

# 8 Mikrostrukturierung mittels schwacher Elektrolyte

Die elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen wurde bisher mit Elektrolyten durchgeführt, die in der Regel auf wässrigen Lösungen starker, d. h. vollständig dissoziierter Säuren wie HCl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> basierten und denen teilweise Salze wie KCl und CuSO<sub>4</sub> hinzugefügt wurden. Die Gruppe der schwachen Säuren, die nur einen sehr geringen Dissoziationsgrad aufweisen, wurde dagegen bisher noch nicht untersucht, wobei sich durch deren Einsatz einige Vorteile ergeben würden: Sie sind mäßig korrodierend und haben nur eine sehr geringe Leitfähigkeit. Es stellte sich daher die Frage, ob eine schwache Säure, wie beispielsweise Essigsäure, nicht für die elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen geeignet wäre.

Im Folgenden soll nun ein einfaches Modell entwickelt werden, wie die lokale Elektrochemie mit kurzen Spannungspulsen bei Verwendung von schwachen Säuren als Elektrolyt funktionieren könnte. Im Anschluß daran werden anhand eines Beispielsystems (Werkzeugstahl/Essigsäure), nach einer kurzen Darstellung der wichtigsten elektrochemischen Eigenschaften dieses Systems, die ersten erfolgreichen Mikrostrukturierungsexperimente vorgestellt.

## 8.1 Modell

Schwache Säuren sind nur zu einem geringen Anteil dissoziiert, haben also eine entsprechend geringe Dissoziationskonstante. Diese beträgt z. B. für Essigsäure bei Raumtemperatur  $K_S = 1.75 \cdot 10^{-5}$ , sodass in einer 1 M Essigsäurelösung nur ca. 4 mmol/l Säure-Ionen in dissoziierter Form vorliegen [57]. Als Konsequenz daraus ergibt sich eine sehr geringe Leitfähigkeit mit in diesem Fall  $\rho = 760 \Omega\text{cm}$ , die damit 250-fach geringer ist als eine 1 M Salzsäurelösung [58]. Durch die Nutzung schwacher Elektrolyte ergibt sich eine Reihe von Vorteilen: Da nach der Formel zur Berechnung der Zeitkonstante (2.1) die Ortsauflösung  $d$  indirekt proportional zum spezifischen Widerstand  $\rho$  ist, kann trotz verhältnismäßig

langer Spannungspulse  $\tau$  in der Größenordnung von Mikrosekunden aufgrund der geringen Leitfähigkeit schwacher Elektrolyte eine hohe Lokalisierung der Umladung erzielt werden. Des Weiteren fließen aufgrund der relativ großen Pulslänge bei der Umladung der elektrochemischen Doppelschicht nur kleine Ladeströme, die sehr große Werkzeuge zulassen und gleichzeitig eine elektrische Isolation der Werkzeugelektrode überflüssig machen. In einer einmolaren Essigsäure bedeutet eine Ladezeitkonstante von  $\tau = 100$  ns eine Ortsauflösung von ca. 100 nm.

Die kritische Frage war, ob es aufgrund der sehr geringen Ionenkonzentration nicht zu einer Verarmung von Ionen im Arbeitsspalt bei der Applikation von Spannungspulsen kommt (vgl. Kap. 5.3). Mittels Formel (5.4) lässt sich abschätzen, dass bei einer Spaltbreite von 100 nm eine Ionenkonzentration von mindestens 20 mmol/l vorhanden sein muss, um eine effektive Umladung der elektrochemischen Doppelschicht um 1 V zu gewährleisten. Die Dissoziationsgeschwindigkeit von  $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$  wird in der Literatur mit  $k_d = 7.8 \cdot 10^5/\text{s}$  angegeben [59]. Daraus ergibt sich für die Menge an HAc, die bei einer HAc-Konzentration von 1 mol/l pro Zeiteinheit dissoziiert:

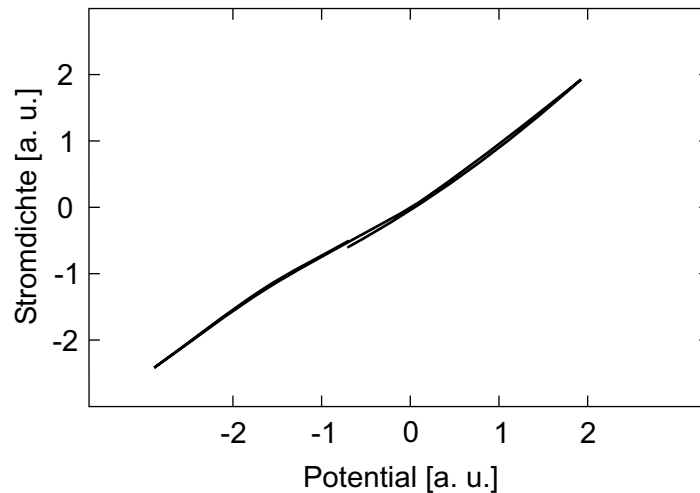
$$\frac{d[\text{HAc}]}{dt} = k_d \cdot [\text{HAc}] = 7.8 \cdot 10^5 \frac{\text{mol}}{\text{l s}}.$$

Dies bedeutet, dass innerhalb von 100 ns ca. 80 mmol/l HAc-Moleküle zu  $\text{H}^+$  und  $\text{Ac}^-$  dissoziieren. Ein vollständiger Verbrauch der Ionen im Arbeitsspalt tritt dementsprechend nicht ein, da die Nachdissoziation bei dieser lokalen Konzentrationsabnahme schnell genug abläuft. Es ergibt sich also bei der Verwendung geeigneter schwacher Elektrolyte aufgrund der schnellen Nachdissoziation ein ausreichendes Reservoir an effektiv nutzbaren Ladungsträgern. Ausgehend von diesem Modell/Bild haben nachdissoziierende Elektrolyte ideale Voraussetzungen, um zur elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen eingesetzt zu werden.

## 8.2 Elektrochemie des Systems

### Werkzeugstahl/Essigsäure

Abbildung 8.1 zeigt schematisch die Strom/Spannungs-Kennlinie eines Stahlwerkstücks der Werkstoffnummer 1.2312 in einem einmolaren Essigsäure-Elektrolyten. Bei dem Stahl handelt es sich um einen Werkzeugstahl, der neben Eisen noch jeweils etwa 0.4 % Kohlenstoff und Silizium, 1.5 % Mangan, 1.9 % Chrom und 0.2 % Molybdän enthält. Dieser wird vor allem als Werkzeugmaterial für die Kunststoffverarbeitung eingesetzt. Als



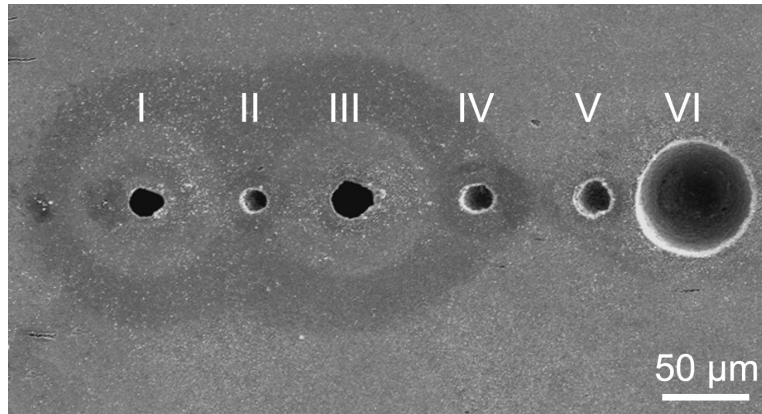
**Abb. 8.1:** Schematisiertes Strom/Spannungs-Diagramm eines Stahl-Werkstücks der Werkstoffnummer 1.2312, das in 1 M Essigsäure gegen eine Pt-Referenzelektrode an Luft gemessen wurde.

Referenzelektrode diente ein einfacher Platindraht. Die Metallauflösung setzt bei Potentialen positiv von  $\Phi_{WE} = -0.8 V_{Pt}$  ein, ohne dass es dabei zur Ausbildung einer Passivschicht kommt. Wird das Werkstück negativ von  $\Phi_{WE} = -0.8 V_{Pt}$  polarisiert, kommt es zur Wasserstoffentwicklung, charakterisiert durch den kathodischen Strom, wobei eine Rückabscheidung der Legierungsbestandteile erst bei negativen Potentialen außerhalb des genutzten Potentialbereichs einsetzen würde. Der verwendete Stahl zeigt also in Essigsäure eine elektrochemische Aktivität, wobei sich zeigte, dass eine großflächige Korrosion der Werkstückoberfläche durch eine leicht kathodische Polarisierung von z. B.  $\Phi_{WE} = -1.1 V_{Pt}$  unterdrückt werden konnte.

### 8.3 Erste experimentelle Ergebnisse zur Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen

Die ersten Experimente zur Strukturierung eines Werkzeugstahls mittels ultrakurzer Spannungspulse in einem schwachen Elektrolyten erfolgten in 1 M Essigsäure und, wenn nicht anders angegeben, unter Nutzung eines zylindrischen Platindrahtes ( $\varnothing 5 \mu\text{m}$ , aus Wollaston-Draht) als Werkzeugelektrode.

Abbildung 8.2 zeigt eine Serie von sechs Löchern, die mit unterschiedlichen Pulsparametern (siehe Tab. 8.1) erzeugt wurden ( $\Phi_{WE} = -0.89 V_{Pt}$ ,  $\Phi_{tool} = 0.78 V_{Pt}$ ). Wie zu



**Abb. 8.2:** Serie von sechs Löchern, die mit unterschiedlichen Pulsparametern (siehe Tab. 8.1) mittels 1 M Essigsäure in ein Werkzeugstahl-Werkstück eingätzt wurden ( $\Phi_{WE} = -0.89 V_{Pt}$ ,  $\Phi_{tool} = 0.78 V_{Pt}$ ).

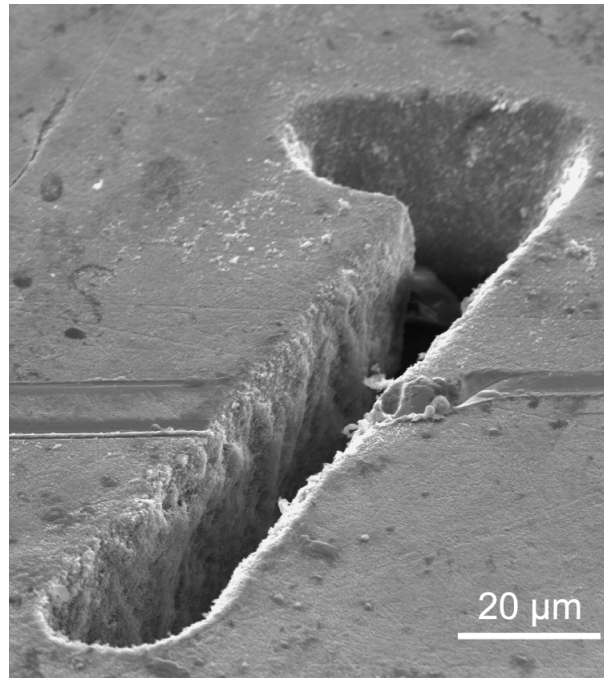
	I	II	III	IV	V	VI
<b>Pulslänge [µm]</b>	0.5	0.5	1	1	1	1
<b>Pulsamplitude [V]</b>	4	4	4	4	4	10
<b>Lochtiefe [µm]</b>	100	10	100	10	7	50

**Tabelle 8.1:** Pulsparameter zur Abbildung 8.2.

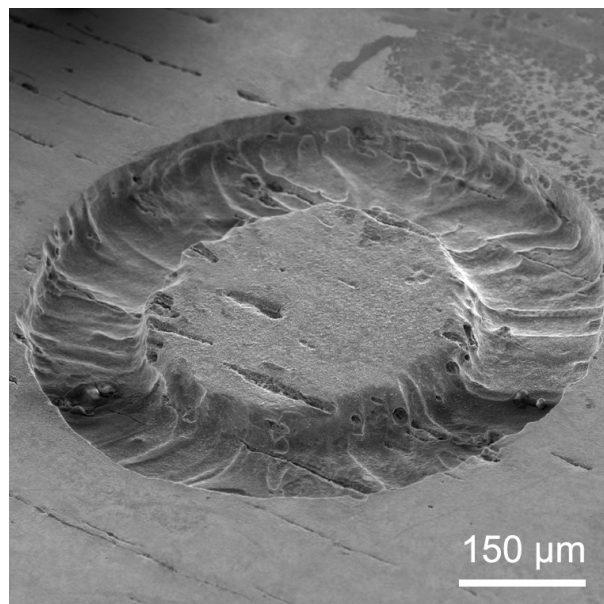
erwarten war, nimmt die Ortsauflösung – erkennbar an den jeweils größeren Lochdurchmessern – mit zunehmender Pulslänge (II,IV,V) sowie zunehmender Pulsamplitude (VI) ab. Zu beachten ist, dass die Löcher I und III bei einem Durchmesser von ca. 20 µm eine Tiefe von 100 µm aufweisen.

Ein anwendungsnäheres Beispiel ist in Abbildung 8.3 gezeigt. Hierbei handelt es sich um einen 15 µm breiten, 100 µm tiefen Graben, der mittels 1 µs, 4 V Pulsen innerhalb von 15 min in das Werkstück eingätzt wurden. Zu beachten ist hierbei mit 100 µm die große Tiefe des Grabens.

Schließlich ist in Abbildung 8.4 das erste Ergebnis einer Strukturierung mittels eines großen Werkzeuges zu sehen, das aus einer Pt-Kapillare (Außendurchmesser: 0.7 mm) hergestellt wurde. Um das aufgelöste Material besser abtransportieren zu können, wurde während des Absenkens der Kapillare diese kontinuierlich mit Elektrolyt durchströmt. So konnte die Werkzeugelektrode innerhalb von 30 min ca. 20 µm tief in den Werkzeugstahl eingätzt werden. Es ist dementsprechend festzustellen, dass bei den ersten Experimenten zur Nutzung relativ großflächiger Werkzeuge nur eine geringe Bearbeitungsgeschwindigkeit erzielt werden konnte. Die Ortsauflösungen, die in den Experimenten erzielt wurden, entsprachen den Abschätzungen des obigen Modells.



**Abb. 8.3:** 15  $\mu\text{m}$  breiter, 100  $\mu\text{m}$  tiefer Graben, der mittels 1  $\mu\text{s}$ , 4 V Spannungspulsen auf einer Länge von 80  $\mu\text{m}$  freigelegt wurde.



**Abb. 8.4:** Kreisförmiger Graben ( $\varnothing$  0.6 mm), der unter Nutzung eines großflächigen Werkzeuges (planpolierte Pt-Kapillare) innerhalb von 30 min ca. 20  $\mu\text{m}$  tief in ein Werkzeugstahl-Werkstück eingätzt werden konnte (1  $\mu\text{s}$ , 4 V Spannungspulse).

## 8.4 Ausblick

Durch die erfolgreiche Anwendung eines schwachen Elektrolyten, in der vorliegenden Arbeit 1 M Essigsäure, ergeben sich für die elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen große Vorteile: Die Erschließung von Werkzeugstählen als bearbeitbare Materialgruppe verfügt vor allem in Hinblick auf eine industrielle Nutzung der Methode über ein großes Potential hinsichtlich verschiedenster Anwendungen. Zudem folgen aus der geringen Leitfähigkeit des verwendeten Elektrolyten zwei positive Aspekte: Erstens können – da entsprechend langsame Spannungspulse nutzbar sind – durch die geringen Ladeströme große Werkzeuge verwendet werden, bei denen gleichzeitig auf eine aufwendige elektrische Isolierung verzichtet werden kann. Und zweitens hält sich der elektrotechnische Aufwand bei Pulsfrequenzen von einigen Megahertz durch die Nutzung mikrosekundenkurzer Spannungspulse in Grenzen.