

Elektrochemische Mikrobearbeitung von hochlegierten Stählen in nichtwässrigen Elektrolyten unter Anwendung ultrakurzer Spannungspulse

Abschlussbericht zu dem AiF-Vorhaben 15087 N

Januar 2010

Forschungsstelle 1:

Karlsruher Institut für Technologie
Institut für Physikalische Chemie
Kaiserstrasse 12
76131 Karlsruhe

Projektleiter: Prof. Dr. R. Schuster
Bearbeiter: Dr. Esam Moustafa, Dr. Olivier Mann

Forschungsstelle 2:

DECHEMA e.V.
Karl-Winnacker-Institut
Theodor-Heuss-Allee 25
60486 Frankfurt am Main

Projektleitung: Dr.-Ing. W. Fürbeth (Korrosion), Dr. K.-M. Mangold (Elektrochemie)
Bearbeiter: Dipl. Ing. Rene Richter

Inhaltsverzeichnis	II
Zusammenfassung	III
Gegenüberstellung der Ergebnisse mit der Zielsetzung des Antrags	IV
Auswirkungen auf den wissenschaftlich-technischen Fortschritt	V
Nutzen für kleine und mittlere Unternehmen	V
Transfer der Forschungsergebnisse	V
Veröffentlichungen und Präsentationen	VI
Schutzrechte	VI
Förderhinweis	VI
1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen.....	4
2.1 Stahlwerkstoffe.....	4
2.1.1 Korrosion von Edelstahl	4
2.1.2 Aufbau und Eigenschaften der Passivschicht	6
2.1.3 Zerstörung der Passivschicht durch Halogenidionen	7
2.2 Elektrochemisches Verhalten in organischen Elektrolyten.....	8
2.3 Elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen ...	9
2.3.1 Methode	9
2.3.2 Einfluss einer Passivschicht auf die Mikrostrukturierung.....	12
3 Experimentelles.....	13
3.1 Verwendete Stahlsorten	13
3.2 Verwendete Elektrolyte	14
3.2.1 Nichtwässrige Elektrolyte auf Basis organischer Lösungsmittel.....	14
3.2.2 Ionische Flüssigkeiten.....	15
3.3 Messmethoden.....	17
3.3.1 Untersuchungen des anodischen Auflösungsverhaltens.....	17
3.3.2 Wasserbestimmung	18
3.3.3 Mikrostrukturierung	19
3.3.4 Probenvorbereitung.....	20
4 Ergebnisse und Diskussion	21
4.1 Elektrolyte auf Basis organischer Lösungsmittel	21
4.1.1 Bearbeitung von Reineisen	21
4.1.2 Bearbeitung von 1.2767	23
4.1.3 Bearbeitung von Edelstahl 1.4301	25
4.1.3.1 1.4301 in LiCl / DMSO	25
4.1.3.2 1.4301 in LiCl / Methanol und LiCl / Ethanol	26
4.1.3.3 1.4301 in alkalischem und saurem LiCl / Methanol.....	34
4.1.4 Bearbeitung von 1.2436	36
4.1.4.1 1.2436 in LiCl / DMSO und LiCl / CH ₃ OH	37
4.1.4.2 1.2436 in alkalischem und saurem LiCl / DMSO und LiCl / CH ₃ OH	
39	
4.2 Elektrolyte auf Basis Ionischer Flüssigkeiten	43
4.2.1 Bearbeitung von Reineisen	43
4.2.2 Bearbeitung von 1.2767	45
4.2.3 Bearbeitung von 1.4301	47
4.2.4 Bearbeitung von 1.2436	48
5 Literaturverzeichnis	50

Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes sollte die Anwendbarkeit von wasserfreien Elektrolyten für die elektrochemische Materialbearbeitung von hochlegierten Stählen mit ultrakurzen Spannungspulsen untersucht werden. Dieses Verfahren erlaubt die Strukturierung von Materialien bis in den Nanometerbereich, wobei die Ortsauflösung direkt über die Spannungspulsweite einstellbar ist. Voraussetzung ist jedoch, dass sich das Material elektrochemisch aktiv und homogen, d.h. ohne die Ausbildung einer Deckschicht oder sonstige Hemmnisse auflösen lässt, was bei der Bearbeitung hochlegierter Stähle in wässrigen Elektrolyten meist nicht gegeben ist. Wasserfreie Elektrolyten könnten diese Probleme teilweise vermeiden. Um dies zu eruieren, untersuchten wir repräsentativ das Verhalten verschiedener Eisenwerkstoffe mit unterschiedlicher Gefügestruktur und Passivität (reines Eisen, 1.2767 (0.5% C, 4% Ni, 1.4% Cr), 1.4301 (austenitischer Edelstahl) und 1.2436 (2,15% C, 11% Cr)) in meist Cl⁻-haltigen Elektrolyten auf Basis verschiedener aprotischer und amphiprotischer Lösungsmittel (Methanol, Dimethylsulfoxid (DMSO), Formamid) sowie Ionischen Flüssigkeiten (IL) ([EMIm]Tf₂N + [BMIm]Cl/AlCl₃). Es wurden elektrochemische Untersuchungen des Korrosionsverhaltens z.B. mit Zyklovoltammetrie und Bearbeitungsversuche in einer für wasserfreies Arbeiten umgerüsteten Mikrostrukturierungsapparatur durchgeführt.

- Reines Eisen ließ sich in den meisten der verwendeten Elektrolyte elektrochemisch auflösen, teilweise verbunden mit erheblicher Korrosion. Ausnahme bildeten alkalische Elektrolyte, z.B. CH₃OH+NaOH_{aq} in denen das Eisen vollständig passivierte.

- Der hochlegierte Stahl 1.2767 (niedriger Kohlenstoffgehalt und homogene Gefügestruktur) ließ sich in trockenem LiCl/DMSO gut bearbeiten. Zusatz von Wasser oder Säuren führte zu erhöhter Korrosion. In IL bildeten sich Zersetzungsprodukte, die die Bearbeitung störten.

- Der austenitische Edelstahl 1.4301, als Beispiel für einen passivierenden Stahl mit homogenem Materialgefüge, war in LiCl/CH₃OH bearbeitbar, wenn auch mit geringer Geschwindigkeit. Das bezüglich Dielektrizitätskonstante und Ionenstärke ähnliche LiCl/DMSO war zur Bearbeitung von Edelstahl nicht brauchbar. Zusatz von HCl brachte keine Verbesserung. In chloridhaltiger IL konnte in Edelstahl gebohrt werden, allerdings extrem langsam.

- Am schwierigsten war die Bearbeitung des hoch kohlenstoffhaltigen Stahls 1.2436 mit starken Carbidausfällungen und inhomogener Gefügestruktur. In chloridhaltigen Elektrolyten mit DMSO, Formamid oder CH₃OH löste sich die Eisenmatrix zwar auf, die Carbidkörner blieben jedoch zurück, so dass eine ungestörte Mikrobearbeitung nicht möglich war. Zusätze sowohl von NaOH_{aq} als auch von HCl_{aq} zu LiCl/CH₃OH führten zur Erhöhung der Löslichkeit der Carbide, jedoch im Gegenzug auch zur Verlangsamung der Eisenauflösung. Mischelektrolyte mit wässrigen Säuren oder Basen scheinen somit aussichtsreiche Kandidaten für die Auflösung hoch kohlenstoffhaltiger Stähle zu sein, aufgrund der bisherigen Ergebnisse ist aber eine abschließende Bewertung nicht möglich. Auch in chloridhaltiger IL wurde eine sehr langsame Auflösung der Carbide beobachtet.

Insgesamt konnte die Anwendbarkeit nichtwässriger Elektrolyte für die elektrochemische Mikrobearbeitung von Stählen mit kurzen Spannungspulsen gezeigt werden. Insbesondere für die Bearbeitung homogener Werkstoffe, wie niedrig kohlenstoffhaltige Stähle oder Edelstähle dürften sich Alternativen zu wässrigen Elektrolyten ergeben. Vor einem Einsatz in der Fertigung müssen jedoch noch verschiedene Aspekte, z.B. Bearbeitungsgeschwindigkeit und Korrosion des Werkstücks optimiert werden.

Das Ziel des Vorhabens wurde überwiegend erreicht.

Gegenüberstellung der Ergebnisse mit der Zielsetzung des Antrags

Ziele: Ziel des Projektes war die Untersuchung und Entwicklung von nichtwässrigen Elektrolyten für die Bearbeitung legierter Stähle mit dem elektrochemischen Mikrostrukturierungsverfahren unter Anwendung ultrakurzer Spannungspulse. Zum elektrochemischen Verhalten von Stählen in nicht-wässrigen Elektrolyten existierten nur wenige Vorarbeiten. Gründe hierfür sind die im Vergleich zu wässrigen Elektrolyten erschwerte Handhabbarkeit nichtwässriger Systeme sowie die erst seit wenigen Jahren kommerzielle Verfügbarkeit von Ionischen Flüssigkeiten. Das Vorhaben zielte daher sowohl auf die Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens von Stahlwerkstoffen in nichtwässrigen Elektrolyten als auch auf die Untersuchung der Einsetzbarkeit dieser Elektrolyte für die elektrochemische Mikrobearbeitung.

Ergebnisse: Stellvertretend für Stahlwerkstoffe wurden niedrig kohlenstoffhaltiger Stahl (1.2767, 0.5% C), hoch kohlenstoffhaltiger Stahl (1.2436, 2,15% C, deutliche Carbidausfällungen im ungehärteten Zustand) und austenitischer Edelstahl (1.4301) untersucht. Als Referenzprobe diente reines Eisen. Die eingesetzten Elektrolyte basierten auf Dimethylsulfoxid (DMSO, aprotisches polares Lösungsmittel), Methanol (amphiprotisches polares Lösungsmittel) und Formamid (stark polares Lösungsmittel). Leitsalz war meist LiCl. Chlorid sollte zudem die Bildung von Passivschichten vermeiden und als Komplexbildner für gelöstes Eisen dienen. Die Acidität der Elektrolyte wurde mit Lithiummethanolat, Tetrabutylammoniumhydroxid, Amidosulfonsäure oder auch mit wässriger NaOH und HCl verändert. Weiterhin wurden Ionische Flüssigkeiten (IL) eingesetzt.

Reines Eisen war erwartungsgemäß in fast allen untersuchten Elektrolyten elektrochemisch auflösbar. Ausnahmen waren alkalische, wasserhaltige Elektrolyte, wie $\text{LiCl}/\text{CH}_3\text{OH}+\text{NaOH}_{\text{aq}}$ sowie reines $[\text{BMIm}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Dementsprechend war reines Eisen auch in den meisten untersuchten Elektrolyten elektrochemisch bearbeitbar. Probleme bereiteten die teilweise geringe Löslichkeit der Eisensalze sowie die hohe Viskosität mancher Elektrolyte, was die elektrochemische Materialbearbeitung in organischen Elektrolyten im Vergleich zu wässrigen Elektrolyten generell verlangsamt. Durch Zugabe von Cl^- wurde auch in IL reines Eisen bearbeitbar. Das interessante elektrochemische Verhalten von Eisen in $[\text{BMIm}]\text{Cl}/[\text{BMIm}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ist in einer Veröffentlichung in ChemPhysChem beschrieben (siehe unten).

Auch die im Wesentlichen homogenen Stahllegierungen wie Edelstahl 1.4301 oder niedrig kohlenstoffhaltiger Stahl 1.2767 ließen sich in organischen Elektrolyten bearbeiten. Interessant ist hier, dass LiCl/DMSO für 1.2767 vielversprechende Zyklovoltammogramm- und Bearbeitungsergebnisse zeigte, während dieser Elektrolyt für Edelstahl wirkungslos blieb. In $\text{LiCl}/\text{CH}_3\text{OH}$ ließ sich Edelstahl jedoch vergleichsweise gut bearbeiten. Auch in IL ($[\text{BMIm}]\text{Cl}/[\text{EMIm}][\text{Tf}_2\text{N}]$) waren beide Stähle bearbeitbar. Bei 1.2767 führte allerdings die Zersetzung des Elektrolyts bei der Bearbeitung zu Ablagerungen, die ein weiteres Bohren nach geringer Lochtiefe stoppten. Die Strukturierung in ionischen Flüssigkeiten war generell langsam. Auch Beimischung von Propylencarbonat zur Erniedrigung der Viskosität brachte hier keine deutliche Verbesserung.

Schwierigkeiten traten bei der Bearbeitung von 1.2436 auf. Trotz der Vielfalt der eingesetzten Elektrolyte war die gleichzeitige Auflösung von Eisenmatrix und Carbidausfällungen schwierig zu erreichen. Bearbeitungsversuche mit Ortsauflösungen größer als der Durchmesser der Carbidausscheidungen waren nur bedingt erfolgreich, da freigeätzte Carbide bei größeren Bohrtiefen zu häufigen Kontakten führten. Durch sorgfältige Abstimmung der Basizität von LiCl/DMSO durch Zugabe von NaOH_{aq} oder TBAH gelang es, Carbide anzuzüchten und gleichzeitig die Eisenmatrix aufzulösen. Obwohl dieser Ansatz durchaus erfolgversprechend ist, war im Rahmen dieses Projektes die Auflösungsgeschwindigkeit der Probe recht langsam, so dass Bearbeitungsversuche mit Ortsauflösungen besser als ca. $10\ \mu\text{m}$ erfolglos blieben.

Insgesamt erwiesen sich organische, wasserfreie Elektrolyte als überaus vielversprechend für die elektrochemische Bearbeitung von Eisenwerkstoffen. Die Gegenwart von Wasser,

auch in Spuren, führte meist zu erhöhter Korrosion des Werkstücks und behinderte die Bearbeitung. Organische Elektrolyte bieten sicherlich noch zahlreiche Möglichkeiten der Prozessoptimierung. Insbesondere müssten die Prozessparameter und eventuell auch die Elektrolytzusammensetzung im Hinblick auf die Bearbeitungsgeschwindigkeit und die Verlässlichkeit des Verfahrens überprüft und eingestellt werden.

Auswirkungen auf den wissenschaftlich-technischen Fortschritt

Stahlwerkstoffe gehören zu den wichtigsten Konstruktionswerkstoffen heutiger Schlüsseltechnologien. Zunehmend ist hier eine Miniaturisierung von Bauteilen gefordert, was neuartige Materialbearbeitungsverfahren nötig macht. Elektrochemische Materialbearbeitung mit kurzen Spannungspulsen hat das Potential, eine Brücke zwischen konventionellen Feinbearbeitungsmethoden, wie z.B. Funkenerosion, und Mikrotechnologien, wie z.B. LIGA zu schlagen. Wie bei den meisten Verfahren, ist aber häufig ein Kompromiss zwischen Bearbeitungsergebnissen und Werkstoffwahl nötig. In diesem Projekt wurde erstmals gezeigt, dass organische Elektrolyte prinzipiell für die elektrochemische Materialbearbeitung mit kurzen Spannungspulsen anwendbar sind und so Probleme wasserhaltiger Elektrolyte vermieden werden können. Zum Beispiel gelang das Bohren von Edelstahl in wasserfreiem LiCl/CH₃OH, was bezüglich erreichbarer Präzision und Korrosion des Werkstücks einen wichtigen Fortschritt gegenüber der bisherigen Bearbeitung in hochkonzentrierter wässriger HF/HCl Lösung darstellt.

Trotz der Vielfalt und des hohen Potentials organischer Elektrolyte für viele elektrochemische Anwendungen existieren bisher nur wenige Untersuchungen zum elektrochemischen Verhalten und zur Korrosion von Eisenwerkstoffen in organischen Elektrolyten. Unter diesem Gesichtspunkt sind besonders die Untersuchungen zum Verhalten von Eisenwerkstoffen in ionischen Flüssigkeiten relevant, die den jeweiligen Bearbeitungsversuchen vorangingen.

Nutzen für kleine und mittlere Unternehmen

Neben einigen Anwendungen im Automobilbereich wird die Mikrotechnologie bis heute meist durch KMU befördert. Beispiele sind Produzenten medizinischer, mikrochirurgischer Instrumente oder Hersteller von Spritzgussformen für den Mikrospritzguss. Mittelständische Automobilzulieferer fertigen teilweise Einspritzdüsen oder -pumpen. Gerade diesen Unternehmen bedarf es an ständiger Innovation und neuen, kostengünstigen Fertigungsverfahren, um im internationalen Wettbewerb konkurrenzfähig zu bleiben. Wie von den im projektbegleitenden Ausschuss beteiligten Unternehmen bestätigt wurde, bestehen konkrete Fertigungsprobleme z.B. bei der Herstellung von Kavitäten in Mikrospritzgussformen oder von mikrochirurgischen Instrumenten, die bis heute nur unter großen Kompromissen bezüglich Werkstoffwahl oder mit hohen Kosten lösbar sind. Lösungsansätze mittels elektrochemischer Bearbeitungsmethoden wurden bereits mehrfach aufgezeigt und für einige wenige Anwendungen bereits umgesetzt. Wir erwarten, dass unsere Ergebnisse zum Einsatz organischer Elektrolyte direkten Eingang in die elektrochemische Materialbearbeitung finden. Auch konventionellere Methoden, wie z.B. die PEM-Technologie (Precision-Electrochemical-Machining) könnten von den vorgestellten wasserfreien Elektrolyten profitieren.

Transfer der Forschungsergebnisse

Mehrere KMU, die direktes Interesse an einem Einsatz elektrochemischer Mikrobearbeitungsmethoden für Stahlwerkstoffe haben, waren an dem projektbegleitenden Ausschuss beteiligt. Erste Praxistests der Bearbeitung von Edelstahl in LiCl/CH₃OH wurden durchgeführt, waren aber nur bedingt erfolgreich. Die verwendete Maschine war für das Arbeiten mit wasserfreien Elektrolyten und Schutzatmosphäre nicht ausgerüstet und einfache Schutzmassnahmen konnten die Wasseraufnahme des Elektrolyten nicht verhindern. Mit den am projektbegleitenden Ausschuss beteiligten Unternehmen wurden die Ergebnisse und auch die aufgetretenen Probleme ausführlich diskutiert. Insbesondere bei der Auswahl der Werkstoffe und der Bereitstellung der Proben war die Beteiligung der KMU sehr hilfreich. Im Rahmen des projektbegleitenden Ausschusses wurde auch die Wichtigkeit und die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten der ionischen Flüssigkeiten für technologische Anwendungen diskutiert, was direkten Eingang in unsere Projektplanung fand. Teile der Arbeiten mit IL wurden in

einem Artikel in ChemPhysChem veröffentlicht, der auch in der Ankündigung des entsprechenden Heftes gewürdigt wurde. Die Ergebnisse des Projektes wurden weiterhin durch Teilnahme an Tagungen und Vorträge einem breiteren Publikum vorgestellt.

Veröffentlichungen und Präsentationen

Veröffentlichungen

[1] "Electrochemical Micromachining of High-Alloyed Steels in Nonaqueous Electrolytes using Short Voltage Pulses", R. Richter, E. M. Moustafa, R. Schuster and W. Fürbeth, Proceedings of the Eurocorr08, (2008).

[2] "Electrochemical Behaviour of Iron in a Third-Generation Ionic Liquid: Cyclic Voltammetry and Micromachining Investigations", E. M. Moustafa, O. Mann, W. Fürbeth, and R. Schuster, ChemPhysChem 10, 3090-3096 (2009).

Vorträge, Präsentationen

[1] R. Schuster

"Electrochemical Microstructuring with Ultrashort Voltage Pulses – Limitations and Prospects", 58th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Banff, Canada) 9.9. – 14.9.2007.

[2] R. Schuster

"Elektrochemische Mikrostrukturierung in organischen Elektrolyten", Elektrochemisches Materialbearbeitungsforum (Freiburg) 15.4.2008.

[3] R. Schuster

"Electrochemical Microstructuring", One-Day-Symposium on Electrochemical Materials Processing, Paul-Scherrer Institut (Villingen, Schweiz) 7.5.2008.

[4] R. Richter, E. M. Moustafa, R. Schuster and W. Fürbeth

"Electrochemical Micromachining of High-Alloyed Steels in Nonaqueous Electrolytes using Short Voltage Pulses", R. Richter, E. M. Moustafa, R. Schuster and W. Fürbeth, Eurocorr08, (Edinburgh, Great Britain) Sept. 2008.

[5] R. Schuster

"Electrochemical micromachining: From local electrochemistry towards electrochemistry with an electron beam", International Fischer Symposium on 'Microscopy in Electrochemistry' (Benediktbeuern) 26.7.-31.7.2009.

Schutzrechte

Gewerbliche Schutzrechte wurden nicht angemeldet.

Förderhinweis

Das Vorhaben (15087 N) wurde aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) gefördert.

1 Einleitung

Zu den heutigen Schlüsseltechnologien gehört zweifelsfrei die Miniaturisierung von Bauteilen und Maschinen. Sowohl in der Elektronikindustrie und dem Maschinenbau als auch in der Biologie und der Medizintechnik steigt der Bedarf mikrostrukturierter Bauteile mit Strukturdimensionen bis hinunter in den Nanometerbereich. Gleichzeitig steigen die Anforderungen an die Präzision von einfachen mechanischen Teilen und es müssen immer häufiger Kompromisse zwischen den gewünschten Materialeigenschaften und der Bearbeitbarkeit eingegangen werden. Beispielsweise strebt die Automobilindustrie aufgrund neuer EU-weiter Umweltschutzregelungen die Herstellung neuer Einspritzsysteme für eine wirkungsvollere Kraftstoffverneblung an. Für die Herstellung immer kleinerer, komplex strukturierter Einspritzdüsen erweist sich Stahl aufgrund seiner hohen mechanischen Beanspruchung als idealer Werkstoff. In ihn müssen dafür kleinste Strukturen, wie z.B. Löcher von weniger als 50 µm Durchmesser und einer Tiefe von 500 µm eingebracht werden, was mit den heutigen Fertigungsverfahren jedoch nur schwer möglich ist. Ein weiteres Beispiel ist die Herstellung von Spritzgussformen für den Kunststoffmikrospritzguss, wofür komplexe Kavitäten in verschleißfeste, warmfeste und korrosionsresistente Stähle eingearbeitet werden müssen. Weitere Anwendungsfelder sind u.a. die Medizintechnik, wo z.B. in feine Kanülen Querbohrungen oder Schlitze eingebracht werden müssen.

Für all diese Anwendungen zeigt sich Stahl als nahezu idealer Werkstoff. Klassische Bearbeitungsverfahren wie z.B. Fräsen, Drehen, Funkenerodieren oder Schleifen können jedoch bei Strukturgrößen unter 100 µm meist nicht mehr angewendet werden^[1]. Auch neu entwickelte Techniken wie beispielsweise das LIGA-Verfahren oder die Laserbearbeitung sind nicht in der Lage, die in der Mikrotechnik auftretenden Probleme umfassend zu lösen. So ist das LIGA-Verfahren auf elektrochemisch abscheidbare Materialien beschränkt. Auch bei der Laserbearbeitung treten aufgrund des Beugungslimits des fokussierten Laserstrahls bei Strukturen mit hohem Aspektverhältnis und kleinen Kavitäten Probleme auf.

Elektrochemische Bearbeitungsverfahren könnten helfen, die mit den etablierten Mikrostrukturierungsverfahren entstehenden Probleme zu lösen. Der Grund liegt in der Art des Materialabtrags: Während bei anderen Bearbeitungsweisen wie dem Bohren oder Fräsen das Materialgefüge einem hohen mechanischen oder bei der Anwen-

derung der Laserablation thermischem Stress ausgesetzt wird, ist dies bei der elektrochemischen Bearbeitung nicht der Fall. Diese erfolgt für das Materialgefüge stressfrei, ohne mechanische Spannung oder thermische Beanspruchung. Im Jahre 2000 wurde ein elektrochemisches Verfahren vorgestellt, mit dem metallische Materialien mit Hilfe von ultrakurzen Spannungspulsen mit nahezu beliebiger Präzision bearbeitet werden können [2, 3].

Für legierte Konstruktionsmaterialien wie Stähle bietet elektrochemische Bearbeitung zusätzliche Vorteile. Das Gefüge des Materials bleibt vollständig erhalten, und die einzelnen Mikrokristallite werden durchtrennt, ohne ihre Textur zu ändern. Die erzeugten Bauteile können aufgrund des intakten Materialgefüges einer höheren mechanischen Belastung standhalten. Darüber hinaus lassen sich Hinterschneidungen und freistehende Elemente z.B. aus Edelstahl direkt herausarbeiten [4]. Strukturen aus Materialien mit ähnlichem Mikrogefüge und Eigenschaften, wie sie bei Stählen vorhanden sind, können weder durch elektrochemisches Abscheiden oder durch Metallbedampfung von Negativformen, wie z.B. beim LIGA Prozess, hergestellt werden. Bei der elektrochemischen Bearbeitung von hochlegierten Stählen treten jedoch häufig Probleme auf. So kommt es bei der elektrochemischen Mikrostrukturierung von Edelstählen in wasserhaltigen Elektrolyten zur Ausbildung einer vor Korrosion schützenden Passivschicht. Diese Oxidschicht behindert vor allem aufgrund ihres großen ohmschen Widerstandes die elektrochemische Materialbearbeitung mit ultrakurzen Spannungspulsen. Die Bearbeitung von Edelstahl war bisher nur möglich, wenn die Ausbildung eines solchen störenden Oxidfilms unterbunden wurde [5, 6]. Dies gelang nur mittels eines aggressiven Halogenidelektrolyten (3M HCl / 6M HF), was allerdings zu einem starken Korrosionsangriff an der Metalloberfläche führte. Ein weiteres Problem stellt die inhomogene Gefügestruktur hochlegierter Werkzeugstähle dar. Hochlegierte Stähle haben einen hohen Anteil an Carbidausscheidungen. Deren elektrochemische Eigenschaften unterscheiden sich erheblich von denen der eisenreichen Matrix. Während sich beispielsweise das Eisen der Matrix in essigsaurer Lösung auflöst, bleiben chromhaltige Carbide unangegriffen zurück und stoppen die Strukturierung [7].

Großes Potential zur Lösung dieser Probleme bei der elektrochemischen Mikrostrukturierung hochlegierter Stähle bietet die Verwendung nichtwässriger Elektrolyte. Durch die Abwesenheit von Wasser soll die Ausbildung einer Passivschicht auf der Oberfläche des Stahls unterbunden werden. Elektrolyte auf Basis organischer Lö-

sungsmittel wirken zudem aufgrund der Abwesenheit von oxidierenden Protonen häufig nur mäßig korrodierend, wodurch auch unedle Metalle ohne massive Korrosion der Oberfläche bearbeitet werden können. Die geringe Leitfähigkeit im Vergleich zu starken Elektrolyten erlaubt es, längere Spannungspulse zu verwenden, wodurch auch größere Werkzeuge zur Strukturierung genutzt werden können ^[2, 6].

Aufgabe im Rahmen des Projekts war es, die Anwendbarkeit organischer Elektrolyte für die elektrochemische Mikrostrukturierung mit kurzen Spannungspulsen zu untersuchen. Zum elektrochemischen Verhalten von Stählen in nichtwässrigen Elektrolyten existierten nur wenige Vorarbeiten. Gründe hierfür sind die im Vergleich zu wässrigen Elektrolyten erschwerte Handhabbarkeit nichtwässriger Systeme sowie die erst seit wenigen Jahren kommerzielle Verfügbarkeit von Ionischen Flüssigkeiten. Das Vorhaben zielte daher sowohl auf die Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens von Stahlwerkstoffen in nichtwässrigen Elektrolyten als auch auf die Untersuchung der Einsetzbarkeit dieser Elektrolyte für die elektrochemische Mikrobearbeitung.

2 Grundlagen

2.1 Stahlwerkstoffe

Stahl ist eine Eisen-Kohlenstoff-Legierung, die zwischen 0,002 % und 2,06 % Kohlenstoff enthält. In Abhängigkeit vom Legierungsgehalt werden Stähle unterteilt in niedriglegierte Stähle (hier liegt die Summe der Legierungselemente zwischen 1 und 5%) und hochlegierte Stähle, die mindestens ein Legierungselement besitzen, das die 5%-Grenze übersteigt.

Nichtrostende Stähle enthalten im Allgemeinen mindestens 12 % Chrom. Erst ab diesem Wert besitzt der Stahl die Fähigkeit, auf seiner Oberfläche eine stabile, schützende Oxidschicht auszubilden, die den Werkstoff vor Korrosion schützt. Neben Chrom sorgen weitere Legierungselemente, wie Nickel, Molybdän, Titan und Niob zusätzlich für ein verbessertes Korrosionsverhalten. Nickel erhöht die Korrosionsresistenz durch eine erleichterte Passivierbarkeit und sorgt für eine Stabilisierung der Passivschicht; Molybdän reichert sich in der Passivschicht an und erhöht die Korrosionsresistenz gegenüber chloridhaltigen Säuren.

Hochlegierte Stähle mit hohen Kohlenstoffanteilen von etwa 2 % besitzen zudem Carbide, die dem Stahl eine hohe mechanische und thermische Stabilität verleihen. Diese Carbide werden von den Elementen der 4. – 7. Nebengruppe gebildet, wie beispielsweise Chrom oder Titan. In Carbiden gebundenes Chrom ist jedoch im Hinblick auf seine beständigkeitsverbessernden Eigenschaften unwirksam. Zulegiertes Molybdän sowie Titan und Niob sind starke Carbidbildner. Sie unterdrücken die Bildung korngrenznaher Chromcarbidausscheidungen und erhalten so die Korrosionsbeständigkeit.

2.1.1 Korrosion von Edelstahl

Eine der charakteristischen Eigenschaften von Edelstahl ist seine Beständigkeit gegenüber Korrosion in vielen Chemikalien und elektrochemischen Umgebungen. Polarisiert man eine Edelstahlelektrode anodisch, löst sich die Legierung aus Eisen, Chrom, Nickel und anderen Bestandteilen nicht auf, obwohl dies thermodynamisch zu erwarten wäre. Die Auflösung des Materials wird durch die Ausbildung einer schützenden Passivschicht unterdrückt.

In Abb. 2.1 ist das elektrochemische Verhalten von Edelstahl in einem aggressiven Elektrolyten in einem Strom-Spannungs-Diagramm schematisch dargestellt. Erhöht man, im nicht passivierten Zustand der Elektrode, das Potential, so beobachtet man zunächst einen Anstieg der Stromdichte. Das Metall geht an seiner Oberfläche aktiv in Lösung. Dabei kommt es unmittelbar vor der Elektrodenoberfläche zu einer hohen Metallionenkonzentration. Bei wachsender anodischer Polarisation kommt es bei einer bestimmten Auflösungsgeschwindigkeit zum Überschreiten des Löslichkeitsprodukts des Metalloxids oder -hydroxids an der Phasengrenze. Die ausfallenden festen Produkte bilden dann auf der Oberfläche eine zunächst poröse, bei steigendem Potential aber geschlossene, dünne Schicht aus Metalloxiden und -hydroxiden aus. Dadurch nimmt die anodische Stromdichte ab dem Passivierungspotential ϵ_p um mehrere Größenordnungen ab^[8, 9]. Im Bereich des Passivierungspotentials verbleibt die Stromdichte unabhängig vom Potential über einen weiten Bereich auf einem sehr niedrigen Wert.

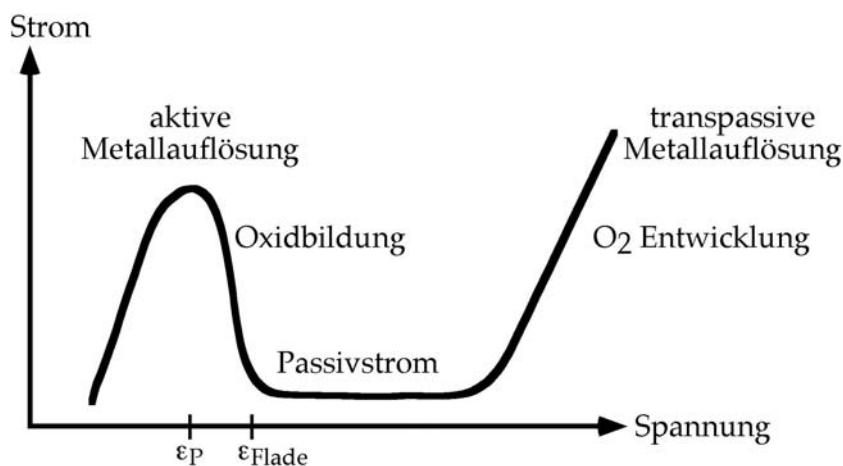


Abb. 2.1: Schematisches Strom-Spannungsdiagramm einer passivierbaren Elektrode

Bei hohen Potentialen kommt es bei elektronen- und ionenleitenden Passivschichten (z. B. Eisen, Nickel, Kobalt und Zink) durch Sauerstoffentwicklung an der Elektrode, aber auch durch transpassive Metallaufösung (durch die Oxidschicht hindurch) zu einem erneuten Anstieg der anodischen Stromdichte.

Erniedrigt man im passiven Bereich startend das Potential, so erhöht sich nach Durchlaufen des Passivbereichs erneut die Stromstärke. Dieser Anstieg beginnt am Flade-Potential ϵ_{Flade} und die Depassivierung setzt ein, d.h. die schützende Oxidschicht beginnt sich aufzulösen^[8].

2.1.2 Aufbau und Eigenschaften der Passivschicht

Der Strom-Spannungsverlauf einer passivierbaren Metallelektrode, wie Abb. 2.1 zeigt, ist der des Eisens in verdünnter Schwefelsäure. Die Ausbildung einer geschlossenen Passivschicht auf der Metalloberfläche schützt den Werkstoff vor einer aktiven Auflösung. Im Bereich der aktiven Metallauflösung geht das Eisen als zweiwertiges Kation und im passiven Bereich als dreiwertiges Kation in Lösung^[10]. Eisenionen wandern dabei über leere Kationenplätze durch die Passivschicht in den Elektrolyten, während das Passivoxid mit gleicher Geschwindigkeit nachgebildet wird^[8]. Der genaue Aufbau der Passivschichten auf Edelstählen wird dabei sowohl durch die Zusammensetzung der jeweiligen Legierung, als auch durch die Entstehungsbedingungen bestimmt. Die Zusammensetzung der Passivschicht ist stark vom Potential abhängig.

Austenitische Edelstähle bilden in sauren, wässrigen Elektrolyten Passivfilme, die aus einer inneren Schicht von Fe-Cr-reichen Oxiden und einer äußeren Hydroxidschicht bestehen, die sich durch Alterungsprozesse und anodische Polarisierung ebenfalls zu einer Oxidschicht umwandelt^[11]. Das Legierungselement Molybdän erhöht den Oxidanteil des Passivfilms und verringert die aktive Metallauflösungsrate^[12, 13], was zu einer größeren Stabilität der Schicht führt. Mo^{6+} reichert sich hauptsächlich im äußeren Bereich der Schicht an, während Mo^{4+} dort nur in geringeren Mengen zu finden ist^[12]. Nickeloxid wird nicht in den Passivfilm eingebaut^[12, 14, 15], reichert sich aber in der Übergangsschicht zur Stahloberfläche an^[16, 17]. Generell kommt es unterhalb des Passivfilms zu einer merklichen Erhöhung der Legierungselemente^[12]. Die Dicke der Passivschicht hängt dabei stark vom angelegten Potential ab. Beispielsweise wächst bei hochlegierten, austenitischen Stählen, die zwischen 16 und 18 % Cr und zwischen 8 und 13 % Ni enthalten, die Dicke des Oxidfilms in sauren Elektrolyten zwischen dem Flade-Potential und dem transpassiven Bereich von 0,8 nm auf 2,5 nm an und nimmt bei längerer Polarisationszeit von einigen Stunden um weitere 0,1-0,2 nm zu^[13]. Während der Bildung der Passivschicht können Anionen aus dem Elektrolyten in den Film eingebaut werden^[12]. Insbesondere bei Chloridionen führt dieser Einbau zur Schwächung des Passivfilms.

2.1.3 Zerstörung der Passivschicht durch Halogenidionen

Halogenidionen können die Passivschicht von Edelstahl angreifen und Korrosion bewirken ^[18]. Abb. 2.2 zeigt einen möglichen Mechanismus dieses Angriffes anhand eines einfachen atomaren Modells der Passivschicht.

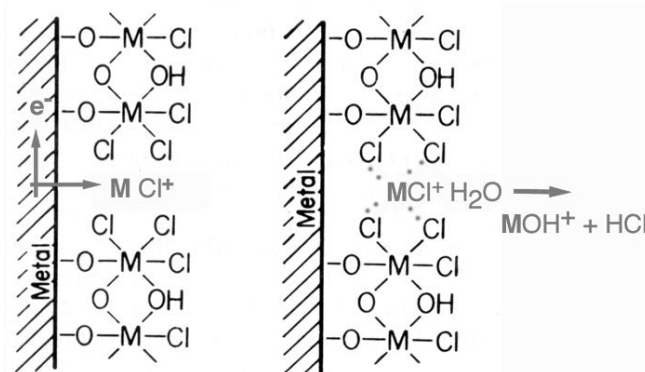


Abb. 2.2: Schematisches Modell eines Passivfilms in wässriger Umgebung.

In wässrigen Elektrolyten weist die Passivschicht von Edelstahl eine gelartige Struktur aus Sauerstoff- und Hydroxyl-verbrückten Metallatomen auf. Löst sich das Metall anodisch auf, bilden sich MOH⁺-Ionen, die im wässrigen Elektrolyt durch H₂O-Moleküle eingefangen und in den Film fest eingebaut werden. Dieser Mechanismus läuft sowohl bei der Neubildung des Films als auch beim Ausheilen von eventuellen Löchern ab.

Sind im Elektrolyten Chloridionen vorhanden, so können diese Wassermoleküle und Hydroxylgruppen im Film ersetzen. Da diese nicht als verbrückende Komplexbildner agieren können, wird der Film durch den Einbau von Chloridionen geschwächt und schließlich zerstört ^[11]. In molybdänhaltigen Stählen reduziert sich die Menge an eingebauten Chloridionen im Vergleich zu Stählen ohne Molybdän um mehr als die Hälfte ^[13], was die Anfälligkeit gegen Lochfraß verringert. Lochfraß, der lokale Angriff der Passivschicht durch Chloridionen, wird in der Literatur durch drei Mechanismen beschrieben ^[19, 20]. Das Eindringen von Chloridionen kann im Passivfilm die Ionenleitfähigkeit verändern und so den Transport von Fe²⁺-Ionen durch die Schicht an die Oberfläche ermöglichen, wodurch sich diese lokal auflöst. Zudem kann die Adsorption von Chloridionen auf dem Film lokal zu einer erhöhten Auflösungsrate führen. Ein dritter Angriffsmechanismus von Chloridionen auf die Passivschicht ist das direkte Vordringen auf die freie Metalloberfläche. Dies ist dann der Fall, wenn eine vorpassi-

vierte Eisenelektrode verformt wird und es dadurch zu Rissen in der Passivschicht kommt. Um Lochfraß zu vermeiden, werden in hoch legierten Stählen neben hohen Chromanteilen Nickel und Molybdän zulegiert. Bei lokaler Zerstörung der Passivschicht durch Chloridionen können diese Elemente den Film ausheilen und so die Korrosionsfestigkeit des Stahls erhöhen.

2.2 Elektrochemisches Verhalten in organischen Elektrolyten

Die Korrosion und Passivierung von Metallen in Elektrolyten auf Basis organischer Lösungsmittel und der Einfluss von Wasser wurde für verschiedene Metalle, unter anderem Fe, Ni Ta und Ti untersucht ^[21-30]. Hauptaugenmerk galt in diesen Untersuchungen meist dem Korrosions- und Passivierungsverhalten und nicht der anodischen Auflösung des Materials. Wasser wirkt als Sauerstoffdonor während des Passivierungsprozesses. Daher ist die Bildung eines Oxidfilms meist nur in Gegenwart ausreichender Wasserkonzentration möglich. Beispiele sind Eisen und Nickel ^[21-24, 27]. In Gegenwart geringer Wassermengen in Methanol bildet sich während der anodischen Oxidation nur ein instabiler Oxidfilm ^[23, 24, 27], der nicht zur Passivierung führt. In Untersuchungen zur Passivität von Eisen und Nickel in methanolischen Schwefelsäurelösungen mit variablem Wasseranteil fanden Banas et al. jedoch, dass sich ein stabiler Oxid- / Hydroxidfilm nur in Lösungen bis zu einem molaren Säure-Wasser Verhältnis von 1:4 ausbildeten. Bei höheren Säuregehalten bildete sich ein dicker "Oxid-Salzfilm" unter Beteiligung der Schwefelsäuremoleküle. Einähnlicher Einfluss von Wasser wurde auch für die Korrosion von Tantal in methanolischen Chloridlösungen gefunden. Pitting- und Repassivierungspotentiale sind stark vom Wassergehalt abhängig. Das Korrosionsverhalten von Kohlenstoffstahl in ethanolischer Lösung unter variablem Wasser- und Sulfatanteil wurde ebenfalls untersucht.

Für konventionelle elektrochemische Materialbearbeitung wurden nichtwässrige Elektrolyte bisher nur selten verwendet. Zu erwähnen sind hier die Arbeiten von Landolt und Mitarbeitern zur elektrochemischen Bearbeitung von Titan oder Aluminium ^[31]. Für die konventionelle elektrochemische Bearbeitung von Stahl wurden methanolische Salzsäure-Lösungen getestet ^[32]. Die konventionelle elektrochemische Bearbeitung von Stahl erfolgt allerdings vornehmlich in wässrigen Elektrolyten, meist auf der Basis hochkonzentrierter NaNO_3 -Lösungen. Das elektrochemische Verhalten von austenitischen Edelstählen ^[29, 30, 33] und Eisen ^[34] in Methanol wurde mit verschiede-

nen Konzentrationen an H_2SO_4 , HCl , LiCl und $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HCl}$ untersucht. Großflächige Auflösung des Materials wurde dabei in HCl -haltigen Lösungen beobachtet.

In Ionischen Flüssigkeiten wurden bisher verschiedene Korrosionsuntersuchungen z.B. von Aluminium, Aluminiumlegierungen, Nickel, Messing Inconel 600, AISI 1018 Stahl und austenitischem Edelstahl durchgeführt ^[35-38]. Auch wurde die Metallabscheidung aus Ionischen Flüssigkeiten inzwischen eingehend untersucht ^[39]. Zur elektrochemischen Materialbearbeitung von Stählen wurden Ionische Flüssigkeiten unseres Wissens bisher nur zum Elektropolieren von Edelstählen eingesetzt ^[40].

2.3 Elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen

2.3.1 Methode

Mit der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen können metallische Materialien mit nahezu beliebiger Präzision bearbeitet werden. Das Verfahren beruht auf der direkten Einflussnahme auf die lokale elektrochemische Reaktionsrate. Erreicht wird dies durch die Verwendung von Spannungspulsen, die nur wenige Nanosekunden kurz sind ^[2, 3]. Die Metallauflösungsreaktion wird durch eine lokale Polarisierung der sich an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt einstellenden elektrochemischen Doppelschicht gesteuert. Die elektrochemische Doppelschicht kann dabei als Plattenkondensator angesehen werden, während der Elektrolyt durch einen ohmschen Widerstand charakterisiert werden kann. In Abb. 2.3 ist das Prinzip der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen schematisch dargestellt.

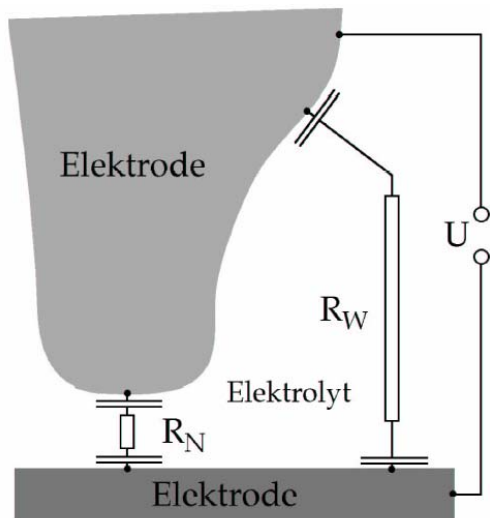


Abb. 2.3: Prinzip der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen

Zur Strukturierung werden zwischen einer Werkzeugelektrode und dem zu strukturierenden Bauteil kurze Spannungspulse angelegt, die an beiden Elektrodenoberflächen zu einer periodischen Umladung der elektrochemischen Doppelschichten führen. Die Aufladung der Doppelschichtkondensatoren über den Elektrolytwiderstand folgt einem exponentiellen Zeitgesetz. Abb. 2.4 und Abb. 2.5 zeigen den Anstieg der Spannung in der Doppelschicht während eines Spannungspulses sowie die Stromdichterverteilung im Elektrolyten.

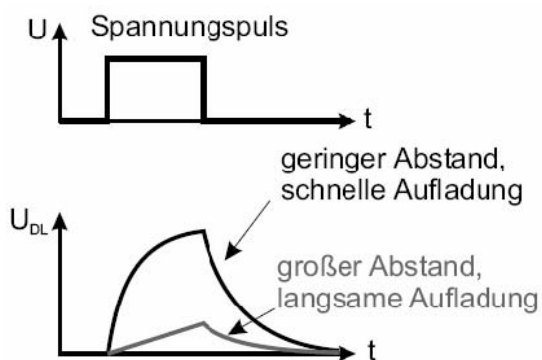


Abb. 2.4: Umladung der Doppelschicht in Abhängigkeit des Elektrodenabstandes

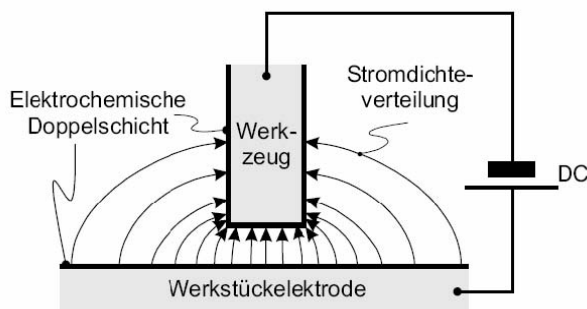


Abb. 2.5: Stromdichteverteilung im Elektrolyten

Die Spannung wächst mit der Zeitkonstante τ an, die durch den Elektrolytwiderstand entlang dem Strompfad und der Kapazität des Doppelschichtkondensators bestimmt wird.

Mit einem spezifischen Elektrolytwiderstand ρ , der spezifischen Kapazität c der elektrochemischen Doppelschicht und dem lokalen Elektrodenabstand d ergibt sich:

$$\tau = R_{\text{Elektrolyt}} \cdot C_{DL} = \rho \cdot c \cdot d.$$

Der Elektrolytwiderstand und damit die Zeitkonstante der Umladung variiert mit dem Abstand der Elektroden. Bei kürzerem Strompfad zwischen den Elektroden werden die elektrochemischen Doppelschichten der Elektroden schneller, bzw. bei konstanter Pulslänge stärker umgeladen. Mit zunehmendem lokalen Elektrodenabstand nimmt die Umladespannung ab, so dass bei Verwendung ultrakurzer Spannungspulse nur Doppelschichtbereiche in unmittelbarer Nähe der Werkzeugelektrode umgeladen werden. Da zudem die elektrochemische Reaktionsrate exponentiell vom Potentialabfall in der Doppelschicht abhängt, ergibt sich eine exponentielle Abhängigkeit der Reaktionsrate vom Elektrodenabstand. Durch extrem kurze Pulsweiten im Nanosekundenbereich kann die Auflösungsreaktion somit lokal sehr scharf begrenzt werden. Diese Lokalisierung der elektrochemischen Auflösungsreaktion wird bei dieser Methode genutzt, um Strukturen mit hoher Präzision zu erzeugen ^[2, 3].

2.3.2 Einfluss einer Passivschicht auf die Mikrostrukturierung

Um hochlegierten Stahl mit ultrakurzen Spannungspulsen im Mikrometerbereich bearbeiten zu können, muss dafür gesorgt werden, dass die Oberfläche unter der Werkzeugelektrode während des Ätzens nicht passiviert. Untersuchungen zeigten zwar, dass es in stark ätzenden Säuren (Mischungen aus HCl und HF) möglich ist, die Stahloberfläche elektrochemisch aufzulösen ^[5, 6], jedoch ließen die erzeugten Strukturen starke Korrosion erkennen. Bei der Verwendung schwächerer Elektrolyte behinderte eine schnelle Repassivierung den Ätzvorgang und die Strukturen konnten nur schlecht reproduziert werden. Eine transpassive Bearbeitung wird durch die elektrischen Eigenschaften des Oxidfilms behindert. Dieser besitzt einen hohen spezifischen Widerstand, wodurch es zu einem zusätzlichen Spannungsabfall kommt. Die Höhe der Umladung der elektrochemischen Doppelschicht wird entsprechend vermindert und bei genügender Dicke der Oxidschicht wird der größte Teil der Pulsspannung nicht mehr im Elektrolyten sondern in der Doppelschicht abfallen. Der lokale Elektrodenabstand wird damit irrelevant und das Prinzip der Methode, die lokale Umladung der Doppelschicht bricht zusammen.

3 Experimentelles

3.1 Verwendete Stahlsorten

Es werden drei unterschiedliche hochlegierte Stahlsorten untersucht. Zusätzlich werden zum Vergleich Messungen an reinem Eisen durchgeführt. Die Zusammensetzungen der Stähle sind in Tab. 3.1 angeführt.

Als Repräsentant für einen hochlegierten Stahl (Ni: 3.8 – 4.3 %) mit relativ niedrigem Kohlenstoffanteil (C: 0.4 - 0.5%) und daher weitreichend homogenem Gefüge wurde 1.2767 ausgewählt (siehe Tab. 3.1).

Die zweite untersuchte Gruppe stellen die hoch legierten und extrem verschleißfesten Chromstähle dar. Durch Chromgehalte von etwa 12 % und einen Kohlenstoffanteil von etwa 2 % enthalten diese Stähle einen hohen Volumenanteil an harten Carbiden. Sie sind aufgrund ihrer inhomogenen Gefügestruktur elektrochemisch schwer zu bearbeiten. Die Herausforderung liegt hier in der Entwicklung eines Elektrolyten, in dem gleichzeitig carbidhaltige und eisenreiche Gefügebestandteile gelöst werden können. Hier wurde beispielhaft 1.2436 für die Untersuchungen ausgewählt.

Weiterhin wurden auch nicht-rostende austenitische Stähle wie der Chrom-Nickel Stahl 1.4301 getestet. Er besitzt hohe Chrom- und Nickelanteile von etwa 18 % bzw. 8 % und ist gegen zahlreiche aggressive Medien korrosionsbeständig. Hier soll in nichtwässrigen Elektrolyten eine Passivierung der Werkstoffoberfläche vermieden werden.

Steel type	Chemical composition in wt. %									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	W
1.2767	0.4-0.5	0.1-0.4	0.15-0.45	0.03	0.03	1.2-1.5	0.15-0.35	3.8-4.3		
1.4301	0.02	0.35	1.7	0.027	0.026	18.35		8.26		
1.2436	2.15	0.31	0.31	0.022	0.007	11.29				0.67

Tab. 3.1: Verwendete Stahlsorten und deren Zusammensetzung

3.2 Verwendete Elektrolyte

3.2.1 Nichtwässrige Elektrolyte auf Basis organischer Lösungsmittel

Organische Lösungsmittel werden üblicherweise in amphiprotische und aprotische Lösungsmittel eingeteilt und hinsichtlich ihrer Acidität und Polarität klassifiziert ^[41]. Das Leitsalz kann sauer, neutral oder basisch sein sowie einen starken oder schwachen Elektrolyten darstellen. Die physikalisch-chemisch stark unterschiedlichen Elektrolyteigenschaften wurden durch eine Auswahl von Elektrolytlösungen der verschiedenen Klassen eingestellt. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel.

Solvent	Bp (°C)	Fp (°C)	Vapor pressure (mmHg)	Density (g cm ⁻³)	Viscosity (cP)	Conductivity (S cm ⁻¹)	Dielectric constant
Water	100	0	23.8	0.9970	0.890	60x10 ⁻⁹	78.39
DMSO C ₂ H ₆ OS	189	18.5	0.6	1.095	1.99	2x10 ⁻⁹	46.5
MeOH CH ₃ OH	64.5	-97.7	127	0.7864	0.551	1.5 x10 ⁻⁹	32.7
Formamid HCONH ₂	210.5	2.5	1	1.1292	3.3	2 x10 ⁻⁷	111
EtOH C ₂ H ₅ OH	78.3	-114.5	59.0	0.7849	1.083	1.4 x10 ⁻⁹	24.6

Tab. 3.2: Überblick über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel

Folgende Elektrolyt/Leitsalz – Kombinationen wurden hauptsächlich für die Korrosionsuntersuchungen verwendet:

- **LiCl-DMSO** (chloridhaltiger, schwacher Elektrolyt in einem aprotischen Lösungsmittel)
- **LiCl-Methanol** (chloridhaltiger, schwacher Elektrolyt in einem amphiprotischen Lösungsmittel)

Weiterhin wurden Ethanol und Formamid als Lösungsmittel eingesetzt. Zusätzlich wurde die Acidität der Elektrolyte variiert. Zur Ansäuerung wurde Amidosulfonsäure oder HCL_{aq} eingesetzt. Basische Elektrolyte wurden durch Zugabe von Lithium-methanolat, Tetrabutylammoniumhydroxid oder NaOH_{aq} erzielt.

3.2.2 Ionische Flüssigkeiten

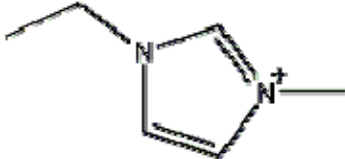
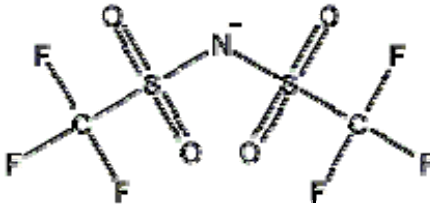
Als weitere Klasse von Lösungsmitteln wurden ionische Flüssigkeiten hinsichtlich ihres Auflösungsvermögens von Stählen untersucht. Ionische Flüssigkeiten sind eine (relativ neue) Klasse organischer Lösungsmittel mit ionischem Charakter. Es sind flüssige Salzschnmelzen mit sehr niedrigem Schmelzpunkt, bis hinab zu -96°C (Gemäß Konvention werden flüssige Salzschnmelzen mit Schmelzpunkten unter 100°C ionische Flüssigkeiten genannt). Eine riesige Auswahl von Kationen- und Anionenfamilien und unterschiedliche Substitutionen ermöglichen die gezielte Einstellung von Eigenschaften für spezielle Anwendungen ^[39, 41-43]. Ihre einzigartigen Eigenschaften, wie die hohe Polarität, der vernachlässigbare Dampfdruck, die hohe Ionenleitfähigkeit und die hohe Temperaturstabilität, begünstigen viele Anwendungen in Katalyse, Polymersynthese, Trennverfahren, Elektrochemie, analytischer Chemie oder bei der Synthese von Nanopartikeln ^[44, 45].

Viele ionische Flüssigkeiten bilden viskose Öle. Die niedrigste bisher gefundene Viskosität bei 298 K ($0,021 \text{ Pa s}$ für $[\text{C}_2\text{mim}][(\text{CN})_2\text{N}]$) beträgt noch mehr als das zwanzigfache der Viskosität des Wassers ^[45]. Da hohe Viskositäten die Geschwindigkeit diffusionskontrollierter chemischer Reaktionen herabsetzen, ist bei der Auswahl einer ionischen Flüssigkeit auf einen möglichst niedrigen Wert der Viskosität zu achten. Bei Raumtemperatur besitzen ionische Flüssigkeiten elektrische Leitfähigkeiten bis zu $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, die bei Temperaturerhöhung noch deutlich ansteigen und mit Werten für einige in der Elektrochemie eingesetzte Elektrolytlösungen vergleichbar sind ^[45].

Die wohl meiststudierte Klasse ionischer Flüssigkeiten sind die 1-Alkyl-3-methylimidazoliumsalze; sie wurden mit einer großen Reihe anorganischer Anionen untersucht. In Tests über das Korrosionsverhalten von Stahl in ionischen Flüssigkeiten wurde festgestellt, dass 1018 Kohlenstoff-Stahl in kurzkettigem 1-alkyl-3-methylimidazolium in Gegenwart von Chlorid-Ionen keine stabile, schützende Passivschicht ausbildet ^[44].

Für die hier präsentierten Experimente wurde 1-ethyl-3-methylimidazolium, bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid ($[\text{EMIm}][\text{Tf}_2\text{N}]$) ausgewählt. (Tab. 3.3). Das Anion

bildet flüssige Salze mit niedriger Viskosität (0,036 bzw. 0,096 Pa s bei 20°C) und hoher thermischer und elektrochemischer Stabilität. Physikalisch-chemische Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeit im Vergleich zu Wasser und CH₃OH sind in Tab. 3.4 gegeben. Zur Erhöhung der Löslichkeit von Eisen gaben wir in den meisten Experimenten Chlorid in Form von [EMIm]Cl zu. Zusätzlich variierten wir in einigen Experimenten die Lewisacidität der IL durch Zugabe von AlCl₃. [EMIm][Tf₂N] gehört zur sogenannten dritten Generation Ionischer Flüssigkeiten und ist unempfindlich gegenüber Wasser. Trotzdem, um die Oxidation der Eisenoberflächen durch Restwasser zu vermeiden, wurden die IL vor dem Ansetzen der Lösungen getrocknet. Dies geschah durch moderates Erhitzen auf ca. 70°C unter Vakuum für ca. 12 h. Der Restwassergehalt der IL war typisch ≤3 ppm. Alle hier dargestellten Experimente mit IL wurden unter Inertgasatmosphäre in der Handschuhbox durchgeführt.

Ionische Flüssigkeit	Kation	Anion
[EMIm] ⁺ [Tf ₂ N] ⁻		
	1-ethyl-3-methylimidazolium	bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide

Tab. 3.3: Strukturformel der verwendeten Ionischen Flüssigkeit.

	Dampfdruck (mmHg)	Dichte (g.cm ⁻³)	Viskosität (cP)	Leitfähigkeit (mS.cm ⁻¹)	Dielektrische Konstante
reines Wasser	23,8	0,997	0,89	60.10 ⁻⁶	78,39
MeOH+ LiCl	127	0,7864	0,551	1,5.10 ⁻⁶	32,7
[EMIm][Tf ₂ N]	/	1,51	31	9.2	~ 25

Tab. 3.4: Vergleich physikalischer Eigenschaften von Ionischer Flüssigkeit, Wasser und LiCl/CH₃OH.

3.3 Messmethoden

3.3.1 Untersuchungen des anodischen Auflösungsverhaltens

Zur Untersuchung des Auflösungsverhaltens wurden Stromdichte-Potential-Kurven, Impedanzmessungen sowie Zyklovoltammogramme aufgenommen. Die Messungen wurden mit einem VoltaLab PGZ 402 oder einem Autolab Potentiostaten PGSTAT 30 durchgeführt. Sie fanden wahlweise in einer geschlossenen Glaszelle oder in einer Handschuhbox (Glove-Box GANUK GmbH) statt. In der Handschuhbox mit integrierter Gasreinigung können elektrochemische Experimente unter Stickstoffatmosphäre mit Restgehalten an Feuchte und Sauerstoff von jeweils ≤ 1 ppm durchgeführt werden. Als Sauerstoffsensor dient eine galvanische Brennstoffzelle, die Sauerstoff verbrennt und sich dabei verbraucht. Der Sauerstoffgehalt wird mit einer Genauigkeit von ± 5 ppm angegeben.

Es wurden zwei geeignete Messzellen konstruiert.

(i) Für Messungen mit sehr kleinem Elektrolytvolumen (< 1 ml), wie bspw. Ionische Flüssigkeiten, wurde eine Zelle konstruiert, die in ihrer Abmessung in etwa der bei der Mikrostrukturierung eingesetzten Zelle entspricht. Als geeignetes Zellmaterial gegen einen chemischen Angriff des Elektrolyten wurde der Kunststoff PCTFE (Polychlorotrifluorethylen), auch als KEL-F bekannt, ausgewählt. Neben seiner Beständigkeit gegenüber vielen Chemikalien besitzt PCTFE zudem die höchste Härte, Festigkeit und Steifigkeit unter den Fluorkunststoffen.

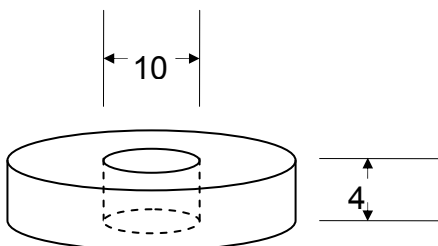


Abb. 3.1: Kleine Messzelle (schematisch).

In Abb. 3.1 ist eine schematische Zeichnung des oberen Teils der Zelle zu sehen. Unter der etwa $0,3 \text{ cm}^2$ großen Öffnung in der Mitte, wurde die Probe unter einem O-Ring befestigt und kontaktiert. Mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 4 mm konnte die Zelle mit etwa 0,3 ml Elektrolyt befüllt werden. Die Kontaktfläche der Probe zum Elektrolyten betrug ca. $0,2 \text{ cm}^2$. Am Rand bzw. im Zentrum der

Zelle waren zwei 0,5 mm dicke Platindrähte befestigt, die als Gegen- bzw. Referenzelektrode fungierten.

(ii) Für flüchtige Elektrolyte, wie bspw. Methanol wurde eine größere, geschlossene elektrochemische Zelle aus Glas benutzt (Abb. 3.2). An einem Kunststoffstab war mittels eines Gewindes eine Rundprobe mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von ca. 5 mm befestigt. Sie hatte eine Oberfläche von $3,45 \text{ cm}^2$ und tauchte komplett in den Elektrolyten ein. Das Elektrolytvolumen betrug etwa 40-50 ml. Als Gegenelektrode diente ein Platinblech. Die Referenzelektrode bestand aus einem Silberdraht, der in eine Lösung aus 2M Lösung aus Methanol und Lithiumchlorid eintauchte. Die Oberfläche des Silberdrahtes wurde zuvor zu Silberchlorid elektrolysiert. Diese Referenzelektrode befand sich in einer Haber-Luggin-Kapillare, die ebenfalls eine 2M Lösung aus Methanol und Lithiumchlorid enthielt. Nach dem Befüllen und einer Standzeit von etwa 24 Stunden, stellte sich gegenüber der Standardwasserstoffelektrode ein Potential von etwa 168 mV ein.

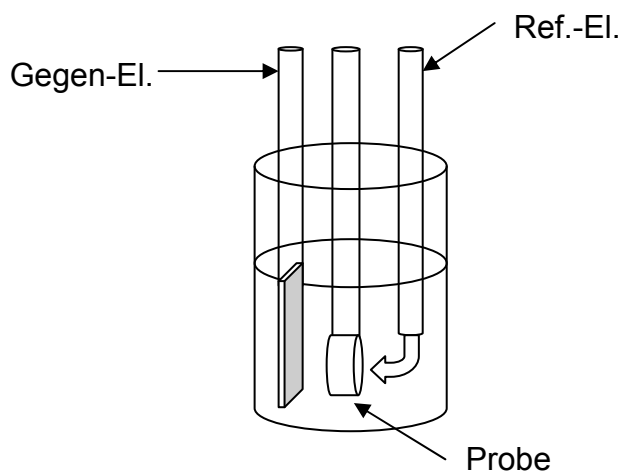


Abb. 3.2: Große geschlossene Messzelle (schematisch).

3.3.2 Wasserbestimmung

Die Bestimmung des Wassergehalts der Elektrolyte wird mit einem Karl-Fischer Coulometer 831 von Metrohm durchgeführt. Bei der Karl-Fischer-Titration wird an einer Generator-Elektrode Iodid durch anodische Oxidation zu Iod umgesetzt. Dieses reagiert mit dem in der Probe enthaltenen Wasser. An einer Doppelplatinstift-Elektrode wird ein kleiner, konstanter Polarisationsstrom angelegt. Sobald alles Wasser mit Iod reagiert hat, ist freies Iod in der Analytlösung vorhanden, das eine zusätzliche Ionen-

leitung bewirkt. Um den Polarisationsstrom konstant zu halten, genügt nun eine geringere Spannung. Dieser Spannungsabfall wird als Indikation für das Ende der Titration verwendet.

3.3.3 Mikrostrukturierung

Abb. 3.3 zeigt das Schema der Mikrostrukturierungsapparatur. Das Werkstück (WE) ist in einer elektrochemischen Zelle (ähnlich Abb. 3.1) auf einem Piezomanipulator (Physik Instrumente) montiert. Damit kann das Werkstück über $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ dreidimensional relativ zum Werkzeug bewegt werden. Die Grobannäherung des Werkzeuges erfolgt über mechanische Stelltische (nicht gezeichnet). Die elektrischen Potentiale von Werkstück und Werkzeug werden unabhängig voneinander über einen Bipotentiostaten geregelt. Über eine in unmittelbarer Nähe des Werkzeuges angebrachte Pulselektronik werden dem vom Bipotentiostaten vorgegebenen Werkstückpotential die Bearbeitungspulse aufaddiert. Aufgrund der verwendeten hochfrequenten Pulse sind die Verbindungen zu Werkzeug und Werkstück kurz zu halten, was bei der Konstruktion der Apparatur berücksichtigt werden muss. Details zum Konstruktionsprinzip sind in ^[6, 7] zu finden.

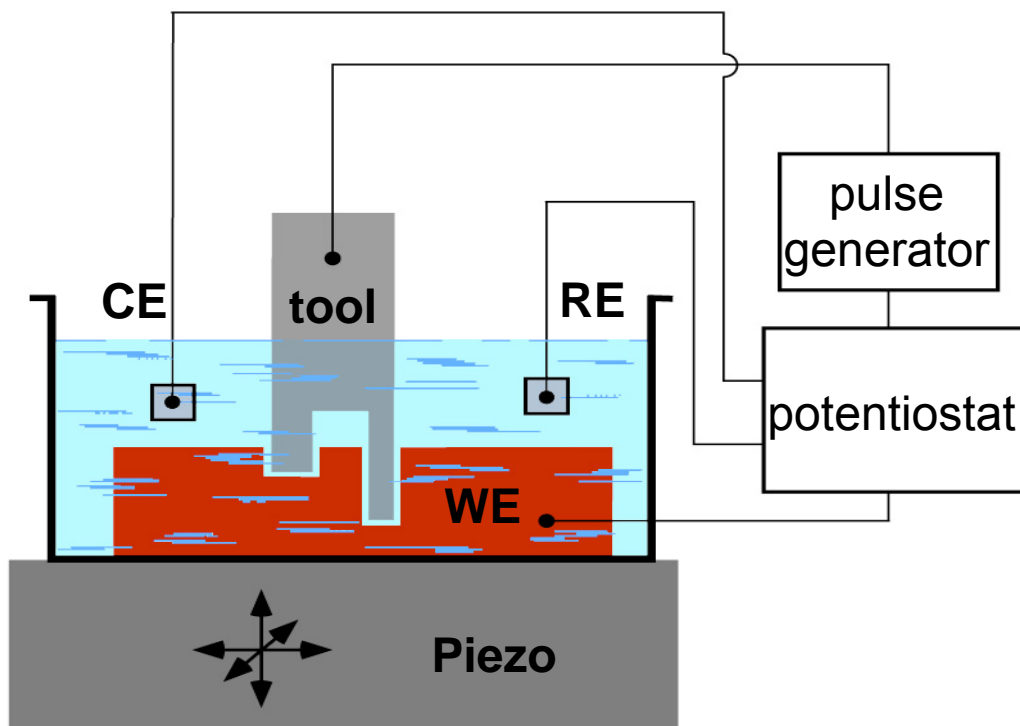


Abb. 3.3: Schema der Mikrostrukturierungsapparatur.

Zum Arbeiten unter wasserfreier Atmosphäre musste der mechanische Teil der Mikrostrukturierungsapparatur neu aufgebaut werden. Wir verfolgten dabei zwei Ansätze. (i) Für die Arbeiten mit Ionischen Flüssigkeiten und LiCl/DMSO ohne korrosive Zusätze wurde der Mikromanipulator mitsamt der Hochfrequenzelektronik in eine Handschuhbox eingebaut. (ii) Für Arbeiten mit korrosiven oder leicht flüchtigen Elektrolyten wurde eine Apparatur mit geschlossenem Arbeitsraum aufgebaut, der nur die elektrochemische Zelle und das Werkzeug ohne mechanische Stellelemente umschloss. Technische Herausforderungen waren hierbei die Abdichtung des Piezotisches und des Werkzeugs. Der Piezo wurde durch einen dünnwandigen Teflonbalg abgedichtet, das Werkzeug durch eine Gummimembran. Als Werkzeuge kamen geschliffene Iridiumspitzen mit einem Schaftdurchmesser von ca. 0.25 mm und einem Spitzenradius von wenigen μm zum Einsatz ^[46]. Alternativ wurden Glaskohlenstofffasern von 7 μm Durchmesser (Goodfellow) verwendet, die bei Bedarf elektrochemisch angespitzt wurden ^[47]. In allen hier präsentierten Experimenten wurden Pulsreihen mit einem Impuls/Pause Verhältnis von 1/10 eingesetzt. Die angegebenen Pulsamplituden beziehen sich auf das Potential der Spitze. Bei negativer Amplitude wird also die Spitze negativ und somit das Werkstück positiv, d.h. anodisch polarisiert.

3.3.4 Probenvorbereitung

Als Proben fanden 10 mm x 10 mm große, 1 mm dicke Abschnitte der jeweiligen Materialien Verwendung. Wenn nicht anders erwähnt, wurden die Proben unmittelbar vor Versuchsbeginn mit SiC-Papier unter Inertgasatmosphäre geschliffen um die natürliche Oxidschicht zu entfernen. Für Versuche in der geschlossenen Mikrostrukturierungsapparatur war dies nicht möglich. Hier wurde das Probenpotential kurz gezykelt um die Probenoberfläche großflächig zu säubern.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Mikrobearbeitungsversuche besprochen. Jedem Mikrostrukturierungsversuch gingen eine ausführliche elektrochemische Charakterisierung des Systems mittels Zyklovoltammetrie und eine mikroskopische Untersuchung des Auflösungsverhaltens unter anodischer Polarisation voran. Es bietet sich an, die Ergebnisse der Bearbeitung in Elektrolyten auf Basis organischer Lösungsmittel und in ionischen Flüssigkeiten getrennt zu betrachten. Weiterhin werden die Ergebnisse nach Werkstoffen sortiert diskutiert. Hierbei wird jeweils von Reineisen zu 1.2767 (homogenes Gefüge, keine Passivierung), zu 1.4301 (homogenes Gefüge, Passivierung) und dann zu 1.2436 (inhomogenes Gefüge) übergegangen.

4.1 Elektrolyte auf Basis organischer Lösungsmittel

4.1.1 Bearbeitung von Reineisen

Eisen ließ sich in LiCl-Lösungen in allen untersuchten Lösungsmitteln, CH₃OH, DMSO und Formamid auflösen. Abb. 4.1 zeigt hierfür stellvertretend Zyklovoltammogramme von Fe in 2 M LiCl / CH₃OH. Wird das Experiment in Luft, d.h. mit leicht feuchtem Methanol (1594 ppm H₂O) durchgeführt, so ist deutlich die Aktivierung der Oberfläche durch Entfernen der natürlichen Oxidschicht des Eisens zu sehen. Wird das Experiment unter Inertatmosphäre in getrocknetem Methanol mit frisch polierter Elektrode wiederholt, startet die Eisenauflösung bei deutlich negativeren Potentialen und die Hysterese ist nur schwach ausgeprägt. Die erreichbaren Stromdichten von fast 100 mA/cm² deuten auf rasche Auflösung der Probe hin.

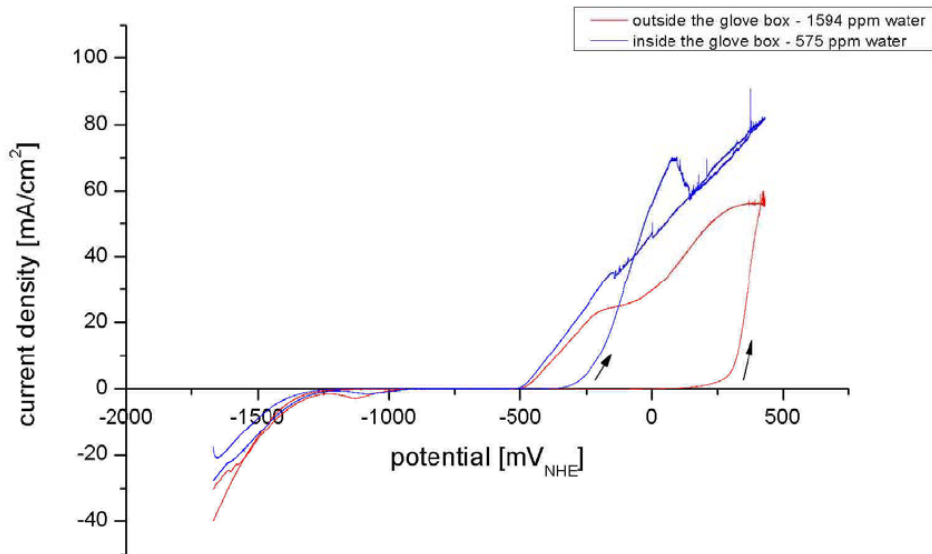
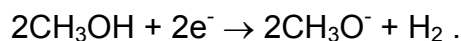
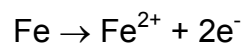
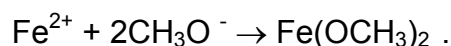


Abb. 4.1: Zwei Zyklovoltammogramme von Fe in MeOH / 2 M LiCl aufgenommen an Luft (rot) und in der Handschuhbox mit getrocknetem Methanol (blau). Scan-geschwindigkeit: 10 mV/s.

Aus der Literatur ist bekannt, dass in chloridhaltigem Methanol die Korrosion von Eisen deutlich beschleunigt verläuft [33, 34]. Die begleitende kathodische Reaktion ist die Reduktion von Methanol:



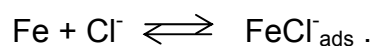
Auf der Oberfläche fällt dabei Fe(II)methoxid aus:



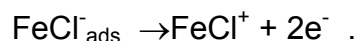
In Abwesenheit von Cl^- zerfällt dieses teilweise zu Fe(II)oxid und die Oberfläche passiviert:



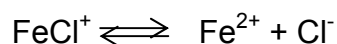
In Gegenwart von Cl^- wurde vorgeschlagen, dass die anodische Eisenauflösung durch adsorbiertes Cl^- katalysiert wird. Zunächst adsorbiert Cl^- auf der Oberfläche



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Auflösung ist die Oxidation und der Übertritt des Eisen(II)chloridkomplexes in die Lösung:



In Lösung steht dieser Komplex im Gleichgewicht mit seinen Einzelbestandteilen.



Ein solcher, durch Cl_{ads}^- -Bildung katalysierter Ionentransfer könnte auch bei der anodischen Oxidation von Eisen eine Rolle spielen.

Repräsentativ für Bearbeitungen von reinem Eisen zeigt Abb. 4.2 drei Löcher, die mit unterschiedlichen Bedingungen in Fe in 2 M LiCl / Formamid gebohrt wurden. Aufgrund der hohen Viskosität von Formamid war nur relativ langsames Bohren möglich. Auch ist deutlich zu sehen, dass die Lochgröße unter Umständen nicht linear mit der Pulsamplitude korreliert ist. Optimale Bohrergebnisse ergaben sich mit -4 V Pulsamplitude. Der Lochdurchmesser betrug hier ca. 10 μm . Bei Erhöhung der Pulsamplitude wurde der Lochdurchmesser und damit auch der Arbeitsspalt zwischen Werkstück und Werkzeug kleiner (\varnothing 6,6 μm). Zusätzlich verlangsamte sich der Bohrvorgang. Dies deutet auf zunehmende Passivierung aufgrund der hohen Pulsspannung und damit gehemmte Fe-Auflösung hin.

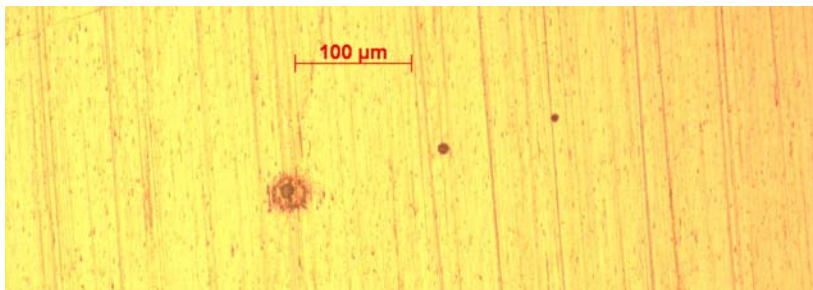


Abb. 4.2: Optisches Mikroskopiebild dreier Löcher, die mit 1 μs Pulsen in Fe in 2M LiCl / Formamid gebohrt wurden. Pulsamplitude: -3 V, -4 V, -5 V; Tiefe: 12, 4, 5 μm ; Bearbeitungsdauer: 6, 3, 11 min; $\Phi_{\text{tool}} = 0.1\text{V}$ und $\Phi_{\text{WE}} = -0.5\text{V}$. Das Werkzeug war eine Glaskohlenstoffspitze.

4.1.2 Bearbeitung von 1.2767

1.2767 verhält sich bezüglich der elektrochemischen Bearbeitung in auf organischen Lösungsmitteln basierenden Elektrolyten im Wesentlichen wie reines Eisen. Der Kohlenstoffgehalt und auch der relative hohe Chrom und Nickelgehalt stören die Bearbeitung nicht. Die eingesetzten Proben waren gehärtet und lösungsgeglüht, so dass sie ein homogenes Materialgefüge aufwiesen. Abb. 4.3 zeigt Löcher, die in feuchtem (a) und trockenem (b) 1 M LiCl / DMSO mit einer Ir-Spitze gebohrt wurden. Obwohl die Löcher wohl definiert sind, ist mehrere 100 μm weit reichende Korrosion um die gebohrten Löcher deutlich sichtbar. Dies ist eine Folge der für die elektrochemische Mikrostrukturierung mit kurzen Spannungspulsen recht großen Pulslänge von 10 μs . Abb. 4.4 zeigt, wie durch die Verringerung der Pulsweite die elektrochemischen Reaktionen auf die unmittelbare Lochumgebung beschränkt werden können: 500 ns kurze Pulse sind bereits ausreichend, um die Umladung der Doppelschicht des

Werkstücks auf eine Entfernung von nur wenigen μm um das Werkzeug zu beschränken. Dies ist durch den hohen Elektrolytwiderstand von $\text{LiCl} / \text{DMSO}$ zu erklären. Der spezifische Widerstand von $\text{LiCl} / \text{DMSO}$ ist ca. 10 mal höher als der einer entsprechenden wässrigen Lösung ^[48]. Die erwartete Ortsauflösung ist daher bei gleicher Pulslänge ca. 10-mal besser als in wässrigen Lösungen. Im Vergleich zu sauren wässrigen Elektrolyten wie $1 \text{ M HCl}_{\text{aq}}$ ist die Ortsauflösung sogar 50-fach erhöht ^[47]. Wie die grobe Abschätzung nach der in Kap. 3.3 gegebenen Formel zeigt, ist die erwartete Ortsauflösung, d.h. Spaltbreite zwischen Werkzeug und Werkstück ca. $3 \mu\text{m}$ ^[47].

Die Pulse in Abb. 4.3 wurden mit unterschiedlichen Pulsamplituden gebohrt. In Abb. 4.3 b) ist deutlich sichtbar, dass die Lochgröße nicht unbedingt, wie intuitiv erwartet, mit zunehmender Pulsamplitude zunimmt. Zusätzlich tritt bei den mit höheren Pulsamplituden gebohrten Löchern starke Schwarzfärbung der Löcherränder auf, was auf die Bildung einer Deckschicht hinweist, die die Stahlauflösung hemmt. Dies könnte von Zersetzungsprodukten des Elektrolyten wie oxidiertem Cl^- oder Sulfon herrühren ^[49, 50]. Ähnliche Effekte wurden auch bei der Bearbeitung von Eisen in $\text{LiCl}/\text{Formamid}$ (Abb. 4.2) gefunden. An dieser Stelle soll auch bemerkt werden, dass die Bearbeitungszeit in Abb. 4.4 beim Bohren von Löchern mit $10 \mu\text{s}$ und 500 ns für die kürzeren Pulse trotz gleicher Lochtiefe nur ca. die Hälfte der Bohrzeit mit längeren Pulsen beträgt, obwohl der Arbeitsspalt und damit auch der Massentransport für längere Pulse größer sein sollte. Auch dies deutet auf Hemmung der Eisenauflösung durch eine Deckschichtbildung hin.

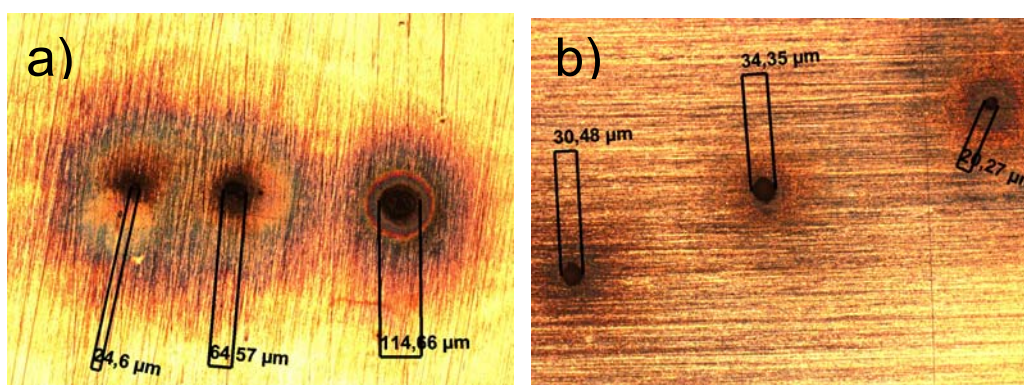


Abb. 4.3: Optische Mikroskopiebilder zweier Serien von je 3 Löchern, gebohrt in 1.2767 in feuchtem (a) und getrocknetem (b) $1 \text{ M LiCl} / \text{DMSO}$. Pulslänge: $10 \mu\text{s}$, Pulsamplituden (jeweils von links nach rechts): -4 , -5 and -6 V ; Werkzeug: Ir-Spitze, $\text{Ø } 250 \mu\text{m}$; Tiefe: ca. $10 \mu\text{m}$.

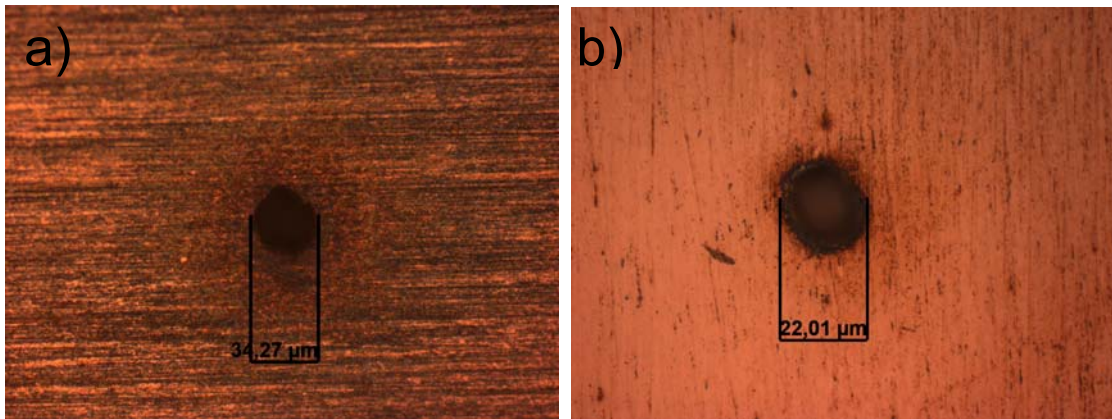


Abb. 4.4: Optische Mikroskopiebilder zweier Löcher, gebohrt in 1.2767 mit 10 μs (a) und 500 ns (b) Pulsen in 1 M LiCl / DMSO. Lochtiefe: ca. 10 μm , Pulsamplitude: -5 V, Bearbeitungszeit: 14 min (a) und 5 min (b).

4.1.3 Bearbeitung von Edelstahl 1.4301

Dieser Stahl weist in wässrigen Elektrolyten deutliches Passivierungsverhalten auf. Nur in extrem HF- und HCl-haltigen Elektrolyten konnte die Passivschicht chemisch aufgelöst werden, so dass bei Potentialumkehr im passiven Bereich beim Rückscan eine Reaktivierung auftrat ^[5, 6]. In wasserfreien Elektrolyten besteht die Hoffnung, dass nach erfolgter Aktivierung eine Repassivierung durch Oberflächenoxide nicht mehr auftritt.

4.1.3.1 1.4301 in LiCl / DMSO

Abb. 4.5 zeigt das Zyklovoltammogramm von 1.4301 in 2 M LiCl / DMSO Lösung. Deutlich ist während des ersten Scans die Aktivierung der Oberfläche zu erkennen. Bei fortschreitendem Zykeln des Potentials passiviert die Oberfläche jedoch und nach 5 Zykeln ist die Auflösung fasst vollständig unterdrückt ($j < 1 \text{ mA/cm}^2$). Optische Mikroskopiebilder nach 10 Potentials scans und anschließender einstündiger Polarisation bei 0.7 V zeigen starke Lochkorrosion der Oberfläche (Abb. 4.6 a)), was darauf hindeutet, dass die im Zyklovoltammogramm angedeutete Aktivierung nicht homogen auf der gesamten Oberfläche stattfindet. Weiterhin könnte Restwasser im Elektrolyten zur Passivierung führen. Nach sorgfältiger Trocknung des Elektrolyten mit Molekularsieb konnten unter Inertatmosphäre Löcher in 1.4301 in LiCl / DMSO gebohrt werden. Die Bearbeitungsgeschwindigkeit war jedoch relativ langsam (Abb. 4.6 b)). Zusätzlich zeigte sich starke Korrosion bei höheren Pulsamplituden.

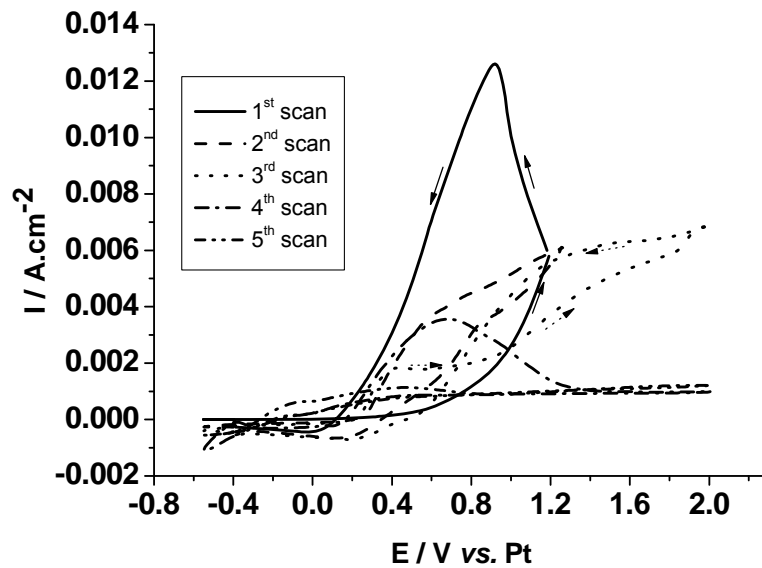


Abb. 4.5: Zyklovoltammogramm von 1.4301 in 2 M LiCl / DMSO unter Inertgasatmosphäre (10 mV / s).

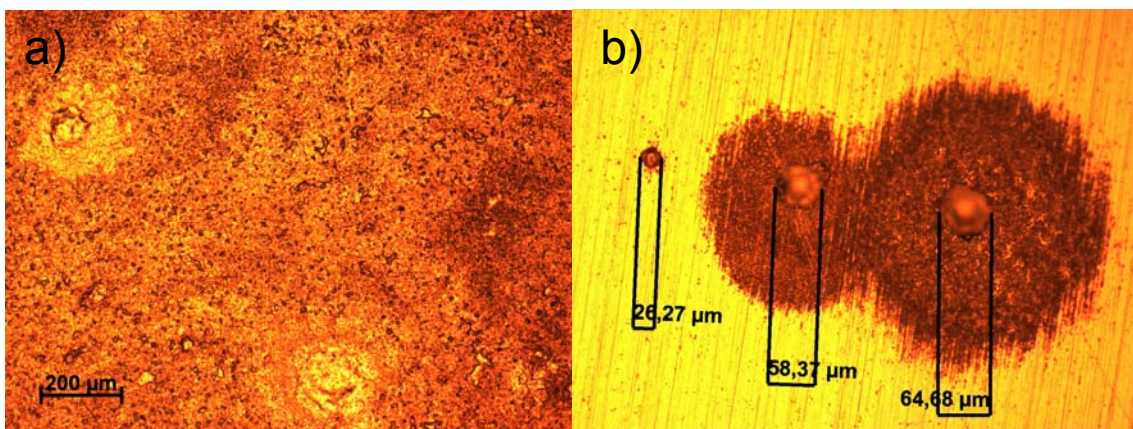


Abb. 4.6: a) 1.4301 nach 10 Potentialscans und einstündiger Polarisation bei 0.7 V in 2 M LiCl / DMSO unter Inertatmosphäre. b) Bohrversuche in 1.4301 in 2 M LiCl / DMSO mit 10 µs Pulsen. Lochtiefe: ca. 10 µm; Pulsamplitude (von links nach rechts): -4 V, -5 V, -6 V; Bearbeitungszeit: 18 min, 14 min, 7 min.

4.1.3.2 1.4301 in LiCl / Methanol und LiCl / Ethanol

Im Gegensatz zu LiCl/DMSO erlaubten LiCl/CH₃OH Elektrolyte die aktive Auflösung des Stahles. Abb. 4.7 zeigt ein Zyklovoltammogramm von Edelstahl 1.4301 in einer 0,1M LiCl-Lösung in Methanol. Die Scangeschwindigkeit betrug 10 mV/s. Der Elektrolyt hatte einen Wassergehalt von 132 ppm. Die Probe wurde innerhalb der Handschuhbox geschliffen, um die Stahloberfläche von Oxiden zu befreien. Das Durchbruchpotential liegt bei etwa -100 mV. Die Strom-Spannungskurve steigt bis auf etwa

0,4 mA/cm² an. Auch nach dem Umkehrpunkt bei etwa +30 mV und anschließendem Scan in kathodische Richtung steigt die Kurve weiter bis etwa 0,7 mA/cm² an. Der Anstieg der Stromdichte auch nach Umkehrung der Scanrichtung lässt auf eine aktive Auflösung des Edelstahl in einer Lösung aus Methanol und Lithiumchlorid schließen. Diese Beobachtungen sind im Einklang mit Messungen an legierten Stählen und ferritischen Edelstählen [24, 51].

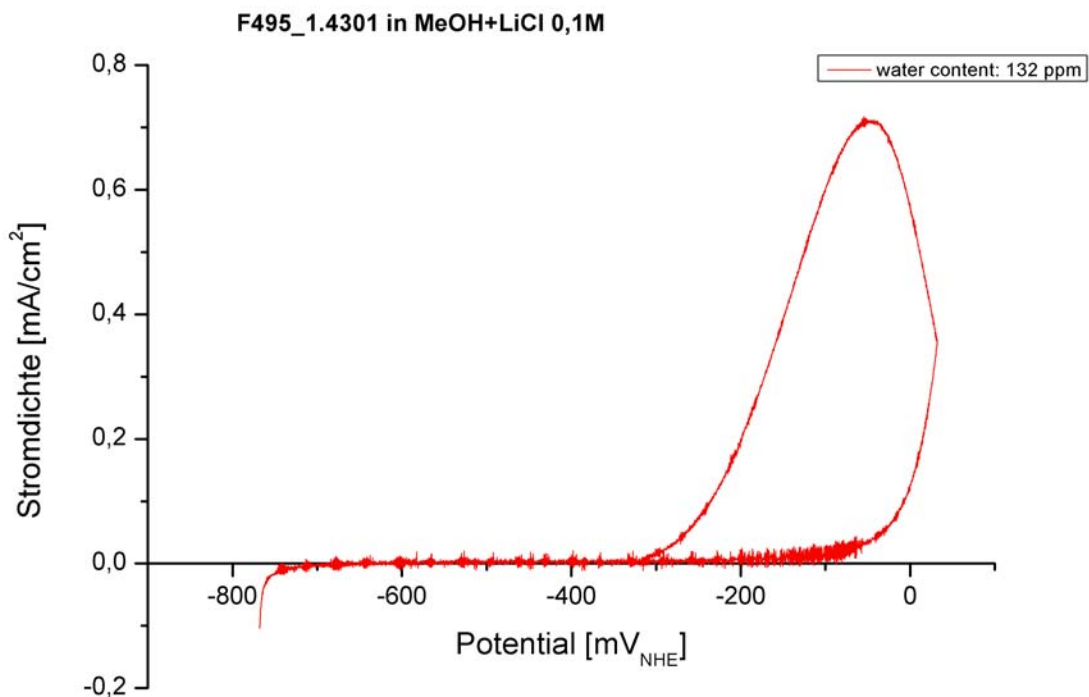


Abb. 4.7: CV von 1.4301 in 0.1 M LiCl / Methanol.

Um den Einfluss des Wassergehaltes näher zu untersuchen, wurden drei weitere Zyklovoltammogramme von Edelstahl 1.4301 in 0,5 M LiCl-Lösung in Methanol bei verschiedenen Wassergehalten aufgenommen. Abb. 4.8 zeigt die drei gemessenen Stromdichte-Potentialkurven, die mit einer Scangeschwindigkeit von 50 mV/s aufgenommen wurden. Alle Proben wurden wieder innerhalb der Handschuhbox geschliffen, d.h. deren Oberfläche ist frei von Oxid.

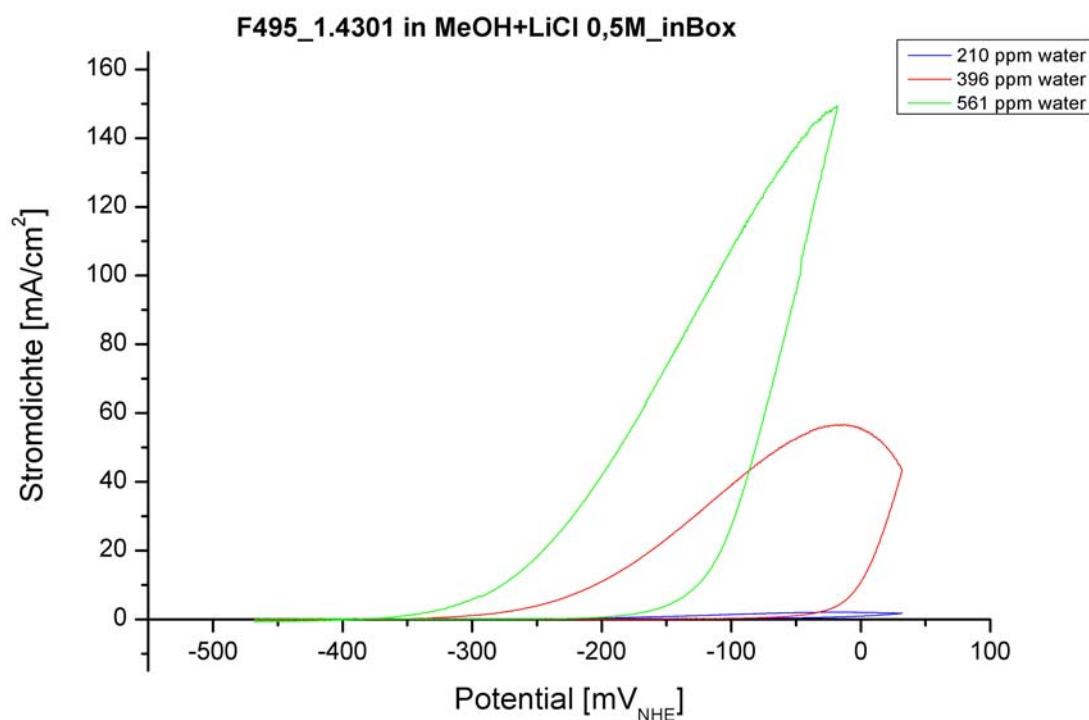


Abb. 4.8: CVs von 1.4301 in 0,5M LiCl / Methanol mit verschiedenen Wassergehalten.

Für die erste Messung (blaue Kurve) wurde eine 0,5 M LiCl-Lösung in Methanol angesetzt, deren Wassergehalt zu 210 ppm bestimmt wurde. Für die zweite Messung (rote Kurve) wurde ausgehend vom ersten Elektrolyt ein Tropfen Wasser zugegeben. Der ermittelte Wassergehalt betrug 396 ppm. Für die dritte Messung (grüne Kurve) wurden zwei Tropfen Wasser zur Ausgangslösung gegeben und ein Wassergehalt von 561 ppm gemessen.

Am Verlauf der drei Messungen ist erkennbar, dass ein höherer Wassergehalt zu größerer Stromdichte im gemessenen Potentialbereich führt. Während bei einem Wassergehalt von 210 ppm nur eine maximale Stromdichte von ca. 2 mA/cm² erreicht wird, steigt die Stromdichte-Potentialkurve bei einem Wassergehalt von 396 ppm bis auf etwa 57 mA/cm² an. Eine weitere Erhöhung des Wassergehaltes auf 561 ppm lässt die Stromdichte bis auf ca. 150 mA/cm² ansteigen. Ebenso führte ein erhöhter Wassergehalt zu einer Verschiebung des Durchbruchpotentials in kathodische Richtung. Erstaunlicherweise scheint also geringfügiger Wassergehalt der Elektrolyte die Aktivierung der Oberfläche und daher die Bearbeitung zu befördern.

Weiterhin wurden Untersuchungen mit veränderten Leitsalzkonzentrationen durchgeführt. Abb. 4.9 zeigt drei Zyklovoltammogramme, die in 0,1M, 0,5M und 1,0M LiCl-Lösung mit 1 mV/s aufgenommen wurden. Alle drei Proben wurden außerhalb der Handschuhbox geschliffen. Ihre Oberfläche besitzt daher einen an Luft ausgebildeten Oxidfilm. Der Unterschied im Wassergehalt der drei Elektrolyte ergibt sich aus der Menge an Leitsalz und ist im Vergleich zu dem der obigen Untersuchungen (Abb. 4.8) deutlich erhöht.

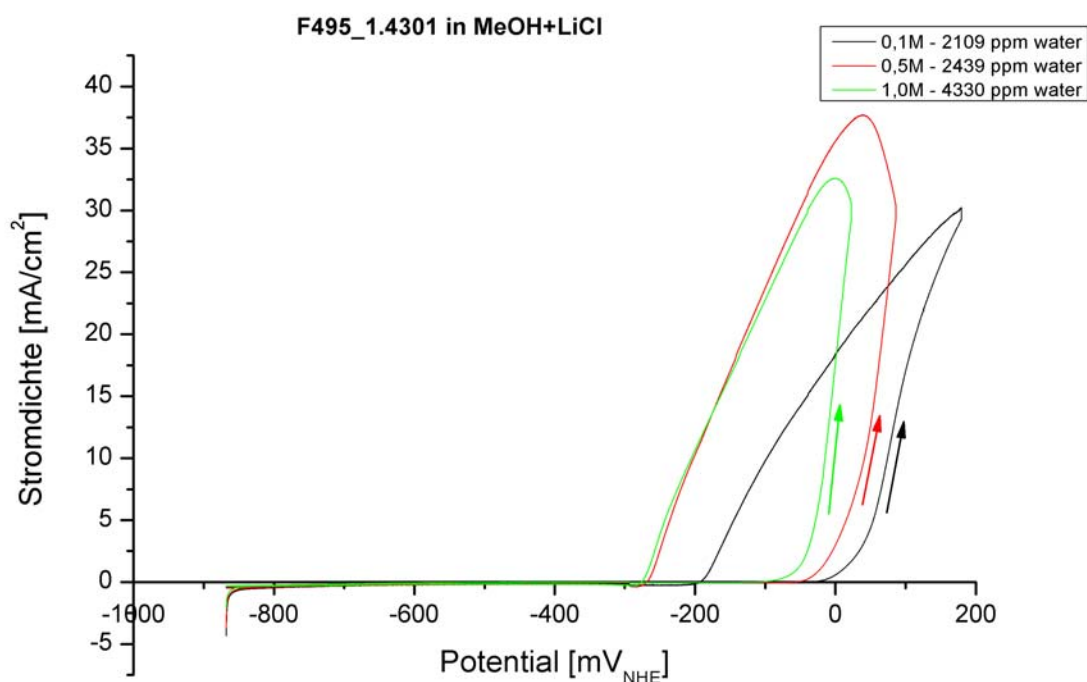


Abb. 4.9: CV von 1.4301 in LiCl / CH₃OH bei verschiedenen Konzentrationen.

Der Vergleich der drei Kurven zeigt, dass das Durchbruchpotential mit steigender Leitsalzkonzentration nach links zu kleineren Potentialen verschoben wird. Die maximale Stromdichte liegt bei allen drei Messungen zwischen 30 und 40 mA/cm². Es zeigt sich, dass bei relativ hohen Wassergehalten von über 2000 ppm bei Variation der Leitsalzkonzentration kein merklicher Unterschied in der Stromdichte erzielt wird. Ein Potential-Halteversuch sollte zeigen, wie sich das Potential bei konstantem Stromfluss mit der Zeit verändert. Dazu wurde ein Potential-Zeit-Diagramm einer 1M LiCl-Lösung bei einer konstanten Stromdichte von 5 mA/cm² aufgenommen (Abb. 4.10). Die 1M LiCl-Lösung in Methanol hatte einen relativ hohen Wassergehalt von

7766 ppm. Das Potential fällt innerhalb einer Stunde von etwa -150 mV um ca. 80 mV auf etwa -230 mV, was zeigt, dass die Oberfläche unter den gegebenen Bedingungen nicht repassiviert.

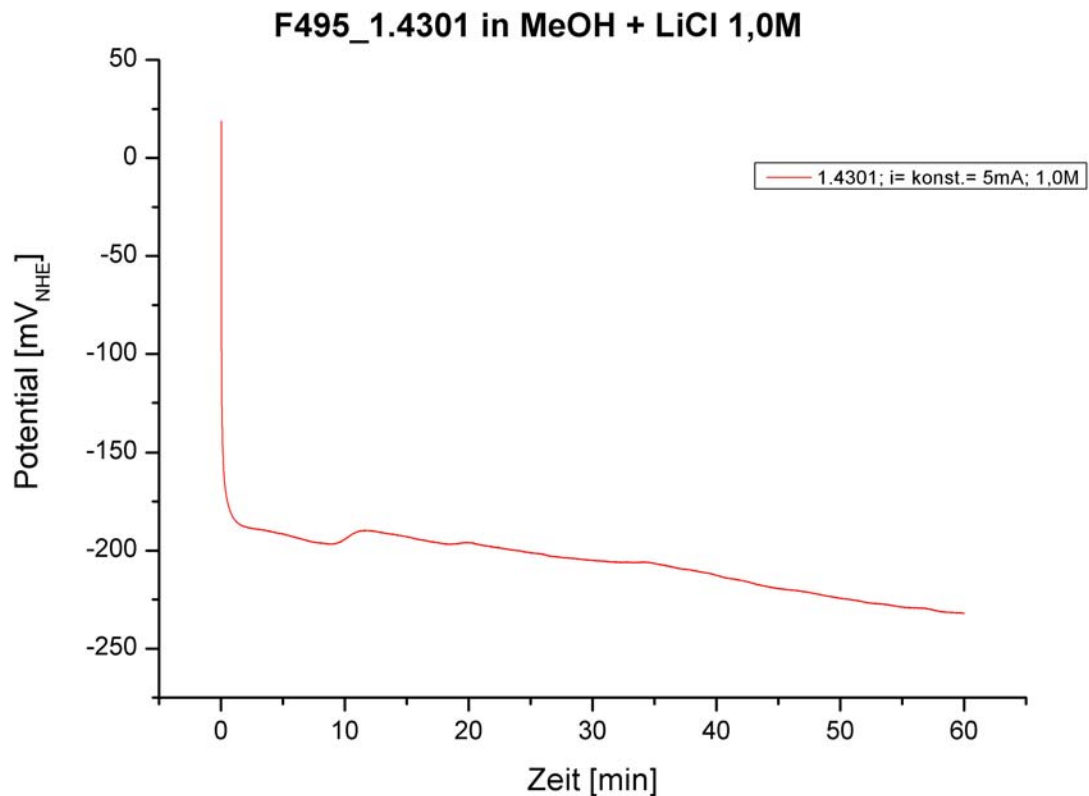


Abb. 4.10: Potential-Halteversuch von 1.4301 in 1 M LiCl / CH₃OH.

Im Hinblick auf die Erniedrigung des Durchbruchpotentials mit steigender Leitsalz-konzentration (Abb. 4.9) wurde für Bearbeitungsversuche die Leitsalz-konzentration auf 2 M erhöht, um eventuell entstehende Oxidschichten schnell aufzulösen. Abbil-dung 4.11 zeigt fünf Zyklen eines Voltammogramms von Edelstahl 1.4301 in einer 2M LiCl-Lösung in Methanol. Die Messung wurde bei relativ hohen Wassergehalten (ca. 0,5%) durchgeführt. Die Proben wurden an Luft geschliffen und besitzen daher einen dünnen Oxidfilm auf ihrer Oberfläche. Die Messung wurde mit einer Geschwin-digkeit von 1 mV/s durchgeführt.

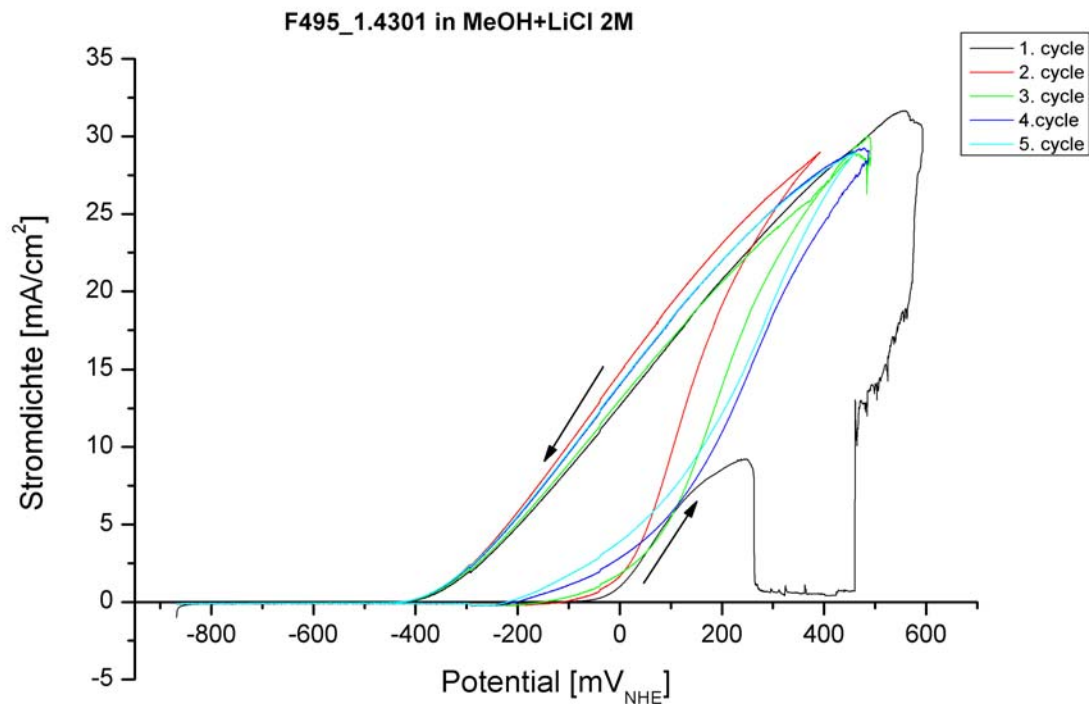


Abb. 4.11: CVs von 1.4301 in 2 M LiCl / CH₃OH.

Der Verlauf des Voltammogramms deutet auf eine aktive Werkstoffoberfläche hin, da die Stromstärke beim Rücklauf höher liegt als beim Hinlauf. Das Durchbruchpotential liegt beim ersten Durchlauf bei etwa -50 mV und verschiebt sich mit jedem Zyklus zu niedrigeren Potentialen bis etwa -220 mV beim 5. Durchlauf. Die maximale Stromdichte liegt bei allen Durchläufen bei etwa 30 mA/cm².

Eine lichtmikroskopische Aufnahme der Werkstoffoberfläche (Abb. 4.12) zeigt blanke, angegriffene Kristallite, die auf eine aktive Metallauflösung schließen lassen.

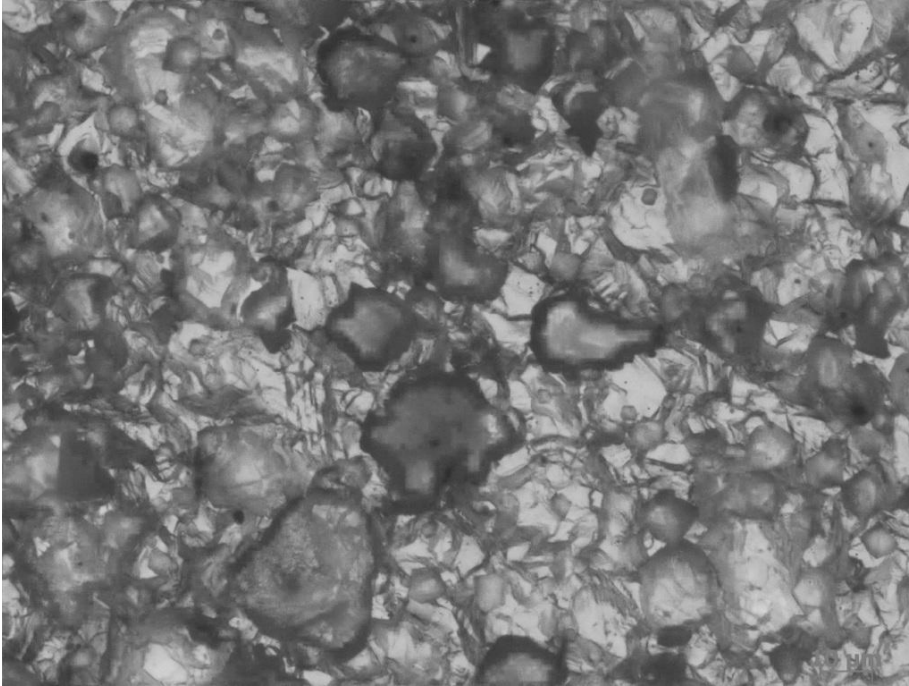


Abb. 4.12: Lichtmikroskopaufnahme von 1.4301 nach 5 CVs in 2 M LiCl / CH₃OH.

Strukturierungsversuche in der geschlossenen Mikrostrukturierungsapparatur zeigten, dass hochlegierter Edelstahl in 2 M LiCl / CH₃OH gut bearbeitbar ist. In Abb. 4.13 sind 3 Bohrversuche mit 500 ns, 1 μ s und 2 μ s langen Pulsen zu sehen. Als Werkzeug diente eine angespitzte Kohlenstofffaser von 7 μ m Durchmesser. Das Bohren funktionierte mit verhältnismäßig kleinen Pulsamplituden von -2.4 V, was auf aktive Stahlaflösung ohne Hemmung durch eine Oxidschicht oder Ähnliches hinweist. Scharfe Lochkanten untermauern dies. Die Bearbeitungszeit war angesichts der Bearbeitungspräzision mit 3 min für ein 10 μ m Loch mit 2 μ s Pulsen verhältnismäßig niedrig. In Abb. 4.14 ist die Variation des Lochdurchmessers mit der Pulslänge zu sehen. Erwartungsgemäß sinkt der Lochdurchmesser mit kürzer werdenden Pulsen. Die Bearbeitungszeit steigt dabei, vermutlich aufgrund des durch die Verengung des Arbeitsspaltel verlangsamten Massentransportes.

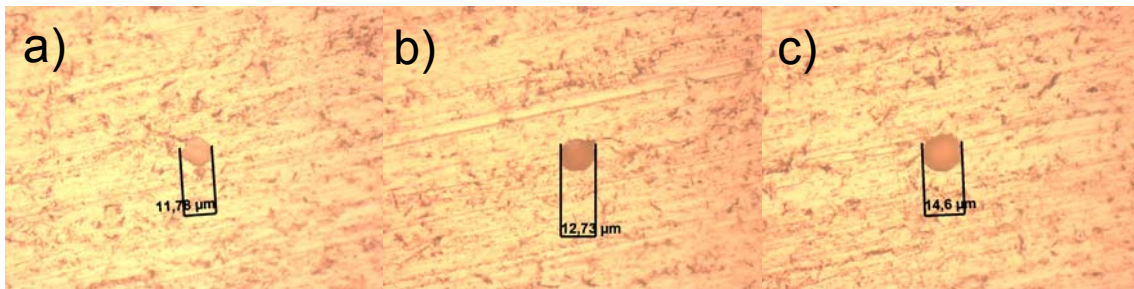


Abb. 4.13: Bohrversuche in 1.4301 in 2 M LiCl / CH₃OH mit 500 ns (a), 1 μs (b) und 2 μs (c) langen Pulsen von -2.4 V Amplitude. Die Bearbeitungszeit betrug 7 min, 5 min und 3 min. Als Werkzeug fand eine Glaskohlenstofffaser Anwendung ($\Phi_{\text{tool}} = 0.4$ V; $\Phi_{\text{WE}} = -0.4$ V).

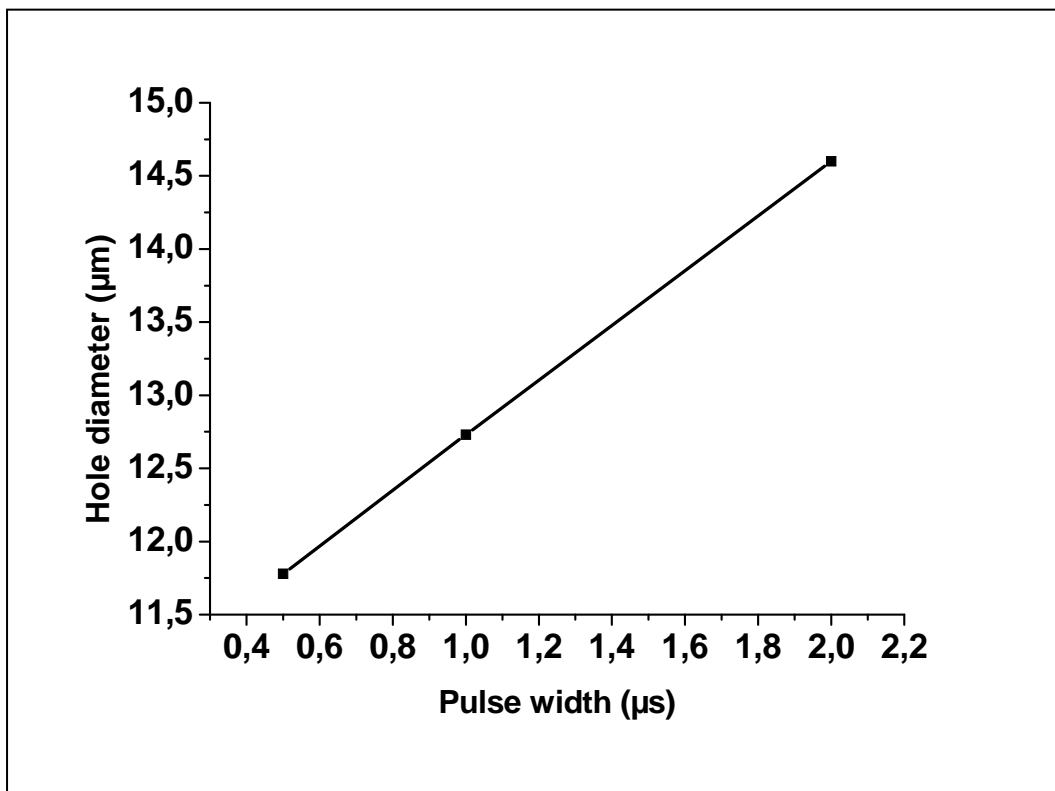


Abb. 4.14: Lochdurchmesser in Abhängigkeit von der Pulslänge für die Löcher aus Abb. 4.13.

An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass 1.4301 auch in ethanolischen Lösungen gebohrt werden kann (Abb. 4.15). Ethanolische Lösungen wären im Vergleich zu Methanol weniger toxisch und der niedrigere Dampfdruck würde längere Elektrolytstandzeiten erlauben. Der Bearbeitungsprozess in ethanolischen Lösungen war allerdings fünfmal langsamer als in methanolischen. Zusätzlich waren die Löcherränder ausgefranst, was auf gehemmte Auflösung und teilweise Ausbildung einer Oxidschicht hinweist.

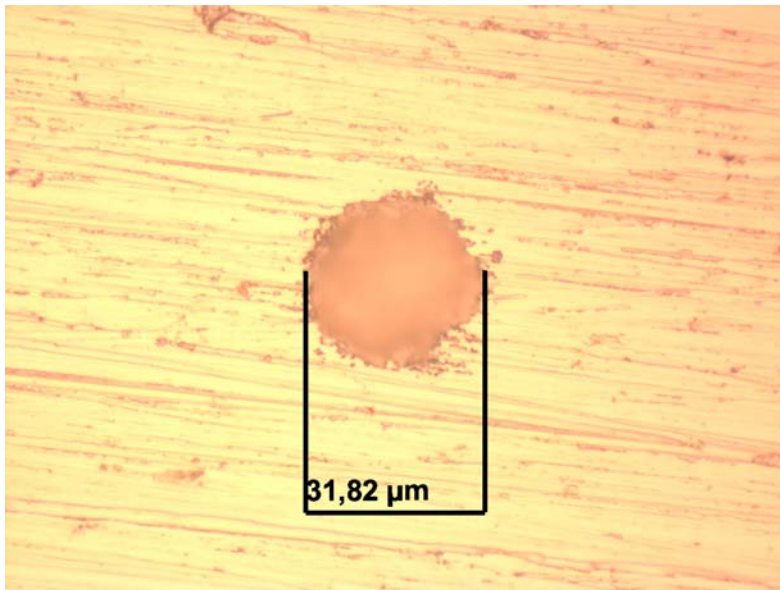


Abb. 4.15: Loch in 1.4301, gebohrt mit 1 µs, -3.1 V Pulsen in 2 M LiCl / Ethanol ($\Phi_{\text{tool}} = 0.1 \text{ V}$; $\Phi_{\text{WE}} = 0.0 \text{ V}$).

4.1.3.3 1.4301 in alkalischem und saurem LiCl / Methanol

Angeregt von Untersuchungen von Singh und Ray zur Korrosion von austenitischem Edelstahl in methanolischer HCl ^[29] untersuchten wir den Einfluss von Säure- oder Basezugabe zu LiCl/CH₃OH auf das Auflösungsverhalten von 1.4301. Wir erhofften uns schnelleres Bohren durch höhere Auflösungsstromdichten.

In einem ersten Versuch wurde zu 200 ml 2M LiCl / CH₃OH 10 ml 0,1 M HCl zugegeben und damit der pH-Wert auf 4 gesenkt. Im Zyklovoltammogramm in Abb. 4.16 ist zu sehen, dass Hin- und Rücklauf der Strom-Spannungskurve nahezu identisch verlaufen. Ab dem Durchbruchpotential bei etwa -350 mV steigt die Strom-Spannungskurve bis ca. 85 mA/cm² an. Abb. 4.17 a) zeigt eine Lichtmikroskopaufnahme der Edelstahloberfläche nach der Messung. Es ist zu erkennen, dass die Probenoberfläche stark von Lochfraß gezeichnet ist. In Abb. 4.17 b) ist ein Bohrversuch mit 1 µs, -1.9 V Pulsen gezeigt. Entgegen den Erwartungen betrug die Bearbeitungszeit 13 min für ein 9 µm tiefes Loch. Zudem ist die Oberfläche stark korrodiert.

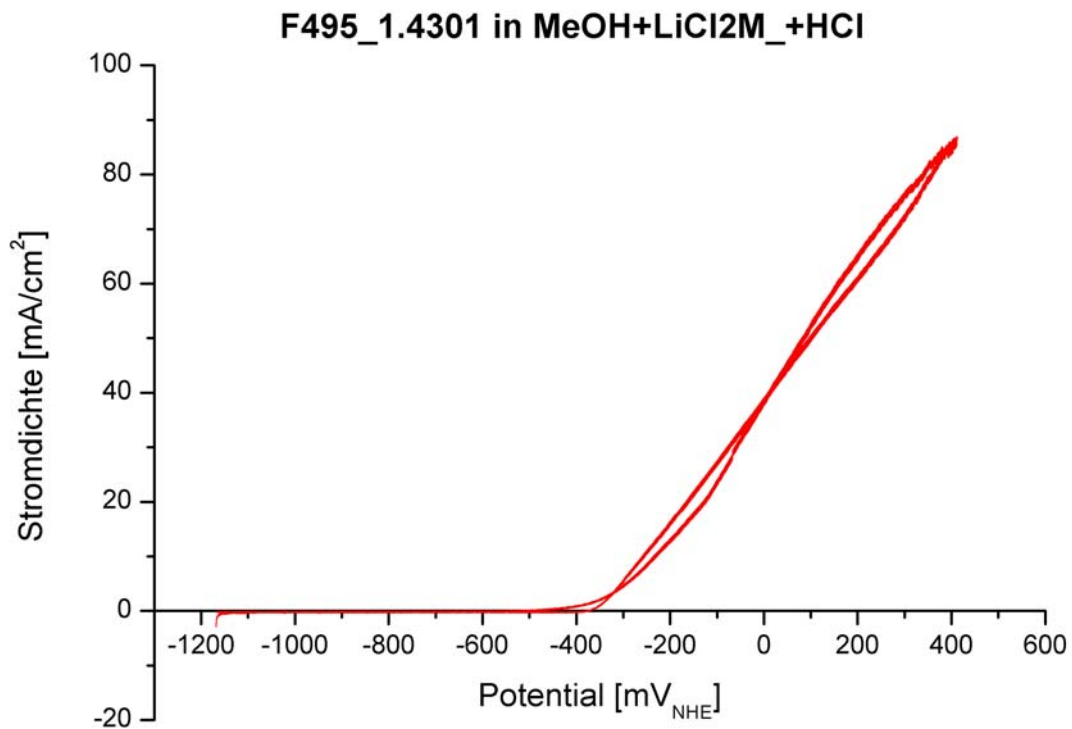


Abb. 4.16: CV von 1.4301 in 2 M LiCl / CH₃OH + HCl (10 mV/cm²).

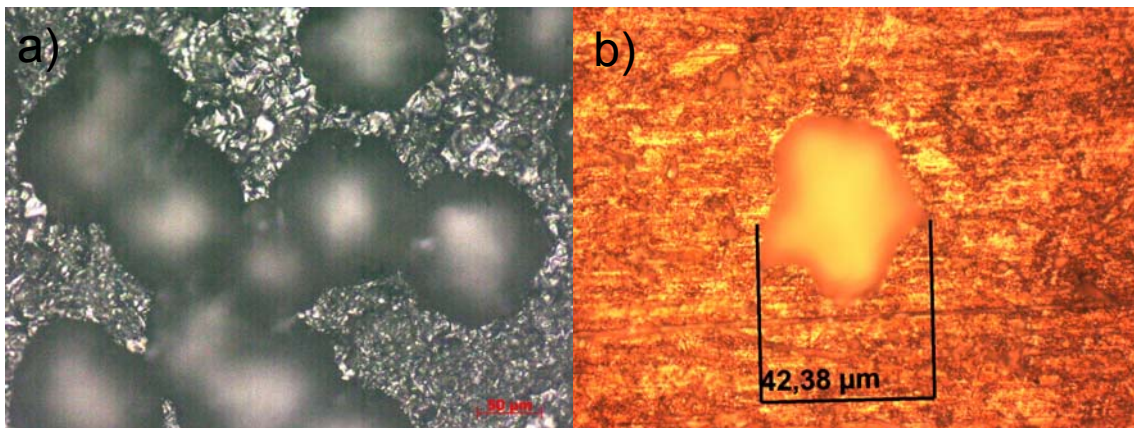


Abb. 4. 17: a) 1.4301 nach den CV-Experimenten in Abb. 4.16. b) Bohrversuch in 1.4301 mit 1 μ s, -1.9 V Pulsen in 2 M LiCl / CH₃OH + HCl. Lochtiefe: 9 μ m; Bearbeitungszeit: 13 min; $\Phi_{\text{tool}} = 0.4$ V; $\Phi_{\text{WE}} = -0.5$ V.

Im zweiten Versuch wurde zu 40 ml 2 M Lithiumchloridlösung 3 ml 50%ige NaOH gegeben und damit der pH-Wert auf 12 angehoben. Das Zyklovoltammogramm in Abb. 4.18 a) zeigt einen Stromanstieg bei etwa +400 mV. Der Kurvenverlauf zeigt, dass beim Rücklauf der Strom-Spannungskurve niedrigere Stromdichten gemessen wurden als beim Hinlauf. Dies lässt auf eine nicht aktivierte Werkstoffoberfläche

schließen. Aufnahmen der Probenoberfläche im Lichtmikroskop (Abb. 4.18 b)) zeigen tatsächlich eine nahezu unberührte Werkstoffoberfläche, auf der die Schleifspuren der Präparation noch gut erkennbar sind. Zudem sind einzelne Löcher zu sehen, die von Anlauffarben umgeben sind.

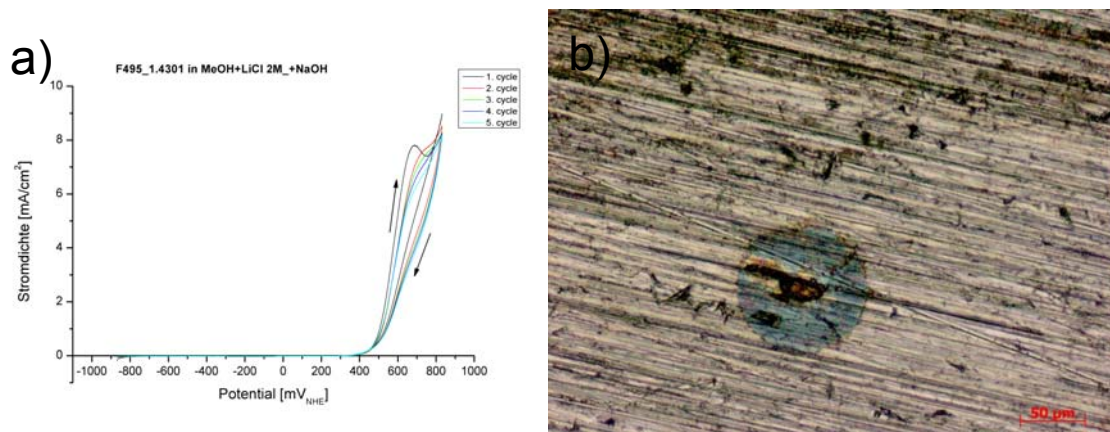


Abb. 4.18: a) CV von 1.4301 in 2 M LiCl / CH₃OH + NaOH (10 mV/s). b) Lichtmikroskopieaufnahme nach den CV-Versuchen in a).

4.1.4 Bearbeitung von 1.2436

1.2436 wurde als Prototyp für die Bearbeitung von Stählen mit inhomogenem Gefüge ausgewählt. Für die hier aufgeführten Versuche wurde der Stahl in weichgeglühtem Zustand verwendet. Typisch sind große Karbidkörner, eingebettet in eine eisenreiche Matrix. Die beim Bearbeiten auftretenden Probleme zeigt Abb. 4.19. Hier ist das Ergebnis eines Bohrversuchs in 2 M LiCl / Formamid mit 10 µs, -4 V Pulsen gezeigt. Obwohl die Eisenmatrix bereits großflächig korrodiert ist, zeigen die Karbidkörner noch deutliche Kratzspuren vom Schleifen der Probe. Die Karbidkörner ragen in das Bohrloch, wurden also trotz der hohen Pulse nicht aufgelöst. Der Bohrprozess besteht in lokalem Auflösen der Matrix und dem Freisetzen der Karbidkörner. Diese freigesetzten Karbidkörner behindern dann den weiteren Bohrprozess, so dass eine verlässliche Materialbearbeitung in diesem Elektrolyten nicht möglich ist. Voraussetzung für die Bearbeitung von 1.2436 ist somit die gleichmäßige Auflösung von Karbiden und Matrix. Dies ist ein schwieriges elektrochemisches Problem, da i. A. Eisenmatrix und Karbide stark unterschiedliche elektrochemische Eigenschaften besitzen. Z. B. Ist die Eisenmatrix in wässrigen, choridhaltigen, sauren Elektrolyten im Allgemeinen leicht löslich, die Karbidkörner werden nicht angegriffen. Im stark Alkalischen sind die Karbidkörner elektrochemisch löslich. Hingegen passiviert die Eisenmatrix.

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse in neutralem LiCl / DMSO und LiCl / CH₃OH diskutiert. Danach werden die Experimente zu alkalischen und sauren Varianten dieser Elektrolyte zusammengefasst.

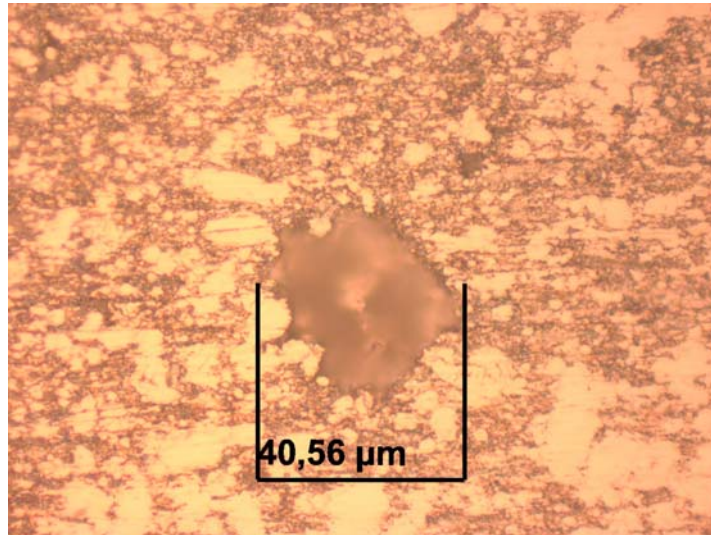


Abb. 4.19: Bohrversuch in 1.2436 in 2 M LiCl / Formamid mit 10 µs, -4 V Pulsen. Werkzeug: Kohlenstofffaser; $\Phi_{\text{tool}} = 0.3\text{V}$; $\Phi_{\text{WE}} = -0.3\text{V}$.

4.1.4.1 1.2436 in LiCl / DMSO und LiCl / CH₃OH

Abb. 4.20 zeigt das CV einer 1.2436 Oberfläche in 2 M LiCl / DMSO. Während des ersten Potentialdurchlaufs ist Aktivierung der Oberfläche erkennbar. Das Strommaximum liegt bei ca. 25 mA/cm² was schnelle Auflösung des Werkstücks anzeigt. Jedoch tritt während der weiteren Potentialdurchläufe eine Verringerung des Stromes, wahrscheinlich aufgrund von teilweiser Deckschichtbildung auf. Das Ergebnis nach viermaligem Potentialdurchlauf und anschließender einstündiger Polarisation bei 0.2 V ist in Abb. 4.21 a) gezeigt. Die Eisenmatrix ist großflächig angeätzt. Leichte Schwarzfärbung deutet Deckschichtbildung an, eventuell aufgrund von Elektrolytzerersetzung bei hohen Potentialen. Die Karbidkörner wurden jedoch nicht angeätzt und weisen noch die Kratzspuren des Poliervorgangs vor dem Experiment auf. Bohrversuche waren nur bedingt erfolgreich. Abb. 4.21 b) zeigt die mikroskopische Aufnahme eines 8 µm Loches, das innerhalb von ca. 10 min mit einer Ir-Spitze in das Werkstück geätzt wurde. Die Pulslänge betrug 10 µs, die Amplitude -4 V. Ähnlich den Ergebnissen in LiCl / Formamid ragen die Karbidkörner in das Bohrloch. Bohrversuche in 1.2436 in LiCl / DMSO waren nur mit steifen Werkzeugen wie Ir-Spitzen möglich. Bohren mit leicht deformierbaren Werkzeugen, wie Kohlenstofffasern führte nicht

zum Erfolg. Dies deutet auf das mechanische Herausbrechen von gelockerten Karbidkörnern oder das mechanische Entfernen von freigesetzten Körnern aus dem Bearbeitungsspalt hin.

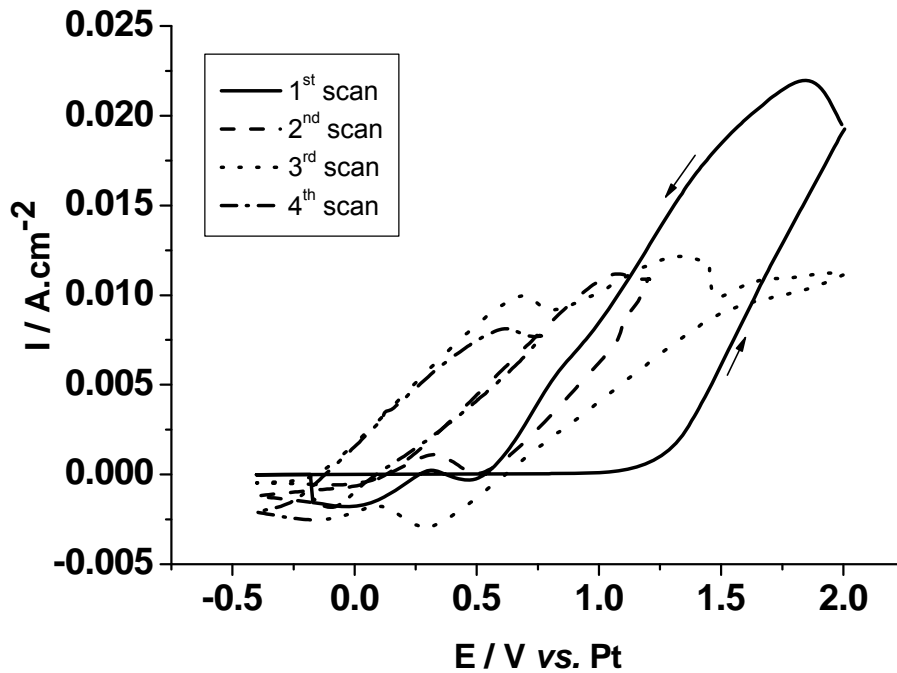


Abb. 4.20: CV von 1.2436 in 2 M LiCl / DMSO unter Inertatmosphäre (10 mV/s).

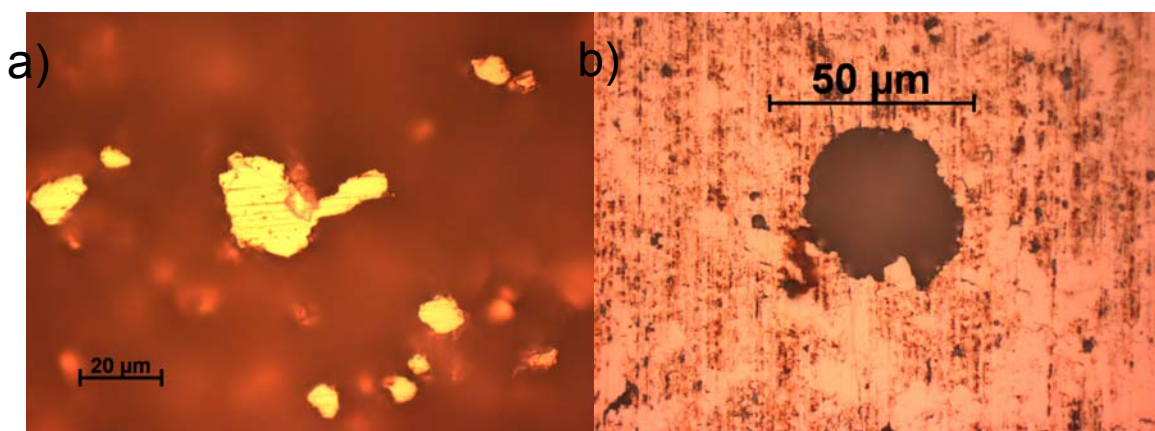


Abb. 4.21: a) 1.2436 nach Aufnahme des CV in Ab. 4.20 und anschließender ein-stündiger Polarisation bei 0.2 V. b) Bohrversuch in 1.2436 in 1 M LiCl / DMSO mit 10 μ s, -4 V Pulsen. Werkzeug: Ir-Spitze; Bearbeitungszeit: 10 min; $\Phi_{\text{tool}} = 0.508$ V ; $\Phi_{\text{WE}} = -0.47$ V.

Ähnliches Verhalten wie in LiCl / DMSO wurde auch in LiCl / CH₃OH beobachtet.

Abb. 4.22 zeigt das CV sowie die Oberfläche nach fünf Potentialdurchläufen für 1.2436 in 2 M LiCl / CH₃OH. Das CV zeigt wieder die aktive Auflösung (von Teilen) der Oberfläche an. In der Mikroskopieaufnahme ist zu sehen, dass die Eisenmatrix stark angeätzt wurde. Die Karbidkörner stehen nach wie vor aus der Oberfläche, sind aber leicht angeätzt. Leider war Materialbearbeitung auch in diesem Elektrolyten nicht verlässlich. Offensichtlich war die Karbidauflösung unter Pulsbedingungen zu langsam, um ungestört und mit vernünftiger Geschwindigkeit zu bohren und das Herausbrechen von Karbidkörnern aus der Matrix zu vermeiden.

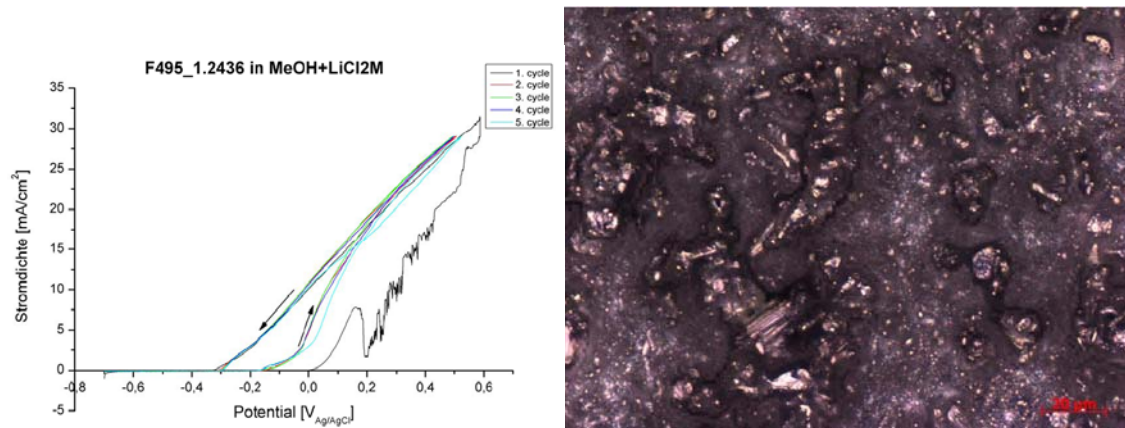


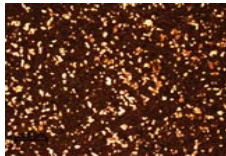
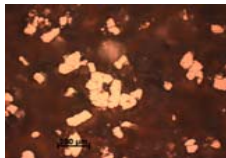
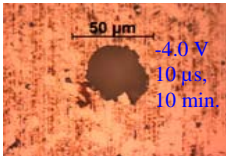
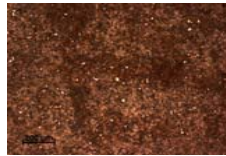
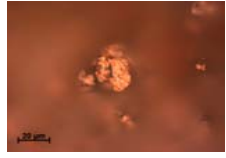
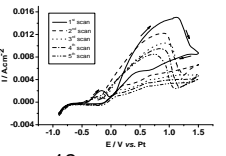
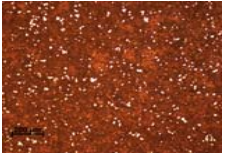
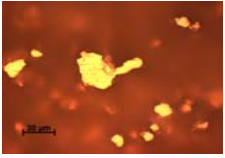
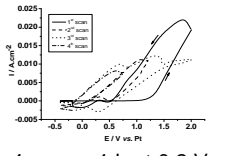
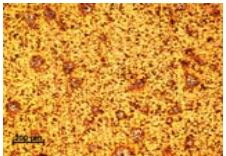
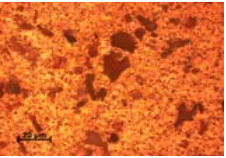
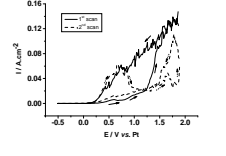
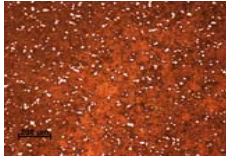
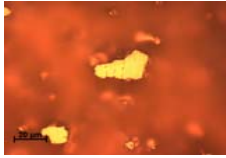
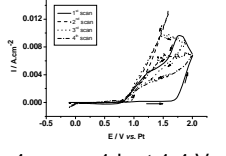
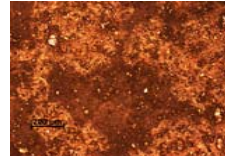
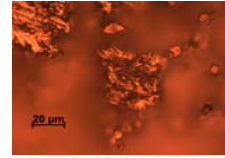
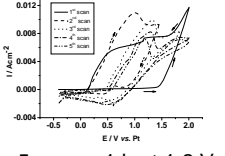
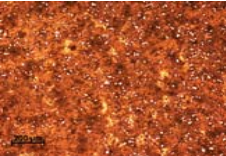
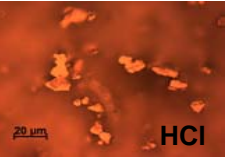
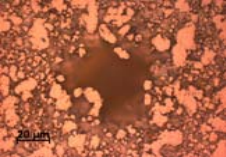
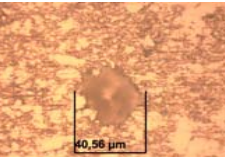
Abb. 4.22: a) CV von 1.2436 in 2 M LiCl / CH₃OH. b) Aufnahme der Oberfläche nach 5 Potentialdurchläufen.

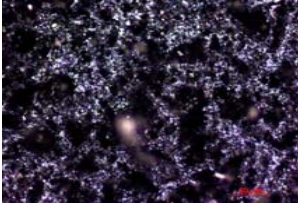
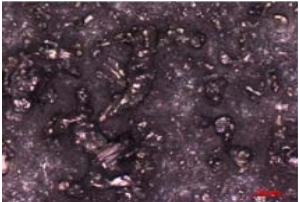
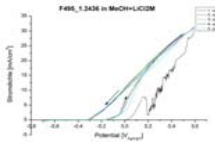

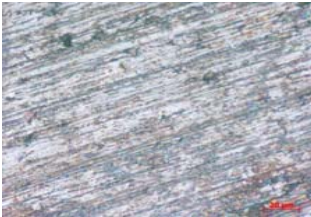
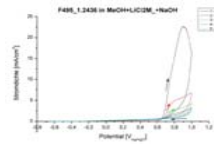

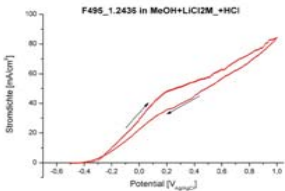
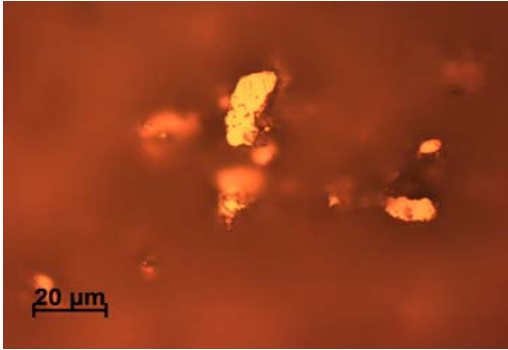
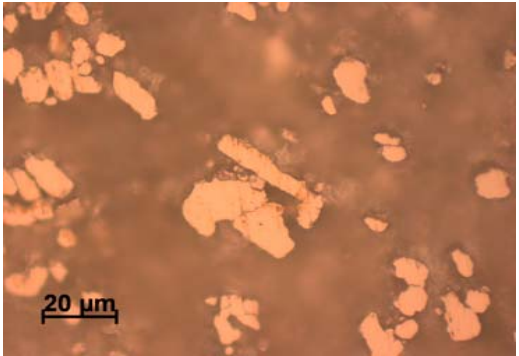
4.1.4.2 1.2436 in alkalischem und saurem LiCl / DMSO und LiCl / CH₃OH

Um die Auflösungsgeschwindigkeit der Carbide zu erhöhen und damit die Aussichten für eine elektrochemische Bearbeitung von 1.2436 zu verbessern, untersuchten wir LiCl / DMSO und LiCl / CH₃OH Lösungen mit verschiedenen Zusätzen, die die Acidität verändern sollten. Konkret versuchten wir alkalische Lösungen mit Lithiummethanolat, Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) und NaOH_{aq} sowie saure Lösungen mit Amidosulfonsäure und HCl_{aq} Zusätzen. Die Lösungen von Amidosulfonsäure wurden wasserfrei angesetzt. TBAH wurde sowohl in methanolischer als auch in wässriger Lösung eingesetzt. Ein Überblick über die Zyklovoltammogramme und Mikroskopiebilder der anodisch polarisierten Oberflächen ist in Abb. 4.23 und 4.24 gegeben.

Zusammenfassend muss gesagt werden, dass nur in 4 Elektrolyten signifikantes Anätzen der Carbide festgestellt wurde: In leicht saurem LiCl / DMSO + HCl sowie in

neutralem und leicht alkalischem LiCl / CH₃OH lösten sich die Carbide, wenn auch nur recht langsam zusammen mit der Eisenmatrix auf. In stark alkalischem LiCl / NaOH (1:1) in CH₃OH passivierte die Eisenmatrix, die Carbide lösten sich. Obwohl besonders die Ergebnisse in leicht saurem LiCl / CH₃OH sowie in leicht basischem LiCl / CH₃OH recht vielversprechende Ansätze bieten, war es im Rahmen dieses Projektes nicht möglich, einen Elektrolyten zu identifizieren, der die Bearbeitung von 1.2436 Stahl ermöglichte.

1.2436	1.0 M LiCl	1.0 M LiCl + NaOH (low conc.)	2.0 M LiCl	2.0 M LiCl + NaOH (saturated) 1:1	2.0M LiCl + TBAH _{Me} 2 ml (DMSO/LiCl) : 0.5 ml TBAH _{Me}	2.0M LiCl + TBAH _{aq} 2 ml (DMSO/LiCl) : 0.5 ml TBAH _{aq}	2.0M LiCl + HCl or ASA
<p>DMSO (Aprotic)</p>	   <p>50 μm -4.0 V 10 μs 10 min</p> <p>Strong corrosion of matrix, carbides untouched.</p>	  <p>Dissolution of the matrix, carbides slightly etched.</p>  <p>12 scans</p>	  <p>Dissolution of the matrix, carbides not etched.</p>  <p>4 scans, 1 h at 0.2 V</p>	  <p>Carbides completely dissolved, matrix passivated.</p>  <p>2 scans, 1 h at 0.5 V</p>	  <p>Dissolution of the matrix, carbides not etched.</p>  <p>4 scans, 1 h at 1.4 V</p>	  <p>Dissolution of the matrix, carbides slightly etched.</p>  <p>5 scans, 1 h at 1.2 V</p>	  <p>HCl</p>  <p>0.5 M ASA</p> <p>Dissolution of the matrix, carbides slightly etched.</p>
<p>Formamid (Aprotic)</p>			<p>Dissolution of the matrix, carbides slightly etched.</p>  <p>40,56 μm</p> <p>OCP = not stable (-0.3 to -0.64) U_{sc} = -0.3 V Ampl. = -4.0, -5.0, -6.0 V</p> <p>Machining is difficult, carbides untouched</p>				

1.2436	2.0 M LiCl	2.0 M LiCl + NaOH	2.0 M LiCl + HCl
<p>CH₃OH (Protic)</p>	   <p>Dissolution of the matrix, carbides slightly etched.</p>	   <p>3ml 50% NaOH in 40 ml CH₃OH- pH 12. Surface passivation.</p>	  <p>pH 4 Dissolution of the matrix, carbides slightly etched.</p>
<p>EtOH (Protic)</p>	 <p>20 μm</p> <p>Dissolution of the matrix, carbides not etched.</p>		 <p>20 μm</p> <p>Dissolution of the matrix, carbides not etched.</p>

4.2 Elektrolyte auf Basis Ionischer Flüssigkeiten

4.2.1 Bearbeitung von Reineisen

Nachdem über die elektrochemische Auflösung von Eisen in Ionischen Flüssigkeiten sehr wenig bekannt ist, untersuchten wir zunächst das elektrochemische Verhalten von Reineisen in reinem [EMIm][Tf₂N]. Abb. 4.25 a) zeigt ein CV. Während des ersten Potentialdurchgangs werden geringe anodische Stromdichten von ca. 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ erreicht. In weiteren Potentialdurchgängen sinkt der Strom sogar noch. Die aufgelöste Menge an Fe pro Potentialscan beträgt ca. 1 Monolage. Dementsprechend ist in der optischen Aufnahme der Oberfläche auch nach längerem Zykeln und Polarisation bei positiven Potentialen keine großflächige Auflösung zu erkennen; die Polierkratzer sind noch deutlich sichtbar (Abb. 4.25 b)). Die stark gehemmte Eisenauflösung in reinem [EMIm][Tf₂N] steht im Gegensatz zu der guten Löslichkeit des Eisensalzes Fe[Tf₂N]₂^[52]. Wir schreiben dies der langsamen Bildung eines Fe-[Tf₂N] Komplexes zu^[53].

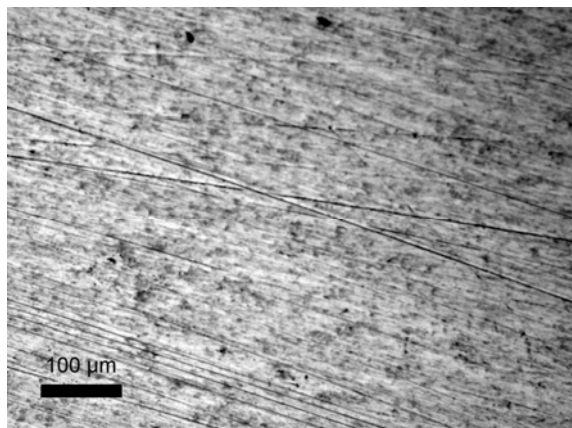
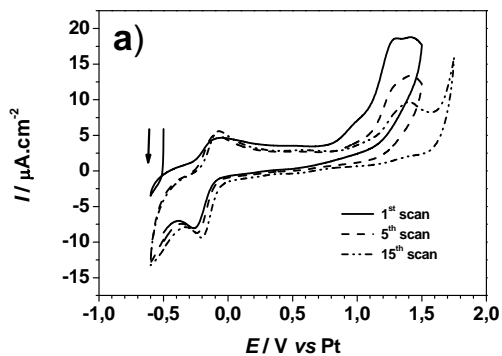


Abb. 4.25: a) CV von Fe in [EMIm][Tf₂N]. b) Optische Aufnahme der Fe-Oberfläche nach längerer anodischer Polarisation in [EMIm][Tf₂N].

Um die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens in IL zu erhöhen setzten wir Chlorid in Form von [BMIm]Cl zu. Im CV von Fe in [EMIm][Tf₂N] + 15% (w/w) [BMIm]Cl (Abb. 4.26 a)) ist nun nach Aktivierung der Oberfläche durch Scans zu Potentialen von ca. 1,5 V deutliche Eisenauflösung bei Potentialen ab ca. 0,3 V zu sehen. Die Stromdichte erreicht nun ca. 1 mA/cm^2 , was im Vergleich zu den Stromdichten in den obigen Elektrolyten auf Basis organischer Lösungsmittel recht gering ist. Dies schreiben wir der hohen Viskosität der IL zu. Die Oberfläche wird nun großflächig angeätzt (Abb.

4.26 b)). Nähere Informationen zur Elektrochemie von Fe, insbesondere zur Komplexbildung und zum Oxidationszustand sind in unserer Veröffentlichung in ChemPhysChem gegeben ^[53]. In dem chloridhaltigen Elektrolyten ist das Bohren von Löchern in Reineisen mit mäßigen Geschwindigkeiten und guter Ortsauflösung möglich. Abb. 4.27 a)-c) zeigen mit 1 μ s Pulsen verschiedener Pulsamplituden gebohrte, ca. 10 μ m tiefe Löcher. Als Werkzeug fand eine Kohlenstofffaser von 7 μ m Durchmesser Verwendung. In Abb. 4.27 d) ist ein Bohrversuch mit 5 μ s Pulslänge gezeigt. Der Lochdurchmesser ist, wie aufgrund der längeren Pulse erwartet, deutlich vergrößert im Vergleich zu Abb. 4.27a). Zusätzlich erscheinen die Lochränder ausgefranst, was auf einen veränderten Auflösungsmechanismus des Fe hindeutet.

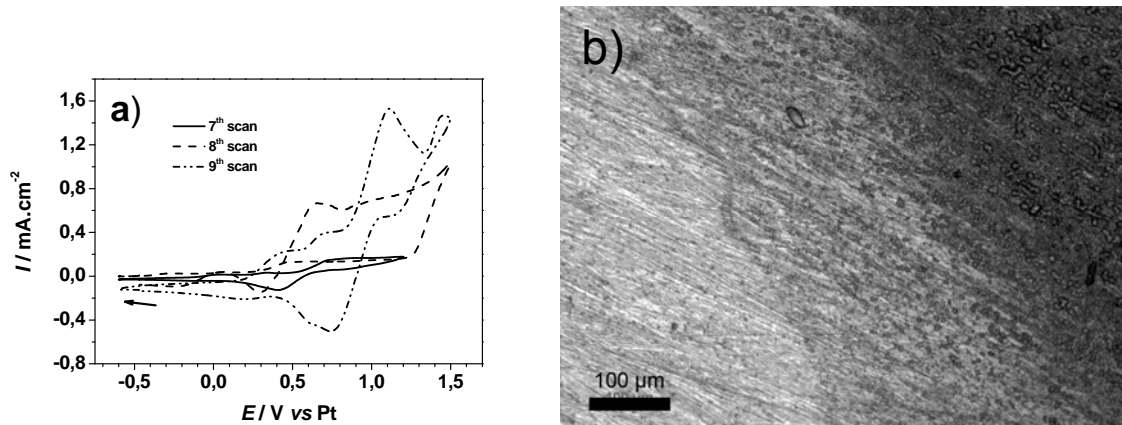


Abb. 4.26: a) CV von Eisen in Fe in [EMIm][Tf₂N] + 15% (w/w) [BMIm]Cl. b) Oberfläche nach der Aufnahme des CV in Abb. a).

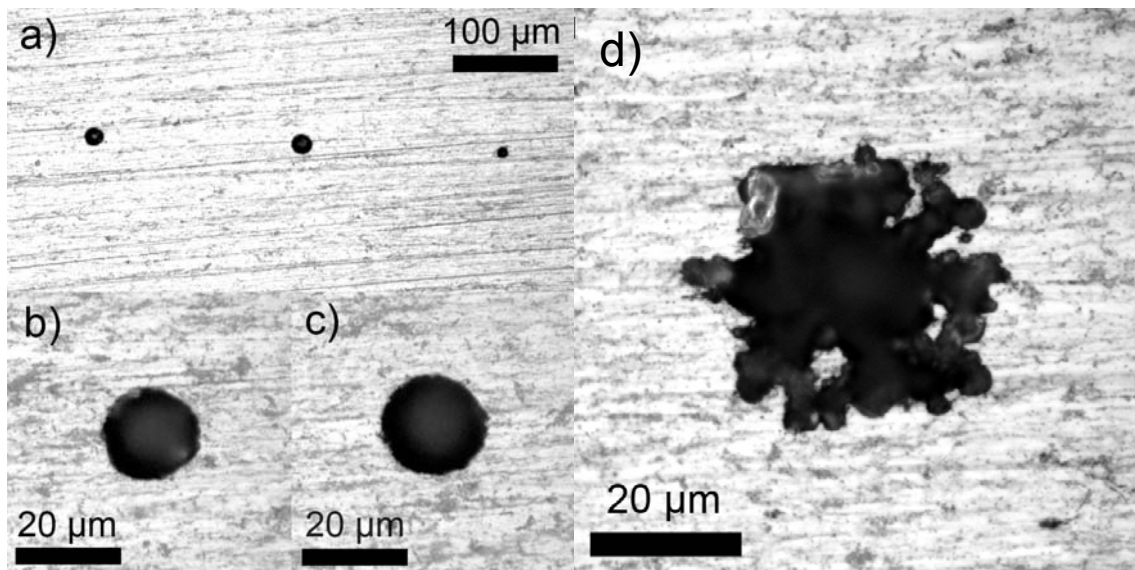


Abb. 4.27: a) 10 μm tiefe Löcher in Fe in $[\text{EMIm}][\text{Tf}_2\text{N}] + 15\%$ (w/w) $[\text{BMIm}]\text{Cl}$, gebohrt mit 1 μs Pulsen. Pulsamplituden: -6 V, -5 V, -4 V (von rechts nach links); Bearbeitungszeit: 9 min, 32 min, 18 min; $\Phi_{\text{tool}} = 0.4$ V; $\Phi_{\text{WE}} = -0.1$ V. b), c) Vergrößerungen des linken und mittleren Lochs. d) Mit 5 μs , -6 V Pulsen gebohrtes Loch unter sonst, im Vergleich zu a), unveränderten Bedingungen.

4.2.2 Bearbeitung von 1.2767

Das CV von 1.2767 in $[\text{EMIm}][\text{Tf}_2\text{N}] + 10\%$ (w/w) $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ (Abb. 4.28 a)) sieht auf den ersten Blick dem in Abb. 4.26 a) für die Auflösung von Fe in $[\text{EMIm}][\text{Tf}_2\text{N}] + [\text{BMIm}]\text{Cl}$ recht ähnlich. In Analogie zu den Beobachtungen für Elektrolyte auf Basis organischer Lösungsmittel taugen die für Eisen anwendbaren Elektrolyte auch für die anodische Auflösung von 1.2767. Bei genauerer Betrachtung fällt jedoch auf, dass mit zunehmender Anzahl an Potentialdurchläufen die Eisenauflösung bei immer höheren Potentialen startet. Dies deutet auf Deckschichtbildung hin. Trotzdem können in 1.2767 in $[\text{EMIm}][\text{Tf}_2\text{N}] + 10\%$ (w/w) $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ Löcher mit kurzen Spannungspulsen gebohrt werden (Abb. 4.28 b)). Jedoch ist das Bohren mit recht vielen Kontakten verbunden und wird ab einer Tiefe von ca. 10 μm immer schwieriger. Zusätzlich bildete sich ein schwarzer Oberflächenfilm.

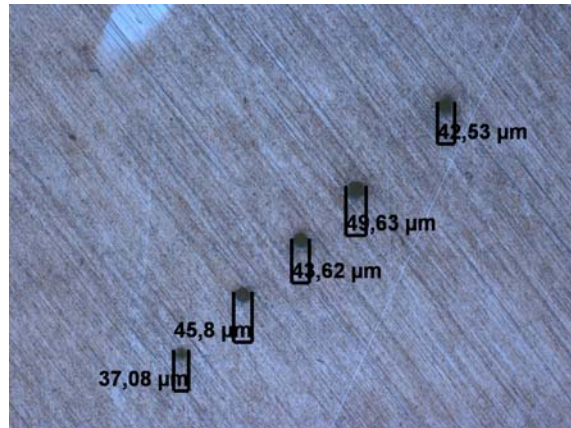
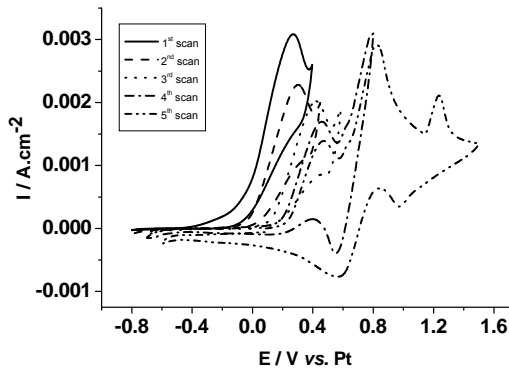


Abb. 4.28: a) CV von 1.2767 in [EMIm][Tf₂N] + 10% (w/w) [BMIm]Cl (10 mV/s). b) 10 μm tiefe Löcher, gebohrt mit unterschiedlichen Pulslängen und –amplituden in 1.2767 in [EMIm][Tf₂N] + 10% (w/w) [BMIm]Cl. Pulsamplitude/-länge: -4.0V/10 μs, -5.0V/10 μs, -5.0V/10 μs, -6.0V/5 μs, -5.0V/10 μs (von links nach rechts); Bearbeitungszeit: 7, 6, 8, 11, 2 min; $\Phi_{\text{tool}} = 0.5 \text{ V}$; $\Phi_{\text{WE}} = +0.1 \text{ V}$. Werkzeug war eine Ir-Spitze.

Um die Ursache für die beim Bohren auftretenden Schwierigkeiten zu untersuchen, führten wir SEM und EDX-Analysen durch. Abb. 4.29 zeigt eine SEM-Aufnahme eines Loches in 1.2767, gebohrt mit 10 μs, -5V Pulsen in [EMIm][Tf₂N] + 10% (w/w) [BMIm]Cl. Deutlich sichtbar sind ein stark angerauter Lochboden und clusterartige, weiß erscheinende Niederschläge. Weiterhin ist in Abb. 4.29 die EDX-Analyse des mit einem Pfeil markierten Clusters gezeigt. In den weißen Clustern ist Schwefel und Nickel stark angereichert. Insgesamt sind auch auf dem gesamten Lochboden schwefelhaltige Ablagerungen identifizierbar, die wahrscheinlich aus Zersetzungsprodukten des Elektrolyten stammen. Die Bearbeitung von 1.2767 in [EMIm][Tf₂N] + 10% (w/w) [BMIm]Cl wird also durch Zersetzungsprodukte und daraus resultierende Niederschläge gehindert.

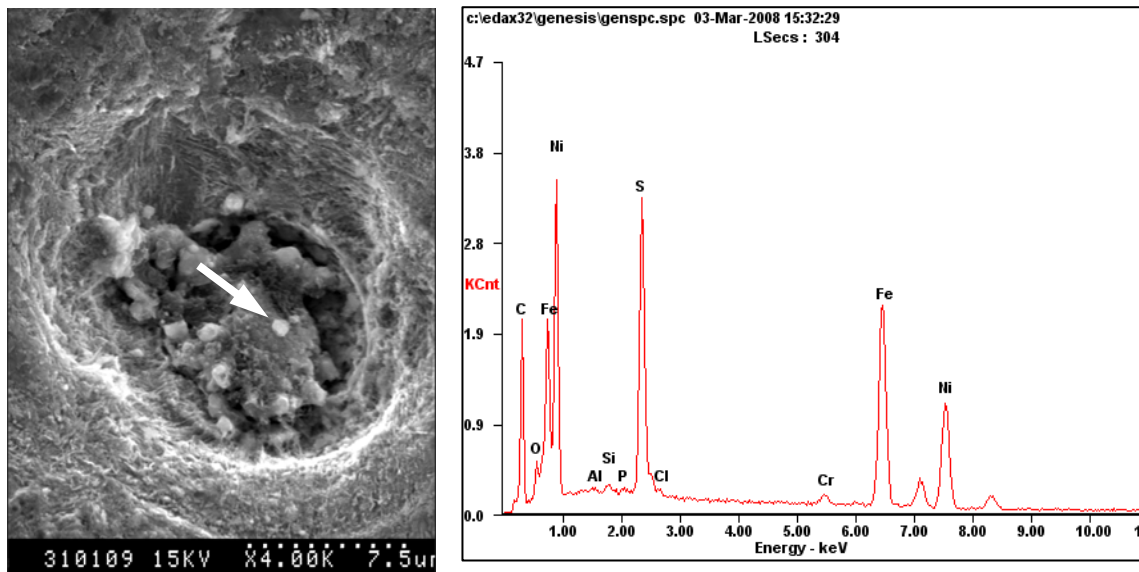


Abb. 4.29: a) SEM Aufnahme eines in 1.2767 in [EMIm][Tf₂N] + 10% (w/w) [BMIm]Cl gebohrten Loches. Pulsamplitude/-länge: -5 V/10 μ s; $\Phi_{\text{tool}} = 0.5$ V; $\Phi_{\text{WE}} = +0.1$ V. b) EDX-Analyse des mit einem Pfeil markierten Clusters in a).

4.2.3 Bearbeitung von 1.4301

Abb. 4.30 zeigt CV und Bearbeitungsversuche von 1.4301 in [EMIm][Tf₂N] + 15% (w/w) [BMIm]Cl. Obwohl das CV vielversprechend aussieht und nach Aktivierung der Oberfläche die anodische Auflösung von Edelstahl in IL + Cl⁻ möglich war, war die Bearbeitung extrem langsam. Immerhin konnten wohl definierte Löcher gebohrt werden. Der Bohrvorgang war jedoch begleitet von vielen Kontakten, was auf eine Re-passivierung der Oberfläche unter Pulsbedingungen schließen lässt. Bohren von Edelstahl war also bisher nur bedingt möglich.

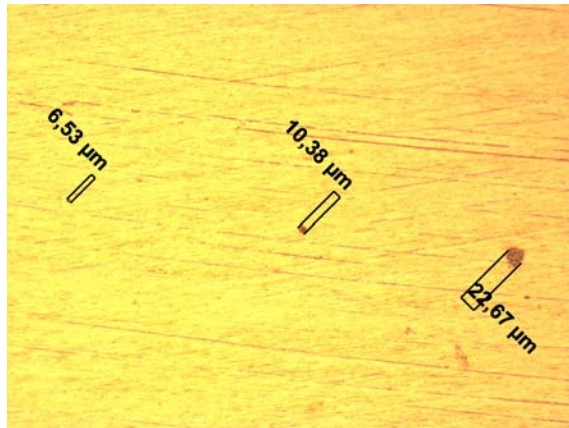
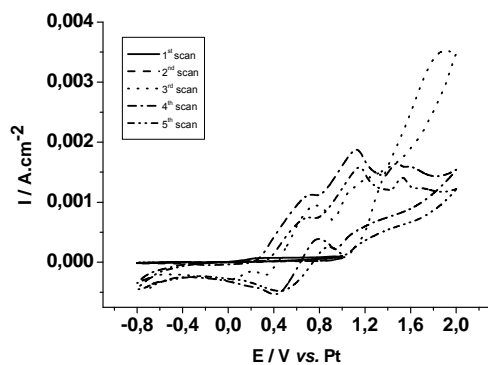


Abb. 4.30: a) CV von 1.4301 in $[\text{EMIm}][\text{Tf}_2\text{N}] + 15\%$ (w/w) $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ (10 mV/s). b) Löcher, gebohrt in 1.4301 in $[\text{EMIm}][\text{Tf}_2\text{N}] + 15\%$ (w/w) $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ mit -6 V Pulsen. Pulslänge: 1, 2, 10 μs (von links nach rechts); Bearbeitungszeit: 97, 50, 46 min; $\Phi_{\text{tool}} = 0,4 \text{ V}$; $\Phi_{\text{WE}} = -0,1 \text{ V}$. Das Werkzeug war eine angespitzte Kohlenstofffaser. Die Lochtiefe war unbestimmt.

4.2.4 Bearbeitung von 1.2436

Die Bearbeitung von 1.2436 in IL trifft auf ähnliche Schwierigkeiten, wie sie sowohl in wässrigen als auch in den, auf organischen Lösungsmitteln basierenden Elektrolyten auftraten. Im CV (Abb. 4.31 a)) sind vielversprechende Stromwellen zu sehen, die jedoch auf der Auflösung der Matrix beruhen. Bohren ist möglich (Abb. 4.31 b)), jedoch mit sehr geringer Geschwindigkeit. Am Lochrand bleiben Carbidkörner stehen. Bemerkenswert ist allerdings, dass der gezeigte Bohrversuch mit einer Kohlenstoffspitze durchgeführt wurde, die bei geringfügigster mechanischer Belastung verbogen worden wäre. Dies zeigt, dass sich in $[\text{EMIm}][\text{Tf}_2\text{N}] + 15\%$ (w/w) $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ die Carbide tatsächlich, wenn auch nur langsam auflösen. Auch wenn der hier verwendete Elektrolyt nicht den gewünschten Erfolg brachte, scheinen ionische Flüssigkeiten in Anbetracht ihrer Vielfalt durchaus aussichtsreich zur Bearbeitung von 1.2436.

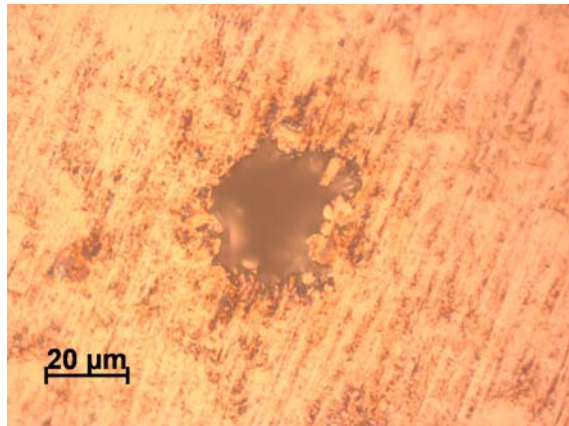
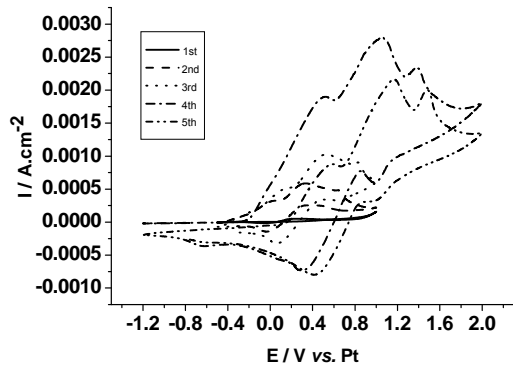


Abb. 4.31: a) CV von 1.2436 in [EMIm][Tf₂N] + 15% (w/w) [BMIm]Cl (10 mV/s). b) Loch, gebohrt mit 10 μ s, -6 V Pulsen in 1.2436 in [EMIm][Tf₂N] + 15% (w/w) [BMIm]Cl. Bearbeitungszeit: 44 min; $\Phi_{\text{tool}} = 0.4$ V; $\Phi_{\text{WE}} = 0$ V. Das Werkzeug war eine angespitzte Kohlenstofffaser. Die Lochtiefe war unbestimmt.

5 Literaturverzeichnis

- [1] W. König, *Fertigungsverfahren*, Springer, Heidelberg, **1990**.
- [2] R. Schuster, *ChemPhysChem* **2007**, 8, 34.
- [3] R. Schuster, V. Kirchner, P. Allongue, G. Ertl, *Science* **2000**, 289, 98.
- [4] V. Kirchner, L. Cagnon, R. Schuster, G. Ertl, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 1721.
- [5] L. Cagnon, V. Kirchner, M. Kock, R. Schuster, G. Ertl, W. T. Gmelin, H. Kück, *Z. Phys. Chem.* **2003**, 217, 299.
- [6] V. Kirchner, PhD thesis, Free University of Berlin (Berlin), **2001**.
- [7] M. Kock, PhD thesis, Freie Universität Berlin (Berlin), **2004**.
- [8] H. Kaesche, *Metallic Corrosion Principles of Physical Chemistry and Current Problems*, National Association of Corrosion Engineers, **1985**.
- [9] P. Schmuki, *J. Solid State Electrochem.* **2002**, 6, 145.
- [10] U. F. Franck, K. Weil, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem* **1952**, 56, 814.
- [11] C. Hubschmid, D. Landolt, *J. Electrochem Soc.* **1993**, 140, 1898
- [12] E. D. Vito, P. Marcus, *Surface and Interface Analysis* **1992**, 19, 403
- [13] L. Wegrelius, F. Falkenberg, *J. Electrochem Soc.* **1999**, 146, 1397
- [14] B. Brox, I. Olefjord, *Institute of Metals* **1985**, 134.
- [15] J. E. Castle, J. H. Qiu, *J. Electrochem Soc.* **1990**, 137, 2031
- [16] I. Olefjord, B.-O. Elfström, *Corrosion NACE* **1982**, 38, 46.
- [17] C.-O. A. Olsson, D. Landolt, *Electrochimica Acta* **2003**, 48, 1093
- [18] G. Okamoto, T. Shibata, *Corrosion Monograph Series, Electrochemical Society* **1978**, 646
- [19] H. H. Strehblow, *Werkstoffkunde und Korrosion* **1984**, 35, 437
- [20] K. G. Weil, D. Menzel, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem* **1959**, 63, 669
- [21] J. Banas, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, 133, 253.
- [22] J. Banas, *Electrochim. Act.* **1987**, 32, 871.
- [23] J. Banas, B. Mazurkiewicz, B. Stypula, *Electrochim. Acta* **1992**, 37, 1069.
- [24] F. Belucci, G. Faita, A. Farina, F. Olivani, *J. Appl. Electrochem.* **1981**, 11, 781.
- [25] E. Cavalcanti, V. G. Wanderley, T. R. V. Miranda, L. Uller, *Electrochim. Act.* **1987**, 32, 935.
- [26] K. Fushimi, H. Habazki, *Electrochim. Act.* **2008**, 53, 3371.
- [27] F. Mansfeld, *J. Electrochem. Soc.* **1973**, 120, 188.
- [28] T. Ramgopal, *Corrosion* **2005**, 61, 757.
- [29] V. B. Singh, M. Ray, *J. Mater. Sci.* **2007**, 42, 8279.
- [30] V. K. Singh, V. B. Singh, *J. Appl. Electrochem.* **1989**, 19, 317.
- [31] O. Piotrowski, C. Madore, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, 2362.
- [32] E. M. Rumyantsev, S. A. Lilin, *Mendeleev Chemistry Journal* **1984**, 115.
- [33] S. Sternberg, V. Brânzoi, *Electrochim. Acta* **1984**, 29, 15.
- [34] T. Kawai, H. Nishihara, K. Aramaki, *Corros. Sci.* **1995**, 37, 823.
- [35] M. F. Arenas, R. G. Reddy, *J. Min. Met.* **2003**, 39 B, 81.
- [36] M.-D. Bermúdez, A.-E. Jimenez, G. M. Nicolás, *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 253, 7295.
- [37] I. Perissi, U. Bardi, S. Caporali, A. Lavacchi, *Corr. Sci.*, 48, 2349.
- [38] M. Uerdingen, C. Treber, M. Balsler, G. Schmitt, C. Werner, *Green Chem.* **2005**, 7, 321.
- [39] F. Endres, A. P. Abbott, R. MacFarlane, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.

- [40] A. P. Abbott, G. Capper, B. G. Swain, D. A. Wheeler, *Trans. Inst. Met. Fin.* **2005**, 83, 51.
- [41] K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [42] F. Endres, *ChemPhysChem* **2002**, 3, 144.
- [43] H. Ohno, Wiley, Hoboken, **2005**.
- [44] M. Antonietti, D. Kuang, *Angewandte Chemie* **2004**, 116, 5096
- [45] H. Weingärtner, *Angewandte Chemie* **2008**, 120, 664
- [46] R. Schuster, V. Kirchner, X. H. Xia, A. M. Bittner, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 5599.
- [47] X. Ma, A. Bán, R. Schuster, *ChemPhysChem* **2010**, (*in press*).
- [48] M. H. Miles, L. W. McMahon, S. M. Nelson, *J. Phys. Chem.* **1975**, 79, 2312.
- [49] M. D. Benari, G. T. Hefter, A. J. Parker, *Hydrometallurgy* **1983**, 10, 367.
- [50] P. Pouillen, A. M. Matre, P. Martinet, *Bull. Soc. Chim. France, Part 1* **1980**, 307.
- [51] F. Belucci, G. Capobianco, G. Faita, C. A. Farina, G. Farnia, *Corros. Sci.* **1988**, 28, 371.
- [52] M. Yamagata, N. Tachikawa, Y. Katayama, T. Miura, *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 3317.
- [53] E. M. Moustafa, O. Mann, W. Fürbeth, R. Schuster, *ChemPhysChem* **2009**, 10, 3090.