}$ liegen, muss der Elektrolytwiderstand so klein wie möglich sein. Die Gegenelektrode wurde daher in Form eines $400 \mu m$ dicken Drahtes in die Glaskapillare integriert, welcher sehr nah ($< 100 \mu m$) an der Arbeitselektrode positioniert werden kann. Dadurch können geringe R_{Ω} ($\sim 100 m\Omega cm^2$, s. ECM-Kapitel Abb. 51) realisiert werden. Sollte der $400 \mu m$ dicke Draht nicht bis vorne in die Kapillarenöffnung besonders dünner Kapillaren passen, so lässt sich noch ein $30 \mu m$ dicker Draht anbonden und bis zum Ende der dünneren Kapillare vorschieben. Abb. 10 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Spitze einer solchen Glaskapillare mit Silikondichtung.

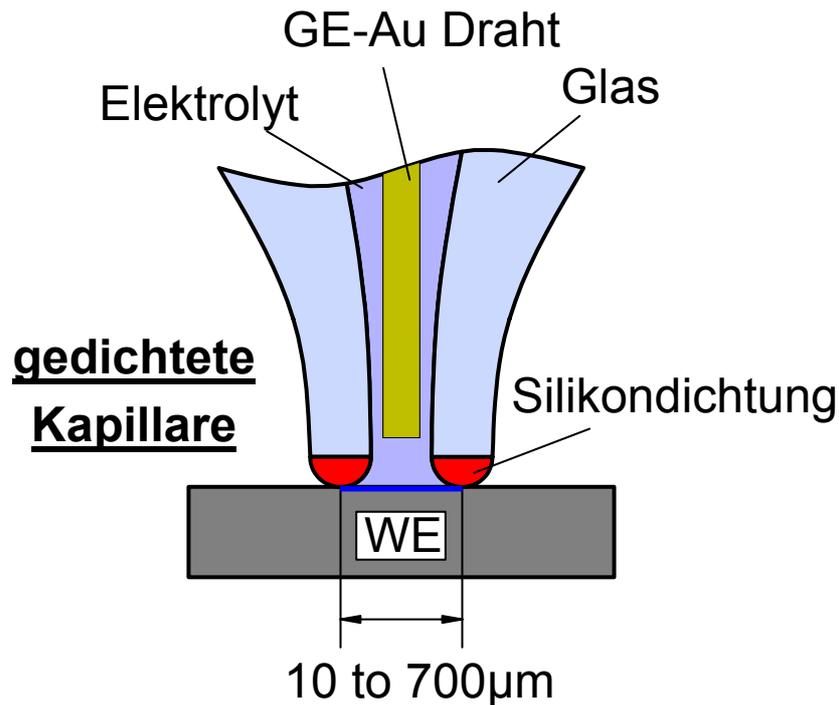


Abb. 10 Prinzipieller Aufbau der Glaskapillare mit Silikondichtung; die Gegenelektrode ist als dünner Golddraht ausgeführt und befindet sich in der Glaskapillare direkt ($<100 \mu\text{m}$) über der Arbeitselektrode. Dadurch ist ein für Hochstrommessungen sehr vorteilhafter, geringer Elektrolytwiderstand realisierbar.

2.2.1 Kapillarenpräparation: Schleifen der Kapillaren

Die Funktion der Methode wird fast ausschließlich durch die Qualität der Silikondichtung beeinflusst, weshalb deren Präparation mit besonderer Sorgfalt ausgeführt werden muss. Während der gesamten Präparation muss darauf geachtet werden, dass die Kapillare, bzw., die zu beschichtende Spitze frei von Staub und Fett ist. Ist dies nicht der Fall, so kann das Silikonpolymer nicht an der Glasoberfläche haften, befinden sich Staubpartikel im Silikonpolymer, so wird die Dichtung von Elektrolyt unterkrochen.

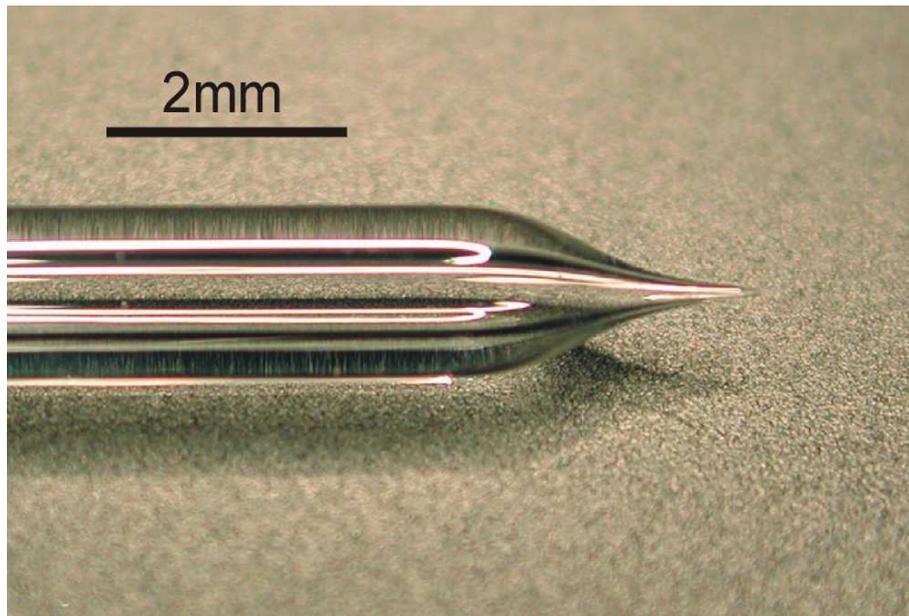


Abb. 11 Lichtmikroskopisches Bild einer dünn ausgezogenen Glaskapillare mit Silikondichtung an der Spitze

Zur Herstellung der Glaskapillaren wird Borosilikatglas von 1.8 mm Außen- und 0.75 mm Innendurchmesser (Hilgenberg Art.-Nr.: 1409246) verwendet. Nach Dritteln der ca. 150 mm langen Kapillaren mit Hilfe eines Widiashneiders auf 50 mm Länge werden die Kapillaren mit Hilfe eines Kapillarenpullers zu dünnen Spitzen ausgezogen. Dieser schmilzt das Glas in einer schmalen, ca. 2.5 mm breiten Zone und zieht es dann mit einer definierten Kraft in die Länge. Um den ohmschen Abfall im Elektrolyten niedrig zu halten, ist durch die Wahl der geeigneten Heizleistung der dünn ausgezogene Bereich der Kapillare möglichst kurz zu halten (s. Abb. 11). Als optimaler Wert für den Heizstrom durch eine Heizwendel mit 2.5 Windungen, einem Drahtquerschnitt von 0.7 mm und einem Durchmesser von 6 mm haben sich 10 A bewährt. Das Ziehen der Kapillare dauert mit diesen Einstellungen ca. 5-10 min., die fertige Spitze ist ca. 2.5 mm lang.

Die Kapillare ist selbst nach dem Ausziehen vorne geöffnet (s. Abb. 12 rechtes Bild) und hat an der Spitze einen Durchmesser von $< 1 \mu\text{m}$. Dies würde prinzipiell silikonisierte Kapillaren mit einem Spitzendurchmesser und damit einer Ortsauflösung $< 1 \mu\text{m}$ ermöglichen. Praktisch jedoch ist diese Öffnung zu klein, um mit bequem erzeugbaren Drücken überhaupt Elektrolyten durch die Kapillare zu pumpen. Des Weiteren verstopfen selbst kleinste Staubpartikel die Öffnung und machen die Kapillare damit unbrauchbar. Ein in der Öffnung sitzender Fremdkörper kann in den meisten Fällen nicht einfach wieder zurückgesogen werden. Daher liegen die kleinsten in dieser Arbeit

verwendeten und noch recht bequem herstell- und handhabbaren Spitzendurchmesser bei ca. 10 μm .

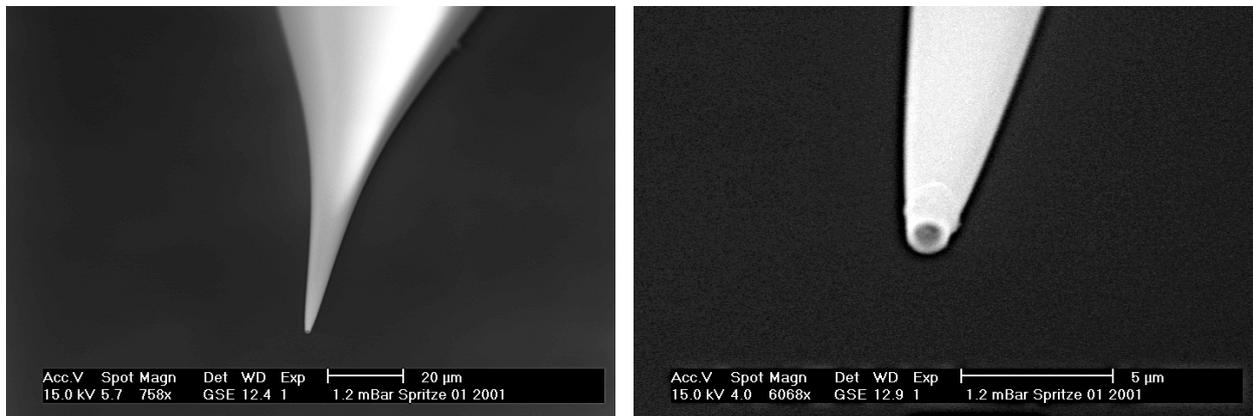


Abb. 12 Glaskapillare direkt nach dem Ausziehen mit Hilfe eines Kapillarenpullers; die Spitze der Kapillare hat einen Durchmesser von weniger als 1 μm und ist geöffnet (rechtes Bild).

Nach dem Ausziehen der Kapillaren werden diese anhand einer Referenzkapillare mit einem Widiaschneider auf eine Länge von ca. 32 mm gebracht, damit jegliche Kapillare auch in jeden jemals hergestellten Kapillarenhalter passt. Da nach dem Ablängen der Kapillare die entstandene Kante sehr scharf ist und die Dichtungs-O-Ringe durch diese Kante beschädigt werden, muss die Kante bis zur Gelbfärbung der Flamme mit einem Miniaturgasbrenner erhitzt werden (ca. 2-3 s).

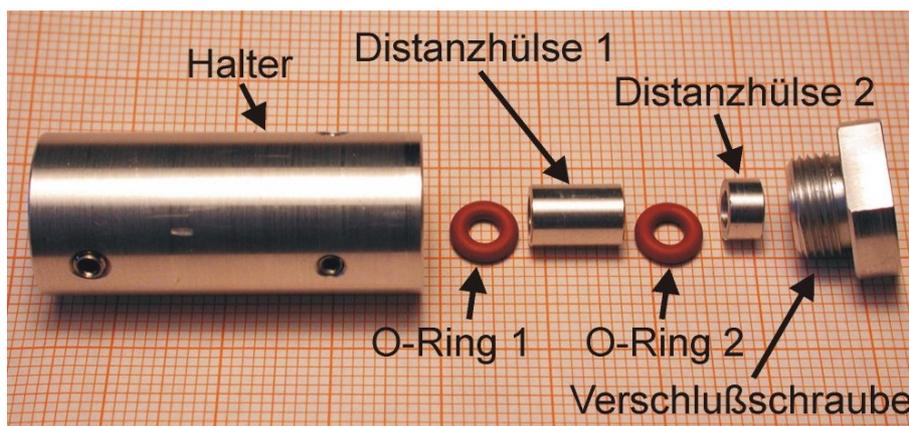


Abb. 13 Kapillarenhalter zum konzentrischen Einspannen der Kapillare beim Planschleifen der Spitze. Da die Kapillarenspitze meistens nicht konzentrisch zur Kapillarenachse liegt, muss sie vor dem Schleifen justiert werden können. Funktion und Beschreibung s. Text.

Damit die Kapillaren später gut dichten, muss die Stirnfläche, auf welche die Silikondichtung aufgebracht wird, in einem 90°-Winkel zur Kapillarenachse plangeschliffen werden. Dies geschieht durch Anhalten von Schleifpapier feiner Körnung an die Stirnfläche der sich schnell drehenden Kapillare. Bei den meisten Kapillaren befindet sich die Kapillarenspitze nicht konzentrisch zur Kapillarenachse. Dadurch schlägt die sich drehende Spitze beim Schleifen, was die Qualität der Stirnfläche bei großen Kapillaröffnungen ($> 100 \mu\text{m}$) mindert und bei kleinen Kapillardurchmessern zum Bruch der Spitze führt. Um dies ausgleichen und die Kapillare sicher spannen zu können, wurde ein Halter entwickelt. Abb. 13 zeigt die Einzelteile des Halters. O-Ring 1, Distanzhülse 1, O-Ring 2 und Distanzhülse 1 werden in dieser Reihenfolge in eine Bohrung in den Halter gesteckt. Durch die Verschlusschraube werden die Teile fixiert und die beiden O-Ringe zusammengepresst. Die zu schleifende Glaskapillare wird durch beide O-Ringe gesteckt und durch Festdrehen der Verschlusschraube ebenfalls fixiert. Um O-Ring 2 sind im Winkel von 120° drei Inneninbus-Madenschrauben angeordnet, die in radialer Richtung auf ihn drücken. Mit diesen drei Madenschrauben kann die Längsachse der Glaskapillare sehr feinfühlig justiert und eine Exzentrizität einfach ausgeglichen werden (Abb. 14). Durch die Befestigung in den O-Ringen ist die Kapillare flexibel und gedämpft gehalten, was Schwingungen beim Schleifen vermeiden hilft.

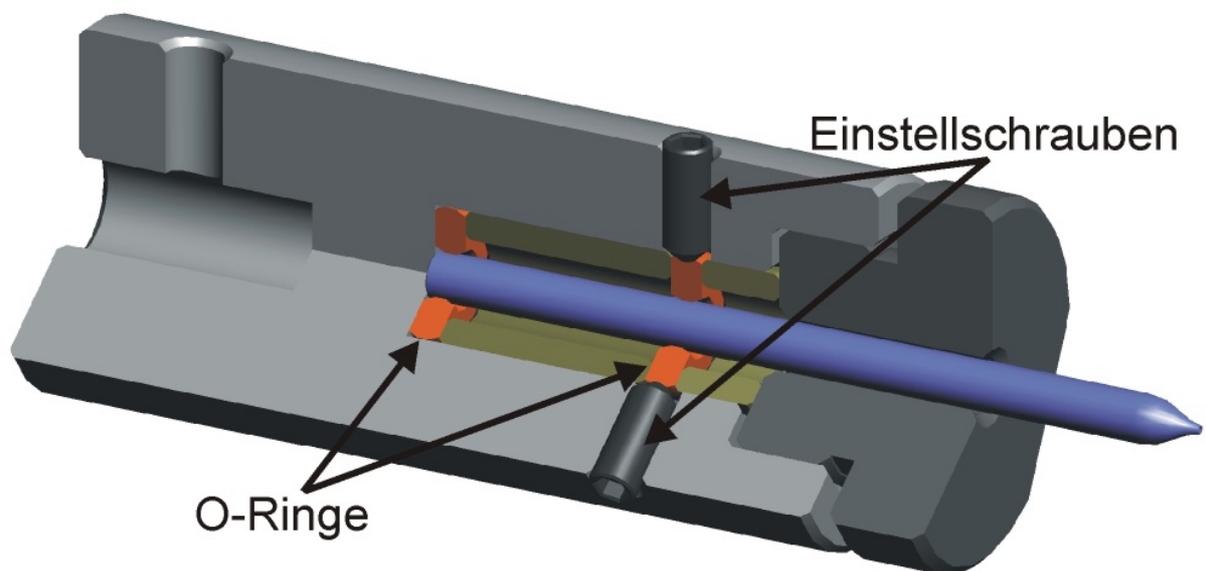


Abb. 14 Schnitt durch den Kapillarenhalter; mit Hilfe der Inneninbus-Einstellschrauben (nur zwei von 3 sichtbar, im Winkel von 120° angeordnet) und der elastischen O-Ringe kann die Kapillarenachse ausreichend feinfühlig ausgerichtet werden.



Abb. 15 zeigt ein Foto des Kapillarenhalters mit eingesetzter Glaskapillare. Mit Hilfe der 3, in einem Winkel von 120° angeordneten Einstellschrauben ist eine präzise Justage der Kapillarenspitze auf die Drehachse des Halters möglich. Nur dadurch lässt sich ein Schlagen der Kapillarenspitze ausgleichen und ein Schleifen kleinster Kapillarendurchmesser ohne Abbruch durchführen.

Erst dieser Halter ermöglicht die Herstellung sehr dünner Kapillaren mit geschliffener Spitze im Bereich $10\ \mu\text{m}$ und kleiner. Er ist auf einem sehr präzisen doppelseitig kugelgelagerten kollektorlosen Gleichstrommotor mit elektronischer Kommutierung (Faulhaber 3153K012BRE) montiert, welcher mit einem Gleichspannungsnetzgerät gespeist und bequem drehzahl geregelt werden kann. Eine hohe Rundlaufgenauigkeit und eine konstante Drehzahl sind so gewährleistet. Zur optischen Kontrolle des Schleifvorganges und der Justage der Spitze wird ein Videomikroskop mit variabler Vergrößerung von 20- bis ca. 700fach eingesetzt (Vergrößerungsoptik: OPTEM Zoom 70 + TV-lens, Kamera: KamPro04 EHD imaging). Durch seinen Arbeitsabstand von bis zu 35 mm kann die Kapillare bequem erreicht werden. Die Kamera ist mit einem high-speed-shuttermodus ausgerüstet und stellt eine Belichtungszeit von bis zu einer $1/10000\ \text{s}$ zur Verfügung. Damit kann die Spitze selbst während des Schleifvorganges quasi stillstehend im Gegenlicht betrachtet werden (Stroboskop-Effekt).

Von Hamelmann wurde eine Variante dieser Aufsatzzelle gebaut, welche eine im Winkel von 45° angeschliffene Kapillare besitzt. Damit wurden einzelne Nickelhydroxid-Sphären untersucht [26]. In Abhängigkeit davon, welcher endgültige Spitzendurchmesser angestrebt wird, wählt man zu Anfang für dünne Spitzen feineres bzw. für dickere Spitzen gröberes Schleifpapier. Für eine $10\ \mu\text{m}$

Spitze beginnt man mit 2400 SiC Schleifpapier, für Kapillaren bis 100 μm sollte anfangs Schleifpapier mit 600er Körnung gewählt werden. Noch größere Spitzendurchmesser können anfänglich mit 240 (300 μm) bzw. 180 (nicht ausgezogene Kapillare) bearbeitet werden. Nachdem die ersten 100 μm der Spitze abgeschliffen bzw. abgebrochen worden sind, füllt man die Kapillare durch Anhalten eines Wassertropfens mit destilliertem Wasser; die Kapillare füllt sich durch Kapillarkräfte von selbst. Der Schleifabrieb lässt sich dadurch später leichter aus der Kapillare herausspülen. Anschließend poliert man mit sukzessive feiner werdendem Papier bis hin zu 4000. Nach dem Polieren muss der entstandene Glasstaub aus der Kapillare entfernt werden. Dazu wird die Kapillare in den Spülhalter (s. Abb. 16) eingespannt und mit Millipore Wasser unter erhöhtem Druck gespült.

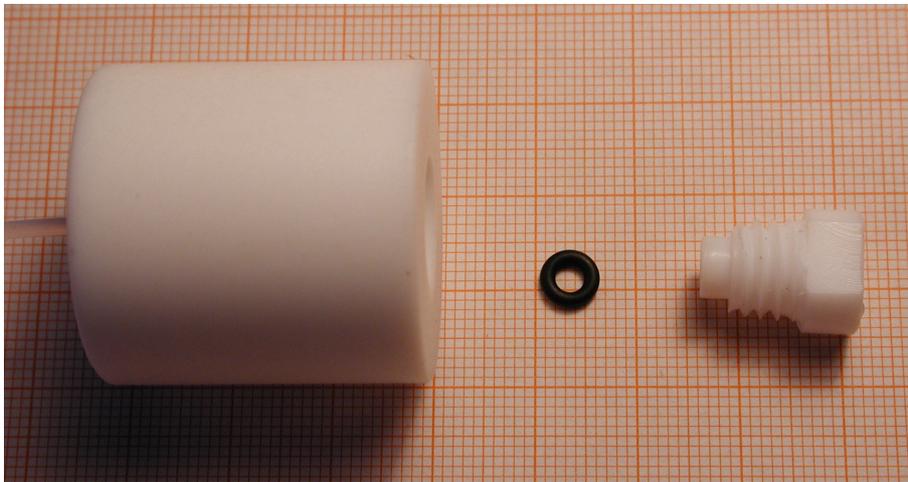
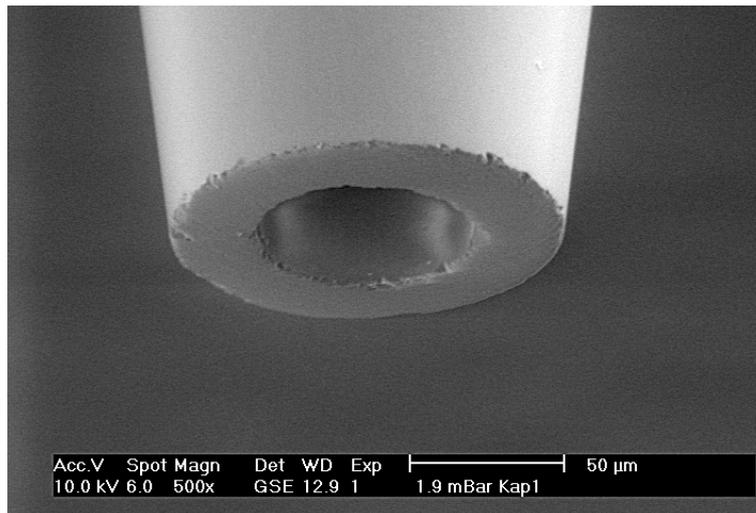


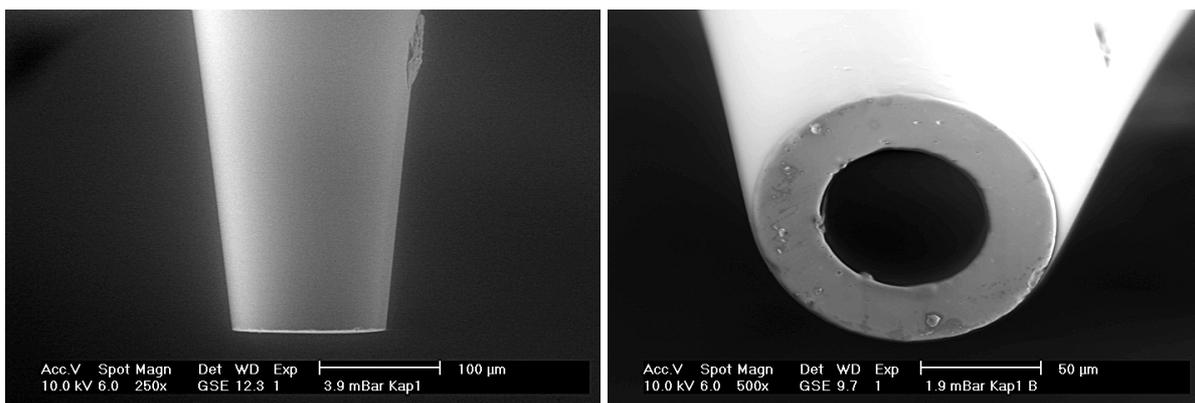
Abb. 16 Spülhalter, mit dessen Hilfe der durch das Schleifen der Spitze entstehende Glasstaub aus der Kapillare entfernt werden kann.

Danach muss die Kapillare mit einem Gaslöter (Weller Pyropen) oder im Trockenschrank getrocknet werden. Das Gasvolumen in der Kapillare muss dabei einen regen Austausch erfahren, da sich andernfalls beim Abkühlen wieder Kondenswassertropfen in der Kapillare bilden. Abb. 17 zeigt eine angeschliffene Kapillarenspitze.



*Abb. 17 Glaskapillare nach dem Planschleifen der Stirnfläche. Die Kanten weisen noch geringfügige Ausbrüche auf, die durch eine nachfolgende Wärmebehandlung entfernt werden.
(Foto: ESEM 1.9 mbar)*

Vor dem Aufbringen der Silikondichtung hat es sich als vorteilhaft für die Haltbarkeit der Dichtung erwiesen, wenn die Spitze der Kapillare kurz aufgeschmolzen wird. Dies entfernt zum einen den Wasseradsorbatfilm, welcher eine perfekte Verbindung des Silikonklebers mit der Glasoberfläche verhindert, zum anderen glättet ein Aufschmelzen die Glasoberfläche, spitze bzw. scharfe Kanten und Ausbrüche werden hierdurch entfernt. Diese könnten die Silikondichtung von hinten zerstören.



*Abb. 18 An der Stirnfläche angeschliffene Glaskapillare nach der Wärmebehandlung. Die Oberfläche der Stirnfläche ist sehr glatt, Ausbrüche an der Kante sind nicht mehr vorhanden
(Fotos: ESEM 1.9 mbar).*

Das Aufschmelzen geschieht mit einem kleinen Gasbrenner bei nichtleuchtender Flamme. Bei dünnen Kapillaren unter 80 µm Durchmesser muss hierbei sehr vorsichtig vorgegangen werden, da diese sehr schnell auf Schmelztemperatur gebracht werden und dann zuschmelzen können. Für eine 50 µm dicke Kapillare reicht ein schnelles Durchziehen durch die Flamme ($t < 0.1$ s) bei 100 µm sind es ca. 0.5 s. Generell gilt, sobald eine gelbe Flammenfärbung auftritt, ist die Kapillare aus der Flamme zu ziehen. Abb. 18 zeigt die Stirnfläche der Kapillare nach der Wärmebehandlung.

2.2.2 2.2.2 Kapillarenpräparation: Aufbringen der Silikondichtung

Nachdem die Glaskapillare angeschliffen und wärmebehandelt wurde, muss unverzüglich die Silikondichtung aufgebracht werden, damit sich nicht wieder ein Wasseradsorbatfilm auf der Glasoberfläche bildet. Hierzu wird die Kapillare kurz in einen dünnen Film aus Silikonmonomer getaucht und dann Stickstoff durch die Kapillare geleitet, bis das Silikon nicht mehr fließfähig ist. Der dünne Silikonfilm wird durch Breitziehen eines Tropfens Silikonmonomer auf einer fettfreien, planen Unterlage (z.B. Objektträger) mit einem Raket erzeugt. Es wurden verschiedene Silikone ausprobiert:

1. Srintec RTV1K 608,
2. Srintec RTV1K 901,
3. GE Silicones RTV118Q transl.
4. Peters VT3601E Zweikomponentensystem

Am besten geeignet erwies sich Silikonkautschuk Nr. 3 von General Electric, RTV118Q transl. Dieses Silikon bildet nach dem Aushärten ein sehr elastisches und strapazierfähiges Polymer und dichtet von allen ausprobierten Polymeren am besten. Die anderen Silikone lassen sich entweder nicht so gut verarbeiten, oder die ausgehärtete Dichtung haftet nicht dauerhaft am Glas (Nr. 4).

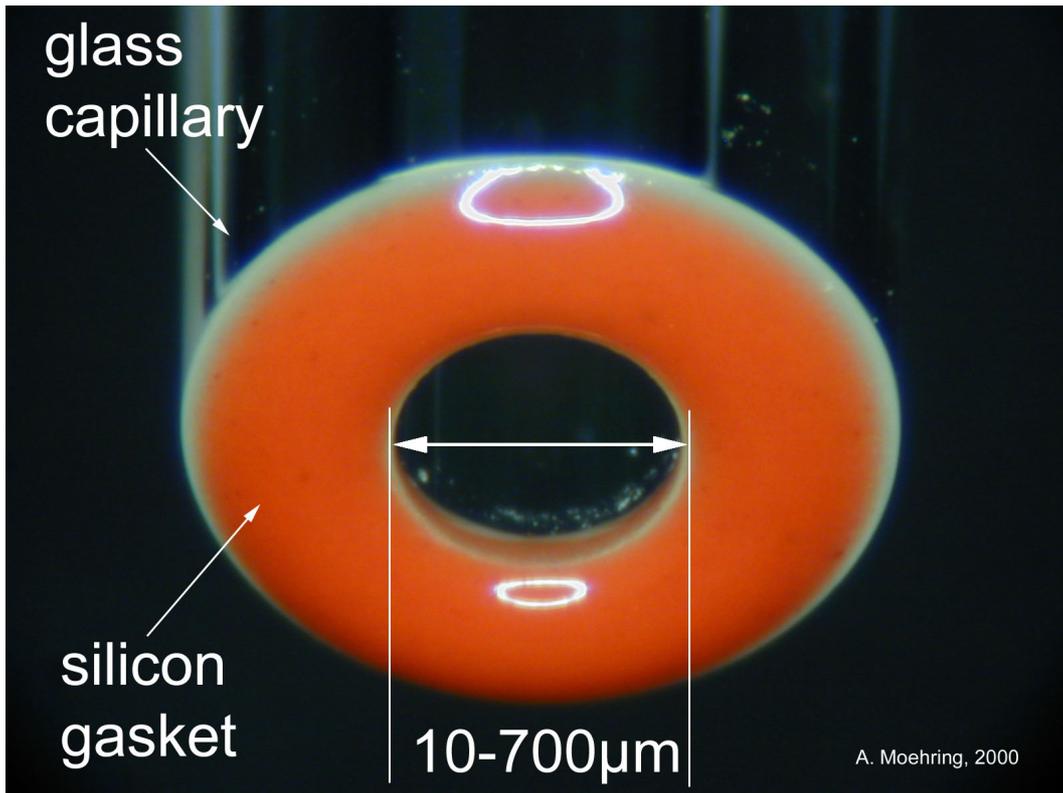


Abb. 19 Glaskapillare mit fertiger Silikondichtung; zur besseren Sichtbarmachung wurde ein Silikon mit Farbpigmenten benutzt, das für die eigentlichen Messkapillaren benutzte Silikon ist jedoch farblos.

Abb. 19 zeigt eine fertige Dichtung, hergestellt mit Srintec RTV1K 901. Die Dichtung muss über den gesamten Umfang gleichmäßig dick sein und darf keine Ausbuchtungen haben. Zur besseren Sichtbarmachung der Kapillare enthält dieses Silikon Fe_2O_3 als Füllstoff und erscheint daher rot. Das für die Messkapillaren verwendete General Electric RTV118Q ist farblos und glasklar.

2.2.3 Provisorischer Aufbau einer Aufsatzzelle mit silikonisierten Glaskapillaren

Für erste Messungen wurde die in Abb. 20 und Abb. 21 gezeigte Anordnung verwendet.

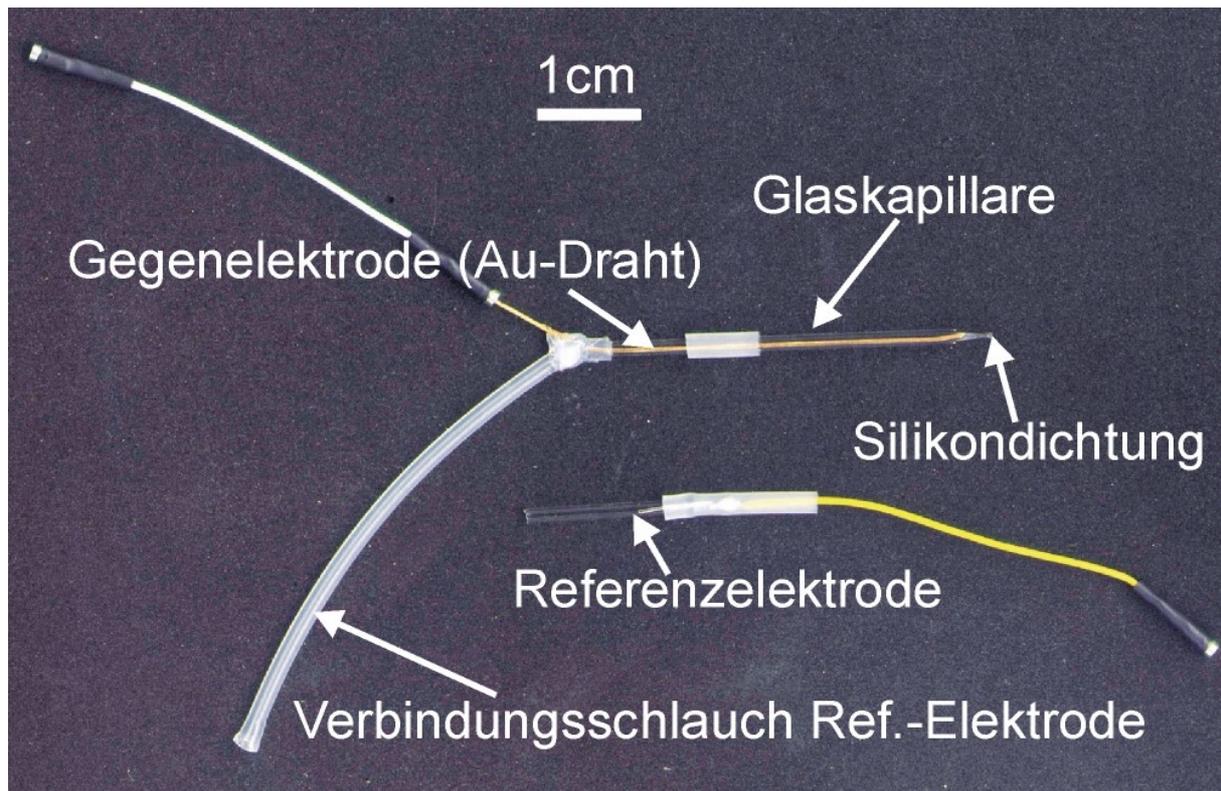


Abb. 20 Provisorischer Aufbau einer Aufsatzzelle mit Glaskapillare und Silikondichtung, Aufbau der Referenzelektrode s. Abb. 21.

Ein elektrolytgefüllter Schlauch aus PE (hart) verbindet als Elektrolytbrücke die Glaskapillare mit der in Abb. 21 schematisch dargestellten Bezugslektrode. Diese ist aus einem ca. 20 mm langen Glasröhrchen (Außendurchmesser 1.8 mm, Innendurchmesser 0.7 mm) aufgebaut, in welches auf der einen Seite ein Pt-Draht eingeschmolzen wird. Dort hinein wird mit einer 1 ml-Spritze mit stumpfgeschliffener Edelstahlkanüle ein Kügelchen Hg gefüllt. Dann wird mit einer weiteren 1 ml-Spritze Elektrolyt in die Glaskapillare gefüllt. Zuletzt wird das Quecksilbersalz der im Elektrolyten verwendeten Anionensorte als kleiner Kristall auf das Hg-Kügelchen gegeben. Wird also z.B. ein Elektrolyt aus H_2SO_4 verwendet, so kommt als Quecksilbersalz Hg_2SO_4 zum Einsatz, bei Acetat-Puffer ist es ebenfalls schwerlösliches Quecksilberacetat usw.

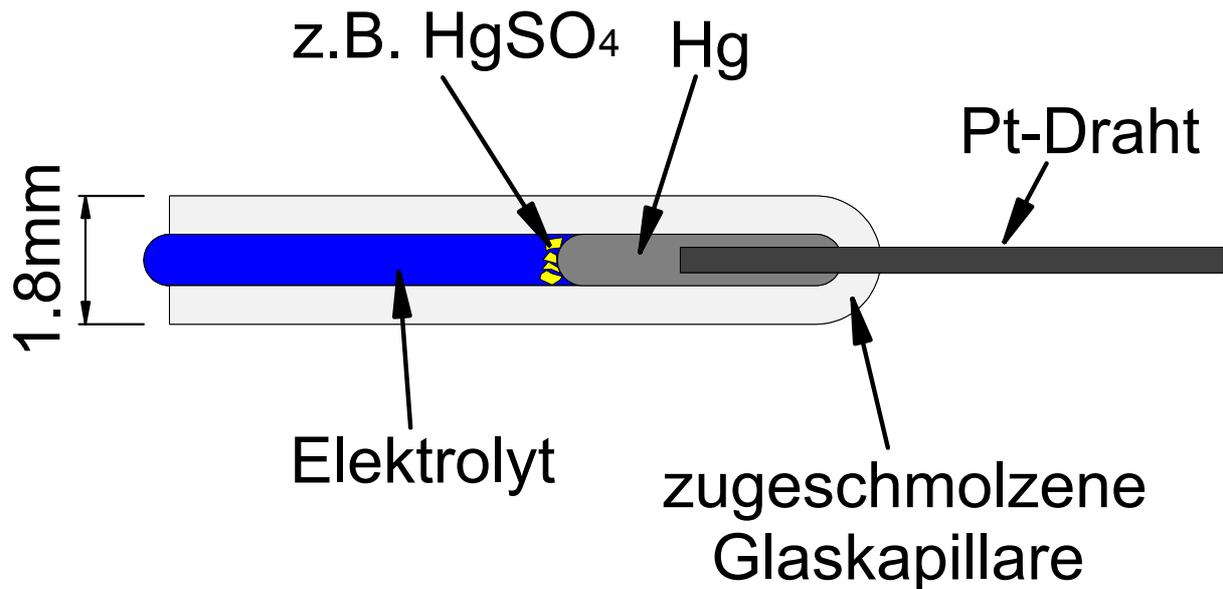


Abb. 21 Miniaturreferenzelektrode, wie sie für den provisorischen Aufbau aus Abb. 20 benutzt wurde. Die Glaskapillare hat einen Durchmesser von 1.8 mm.

Die Gegenelektrode ist ein 400 µm dicker Golddraht, der durch ein kleines Loch im PE-Schlauch in die Glaskapillare gesteckt wird. Zum Dosieren des Elektrolyten wird eine 1 ml-Spritze mit Kanüle durch den PE-Schlauch gestochen. Die Einstichstelle wird noch mit Heißkleber abgedichtet.

Dieser Aufbau verwendet schon alle Merkmale des endgültigen Aufbaus, hat aber noch einige Nachteile:

- Die Handhabung der Kapillare ist fragil, die Kapillare zerbricht leicht beim Manipulieren an der Spritze für die Elektrolytzufuhr,
- Das senkrechte Ausrichten der Kapillare zur Probenoberfläche, wie es für gute Dichtigkeit nötig ist, ist schwierig,
- die Löcher, durch welche Gegenelektrode und Elektrolytspritze gesteckt sind, vergrößern sich und werden undicht,
- meistens muss bei Bruch einer Kapillare die komplette Anordnung erneuert werden, da die Steckverbindungen undicht werden
- der ganze Aufbau ist anfällig für Undichtigkeiten.

Ein Halter, der diese Probleme löst, wird nachfolgend beschrieben.

2.2.4 Der Kapillarenhalter / Zelle

Die Glaskapillare wird mittels zweier O-Ringe und einer Verschlusschraube in einem Halter fixiert, ein Wechsel der Kapillare ist damit in wenigen Sekunden vollzogen. Durch die beiden hintereinanderliegenden O-Ringe ist die Kapillare nicht nur spannungsfrei in einer Achse gehalten, sondern die Verbindung ist auch gas- und flüssigkeitsdicht. Der Zellenhalter enthält alle nötigen Anschlüsse für die Elektrolytversorgung, die Gegenelektrode, Bezugslektrode, und die Bezugslektrode selbst. Die Bezugslektrode basiert auch auf Quecksilber und dem entsprechenden schwerlöslichen Quecksilbersalz. Der Halter wurde aus PMMA (Polymethylmethacrylat, Acrylglas^R, geeignet für die meisten wässrigen Elektrolyte, z.B. 1N H₂SO₄, Acetat- und Borat-Puffer, KOH_{aq} usw.) und PTFE (Polytetrafluorethylen, geeignet für sehr aggressive oder nichtwässrige Elektrolyte, z.B. Acetonitril) hergestellt. Schematisch ist der Kapillarenhalter mit Glaskapillare („Aufsatzzelle“) in Abb. 22 zu sehen, Abb. 23 zeigt ein Foto der fertigen Zelle. Die Konstruktionszeichnungen der Einzelteile finden sich im Anhang.

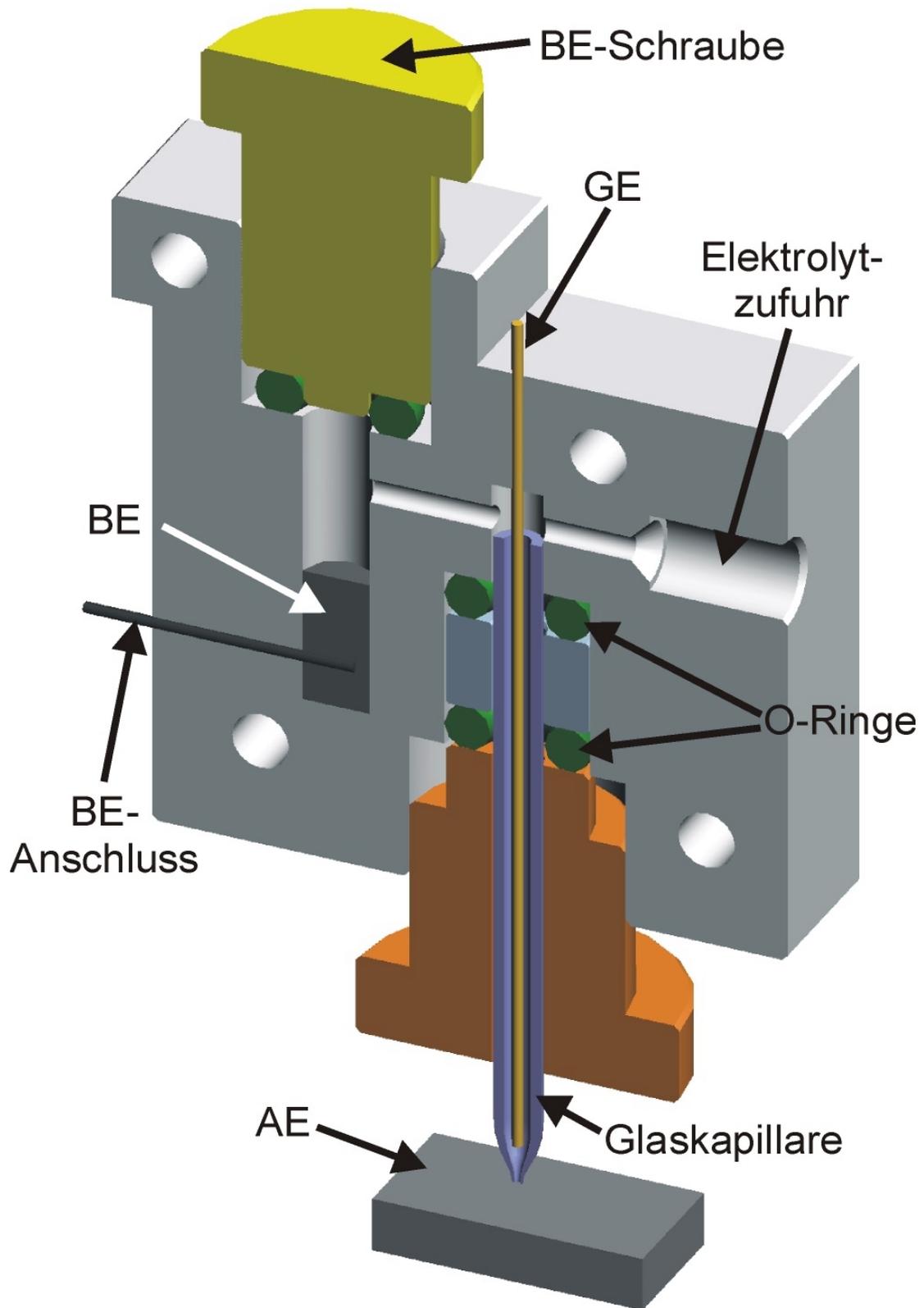


Abb. 22 Schnitt durch die Aufsatzzelle mit stationärem Elektrolyten; die empfindliche Glaskapillare wird durch zwei hintereinanderliegende O-Ringe gehalten und gleichzeitig abdichtet.

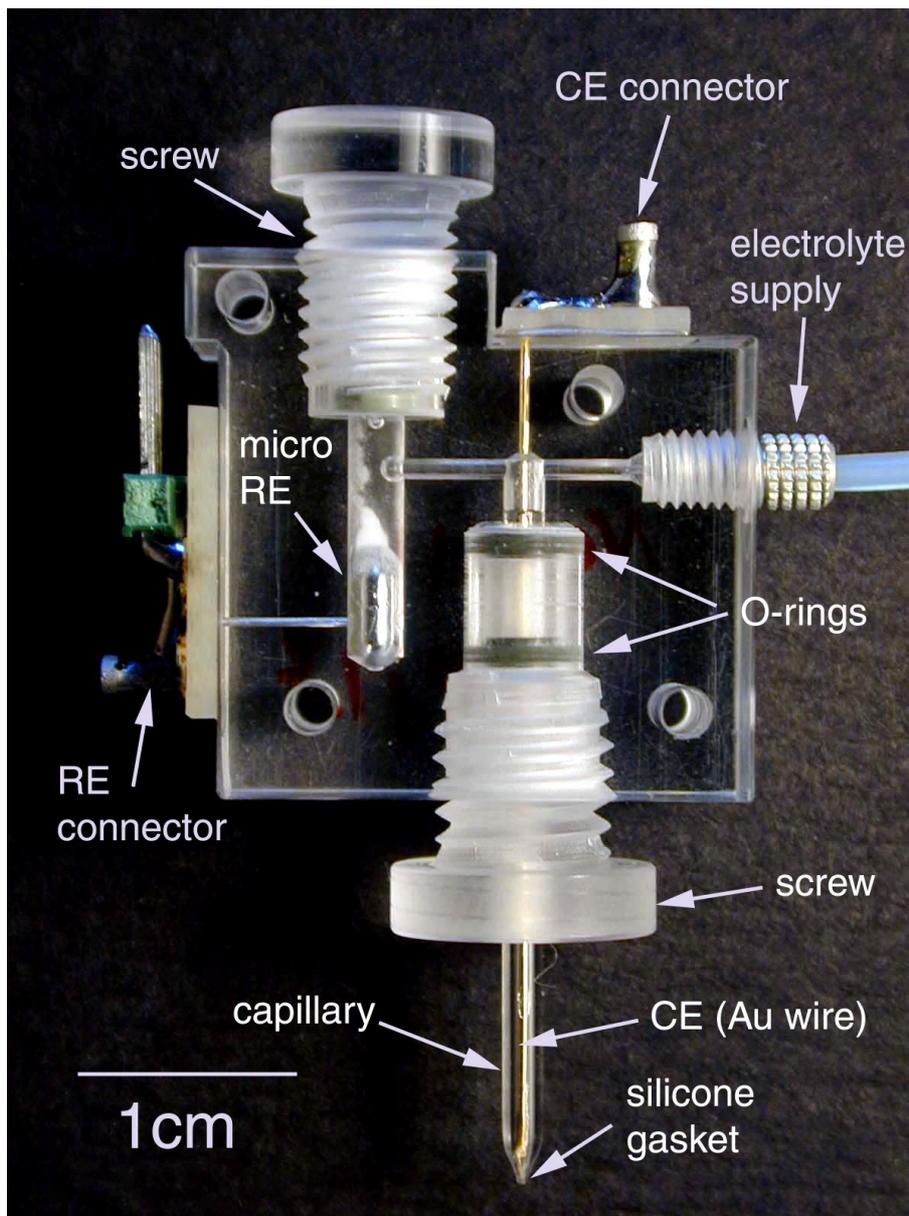


Abb. 23 Foto der in Abb. 22 schematisch dargestellten Aufsatzzelle mit stationärem Elektrolyten.

Von dem Kapillarenhalter wurden in der Feinmechanischen Werkstatt der HHUD nach eigenen Zeichnungen (s. Anhang) ca. 30 Stück gefertigt. Der Halter muss noch mit einem Fitting für die Elektrolytversorgung, der Gegen- sowie Bezugs elektrode und den Steckern für Gegen- und Bezugs elektrode versehen werden.

Der Halter ist mit einem Fittingsystem ausgestattet (062 Minstac, Lee Company), welches bei geringer Baugröße eine inerte Elektrolytversorgung gewährleistet. Sämtliche, mit dem Elektrolyten in Verbindung stehenden Komponenten bestehen aus Teflon bzw. KEL-F, einem polyfluoriertem

Polymer. Das Gewinde für das Fitting wird mit drei Werkzeugen in die von der Werkstatt vorbereitete 0.9 mm Bohrung geschnitten.

Die Gegenelektrode in Form eines 0.4 mm dicken Golddrahtes wird zunächst an eine selbst hergestellte kleine Platine, auf der sich auch der Gegenelektrodenstecker befindet, festgelötet und dann mit 2-Komponenten-Epoxidharz-Kleber (UHU plus endfest 300) in dem Halter befestigt. Gleiches gilt für den Platin-Ableitdraht der Bezugslektrode. Vor dem Kleben ist der Acrylglasshalter mit Millipore Wasser und handelsüblichem Spülmittel im Ultraschallbad von Ölresten aus der Werkstatt zu reinigen. Die Lebensdauer eines solchen Halters beträgt erwiesenermaßen mehr als 2 Jahre.

Besteht der Halter aus PTFE, so wird anstatt des 2-Komponenten-Epoxidharz-Klebers (UHU plus endfest 300) Silikon (General Electric, RTV118Q transl.) zur Befestigung der Gegenelektrode (und Platine) und des Bezugslektrodenableitdrahtes (incl. Platine) verwendet.

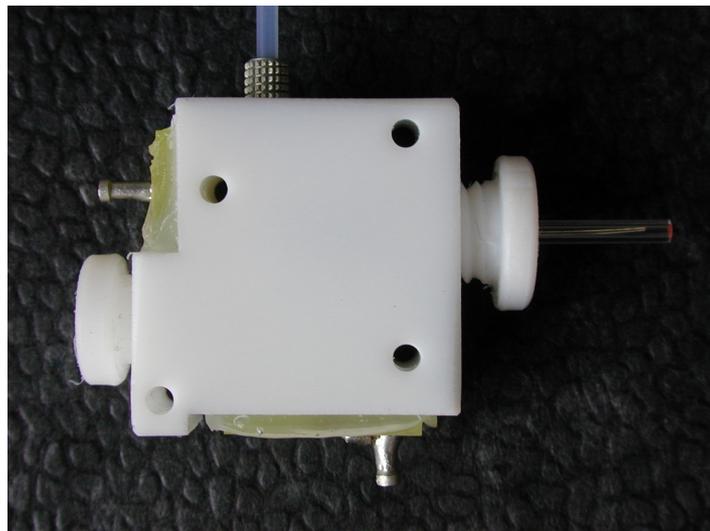


Abb. 24 Foto der Zelle aus PTFE für aggressive oder nichtwässrige Elektrolyte.

2.2.5 Ersatzschaltbild der Aufsatzzelle

Die Aufsatzzelle als ein elektrochemisches System lässt sich durch ein Ersatzschaltbild nach Abb. 25 beschreiben. Zu sehen sind die Durchtrittswiderstände von Bezugslektrode ($R_{D, BE}$) Gegenelektrode ($R_{D, GE}$) und Arbeitselektrode ($R_{D, AE}$), die Doppelschichtkapazitäten von Bezugslektrode ($C_{D, BE}$) Gegenelektrode ($C_{D, GE}$) und Arbeitselektrode ($C_{D, AE}$) sowie die Elektrolytwiderstände zwischen Bezugslektrode und Gegenelektrode (R'_{Ω}), entlang des Gegenelektrodenableitdrahtes (R'_{Ω}) sowie zwischen Gegenelektrode und Arbeitselektrode (R_{Ω}). Bei

einer Messung mit der Aufsatzzelle werden $R_{D, AE}$ und $C_{D, AE}$ bestimmt. R''_{Ω} , $R_{D, BE}$ und $C_{D, BE}$ haben auf Grund ihrer Größe (im Bereich von $k\Omega cm^2$ und $nF cm^{-2}$) und der Tatsache, dass durch sie auf Grund der extrem hochohmigen Impedanzwandlung am BE-Anschluss des Potentiostaten kein Strom fließt, keinen Einfluss auf Messungen mit der Aufsatzzelle.

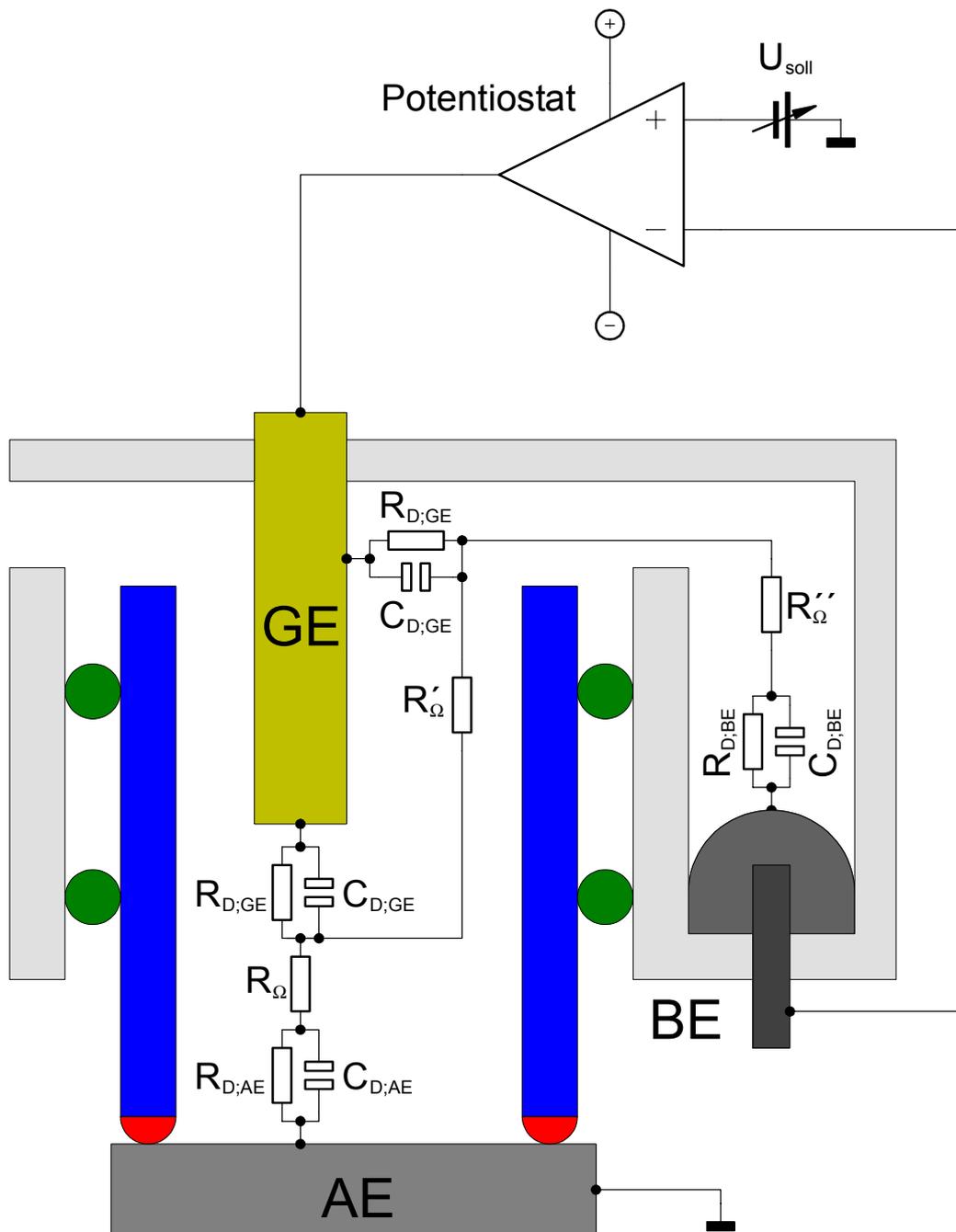


Abb. 25 Schematisches Ersatzschaltbild der Aufsatzzelle.

In der klassischen 3-Elektrodenanordnung befindet sich die Bezugs elektrode zwischen Gegenelektrode und Arbeitselektrode. Mit der Bezugs elektrode wird das Potenzial vor der Arbeitselektrode bestimmt und vom Potentiostaten mit einem Strom durch die Gegenelektrode immer auf einem Sollwert gehalten. Dieser Regelkreis funktioniert aber auch, wenn sich die Gegenelektrode zwischen Arbeits- und Bezugs elektrode befindet. Durchtrittswiderstand und Doppelschichtkapazität der Gegenelektrode haben bei kleinen Stromstärken keinen Einfluss auf die Messung, da durch die Elektrolytbrücke entlang der Gegenelektrode (mit R'_{Ω}) die Bezugs elektrode das Potenzial neben bzw. vor der Gegenelektrode misst. Abb. 26 zeigt hierzu einen Vergleich zwischen einer 2-Elektroden-Messung mit der Aufsatzzelle (BE-Anschluss des Potentiostaten mit Gegenelektrode kurzgeschlossen) mit einer 3-Elektroden-Messung der Aufsatzzelle und der 3-Elektroden-Messung einer herkömmlichen Makrozelle. Das elektrochemische System ist die Passivierung einer elektropolierten Zr-Oberfläche in Acetat-Puffer bei pH6.

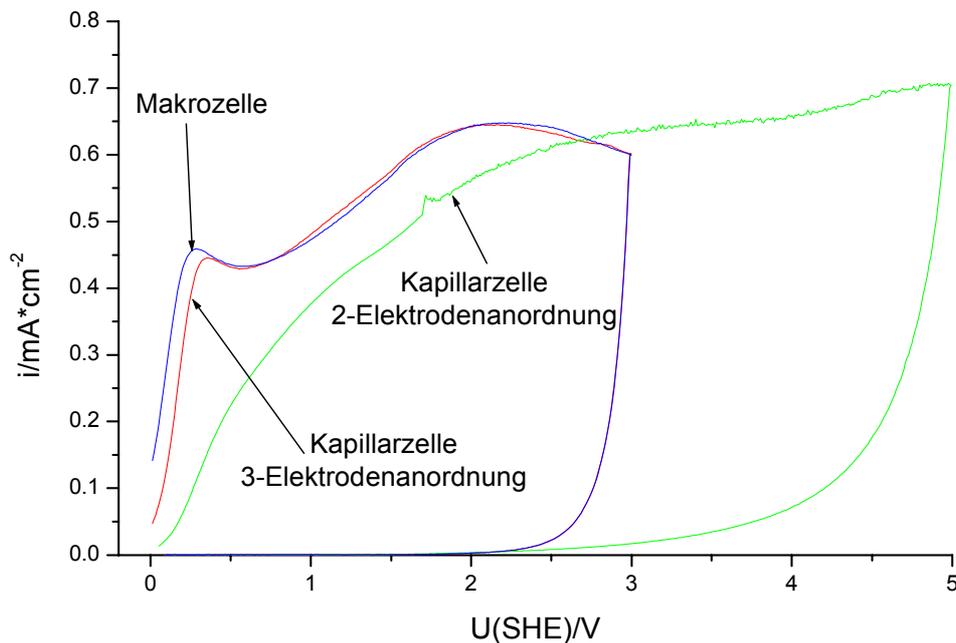
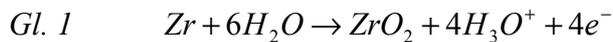


Abb. 26 zeigt Cyclovoltammogramme der Oxidbildung auf Zr in Acetat-Puffer, pH6, $dU/dt = 100 \text{ mVs}^{-1}$ mit der Kapillarzelle in 2 und 3-Elektrodenanordnung und die 3-Elektrodenanordnung in einer herkömmlichen Makrozelle.

Die CVs der Aufsatzzelle mit 2- bzw. 3-Elektrodenanordnung unterscheiden sich sehr stark, da bei der 2-Elektrodenanordnung nicht nur der Potenzialabfall in der Arbeitselektrode (Zr) sondern auch in der Gold-Gegenelektrode die Stromdichte bestimmt. Bei der 3-Elektrodenanordnung sowohl der Makro- als auch der Aufsatzzelle ist dies nicht der Fall. Hier wird der Einfluss der Gegenelektrode kompensiert, beide CVs sind fast deckungsgleich.

Der Elektrolytwiderstand zwischen Gegenelektrode und Arbeitselektrode (R_{Ω}) wird allerdings nicht von der Bezugslektrode erfasst, bei Messungen mit hohen Stromdichten wird er sichtbar. Im Vergleich zu Makrozellen ($1-10 \Omega\text{cm}^2$) lassen sich bei Aufsatzmikrozellen auf Grund des geringen Abstandes zwischen AE und GE sehr kleine Elektrolytwiderstände erreichen ($< 0.5 \Omega\text{cm}^2$, s. z. B. Abb. 51).

2.2.6 Die Arbeitsplattform

Mit der Aufsatzzelle sollen Auflösungen bis hinunter zu $10 \mu\text{m}$ realisiert und 2-dimensionale scans über Werkstückoberflächen ermöglicht werden. Daher müssen Zelle und Probe mit hoher Auflösung zueinander positioniert werden können und schwingungsfrei gelagert sein. Außerdem soll die Arbeitsplattform genügend Platz für ein Videomikroskop mit einer Vergrößerung zwischen 20-700fach bieten.

Als Basis des Aufbaus dient eine 15 mm dicke Aluminiumplatte, auf welche die x, y und z-Triebe, zwei Säulen für die Befestigung der Zelle und eine Säule für die Befestigung der Kamera montiert werden. Die Zelle steht fest, sie wird nur in der z-Achse grob justiert. Die Probe wird auf den xyz-Trieb montiert. Die x- bzw. y-Triebe (Limes 90, 55 mm Verfahrweg, Fa. OWIS/Staufen) und der z-Trieb (HVM 100, 30 mm Hub, Fa. OWIS/Staufen) sind mit Gleichstrom- anstatt Schrittmotoren ausgerüstet, da diese im Gegensatz zu Schrittmotoren keine elektromagnetische Störungen emittieren. Die meisten Schrittmotor-Controller sind mit Schaltnetzteilen ausgerüstet und geben eine verrauschte Versorgungsspannung ab. Schrittmotoren sind permanent bestromt, also auch dann, wenn sie sich nicht drehen. Dadurch strahlen sie ein elektromagnetisches Feld ab, das die Messung kleinster Ströme im pA-Bereich unmöglich macht. Mit DC-Motoren wird diese Abstrahlung vermieden, da sie nur bestromt werden, wenn sie sich drehen sollen.

Zur Einstellung des Verfahrweges besitzen alle drei Achsen Drehwinkelgeber, welche in Verbindung mit dem Motorcontroller (DC-Motorcontroller 500, 4-achsig mit RS232 und IEEE488) eine Auflösung von $0.1 \mu\text{m}$ ermöglichen.

Zur visuellen Kontrolle des Messortes wird ein Videomikroskop mit variabler Vergrößerung von 20 bis ca. 700fach eingesetzt (Vergrößerungsoptik: OPTEM Zoom 70 + TV-lens, Kamera:

KamPro04 EHD imaging). Zur Beleuchtung dient eine Kaltlichtlampe. Zur Schwingungsdämpfung ruht die komplette Arbeitsplattform auf einer Moosgummimatte (s. Abb. 28). Schematisch ist der Aufbau in Abb. 27 gezeigt.

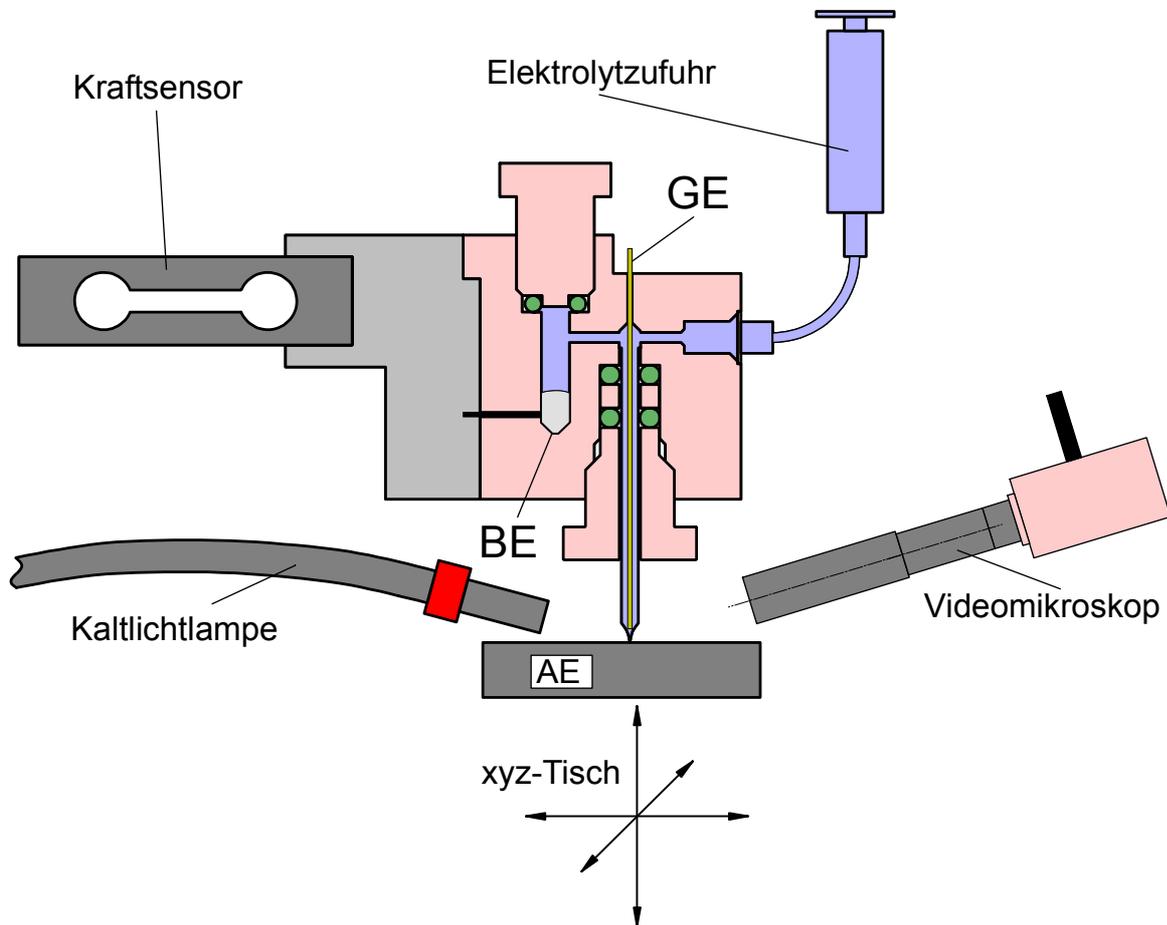


Abb. 27 Schema des Setup der Kapillaraufsatzzelle mit stationärem Elektrolyten; ein xyz-Tisch zum genauen Positionieren der Probe unter der Zelle, ein Kraftsensor und ein Videomikroskop mit Kaltlichtlampe vervollständigen die „Aufsatzzelle“.

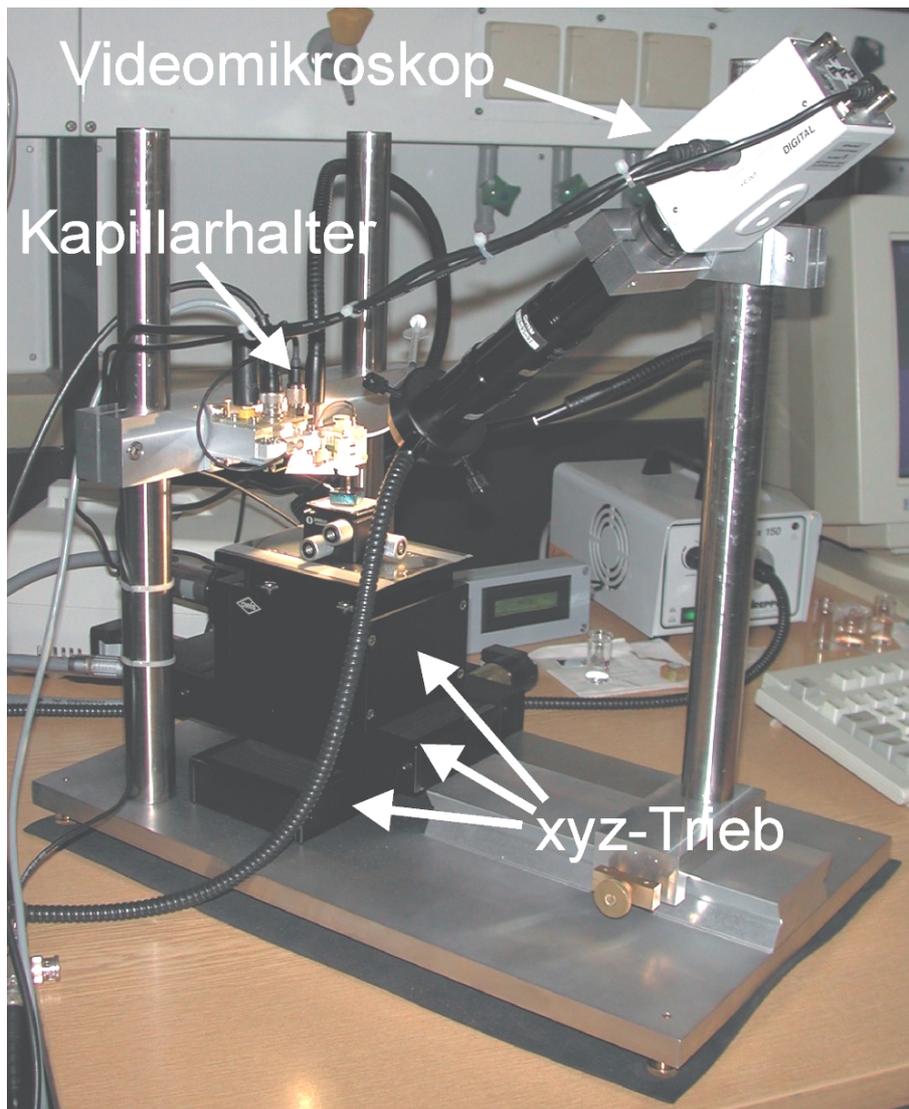


Abb. 28 Foto des kompletten Aufbaus mit Aufsatzzelle, xyz-Tisch und Videomikroskop. Der verwindungssteife Aufbau ruht zur Schwingungsdämpfung auf einer Moosgummimatte.

2.2.7 Flächenreproduzierbarkeit

Beim Schmelzen und Dünziehen der Glaskapillare bleiben die Proportionen der Ursprungskapillare in etwa erhalten, eine Kapillare mit einer Wandstärke von 525 μm und 750 μm Innendurchmesser hat z.B. nach dem Dünziehen bei einem Außendurchmesser von 100 μm eine Wandstärke von ca. 30 μm und einen Innendurchmesser von ca. 40 μm . Die an der Stirnfläche dieser Kapillare angebrachte Silikondichtung hat eine Dicke von ca. 10 μm (s. Abb. 29). Eine Variation im Andruck der Kapillare an die Arbeitselektrode bewirkt eine Änderung der benetzten Fläche. Wird diese Dichtung z.B. um 5 μm zusammengedrückt (Abb. 29, Unterschied zwischen

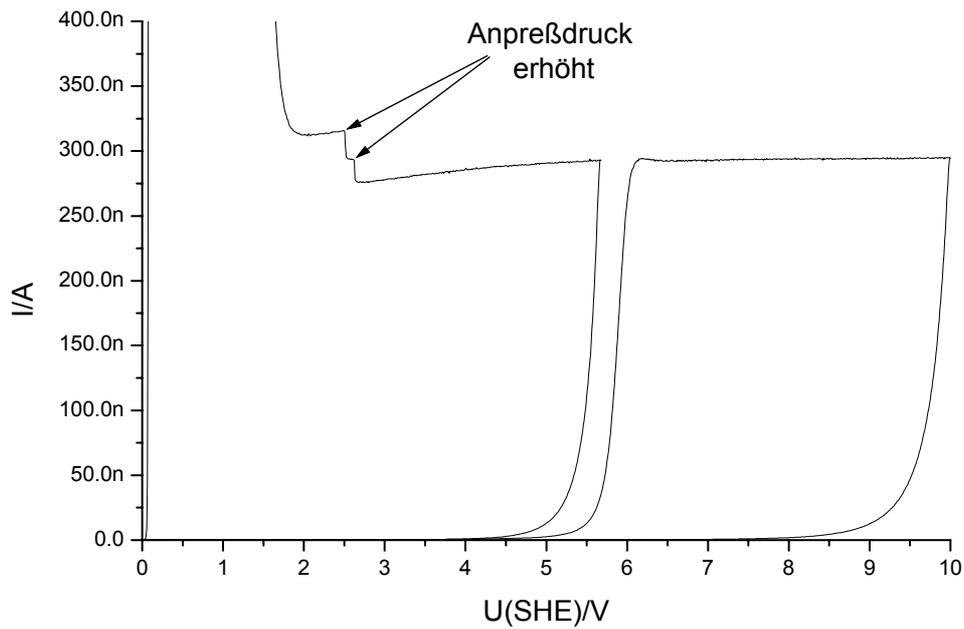


Abb. 30 Passivierung von Al in Acetat-Puffer pH6, $dU/dt=0.1 \text{ Vs}^{-1}$. Durch die Erhöhung des Andruckes wird die benetzte Fläche kleiner. Dadurch sinkt während der Passivierung der Oxidbildungsstrom (erster Zyklus). Bei konstantem Andruck ist der Passivierungsstrom konstant.

Um dieses Problem zu beseitigen, wurde in den Halter der Aufsatzzelle ein Kraftsensor integriert, mit welchem der Andruck der Zelle an die Oberfläche gemessen werden kann.

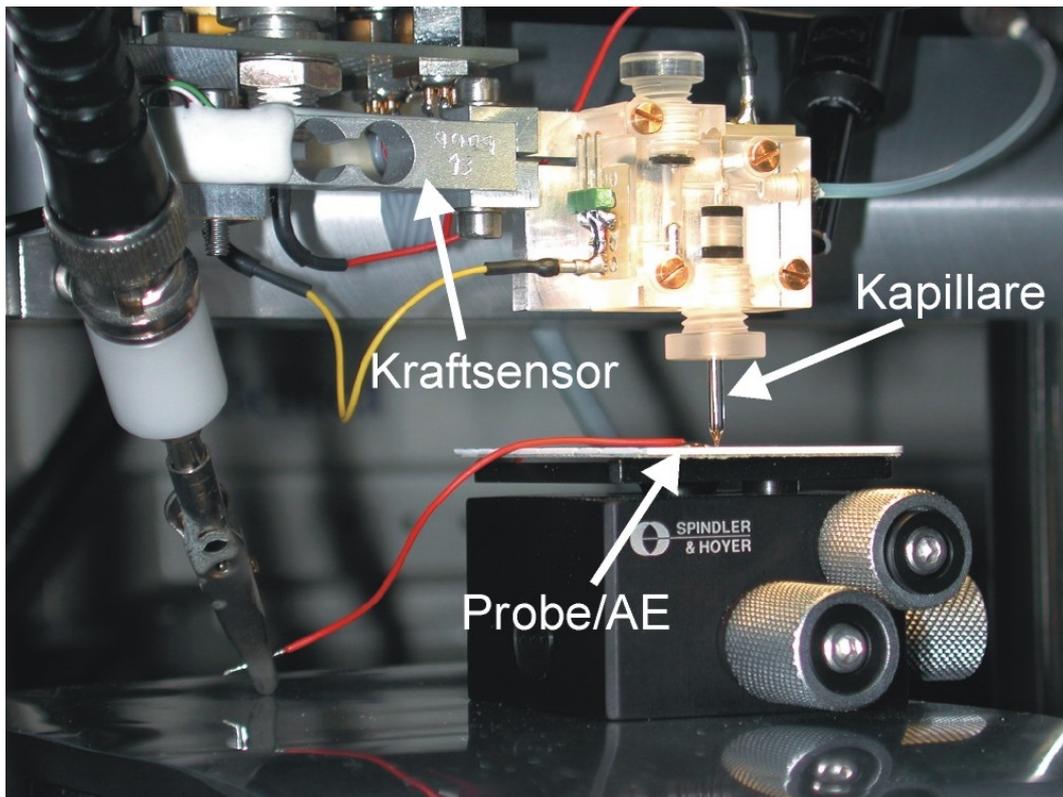
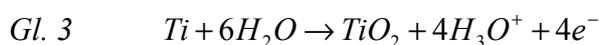


Abb. 31 Foto der Aufsatzzelle; der Kraftsensor registriert, mit welcher Kraft die Zelle auf die Oberfläche der Probe gedrückt wird. Er wird dadurch bei Nennlast (2 N) um 50 µm, die ganze Zelle um ca. 250 µm nach oben ausgelenkt.

Verwendet wurden kommerziell erhältliche DMS (Dehnungsmessstreifen, ME Messsysteme, KD45-2 bzw. KD45-5) mit 2 bzw. 5 N Nennlast. In Verbindung mit dem DMS-Verstärker derselben Firma (GSV-2ASD 0+10/2k5/1) lassen sich 0.066 mN als kleinste Kraft auflösen. Das Messprinzip des Dehnungsmessstreifens basiert auf der Änderung des Widerstandes einer dünnen mäanderförmigen Leiterbahn (meist Pt) auf Grund einer Längenänderung durch Dehnung oder Stauchung. Diese Dehnung ist bei den verwendeten Sensoren mit 50 µm bei Nennlast (2 bzw. 5 N) angegeben. Die Zelle ist also an einem Festkörpergelenk federnd gelagert. Durch die Zelle wird die Auslenkung vergrößert, gemessen wurde eine Kraftzunahme um ca. 7 mN bei einer Auslenkung in z-Richtung um 1 µm.

Abb. 32 zeigt Messungen der Passivierung von elektropoliertem Titan auf 5 unterschiedlichen Messflecken mit derselben Kapillare:



Durch Einsatz des Kraftsensors wurde der Andruck auf allen Messpunkten auf einem konstanten Wert gehalten. Die nahezu identischen Passivierungsströme der 5 Messungen zeigen die gute Flächenreproduzierbarkeit.

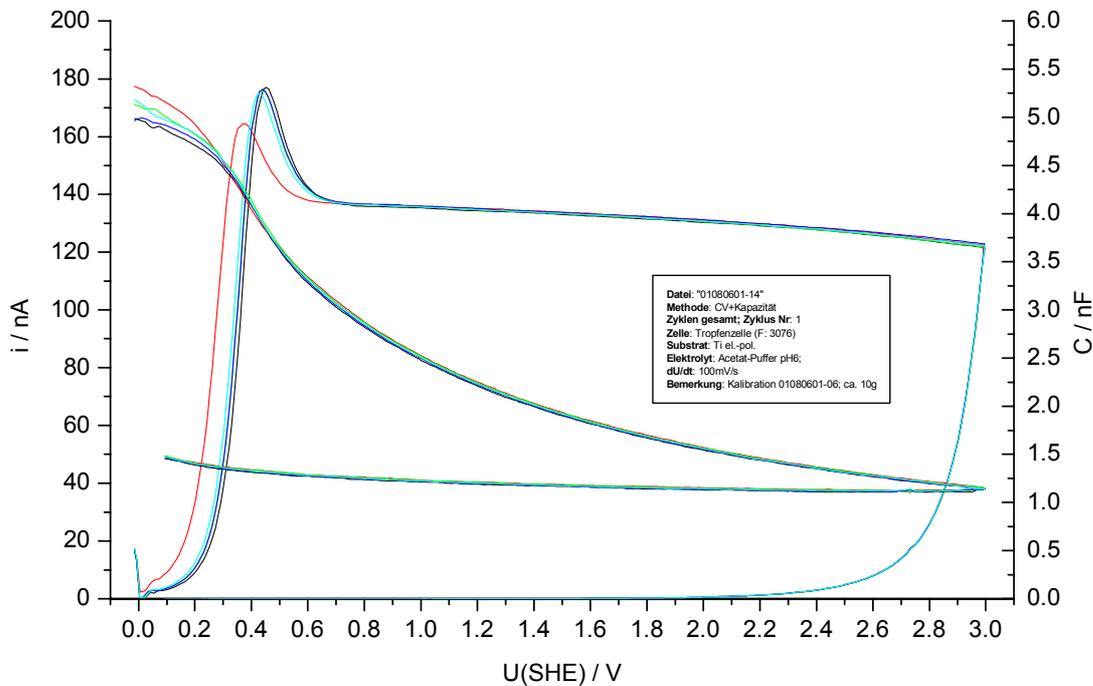


Abb. 32 Strom-Spannungs und Kapazitäts-Spannungskurve der Passivierung von Ti; Acetat-Puffer pH6, $dU/dt = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$. Es wurden 5 Messungen auf unterschiedlichen Messorten durchgeführt. Mit Hilfe des Kraftsensors wurde auf den jeweiligen Orten der gleiche Andruck eingestellt. Die fast deckungsgleichen Kurven zeigen die gute Flächenreproduzierbarkeit.

Mit Hilfe des Kraftsensors ist es jedoch nicht nur möglich, die Reproduzierbarkeit der Kapillarenfläche zu verbessern, es kann damit auch das Aufsetzen der Kapillardichtung auf die Arbeitselektrode detektiert und damit der Messablauf automatisiert werden. Von Pilaski wurden so 2-dimensionale Karten der Kapazität auf einer Grobkorn-Hafnium-Probe erstellt, welche die Unterschiede in der Kapazität der einzelnen unterschiedlich orientierten Einkristalle zeigt [27, 28]. Natürlich lassen sich damit auch andere Größen, wie z.B. Stromdichten und Impedanzen, automatisiert messen.

Die Silikondichtung ist für die Messungen mit der Aufsatzzelle sehr wichtig, sie muss sicherstellen, dass der Elektrolyt während der Messung eine konstante Fläche benetzt. Um die Dichtwirkung

sichtbar zu machen, wurde in Acetat-Puffer (pH6) eine anodische Oxidbildung auf Zr durchgeführt (s. Gl. 1). Oxidschichten auf Zr zeigen durch Interferenz eine deutliche bräunliche Färbung. Der Randschluss ist sehr gut, wenn der von der Dichtung begrenzte Passivierungsfleck randscharf ist. Probleme beim Randschluss wären auf Grund des hohen Elektrolytwiderstandes im dünnen Spalt zwischen Dichtung und Zr-Oberfläche sehr gut an einem Helligkeitsgradienten zu erkennen. Abb. 33 zeigt einen Messfleck, der durch seine Randschärfe die gute Dichtwirkung erkennen lässt.

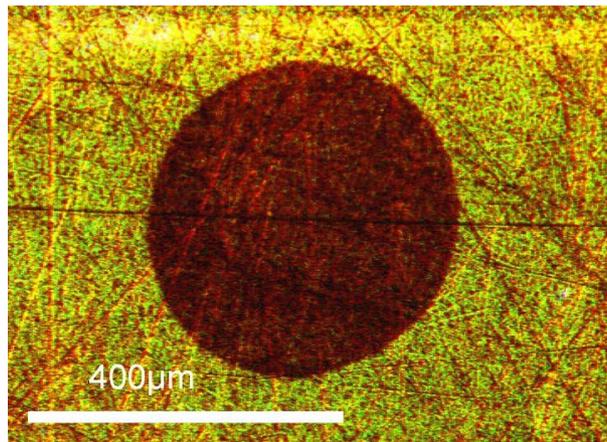


Abb. 33 Anodisch gebildetes Oxid auf Zr ist braun und kann daher gut zur Sichtbarmachung der Dichtwirkung der Silikondichtung benutzt werden. Ist der Fleck sehr randscharf wie in dieser Abbildung, so ist die Dichtwirkung sehr gut. Sind hingegen Helligkeitsgradienten zu erkennen, deutet dies auf einen Elektrolytfilm zwischen Dichtung und Zr-Oberfläche hin.

2.3 Durchflusskapillarzelle (Durchflusszelle) mit Silikondichtung

Mit der Aufsatzzelle mit stationärem Elektrolyten konnten wertvolle Erfahrungen gesammelt werden. Es lassen sich damit elektrochemische Messungen in 3-Elektrodenanordnung mit hoher Ortsauflösung durchführen. Die Silikondichtung ist selbst auf sehr rauen Oberflächen so dicht, dass Messungen über mehrere Tage durchgeführt werden können.

Sollen Messungen mit höheren Stromdichten z.B. für Metallabscheidungen oder Metallabtrag durchgeführt werden, muss auf Grund der entstehenden Gasblasen und Reaktionsprodukte für einen Austausch des Elektrolyten gesorgt werden.

Dazu können z.B. zwei Glaskapillaren koaxial ineinander gesteckt werden, eine dient dabei dem Zulauf, die zweite dem Elektrolytabfluss. Die Eintauchtiefe der einen Kapillare müsste aber sehr genau justiert werden, um nicht einen strömungsfreien Raum zu erhalten. Aus diesem Grund wurde dieses Konzept nicht weiter verfolgt. Stattdessen werden sog. Theta-Kapillaren verwendet (s. Abb. 34).

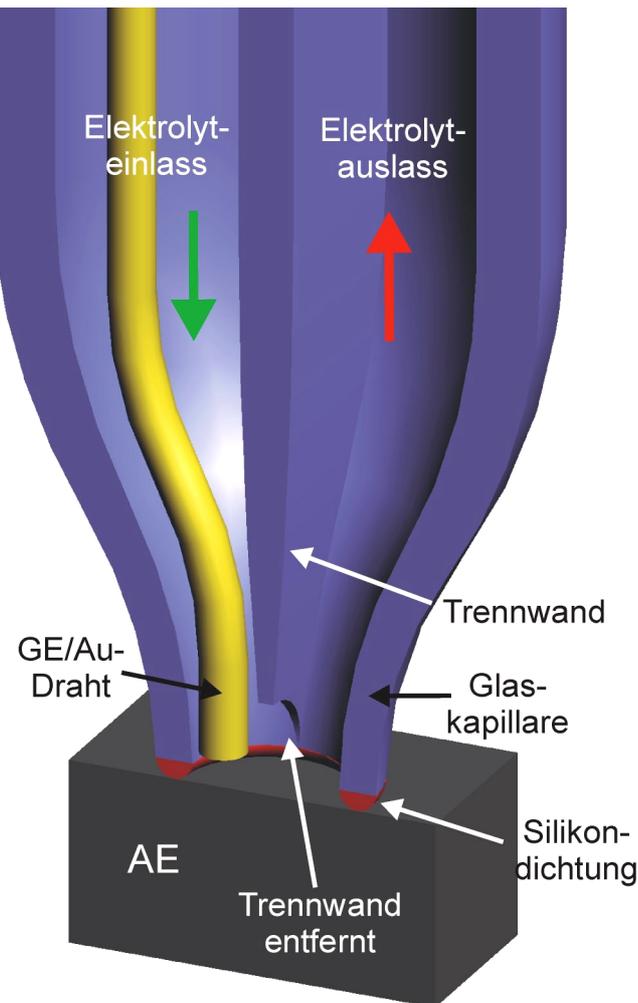


Abb. 34 Durchflusskonzept mit einer Theta-Kapillare; diese Kapillare enthält in der Mitte eine Trennwand und separiert dadurch die Kapillare in zwei Kanäle. Der linke Kanal dient der Elektrolytzufuhr, der rechte dem Elektrolytabfluss. An der Spitze ist die Trennwand durch einen Ätzprozess entfernt, um den Durchfluss zu ermöglichen.

Diese Kapillaren enthalten entlang der Längsachse in der Mitte eine Trennwand wodurch zwei Kanäle gebildet werden. In dem einen Kanal fließt Elektrolyt zur Kapillarenspitze, im anderen wieder von der Spitze weg. Die Spitze wird, wie bei der Einfachkapillare, durch Aufschmelzen und Ausziehen erzeugt und ermöglicht daher vergleichbare Auflösungen. Die Trennwand an der Spitze wird durch einen Ätzprozess entfernt, um den Durchfluss zu ermöglichen. Die Spitze selbst ist auch bei der Durchflusszelle mit einer Silikonkapillare abgedichtet.

2.3.1 Der Kapillarenhalter für die Durchflusskapillare

Abb. 35 zeigt einen Schnitt durch den Kapillarenhalter für die Durchflusskapillaren. Der Elektrolytzufuhr geschieht im linken Kanal der Kapillare von oben, der Elektrolytabfluss jedoch durch eine Kerbe in dem rechten Kanal zur Seite. Damit der Elektrolytstrom nicht direkt durch den rechten Kapillarkanal vom Einlass zum Auslass strömt, muss in das Ende des rechten Kapillarkanal noch ein Verschluss eingefügt werden. Hierfür wird der Zweikomponenten-Epoxidharzkleber UHU ENDFEST benutzt. Abb. 36 zeigt ein Foto des Kapillarenhalters für Durchflusskapillaren mit eingesetzter Durchflusskapillare.

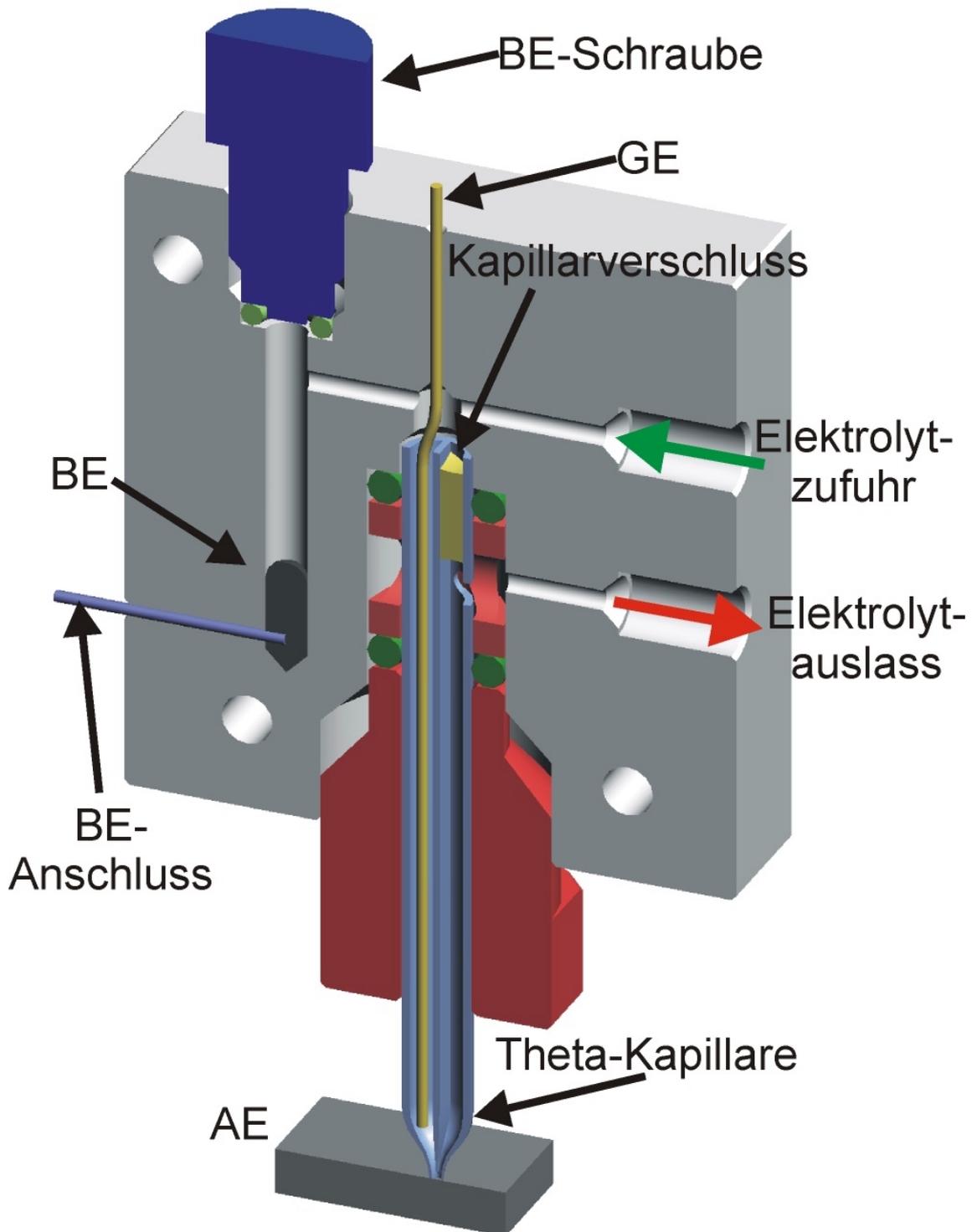


Abb. 35 zeigt einen Schnitt durch den Kapillarenhalter für die Durchflusskapillaren. Der Weg des Elektrolyten beginnt am oberen Fitting, führt durch die Stirnseite der Kapillaren im linken Kanal an der Gegenelektrode vorbei zur Spitze, strömt an der Spitze vorbei und im rechten Kanal wieder nach oben. Der rechte Kanal ist am Ende mit einer Kerbe versehen, durch die der Elektrolyt zur Seite entweichen kann. Damit der Elektrolyt nicht direkt durch den rechten Kanal vom Ein- zum Ausgang gelangt, ist das Ende des rechten Kanals mit einem Verschluss aus Epoxidharz versehen.

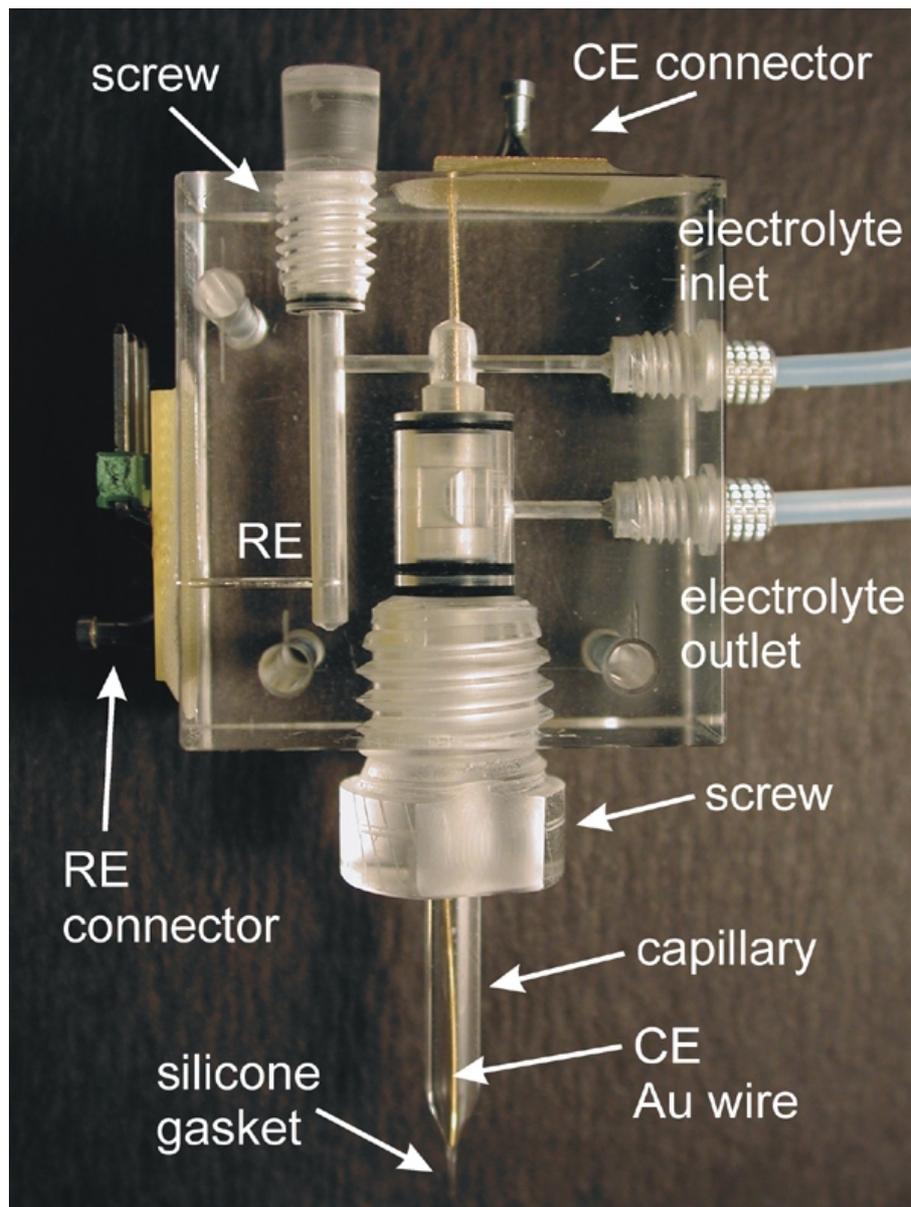


Abb. 36 Foto des Kapillarenhalters für Durchflusskapillaren mit eingesetzter Durchflusskapillare.

2.3.2 Präparation der Durchflusskapillaren

Bezüglich Sauberkeit und Fettfreiheit während der gesamten Kapillarenherstellung gilt das für die Einfachkapillaren gesagte.

Verwendung findet Borosilikatglas von 3 mm Außen- und 2 mm Innendurchmesser und einer Trennwand mit 200 μm Dicke (Hilgenberg Spezialanfertigung). Nach Dritteln der ca. 150 mm langen Kapillaren mit Hilfe eines Widadschneiders (anritzen und brechen) auf 50 mm Länge werden zunächst die ca. 0.5 mm breiten seitlichen Kerben für den Elektrolytabfluss mit einer

Diamanttrennscheibe unter Wasserkühlung in einen der Kanäle eingeschliffen. Dabei muss darauf geachtet werden, dass nicht zu tief geschliffen und die Trennwand zerstört wird. Die Spitzen werden danach wie bei den Einfachkapillaren mit einem Kapillarenpuller erzeugt. Im Interesse eines möglichst geringen ohmschen Abfall im Elektrolyten ist durch die Wahl der geeigneten Heizleistung darauf zu achten, dass der dünn ausgezogene Bereich der Kapillare möglichst kurz ist. Als optimaler Wert für den Heizstrom durch eine Heizwendel mit 3 Windungen und 6 mm Durchmesser haben sich 10 A bewährt. Das Ziehen der Kapillare dauert mit diesen Einstellungen 5-10 min., und man erhält eine Aufschmelzzone von 2.5 mm Länge.

Nach dem Ausziehen der Kapillaren werden diese anhand einer Referenzkapillare mit dem Widiaschneider auf eine Länge von 30 mm gebracht, damit jegliche Kapillare auch in jeden jemals hergestellten Kapillarenhalter passt. Da nach dem Ablängen der Kapillaren die entstandene Kante sehr scharf ist und die Dichtungs-O-Ringe durch diese Kante beschädigt werden würden, muss diese Kante nun bis zur Gelbfärbung in der nichtleuchtenden Flamme eines Gasbrenner erhitzt werden (ca. 2-3 s).

So vorbereitet kann mit dem Schleifen der Spitze begonnen werden. In Abhängigkeit davon, welcher endgültige Spitzendurchmesser angestrebt wird, wählt man feineres (für dünne Spitzen) bzw. gröberes Schleifpapier. Für eine 10 µm Spitze beginnt man mit 2400 SiC Schleifpapier, für Kapillaren bis 100 µm sollte anfangs 600 Schleifpapier gewählt werden. Noch größere Spitzendurchmesser können anfänglich mit 240 (300 µm) bzw. 180 (nicht ausgezogene Kapillare) bearbeitet werden. Nachdem die ersten µm der Spitze abgeschliffen bzw. abgebrochen sind, füllt man die Kapillare von vorn mit destilliertem Wasser (einfach durch Anhalten eines Wassertropfens, die Kapillare füllt sich durch Kapillarkräfte von selbst). Dadurch lässt sich später der Schleiftrieb leichter aus der Kapillare herauspülen. Anschließend poliert man mit sukzessive feiner werdendem Papier bis hin zu 4000.

Wie schon bei den Einfachkapillaren ist beim Einspannen in das Schleifgerät darauf zu achten, dass Drehachse und Kapillarlängsachse identisch sind. Andernfalls schlägt die Kapillare beim Schleifen und wird entweder schräg angeschliffen oder kann sogar abbrechen. Der Schleifhalter wurde auf den größeren Durchmesser der Theta-Kapillaren (3 mm) angepasst. Abb. 37 zeigt die Spitze einer solchen Kapillare nach dem Schleifen.

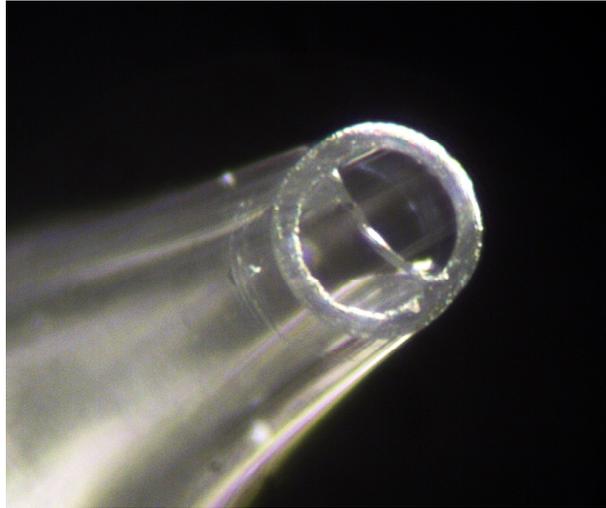
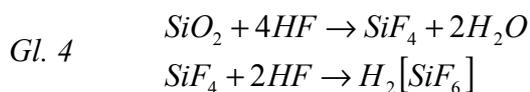


Abb. 37 Theta-Kapillare nach dem Ausziehen und Schleifen; deutlich ist die Trennwand zu erkennen.

Nach dem Polieren muss der entstandene Glasstaub aus der Kapillare entfernt werden. Dazu wird die Kapillare so in die Spülvorrichtung (s. Abb. 16) eingespannt, dass die Spitze in Richtung Spülhalter zeigt. Beim Spülen mit Millipore Wasser kann so der Schleifabrieb vom dünnen ins dicke Ende der Kapillare gelangen, wird die Kapillare umgekehrt eingesetzt, drückt sich der Schleifabrieb zur Spitze und verstopft diese unter Umständen irreversibel.

Danach wird die Kapillare umgekehrt in den Spülhalter gespannt und so aufgehängt, dass nur die Spitze in ein Becherglas mit 50 °C warmem Wasser taucht. Mit einer flusssäurefesten Spritze aus PE wird dann Flusssäure (48 %) durch die Kapillare gepumpt. Für eine Kapillare mit 400 µm Durchmesser werden z.B. innerhalb von 30 s 50 ml HF benötigt. Dabei löst sich das Glas nach:



Bei angegebenen Bedingungen ergibt sich eine Ätzrate von ca. 50 µmin⁻¹. Die Erwärmung der Spitze bewirkt eine höhere Ätzrate. Im Vergleich zur Kapillarenaußenwand wird die Trennwand doppelt so schnell abgetragen, da sie von zwei Seiten mit der Flusssäure in Kontakt steht, die Außenwand jedoch nur mit einer Seite. Durch das, die Kapillare umgebende warme Wasser, wird die austretende Flusssäure sofort verdünnt. Dies und die ohnehin höhere Wandstärke der Außenwand bewirken, dass die Trennwand selektiv an der Spitze entfernt wird.

Nach erfolgtem Ätzen der Trennwand spült man die Kapillare mit Milliporewasser. Da der Außenrand der Kapillarenspitze nach dem Ätzen recht zerklüftet ist, muss noch einmal geschliffen werden. Dabei muss darauf geachtet werden, dass das Gasvolumen in der Kapillare einen regen

Austausch erfährt, da sich andernfalls beim Abkühlen wieder Kondenswassertropfen in der Kapillare bilden.

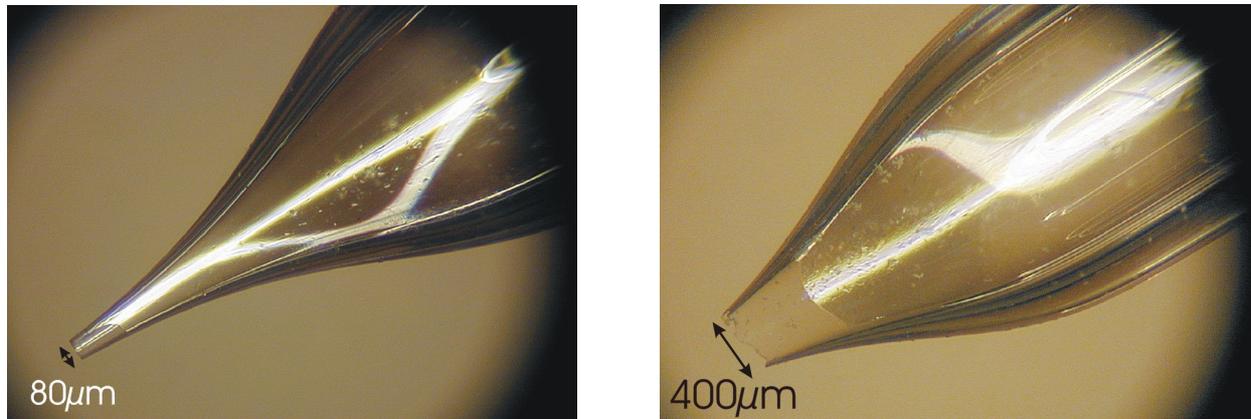


Abb. 38 Durchflusskapillaren nach dem Ätzprozess, links mit einem Spitzendurchmesser von ca. 80 μm , rechts 400 μm . Die Trennwand ist an beiden Spitzen entfernt worden. Im linken Bild ist die Stirnfläche noch kreisrund, im rechten stark zerklüftet und muss neu angeschliffen werden.

Vor dem Aufbringen der Silikondichtung hat es sich als vorteilhaft für die Haltbarkeit der Dichtung erwiesen, wenn die Spitze der Kapillare kurz aufgeschmolzen wird. Dies entfernt zum einen den Wasseradsorbatfilm, welcher eine perfekte Verbindung des Silikonklebers mit der Glasoberfläche verhindert, zum anderen glättet ein Aufschmelzen die Glasoberfläche, spitze bzw. scharfe Kanten unter der Silikondichtung werden hierdurch vermieden. Das Aufschmelzen geschieht mit einem kleinen Gasbrenner bei nichtleuchtender Flamme. Besonders bei sehr dünnen Kapillaren ($< 80 \mu\text{m}$) muss hierbei sehr vorsichtig vorgegangen werden, da diese sehr schnell auf Schmelztemperatur gebracht werden und dann zuschmelzen können. Für eine $50 \mu\text{m}$ dicke Kapillare reicht ein schnelles Durchziehen durch die Flamme ($t < 0.1 \text{ s}$) bei $100 \mu\text{m}$ sind es ca. 0.5 s . Generell gilt, sobald eine gelbe Flammenfärbung auftritt, ist die Kapillare aus der Flamme zu ziehen.

Die Silikondichtung wird aufgebracht, indem die Kapillare in einen dünnen Film aus Silikonmonomer getaucht und dann Stickstoff durch die Kapillare geleitet wird. Der dünne Silikonfilm wird z.B. durch Breitziehen eines Tropfens auf einer planen Unterlage (z.B. Glasplatte) mit einem Raket erzeugt.

Zum Durchleiten von N_2 wird der Spülhalter benutzt. Durch die Kapillare wird so lange N_2 gepresst, bis die Dichtung nicht mehr verläuft (ca. 1 h).

Als letztes muss in den Elektrolytauslasskanal, also den Kanal mit der eingeschliffenen Kerbe (s. Abb. 35), noch der Verschluss aus Epoxidharz eingebracht werden. Dazu wird das fertig angemischte Zweikomponentenharz mit einer Spritze in das Ende des Kanals gedrückt.

In Abb. 39 ist die Spitze einer fertig präparierten Durchflusskapillare zu sehen, deutlich sind die Trennwand, das durch das Ätzen mit HF zurückversetzte Ende der Trennwand und die Silikondichtung aus glasklarem Silikonpolymer zu erkennen.

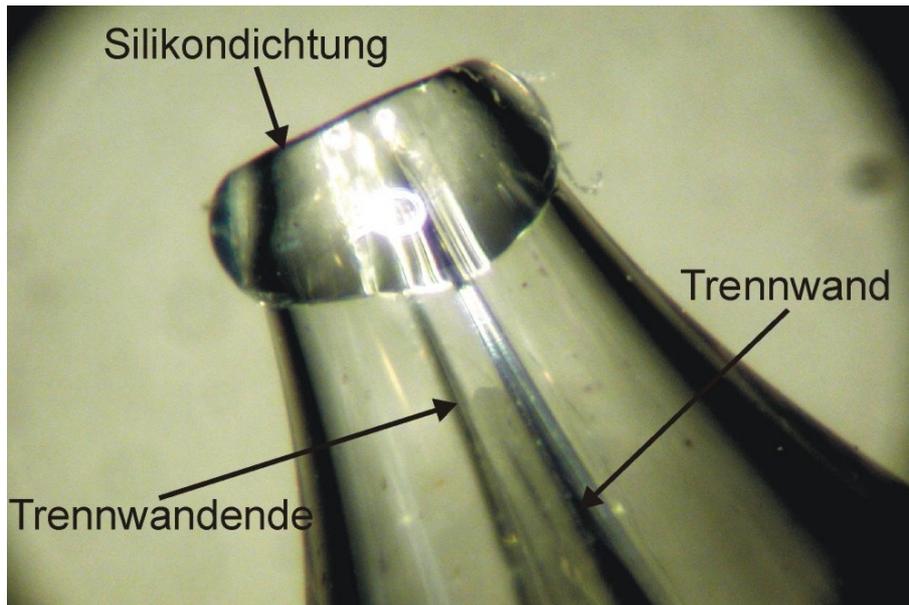


Abb. 39 Fertige Durchflusskapillare mit Silikondichtung, zu erkennen sind die Trennwand sowie das durch den Ätzprozess zurückversetzte Ende der Trennwand und die glasklare Silikondichtung.

2.3.3 Elektrolytversorgung

Der Elektrolyt wird mit einer medizinischen Infusionspumpe durch die Zelle gepumpt. In die Pumpe können Spritzen mit verschiedenen großen Volumina eingesetzt und mit einem Stempel mit wählbarer Geschwindigkeit leergedrückt werden. Aus dem Volumen der Spritze und dem vom Stempel zurückgelegten Weg pro Zeit ergibt sich ein Volumenstrom j durch die Zelle.

Die Elektrolytgeschwindigkeit an der Öffnung der Kapillare ergibt sich zu:

$$\text{Gl. 5} \quad v = \frac{2j}{A_{Kap}}$$

Der Faktor 2 resultiert aus der Halbierung der Kapillarenöffnungsfläche durch die Trennwand (Theta-Kapillare).

Von Rosenkranz wurde zur Erzielung höherer Drücke eine chemikalienresistente Zahnradpumpe zur Elektrolytversorgung eingesetzt [29]. Er erzielte damit Durchflussgeschwindigkeiten von bis zu 70 ms^{-1} .

2.3.4 Software zur Tischsteuerung

Die Software zur Steuerung des xyz-Tisches wurde von M. Pilaski geschrieben. Sie erlaubt die Einstellung der Position der Probe in x-, y- und z- Richtung mit einer Genauigkeit von 1 μm , die Aufnahme von Strom-Spannungskurven und Transienten sowie das automatische scannen definierter Flächen. Eine genaue Beschreibung des Programms findet sich in [27].

2.4 Ermittlung der Messfläche:

Für die quantitative Auswertung elektrochemischer Messungen ist die genaue Kenntnis der vom Elektrolyten benetzten Fläche mitunter sehr wichtig. Während sie bei einer makroskopischen Elektrode durch Nachmessen mit einer Schieblehre bis auf wenige Prozent genau bestimmt werden kann, ist dies bei der Aufsatzzelle mit der Silikondichtung aus verschiedenen Gründen nicht möglich. Zum einen lässt die geringe Größe der Kapillarenspitze keine direkte Bestimmung der Kapillarfläche zu, zum anderen verändert sich die benetzte Fläche durch Zusammenpressen der Silikondichtung (s. Kapitel 2.2.7). Bei der Bestimmung des Durchmessers mit Hilfe eines Mikroskops und der daraus folgenden Flächenberechnung unter Annahme eines Kreises bleiben Abweichungen von der Kreisform unberücksichtigt.

Um diese Ungenauigkeiten zu vermeiden, wird zur Flächenbestimmung ein elektrochemischer Prozess benutzt, dessen Ladungsumsatz bekannt ist, bzw. an einer makroskopischen Probe ermittelt werden kann.

Aus dem Vergleich des am Makroblech und in der Kapillare fließenden Stromes bzw. der beiden Ladungen ergibt sich ein Flächenfaktor $F = \frac{1}{A}$ (A: Fläche), welcher direkt für die Normierung der mit der Aufsatzzelle ermittelten Größen eingesetzt werden kann:

$$\text{Gl. 6} \quad F = \frac{q_{\text{makro}}}{Q_{\text{mikro}}} [\text{cm}^{-2}]$$

bzw.

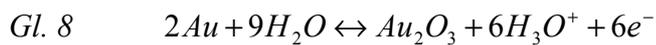
$$\text{Gl. 7} \quad F = \frac{i_{\text{makro}}}{I_{\text{mikro}}} [\text{cm}^{-2}]$$

Dadurch wird die tatsächlich einer elektrochemischen Reaktion zugängliche Fläche bestimmt, Probleme mit Ungenauigkeiten geometrischer Bestimmungsmethoden werden vermieden.

Zur Flächenbestimmung eignen sich folgende Prozesse:

- Reduktion einer Oxidschicht (z. B. Au, Pt)

Auf Edelmetallen, wie z.B. Gold und Platin wird im Anodischen eine Oxidschicht definierter Dicke gebildet, welche kathodisch wieder reduziert werden kann:



Da dafür eine definierte Ladung nötig ist, kann aus dem Vergleich der geflossenen Ladungen der Makroelektrode und der Mikroelektrode die Kapillarfläche berechnet werden.

- Passivierung eines frisch elektropolierten Ventilmetalls (z. B. Al, Ti)

Ventilmetalle, wie z.B. Aluminium oder Titan bilden bei anodischer Polarisation eine Oxidschicht, deren Schichtdicke linear vom angelegten Endpotenzial abhängig ist (vgl. Gl. 1, Gl. 2, Gl. 3).

Für die Oxidschichtdicke gilt:

$$\text{Gl. 9} \quad \Delta d = k \cdot \Delta U$$

Δd : Oxidschichtdickenänderung

k: Schichtbildungsfaktor

ΔU : Potenzialänderung

Da die Schichtdicke proportional zu der geflossenen Ladung steigt, fließt bei konstantem Vorschub (dU/dt) ein konstanter Strom.

Drei Systeme wurden auf ihre Tauglichkeit zur Flächenkalibrierung getestet:

- Passivierung von frisch elektropoliertem Titan
- Passivierung von frisch elektropoliertem Aluminium
- Goldoxidreduktion

Abb. 40 zeigt die CVs dieser Messungen. Es wurden auf jeder Probe mindestens drei Messungen durchgeführt. Wie zu sehen ist, unterscheiden sich die drei Messungen einer Methode jeweils um maximal 1.4 % (Titan).

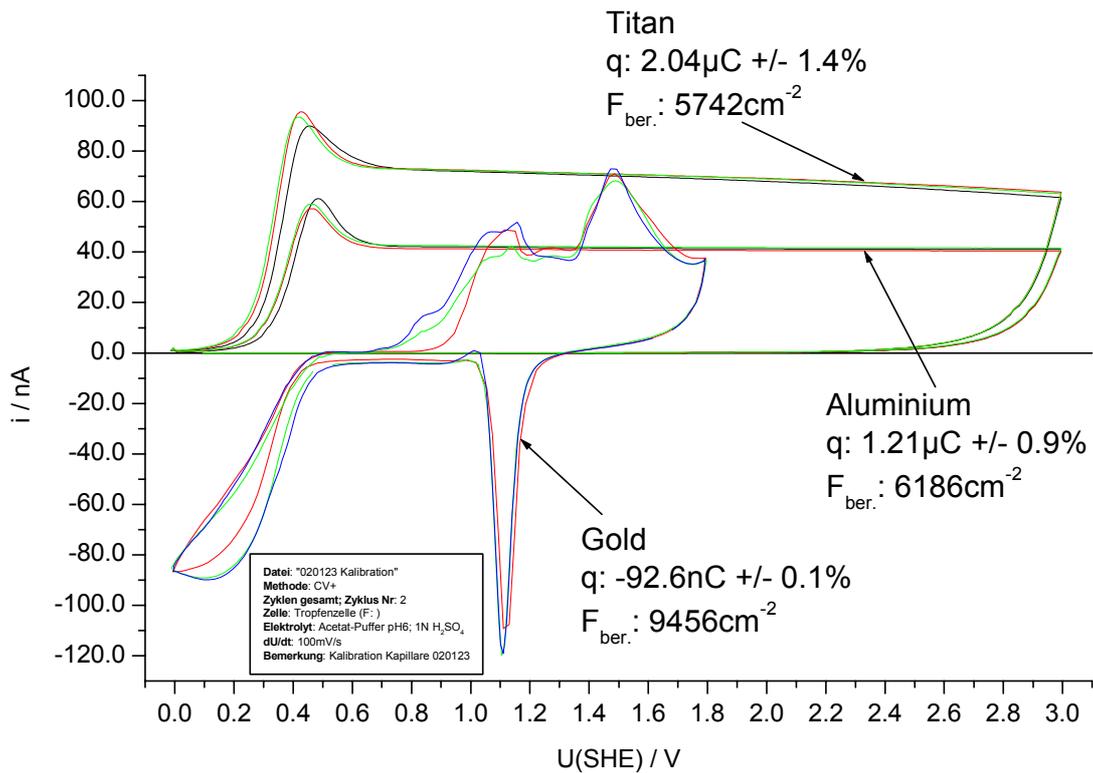


Abb. 40 Zur Ermittlung der benetzten Fläche (Kalibration) der Kapillaren werden drei verschiedene elektrochemische Prozesse benutzt: Oxidbildung auf den Ventilmetallen Ti und Al und Goldoxidreduktion. Durch Vergleich der an einer Makroelektrode und in der Aufsatzzelle geflossenen Ströme bzw. der umgesetzten Ladungen kann die benetzte Fläche der Aufsatzzelle bestimmt werden.

2.4.1 Passivierung von elektropoliertem Titan:

Ein ca. 0.25 mm dickes Titanblech (99.95 %, Ventron) wird mit Elektropolierlösung 2 behandelt und unverzüglich mit der zu kalibrierenden Kapillare mit folgenden Parametern passiviert (gemäß Gl. 3):

Elektrolyt: Acetat-Puffer pH6

dU/dt: 100 mV/s

Startpotential: 0 V (SHE)

Umkehrpotential: 3 V (SHE)

Unter diesen Bedingungen sind an einem Makroblech ein Passivierungsplateaustrom von 0.4 mAcm^{-2} bzw. eine Oxidationsladung von 11.6 mCcm^{-2} zu beobachten. Aus dem Verhältnis der

Plateauströme $i_{\text{makro}}/I_{\text{mikro}}$ bei 1.5 V bzw. der Ladungen $q_{\text{makro}}/Q_{\text{mikro}}$ kann der Kapillardurchmesser berechnet werden.

$$F = \frac{i_{\text{makro}}}{I_{\text{mikro}}} = \frac{397 \mu\text{Acm}^{-2}}{69.2 \text{nA}} = 5736 \text{cm}^{-2}$$

Gl. 10

$$F = \frac{q_{\text{makro}}}{Q_{\text{mikro}}} = \frac{11.6 \text{mCcm}^{-2}}{2.02 \mu\text{C}} = 5742 \text{cm}^{-2}$$

2.4.2 Passivierung von elektrolytiertem Aluminium:

Ein ca. 0.5 mm dickes Aluminiumblech (99.95 %, Merck) wird mit Elektropolierlösung 1 behandelt und unverzüglich mit der zu kalibrierenden Kapillare mit folgenden Parametern passiviert (gemäß Gl. 2):

Elektrolyt: Acetat-Puffer pH6

dU/dt: 100 mV/s

Startpotential: 0 V (SHE)

Umkehrpotential: 3 V (SHE)

Unter diesen Bedingungen sind an einem Makroblech ein Passivierungsplateaustrom von ca. $250 \mu\text{Acm}^{-2}$ bzw. eine Passivierungsladung von ca. 7.3mCcm^{-2} zu beobachten. Aus dem Verhältnis der Plateauströme $i_{\text{makro}}/I_{\text{mikro}}$ kann der Kapillardurchmesser berechnet werden.

Für die Kapillare wurden folgende Werte bestimmt:

$$F = \frac{i_{\text{makro}}}{I_{\text{mikro}}} = \frac{247 \mu\text{Acm}^{-2}}{40.6 \text{nA}} = 6085 \text{cm}^{-2}$$

Gl. 11

$$F = \frac{q_{\text{makro}}}{Q_{\text{mikro}}} = \frac{7.3 \text{mCcm}^{-2}}{1.18 \mu\text{C}} = 6186 \text{cm}^{-2}$$

Dieser Wert ist um 6.1 % bzw. 7.7 % höher, als der am Titan bestimmte. Als Ursache kommen unterschiedlichen Rauigkeiten der Titan- und Aluminium- Probenoberflächen in Frage.

2.4.3 Goldoxidreduktion:

Ein Goldblech wird über 180 s hinweg mit folgenden Einstellungen potentiodynamisch polarisiert:

Elektrolyt: H_2SO_4 ; 1N

dU/dt: 100 mV/s

Startpotential: 0 V (SHE)

Umkehrpotential: 1.8 V (SHE)

Dadurch wird auf dem Blech im Anodischen eine Oxidschicht gebildet, die kathodisch wieder reduziert wird (Gl. 8).

Mit diesen Parametern ergibt sich an einem Makroblech eine Oxid-Reduktionsladung von 0.87 mCcm^{-2} zwischen 1.43 und 0.71 V (SHE) als Integrationsgrenzen. Durch Vergleich der Reduktionsladungen, die mit einer Kapillare unter den gleichen Bedingungen erhalten wurden, ist eine direkte Berechnung der Kapillarenöffnung möglich. Für die eingesetzte Kapillare ergibt sich:

$$\text{Gl. 12} \quad F = \frac{q_{\text{makro}}}{Q_{\text{mikro}}} = \frac{0.87 \text{ mCcm}^{-2}}{92 \text{ nC}} = 9456 \text{ cm}^{-2}$$

Die Oxidationen von Ti (Gl. 10) und Al (Gl. 11) liefern vergleichbare Ergebnisse für den Flächenfaktor, der Unterschied beträgt lediglich 6 % für die Bestimmung über den Strom bzw. 7 % bei Bestimmung über die Ladung. Bei der Bestimmung über die Au-Oxidreduktion wird ein um 65 % (im Vergleich zu Ti) bzw. 53 % (im Vergleich zu Al) höherer Flächenfaktor erhalten. Ursache dafür sind Unterschiede in der Rauigkeit der Probenoberflächen von Au-Referenzmakroblech und Aufsatzzellenmessung.

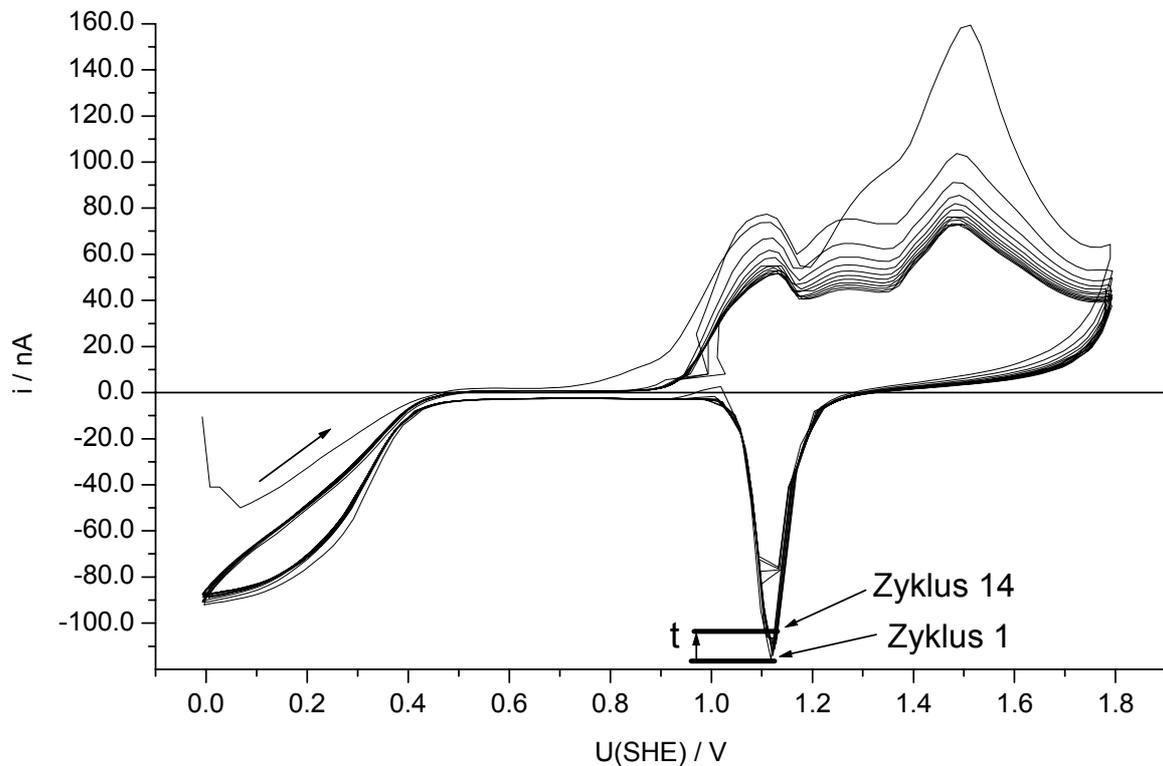


Abb. 41 Durch Veränderung in der Oberflächenrauigkeit während der Zyklen 1 bis 14 verringert sich die Goldoxidreduktionsladung. Daher ist diese Methode weniger zur Flächenbestimmung der Aufsatzzellenkapillaren geeignet.

Außerdem verändert sich die Rauigkeit der Goldoberfläche während der Messung, die Reduktionsladung variiert z.B. zwischen dem ersten und dem vierzehnten Zyklus um 5 % (s. Abb. 41). Dieser Effekt ist sowohl bei Aufsatzzellenmessungen als auch am Makroblech zu beobachten, diese Methode wurde daher nicht zur Bestimmung der Kapillarfläche benutzt. Aufgrund der guten Reproduzierbarkeit der Oberflächenrauigkeit einer elektropolierten Oberfläche wurden die Kapillaren meistens über den Passivierungsstrom am frisch elektropolierten Ti- und Al-Blech kalibriert.

2.5 Arbeitssicherheit und Entsorgung

2.5.1 Liste der verwendeten Chemikalien

Tab. 1

Chemikalie	Gefahren-Symbol	Lieferant	Gefahren	Sicherheitsratschläge
Aluminium	-	Merck	-	-
Eisen	-	Merck	-	-
Essigsäure	C	Merck	R 10-35	S 2-23-26
Ethanol	Xn, F	div.	R 11	S 7-16
Flusssäure	T+; C	Merck	R 26 / 27/ 28-35	S 7 / 9-26-36 /37-45
H ₂ IrCl ₆	Xn	Sigma	R 20/21/22	S 26-36/37/39-45
Iridium-(III)-acetylacetonat	Xn	Sigma	R 20/21/22-36/37/38-40	S 45
Natriumacetat	-	Merck	-	-
Natriumsulfat	-	Merck	-	-
Perchlorsäure	C	Merck	R 10-35	S 23.2-26-36/37/39-45
Quecksilber	T	div.	R 23/25	S 7, 44
Quecksilberacetat	T+	Sigma	R 26/27/28-33-50/53	S 13-28-36-45-60-61
Quecksilberoxid	T+	Merck	R 26/27/28-33-50/53	S 13-28.1-45-60-61
Quecksilber-(I)-sulfat	T+	Merck	R 26-28, 33	S 1/2, 13 28, 45
Schwefelsäure	C	Fluka	R: 35	S: 2 / 26 / 30
Tantalbutylat	Xi	Sigma	R 10-36/37/38	S 16-26-36
TaCl ₅	C	Sigma	R 22-34	S 26-36/37/39-45
Tert.-Butylmethylether	Xn	Fluka	R 10, 20-22, 60, 61	S 45, 53
Titan / Blech, 0.5 mm	-	Ventron	-	-
Wasserstoffperoxid	C	Merck	R 34	S 28-36/39-45

2.5.2 Liste der verwendeten Lösungen:

Tab. 2

Name	Zusammensetzung
Acetat-Puffer pH6	123.8 g/l Natriumacetat
	2.9 g/l Essigsäure
	Rest Millipore-Wasser
Elektropolierlösung 1 (für Armco-Fe, Al)	5 Vol.-% Konz. Essigsäure
	95 Vol.-% Konz. Perchlorsäure
Elektropierlösung 2 (für Ti, Zr, 100Cr6-Stahl)	54 Vol.-% Methanol
	40 Vol.-% Tert.-butylmethylether
	6 Vol.-% Konz. Perchlorsäure

2.5.3 Entsorgung

Tab. 3

Ethanol	Lösungsmittelkanne „B“, mit Wasser mischbar
Hg-Verbindungen	Sammelgefäß für zentrale Entsorgung
Säuren	Fallen in geringer Menge an, Verdünnen mit Wasser, Ausguss
HF	Wird mit CaCl ₂ gefällt und getrocknet

Als Sicherheitsmaßnahmen für den Umgang mit den aufgeführten Chemikalien wurden ergriffen:

- Arbeiten mit kleinen Mengen
- Arbeiten im Abzug
- Vertrautmachen mit Feuerlöschern und Labordusche
- Arbeiten mit Schutzkittel, Schutzhandschuhen, Schutzbrille
- Keine Nahrungsaufnahme im Labor

2.5.4 Sonstige verwendete Materialien

Tab. 4

Bezeichnung	Hersteller	Art.-Nr.
Borosilikatglaskapillaren 1.8mm Aussendurchm. 0.75 mm Innendurchm.	Hilgenberg	1409246
Borosilikatglaskapillaren 3.0mm Aussendurchm. 2.0 mm Innendurchm. 0.219 mm Septum	Hilgenberg	Spezialanfertigung
Schlauchfittings 062 Minstac/ Überwurfmutter	Lee Hydraulische Miniaturkomponenten	TMAA3202079Z
Schlauchfittings 062 Minstac/ Passstück	Lee Hydraulische Miniaturkomponenten	TMBA3202910Z
Schlauchfittings 062 Minstac/ Hülse	Lee Hydraulische Miniaturkomponenten	TMCA3202030Z
Schlauchfittings 062 Minstac/ PTFE-Schlauch	Lee Hydraulische Miniaturkomponenten	TUTA3216930H
O-Ringe / Durchflusszelle Kapillaren-O-Ring 3 x 1.5 mm EPDM	Busak + Shamban	OR1500300-E7002 03x1,5E70B200V
O-Ringe / Durchflusszelle Bezugselektroden-O-Ring 3 x 1.5 mm EPDM	Ulman Dichtungstechnik	10067017810262
O-Ringe / Aufsatzzelle stat. El. Kapillaren-O-Ringe 1.78 x 1.78 mm EPDM	Busak + Shamban	OR001.78X1.78
O-Ringe / Aufsatzzelle stat. El. Bezugselektroden-O-Ringe 2.5 x 1.6 mm EPDM	Busak + Shamban	OR002.5X1.60
Z - Trieb	Owis / Staufen	HVM 100
Dehnungsmessstreifen	ME - Messsysteme	KD45-2 bzw. KD45-5
Verstärker f. Dehnungsmessstreifen	ME - Messsysteme	GSV-2ASD 0+10/2k5/1
xy-Triebe	Owis / Staufen	Limes 90

3 Anwendungen der Aufsatzzelle mit Silikondichtung

Aufgrund ihrer Vielseitigkeit und einfachen Anwendbarkeit wurde die Aufsatzzelle in folgenden Projekten erfolgreich zur Untersuchung allgemeiner elektrochemischer Fragestellungen eingesetzt:

- Bosch I / Untersuchung von Beiznarben nach Electrochemical Machining
- Spectrum / Kinetische Untersuchungen zum ECM
- Magneto Chemie I / Untersuchung der Alterung von Dimensionsstabilen Anoden (DSA)
- Magneto Chemie II / Ortsaufgelöste Untersuchung der Leitfähigkeit und Alterung von DSA

Nachfolgend werden aus diesen Projekten beispielhaft Anwendungen gezeigt, welche die speziellen Eigenschaften der Aufsatzzelle, lokales Auflösungsvermögen und die Anwendung von Druck und Durchfluss, nutzen.

3.1 Problemstellung / ECM Bosch

Beim Electrochemical Machining (ECM) der Fa. Bosch tritt ein inhomogener Beizabtrag auf, der die Werkstücke mechanisch störanfällig macht. Als Ursache dieser Beiznarben, die durchaus Dimensionen im mm-Bereich annehmen können, werden kleine lokalisierte Inhomogenitäten angenommen. Grundsätzlich sind Korngrenzen, Versetzungen, Ausscheidungen oder Einschlüsse sulfidischer, oxidischer oder carbidischer Art, Turbulenzen oder Ablagerungen während des Prozesses etc. als Ursache denkbar. Das Ziel dieser Messungen war der elektrochemische Nachweis von Inhomogenitäten, die Ursache der Beiznarben sein können. Dabei wurde angenommen, dass diese Inhomogenitäten als lokalisierbare Keime existieren, deren Abmessungen kleiner als 100 μm sind und die sich auch bei Stromdichten deutlich kleiner als bei ECM von ihrer Umgebung elektrochemisch unterscheiden. Abb. 42 zeigt in doppelt-logarithmischer Darstellung die lateralen (dx) und normalen (dz) Ausdehnungen der hier diskutierten Phänomene und Objekte beim Beizabtrag.

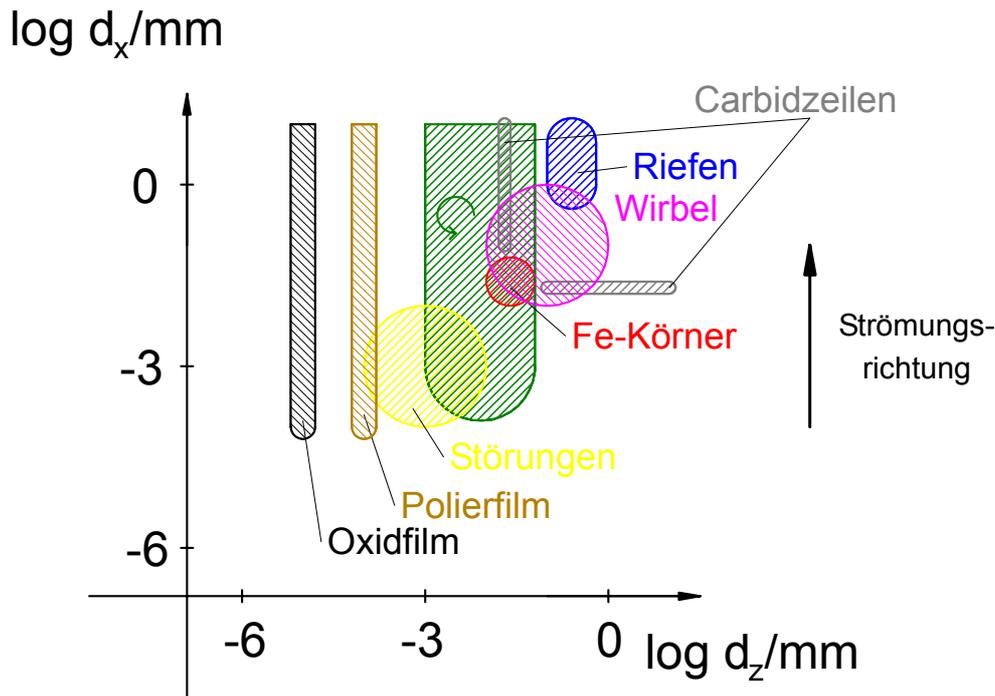


Abb. 42 Doppelt-logarithmische Darstellung zum Vergleich der lateralen (d_x) und normalen (d_z) Ausdehnung der hier diskutierten Phänomene und Objekte beim elektrochemischen Senken.

Da die Größe und Natur dieser Keime weitgehend unbekannt war, mussten sich die Messungen darauf beschränken, orts aufgelöst Variationen der Oberflächeneigenschaften aufzudecken.

3.1.1 Probentypen

Untersucht wurden folgende von Bosch gelieferte Probentypen:

- Coupons (100Cr6 Standardwerkstoff), Ronden von ca. 15 mm Durchmesser (geläppt).
- Quader aus dem ECM-Prozess von Bosch (100Cr6 Standardwerkstoff und Umschmelzlegierung).

3.1.2 Vorbehandlung

- Die geläppten Proben wurden in Ethanol (techn.) mit Ultraschall für 30 min. gereinigt. Nachfolgend werden sie als „mechanisch poliert“ bezeichnet.
- Die geläppten Proben wurden ohne vorherige Reinigung stufenweise mit P600, P1200, P2500 und P4000er SiC-Schleifpapier poliert und anschließend mit Millipore-Wasser gereinigt. Nachfolgend erhalten sie den Zusatz „P4000“.

- Die geläpften Proben wurden zunächst mit 1200er SiC-Schleifpapier poliert und danach in einer Mischung aus 50 % tert.-Butylmethylether, 45 % Methanol und 5 % Perchlorsäure bei -30 bis -40 °C und einer Stromdichte von 0.5 Acm^{-2} für ca. 120 s elektroliert. Danach wurde gründlich mit Millipore-Wasser gespült.

3.2 Untersuchungsmethoden

3.2.1 Elektrochemische Methoden

Bei Messungen mit Potentiostaten, also unter Potentialkontrolle, erhält man zunächst nur die Stromantwort I oder, auf die Fläche normiert, die Stromdichte i . Diese läßt sich normalerweise in die Teilstromdichten von Oxidbildung i_{ox} , Korrosion i_{corr} , Sauerstoff- i_{O_2} oder Wasserstoffentwicklung i_{H_2} auftrennen:

$$\text{Gl. 13} \quad i = i_{\text{Ox}} + i_{\text{corr}} + i_{\text{O}_2} + i_{\text{H}_2}$$

Aus der Stromdichte lassen sich auch Ladungen q , Kapazitäten der Grenzfläche C und Schichtwiderstände R berechnen. Damit ergeben sich günstigenfalls Schichtdicken, Schichtwiderstände, Rauigkeiten, Redoxkapazitäten, Dielektrizitätszahlen, Raumladungsrandschichten und Donatorenkonzentrationen.

Sehr aussagekräftig sind Cyclovoltammogramme oder Stromspannungskurven, die außerdem eine parallele Einfrequenz-Kapazitätsmessung (Messung mit Lock-In-Verstärker) ermöglichen. Bei diesen potentiodynamischen Messungen wird das Potential linear mit der Zeit erhöht (anodischer Durchlauf, Oxidation) oder erniedrigt (kathodischer Durchlauf, Reduktion). In den Darstellungen wird die Stromdichte über dem Potential aufgetragen. Durch numerische Integration der Ströme lassen sich auch Darstellungen der Ladung über dem Potential erstellen.

Bei Eisenwerkstoffen liegt die Elektrode bei beginnender Wasserstoffentwicklung normalerweise schichtfrei vor und zeigt aktive Korrosion. Bei Potentialerhöhung um einige 100 mV steigt der Strom steil an und fällt sofort wieder ab, wenn sich die Probe passiviert (Flade-Potential), also mit einer schlecht ionen- und elektronenleitenden Oxidschicht überzieht, die die Korrosion reduziert. Bei weiterer Erhöhung um ca. 1 V steigt der Strom zur Sauerstoffentwicklung an, parallel dazu zeigt sich verstärkte Korrosion (transpassive Korrosion). Bei Potentialerniedrigung bleibt die Passivschicht erhalten, bis sie dann bei beginnender Wasserstoffentwicklung reduziert wird und sich die Probe wieder aktiviert. Abhängig von Legierungs- und Elektrolytzusammensetzung kann die Passivschicht auch schon bei niedrigeren Potentialen zerstört werden und dann eine sehr schnelle aktive Auflösung des Metalls ermöglichen. Auch hierbei kann sich eine Deckschicht

(Elektropolierschicht) bilden, die aber eher den Charakter einer Ausfällungsschicht zeigt: gel- bis honigartige Konsistenz, hoher Elektrolytgehalt, relativ große Ionenleitfähigkeit.

Die Potentialänderung dU/dt wird im Allgemeinen $< 100 \text{ mVs}^{-1}$ gewählt, mit der Aufsatzzelle und ihren günstigen elektrischen Parametern lassen sich problemlos Werte bis 1 Vs^{-1} oder mehr verwenden. Das verkürzt die Zeit für eine Einzelmessung.

3.2.2 Potentiostatische Transienten

Bei diesen Messungen wird das Potential sprunghaft in sehr kurzer Zeit ($t \approx 1 \text{ }\mu\text{s}$) geändert und danach die Stromantwort des Systems gemessen. Vor und nach dem Sprung wird das Potential konstant gehalten. Da die Systemantwort oft logarithmisch mit der Zeit abklingt, ist eine Auftragung $\log i$ gegen $\log t$ sinnvoll. Viele Prozesse folgen formal einem einfachen Zeitgesetz

$$\text{Gl. 14} \quad i \propto t^n$$

Dann ergeben sich lineare Bereiche im Transienten mit der Steigung n .

Elektronische Prozesse sind sehr schnell und laufen gewöhnlich bei Zeiten $\ll 1 \text{ ms}$ ab. So ist die Umladung der Elektrodenkapazität nach einigen $10 \text{ }\mu\text{s}$ weitgehend abgeschlossen. Relaxationsprozesse von Dipolen in den Passivschichten zeigen sich im Zeitfenster zwischen $10 \text{ }\mu\text{s}$ und einigen ms. Ionische Transportprozesse sind langsamer, sie laufen nennenswert erst bei Zeiten $> 1 \text{ ms}$ ab.

3.3 Ergebnisse

3.3.1 Potentiodynamische Messungen

Der anodische Abtrag lässt sich in 3 Perioden auftrennen:

Periode 1 ist die Vorperiode, bei der noch kein Abtrag erfolgt, weil die Oberfläche durch eine metastabile Oxidschicht geschützt wird. Auf unvorbehandelten (geläppten) oder elektropolierten Proben wird im niedrigen Potentialbereich ein Widerstand dieser Passivschicht gefunden, der im Bereich von $20 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ bis $20 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ liegt (Abb. 43). Kapazitätsmessungen mit der Lock-In-Methode ergeben eine potentialabhängige Kapazität, die von ca. $100 \text{ }\mu\text{Fcm}^{-2}$ bei niedrigen Potentialen auf ca. $15 \text{ }\mu\text{Fcm}^{-2}$ bei hohen Potentialen abfällt.

Periode 2 ist die Durchbruchperiode mit beginnender Auflösung, in der der Übergang von der isolierenden Oxidschicht zur ionenleitenden Polierschicht stattfindet. Sie ist durch den Stromanstieg charakterisiert, der bei kleinen Tropfendurchmessern sprunghaft und potentialabhängig wird (z. B. Abb. 45).

Periode 3 ist die stationäre Auflösung. Dabei wurden im Bereich von 0 bis 0.6 V lineare Stromspannungskurven gemessen, die einen Polarisationswiderstand R_p von ca. $0.5 \Omega\text{cm}^2$ ergeben (Abb. 43). Dieser setzt sich aus einem Anteil des Elektrolyten R_{el} , der Polierschicht R_{pol} und des Durchtritts R_D (Phasengrenze) zusammen,

$$R_p = R_{el} + R_{pol} + R_D$$

Da der Elektrolytwiderstand bei $0.3\text{-}0.5 \Omega\text{cm}^2$ liegt, müssen die Widerstände der Polierschicht und der Phasengrenze kleiner sein.

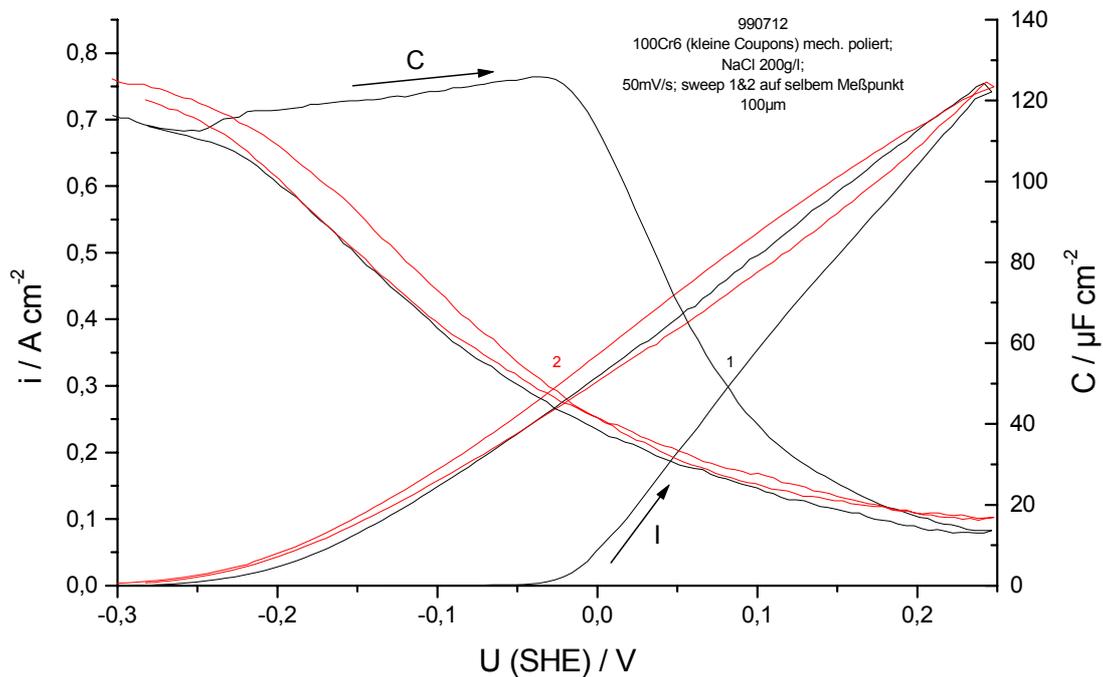


Abb. 43 Stromspannungskurven der anodischen Auflösung, Probe geläpft, Messung mit $100 \mu\text{m}$ Tropfendurchmesser, 2 aufeinander folgende Durchläufe am selben Ort, Nr. 1 erster Durchlauf, Nr. 2 zweiter Durchlauf, simultane Aufnahme der Elektrodenkapazität. Bei dieser Messung beginnt die anodische Auflösung im ersten Durchlauf erst bei ca. 0 V , der Polarisationswiderstand liegt bei ca. $0.36 \Omega\text{cm}^2$ und wird hauptsächlich durch den Elektrolytwiderstand bestimmt; $dU/dt = 50 \text{ mV/s}$, 200 g/l NaCl , ca. $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Abb. 43 zeigt Strom-Spannungskurven und die dazugehörige Kapazität, zweier Messungen, die nacheinander am selben Ort durchgeführt wurden. Auffällig ist, dass beim ersten anodischen Durchlauf die Auflösung erst bei ca. 0 V einsetzt. Die Kapazität ist im ersten Durchlauf bis zur

beginnenden Auflösung nahezu konstant und bleibt mit ca. $120 \mu\text{Fcm}^{-2}$ sehr groß, um dann mit beginnender Auflösung auf Werte um $15 \mu\text{Fcm}^{-2}$ abzusinken. Im zweiten anodischen Durchlauf ist bei -0.3 V die gleiche Kapazität zu beobachten wie bei Durchlauf 1, jedoch bleibt sie im Gegensatz zu Durchlauf 1 nicht konstant, sondern fällt simultan zur jetzt schon bei -0.3 V beginnenden anodischen Auflösung.

Abb. 44 zeigt Messungen wie in Abb. 43, allerdings wurde die Probe zusätzlich mechanisch poliert (P4000). Messungen wurden an 6 verschiedenen Punkten durchgeführt.

Die stationären Kapazitätskurven im Bereich von 10 % reproduzierbar.

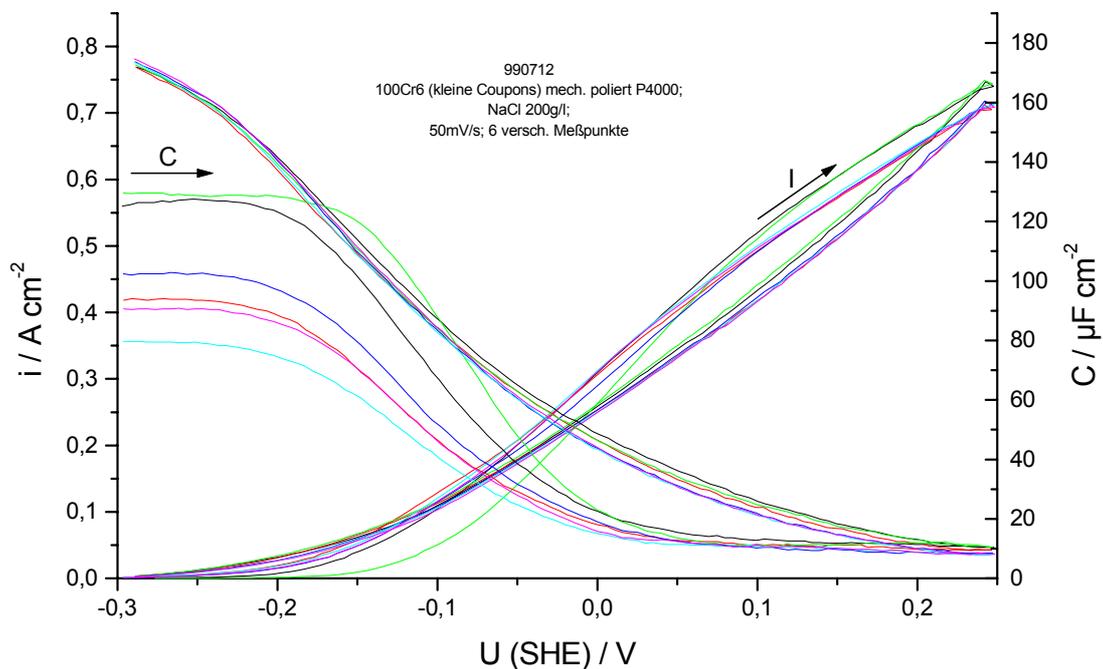


Abb. 44 Cyclovoltamogramme und Kapazitäten an 6 verschiedenen Messpunkten auf mechanisch polierten (P4000) Proben ohne Wartezeit, $100 \mu\text{m}$ Tropfendurchmesser, $dU/dt = 50 \text{ mV/s}$, 200 g/l NaCl , ca. $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Die Kurven ähneln weitgehend dem zweiten Durchlauf aus Abb. 43 und sind durch den Poliervorgang und die daraus resultierende geringe Rauigkeit gut reproduzierbar. Bei den Kapazitäten fällt auf, dass an den Orten, auf denen die Auflösung relativ spät beginnt, die Kapazität bei -0.3 V besonders hoch ist.

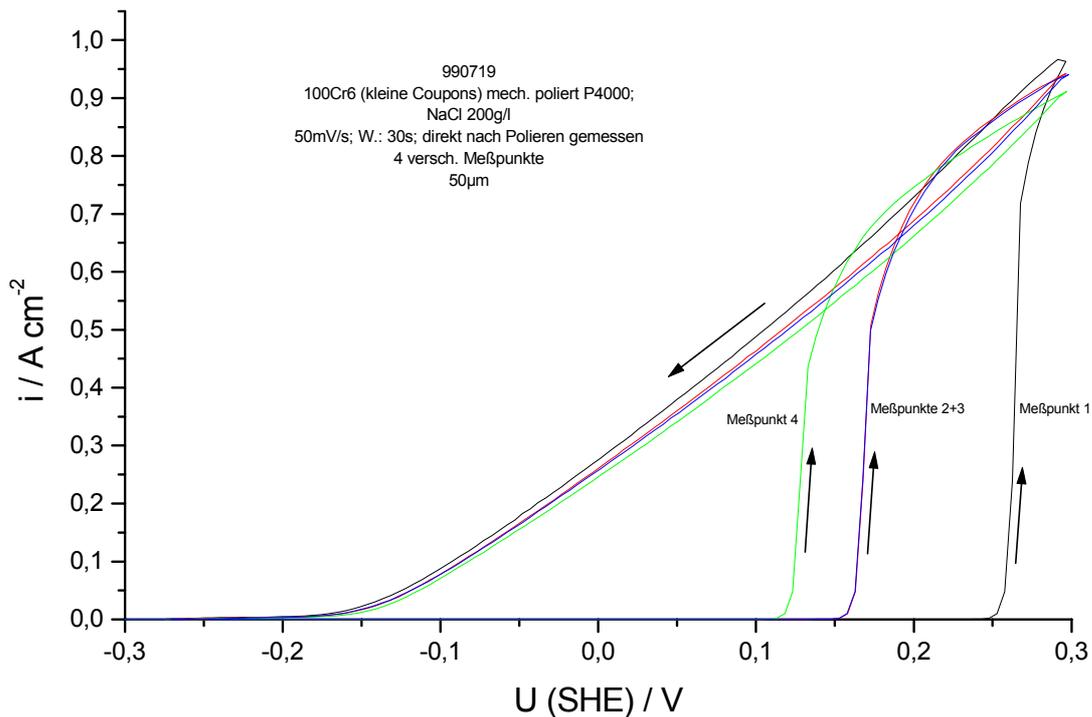


Abb. 45 Strom-Spannungskurven ähnlich Abb. 44, aber mit 50 µm Tropfendurchmesser und 30 s Wartezeit bei -0.32 V, mechanisch mit P4000 poliert.

Die bisherigen Strom-Spannungskurven zeigten einen eher geringen Einfluss der Vorbehandlung. Der gekrümmte Verlauf könnte darauf hinweisen, dass die Kurven als Mittelwert von verschiedenen ortsabhängigen Einzelsignalen entstanden sind. Deshalb wurden die Messungen mit einer kleineren Kapillare mit einem Messfleck von 50 µm Durchmesser wiederholt. Außerdem wurde nach Aufsetzen der Kapillare eine Wartezeit von 30 s bei einem Potential von -0.32 V eingefügt.

Abb. 45 vergleicht Messungen an vier Orten. Auffällig ist, dass der langsame Anstieg im Bereich von -0.2 V nicht mehr beobachtet wird, sondern dass die Kurven erst bei Potentialen > 0.1 V einen steilen Anstieg zur anodischen Auflösung zeigen und dass dieses Durchbruchpotential deutlich ortsabhängig ist. Insgesamt kann der Durchbruchbereich zwischen 0.1 und 0.5 V variieren. Die kathodischen Rückläufe sind nahezu linear und zeigen damit eine ohmsche Charakteristik mit einem Widerstand von $0.5 \Omega \text{ cm}^2$, welcher hauptsächlich durch den Elektrolytwiderstand der Zelle verursacht wird.

In dieser Messung wird die Ortsauflösung der Aufsatzzelle ausgenutzt. Durch die Halbierung des Kapillardurchmessers wird die Fläche und damit die Wahrscheinlichkeit, eine Oberflächenstörung

im Messpunkt mit einzuschließen geviertelt. Untersucht man die Oberfläche dieser Stellen der Probe mit REM und EDX (Energy Dispersive X-Ray), so lassen sich mitunter Einschlüsse finden (s. Abb. 46). Die Elementaranalyse des Einschlusses (Tab. 5) deutet zwar auf ein chemisch inertes Mischoxid aus Aluminium, Magnesium, Calcium und Eisen hin, die durch den Einschluss gebildeten Spalten und Hohlräume, in denen eine gute Konvektion des Elektrolyten verhindert wird, begünstigen allerdings durch pH-Verschiebung eine Spaltkorrosion. Das Vorhandensein eines solchen Einschlusses in einem Messpunkt der Aufsatzzelle beeinflusst damit das Potenzial, bei welchem die aktive Auflösung einsetzt. Sind viele große Einschlüsse vorhanden, ist es niedrig, bei wenigen Einschlüssen ist ein höheres Potenzial nötig.

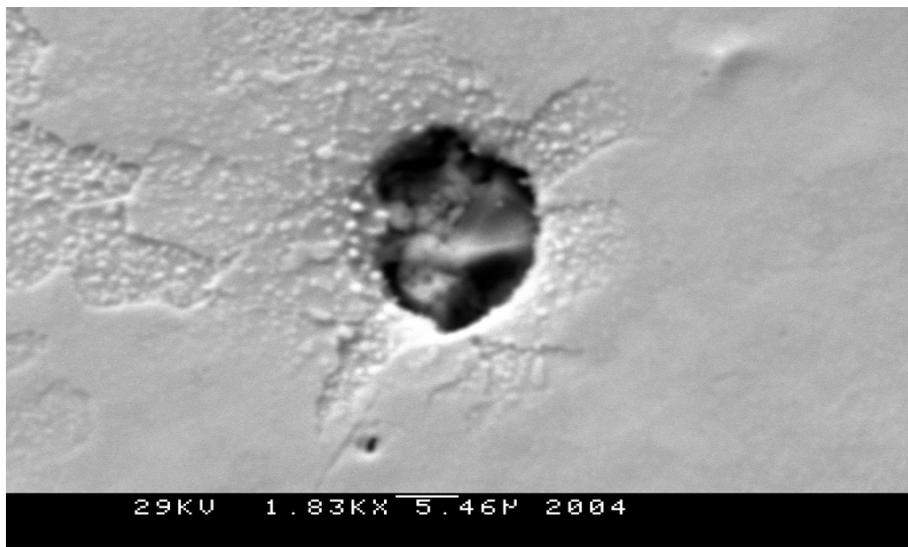


Abb. 46 REM-Aufnahme eines Einschlusses.

Tab. 5

Zusammensetzung der Inklusionen (EDX)	
At.-%:	Element:
43	O
9	Mg
35	Al
9	Ca
3	Fe

Der anodische Durchbruch der Passivschicht lässt sich nicht bis zu beliebig hohen Potenzialen verschieben, meist bricht die Schicht zwischen 1.5 und 2 V durch. Abb. 47 zeigt Stromdichte und

Ladung einer solchen Messung. Der Durchbruch beginnt bei 1.46 V, die Stromdichte steigt schnell an, und steigt auch nach der Potentialumkehr bei 1.5 V weiter an. Wenn die Stromdichte 1.5 Acm^{-2} erreicht hat, sind etwa 8 Ccm^{-2} umgesetzt worden. Offensichtlich erhöhen Korrosionsprodukte den Elektrolytwiderstand vor der Metalloberfläche, evt. wird die Kapillare von O_2 , Cl_2 oder H_2 blockiert. Erst bei 0.25 V bzw. bei Stromdichten von 0.6 Acm^{-2} wird der Zellwiderstand von $0.5 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ wieder erreicht.

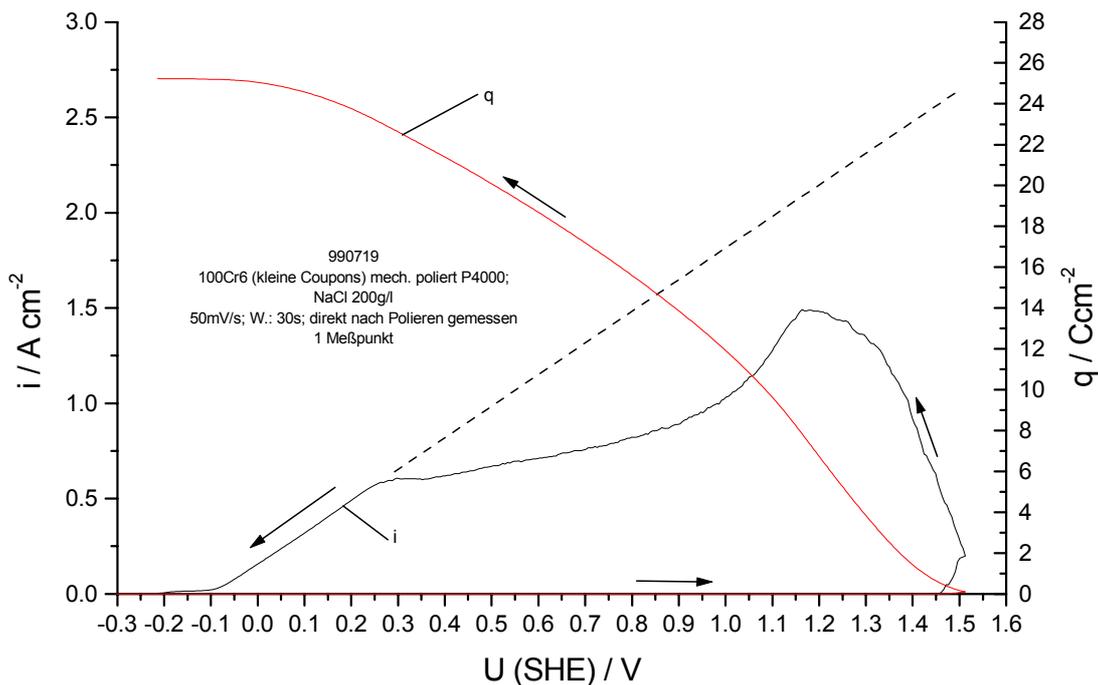


Abb. 47 Durchbruch im Hinlauf ab 1.46 V und anodische Auflösung einer Passivschicht mit wenig Fehlstellen. Zusätzlich ist die umgesetzte Ladung q angegeben, Tropfendurchmesser $50 \mu\text{m}$, Wartezeit vor dem ersten Durchlauf 30 s bei -0.32 V , mechanisch mit P4000 poliert. Aus der gestrichelten Linie lässt sich der Elektrolytwiderstand der Zelle zu ca. $0.5 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ bestimmen. Bei einer Ladung von ca. 8 Ccm^{-2} beginnt der anodische Strom zu fallen, verursacht durch Reaktionsprodukte in der Kapillare.

3.3.2 Potentiostatische Transienten

Abb. 48 zeigt zwei Pulse, aufgenommen im Abstand von 20 s auf dem selben Messfleck. Die während der Vorpolarisationsphase gebildete Passivschicht wird durch das Pulsieren entfernt, zwei

kurz aufeinander folgende Pulse auf der selben Stelle müssen sich also unterscheiden. Während beim Transienten 1 die Stromdichte erst nach 10 s ihr Maximum erreicht, startet Transient 2 schon fast mit der Maximalstromdichte.

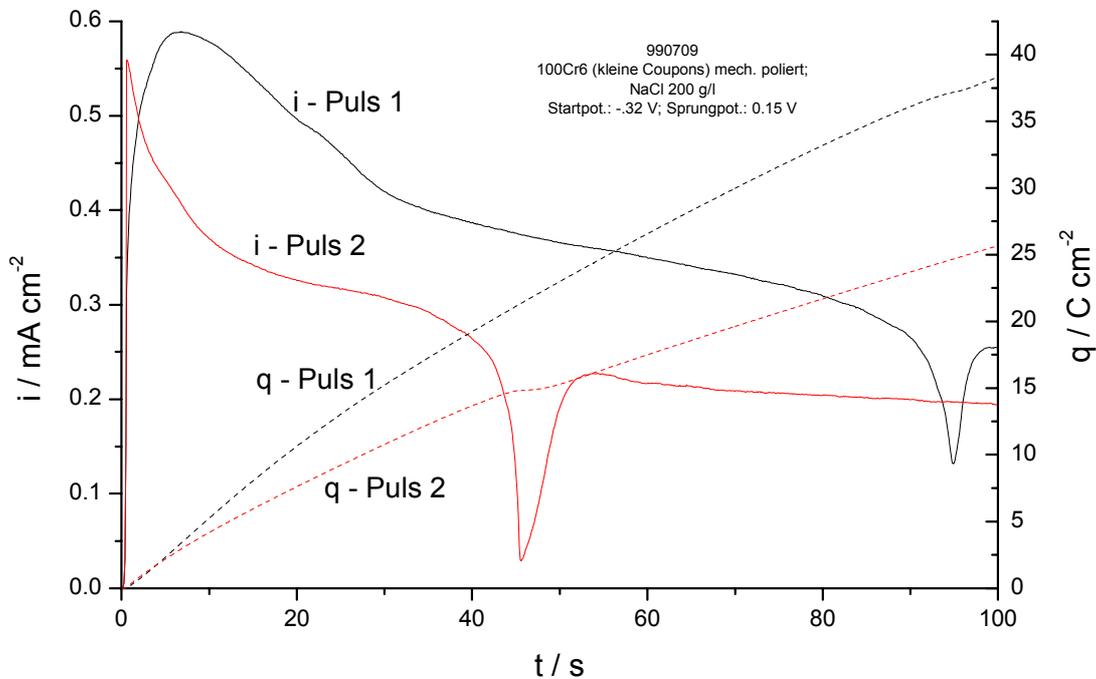


Abb. 48 Zwei Stromtransienten der Potentialsprünge von -0.32 V nach 0.15 V , nacheinander an der selben Stelle aufgenommen; geläppte Proben, $100\ \mu\text{m}$ Tropfendurchmesser, 200 g/l NaCl , ca. $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Zeitauflösung des Pulsexperimentes in Abb. 48 reicht nicht aus, um Aussagen über die Vorgänge in den ersten μs bis ms zu treffen. Daher wurden Pulsexperimente mit einer weitaus höheren Zeitauflösung (bis hin zu μs in den ersten $100\ \mu\text{s}$) unternommen. Mit dem typischen Elektrolytwiderstand der Zelle von $0.5\ \Omega\text{cm}^2$ und der maximalen Doppelschichtkapazität von $120\ \mu\text{Fcm}^{-2}$ ergibt sich eine Zeitkonstante τ von ca. $60\ \mu\text{s}$. Innerhalb dieser Zeit wird nur die Doppelschichtkapazität umgeladen. Verglichen mit einer Makrozele und dem Experiment an einer großflächigen Blechelektrode, bei dem man einen Elektrolytwiderstand in der Größenordnung von ca. $5\ \Omega\text{cm}^2$ erhält, ist die Doppelschichtumladung in der Aufsatzzelle ca. 10-mal schneller abgeschlossen.

Das Puls-ECM verwendet gepulsten Gleichstrom mit Frequenzen von ca. $50\ \text{s}^{-1}$ und Pulslängen im ms -Bereich, zur Untersuchung dieser Pulse ist eine Zeitauflösung im μs -Bereich notwendig. Abb.

49 zeigt ein solches Experiment mit hoher Zeitauflösung. Es wurde auf mechanisch mit P4000 poliertem 100Cr6 durchgeführt, der Elektrolyt ist NaCl_{aq} (20 %). Es wurde von einem Potenzial von -0.3 V nach 30 s Vorpolarisation auf das jeweils angegebene Endpotenzial gesprungen. Nach obigen Überlegungen wird bis $t = 5 \cdot 10^{-5}$ s die Doppelschichtkapazität umgeladen, danach vergehen je nach Sprungpotenzial variable Zeiten, bis die Stromdichte erneut zu steigen beginnt. Obwohl mit aktivierender NaCl-Lösung gearbeitet wird, scheint also bereits bei -0.3 V eine Passivschicht gebildet zu werden, die im anschließenden Puls erst angegriffen werden muss. Dies dauert bei einem Sprungpotenzial von 1 V ungefähr 10 ms.

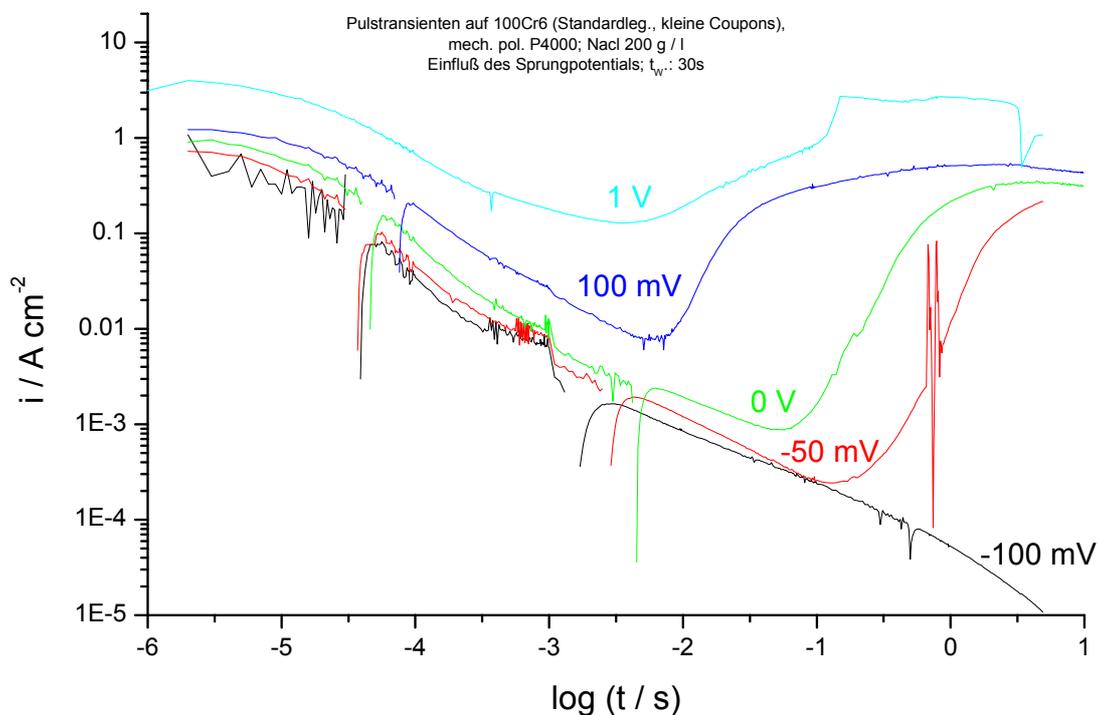


Abb. 49 Beim Puls-ECM werden Pulsdauern im Bereich von ms bei Frequenzen von 50 s^{-1} angewandt. Um die ablaufenden elektrochemischen Prozesse untersuchen zu können, sind Pulstransienten mit einer Zeitauflösung der Stromdichte im μs -Bereich notwendig. Die Aufsatzzelle ermöglicht aufgrund ihres niedrigen Elektrolytwiderstandes solche Messungen. Das Diagramm zeigt den Einfluss des Sprungpotentials, nachdem die Oberfläche für 30 s bei -0.3 V polarisiert wurde; mechanisch mit P4000 polierte Proben, 100 μm Tropfendurchmesser, 200 g/l NaCl, ca. 25 °C.

Auch der Einfluss der Wartezeit beim Startpotential (-0.3 V) auf das verzögerte Einsetzen der anodischen Auflösung ist in den zeitlich hochaufgelösten Stromtransienten zu erkennen. Abb. 50 zeigt die Stromtransienten eines Pulsexperimentes, bei dem für die angegebenen Zeiten auf dem Startpotential von -0.3 V polarisiert worden ist, um dann nach 0 V zu springen. Je größer die Wartezeit ist, desto länger ist die Verzögerung des Einsetzens der anodischen Auflösung nach dem Puls.

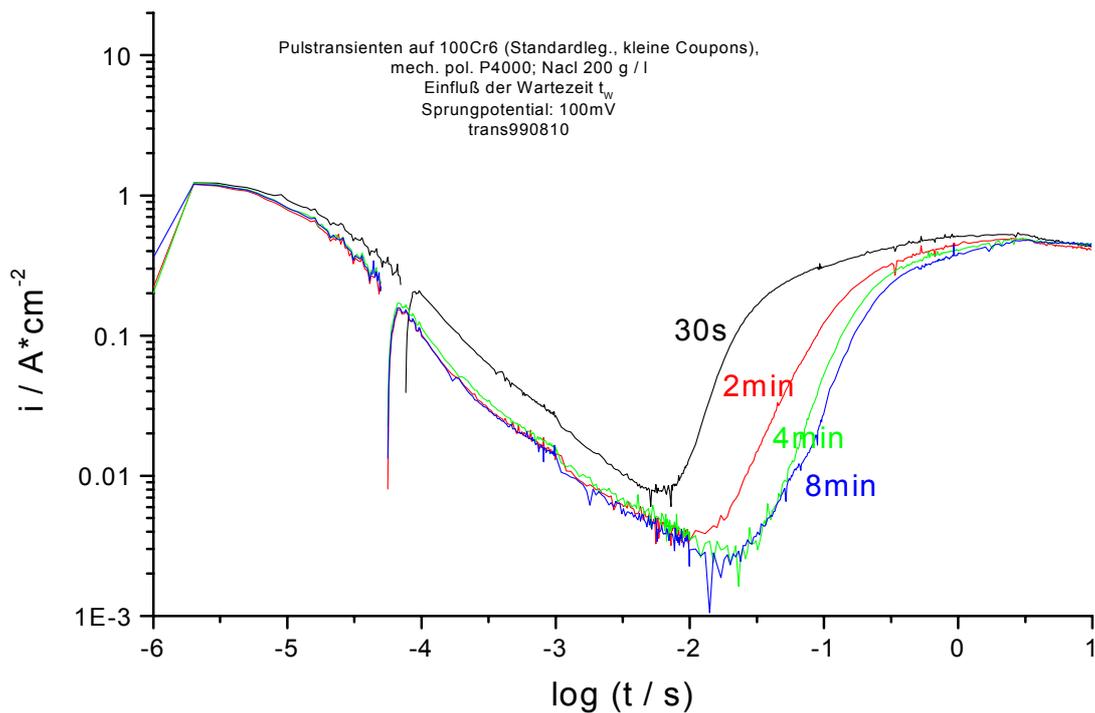


Abb. 50 Stromtransienten von Spannungspulsen, Startpotential -0.3 V bei unterschiedlichen Wartezeiten, Sprungpotential 0 V, je größer die Wartezeit, desto länger ist die Verzögerung des Einsetzens der anodischen Auflösung; 100Cr6, mechanisch P4000 poliert, NaClaq 20 %, ca. 20 °C.

Bis hier wurde der Abtrag bei vergleichsweise geringen Stromdichten im Bereich bis max. 10 Acm^{-2} untersucht. Beim ECM werden jedoch deutlich höhere Stromdichten (ab 50 Acm^{-2}) benutzt. Daher wurden auch Pulsexperimente in diesem Stromdichtebereich an Reineisenproben (Gehalt Fe > 99.99 %) durchgeführt. Da der aktivierende Elektrolyt NaCl aufgrund seiner Neigung, Lochfraß zu erzeugen, für ECM-Anwendungen, in denen eine glatte Oberfläche gefordert wird, schlecht geeignet ist, und die Entstehung von Cl_2 während des Abtrags unerwünscht ist, wurden die

folgenden Experimente in NaNO_3 -Lösung durchgeführt. Im Gegensatz zu NaCl greift es die Oxidschicht auf dem Stahl nicht aktiv an.

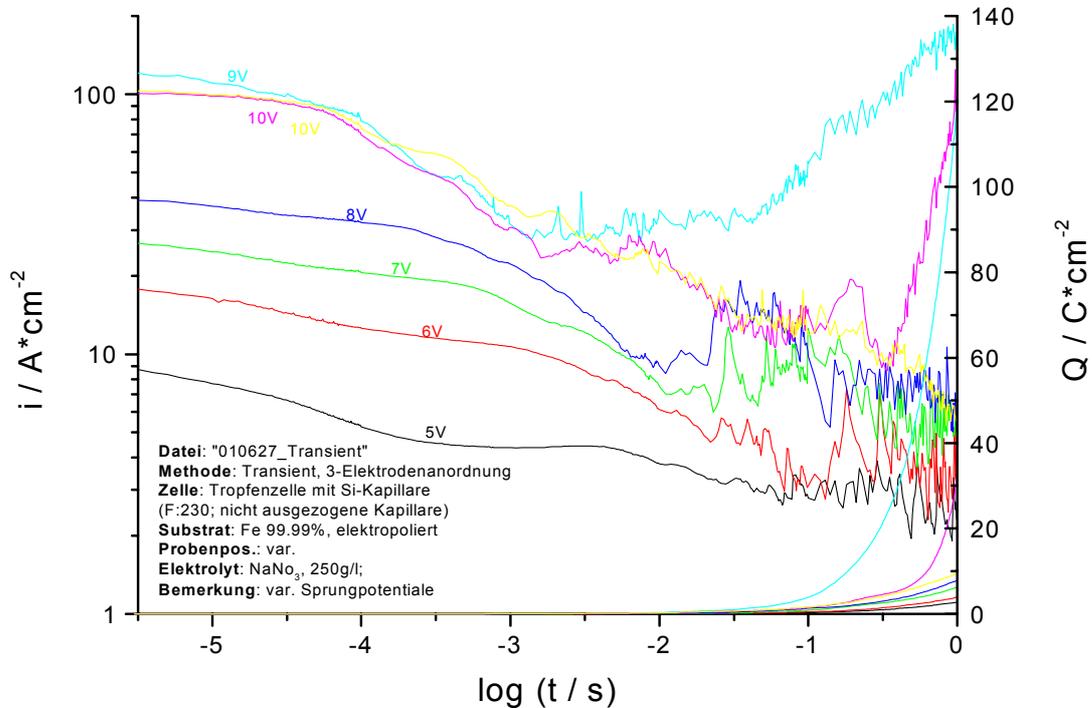


Abb. 51 Fe 99.99%, elektroliert NaNO_3 250 g/l Initial Potential: 0.4 V (SHE) Sprungpotential: verschieden; bereits bei 9 V sind Stromdichten von über 100 Acm^{-2} erzielbar, was einem Elektrolytwiderstand unter $0.1 \Omega\text{cm}^2$ entspricht. Dies wird durch Reduktion des Abstandes der Gegenelektrode zur Arbeitselektrode auf ein Minimum erreicht.

Abb. 51 zeigt das Pulsexperiment auf einer elektrolierten Reineisenprobe mit unterschiedlichen Sprungpotenzialen. Mit 9 V werden bereits Stromdichten über 100 Acm^{-2} erreicht. Dies zeigt, dass mit der Aufsatzzelle Elektrolytwiderstände deutlich unter $0.1 \Omega\text{cm}^2$ erreichbar sind. Der Abstand von Arbeits- und Gegenelektrode muss dazu auf ein Minimum reduziert werden. Allerdings ist auch ein gravierender Nachteil der Zelle mit stationärem Elektrolyten zu erkennen, ab einer gewissen Pulsdauer wird der Stromtransient sehr stark verrauscht, abhängig vom Sprungpotential bzw. der Stromdichte ist dies bei 10 ms (5 V) bzw. schon bei 1 ms (9 bzw. 10 V) der Fall. Die Transienten beginnen alle ungefähr bei der gleichen geflossenen Ladungsmenge von ca. 100 mCcm^{-2} zu rauschen. Durch die sehr starke O_2 und H_2 Gasentwicklung wird die Kapillare

verstopft, eine Messung ist zwar noch bis zu wesentlich höheren Ladungen von über 100 Ccm^{-2} möglich, jedoch werden die Bedingungen durch fluktuierenden Elektrolyten und starke Gasentwicklung zunehmend unreproduzierbar, was am immer stärkeren Rauschen zu erkennen ist. Die geflossene Ladung von 0.1 Ccm^{-2} , bis zu welcher die Messung noch als verlässlich gelten kann, ist deutlich kleiner, als im potentiodynamischen Experiment von Abb. 47. Dies liegt am kleineren Abstand von GE zu AE und dem damit kleineren Volumen zwischen beiden Elektroden. Dass tatsächlich die heftige Gasentwicklung für das verrauschte Stromsignal verantwortlich ist, zeigt das Pulsexperiment in Abb. 52. Es stellt einem Spannungssprung von -0.4 V nach 10 V bei Normaldruck (100 kPa) einen bei 2 MPa gegenüber. Durch den hohen Druck wird die Löslichkeit der beiden Gase im Elektrolyten herauf und die Tendenz zu Gasblasenbildung herabgesetzt. Bei 2 MPa bleibt der Stromtransient bis 100 ms nahezu rauschfrei, jedoch beginnt schon bei 1 ms die Stromdichte abzunehmen. Dies liegt an der hohen Kationenkonzentration vor der Anode, die Lösung beginnt zu übersättigen, alle Wassermoleküle sind nach kurzer Zeit komplett für die Solvation verbraucht. Es ist somit ein indirekter Beweis für die Bildung einer hochkonzentrierten und hochviskosen Lösung von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ bzw. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

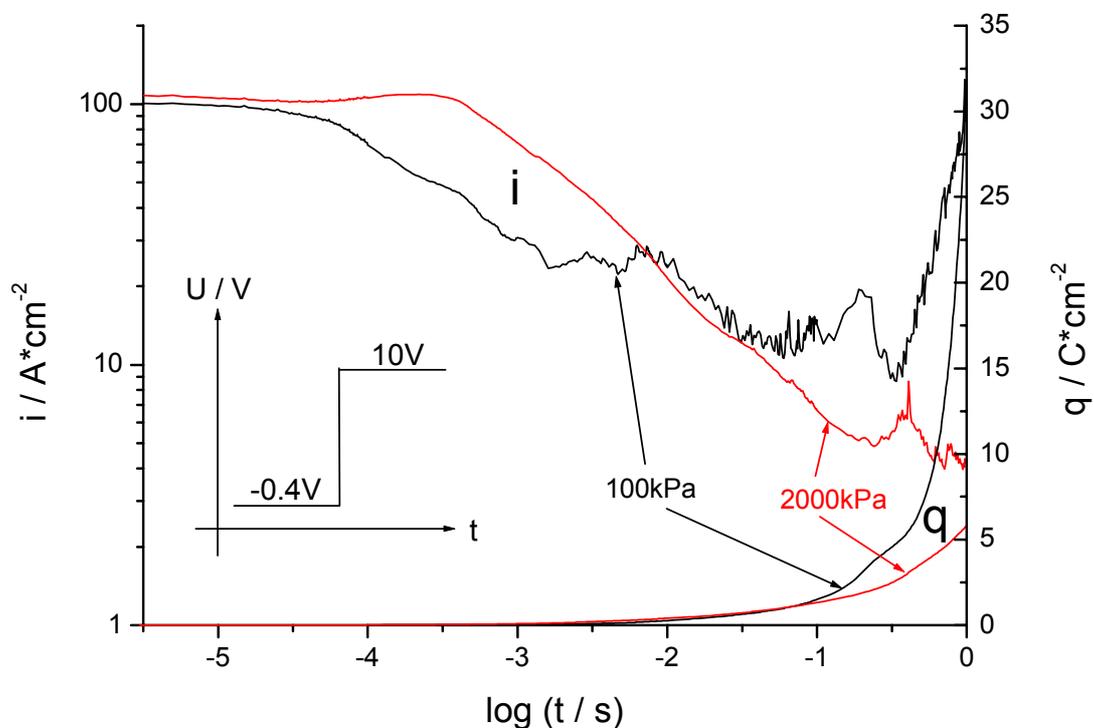


Abb. 52 Einfluss des Druckes: bei Umgebungsdruck (100 kPa) beginnt der Stromtransient bereits bei 10^{-3} s zu verrauschen, bei einem Druck von 2 MPa ist dies erst nach 100 ms der Fall; durch den

hohen Druck wird die Löslichkeit der entstehenden Gase O_2 und H_2 , welche für das Rauschen aufgrund der Verstopfung der Kapillare verantwortlich sind, heraufgesetzt; Fe 99.99 %, elektroliert $NaNO_3$ 250 g/l Initial Potential: $-0.4 V$ (SHE) Sprungpotential: $10 V$

Dieses Experiment ist praxisrelevant, beim Puls-ECM wird die Gegenelektrode 50x in der Sekunde auf die Arbeitselektrode zubewegt und ab einer Annäherung von ca. $10 \mu m$ bestromt. In den gebildeten engen Kavitäten ist der Elektrolytaustausch bis zum Rückzug der Gegenelektrode gehemmt, außerdem können sich durch die „Kolbenbewegung“ von Gegen- zu Arbeitselektrode große Drücke aufbauen.

3.3.3 Linescans mit freiem Tropfen

Mit der Aufsatzzelle lassen sich auch Linescans aufnehmen. Der Tropfen lässt sich kontinuierlich über die Probe verschieben. Problematisch hierbei sind Schwankungen der Tropfengröße um $\pm 20 \%$ durch die Bewegung und durch eine inhomogene Benetzbarkeit der Probe.

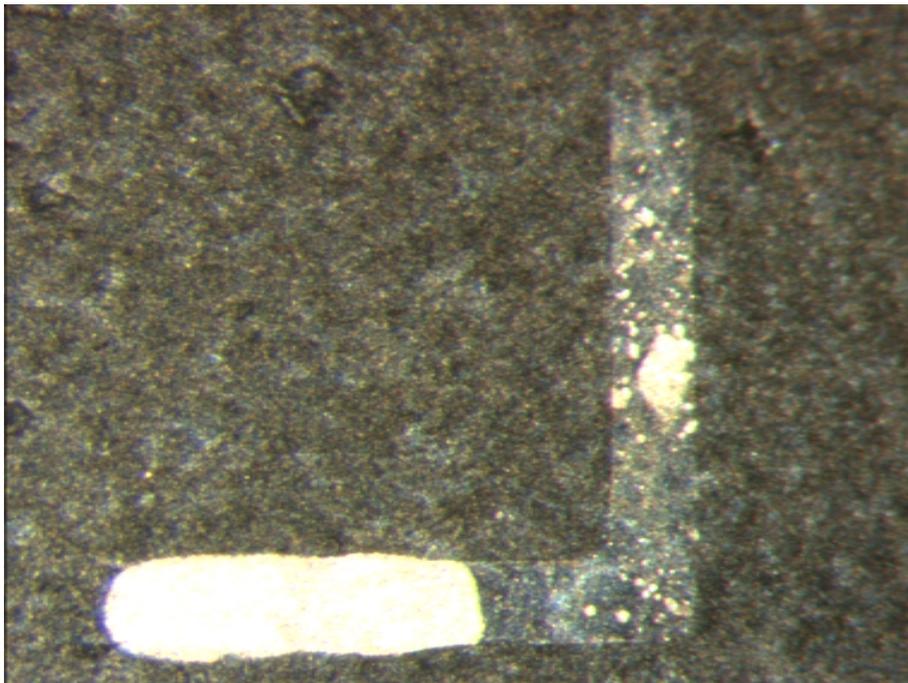


Abb. 53 Elektrochemischer Linescan bei $-0.3 V$, $NaCl$ 200 g/l, Strichbreite ca. $100 \mu m$.

Abb. 53 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Scans mit dem freien Tropfen (Strichbreite ca. $100 \mu m$) über eine plane Probenoberfläche. Das angelegte Potenzial betrug $-0.3 V$, Elektrolyt war $NaCl_{aq}$ 200 g/l.

Der Scan begann links unten mit geringem Vorschub (ca. $10 \mu\text{ms}^{-1}$) und ergab den in der Abbildung hell erscheinenden Bereich. Nach Erhöhung des Vorschubes auf ca. $50 \mu\text{ms}^{-1}$ wird die Kornstruktur deutlicher erkennbar, einzelne Körner oder Bereiche erscheinen hochglänzend. Ursache des unterschiedlichen Verhaltens ist entweder die unterschiedliche kristallographische Orientierung der einzelnen Körner, die zu unterschiedlicher Korrosion oder Passivierung führt, oder einzelne Körner enthalten Inhomogenitäten, die eine stärkere Korrosion in der Umgebung bewirken.

Der Stromtransient eines Scans mit freiem Tropfen bei 0 V über eine mit Beiznarben (Abb. 54) versehene Probe ist in Abb. 55 gezeigt.

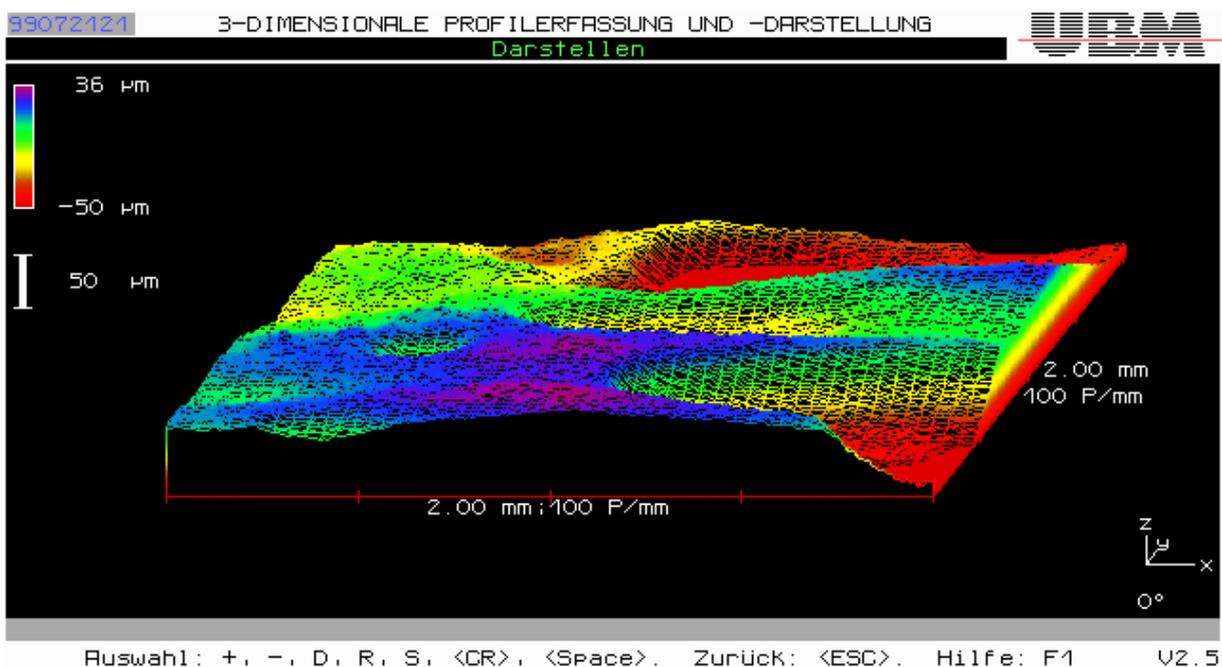


Abb. 54 Profilometrisches Image einer von T. Haisch (Bosch) bearbeiteten ECM-Probe.

Die Stromdichte ist als Funktion der Zeit und damit bei konstantem Vorschub der Zelle des Ortes dargestellt. Bei kontinuierlichem Scan mit freiem Tropfen treten Oszillationen der benetzten Oberfläche auf, die die Stromdichte verfälschen können. Besser, aber auch zeitaufwendiger wäre eine Serie von diskreten Messungen mit Silikondichtung. Die Fläche ist besser reproduzierbar ($\pm 5\%$). Durch die gleichzeitige Aufnahme der elektrischen Größen lassen sich dann grundsätzlich orts- und vorschubsabhängige Profile der Stromdichte i , der Ladung q , der Kapazität C oder des Schichtwiderstands R bestimmen. Die prinzipielle Machbarkeit einer solchen Messung hat Pilaski demonstriert, indem er auf grobkristallinem Hafnium eine Matrix aus 50×50 Punkten mit der Aufsatzzelle automatisch gemessen hat [27, 28].

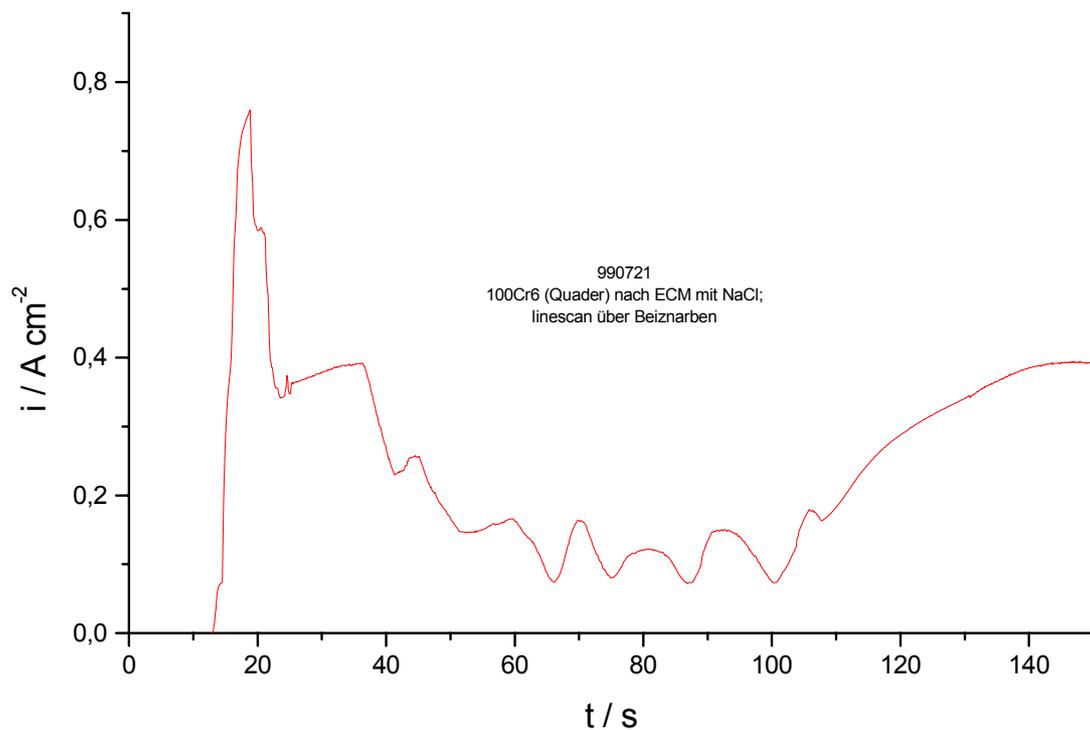


Abb. 55 Scan mit freiem Tropfen über mehrere Beiznarben, die Scanzeit von ca. 140 s entspricht einer Distanz von ca. 20 mm. Die Probe wurde von T. Haisch (Bosch) zur Verfügung gestellt.

3.3.4 Topographie

Mit einem Laser-Profilometer (UBM) wurden die durch die Stromtransienten erhaltenen Abtragsgruben untersucht. In Abb. 56 ist eine solche Ätzgrube zu sehen. Sie wurde mit einer Kapillare von 50 μm erzeugt, durch Abtrag der Fläche unter der Dichtung ist der Durchmesser der Grube auf 80 μm angewachsen. Die Abtragstiefe beträgt 25 μm .

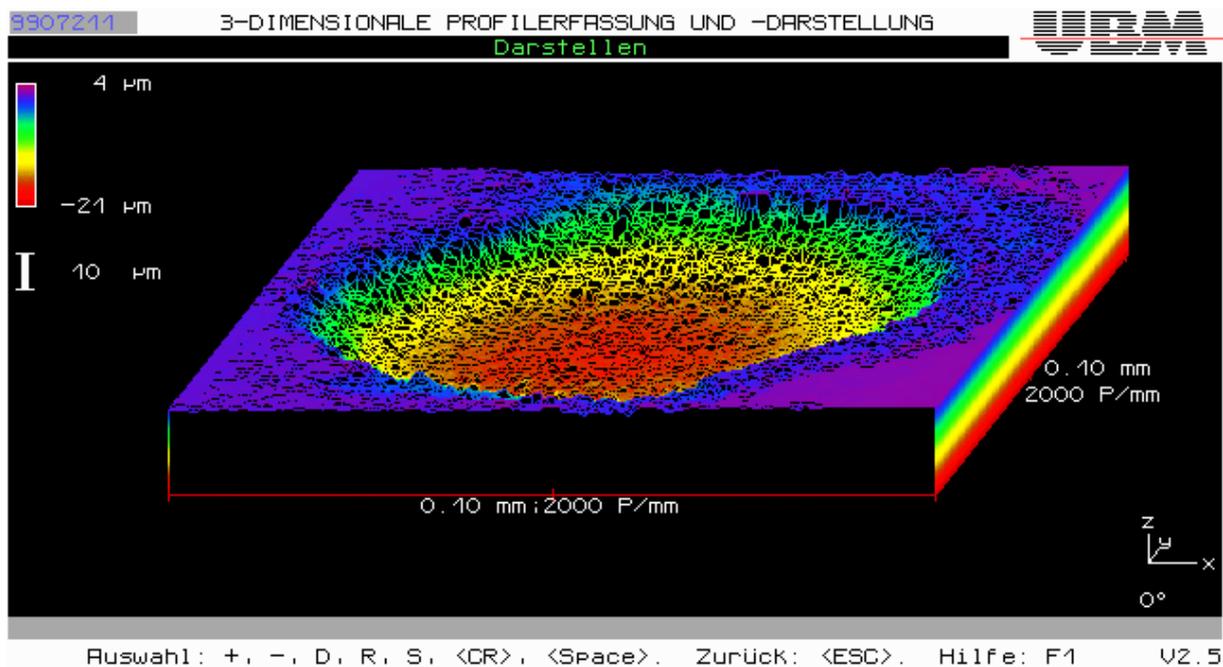


Abb. 56 Profilometrisches Image des Abtrages. Durch Unterätzen der Silikondichtung ist der Durchmesser von 50 auf 80 μm angewachsen.

3.3.5 Hohe Ortsauflösung mit der Aufsatzzelle

Für Messungen der Adsorptionskinetik von korrosionsschützenden Substanzen in Abhängigkeit von der Kristallorientierung der einzelnen Körner einer Reineisenprobe wurden Vorversuche zum lokalen Auflösungsvermögen der Aufsatzzelle gemacht. Abb. 57 zeigt die glänzende Oberfläche einer Reineisenprobe (Gehalt Fe > 99.99 %), darauf sind einzelne Körner und darüber die Aufsatzzelle mit einem Spitzendurchmesser von 10 μm sichtbar.

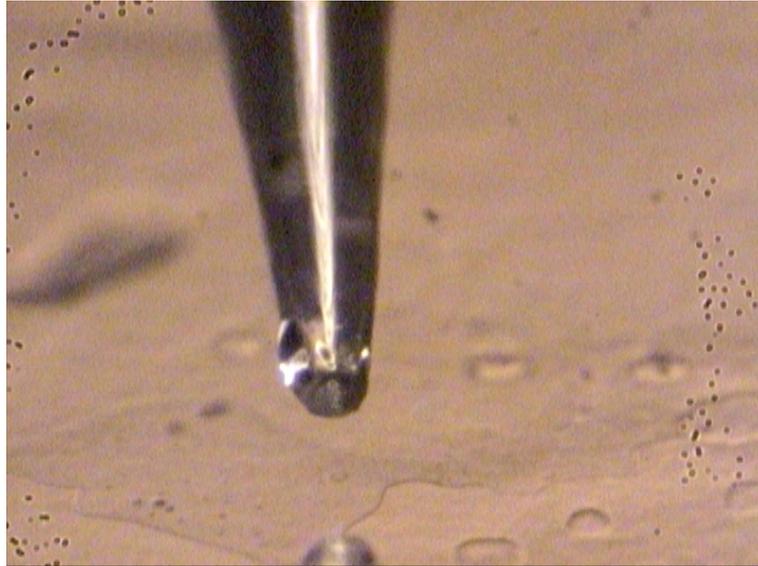


Abb. 57 Aufsatzzelle mit 10 µm Spitzendurchmesser über einer elektroplierten Reineisenprobe. Deutlich sind einzelne Körner der Probe zu erkennen.

In Abb. 58 wird das mit einer Aufsatzzelle mit 10 µm Spitzendurchmesser erhaltene CV (rot) mit einer Messung verglichen, welche in einer Makrozelle durchgeführt wurde (schwarz). Bis auf eine geringe Verschiebung des Potentials von ca. 0.1 V gibt es zwischen beiden Messungen kaum Unterschiede.

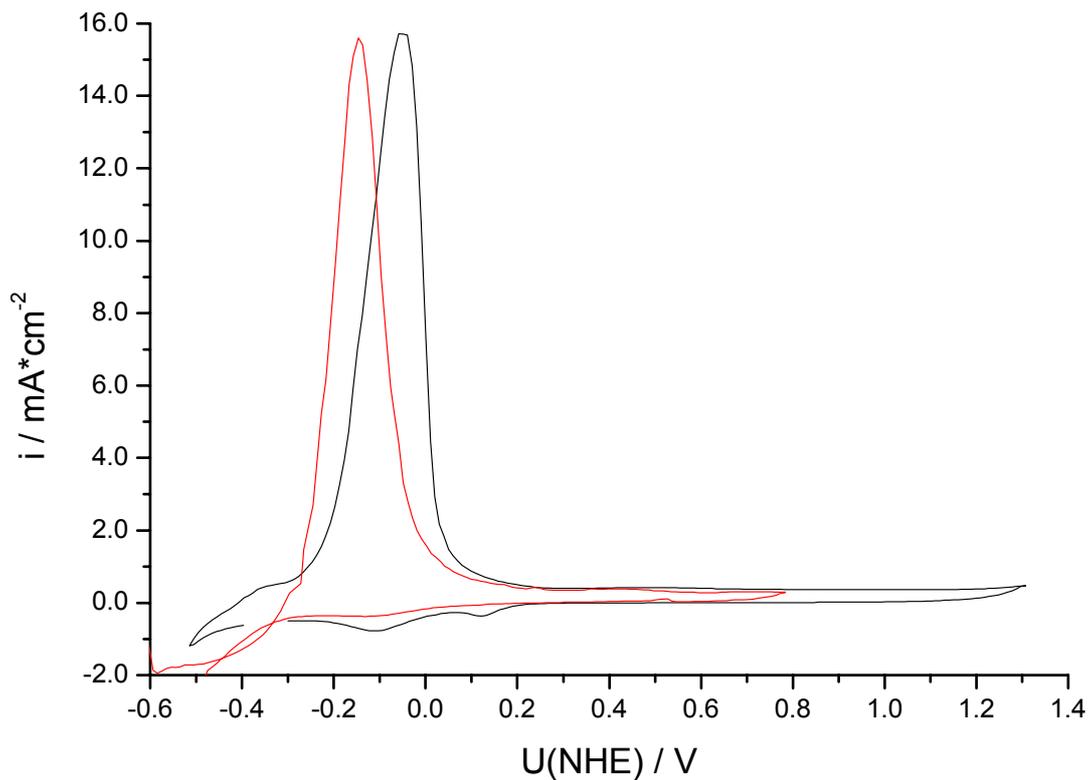


Abb. 58 In einer Makrozelle (schwarz) und mit der Aufsatzzelle (rot) aufgenommene CVs der Reineisenprobe aus Abb. 57; $dU/dt = 0.1 \text{ V/s}$; Acetat-Puffer pH6.

3.3.6 Chemischer Abtrag mit nicht silikonisierter Kapillare

Die Aufsatzzelle mit stationärem Elektrolyten kann für die Untersuchung von Hochstromprozessen, wie dem elektrochemischen Senken eingesetzt werden und liefert besonders mit Pulstransienten wertvolle Ergebnisse. Allerdings ist die Dauer des Experimentes begrenzt durch die fehlende Konvektion im Elektrolyten und damit der Anreicherung von Reaktionsprodukten vor der Arbeitselektrode, die starke Blasenbildung an Arbeits- und Gegenelektrode und dem damit verbundenen Verstopfen der Kapillare. Im Folgenden wird daher eine Möglichkeit aufgezeigt, mit dem bestehenden Aufbau der Aufsatzzelle einen Elektrolytfluss bei hohen Stromdichten über eine längere Zeit zu realisieren.

Dazu wird eine Glaskapillare ausgezogen und auf $250 \mu\text{m}$ Außen- bzw. $80 \mu\text{m}$ Innendurchmesser abgeschliffen. Die Spitze soll im Gegensatz zu den mit Dichtung versehenen Glaskapillaren eine sehr lange Spitze von ca. 1 cm erhalten, was durch eine höhere Temperatur während des

Ausziehens der Kapillare erreicht wird. An dem Gegenelektroden Draht des Kapillarenhalters wird ein 25 µm dicker Pt-Draht angebondet und durch die Glaskapillare geschoben. Die Glaskapillare wird ohne Silikondichtung verwendet (s. z. B. Abb. 59). Durch die variable Einspannung in den O-Ringen des Kapillarenhalters ist eine bequeme und genaue Justage des Gegenelektroden Drahtes in Bezug auf die Stirnfläche der Kapillare möglich. So kann der Draht in der Glaskapillare zurückversetzt oder mit leichtem Überhang fixiert werden (s. Abb. 59 bzw. Abb. 61). Als Probe wird ein Coupon aus 100Cr6-Stahl verwendet, welcher sich in einem Becherglas mit deionisiertem Wasser befindet. Die Kapillare wird in das Wasser eingetaucht und dicht über dem Coupon positioniert. Durch die Kapillare wird nun Elektrolyt gepresst, welcher unverdünnt auf die Probenoberfläche auftrifft, dann aber sehr schnell verdünnt wird. Dadurch wird der elektrochemische Abtrag lokal eingrenzt.

Als Elektrolyt wurde 40 % $\text{NaNO}_3(\text{aq})$ benutzt, im ersten Experiment hing der Gegenelektroden Draht 25 µm aus der Kapillare heraus, beim zweiten Experiment wurde er 25 µm in die Kapillare zurückversetzt montiert.

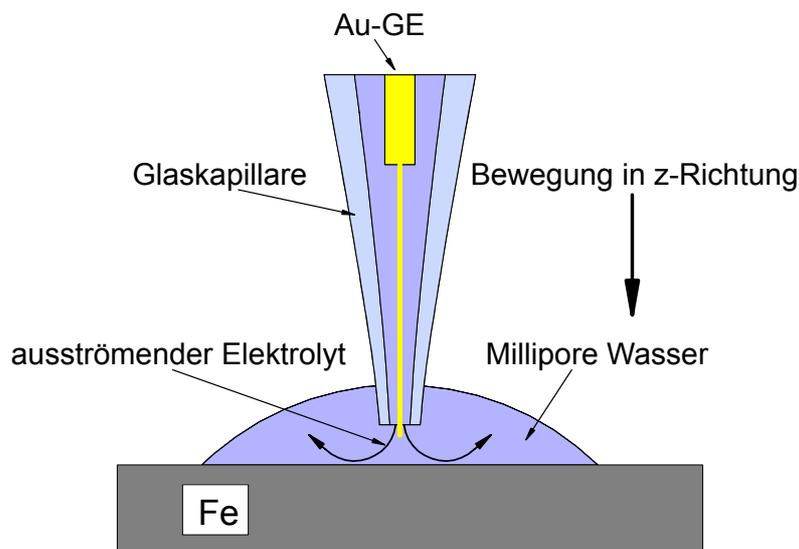


Abb. 59 Schematische Anordnung des Gegenelektroden Drahtes in einer Kapillare ohne Dichtung für ein Hochstromexperiment mit Durchfluss; die Stahl-Probe befindet sich unter deionisiertem Wasser zum Verdünnen des von der Reaktionszone abströmenden Elektrolyten, dadurch wird eine Lokalisation des Abtrags erreicht.

In Experiment Nr. 1 entsteht in einem undefinierten Abtrag eine raue zerklüftete Oberfläche, der Abtrag ist auf mehr als 1 mm ausgedehnt, obwohl der Durchmesser der Kapillare nur 250 µm

beträgt (Abb. 60). In Experiment Nr. 2 entsteht durch den im Vergleich zu Experiment 1 um $50\ \mu\text{m}$ verschobenen und nun $25\ \mu\text{m}$ in der Kapillare sitzenden Gegenelektroden Draht ein sauber definiertes Loch mit scharfen Kanten (Abb. 62).

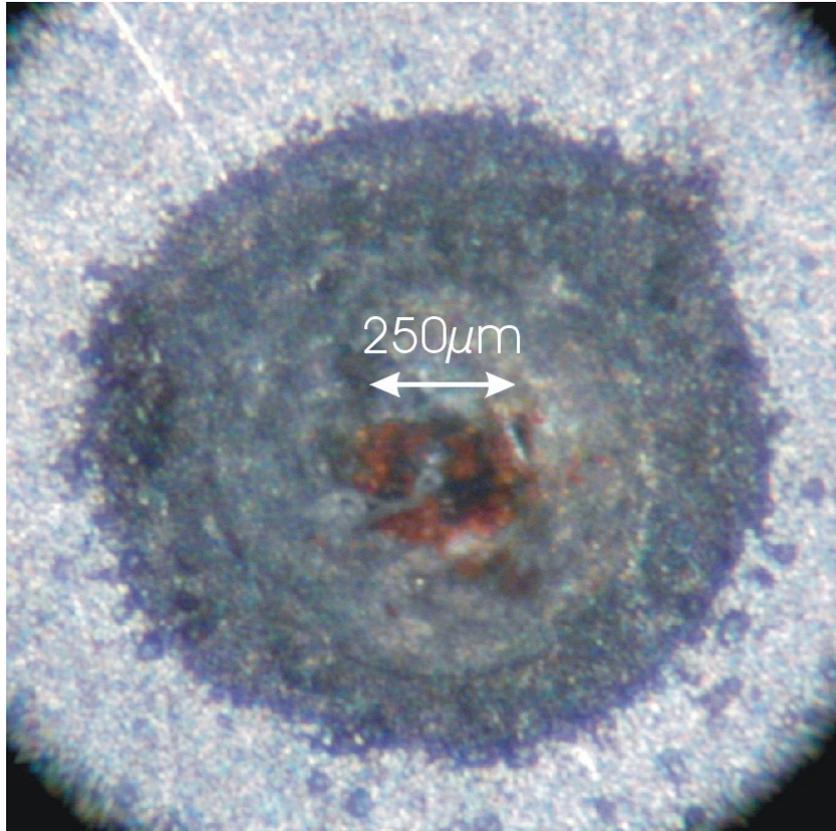


Abb. 60 Mit in Abb. 59 gezeigter Anordnung erhaltene Abtragszone; trotz Deionat erstreckt sich der Abtrag auf einen Durchmesser von mehr als $1\ \text{mm}$ bei einem Kapillarendurchmesser von $25\ \mu\text{m}$.

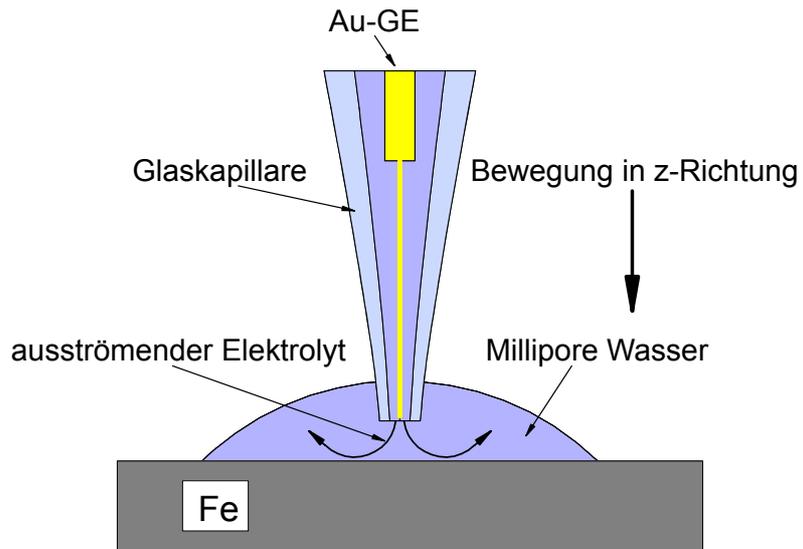


Abb. 61 Ähnliche Anordnung wie in Abb. 59, jedoch ist die Gegenelektrode um $25\ \mu\text{m}$ in die Glaskapillare zurückversetzt.

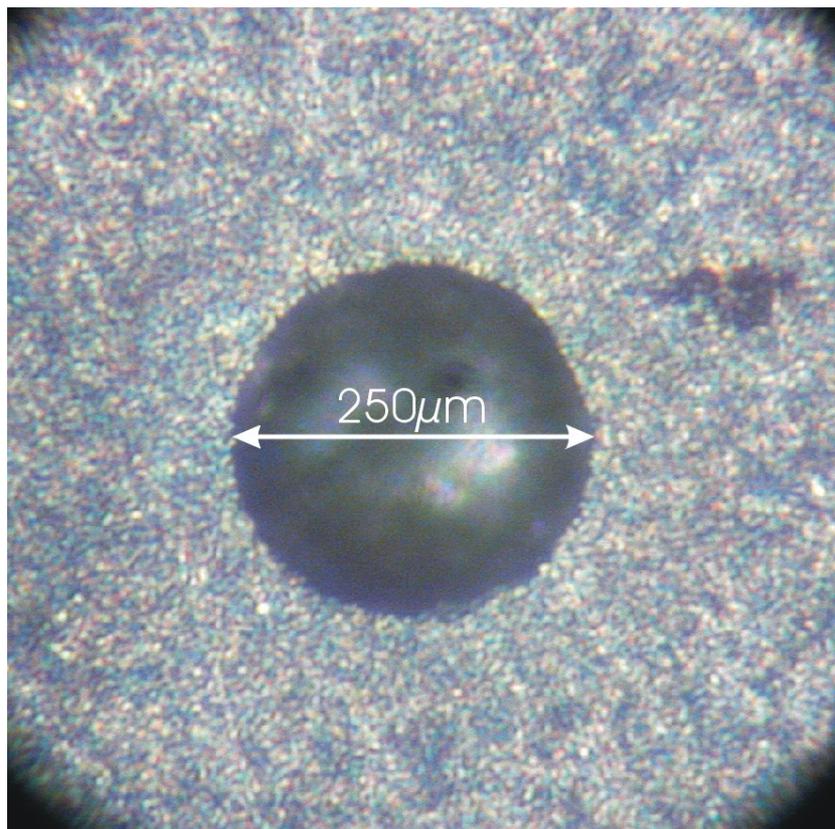


Abb. 62 Mit in gezeigter Anordnung erhaltener Abtrag; durch das Zurückversetzen des Gegenelektrodenrahtes um gerade einmal $25\ \mu\text{m}$ entsteht ein völlig anderes Abtragsbild, der Abtrag ist sauber definiert, die entstandene Kante scharf.

In Abb. 63 und in Abb. 64 sind der Strom- und der Ladungstransient des zweiten Experimentes zu sehen. Auf die Wiedergabe analoger Transienten aus Experiment 1 wird verzichtet, da die Fläche, auf die der Strom und die Ladung normiert werden müssten, unbekannt ist. Die Ströme bzw. Ladungen aus Abb. 63 und Abb. 64 wurden auf einen 250 µm durchmessenden Messfleck normiert.

Bei 10 V werden Stromdichten von 14 Acm⁻² erreicht, was einem Zellenwiderstand von 0.7 Ωcm² entspricht. Da die Gegenelektroden 25 µm in die Glaskapillare zurückversetzt war, ist dieser Widerstandswert auf diese geringe Distanz AE-GE zurückzuführen. Hieran wird ersichtlich, wie schwierig ein wirklich niederohmiger Aufbau zu erreichen ist. Durch den regen Elektrolytaustausch ist die Dauer des ECM-Experimentes bei dieser Anordnung nahezu unbegrenzt, beim gezeigten Experiment wurden z. B. 0.7 kCcm⁻² abgetragen.

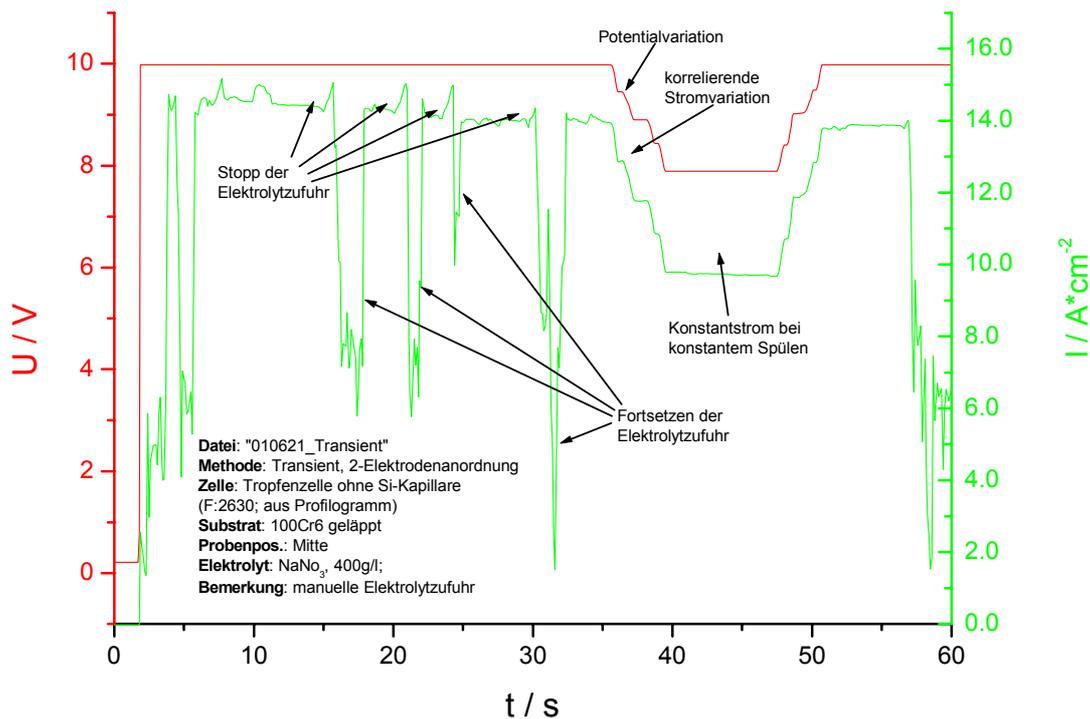


Abb. 63 Stromtransient des in Abb. 61 gezeigten Experimentes.

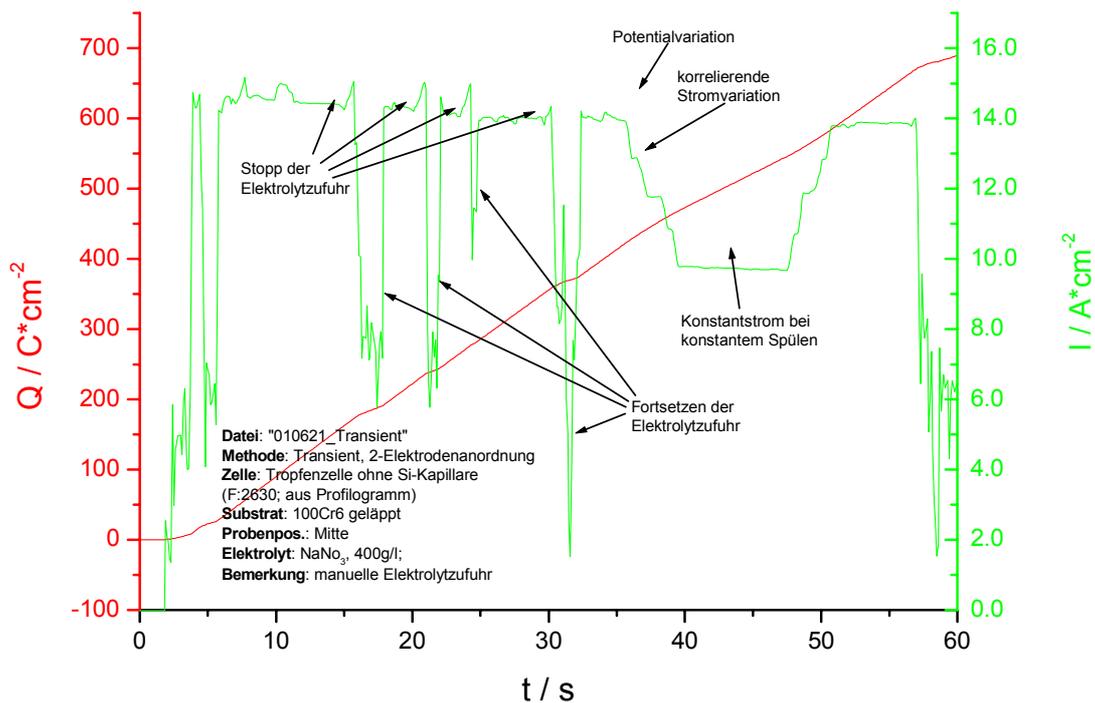


Abb. 64 Ladungstransient des in Abb. 61 gezeigten Experimentes.

3.3.7 ECM mit der Durchflusszelle

Ähnliche Abtragsexperimente wurden mit der Durchflusszelle aus Kapitel 2.3 durchgeführt. Diese benutzt auch Glaskapillaren mit Silikondichtung an der Aufsatzstelle, realisiert aber einen Elektrolytdurchfluss. Sie weist daher die Vorteile der bis jetzt benutzten Aufsatzzelle auf (keine Probenpräparation nötig, einfaches adressieren des Messflecks, gute Ortsauflösung, der Messfleck kann durch die Glaskapillare hindurch beobachtet werden, etc.), es können sich aber keine Reaktionsprodukte mehr vor der Arbeitselektrode ansammeln, ein Verstopfen der Kapillare durch entwickeltes Gas ist bei dieser Zelle auch nicht mehr zu befürchten. Aufgrund der, durch die Silikondichtung, definierten Fläche ist eine Normierung der gemessenen Größen möglich.

Mit der Durchflusskapillare wurde ein elektrochemischer Abtrag in NaNO_3 -Lsg. (40 %) bei verschiedenen Potentialen und damit Stromdichten untersucht. Der Kapillardurchmesser betrug ca. $250 \mu\text{m}$, der Elektrolytstrom aus der verwendeten medizinischen Infusionspumpe 600 mlh^{-1} . Daraus errechnet sich gemäss Gl. 5 eine Durchflussgeschwindigkeit von:

$$v = \frac{2j}{A_{\text{Kap}}} = \frac{2 \cdot 166 \text{ mm}^3}{0.049 \text{ mm}^2 \text{ s}} = 6.8 \text{ ms}^{-1}.$$

Die Potentiale betragen 10, 30, 50 und 100 V, die entsprechenden Stromdichtetransienten sind in Abb. 65 gezeigt. Bei 100 V wird eine Stromdichte von über 160 Acm^{-2} erhalten. Geht man davon aus, dass der Potenzialabfall hauptsächlich durch den Elektrolyten verursacht wird, so ergibt sich ein Elektrolytwiderstand von ca. $0.6 \Omega\text{cm}^2$. Dieser ist vergleichbar mit dem der Aufsatzzelle mit stationärem Elektrolyten und kann durch Verringerung des Abstandes von GE und AE weiter verringert werden.

Die umgesetzten Ladungen betragen deutlich über 1 kCcm^{-2} bei 50 V. Die maximale Versuchsdauer wird nun nicht mehr durch das Verstopfen der Kapillare oder die Anreicherung von Reaktionsprodukten vor der Gegenelektrode, sondern durch ein Aufweiten und unterwandern des Ätzfleckes bestimmt. Abb. 66 zeigt ein SCLM (Scanning Confocal Laser Microscope) Image des abgetragenen Bereichs. Material wurde bis zu $200 \mu\text{m}$ tief abgetragen. Aus der Berechnung des Volumens kann der Wirkungsgrad berechnet werden bzw. die Valenz des in Lösung gegangenen Metallkations (Fe^{2+} , Fe^{3+} , analog [30] an einer makroskopischen Stahlprobe).

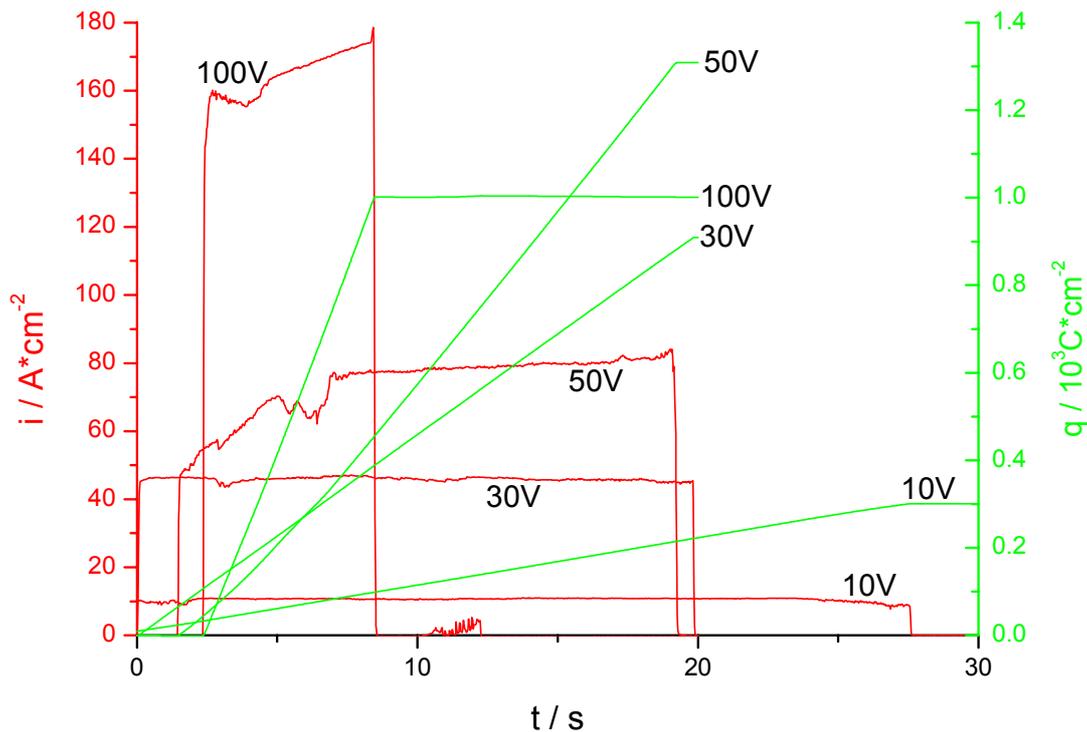


Abb. 65 Stromdichte- und Ladungsdichtetransienten des Abtragsexperimentes mit der Durchflusszelle. Kapillardurchmesser $250 \mu\text{m}$, NaNO_3 400 g/l , Durchflussgeschwindigkeit 6.8 ms^{-1} . Die Dauer des Experimentes wird nicht mehr, wie beim stationären Elektrolyten, durch das

Verstopfen der Kapillare (Gasentwicklung) oder die Anreicherung der Reaktionsprodukte vor der Arbeitselektrode bestimmt, sondern durch die Vergrößerung der Ätzgrube während des Abtrags.

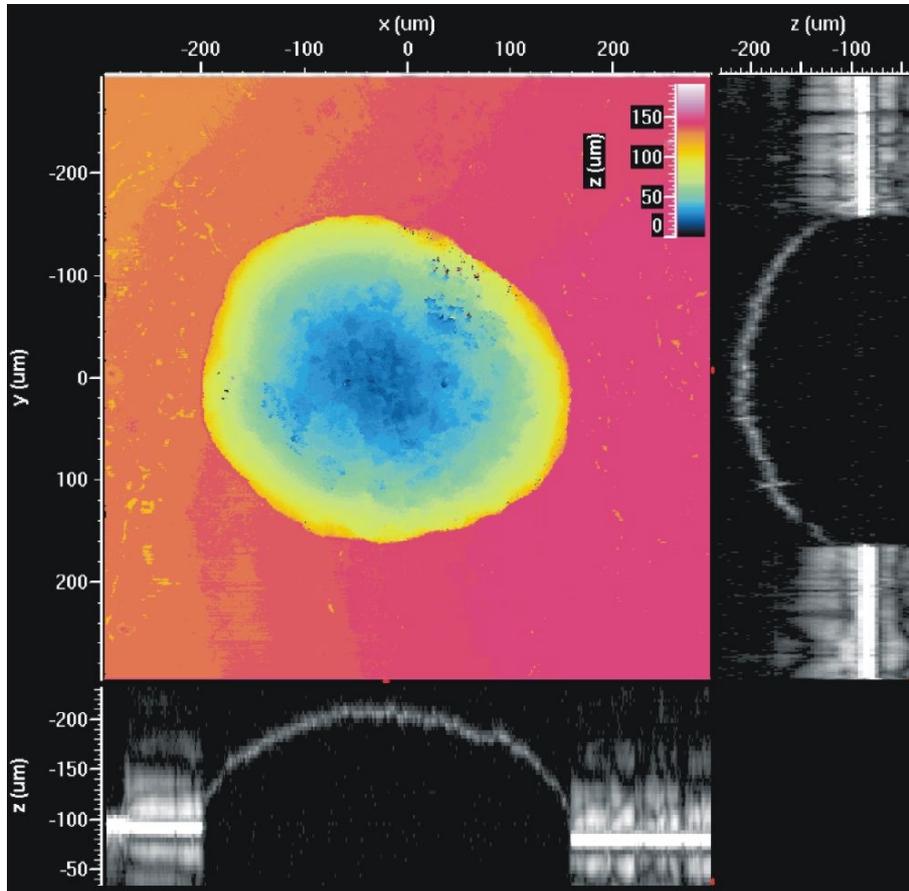


Abb. 66 SCLM (Scanning Confocal Laser Microscope) Image einer mit der Durchflusszelle erhaltenen Ätzgrube; Stahl, 100Cr6, $\text{NaNO}_{3(aq)}$ 400 g/l, ca. 25 °C, Kapillaröffnung ca. 250 μm, Durchflussgeschwindigkeit 6.8 ms^{-1} .

3.4 Untersuchung von Dimensionsstabilen Anoden (DSA) mit der Aufsatzzelle

Dimensionsstabile Anoden werden in großtechnischen Elektrolysen als Gegenelektroden zum kathodischen Vorgang, etwa beim Verchromen, Verzinken etc. eingesetzt. Der an Ihnen während der Elektrolyse ablaufende Vorgang ist die Sauerstoffentwicklung unter Lösemittelersetzung. Die DSA selber werden bei der Elektrolyse nur in sehr geringem Maße angegriffen und ändern ihre Abmaße bzw. ihre Dimensionen (fast) nicht, daher ihr Name.

Je nach Verwendungszweck (pH-Wert und Zusammensetzung des Elektrolyten, O_2 - oder Cl_2 -Entwicklung) existieren unterschiedliche Arten dieser Anoden. Sie bestehen aus einem

korrosionsstabilen Substrat, z.B. Titan, Zirkon oder Hafnium, welches mit einer dünnen Schicht (1-10 μm) Katalysator beschichtet ist. Zur Vergrößerung der Oberfläche wird das Substrat stark aufgeraut (s. Abb. 67).

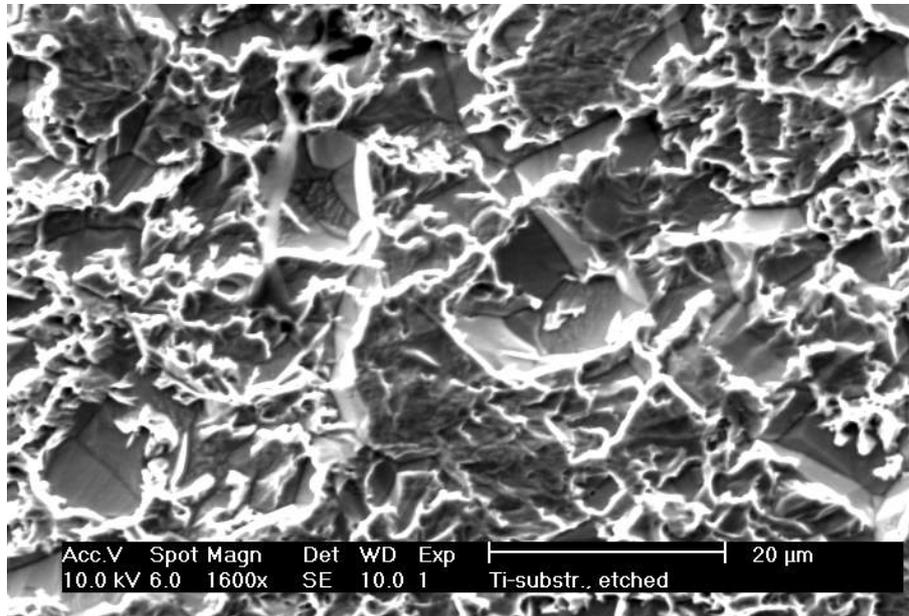


Abb. 67 Oberfläche eines mit Oxalsäure angerauten Ti-Blechtes. Es dient bei der Herstellung von Dimensionsstabilen Anoden (DSA) als Substratmaterial.

Der Katalysator soll eine möglichst geringe Überspannung für die Entwicklung des jeweiligen Gases, z.B. O_2 haben und natürlich selbst auch sehr korrosionsstabil gegenüber dem verwendeten Elektrolyten sein. Verwendet werden z.B. Ir, IrO_2 , Pt, Ru, RuO_2 mit verschiedenen Zusätzen, z.B. TiO_2 , Ta_2O_5 .

Für die Firma Magneto-Chemie wurden DSAs mit Titan als Substratmaterial und IrO_2 als Katalysator für die O_2 -Entwicklung untersucht. Dabei sollte zunächst geklärt werden, was bei der Alterung dieser Elektroden mit der Katalysatorschicht passiert.

Obwohl Ir eines der korrosionsstabilsten Elemente überhaupt ist, besitzt es einen endlichen Korrosionsstrom, welcher zur stetigen Abnahme der wenige μm dicken Katalysatorschicht während der Benutzung führt.

Mit Hilfe der Tropfen- bzw. Aufsatzzelle sollte der Ir-Verlust der Katalysatorschicht nach künstlicher Alterung elektrochemisch untersucht werden. Dabei wurde zum einen die Ortsauflösung der Zellen, zum anderen die Möglichkeit, auf einer vorbehandelten Elektrode fast beliebig viele Messungen durchzuführen, ausgenutzt.

3.4.1 Messungen mit dem freien Tropfen

Als Beispiel für die Messung auf einer sehr rauen Oberfläche ist in Abb. 68 das CV auf einer Dimensionsstabilen Anode (DSA) gezeigt, welche nicht mit der Aufsatzzelle, sondern mit dem freien Tropfen nach Abb. 7 gemacht wurde.

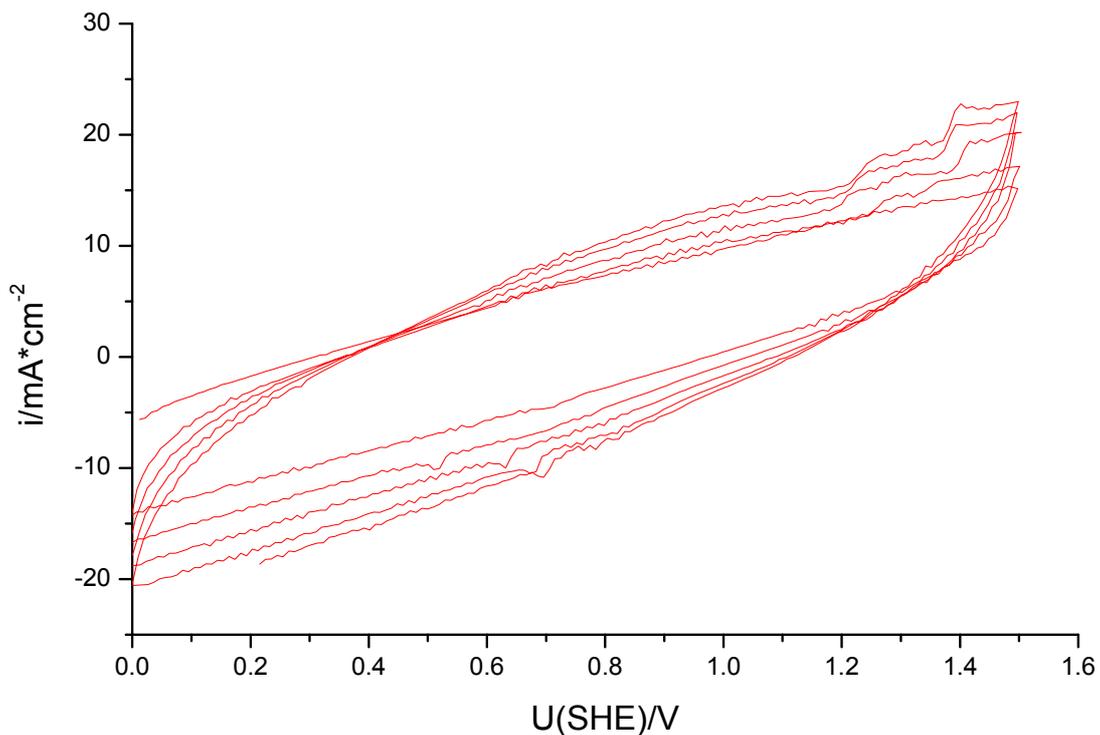


Abb. 68 Strom-Spannungskurve (1N H_2SO_4 ; $dU/dt = 0.1 V/s$; 5 Zyklen) auf einer Dimensionsstabilen Anode (DSA), nicht mit der Aufsatzzelle, sondern mit der Tropfenzelle mit freiem Tropfen (wie in Abb. 7) gemessen. Aufgrund der großen Oberflächenrauigkeit verteilt sich der Elektrolyt, die benetzte Fläche und damit der Strom steigen während der Dauer der Messung um ca. 30 % an. Der Strom wurde unter Annahme einer $150 \mu m$ durchmessenden Goldkapillare normiert. Ein CV des gleichen Systems aber mit der Aufsatzzelle gemessen ist in Abb. 69 gezeigt.

Während der Messzeit von 150 s, welche 5 Zyklen entspricht, steigt der Strom um ca. 30 %. Dies ist auf die Vergrößerung der benetzten Fläche und eine Konzentrationsänderung des Elektrolyten während der Messung zurückzuführen. Die Charakteristika der Katalysatorschicht werden vollständig durch Effekte verdeckt, die aus den Unzulänglichkeiten der Tropfenzelle herrühren. Die Stromdichte ist unter Annahme einer $150 \mu m$ durchmessenden Goldkapillare normiert. Diese

Messung zeigt, dass die Zelle mit freiem Tropfen zur Durchführung orts aufgelöster elektrochemischer Experimente auf rauen Oberflächen nicht geeignet ist. Diese Messung ist sehr wichtig, da sie zur Entwicklung der Aufsatzzelle mit Silikondichtung führte.

Als Vergleich zur Kapillarzelle mit freiem Tropfen sei Abb. 69 gezeigt. Dabei handelt es sich ebenso wie in Abb. 68 um das Cyclovoltammogramm einer Dimensionsstabilen Anode, diesmal aber aufgenommen mit einer Glaskapillare mit Silikondichtung. Die gezeigten drei Zyklen sind praktisch deckungsgleich.

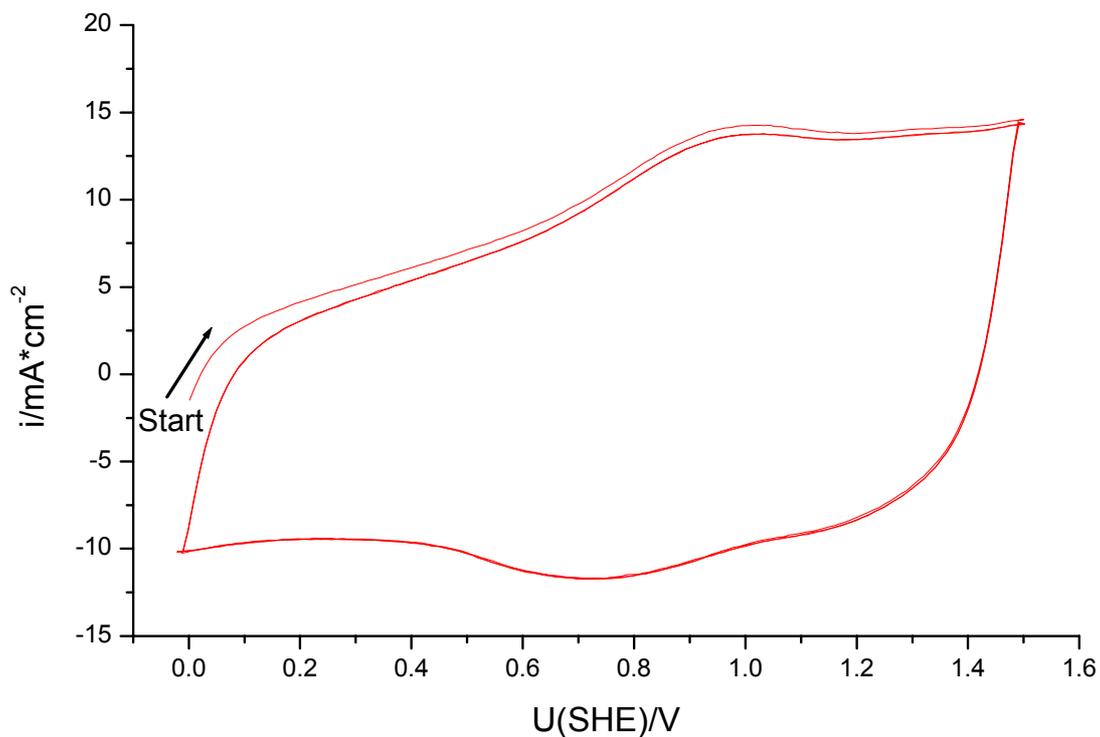
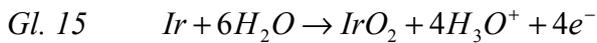


Abb. 69 zeigt das gleiche System wie Abb. 68 (Dimensionsstabile Anode, 1N H_2SO_4 , $dU/dt = 1 V/s$; 3 Zyklen), jedoch mit einer Kapillarzelle mit Dichtung gemessen ($F = 1500$, $d = 290 \mu m$).

Gut zu erkennen sind ein Oxidationspeak bei ca. 0.95 V (SHE) sowie ein Reduktionspeak bei ca. 0.75 V(SHE). Um diese Peaks zuordnen zu können, wurden Messungen an Ir-Draht in einer herkömmlichen Makrozelle durchgeführt.

Die Messung (Abb. 70) beginnt bei 0 V mit dem anodischen Durchlauf. Bis ca. 0.4 V zeigen sich kleine Ströme der Sauerstoffreduktion oder der Oxidation von adsorbiertem Wasserstoff aus

vorangegangenen Messungen. Ab ca. 0.7 V steigt die Stromdichte an, auf der Elektrode wird blaues Oxid gebildet:



Die Stromdichte der anodischen Oxidbildung nimmt ab 1.1 V etwas ab, um dann bei 1.5 V zur Sauerstoffentwicklung stark anzusteigen.

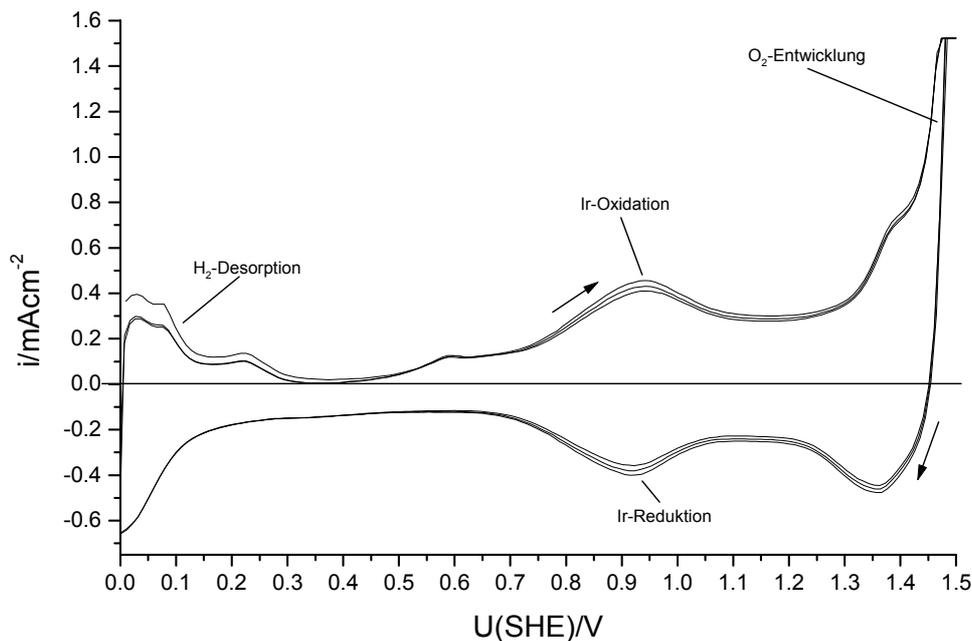


Abb. 70 Cyclovoltammogramm an Ir-Draht mit 0.1 V/s in 1N H₂SO₄, drei aufeinanderfolgende Durchläufe.

Im Rücklauf geht die Teilstromdichte der Sauerstoffentwicklung schnell zurück. Unterhalb 1.23 V ist Sauerstoffentwicklung thermodynamisch nicht möglich. Im weiteren Verlauf wird das IrO₂ wieder zum Metall reduziert. Abgesehen von der Sauerstoffentwicklung sind anodischer und kathodischer Durchlauf fast spiegelsymmetrisch, Oxidbildung und -reduktion laufen bei kleinen Überspannungen nahezu reversibel ab. Dieses Verhalten zeigt praktisch nur Ir. Unterhalb 0 V steigt dann die kathodische Stromdichte zur Wasserstoffentwicklung an.

Abb. 71 zeigt die reversible Oxidbildung und -Reduktion an Ir zwischen 0.4 und 1.2 V, also ohne O₂- und H₂-Entwicklung. Anodische und kathodische Ladung sind mit ca. 1.1 mCcm⁻² nahezu gleich.

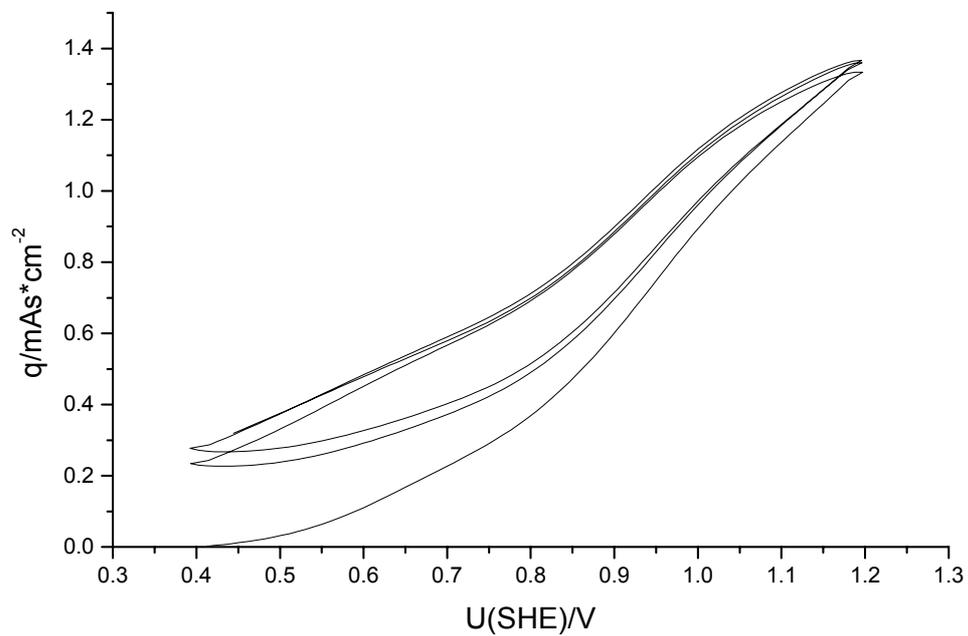
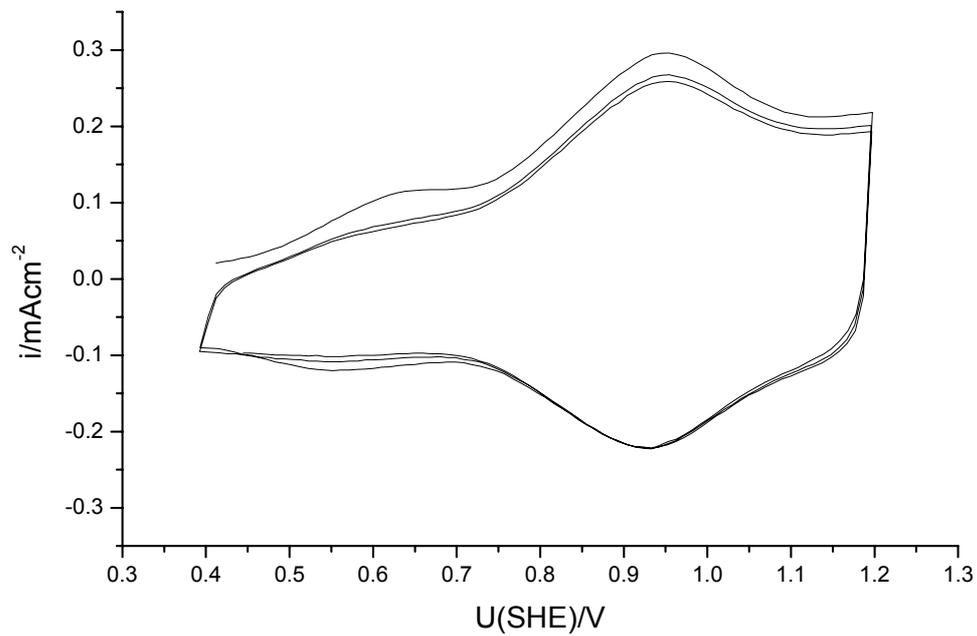


Abb. 71 Reversible Oxidbildung und -Reduktion an Ir zwischen 0.4 und 1.2 V, Ströme (oben) und Ladung (unten).

Allerdings ist der Redoxprozeß nicht völlig reversibel. Mit steigender Zahl von Durchläufen raut sich die Elektrodenoberfläche zunehmend auf und kleine Menge Ir gehen durch Korrosion verloren.

Die Ladungsmenge der Oxidreduktion zwischen 0.4 und 1.2 V beträgt 1.1 mCcm^{-2} , das entspricht bei einer Zusammensetzung IrO_2 und einer Dichte von ca. 11.7 gcm^{-3} einer mittleren Schichtdicke von 0.31 nm.

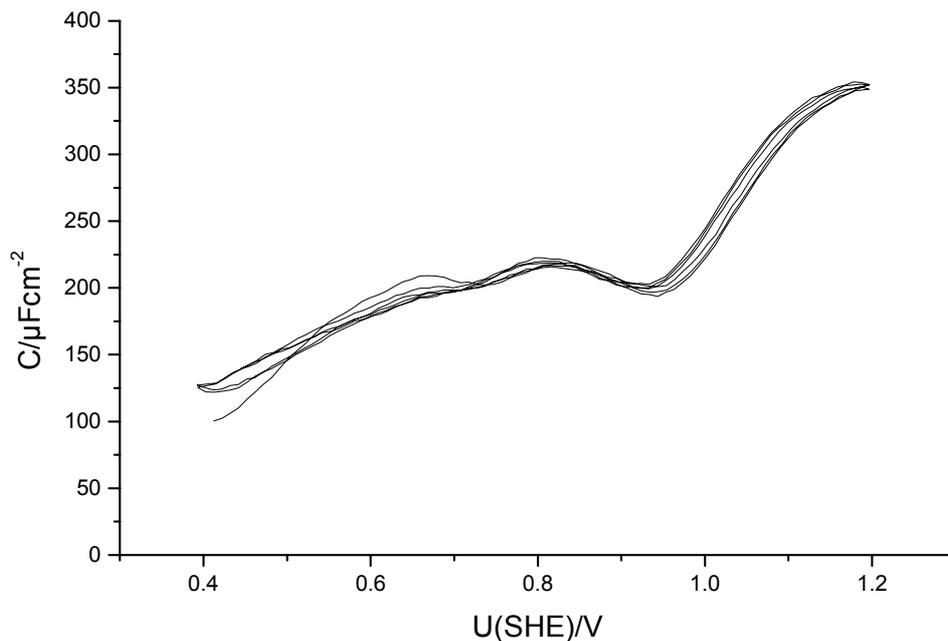


Abb. 72 Potentialabhängige Kapazität der Ir-Elektrode parallel zu Abb. 71 aufgenommen.

Die hohe Reversibilität der Oxidbildung an Ir zeigt sich auch in der Kapazität (Abb. 72). Es ergeben sich sehr hohe Werte bis zu $350 \mu\text{Fcm}^{-2}$, wie sie für faradaysche Kapazitäten typisch sind.

3.4.2 Künstliche Alterung einer DSA

Zur Untersuchung des Alterungsprozesses wurden DSA (IrO_2 in TiO_2 / Ta_2O_5 -Matrix als Mischoxidkatalysator auf aufgerautem Ti-Substrat) mit einem speziellen Elektrodenhalter teilweise abgedeckt und in 30%iger H_2SO_4 mit dem 10fachen der sonst im technischen Prozess üblichen Stromdichte betrieben. Dies führt zu einer stark beschleunigten Alterung der exponierten Elektrodenfläche. Mit der Aufsatzzelle konnte danach dieser Bereich und der nicht gealterte Bereich elektrochemisch charakterisiert werden. Abb. 73 zeigt das Foto einer solchen künstlich

gealterten Probe, der gealterte Bereich innerhalb des Ringes ist etwas heller, was auf einen Verlust des dunkelblauen IrO₂ schließen lässt.

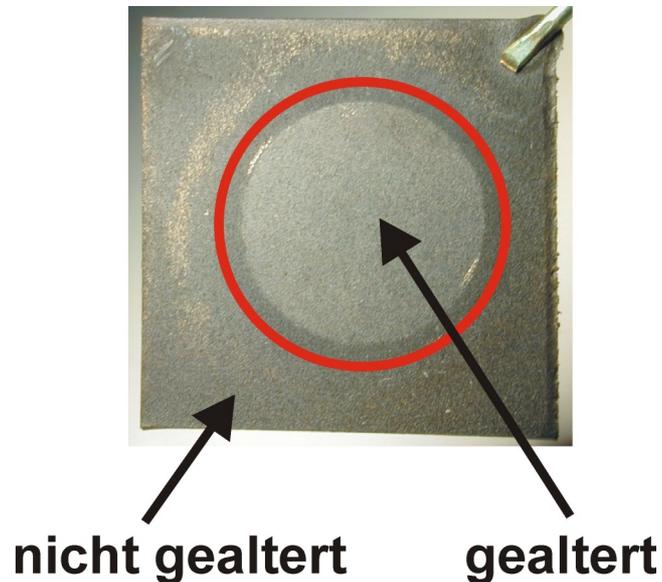


Abb. 73 Foto einer im Bereich des Ringes künstlich gealterten DSA. Dieser Bereich wurde mit einer 10fach höheren Stromdichte als normal betrieben, sie ist an dieser Stelle deutlich gealtert. Mit der Aufsatzzelle konnte dieser Bereich mit dem benachbarten ungealterten Bereich auf der selben Elektrode verglichen werden.

Die Strom-Spannungskurve des gealterten und nicht gealterten Bereichs der DSA ist in Abb. 74 zu sehen. Im nicht gealterten Bereich setzt ab 1.6 V O₂-Entwicklung ein. Der Polarisationswiderstand beträgt recht genau 1 Ωcm^2 .

Im gealterten Bereich werden bis 10 V deutlich höhere Widerstände von mind. 100 Ωcm^2 beobachtet.

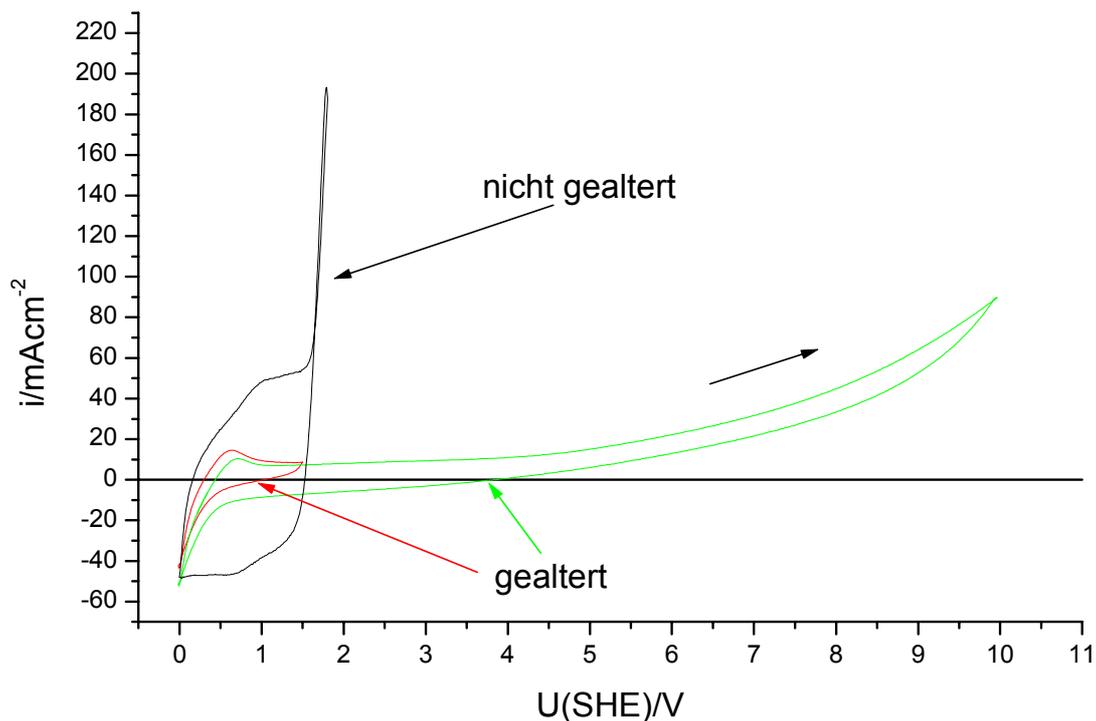


Abb. 74 CVs bis 10 V von gealterter und nicht gealterter Katalysatorelektrode. Die Leitfähigkeit des gealterten Bereichs hat sehr stark abgenommen, im nicht gealterten Bereich wird mit einem Polarisationswiderstand von ca. $1 \Omega \text{ cm}^2 \text{ O}_2$ entwickelt.

Abb. 75 zeigt die CVs und Abb. 76 die Ladungen der obigen DSA bis 1.5 V, also ohne O_2 -Entwicklung.

Die Form der Cyclovoltammogramme im nicht gealterten Bereich ähnelt der an reinem Ir (wie auch bei $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$, [31]), offensichtlich wird IrO_2 zum Metall reduziert und wieder oxidiert. Aus der Ladungsmenge von 35 mC cm^{-2} kann man auf einen Rauigkeitsfaktor von >30 gegenüber einer glatten Ir-Oberfläche schließen. Tatsächlich kann der Rauigkeitsfaktor noch größer sein, da die Oberfläche wahrscheinlich nicht nur aus IrO_2 bestehen wird.

Außerdem sind die Peaks deutlich verbreitert. Offensichtlich liegen verschiedene Iridiumoxidpartikel auf etwas unterschiedlichen Potentialen. Ursache hierfür könnte sein, dass die Partikel durch Widerstände unterschiedlicher Größe an das Substrat angekoppelt sind. Die Querleitfähigkeit zwischen den Partikeln sollte gering sein. Als Modell bieten sich also IrO_2 -Cluster in einer korrosionsstabilen, mäßig leitenden Ir-dotierten Ta/Ti-Oxidmatrix an. Elektrochemisch werden nur die vom Elektrolyten benetzten Flächen der Partikel reduziert und

oxidiert. Im Gegensatz zum reinen Metall zeigt sich auch nach mehreren 100 Zyklen keine Aufrauung der Oberfläche. Grundsätzlich möglich ist aber auch ein Modell mit einem homogenen Mischoxid Ti/Ta/Ir, das sich weitgehend wie Ir verhält.

Die charakteristischen Ir- Oxidations- und Reduktionspeaks bei ca. 1 V im Hinlauf und 0.8 V im Rücklauf sind verschwunden.

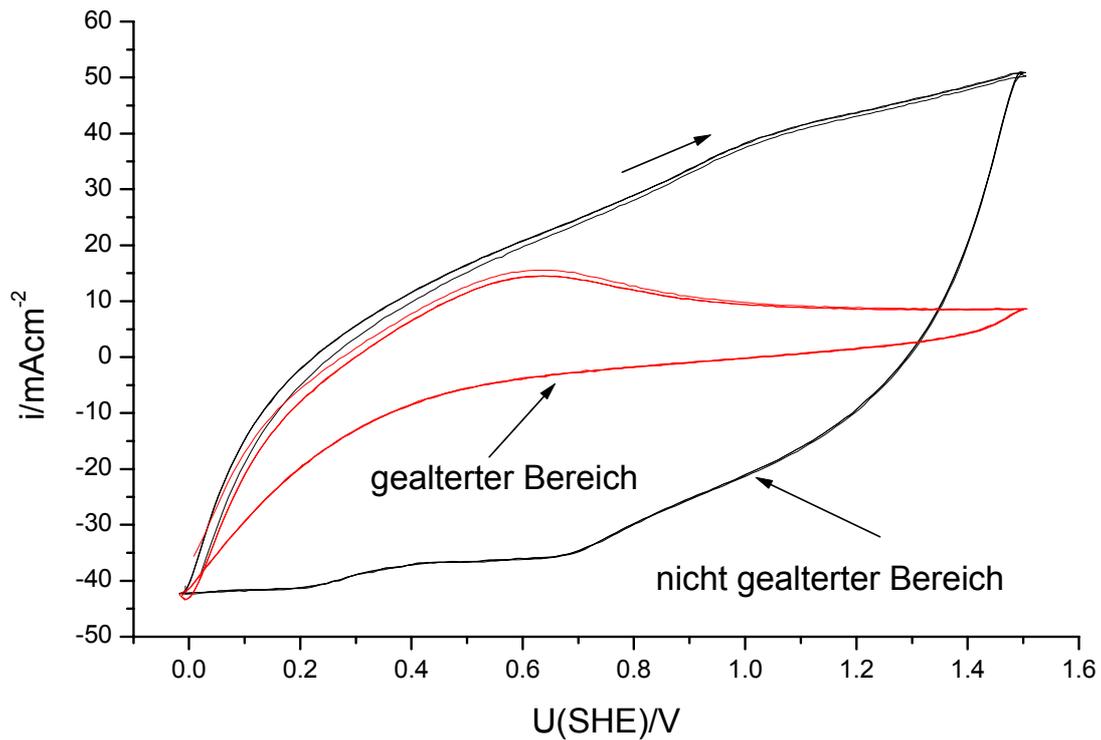


Abb. 75 CVs des gealterten und nicht gealterten Bereichs der DSA bis 1.5 V, also ohne O_2 -Entwicklung.

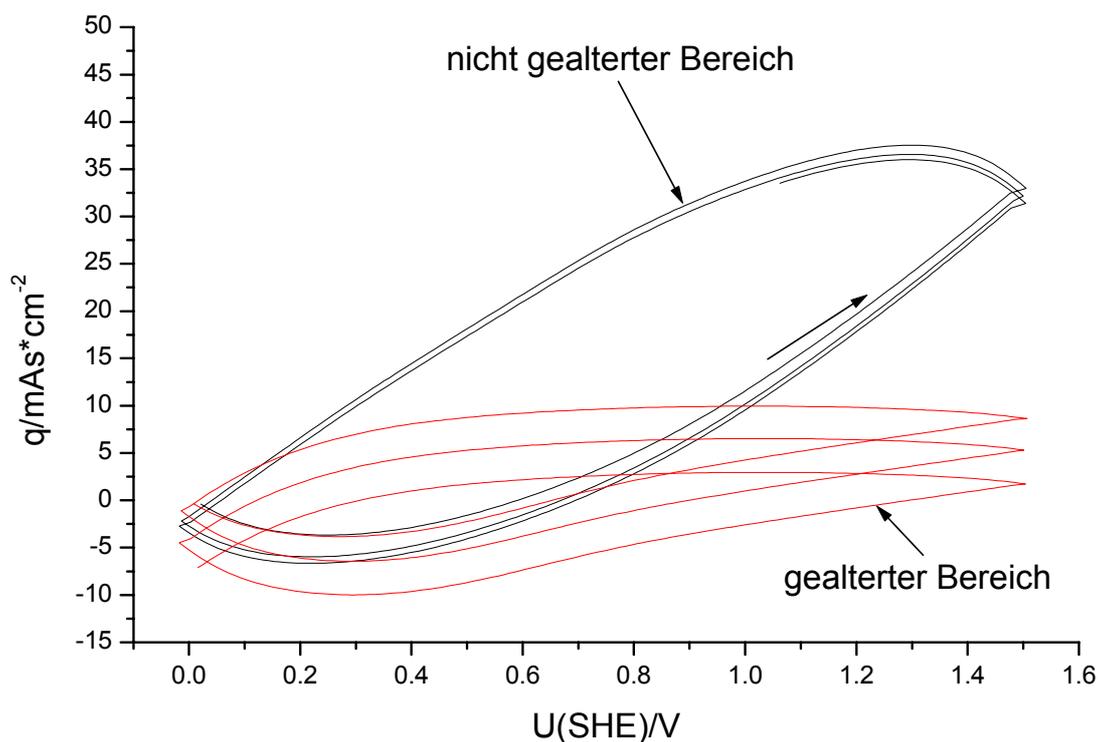


Abb. 76 Ladungen der CVs aus Abb. 74.

Im unbenutzten Bereich der Elektrode fließt eine Ladungsmenge von 35 mCcm^{-2} , im gealterten Bereich hat die elektrochemisch verfügbare Menge an IrO_2 auf etwa 10 mCcm^{-2} erheblich abgenommen. Außerdem ist die Ladungsmenge bei anodischen Durchläufen deutlich größer als bei kathodischen.

Zwei Prozesse lassen sich als Ursache für das zunehmende Passivverhalten diskutieren. Einmal werden die IrO_2 -Partikel während des Betriebes elektrolytseitig durch Korrosion verloren gehen; durch die zurückbleibende Mischoxidmatrix erhöht sich der Widerstand. Damit verbunden wäre eine starke Aufrauung der Oxidoberfläche. Der zweite Prozess könnte in Bereichen erhöhten Widerstandes ablaufen. Hier steigt die Feldstärke lokal an, und als Folge migrieren Kationen in Richtung Elektrolyt und Sauerstoffionen in Richtung Substrat. Dies entspricht einer zusätzlichen Passivschichtbildung. Wenn dabei Ti-Metall in Oxid umgewandelt wird, verlieren die IrO_2 -Partikel ihren elektrischen Kontakt zur Elektrode.

3.5 Kornstruktur des Ti-Substrates und Stabilität der beschichteten Titanelektroden

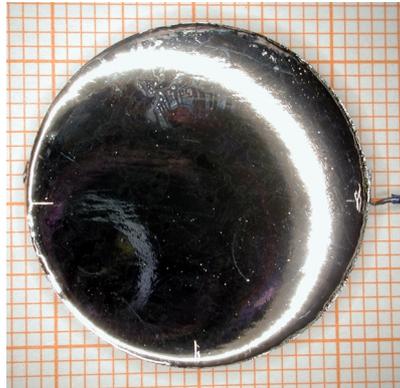


Abb. 77 Titan-Grobkornprobe, electropoliert, vor der Beschichtung mit Katalysator.

Im ersten Magneto-Chemie-Projekt wurde eine künstlich gealterte Probe mit der Tropfenzelle sowohl im gealterten wie auch im nicht gealterten Bereich untersucht. Unter anderem zeigte sich, dass auf dem Titansubstrat kein elektrochemisch verfügbares Iridium mehr vorhanden war, der Polarisationswiderstand für die O_2 -Entwicklung lag wesentlich über dem der intakten Katalysatorschicht. Das Versagen des Katalysators wird offensichtlich durch die Korrosion des Iridiumoxids hervorgerufen. Im ersten MC-Projekt wurde die Beschaffenheit verschiedener, von MC benutzter Titanbleche untersucht. Dabei zeigten sich große Unterschiede in Bezug auf Korngröße, Orientierung der Körner und Mikroreinheit (Ausseigerungen in den Korngrenzen) zwischen den einzelnen untersuchten Proben. Der Einfluss der Kornorientierungen auf die Korrosion und die darauf abgeschiedene Katalysatorschicht sollte eingehender untersucht werden. Es ist bekannt, dass sich die verschieden orientierten Körner unterschiedlich passivieren [13].



Abb. 78. Wie Abb. 77 aber nach Polarisation auf 15 V. Deutlich zu erkennen sind die unterschiedlichen Körner.

Dazu wurde eine Grobkorn-Ti-Probe (Abb. 77, rund, Durchmesser: 24 mm, Dicke: 2 mm, getempert, durchschnittliche Korngröße: 1-3 mm) zunächst mechanisch poliert, elektroliert und dann auf 15 V anodisiert, um eine lichtmikroskopische Charakterisierung der Kornstruktur durchführen zu können. Durch die Polarisation auf 15 V wird eine ca. 30 nm dicke Oxidschicht gebildet, welche anhand der Interferenzfarben sichtbar wird (Abb. 78). Da unterschiedliche Kornorientierungen verschiedene Schichtbildungsfaktoren besitzen, die Oxidschichten auf unterschiedlichen Kornorientierungen also unterschiedlich dick sind, können sie visuell anhand der verschiedenen Interferenzfarben unterschieden werden.

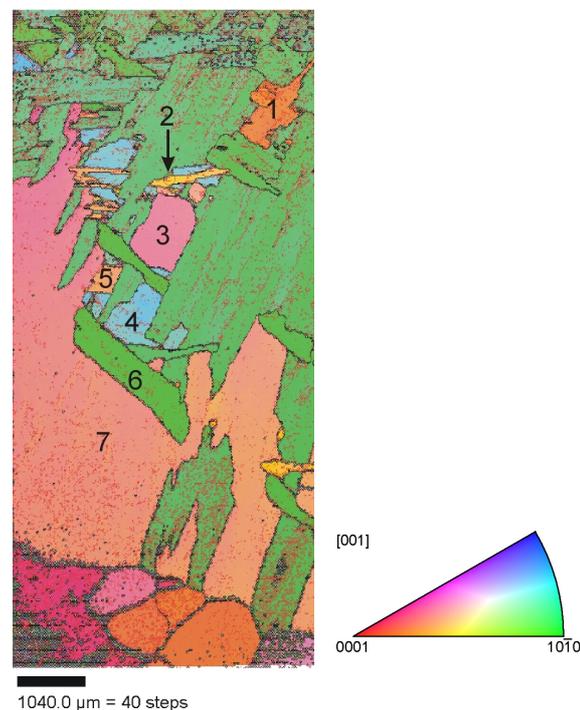


Abb. 79 EBSD- (Electron Backscattering Diffraction) Falschfarbendarstellung der Grobkornprobe zur Bestimmung der kristallografischen Orientierung der einzelnen Körner (links) und farbliche Zuordnung der Orientierungen (rechts).

Diese Oxidschicht wird anschließend durch erneutes Schleifen mit Diamantpaste (1 μm) und Elektrolieren entfernt. Um zu verhindern, dass neue Körner mit anderen Orientierungen freigelegt werden, wurde nur ca. 30 μm abgetragen. Von einem 5 x 10 mm² großen Bereich der frisch elektrolierten Probe wurden mehrere EBSD Aufnahmen (Electron Back Scattering Diffraction, Abb. 79) angefertigt, mit deren Hilfe die genaue Orientierung der Körner zur Oberfläche und damit ihre Indizierung ermittelt werden kann. Dann wurde die Probe bei der Firma

Magneto Chemie mit Katalysator beschichtet und einem Alterungstest mit im Vergleich zum technischen Prozess wesentlich drastischeren Bedingungen (erhöhte Temperatur, sehr niedriger pH-Wert, höhere Stromdichte) unterworfen. Die Probe wurde in einem Kreis von 15 mm gealtert (s. Abb. 80).



Abb. 80 Mikroskopisches Bild der gealterten Grobkornprobe, deutlich sind die einzelnen Körner zu erkennen.

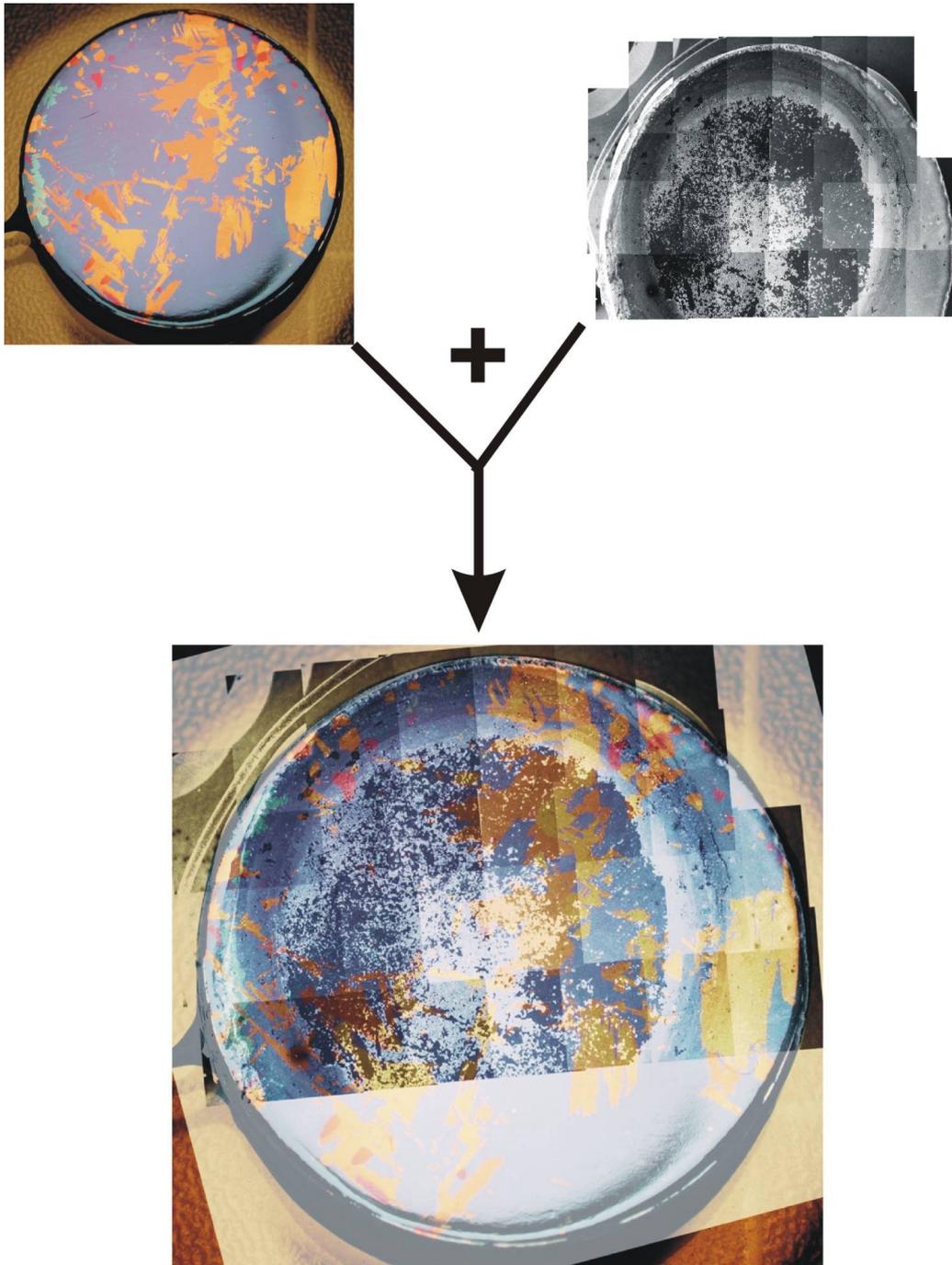


Abb. 81 Um eine eventuelle kornabhängige Alterung der Katalysatorschicht zu erkennen, wurden ein aus 24 Einzelaufnahmen zusammengesetztes SEM-Bild (oben rechts) und das Mikroskopbild (oben links) der auf 15 V anodisierten Probe (Abb. 78) überlagert (unten). Man erkennt keinen Zusammenhang zwischen Kornstruktur und Katalysatorverlust.

Die Körner des Substratmaterials sind optisch wieder zu erkennen, wie zu erwarten, ist die Kornstruktur unverändert. Im SEM-Bild (Abb. 81 oben rechts) zeigen die hellen Bereiche höhere

Leitfähigkeit und damit das Vorhandensein von Katalysator an. Dies beweist ein EDX-linescan der Oberfläche, bei dem der Ir-Gehalt eindeutig mit der Helligkeit der SEM-Aufnahme korreliert

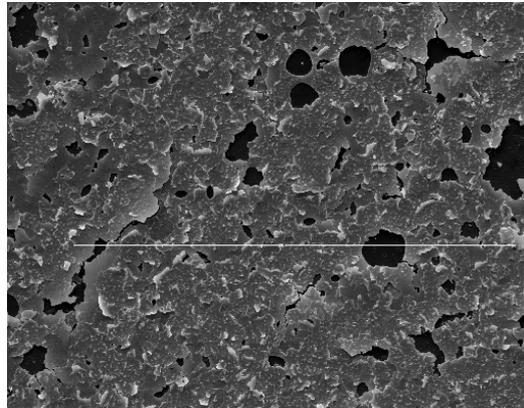


Abb. 82 SEM-Aufnahme der gealterten Katalysatorschicht im Bereich hoher Katalysatorbedeckung. Dunkle Bereiche zeigen niedrige Leitfähigkeit und damit niedrige Ir-Konzentration. Die erkennbaren Muster korrelieren nicht mit der Kornstruktur. Die weiße Linie (Länge: 200 μm) zeigt den Verlauf des EDX-linescans von Abb. 83.

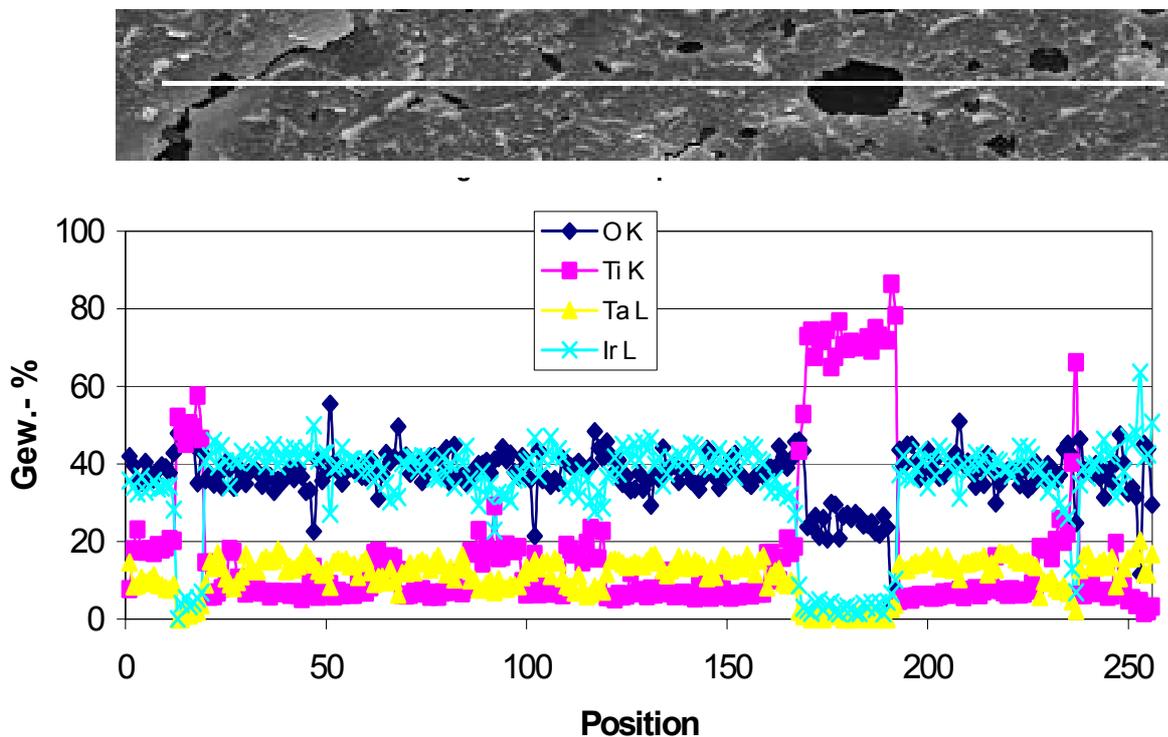


Abb. 83 Elementanalyse mit EDX der Oberfläche entlang der weißen Linie aus Abb. 82. Die schwarzen Bereiche im SEM-Bild zeigen sehr geringe Ir- und hohe Ti-Konzentrationen.

Die Inhomogenität des Katalysatorverlustes ist wahrscheinlich auf geometrische Gegebenheiten zurückzuführen, da der Abtrag konzentrisch um den Mittelpunkt stattfand (Abb. 81 rechts oben). Der Katalysator scheint dabei in kleinen Inseln von ca. 5-20 μm abzuplatzen, wobei kein Einfluss durch die Kornstruktur des Substrates zu erkennen ist (Abb. 81 unten). Dieses inselartige Abplatzen kann seine Ursache in der glatten Oberfläche des elektropolierten Titans haben und muss bei aufgerauten Proben nicht auftreten.

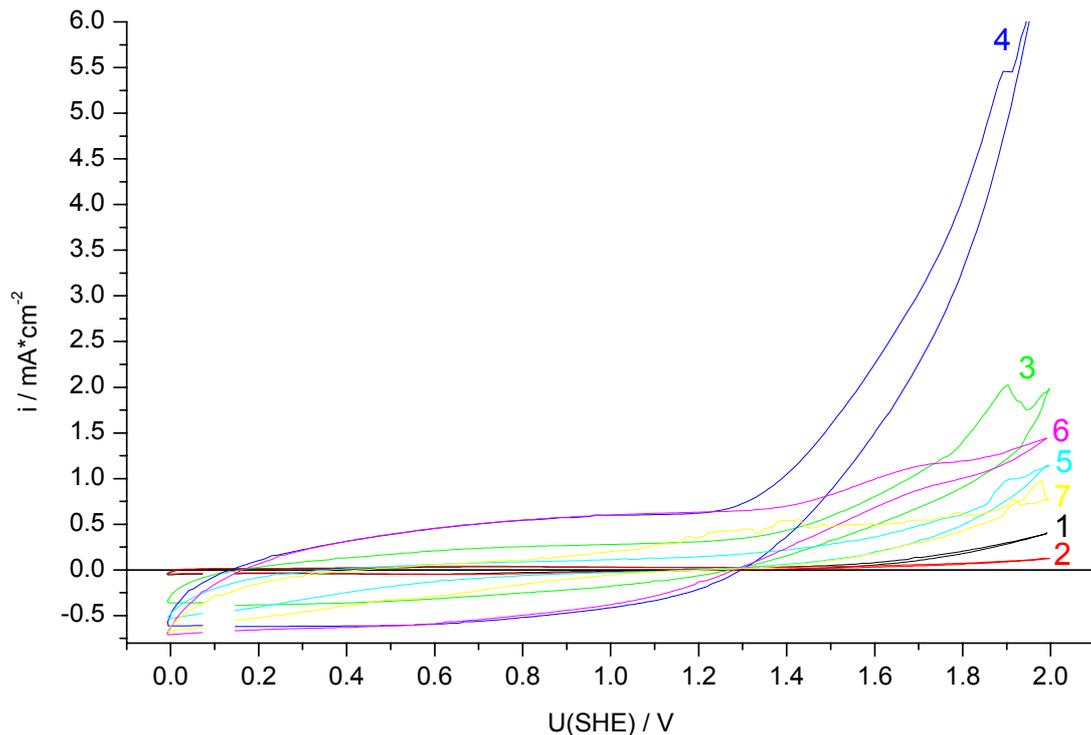


Abb. 84 CVs auf Bereichen der gealterten Probe mit vollständigem Katalysatorverlust.

Abb. 84 zeigt mit der Aufsatzzelle gemessene Strom-Spannungskurven auf verschiedenen Körnern in Bereichen, wo der Katalysator großflächig abgeplatzt ist. Durch das Abplatzen entfällt die Querleitfähigkeit der Katalysatorschicht weitgehend und Kornunterschiede können sich nachweisen lassen. Die Nummerierung der Körner 1-7 stimmt mit derjenigen der EBSD (s. Abb. 79) überein. Bis 1.3 V (Bereich der Ir-Oxidbildung) sind die Kurven auf Korn 4 und 6 nahezu identisch, zeigen also eine ähnliche Ir-Konzentration, unterscheiden sich allerdings sehr in der O_2 -Entwicklung (>1.4 V). Die Körner 1 und 2 sind praktisch völlig passiv. Abb. 85 zeigt die Gesamtladung aus Abb. 84 und damit die Restaktivität der verschiedenen Körner. Daraus kann geschlossen werden,

dass die Katalysatorschicht irgendwo in der Titanoxidschicht der Substratunterlage abplatzt, wobei Teile von ihr mit kristallografischer Beeinflussung durch die Metallunterlage erhalten bleiben.

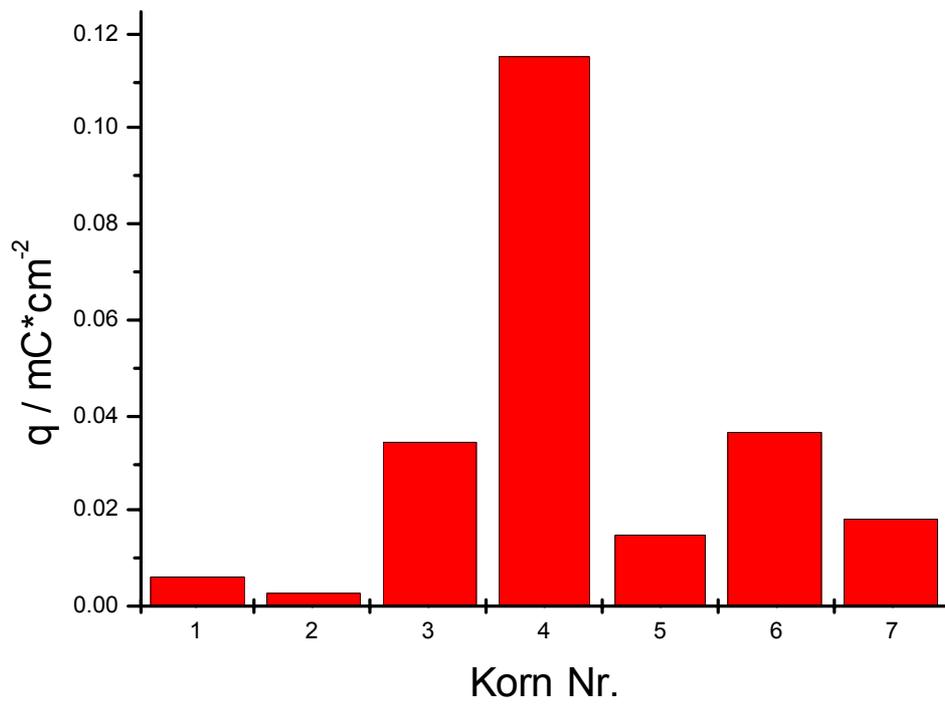


Abb. 85 Anodische Gesamtladung der Cyclovoltammogramme aus Abb. 84. Die Restleitfähigkeit der TiO₂-Schicht ist deutlich kornabhängig.

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden eine Mikroelektrochemische Aufsatzzelle sowie eine Mikroelektrochemische Durchflusszelle realisiert und in praktischen Untersuchungen für vier Drittmittelprojekte zur Anwendung gebracht.

Beide Aufsatzzellen wurden so konstruiert, dass sie ein sehr universelles und einfach zu handhabendes Mittel zur elektrochemischen Untersuchung leitender Oberflächen darstellen und vielfach in der Lage sind, die klassischen Makrozellen zu ersetzen. Von Vorteil ist die einfache Probenpräparation, eine Probe muss nicht in einen Halter mit Dichtringen eingebaut oder ablackiert werden. Vielmehr kann eine Elektrode von 1 cm^2 Fläche je nach Kapillarengöße für mehrere hundert Messungen genutzt werden, eine etwaige Probenpräparation (z. B. Elektropolieren, H-Terminieren, Sputtern, etc.) ist nur einmalig durchzuführen. Mit den Aufsatzzellen mit stationärem und mit Durchflusselektrolyt wurden technisch relevante Proben untersucht. Dabei wurden unter anderem Messungen zur Kinetik des elektrochemischen Senkens (ECM, Electrochemical Machining) und der Alterung von Dimensionsstabilen Anoden (DSA) durchgeführt. In dieser Arbeit wird nur ein kleiner Teil der erarbeiteten Ergebnisse wiedergegeben, da zum Einen die Anwendungsmöglichkeiten der Zellen beispielhaft demonstriert werden sollen, zum Anderen ein Grossteil der Ergebnisse als vertraulich zu behandeln war.

Des weiteren wurde die Aufsatzzelle von Institutsmitarbeitern und Gastwissenschaftlern für eine große Zahl anderer Untersuchungen genutzt [27, 32, 33, 34, 35, 36, 37].

Die Aufsatzzelle mit stationärem Elektrolyten konnte für Messprobleme mit folgenden Anforderungen eingesetzt werden:

Max. Stromdichte (für max. 100 μs , bei 10 V):	120 Acm^{-2}
Minimaler Elektrolytwiderstand:	0.1 Ωcm^2
Maximal umgesetzte Ladung (sehr stark vom Abstand GE-AE abhängig):	0.1-8 mCcm^{-2}
Maximalmessdauer (ohne Überschreitung obiger Grenzen):	mind. 3 Tage
Maximaler Elektrolytdruck:	2 MPa
Größe Ortsauflösung:	10 μm
Größe Zeitauflösung (Transient)	1 μs

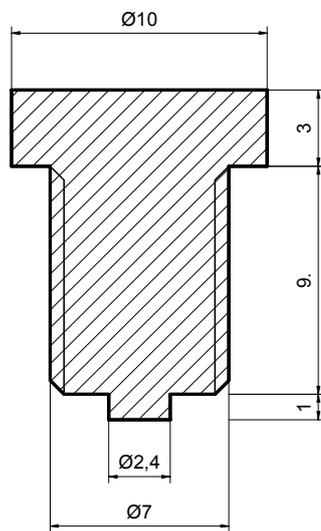
Die vergleichbaren Daten für die Aufsatzzelle mit Durchfluss lauten:

Max. Stromdichte (unbegrenzt, bei 100 V):	160 Acm ⁻²
Minimaler Elektrolytwiderstand:	0.6 Ωcm ²
Maximal umgesetzte Ladung (unabhängig vom GE-AE-Abstand):	mind. 1 kCcm ⁻²
Maximalmessdauer:	mind. 3 Tage
Maximaler Elektrolytdruck:	20 MPa
Größte Ortsauflösung:	80 μm (wahrscheinlich auch bessere Auflösung möglich)
Größte Zeitauflösung (Trans110ent)	1 μs
Max. Durchflussgeschwindigkeit	6.8 ms ⁻¹

Als Ausblick ergeben sich weitere Möglichkeiten, die Aufsatzzelle hinsichtlich Elektrolytwiderstand und Durchflussgeschwindigkeit zu verbessern. Mit ihr lässt sich die Kinetik des elektrochemischen Abtrags unter Hochstrombedingungen untersuchen.

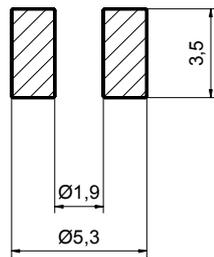
5 Anhang

5.1 Zeichnungen der Aufsatzzellen

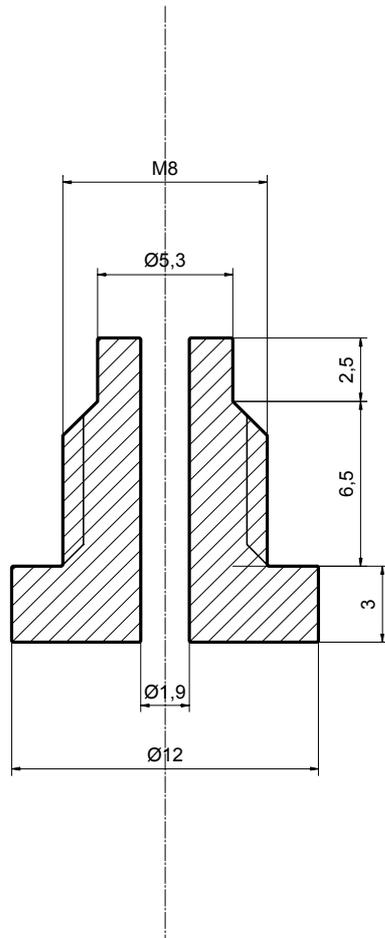


Bezugselektrodenschraube

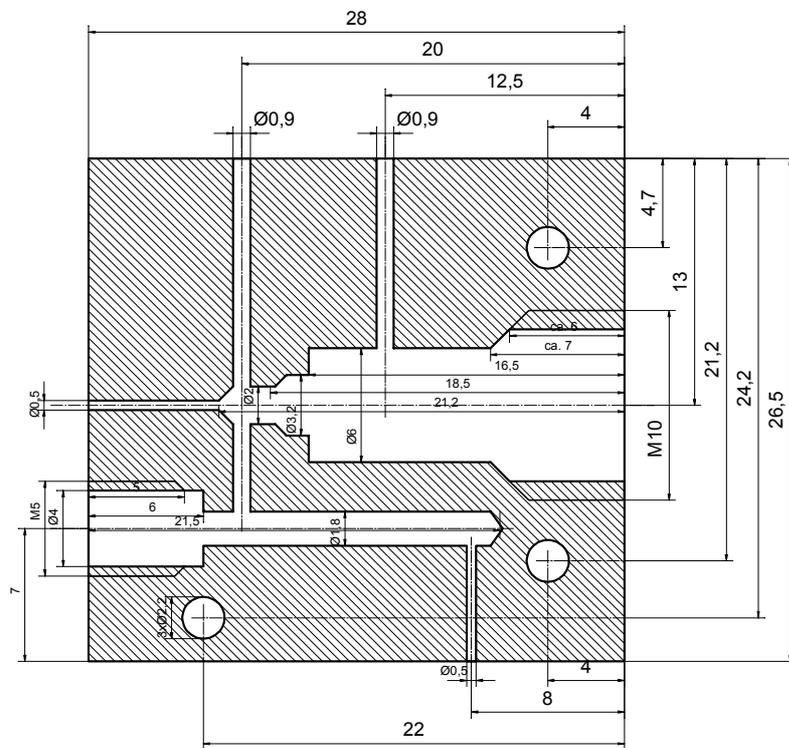
Datum: 21.12.99	Maßstab: 4:1
Material: PMMA (Acrylglas)	Blatt: 1 von: 1
Name: Andreas Moehring	
Tel.: 0211/8114154	



Distanzring	
Datum: 21.12.99	Maßstab: 4:1
Material: PMMA (Acrylglas)	Blatt: 1 von: 1
Name: Andreas Moehring	
Tel.: 0211/8114154	



Kapillarschraube	
Datum: 21.12.99	Maßstab: 4:1
Material: PMMA (Acrylglas)	Blatt: 1 von: 1
Name: Andreas Moehring	
Tel.: 0211/8114154	



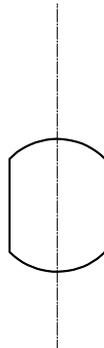
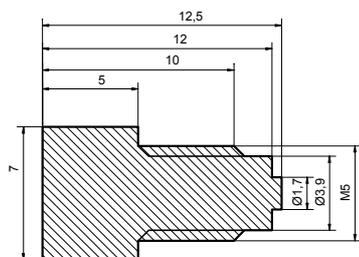
Zelle

Datum: 12.12.01 Maßstab: 1:3

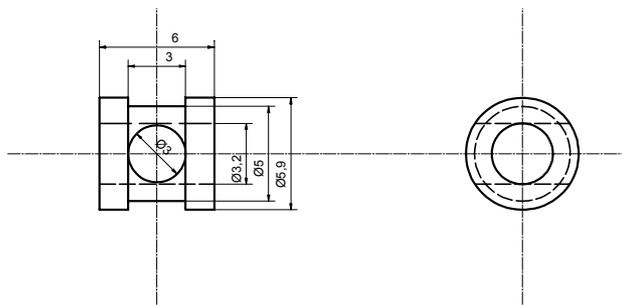
PMMA Blatt: 1 von: 1

Name: Andreas Moehring

Tel.: 0211/8114154



Schraube Bezugslektrode	
Datum: 12.12.01	Maßstab: 1:3
PMMA	Blatt: 1 von: 1
Name: Andreas Moehring	
Tel.: 0211/8114154	



Hülse

Datum: 12.12.01

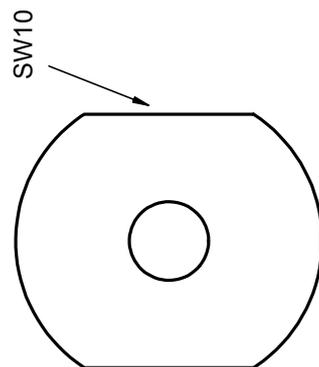
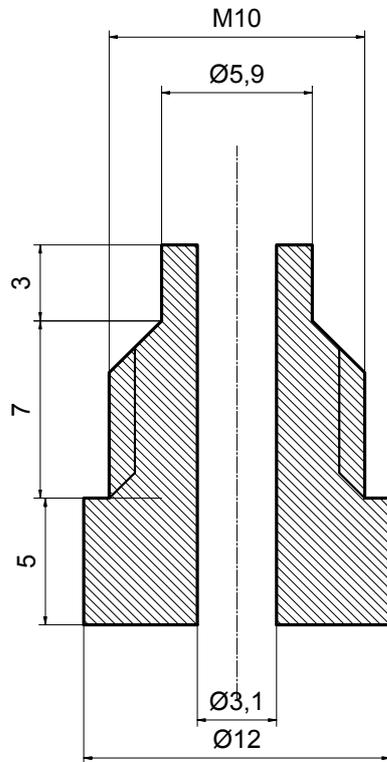
Maßstab: 1:3

PMMA

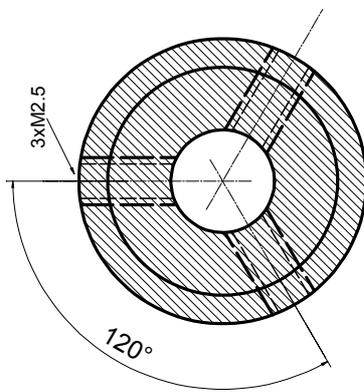
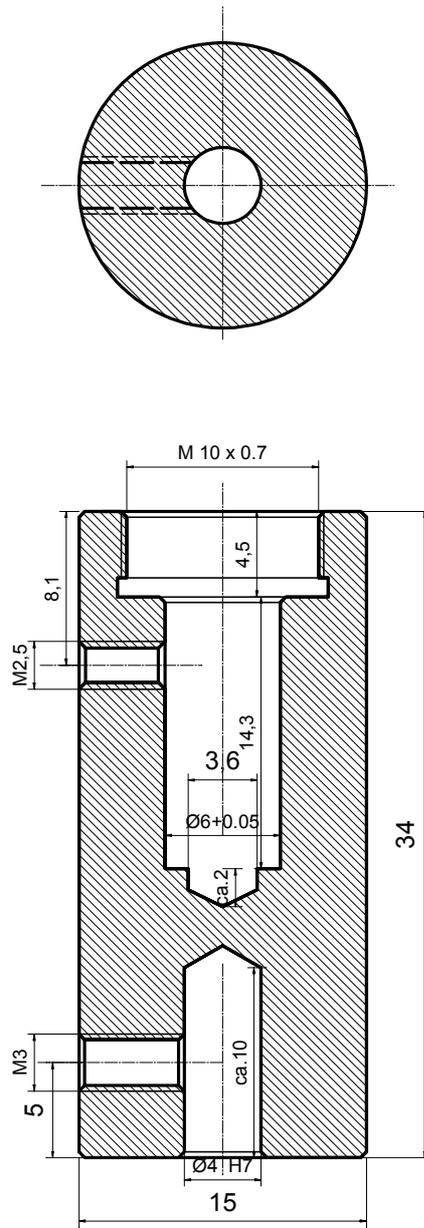
Blatt: 1 von: 1

Name: Andreas Moehring

Tel.: 0211/8114154

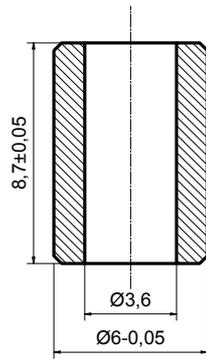


Schraube	
Datum: 12.12.01	Maßstab: 4:1
PMMA	Blatt: 1 von: 1
Name: Andreas Moehring	
Tel.: 0211/8114154	



Kapillarenhalter / Hülse 1

Datum: 06.12.01	Maßstab: 1:3
Material: Alu hart	Blatt: 1 von: 1
Name: Andreas Moehring	
Tel.: 0211/8114154	



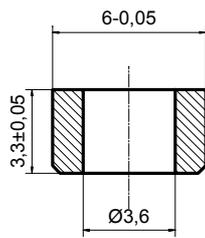
Kapillarenhalter / Hülse 2

Datum: 06.12.01 Maßstab: 1:4

Material: Alu hart Blatt: 1 von: 1

Name: Andreas Moehring

Tel.: 0211/8114154



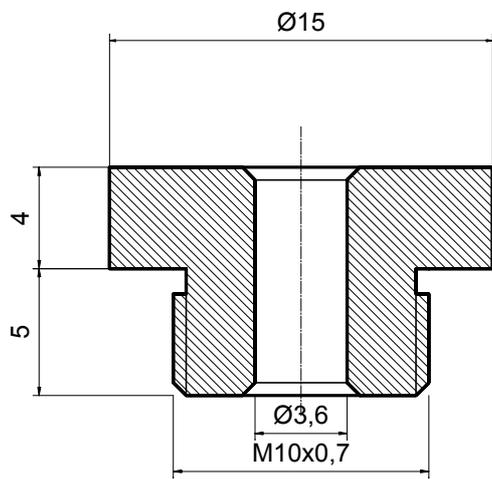
Kapillarenhalter / Hülse 3

Datum: 06.12.01 Maßstab: 1:4

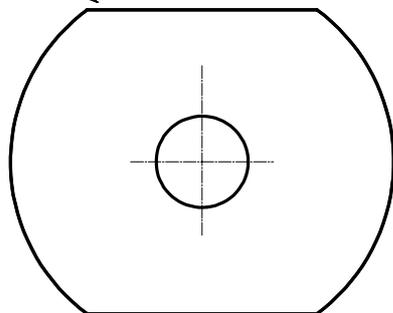
Material: Alu hart Blatt: 1 von: 1

Name: Andreas Moehring

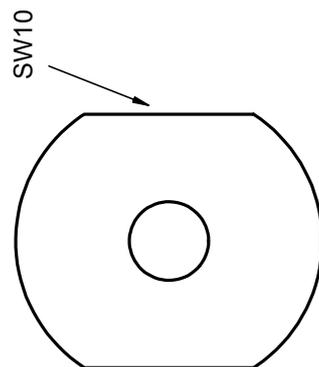
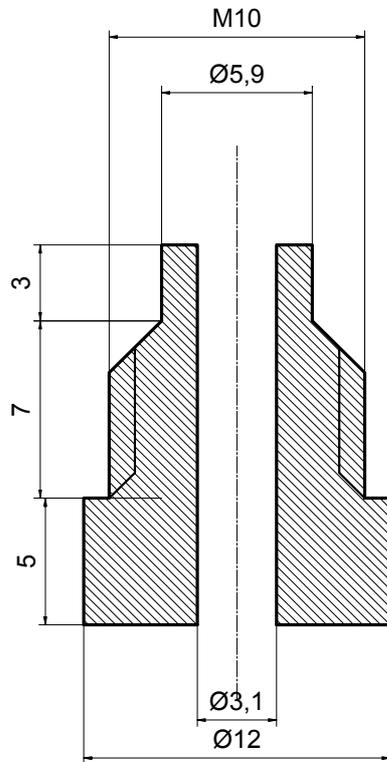
Tel.: 0211/8114154



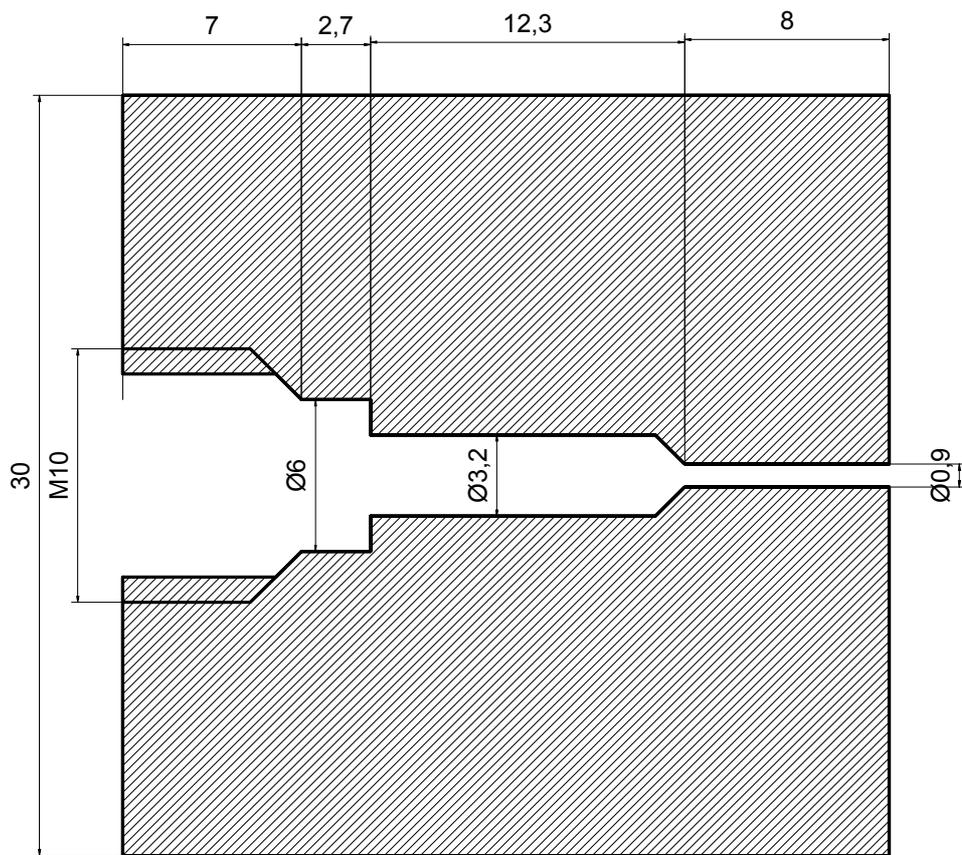
SW12



Kapillarenhalter / Schraube	
Datum: 06.12.01	Maßstab: 1:4
Material: Alu hart	Blatt: 1 von: 1
Name: Andreas Moehring	
Tel.: 0211/8114154	



Spülschraube	
Datum: 14.11.01	Maßstab: 4:1
Material: PTFE (Teflon)	Blatt: 1 von: 1
Name: Andreas Moehring	
Tel.: 0211/8114154	



Spülzelle

Datum: 14.11.01	Maßstab: 4:1
Material: PTFE (Teflon)	Blatt: 1 von: 1
Name: Andreas Moehring	
Tel.: 0211/8114154	

5.2 Literatur

- [1] W. Ehrfeld, E.-W. Becker, *KfK-Nachrichten* 19(4) (1987) 167
- [2] W. Ehrfeld, D. Münchemeyer, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 303 (1991) 523-531
- [3] J. A. McGeough, *Principles of Electrochemical Machining*. Chapman and Hall, London (1974)
- [4] M. Datta und D. Harris, *Electrochemical micromachining: An environmentally friendly, high speed processing technology*. *Electrochim. Acta* 42 (1997) 3007-3013
- [5] V. Kirchner, *Dissertation*, F.U. Berlin (2001)
- [6] US-Patent US006214200, Altena et al. Philips Drachten
- [7] US-Patent US20030010650A1, Zaitsev et al
- [8] J. Heinze, *Angew. Chem.* 105 (1993) 1327
- [9] J. W. Schultze, A. Bressel, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 3-21
- [10] J. W. Schultze, V. Tsakowa, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3606-3627
- [11] M. M. Lohrengel, *Dissertation*, Universität Düsseldorf 1999
- [12] K. Bade, *Dissertation*, Universität Düsseldorf 1993
- [13] S. Kudelka, A. Michaelis, J. W. Schultze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 99 (1995) 1020
- [14] S. Kudelka, *Dissertation*, Universität Düsseldorf 1997
- [15] O. Karstens, *Dissertation* Universität Düsseldorf, 1995
- [16] A. W. Hassel, M. M. Lohrengel, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 3327
- [17] A. Hassel, *Dissertation*, Universität Düsseldorf 1996
- [18] H. Forker, *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf 1995
- [19] A. Moehring, *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf 1997
- [20] M. M. Lohrengel, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 3265
- [21] A. Moehring, M. M. Lohrengel, *GDCh Monogr.* 14 (1998) 424
- [22] T. Suter, *Dissertation*, ETH Zürich Nr. 11962 (1997)
- [23] T. Suter, H. Boehni, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 3275
- [24] A. Vogel, J. W. Schultze, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3751
- [25] A. Vogel, *Dissertation*, Universität Düsseldorf 2000
- [26] T. Hamelmann, M. M. Lohrengel, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 117
- [27] M. Pilaski, *Dissertation*, Universität Düsseldorf (2002)
- [28] M. M. Lohrengel, A. Moehring, M. Pilaski, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 137-141

-
- [29] M.M. Lohrengel, Rosenkranz, I. Klüppel, A. Moehring, H. Bettermann
- [30] T. Wagner, Dissertation Universität Stuttgart, 2002
- [31] J. Kristóf, J. Liszi, P. Szabó, A. Barbieri, A. de Battisti, J. Appl. Electrochem. 23 (1993) 615
- [32] A.G. Munoz, M.M. Lohrengel, J. Solid State Electrochem. 6 (2002) 513
- [33] Diplomarbeit T. Hamelmann, Universität Düsseldorf
- [34] C.-J. Park, M.M. Lohrengel, T. Hamelmann, H.-S. Kwon, Electrochimica Acta 47 (2002) 3395
- [35] M.M. Lohrengel, Rosenkranz, I. Klüppel, A. Moehring, H. Bettermann, B.v.d. Bossche, J. Deconinck, Electrochimica Acta, in Druck
- [36] F. Andreatta, M.M. Lohrengel, H. Terryn, J.H.W. de Wit, Electrochimica Acta, eingereicht
- [37] Kira Márquez Pérez, Dissertation, Universität Düsseldorf 2003