

Schriftenreihe
Kompetenzen in Keramik

Band 22

Publication Series
Competencies in Ceramics

Alexander Michaelis (Hrsg.)

Stephan Schroth

**Optische In-situ-Beobachtung des anodischen
Auflösungsverhaltens von Kupfer unter ECM-
nahen Bedingungen**

Fraunhofer-Institut für
Keramische Technologien und Systeme IKTS

Schriftenreihe
Kompetenzen in Keramik

Publication Series
Competencies in Ceramics

Herausgegeben von
Prof. Alexander Michaelis

Band 22

FRAUNHOFER VERLAG

Kontaktadresse:

Fraunhofer-Institut für
Keramische Technologien und Systeme IKTS
Winterbergstraße 28
01277 Dresden
Telefon 03 51 25 53-7700
Telefax 03 51 25 53-7600
E-Mail info@ikts.fraunhofer.de
URL www.ikts.fraunhofer.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.
ISBN (Print): 978-3-8396-0693-3

D 14

Zugl.: Dresden, TU, Diss., 2013

Druck: Mediendienstleistungen des
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB, Stuttgart

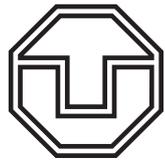
Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© by **FRAUNHOFER VERLAG**, 2014

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB
Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart
Telefon 07 11 9 70-25 00
Telefax 07 11 9 70-25 08
E-Mail verlag@fraunhofer.de
URL <http://verlag.fraunhofer.de>

Alle Rechte vorbehalten

Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften. Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.



**TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DRESDEN**

Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe
Institut für Werkstoffwissenschaft
Fakultät Maschinenwesen

Optische In-situ-Beobachtung des anodischen
Auflösungsverhaltens von Kupfer unter
ECM-nahen Bedingungen

Inaugural-Dissertation
Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

vorgelegt von

Stephan Schroth
geboren am 17.05.1979 in Dresden

Dresden 2013

Eingereicht am 25. März 2013
Verteidigt am 19. November 2013

1. Gutachter: Prof. Dr. A. Michaelis
2. Gutachter: Prof. Dr. A. Schubert
Betreuer: Dr. M. Schneider

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig, ohne fremde Hilfe und ohne Benutzung anderer als der von mir angegebenen Quellen angefertigt zu haben. Alle aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche gekennzeichnet. Die Arbeit wurde noch keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt.

Ispringen, 25.03.2013

Stephan Schroth

Kurzfassung

Die *elektrochemische Bearbeitung* (ECM) von Werkstoffen ist als Alternative zum spanenden Abtrag derzeit ein Nischenverfahren und wird hauptsächlich für Metalle bei der Realisierung von komplexen Geometrien oder bei der Herstellung kritischer Bauteile eingesetzt.

Aufgrund der voranschreitenden Werkstoffentwicklung und den steigenden Anforderungen an die Maßhaltigkeit der Bauteile wird diese kontaktfreie Form der Bearbeitung zunehmend interessanter für die industrielle Anwendung.

Um den Aufwand zur Erschließung dieses Prozesses für neue Werkstoffe deutlich zu verringern, findet mit dieser Arbeit die Entwicklung einer elektrochemischen Durchflusszelle zum Zwecke einer umfassenden Charakterisierung statt. Ein neuartiges Kathodendesign soll die In-situ-Beobachtung des ECM-Prozesses bei planparalleler Elektrodenanordnung ermöglichen. Das Ziel ist, der Industrie nach kurzer Entwicklungszeit einen vollständigen Parametersatz zur elektrochemischen Bearbeitung eines beinahe beliebigen, elektrisch leitfähigen Materials bereitstellen zu können.

Nach mehreren Schritten ist es gelungen, eine Zelle zu entwickeln, mit der die Topographieänderungen während des ECM-Prozesses unter realistischen und definierten Bedingungen mit einer Kamera beobachtet werden können. Durch Simulationen zur Feldlinienverteilung konnte ein optimaler Elektrodenabstand gefunden werden.

Die Funktionalität des entwickelten Zelldesigns wird am Beispiel des Systems *Kupfer/Natriumnitrat* dokumentiert. Erstmals können Teilprozesse wie die Schichtbildung oder Nebenreaktionen zeitaufgelöst identifiziert und mit den entsprechenden Prozessparametern in Verbindung gebracht werden. Durch Kombination dieser neuartigen Technik mit der Methode des *Electron Backscatter Defraction* (EBSD) konnte die Korrelation der Oberflächenvorgänge und der Substratorientierung untersucht werden.

Der Auflösungsprozess kann im Fall von Kupfer in zwei Stromdichtebereichen voneinander unterschieden werden. Im Aktivbereich kommt es bei geringen Stromdichten zu einem deutlichen Einfluss der Mikrostruktur auf die anodische Auflösung. Dabei kann hier zu Beginn des Experiments eine deutliche Gasentwicklung beobachtet werden. Im Gegensatz dazu findet oberhalb einer kritischen Stromdichte im Bereich der transpassiven Auflösung eine Einebnung und Glanzbildung der Oberfläche statt. Hier sind jedoch keine Gasblasen wäh-

rend des Versuchs erkennbar. Die Qualität der resultierenden Oberfläche ist durch die Bildung von lokalen Vertiefungen eingeschränkt. Die Ursache hierfür konnte ebenfalls identifiziert werden.

Durch die Anwendung der UV/VIS-Spektrometrie war die Analyse von Reaktionsprodukten möglich. Die Auflösung führt zur Bildung von zweiwertigen und einwertigen Kupferionen. Durch den Vergleich der erhaltenen Daten mit der Theorie konnte deren Verhältnis in Form einer scheinbaren Wertigkeit ermittelt werden. Dabei wird deutlich, dass dieses Verhältnis mit steigender Stromdichte abnimmt.

Abstract

The *Electrochemical Machining* (ECM) of material as an alternative to the treatment by cutting is currently a non-conventional process. Mainly it is used for the realisation of complex shapes or for fabrication of crucial parts of metals.

Owing to the proceeding development of materials as well as the increasing requirement to the dimensional stability for parts this contactless kind of treatment becomes progressively attractive for industrial application.

In order to reduce the development effort of this process for novel material with the work in hand an electrochemical flow channel cell should be developed for the purpose of a widespread characterisation. A innovative design of the cathode shall enable the in-situ observation of the ECM-process for electrode arrangement in parallel. The aim is to provide the industry an complete set of parameters for electrochemical machining of any electrically conducting material in a short time.

After a number of steps in the development a cell was obtained which allows to study the topographic change of the surface during the ECM-process under reasonable and defined conditions by a video camera. An optimal electrode distance could be found due to simulations of the field distribution.

The functionality of the described cell design should be illustrated on the base of the system *copper/sodium nitrate*. For the first time subprocesses such as film formation or side reactions could be identified time-resolved and associated with the corresponding process parameters. By combination of the novel approach with the technique of the Electron Backscatter Defraction (EBSD) the surface processes and the microstructure could be correlated.

In the case of copper two regions of current densities can be distinguished in the dissolution process. In the active range of small current densities an influence of the microstructure to the anodic dissolution becomes obvious. Furthermore a gas evolution is clearly observable in the beginning of the experiment. In contrast to this above a crucial current density in the region of transpassive dissolution a smoothing and brightening of the surface takes place. During the experiment gas bubbles can no longer be observed. The quality of the resulting surface is limited by lokal cavities. The reason of this phenomenon could be identified.

An analysis of the reaction products was possible due to the application of the UV/VIS-spectrometry. The dissolution leads to the formation of bivalent and monovalent copper ions. Their ratio, the apparent valence, were determined by the comparison of the obtained data with the theory. It becomes obvious that the ratio decreases with rising current density.

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlagen und Stand der Literatur	1
1.1	ECM - das Prinzip	1
1.2	Anodische Auflösung	2
1.3	Elektrochemische Durchflusszelle	7
1.4	Potentialabhängige Prozesse	9
1.4.1	Korrosion	10
1.4.2	Elektrochemisches Ätzen	11
1.4.3	Elektrochemische Politur	11
1.4.4	Elektrochemisches Bearbeiten	12
1.5	Modelle zur anodischen Auflösung	13
1.5.1	Elektrostatisches Modell	13
1.5.2	Modell der viskosen Schicht	14
1.5.3	Modell der kompakten Salzsicht	15
1.5.4	Modell der porösen Oxidschicht	16
1.5.5	Modelle transportlimitierender Spezies	18
2	Entwicklung der In-situ-Versuchsanordnung	21
2.1	Motivation und Ziel	21
2.2	Problemstellung und Idee	25
2.3	Experimenteller Aufbau	28
2.4	Kathodendesign	30
2.5	Simulation zum Arbeitsabstand	34
2.6	Strömungsbedingungen	40
2.7	Grenzen	44
3	Untersuchung von Kupfer	49
3.1	Probenpräparation	49
3.2	Elektrochemische Charakterisierung	54
3.3	In-situ-Versuchsanordnung	61
3.3.1	Spannung-Strom-Abhängigkeit	61
3.3.2	In-situ-Beobachtung	68
3.3.2.1	Im Bereich aktiver Auflösung	68
3.3.2.2	Im Bereich transpassiver Auflösung	75

4	Produktanalyse durch UV/VIS-Spektrometrie	81
4.1	Einleitung - Messprinzip	81
4.2	Messaufbau und Durchführung	83
4.3	Analyse der Kupferauflösung	84
4.3.1	Kalibrierung	84
4.3.2	Analyse	86
5	Modellbildung zur Auflösung von Kupfer	91
5.1	Aktive Auflösung	91
5.2	Transpassive Auflösung	100
6	Zusammenfassung	113
7	Literaturverzeichnis	119

Symbolverzeichnis

A_a	Anodenfläche	$[m^2]$
A_k	Kathodenfläche	$[m^2]$
α	Durchtrittsfaktor	
A_s	Querschnittsfläche des Strömungskanals	$[m^2]$
β	Absorptionskoeffizient	$[1/m]$
c_g	Konzentration	$[g/l]$
c_m	molare Konzentration	$[mol/l]$
c_p	Lichtgeschwindigkeit	$[m/s]$
c_{rp}	Konzentration der Produkteschicht	$[g/l]$
c_s	Sättigungskonzentration	$[g/l]$
c_w	spezifische Wärmekapazität	$[J/kgK]$
d_e	Elektrodenabstand in Durchflusszelle	$[m]$
d_h	hydraulischer Durchmesser	$[m]$
Δh_a	Höhenabtrag der Anode	$[cm]$
d_r	Rohrdurchmesser	$[m]$
\vec{E}	Vektor der elektrischen Feldstärke	$[V/m]$
e	Elementarladung $e = 1.602 \cdot 10^{-19} C$	
E^0	Standardelektrodenpotential	$[V]$
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante Vakuum $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} As/Vm$	
E_0	Ruhepotential	$[V]$
E_{korrr}	Korrosionspotential	$[V]$
ϵ_l	Extinktionskoeffizient	
E_l	Extinktion	
E_p	Photonenenergie	$[eV]$
ϵ_r	relative Dielektrizitätskonstante	
η	Überspannung	$[V]$
η_l	dynamische Viskosität	$[mPas]$
F	Faradaysche Konstante $F = 96485.34 C/mol$	
F_c	Coulombkraft	$[N]$
F_r	Stokessche Reibungskraft	$[N]$

γ	Oberflächenenergie	$[J/cm^2]$
h	Plancksches Wirkungsquantum	$[eVs]$
\vec{i}	Vektor der elektrischen Stromdichte	$[A/m^2]$
I	Strom	$[A]$
i_0	Austauschstromdichte	$[A/cm^2]$
i_{korr}	Korrosionsstromdichte	$[A/cm^2]$
i_d	durchschnittliche Stromdichte	$[A/m^2]$
I_t	gesamter fließender Strom	$[A]$
$i(x)$	x-Komponente des Stromdichtevektors	$[A/m^2]$
κ	Stromeffizienz	
λ	Wellenlänge	$[m]$
l	Lichtintensität	$[W]$
λ_r	Rohrreibungszahl	
l_r	Rohrlänge	$[m]$
M	molare Masse	$[g/mol]$
m	Masse	$[g]$
m_p	Masse der Probe	$[g]$
$m_{uv/vis}$	Masse, bestimmt mittels <i>UV/VIS</i>	$[g]$
ν	kinematische Viskosität	$[m^2/s]$
P	elektrische Leistung	$[W]$
p	Drehzahl der Zahnrادpumpe	$[rpm]$
Q	Ladung	$[C]$
Q_w	Wärmemenge	$[J]$
\vec{r}	Ortsvektor	$[m]$
R	Allgemeine Gaskonstante $R = 8.314 J/mol \cdot K$	
Re	Reynoldszahl	
ρ_{Cu}	Dichte von Kupfer	$[kg/m^3]$
ρ_l	Dichte des Elektrolyts	$[kg/m^3]$
R_l	Widerstand des Elektrolyts	$[\Omega cm^2]$
R_{rp}	Widerstand der Schicht von Reaktionsprodukten	$[\Omega cm^2]$
R_{sq}	Flächenwiderstand	$[\Omega/sq]$
ρ	spezifischer elektrischer Widerstand	$[\Omega cm]$
σ	spezifische elektrische Leitfähigkeit	$[S/m]$
τ	Zeitkonstante der Bildaufnahme	$[s]$

T	Temperatur	[K]
T_l	Transmission	
t_p	Pulsdauer	[s]
t_r	Pulspausenzeit	[s]
U	Spannung	[V]
U_s	Umfang des Strömungskanals	[m]
V_l	Volumenstrom des Elektrolyts	[l/min]
\bar{v}_l	mittlere Elektrolytgeschwindigkeit	[m/s]
v_l	Elektrolytgeschwindigkeit	[m/s]
w	Bildwechselfrequenz	[1/s]
ξ_r	Widerstandszahl	
z	Ladungszahl	

Abkürzungsverzeichnis

AGC	A uto- G ain C ontrol
bcc	B ody c entered c ubic (kubisch raumzentriert)
CCD	C harge- c oupled D evice
CV	C yclo v oltammogram (Zyklovoltammogramm)
EBSD	E lectron B ackscatter D efraction
ECM	E lectrochemical M achining (elektrochemisches Bearbeiten)
EDX	E nergy d ispersive X -ray Spectroscopy (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
ETP	E lectrotechnical P urposes (elektrotechnische Zwecke)
fcc	F ace c entered c ubic (kubisch flächenzentriert)
FEM	F inite- E lemente- M ethode
IKTS	Institut für K eramische T echnologien und S ysteme
ITO	I ndium- T in O xide (Indiumzinnoxid)
PMMA	P oly m ethyl m ethacrylat (Plexiglas)
PVC	P oly v inylchlorid (Kunststoff)
REM	R asterelektronen m ikroskop
TLK	T errace- L edge- K ink-Modell
UV/VIS	Ultraviolettes bzw. V isuelles Licht
WC	W olframcarbide

1 Grundlagen und Stand der Literatur

In diesem Kapitel wird das Prinzip des ECM grundlegend erklärt und auf die Ergebnisse bisheriger wissenschaftlicher Untersuchungen eingegangen.

1.1 ECM - das Prinzip

Beim *Electrochemical Machining* (ECM) findet ein Materialabtrag durch anodische Auflösung der Werkstückoberfläche statt. Dabei erfolgt eine Formgebung durch die Negativabbildung der Werkzeuggeometrie. In Abbildung 1.1 ist dieser Vorgang schematisch dargestellt.

Während des Prozesses wird das Werkzeug dem zu bearbeitenden Werkstück gegenüber positioniert. Durch den verbleibenden Spalt von einigen μm zwischen Werkzeug und Werkstück strömt ein elektrisch leitfähiger Elektrolyt. Im industriellen Prozess handelt es sich dabei üblicherweise um eine neutrale, hochkonzentrierte Salzlösung, wie z.B. Natriumnitrat.

Während der Bearbeitung wird dieser Aufbau an einen äußeren Stromkreis angeschlossen, wobei das Werkzeug kathodisch und das Werkstück anodisch geschaltet wird. Über den Elektrolyt wird der Stromkreis geschlossen und so kann zwischen Kathode und Anode ein Strom fließen. Das Verfahren ist durch Stromdichten im Bereich von 10 bis 300 A/cm^2 gekennzeichnet [1]. Jedoch werden häufig deutlich geringere Werte bis 100 A/cm^2 angenommen [2].

Da der Elektrolyt einen spezifischen elektrischen Widerstand aufweist, fällt eine Spannung über dem elektrolytgefüllten Spalt ab. Das führt dazu, dass der Strom bevorzugt über die Bereiche der Elektroden fließt, die den geringsten Abstand zueinander aufweisen. Hierbei wird an der betreffenden Stelle des Werkstücks das Material anodisch aufgelöst und abgetragen. Diesen Umstand kann man bewusst unterstützen, indem das Werkzeug in Richtung Werkstück abgesenkt wird. Die typischen Arbeitsabstände liegen zwischen 0.1 und 1 mm [1]. Dies führt zu einer verstärkten Auflösung und somit kommt es im Laufe des Prozesses zur Negativabbildung der Werkzeugform in das Werkstück. Auf diese Weise können Abtragsraten bis zu 10 mm/min [1, 2] realisiert und eine hohe Oberflächenqualität erreicht werden. Die hierbei am Werkstück entstehenden Reaktionsprodukte werden durch den Elektrolyt entfernt, dessen

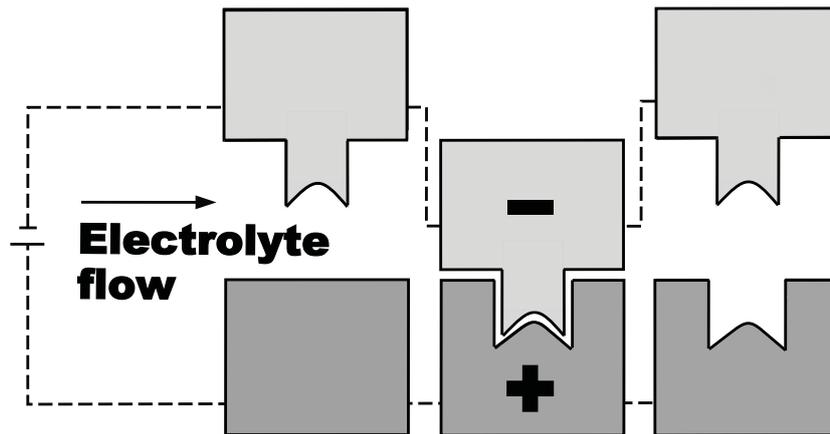


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des ECM-Prinzips mit negativer Abbildung der Werkzeugform in das Werkstück

Strömungsgeschwindigkeit zwischen 5 und 50 m/s betragen kann [1]. Damit soll eine Übersättigung des Elektrolyten nahe der Oberfläche verhindert werden, da sonst die anodische Auflösung zum Erliegen käme. Weiterhin kann damit das Erhitzen des Werkstücks begrenzt werden, wie es durch das Fließen einer so hohen Stromdichte der Fall wäre [1].

1.2 Anodische Auflösung

Das ECM beruht auf der anodischen Auflösung des zu bearbeitenden Werkstücks in einem Elektrolyten. Um zu ermitteln, wie sich ein Material prinzipiell bei anodischer Polarisation verhält, muss dieses elektrochemisch charakterisiert werden.

Zu einer solchen Untersuchung ist die Methode der *zyklischen Voltammetrie* (CV) geeignet. Hierbei soll das Potential des Materials mit einer konstanten Scanrate verändert werden. Nach dem Erreichen eines Maximalwertes erfolgt eine Umkehr und das Potential mit gleicher Scanrate bis zu seinem Endwert gesteuert.

Bedingt durch die Potentialveränderung kommt es zu einer elektrochemischen Reaktion, aus welcher ein Stromfluss resultiert. Dieser Strom wird detektiert und über das angelegte Potential aufgetragen. Prinzipielle Stromdichte-Verläufe bei steigendem Potential sind in Abbildung 1.2 skizziert.

Der Stromfluss infolge einer Elektrodenpolarisation mit einer Überspannung $\eta = E - E_0$ unter stationären Bedingungen ausgehend vom Ruhepotential E_0 lässt

sich im allgemeinen durch die *Butler-Volmer-Gleichung* (1.1) beschreiben [3].

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (1.1)$$

Für große Potentiale $E > 0.1 V$ gilt die Annahme [4]

$$\exp \left[\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right] \gg \exp \left[-\frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT} \right] \quad (1.2)$$

In diesem Fall verkürzt sich Gleichung (1.1) zu

$$i = i_0 \exp \left(\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right) \quad (1.3)$$

Löst man diese Gleichung nach η auf und bildet den Logarithmus, ergibt sich die Gleichung (1.4) der *Tafelgeraden*

$$\eta = a + b \log i \quad (1.4)$$

Hierbei sind a und b die Tafelkoeffizienten

$$a = -\frac{2.3 RT}{\alpha z F} \log i_0 \quad (1.5)$$

$$b = \frac{2.3 RT}{\alpha z F} \quad (1.6)$$

Eine lineare Tafelauftragung ist ersichtlich im Bereich der Überspannung von etwa $\pm 0.1 V$ [5].

Durch Anlegen eines anodischen Potentials kommt es zu einem Stromfluss, wenn das Material M nach Gleichung (1.7) an der Grenzfläche *Material/Elektrolyt* unter Abgabe von Elektronen e^- in den ionischen Zustand übergeht.



Diese Kationen können nun solvatisiert in den Elektrolyt übergehen und liegen dann gelöst vor.

Die Auflösung des Materials nach Gleichung (1.7) führt zu einem ungehinderten Materialabtrag und zeigt bei steigendem Potential einen prinzipiellen Verlauf wie in Abbildung 1.2(a) dargestellt. Bei dieser aktiven Auflösung ist der Ladungsdurchtritt durch die Grenzfläche *Material/Elektrolyt* der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. In diesem Fall spricht man von einem sogenannten *Tafel-Verhalten* [1, 4].

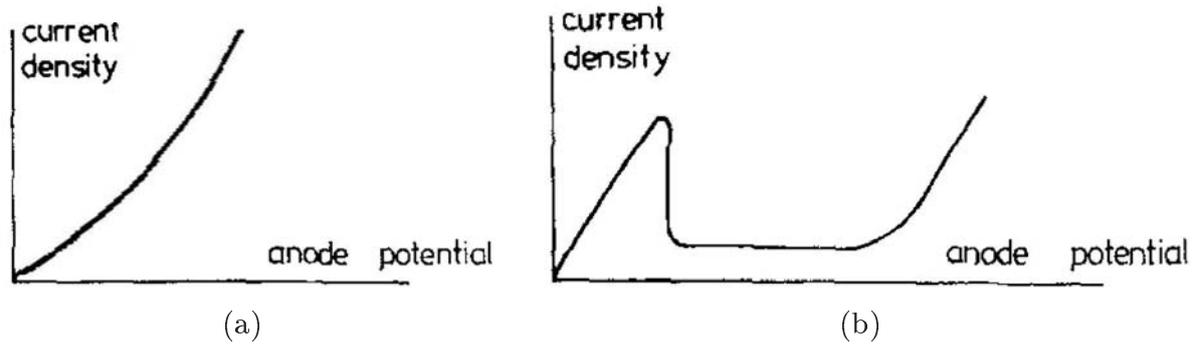
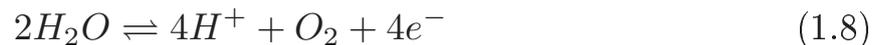


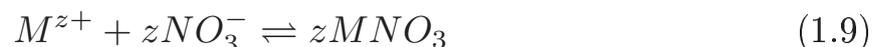
Abbildung 1.2: Prinzipieller Verlauf der Stromdichte-Potential-Charakteristik im Falle einer (a) aktiven Auflösung, bzw. (b) Passivierung [6]

Übersteigt das Potential einen Wert von $E^0 = 1.23 V_{SHE}$ ($pH = 0$), kommt es in einem wässrigen Elektrolyt zu einer Sauerstoffentwicklung infolge der Elektrolytzerersetzung nach Gleichung (1.8).

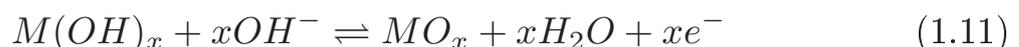
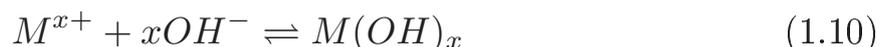


Der daraus resultierende Strom überlagert sich mit der Materialauflösung, so dass diese beiden Reaktionen anhand des CV nicht voneinander unterschieden werden können.

Mit dem ionisch vorliegendem Material sind aber auch Folgereaktionen möglich. So besteht die Möglichkeit einer Reaktion mit den Anionen des wässrigen Elektrolyts. Liegt Natriumnitrat ($NaNO_3$) gelöst in Wasser vor, so ist eine Reaktion nach Gleichung (1.9) wahrscheinlich.



Kommt es jedoch zu einer Reaktion des Kations mit dem Lösungsmittel, ist auch eine Passivierung der Materialoberfläche durch die Bildung von Hydroxid nach Gleichung (1.10) oder Oxidbildung nach Gleichungen (1.11), (1.12) möglich.



Eine solche Reaktion der Kationen mit Komponenten des Elektrolyts ist im Verlauf der Kennlinie deutlich sichtbar, wie in Abbildung 1.2(b) schematisch dargestellt.

Nach einem anfänglichen Anstieg der Stromdichte, resultierend aus dem Ladungsdurchtritt durch die Grenzfläche *Material/Elektrolyt*, kommt es durch eine Belegung der Oberfläche mit Oxid oder Hydroxid zu einem Abfall der Stromdichte. Nachdem die Oberfläche vollständig geschlossen ist, hängt die verbleibende Stromdichte z.B. von der Rücklösung der Passivschicht aufgrund der Aggressivität des Elektrolyts ab.

Beim Überschreiten des Standardelektrodenpotentials der Sauerstoffentwicklung ist ein erneuter Stromdichteanstieg infolge dieser Nebenreaktion zu beobachten. Bei ausreichend hohem Potential findet ein Durchbruch der Passivschicht statt.

Die verschiedenen Reaktionen sind abhängig vom untersuchten Material und den Eigenschaften des Elektrolyts, wie z.B. der Konzentration dissoziierter Anionen oder dem *pH*-Wert.

Eine Korrelation der geflossenen Ladungsmenge aus der aufgezeichneten Stromdichte-Potential-Kurve (Gl. (1.13))

$$Q = \int I dt \quad (1.13)$$

mit dem Massetransport (in Form von Materialauflösung, Passivschichtbildung und/oder Nebenreaktionen) gelingt über das *Faradaysche Gesetz*, dargestellt in Gleichung (1.14).

$$\Delta m = \frac{QM}{zF} \quad (1.14)$$

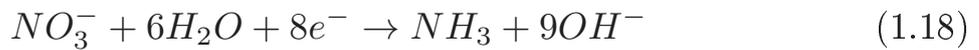
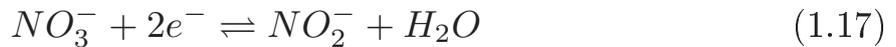
Hierzu trägt jedoch der Gesamtstrom aus Materialauflösung und Nebenreaktionen an der Anode bei. Um den Anteil des Stromes ermitteln zu können, der bei der Materialauflösung umgesetzt wurde, wird beispielsweise eine zusätzliche Messung des Gewichtsverlustes Δm_p der Probe nötig. Setzt man diese beiden Größen ins Verhältnis, ergibt sich die Effizienz κ des Prozesses nach Gleichung (1.15).

$$\kappa = \frac{\Delta m_p}{\Delta m} \quad (1.15)$$

Die durch die Grenzfläche *Material/Elektrolyt* des Werkstücks fließende Ladung muss innerhalb des Stromkreises über einen Ladungsdurchtritt an der Grenzfläche *Material/Elektrolyt* des Werkzeugs kompensiert werden. Prinzipiell ist dies möglich durch eine Abscheidung des aufgelösten Materials. Jedoch ist dieser Vorgang meist unerwünscht und kann z.B. durch eine ausreichend hohe Elektrolytgeschwindigkeit verhindert werden. Unvermeidlich ist jedoch eine Wasserstoffreduktion nach Gleichung (1.16) infolge der Hydrolyse.



Weiterhin kommt es im Fall der wässrigen Natriumnitratlösung zur Reduktion von Nitrationen [7–11]. Da an der Kathode ein negatives Potential anliegt, sind thermodynamisch folgende Reaktionen zu erwarten [9, 12, 13]:



Neben den Stoffen, welche sich aus den Reaktionen nach Gleichungen (1.16) bis (1.20) bilden, werden zusätzlich eine Großzahl von Reaktionsprodukten und Zwischenprodukten erwartet (z.B.: NO_2^- , NO_2 , NO , N_2 , H_2OH , N_2H_4) [9, 11, 14–18].

Die Wasserstoffentwicklung nach Gleichung (1.16) beginnt bei einem Potential von $0 V_{SHE}$ ($pH = 0$). Bei einem pH -Wert größer Null findet die Reaktion bei negativen Potentialen statt. In diesem Fall kommt es am Werkstück bereits unterhalb von $1.23 V_{SHE}$ zur Sauerstoffentwicklung. Dadurch ändert sich der pH -Wert in unmittelbarer Nähe der Materialoberfläche. Infolgedessen ist eine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts möglich.

Einen Anhaltspunkt über die ablaufende Reaktion in einem elektrochemischen System liefert das *Pourbaix*-Diagramm des zu bearbeitenden Materials, welches das thermodynamische Reaktionsgleichgewicht in Abhängigkeit des pH -Wertes und des anliegenden Potentials darstellt [13], wie in Abbildung 1.3 am Beispiel von Wasser gezeigt wird. In diesem Fall erkennt man, in welchem Bereich welches Ion vorrangig in der Lösung vorliegt.

Ist als Beispiel ein Potential von $0.4 V$ gegeben, so erkennt man, dass in saurer Lösung das Ion H^+ dominiert. Im Gegensatz dazu überwiegt das Ion OH^- , falls die Lösung basisch ist. Ein Gleichgewicht beider Spezies liegt nur auf der gebrochenen Linie 1' bei $pH = 7$ vor. Ein potentialabhängiges Paar ist über die gebrochene Linie 3' zu sehen. Liegt ein Potential unterhalb von $-1.125 V$ an, so ist das Wasserstoffion negativ geladen, bei höheren Potentialen hingegen positiv.

Da in diesen Diagrammen jedoch keine prozessrelevanten Größen, wie die Kinetik, Überspannung oder Effizienz, berücksichtigt werden, sind tiefere Untersuchungen nötig.

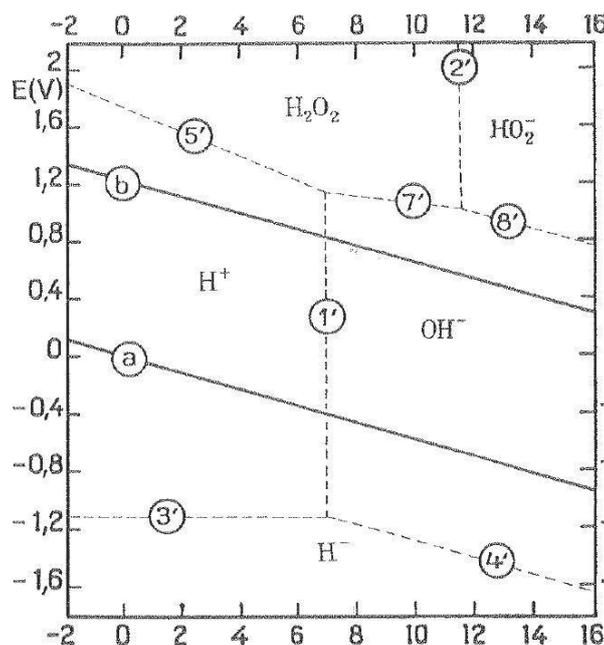


Abbildung 1.3: Potential- pH -Diagramm nach Pourbaix am Beispiel von Wasser [13]

1.3 Elektrochemische Durchflusszelle

Zur Untersuchung von Auflösungskinetik und -mechanismen verschiedener Materialien durch den ECM-Prozess werden bereits seit den 1960ern (u.a. [12, 19–25]) Flusskanalzellen verwendet. Dabei wurde vor allem auf eine definierte Geometrie, in der Regel ein rechteckigen Kanalquerschnitt, und ideale Strömungsbedingungen geachtet. Leider wurde nur vereinzelt auf Details bezüglich des Zellaufbaus eingegangen.

Landolt et al. beschäftigten sich intensiv mit den Kriterien des Zelldesigns [26]. Hierbei stand der Einfluss der Hydrodynamik auf die Prozessparameter im Fokus. Dazu wurden Faktoren wie Temperaturanstieg und Potentialabfall im Elektrolyt berechnet.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Prozessdauer und der Elektrodenabstand klein gehalten werden sollten. Dabei muss die Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyts groß sein, um den Temperatureinfluss weiter zu verringern und gleichzeitig eine turbulente Strömung zu erhalten. Die resultierende Abhängigkeit der Diffusionsschichtdicke kann bei ausreichender Elektrodenlänge vernachlässigt werden, da sie bereits nach einer geringen Länge einen konstanten Wert erreicht.

Weiterhin wurden die Stromverteilung und Anodenpositionierung in die Untersuchungen einbezogen. Die Verwendung von repositionierbaren, zylindrischen

Proben stellten sich als günstig für das elektrische Feld heraus, ohne dabei die hydrodynamischen Bedingungen zu beeinflussen.

Mit diesen Erkenntnissen wurde eine Zelle aufgebaut, in der Strömungsgeschwindigkeiten zwischen $1 - 25 \text{ m/s}$ realisiert werden konnten. Somit waren elektrochemische Messungen des Auflösungsprozesses unter typischen Anwendungsbedingungen möglich.

Landolt veröffentlicht 1972 eine ausführliche Beschreibung einer elektrochemischen Durchflusszelle [27].

Bannard verwendet ebenfalls zur Untersuchung der Effizienz des ECM-Prozesses verschiedener Titanlegierungen in Kaliumbromid-basierenden Elektrolyten eine Zelle, die eine Reynolds-Zahl bis zu $R_e = 20000$ ermöglichte. Abbildung 1.4 zeigt das Schema dieser Durchflusszelle [21]. Zur Bestimmung der Stromstreuung nutzte er eine Anode, welche in neun Segmente unterteilt war [21].

Die von *Datta* und *Landolt* veröffentlichten Ergebnisse von Untersuchungen an Nickel und Eisen verdeutlichen den Einfluss der Strömungsbedingungen in einer elektrochemischen Zelle [28]. Bei diesen Experimenten wurde hauptsächlich auf die Ermittlung von Auflösungskinetik und Reaktionsstöchiometrie abgezielt. Dabei wurden die Massentransportbedingungen sorgfältig kontrolliert, da diese einen deutlichen Einfluss auf die Überspannung und Oberflächentopographie ausüben [28].

Moser greift bei seinen Untersuchungen des ECM-Prozesses mit gepulstem Strom ebenfalls auf einen Strömungskanal zurück [12]. Er untersuchte die Abhängigkeit der Effizienz von der Stromdichte. Weiterhin beschäftigte er sich mit der Abhängigkeit der Effizienz von der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit.

Mit den Ergebnissen konnte er die Aussage von *Landolt et al.* bezüglich der Notwendigkeit einer turbulenten Strömung bestätigen. In den Experimenten war der Übergang von laminarer auf turbulente Strömung in Stromdichte-Potential-Kurven erkennbar [12]. Während im Anstieg der Kurve im laminaren Bereich noch die Bildung und Ablösung von Gasblasen erkennbar war, zeigte die Kurve bei turbulenten Strömungsbedingungen ein ohmsches Verhalten.

Wie dieser Auszug aus der Literatur zur Beschreibung der verwendeten elektrochemischen Durchflusszellen zur Untersuchung des ECM-Prozesses andeutet, sah deren Design zumeist einen Aufbau mit planparallel gegenüberstehenden Elektroden vor. Dies ist für eine homogene Feldverteilung wichtig, um einem reproduzierbaren und ortsunabhängigen Prozess möglichst nahe zu kommen. Bei diesen Grundlagenuntersuchungen sollten vorrangig Aussagen über verschiedene Parametereinflüsse auf den Prozess getroffen werden. Informationen über die elektrochemischen Vorgänge an der Anode waren hier vor allem aus

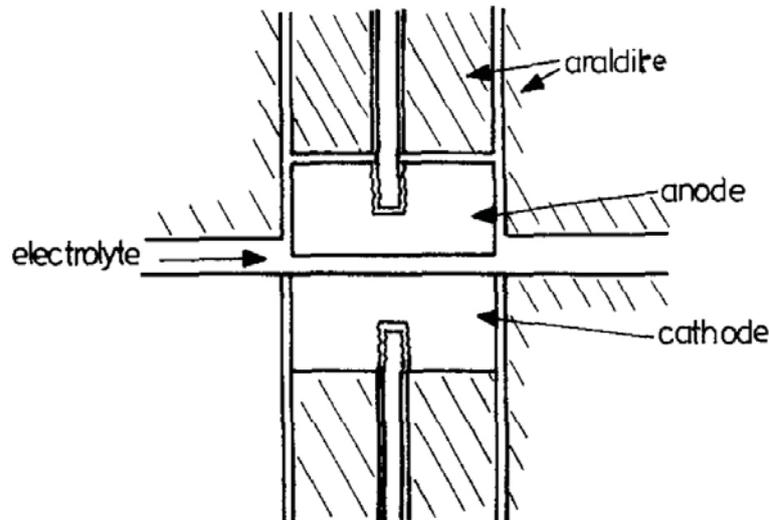


Abbildung 1.4: Schema einer elektrochemischen Durchflusszelle nach *Banard* [21]

den aufgenommenen Kennlinien erhältlich. Eine Interpretation war dann über deren Verlauf unter Kenntnis der ablaufenden chemischen Reaktionen möglich. Auf Basis solcher Untersuchungen konnten verschiedene theoretische Modelle über Vorgänge an der Grenzfläche *Metall/Elektrolyt*, wie der einer Filmbildung, aufgestellt werden.

1.4 Potentialabhängige Prozesse

Der Vorgang der anodischen Materialauflösung ist seit langem bekannt. So wurde das elektrolytische Polieren bereits 1907 von *Beutel* beschrieben [29]. 1909 ging im Kaiserlichen Patentamt in Berlin die Schrift von *Spitalsky* ein, in der ein Verfahren geschützt wurde, wie man matten metallischen Oberflächen durch anodische Polarisierung ein glänzend poliertes Aussehen verleiht [30]. Erste praktische Anwendungen fand die anodische Auflösung 1928 durch *Gusseff* [6,31,32]. In den 1930er Jahren beschäftigte sich *Jacquet* mit dem elektrochemischen Abtrag von Kupfer in Phosphorsäure [33]. Auf diese Weise konnte die Oberfläche beispielsweise für metallographische Untersuchungen präpariert werden [33].

1.4.1 Korrosion

Die Vorgänge an der Elektrode während der anodischen Polarisierung hängen von den jeweiligen Bedingungen im betrachteten System ab. Wenn zwei unterschiedliche Metalle elektrisch leitend miteinander verbunden in einen Elektrolyt getaucht werden, bilden sie ein *Korrosionselement* und es kommt bereits zu einem Ladungsaustausch aufgrund der verschiedenen Standardelektrodenpotentiale E_i^0 [3, 34]. Aufgrund dieses fortlaufenden Vorgangs kann sich kein Gleichgewichtszustand einstellen und eine allmähliche Auflösung der Anode nach Gleichung (1.7) ist die Folge [34].

Der Stromfluss liegt hier in einer Größenordnung von $100 \mu A/cm^2$, abhängig von der vorliegenden Potentialdifferenz [3]. Dies entspricht einer Elektronenanzahl in der Größenordnung 10^{15} pro cm^2 und Sekunde. Geht man von einer einwertigen Oxidation des Metalls aus (Gl. (1.7), $n = 1$), so errechnet sich daraus eine Metallkonzentration von etwa 10 nmol je cm^2 und Sekunde, welche in Lösung geht. Eine solche Menge hat keine merkliche Veränderung der Elektrolytzusammensetzung in der Nähe der Anodenoberfläche zur Folge. Die Metallionen hinterlassen eine angegriffene Oberfläche und diffundieren solvatisiert oder nach der Bindung in einem Komplexmolekül in den Bereich des Elektrolyts, welcher sich weit weg von der elektrochemischen Reaktion befindet und die Lösung sich somit in Konzentration und Zusammensetzung nicht vom Ausgangszustand unterscheidet (der sog. *bulk*-Elektrolyt).

Auf diese Weise kann gezielt elektrochemisch Material abgetragen werden. Es besteht beispielsweise die Möglichkeit, Oberflächen zu strukturieren, also Material lokal abzutragen. Dies kann z.B. durch Anlegen eines gepulsten Strom- oder Spannungsregimes unterstützt werden.

So hat etwa *Kirchner* den Mechanismus der Korrosion genutzt, um Metalloberflächen mit einem Draht (Durchmesser $10 \mu m$) derart zu bearbeiten, dass Kantenschärfen mit einem Radius von weniger als $1 \mu m$ erreicht wurden [35]. Damit konnte das Material um eine $2.5 \mu m$ dünne und $10 \mu m$ lange Zunge herum durch das Anlegen von anodischen Spannungspulsen mit einer Dauer im *ns*-Bereich entfernt werden [35].

In diesem Fall wird das Material aufgrund der Pulsdauer nur unter dem Einfluss der *primären* Stromdichteverteilung abgetragen [36]. Das heißt, der Abtrag ist einzig von der Geometrie der Elektroden abhängig und es fließt nur auf der kürzesten Verbindung zwischen den Elektroden ein Strom, da hier der Widerstand am geringsten ist. Der Spannungspuls wird bereits beendet, bevor sich ein größerer Bereich der Anode polarisieren kann. Allgemein bedeutet das, dass der Abtrag an der Oberfläche allein vom Abstand zur Kathode abhängt.

An Erhebungen wird das Material aufgrund des größeren Potentialgradienten also deutlich stärker abgetragen als in Vertiefungen.

1.4.2 Elektrochemisches Ätzen

Unterstützt man die Korrosion mit einem geringen Potential $\leq 5 V$, kommt es bei einem Strom im Bereich zwischen $10 mA/cm^2$ und $10 A/cm^2$ zu einer deutlichen und aktiven Auflösung der Metalloberfläche, welche als *elektrochemisches Ätzen* bezeichnet wird [37]. Dabei wird eine raue Oberfläche makroskopisch eingeebnet [38]. Hervorstehende Bereiche der Oberfläche werden stärker abgetragen, als Täler oder Furchen, so dass die Rauheit $> 1 \mu m$ beseitigt wird [38, 39]. Dies geschieht unter dem Einfluss der *sekundären* Stromverteilung.

Neben dem Geometriefaktor spielt hier die kinetische Überspannung und die daraus folgende Elektrodenpolarisation (*Aktivierungspolarisation*) eine Rolle [36]. Diese wird durch die Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht an der Grenzfläche *Metall/Elektrolyt* hervorgerufen, bei der sich verschieden geladene Grenzschichten gegenüberstehen. Dadurch wird der bevorzugte Abtrag von Erhebungen zwar verringert, findet aber immer noch statt.

Ein Phänomen dieses Vorgangs ist der bevorzugte Abtrag im Bereich der Korngrenzen und anderer Fehlstellen, da dies energetisch bevorzugte Bereiche sind [1]. Korngrenzen stellen eine amorphe Zone in der Größenordnung von zwei bis drei Atomabständen dar, deren Energie etwa 30 – 50 % der freien Energie der Oberfläche beträgt [34]. Weiterhin ist der Abtrag von der Kristallorientierung der einzelnen Körner abhängig [1, 8, 38].

1.4.3 Elektrochemische Politur

Wird das Potential weiter deutlich erhöht, nimmt die Orientierungsabhängigkeit der Metallauflösung ab und geht in eine Oberflächeneinebnung und Glanzbildung über [28]. Neben der makroskopischen findet nun auch eine mikroskopische Einebnung der Rauheit $< 1 \mu m$ statt [38, 39]. Der Stromdichtebereich dieses Übergangs ist dabei zumeist von der Elektrolytbewegung abhängig [28]. Die Änderung des Abtragsmechanismus ist dabei auf mikroskopischer Flächenskala immer scharf erkennbar [28]. Oberhalb eines kritischen Potentials findet die *elektrochemische Politur* der Anodenoberfläche statt. In diesem Fall

muss die *tertiäre* Stromdichteverteilung als Folge der *Konzentrationspolarisation* (neben der Oberflächengeometrie und Aktivierungspolarisation) berücksichtigt werden [36,38,39]. Dabei handelt es sich um die Polarisation infolge von Konzentrationsunterschieden zwischen Reaktionsort und dem bulk-Elektrolyt. Die Kinetik der Einebnung der bearbeiteten Oberfläche ist seit Entdeckung der anodischen Bearbeitung Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. Neben den materialspezifischen Eigenschaften des untersuchten Metalls haben die Eigenschaften des verwendeten Elektrolyts einen Einfluss auf den Auflösungsmechanismus [6]. Dabei sind die Lösungen in passivierende und nichtpassivierende Elektrolyten einzuteilen [6]. Für dieses unterschiedliche Verhalten sind die in der Lösung befindlichen Anionen verantwortlich.

Mit steigender Stromdichte erhöht sich die Auflösungsrate des anodisch polarisierten Metalls. Nachdem die Atomrümpfe an der Oberfläche ein oder mehrere Elektronen abgegeben haben, lösen sie sich aus dem Gitter. Sie liegen jedoch vorerst an der Oberfläche vor und müssen solvatisiert werden, benötigen also einen Reaktionspartner, um in Lösung gehen zu können. Zu Beginn der Bearbeitung ist dies zunächst in ausreichendem Umfang möglich.

Mit fortschreitender Dauer verarmt jedoch der Elektrolyt in unmittelbarer Nähe der Anode an Anionen, während die Konzentration solvatisierter Metallionen im Vergleich zum bulk-Elektrolyt steigt. Es kommt zu einem Konzentrationsgradienten, durch dessen Einfluss die jeweiligen Ionen durch den Bereich unterschiedlicher Konzentration, der *Nernstschen Diffusionsschicht*, hindurch diffundieren.

Mit dem Überschreiten einer kritischen Stromdichte wird die Auflösung abhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen. Das heißt, der Massentransport kontrolliert nun die Rate der Metallauflösung [20]. Deutlich wird dies durch eine Änderung im Potentialverlauf im stromkontrollierten Experiment bzw. einen Grenzstrom, falls das Potential stetig erhöht wird [20].

1.4.4 Elektrochemisches Bearbeiten

Beim ECM wird der Mechanismus der anodischen Auflösung genutzt, um Material gezielt und in erheblichen Umfang elektrochemisch abzutragen. Durch einen strömenden Elektrolyt wird dieser Vorgang beschleunigt, da hier die Reaktionsprodukte abtransportiert und der verbrauchte Elektrolyt ausgetauscht wird.

Dabei gibt es hauptsächlich zwei Varianten, die verfolgt werden. Entweder ist man daran interessiert, Oberflächen zu strukturieren, also Material lokal abzutragen. Dies wird hauptsächlich durch speziell geformte Kathoden erreicht

(siehe Abb. 1.1) und mit Anlegen eines gepulsten Strom- oder Spannungsregimes unterstützt.

Andererseits kann Interesse daran bestehen, derart Material abzutragen, dass eine möglichst ebene Oberfläche entsteht. Dazu nutzt man im allgemeinen einen planparallelen Elektrodenaufbau, um eine homogene Feldverteilung hervorzurufen.

In beiden Fällen ist die Oberflächenqualität durch die Wahl des Parametersatzes von Potential und Strömungsgeschwindigkeit gezielt steuerbar. So ist ein Abtrag nach dem Vorgang des Ätzens genauso wie beim Polieren möglich. In der Regel sollen jedoch Rauheiten $< 1 \mu\text{m}$ erreicht werden.

Um im Vergleich zur Politur eine erheblich höhere Abtragsrate zu erreichen, wird die Dicke der Diffusionsschicht, welche für die Oberflächeneinebnung verantwortlich ist, durch den schnellen Elektrolytaustausch möglichst gering gehalten. Auf diese Weise soll der An- und Abtransport der Edukte bzw. Produkte deutlich erhöht werden.

Auch hier tritt in Abhängigkeit vom anliegenden Potential im Zusammenspiel mit der Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyts ein markanter Übergang im Stromverlauf auf.

Die Ursache der Änderung im E - i -Diagramm wird in verschiedenen Modellen diskutiert. Diese resultieren unter anderem aus der Vielfältigkeit der betrachteten elektrochemischen Systeme und deren Abhängigkeit von den Systemparametern [40].

1.5 Modelle zur anodischen Auflösung

1.5.1 Elektrostatisches Modell

Die einfache Vorstellung, dass die Auflösung nur von der Geometrie der Oberfläche und damit vom Potentialgradienten zwischen den Elektroden abhängt (primäre Stromdichteverteilung), wird im *elektrostatischen Modell* (Abb. 1.5) von *Cole und Hopfenfeld* vertreten [41]. Diese Beschreibung ist jedoch nur in sehr engen Grenzen und bei geringen Stromdichten gültig [42]. Hier wird vernachlässigt, dass der Abtrag im Bereich der elektrochemischen Politur massentransportkontrolliert ist. *Landolt et al.* wiesen diese Abhängigkeit durch Variation der Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyts nach [26]. Es zeigte sich, dass die Abtragsrate mit der Strömungsgeschwindigkeit stieg, da die Dicke der Diffusionsschicht gleichzeitig sank [26].

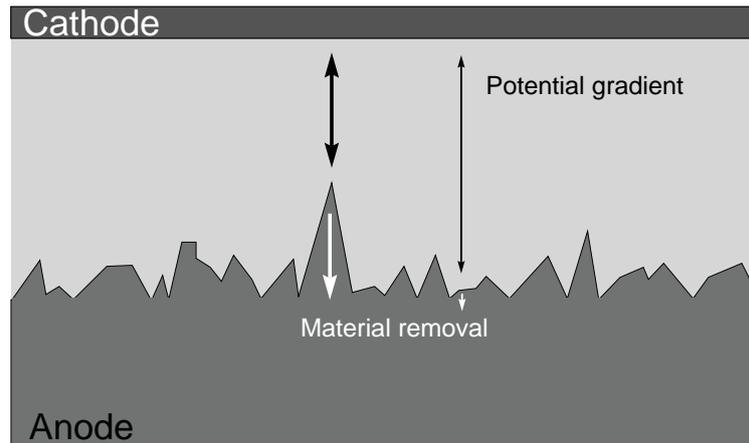


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung des elektrostatischen Modells

1.5.2 Modell der viskosen Schicht

Bereits zu Beginn der wissenschaftlichen Untersuchungen in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts machte *Jacquet* die Ausbildung einer *viskosen Schicht* von Reaktionsprodukten mit höherer Viskosität und einem höheren elektrischen Widerstand im Vergleich zum bulk-Elektrolyt für die Glanzbildung auf Kupfer verantwortlich [43]. Da sich diese isolierende Schicht bevorzugt in Tälern und Vertiefungen bildet, fließt der Strom vorrangig über die Erhebungen der Oberfläche und trägt diese bevorzugt ab. So kommt es zu einer Einebnung der Oberfläche [33, 43].

Elmore war jedoch der Meinung, dass ein umfangreicherer Mechanismus für die polierende Wirkung verantwortlich sein muss [44]. Unter bestimmten Bedingungen herrscht die maximal mögliche Konzentration gelöster Kupferionen an der Anode. Diese *Konzentrationschicht* kann nicht nur aufgrund eines ohmschen Widerstands entstehen. Vielmehr begrenzt der Konzentrationsgradient des gelösten Anodenmaterials die Auflösung, also die Diffusion der Kupferionen in den bulk-Elektrolyt. Da die Diffusion von erhöhten Bereichen der Oberfläche aufgrund des stärkeren Konzentrationsgradienten größer ist, wird die Oberfläche eingeebnet [44]. Sie wird in diesem Moment nicht mehr geätzt, da die Schicht die Auflösungsrate kontrolliert [44].

Walton konnte 1950 belegen, dass es sich bei der viskosen Schicht um eine übersättigte Salzlösung handelt [45]. Er war der Meinung, dass die Diffusion des Metallsalzes durch diese Schicht die Auflösungsrate bestimmt [45].

Jedoch wies *Edwards* bereits drei Jahre später nach, dass die Auflösungsrate nicht von der Konzentration der Metallionen abhängig war [46]. Vielmehr

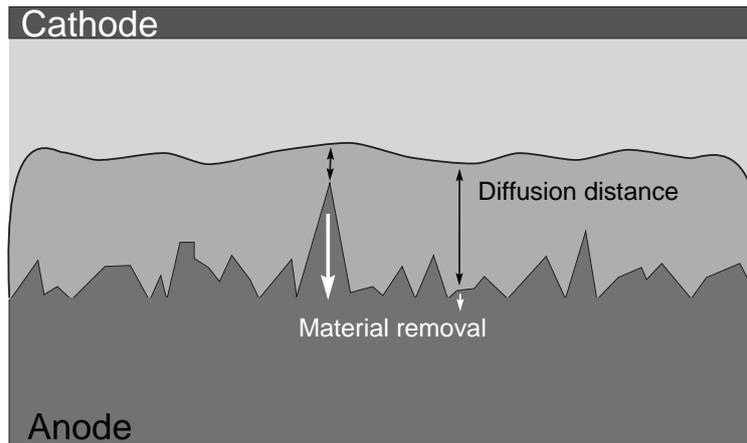


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung des Modells der viskosen Schicht

machte er dafür die Verarmung von *Akzeptormolekülen* in der Nähe der Grenzfläche *Metall/Elektrolyt* für die Einebnung verantwortlich.

Mehr als 40 Jahre später griffen *Glarum* und *Marshall* die Idee des *Modells der viskosen Schicht* (Abb. 1.6) auf [47]. Sie stimmten der Begrenzung des Stroms durch Akzeptor-Diffusion zu. Weiterhin machten sie auf die Rolle der Wasserionen aufmerksam [47].

Bei der Bearbeitung von Kupfer in Phosphorsäure werden diese an der Grenzfläche durch die Hydratation von Kupferionen aufgebraucht. So begrenzt die Konzentration der Wasserionen in der viskosen Schicht den Abtransport der Kationen [47].

Glarum und *Marshall* bestätigten, dass diese Grenzschicht übersättigt ist. Weiterhin zeigte sie nach Auskristallisieren typische Beugungsmuster von Kupferphosphat [47].

1.5.3 Modell der kompakten Salzsicht

Rothwell und Hoar sprechen dagegen von einer festen Schicht, ohne dabei auf deren Struktur oder Zusammensetzung einzugehen [48]. Auch *Landolt et al.* halten die Bildung einer festen anodischen Schicht bei ausreichend hohen Stromdichten für möglich [8].

Nach Untersuchungen an Stahl ist *Chin* der Meinung, dass die Passivität in Natriumsulfat und Natriumperchlorat durch eine Salzsichtbildung verursacht wird [49]. Diese resultiert aus der Übersättigung des Elektrolyts an Reaktionsprodukten in Anodennähe [49]. Wenig später führen *Mao und Chin* den Beginn der Oberflächeneinebnung auf diesen Effekt zurück [50].

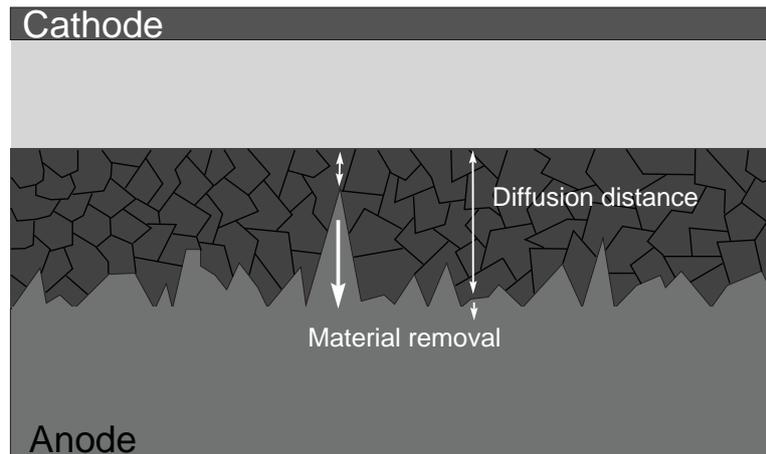


Abbildung 1.7: Schematische Darstellung zum Modell der kompakten Salzschrift

Das *Modell einer kompakten Salzschrift* (Abb. 1.7) wurde von *Datta und Landolt* vorgeschlagen und beinhaltet, dass die Anode im Bereich geringer Stromdichten mit einer dünnen Passivschicht überzogen ist, welche die Auflösung unterdrückt [20]. Mit steigender Stromdichte lagern sich gelöste Kationen aufgrund einer starken Auflösung in Form einer Salzschrift auf der Anode ab [20]. Diese Schicht limitiert den Stofftransport.

Einige Zeit später führten *Datta und Landolt* die zweite Stufe im Anstieg des Potentials bei hohen Stromdichten während der Auflösung von Eisen in Natriumchlorid auf die Bildung einer *kompakten Salzschrift* zurück [28, 51].

Grimm und Landolt erweiterten dieses Modell nach Untersuchungen an Eisen-Chrom-Legierungen in chloridhaltigen Medien. Widerstandsmessungen weisen auf eine Duplexstruktur hin [52]. Hierbei wird davon ausgegangen, dass sich aufgrund zunehmender Hydratisierung in Richtung Elektrolyt auf der kompakten eine poröse Salzschrift bildet. Die Auflösungsrate wird hierbei durch den Transport des Eisenions in den *bulk*-Elektrolyt bestimmt [52].

1.5.4 Modell der porösen Oxidschicht

Es wird jedoch ein weiterer Ansatz in Bezug auf die feste Schicht diskutiert. Bei der Untersuchung der Passivität von Metallen weist *Müller* 1931 eine Salzschrift auf der Anode nach [53]. Seiner Meinung nach kommt eine Passivierung zustande, wenn die lokale Konzentration des Salzes zu groß wird. Dies sei erkennbar an einem deutlichen Abfall der Stromdichte [53].

In den 1950er Jahren untersuchten *Hoar* und *Movat* die anodische Auflösung von Nickel in Schwefelsäure [54]. Aufgrund eines deutlichen Potentialanstiegs beim Übergang vom Ätzen zum Polieren wird auf die Ausbildung einer kompakten Oxidschicht geschlossen. Die Passivierung wird jedoch infolge der Rücklösung dieser Schicht in der hochkonzentrierten Säure verhindert und es kommt zu einer Glanzbildung [54]. Dabei wird das Kation aus dem Atomgitter direkt in die Oxidschicht eingebaut, wobei der Ort dieses Übergangs durch Gitterstörungen in der Oxidschicht bestimmt wird. Der Abtransport der Nickelionen wird auf diese Weise beschränkt und es erfolgt eine Einebnung der Oberfläche [54].

In ähnlicher Weise erklären *Hoar* und *Farthing* die Elektropolitur von Kupfer in Phosphorsäure. Die Oxidschicht wird in gleichem Maße an der Grenzfläche *Metall/Schicht* gebildet, wie sie an der Grenzfläche *Schicht/Elektrolyt* wieder gelöst wird [55].

Hoar und *Rothwell* stellten bei der Elektropolitur von Kupfer in Phosphorsäure ein Absinken des Grenzstroms bei steigender Strömungsgeschwindigkeit fest und interpretierten dies als eine Eigenschaftsänderung der dünnen kompakten Schicht auf der Metalloberfläche, eventuell aufgrund des steigenden Feldes [19].

Hoare untersuchte die Hintergründe für die gute Abbildungsgenauigkeit beim ECM an Eisen durch Verwendung von Natriumchlorat und verglich diese mit weiteren Elektrolyten [56–58]. Oberhalb eines kritischen Potentials bildet sich auf der Oberfläche eine Passivschicht aus Eisen(III)-Oxid, wodurch der Strom deutlich sinkt [56]. Diese Schicht bricht bei höheren Potentialen durch und es ist eine transpassive Materialauflösung möglich [56].

Genauere Untersuchungen zeigten, dass der Abtragsprozess in diesem Fall nicht massentransportkontrolliert, sondern aktivierungskontrolliert ist [57]. Dabei scheint die Fähigkeit der Anionen zum Auflösen der Passivschicht entscheidend zu sein [58].

Mao benannte das *Modell der porösen Oxidschicht* (Abb. 1.8) [59]. Die Passivierung setzt ein, nachdem die Rate des Massentransports ihr Maximum erreicht hat. Diese Schicht behindert den weiteren Abtransport der Reaktionsprodukte. Die Metallionen gelangen nunmehr über zufällig verteilte Poren der Schicht in den Elektrolyt, was eine Einebnung der Oberfläche zur Folge hat [59, 60].

Eine weitere Möglichkeit wäre, dass ein Anteil von Anionen oder Wassermolekülen in die Schicht eingebaut wurde und somit den schnellen Kationendurchgang ermöglichen [59].

Zudem stellte *Mao* allgemein fest, dass der anodische Prozess von dem verwendeten Elektrolyt abhängt [61].

Datta et al. bemerkten eine Abnahme der Oxidschichtdicke im transpassiven Potentialbereich [62, 63]. Sie führen dies auf eine lokale Ansäuerung des Elektro-

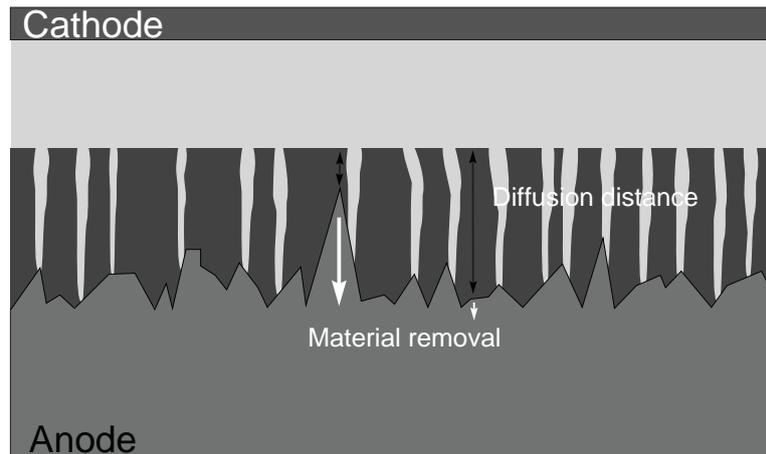


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung zum Modell der porösen Oxidschicht

lyts aufgrund von Sauerstoffentwicklung am Oxid zurück. Weiterhin sprechen sie sich für zwei parallele Wege des Stromflusses aus. Der eine ist die direkte Materialauflösung durch Poren und Baufehler bzw. durchbrochenen Stellen des Oxids, während der andere ein Elektronentransfer durch das Oxid zur Sauerstoffentwicklung ist [62].

Rosenkranz und *Lohrengel* beschreiben eine Duplex-Struktur, welche neben einer dünnen Oxidschicht auch eine darauf haftende viskose Schicht von Reaktionsprodukten beinhaltet [64, 65]. Während des ECM-Prozesses löst sich das Oxid in die viskose Schicht, wird jedoch gleichzeitig an der Grenzfläche *Metall/Oxid* neu gebildet [64].

1.5.5 Modelle transportlimitierender Spezies

Eine alternative Herangehensweise beschreibt *Landolt*, indem er die Vorgänge in Abhängigkeit von den geschwindigkeitsbestimmenden Schritten unterscheidet [23, 38]:

1. Die Diffusion/Migration der *gelösten Kationen* ist geschwindigkeitsbestimmend; dieser Vorgang wird als Grund für Salzablagerungsmechanismus angesehen ([44])
2. Die Diffusion der *Akzeptor-Anionen* zur Oberfläche; diese werden dort durch die Komplexbildung MA_y verbraucht ([46])
3. Die Diffusion des *Wassers* zur Oberfläche [65]

Ist die Auflösung durch Vorgang 2. und 3. begrenzt, ist die Konzentration der ratenlimitierenden Spezies an der Oberfläche gleich Null.

Mit diesem Ansatz wird prinzipiell keine Differenzierung zwischen der Konsistenz und Zusammensetzung der Oberflächengrenzschicht unternommen, welche für die Einebnung der Oberfläche verantwortlich ist.

Fazit

Die oben benannten Modelle verfolgen verschiedene Ansätze zur Erklärung des Einebnungsvorganges. Jedoch ist eine Politur einzig auf Basis eines Potentialgradienten nicht möglich und wurde bereits durch eine Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyts widerlegt [26].

Eine feste Schicht aus kristallinem Salz oder Oxid ist elektrochemisch erklärbar. Aufgrund der Prozessdynamik würde die Verweildauer eines Ions an einem Gitterplatz jedoch im Bereich von μs liegen [66].

Salzschmelzen hingegen haben einen niedrigen Schmelzpunkt und bei Abkühlung eine stark verzögerte Rekristallisation, so dass auch bei deutlicher Übersättigung das Verbleiben im flüssigen Zustand zu vermuten ist [66]. Daher ist das Auftreten einer viskosen Schicht aus Metallsalz wahrscheinlich.

2 Entwicklung der In-situ-Versuchsanordnung

In diesem Kapitel wird auf die Entwicklung einer Flachbettdurchflusszelle eingegangen. Damit soll die Möglichkeit geschaffen werden, die Oberflächenstruktur während des ECM-Prozesses zu beobachten. Auf diese Weise können Aussagen über die Abhängigkeit der Topographieentwicklung von den Prozessparametern und der Zeit getroffen werden.

2.1 Motivation und Ziel

Materialbearbeitung durch ECM

Soll ein Bauteil eine gewisse Funktion erfüllen, so müssen sowohl seine Form als auch seine Eigenschaften den jeweiligen Anforderungen genügen. Unter Umständen muss das Werkstück / Bauteil für einen bestimmten Zweck nutzbar gemacht oder angepasst werden. Je nach verwendetem Material wird die Bearbeitung dabei unterschiedlich durchgeführt.

Alltägliche und einfache Formänderungen können schnell und kostengünstig mit den konventionellen spanenden Methoden durchgeführt werden. Jedoch werden aufgrund der starken Industrialisierung und Miniaturisierung, vor allem im letzten Jahrhundert durch die Entwicklungen im Elektronik-, Luft- und Raumfahrtbereich oder Mikrochirurgie, immer höhere Anforderungen an die Materialien, die Präzision der Formgebung und die Oberflächenqualität gestellt. Um diesen Fortschritt zu ermöglichen, werden die Eigenschaften der Werkstoffe durch bestimmte Methoden auf spezielle Anwendungsgebiete angepasst und es findet eine gezielte Werkstoffentwicklung statt.

Damit wächst die Herausforderung, diese Hochleistungswerkstoffe bei sinkenden Toleranzen zu bearbeiten. Infolgedessen werden bekannte Methoden weiterentwickelt und präzisiert. Mittlerweile stoßen die konventionellen Bearbeitungsmethoden an ihre Grenzen, denn ein Nachteil dieser Methoden ist, dass für einen Abtrag das Werkzeug immer härter als das Werkstück sein muss.

Jedoch existieren mittlerweile derart auf Härte, Korrosionsbeständigkeit etc. abgestimmte Materialien, wie beispielsweise hochlegierte Stähle oder Karbide,

die Härtegrade bis zu 2700 *HV* (WC) erreichen. Somit fällt die Wahl immer häufiger auf diamantbeschichtete Werkzeuge (10000 *HV*). Dadurch steigen die Anschaffungs- und Instandhaltungskosten jedoch immens an.

Aufgrund starker Reibung kommt es während der Bearbeitung zu einer deutlichen Wärmeentwicklung, wodurch eine Kühlung des Vorgangs nötig wird. Trotzdem ist neben dem Eintrag von mechanischen Spannungen auch ein deutlicher thermischer Eintrag unvermeidlich, so dass die resultierende Oberfläche des Materials veränderte Eigenschaften im Vergleich zum sogenannten *bulk*-Material aufweist. Hier treten im verstärkten Maße z.B. Gitterfehler (bis hin zu Mikrorissen), Rekristallisationsbereiche und ähnliches auf [67]. Dies führt zur Änderung der Korrosionsbeständigkeit, Härte und Bruchzähigkeit. Teilweise werden die Eigenschaften des Werkstücks bzw. dessen Oberfläche derart verändert, dass es unter Umständen den Ansprüchen nicht mehr genügt [68]. Neben den konventionellen spanenden Materialbearbeitungsmethoden wie z.B. Drehen, Bohren, Fräsen oder Sägen kommen deshalb zunehmend alternative Techniken zum Einsatz. So werden vor allem die Lasertechnik, das Erodieren und das Plasmaschneiden als Trenn- oder Abtragsverfahren angewendet.

Außerdem wird seit mehreren Jahrzehnten auf die *elektrochemische Bearbeitung* (ECM) von Metallen und Metallegierungen (Kupfer, Stähle, ...) zurückgegriffen. Obwohl dieses Verfahren für viele Werkstoffe industriell genutzt wird, stellt es dennoch ein Nischenverfahren dar. Bereits in der 1920er Jahren gab es erste Untersuchungen auf dem Gebiet der elektrochemischen Bearbeitung und zahlreiche wissenschaftliche Texte wurden veröffentlicht. Je nach Bedarf können auf diese Weise Geometrien mit einem Kantenradius von weniger als $1\ \mu\text{m}$ [69] oder Abtragsraten von bis zu $10\ \text{mm}/\text{min}$ [1] erreicht werden.

Derzeit wird diese Art der Materialbearbeitung hauptsächlich zur Realisierung komplizierter Geometrien, wie etwa Hinterschneidungen, beispielsweise in der Automobilindustrie für Auskesselungen im Ventilbereich genutzt [1, 70–72]. Zudem wird es vor allem herangezogen, wenn besonders hohe Anforderungen an das resultierende Bauteil gestellt werden, wie in der Luft- und Raumfahrtindustrie. Beispielsweise werden Materialoberflächen, welche frei von mechanischen und thermischen Spannungen sind, spanend nicht oder nur mit erheblichem Mehraufwand erreicht. Deshalb wird hier für besondere Bauteile auf die Bearbeitung mittels ECM zurückgegriffen.

Bisher ist die Bearbeitung auf eine ausgewählte Gruppe von Werkstoffen beschränkt, da eine Vielzahl von Parametern die Prozesskontrolle erschwert. Diese hängen nicht nur vom Material des Werkstücks und der Form des Werkzeugs ab, sondern auch von vielen anderen Systembedingungen. In der Industrie werden diese Einstellungen derzeit hauptsächlich über die „Trial-and-Error“-Methode ermittelt [2, 73].

Die aus der kontaktfreien Bearbeitung resultierenden Vorteile liegen dabei klar auf der Hand:

-
-
-
-

Auf diese Weise kann dem ECM-Prozess ein breiteres Spektrum von Werkstoffen und Anwendungsgebieten eröffnet werden. Dies gibt zudem die Möglichkeit, den Prozess in weiteren Zweigen der fertigen Industrie zu etablieren, damit die Kosten gesenkt und die vorlaufende Entwicklungszeit verkürzt werden können.

In-situ-Beobachtung

Obwohl das ECM-Verfahren seit langem Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen ist, konnte der Vorgang noch nicht abschließend geklärt werden. Das liegt zum einen an der Vielfalt der möglichen elektrochemischen Systeme und deren Verhalten unter dem Einfluss hoher Stromdichten. Zum anderen begrenzt aber auch ein schwer zugänglicher Reaktionsraum die Untersuchungsmöglichkeiten.

Ein Grund für den abgeschlossenen Aufbau ist, dass der Arbeitsabstand der Elektroden möglichst gering gehalten werden sollte. Damit wird der Spannungsabfall über den Elektrolyt minimiert. Zusätzlich kann darüber aber auch die Abformgenauigkeit gesteuert werden. Und nicht zuletzt aufgrund einer starken Elektrolytströmung im Elektrodenspalt spielt sich der Vorgang in vollständig abgedichteten Zellen oder Apparaturen ab.

Die bestehenden Vorstellungen und Modelle für verschiedene Systeme wurden bisher zum großen Teil unter Kenntnis des Reaktionsablaufs aus Ergebnissen indirekter Untersuchungen und Interpretationen geschlussfolgert. Die optische Analyse der Probenoberfläche ist dabei eine zusätzliche Komponente der Auswertung der elektrochemischen Versuche und wird bei der Einordnung der Ergebnisse einbezogen. Bisher besteht vorwiegend die Möglichkeit, die Topographie der Oberfläche vor und nach dem Abtragsprozess zu vergleichen.

Das elektrochemische System befindet sich während des ECM jedoch weit entfernt von einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand, da durch einen galvanischen Strom eine chemische Reaktion erzwungen wird. Diese fortlaufende Reaktion ruft Veränderungen auf der Metalloberfläche, im Elektrolyt nahe der Metalloberfläche aber auch im weiter entfernten Bereich hervor. Infolgedessen ändern sich die vorliegenden Bedingungen (z.B. Potentialgradient oder Konzentration) ständig und beeinflussen wiederum die elektrochemische Reaktion. Aufgrund dessen sind die ablaufenden Vorgänge an der Anode im allgemeinen instationär [12, 40, 74].

Die Belastbarkeit der Ergebnisse aus der optischen Analyse ist somit beschränkt, da die Einbeziehung einer zeitlichen Auflösung des Prozesses in die Interpretation nicht möglich ist.

Ein wesentlicher Fortschritt wäre die Möglichkeit, die ablaufenden Teilprozesse durch die Beobachtung der Probenoberfläche während des ECM-Vorgangs differenzieren zu können. Dies ermöglicht eine Korrelation zwischen Teilvorgängen und Topographieentwicklung sowie deren schlüssige Interpretation. Das trägt entscheidend zur Verbesserung des theoretischen und systemspezifischen Verständnisses bei [1]. Damit wäre man in der Lage, den Abtrag und die Oberflächenqualität durch Parametervariation gezielt an die Bedürfnisse anzupassen [1, 75].

Erste Versuche in diese Richtung zeigten das tatsächliche Potential dieser Untersuchungsmethode [29]. Auf diese Weise konnten einzelne Teilvorgänge des ECM-Prozesses zeitaufgelöst beobachtet werden. Gleichzeitig wurde aber ebenfalls die Herausforderung an diese Untersuchungsmethode deutlich.

Aufgrund einer nichtidealen Elektrodenanordnung war keine Korrelation zwischen dem aufgenommenen Bild und der detektierten Systemantwort möglich. Denn aus einer inhomogenen Feldverteilung resultieren mit einer ortsabhängigen Stromdichte auch ungleiche Vorgänge auf der Anodenoberfläche.

2.2 Problemstellung und Idee

Die Geometrie der bisher verwendeten Flusskanalzellen im wissenschaftlichen Bereich ist auf die Homogenität der Feldverteilung, ideale Strömungsbedingungen und einen geringen Elektrodenabstand optimiert. Daher ist eine *In-situ*-Beobachtung der Probenoberfläche bisher nicht möglich. Denn hier sind die Elektroden mit einem Abstand von wenigen μm planparallel positioniert und bieten somit kein direktes Blickfeld auf die Anodenoberfläche.

In der Literatur ist bisher kein geeignetes Zelldesign zur Visualisierung des ECM-Prozesses bekannt. Die ersten unternommenen Schritte durch *Hänig* sahen die Verlegung der Kathode (Gegenelektrode) aus der gegenüberliegenden Position in die Probenebene vor [29, 74].

Die Idee war in diesem Fall, die Kathode aus dem Blickfeld zu entfernen und in Strömungsrichtung nach der Probe zu positionieren. Durch einen transparenten Glasdeckel konnte somit die Probenoberfläche beobachtet werden. Das Zelldesign ist in Abbildung 2.1 skizziert. Zusätzlich zur Beobachtung der Probenoberfläche war es möglich, mit einem Laser eine semiquantitative Streulichtmessung durchzuführen. Dazu wurde der Lichtstrahl eines Laserpointers in einem Winkel von $\approx 45^\circ$ auf die Probenoberfläche gelenkt. Das reflektierte Licht wurde im gleichen Winkel mit einem Fototransistor detektiert. Rauheiten streuen das Licht aus dem Strahlengang heraus, wodurch die Intensität des reflektierten Strahls sinkt. Durch Gegenüberstellung der Rauheit vor und nach

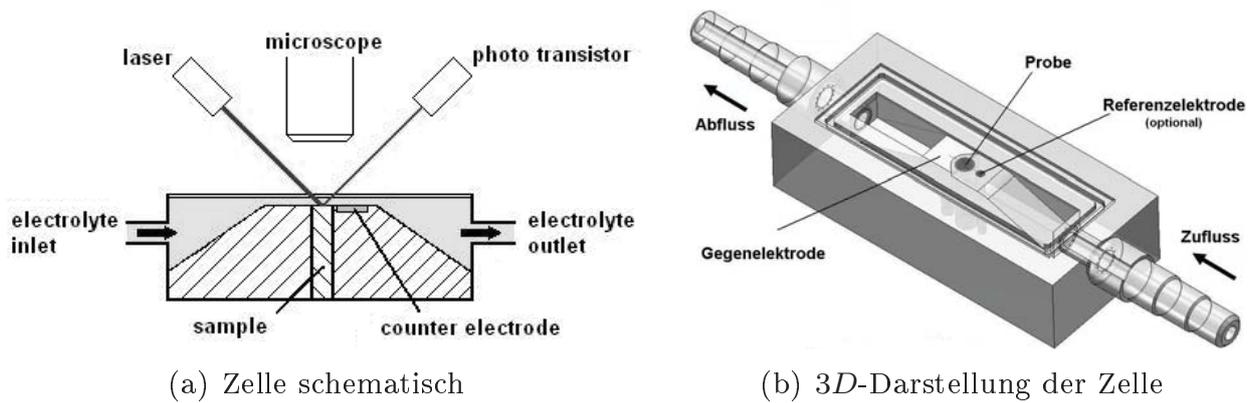


Abbildung 2.1: Durchflusszelle zur In-situ-Beobachtung des ECM-Prozesses nach Hänig [29]

dem Experiment konnten somit Aussagen über Rauheitsentwicklung der Oberfläche infolge der ECM-Bearbeitung getroffen werden.

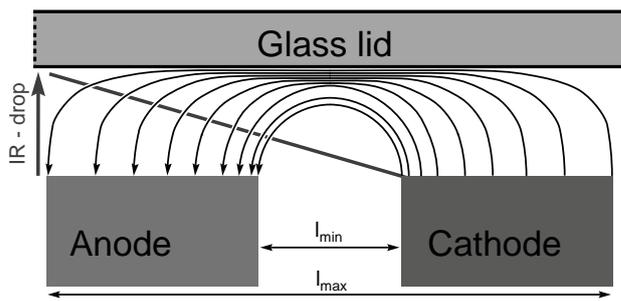
Mit dieser Arbeit gelang der Nachweis des Prinzips der in-situ-Untersuchung sowie deren Möglichkeiten und Vorteile. Die Vorgänge auf der Probenoberfläche konnten optisch dokumentiert werden. Jedoch wurden ebenfalls die Nachteile der gewählten Elektrodenanordnung erkennbar, wie in Abbildung 2.2 gezeigt werden soll [29, 74].

Der Aufbau hat eine inhomogene Feldverteilung zur Folge, wie in Abbildung 2.2(a) schematisch dargestellt ist. Daraus resultiert eine ortsabhängige Stromdichte. Am Beispiel von 1.4301-Stahl in Natriumchlorid ($c_{g, NaCl} = 250 \text{ g/l}$; $\sigma_{NaCl} = 210 \text{ mS/cm}$ [29]) soll der Einfluss dieser planaren Elektrodenanordnung auf die Topographieentwicklung der Probe gezeigt werden [29].

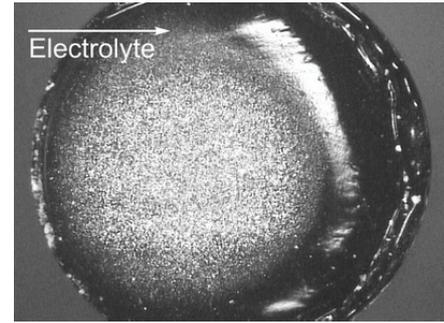
Der Einfachheit halber gehen wir von einer Kathode gleicher Ausdehnung aus (Abb. 2.2(a)). Der Abstand zwischen den Elektroden betrage $l_{min} = 2 \text{ mm}$. Aufgrund des Probendurchmessers von $d_p = 3 \text{ mm}$ ($A_a = 0.07 \text{ cm}^2$) liegen die äußeren Enden der Elektroden $l_{max} = 8 \text{ mm}$ auseinander. Mit der Formel für den Widerstand eines elektrischen Leiters in Gleichung (2.1)

$$R = \frac{\rho \cdot l}{A} \Rightarrow R = \frac{l}{\sigma_{NaCl} \cdot A_s} \quad (2.1)$$

und einer Querschnittsfläche des Leiters (hier: der Strömungskanal der Zelle) von $A_s = 3 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ ergeben sich die Werte $R_{min} = 4.2 \Omega$ bzw. $R_{max} = 16.7 \Omega$. Betrachtet man als Beispiel eine mit einer Stromdichte von $i = 25 \text{ A/cm}^2$ bearbeiteten Probe.



(a) schematische Feldverteilung



(b) resultierende Oberfläche [29]

Abbildung 2.2: Ursache und Auswirkung der Elektrodenanordnung in einer Ebene; eine inhomogene Feldverteilung (a) führt zu einer abstandsabhängigen Topographieausbildung (b)

Bei diesem Experiment lag zwischen den Elektroden eine Spannung von etwa $U = 10\text{ V}$ an. Berechnet man nun hieraus über Gleichung (2.2)

$$R = \frac{U}{I} \quad \Rightarrow \quad i = \frac{U}{A_a \cdot R} = \frac{U \cdot \sigma_{NaCl} \cdot A_s}{A_a \cdot l} \quad (2.2)$$

die Stromdichte für die Elektrodenabstände l_{min} bzw. l_{max} , so erhält man $i_{max} = 34\text{ A/cm}^2$ und $i_{min} = 9\text{ A/cm}^2$. Aus dem IR -drop über den Proben-durchmesser resultiert also eine Stromdichtedifferenz von etwa $\Delta i = 25\text{ A/cm}^2$. Tatsächlich ergaben Simulationen, dass mit diesem Zellaufbau im Fall eines Experiments mit der mittleren Stromdichte von 25 A/cm^2 der lokale Wert zwischen $6 - 40\text{ A/cm}^2$ beträgt [29]. Damit kann die Ortsabhängigkeit der Stromdichte zu einem wesentlichen Teil auf den IR -drop, welcher aus der planaren Elektrodenanordnung (und somit aus der inhomogenen Feldlinienverteilung) resultiert, zurückgeführt werden (Abb. 2.2(a)).

Eine aus ähnlichen Versuchen hervorgegangene Probenoberfläche ist in Abbildung 2.2(b) dargestellt. Während das Experiment auf der Oberfläche nahe der Kathode zu einer Oberflächeneinebnung führte, war die Stromdichte auf dem weiter entfernten Probenbereich geringer und hinterließ eine matte und raue Oberfläche. Je nach betrachtetem Probenbereich variierten also die Oberflächenvorgänge. Aus diesem Grund war trotz zeitlicher Auflösung keine eindeutige Korrelation der Prozessparameter mit der resultierenden Probenoberfläche möglich.

Die Ergebnisse zeigen, dass ein Weg gefunden werden muss, jeden Punkt der Probenoberfläche auf den gleichen Abstand zur Kathode zu bringen. Nur dann kann ein ortsunabhängiger IR -drop und somit eine Korrelation der angewand-

ten Prozessparameter mit den beobachteten Phänomenen ermöglicht werden. Diese Bedingung ist nur mit einem planparallelen Aufbau realisierbar. Aus diesem Grund muss die Kathode des derzeitigen Zelldesigns aus der Probenebene heraus und gegenüber der Probenoberfläche in den Zelldeckel eingebracht werden. Daraus ergeben sich folgende Fragestellungen:

- Gibt es eine Kathodengeometrie, welche eine Beobachtung der Probenoberfläche trotz planparalleler Anordnung zulässt?
- Kann mit diesem neuen Kathodendesign eine homogene Feldverteilung erreicht werden?
- Ist nun eine Beobachtung des anodischen Auflösungsprozess unter ECM-nahen Bedingungen möglich?

2.3 Experimenteller Aufbau

Der Grundkörper der Zelle besteht aus *PMMA* und hat die Form eines Quaders. Die Zelle ist auf einem Submikron-Prober *PSM 6* (*Fa. Karl Süss KG*) fixiert. Seitlich sind Elektrolyteinlass und -auslass angebracht.

Der Elektrolyt wird mithilfe einer pulsationsfreien Zahnradschlepppumpe *ISM 405* (*Fa. Ismatec*) gefördert. Diese Eigenschaft der Pumpe ist von besonderer Bedeutung, da auf diese Weise die Strömungsbedingungen als stationär angesehen werden können. Also kann man von einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit ausgehen, so dass die Probenoberfläche und die ablaufenden Reaktionen und Vorgänge während des Prozesses durch keinerlei Druckschwankungen beeinflusst werden.

Der Elektrolyt wird innerhalb der Zelle geradlinig über eine Verjüngung geführt, in welche die Probe eingepasst ist (siehe Abb. 2.1(a)). Diese Verengung des Strömungskanals hat drei Gründe. Zum einen wird auf diese Weise die Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyts über der Probe stark erhöht, obwohl ein moderates Elektrolytvolumen durchfließt. Zum anderen wird die „Elektrolytschicht“ über der Probe, welche vom Licht zur Beobachtung durchstrahlt werden muss, vergleichsweise gering gehalten. Weiterhin können auf diese Weise geringe Elektrodenabstände realisiert werden, ohne den Druck im Leitungssystem erheblich zu erhöhen.

Die Zelle wird mit einem Deckglas verschlossen. Um zu gewährleisten, dass das Deckglas dicht schließt, ist am Saum der Zelloberseite ein Dichtring eingepasst, wie in Abbildung 2.3(a) gezeigt. Nach dem Verschließen der Zelle wird das Deckglas mit Stegen an die Dichtung gepresst und verschraubt. Auf diese

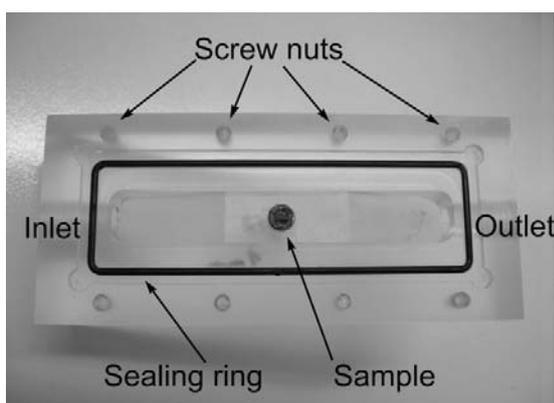
Weise ist sichergestellt, dass auch bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten und dem daraus folgenden hohen Druck kein Elektrolyt auf der Oberseite der Zelle austritt. Abbildung 2.3(b) zeigt die verschlossene Zelle, wie sie im Versuchstisch fixiert ist.

Die verwendeten Proben sind stabförmig und haben einen Durchmesser von etwa 3 mm bei einer Länge von mindestens 3 cm . Nach der Präparation einer Stirnseite wird die Probe in einen PVC-Schlauch *Rotilabo* (Fa. *Carl Roth*, Außendurchmesser 4 mm , Wandstärke 1 mm) gepresst (Abb. 2.4).

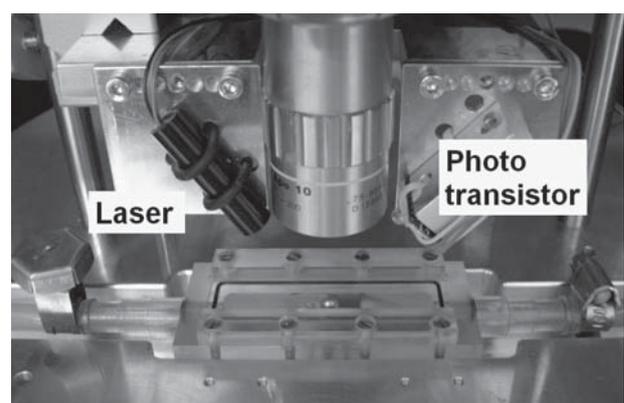
Vor dem Experiment wird die Probe von unten so in die Zelle eingebracht, dass das Schlauchende und die Probenoberfläche in einer Ebene mit dem Boden des Flusskanals abschließen. Die Probenöffnung der Zelle ist mit 4 mm Durchmesser kleiner als die in Schlauch gefasste Probe. Auf diese Weise erhält der Schlauch die Funktion einer Dichtung und soll verhindern, dass Elektrolyt infolge des großen Drucks bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten an der Unterseite der Zelle austritt.

Oberhalb der Durchflusszelle ist ein Mikroskop *FS 60* (Fa. *Mitutoyo*) mit long-distance-Objektiv mit einer $100\times$ -Vergrößerung zur Observation der Probenoberfläche positioniert. Die Auflösung kann über eine Stellschraube noch einmal verdoppelt werden. Mittels einer CCD-Kamera *CS8330C* (Fa. *Teli*; max. 25 fps) kann der Sichtbereich des Mikroskops während des Experiments aufgezeichnet werden.

Über eine Stromquelle *GEN 60-25* (Fa. *TDK-Lambda*) wird ein Pulsregime verschiedener Stromstärken realisiert. Die charakteristischen Größen der Spannungsquelle wurden bereits vorher eingehend untersucht [29]. Dabei ergab sich



(a) Aufsicht der offenen Zelle



(b) präparierte und installierte Zelle

Abbildung 2.3: Abdichtung der Zelle mit einem Dichtungsring (a) und Ansicht einer vollständig geschlossenen und im Versuchstisch installierte Zelle

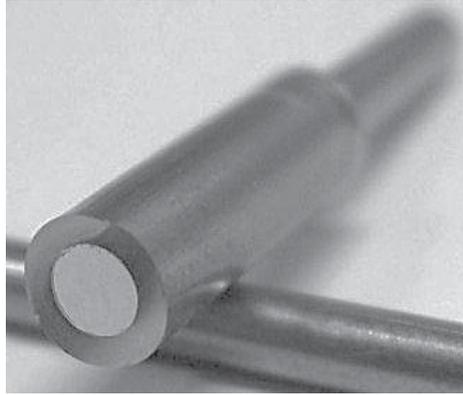


Abbildung 2.4: In einen Schlauch eingefasste Stabproben mit präparierter Stirnfläche vor der Einpassung in die Durchflusszelle [29]

eine Anstiegszeit von 25 ms bis zum Erreichen der maximalen Spannung von 63 V . Der Spannungsabfall zurück auf 0 V dauerte mit ca. 50 ms etwa doppelt so lange.

Ein am *IKTS Dresden* geschriebenes *LabView*[©]-Programm kontrolliert das gesamte Experiment und schaltet das Netzteil, die Pumpe und die Kamera synchron entsprechend den experimentellen Vorgaben.

Die Datenausgabe beinhaltet einen Wert für den tatsächlich geflossenen Strom und die anliegende Spannung. Mit einer Kommunikationszeit von 70 ms [29] wären wesentlich mehr Messwerte möglich gewesen. Der Schwerpunkt wird jedoch aufgrund der Untersuchung einer Topographieentwicklung auf den quasi-stationären Zustand gelegt. Dieser tritt ein, nachdem die anliegende Spannung maximal ist. Nach etwa 300 ms sollten die instationären Vorgänge abgeschlossen sein [65]. Um vergleichbare Ergebnisse zu produzieren, werden die Werte jeweils am Ende eines Pulses aufgenommen.

2.4 Kathodendesign

Durch die vorangegangene Arbeit wurde der Einfluss der Verteilung des elektrischen Feldes auf der Probenoberfläche deutlich [29]. Somit soll eine nahezu homogene Feldverteilung angestrebt werden. Diese ist nur durch einen planparallelen Elektrodenaufbau möglich.

Die einfachste Variante ist hierfür die Verwendung eines Glases mit *Indiumzinnoxid*-Beschichtung (ITO-Glas). Neben einer idealen Feldverteilung wäre das Blickfeld nicht eingeschränkt. Mit einer Beschichtungsdicke von etwa 300 nm und einem Flächenwiderstand von etwa $R_{sq} = 5\ \Omega/sq$ [76] ist der Auf-

bau jedoch für große Ströme ($0.07 - 7 A$) nicht geeignet. Dazu soll im Folgenden eine Abschätzung angestellt werden.

Die Leistung P eines elektrischen Leiters berechnet sich über das Produkt des Stromes I und der Spannung U . Über das *Ohmsche* Gesetz ist die Spannung mit dem elektrischen Widerstand R verknüpft.

$$P = I \cdot U = I^2 \cdot R \quad (2.3)$$

Mit dem *Jouleschen* Gesetz kann nun die durch diese elektrische Leistung erzeugte Wärme bestimmt werden.

$$Q_w = P \cdot t \quad (2.4)$$

Diese entwickelte Wärme führt bei der Masse m eines Stoffes mit der spezifischen Wärmekapazität c_w zu einer Temperaturänderung ΔT .

$$Q_w = c_w \cdot m \cdot \Delta T \quad (2.5)$$

Daraus ergibt sich für die Temperaturänderung die Gleichung (2.6).

$$\Delta T = \frac{Q_w}{c_w \cdot m} = \frac{I^2 \cdot R \cdot t}{c_w \cdot m} \quad (2.6)$$

Auf einem ITO-Glas der Breite 1 cm , der Länge 5 cm und der Beschichtungsdicke 300 nm befindet sich ca. $m_{ITO} = 11 \text{ mg}$ Material ($\rho_{ITO} = 7.12 \text{ g/cm}^3$). Nimmt man eine spezifische Wärmekapazität von $c_w = 500 \text{ J/kgK}$ an, kommt es durch einen Strom von $I = 0.7 \text{ A}$ (entspricht $i = 10 \text{ A/cm}^2$) durch diese Schicht mit dem Widerstand R_{sq} für eine Dauer von $t = 1 \text{ s}$ zu einem Temperaturanstieg von $\Delta T = 450 \text{ K}$. Eine Stromdichte von $i = 25 \text{ A/cm}^2$ führt bereits zu einem Anstieg von $\Delta T \approx 2800 \text{ K}$. Wird die ITO-Schicht bei diesen Temperaturen nicht zerstört, so führt dies zumindest zu einer Verdampfung des Elektrolyts in Schichtnähe.

Umgedreht wird bei gleichem Strom eine Wärmekapazität von $c_w > 2000 \text{ J/kgK}$ nötig, um einen Temperaturanstieg von $\Delta T = 100 \text{ K}$ nicht zu überschreiten. Typische Wärmekapazitäten von Metallen und Halbleitern liegen im Bereich von $200 - 1000 \text{ J/kgK}$.

Aus diesem Grund wurde eine massive Kathode aus goldbeschichtetem Stahl für die Entwicklung eines neuen Zelldesigns in den Deckel eingelassen. Nach dem Schließen der Zelle befindet sich die Kathode direkt gegenüber der Probe (Abb. 2.5). Jedoch ist in dieser Konstellation ohne weiteres noch keine Sicht auf die Probe möglich. Dabei entstand die Idee, durch die Kathode hindurch zu schauen.

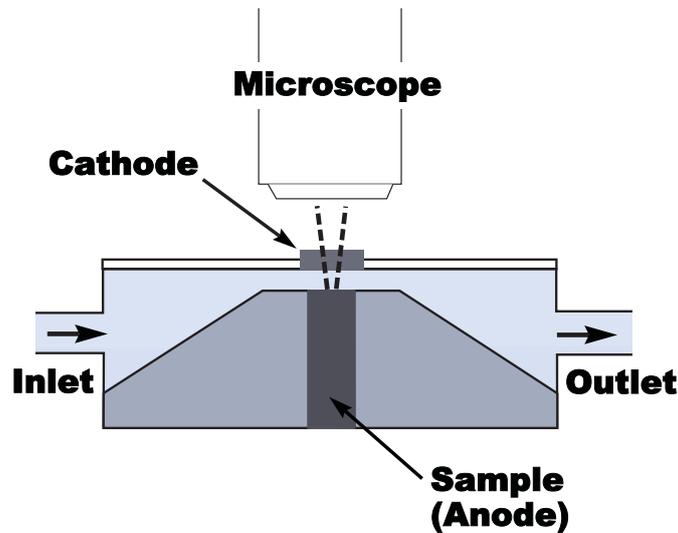


Abbildung 2.5: Schema der Durchflusszelle mit neuem Zelldesign zur In-situ-Beobachtung des ECM-Prozesses mit planparalleler Elektrodenanordnung

Um einen freien Strahlengang vom Mikroskop zur Oberfläche durch die Kathode hindurch zu ermöglichen, wurde eine spezielle Kathodengeometrie entwickelt. Ein Querschnitt des Glasdeckels mit Kathode ist in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt.

Im unteren Bereich des 5 mm starken Deckels ist die runde Kathode mit einem Durchmesser von 4 mm in den Deckel eingebracht. Damit ist die Kathode von der gleichen Form wie die Probe, nur mit einer etwas größeren Fläche.

Voruntersuchungen ergaben, dass mit dem vorhandenen optischen Aufbau in maximaler Auflösung ein Probenbereich mit einem Durchmesser von etwa 200 – 300 μm erfasst werden kann. Aus diesem Grund ist im Zentrum der Kathode ein rundes Sichtfenster mit einem Durchmesser von 300 μm ausgelassen, um einen freien Strahlengang zu gewährleisten. Damit beträgt die Kathodenfläche $A_k = 0.13 \text{ cm}^2$.

In das Sichtfenster ist die Spitze eines Kegelstumpfes aus Glas eingesetzt. Dieser ist mit einer Halterung fest im Glasdeckel fixiert. Durch den Glaskegel wird ein direkter Sichtkontakt mit der Probenoberfläche möglich, ohne die Geometrie einer idealen Elektrodenanordnung wesentlich zu verändern.

Ein elektrischer Kontakt wird mittels einer Feder zwischen Kathode und Fixierung hergestellt. Das entwickelte Design wurde von *Fa. Schultze Werkzeugbau* realisiert und ist in Abbildung 2.7 gezeigt.

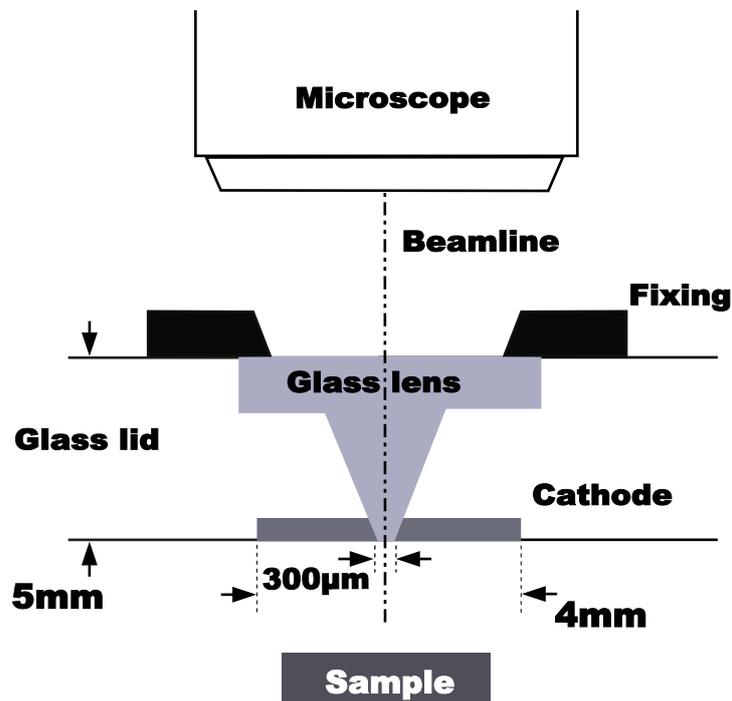
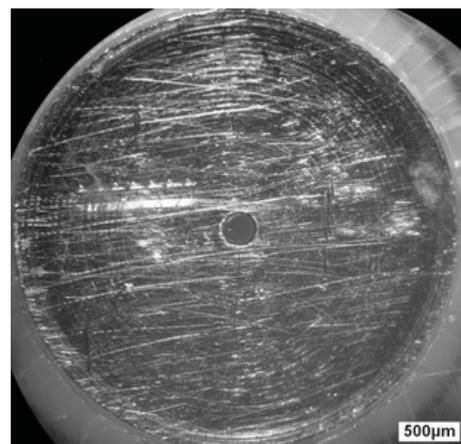


Abbildung 2.6: Schema des Glasdeckels mit Kathode zur Realisierung der In-situ-Beobachtung der Probenoberfläche bei planparalleler Elektrodenanordnung



(a) Deckglas aus Sicht des Mikroskops



(b) Deckglas aus Sicht der Probe

Abbildung 2.7: Ansicht des neuen Zelleckels: (a) von oben ist die massive Fixierung erkennbar mit dem Beobachtungsfenster; (b) von unten ist die runde Kathode mit dem zentral gelegenen, runden Blickfenster sichtbar

2.5 Simulation zum Arbeitsabstand

Das neue Kathodendesign hat eine Störung der Feldlinienverteilung zur Folge, obwohl es einer idealen Elektrodenanordnung sehr nahe kommt. Welchen Einfluss das Sichtfenster auf den Verlauf der Feldlinien der elektrischen Feldstärke $\vec{E}(\vec{r})$ hat, soll anhand einer Simulation untersucht werden [75].

Die Feldlinien des elektrischen Feldes stehen senkrecht auf einer geladener Oberfläche, da sich jeder tangentielle Anteil ($\vec{E} = \vec{E}_n + \vec{E}_t$) durch eine Ladungsverschiebung selbst vernichten würde [77].

Wie in Abschnitt 1.1 beschrieben, bildet sich auf der Anode die Negativform der Kathode ab. Aufgrund dessen ist zu erwarten, dass der Abtrag innerhalb des Beobachtungsbereichs im Vergleich zur restlichen Anodenfläche geringer ist.

Mathematisch wird dieses Problem durch die Gleichung 2.7 beschrieben, nach welcher die Feldlinien der elektrischen Feldstärke die

$$\vec{E} = -\text{grad } U \quad (2.7)$$

Richtung der stärksten Änderung der Spannung zwischen zwei geladenen Körpern anzeigen [78]. Die elektrische Feldstärke ist dabei nach Gleichung 2.8 ein Maß für die Kraft \vec{F} , welche in diesem Feld auf eine Probeladung q wirkt [78].

$$\vec{F} = q\vec{E} \quad (2.8)$$

Zur Vereinfachung gehen wir von einem eindimensionalen Problem aus. Damit ergibt sich aus Gleichung 2.7 nach Integration die Gleichung 2.9.

$$E = \frac{U}{d} \quad (2.9)$$

Nach Einsetzen in Gleichung 2.8 erkennen wir, dass die wirkende Kraft auf eine Ladung q

$$F \propto \frac{1}{d} \quad (2.10)$$

mit steigendem Abstand abnimmt.

Um den Einfluss des Sichtfensters auf die Feldverteilung, und damit auf die lokale Auflösungsrate, abzuschätzen, betrachten wir den Abstand d' der Probenmitte zum inneren Rand der Kathode (Abb. 2.8). Der Wert für x beträgt $150 \mu\text{m}$. Somit lässt sich d' für beliebige Elektrodenabstände d_e bestimmen. Da der Elektrodenabstand in der technischen Anwendung des ECM im μm -Bereich liegt, sollte d_e hier so gering wie möglich sein. Nimmt man $d_e = 150 \mu\text{m}$

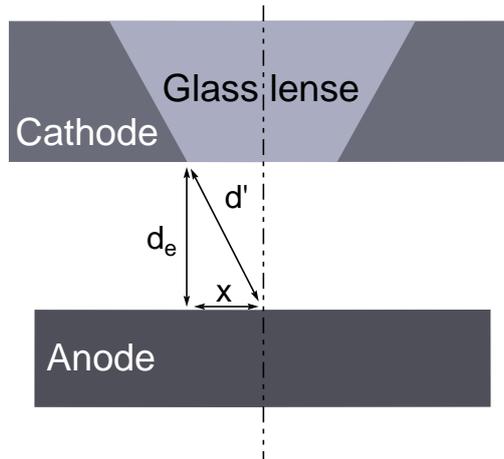


Abbildung 2.8: Schema des Elektrodenabstands zur Abschätzung des Einflusses vom Sichtfenster auf die Feldverteilung

an, so ergibt sich $d' = 212.1 \mu\text{m}$. Diese Strecke ist 41 % länger als der Elektrodenabstand. Bei $850 \mu\text{m}$ für d_e ist der Wert von d' mit $863.1 \mu\text{m}$ jedoch nur noch 1.5 % größer als die kürzeste Entfernung.

Dies zeigt, dass sich der Einfluss des Sichtfensters auf die Feldverteilung mit wachsendem Abstand d_e der Elektroden deutlich verringert. Bei einem Wert von $d_e = 850 \mu\text{m}$ sollte sich demnach die Auflösungsrate im Beobachtungsbereich nicht mehr von der restlichen Oberfläche unterscheiden.

Andererseits steigt jedoch der Einfluss des Elektrolytwiderstands R_l mit dem Elektrodenabstand. Je größer also d_e ist, desto mehr Spannung fällt über R_l ab.

Um hier einen Kompromiss zwischen Homogenität der Feldlinienverteilung und Spannungsabfall im Elektrolyt zu finden, wurde die Stromdichte $\vec{i}(\vec{r})$ in Abhängigkeit des Elektrodenabstandes mit der Simulationssoftware *FlexPDE* berechnet.

Das *ohmsche Gesetz* gibt nach Gleichung (2.11) einen linearen Zusammenhang zwischen $\vec{i}(\vec{r})$

$$\vec{i} = \sigma \vec{E} \quad (2.11)$$

und $\vec{E}(\vec{r})$, wobei der Proportionalitätsfaktor die *elektrische Leitfähigkeit* σ darstellt.

Aufgrund der Rotationssymmetrie des Aufbaus kann die Simulation jedoch auf ein zweidimensionales Problem reduziert werden. Somit wurde $i(x)$ über den Durchmesser x der Probe in Abhängigkeit des Elektrodenabstandes untersucht. Abbildung 2.9 zeigt eine Simulation der Stromdichteverteilung sowie einen schematischen Verlauf der Feldlinien für drei ausgewählte Elektrodenabstände

(EA). Hierbei wird das Verhältnis der lokalen Stromdichte $i(x)$ und der durchschnittlichen Stromdichte i_d über den Probendurchmesser aufgetragen. i_d wird dabei nach Gleichung (2.12) berechnet,

$$i_d = \frac{I_t}{A_a} \quad (2.12)$$

wobei I_t den integral fließenden Strom und A_a die Anodenfläche bezeichnen. Bei einem Verhältnis $i(x)/i_d = 1$ über den gesamten Probendurchmesser würde also eine ideal homogene Verteilung vorliegen und die lokal fließende Stromdichte $i(x)$ wäre an jedem Ort x gleich der angelegten Stromdichte i_d .

Die in den Graphiken (Abbn. 2.9(a), (c), (e)) auftretenden Stromdichteanstiege im Randbereich der Probe ($|x| \rightarrow 1.5 \text{ mm}$) kommen durch das zugrundeliegende Modell einer Probe mit idealer Kante zustande. Dieses sagt aus, dass die Dichte der Feldlinien (und damit die anliegende Stromdichte) an einer Kante sehr groß ($i \rightarrow \infty$) ist.

Aus mathematischer Sicht ist die elektrische Feldstärke \vec{E} definiert als die Kraft \vec{F} , die an eine Probeladung q angreift. Diese Kraft ist auch als *Coloumbkraft* bekannt. Im Zweidimensionalen wird aus einer solchen Kante eine Ecke. Diese Ecke kann man sich als Spitze mit dem Radius r vorstellen. Die elektrische Feldstärke E an der Oberfläche einer Kugel mit dem Radius r und der Ladung q errechnet sich laut dem *Coulombschen Gesetz* nach Gleichung (2.13).

$$E = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (2.13)$$

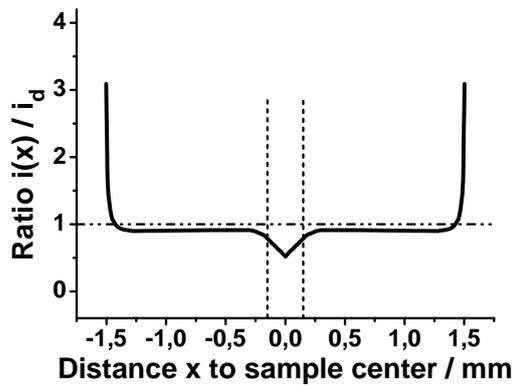
Wird die Spitze (als Teil eines elektrischen Leiters) auf einer konstanten Spannung U gehalten, so ergibt sich mit $U = Er$ Gleichung (2.14).

$$E = \frac{U}{r} \quad (2.14)$$

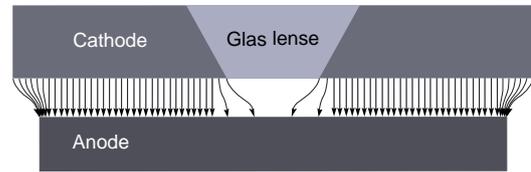
Lässt man nun in einer Grenzwertbetrachtung den Radius r der Kugel gegen Null gehen, so führt Gleichung (2.14) zu dem Ergebnis:

$$E \rightarrow \infty. \quad (2.15)$$

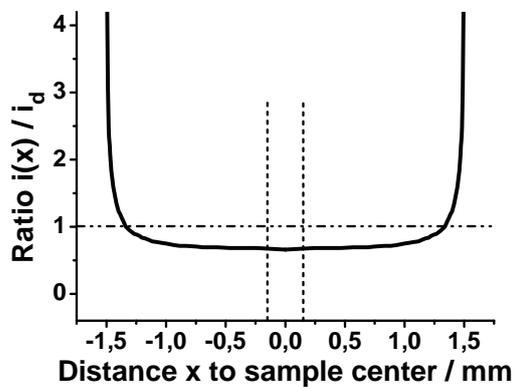
Diese Betrachtung einer idealen Kante ($r \rightarrow 0$) führt also zu dem Ergebnis, dass die Feldstärke E an dieser Stelle unendlich groß sein muss. Jedoch gibt es im Realen keine idealen Kanten mit $r = 0$. Würde dies in Realität auftreten, käme es innerhalb kürzester Zeit durch einen verstärkten Materialabtrag zu einer Verrundung der Kante und die Stromdichte würde auf den Durchschnittswert



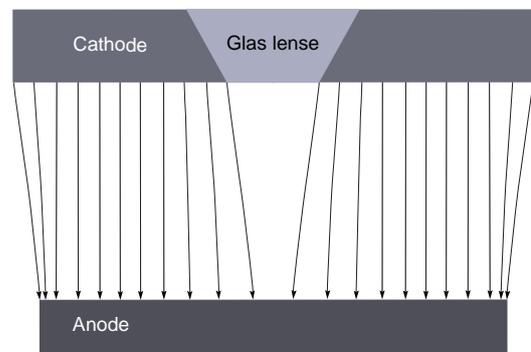
(a) Stromdichteverlauf bei $EA = 150 \mu m$



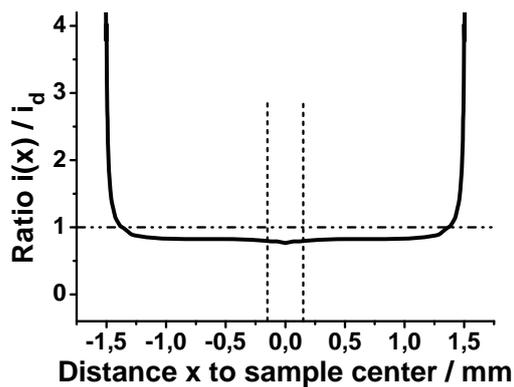
(b) Feldverteilung bei $EA = 150 \mu m$



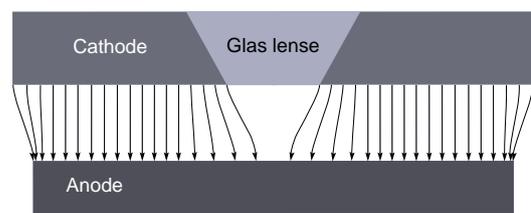
(c) Stromdichteverteilung bei $EA = 850 \mu m$



(d) Feldverteilung bei $EA = 850 \mu m$



(e) Stromdichteverteilung bei $EA = 350 \mu m$



(f) Feldverteilung bei $EA = 350 \mu m$

Abbildung 2.9: Simulation der Stromdichteverteilung über die Probenoberfläche (links) und eine schematische Darstellung des Feldlinienverlaufs (rechts) für verschiedene Elektrodenabstände (EA)

sinken. Somit kann der Verlauf im Randbereich aus den Betrachtungen ausgeschlossen werden.

Für den Fall eines Elektrodenabstandes von $150\ \mu\text{m}$ (Abb. 2.9(a)) kommt es über einen großen Bereich $|x| = [0.35, 1.3]$ der Probe zu einer homogenen Stromdichteverteilung, wobei das Verhältnis $i(x)/i_d$ einen Wert von 0.9 erreicht. Jedoch sinkt die Stromdichte unter dem Sichtfenster, dessen Breite in der Graphik angedeutet ist, auf ein Verhältnis von 0.5. Somit wäre in diesem Fall der beobachtete Bereich nicht für die gesamte Probenoberfläche repräsentativ, da hier der Abtrag wesentlich geringer wäre.

Beträgt der Abstand der Elektroden hingegen $850\ \mu\text{m}$ (Abb. 2.9(c)), wird das Sichtfenster nicht abgebildet. Jedoch sinkt hier das Verhältnis $i(x)/i_d$ von 0.95 bei einem Probenradius von $|x| \leq 1.3\ \text{mm}$ kontinuierlich auf 0.66 im Probenzentrum. In diesem Fall fällt ein wesentlicher Teil der anliegenden Spannung über den Elektrolytwiderstand ab.

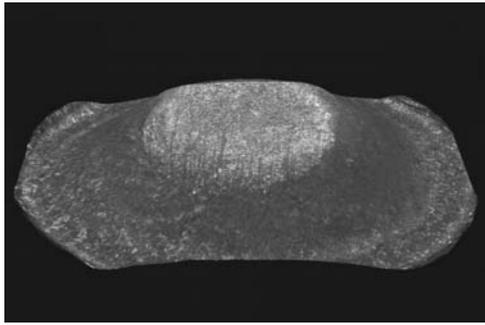
Der Kompromiss ist also zwischen diesen Werten für d_e zu finden. Ein optimales Verhalten zeigt sich für einen Spalt von $350\ \mu\text{m}$ zwischen den Elektroden. Auch hier wird das Sichtfenster nicht wesentlich abgebildet, jedoch beträgt das Verhältnis $i(x)/i_d = 0.9$ bei einem Probenradius von $1.3\ \text{mm}$ und sinkt nur um 0.13 auf 0.77 im Probenzentrum. Der Wert für d' liegt hier bei $380.8\ \mu\text{m}$ und ist somit 8.8% größer als der Elektrodenabstand. Diese Bedingungen sind vertretbar und führen zu einem nahezu repräsentativen Beobachtungsbereich.

Der experimentelle Nachweis soll durch die Vermessung des Oberflächenprofils der Probe nach der ECM-Bearbeitung in der hier entwickelten Durchflusszelle erbracht werden. Dazu wurde eine Kupferprobe für $3 \times 1\ \text{s}$ (Pause $0.5\ \text{s}$) mit einer Stromdichte von $25\ \text{A}/\text{cm}^2$ und einer Strömungsgeschwindigkeit von $3\ \text{m}/\text{s}$ in einer hochkonzentrierten Natriumnitratlösung bearbeitet. Im Anschluss daran wurde das Profil mittels Weißlichtinterferometrie aufgenommen. In Abbildung 2.10 ist das Ergebnis dargestellt und wird mit dem Profil einer Kupferprobe verglichen, welche mit dem Vorgängerdesign der Durchflusszelle nach [29] bearbeitet wurde (Abb. 2.1(a)).

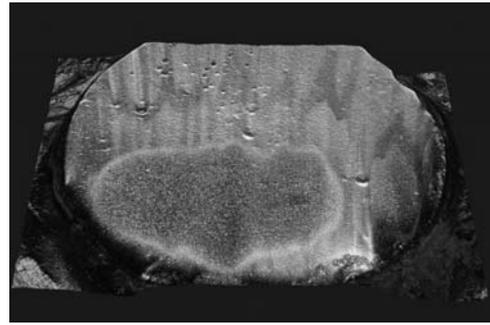
Das Regime von Strompulsen mit einer Amplitude von $25\ \text{A}/\text{cm}^2$ begann mit $20 \times 0.5\ \text{s}$ und endete mit einem $5\ \text{s}$ -Puls, gefolgt von einem $10\ \text{s}$ -Puls. Die Pulse bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $3\ \text{m}/\text{s}$ wurden manuell aufgebracht, deren Pausenzeiten etwa $1 - 10\ \text{s}$ betragen.

Die bearbeitete Probe zeigt deutliche Höhenunterschiede zwischen Randbereich und Zentrum (Abb. 2.10(a)). Die Differenz beträgt maximal $450\ \mu\text{m}$, wie in Abbildung 2.10(c) zu erkennen ist.

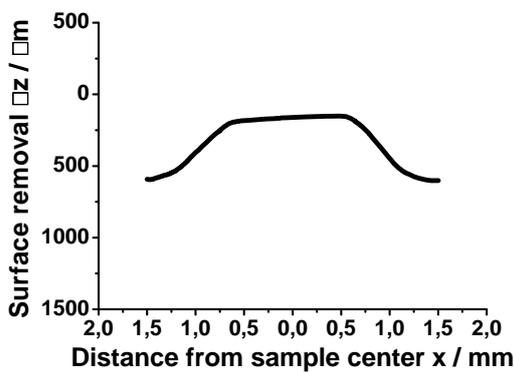
Durch den bedeutend höheren Materialabtrag infolge der längeren Bearbeitungsdauer wird der Nachteil des Vorgängermodells besonders deutlich. Be-



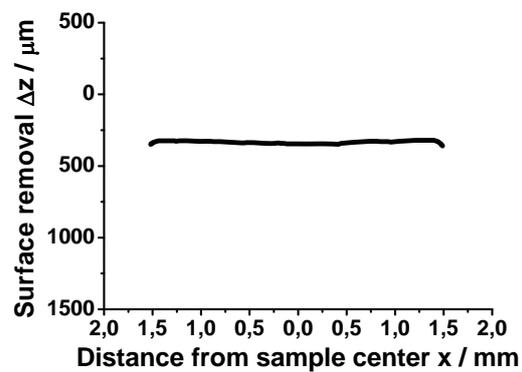
(a) Mikroskopaufnahme der alten Oberfläche



(b) Mikroskopaufnahme der neuen Oberfläche



(c) Profilaufnahme der alten Oberfläche



(d) Profilaufnahme der neuen Oberfläche

Abbildung 2.10: Profil der Probenoberfläche nach der Bearbeitung in der Durchflusszelle mit unterschiedlicher Elektrodenanordnung im Vergleich; links mit Zelldesign nach [29]; rechts mit dem neu entwickelten Design

trachtet man hingegen die Probenoberfläche nach der Bearbeitung in der neu designten Zelle, so erkennt man den Fortschritt in der Homogenität des Materialabtrags (Abb. 2.10(b)). Anhand des gemessenen Profils in Abbildung 2.10(d) wird deutlich, dass die Schwankung zwischen dem Zentrum und dem Rand der Probe auf weniger als $30 \mu\text{m}$ gesunken ist.

Somit kann der sichtbare Bereich der Oberfläche mit dem entwickelten Zelldesign und im Falle eines Arbeitsabstandes von $350 \mu\text{m}$ als repräsentativ für die gesamte bearbeitete Oberfläche bezeichnet werden.

2.6 Strömungsbedingungen

Mit den gewonnenen Resultaten konnte eine Zelle konstruiert werden, welche einen Strömungsquerschnitt von $10\text{ mm} \times 0.35\text{ mm}$ über der zu untersuchenden Probe realisiert. Die mittlere Geschwindigkeit \bar{v}_l über der Probe ergibt sich aus der Kontinuitätsgleichung (2.16).

$$\dot{V}_l = \frac{dV_l}{dt} = A_s \bar{v}_l = \text{const.} \quad (2.16)$$

Auf diese Weise konnte über die Bestimmung des Flüssigkeitsvolumens pro Zeiteinheit für verschiedene Pumpendrehzahlen p zwischen $0 - 6000\text{ rpm}$ die zugehörigen Strömungsgeschwindigkeiten ermittelt werden. In diesem Drehzahlbereich ergibt sich ein linearer Zusammenhang mit dem Volumenstrom \dot{V}_l bzw. der Strömungsgeschwindigkeit v_l . In Abbildung 2.11 ist die Abhängigkeit graphisch dargestellt. Die maximal erreichbare Geschwindigkeit bei $p = 5990\text{ rpm}$ beträgt $v_l = 12.3\text{ m/s}$.

Ob in einem Strömungskanal laminare oder turbulente Bedingungen herrschen, kann anhand der *Reynoldszahl* Re festgestellt werden. Diese gibt das Verhältnis der Trägheitskräfte, welche an den Partikeln der Strömung angreifen, zu den Zähigkeitskräften des strömenden Mediums an [79]. Sie wird allgemein durch den dimensionslosen Ausdruck

$$Re = \frac{\bar{v}_l L}{\nu} \quad (2.17)$$

dargestellt. L ist dabei eine charakteristische Länge.

Bei kreisförmigem Strömungsquerschnitt wird hierfür in der Regel der Rohrdurchmesser eingesetzt [80]. Liegt hingegen ein nichtkreisförmiger Querschnitt vor, so wird L durch den hydraulischen Durchmesser d_h ersetzt (Gl. (2.18)).

$$d_h = \frac{4A_s}{U_s} \quad (2.18)$$

Somit berechnet sich Re mit d_h nach Gleichung (2.19) [79].

$$Re = \frac{4\bar{v}_l A_s}{\nu U_s} \quad (2.19)$$

Ein Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung findet in der Nähe des Grenzwertes $Re_g = 2320$ statt [79, 80]. Fließt Wasser ($\nu = 1\text{ mm}^2/\text{s}$) mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $v_l = 1\text{ m/s}$ über den Probenbereich der Zelle,

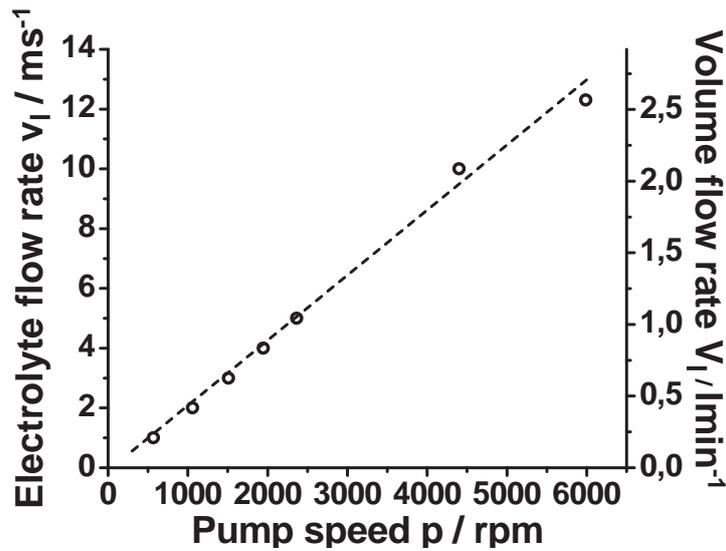


Abbildung 2.11: Strömungsgeschwindigkeit bzw. Volumenstrom des Elektrolyts in Abhängigkeit von der Pumpendrehzahl

ergibt sich eine Reynoldszahl von $Re = 676$. Damit ist unter diesen Bedingungen von einer laminaren Strömung auszugehen.

Durch Einsetzen der kritischen Reynoldszahl Re_g in Gleichung (2.19) kann die Geschwindigkeit ermittelt werden, oberhalb der eine turbulente Strömung einsetzen würde. Nach diesen Berechnungen geht die Strömung bei einer Geschwindigkeit von etwa $v_l = 3.4 \text{ m/s}$ oberhalb der Probe in den turbulenten Zustand über.

Möchte man den Druckabfall innerhalb des stationären Systems betrachten, muss man von der Energiegleichung einer realen Flüssigkeit ausgehen, welche den Energieverlust infolge der Reibung und zur Überwindung von Strömungsstörungen berücksichtigt [79]. Zwischen zwei beliebigen Stellen ① und ② einer Strömungsröhre muss der Energieerhaltungssatz nach Gleichung (2.20) gültig sein.

$$mgh + pV + \frac{1}{2}mv^2 = \text{const.} \quad (2.20)$$

Hierbei werden mit mgh die potentielle Energie, mit pV die Druckenergie und mit $mv^2/2$ die kinetische Energie berücksichtigt. Nach einer Division durch mg erhält man die *Bernoulligleichung* (2.21) [80].

$$h + \frac{p}{\rho g} + \frac{v^2}{2g} = \text{const.} \quad (2.21)$$

Geht man weiter davon aus, dass ① und ② die Höhendifferenz $\Delta h = 0$ haben,

erhält man aus Gleichung (2.21) nach einer weiteren Multiplikation mit ρg die Gleichung (2.22).

$$p + \frac{\rho v^2}{2} = \text{const.} \quad (2.22)$$

Daraus lässt sich für einen beliebigen Rohrverlauf der Druckabfall $p_a - p_b$ bestimmen.

Jedoch ist der Druckabfall bei realen Flüssigkeiten auch von der Strömungsform (laminar - turbulent) und von der inneren Reibung (Viskosität ν) abhängig, was sich in der Reynoldszahl widerspiegelt. Während bei einer laminaren Strömung in einem kreiszylindrischen Rohr der Druckunterschied zwischen dem Anfang und dem Ende des Rohres klaren Gesetzmäßigkeiten folgt, ist im Falle einer turbulenten Strömung die Ableitung auf rein theoretischem Weg nicht mehr möglich [79]. Bei dieser, in der Praxis meist auftretenden Strömungsform, muss die Beschaffenheit der Wand ebenfalls berücksichtigt werden. Daher wird hier auf experimentelle Daten zurückgegriffen.

Für eine detaillierte Betrachtung des Druckabfalls innerhalb des Systems ist es notwendig, den gesamten Strömungskanal in seine unterschiedlichen Bereiche zu zerlegen. Abbildung 2.12 stellt den Aufbau mit den relevanten Einzelheiten dar. Diese Darstellung kennzeichnet verschiedene Rohreinbauelemente, deren Beitrag zum Druckabfall berechenbar sind.

Im Falle eines Rohres (Bereiche 1, 3, 6, 9 und 11) lässt sich über Gleichung (2.16) mit dem Durchmesser der verschiedenen Abschnitte die jeweilige Strömungsgeschwindigkeit bestimmen. Aus Gleichung (2.17) geht die herrschende Strömungsbedingung hervor. Für ein Rohr des Durchmessers d_r und der Länge l_r lässt sich der Druckverlust bei laminarer Strömung nach Gleichung (2.23) berechnen.

$$\Delta p = \frac{64}{Re} \cdot \frac{l_r}{d_r} \cdot \frac{\rho l}{2} \cdot \bar{v}_l^2 \quad (2.23)$$

Im Falle einer turbulenten Strömung wird erfahrungsgemäß Gleichung (2.24) verwendet [79].

$$\Delta p = \lambda \cdot \frac{l_r}{d_r} \cdot \frac{\rho l}{2} \cdot \bar{v}_l^2 \quad (2.24)$$

Zur Berechnung der Rohrreibungszahl λ gibt es verschiedene Ansätze. Nach *Blasius* lässt sich λ für den Bereich $2320 < Re < 10^5$ nach Gleichung (2.25) bestimmen [79].

$$\lambda = 0.3164 \cdot Re^{-0.25} \quad (2.25)$$

Tritt eine *plötzliche Rohrverengung* (Bereiche 2 und 8) auf, berechnet sich der Druckverlust nach Gleichung (2.26) [79].

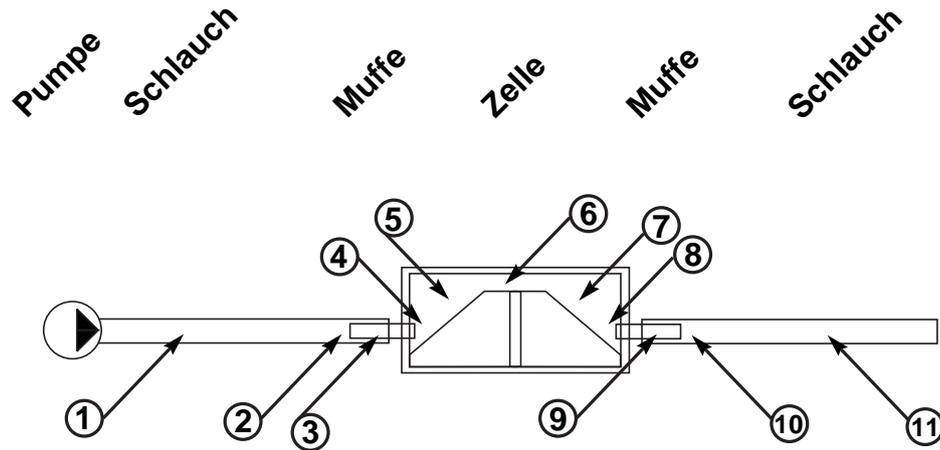


Abbildung 2.12: Schema des Elektrolytverlaufs durch das gesamte Leitungssystem des Versuchsaufbaus zur Berechnung des Druckverlustes

$$\Delta p = \xi_2 \cdot \frac{\rho l}{2} \cdot \bar{v}_{2l}^2 \quad (2.26)$$

Hier wird die durchschnittliche Strömungsgeschwindigkeit \bar{v}_{2l} der Flüssigkeit nach der Verengung in die Rechnung einbezogen. Die Widerstandszahl ξ_2 hängt dabei von der Strahlkontraktion ab und kann für verschiedene Verhältnisse A_2/A_1 aus einer Graphik abgelesen werden [79].

Auch im Fall einer *plötzlichen Rohrerweiterung* (Bereiche 4 und 10) kann der Druckabfall über diesen Rohrabschnitt nach Gleichung (2.26) berechnet werden. Dabei lässt sich ξ_2 aus Gleichung (2.27) ermitteln.

$$\xi_2 = \left(\frac{A_2}{A_1} - 1 \right)^2 \quad (2.27)$$

Innerhalb der entwickelten Zelle sollte eine plötzliche Änderung der Strömungsbedingungen soweit wie möglich vermieden werden. Aus diesem Grund kommt es in den Bereichen 5 bzw. 7 zu einer allmählichen Rohrerweiterung (Diffusor) bzw. Rohrverengung (Konfusor). Die nötigen Widerstandszahlen ξ_2 zur Berechnung des Druckabfalls in diesen Bereichen nach Gleichung (2.26) sind Funktionen des Durchmesserverhältnisses d_2/d_1 sowie des Erweiterungswinkels φ und können wiederum aus Graphiken ermittelt werden [79].

Die Gesamtbilanz des verwendeten Strömungssystems ergibt bei der maximalen Strömungsgeschwindigkeit von $v_l = 12.3 \text{ m/s}$ einen Druckabfall von 61 mbar , wenn man eventuell auftretende Höhenunterschiede nicht in Betracht zieht.

2.7 Grenzen

Ebenso wie die Möglichkeiten der In-situ-Beobachtung müssen auch die Grenzen der entwickelten Beobachtungsmethode und der zugehörigen Geräte diskutiert werden. Die verwendete Kamera hat eine Bildwechselfrequenz von $w = 25 \text{ fps}$ (*frames per second*, oder $1/s$). Diese Frequenz gibt an, wie viele Bilder pro Sekunde dargestellt werden [81].

Das *Abtasttheorem* nach *Shannon* und *Kotelnikow* besagt, dass sich der Originalverlauf einer Funktion $x(t)$ aus Abtastwerten, welche in Zeitabständen t_A kleiner der halben Periodendauer $T_0 = 1/f_0$ genommen wurden, wiederherstellen lässt, falls diese Funktion keine höheren Frequenzen als f_0 enthält [82].

$$t_A \leq \frac{1}{2f_0} \quad (2.28)$$

Die Zeitkonstante τ der Bildaufnahme beträgt nach Gleichung (2.29) $\tau_t = 40 \text{ ms}$ [83].

$$\tau = \frac{1}{w} \quad (2.29)$$

Es wird also alle 40 ms eine Aufnahme gemacht. Jegliche Phänomene mit einer geringeren Lebensdauer als $t = 80 \text{ ms}$ werden somit nicht abgebildet.

Um eine höhere zeitliche Auflösung des Prozesses zu erreichen, wurde eine Kamera *scA640-120fm* (*Fa. Basler*; max 122 fps) getestet. Hiermit sind Bilder im Abstand von weniger als $\tau_b = 10 \text{ ms}$ möglich.

Daraufhin wurden beide Kameras verglichen. Unter gleichen Bedingungen (Kupfer, 1000 rpm , 10 A/cm^2 , $3 \times 1 \text{ s}$, Pause 0.5 s) konnte die Kamera von *Basler* eine wesentlich höhere Bilddatendichte erzielen. In Abbildung 2.13 sind die Vorteile der Kamera *Basler* deutlich sichtbar. Während das Phänomen einer Gasentwicklung mit der Kamera von *Teli* in lediglich drei Aufnahmen dokumentiert ist (Abbn. 2.13(a)-(c)), wird der gleiche Vorgang mithilfe der *Basler*-Kamera in sieben Bildern in vergleichbarer Zeitspanne erkennbar (Abbn. 2.13(d)-(k)). Hier war die Auflösung der Einzelbilder mit 640×480 Pixeln ebenfalls höher, als die der *Teli*-Kamera mit 352×288 Pixeln.

Betrachtet man jedoch die Bilder im Ganzen, so fällt auf, dass die Aufnahmen der *Basler*-Kamera deutlich dunkler erscheinen.

Vergleicht man daraufhin die Darstellungen der Kameras zu verschiedenen Zeitpunkten des Experiments, so fallen weitere Unterschiede auf. Abbildung 2.14 stellt diese Zeitpunkte für die unterschiedlichen Geräte gegenüber. In den Abbildungen 2.14(a), (b) werden die Aufnahmen des Anfangszustands verglichen. Hier ist die Helligkeit der Bilder sehr ähnlich, jedoch schneidet *Teli* in der Tiefenschärfe deutlich besser ab.

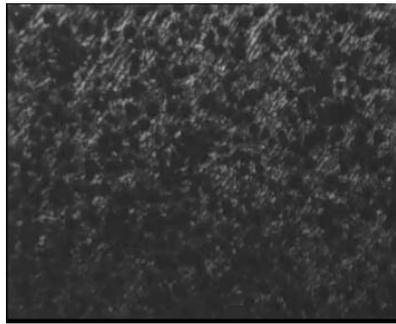
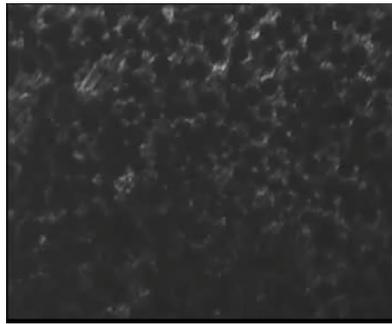
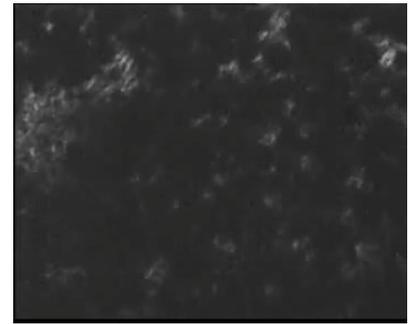
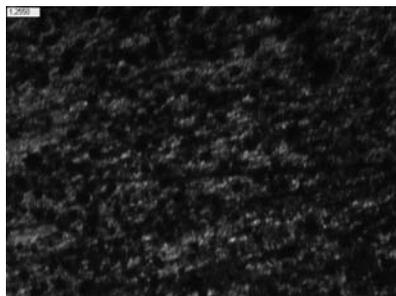
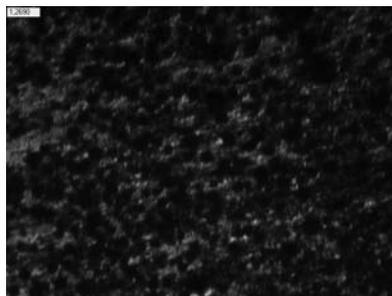
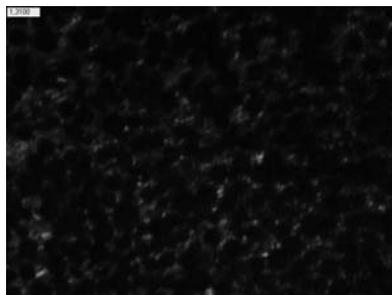
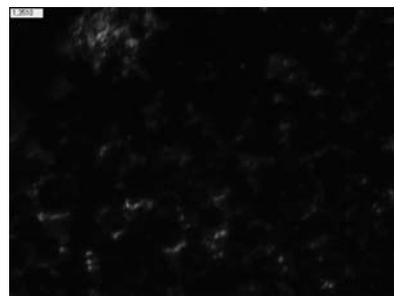
(a) *Teli*: 160 ms 1. Puls(b) *Teli*: folgendes Bild(c) *Teli*: nächstes Bild(d) *Basler*: 160 ms 1. Puls(e) *Basler*: folgendes Bild(f) *Basler*: Bild 2(g) *Basler*: Bild 3(h) *Basler*: Bild 4(i) *Basler*: Bild 5(j) *Basler*: Bild 6(k) *Basler*: Bild 7

Abbildung 2.13: Vergleich der Bildqualität und zeitliche Auflösung der verschiedenen Kameras der Firma *Teli* (a)-(c), bzw. der Firma *Basler* (d)-(k)

Mit dem Verlauf des Experiments verändern sich ständig die Lichtverhältnisse. Bereits nach 40 ms erscheint die beobachtete Oberfläche deutlich dunkler als vor Beginn des Strompulses. Die Abbildungen 2.14(c) und (d) zeigen diesen Abschnitt des Versuchs. Hier sind vergleichbare Sichtverhältnisse erkennbar, wobei das Bild der *Teli*-Kamera besser ausgeleuchtet erscheint. Jedoch unterscheidet sich die Qualität der Aufnahmen nach 500 ms erheblich. Die Abbildung 2.14(e) zeigt die Oberfläche deutlich heller und kontrastreicher als in Abbildung 2.14(f).

Die Ursache ist hier das *Auto-Gain Control* (AGC) der Kameras. Diese automatische Verstärkungsregelung ermöglicht in elektronischen Geräten einen konstanten Ausgabepegel, auch wenn die Eingangsamplitude stark schwankt. Bei den obigen Aufnahmen (Abbn. 2.13 und 2.14) ist das AGC auf automatisch eingestellt. Hier regelt sich die Einstellung kameraintern. Die Helligkeitsunterschiede sind also auf die Fähigkeit der jeweiligen Kamera zurückzuführen, sich den Versuchsbedingungen anzupassen. Hier schneidet die Kamera von *Teli* sichtbar besser ab.

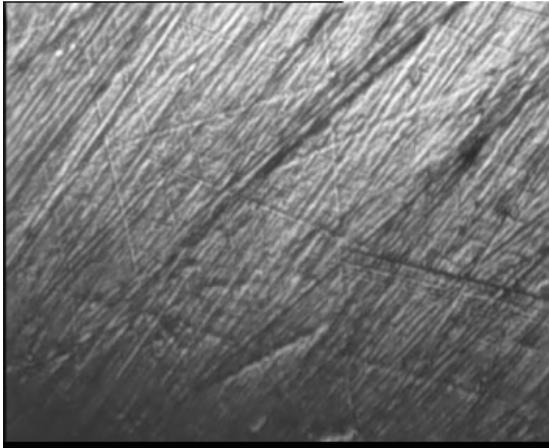
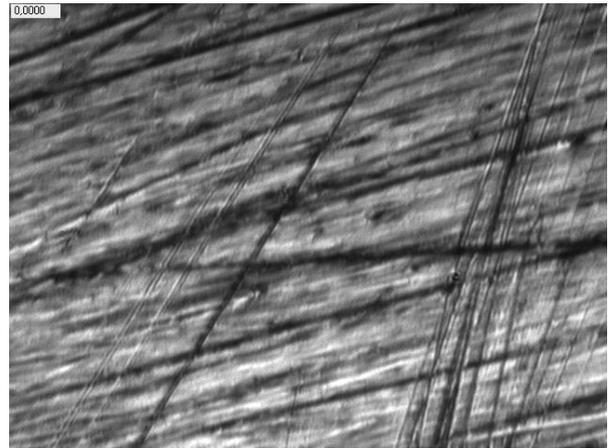
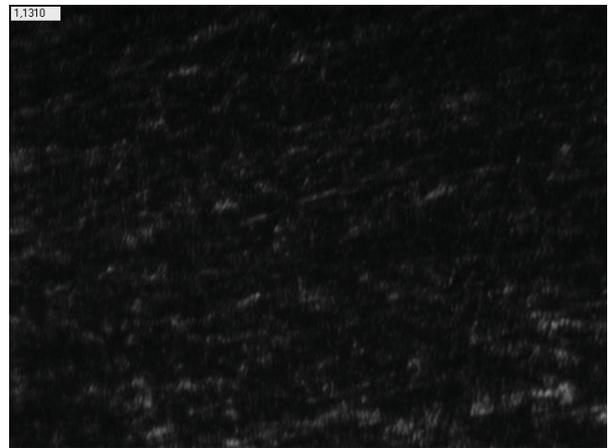
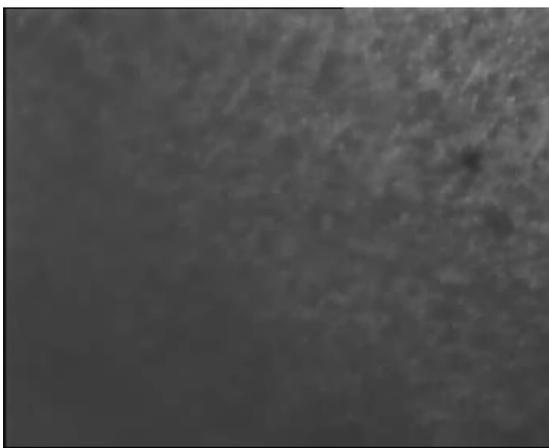
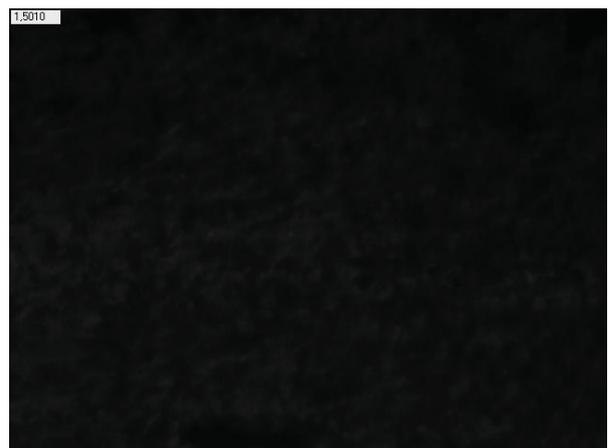
Es besteht aber ebenfalls die Möglichkeit, das AGC zu deaktivieren. In diesem Fall stellt man vor dem Versuch einen fixen Wert für „gain“ ein. Während dies bei *Teli* hardwareseitig an der Rückseite der Kamera manuell einzustellen war, sah bei *Basler* diese Funktion eine softwareseitige Einstellung vor.

So ist sichergestellt, dass jegliche Helligkeitsunterschiede auf die Änderung der Reflexionseigenschaften der beobachteten Probenoberfläche zurückzuführen ist. D.h. die Helligkeit der aufgenommenen Bilder korreliert direkt mit der Oberflächenqualität der Probe.

Aufnahmen mit einer manuellen „gain“-Einstellung offenbaren die Notwendigkeit des AGC. Zielen die manuellen Einstellungen auf die Ausgangsqualität der Probe ab, so sind die Licht- und Sichtverhältnisse während des Versuchs so schlecht, dass keine Auswertung des aufgenommenen Materials möglich ist. Werden die Einstellungen hingegen so gewählt, dass während des Versuchs die Sichtverhältnisse adäquat sind, wird das Bild vor und nach dem Versuch stark überstrahlt. Im Fall der *Teli*-Kamera wird sogar teilweise das CCD-Chip deaktiviert, um einen Defekt zu verhindern.

In diesem Fall wäre der Ausgangszustand also nicht dokumentiert, was eine Auswertung erschweren würde. Zusätzlich wären vor jedem Experiment mehrere Versuche nötig, um eine geeignete „gain“-Einstellung zu finden.

Daher wurde auf die Dokumentation mit AGC zurückgegriffen und sich für die *Teli*-Kamera *CS8330C* entschieden. Hiermit sind zwar deutlich weniger Aufnahmen möglich, jedoch sollte die Bildfrequenz im ersten Schritt ausreichend sein, da die physiko-chemischen Phänomene entweder im Bereich von μs ablaufen und mit keiner der beiden Kameras aufgenommen werden kann oder in

(a) *Teli*: Ausgangszustand(b) *Basler*: Ausgangszustand(c) *Teli*: 40 *ms* nach Pulsbeginn(d) *Basler*: 40 *ms* nach Pulsbeginn(e) *Teli*: 500 *ms* nach Pulsbeginn(f) *Basler*: 500 *ms* nach Pulsbeginn**Abbildung 2.14:** Vergleich der Bildqualität bei den verschiedenen Kameras

einem wesentlich größeren Zeitintervall auftreten, so dass auch die langsame Kamera ausreichend ist.

Erkennbare Aufhellungs- und Eintrübungseffekte können mit dieser Kamera in sicherer und bildhafter Form nur in prozessbedingt und aufnahmebedingt unterschieden werden, wenn sie einen plötzlichen Verlauf haben. Zum Beispiel direkt nach dem Ende eines Pulses, wenn die Eintrübung des Elektrolyts oberhalb der Probe weggespült wird. Hier übersteuert die Bildhelligkeit für einen kurzen Moment, bevor das AGC eingreifen und die Helligkeit herunterregeln kann.

Dennoch ist eine Klassifikation der Oberflächenphänomene aufgrund der Bildhelligkeit möglich, auch wenn das AGC selbstständig regelt. Aufgrund der Oberflächenrauheit können nämlich eindeutige Rückschlüsse über das Eingreifen des AGC getroffen werden.

Ein weiterer kritischer Punkt ist die Lokalisierung des Beobachtungsbereichs. Wie ist sichergestellt, dass das beobachtete Phänomen auch tatsächlich an der Anode und nicht beispielsweise an der Gegenelektrode (Kathode) stattfindet? Diese Frage ist einfach zu beantworten. Da der Fokus des Mikroskops auf der Probenoberfläche liegt, kann auch nur ein Anodenprozess im Fokus des Mikroskops beobachtet werden. Jegliche Vorgänge an der Kathode werden nicht scharf erfasst und würden zur „Abschattung“ eines wesentlichen Bereichs des Bildes von der Probenoberfläche führen.

3 Untersuchung von Kupfer

Die neu entwickelte Versuchsanordnung für die In-situ-Beobachtung des ECM-Prozesses wird im folgenden Kapitel anhand des Modellsystems *Kupfer/Natriumnitrat* eingeführt. Im Zuge dessen sollen die Vorzüge des neuen Zellaufbaus aufgezeigt werden. Zudem können neue Erkenntnisse zu diesem, bereits umfangreich untersuchten, System gewonnen werden.

3.1 Probenpräparation

Um die Funktionalität des vorgestellten Zelldesigns nachzuweisen, soll es nun anhand eines Modellsystems eingeführt werden. Für eine geeignete Darstellung der Vorgehensweise wird auf das Material Kupfer *Cu* – ETP (*Fa. Messinghaus Rehlken GmbH*; ehemals *E – Cu 57*, chemische Zusammensetzung [84]: $Cu \geq 99.9 \text{ wt\%}$, $O \leq 0.04 \text{ wt\%}$, $Pb \leq 0.005 \text{ wt\%}$, $Bi \leq 0.0005 \text{ wt\%}$) zurückgegriffen. Dies ist ein umfangreich untersuchtes und in der Literatur diskutiertes Material [1, 26, 47, 85, 86].

Im Lieferzustand hat das verwendete, stabförmige Probenmaterial (siehe Abschnitt 2.3) einen Korndurchmesser von $2 - 8 \mu\text{m}$. Da neben dem makroskopischen Verhalten auch der Einfluss der kristallographischen Kornorientierung auf die Auflösung untersucht werden soll, sind Körner mit größerem Durchmesser notwendig. Zum einen soll die Kornorientierung mit dem individuellen Auflösungsverhalten korreliert werden, zum anderen sollen die Körner deutlich erkennbar und optisch voneinander unterscheidbar sein.

Zur Feststellung der kristallographischen Orientierung der verschiedenen Körner sollen *EBS*D-Aufnahmen (Electron Backscatter Defraction) angefertigt werden. Um diese Aufnahmen in einem vertretbaren Zeitraum anzufertigen, sollen Schrittweiten von $1 \mu\text{m}$ angewendet werden. Für eine zuverlässige Aussage in Bezug auf die Orientierung ist ein Korndurchmesser von $10 \mu\text{m}$ die untere Grenze.

Bei einer $200\times$ Vergrößerung ergibt sich daraus ein Durchmesser von 2 mm auf der erhaltenen Aufnahme. Dieser Wert ist für eine visuelle Unterscheidung der Einzelkörner zu gering, wenn man die Breite der Korngrenze berücksichtigt.

Vielmehr ist eine Korngröße von etwa $50\ \mu\text{m}$ wünschenswert, was bei $200\times$ Vergrößerung einer Darstellung von $10\ \text{mm}$ entspricht.

Aus diesem Grund wurden die Kupferproben für eine Dauer von $3\ \text{h}$ bei einer Temperatur von $700\ ^\circ\text{C}$ unter Argonatmosphäre thermisch behandelt. Dadurch kommt es zu einer Vergrößerung der Kornstruktur. Es ergaben sich Korngrößen mit einem Durchmesser zwischen 25 und $100\ \mu\text{m}$.

Anschließend wurden die Stirnseiten mechanisch bis zu einer Körnung von $P\ 4000$ geschliffen. Im letzten Präparationsschritt fand eine händische Politur mit einer *SiC*-Suspension *OPS* (Fa. *Struers*) der Korngröße $0.04\ \mu\text{m}$ auf einem Mikrofasertuch statt, bis eine glänzende Oberfläche mit möglichst wenig Kratzspuren vorlag. Nach diesem mechanischen Bearbeitungsschritt liegt eine Rauheit von schätzungsweise $R_a \approx 2\ \mu\text{m}$ vor. R_a gibt dabei den arithmetischen Mittelwert aller Abweichungen an [87].

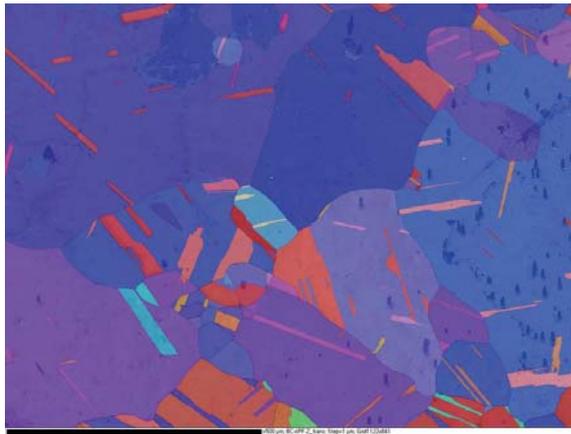
Zur Feststellung der kristallographischen Orientierung der verschiedenen Körner wurden von geeigneten Bereichen der Probenoberfläche EBSD-Aufnahmen angefertigt. Diese Analyse fand in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) *NVision 40* bei einer Beschleunigungsspannung von $20\ \text{kV}$ mittels eines *Schottkyemitters* (Fa. *Carl Zeiss SMT AG*) und einem *HKL*-Detektor *NordlysF* (Fa. *Oxford Instruments GmbH*) statt.

Als Ergebnis wurden die Millerschen Indizes $\{hkl\}$ der Gitterebenen für die einzelnen Körner ermittelt und können mittels einer inversen Polfigur dargestellt werden.

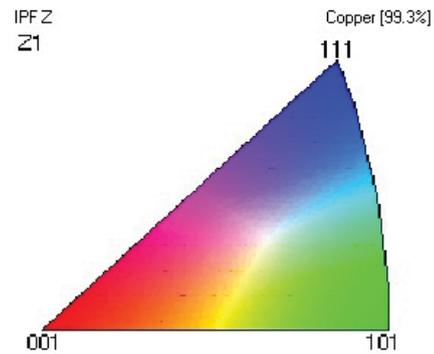
Ein Beispiel für ein solches EBSD-Muster ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Die Kornstruktur wird hier in Falschfarben dargestellt (Abb. 3.1(a)), welchen über einen Farbschlüssel der inversen Polfigur (Abb. 3.1(b)) eindeutig eine Orientierung zugeordnet werden kann. Mithilfe dieser Analyse können die Vorgänge auf den einzelnen Körnern während des ECM-Prozesses eindeutig mit ihren Orientierungen verknüpft werden. Obwohl nun die Orientierungen der einzelnen Körner bekannt sind, können die Körner noch nicht deutlich voneinander unterschieden werden, wie in Abbildung 3.2 zu sehen ist.

Aufgrund der mechanischen Politur liegt auf der Oberfläche eine Bearbeitungsschicht (*Beilbyschicht*) vor, die deformiert ist und das wahre Gefüge überdeckt [88]. Diese Schicht hat im Vergleich zum bulk-Material eine erhöhte Versetzungsdichte, Eigenspannungen sowie durch die Bearbeitung aufgenommene Verunreinigungen [88].

Diese Oberfläche beherbergt also eine Vielzahl von Defekten, die unter anderem die Reaktionsfähigkeit und ihre freie Energie beeinflussen [88]. Versetzungen und die darin befindlichen Verunreinigungsatome verändern deren elektrochemisches Potential und begünstigen auf diese Weise eine selektive Löslichkeit [88].



(a) EBSD-Mapping eines Probenbereichs



(b) Farbzuordnung zur Orientierung

Abbildung 3.1: Beispiel für die EBSD-Aufnahme einer Kupferprobe: (a) die unterschiedlichen Orientierungen werden durch verschiedene Farben gezeigt, die mittels inverser Polfigur (b) mit den zugehörigen hkl -Indizes verknüpft sind

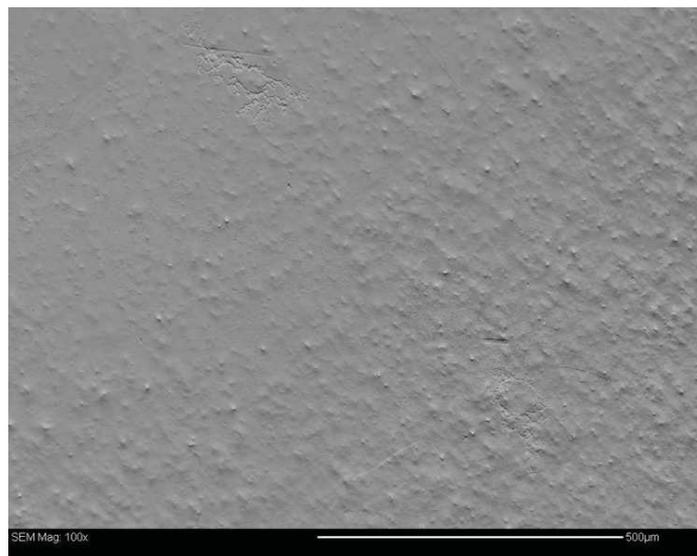


Abbildung 3.2: REM-Aufnahme einer Kupferprobe im Ausgangszustand nach der mechanischen Politur, jedoch vor der Kornflächenätzung

Daher werden hochverformte Oberflächenanteile, da sie elektrochemisch unedler als die weniger deformierte Umgebung sind, bei einer Auflösung bevorzugt herausgelöst [88]. Auf diese Weise werden z.B. Schleif- und Polierkratzer wieder sichtbar.

Um die Beilby-Schicht zu beseitigen und somit die Mikrostruktur bereits vor dem Experiment sichtbar zu machen, wurde abschließend eine Kornflächenätzung in einem Gemisch aus 65 %iger Salpetersäure (HNO_3) und deionisiertem Wasser durchgeführt [89]. Diese Technik ist eine gängige Methode der Werkstoffwissenschaft zur Kontrastierung von Gefügebestandteilen [34,88,90]. Dabei bildet sich auf den einzelnen Kornflächen ein Oberflächenrelief aus Terrassen aus [88].

Um das Gefüge dabei sehr vorsichtig zu entwickeln, wurde es in einem verdünnten Verhältnis von 1 : 3 für eine durchschnittliche Dauer von 40 s angeätzt. Eine durch diese Präparation erhaltene Oberfläche ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Rauheit erhöht sich hier im Vergleich zur mechanischen Politur nicht wesentlich. Während die Unterschiede zwischen den einzelnen Körnern hier im REM-Bild aufgrund der gemäßigten Gefügeentwicklung nur im Ansatz erkennbar sind, wird diese Tendenz im Lichtmikroskop wesentlich deutlicher. Eine solche Darstellung ist in Abbildung 3.4 gezeigt.

Die nun saubere Werkstoffoberfläche weist, wie zu sehen ist, ein gefügespezifisches Relief auf [88]. Durch die verschiedenen Orientierungen der einzelnen Körner an der Probenoberfläche kommt es durch diese Präparation zu einem unregelmäßigen Ätzabtrag, was zu unterschiedlicher Helligkeit infolge der Lichtstreuung führt [34]. Dieser Schritt legt die eigentliche Oberfläche frei, welche nun frei von präparationsbedingten Fehlern ist.

Die Kornflächenätzung hat also keinen Einfluss auf den Verlauf des ECM-Prozesses. Vielmehr wird dadurch gewährleistet, dass der Ausgangszustand der Werkstoffoberfläche vor dem Experiment dem darunter liegenden bulk-Material entspricht. Die ablaufende elektrochemische Reaktion kann somit auf die Wechselwirkung zwischen Elektrolyt und dem bulk-Material bei den voreingestellten Prozessbedingungen zurückgeführt werden.

Als Elektrolyt soll Natriumnitrat als industriell relevante, neutrale Salzlösung (pH 5.9) verwendet werden. Die Konzentration beträgt in diesem Fall $c_g = 250\text{ g/l}$, was einem molaren Verhältnis von $c_m = 2.9\text{ mol/l}$ entspricht. Die Leitfähigkeit beträgt bei dieser Konzentration $\sigma = 160\text{ mS/cm}$.

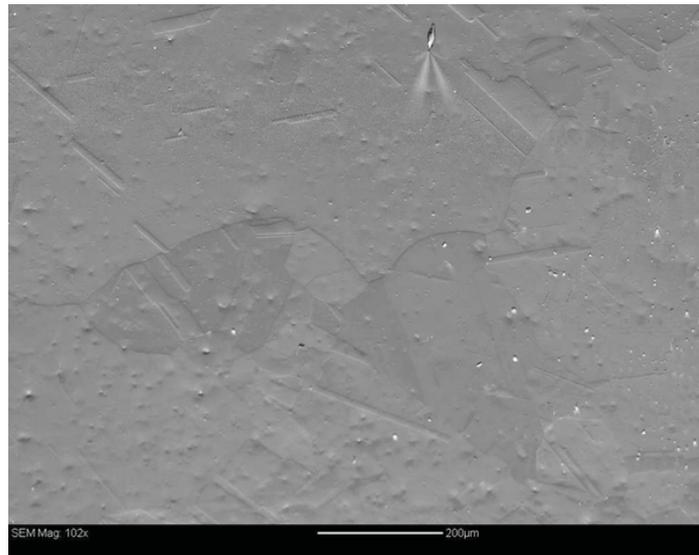


Abbildung 3.3: REM-Aufnahme einer Kupferprobe im Ausgangszustand nach mechanischer Politur und Kornflächenätzung

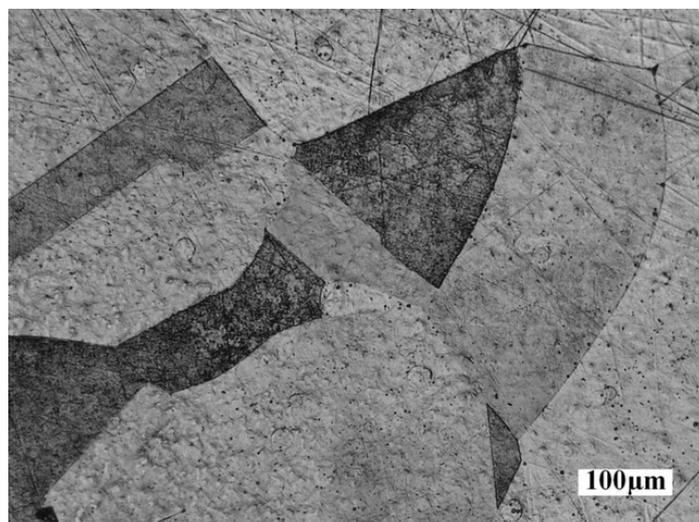


Abbildung 3.4: Lichtmikroskopische Darstellung der präparierten Oberfläche einer Kupferprobe nach mechanischer Politur und anschließender Kornflächenätzung

3.2 Elektrochemische Charakterisierung

Um einen prinzipiellen Eindruck vom elektrochemischen Verhalten von Kupfer in Natriumnitrat zu erhalten, sollte das Material im ersten Schritt unter Verwendung der *Theta*-Zelle nach *Möhring* charakterisiert werden.

Prinzip und Aufbau der Kapillarzelle

Von *Möhring* wurde ein kompaktes Zelldesign in Form einer Mikrodurchflusszelle entwickelt, um auf einfache Art und Weise orts- und zeitabhängige elektrochemischen Messungen durchführen zu können [91,92]. Hiermit ist eine Dreielektrodenanordnung in einer elektrolytischen Zelle realisiert, mit der Werkstoffe mithilfe elektrochemischer Methoden wie der Zyklovoltammetrie oder Pulstransientenmessung grundlegend charakterisiert werden können.

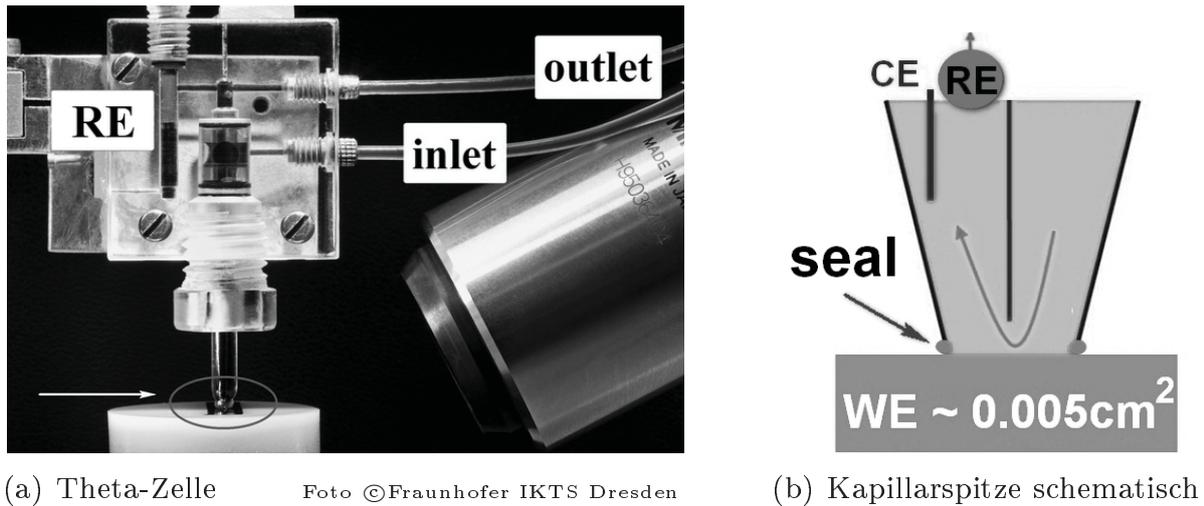
Das Kernstück dieser Mikrodurchflusszelle ist eine Kapillare, welche durch eine Trennwand in zwei Kanäle geteilt ist. Der Querschnitt der Kapillare hat dabei die Form des griechischen Buchstaben „ Θ “, wodurch die Zelle oftmals auch als *Theta-Zelle* bezeichnet wird.

Ein nachempfunderer Aufbau wurde in dieser Arbeit zur elektrochemischen Charakterisierung des untersuchten Werkstoffes verwendet.

Die Rohkapillare *Clark Borosilicate Theta (Lft. Warner Instruments LLC)* hat einen Außendurchmesser von 1.5 mm. Vor der Verwendung wird die Spitze der Kapillare auf einen Durchmesser zwischen 300 und 800 μm ausgezogen und ein Teil der Trennwand in der Kapillarspitze entfernt. Während nach [91] die Trennwand mithilfe von Flusssäure weggeätzt wird, konnte hier aufgrund der filigranen Verwendung einer sehr feinen Pinzette bei der Präparation der Kapillaren auf die Ätzung mit Flusssäure verzichtet werden. Als letzter Schritt wird danach ein Silikonring als Dichtung an der Öffnung angebracht.

Die präparierte Kapillare wird in einen *PMMA*-Zellkörper eingepasst (Abb. 3.5(a)), in welchem sich ebenfalls die Referenzelektrode befindet. Zur Vermessung eines Werkstücks wird die mit dem Silikonring versehene Spitze auf den zu untersuchenden Bereich aufgesetzt. Der Elektrolyt wird mit einer Mikrozahnradpumpe *mzr-7205 (Fa. HNP Mikrossysteme)* durch den Einlass der Zelle gefördert, und gelangt in die Kapillare. Hier strömt der Elektrolyt durch den rechten Kanal und wird zur Probenoberfläche geleitet (Abb. 3.5(b)). Dabei kommt nur der Teil der Probe mit dem Elektrolyt in Kontakt, der von dem Silikondichtungsring umschlossen ist.

Demzufolge kommt es auch nur in diesem Bereich zu einer elektrochemischen Reaktion. Da ein Teil der Trennwand entfernt wurde, kann der Elektrolyt die



(a) Theta-Zelle

Foto ©Fraunhofer IKTS Dresden

(b) Kapillarspitze schematisch

Abbildung 3.5: (a) Aufbau einer Mikrodurchflusszelle mit geteiltem Kapillarröhrchen; (b) aufgesetzte Kapillarspitze für den Durchfluss des Elektrolyts

Reaktionsprodukte durch den anderen Kanal der Kapillare abtransportieren und verlässt die Zelle durch den Auslass.

Eine weitere Abweichung vom Vorgehen nach *Möhring* sah vor, dass ein als Gegenelektrode verwendeter Golddraht hier im Abfluss der Kapillare positioniert wird. Erreicht wurde dies durch das Anschließen der Pumpe an den vormaligen Abflusskanal der Zelle. Dadurch soll verhindert werden, dass an der Kathode entstandene Reaktionsprodukte mit der Probenoberfläche in Kontakt kommen. Weiterhin steht die *Ag/AgCl*-Mikroreferenzelektrode *Drifref-2sh* (Fa. *WPI Inc.*; 3 M KCl) über den Elektrolyt mit der Probe in Kontakt.

Mit diesem Aufbau kann eine Probe lokal und mit geringem Zeitaufwand elektrochemisch untersucht werden. Dabei vereint diese Technik mehrere Vorteile. Die Probe kann untersucht werden, ohne sie in den Elektrolyt zu tauchen. Bedingt durch die Zellgeometrie fließt während der Messung ein geringes Elektrolytvolumen von ca. 100 ml/min mit Strömungsgeschwindigkeiten von bis zu 5 m/s über die Probenoberfläche.

Durch die geringe Arbeitsfläche von etwa $1 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^2$ werden hier mithilfe des verwendeten Potentiostaten *PGU-2A* (Fa. *Schrems*; 20 V , 2 A) hohe Stromdichten von bis zu 100 A/cm^2 bei moderaten absoluten Strömen unter 2 A erreicht. Zudem ist eine hohe laterale Auflösung möglich, so dass beispielsweise verschiedene Phasen oder Körner verschiedener Kristallorientierungen separat untersucht werden können. Unterschiedliche Ergebnisse aufgrund verschiedener Präparations- oder Oberflächenzustände können ausgeschlossen werden, da die Probe einheitlich vorbereitet wurde.

Ein deutlicher Nachteil ist jedoch die nichtideale Elektrolytströmung, welche dazu führt, dass der Elektrolyt senkrecht auf die Anode trifft. Dieser Umstand wurde in Kauf genommen, da die Zelle zur einleitenden Charakterisierung genutzt werden soll.

Weiterhin wurden zur Frage der Strömungsgeschwindigkeit Simulationen durch die Arbeitsgruppe „Modellierung und Simulation“ des Fraunhofer IKTS durchgeführt. In Abbildung 3.6 ist die Geschwindigkeitsverteilung in der Spitze der *Theta*-Kapillare dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass in der Nähe der Probenoberfläche eine Elektrolytgeschwindigkeit von etwa 3 m/s erreicht wird. Dieser Wert ist für die Untersuchung des ECM-Prozesses zu gering, jedoch für eine grundlegende Materialcharakterisierung ausreichend.

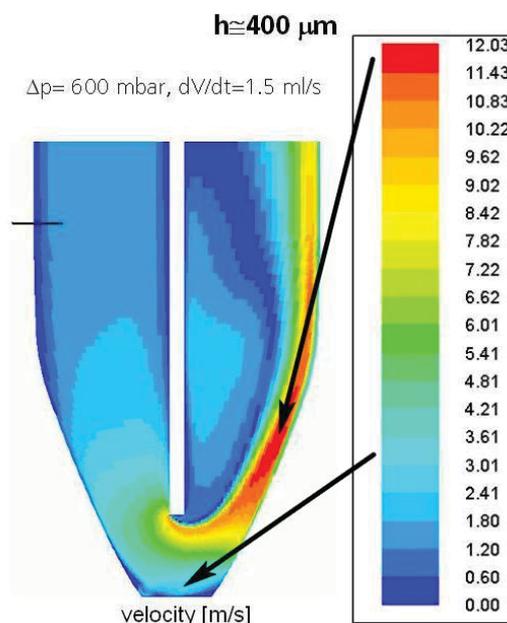


Abbildung 3.6: Simulation des Fraunhofer IKTS zur Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyts in der Spitze der Theta-Zelle

Durchführung

Zur Charakterisierung wurde ein Zyklovoltamogramm (CV) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $dE/dt = 200\text{ mV/s}$ beginnend bei $0\text{ V}_{Ag/AgCl}$ bis zu einem Umkehrpotential von $10\text{ V}_{Ag/AgCl}$ durchgeführt. Das resultierende E - i -Diagramm ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

Die Kurve zeigt einen Anstieg der Stromdichte i bereits bei geringem Potential E . Die Stromdichte wächst linear mit steigendem Potential bis zum Umkehrpunkt bei $10\text{ V}_{Ag/AgCl}$ auf einen Wert von $i = 9.6\text{ A/cm}^2$. Der Rücklauf

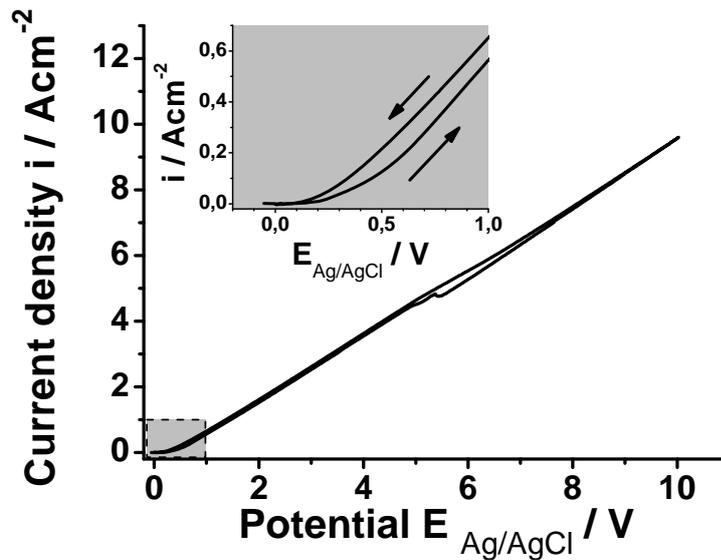


Abbildung 3.7: Zyklovoltammogramm von Kupfer zwischen 0 und 10 V mit einer Vorschubrate von 200 mV/s [75, 93]

liegt beinahe deckungsgleich auf dem Hinlauf. Dieser konstante Anstieg deutet darauf hin, dass der Widerstand des Elektrolyts zwischen Arbeits- und Referenzelektrode das Auflösungsverhalten des Kupfers im betrachteten Potentialbereich bestimmt. Eine Abschätzung führt zu einem Elektrolytwiderstand von ca. $1 \Omega \text{cm}^2$.

Der grau hinterlegte Bereich bis $1 V_{\text{Ag/AgCl}}$ ist im Diagramm noch einmal vergrößert dargestellt. Hier wird deutlich, dass die Stromdichte i im aktiven Bereich bei etwa $200 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ zu steigen beginnt. Oberhalb von $600 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ ist ein konstanter Anstieg erreicht, welcher bis $10 V_{\text{Ag/AgCl}}$ erhalten bleibt.

Im untersuchten Potentialbereich tritt unter den gewählten Bedingungen keine Grenzstromdichte auf (Tafel-Verhalten, vgl. Abb. 1.2). Das Auflösungsverhalten ist also einzig vom Durchtritt der Ladung durch die Elektrode hindurch und nicht durch Diffusions- oder Konzentrationseinflüsse bestimmt.

Den Ausgangszustand kann man aus thermodynamischer Sicht in Abbildung 3.8 betrachten. Bei einem Potential von $210 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ ($= 0 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$) und einem pH -Wert von 5.9 liegt Kupfer(I)-Oxid Cu_2O vor. Jedoch ist es hier bereits möglich, dass Kupfer zweiwertig nach Gleichung (3.1) in Lösung geht [13].



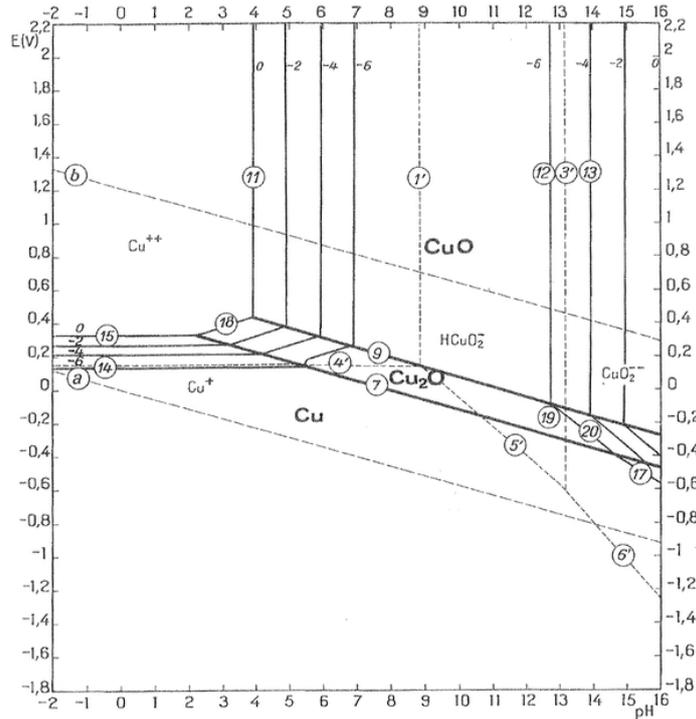
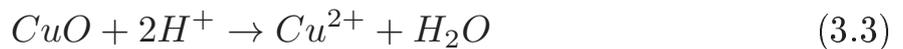


Abbildung 3.8: Pourbaix-Diagramm von Kupfer zur Darstellung der thermodynamischen Stabilität verschiedener Oxidationszustände in Abhängigkeit von anliegendem Potential und vorliegendem pH -Wert einer wässrigen Lösung [13]

Durch Potentialerhöhung kommt es laut Pourbaix-Diagramm dann zur Oxidation nach Gleichung (3.2) unter Bildung von Kupfer(II)-Oxid.



Jedoch ist bei einem Wert von $pH \approx 4$ zweiwertiges Kupfer nach Gleichung (3.1) in der Lösung thermodynamisch stabil bzw. kann sich das Oxid nach Gleichung (3.3) vollständig lösen [13].

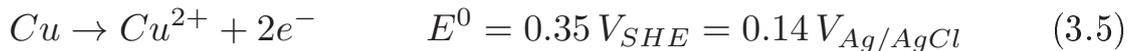


Untersuchungen zeigen, dass sich das elektrochemische Verhalten mit den thermodynamischen Vorhersagen sehr gut deckt [94]. Die Bildung einer passivierenden Oxidschicht in schwach sauren und alkalischen Lösungen sind gut dokumentiert [95]. Jedoch geht Kupfer bereits bei $pH < 5$ mit steigendem Potential kontinuierlich in Lösung [94, 95]. In diesem Fall ist die Auflösung anodischer Oxide zu schnell für eine Passivierung [96].

Kupfer(I)-Oxid Cu_2O , welches bei Potentialen $E > 0 mV_{Ag/AgCl}$ vorliegt, hat p -halbleitende Eigenschaften [97–100]. Ist eine weitere Oxidation dieser Oxidschicht möglich, bildet sich eine darüber liegende Kupferhydroxidschicht aus [95].

Bei $pH \approx 6$ wird Kupfer(I)-Oxid durch Potentialerhöhung nach Gleichung (3.2) zu Kupfer(II)-Oxid umgewandelt. Dieses Oxid, ebenfalls ein p -Halbleiter, passiviert die Oberfläche, ist jedoch nur in sehr alkalischen Lösungen ($pH > 8$) stabil [13,98,101]. Daher ist davon auszugehen, dass durch Bildung der Wasserstoffionen bei der Reaktion nach Gleichung (3.2) eine Verschiebung zu einem geringeren pH -Wert stattfindet. In diesem Fall ist sowohl Kupfer(II)-Oxid als auch Kupferhydroxid gemäß Abbildung 3.8 nicht mehr stabil und Kupfer geht nach Gleichung (3.3) in den ionischen Zustand über.

Prinzipiell kann Kupfer in wässriger Lösung nach folgenden Gleichungen in Lösung gehen [102]:



Der Mechanismus der Kupferauflösung und deren Stöchiometrie wurden in der Literatur bereits häufig diskutiert [1, 26, 75, 85, 103–109]. *Bockris* meint, dass Kupfer durch einen Zweischnittmechanismus über Cu^+ (Gl. (3.4)) als Zwischenprodukt nach Gleichung (3.6)



in Lösung geht [103]. Nach *Datta* trifft im aktiven Bereich für die Wertigkeit $n = 2$ zu [1].

Der fehlende Grenzstrom im CV (Abb. 3.7) spricht dafür, dass es nicht zur Ausbildung einer Grenzschicht kommt, welche den Stromverlauf vom Tafel-Verhalten abweichen lässt [1]. Somit ist davon auszugehen, dass sich Kupfer unter den gewählten Bedingungen nach Gleichung (3.5) aktiv auflöst [26,85,110]. Der hier in diesem Zusammenhang verwendete Begriff der *aktiven Auflösung* des Kupfers wurde von *Landolt* geprägt [26]. Aus Gründen der Einprägsamkeit wurde dieser Begriff in der vorliegenden Arbeit als Bezeichnung der Auflösung bei geringen Stromdichten akzeptiert und übernommen.

Zur Verdeutlichung des Stromdichteverlaufs ist das CV im Potentialbereich bis $1 V_{Ag/AgCl}$ in Abbildung 3.9 halblogarithmisch dargestellt. Aus dieser Auftragung lassen sich mithilfe der Gleichungen (1.3)-(1.6) mehrere hilfreiche Daten bestimmen, wenn man i_0 bzw. E_0 durch i_{korr} und E_{korr} ersetzt. In Abbildung 3.9 beträgt das Korrosionspotential $E_{korr} = 0 V_{Ag/AgCl}$. Es lässt sich

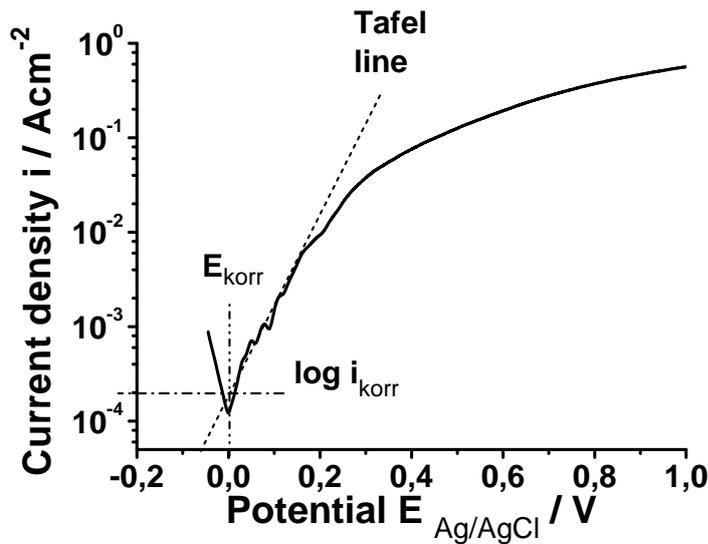


Abbildung 3.9: Halblogarithmische Darstellung des Zyklovoltamogramms von Kupfer im Potentialbereich bis $1 V_{Ag/AgCl}$

im Bereich $i \rightarrow 0$ zwischen dem kathodischen und anodischen Ast der Grafik ablesen [3]. In der Literatur wird für Kupfer das Korrosionspotential $E_{korr} = 10 mV$ in einem Elektrolyt mit $pH = 7.5$ in einer *praktischen Spannungsreihe* angegeben [111].

Weiterhin ist über den Schnittpunkt der Tafelgeraden mit dem Korrosionspotential die Korrosionsstromdichte $i_{korr} = 0.2 mA/cm^2$ ermittelbar. Die Tafelgerade wurde in diesem Fall händisch in den linearen Bereich der Grafik gelegt. Ihr Anstieg b liegt mit $0.11 V/dec$ im zu erwartenden Bereich von $0.03 V/dec - 0.2 V/dec$ [112]. Daraus kann der Durchtrittsfaktor $\alpha \approx 0.3$ nach Gleichung (1.6) bestimmt werden. Dieser Wert liegt in der richtigen Größenordnung, erscheint jedoch etwas gering. Erwartet wurde ein Wert von etwa 0.5 [113]. Ebenso ist es möglich, mit der Annahme von $\eta = 0$ aus b den Tafelkoeffizienten $a = 0.41 V$ zu berechnen.

Mögliche Abweichungen dieser interpolierten Werte können mit der hohen Vorschubgeschwindigkeit erklärt werden [114–116]. Geeignete Scanraten für diese Art der Untersuchung liegen im Bereich $< 10 mV/s$. *ASTM International* schlägt einen Vorschub von $0.6 V/h \approx 0.2 mV/s$ vor [116].

Auch in der halblogarithmischen Auftragung ist zu erkennen, dass die Stromdichte bei einem Potential von $200 mV_{Ag/AgCl}$ einen Wert von etwa $10 mA/cm^2$ erreicht. Der zuvor irregulär erscheinende Verlauf der Stromdichte kann darauf zurückgeführt werden, dass der geeignete Strommessbereich vom verwendeten Potentiostaten erst eingestellt werden musste.

Während der anodischen Polarisation bildet sich keine Passivschicht. Denn in Abbildung 3.9 ist mit steigendem Potential kein Absinken der Stromdichte erkennbar. Ebenso ist kein Passivbereich zu verzeichnen, aus dem heraus ein Anstieg im Transpassiven erfolgen würde. Die Auflösung findet also vollständig im aktiven Bereich statt. Erklärbar ist dies einerseits mit einer Reaktion nach Gleichung (3.1) oder aber mit den halbleitenden Eigenschaften der Oxide Cu_2O und CuO [97].

Ein vergleichbares Verhalten im Verlauf der Stromdichte finden *Walther* et al. bei der Untersuchung von Kobalt in Natriumnitrat [117, 118]. Im Gegensatz dazu startet die Auflösung von Eisen und Nickel unter gleichen Bedingungen erst aus dem transpassiven Potentialbereich heraus [117, 118].

3.3 In-situ-Versuchsanordnung

3.3.1 Spannung-Strom-Abhängigkeit

Für die Untersuchung des Auflösungsmechanismus von Kupfer in Natriumnitrat mit der In-situ-Versuchsanordnung wurden an die Probe zwei galvanostatische Pulse mit einer Dauer von $t_p = 1\text{ s}$ und einer Pausenzeit von $t_r = 0.5\text{ s}$ angelegt. Dabei variierte die Pulsamplitude zwischen Stromdichten von 5 und 100 A/cm^2 und die Strömungsgeschwindigkeit v_l des Elektrolyts lag zwischen 2 und 10 m/s .

Bei jedem Experiment wurde die zur Realisierung der Stromdichte benötigte Spannung U zwischen der Kathode und der Probe (Anode) am Ende jedes Strompulses ermittelt. Auf diese Weise sollte sichergestellt werden, dass zum Zeitpunkt der Spannungsmessung die bei den verschiedenen Parametern herrschenden Bedingungen bereits vollständig ausgebildet waren.

Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 3.10(a) für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Amplitude der Stromdichtepulse aufgetragen.

Es fällt auf, dass hierbei die Spannung über weite Bereiche linear von der Stromdichte abhängt. Bei geringen Stromdichten ist die Zellspannung vorerst unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit. Bei steigender Stromdichte kommt es jedoch zu einer deutlichen Verschiebung dieser Kurve hin zu höheren Spannungen [9, 75].

Dieses Shift tritt innerhalb eines Intervalls von etwa 10 A/cm^2 auf. Dabei ist die Lage des Intervalls abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit [7, 9, 26, 75, 85]. Mit steigendem v_l kommt es auch in der Kurve erst bei höheren Stromdichten

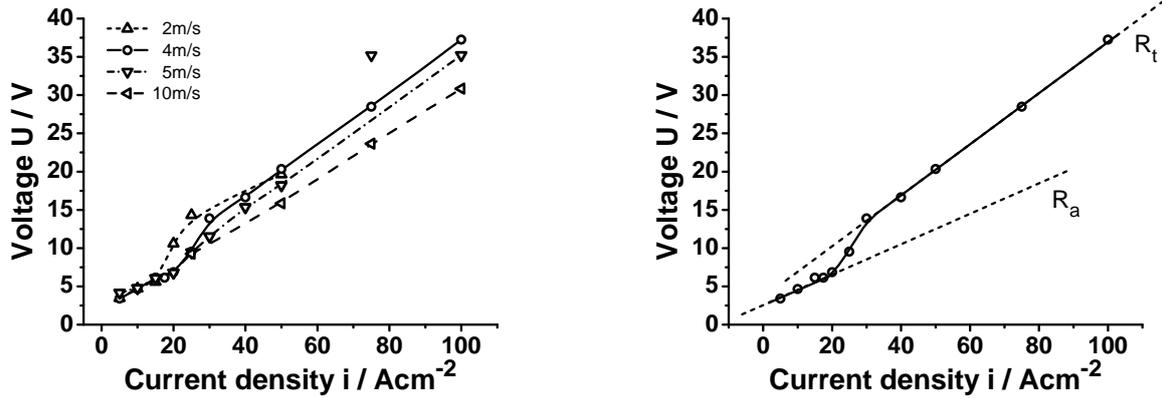
zu diesem Übergang. Besonders deutlich fällt diese Abhängigkeit bei der Kurve für $v_l = 2 \text{ m/s}$ auf. Einen zusätzlichen Einfluss kann hier auch die herrschende Strömungsform haben. Der Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung findet etwa bei $v_l = 3.4 \text{ m/s}$ statt (vgl. Abschnitt 2.6).

Im Fall von $v_l = 2 \text{ m/s}$ liegt also ein anderes Strömungsprofil als bei den weiteren Kurven der Abbildung 3.10(a) vor. Das hat zur Folge, dass hier die Fließgeschwindigkeit des Elektrolyts in unmittelbarer Nähe der Probenoberfläche deutlicher abnimmt, als bei turbulenter Strömung. Daraus kann das verhältnismäßig frühe Shift zu höheren Spannungen resultieren.

Die Stärke der Verschiebung ändert sich ebenfalls mit der Geschwindigkeit des Elektrolyts. Hier sinkt der Wert bei steigendem v_l aufgrund der zunehmenden Scherkräfte der Elektrolytströmung. Diese Kraft führt zu einer dünneren Diffusionsschicht an der Anode, woraus ebenfalls ein geringerer Schichtwiderstand resultiert. Während das Shift bei 2 m/s im Bereich von 5.5 V liegt, ändert sich die Charakteristik bei 5 m/s nur noch etwa um 2.5 V durch diesen Übergang. Bei $v_l = 10 \text{ m/s}$ ist überhaupt kein Shift mehr sichtbar. In der Literatur wird zusätzlich von einer Abhängigkeit vom verwendeten Elektrolyt berichtet [8, 26]. Ordnet man die Werte des CV in diese Graphik ein, so ist erkennbar, dass sich die Stromdichte von $i \approx 10 \text{ A/cm}^2$ beim Umkehrpotential $E = 10 V_{\text{Ag/AgCl}}$ noch unterhalb des Shifts befindet. In diesem Bereich löst sich das Material also aktiv nach Gleichung (3.5) auf [1, 9, 26, 75, 85, 110]. Weiterhin ist die Stromdichte der Kurven in diesem Bereich unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit. In diesem Potentialbereich kann sich also keine ausgeprägte Diffusionsschicht an der Grenzfläche *Metall/Elektrolyt* gebildet haben. Die Dicke der Schicht würde mit der Geschwindigkeit des Elektrolyts variieren, wovon der Spannungsabfall über dieser Schicht abhängt.

Vergleicht man bei einer Stromdichte von $i = 10 \text{ A/cm}^2$ das Umkehrpotential $E_{cv} = 10 V_{\text{Ag/AgCl}}$ des CV aus Abbildung 3.7 mit der in der Durchflusszelle gemessenen Spannung $U_{isz} \approx 5 \text{ V}$ bei gleicher Stromdichte in Abbildung 3.10(a), wird hier eine Abweichung deutlich. Die Differenz von etwa $E_{cv} - U_{isz} = 5 \text{ V}$ kommt jedoch nicht durch die Verwendung einer Dreielektrodenanordnung im Falle des CV zustande. Denn mit der Polarisierbarkeit der Kathode lässt sich nur eine Spannung $U_{isz} > E_{cv}$ erklären. Diese Abweichung deutet vielmehr auf die geringere Strömungsgeschwindigkeit in der *Theta*-Zelle hin, so dass sich hier bei dieser Stromdichte bereits eine signifikante Grenzschicht ausgebildet haben muss.

Der deutliche Sprung der Kurven in Abbildung 3.10 innerhalb eines Intervalls von etwa 10 A/cm^2 wird durch den Übergang vom Aktivbereich zu einer transportkontrollierten Auflösung bei Grenzstrom verursacht [1, 9, 26, 75, 85, 119].



(a) Verlauf für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten

(b) Verlauf für 4 m/s

Abbildung 3.10: Abhängigkeit der anliegenden Spannung von der Stromdichte für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten

Dabei kommt es zur Ausbildung einer Oberflächenschicht von Reaktionsprodukten, welche den Massentransport begrenzt. In der Literatur wird diese Auflösung deshalb häufig als *transpassiv* bezeichnet [1].

Der Widerstand R zwischen Anode und Kathode wird durch den Anstieg dU/di der Graphik dargestellt. Im Aktivbereich der Abbildung 3.10(b) ergibt sich daraus ein Wert $R_a = 0.2 \Omega \text{cm}^2$. Berechnet man nach Gleichung (3.7)

$$R = \frac{\rho d_e}{A} = \frac{d_e}{\sigma A} \quad (3.7)$$

den Widerstand R_l eines Elektrolyten mit einer spezifischen Leitfähigkeit von $\sigma = 160 \text{ mS/cm}$ bei einem Elektrodenabstand von $d_e = 0.35 \text{ mm}$ ergibt sich $R_l = 0.22 \Omega \text{cm}^2$. Der Vergleich von R_a mit R_l zeigt eine deutliche Übereinstimmung, woraus hervorgeht, dass im Aktivbereich der Auflösung tatsächlich keine ausgeprägte Oberflächengrenzschicht zu erwarten ist.

Im Stromdichtebereich oberhalb des Übergangs, also im transpassiven Bereich hat sich der Anstieg der Kurve in Abbildung 3.10(b) sichtbar geändert. Damit sollte auch ein anderer Widerstand vorliegen. Der Gesamtwiderstand ergibt sich nun aus der Summe von Elektrolytwiderstand R_l und Widerstand der Schicht von Reaktionsprodukten R_{rp} , wie in Gleichung (3.8) bzw. in Abbildung 3.11 in Form eines Ersatzschaltbildes dargestellt [75].

$$R = R_l + R_{rp} = \frac{dU}{di} = \frac{dU_l}{di} + \frac{dU_{rp}}{di} \quad (3.8)$$

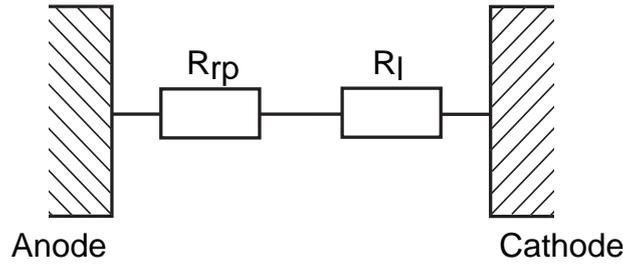


Abbildung 3.11: Ersatzschaltbild für die berücksichtigten Widerstände in der Durchflusszelle zur Bestimmung des Gesamtwiderstands

Für eine Strömungsgeschwindigkeit von $v_l = 4 \text{ m/s}$ kann aus dem Anstieg in Abbildung 3.10(b) ein Gesamtwiderstand von $R_t = 0.34 \Omega \text{ cm}^2$ abgelesen werden. Somit entfällt auf die Schicht der Reaktionsprodukte ein Wert von etwa $R_{rp} = 0.12 \Omega \text{ cm}^2$. Bei der Schicht handelt es sich um einen äußerst dünnen und viskosen Film, wahrscheinlich bestehend aus Kupfernitrat. Setzt man in Gleichung (3.8) die allgemeine Form eines elektrischen Leiters ein, so erhält man Gleichung (3.9).

$$R_t = \frac{\rho_l d_l}{A} + \frac{\rho_{rp} d_{rp}}{A} \quad (3.9)$$

Berücksichtigt man nun, dass der Widerstand R_t flächennormiert ist sowie für die Dicke der Elektrolytschicht $d_l = d_e - d_{rp}$ und $\sigma = 1/\rho$ gilt, folgt daraus Gleichung (3.10).

$$R_t = \frac{d_e - d_{rp}}{\sigma_l} + \frac{d_{rp}}{\sigma_{rp}} = \frac{d_e}{\sigma_l} + d_{rp} \left(\frac{1}{\sigma_{rp}} - \frac{1}{\sigma_l} \right) \quad (3.10)$$

Löst man diese Gleichung nach d_{rp} auf und formt etwas um, ergibt sich Gleichung (3.11).

$$d_{rp} = \frac{\sigma_l R_t - d_e}{\frac{\sigma_l}{\sigma_{rp}} - 1} \quad (3.11)$$

Hier stellt sich nun die Dicke der Schicht von Reaktionsprodukten d_{rp} in Abhängigkeit von deren spezifischen Leitfähigkeit σ_{rp} dar und kann daraus berechnet werden.

Bei der Auswertung einer eigenen Konzentrationsmessreihe mit Natriumnitrat, dargestellt in Abbildung 3.12, ergab sich die Leitfähigkeit von etwa $\sigma = 40 \text{ mS/cm}$. Dabei trat die künstlich herbeigeführte Sättigung bei einer Konzentration von $c_s = 1370 \text{ g/l}$ ($\approx 11 \text{ mol/l}$) ein [75]. Mit diesem Wert ergibt sich für

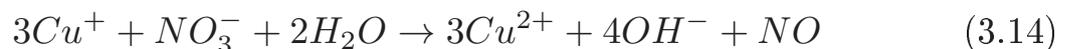
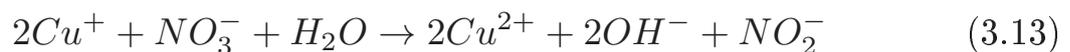
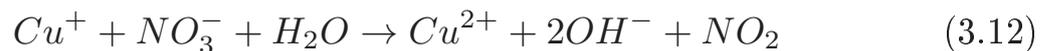
die Schicht von Reaktionsprodukten nach Gleichung (3.11) eine Dicke von etwa $d_{rp} = 65 \mu m$. Im Vergleich zur Literatur erscheint der Wert zu hoch. *Lohrengel* et al. geben bei der Bearbeitung von Stahl in Natriumnitrat für die viskose Schicht von Reaktionsprodukten eine Dicke im Bereich von $1 \mu m$ an [65,66]. Nimmt man nun diese Schichtdicke von $d_{rp} = 1 \mu m$ nach *Lohrengel* an, so ergibt sich durch die Extrapolation in Abbildung 3.12 mit der entsprechenden Leitfähigkeit von $\sigma_{rp} = 0.8 mS/cm$ nach Gleichung (3.11) eine Konzentration der Schicht von $c_{rp} \approx 1830 g/l$. Man erkennt, dass sich dieser Wert weit oberhalb vom Sättigungsgleichgewicht befindet [75]. Aus diesem Grund sollte keine Schicht von so geringerer Dicke d_{rp} auftreten.

An anderer Stelle wird für Kupfernitrat eine Sättigungskonzentration von etwa $7 mol/l$ ($875 g/l$) angegeben [26]. Bei dieser Konzentration kann man in Abbildung 3.12 eine Leitfähigkeit von $\sigma_{rp} = 90 mS/cm$ ablesen. Durch Einsetzen in Gleichung (3.11) ergibt sich hier eine Schichtdicke von $d_{rp} = 249 \mu m$. Dieser Wert ist jedoch unrealistisch, da sich in diesem Fall der Strömungskanal des Elektrolyts auf nahezu $100 \mu m$ eingrenzen würde. Daher ist ein Überschreiten der Sättigungskonzentration in dieser Größenordnung sehr wahrscheinlich. Diese These wird von *Lohrengel* et al. ebenfalls gestützt [65,66].

Geht man von einer Leitfähigkeit in der Größenordnung von $\sigma_{rp} = 10 mS/cm$ (z.B. für die Salzschnmelze Lithiumthiocyanathydrat bei $60^\circ C$ [120]) aus, so ergibt sich eine entsprechende Schichtdicke von etwa $d_{rp} = 13 \mu m$. Hier wäre nach Abbildung 3.12 eine Konzentration von $c_s = 1730 g/l$ nötig.

Im Zusammenhang mit der Bildung der oben betrachteten Schicht aus Reaktionsprodukten wird im Gegensatz zur aktiven Auflösung nach Gleichung (3.5) im Bereich großer Stromdichten von einer geringeren Wertigkeit $n = 1.6$ berichtet [1,85]. Das Absinken während dieser transpassiven Auflösung wird durch einen Anteil gelöster Kupferionen nach Gleichung (3.4) hervorgerufen [1,9,26,75,85,110].

Da das einwertige Kupferion jedoch nicht beständig ist [121], wird es anschließend chemisch weiter oxidiert. Dafür kommen Reaktionen nach den Gleichungen (3.12)–(3.14) in Frage [75].



Weiterhin wird bei den Spannungen im untersuchten Bereich die Sauerstoffentwicklung an der Anode infolge der Wasserelektrolyse nach Gleichung (1.8) erwartet.

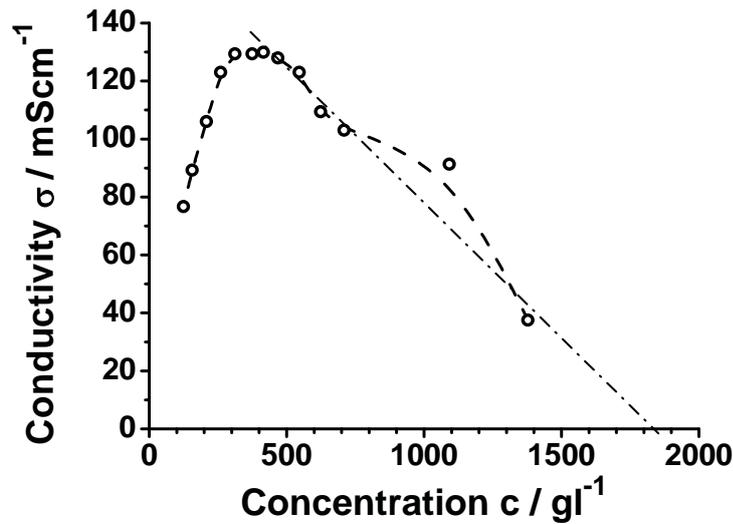


Abbildung 3.12: Abhängigkeit der Leitfähigkeit einer Kupfernitratlösung von deren Konzentration

Kathodisch wird diese Reaktion dabei durch die Elektrolyse nach Gleichung (1.16) kompensiert. Jedoch wird hier nur ein Teil des an der Kathode fließenden Stroms in Wasserstoff umgesetzt. Weiterhin kommt es zur Reduktion von Nitrationen [7–11].

Unter Beachtung der deutlich negativen Spannungen an der Kathode beim ECM-Prozess und dem daraus folgenden pH -Wert, sind thermodynamisch Reaktionen nach den Gleichungen (1.17)–(1.20) zu erwarten [9, 13].

Reyter et al. berichten, dass sowohl die Reaktivität als auch die Selektivität der Nitratreduktion vom verwendeten Kathodenmaterial abhängen [14]. Weiterhin haben die Prozessparameter, wie pH -Wert und Potential, einen Einfluss [14]. Jedoch fanden *Landolt* et al. heraus, dass die Gasentwicklung an der Kathode nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf den ECM-Prozess ausübt [8].

Weiterhin ist eine Reduktion von anodisch aufgelöstem Kupfer an der Kathode nicht beobachtet wurden [9]. Denn aufgrund hoher Strömung, welche einer vergleichsweise geringen Diffusionsgeschwindigkeit gegenüber steht, ist eine Abscheidung wenig wahrscheinlich [9].

Hierzu soll eine kurze Rechnung angestellt werden. An einem gelösten Kupferion wirkt auf der einen Seite die *Coulombkraft* F_c in Richtung der Kathode. Jedoch wird es andererseits durch die *Stokessche Reibungskraft* F_r vom Elektrolyt senkrecht dazu weggetrieben. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 3.13 schematisch dargestellt.

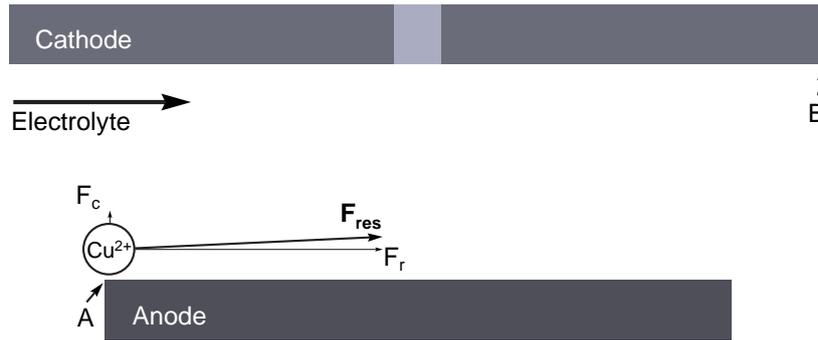


Abbildung 3.13: Schema zur Bewegung eines Kupferions im Strömungskanal unter Einfluss der elektrischen Kraft F_c und der Stokesschen Reibung F_r

Nimmt man bei dem Kupferion einen Durchmesser $d_{Cu^{2+}} = 250 \text{ pm}$ an, so ergibt sich für die Coulombkraft nach Gleichung (3.15)

$$F_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{(2e)^2}{d_e^2} \quad (3.15)$$

mit der relativen Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r = 1.77$ für Wasser, der Elementarladung $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ sowie dem Elektrodenabstand $d_e = 350 \mu\text{m}$ ein Wert von $F_c \approx 4 \cdot 10^{-21} \text{ N}$. Hierbei wurde davon ausgegangen, dass bei der Ionisierung eines Kupferions ($z = 2$) auf der Kathodenseite zwei Elektronen bereitgestellt werden. Somit beträgt die Ladung des Kupferions als auch die der Kathode $q = 2e$.

Für die Stokessche Reibung gilt Gleichung (3.16)

$$F_r = 6\pi r_{Cu^{2+}} \eta_l v_l \quad (3.16)$$

mit der dynamischen Viskosität $\eta_l = 1 \text{ mPas}$ sowie der Elektrolytgeschwindigkeit $v_l = 4 \text{ m/s}$. Hieraus folgt ein Wert von $F_r \approx 9 \cdot 10^{-12} \text{ N}$.

Betrachtet man weiter das Verhältnis der maximalen horizontalen Weglänge $\overline{AB} = 3.5 \text{ mm}$ des Kupferions von A nach B (siehe Abb. 3.13) zum Elektrodenabstand $d_e = 350 \mu\text{m}$, errechnet sich der Wert

$$\frac{\overline{AB}}{d_e} = 10 \quad (3.17)$$

Bildet man dagegen das Verhältnis der Kräfte F_r und F_c so ergibt sich

$$\frac{F_r}{F_c} = 10^9. \quad (3.18)$$

Durch einen Vergleich wird deutlich, dass die Diffusion des Kupferions zur Kathode vernachlässigbar ist.

3.3.2 In-situ-Beobachtung

Das Ziel der Entwicklung des vorgestellten Zelldesigns ist es, die Topographieentwicklung der Anodenoberfläche während des elektrochemischen Abtrags und die damit verbundenen Vorgänge unter realistischen ECM-Bedingungen zu beobachten.

Mit steigender Amplitude der Strompulse kommt es zu einem stärkeren Materialabtrag, wodurch der Elektrolyt oberhalb der Anode mehr getrübt wird. Aus diesem Grund wurde ein Kompromiss zwischen Stromamplitude und Strömungsgeschwindigkeit einerseits und Qualität der Videoaufnahme andererseits gewählt. Somit sind die Parameter der dargestellten Experimente als gemäßigt in Bezug auf die üblichen ECM-Bedingungen zu bezeichnen.

Im Folgenden sollen die Bedingungen in den unterschiedlichen Auflösungsreichen an zwei Beispielen verdeutlicht werden. Als einheitliche Strömungsgeschwindigkeit wurde $v_l = 4 \text{ m/s}$ gewählt. Der Übergang von aktiver zu transpassiver Auflösung findet in diesem Fall bei einer Stromdichte zwischen $20 - 30 \text{ A/cm}^2$ statt (Abb. 3.10(b)).

Die hier präsentierten Abbildungen sind Einzelbilder von Videoaufnahmen. Bei der Interpretation der bewegten Bilder können mehr Informationen in die Analyse einfließen, als dies bei stationären Bildern der Fall ist. Aus diesem Grund geht die Bewegung auf der Probenoberfläche durch die begrenzte Möglichkeit der visuellen Präsentation verloren. Um auftretende Vorgänge zu verdeutlichen, werden diese deshalb gesondert hervorgehoben.

3.3.2.1 Im Bereich aktiver Auflösung

Der Einfluss der Mikrostruktur sollte im aktiven Auflösungsreich sehr deutlich sein [1,6,8,26,28,38,51,122,123]. Aus diesem Grund ist die erste Darstellung so gewählt, dass die Stromdichte unterhalb des Übergangs *aktiv/transpassiv* liegt.

In Abbildung 3.14 wird eine Übersicht der Ergebnisse für die Stromdichte $i = 17.5 \text{ A/cm}^2$ gegeben [9]. Die Orientierungen der im Mikroskop sichtbaren Körner sind in Abbildung 3.14(a) in Falschfarben dargestellt. Dabei wurde darauf geachtet, dass es sich hierbei um deutlich unterschiedliche Orientierungen handelt.

Zur besseren Einordnung sind die beobachteten Körner in Abbildung 3.14(b) in die inverse Polfigur, sowie die Position der zugehörigen Einheitszelle parallel zur Probenoberfläche dargestellt. Die Einheitszellen wurden dabei mit Hilfe

der 3D-Visualisierungssoftware *VESTA* konstruiert [124]. Die kristallographischen Indizes (hkl) und die Eulerschen Winkel der betrachteten Körner sind in Tabelle 3.1 hinterlegt.

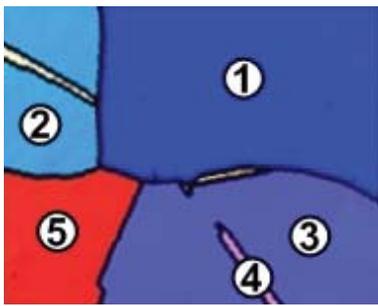
In Abbildung 3.14(c) ist das Pulsregime schematisch dargestellt. Verschiedene Zeitpunkte sind dabei mit römischen Ziffern gekennzeichnet. Zu diesen betreffenden Zeitpunkten wurden die Einzelbilder der Oberfläche aus der aufgenommenen Videosequenz in den Abbildungen 3.14(d)-(j) zur Analyse herangezogen. Zur Verbesserung der Eindrücklichkeit wurde der sichtbare Bereich der Probe eingekreist. Weiterhin soll ein Netz gebrochener Linien die Kornstruktur hervorheben. Dieses wurde über sämtliche Aufnahmen gelegt, um die Körner für die Analyse deutlich voneinander unterscheidbar zu machen. Zusätzlich sind die Abmaße ausgewählter Korngrenzen, sowie besondere Ereignisse markiert. In Abbildung 3.14(d) ist eine Aufnahme des Ausgangszustandes der Oberfläche vor dem ersten Strompuls zu sehen. Dabei sind einzelne Rückstände der mechanischen Politur in Form von Kratzern erkennbar. Die Korngröße variiert in diesem Fall zwischen $75 - 150 \mu\text{m}$. Die vergleichsweise dunkle Färbung von Korn 5 wird durch die unterschiedliche Ätzrate der Oberflächenbereiche (wie Korngrenzen, Kornflächen oder Kornzwillinge) verursacht [75]. Die Breite der gekennzeichneten Korngrenzen beträgt nach der Ätzung etwa $2 \mu\text{m}$.

Die Pumpe wurde 1 s vor dem ersten Strompuls aktiviert, um einen stationären Elektrolytstrom zu Beginn des Experiments zu gewährleisten. Nach dieser Vorlaufzeit wird der erste Strompuls gestartet. Abbildung 3.14(e) zeigt eine Aufnahme der Oberfläche nach 80 ms während des ersten Strompulses. Dabei fällt auf, dass die Helligkeit des Bildes abgenommen hat.

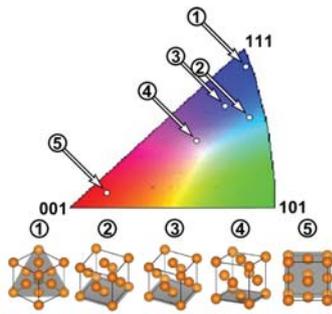
Dies wird einerseits durch eine verstärkte Absorption des einfallenden Lichts aufgrund der Eintrübung des Elektrolyts mit Reaktionsprodukten verursacht. Andererseits kommt es durch eine sichtbare Aufrauung der Probenoberfläche zu einer vermehrten Streuung des Lichts aus dem Mikroskop heraus.

Tabelle 3.1: Kristallographische Orientierungen der in Abbildung 3.14 betrachteten Körner

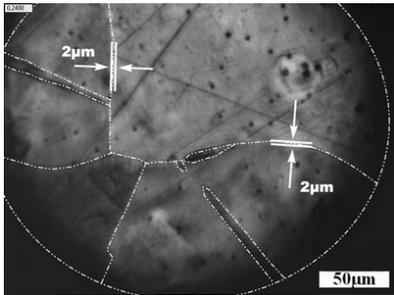
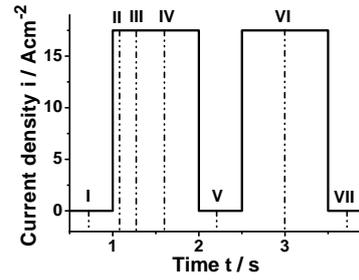
Korn	(hkl)	$\varphi_1 / ^\circ$	$\Phi / ^\circ$	$\varphi_2 / ^\circ$
1	(656)	51.9	194.0	49.4
2	(356)	44.8	29.9	28.6
3	(234)	41.3	357.2	35.6
4	(326)	30.1	159.8	57.0
5	(016)	9.1	221.9	27.1



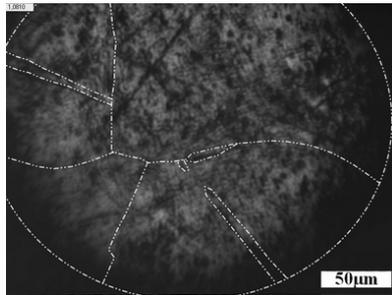
(a) EBSD-Mapping



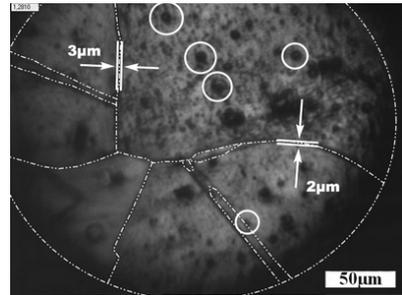
(b) Kornorientierungen



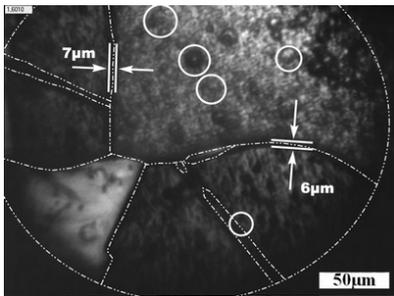
I



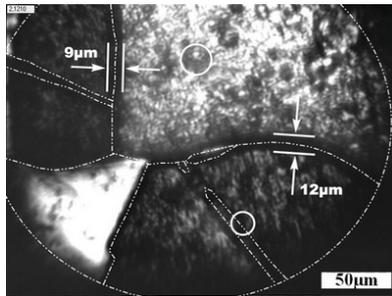
II 80 ms 1



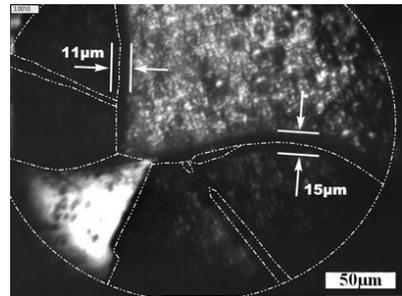
III 280 ms 1



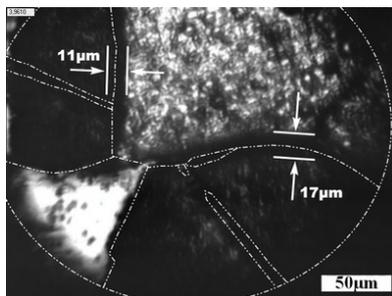
IV 600 ms 1



V 12µm 1



VI 500 ms 2



VII 17µm 2

Abbildung 3.14: Galvanostatisches Pulsexperiment von $t_p = 2 \times 1 \text{ s}$ bei 17.5 A/cm^2 und 4 m/s in NaNO_3 (250 g/l); diese Aufnahmen sind der Videosequenz entnommen

Diese Aufrauung ist mit einem Ätzprozess vergleichbar. In diesem zeitlichen Rahmen werden bevorzugt die Bereiche der Oberfläche mit höherer Energie angegriffen. Dies betrifft vor allem die Korngrenzen sowie Fehlstellen, die sich an der Probenoberfläche befinden. Vergleichbare Phänomene werden sich z.B. in der Kristallographie zunutze gemacht, um Versetzungsdichten von Materialien zu bestimmen (z.B. [125–128]). Darüber hinaus ist keine Abhängigkeit der Materialauflösung von der Mikrostruktur erkennbar [64]. Die auffälligen Kratzer der mechanischen Vorbehandlung sind noch deutlich erkennbar.

Sieht man sich in Abbildung 3.14(f) die Oberfläche nach $t = 280 \text{ ms}$ an, so sind die letzten Kratzer von der Oberfläche abgetragen. Der Ätzprozess wurde von einer massiven Metallauflösung abgelöst. Infolgedessen hat sich bereits eine dünne Schicht von Reaktionsprodukten auf der Oberfläche gebildet. Weiterhin wird auf der Oberfläche von Korn 1 mit einer Orientierung nahe (111) die Bildung von Gasblasen erkennbar. Zur Orientierungshilfe sind diese weiß eingekreist.

Dieses Phänomen konnte mit dem vorliegenden Zellaufbau erstmals dokumentiert und daraufhin veröffentlicht werden [9, 75]. Es wird bis hierher aufgrund der Zellspannung davon ausgegangen, dass es sich dabei um die Sauerstoffentwicklung nach Gleichung (1.8) handelt [9, 75]. Neueste Veröffentlichungen bestätigen diesen Vorgang an Kupfer und anderen Metallen [129].

In der Literatur wurde bis dahin keine Sauerstoffentwicklung beobachtet. Untersuchungen von *Datta*, *Kinoshita*, *Landolt* und Mitarbeitern ergaben eine Stromeffizienz von etwa 100 % auf der Basis von graphimetrischen Masseverlustbestimmungen [1, 85].

Im Gegensatz zu Korn 1 erscheint die Oberfläche der Körner anderer Orientierung wesentlich ebener mit vereinzelt Poren. Die gekennzeichneten Korngrenzen haben sich bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht wesentlich verändert. Mit der Dauer des Strompulses schreitet die Auflösung voran. Wie in Abbildung 3.14(g) zu sehen ist, hat nach 600 ms bereits ein deutlicher Abtrag stattgefunden. Die Körner 2 und 3 erscheinen wesentlich abgedunkelt im Vergleich zur vorherigen Aufnahme. Es ist zu erkennen, dass dies vor allem durch die deutliche Aufrauung der Kornfläche verursacht wird. Die Oberfläche beider Körner ist vergleichbar, was an ihren ähnlichen Orientierungen liegt.

Korn 1 zeigt ebenfalls eine sehr unebene Oberfläche, welche aber trotzdem im Vergleich zu Korn 2 und 3 heller erscheint. Die weißen Kreise zeigen die Positionen der Gasblasen aus dem vorherigen Bild. Diese haben sich zum großen Teil bereits von der Probenoberfläche gelöst und liegen damit nicht länger im Fokus des Mikroskops. Die Zahl der neu gebildeten Blasen nimmt mit der Pulsdauer ab, so dass am Ende des Pulses keine weiteren beobachtet werden. Für Korn 5 mit einer Orientierung nahe (001) stellt sich die Situation anders

dar. Auf der Oberfläche bilden sich keine Gasblasen und nur eine sehr geringe Zahl von pits. Stattdessen zeigt sich eine ebene und glänzende Kornfläche. Zu diesem Zeitpunkt hat die Breite der gekennzeichneten Korngrenzen bereits auf $6 - 7 \mu\text{m}$ zugenommen.

Abbildung 3.14(h) zeigt die Probenoberfläche in der Pulspause. Hier ist die Diffusionsschicht durch den weiterhin fließenden Elektrolyt wesentlich dünner. Der Eindruck eines sehr glatten und glänzenden Korns 5 bestätigt sich. Die Auflösung scheint hier von den Korngrenzen her fortzuschreiten. Korn 1 zeigt ebenfalls einen gewissen Glanz, obwohl die Oberfläche sehr wellig bis wulstig ist. Dagegen streuen die Körner 2 und 3 aufgrund ihrer Rauheit viel Licht, wodurch sie sehr dunkel erscheinen. Allerdings kann die dunkle Erscheinung dieser Körner auch durch einen massiven Abtrag zustande kommen, was zu einer Defokussierung führt.

Nach einer Pulsdauer von einer Sekunde hat sich die Korngrenze zwischen Korn 1 und 2 auf $9 \mu\text{m}$ und die zwischen 1 und 3 auf $12 \mu\text{m}$ erweitert.

Während des zweiten Strompulses ändert sich die Oberfläche nicht mehr wesentlich. In Abbildung 3.14(i) ist eine Aufnahme 500 ms nach Beginn von Puls 2 gezeigt. Hier erscheinen die Körner aufgrund der neu ausgebildeten Diffusionsschicht wieder dunkler. Auffällig ist, dass sich auf Korn 1 während des zweiten Pulses kein Gas mehr entwickelt. Die Kornoberfläche ändert sich indes nicht mehr merklich.

Nach Beendigung des Experiments ist durch das Mikroskop die Oberfläche der Probe wie in Abbildung 3.14(j) zu sehen. Die Topographie der einzelnen Körner unterscheidet sich nun deutlich. Die stärkste Materialauflösung fand an oder in der Nähe der Korngrenzen statt.

Zur Vervollständigung der optischen Untersuchung wurde der beobachtete Bereich *ex-situ* mittels REM mit höherer Vergrößerung und Tiefenschärfe betrachtet. Die Aufnahme ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wurde hier das EBSD-Bild mit eingezeichneten Einheitszellen (Abb. 3.15(a)) der REM-Aufnahme (Abb. 3.15(b)) gegenübergestellt.

Die erarbeiteten Ergebnisse werden durch diese Aufnahme bestätigt. Es ist zu erkennen, dass die Topographieentwicklung und der Materialabtrag während der aktiven Auflösung deutlich mit der Kornorientierung variieren. *Leidheiser* untersuchte dieses Phänomen für Kupfer systematisch [130]. In der Korrosionsforschung ist diese Tatsache aus Untersuchungen bei vergleichsweise geringen Stromdichten bekannt und wurde bereits in vielen Veröffentlichungen diskutiert, z.B. [9, 131–133].

Bei diesen Untersuchungen wurden zumeist Einkristalle von Eisen verwendet [9]. Eisen weist eine kubisch raumzentrierte Kristallstruktur (bcc) auf. Die

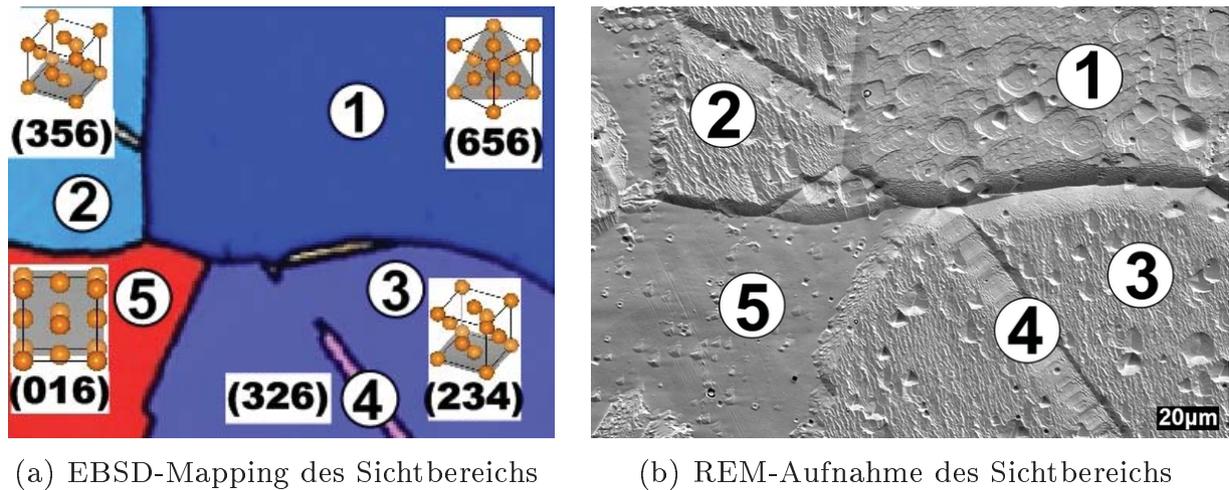


Abbildung 3.15: Ex-situ Untersuchung der Topographie nach galvanostatischer Bearbeitung mit 17.5 A/cm^2 und 4 m/s

Hauptaussage der Ergebnisse war eine orientierungsabhängige Auflösungsrate. Dabei wurden $\{111\}$ -Ebenen schneller abgetragen als $\{100\}$ -Ebenen. Dieses Verhalten ist im Fall von Eisen unter ECM-nahen Bedingungen bestätigt [122, 123].

Landolt et al. fielen bei der Auflösung von Kupfer unter ECM-Bedingungen der Einfluss der kristallographischen Orientierung auf [8].

Kupfer hat eine kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur (fcc). In diesem Fall sind die $\{111\}$ -Ebenen am dichtesten gepackt. Hier hat jedes Atom neun nächste Nachbarn im gleichen Abstand. In den $\{100\}$ -Ebenen haben die Atome acht nächste Nachbarn, während in den $\{110\}$ -Ebenen sechs Atome mit dem kürzesten Abstand vorliegen.

Die Anordnung hat Auswirkungen auf die Oberflächenenergie γ_{hkl} . Diese steigt invers zur Anzahl der nächsten Nachbarn. Daraus folgt $\gamma_{111} < \gamma_{100} < \gamma_{110}$, wodurch die $\{111\}$ -Ebenen die thermodynamisch stabilsten sind [134]. Berechnungen von *Chan* et al. zufolge liegt im Fall von Kupfer die Oberflächenenergie γ_{100} um etwa 14 – 16 % höher als γ_{111} [135].

Die Topographie in Abbildung 3.16(a) bestätigt, dass die Abtragsrate des Korn 5 mit der Orientierung nahe (001) höher als die der Körner anderer Orientierung ist. Weiterhin erscheint die Oberfläche des Korn äußerst eben und poliert.

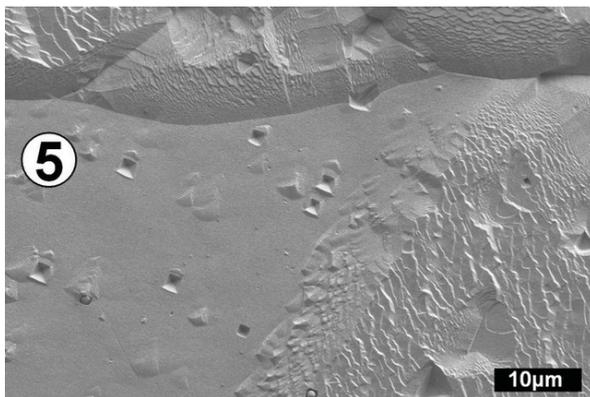
Die Körner anderer Orientierung zeigen neben der geringeren Abtragsrate auch eine Rauheit aufgrund der Verkippung ihrer Kristallebenen gegen die Flächennormale. Dadurch ist auf der Oberfläche der Körner 2 und 3 eine terrassenartige Struktur zu erkennen (Abb. 3.16(b)). Diese wird durch den kristal-

lographisch abhängigen Abtrag der Metallatome entsprechend des *Terrace-Ledge-Kink*-Modells (TLK) verursacht [134].

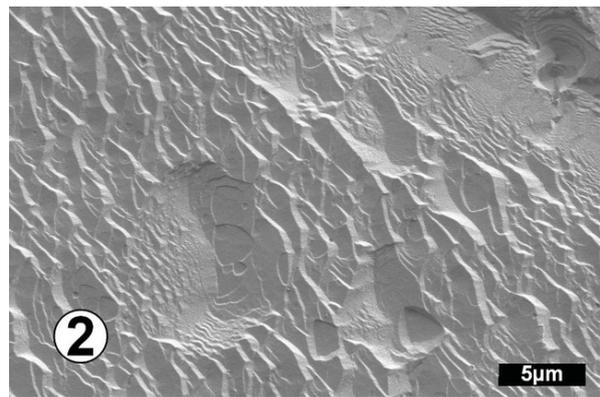
Außerdem sind Kristallbaufehler wie Korngrenzen, Stapelfehler oder Versetzungen Bereiche bevorzugten Abtrags. Wie durch die In-situ-Beobachtung bereits bestätigt, werden die Korngrenzen stark angegriffen. Dies führt zu tiefen Gräben, wie in Abbildung 3.16(c) z.B. zwischen Korn 1 und 3 zu sehen ist.

Diese Tatsache kann mit zwei verschiedenen Vorgängen erklärt werden. Einerseits sind Korngrenzen bevorzugte Bereiche für Absonderungen von Verunreinigungen. Es wird berichtet, dass sich Kupfer(I)-Oxid durch vorhandenen Sauerstoff bildet und an den Korngrenzen eingelagert wird [84]. Jedoch liegt der Anteil des im Festkörper von Kupfer löslichen Sauerstoff bei 0.09 m%, was doppelt so hoch ist, wie der Sauerstoffgehalt im vorliegenden Kupfer [84].

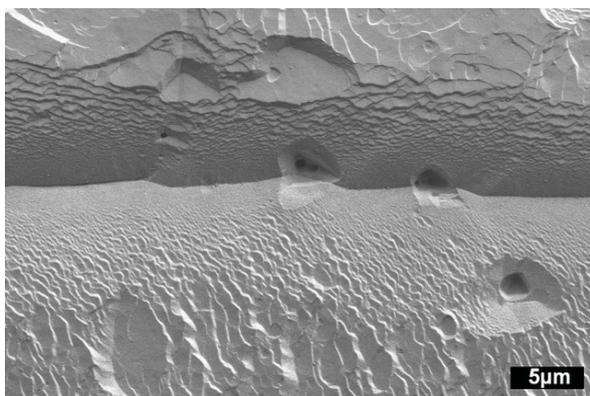
Andererseits ist die Energie γ_{kg} in der Korngrenze gespeichert und verantwortlich für deren elektrochemisches Verhalten [136–141]. Die Energie γ_{kg} der



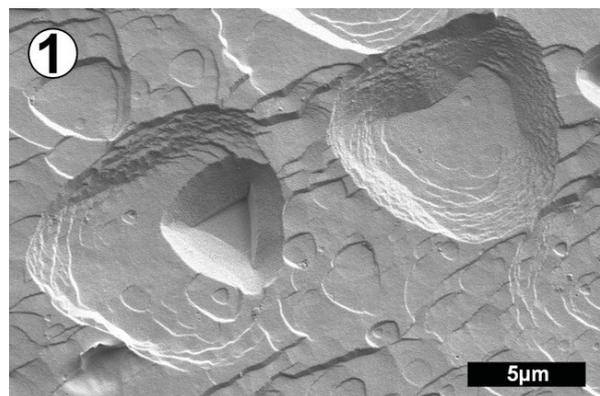
(a) Oberflächentopographie Korn 5



(b) Oberflächentopographie Korn 2



(c) Korngrenze 1/3



(d) Ätzstrukturen auf Korn 1

Abbildung 3.16: Detailaufnahmen der Topographie von Einzelkörnern mittels REM nach galvanostatischer Bearbeitung mit 17.5 A/cm^2 und 4 m/s

Korngrenze hängt wiederum vom Winkel Θ der relativen Orientierung der angrenzenden Körner, sowie der Dichte von *Koinzidenzpunkten* Σ ab [138–140, 142].

Nach *Detavernier* kann man jedoch generell $\gamma_{kg} > \gamma_{hkl}$ annehmen [143]. Man geht also davon aus, dass die Atome an einer Korngrenze weniger fest im Kristallgitter gebunden sind und aus diesem Grund bevorzugt elektrochemisch abgetragen werden [134, 135].

In Korn 1 und 3 sind dreieckige Ätzstrukturen zu erkennen (Abb. 3.16(d)). Diese werden durch den bevorzugten Abtrag von Gitterfehlstellen der Oberfläche verursacht. Hier verhält es sich ähnlich wie bei den Korngrenzen, wobei für deren Energie $\gamma_{fs} > \gamma_{kg} > \gamma_{hkl}$ gilt [143].

3.3.2.2 Im Bereich transpassiver Auflösung

Bewegt man sich auf der *i-U*-Kurve (Abb. 3.10(b)) weiter in Richtung höherer Stromdichte, wird der Übergang zur transpassiven Auflösung durch einen deutlichen Anstieg der Spannung gekennzeichnet. Dieser Anstieg wird durch die Begrenzung des Massentransports infolge der Ausbildung einer Schicht von Reaktionsprodukten verursacht.

Welchen Einfluss diese Schicht auf die Topographieentwicklung der Probenoberfläche hat, zeigt eine Übersicht der Versuchsergebnisse bei einer Stromdichte von $i = 25 \text{ A/cm}^2$ in Abbildung 3.17.

Die erworbenen Daten sind hier in gleicher Weise dargestellt, wie im Falle der aktiven Auflösung. In Abbildung 3.17(a) wird die Mikrostruktur des beobachteten Probenbereichs in Falschfarben gezeigt. Die Orientierungen ausgewählter Körner sind in die inverse Polfigur eingetragen und durch die zugehörige Einheitszelle verdeutlicht (Abb. 3.17(b)). Aufgrund der Vielzahl der Einzelkörner wurden nur die indiziert, deren Orientierungen sich deutlich unterscheiden. Deren Millersche Indizes und die zugehörigen Eulerschen Winkel sind in Tabelle 3.2 hinterlegt.

Abbildung 3.17(c) stellt ein Schema des verwendeten Pulsregimes dar, in welchem die Aufnahmezeitpunkte der nachfolgend ausgewerteten Einzelbilder eingetragen sind. In diesen Bildern ist ebenfalls die Kornstruktur des sichtbaren Bereichs durch ein Netz gebrochener Linien hervorgehoben.

Der Ausgangszustand der Probenoberfläche ist in Abbildung 3.17(d) dokumentiert. Ein leichtes Anätzen lässt die verschiedenen Körner in unterschiedlicher Helligkeit erscheinen.

Nach Schließen des Stromkreises kommt es sofort zu einer starken Verdunklung des Mikroskopbildes, so dass zu Beginn kein Bild ausreichender Helligkeit

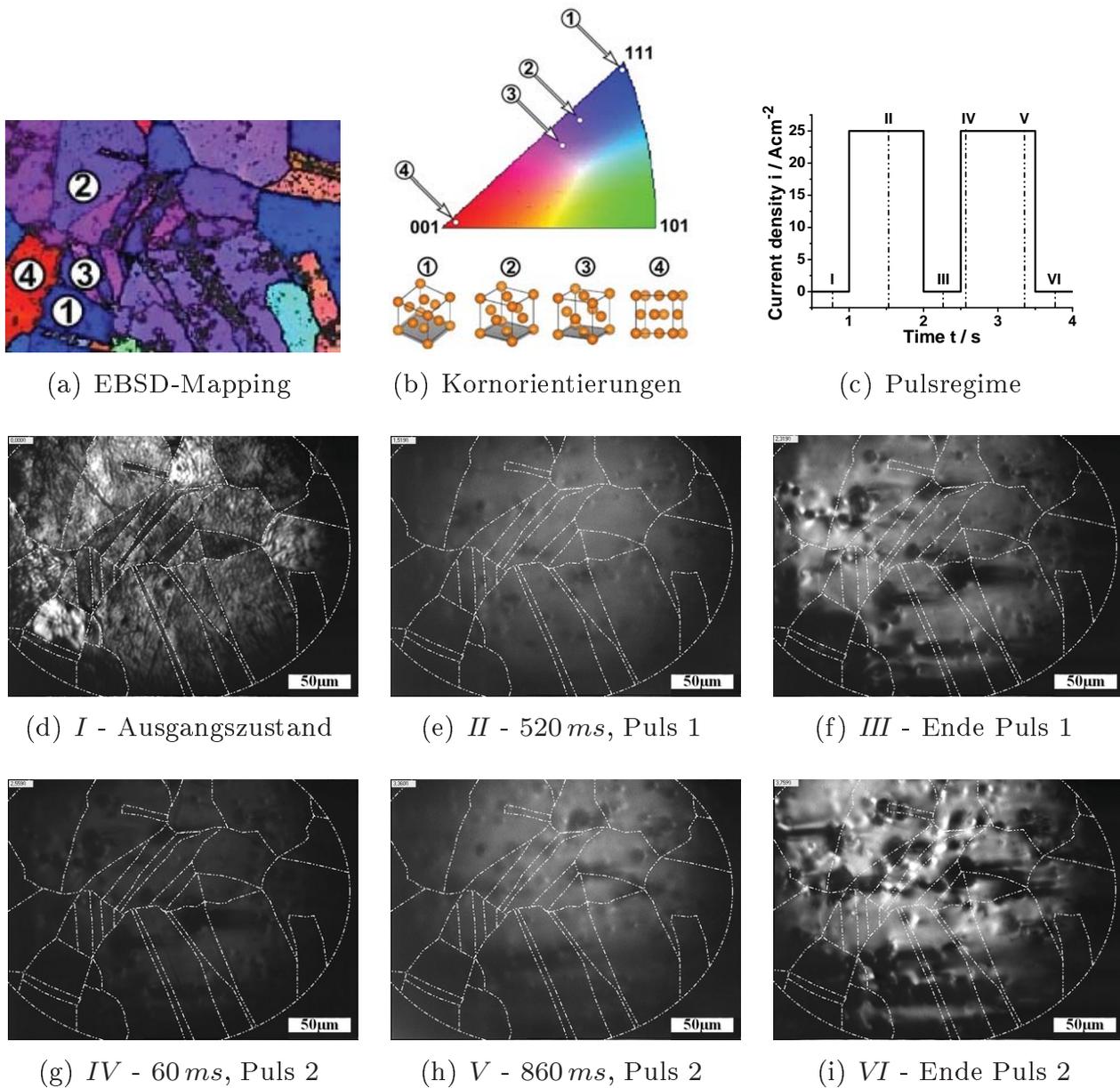


Abbildung 3.17: Galvanostatisches Pulsexperiment von $t_p = 2 \times 1 \text{ s}$ bei 25 A/cm^2 und 4 m/s in NaNO_3 (250 g/l); diese Aufnahmen sind der Videosequenz entnommen

Tabelle 3.2: Kristallographische Orientierungen der in Abbildung 3.17 betrachteten Körner

Korn	(hkl)	$\varphi_1 / ^\circ$	$\Phi / ^\circ$	$\varphi_2 / ^\circ$
1	(344)	84.4	49.4	38.8
2	(436)	17.4	38.1	52.6
3	(326)	58.7	30.5	51.8
4	(106)	168.9	6.8	75.4

aufgenommen werden konnte. Erst nach etwa 520 ms ist die Probenoberfläche wieder sichtbar (Abb. 3.17(e)). Obwohl die Qualität der Aufnahme gering ist, erkennt man deutlich, dass es bis zu diesem Zeitpunkt zu keiner Ausprägung der Kornstruktur gekommen ist. Vielmehr erscheint die Oberfläche matt und eingeebnet.

Die vorher sichtbare Mikrostruktur ist nicht mehr erkennbar. Die Schicht von Reaktionsprodukten ist für diesen homogenen Abtrag verantwortlich. Die Bildung dieser Schicht verursacht die anfängliche Abdunklung des Filmmaterials [144].

Zu Beginn kommt es zu einer massiven Materialauflösung, was zu einer starken Eintrübung des Elektrolyts oberhalb der Probe führt. Dadurch wird das Mikroskoplicht absorbiert bzw. gestreut. Im weiteren Verlauf erhöht sich die Konzentration der Reaktionsprodukte auf der Probenoberfläche und es bildet sich eine Diffusionsschicht aus. Diese Schicht wächst in den Elektrolyt hinein, bis dieser aufgrund seiner Geschwindigkeit beginnt, die Reaktionsprodukte wegzuspülen.

Die Abtragsrate am Metall ist so groß, dass sie mit fortschreitender Dauer zunehmend von der Diffusion der an der Reaktion beteiligten Spezies durch die Reaktionsschicht hindurch kontrolliert wird. Somit trüben die Metallionen nicht mehr den Elektrolyt, sondern werden durch die Strömung abgetragen. Damit wird die Oberfläche wieder durch das Mikroskop sichtbar.

Die verbleibende Abdunklung wird durch die Lichtabsorption aufgrund der Produktschicht verursacht. Die Situation verändert sich nun nicht mehr im weiteren Verlauf des ersten Pulses.

In der Pulspause entfernt der Elektrolyt einen Großteil der Schicht von Reaktionsprodukten und es kommt die Probenoberfläche zum Vorschein. In Abbildung 3.17(f) sieht man eine glänzende Oberfläche. Es wird deutlich, dass der Abtrag das Material unabhängig von der Kornorientierung einebnet. Jedoch ist die Oberfläche durch eine Vielzahl von pits oder Grübchen gestört.

Der zweite Puls führt zu keiner Änderung des Vorgangs. Die erneute Ausbildung der Produkteschicht ist erkennbar durch eine Verringerung der Helligkeit (Abb. 3.17(g)). Danach folgt ein stationäres Abtragsverhalten (Abb. 3.17(h)). Nach dem Ende des zweiten Pulses zeigt sich wieder eine glänzende Oberfläche. Die Anzahl der Oberflächenstörungen hat jedoch zugenommen und senkt die Qualität der Oberfläche deutlich. Die pits und Strömungstreifen wurden im Bereich aktiver Auflösung nicht beobachtet [144].

Die Strömungstreifen richten sich in Flussrichtung des Elektrolyts aus. *Landolt* et al. beschrieben bereits derartige Störungen der Oberfläche und erklärten sie durch den Einfluss von metallurgischen Faktoren [8, 26]. Trotz einer Beobachtung von Strömungstreifen konnte auf Einkristallen kein pitting festgestellt

werden [8]. Der Grund liegt darin, dass sich die pits bevorzugt, aber nicht ausschließlich, entlang der Korngrenzen ausbilden [26]. Demgegenüber werden die Strömungstreifen auftretenden Kavitäten zugeordnet [8].

Der Verweis auf die Metallurgie im Zusammenhang mit den pits erscheint etwas überraschend, da *Landolt et al.* mit hochreinem Kupfer (99.999 %) experimentierten [8]. Leider wurde hier nicht weiter auf den Mechanismus eingegangen. *Hoar* und *Rothwell* bringen das Phänomen der pits mit einer erhöhten Temperatur des Elektrolyts in Verbindung [19]. *Datta* und *Landolt* können bei der Bearbeitung von Eisen und Nickel in einer Natriumchloridlösung den Ursprung der pits nicht abschließend klären [28]. Diese treten ebenfalls beim Abtrag von Eisen in Natriumchlorat und Natriumnitrat auf [51]. Während die pits in Natriumchlorat deutliche Strömungstreifen verursachten, war dies in Natriumnitrat nicht der Fall [51]. Im Fall dieser passivierenden Metalle in chloridhaltigem Elektrolyt wäre ein Phänomen vergleichbar mit der Lochfraßkorrosion (*pitting corrosion*) als Ursache für das Auftreten der pits möglich [145, 146].

Auch nach diesem Versuch wurde die Oberfläche ex-situ mit dem REM untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.18 dargestellt. Dazu wurden die Orientierungen ausgewählter Körner im beobachteten Bereich zur Verdeutlichung gegenübergestellt (Abb. 3.18(a)). In Abbildung 3.18(b) sieht man die Topographie der Probenoberfläche im Sichtbereich nach der transpassiven Bearbeitung.

Eine orientierungsabhängige Auflösung ist hier deutlich unterdrückt. Korngrenzen sind nur noch vereinzelt sehr schwach und in Ansätzen sichtbar. Generell erscheint die Oberfläche sehr eben und glänzend. Jedoch ist eine Vielzahl von Rückständen auf der Oberfläche erkennbar, welche man in zwei Arten unterscheiden kann. Einerseits sind dies die schon mehrfach erwähnten pits, hier als dunkle Punkte erkennbar. Andererseits kommen ebenfalls kleine Hügelchen zum Vorschein. Diese sind in Form heller Punkte sichtbar, die jedoch einen Schatten in Strömungsrichtung des Elektrolyts werfen. Die Hügelchen weisen auf einen Einschluss oder eine Ablagerung hin [144].

Zur genaueren Untersuchung wurde der weiß eingerahmte Bereich aus Abbildung 3.18(b) wiederum vergrößert dargestellt (Abb. 3.18(c)). In dieser Vergrößerung ist sichtbar, dass eine Vielzahl dieser Hügelchen offen liegen.

Ein aufgenommenes EDX-Spektrum (*Energiedispersive Röntgenanalyse*) von einem solchen Rückstand (Abb. 3.18(d)) zeigt neben Kupfer einen bemerkenswerten Sauerstoffanteil. Dies ist eine bekannte Verunreinigung des verwendeten Werkstoffs *Cu*–ETP (siehe Kapitel 3.1), welche gebunden als Kupfer-(I)-Oxid und in Form kugelförmiger Einschlüsse auftritt [84].

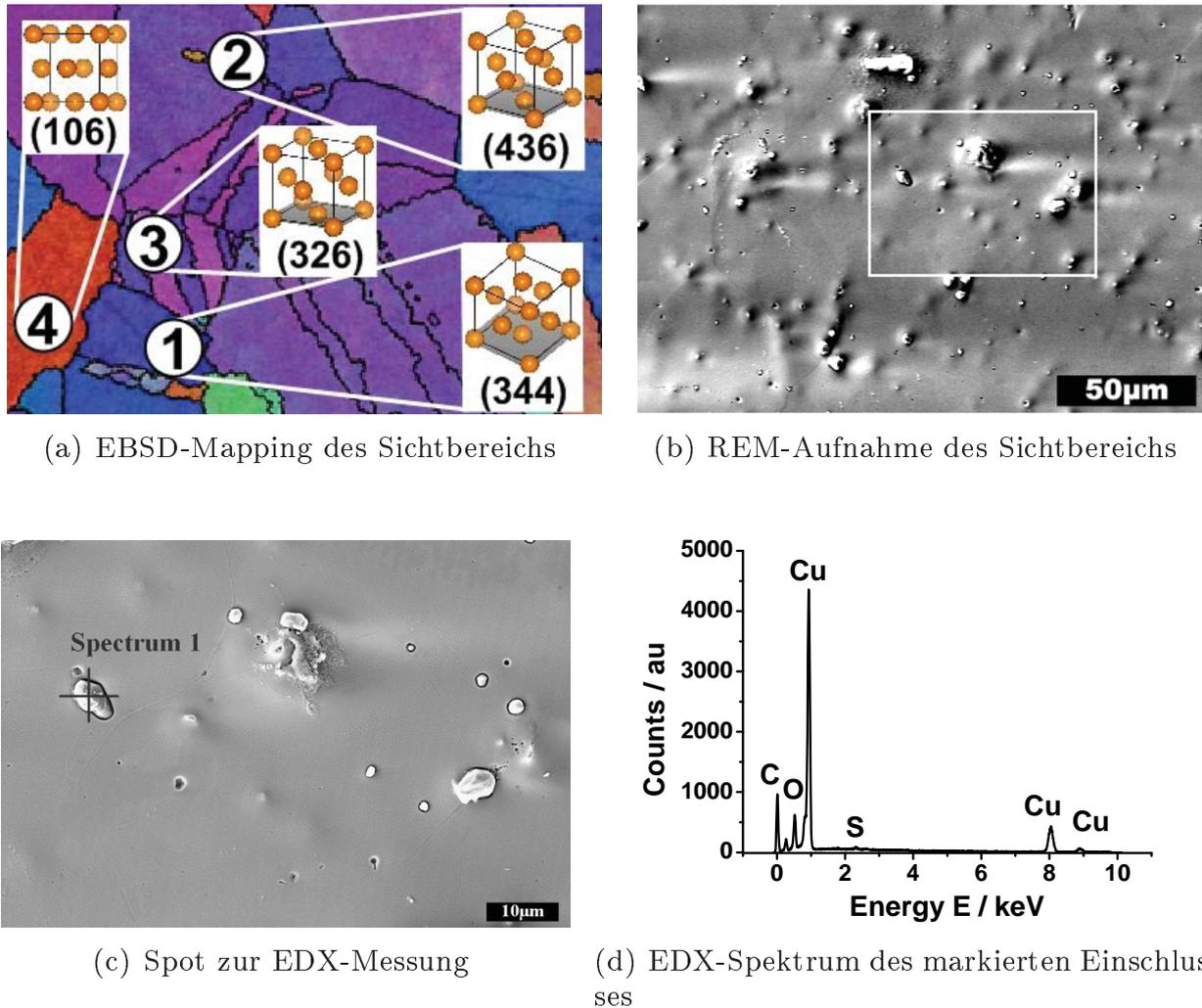


Abbildung 3.18: Ex-situ Untersuchung der Topographie nach galvanostatischer Bearbeitung mit 25 A/cm^2 und 4 m/s

Da diese Partikel nicht abgetragen wurden, ist zu vermuten, dass sie elektrochemisch nicht auflösbar sind. Stattdessen löst sich die Kupfermatrix um sie herum auf, bis die Partikel schließlich herausgespült werden.

Das Phänomen des pittings wurde bei transpassiver Auflösung aber auch bei der Elektropolitur von Kupfer diskutiert [8, 19, 26]. Da *Landolt et al.* hochreines Kupfer (99.999 %, [26]) untersuchten, sollten Verunreinigungen eigentlich als Ursache des pittings nicht in Frage kommen. Jedoch sind in den hier durchgeführten Versuchen die pits ausschließlich auf die Einschlüsse zurückzuführen [144].

Diesbezüglich berichtet *Datta et al.* von pitting während der transpassiven Auflösung von Nickel und erklärt dies mit der Verunreinigung durch Schwefel und Magnesium [147]. Weiterhin erscheint das in diesem Zusammenhang dar-

gestellte und in Abbildung 3.19 gezeigte Schema zur Wechselwirkung von Einschlüssen und der Topographieentwicklung logisch [147]. Hier wird dargestellt, dass die Lebensdauer eines pits von der Form und Größe des darin befindlichen Einschlusses abhängt. Ein seitliches Wachstum kommt zustande, da der Einschluss als Keimpunkt bevorzugten Metallabtrags wirkt oder seinerseits elektrochemisch angegriffen wird. Ist der Einschluss befreit und weggespült, wird das pit seichter und wird schließlich eingeebnet.

Ähnliche, jedoch ausführlichere Schemen wurden von *Haisch* et al. präsentiert [40, 148].

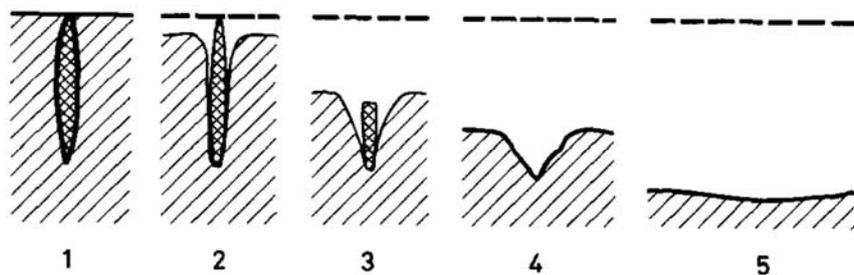


Abbildung 3.19: Schema zur Wechselwirkung von Einschlüssen auf die Topographieentwicklung nach [147]

4 Produktanalyse durch UV/VIS-Spektrometrie

Zur Ergänzung der bisherigen Ergebnisse soll in diesem Kapitel auf die Auswertung einer Produktanalyse eingegangen werden. Auf diese Weise kann der Reaktionsmechanismus bestimmt und eine Abschätzung zur Stromausbeute angestellt werden. Die in diesem Abschnitt dargelegten Ergebnisse entstanden im Rahmen einer von mir mitbetreuten Bachelorarbeit, welche sich mit dem Thema der UV/VIS-Analyse befasst hat.

4.1 Einleitung - Messprinzip

Ein direkter und einfacher Nachweis des Abtrags durch den ECM-Prozess kann mit einer gravimetrischen Messung erfolgen. Durch Vergleich mit dem coulometrisch bestimmten Masseabtrag kann auf die Stromeffizienz κ nach Gleichung (1.15) geschlossen werden.

Die Produkte der elektrochemischen Reaktion liegen vor allem gelöst z.B. als Metallionen, aber auch gasförmig im Elektrolyt vor. Jedoch kann dabei der Reaktionsverlauf sehr komplex sein. Zum einen können Metallionen verschiedener Wertigkeit gebildet werden. Zum anderen sind Nebenreaktionen wie die Sauerstoffentwicklung in diesem Arbeitsbereich sehr wahrscheinlich und tragen dabei nicht zum Abtrag bei.

Weiterhin muss vorausgesetzt werden, dass jeglicher Abtrag elektrochemischer Natur ist. Phänomene wie z.B. Ausspülung können in der Coulometrie nicht berücksichtigt werden und würden unter Umständen zu Effizienzen größer 100% führen.

Bei einem Experiment von kurzer Dauer ($1 \dots 10 \text{ s}$) liegt der Abtrag im Bereich von mg/cm^2 . Mit der Fläche kann somit der Abtrag sehr gering sein, so dass hohe Anforderungen an die Präzision und das Handling bei der Analyse gestellt werden.

Ein indirekter Nachweis des Abtrags ist über die Messung des Absorptionsspektrums im UV/VIS-Bereich eines mit diesen Reaktionsprodukten gebildeten Komplexes möglich. Durch die Wahl eines geeigneten Reagenzes können auf

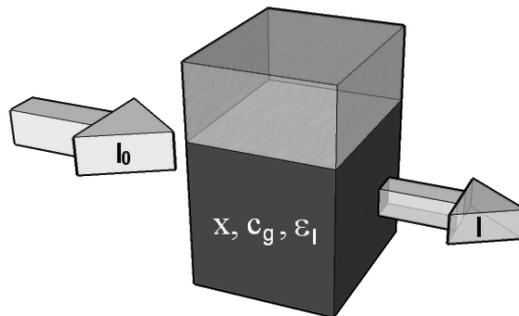


Abbildung 4.1: Abnahme der Intensität einer Lichtwelle bei Durchstrahlung einer verdünnten, wässrigen Lösung der Konzentration c_g auf der Weglänge x [93]

diese Weise die verschiedenen Reaktionsprodukte selektiv und quantitativ analysiert werden.

Bei dieser Messung wird ausgenutzt, dass die Intensität l_0 einer Lichtwelle laut Gleichung (4.1), dem *Lambert-Beer-Bouguer Gesetz*, nach dem Durchstrahlen einer Materieschicht exponentiell mit deren Dicke x abnimmt [77, 78].

$$l(x) = l_0 e^{-\beta x} \quad (4.1)$$

Handelt es sich bei dem Probemedium um einen gelösten Stoff in einer verdünnten, wässrigen Lösung (Abb. 4.1), so ist die Absorption

$$\beta = \varepsilon_l c_g \quad (4.2)$$

nach Gleichung (4.2) proportional zur Konzentration c_g des Stoffes [77, 149]. Dabei wird ε_l als *Extinktionskoeffizient* bezeichnet.

Zur Charakterisierung kann sowohl die *Transmission* T_l nach Gleichung (4.3) als auch die *Extinktion* E_l nach Gleichung (4.4) herangezogen werden.

$$T_l = \frac{l}{l_0} \quad (4.3)$$

$$E_l = \log \frac{1}{T_l} = \log \frac{l_0}{l} \quad (4.4)$$

Eine umfangreiche theoretische Einführung wird in der Arbeit von *Schubert* gegeben [93].

4.2 Messaufbau und Durchführung

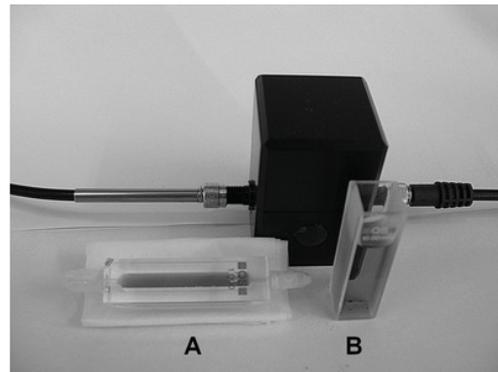
Die verwendete Messapparatur wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von *Schubert* aufgebaut und anhand der Einführung an mehreren Systemen tiefgehend bewertet [93]. Zur Bestimmung der Metallionenkonzentration im Elektrolyt nach dem ECM-Prozess wurde hierbei ein UV/VIS-Spektrometer *EPP 2000* (*Fa. StellarNet*) verwendet, welches mithilfe einer Halogen- bzw. Deuteriumlichtquelle im Wellenlängenbereich zwischen 200–800 nm arbeitet (Abb. 4.2(a)). Eine Küvette enthält die zu untersuchende Probe.

Das Gemisch aus Elektrolyt und komplexierten Metallionen wird mit einem Signal kontinuierlicher Wellenlänge durch ein Lichtleiterkabel bestrahlt (Abb. 4.2(b)). Im Rahmen der Einführung durch *Schubert* wurde mit dem in Abbildung 4.3 schematisch dargestellten Aufbau gearbeitet [93]. Hierbei wird der Elektrolyt nach dem Experiment aufgefangen und im Nachhinein ausgewertet.



(a) Spektrometer *EPP 2000*;

Bildquelle: www.si-gmbh.de (2009)



(b) Küvettenhalter mit Lichtleitkabeln

Abbildung 4.2: Komponenten des Versuchsaufbaus zur Produktanalyse [93]

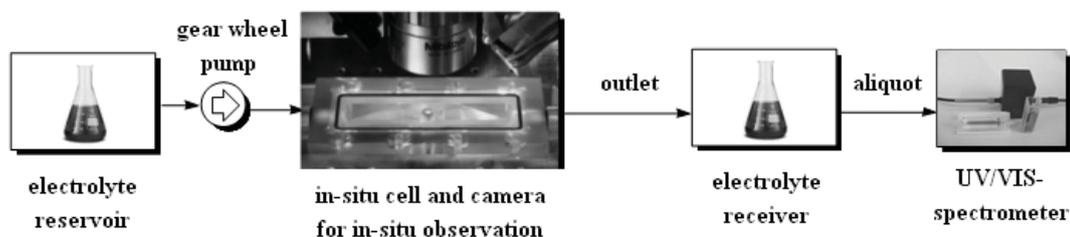


Abbildung 4.3: Ablaufschema zur Analyse der Metallionen im Elektrolyt nach der anodischen Auflösung, nach *Schubert* [93]

4.3 Analyse der Kupferauflösung

Auf Basis der in der Arbeit von *Schubert* gewonnenen Erkenntnisse sollte mittels *Rubeanwasserstoff* ($C_2H_4N_2S_4$) die Kupferionenkonzentration im aufgefundenen Elektrolyt bestimmt werden [93]. Dieser zur Detektion von zweiwertigen Kupferionen geeignete Komplexbildner ist seit langem bekannt und ausführlich in der Literatur diskutiert [93, 150–156]. Hierbei bildet sich ein olivgrüner bis schwarzer Komplex [93, 150], dessen Strukturformel in Abbildung 4.4 dargestellt ist. Das Absorptionsmaximum dieses Komplexes liegt bei 385 nm .

4.3.1 Kalibrierung

Um das Spektrometer für die Kupferanalyse nach der Bearbeitung in der Durchflusszelle zu kalibrieren, wurde eine Konzentrationsmessreihe mit einer kupferionenhaltigen Lösung durchgeführt. Extraktionen der Kupfernitrat-Trihydrat-Stammlösung ($c_g = 50\text{ mg/l}$) wurden auf Konzentrationen von $1 - 7\text{ mg/l}$ verdünnt, indem das entsprechende Volumen ($0.2 - 1.4\text{ ml}$) in einem 10 ml -Messkolben mit 3 ml des Reagenzes gemischt und mit Natriumnitratlösung ($c_g = 250\text{ g/l}$) auf 10 ml aufgefüllt wurde.

Das Reagenz enthält neben dem Komplexbildner einen Puffer, um einen konstanten pH -Wert von $pH = 4.75$ zu gewährleisten. Weiterhin sollte ein beigefügter Stabilisator die Ausfällung des Komplexes verhindern [93]. Die genaue Zusammensetzung der Reagenzlösung ist in Tabelle 4.1 aufgeschlüsselt.

Das Absorptionsspektrum wurde für jede Konzentration einmal aufgenommen. Da dieses System *Reagenz/Kupfer* bereits Gegenstand der oben genannten Arbeit war, konnte hier auf ausreichende Kalibrierdaten zurückgegriffen werden [93]. Somit dienen die aufgenommenen Spektren lediglich zur Bestätigung

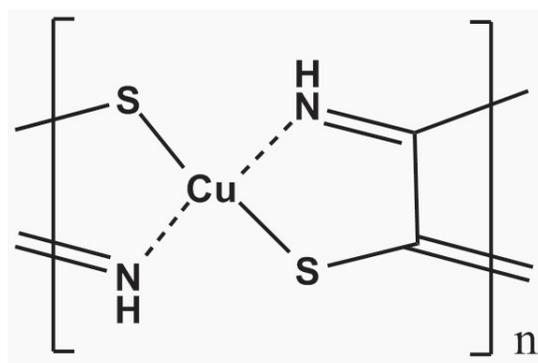


Abbildung 4.4: Strukturformel des Kupferrubeanatkomplexes [93]

Tabelle 4.1: Zusammensetzung der Reagenzlösung zur Analyse der Kupferkonzentration [93]

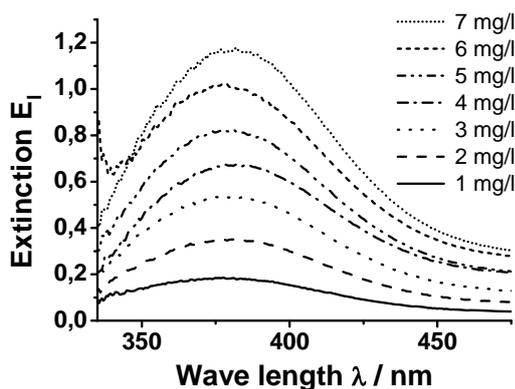
Reagenzlösung zur Kupferanalyse	181 g/l Natriumacetat, 280 g/l Eisessig, 200 mg/l Gummi Arabicum, 100 mg/l Rubeanwasserstoff (gelöst in 20 ml Ethanol)
---------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

vorhergehender Kalibrierwerte. Abbildung 4.5(a) zeigt die Messreihe für die verschiedenen Konzentrationen im relevanten Wellenlängenbereich. Die Höhe der Absorptionsmaxima wird über die Konzentration der untersuchten Lösung aufgetragen.

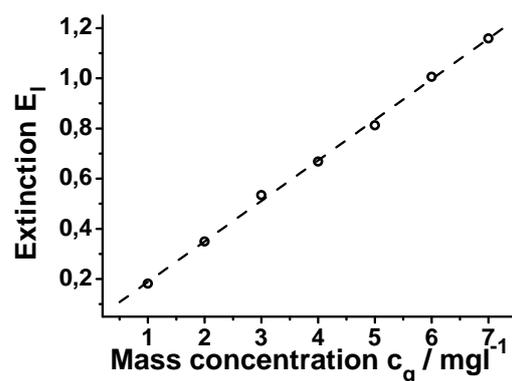
Eine Regression der aufgetragenen Werte führt auf den linearen Zusammenhang zwischen der gemessenen Extinktion und der Konzentration nach Gleichung (4.5).

$$c_g = \frac{E_l - 0.027}{0.162} \quad (4.5)$$

Abbildung 4.5(b) stellt diese Datenauswertung dar. Das Bestimmtheitsmaß R^2 dieser Analyse beträgt 0.998 bei einer Standardabweichung von 0.0029 für den Anstieg der Geraden. Dies entspricht einem Fehler von 1.8 %. Der Vergleich mit vorherigen Kalibrierungen ergibt eine Abweichung des Anstiegs von weniger als 1 % [93].



(a) aufgenommene Absorptionsspektren



(b) resultierende Kalibrierungskurve

Abbildung 4.5: Kalibrierung der Massenbestimmung von Kupfer mit Rubeanwasserstoff als Komplexbildner mittels UV/VIS-Spektrometrie

4.3.2 Analyse

Der verbrauchte Elektrolyt wurde nach dem ECM-Prozess aufgefangen und die Menge dokumentiert. Um möglicherweise ausgefallenes Kupferoxid wieder zu lösen, fand anschließend eine Ansäuerung mit 0.5 M Salpetersäure statt.

Zur Analyse wurde nun eine repräsentative Probe aus dem Reservoir entnommen. Da diese Messung nur im kalibrierten Konzentrationsintervall gültig ist, variierte dabei das Äquivalentvolumen zwischen 1 – 5 ml. Danach folgte die Beimischung von 3 ml des Reagenzes und eine Verdünnung dieser Lösung auf 10 ml.

Nach der Extinktionsbestimmung konnte aufgrund der Verdünnungsreihe auf die tatsächliche Konzentration zurückgerechnet werden. Bezieht man zusätzlich das Gesamtvolumen des aufgefangenen Elektrolyts in die Rechnung ein, konnte man schlussendlich auf die absolute aufgelöste Masse folgern.

Bei der anodischen Auflösung von Kupfer in nitrathaltigem Elektrolyt wird in der Literatur häufig von einer Wertigkeit $z = 2$ ausgegangen (z.B. [1, 8]).

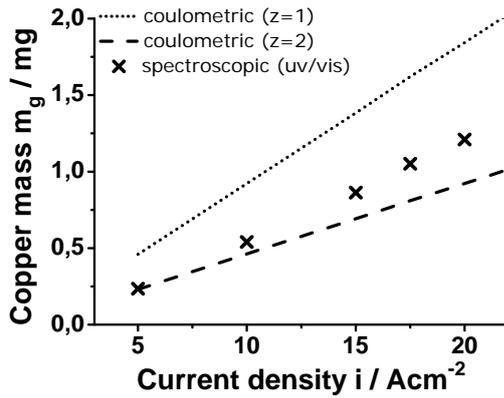
Den Ergebnissen dieser Untersuchung für die Strömungsgeschwindigkeit $v_l = 4 \text{ m/s}$ werden in Abbildung 4.6 die coulometrisch berechneten Werte nach Gleichung (4.6) für $z = 1$ und $z = 2$ gegenübergestellt.

$$m_{\text{coul}} = \frac{M}{zF} \sum_{n=1}^2 \int_{t_p}^{t_r} i \, dt \quad (4.6)$$

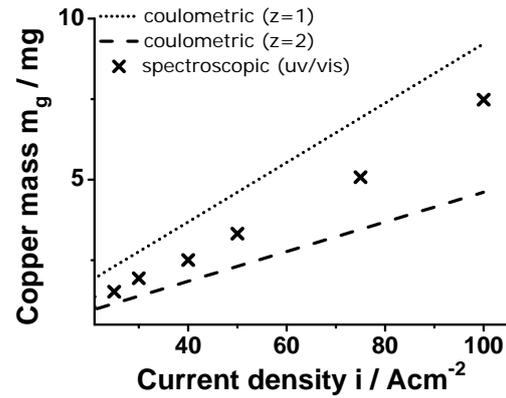
Für kleine Stromdichten liegen die UV/VIS-Werte nahe an der Geraden für die zweiwertige Auflösung (Abb. 4.6(a)). Doch bereits bei $i = 15 \text{ A/cm}^2$ liegt die spektroskopisch ermittelten Massen deutlich oberhalb der theoretischen Werte für $z = 2$. Dieser Unterschied verstärkt sich in Abbildung 4.6(b) für den transpassiven Bereich weiter. In höheren Stromdichtebereichen $i > 50 \text{ A/cm}^2$ liegen die Werte mittig zwischen den aufgetragenen Geraden für $z = 1$ und $z = 2$. Der Wert für $i = 100 \text{ A/cm}^2$ nähert sich deutlich der $z = 1$ -Gerade.

Dabei vernachlässigen die theoretischen Berechnungen eventuell auftretende Nebenreaktionen, gehen also von einer Stromeffizienz $\kappa = 100\%$ in Bezug auf den Materialabtrag aus. Berücksichtigt man Reaktionen, die nicht zum Abtrag beitragen, verringert sich der Anteil der aufgelösten Masse entsprechend.

Findet der Materialabtrag ausschließlich nach Gleichung (3.5) statt, ergibt sich eine Stromeffizienz $\kappa > 100\%$, da die Messpunkte der spektroskopischen Analyse bis auf eine Ausnahme oberhalb der Gerade $z = 2$ liegen [9, 144]. Einzig der erste Wert im Bereich aktiver Auflösung bei 5 A/cm^2 wäre mit dieser Aussage vereinbar, da er auf dieser Geraden liegt.



(a) aufgelöste Masse im Aktivbereich



(b) aufgelöste Masse im Transpassiven

Abbildung 4.6: Auftragung der gelösten Kupfermasse bei $v_l = 4 \text{ m/s}$, bestimmt mittels UV/VIS bzw. coulometrisch mit $z = 2$ und $z = 1$ für (a) den aktiven, (b) den transpassiven Bereich

Aus diesem Grund kann der Abtrag nicht ausschließlich mit der Wertigkeit $z = 2$ ablaufen. *Kinoshita* et al. begründen den Anstieg der Effizienz mit einer gleichzeitigen Bildung einwertiger Kupferionen nach Gleichung (3.4) [85]. Um den Abtrag für die verschiedenen Stromdichten einordnen zu können, besteht die Möglichkeit aus der spektroskopisch ermittelten Masse eine *scheinbare Wertigkeit* z_s nach Gleichung (4.7) zu berechnen.

$$z_s = \frac{M}{m_{uv/vis} F} \sum_{n=1}^2 \int_{t_p}^{t_r} i \, dt \quad (4.7)$$

Dieser Wert ist ein Maß für das Verhältnis in welchem sich zweiwertige und einwertige Kupferionen bei der Auflösung gebildet haben. Mit den spektroskopischen Messwerten ergibt sich der in Abbildung 4.7 dargestellte Verlauf. Zu Beginn wird ein annähernd exponentieller Abfall deutlich. Beträgt die berechnete Wertigkeit bei $i = 5 \text{ A/cm}^2$ noch $z_s = 1.96$, fällt sie für $i = 20 \text{ A/cm}^2$ auf $z_s = 1.52$. Die Kurve nähert sich jedoch für Stromdichten $i > 40 \text{ A/cm}^2$ bei einer Wertigkeit $z_s = 1.47$ keinem festen Wert an, sondern fällt weiter nahezu linear ab. Bei einer Stromdichte $i = 100 \text{ A/cm}^2$ beträgt $z_s = 1.23$. Damit sinkt der Anteil der gebildeten zweiwertigen Kupferionen während des Abtrags mit steigender Stromdichte ab. Die Verhältnisse lassen sich anhand der Gleichungen (4.8) und (4.9) für verschiedene scheinbare Wertigkeiten z_s berechnen.

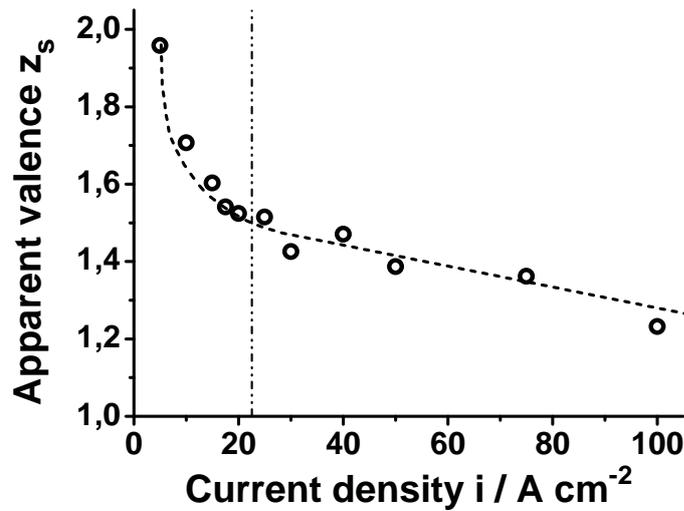


Abbildung 4.7: Auftragung der scheinbaren Wertigkeiten z_s , ermittelt aus den Ergebnissen der UV/VIS-Spektroskopie; die gebrochene Linie zeigt den Übergang von aktiver zu transpassiver Auflösung

$$z_s = az_a + bz_b \quad (4.8)$$

$$a + b = 1 \quad (4.9)$$

Mit $z_a = 2$ und $z_b = 1$ ergibt sich für $z_s = 1.96$ bei $i = 5\ A/cm^2$ ein Anteil von $a = 0.98$ für eine zweiwertige Auflösung. Nur 2% der Atomrümpfe gehen in diesem Fall nach Gleichung (3.4) in Lösung. Bei $i = 20\ A/cm^2$ betragen die Anteile $a = 0.52$ und $b = 0.48$. Fließt eine Stromdichte $i = 100\ A/cm^2$, gehen nur noch 23% der Atomrümpfe in den zweiwertigen ionischen Zustand über.

Mit diesen Ergebnissen wird gezeigt, dass die Auflösungsvalenz von der Stromdichte abhängig ist. Jedoch wird deutlich, dass diese Abhängigkeit im Gegensatz zu Beobachtungen von *Kinoshita* et al. nicht mit einem abrupten Abfallen der Kurve beim Übergang der aktiven in die transpassive Auflösung beginnt [85]. Vielmehr lässt sich argumentieren, dass der Verlauf von z_s mit dem Einsetzen der transpassiven Auflösung im Stromdichtebereich zwischen $20 - 25\ A/cm^2$ von einer exponentiellen in eine lineare Abhängigkeit übergeht. Weiterhin konnte keine untere Grenze für die scheinbare Wertigkeit wie bei [85] festgestellt werden. Die Werte zeigen vielmehr einen kontinuierlichen Rückgang mit steigender Stromdichte unabhängig vom Auflösungsbereich [9, 144].

Der Verlauf von z_s kann mit der Bildung der Reaktionsschicht unmittelbar auf der Probenoberfläche erklärt werden. Bei einer aktiven Auflösung ist diese

Schicht zu Beginn nicht vorhanden. Mit steigender Stromdichte bildet sich ein Diffusionsbereich vor der Anode aus. Dadurch kommt es zu einem wachsenden Konzentrationsgradienten zwischen dem Bereich vor der Anode und dem bulk-Elektrolyt. Das bedingt einen zunehmenden Mangel an „freiem Wasser“ an der Oberfläche [65, 66].

Dieses Wasser wird dort durch die Hydratation der Kupferionen verbraucht [47]. Der Antransport des Wassers muss von weiter von der Anode entfernten Bereichen stattfinden. Im transpassiven Auflösungsbereich tritt eine Übersättigung der Grenzschicht an Reaktionsprodukten und damit die Bildung der viskosen Schicht ein. Die fortwährende Verarmung kommt durch eine verminderte Diffusionsfähigkeit der Moleküle durch die Schicht hindurch zustande [93].

Das bedeutet, dass mit der Bildung der viskosen Schicht eine Änderung des Mechanismus eintritt, wodurch sich die Änderung der Abhängigkeit in Abbildung 4.7 im Transpassiven erklären lässt. Denn die viskose Schicht hat eine konstante Dicke, demgegenüber steigt der Bedarf an dem Wasser als Solvathülle mit der Stromdichte.

Infolge der Verarmung des Grenzbereichs vor der Anode steigt der Anteil der gebildeten einwertigen Kupferionen, da in diesem Fall weniger Wassermoleküle zur Hydratation notwendig sind. Ist das einwertige Ion durch die Schicht hindurch in den Elektrolyt gelangt, wird es zum zweiwertigen Kupferion oxidiert, da hier der Anteil freien Wassers deutlich höher ist als innerhalb der übersättigten Schicht.

Für diese zweite, nachgelagerte Oxidation nach Gleichung (3.6) ist die chemische Instabilität des einwertigen Kupferions in wässriger Lösung verantwortlich, welche durch eine erheblich höhere *Hydratationsenergie* im Vergleich zum zweiwertigen Ion begründet ist [121].

Somit ist davon auszugehen, dass ausschließlich zweiwertiges Kupfer detektiert wurde, da zwischen dem Auffangen und der Analyse des Elektrolyts eine geraume Zeit vergangen ist.

Infolge der gemischten Valenz ist keine abschließende Aussage über die Effizienz κ möglich. Nebenreaktionen können anhand dieser Ergebnisse weder ausgeschlossen noch bestätigt werden. Jedoch sind vor allem im Bereich der aktiven Auflösung zu Beginn des Prozesses Gasblasen an der Oberfläche sichtbar [9, 93]. Im Gegensatz dazu kann im transpassiven Bereich keine Sauerstoffentwicklung visuell nachgewiesen werden [144]. Eine Erklärung wäre hier die Verarmung der übersättigten Schicht an freiem Wasser [144]. Doch kann eine Nebenreaktion, vor allem die Elektrolyse, nicht ausgeschlossen werden, zumal diese im auftretenden Potentialbereich sehr wahrscheinlich ist.

Die möglichen nachgelagerten Reaktionen nach den Gleichungen (3.12)-(3.14) (vgl. Kapitel 3.3.1) haben hauptsächlich gasförmige Reaktionsprodukte zur Folge. Jedoch finden sie erst statt, wenn das Kupferion die Grenzschicht verlässt und sich in den bulk-Elektrolyt bewegt. In diesem Moment steht es bereits unter dem Einfluss der Strömung und sollte somit aus dem Fokus des Mikroskops verschwinden. Die nachgewiesenen Gasblasen bilden sich jedoch an der Oberfläche aus, wachsen und verbleiben im Fokus des Mikroskops bis sie aufgrund ihrer Größe vom Elektrolyt fortgespült werden.

Es besteht die Möglichkeit, dass der Anteil des entwickelten Sauerstoffs an der Gesamtbilanz im Aktivbereich sehr gering ist. Diese Aussage wird dadurch bekräftigt, dass die Sauerstoffentwicklung nur während des ersten Pulses als abklingender Vorgang zu beobachten war. Andernfalls wäre die scheinbare Wertigkeit geringer als in Abbildung 4.7 dargestellt. Das hätte zur Folge, dass der Anteil der einwertigen Ionen höher wäre als hier berechnet.

Ein vollständiger Nachweis des Sauerstoffanteils bedarf einer weiteren Analyse, bei welcher der Elektrolyt mittels *Sauerstoffquenching* untersucht wird. Diese Methode wurde ausführlich von *Walther* beschrieben [18]. In Verbindung mit der hier durchgeführten Analyse der materialseitigen Reaktionsprodukte kann dann eine Aussage über die Effizienz κ getroffen werden.

5 Modellbildung zur Auflösung von Kupfer

Die durch die In-situ-Beobachtung erlangten Erkenntnisse sollen im Folgenden zu einer modellhaften Vorstellung der anodischen Auflösung von Kupfer in Natriumnitrat unter ECM-nahen Bedingungen zusammengefasst werden.

5.1 Aktive Auflösung

Wird für den ECM-Prozess der Stromkreis geschlossen, herrschen Bedingungen fernab von einem Gleichgewichtszustand. Aufgrund des hohen Stroms und der daraus folgenden Materialauflösung bildet sich eine Diffusionsschicht über der Probenoberfläche aus [1, 19, 20, 23, 24, 26, 38, 72, 110].

Im Bereich der aktiven Auflösung beeinflusst diese Schicht den Prozess nicht. Vielmehr stellt sie einen Konzentrationsgradienten vom Elektrolyt an der Probenoberfläche zum bulk-Elektrolyt dar, wie in Abbildung 5.1 dargestellt. Aufgrund der Elektrolytströmung werden die Elektrolytanionen zur Oberfläche transportiert und die Reaktionsprodukte von der Oberfläche abgetragen. Da die Anionen jedoch an der Grenzfläche *Material/Elektrolyt* umgesetzt werden, sinkt deren Konzentration in der Nähe der Oberfläche, wie in Abbildung 5.1 skizziert. Im Gegensatz dazu ist infolge der Materialauflösung die Konzentration der Metallionen bzw. deren Verbindungen (Reaktionsprodukte) an der Grenzfläche höher als im bulk.

Die sich bildende Schicht aus Reaktionsprodukten ist sehr dünn, da sie aufgrund der Elektrolytströmung ständig abgetragen wird. Dafür spricht, dass die Topographie während des gesamten Versuchs mit dem Mikroskop sichtbar ist. Weiterhin stellt die Schicht keinen großen Widerstand für den Materialtransport dar. Sowohl die Metallionen entfernen sich schnell von der Oberfläche, als auch die Elektrolytanionen erreichen in ausreichender Zeit und Anzahl die Grenzfläche zum Metall.

Die resultierende Topographieentwicklung soll mithilfe schematischer Zeichnungen in Abbildung 5.2 erklärt werden. Der Ausgangszustand der Probenoberfläche ist in Abbildung 5.2(a) gezeigt. Sofort mit Beginn des Strompulses startet der Materialabtrag. Denn wie in Abbildung 3.7 zu sehen ist, beginnt

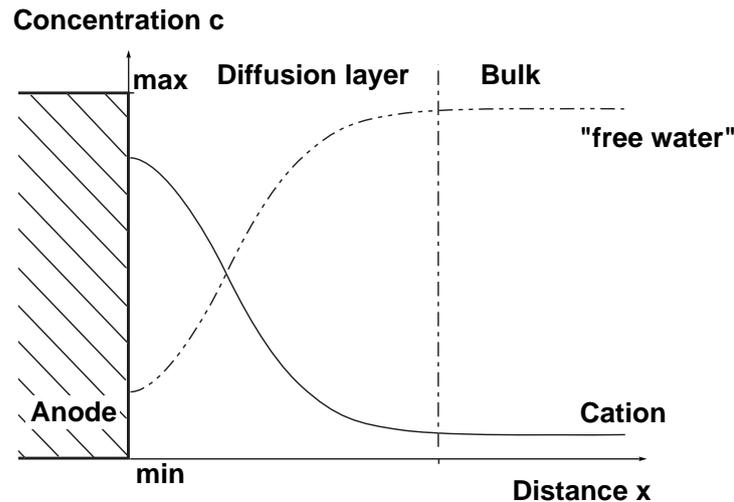


Abbildung 5.1: Schematischer Konzentrationsverlauf vor der Oberfläche für die einzelnen Spezies im Bereich der aktiven Auflösung

die Kupferauflösung aus dem Aktivbereich heraus [75]. Dabei beginnt die Auflösung bevorzugt an Korngrenzen, Zwillingen oder anderen Defekten, da diese energetisch bevorzugt sind [1,9]. Zusätzlich spielt die Orientierung der verschiedenen Körner aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenenergie eine Rolle bei der Abtragsgeschwindigkeit, wie in Abbildung 5.2(b) dargestellt [9].

Der Antransport von Hydroxidionen zur Anodenoberfläche führt zu einer Oxidation dieser Ionen. Wie in Abbildung 5.2(c) angedeutet, kommt es infolgedessen zu einer Sauerstoffentwicklung, welche sich durch eine deutliche Bildung von Gasblasen an der Anode äußert [9,75]. Diese Nebenreaktion steht zwar im Widerspruch zur bisherigen Literatur [26], da jedoch die gemessene Spannung deutlich oberhalb des Zersetzungspotentials des Elektrolyts liegt, ist die Bildung von Sauerstoff sehr wahrscheinlich.

Nach Beendigung des Abtragsprozesses ist die Materialoberfläche deutlich aufgeraut, wie in Abbildung 5.2(d) gezeigt. Die unterschiedlich orientierten Körner sind verschieden stark abgetragen und die Korngrenzen haben sich deutlich verbreitert.

Eine Sauerstoffentwicklung als Nebenreaktion während des ECM-Prozesses an Kupfer wurde in der bisherigen Literatur nicht erwähnt [1, 85, 157]. Untersuchungen auf Basis einer Gewichtsverlustmessung ergaben Effizienzen nahe 100 % [85].

Bei der Bildung der Gasblasen kommen alternativ folgende zwei Szenarien in Frage. Einerseits steigt mit zunehmender Stromdichte der Anteil einwertiger Kupferionen, die an der Anode gebildet werden. Aufgrund ihrer geringen Sta-

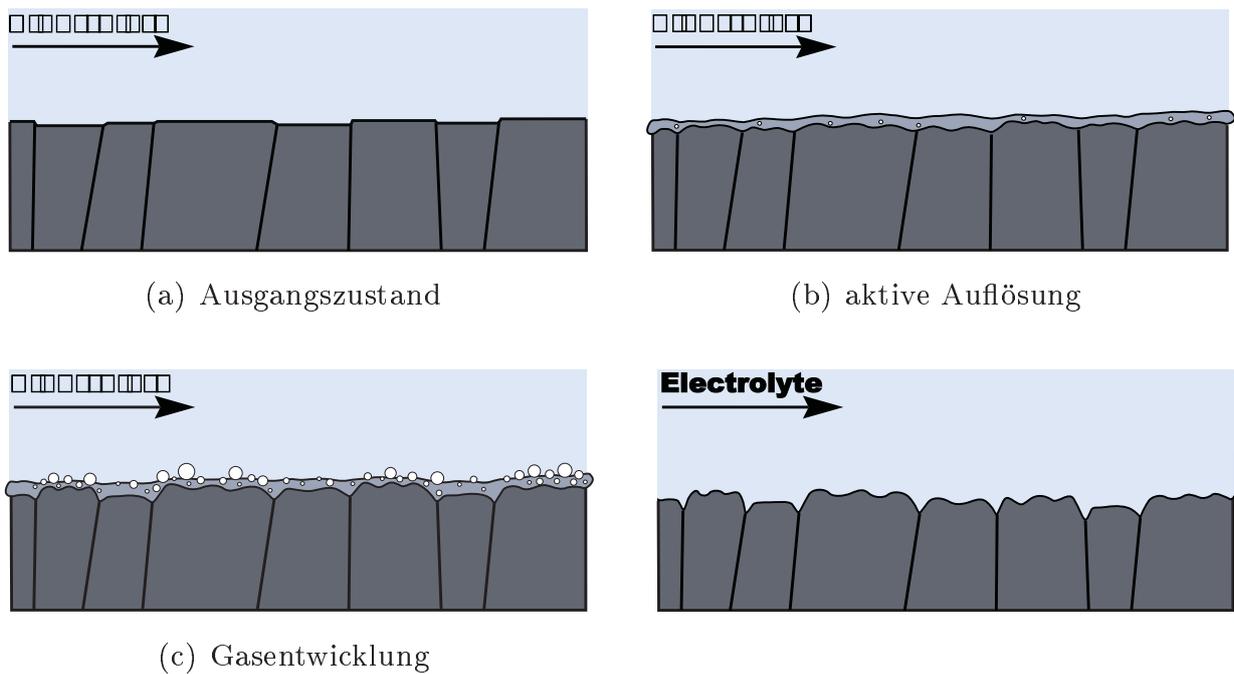


Abbildung 5.2: Schema zur Filmbildung und Topographieentwicklung im aktiven Auflösungsgebiet

bilität werden diese Ionen nach den Gleichungen (3.12)–(3.14) chemisch oxidiert. Da es sich hier jedoch um nachgelagerte Reaktionen handelt, werden die hierbei entstehenden gasförmigen Produkte nicht direkt an der Anode gebildet und somit im Versuch auch nicht optisch sichtbar.

Die Reaktionen finden also erst statt, wenn die einwertigen Ionen die Schicht der Reaktionsprodukte bereits verlassen haben. In diesem Moment stehen sie bereits unter dem Einfluss der Elektrolytströmung und werden fortgespült. Die visuelle Beobachtung zeigt jedoch, dass die Bildung der Gasblasen an einem Ort stattfindet.

Andererseits ist die versehentliche Beobachtung einer Gasentwicklung an der Kathode aufgrund der Fokussierung auf die Anode ebenfalls auszuschließen, da die gebildeten Gasblasen jederzeit optisch scharf zu erkennen waren.

Da mit der vorliegenden Arbeit während der aktiven Auflösung also eine deutliche Gasentwicklung an der Anode dokumentiert wurde [9, 75], soll hier ein Modell zu dessen Entstehung dargestellt werden.

Die Sauerstoffentwicklung ist zu Beginn des ersten Strompulses während der aktiven Kupferauflösung sichtbar. Die Gasblasenbildung klingt nach einem rasanten Intensitätsanstieg zu Beginn noch im ersten Puls deutlich wieder ab. Mit Abbildung 5.3 soll das in-situ beobachtete Auftreten der Sauerstoffentwicklung

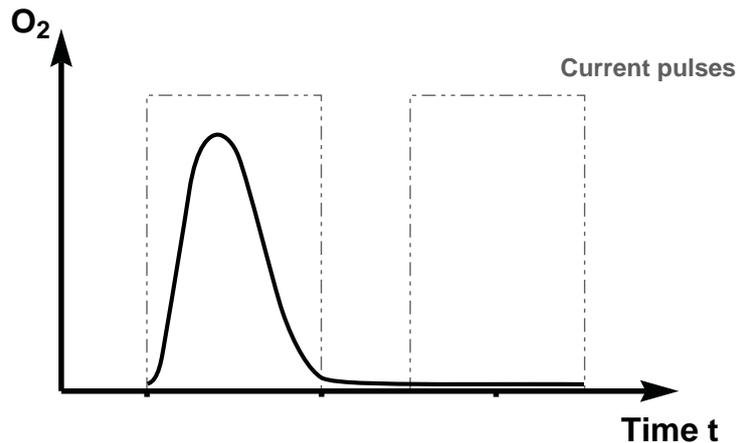


Abbildung 5.3: Darstellung zum zeitlichen Auftreten der Sauerstoffentwicklung während der aktiven Auflösung

zeitlich, jedoch nicht quantitativ, nachempfunden werden. Die letzten Gasblasen werden während der Pulspause von der Oberfläche abgespült. Im Verlauf des zweiten Strompulses ist kein Anzeichen einer erneuten Blasenbildung sichtbar.

Während der In-situ-Untersuchung wird galvanostatisch gearbeitet. Im Bereich der aktiven Kupferauflösung ($i < 20 \text{ A/cm}^2$) erreicht die Spannung am Ende eines Strompulses von der Dauer $t_p = 1 \text{ s}$ einen Wert $U \leq 7 \text{ V}$. Ein solcher Puls wird in Abbildung 5.4 schematisch dargestellt.

Die Vorgabe eines Pulses mit konstantem Strom von Beginn an und über die gesamte Pulsdauer kann im Realen nur bedingt erfüllt werden [29]. In Abbildung 5.4 wird das Schema des tatsächlichen Verlaufs von Strom und Spannung über die Pulsdauer t_p gezeigt. Mit Beginn des Experiments kann die gewünschte Stromamplitude nicht instantan umgesetzt werden. Vielmehr baut sich der Stromfluss je nach Qualität des verwendeten Equipments innerhalb eines endlichen Zeitintervalls auf. Die Spannung folgt dem Strom mit einiger Verzögerung, da sich diese infolge des Elektrolytwiderstands, dem Stromanstieg und der daraus folgenden elektrochemischen Reaktion aufbaut.

Es ist allgemein bekannt, dass Sauerstoff nur durch Oxidation von Lösungslösungen an einer elektronenleitenden Oxidschicht gebildet werden kann [1, 50, 54, 59, 158–165]. Im Ausgangszustand ist die Oberfläche durch den vorherigen Kontakt mit Luftsauerstoff mit Kupfer(I)-Oxid überzogen [166]. Dieses Oxid ist nach *Pourbaix* (Abb. 3.8) beim freien Korrosionspotential von $E_{korr} = 0 \text{ mV}_{Ag/AgCl} = 210 \text{ mV}_{SHE}$ thermodynamisch stabil. Aufgrund der halbleitenden Eigenschaften des Oxids kommt es im Verlauf des Experiments nicht zur Passivierung der Oberfläche.

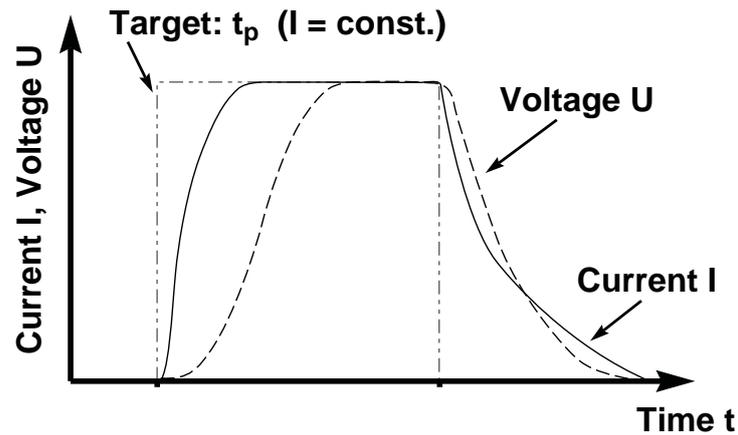


Abbildung 5.4: Schema zur Abweichung des realen Strompulses von der Vorgabe eines konstanten Stroms während der Pulsdauer t_p

Mit Start des Strompulses beginnt der Strom zu steigen. Zwar liegt eine Oxidschicht vor, jedoch ist nach Abbildung 3.8 beim Ruhepotential die Bildung von zweiwertigem Kupfer thermodynamisch möglich und durch den hohen Stromfluss sehr wahrscheinlich. U durchläuft eine endliche Zeit nach Beginn des Pulses auch den Bereich der Sauerstoffentwicklung. Diese findet oberhalb eines Potentials von etwa $E_{O_2}^0 = 900 \text{ mV}_{SHE}$ ($pH = 5.9$) durch die Wasserelektrolyse nach Gleichung (1.8) statt. Durch Verwendung einer Zweielektrodenanordnung während der In-situ-Untersuchung kann nur die Spannung (die *Potentialdifferenz*) zwischen Anode und Kathode bestimmt werden. Es ist davon auszugehen, dass die Kathode ebenfalls polarisiert wird. Zusätzlich findet ein Spannungsabfall über dem Elektrolyt statt. Daher ist anzunehmen, dass bei Beginn der Sauerstoffentwicklung eine Spannung größer $U > 0.9 \text{ V}$ anliegt.

Nach Gleichung (1.8) treten Wasserstoffionen als weiteres Reaktionsprodukt auf. Dies führt zu einer Verschiebung des pH -Wertes in den sauren Bereich, in dem das Kupferion thermodynamisch stabil ist (Abb. 3.8) und demzufolge sich die Oxidschicht zurückbildet. Nun findet ausschließlich eine direkte Kupferauflösung nach Gleichung (3.5) statt, wodurch die Gasbildung noch im ersten Puls wieder deutlich zurückgeht.

Während des Strompulses ist trotz eines kontinuierlichen Elektrolytaustauschs von einem geringen pH -Wert oberhalb der Probenoberfläche auszugehen. Einem Anheben wirkt eine erneute Oxidschichtbildung und der daraus folgenden Bildung von Wasserstoffionen entgegen.

Die verwendete Spannungsquelle realisiert den maximal möglichen Wert $U = 63 \text{ V}$ der Zellspannung innerhalb von 25 ms nach Beginn des Strompulses [29]. Im Aktivbereich der Kupferauflösung werden die Gasblasen jedoch erst nach

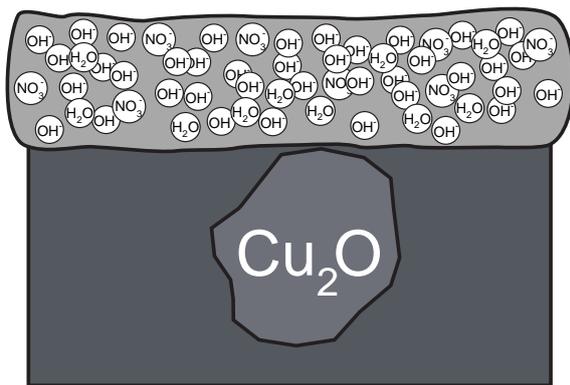
ca. 250 ms beobachtet. Mit einer Spannung von $U \approx 7\text{ V}$ am Ende eines Strompulses der Dauer $t_p = 1\text{ s}$ liegt die Anstiegsgeschwindigkeit der Spannung deutlich über 1 V/s . Dadurch ist das betrachtete System von Beginn an nicht quasistationär, sondern weit weg von einem Gleichgewichtszustand [167]. Die Überspannungen liegen in diesem Fall über 100 mV und können zu einer Verzögerung der elektrochemischen Reaktion führen. Zusätzlich ist die Bildung des Sauerstoffs zeitlich stark begrenzt. Viele kleine adsorbierte Gasblasen bilden erst durch ihren Zusammenschluss eine große sichtbare Blase. Dieses Wachstum bedarf ebenfalls einer gewissen Zeit.

Der Umstand der hohen Überspannungen erklärt ebenfalls die fehlenden Gasblasen im zweiten Strompuls des Experiments. Die Dauer der Pulspause $t_r = 0.5\text{ s}$ genügt zwar, um den Spannungswert wieder auf $U = 0$ zu senken [29]. Jedoch relaxieren die elektrochemischen Reaktionen innerhalb dieses Intervalls nicht vollständig. Somit liegt beim Start des zweiten Pulses nicht der gleiche Zustand wie zu Beginn des Experiments vor. In unmittelbarer Nähe der Probenoberfläche herrscht immer noch ein geringerer pH -Wert, so dass es nun bei erneutem Spannungsanstieg nicht mehr zur Bildung eines Oxides kommt. Hier beginnt mit dem Puls direkt die aktive Kupferauflösung.

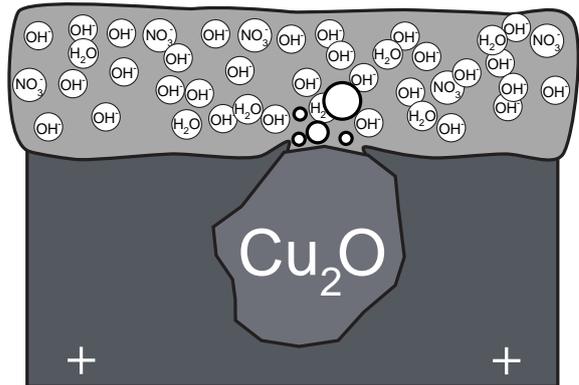
Neben der vorhandenen Kupferoxidschicht auf der Probenoberfläche sind mit den am Ende von Kapitel 3.3.2.2 diskutierten Verunreinigungen oxidische Partikel im Material gegeben. Gelangen diese Einschlüsse in Kontakt mit dem Elektrolyt, kann an diesen Stellen ebenfalls stets Sauerstoff entwickelt werden. Dieser Vorgang soll parallel zur bereits diskutierten Sauerstoffentwicklung am Kupferoxid auf der Probenoberfläche beim Durchlaufen des in Frage kommenden Spannungsbereichs betrachtet werden.

Dieser Vorgang soll mit Hilfe einer schematischen Zeichnung in Abbildung 5.5 verdeutlicht werden. Ist das oxidische Partikel vollständig im Material eingeschlossen (Abb. 5.5(a)), kommt es nicht mit dem Elektrolyt und den darin befindlichen Anionen in Kontakt. Durch den ECM-Prozess wird Material abgetragen und im Verlauf dieses Vorgangs erreicht das Partikel die Probenoberfläche (Abb. 5.5(b)). Ist die Verunreinigung nicht mehr vollständig mit dem Material umschlossen, kommt es in direkten Kontakt mit der Lösung.

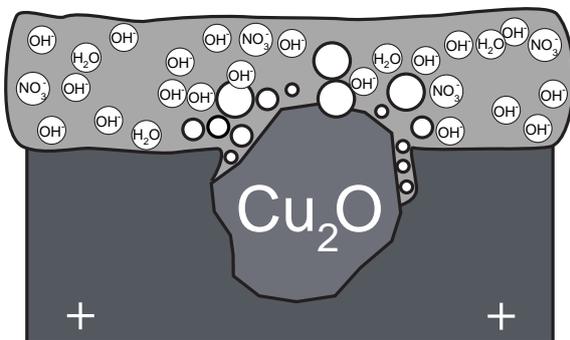
Verläuft der Prozess im Aktivbereich der Materialauflösung, so ist die Probenoberfläche von einer Diffusionsschicht bedeckt. In Probennähe ist ausreichend Wasser vorhanden. Deshalb können die ersten Hydroxidionen an dem Oxid entladen werden. Es bildet sich zuerst atomarer, dann molekularer Sauerstoff (Gl. (1.8)). Dieser ist gasförmig und löst sich in Form von Blasen von der Partikeloberfläche ab.



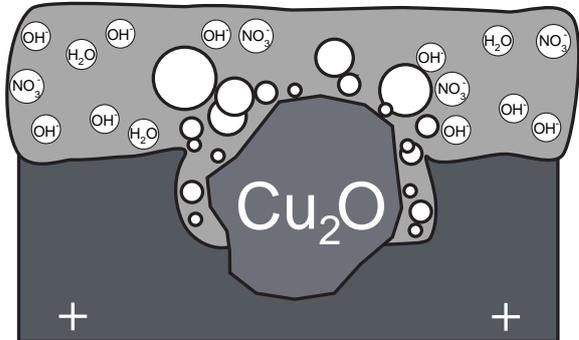
(a) Verunreinigung des Materials



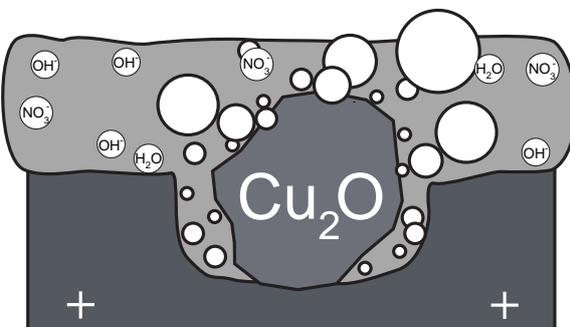
(b) Materialabtrag durch ECM



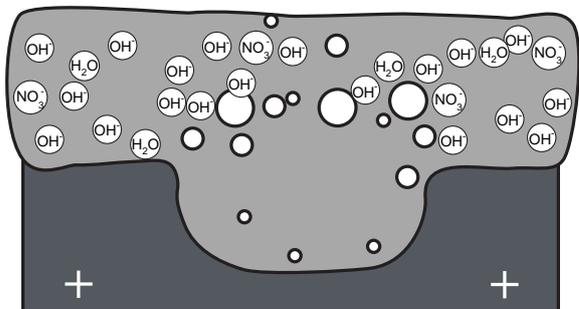
(c) Sauerstoffentwicklung



(d) Aushöhlung



(e) Unterwanderung



(f) Partikel ausgespült

Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der Sauerstoffentwicklung an oxidischen Einschlüssen bei aktiver Auflösung

Durch den fortlaufenden Materialabtrag vergrößert sich die mit dem Elektrolyt in Kontakt stehende Oberfläche des Partikels (Abb 5.5(c)). Daraufhin können immer mehr Hydroxidionen entladen werden, wodurch sich mehr Sauerstoff bildet.

Langsam wird ein verstärkter Materialabtrag um das Partikel herum sichtbar (Abb. 5.5(d)). *Sujita* zeigte, dass der Massetransport lokal durch die aufsteigenden Gasblasen erhöht wird [168, 169]. *Eigeldinger* geht davon aus, dass der Massetransport bei der Entstehung und dem Wachstum der anhaftenden Gasblase zwar verringert wird [169, 170]. Jedoch wird durch das Abreißen der Blase eine turbulente Vermischung der Umgebung erzeugt, woraus eine Erhöhung des Massentransports resultiert [169, 170].

Mit fortschreitender Prozessdauer wird das Partikel dadurch unterwandert (Abb. 5.5(e)), so dass es sich irgendwann vom Substrat löst. Ist das umgebende Material weit genug abgetragen, wird das Partikel von der Elektrolytströmung herausgespült und hinterlässt ein Loch (Abb. 5.5(f)).

Zur Bestätigung dieses Modells für die oxidischen Einschlüsse werden in Abbildung 5.6 nochmals die REM-Aufnahmen der Kupferoberfläche nach dem ECM-Prozess herangezogen. Hier ist die Topographie der Oberfläche nach aktiver Auflösung (Abb. 5.6(a)) dargestellt.

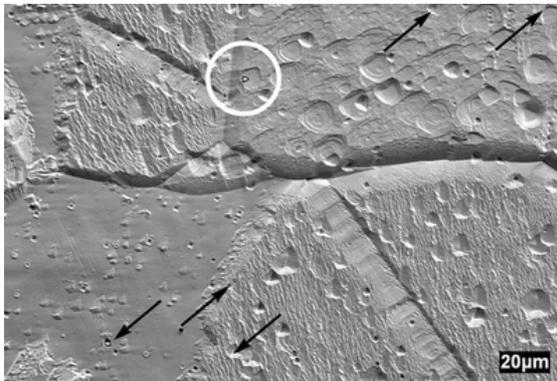
Die Oberfläche wird vom Einfluss des orientierungsabhängigen Abtrags dominiert. Dazu gehört das bevorzugte Herausarbeiten der Korngrenzen aufgrund einer höheren Oberflächenenergie $\gamma_{kg} > \gamma_{hkl}$ (vgl. Ende Abschnitt 3.3.2.1), aber auch die für die jeweilige Orientierung charakteristische Struktur der Kornflächen.

Zum Teil sind offenliegende Partikel erkennbar und in Abbildung 5.6(a) mit Pfeilen gekennzeichnet. Zur Verdeutlichung ist das eingekreiste Partikel in Abbildung 5.6(b) noch einmal vergrößert dargestellt. Um den Einschluss herum ist die oben beschriebene Unterspülung in Form eines breiten Grabens zu erkennen. Der Abtrag des umliegenden Kornes in seiner Gesamtheit fand also wesentlich langsamer statt als in unmittelbarer Umgebung des Partikels. Durch den ausreichenden Wassergehalt der Produkteschicht kann ungehindert Sauerstoff gebildet werden. Die ohnehin schon dünne Schicht wird in diesem Fall also lange und stark durch eine Sauerstoffentwicklung gestört, wodurch ein breiter Graben um das Partikel gebildet wird.

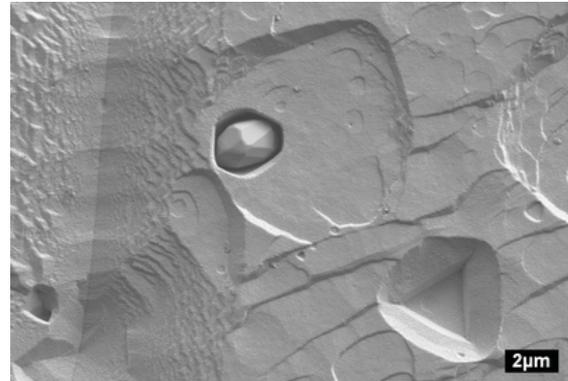
In Abbildung 5.6(a) sind auf der Oberfläche sehr wenig Partikel zu sehen. An den oxidischen Einschlüssen kann sich also nur geringfügig gasförmiger Sauerstoff bilden.

Auf dem Korn mit der Orientierung nahe $\{001\}$ kommt es jedoch zu keiner sichtbaren Gasentwicklung. Durch den erhöhten Abtrag und der daraus resultierenden tieferen Lage im Vergleich zu den umliegenden Körnern nimmt das Korn bereits eine Zwischenstellung zur transpassiven Auflösung ein. Diese Situation ist in Abbildung 5.7 schematisch dargestellt. Hier spielen eine gewisse Abschattung vor der Elektrolytströmung durch die umliegenden Körner und die aus dem erhöhten Abtrag resultierende Übersättigung der Produkteschicht

zusammen. Durch die geringere Strömung findet ein langsamerer Austausch der Edukte und Produkte in der Schicht statt, wodurch dieses Korn trotz einer integral aktiven Auslösung lokal bereits transpassiv bearbeitet wird.



(a) Oberfläche nach aktiver Auflösung



(b) Detailaufnahme eines Einschlusses

Abbildung 5.6: Beispiele von sichtbaren Einschlüssen an der Oberfläche nach aktiver Auflösung

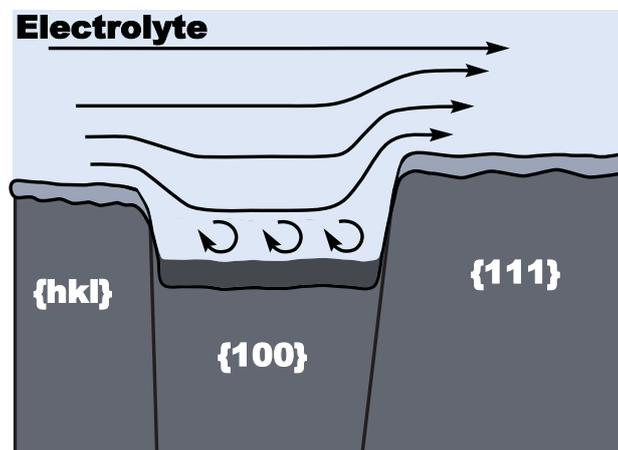


Abbildung 5.7: Transpassive Auflösung eines Kornes $\{100\}$ bei Stromdichten im Aktivbereich aufgrund seiner höheren Auflösungsrate und der daraus folgenden, für den Elektrolyt schwerer zugänglichen, Lage

5.2 Transpassive Auflösung

Geht die Auflösung in den transpassiven Bereich über, verändert sich die Zusammensetzung der Diffusionsschicht. Unter dem Einfluss der hohen Stromdichte und dem daraus resultierenden Materialabtrag wird der Konzentrationsgradient zwischen der Grenzfläche *Material/Elektrolyt* immer größer, da der Massentransport nicht mehr in der Lage ist, diesen auszugleichen. Erreicht die Konzentration der Reaktionsprodukte in der Nähe der Grenzschicht den Sättigungswert des Elektrolyts wie in Abbildung 5.8 gezeigt, wird dieser Transport zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Somit führt dies zu einem massentransportkontrollierten Abtragsprozess.

Dieser Vorgang ist im i - U -Diagramm an einer Änderung des Anstiegs erkennbar (vgl. Abschnitt 3.3.1). Bei weiterer Erhöhung des Stroms muss neben dem Elektrolytwiderstand der Widerstand der übersättigten Schicht von Reaktionsprodukten berücksichtigt werden (Gl. (3.8)).

Über die Zusammensetzung und Struktur dieser Schicht bei der Bearbeitung von Kupfer wird seit langem diskutiert. Bereits in den 1930er Jahren wurden umfangreiche Untersuchungen vor allem zur Elektropolitur von Kupfer in Phosphorsäure durchgeführt [33, 43–45]. Hier wurde der Einebnungseffekt hauptsächlich auf eine viskose Schicht zurückgeführt.

Später ist im Bezug auf den ECM-Prozess in Phosphorsäure von einer festen Schicht auf der Kupferoberfläche die Rede [19, 55]. Mithilfe von Benetzungs-

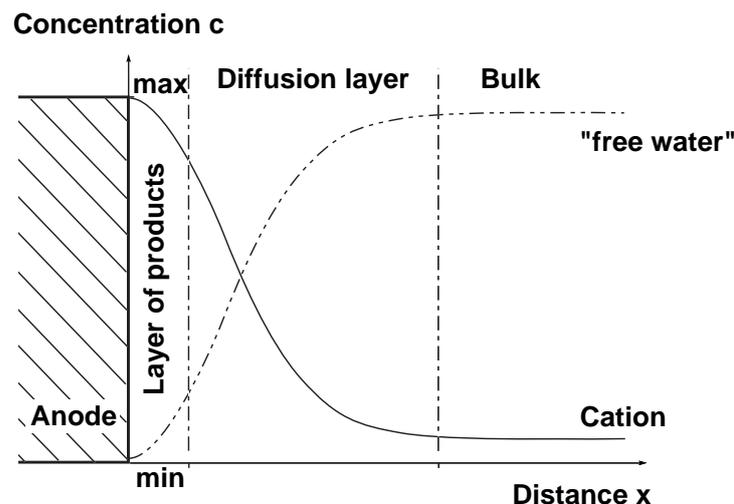


Abbildung 5.8: Schematischer Konzentrationsverlauf vor der Oberfläche für die einzelnen Spezies im Bereich der transpassiven Auflösung

versuchen mit Quecksilbertropfen konnte festgestellt werden, dass es sich dabei um eine nichtmetallische Schicht handelt. Durch die Interpretation der Polarisationskurve wurde auf eine Schicht bestehend aus Kupfer-(I)-Oxid geschlossen [19].

Glarum konzentrierte sich bei seinen Untersuchungen zur Bearbeitung von Kupfer in Phosphorsäure auf die Schichtzusammensetzung und deutet eine hochviskose und wasserfreie Schicht an [47]. Diese Schicht ist im Elektrolyt löslich, kristallisiert jedoch bei Erhitzen aus und zeigt in der Folge die Struktur von Kupferphosphat [47].

Das in dieser Arbeit verwendete Natriumnitrat ist als passivierender Elektrolyt bekannt [1, 20, 110, 171]. Bei der Bearbeitung von Eisen in Natriumnitrat bildet sich nach *Hoare* eine Oxidschicht aus [56, 58]. Eine solche Passivschicht wurde auch von *Mao* für eine geringe Auflösungseffizienz von Stahl in dieser Lösung verantwortlich gemacht [61]. *Haisch* et al. sehen bei der Bearbeitung von Stahl ebenfalls, dass die an Luft gebildete Oxidschicht bei Stromdichten $i < 9 \text{ A/cm}^2$ stabil bleibt und die Stromeffizienz nahe 0% liegt [72, 172]. Erst bei Stromdichten $i > 10 \text{ A/cm}^2$ tritt eine Materialauflösung durch Oxidporen hindurch auf.

Datta et al. untersuchten die Auflösung von Nickel und Eisen in diesem Elektrolyt, welcher zum Teil angesäuert wurde [20, 51, 63, 173, 174]. Dabei wurde stets von einer kompakten Schicht berichtet. Im Fall von Nickel handelte es sich ausschließlich um eine Salzablagerung. Auch bei Eisen war bis auf [63] immer eine Salzsicht für die Glanzbildung verantwortlich.

Dieses Modell wurde später durch *Landolt* et al. auf zwei Arten des Massentransports, den Salzfilmmechanismus und den Akzeptormechanismus, verallgemeinert [23, 52].

Sautebin und *Landolt* verifizierten FEM-Simulationen mithilfe des Systems *Kupfer/Natriumnitrat* und machen eine Salzablagerung für das Auftreten eines Grenzstroms verantwortlich [39].

Es liegen ebenfalls einige Untersuchungen zur Schichtstruktur auf Kupfer in anderen nitrathaltigen Lösungen vor. So findet *Landolt* heraus, dass der Beginn der Glanzbildung auf Kupfer in Kaliumnitrat mit der Bildung einer Salzsicht einhergeht [8]. Bereits vorher ist bei der Untersuchung des gleichen Systems von einer Ablagerung von Salzkristallen bei Überschreitung des Löslichkeitsproduktes die Rede [26].

Einen anderen Ansatz stellen *Lohrengel* et al. bei der Untersuchung von Stahl in Natriumnitrat vor [64–66, 175]. Hier wird die Diffusionsschicht als eine Duplexstruktur beschrieben. Hierbei wurde von einer kompakten Oxidschicht ausgegangen, welche wiederum von einer viskosen Schicht bedeckt wird [64–66, 175]. Bei geringen Stromdichten ($i < 15 \text{ A/cm}^2$) liegt auf der Oberfläche eine Schicht

ähnlich Eisen-(III)-Oxid vor [66]. Mit steigender Stromdichte verändert sich die Zusammensetzung zu Eisen-(II, III)-Oxid. Diese Schicht ist leitfähig und löst sich in den Elektrolyt auf, während sie an der Grenzschicht *Metall/Oxid* gebildet wird [64]. Infolge der starken Auflösung bildet sich wiederum eine viskose Schicht Eisennitrat auf dem Oxid aus [64, 66].

Auf Basis der Ergebnisse der in dieser Arbeit erfolgten Untersuchungen kann eine passivierende Oxidschicht ausgeschlossen werden, da die Kupferauflösung aus dem Aktivbereich heraus startet und kein Absinken der Stromdichte während der Potentialerhöhung zu verzeichnen ist (Abschnitt 3.2). Bei sehr hoher Stromdichte bildet sich eine übersättigte Schicht Kupfernitrat. Jedoch fällt dieses Salz nicht in Form einer kompakten Schicht aus, sondern bildet einen hochviskosen Film [75, 144].

Lohrengel et al. zeigten, dass der Schmelzpunkt des oben erwähnten Eisennitrats weit unter 100°C liegt [64, 66]. Diese Schmelze bleibt auch bei Abkühlen auf Raumtemperatur flüssig und bildet einen honigartigen, viskosen Film [64, 66].

Selbst ausgeführte analoge Versuche mit Kupfernitrat ergaben eine Schmelztemperatur von etwa 114°C [144]. Jedoch verfestigte sich die Substanz durch Abkühlen innerhalb von einer Minute. Raman-Messungen zeigten, dass das Kupfernitrat vor dem Schmelzen und nach der Verfestigung vollständig kristallin war [144].

Trotzdem sollte aufgrund der hohen Dynamik des Massetransports eine kompakte und kristalline Salzablagerung auszuschließen sein. Die Lebensdauer eines Ions auf einem Gitterplatz beträgt bei dieser hohen Stromdichte im Schnitt weniger als $10\ \mu\text{s}$ [66]. Weiterhin ist die Kristallisationsrate dieser Schichten zu gering für eine Ausfällung [12]. Simulationen von *Lohrengel* et al. verdeutlichen, dass die Konzentration der viskosen Schicht beim ECM-Prozess weit über das Löslichkeitsprodukt hinausgehen kann [66].

Für die transportlimitierende Spezies kommt das gelöste Kation und das Akzeptor-Anion in Frage. Da im hier untersuchten Stromdichtebereich laut UV/VIS-Analyse eine scheinbare Wertigkeit $z_s > 1$ für die Kupferauflösung zu verzeichnen ist, stehen ausreichend Anionen für die Hydratation der Kationen zur Verfügung. Somit begrenzt im hier untersuchten Stromdichtebereich der Abtransport der gelösten Kationen die Kupferauflösung.

Zur Erläuterung der Topographieentwicklung im Fall der transpassiven Auflösung in Abbildung 5.9 wird von einer plan präparierten, chemisch geätzten Fläche (Abb. 5.9(a)) ausgegangen. So sind vor dem Experiment die Korngrenzen sichtbar und die Kornflächen erscheinen in verschiedenem Kontrast. Mit Beginn des elektrischen Strompulses kommt es sofort zu einem massiven Ma-

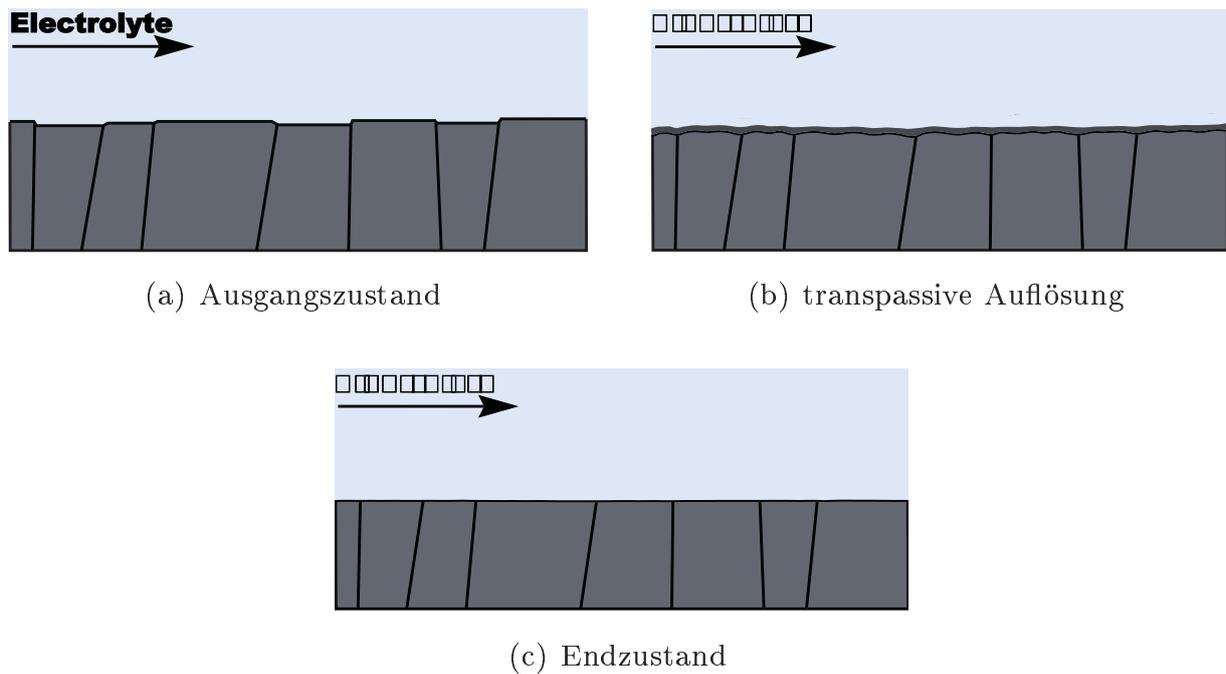


Abbildung 5.9: Schema zur Filmbildung und Topographieentwicklung im transpassiven Auflösungsbereich

terialabtrag. Dieser Abtrag führt zu einer Aufrauung der Oberfläche und ist in dieser frühen Phase mit einer aktiven Auflösung vergleichbar (vgl. Abb. 5.2(b)). Infolge der hohen Abtragsrate wird der Elektrolyt stark eingetrübt. Die Strömung ist dabei nicht in der Lage, ausreichend Edukte an die Oberfläche heranzutragen und die Produkte vollständig abzuführen.

Als Folge bildet sich eine an Reaktionsprodukten übersättigte Schicht bzw. eine stark an Edukten verarmte Zone, wie in Abbildung 5.9(b) dargestellt [1, 20, 23, 24, 28, 38, 43, 47, 49, 50, 52, 64–66, 176]. Dieser Bereich unterscheidet sich in Leitfähigkeit, Viskosität und Zusammensetzung deutlich vom Elektrolyt. Dies führt zu einer Reglementierung des Materialabtrags. So wird aufgrund eines größeren Konzentrationsgradienten bevorzugt an den Stellen der Oberfläche Material abgetragen, über denen diese Schicht dünner im Vergleich zu anderen Stellen ist [39, 44, 46]. Dadurch kommt es zu einer Einebnung oder Politur der Oberfläche, was in Abbildung 5.9(c) angedeutet ist. Hier spielt also nicht die Oberflächenenergie des abgetragenen Bereiches die entscheidende Rolle, sondern der An- bzw. Abtransport der Reaktionspartner [23, 38, 65].

Der Übergang zwischen aktiver und transpassiver Auflösung ist dabei auf mikroskopischer Skala stets scharf und bestätigt das Einsetzen einer massentransportkontrollierten Glanzbildung [28]. Diese Aussage konnte mit eigenen Streu-

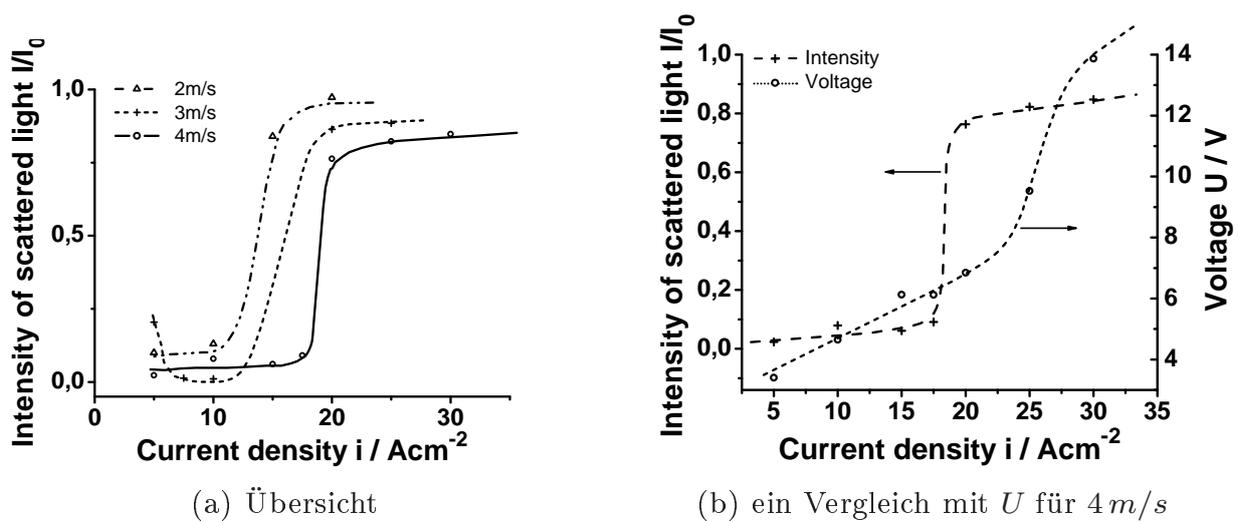


Abbildung 5.10: Auftragung des gestreuten Laserlichts nach dem Experiment in Abhängigkeit von der angelegten Stromdichte (a) für mehrere Strömungsgeschwindigkeiten und (b) im Vergleich zur Spannung U

lichtmessungen als semiquantitatives Maß zur Oberflächenrauheit bestätigt werden. Dabei wurde auf die vorhandene Laserapparatur aus Abbildung 2.1(a) zurückgegriffen.

Mit der Darstellung des Quotienten l/l_0 aus detektierter Intensität des reflektierten Laserstrahls nach und vor dem Experiment waren Rückschlüsse auf die Entwicklung der Rauheit infolge des Materialabtrags möglich. In Abbildung 5.10(a) ist das Ergebnis der Laserstreulichtmessung aufgetragen. Dabei wurde die Intensität l_0 des Streulichts gemessen bevor die Zelle mit dem Glasdeckel verschlossen wurde. Nach dem Versuch wurde die Zelle wieder geöffnet und die Intensität l bestimmt.

Im Allgemeinen wird ein Anstieg des Verhältnisses l/l_0 bei Überschreiten einer bestimmten Stromdichte deutlich. Dieser Übergang ist sehr scharf und variiert mit der Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyts. Dabei fällt der Verlauf der Intensität bei $v_l = 4\text{ m/s}$ durch die kleine Schrittweite der Stromdichte besonders detailliert aus.

Während bei geringen Stromdichten die Intensität der Laserreflexion infolge der makroskopischen Aufrauung der Oberfläche um etwa eine Größenordnung zurückgeht, bleibt sie durch die Einebnung bei massentransportkontrolliertem Abtrag auf einem hohen Niveau von etwa $l/l_0 = 0.8$. Der Wert steigt jedoch bei weiterer Erhöhung der Stromdichte nicht mehr an. Ursache ist die Ausbildung einer Topographie, welche nicht auf die charakteristische Politur zurückzuführen ist.

Dieses Phänomen wird im transpassiven Bereich der Stromdichte durch das pitting verursacht.

Durch einen Vergleich der Abbildung 5.10(a) mit dem Diagramm in Abbildung 3.10 fällt auf, dass der Übergang der aktiven in die transpassive Auflösung im Fall der Laserstreulichtmessung bei geringeren Stromdichten stattfindet. Dieser Umstand ist in Abbildung 5.10(b) für eine Strömungsgeschwindigkeit von $v_l = 4 \text{ m/s}$ verdeutlicht. Hier erscheint der Übergang bei der Lasermessung zwischen den Werten $i = 17.5 \text{ A/cm}^2$ und $i = 20 \text{ A/cm}^2$. Im Gegensatz dazu wird der Übergang bei der Spannung erst oberhalb von 20 A/cm^2 erkennbar. Dafür ist eine mit steigender Spannung zunehmende Glanzbildung im oberen Bereich der aktiven Auflösung verantwortlich. Bereits einige Volt vor dem Übergang bildet sich eine sehr dünne Diffusionsschicht, die kurz vor der Sättigung steht. Die Dicke δ dieser Schicht ist geringer als die Höhenunterschiede der Oberfläche. Dadurch werden hier trotz eines orientierungsabhängigen Abtrags bereits die mikroskopisch erhabenen Bereiche stärker aufgelöst.

Der Unterschied zur Einebnung ist in Abbildung 5.11 gezeigt. Während die mikroskopische Glanzbildung aufgrund einer dünnen Diffusionsschicht (Abb. 5.11(a)) bereits im Aktivbereich einsetzen kann, ist für eine makroskopische Einebnung eine Diffusionsschicht (Schicht von Reaktionsprodukten) notwendig, die höher ist, als die abzutragenden Unebenheiten (Abb. 5.11(b)). Die Glanzbildung stellt eine Beseitigung der Rauheit $< 1 \mu\text{m}$ dar, während die Einebnung eine Beseitigung der Rauheit $> 1 \mu\text{m}$ bedeutet [39].

Die zunehmende Glanzbildung im Aktivbereich ist in Abbildung 5.12 für verschiedene Stromdichtewerte dokumentiert. Auf der linken Seite ist die Probenoberfläche nach dem Experiment mit einem Mikroskop bei $250\times$ Vergrößerung dargestellt. Rechts ist die gleiche Oberfläche mit $500\times$ Vergrößerung gezeigt. In

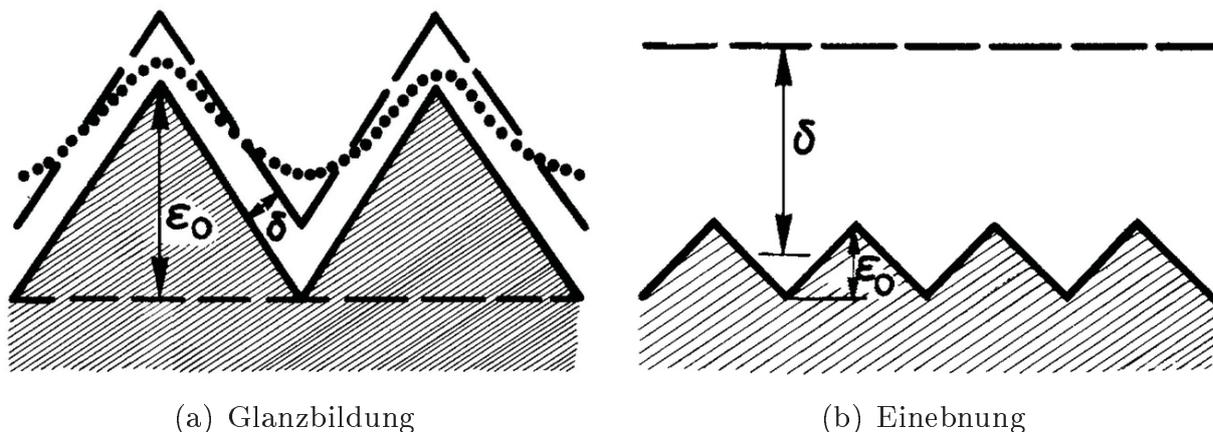


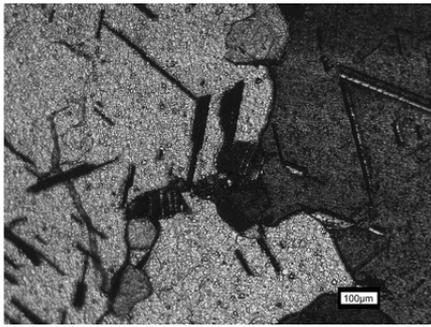
Abbildung 5.11: Schematische Darstellung des Unterschiedes zwischen (a) der Glanzbildung und (b) einer Einebnung [39]

Abbildung 5.12(a) ist eine sehr matte und raue Oberfläche sichtbar. Die verschiedenen Kornorientierungen werden aufgrund unterschiedlichen Kontrasts deutlich. Die höhere Auflösung in Abbildung 5.12(b) zeigt neben einheitlich diffus glänzenden Körnern auch Bereiche, die beinahe schwarz erscheinen. Vergleicht man nun die Oberfläche in Abbildung 5.12(c) mit der Darstellung darüber, so erscheint die matte Oberfläche auf mikroskopischer Skala bereits weniger rau und zeigen einen gewissen Glanz. In der hohen Auflösung rechts daneben ist die Kornfläche auch in dunkleren Bereichen sichtbar. Zusätzlich sind einzelne Körner mit vollständig polierter Oberfläche erkennbar. Trotzdem sind die Körner durch ihre Grenzen deutlich voneinander getrennt.

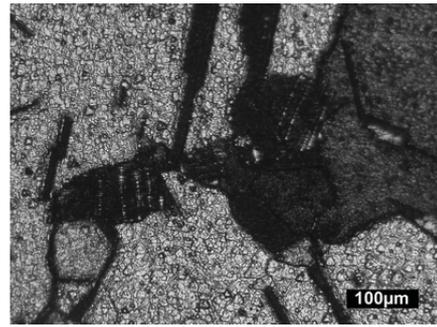
Abbildung 5.12(e) zeigt die Oberfläche nach der Bearbeitung mit $i = 20 \text{ A/cm}^2$. Bei dieser Vergrößerung wird sichtbar, dass ein großer Teil der Oberfläche einheitlich glänzt. Neben deutlichen Strömungsstreifen bleibt im linken oberen Bereich die Kornstruktur erkennbar. Die wahrscheinliche Ursache ist hier eine Inhomogenität in den Strömungsbedingungen durch eine nichtideale Probeneinpassung in den Dichtschauch. Dadurch wurde ein Bereich der Probe von der Elektrolytströmung abgeschottet. Bei höherer Vergrößerung (Abb. 5.12(f)) werden die Korngrenzen auch im glänzenden Bereich deutlich. Die Kornflächen wurden vollständig eingeebnet, liegen jedoch in verschiedenen Höhen. Ihre Grenzen bleiben als Stufen erkennbar.

Bei $i = 25 \text{ A/cm}^2$ erscheint bei $250\times$ Vergrößerung in Abbildung 5.12(g) die gesamte Oberfläche einheitlich glänzend. Daneben ist in Abbildung 5.12(h) eine starke Unterdrückung der orientierungsabhängigen Auflösung erkennbar. Die einzelnen Körner sind größtenteils nur noch farblich aufgrund der zeitverzögerten Mikroskopaufnahme unterscheidbar.

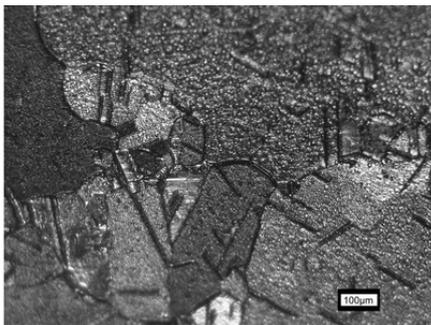
Anhand dieser Gegenüberstellung kann die Verschiebung des Übergangs bei den unterschiedlichen Messgrößen in Abbildung 5.10(b) erklärt werden. Die Lasermessung fand mit einem Spotdurchmesser von etwa 3 mm statt. Aus diesem Grund konnte nur ein für die Gesamtoberfläche repräsentativer Messwert detektiert werden. Während bei einer Stromdichte von $i = 17.5 \text{ A/cm}^2$ der Großteil der Oberfläche rau ist, ändert sich im Vergleich dazu bei höheren Werten die Oberflächenbeschaffenheit deutlich. Ein großflächiger Glanz kann beobachtet werden und die Kurve des reflektierten Laserlichts steigt stark an. Dem Spannungsverlauf nach zu urteilen, befindet sich die Auflösung bei $i = 20 \text{ A/cm}^2$ noch im Aktivbereich. Die einzelnen Körner bleiben bei dieser Stromdichte durch die abgestuften Korngrenzen unterscheidbar. Dies verdeutlicht einen weiterhin orientierungsabhängigen Abtrag. Ihre Kornflächen zeigen jedoch bereits einen für den Transpassivbereich typischen Glanz, was zur Reflexion des Laserlichts mit hoher Intensität führt.



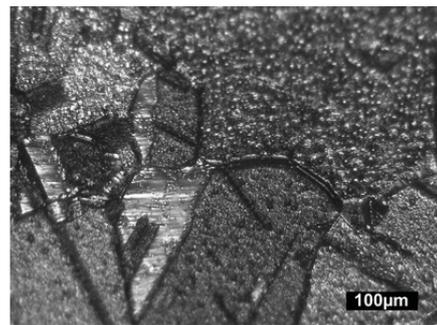
(a) nach Bearbeitung bei $15 A/cm^2$



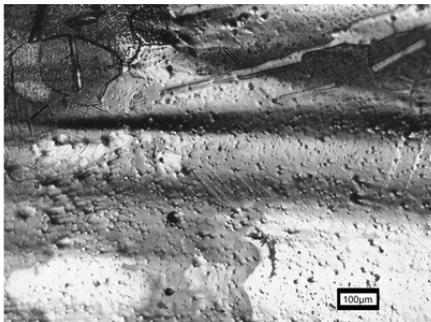
(b) nach Bearbeitung bei $15 A/cm^2$



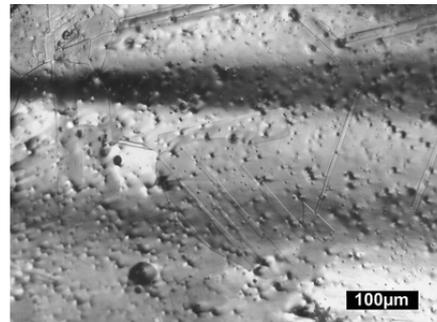
(c) nach Bearbeitung bei $17.5 A/cm^2$



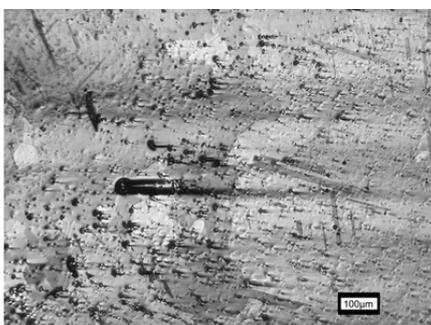
(d) nach Bearbeitung bei $17.5 A/cm^2$



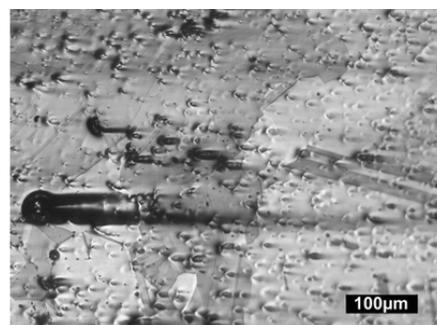
(e) nach Bearbeitung bei $20 A/cm^2$



(f) nach Bearbeitung bei $20 A/cm^2$



(g) nach Bearbeitung bei $25 A/cm^2$



(h) nach Bearbeitung bei $25 A/cm^2$

Abbildung 5.12: Dokumentation einer zunehmenden Glanzbildung auf der Oberfläche während der aktiven Auflösung

Betrachtet man mithilfe des REM nun die Oberfläche nach transpassiver Auflösung, wie in Abbildung 3.18(b) gezeigt, so erkennt man elektrochemisch nicht gelöste Einschlüsse als Ursache für die Oberflächenfehler (pitting). Sie verhindern ein weiteres Ansteigen des Signals der Laserstreulichtmessung. Das Schema in Abbildung 5.13 soll den Vorgang dieser Topographieentwicklung verdeutlichen.

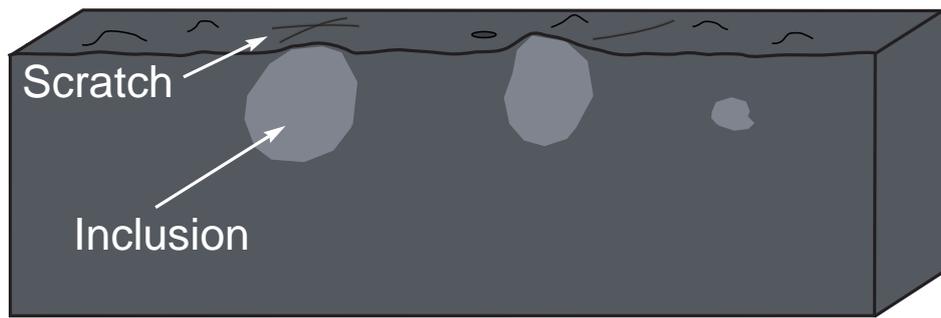
Der Ausgangszustand der Oberfläche in Abbildung 5.13(a) zeigt eine mechanisch plan polierte Oberfläche, auf der noch geringe Kratzspuren sichtbar sind. Weiterhin sind geringfügige Erhebungen sichtbar, welche auf oberflächennahe Partikel zurückzuführen sind. Eventuell vorhandene Poren können durch mechanisch herausgelöste Einschlüsse verursacht werden. Der Großteil der Verunreinigungen ist zu diesem Zeitpunkt jedoch im Material eingeschlossen.

Nach dem Schließen des Stromkreises wird kontinuierlich Material von der Oberfläche abgetragen. Auf diese Weise nähern sich die vorhandenen Einschlüsse immer weiter dem Elektrolyt an. Erste Anzeichen für das Austreten eines Partikels ist das Öffnen einer neuen Pore, wie in Abbildung 5.13(b) angedeutet. Waren an verschiedenen Bereichen der Oberfläche im Ausgangszustand nur geringe Erhebungen erkennbar, so stehen dort nun die Einschlüsse aus dem Material hervor und verursachen Turbulenzen im Elektrolyt, welcher über die Materialoberfläche strömt [144]. Deshalb können hinter ausreichend großen Partikeln Strömungstreifen entstehen (Abb. 5.13(b)), da in diesen Bereichen andere hydrodynamische Bedingungen herrschen. Anhand der entstehenden, länglichen Vertiefungen wird zudem die Strömungsrichtung erkennbar [144].

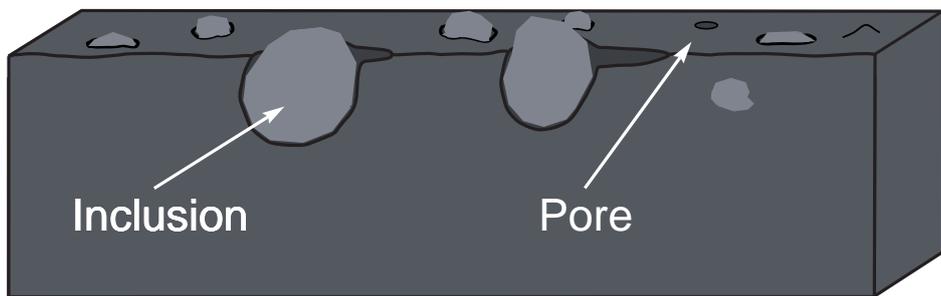
Die elektrochemischen Bedingungen in der Nähe der oxidischen Einschlüsse führen wie bereits diskutiert zu deren Unterspülung, wodurch sie im weiteren Verlauf aus der Oberfläche herausfallen und weggespült werden. Dieser Zustand soll in Abbildung 5.13(c) dargestellt sein. Der Rand der entstandenen Löcher wird durch den Prozess verrundet. Infolge des nun fortwährenden Elektrolytaustauschs auch in der Tiefe des Lochs wird diese Unebenheit im weiteren Verlauf des Prozesses abgetragen.

In Abbildung 5.13(d) ist der Endzustand der Oberfläche nach dem Materialabtrag schematisch dargestellt. Abgesehen von den durch die Einschlüsse verursachten Fehler ist die Oberfläche infolge des transpassiven Materialabtrags poliert. Die Strömungstreifen vormaliger Partikel sind durch den Poliereffekt abgetragen worden, während an der Oberfläche liegende Verunreinigungen erkennbar bleiben.

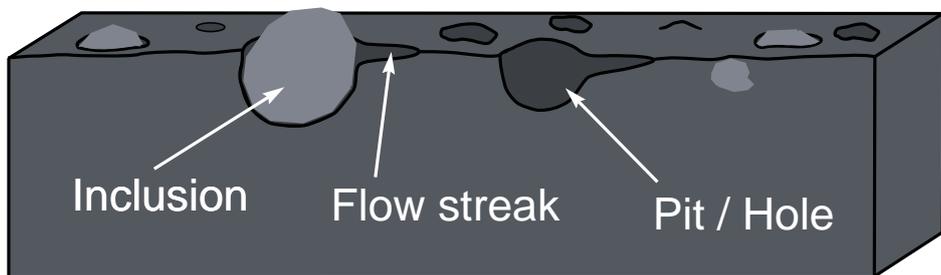
Im Gegensatz zum bereits beschriebenen Aktivbereich wird bei transpassiver Kupferauflösung in-situ keine Gasentwicklung beobachtet. Am Ende eines Strompulses mit transpassiver Auflösung mit einer Stromdichte bis zu $i = 100 \text{ A/cm}^2$



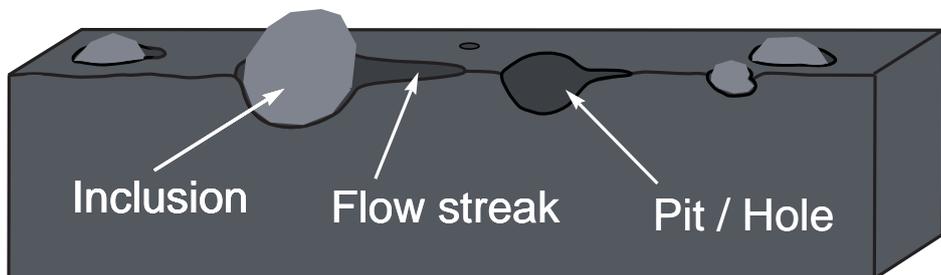
(a) Ausgangszustand



(b) direkt nach Beginn



(c) nach gewisser Zeit



(d) Endzustand

Abbildung 5.13: Schema zur Topographieentwicklung während der transpassiven Auflösung

kann die Spannung Werte um $U \approx 37\text{ V}$ erreichen. Somit wird ebenfalls der Potentialbereich der Sauerstoffentwicklung durchlaufen.

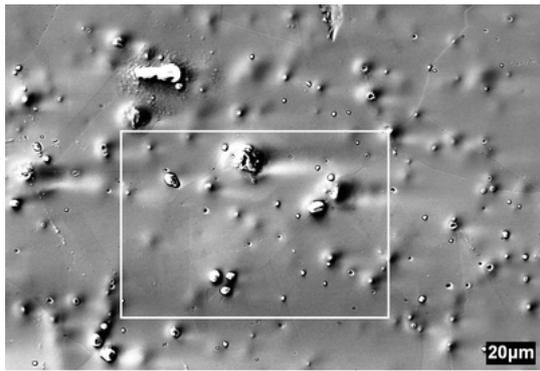
Im Fall hoher Stromdichten kommt es zur Bildung einer Oberflächenschicht anderer Zusammensetzung. Diese Schicht von Reaktionsprodukten wird aufgrund des hohen Stromflusses trotz des Oxides im Ausgangszustand durch Kupferauflösung noch vor Erreichen des Standardelektrodenpotentials $E_{\text{O}_2}^0$ der Sauerstoffentwicklung gebildet. Dadurch steht keine ausreichende Menge an Wasser zur Verfügung, um Gasblasen sichtbarer Größe zu entwickeln. Stattdessen wird dieses Wasser zur Hydratisierung der gelösten Metallionen benötigt. Es setzt ein massentransportkontrollierter Vorgang ein, der zu einer Verarmung der Schicht an freiem Wasser führt. Viele Wassermoleküle sind bereits gebunden oder reagieren mit gelösten Kationen.

Trotzdem sind Anzeichen einer Sauerstoffentwicklung in Form der bereits diskutierten Unterspülung der Oxidpartikel in Abbildung 5.14 sichtbar. Hier ist eine polierte Oberfläche nach der Bearbeitung im transpassiven Stromdichtebereich erkennbar. Aus diesem Grund fallen in Abbildung 5.14(a) die Verunreinigungen als einzige Oberflächenstörung sofort auf. Betrachtet man den eingerahmten Bereich mit einer stärkeren Vergrößerung ($1000\times$) in Abbildung 5.14(b), ist hier jedes Stadium des oben beschriebenen Modells zu erkennen. Die noch geschlossenen Verunreinigungen (*A*) sind vertreten, ebenso das offene und ausgehöhlte Partikel (*B*), unterwanderte Partikel (*C*) bis nach dem Ausspülen nur ein pit zurückbleibt (*D*). Die Situation soll mit einer schematischen Darstellung in Abbildung 5.15 geschildert werden.

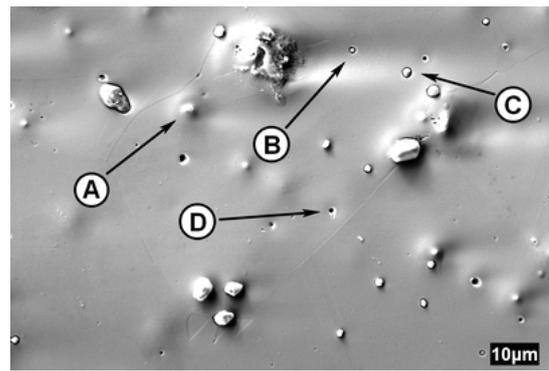
Der Ausgangszustand ist in Abbildung 5.15(a) gezeigt. Die oxidische Verunreinigung liegt noch unterhalb der Metalloberfläche, welche im transpassiven Stromdichtebereich abgetragen wird. Aus diesem Grund liegt eine übersättigte Schicht auf der Oberfläche vor, die verarmt an freiem Wasser ist.

Durch die fortschreitende Materialbearbeitung wird das Partikel im weiteren Verlauf freigelegt und bekommt Kontakt zur übersättigten Produkteschicht, wie in Abbildung 5.15(b) skizziert. Die wenigen freien, in der Schicht befindliche Hydroxidionen werden an der kleinen offenen Partikelfläche oxidiert, wodurch sich Sauerstoff bildet. Durch die geringe Konzentration bilden sich jedoch keine großen Blasen. Vielmehr wird der gebildete Sauerstoff in der übersättigten Schicht gelöst, da hier praktisch kein Sauerstoff vorhanden ist [65, 66]. Dieser Vorgang soll in den Abbildungen 5.15 durch den Zerfall einer großen Gasblase zu mehreren kleinen verdeutlicht werden.

Infolgedessen verändert sich die Zusammensetzung der Produkteschicht in dem Bereich nahe des Partikels. *Hänig* beschreibt die Struktur als *schaumartig*, wodurch die Viskosität der Schicht an dieser Stelle verringert wird [29]. Dies erleichtert den An- und Abtransport der Ionen und fördert neben der

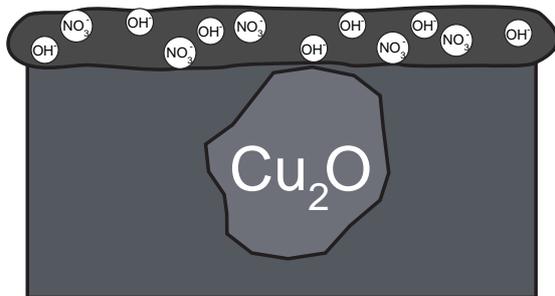


(a) transpassiv aufgelöste Oberfläche

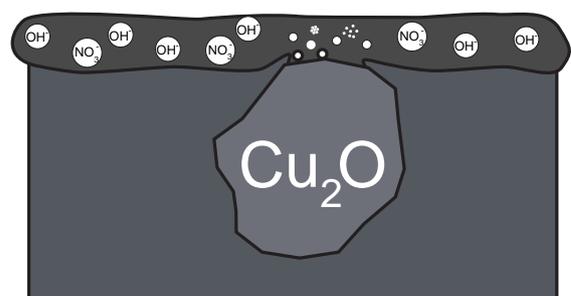


(b) Detailaufnahme mit Einschlüssen

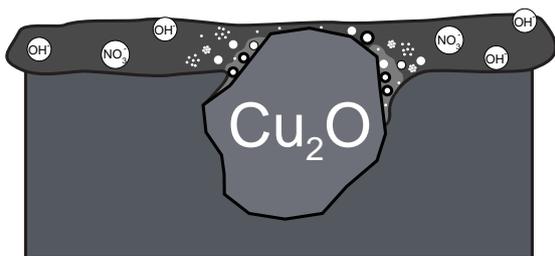
Abbildung 5.14: Beispiele von sichtbaren Einschlüssen an der Oberfläche nach transpassiver Auflösung



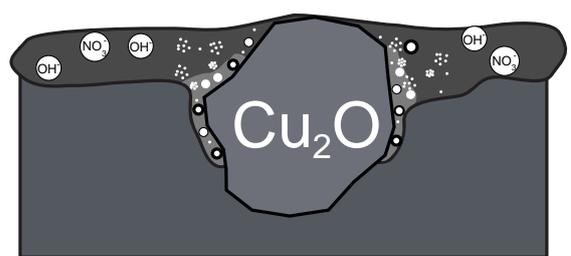
(a) Verunreinigung des Materials



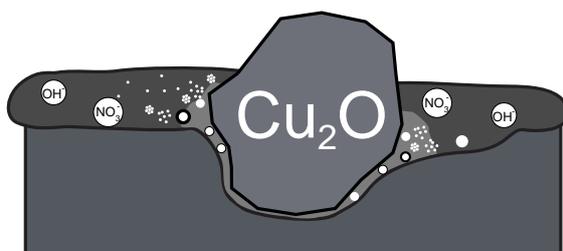
(b) Materialabtrag durch ECM



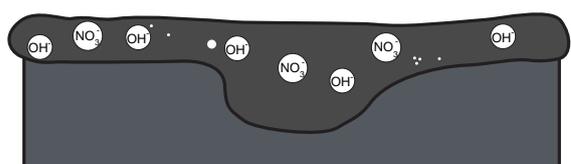
(c) Sauerstoffentwicklung



(d) Aushöhlung



(e) Unterwanderung



(f) pitting mit Strömungsreifen

Abbildung 5.15: Schematische Darstellung der Sauerstoffentwicklung an oxidischen Einschlüssen bei transpassiver Auflösung

Materialauflösung ebenfalls die Sauerstoffentwicklung. Die geringere Viskosität soll durch einen helleren Bereich um das Partikel herum verdeutlicht werden (Abbn. 5.15(c)-(e)).

Durch den fortlaufenden Materialabtrag vergrößert sich die vom Partikel freigelegte Fläche und somit der Bereich der in ihrer Zusammensetzung veränderten Produkteschicht. Wie bereits für die Sauerstoffentwicklung im Aktivbereich beschrieben, fördert die Bildung von Gasblasen den Materialabtrag. Auch hier wird, wie in Abbildung 5.15(c) und (d) gezeigt, das Partikel mehr und mehr untergraben. Jedoch ist hier im Vergleich zur aktiven Auflösung die Grabenbreite wesentlich geringer. Dies lässt sich mit der Menge des gebildeten Sauerstoffs und damit ebenfalls mit der Größe der Gasblasen erklären.

Der deutlich höhere Abtrag im transpassiven Bereich führt dazu, dass das freigelegte Partikel wesentlich schneller herausgespült wird und somit auch für eine kürzere Dauer Kontakt zur Produkteschicht hat. Das begrenzt zusätzlich die Menge des entwickelten Sauerstoffs. Rechts neben dem offen liegenden Partikel bildet sich zunehmend ein Strömungsstreifen durch eine Störung des Strömungsfeldes aufgrund des Partikels (siehe Abschnitt 5.2).

Die Aushöhlung und Unterspülung der Einschlüsse zeigt, dass während der transpassiven Auflösung dennoch eine Sauerstoffentwicklung stattfindet. In diesem Stromdichtebereich findet eine allgemeine Einebnung der Oberfläche statt, somit auch keine bevorzugte Auflösung der Korngrenzen oder anderer Bereiche erhöhter Oberflächenenergie. Der verstärkte Materialabtrag um die Verunreinigungen herum lässt sich somit nur durch die Unterstützung von Gasblasen in Form von Sauerstoff erklären.

6 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer elektrochemischen Durchflusszelle zur optischen In-situ-Untersuchung der anodischen Auflösung von elektrisch leitfähigen Werkstoffen unter ECM-nahen Bedingungen. Die Funktionalität dieser Zelle sollte am System *Kupfer/Natriumnitrat* nachgewiesen werden.

Die Herausforderung bestand darin, eine Möglichkeit zu finden, die Probenoberfläche während des Prozesses unter realen Bedingungen zu beobachten. Das bedeutet das Problem zu lösen, die Oberfläche eines Werkstoffes sichtbar zu machen, während diese planparallel und mit einem Abstand im μm -Bereich zur Gegenelektrode angeordnet ist. Zusätzlich muss sich die Probenoberfläche in einem geschlossenen System befinden, da durch den Spalt zwischen den Elektroden ein Elektrolyt mit einer hohen Geschwindigkeit strömen soll.

Die Idee war, die präparierte Stirnseite einer Stabprobe in den Boden einer Durchflusszelle einzulassen. Gegenüber wurde nach mehreren Entwicklungsiterationen eine runde Gegenelektrode in den Zelldeckel platziert. Im Zentrum dieser Kathode ist ein rundes Sichtfenster mit einem Durchmesser von $300\ \mu\text{m}$ integriert. Die Aussparung erlaubt die Beobachtung der Vorgänge auf der Anodenfläche während des ECM-Prozesses mittels eines Mikroskops.

Simulationen zeigten den Einfluss dieses Sichtfensters auf die Homogenität des elektrischen Feldes zwischen den Elektroden. So konnte ein optimaler Elektrodenabstand von $350\ \mu\text{m}$ als Kompromiss zwischen dem auftretenden Spannungsabfall im Elektrolyt und der Störung der idealen Feldverteilung gefunden werden.

Bei diesem Arbeitsabstand ist die Stromdichte über der gesamten Anodenfläche nahezu konstant. Damit kann der sichtbare Bereich der Probe als repräsentativ für die gesamte Oberfläche angesehen werden. Auf diese Weise wird die optische In-situ-Untersuchung und somit die zeitaufgelöste Dokumentation, Identifizierung und Differenzierung nichtstationärer und zeitabhängiger Vorgänge unter realen Bedingungen möglich.

Mit der vorliegenden Ausstattung können Ströme von $25\ \text{A}$ bzw. Spannungen von $63\ \text{V}$ realisiert werden. Dabei beträgt die maximale Strömungsgeschwin-

digkeit 12 m/s . Die Dokumentation der Anodenvorgänge erfolgt mit einer Bildfrequenz von 25 fps mittels einer Kamera, welche auf ein Mikroskop montiert ist.

Um den Entwicklungserfolg nachweisen zu können, fanden Beobachtungen der Topographieentwicklung in Abhängigkeit einer Stromdichte zwischen $5\text{--}100\text{ A/cm}^2$ und Strömungsgeschwindigkeiten von $1\text{--}10\text{ m/s}$ am Beispiel von Kupfer statt. Mithilfe des EBSD (*Electron Backscattering Defraction*) wurde eine Korrelation zwischen Orientierung des betrachteten Korngefüges und resultierender Topographie untersucht.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass man stromdichteabhängig zwischen zwei Auflösungsbereichen unterscheiden muss. Der Übergang ist mit einer markanten Verschiebung der Kurve im i - U -Diagramm verbunden. Bei kleinen Stromdichten liegt eine lineare Abhängigkeit der Spannung vor. Oberhalb des Übergangs ist diese Abhängigkeit neben einem größeren Anstieg zusätzlich zu höheren Werten verschoben.

Die Änderung in der Spannungskurve wird durch einen, bereits in der Literatur bekannten, Übergang von aktiver Auflösung hin zum Materialabtrag im Transpassiven verursacht. Dieser Übergang ist in mehreren unabhängigen Auftragsungen von experimentellen oder berechneten Daten eindeutig identifizierbar. Der Stromdichtebereich ist dabei abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyts.

Die optische Analyse zeigt, was in diesen unterschiedlichen Stromdichtebereichen während des Prozesses auf der Materialoberfläche abläuft. Im Aktivbereich erkennt man einen orientierungsabhängigen Auflösungsprozess. Hier werden bevorzugt die Korngrenzen herausgearbeitet sowie Gitterstörungen und andere Kristalldefekte abgetragen. Der Auflösungsprozess an Körnern mit einer Orientierung nahe $\{111\}$ scheint an Versetzungsstufen zu beginnen und sich über die gesamte Kornfläche auszubreiten.

Im Vergleich dazu haben $\{100\}$ -orientierte Körner eine höhere Auflösungsrate und sind durch eine ebene Oberfläche gekennzeichnet. Körner anderer Orientierung erscheinen mehr oder weniger rau, bilden je nach Verkippung des $\{001\}$ -Vektors gegenüber der Oberflächennormalen eine terrassenartige Struktur aus. Die makroskopische Rauheit nimmt durch diesen Abtragsmechanismus zu.

Neben der Topographieentwicklung konnte mithilfe der Durchflusszelle zur In-situ-Beobachtung während der aktiven Auflösung von Kupfer erstmals die Bildung von Gasblasen nachgewiesen werden. Vorrangig wurde die Bildung und das Wachstum der Gasblasen auf Körnern der Orientierung nahe $\{111\}$ beobachtet. Die Ursache ist eine Sauerstoffentwicklung, welche nur während des

ersten Pulses auftritt und noch in dessen Verlauf abklingt. Dieses Phänomen war für Kupfer bisher nicht aus der Literatur bekannt. Einflüsse von Nebenreaktionen konnten bis dahin nur über die Bestimmung der Stromeffizienz berechnet werden. Im Fall von Kupfer lag diese stets nahe 100 %.

Mit Überschreiten einer Grenzstromdichte kommt es zur Änderung des Abtragsverhaltens. Verursacht wird diese durch eine Anreicherung von Reaktionsprodukten in der Grenzschicht zwischen Oberfläche und Elektrolyt. Mit Überschreiten der Sättigungsgrenze ändert sich der Abtragsmechanismus, da nun die Diffusion der verschiedenen Spezies durch die entstandene viskose Schicht die Abtragungsgeschwindigkeit bestimmt und nicht mehr der Durchtrittswiderstand der Anode. Dies bedingt eine Oberflächeneinebnung unabhängig von der kristallographischen Substratorientierung, da die Kationen von erhabenen Bereichen durch eine dünnere Schicht gelangen müssen, um den Elektrolyt zu erreichen.

Die resultierende Oberfläche ist eben, glänzend und es ist kein Einfluss der Mikrostruktur erkennbar. Die Oberflächenqualität wird nur durch lokal auftretende Störungen eingeschränkt. Es konnte nachgewiesen werden, dass dieses Phänomen durch im Material befindliche Einschlüsse entsteht. Diese Partikel lösen sich während des Prozesses nicht auf, sondern werden zuerst freigelegt, später unterhöhlt und schließlich herausgespült. Wenn sie aus der Oberfläche heraustreten, stören sie das lokale Strömungsprofil, wodurch hinter größeren Einschlüssen Strömungsstreifen gebildet werden.

Im Gegensatz zur aktiven Auflösung konnte bei höheren Stromdichten keine Sauerstoffentwicklung beobachtet werden. Es wurde jedoch auch hier ein Anhaltspunkt für die Bildung von Gasblasen gefunden.

Der verbrauchte Elektrolyt wurde für weitere Untersuchungen aufgefangen. Mithilfe einer UV/VIS-Spektrometrie konnten die Reaktionsprodukte der Kupferauflösung analysiert und mit theoretischen Werten verglichen werden. Das Ergebnis ist ein Verhältnis aus zweiwertiger und einfacher Oxidation, der scheinbaren Wertigkeit. Dieser Quotient sinkt kontinuierlich mit steigender Stromdichte zwischen 5 und 100 A/cm^2 von 2 auf 1.23. Der Übergang *aktiv/transpassiv* ist durch den Wechsel von exponentieller zu einer linearen Abhängigkeit gekennzeichnet. Berücksichtigt man die im Aktivbereich nachgewiesene Sauerstoffentwicklung, so sinkt zumindest bei geringen Stromdichten der Beitrag der zweiwertigen Ionen und damit die scheinbare Wertigkeit.

Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse wurde für die beobachteten Phänomene ein Modell erstellt.

Die Ergebnisse der hier vorgestellten Materialcharakterisierung zeigen, dass eine vollständige Untersuchung mithilfe der entwickelten Durchflusszelle und

dem vorliegenden Equipment möglich ist. Auf diese Weise konnte die analytische Lücke zwischen dem Ausgangszustand und dem Endzustand bei der elektrochemischen Bearbeitung geschlossen werden. Mit einem Sauerstoffnachweis im verbrauchten Elektrolyt könnte im nächsten Schritt die Stromeffizienz abgeschätzt werden.

Durch Kombination der In-situ-Untersuchung mit weiteren Untersuchungsmethoden wird eine vollständige und geschlossene wissenschaftliche Analyse der Werkstoffe bei anodischer Auflösung mit hohen Stromdichten möglich.

Danksagung

Diese Arbeit wurde am Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) in Dresden angefertigt. Ganz besonders möchte ich Herrn Prof. Dr. Michaelis für die Anregung der Arbeit, dem Interesse am Fortgang sowie die konstruktive Kritik danken.

Desweiteren möchte ich herzlich danken:

- Vor allem Herrn Dr. M. Schneider für die Begleitung dieser Arbeit, die vielen konstruktiven Diskussionen, die Anregungen und das Verständnis und die Unterstützung im Beruflichen und im Privaten. Für das, was ich von Ihnen lernen durfte.
- Frau M.Sc. N. Schubert für die umfangreiche experimentelle Unterstützung und die Durchführung der UV/VIS-Messungen.
- Herrn M.Sc. C. Lämmel für die elektrotechnische Unterstützung und die stetige Verbesserung der Messsoftware.
- Herrn Dipl.-Ing. S. Höhn für die EBSD-, EDX-Messungen und REM-Aufnahmen.
- Herrn Dr. W. Beckert und Herrn Dipl.-Ing. G. Ganzer für die Simulation der Strömungsbedingungen und der Feldlinienverteilung.
- Frau Dipl.-Ing. S. Richter für die Durchführung der abschließenden Experimente.
- Desweiteren Herrn Dr. T. Rabbow, Herrn Dr. U. Sydow, Frau Dipl.-Chem. U. Langklotz, Herrn M.Sc. M. Weiser, Herrn Dipl.-Chem. N. Junker und der gesamten Arbeitsgruppe „Elektrochemie“ für die lockere und freundliche Arbeitsatmosphäre, die vielseitige Unterstützung und Diskussionen.
- Der gesamten Büroetage für ein entspanntes Umfeld und allerlei Kurzweil.

Weiterhin möchte ich mich bei allen weiteren Mitarbeitern des Institutes für ihre Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima bedanken.

Ein besonderer, inniger und tiefster Dank geht an meine Eltern und meine Familie, dass ihr immer für mich da wart und seid, für den Rückhalt und die moralische Unterstützung.

7 Literaturverzeichnis

- [1] DATTA, M.: Anodic dissolution of metals at high rates. In: *IBM J. Res. Dev.* 37 (1993), S. 207–226
- [2] KOZAK, J.: Computer simulation system for electrochemical shaping. In: *J. Mater. Process. Technol.* 109 (2001), S. 354–359
- [3] PEREZ, Nestor: *Electrochemistry and Corrosion Science*. Kluwer Academic Publishers, Boston, 2004
- [4] KUTZ, Myer (Hrsg.): *Handbook of Environmental Degradation of Materials*. William Andrew Publishing, New York, 2005
- [5] BAMFORD, C.H. (Hrsg.) ; COMPTON, R.G. (Hrsg.): *Electrode Kinetics: Principles and Methodology*. Elsevier Science Publishers B.V. New York, 1986
- [6] BANNARD, J.: Electrochemical machining. In: *J. Appl. Electrochem.* 7 (1977), S. 1–29
- [7] LANDOLT, D. ; ACOSTA, R. ; MÜLLER, R.H. ; TOBIAS, C.W.: An Optical Study of Cathodic Hydrogen Evolution in High-Rate Electrolysis. In: *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970), S. 839–845
- [8] LANDOLT, D. ; MÜLLER, R.H. ; TOBIAS, C.W.: Crystallographic Factors in High-Rate Anodic Dissolution of Copper. In: *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971), S. 36–40
- [9] SCHNEIDER, M. ; SCHROTH, S. ; RICHTER, S. ; HÖHN, S. ; SCHUBERT, N. ; MICHAELIS, A.: In-situ investigation of the interplay between microstructure and anodic copper dissolution under near-ECM conditions - Part I: The active state. In: *Electrochim. Acta* 56 (2011), S. 7628–7636
- [10] EL-DEAB, M.S.: Electrochemical reduction of nitrate to ammonia at modified gold electrodes. In: *Electrochim. Acta* 49 (2004), S. 1639–1645
- [11] KATSOUNAROS, I. ; IPSAKIS, D. ; POLATIDES, C. ; KYRIACOU, G.: Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen on tin cathode at very high cathodic potentials. In: *Electrochim. Acta* 52 (2006), S. 1329–1338

- [12] MOSER, Stefan: *Mikrostrukturierung von Metallen durch elektrochemischen Abtrag mit gepulstem Strom (PECM)*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Diss., 2004
- [13] POURBAIX, M.: *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. 2nd Edition. NACE International, Houston, 1974
- [14] REYTER, D. ; CHAMOULAUD, G. ; BÉLANGER, D. ; ROUÉ, L.: Electrocatalytic reduction of nitrate on copper electrodes prepared by high-energy ball milling. In: *J. Electroanal. Chem.* 596 (2006), S. 13–24
- [15] BOCKRIS, J.O'M. ; KIM, J.: Electrochemical treatment of low-level nuclear wastes. In: *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997), S. 623–634
- [16] URETA-ZANARTU, S. ; YÁNEZ, C.: Electroreduction of nitrate ion on Pt, Ir and on 70 : 30 Pt : Ir alloy. In: *Electrochim. Acta* 42 (1997), S. 1725–1731
- [17] GOOTZEN, J.F.E. ; LEFFERTS, L. ; VAN VEEN, J.A.R.: Electrocatalytic nitrate reduction on palladium based catalysts activated with germanium. In: *Appl. Catal., A* 188 (1999), S. 127–136
- [18] WALTHER, Benjamin: *Produktanalyse beim Electrochemical Machining (ECM) von Ti-basierten Hartmetallen*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Diss., 2008
- [19] HOAR, T.P. ; ROTHWELL, G.P.: The influence of solution flow on anodic polishing. Copper in aqueous o-phosphoric acid. In: *Electrochim. Acta* 9 (1964), S. 135–150
- [20] DATTA, M. ; LANDOLT, D.: Surface Brightening during High Rate Nickel Dissolution in Nitrate Electrolytes. In: *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975), S. 1466–1472
- [21] BANNARD, J.: On the electrochemical machining of some titanium alloys in bromide electrolytes. In: *J. Appl. Electrochem.* 6 (1976), S. 477–483
- [22] AMIRKHANOVA, N.A. ; RAFIKOVA, L.G. ; TATARINOVA, O.M.: Anodic solution of Transition-Metal Carbides at high current densities. In: *Zashch. Met.* 19 (1983), Nr. 3, S. 412–414
- [23] LANDOLT, D. ; CHAUVY, P.-F. ; ZINGER, O.: Electrochemical micromachining, polishing and surface structuring of metals: fundamental aspects and new developments. In: *Electrochim. Acta* 48 (2003), S. 3185–3201

-
- [24] DATTA, M. ; LANDOLT, D.: Electrochemcial Machining under pulsed current conditions. In: *Electrochim. Acta* 26 (1981), S. 899–907
- [25] ROSSET, E. ; DATTA, M. ; LANDOLT, D.: Electrochemcial dissolution of stainless steels in flow channel cells with and without photoresist masks. In: *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990), S. 69–76
- [26] LANDOLT, D. ; MÜLLER, R.H. ; TOBIAS, C.W.: High Rate Anodic Dissolution of Copper. In: *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969), S. 1384–1390
- [27] LANDOLT, D.: Flow Channel Cell Apparatus for High Rate Electrolysis Studies. In: *Rev. Sci. Instrum.* 43 (1972), S. 592 – 595
- [28] DATTA, M. ; LANDOLT, D.: On the role of mass transport in high rate dissolution of iron and nickel in ECM eletrolytes - I. Chloride Solutions. In: *Electrochim. Acta* 25 (1980), S. 1255–1262
- [29] HÄNIG, Dorothee: *In-situ Untersuchungen der Topographieentwicklung von Werkstoffen bei elektrochemischer Parametervariation unter ECM-nahen Bedingungen*, Technische Universität Dresden, Diplomarbeit, 2008
- [30] SPITALSKY, Eugen: *Verfahren, den Oberflächen von Metallen und galvanischen Metallniederschlägen ein glänzend poliertes Aussehen zu geben*. 24.09.1910, deutsches Patent Nr. 225873
- [31] GUSSEFF, Vladimir: *Method and apparatus for the electrolytic treatment of metals*. 1928, britisches Patent Nr. 335003
- [32] GUSSEFF, Vladimir: *Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Bearbeitung von Metallen*. 24.11.1932, deutsches Patent Nr. 565765
- [33] JACQUET, P.A.: Electrolytic Method for obtaining Bright Copper Surfaces. In: *Nature* 135 (1935), S. 1076
- [34] SCHULZE, Günter ; BARGEL, H.-J. (Hrsg.): *Werkstoffkunde*. Springer-Verlag, Berlin, 2005
- [35] KIRCHNER, Viola: *Elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen*, Freie Universität Berlin, Diss., 2008
- [36] SCHMIDT, Volkmar M.: *Elektrochemische Verfahrenstechnik*. WILEY-VCH Verlag GmbH & KGaA, Weinheim, 2003
- [37] STÖVER, Michael: *Verfahren zur Erzeugung einer Strukturierung von Metallflächen sowie nach diesem Verfahren hergestellte Bauteile*. 16.03.2006, deutsches Patent DE102004044738A1

- [38] LANDOLT, D.: Fundamental Aspects of Electropolishing. In: *Electrochim. Acta* 32 (1987), S. 1–11
- [39] SAUTEBIN, R. ; LANDOLT, D.: Anodic Leveling under Secondary and Tertiary Current Distribution Conditions. In: *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982), S. 946–953
- [40] HAISCH, T. ; MITTEMEIJER, E.J. ; SCHULTZE, J.W.: On the influence of microstructure and carbide content of steels on the electrochemical dissolution process in aqueous *NaCl*-electrolytes. In: *Mater. Corros.* 53 (2002), S. 740–755
- [41] COLE, R.R. ; HOPENFELD, Y.: An investigation of electrolytic jet polishing at high current densities. In: *J. Eng. Ind. (B)* 85 (1963), S. 395–401
- [42] SAUTEBIN, R. ; LANDOLT, D.: Theoretical and Experimental Modeling of Surface Leveling in ECM under Primary Current Distribution Conditions. In: *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980), S. 1096–1100
- [43] JACQUET, P.A.: On the Anodic Behavior of Copper in Aqueous Solutions of Orthophosphoric Acid. In: *Trans. electrochem. Soc.* 69 (1936), S. 629 – 655
- [44] ELMORE, W.C.: Electrolytic Polishing. In: *J. Appl. Phys.* 10 (1939), S. 724–727
- [45] WALTON, H.F.: The Anode Layer in the Electrolytic Polishing of Copper. In: *J. Electrochem. Soc.* 97 (1950), S. 219 – 226
- [46] EDWARDS, J.: The Mechanism of Electropolishing of Copper in Phosphoric Acid Solutions. In: *J. Electrochem. Soc.* 100 (1953), S. 223C – 230C
- [47] GLARUM, S.H. ; MARSHALL, J.H.: The Anodic Dissolution of Copper into Phosphoric Acid I. Voltammetric and Oscillatory Behavior. In: *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985), S. 2872–2878
- [48] ROTHWELL, G.P. ; HOAR, T.P.: The influence of solution flow on anodic polishing - II. Magnesium in ethanolic o-phosphoric acid and nickel in aqueous sulphuric acid. In: *Electrochim. Acta* 10 (1965), S. 403–408
- [49] CHIN, D.-T.: Anodic Films and ECM Dimensional Control: A Study of Steel Electrodes In Solutions Containing *NaSO₄* and *NaClO₄*. In: *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972), S. 1043–1048

-
- [50] MAO, K.-W. ; CHIN, D.-T.: Anodic Behavior of Mild Steel in $NaClO_3$ at High Current Densities. In: *J. Electrochem. Soc.* 121 (1974), S. 191–194
- [51] DATTA, M. ; LANDOLT, D.: On the role of mass transport in high rate dissolution of iron and nickel in ECM electrolytes - II. Chlorate and nitrate Solutions. In: *Electrochim. Acta* 25 (1980), S. 1263–1271
- [52] GRIMM, R.-D. ; LANDOLT, D.: Salt films formed during mass transport controlled dissolution of iron-chromium alloys in concentrated chloride media. In: *Corros. Sci.* 36 (1994), S. 1847–1868
- [53] MÜLLER, W.J.: On the passivity of metals. In: *Trans. Faraday Soc.* 27 (1931), S. 737–751
- [54] HOAR, T.P. ; MOWAT, J.A.S.: Mechanism of electropolishing. In: *Nature* 165 (1950), S. 64–65
- [55] HOAR, T.P. ; FARTHING, T.W.: Solid films on the electropolishing anodes. In: *Nature* 169 (1952), S. 324–325
- [56] HOARE, J.P.: Anodic Polarisation Studies on Soft Iron in Some Concentrated Salt Solutions. In: *Nature* 219 (1968), S. 1034–1035
- [57] HOARE, J.P. ; LABODA, M.A. ; MCMILLAN, M.L. ; A.J. WALLACE, Jr.: An Investigation of the Differences Between $NaCl$ and $NaClO_3$ as Electrolytes in Electrochemical Machining. In: *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969), S. 199–203
- [58] HOARE, J.P.: Oxide Film Studies on Iron In Electrochemical Machining Electrolytes. In: *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970), S. 142–145
- [59] MAO, K.-W.: ECM Study in a Closed-Cell System I. $NaClO_3$. In: *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971), S. 1870–1876
- [60] CHIN, D.-T.: Anodic Mechanism of Electrochemical Machining: Study of Current Transient on a Rotating Electrode. In: *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971), S. 174–179
- [61] MAO, K.-W.: ECM Study in a Closed-Cell System II. $NaCl$, $NaClO_4$ and $NaNO_3$. In: *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971), S. 1876–1879
- [62] DATTA, M. ; MATHIEU, H.J. ; LANDOLT, D.: Anodic film studies on Nickel under high rate transpassive dissolution conditions. In: *Electrochim. Acta* 24 (1979), S. 843–850

- [63] DATTA, M. ; MATHIEU, H.J. ; LANDOLT, D.: AES/XPS Study of Transpassive Films on Iron in Nitrate Solution. In: *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984), S. 2484 – 2489
- [64] ROSENKRANZ, C. ; LOHRENGEL, M.M. ; SCHULTZE, J.W.: The surface structure during pulsed ECM of iron in $NaNO_3$. In: *Electrochim. Acta* 50 (2005), S. 2009–2016
- [65] LOHRENGEL, M.M. ; ROSENKRANZ, C.: Microelectrochemical surface and product investigations during electrochemical machining (ECM) in $NaNO_3$. In: *Corros. Sci.* 47 (2005), S. 785–794
- [66] LOHRENGEL, M.M. ; KLÜPPEL, I. ; ROSENKRANZ, C. ; BETTERMANN, H. ; J.W.SCHULTZE: Microscopic investigations of electrochemical machining of Fe in $NaNO_3$. In: *Electrochim. Acta* 48 (2003), S. 3203–3211
- [67] DAVYDOV, A.D. ; KLEPIKOV, R.P. ; MALOFEEVA, A.N. ; MOROZ, I.I.: Anodic Dissolution and Electrochemical Machining of Hard Alloys based on Chromium and Titanium Carbides. In: *Elektronnaya Obrabot. Mat.* 4 (1985), S. 11–14
- [68] BHATTACHARYYA, B. ; MITRA, S. ; BORO, A.K.: Electrochemical machining: new possibilities for micromachining. In: *Rob. Comput. Integr. Manuf.* 18 (2002), S. 283–289
- [69] KIRCHNER, V. ; CAGNON, L. ; SCHUSTER, R. ; ERTL, G.: Electrochemical machining of stainless steel microelements with ultrashort voltage pulses. In: *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001), S. 1721–1723
- [70] FÖRSTER, R. ; SCHOTH, A. ; MENZ, W.: Micro-ECM for production of microsystems with a high aspect ratio. In: *Microsyst. Technol.* 11 (2005), S. 246–249
- [71] DE SILVA, A.K.M. ; ALTENA, H.S.J. ; MCGEOUGH, J.A.: Precision ECM by Process Characteristic Modelling. In: *CIRP Ann.* 49 (2000), S. 151–155
- [72] HAISCH, T. ; MITTEMEIJER, E. ; SCHULTZE, J.W.: Electrochemical machining of the steel 100Cr6 in aqueous $NaCl$ and $NaNO_3$ solutions: microstructure of surface films formed by carbides. In: *Electrochim. Acta* 47 (2001), S. 235–241
- [73] DE SILVA, A.K.M. ; ALTENA, H.S.J. ; MCGEOUGH, J.A.: Influence of Electrolyte Concentration on Copying Accuracy of Precision-ECM. In: *CIRP Ann.* 52 (2003), S. 165–168

- [74] SCHNEIDER, M. ; HÄNIG, D. ; LÄMMEL, C. ; SCHROTH, S. ; MICHAELIS, A.: In-situ Investigations of the Surface-Topography und ECM-Conditions. In: SCHUBERT, A. (Hrsg.): *Proc. International Symposium on ElectroChemical Machining Technology*, Fraunhofer Verlag Stuttgart, 2007, S. 41–46
- [75] SCHNEIDER, M. ; SCHROTH, S. ; SCHUBERT, N. ; MICHAELIS, A.: In-situ investigation of the surface-topography during anodic dissolution of copper under near-ECM conditions. In: *Mater. Corros.* 63 (2012), S. 96–104
- [76] *www.pgo-online.com*. Mai 2012. – Internetauskunft
- [77] MESCHÉDE, Dieter (Hrsg.): *Gerthsen Physik*. Springer-Verlag, Berlin, 2006
- [78] STROPPE, Heribert: *Physik für Studenten der Natur- und Technikwissenschaften*. Fachbuchverlag, Leipzig, 1999
- [79] BOHL, Willi: *Technische Strömungslehre*. Vogel Buchverlag, Würzburg, 1991
- [80] BOLLRICH, Gerhard: *Technische Hydromechanik I*. Huss-Medien, Berlin, 2007
- [81] MASCHKE, Thomas: *Digitale Bildverarbeitung*. Springer-Verlag, Berlin, 2004
- [82] HERING, Ekbert ; MODLER, Karl-Heinz (Hrsg.): *Grundwissen des Ingenieurs*. 14. Auflage. Fachbuchverlag Leipzig, 2007
- [83] MAHLER, Gerhard: *Die Grundlagen der Fernsehtechnik*. Springer-Verlag, Berlin, 2005
- [84] *Werkstoff-Datenblätter Cu-ETP*. Deutsches Kupfer-Institut, 2005
- [85] KINOSHITA, K. ; LANDOLT, D. ; MÜLLER, R.H. ; TOBIAS, C.W.: Stoichiometry of Anodic Copper Dissolution at High Current Densities. In: *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970), S. 1246–1251
- [86] GLARUM, S.H. ; MARSHALL, J.H.: The Anodic Dissolution of Copper into Phosphoric Acid - II Impedance Behavior. In: *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985), S. 2878–2885
- [87] TSCHERNIN, Maksim: *Oberflächeneigenschaften von Zahnrestaurationsmaterialien*, Ludwig-Maximilians-Universität München, Diss., 2003

[88] HARTMUT WORCH

Werkstoffwissenschaft

Metallographisches, keramographisches und plastographisches Ätzen

Werkstofftechnik

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

Electrochim. Acta

Produktanalyse beim Electrochemical Machining

Elektrochemische und oberflächenanalytische Untersuchungen zur anodischen Deckschichtbildung auf Zinn und Kupfer/Zinn-Legierungen

ESCA ISS Electrochim. Acta

In situ STM Untersuchungen zur anodischen Deckschichtbildung auf niedrig indizierten Kupfer Einkristalloberflächen in alkalischer Lösung

Kupfer als Katalysator für die Partialoxidation von Methanol

*Cu
Electrochim. Acta*

Corros. Sci.

-
- [100] GRAUBNER, Swen: *Synthese und Charakterisierung von Kupferoxid-dünnschichten*, Justus-Liebig-Universität Giessen, Diss., 2010
- [101] TOSTMANN, Karl-Helmut: *Korrosion – Ursachen und Vermeidung*. Wiley-VCH Verlag Weinheim, 2001
- [102] LIDE, D.R. (Hrsg.): *Handbook of Chemistry and Physics*. 73rd Edition. CRC Press Inc., Boca Raton, 1993
- [103] BOCKRIS, J.O'M. ; ENYO, M.: Mechanism of electrodeposition and dissolution processes of copper in aqueous solutions. In: *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962), S. 1187–1202
- [104] SLAIMAN, Q.J.M. ; LORENZ, W.J.: Investigations of the kinetics of Cu/Cu^{2+} electrode using the galvanostatic double pulse method. In: *Electrochim. Acta* 19 (1974), S. 791–798
- [105] HURLEN, T. ; OTTESEN, G. ; STAURSET, A.: Kinetics of copper dissolution and deposition in aqueous sulphate solution. In: *Electrochim. Acta* 23 (1978), S. 39–44
- [106] DE AGOSTINI, A. ; SCHMIDT, E. ; LORENZ, W.J.: A rotating ring-disk study of dissolved $Cu(I)$ at the $Cu/Cu(II)$ electrode in sulphate media. In: *Electrochim. Acta* 34 (1989), S. 1243–1248
- [107] JARDY, A. ; LEGAL LASALLE-MOLIN, A. ; KEDDAM, M. ; TAKENOUTI, H.: Copper dissolution in acidic sulphate media studied by QCM and *rrde* under *ac* signal. In: *Electrochim. Acta* 37 (1992), S. 2195–2201
- [108] MAGAINO, S.: Corrosion rate of copper rotating-disk-electrode in simulated acid rain. In: *Electrochim. Acta* 42 (1997), S. 377–382
- [109] HOOGSTEN, W. ; KUINDERSMA, S. ; MINKS, B.P. ; DAVYDOV, A.D.: High-rate electrochemical dissolution of Ni-Cu alloys in nitrate electrolyte. In: *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002), S. 1029–1037
- [110] BANNARD, J.: The effect of surface-active additive on the dissolution efficiency and surface finish in ECM. In: *J. Appl. Electrochem.* 7 (1977), S. 189–195
- [111] FESSMANN, Jürgen ; ORTH, Helmut: *Angewandte Chemie und Umwelttechnik für Ingenieure*. ecomed Sicherheit, Landsberg, 2002
- [112] SCHULZE, Günter: *Die Metallurgie des Schweißens*. Springer-Verlag, Berlin, 2010

- [113] ATKINS, Peter ; PAULA, Julio de: *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*. Wiley-VCH Verlag Weinheim, 2008
- [114] ZHANG, X.L. ; JIANG, Zh.H. ; YAO, Zh.P. ; SONG, Y. ; WU, Zh.D.: Effects of scan rate on the potentiodynamic polarization curve obtained to determine the Tafel slopes and corrosion current density. In: *Corros. Sci.* 51 (2009), S. 581–587
- [115] KÄSCHE, Helmut: *Die Korrosion der Metalle – Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme*. Springer-Verlag, Berlin, 1990
- [116] BABOIAN, Robert (Hrsg.): *Corrosion Tests and Standards – Application and Interpretation*. ASTM International, West Conshohocken, 2005
- [117] WALTHER, B. ; SCHILM, J. ; MICHAELIS, A. ; LOHRENGEL, M.M.: Electrochemical dissolution of hard metal alloys. In: *Electrochim. Acta* 52 (2007), S. 7732–7737
- [118] WALTHER, B. ; SCHNEIDER, M. ; MICHAELIS, A. ; LOHRENGEL, M.M.: Electrochemical Machining of Ti-based Hard Metal Alloys. In: SCHUBERT, A. (Hrsg.): *Proc. International Symposium on ElectroChemical Machining Technology*, Fraunhofer Verlag Stuttgart, 2007, S. 35–40
- [119] LANDOLT, D.: Mechanistische Gesichtspunkte der elektrochemischen Metallbearbeitung. In: *Chem. Ing. Tech.* 45 (1973), S. 188–194
- [120] FISCHER, Steffen: *Anorganische Salzhydratschmelzen - ein unkonventionelles Löse- und Reaktionsmedium für Cellulose*. Habilitationsschrift, TU Bergakademie Freiberg, 2003
- [121] WIBERG, Nils ; HOLLEMANN, A.F. (Hrsg.): *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102. Walter de Gruyter, Berlin, 2007
- [122] SCHREIBER, A. ; SCHULTZE, J.W. ; LOHRENGEL, M.M. ; KARMAN, F. ; KALMAN, E.: Grain dependent electrochemical investigations on pure iron in acetate buffer pH 6.0. In: *Electrochim. Acta* 51 (2006), S. 2625–2630
- [123] SCHREIBER, A. ; ROSENKRANZ, C. ; LOHRENGEL, M.M.: Grain-dependent anodic dissolution of iron. In: *Electrochim. Acta* 52 (2007), S. 7738–7745
- [124] MOMMA, K. ; IZUMI, F.: VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. In: *J. Appl. Cryst.* 41 (2008), S. 653–658

-
- [125] XU, X. ; VAUDO, R.P. ; FLYNN, J. ; BRANDES, G.R.: Acid etching for accurate determination of dislocation density in *GaN*. In: *J. Electron. Mater.* 31 (2002), S. 402–405
- [126] ZHUANG, D. ; EDGAR, J.H. ; STROJEK, B. ; CHAUDHURI, J. ; REK, Z.: Defect-selective etching of bulk *AlN* single crystals in molten *KOH/NaOH* eutectic alloy. In: *J. Cryst. Growth* 262 (2004), S. 89–94
- [127] GAO, Y. ; CRAVEN, M.D. ; SPECK, J.S. ; DENBAARS, S.P. ; HU, E.L.: Dislocation- and crystallographic-dependent photoelectrochemical wet etching of gallium nitride. In: *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004), S. 3322–3324
- [128] YOUTSEY, C. ; ROMANO, L.T. ; MOLNAR, R.J. ; ADESIDA, I.: Rapid evaluation of dislocation densities in *n*-type *GaN* films using photoenhanced wet etching. In: *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999), S. 3537–3539
- [129] RATAJ, K.P. ; HAMMER, C. ; WALTHER, B. ; LOHRENGEL, M.M.: Quantified oxygen evolution at microelectrodes. In: *Electrochim. Acta* 90 (2013), S. 12–16
- [130] H. LEIDHEISER, Jr. ; GWATHMEY, A.T.: The Influence of Crystal Face on the Electrochemical Properties of a Single Crystal of Copper. In: *Trans. Electrochem. Soc.* 91 (1947), S. 95–110
- [131] BUCK, W.R. ; LEIDHEISER, H.: The Corrosion of Single Crystals and Recrystallized Single Crystals of Iron and Steel in Citric Acid. In: *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957), S. 474–481
- [132] SEO, M. ; CHIBA, M.: Nano-mechano-electrochemistry of passive metal surfaces. In: *Electrochim. Acta* 47 (2001), S. 319–325
- [133] CHIBA, M. ; SEO, M.: Mechanoelectrochemical Properties of Passive Iron Surfaces Evaluated by In Situ Nanoscratching Test. In: *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003), S. B525–B529
- [134] LANDOLT, Dieter: *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*. EPFL Press, Lausanne, 2007
- [135] CHAN, H.S.O ; HO, P.K.H. ; ZHOU, L. ; LUO, N. ; NG, S.C. ; LINZELL, S.F.Y.: In Situ Atomic Force Microscopy of the Electrochemical Dissolution of a Copper Grain. In: *Langmuir* 12 (1996), S. 2580–2586

- [136] PALUMBO, G. ; AUST, K.T.: The Role of Grain Boundary Structure on the Electrochemical Stability of Passive Films formed on High Purity Polycrystalline Nickel. In: *J. Phys. Colloques* 49 (1988), S. C5-569–C5-574
- [137] ERB, U. ; GLEITER, H. ; SCHWITZGEBEL, G.: The effect of boundary structure (energy) on interfacial corrosion. In: *Acta Metall.* 30 (1982), S. 1377–1380
- [138] GOTTSTEIN, Günter: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer-Verlag, Berlin, 1998
- [139] ERDMANN-JESNITZER, F.: Interkristalline Korrosion und Korngrenzenangriff. In: *Mater. Corros.* 9 (1958), S. 7–16
- [140] LIN, P. ; PALUMBO, G. ; ERB, U. ; AUST, K.T.: Influence of grain boundary character distribution on sensitization and intergranular corrosion of alloy 600. In: *Scr. Metall. Mater.* 33 (1995), S. 1387–1392
- [141] PALUMBO, G. ; LEHOCKEY, E.M. ; LINZELL, P.: Applications for Grain Boundary Engineered Materials. In: *JOM* 50 (1998), S. 40–43
- [142] RANDLE, V.: The coincidence site lattice and the 'sigma enigma'. In: *Mater. Charact.* 47 (2001), S. 411–416
- [143] DETAVERNIER, C. ; ROSSNAGEL, S. ; NOYAN, C. ; GUHA, S. ; CABRAL, C. ; LAVOIE, C.: Thermodynamics and kinetics of room-temperature microstructural evolution in copper films. In: *J. Appl. Phys.* 94 (2003), S. 2874–2881
- [144] SCHNEIDER, M. ; SCHROTH, S. ; RICHTER, S. ; HÖHN, S. ; SCHUBERT, N. ; MICHAELIS, A.: In-situ investigation of the interplay between microstructure and anodic copper dissolution under near ECM-Conditions - Part 2: The transpassive state. In: *Electrochim. Acta* 70 (2012), S. 76–83
- [145] KOCK, Matthias: *Grenzen und Möglichkeiten der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen*, Freie Universität Berlin, Diss., 2004
- [146] BURSTEIN, G.T. ; LIU, C. ; SOUTO, R.M. ; VINES, S.P.: Origins of pitting corrosion. In: *Corrosion Eng. Sci. Tech.* 39 (2004), S. 25–30
- [147] DATTA, M. ; LANDOLT, D.: Pit and Flow Streak Formation during High Rate Dissolution of Nickel. In: *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982), S. 1889–1895

- [148] HAISCH, T. ; MITTEMEIJER, E.J. ; SCHULTZE, J.W.: Influences of Material Inhomogeneities in 100Cr6 Steel on the Electrochemical Metal Dissolution Process. In: *Z. Metallkd.* 92 (2001), S. 417–422
- [149] OTTO, Matthias: *Analytische Chemie*. WILEY-VCH Verlag GmbH & KGaA, Weinheim, 2011
- [150] LATSCHA, Hans P. ; KLEIN, Helmut A. ; LINTI, Gerald W.: *Analytische Chemie: Chemie-Basiswissen III*. Springer-Verlag, Berlin, 2003
- [151] JANDER, Gerhart ; BLASIUS, Ewald: *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*. Hirzel Verlag, Stuttgart, 2006
- [152] MÜLLER, E.: Eine Methode zur Bestimmung von Kupfer in Menschenserum mit Rubeanwasserstoffsäure. In: *Fresenius J. Anal. Chem.* 179 (1961), S. 463
- [153] CENTER, E.J. ; MACINTOSH, R.M.: Spectrophotometric Determination of Small Amounts of Copper Using Rubenic Acid. In: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 17 (1945), S. 239–240
- [154] RAY, P.: Mikrochemische Reaktionen von Kupfer, Nickel und Kobalt mit Rubeanwasserstoffsäure. In: *Fresenius J. Anal. Chem.* 79 (1929), S. 94–101
- [155] MELOCHE, V.W. ; KALBUS, L.: Potentiometric Determination of Copper with Dithio-oxamide. In: *Anal. Chem.* 28 (1956), S. 1047–1049
- [156] PAUL, A.: Spectrophotometric Estimation of Copper(I) Using Rubenic Acid. In: *Anal. Chem.* 35 (1963), S. 2119–2121
- [157] LANDOLT, D. ; MÜLLER, R.H. ; TOBIAS, C.W.: Anode Potentials in High-Rate Dissolution of Copper. In: *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971), S. 40–46
- [158] SCHULTZE, J.W. ; LOHRENGEL, M. ; ROSS, D. ; STIMMIG, U.: Kinetik der anodischen Sauerstoff-Entwicklung an oxidbedeckten Metallelektroden. In: *Chem. Ing. Tech.* 52 (1980), S. 447–449
- [159] SATO, N. ; OKAMOTO, G.: Reaction mechanism of anodic oxygen evolution on nickel in sulphate solutions. In: *Electrochim. Acta* 10 (1965), S. 495–502
- [160] BROCKRIS, J.O'M.: Kinetics of Activation Controlled Consecutive Electrochemical Reactions: Anodic Evolution of Oxygen. In: *J. Chem. Phys.* 24 (1956), S. 817–827

- [161] BRONOEL, G. ; REBY, J.: Mechanism of oxygen evolution in basic medium at a nickel electrode. In: *Electrochim. Acta* 25 (1980), S. 973–976
- [162] KRISHTALIK, L.I.: Kinetics and mechanism of anodic chlorine and oxygen evolution reactions on transition metal oxide electrodes. In: *Electrochim. Acta* 26 (1981), S. 329–337
- [163] CONWAY, B.E. ; SATTAR, M.A. ; GILROY, D.: Electrochemistry of the nickel-oxide electrode - V. Self-passivation effects in oxygen-evolution kinetics. In: *Electrochim. Acta* 8 (1969), S. 677–694
- [164] LYONS, M.E.G. ; BRANDON, M.P.: The Oxygen Evolution Reaction on Passive Oxide Covered Transition Metal Electrodes in Aqueous Alkaline Solution. Part 1 - Nickel. In: *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008), S. 1386–1424
- [165] SCHUBERT, Nora: *Untersuchungen zum Electrochemical Machining (ECM) von Cobalt*. Technische Universität Dresden, Masterarbeit, 2011
- [166] SCHUCHERT, Ingrid U.: *Elektrochemische Untersuchungen zur Abscheidung und zum Korrosionsverhalten von Kupfermikrostrukturen*, Technische Universität Darmstadt, Diss., 2000
- [167] SCHROTH, Stephan: *Untersuchung dielektrischer Eigenschaften von Oxidschichten auf Ventilmetallen mit hoher lateraler Auflösung*, Technische Universität Dresden, Diplomarbeit, 2007
- [168] SUJITA, D.P. ; TOBIAS, C.W.: Mass-Transport Enhancement by Rinsing Bubble Curtains. In: *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994), S. 2599–2607
- [169] GERLACH, Carmen: *Räumliche und zeitliche Instabilitäten in einem technischen Prozess - Elektropolieren von Messing* -, Universität Bremen, Diss., 2002
- [170] EIGELDINGER, J. ; VOGT, H.: The bubble coverage of gas-evolving electrodes in a flowing electrolyte. In: *Electrochim. Acta* 45 (2000), S. 4449–4456
- [171] PARSHUTIN, V.V. ; PETROV, Yu.N.: Selecting an Electrolyte for Electrochemical Dimensional Machining of VK Hard Alloys. In: *Elektronnaya Obrabot. Mat.* 6 (1969), S. 17–21
- [172] WAGNER, Thomas: *High rate electrochemical dissolution of iron-based alloys in NaCl and NaNO₃ electrolytes*, Universität Stuttgart, Diss., 2002

- [173] DATTA, M. ; LANDOLT, D.: On the influence of electrolyte concentration, pH and temperature on the surface brightening of nickel under ECM conditions. In: *J. Appl. Electrochem.* 7 (1977), S. 247–252
- [174] DATTA, M. ; LANDOLT, D.: High rate transpassive dissolution of nickel with pulsating current. In: *Electrochim. Acta* 27 (1982), S. 385–390
- [175] ROSENKRANZ, Christian: *Elektrochemische Prozesse an Eisenoberflächen bei extremen anodischen Stromdichten*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Diss., 2005
- [176] MATLOSZ, M. ; MAGAINO, S. ; LANDOLT, D.: Impedance Analysis of a Model Mechanism for Acceptor-Limited Electropolishing. In: *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994), S. 410–418

Die elektrochemische Bearbeitung von Werkstoffen wird immer interessanter für industrielle Anwendungen. Mit dieser Arbeit findet die Entwicklung einer elektrochemischen Durchflusszelle statt. Ziel ist, nach kurzer Entwicklungszeit einen Parametersatz zur Bearbeitung eines beinahe beliebigen leitfähigen Materials bereitstellen zu können. Die Funktion der Zelle wird am Beispiel des Systems Kupfer/Natriumnitrat dokumentiert.

ISBN 978-3-8396-0693-3

