

7 Mikrostrukturierung passivierender Metalle

Der Begriff der chemischen Passivität von Metalloberflächen entstammt der Beobachtung des Eisens in Salpetersäure-Elektrolyten [30]. Im Gegensatz zum Verhalten in verdünnter HNO_3 -Lösung, bei der die Eisenauflösungsrate mit steigender Konzentration zunimmt, sinkt diese bei Verwendung konzentrierter Salpetersäure auf vernachlässigbar kleine Werte. Das Eisen ist nun praktisch korrosionsfest und wird durch die stark oxidierende Salpetersäure durch Ausbildung einer Oxidschicht an der Phasengrenze passiviert. Für die elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen erwies sich die Ausbildung einer solchen passivierenden Oxidschicht jedoch als hinderlich. Die Lösung dieses Problems eröffnete aber ein sehr breites Anwendungsspektrum in Bezug auf die Möglichkeit einer technisch/industriellen Nutzung.

Im Folgenden wird sich nach einem Überblick über die Elektrochemie der passivierenden Metalle ein Vergleich von drei unterschiedlichen Ansätzen der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen solcher Elektroden anschließen. Die transpassive Bearbeitung mit ultrakurzen Spannungspulsen erwies sich aufgrund des entstehenden dicken Oxidfilmes als ungeeignet, um mikrostrukturierend arbeiten zu können. Eine erfolgreiche Mikrostrukturierung gelang einerseits durch die chemische Hemmung der Ausbildung der passivierenden Oxidschicht mit einem aggressiven Elektrolyten, sowie andererseits durch die definierte elektrochemische Reduktion der entstehenden Passivschicht.

7.1 Elektrochemie von Edelstahl

Ein wichtiges Merkmal des Edelstahls ist seine hohe chemische und elektrochemische Korrosionsfestigkeit, die weit über die der einzelnen Bestandteile der Legierung hinausgeht. Obwohl sich diese Bestandteile – vor allem Eisen, Nickel und Chrom – aus thermodynamischer Sicht bei entsprechender anodischer Polarisierung elektrochemisch auflösen

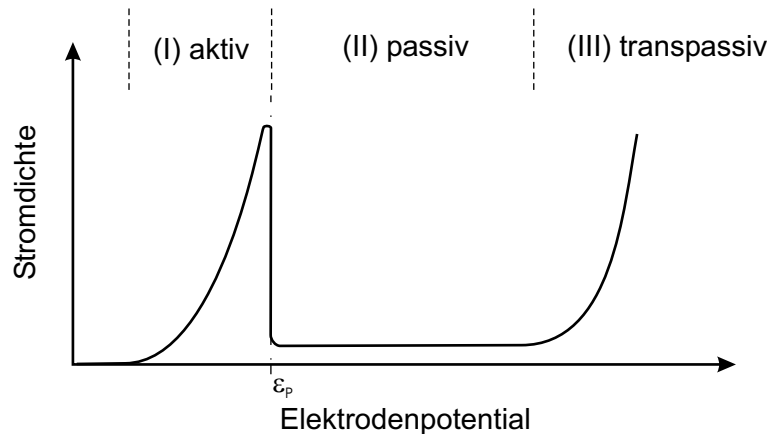


Abb. 7.1: Schematisches Strom/Spannungs-Diagramm einer passivierenden Elektrode. Es lassen sich drei charakteristische Bereiche unterscheiden: (I) aktive Metallauflösung, (II) Passivität mit potentialunabhängiger Passivstromdichte und (III) O_2 -Entwicklung und transpassive Metallauflösung.

müssten, wird dies durch die Ausbildung einer schützenden Passivschicht unterdrückt; die Legierung wirkt edelmetallartig [44]. Abbildung 7.1 zeigt schematisch die typische Strom/Spannungs-Kennlinie einer passivierenden Elektrode. Bei geringer anodischer Polarisierung erfolgt die zu erwartende aktive Metallaufösung, charakterisiert durch einen anodischen Strom (I). Dabei kommt es unmittelbar vor der Elektrodenoberfläche zu einer hohen Metallionenkonzentration. Durch eine wachsende anodische Polarisierung kann es bei einer bestimmten Auflösungsgeschwindigkeit jedoch zum Überschreiten des Löslichkeitsprodukts des Metalloxids oder -hydroxids an der Phasengrenze kommen. Die ausfallenden festen Produkte bilden dann auf der Oberfläche eine zunächst poröse, bei steigendem Potential aber geschlossene Deck- oder Oxidschicht aus überwiegend Metalloxid, wodurch die anodische Stromdichte bei der betreffenden Überspannung (ϵ_P) um mehrere Größenordnungen absinkt [30, 45]. Bei zunehmender anodischer Polarisierung schließt sich ein Plateau mit einer potentialunabhängigen kleinen Passivstromdichte an: Die Elektrode ist passiviert (II). Bei elektronen- und ionenleitenden Deckschichten (z. B. Eisen, Nickel, Kobalt und Zink) kommt es ab einer gewissen Überspannung zu einem erneuten Anstieg der anodischen Stromdichte, hervorgerufen vor allem durch Sauerstoffentwicklung an der Elektrode, aber zum Teil auch durch eine transpassive Metallaufösung durch die Oxidschicht hindurch (III). Der Aufbau einer solchen elektronenleitenden Oxidschicht ist in Abbildung 7.2 anhand des passivierenden Eisens dargestellt (nach [30]). An der Phasengrenze Metall/Oxid hat sich ein Gleichgewicht des Ladungsdurchtritts der Metall-Kationen und Elektronen eingestellt, während im Oxid Eisen-Kationen im

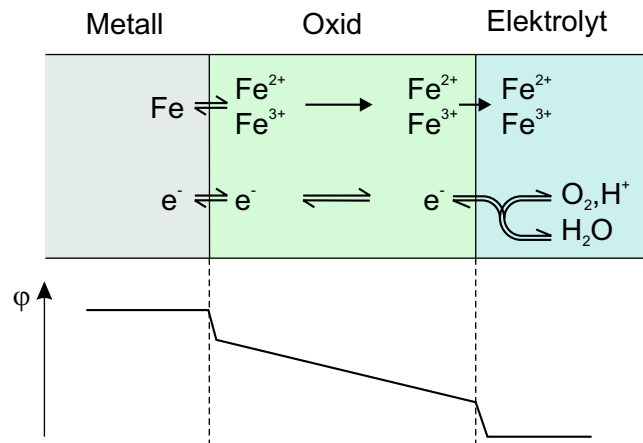


Abb. 7.2: (a) Die Teilschritte der Auflösung des passiven Eisens im stationären Zustand zeitlich unveränderter Dicke des Oxidfilms. Einfache Pfeile entsprechen einem Reaktionsungleichgewicht, doppelte einem Gleichgewicht. (b) Potentialverlauf über dem Grenzbereich Metall/Oxid/Elektrolyt.

Ungleichgewicht über leere Eisen-Plätze des Gitters durch das vollbesetzte Gitter der Sauerstoffplätze wandern. Das Oxid selbst ist halbleitend mit einem linearen Potentialverlauf, da keine Raumladungen vorhanden sind. An der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt löst sich das Oxid dann irreversibel und stark gehemmt auf. Hierbei hat sich gezeigt, dass die Geschwindigkeit der Oxidauflösung nicht durch die Diffusion von gelöstem Oxid in die Elektrolytlösung bestimmt ist, sondern durch die Phasengrenzreaktion [45]. Die Dicke des Oxidfilms ist potentialabhängig, liegt aber typischerweise zwischen einigen Monolagen und einigen Nanometern [30, 45].

Wahl der elektrochemischen Parameter

Es hat sich gezeigt, dass nur dann eine Mikrostrukturierung von passivierenden Metallen möglich war, wenn deren mittleres Grundpotential Φ_{WE} im aktiven Bereich lag [12]. Aus diesem Grunde wurde in der vorliegenden Arbeit das mittlere Grundpotential des Werkstücks in der Regel negativ vom *open circuit potential* (OCP)-Wert eingestellt, sodass ein geringer kathodischer Strom von wenigen $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ floss. Dementsprechend lag eine aktive Oberfläche vor, die aber gleichzeitig durch die leichte Wasserstoffentwicklung gegen eine großflächige Korrosion geschützt war.

7.2 Transpassive Bearbeitung von Edelstahl

Einfluss des Oxidfilms auf die Ladungscharakteristik der Doppelschicht

Vor allem die elektrischen Eigenschaften des Oxidfilms behindern die transpassive Mikrostrukturierung passivierender Metalle mit ultrakurzen Spannungspulsen. So verhält sich der Oxidfilm wie ein hochdotierter Typ-n-Halbleiter mit je nach Frequenz und angelegtem Potential unterschiedlicher Kapazität und Widerstand [46]. Diese Frequenz- und Potentialabhängigkeit ist auf das Auftreten von Raumladungen im Oxid zurückzuführen. Messungen, die mit 1 M H_2SO_4 und einem Chrom-Nickel-Edelstahl durchgeführt wurden, ergaben in Abhängigkeit von Potential und Frequenz für den Übergang Metall/Oxid/Elektrolyt eine Äquivalentkapazität von 20–70 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ und spezifische Widerstände von über 100 Ωcm^2 [47,48]. Die Abnahme der Kapazität des Oxids bei steigendem angelegtem äußeren Potential ist in Übereinstimmung mit dem typischen Mott-Schottky-Verhalten von Halbleitern auf die Zunahme der Dicke der Verarmungsschicht zurückzuführen. Die Verkleinerung der Kapazität bei zunehmender Frequenz beruht nach [49] darauf, dass die Ionenbeweglichkeit in hochdotierten Halbleitern – entsprechend den hier behandelten Oxidfilmen – frequenzabhängig ist. Eine Abhängigkeit dieser Kapazität von ω^{-2} wurde in [50] vorgeschlagen. Für eine Mikrostrukturierung ist aber vor allem der hohe spezifische Widerstand des Oxidfilms problematisch. Dadurch ergibt sich ein zusätzlicher Spannungsabfall über dem Oxid (siehe Abb. 7.2b), welcher die Höhe der Umladung der elektrochemischen Doppelschicht entsprechend vermindert. Als Ausgleich müssen längere Spannungspulse eingesetzt oder aber die Pulsamplitude erhöht werden.

Weiterhin ist zu beachten, dass sich bei einem höheren spezifischen Widerstand des Oxides gegenüber dem des Elektrolyten eine Verschlechterung der Ortsauflösung ergibt. Dies liegt daran, dass für $R_{\text{Oxid}} \gtrsim R_{\text{Elektrolyt}}$ die Abschätzung der Zeitkonstante zur Umladung der Doppelschicht $\tau = R_{\text{Elektrolyt}} \cdot C_{\text{DL}} = \rho \cdot c \cdot d$ so nicht mehr gültig ist, da nun die Summe $R = R_{\text{Elektrolyt}} + R_{\text{Oxid}}$ als Widerstandswert verwendet werden muss. Bei $R_{\text{Oxid}} > R_{\text{Elektrolyt}}$ bestimmt R_{Oxid} die Zeitkonstante, d. h. $R_{\text{Elektrolyt}}$ und damit d wird irrelevant, und bestimmt nicht mehr die erzielbare Ortsauflösung, die sich aufgrund ihrer Unbestimmtheit verschlechtert. Im Gegensatz zur Mikrostrukturierung von Halbleitern, wo der hohe spezifische Widerstand des Materials selbst die Ortsauflösung deutlich beschränkt (vgl. [12]), bildet sich jedoch bei der Bearbeitung von Edelstahl der störende Oxidfilm nur im primären Umladungsbereich. Für die Festlegung dieses Bereiches gilt die Abschätzung der Zeitkonstanten noch, sodass der sich dort bildende Oxidfilm eine exakte Abformung der Werkzeugelektrodenform verhindert (Verschlechterung der Orts-

auflösung) und gleichzeitig die Materialauflösung behindert. Für das Gleichstromsenken, bei dem auch passivierende Elektroden in einem hochkonzentrierten Salzelektrolyten geformt werden, kompensiert man den Potentialabfall über der Oxidschicht, indem entsprechend große Überspannungen von einigen zehn Volt verwendet werden.

Für die Anwendung von ultrakurzen Spannungspulsen bedeutet der Spannungsabfall über dem Oxid aber eine entsprechende Erhöhung der Ladezeitkonstante τ . Zur erfolgreichen Materialbearbeitung muss also eine Reduzierung der Pulslänge mit einer erhöhten Pulsamplitude ausgeglichen werden, was auch experimentell nachgewiesen werden konnte.

Experimentelle Ergebnisse

Wie schon in [8] festgestellt wurde, ist eine Mikrostrukturierung von Edelstahl mit ultrakurzen Spannungspulsen in reinen Salzelektrolyten nicht möglich. Aufgrund des neutralen pH-Wertes kann es zur Ausfällung von Metalloxiden und -hydroxiden kommen, die zusätzlich zur Oxidschicht als makroskopischer Niederschlag die Materialbearbeitung verhindern. Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen zur transpassiven Materialbearbeitung in verdünnter Salzsäure und entsprechend geringem pH-Wert durchgeführt.

Ein Indiz für den Einfluss des Oxidfilms auf die Ladungscharakteristik der Doppelschicht zeigt die Aufnahme in Abbildung 7.3. Gezeigt ist eine Serie von Löchern, die durch 100 ns kurze Spannungspulse in einem 0.2 M HCl-Elektrolyten in ein Edelstahlblech geätzt wurden. Während bei Pulsamplituden von 12 bzw. 8 V eine schnelle Strukturierung möglich war (Vorschubgeschwindigkeit größer 100 nm/s), gelang dies bei weiterer Reduzierung der Pulsamplitude auf 6 V nur noch unzureichend. Bei 4 V Pulsen erfolgte gar kein Materialabtrag mehr. Dass dies direkt auf die Dicke des Oxidfilms zurückzuführen ist, bewies das oberste Loch. Zusätzlich zu den 4 V Oxidationspulsen wurden gleichzeitig Reduktionspulse angelegt, die die auftretende Oxidschicht elektrochemisch reduzierten, mit der Folge, dass diese deutlich dünner wurde. Durch den daraus resultierenden geringeren Potentialabfall über dem Oxid stieg die Umladespannung der elektrochemischen Doppelschicht an, wodurch eine Materialbearbeitung wieder ermöglicht wurde. Detailliertere Ausführungen zu dieser Art der Materialbearbeitung folgen in Kapitel 7.4.

Ein weiteres Indiz für das Modell des Einflusses des Oxidfilms auf die Ladungscharakteristik der Doppelschicht zeigt die Aufnahme in Abbildung 7.4. Es konnte, eine langsame Vorschubgeschwindigkeit von 40 nm/s vorausgesetzt, mit 200 ns, 2 V Pulsen ein 10 μ m tiefes Loch geätzt werden. Wollte man kürzere Pulslängen einsetzen, z. B. 50 ns oder 20 ns, mussten höhere Pulsamplituden verwendet werden, um eine vergleichbare Bearbeitungs-

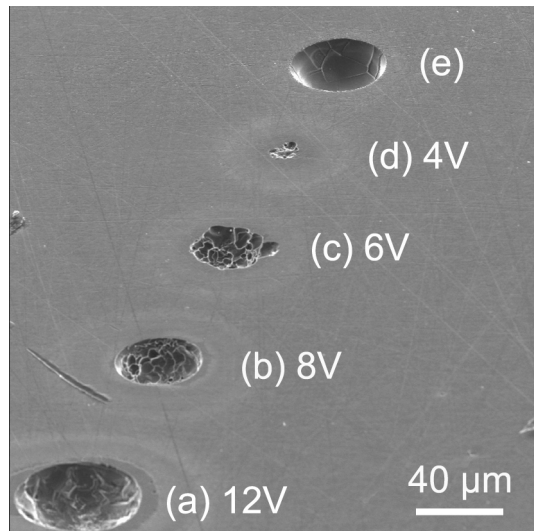


Abb. 7.3: Einfluss der Pulsamplitude auf die transpassive Mikrostrukturierung. (a)–(d) 100 ns Oxidationspulse. (e) Zeitlich alternierende Oxidations- und Reduktionsspannungspulse (siehe Kap. 7.4), 0.2 M HCl, $\Phi_{WE} = -0.3 V_{Ag|AgCl}$, $\Phi_{tool} = -0.2 V_{Ag|AgCl}$.

geschwindigkeit zu erzielen. Dies steht im Einklang mit dem oben dargestellten Modell, dass kürzere Spannungspulse eine Erhöhung der Pulsamplitude notwendig machen.

Insgesamt war die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei diesen Experimenten relativ schlecht. Aufgrund der teilweise unerwartet geringen Vorschubgeschwindigkeit, die nur erzielt werden konnte, kam es oft zu Kontakten zwischen dem Werkstück und der Werkzeugelektrode. Diese Kontakte bewirkten eine ungewollte Verschiebung des mittleren Grundpotentials des Werkstücks mit der Folge eines starken, teilweise unregelmäßigen Anwachsens des Oxidfilmes, sodass ein weiteres Strukturieren meistens unmöglich gemacht wurde.

Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass eine transpassive Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen nur bei relativ langen Spannungspulsen und einer hohen Pulsamplitude möglich ist. Beides verschlechtert jedoch die Ortsauflösung. Die elektrischen Eigenschaften des Oxides stehen im Endeffekt der Anwendung schneller Spannungspulse entgegen. Für eine erfolgreiche elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen muss also die Ausbildung einer dicken Oxidschicht vermieden werden, wozu zwei Möglichkeiten in Betracht kommen: Entweder die chemische Auflösung der sich bildenden Oxidschicht mittels aggressiver Elektrolyte oder aber deren elektrochemische Reduktion. Beide Verfahren werden im Folgenden dargestellt.

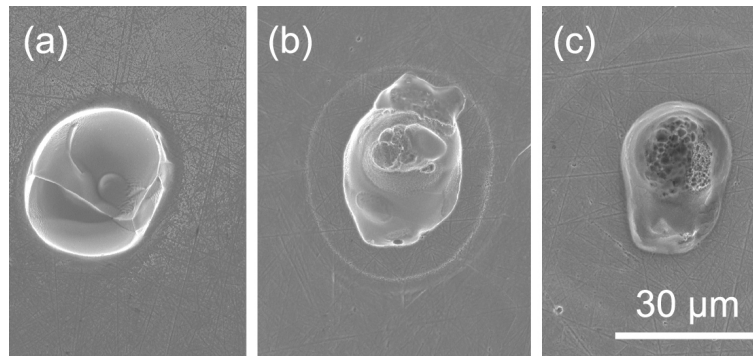


Abb. 7.4: Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Pulslänge und -amplitude zum erfolgreichen transpassiven Mikrostrukturieren eines 1.4301-Werkstücks (0.5 M HCl , $\Phi_{\text{WE}} = -0.36\text{ V}_{\text{Ag}|\text{AgCl}}$, $\Phi_{\text{tool}} = -0.26\text{ V}_{\text{Ag}|\text{AgCl}}$). (a) 200 ns, 2 V Pulse, geringe Bearbeitungsgeschwindigkeit von 40 nm/s aufgrund dicken Oxids. (b) 50 ns, 6 V Pulse, Bearbeitungsgeschwindigkeit 80 nm/s. (c) 20 ns, 10 V Pulse Bearbeitungsgeschwindigkeit 100 nm/s.

7.3 Chemische Hemmung der Ausbildung einer Passivschicht

Mikrostrukturierung in konzentrierten, aggressiven Elektrolyten

Das Problem der schlechten Reproduzierbarkeit der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen, gekoppelt mit der geringen Bearbeitungsgeschwindigkeit, konnte zuerst mit Hilfe eines hochkonzentrierten Halogenid-Elektrolyten gelöst werden [7, 8, 12]. Durch eine Mischung aus 3 M HCl und 6 M HF wird die Ausbildung der Oxidschicht erfolgreich unterdrückt, sodass die reproduzierbare elektrochemische Mikrostrukturierung gelang. Dabei werden im Umladungsbereich Chloridionen anstelle von Wassermolekülen oder Hydroxylgruppen in den Oxidfilm eingebaut, die jedoch nicht als verbrückende Komplexbildner agieren können und so den entstehenden Oxidfilm zerstören [51]. Halogenidionen können jedoch nicht nur die Ausbildung neuer Oxidfilme unterbinden, sondern auch bestehende Oxidschichten aufbrechen. Es kommt dementsprechend gar nicht zur Ausbildung einer passivierenden Oxidschicht, wodurch die elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen bei gleichzeitig hoher Materialauflösungsgeschwindigkeit ermöglicht wird.

Es zeigte sich, dass für eine erfolgreiche elektrochemische Mikrostrukturierung auch reine Salzsäure eingesetzt werden konnte. Abbildung 7.5a zeigt die Aufnahme eines 10 μm tiefen Loches, das mit 10 ns, 2.1 V Pulsen innerhalb von 5 min unter Ver-

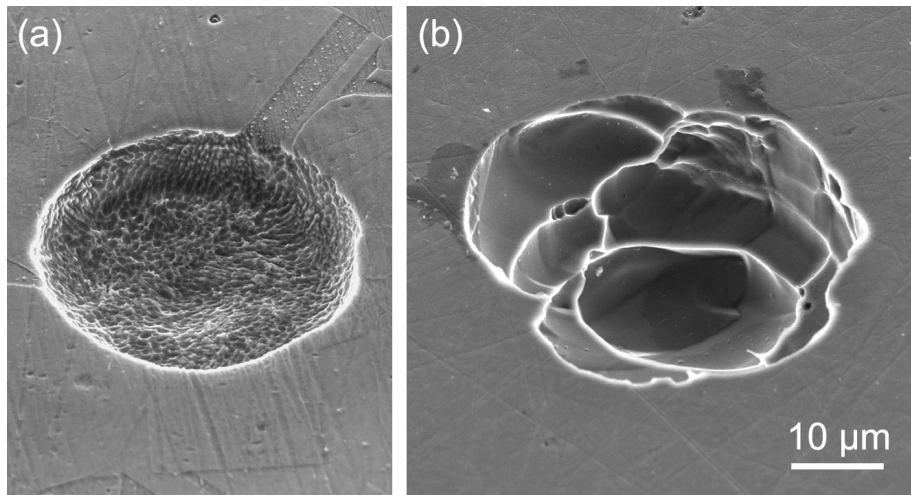


Abb. 7.5: Zwei Löcher, die mit einer identischen Werkzeugelektrode (W, \varnothing 30 μm , zylindrisch) aber unterschiedlichen Parametern in ein Edelstahlwerkstück der Werkstoffnummer 1.4301 geätzt wurden. (a) 10 ns, 2.1 V Pulse in 5 M HCl, Vorschub: ca. 40 nm/s, $\Phi_{\text{WE}} = -0.23 V_{\text{Pd}|\text{H}^+}$, $\Phi_{\text{tool}} = -0.1 V_{\text{Pd}|\text{H}^+}$. (b) 100 ns, 4 V Pulse in 1 M HCl, Vorschub: ca. 20 nm/s, $\Phi_{\text{WE}} = -0.3 V_{\text{Pd}|\text{H}^+}$, $\Phi_{\text{tool}} = -0.1 V_{\text{Pd}|\text{H}^+}$.

wendung eines 5 M HCl-Elektrolyten in ein 1.4301-Edelstahlblech eingätzt wurde ($\Phi_{\text{WE}} = -0.23 V_{\text{Pd}|\text{H}^+}$). Als Werkzeugelektrode kam ein zylindrischer Wolframdraht (\varnothing 30 μm , $\Phi_{\text{tool}} = -0.1 V_{\text{Pd}|\text{H}^+}$) zum Einsatz. Die Ortsauflösung sowie die Oberflächenrauigkeit waren vergleichbar den Werten des HCl/HF-Elektrolyten.

Zum Vergleich ist in Abbildung 7.5b noch einmal ein Loch gezeigt, das bei Verwendung der identischen Werkzeugelektrode mit 100 ns, 4 V Pulsen in einem 1 M HCl-Elektrolyten und dementsprechend “transpassiv“ durch dickes Oxid hindurch erzeugt wurde. Im Gegensatz zu (a) kam es durch die Verwendung des ungeeigneten Elektrolyten zu einer undefinierten Abformung der Werkzeugelektrode und gleichzeitig zur Ausbildung großflächiger Schuppen.

Die Versuche zur Ortsauflösung bei passivierbaren Metallen wurden typischerweise mit 3 M HCl/6 M HF durchgeführt, da sich zeigte, dass bei Verwendung von 5 M HCl als Elektrolyt eine großflächige Korrosion des Werkstücks nur unzureichend verhindert werden konnte. Schon kleine Abweichungen vom eingestellten mittleren Grundpotential des Werkstücks, hervorgerufen durch Kontakte zwischen Werkstück- und Werkzeugelektrode, ließen das Werkstück stark korrodieren, wie in Abbildung 7.5a erkennbar ist. Typischerweise wurde das mittlere Grundpotential des Werkstücks so eingestellt, dass

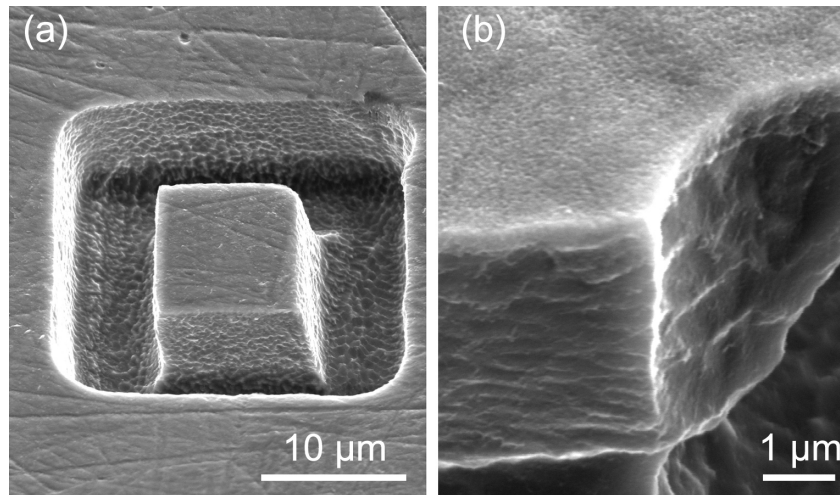


Abb. 7.6: (a) Mit 5 ns, 1.6 V Pulsen in 3 M HCl/6 M HF freigelegter Quader in einem 1.4301-Edelstahlblech ($\Phi_{WE} = -0.18 V_{Pd|H^+}$, $\Phi_{tool} = -0.1 V_{Pd|H^+}$). (b) Detail eines Quaders ähnlich (a), jedoch mit 5 ns 1.8 V Pulsen freigeätzt ($\Phi_{WE} = -0.15 V_{Pd|H^+}$, $\Phi_{tool} = -0.1 V_{Pd|H^+}$). Zu beachten ist der Kantenradius von unter 200 nm.

ein geringer kathodischer Strom mit einer Stromdichte von ca. $j = 50 \mu A/cm^2$ floss, um eine großflächige Korrosion der Werkstücks zu verhindern.

Ortsauflösung

Abbildung 7.6a zeigt einen Quader, der mit 5 ns, 1.6 V Pulsen auf einer Tiefe von 10 μm innerhalb von 10 min mit einem Vorschub von ca. 150 nm/s aus einem 1.4301-Edelstahlblech herausgeätzt wurde. Dazu wurde die Werkzeugelektrode, ein zylindrischer Wolframdraht ($\varnothing 4 \mu m$) in der rechten oberen Ecke des Grabens in das Blech abgesenkt und dann im Uhrzeigersinn entlang dem vorgegebenen Pfad bewegt. Die mit diesen Pulsparametern erzielbare Ortsauflösung kann anhand der Aufnahme 7.6b abgeschätzt werden. Gezeigt ist ein Detail einer Struktur, die ähnlich dem gerade erwähnten Quader erzeugt wurde. Durch geeignete Wahl des mittleren Grundpotentials $\Phi_{WE} = -0.15 V_{Pd|H^+}$ ließ sich die anisotrope Korrosion so stark reduzieren, dass durch die Verwendung von 5 ns kurzen 1.8 V Pulsen ein Kantenradius von unter 200 nm erreicht werden konnte.

Zusammenfassend müssen jedoch zwei Nachteile der chemisch unterbundenen Ausbildung eines Passivfilms festgestellt werden: Zum einen gelingt die lokale Auflösung der

Oxidschicht in diesem Fall nur durch die Verwendung eines hochkonzentrierten und aggressiven Elektrolyten, der aufgrund der Gefährlichkeit der Flusssäure höchste Umsicht bei der Bearbeitung erforderte. Zum anderen fließen aufgrund des geringen spezifischen Widerstandes des Elektrolyten von $\rho = 1.6 \Omega\text{cm}$ sehr hohe Umladeströme, wodurch die Größe der aktiven Werkzeugelektrodenfläche deutlich eingeschränkt wird. Es stellte sich daher die Frage, ob es nicht noch einen anderen Weg gäbe, die Passivschicht lokal zu beeinflussen.

7.4 Elektrochemische Reduktion der Passivschicht

Die Idee

Zur erfolgreichen elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen muss die Ausbildung einer passivierenden Oxidschicht unterbunden werden. Es stellte sich die Frage, ob dies nur chemisch mittels hochkonzentrierter, aggressiver Elektrolyte zu erreichen ist, oder ob dies nicht auch eleganter auf elektrochemischem Wege erfolgen kann. So wurde beobachtet, dass bei der Anwendung kathodischer Spannungspulse, die für die Bearbeitung von Werkzeugelektroden (siehe Kap. 3.2.1) zum Abflachen eingesetzt wurden, das Werkstückmaterial teilweise selbst strukturiert wurde. Diese erfolgreiche Anwendung von kathodischen Spannungspulsen zur Strukturierung legte die Vermutung nahe, dass es dabei zu einer lokalen Reduktion des Oxides und nachträglich lokal verstärkter chemischer Korrosion kam. Diese Reduktion des Oxidfilmes sollte vor allem an der Phasengrenze Metall/Oxid stattfinden, da dies der Ort der Metall/Metall-Kationen-Gleichgewichtsreaktion ist.

Ausgehend von der Idee, die Oxidschicht durch lokale elektrochemische Reduktion in einem Maße beeinflussen zu können, dass eine Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen möglich ist, wurden in der vorliegenden Arbeit erfolgreich Versuche mit einer alternierenden Abfolge von Oxidations- und Reduktionspulsen durchgeführt. Dies soll im Folgenden detailliert beschrieben werden.

Experimentelle Überprüfung

Zur Erzeugung einer alternierenden Abfolge von Reduktions- und Oxidationsspannungspulsen, die in Abbildung 7.7 im Vergleich zu den bisher verwendeten Oxidationspulsen schematisch dargestellt ist, wurde ein 2-Kanal-Pulsgenerator verwendet (HP 8010A). Typischerweise wurde das 1/10 Puls/Pausen-Verhältnis der Oxidationspulse beibehalten.

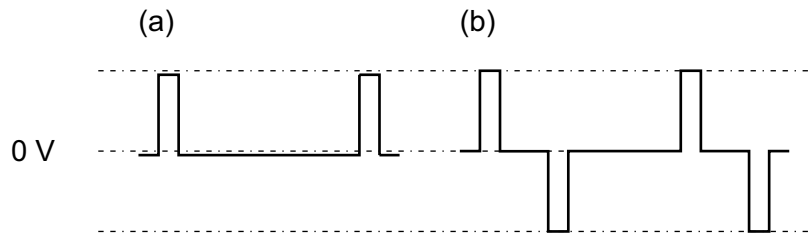


Abb. 7.7: Schematische Darstellung der Spannungspulsfolge für die lokale elektrochemische Reduktion der Passivschicht. (a) Folge von ausschließlichen Oxidationspulsen. (b) Folge von alternierenden Oxidations- und Reduktionsspannungspulsen.

Wenn im Folgenden von z. B. ± 4 V Pulsen die Rede ist, so bezeichnet dies, ausgehend von einem mittleren Potential von 0 V, eine Pulsamplitude von +4 V für den Oxidationspuls und entsprechend -4 V für den Reduktionspuls.

Abbildung 7.8 zeigt zwei Strukturen, die mit 100 ns bzw. 50 ns kurzen Spannungspulsen und einer Pulsamplitude von 4 V in einem Edelstahlblech erzeugt wurden. Während eine Strukturierung bei Verwendung reiner Oxidationspulse (100 ns, +4 V) in einer adäquaten Bearbeitungszeit nicht erzielt werden konnte (a), ermöglichte die Anwendung einer alternierenden Abfolge von Oxidations- und Reduktionspulsen (50 ns, ± 2 V) die Strukturierung eines 10 μm tiefen Loches in ca. 2.5 min (b). Dieses bedeutet, dass durch die zusätzliche Applikation reduzierend wirkender kathodischer Spannungspulse die Passivschicht lokal in einem Maße beeinflusst werden kann, dass eine Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen ermöglicht wird.

Einen weiteren Hinweis dafür, dass es bei dieser Methode tatsächlich zu einer elektrochemischen Reduktion der sich bildenden Oxidschicht kommt, lieferte ein weiteres Experiment, dessen Ergebnis in Abbildung 7.9 zu sehen ist. Es wurden zwei Löcher mit identischen Pulsparametern (50 ns, ± 4 V) aber unterschiedlichem Vorschub geätzt. Für das Loch (a) wurde eine deutlich zu hohe Vorschubgeschwindigkeit (ca. 400 nm/s) verwendet, sodass während des Ätzvorganges selbst, aber insbesondere vor dessen Abbruch nach 23 μm , bewusst eine Vielzahl von Kontakten zwischen Werkstück und Werkzeugelektrode verursacht wurde. Als Folge davon kam es zu einem unregelmäßigen Anwachsen des Oxids (vgl. Kap. 7.2), was an der aufgeworfenen Struktur des Lochbodens in (a) zu erkennen ist. Diese Prozedur wurde in einem zweiten Loch (b) wiederholt, wodurch es aufgrund der zu hohen Vorschubgeschwindigkeit der Werkzeugelektrode wieder zu einer hohen Anzahl von Kontakten kam. Nach 23 μm wurde dann bei fortlaufender Applikation der Spannungspulse die Bewegung der Werkzeugelektrode für 10 s angehalten, um danach mit einer geringeren Vorschubgeschwindigkeit als vorher (ca. 200 nm/s) fortgesetzt

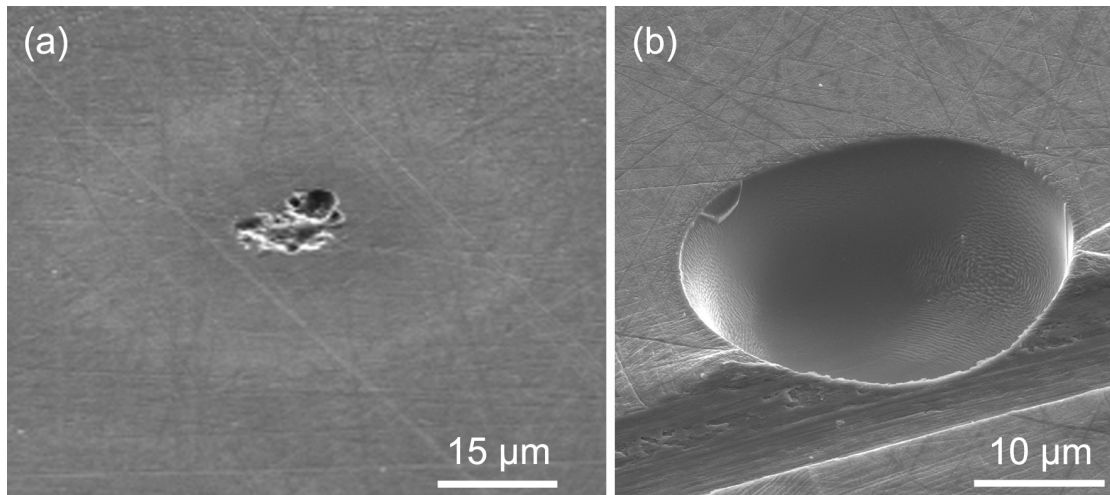


Abb. 7.8: Mikrostrukturierung eines Edelstahls der Werkstoffnummer 1.4301 durch lokale elektrochemische Reduktion der Passivschicht in 0.2M HCl ($\Phi_{WE} = -0.3 V_{Ag|AgCl}$, $\Phi_{tool} = -0.2 V_{Ag|AgCl}$). Ein zylindrischer Iridiumdraht (\varnothing ca. 20 μm) diente als Werkzeugelektrode. (a) Fehlgeschlagener Versuch mit 100 ns, 4 V Oxidationspulsen (Bearbeitungszeit ca. 5 min). (b) 10 μm tiefes Loch, das mittels Applikation einer alternierenden Folge von 50 ns, ± 2 V Oxidations- und Reduktionsspannungspulsen erzeugt wurde (Bearbeitungsdauer ca. 2.5 min).

zu werden. Der Ätzzvorgang wurde nach einer Tiefe von insgesamt 28 μm abgebrochen, ohne dass es zu erneuten Kontakten kam. Zu erkennen ist eine homogene Struktur des Lochbodens ohne jegliche Aufwerfungen. Durch die Applikation von Reduktionspulsen war es daher möglich, selbst eine durch Kontakte verdickte Oxidschicht elektrochemisch so weit zu reduzieren, dass die Strukturierung erfolgreich fortgesetzt werden konnte.

Einfluss der zeitlichen Abfolge von Oxidations- und Reduktionsspannungspuls

Es stellte sich nun die Frage, ob die zeitliche Abfolge von Oxidations- und Reduktionsspannungspuls einen Einfluss auf die Mikrostrukturierung hat. Abbildung 7.10 zeigt zwei Löcher, die mit unterschiedlicher Pulsabfolge aber ansonsten gleichen Pulsparametern in ein Edelstahlblech geätzt wurden. Für Loch (I) folgte der Reduktions- direkt dem Oxidationsspannungspuls, wobei eine hohe Vorschubgeschwindigkeit von 150 nm/s erzielt werden konnte. Im Gegensatz dazu wurde für Loch (II) die zeitliche Abfolge der Pulse getauscht, sodass nun der Oxidations- dem Reduktionspuls folgte. Dies hatte zur Folge, dass die Vorschubgeschwindigkeit auf 75 nm/s halbiert werden musste. Dieser Effekt lässt sich dadurch erklären, dass die elektrochemische Doppelschicht des Werkstücks im zweiten Fall, bei dem die Oxidations- direkt den Reduktionspulsen folgten, eine effekti-

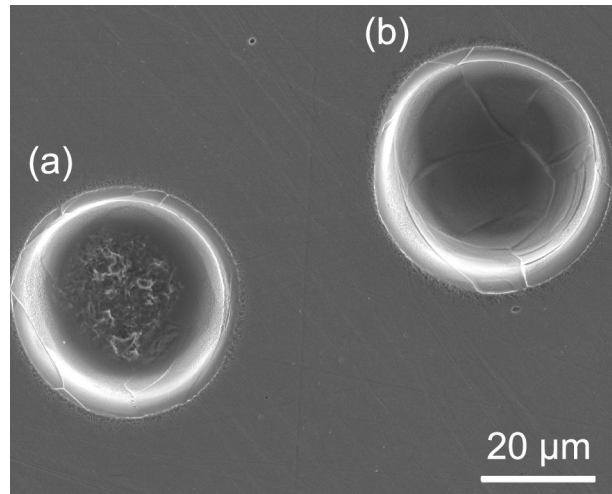


Abb. 7.9: Zwei Löcher (23 und 28 μm tief), die mittels 50 ns, $\pm 4\text{ V}$ Pulsen in ein 1.4301-Edelstahlblech in 0.2 M HCl geätzt wurden ($\Phi_{\text{WE}} = -0.3\text{ V}_{\text{Ag}|\text{AgCl}}$, $\Phi_{\text{tool}} = -0.2\text{ V}_{\text{Ag}|\text{AgCl}}$). (a) Unregelmäßige und dickere Oxidschicht im Lochboden hervorgerufen durch eine Vielzahl von elektrischen Kontakten zwischen Werkstück und Werkzeugelektrode beim Ätzvorgang. (b) Ätzparameter wie (a), jedoch erfolgreiche elektrochemische Reduktion dieses dicken Oxidfilms durch Applikation von Spannungspulsen ohne weiteren Vorschub.

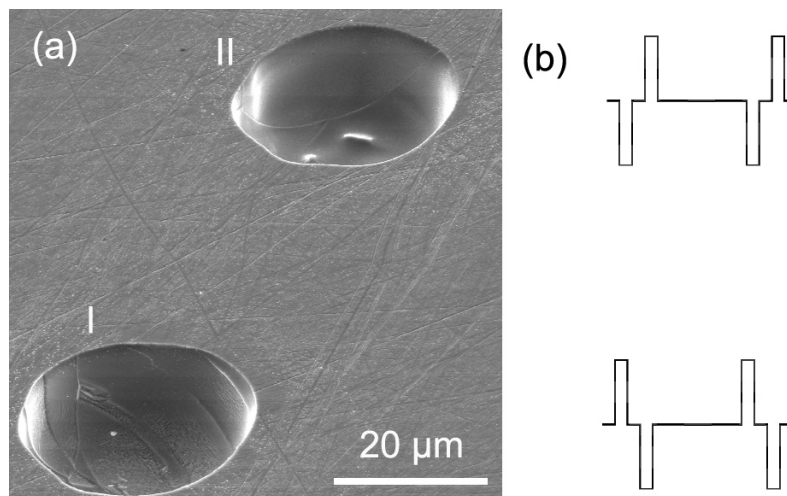


Abb. 7.10: (a) Effektivere Reduktion des Oxids durch geschickte Wahl der Pulsabfolge: (I) Oxidation direkt vor Reduktion, Bearbeitungsgeschw. 150 nm/s (II) Reduktion direkt vor Oxidation, Bearbeitungsgeschw. 75 nm/s. Jeweils 100 ns, $\pm 4\text{ V}$ Reduktion/Oxidationsspannungspulse ($\Phi_{\text{WE}} = -0.3\text{ V}_{\text{Ag}|\text{AgCl}}$, $\Phi_{\text{tool}} = -0.2\text{ V}_{\text{Ag}|\text{AgCl}}$). (b) skizzierte, jeweils verwendete Pulsfolge.

vere und somit stärkere Umladung erfuhr. Zwischen den Pulsen fand keine Relaxation des Doppelschichtpotentials des umgeladenen Bereiches der Werkstückelektrode auf das mittlere Grundpotential statt, dieser Doppelschichtbereich wurde daher effektiv direkt von -4 V auf $+4\text{ V}$ umgeladen. Dieser „größere“ Oxidationspuls von ca. $+8\text{ V}$ bewirkte eine höhere Reaktionsrate, die gleichwohl ein Anwachsen des Oxidfilms nach sich zog. Da der Materialtransport durch einen dickeren Oxidfilm jedoch gehemmt wird, reduziert sich die Materialauflösungsrate, was eine entsprechend geringere Vorschubgeschwindigkeit erfordert. Für ein dickeres Oxid in (II) spricht zusätzlich ein weiteres Indiz: Im Gegensatz zu (I), wo eine leichte Facettierung der Lochwand zu erkennen ist, weist (II) eine homogene Lochoberfläche auf. Die reduzierte Materialauflösungsrate durch das dickere Oxid hindurch wird eine Grenzstromdichte zur Folge haben, die Voraussetzung für Elektropolitur ist. Eine Elektropolitur ist unabhängig von der Orientierung der Kristallite und führt zu einer weitgehenden Einebnung und hochglänzenden Oberflächen [52, 53].

7.5 Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass von den drei vorgestellten Verfahren zur Mikrostrukturierung von Edelstahl mit ultrakurzen Spannungspulsen nur diejenigen praktikabel sind, die direkt Einfluss auf die Dicke des Oxidfilmes nehmen: das Strukturieren mit chemischer Auflösung der sich bildenden Passivschicht sowie die elektrochemische Reduktion derselben. Dies hat zwei Gründe: Zum einen behindern die elektrischen Eigenschaften des Oxids, d. h. der im Vergleich zum Elektrolyten hohe Widerstand, die lokale Umladung der elektrochemischen Doppelschicht, da der auftretende zusätzliche Potentialabfall im Oxidfilm die Zeitkonstante der Umladung der elektrochemischen Doppelschicht maßgeblich bestimmt. Zum anderen wird die elektrochemische Auflösungsrate des Metalls durch eine dickere Oxidschicht zunehmend verringert. Die höchste Ortsauflösung konnte mit 200 nm durch das chemische Unterbinden des Aufbaus eines Oxidfilms erreicht werden. Bei der elektrochemischen Reduktion wurden systematische Untersuchungen zur erreichbaren Ortsauflösung noch nicht durchgeführt.

Problematisch wird die chemische Hemmung des Aufbaus eines Oxidfilms jedoch im Hinblick auf nichtleitende Oxide, wie sie bei Aluminium oder auch Titan grundsätzlich an Luft auftreten. Ein Elektrolyt, der zwar einerseits bei einem geeigneten mittleren Grundpotential des Werkstücks dieses nicht großflächig korrodiert, jedoch andererseits in einem Maße die Oxidschicht zerstört, dass eine Mikrostrukturierung möglich ist, konnte bisher noch nicht gefunden werden. Ein Lösungsansatz bietet die Verwendung was-

serfreier Elektrolyte. Durch sie ließe sich erreichen, dass nach einmaliger Zerstörung der Oxidschicht diese sich nicht wieder neu aufbaut, da entsprechende Oxide oder Hydroxide nicht mehr gebildet werden können. Titan konnte so erfolgreich mit wasserfreier Schwefelsäure mit konventionellen elektrochemischen Methoden bearbeitet werden, wobei die Oxidzerstörung mittels eines Lasers initiiert wurde [54]. Eine weitere, vielversprechende Gruppe wasserfreier Elektrolyte sind die ionischen Flüssigkeiten, in denen z. B. die elektrochemische Abscheidung von Germanium gelang [55,56]. Der Vorteil der ionischen Flüssigkeiten ist der große nutzbare Potentialbereich, in dem es weder zur Wasserstoff- noch zur Sauerstoffentwicklung kommt. Unter dem Begriff ionische Flüssigkeiten versteht man organische oder anorganische Salze, die bei Raum- oder Reaktionstemperatur flüssig sind. Im Gegensatz zu gewöhnlich meist hochschmelzenden und sehr korrosiven Salzschnmelzen sind ionische Flüssigkeiten bereits bei niedrigen Temperaturen flüssig und von relativ geringer Viskosität. Da diese Elektrolyten jedoch stark hygroskopisch wirken und schon kleinste Wasseranteile die Bildung von Oxiden nach sich ziehen, müssten solche Mikrostrukturierungsversuche mit ionischen Flüssigkeiten unter Schutzgas durchgeführt werden. Eine entsprechende Möglichkeit stand nicht zur Verfügung, sodass für die vorliegende Arbeit Versuche in dieser Richtung nicht erfolgten.