Gepulste elektrochemische Auflösung und Oberflächenausbildung von Gusseisenwerkstoffen in $NaNO_3$-Elektrolyten: Charakterisierung und Prozessauslegung

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität des Saarlandes

von

Olivier Weber

Saarbrücken
2016

Tag des Kolloquiums:	27.07.2017
Dekan:	Prof. Dr. rer. nat. Guido Kickelbick
Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. Dr. h.c. Dr. h.c. Fritz Klocke Prof. Dr.-Ing. Frank Mücklich
Vorsitz:	Prof. Dr.-Ing. Stefan Seelecke
Akad. Mitarbeiter:	Dr. rer. nat. Volker Huch

A mes parents,
à qui je dois ce que je suis.

A Caren,
qui m'aide à devenir.

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Grosbliederstroff, den 2. November 2016

Olivier Weber

Kurzfassung

Gusseisenwerkstoffe bleiben heutzutage trotz der kontinuierlichen Entwicklung neuartiger Materialien ein Schlüsselwerkstoff der Spitzentechnologie und finden in zahlreichen industriellen Anwendungen Einsatz. Die stets steigenden Produktanforderungen unserer konsumgeprägten Gesellschaft führen zu einer kontinuierlichen Zunahme der geometrischen Produktkomplexität, was eine höhere Bearbeitungsgenauigkeit erfordert. In der vorliegenden Arbeit wird das Potential, gepulste elektrochemische Bearbeitung als Alternativverfahren für die präzise Bearbeitung von breit eingesetzten Gusseisenwerkstoffen untersucht. Die grundlegenden Mechanismen und Eigenschaften der Materialauflösung sowie die daraus resultierende Oberflächenbeschaffenheit werden anhand physikochemischer und statistischer Analysestrategien charakterisiert. Darauf aufbauend werden die strukturellen werkstoffbedingten Einflüsse ermittelt sowie die statistisch signifikanten Prozessparameter identifiziert. Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen werden qualitative und analytische Modelle zur Beschreibung der im Prozess stattfindenden Vorgänge und zum Vorhersagen der unter definierten Bedingungen erzielbaren Prozessergebnisse abgeleitet. Mithilfe der entwickelten Modelle wird eine Aussage über die minimal erreichbare Oberflächengüte sowie die maximal mögliche Auflösegeschwindigkeit getroffen und anhand deren Kombination eine Strategie zur optimalen Prozessauslegung abgeleitet.

Abstract

Today cast iron alloys remain as a key material of the high technology and are used in several industrial applications, despite of the continuous development of novel materials. The ever-rising product demands of our consumer-driven society lead to a continuous increase in the geometric complexity of products resulting in higher processing accuracy requirements. In the present work the potential of pulse electrochemical machining as an alternative procedure for the precise processing of wide used cast iron materials is investigated. The fundamental mechanisms and properties of the material dissolution as well as the resulting surface quality are characterized by physicochemical and statistical analysis strategies. On this basis, the structural material-related effects and the statistically significant process parameters are determined. With the obtained results, qualitative and analytical models for the description of the electrochemical reactions taking place during the dissolution and for predicting the machining result under defined process conditions are derived. With the developed models a conclusion on the minimum achievable surface quality and the maximum reachable dissolution rate will be established. A strategy for an optimum process design will finally evolve from the combination of the developed models.

Vorwort

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Zentrum für Mechatronik und Automatisierungstechnik und am Lehrstuhl für Fertigungstechnik der Universität des Saarlandes. Im Laufe der diversen Phasen dieser Arbeit befand ich mich mit einer Vielzahl von Personen in Kontakt, welche mich auf unterschiedlicher Weise unterstützt und zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben. Dafür möchte ich mich herzlich bedanken.

Meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre danke ich für die besondere fachliche und menschliche Betreuung sowie für die zahlreichen offenen und sachlichen Diskussionen. Für das Vertrauen, das er mir über die gesamte Promotionszeit gezeigt hat, möchte ich mich ebenfalls zutiefst bedanken.

Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E. h. Dr. h. c. Dr. h. c. Fritz Klocke danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens und die wertvollen Hinweise im Rahmen der Erstellung dieser Arbeit.

Ich bedanke mich bei Prof. Dr.-Ing. Frank Mücklich für den interessanten Austausch zu den gegenseitigen Forschungsschwerpunkten und die Übernahme des Drittgutachtens.

Bei meinen direkten Arbeitskollegen, Bürokommilitonen und mittlerweile auch sehr guten Freunden Andreas Rebschläger und Philipp Steuer möchte ich mich für die unzähligen produktiven (meist spätabendlichen …) Diskussionen, Hinweise und Ratschläge, welche direkt als Ergebnis in diese Arbeit reingeflossen sind, sowie für ihre stetige Unterstützung, Geduld, Hilfsbereitschaft und noch wichtiger die ausgezeichnete Stimmung im Büro ganz besonders bedanken.

Meinem tiefsten Dank möchte ich ebenfalls Dr. Harald Natter für die freiwillige, jedoch für mich fundamentale fachliche Betreuung des chemischen Teils von dieser Arbeit sowie für die, aus meiner Sicht, außerordentliche interdisziplinarische Zusammenarbeit in den letzten Jahren aussprechen.

Bei meinem Projektpartner im Rahmen des EU-Projektes „Initiative Precise“, Martin Weinmann, bedanke ich mich für die Unterstützung und die freundliche Aufnahme im Kreise der Chemiker (so leid mir das auch tut …) auch herzlich.

Ein besonderer Dank gilt meinen wissenschaftlichen Hilfskräften, Praktikanten, Bachelor-, Studien-, Diplom- und Masterarbeitern bzw. -arbeiterinnen, welche durch ihr hohes Engagement wesentlich zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein großer Dank geht an alle wissenschaftlichen und technischen Mitarbeiter des LFT und der ZeMA gGmbH für die vielen fachlichen Diskussionen. Ein ganz besonderes Dankeschön gebührt Frau Anne Bauer für die Fertigung der notwendigen Proben und Vorrichtungen sowie den Herren Bernd Schmitt und Stefan Wilhelm für ihre Hilfe bei der Einweisung und Bedienung der Messgeräte.

Den Mitarbeitern der Firma PEMTec, insbesondere Herrn Brussee, danke ich für die langjährige Unterstützung bei diversen Fragestellungen zum Prozess- und Maschinenverständnis.

Ein großes Dankeschön an Herrn Rylko der Firma M.P.B für die sehr gute Zusammenarbeit im Laufe der letzten Jahre und die freundliche Beistellung von Apparaturen.

Ich bedanke mich bei dem Land Saarland, der Großregion und dem Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE) für die Förderung der Forschungsaktivitäten im Rahmen der Projekte Integratif - ProQ^{Quadrat} und Interreg IVa - Initiative Precise.

«Last but not least» möchte ich mich bei meinen Eltern und meiner Frau, welche eigentlich eine eigene Dissertation als Dankeschön verdient hätten und trotz eigener Sorgen und Probleme stets zu meiner Seite standen, um mich zu unterstützen, zu ermuntern und zu fördern, von ganzem Herzen bedanken. Ohne sie hätte ich diese Arbeit wahrscheinlich nie abschließen können, daher sei das Beste der Doktorarbeit ihnen gewidmet!!!

**„Nicht alles was zählt, kann gezählt werden,
und nicht alles was gezählt werden kann, zählt!“**

Albert Einstein

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name:	Olivier Weber
Geburtsdatum- und Ort:	14. Oktober 1986 in Sarreguemines, Frankreich
Familienstand:	Verheiratet

Beruflicher Werdegang

Seit 11/2015:	Leiter Technik und Prozess, thyssenkrupp Gerlach GmbH, Homburg
01/2015 – 10/2015:	Junior Manager, thyssenkrupp Gerlach GmbH, Homburg
09/2013 – 12/2014:	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Lehrstuhl für Fertigungstechnik der Universität des Saarlandes, Saarbrücken
05/2010 – 08/2013:	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, ZeMA – Zentrum für Mechatronik und Automatisierungstechnik gGmbH, Saarbrücken

Studium und Schulbildung

03/2010:	Doppeldiplom-Abschluss zum Diplom-Ingenieur des „Karlsruher Institut für Technologie“ und der „Arts-et-Métiers ParisTech“
10/2008 – 03/2010:	Karlsruher Institut für Technologie, Vertiefungsrichtung „Allgemeiner Maschinenbau“, Karlsruhe
09/2006 – 09/2008:	Arts-et-Métiers ParisTech, Vertiefungsrichtung „Fertigungstechnik und Werkstoffwissenschaft“, Metz
09/2004 – 08/2006:	Lycée Kléber, Classes Préparatoires aux Grandes Ecoles, MPSI / PSI*, Strasbourg
09/2001 – 06/2004 :	Lycée Henri Nominé, Wissenschaftliche Hochschulreife, Sarreguemines

Veröffentlichungen

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden bereits vorab veröffentlicht:

M. Frensemeier, D. Schirra, M. Weinmann, O. Weber, E. Kroner
Shape-Memory Topographies on Nickel-Titanium Alloys Trained by Embossing and Pulse Electrochemical Machining
Advanced Engineering Materials, DOI: 10.1002/adem.201600012, 2016

P. Steuer, O. Weber, D. Bähre
Structuring of wear-affected copper electrodes for electrical discharge machining using Pulse Electrochemical Machining
International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 52, pp. 85-89, 2015

K. Weißhaar, M. Weinmann, A. Jung, O. Weber, H. Natter
Replication of microstructured tools for electrochemical machining applications
International Journal of Advanced Manufacturing Technology, DOI: 10.1007/s00170-015-7367-9, 2015

N. Zapp, O. Weber, H. Natter
Corrosion- and Electrochemical Dissolution Behavior of Cast Iron Measured with Different Electrochemical Cell Types
International Journal of Electrochemical Science, Volume 10, pp. 5434 - 5455, 2015

O. Weber, M. Weinmann, H. Natter, D. Bähre
Electrochemical dissolution of cast iron in $NaNO_3$ electrolyte
Journal of Applied Electrochemistry, Volume 45, Issue 6, pp. 591-609, 2015

O. Weber, H. Natter, D. Bähre
Pulse electrochemical machining of cast iron: a layer-based approach for modeling the steady-state dissolution current
Journal of Solid State Electrochemistry, Volume 19, Issue 5, pp. 1265-1276, 2015

M. Weinmann, M. Stolpe, O. Weber, R. Busch, H. Natter
Electrochemical dissolution behaviour of Ti90Al6V4 and Ti60Al40 used for ECM applications
Journal of Solid State Electrochemistry, Volume 19, Issue 2, pp. 485-495, 2015

H. Natter, M. Weinmann, W. Munief, O. Weber, D. Bähre, M. Saumer
PhoGaTool: A new Process Chain for Manufacturing of ECM Tools
Proceedings of the 10th International Symposium on Electrochemical Machining Technology, 2014, ISBN 978-3-95735-010-7

P. Steuer, O. Weber, D. Bähre
Introducing a PECM-EDM Process Chain for the Reproducible Structuring of Hard Metal
ICSHM10 Extended Abstracts, pp. 157-158, 10th International Conference on the Science of Hard Materials, Cancún, Mexico, 2014

P. Steuer, A. Rebschläger, O. Weber, D. Bähre
The heat-affected zone in EDM and its influence on a following PECM process
Procedia CIRP, Volume 13, pp. 276-281, 2014

M. Weinmann, O. Weber, D. Bähre, W. Munief, M. Saumer, H. Natter
Photolithography - Electroforming - Pulse Electrochemical Machining: An innovative process chain for the high precision and reproducible manufacturing of complex microstructures
International Journal of Electrochemical Science, Volume 9, pp. 3917-3927, 2014

O. Weber, D. Bähre
Investigation on the Influence of the Microstructure by Pulse Electrochemical Machining of Cast Iron
Proceedings of the 9th International Symposium on Electrochemical Machining Technology, Chemnitz, Germany, 2013, Editors: A. Schubert, M. Hackert-Oschätzchen, ISBN 978-3-942267-95-3

A. Rebschläger, O. Weber, B. Heitkamp
Benefits and drawbacks using plastic based materials produced by Additive Manufacturing technologies in the electrochemical environment
Proceedings of the 9th International Symposium on Electrochemical Machining Technology, Chemnitz, Germany, 2013, Editors: A. Schubert, M. Hackert-Oschätzchen, ISBN 978-3-942267-95-3

O. Weber, A. Rebschläger, P. Steuer, D. Bähre
Modeling of the Material/Electrolyte Interface and the Electrical Current Generated during the Pulse Electrochemical Machining of Grey Cast Iron
Proceedings of the European COMSOL Conference, Rotterdam, The Netherlands, 2013

M. Weinmann, O. Weber, D. Bähre, H. Natter
Corrosion-investigations on Titanium-Aluminium alloys for ECM applications
Proceedings of the International Conference on Advanced Manufacturing for Multifunctional Miniaturised Devices, Zweibrücken, Germany, 2013

M. Weinmann, O. Weber, D. Bähre, H. Natter
Investigation on the electrochemical corrosion behavior of Titanium-Aluminium materials
Proceedings of the Wissenschaftsforum CHEMIE 2013, Darmstadt, Germany, 2013

D. Bähre, O. Weber, A. Rebschläger
Investigation on Pulse Electrochemical Machining Characteristics of Lamellar Cast Iron using a Response Surface Methodology-based Approach
Proceedings of the 17th CIRP Conference on Electro Physical and Chemical Machining (ISEM), Leuven, Belgium, 2013

D. Bähre, A. Rebschläger, O. Weber, P. Steuer
Reproducible, fast and adjustable surface roughening of stainless steel using Pulse Electrochemical Machining
Proceedings of the 17th CIRP Conference on Electro Physical and Chemical Machining (ISEM), Leuven, Belgium, 2013

D. Bähre, O. Weber, A. Rebschläger, P. Steuer
Study of Pulse Electrochemical Machining of nickel-cobalt ferrous alloy
Proceedings of COMA 13 - International Conference on Competitive Manufacturing, Stellenbosch, South Africa, 2013

O. Weber, D. Bähre, A. Rebschläger
Study of Pulse Electrochemical Machining characteristics of spheroidal cast iron using sodium nitrate electrolyte
Proceedings of COMA 13 - International Conference on Competitive Manufacturing, Stellenbosch, South Africa, 2013

O. Weber, H. Natter, A. Rebschläger, D. Bähre
Analytical characterization of the dissolution behavior of cast iron by electrochemical methods
Proceedings of the 8th International Symposium on Electrochemical Machining Technology, Institute of Advanced Manufacturing Technology (IOS), Krakow, Poland, 2012, Editor: Maria Zybura-Skrabalak, ISBN 978-83-931339-5-6

A. Rebschläger, O. Weber, D. Bähre
In-situ process measurements for industrial size Pulse Electrochemical Machining
Proceedings of the 8th International Symposium on Electrochemical Machining Technology, Institute of Advanced Manufacturing Technology (IOS), Krakow, Poland, 2012, Editor: Maria Zybura-Skrabalak, ISBN 978-83-931339-5-6

O. Weber, R. Kollmannsperger, D. Bähre

Simulation of the Current Density Distribution and the Material Removal Behavior on the Graphite/Iron-Matrix Interface in Cast Iron under Pulse Electrochemical Machining Conditions

Proceedings of the European COMSOL Conference, Milan, Italy, 2012, ISBN 978-0-9839688-7-0

O. Weber, H. Natter, A. Rebschläger, D. Bähre

Surface quality and process behavior during Precise Electrochemical Machining of cast iron

Proceedings of the 7th International Symposium on Electrochemical Machining Technology, CEST Centre of Electrochemical Surface Technology, Vienna, Austria, 2011, Editors: B. Mollay, M.M. Lohrengel, ISBN 978-3-00-036247-7

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS I

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS VII

SYMBOLVERZEICHNIS XI

ABBILDUNGSVERZEICHNIS XXV

TABELLENVERZEICHNIS XXXIII

1 EINLEITUNG 1

1.1 MOTIVATION UND PROBLEMSTELLUNG 1

1.2 ZIELSETZUNG UND AUFBAU DER ARBEIT 4

2 STAND DER FORSCHUNG UND TECHNIK 7

2.1 THEORETISCHE GRUNDLAGEN DER ELEKTROCHEMIE 7

2.1.1 Elektrochemische Metallauflösung 7

2.1.1.1. Elektrochemische Reaktionen 7

2.1.1.2. Quantitative Berechnung der anodischen Metallauflösung 10

2.1.2 Elektrochemische Bearbeitung - ECM 13

2.1.2.1. Einteilung des Verfahrens 13

2.1.2.2. Prinzip der elektrochemischen Bearbeitung 14

2.1.3 Gepulste elektrochemische Bearbeitung – PECM 18

2.1.4 Elektrolyt 21

2.2 STAND DER ERKENNTNISSE 23

2.2.1 ECM- und PECM-Verfahren 23
2.2.2 Gusseisenwerkstoffe 26
2.2.2.1. Werkstoffbeschreibung 26
2.2.2.2. ECM und PECM von Gusseisenwerkstoffen 27

3 UNTERSUCHUNGSSTRATEGIE 31

3.1 IDENTIFIKATION DER WISSENSLÜCKEN 31

3.2 VORGEHENSWEISE DER UNTERSUCHUNGEN 32

4 UNTERSUCHUNGSBEDINGUNGEN UND -METHODEN 35

4.1 UNTERSUCHUNGSBEDINGUNGEN 35

4.1.1 Versuchswerkstoffe 35
4.1.2 Elektrolyten und Chemikalien 36
4.1.3 Mess- und Analysesysteme 36
4.1.4 Experimentelle Versuchsaufbauten 39
4.1.4.1. Durchflusszellen 39
4.1.4.2. PECM-Apparaturen 41

4.2 UNTERSUCHUNGSMETHODEN 44

4.2.1 Elektrochemische Verfahren 44
4.2.1.1. Grundlagen elektrochemischer Messungen 44
4.2.1.2. Cyclovoltammetrie 45
4.2.1.3. Chronoamperometrie 49
4.2.1.4. Impedanzspektroskropie 52
4.2.2 Statistische Versuchsplanung 56
4.2.2.1. Grundbegriffe und methodische Vorgehensweise 56
4.2.2.2. Erstellung von zentral zusammengesetzten Versuchsplänen 58
4.2.2.3. Auswertung von zentral zusammengesetzten Versuchsplänen 59
4.2.2.4. Modellvalidierung 61
4.2.2.5. Bewertung der Modellierung und Modelloptimierung 62
4.2.3 Globale Sensitivitätsanalyse 63
4.2.3.1. Grundbegriffe der globalen Sensitivitätsanalyse 63

4.2.3.2. Berechnung der Sensitivitätsindizien 64
4.2.3.3. Wahl der Frequenzen ω_i und ω_i' 68
4.2.4 Strategische Kombination der Wirkungsflächen- und Sensitivitätsansätze 69
4.2.4.1. Grenze der Methoden 69
4.2.4.2. Strategische Untersuchungssystematik 70

5 WERKSTOFF- UND MESSEINRICHTUNGSANALYSE 71

5.1 ZIELE 71
5.2 WERKSTOFFANALYSE 72
5.2.1 Chemische Zusammensetzung 72
5.2.2 Gefügecharakterisierung 72
5.2.3 Phasenanalyse 75
5.3 MESSEINRICHTUNGSANALYSE 75
5.3.1 Analyse der Durchflusszellen 75
5.3.2 Analyse der PECM-Apparaturen 78
5.3.2.1. Definition der untersuchten Prozessmerkmale 78
5.3.2.2. Reproduzierbarkeitsanalyse der Versuchsapparatur 78
5.3.2.3. Bestimmung der elektrischen Phasenverschiebung 81
5.3.2.4. Einfluss des Anfangsspalts 82
5.4 DISKUSSION DER ANALYSEERGEBNISSE 84

6 ELEKTROCHEMISCHE WERKSTOFFEIGENSCHAFTEN 85

6.1 ZIELE 85
6.2 GLOBALE UNTERSUCHUNGSBEDINGUNGEN 86
6.3 ERMITTLUNG DER ZUTREFFENDEN PH-BEREICHE 87
6.4 ELEKTROCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG 89
6.4.1 Cyclovoltammetrie 89
6.4.2 Chronoamperometrie 98

6.4.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie 102

6.5 CHARAKTERISIERUNG UNTER ECM-ÄHNLICHEN BEDINGUNGEN 107

6.5.1 Cyclovoltammetrie 108

6.5.2 Chronoamperometrie 112

6.6 ERKENNTNISSE DER ELEKTROCHEMISCHEN WERKSTOFFCHARAKTERISIERUNG 113

7 CHARAKTERISIERUNG DER AUFLÖSUNG 115

7.1 ZIELE 115

7.2 CHARAKTERISIERUNG DES AUFLÖSEPROZESSES UND DER AUFLÖSEEIGENSCHAFTEN 116

7.2.1 Versuchsbedingungen 116

7.2.2 Bewertung der aktiven Auflösefläche 117

7.2.3 Werkstoffbedingte Stromentwicklung 119

7.2.4 Überprüfung des Faraday‘schen Gesetzes 121

7.2.5 Beschreibung und Quantifizierung des Abtrags 122

7.2.6 Untersuchung der Spaltentwicklung 131

7.2.7 Qualitative Modellierung der Oberflächenausbildung 133

7.2.7.1. Bevorzugte Auflösestellen 133

7.2.7.2. Oxidbildung, Oxidschicht und Reaktionsmechanismen 137

7.2.7.3. Qualitatives zeitaufgelöstes Modell 138

7.3 EINFLUSS DER PROZESSPARAMETER AUF DIE ABTRAGRATE 140

7.3.1 Statistische Versuchsplanung 140

7.3.1.1. Versuchsbedingungen 140

7.3.1.2. Erste Modellierung und Pareto-Analyse 141

7.3.1.3. Optimierte Modellierung und Validierung 143

7.3.1.4. Quantifizierung der Parametereinflüsse auf MRR 145

7.3.1.5. Ermittlung der größten prozessparameterbedingten Auflösegeschwindigkeit 157

7.3.2 Globale Sensitivitätsanalyse 159

7.3.2.1. Vorbemerkung 159

7.3.2.2. Auswahl der Berechnungsparameter 159
7.3.2.3. Sensitivitätsindizien und Prozessauslegung 161

7.4 ERKENNTNISSE ZUR PECM-AUFLÖSUNG 162

7.4.1 Werkstoffbedingte Einflüsse 162
7.4.2 Prozessparameterbedingte Einflüsse 163

8 OBERFLÄCHENAUSBILDUNG 165

8.1 ZIELE 165

8.2 CHARAKTERISIERUNG DER WERKSTOFFBEDINGTEN OBERFLÄCHENAUSBILDUNG 166

8.2.1 Versuchsbedingungen 166
8.2.2 Qualitative Charakterisierung der Oberflächenausbildung 168
8.2.3 Quantitative Charakterisierung der Oberflächenrauheit 171
8.2.4 Verhalten der Gefügehauptphasen 174

8.3 EINFLUSS DER PROZESSPARAMETER AUF DIE OBERFLÄCHENSTRUKTUR 177

8.3.1 Statistische Versuchsplanung 177
8.3.1.1. Versuchsbedingungen 177
8.3.1.2. Erste Modellierung und Pareto-Analyse 178
8.3.1.3. Optimierte Modellierung und Validierung 180
8.3.1.4. Quantifizierung der Parametereinflüsse auf R_a 183
8.3.1.5. Ermittlung der kleinsten prozessparameterbedingten Oberflächenrauheit 186
8.3.2 Globale Sensitivitätsanalyse 187
8.3.2.1. Vorbemerkung 187
8.3.2.2. Auswahl der Berechnungsparameter 188
8.3.2.3. Sensitivitätsindizien und Prozessauslegung 189

8.4 ERKENNTNISSE ZUR PECM-OBERFLÄCHENAUSBILDUNG 191

8.4.1 Werkstoffbedingte Einflüsse 191
8.4.2 Prozessparameterbedingte Einflüsse 191

9 PROZESSAUSLEGUNG 193

9.1 ZIELE 193

9.2 ANSÄTZE ZUR MODELLBASIERTEN PROZESSOPTIMIERUNG 194

9.2.1 Einfluss der Prozessparameter 194

9.2.2 Schichtbasierte Modellierung der Stromdichte 194

9.2.2.1. Modellierungsansatz 195

9.2.2.2. Modellierungsstrategie 196

9.2.2.3. Mathematische Formulierung 198

9.2.2.4. Ermittlung der Anpassungsfunktion und Materialparameter 199

9.2.2.5. Modellvalidierung 202

9.2.3 Optimierte Prozessauslegung und Ermittlung der Prozessparameter . 204

9.2.3.1. Reiner Endbearbeitungsvorgang 205

9.2.3.2. Aufeinanderfolgende Grob- und Endbearbeitungsvorgänge 206

9.2.4 Ausgewähltes Fallbeispiel 209

9.2.5 Kritische Betrachtungen zum Vorhersagevermögen der Modelle 212

9.3 WERKZEUGVERSCHLEIß 213

9.4 ERKENNTNISSE ZUR PROZESSAUSLEGUNG 216

10 ZUSAMMENFASSUNG 217

LITERATURVERZEICHNIS 223

ANHANG 247

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Großbuchstaben

Abk.	Abkürzung
AE	Arbeitselektrode
AFNOR	Association française de normalisation
ANOVA	Varianzanalyse (engl. analysis of variance)
C	Kohlenstoff
CA	Chronoamperometrie
CHNS	Kohlenstoff Wasserstoff Stickstoff Schwefel (engl. carbon hydrogen nitrogen sulfur)
CPE	Constant phase element
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
CV	Cyclovoltammetrie
DIN	Deutsche Industrienorm
ECM	Elektrochemische Bearbeitung (engl. electrochemical machining)
EDM	Funkenerosion (engl. electro discharge machining)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EN	Europäische Norm
Exp.	Experimentell
FAST	Fourier amplitude sensitivity method
Fe	Eisen
Fe^{2+}	Eisen(II)-Ion

Fe^{3+}	Eisen(III)-Ion
$Fe(OH)_3$	Eisen(III)-Hydroxid
FeOOH	Eisen(III)-Oxyhydroxid
Fe_2O_3	Eisen(III)-oxid
Fe_3C	Zementit
Fe_3O_4	Eisen(II,III)-oxid
Fe_xO_y	Mischung aus Eisenoxiden, -oxyhydroxiden und -hydroxiden
FEM	Finite-Elemente-Methode
GE	Gegenelektrode
Gew.	Gewicht
$G_{La/Fe-Pe}$	Gusseisen mit lamellarem Graphit und einer ferritischen-perlitischen Matrix
$G_{Sp/Fe}$	Gusseisen mit sphäroidischem Graphit und einer ferritischen Matrix
$G_{Sp/Fe-Pe}$	Gusseisen mit sphäroidischem Graphit und einer ferritischen-perlitischen Matrix
H^+	Wasserstoffion
HCl	Salzsäure
HNO_3	Salpetersäure
H_2	Wasserstoffmolekül
H_2O	Wassermolekül
H_2SO_4	Schwefelsäure
H_3PO_4	Phosphorsäure
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit Anregung durch induktiv gekoppeltes Plasma
ISO	Internationale Organisation für Normung (engl. international organization for standardization)
KOH	Kaliumhydroxid
L	Schmelze (flüssige Eisen-Kohlenstoff-Legierung)

Me	Metallatom
Me^{z+}	Metallkation der Ladung z
$Me(OH)_z$	Metallhydroxid
Mn	Mangan
MRR	Auflösegeschwindigkeit / Abtragrate (engl. material removal rate)
NaCl	Natriumchlorid
$NaClO_3$	Natriumchlorat
$NaNO_3$	Natriumnitrat
NaOH	Natriumhydroxid
Na_2SO_4	Natriumsulfat
NH_3	Ammoniak
NH_4^+	Ammoniumion
NHE	Normalwasserstoffelektrode
Ni	Nickel
NITAL	Alkoholische Salpetersäure
NO_2^-	Nitritanion
NO_3^-	Nitratanion
$\mathbb{N}^*$	Natürliche Zahl ohne Null
O_2	Sauerstoffmolekül
OH^-	Hydroxidion
P	Phosphor
PECM	Gepulste elektrochemische Bearbeitung (engl. pulse electrochemical machining)
POM	Polyoxymethylen
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
S	Schwefel

SCE	Kalomelelektrode
Si	Silizium
SMR	Spezifischer Materialabtrag (engl. specific material removal)
Theo.	Theoretisch
VDI	Verein Deutscher Ingenieure

Kleinbuchstaben

bspw.	beispielsweise
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
d.h.	das heißt
e^-	Elektron
eFAST	extended Fourier amplitude sensitivity method
engl.	englisch
lim	Mathematischer Grenzwert
max	Maximum
min	Minimum
pH	pH-Wert
u.D.	Unterhalb des Detektionslimits
usw.	und so weiter
vs.	gegenüber (engl. versus)
z.B.	zum Beispiel

Griechische Buchstaben

α	Alpha-Ferrit
δ	Delta-Ferrit
γ	Austenit

SYMBOLVERZEICHNIS

Großbuchstaben

A	mm²	Fläche
A_j^h		Fourier-Koeffizient der j-ten harmonischen Schwingung für den h-ten Phasenverschiebungssatz
$A_{l\omega_i}^h$		Fourier-Koeffizient der l-ten harmonischen Schwingung der Grundfrequenz ω_i für den h-ten Phasenverschiebungssatz
$A_{l\omega_{i'}}^h$		Fourier-Koeffizient der l-ten harmonischen Schwingung der Grundfrequenz $\omega_{i'}$ für den h-ten Phasenverschiebungssatz
B_j^h		Fourier-Koeffizient der j-ten harmonischen Schwingung für den h-ten Phasenverschiebungssatz
$B_{l\omega_i}^h$		Fourier-Koeffizient der l-ten harmonischen Schwingung der Grundfrequenz ω_i für den h-ten Phasenverschiebungssatz
$B_{l\omega_{i'}}^p$		Fourier-Koeffizient der l-ten harmonischen Schwingung der Grundfrequenz $\omega_{i'}$ für den p-ten Phasenverschiebungssatz
C_b		Schnittstelle Anode/Elektrolyt
C_{dl}	F	Doppelschichtkapazität
C_l		Seitliche Fläche
C_r		Seitliche Fläche
C_t		Schnittstelle Kathode/Elektrolyt
D	m²/s	Konstante
$D_{Me^{z+}}$		Diffusionskoeffizient des Ions Me^{z+}
$\boldsymbol{E}$	V	Potentialvektor
E	V	Potential

E^0	V	Standardelektrodenpotential
E_a	V	Potential der Anode
E_{AE}	V	Potential der Arbeitselektrode
$E_{AE,Ist}$	V	Istpotential der Arbeitselektrode
$E_{AE,Soll}$	V	Sollpotential der Arbeitselektrode
E_c	V	Potential der Kathode
E_d	V	Durchbruchpotential
$E_{d,s1}$	V	Durchbruchpotential beim ersten Durchlauf
$E_{d,s10}$	V	Durchbruchpotential beim zehnten Durchlauf
E_{kor}	V	Korrosionspotential
E_{pa}	V	Potential der anodischen Peakstromdichte
E_{pk}	V	Potential der kathodischen Peakstromdichte
E_{RE}	V	Potential der Referenzelektrode
E_{Ref}	V	Konstantes Potential
E_S	V	Anfangspotential
E_U	V	Umkehrpotential
$\mathcal{F}$		Fouriertransformierte
F	C/mol	Faradaykonstante
F_i		Fisher-Wert des Faktors i
$F_{i,G}$		Spezifische Signifikanzgrenze des Faktors i
F_Δ		Verhältnis der mittleren Quadratsummen des Anpassungsfehlers und des experimentellen Fehlers
H_0		Nullhypothese
I	A	Strom
I_0	A	Stromamplitude
I_p	A	Gleichstromkomponente
$\boldsymbol{I}$		Unitäre Matrix

I^{End}	A	Strom bei dem Endbearbeitungsvorgang
I^{Grob}	A	Strom bei dem Grobbearbeitungsvorgang
I_m	A	Stromamplitude
$\boldsymbol{J}$	A/mm²	Stromdichtevektor
J	A/mm²	Stromdichte
J_0	A/mm²	Anfangsstromdichte
J_{Durch}	A/mm²	Durchbruchstromdichte
$J_{F,min}$	A/mm²	Mindeststromdichte für das Faraday'sche Gesetz
J_l	A/mm²	Stromdichte für die l-te Berechnungsperiode
J_{kor}	A/mm²	Korrosionsstromdichte
J_{pa}	A/mm²	Anodische Peakstromdichte
J_{pk}	A/mm²	Kathodische Peakstromdichte
K		Konstante
L		Konstante
L	mH	Spule
M		Konstante
M		Größte harmonische Schwingung ohne Interferenz
M	g/cm^3	Molmasse
M_i	g/cm^3	Molmasse des Elements i
MRR	g/min	Experimentelle Abtragrate
MRR^{End}	g/min	Abtragrate bei dem Endbearbeitungsvorgang
MRR^{Grob}	g/min	Abtragrate bei dem Grobbearbeitungsvorgang
$\widehat{MRR}$	g/min	Berechnete Abtragrate
N		Versuchsumfang
N_r		Anzahl der Phasenverschiebungssätze
N_s		Anzahl der Diskretisierungspunkte

Nn_i		Anzahl der Stufe von dem Faktor i in dem faktoriellen Teil des Versuchsplans
P		Konstante
P	bar	Druck
P^{End}	bar	Druck bei dem Endbearbeitungsvorgang
P^{Grob}	bar	Druck bei dem Grobbearbeitungsvorgang
P_{Phase}	%	Phasenverschiebung
Q		Konstante
Q	C	Elektrische Ladung
Q_{dl}	$F \cdot s^{n_t-1}$	CPE-Konstante
Q_E		Mittlere Quadratsumme des experimentellen Fehlers
Q_i		Mittlere Quadratsumme des Faktors i
QR		Mittlere Quadratsumme der Residuen
Q_t	$F \cdot s^{n_t-1}$	CPE-Konstante
Q_Δ		Mittlere Quadratsumme des Anpassungsfehlers
R	Ω	Widerstand
R	J/mol/K	Universelle Gaskonstante
R_a	µm	Experimenteller Mittenrauwert
R_a^{End}	µm	Experimenteller Mittenrauwert nach dem Endbearbeitungsvorgang
R_a^{Grob}	µm	Experimenteller Mittenrauwert nach dem Grobbearbeitungsvorgang
$\hat{R}_a$	µm	Berechneter Mittenrauwert
R_{adj}^2		Adjustiertes Bestimmtheitsmaß
R_e	Ω	Widerstand des Elektrolyten
$R_{e,l}$	Ω	Widerstand des Elektrolyten für die l-te Berechnungsperiode
R_L	Ω	Widerstand assoziiert mit der Spule L

R_q	µm	Quadratischer Mittenrauwert
R_t	Ω	Ladungsdurchtrittwiderstand
R_t	µm	Maximale Rautiefe
R_{tot}	Ω.mm²	Flächennormierte Gesamtwiderstand
R_z	µm	Gemittelte Rautiefe
S_i		Sensitivitätsindiz erster Ordnung des Faktors i
$S_{i,end}$		Sensitivitätsindiz erster Ordnung des Faktors i nach Konvergenz
$S_{i,max}$		Maximaler Wert des Sensitivitätsindizes erster Ordnung des Faktors i
S_{ton}		Sensitivitätsindiz erster Ordnung des Faktors Pulsdauer
S_U		Sensitivitätsindiz erster Ordnung des Faktors Spannung
S_v		Sensitivitätsindiz erster Ordnung des Faktors Vorschubgeschwindigkeit
S_i^h		Sensitivitätsindiz erster Ordnung des Faktors i für den h-ten Phasenverschiebungssatz
S_i^T		Totales Sensitivitätsindiz des Faktors i
$S_i^{T,h}$		Totales Sensitivitätsindiz des Faktors i für den h-ten Phasenverschiebungssatz
SMR_{Material}	µg/C	Spezifischer Materialabtrag
SQ_E		Summe der quadratischen Abweichungen bedingt durch den experimentellen Fehler
SQ_i		Summe der quadratischen Abweichungen bedingt durch die lineare Komponente des Faktors i
SQ_{i^2}		Summe der quadratischen Abweichungen bedingt durch die quadratische Komponente des Faktors i
$SQ_{i\times j}$		Summe der quadratischen Abweichungen bedingt durch die Wechselwirkung zwischen den Faktoren i und j
SQ_Δ		Summe der quadratischen Abweichungen bedingt durch den Anpassungsfehler

SQG		Gesamtsumme der quadratischen Abweichungen
SQM		Modellierungsbedingte Summe der quadratischen Abweichungen
SQR		Summe der Quadrate der Residuen
T	s	Schwingungs- bzw. Pulsperiode
T	°C	Temperatur der Elektrolytlösung
U	V	Spannung
U_0	V	Spannungsamplitude
U^{End}	V	Spannung bei dem Endbearbeitungsvorgang
U^{Grob}	V	Spannung bei dem Grobbearbeitungsvorgang
U_{el}	V	Effektive Spannung
U_p	V	Gleichspannungskomponente
U_{pol}	V	Polarisationsspannung
U_{pol}^{End}	V	Polarisationsspannung bei dem Endbearbeitungsvorgang
U_{pol}^{Grob}	V	Polarisationsspannung bei dem Grobbearbeitungsvorgang
$U_{pol,An}$	V	Anodische Polarisationsspannung
$U_{pol,Ka}$	V	Kathodische Polarisationsspannung
V_{exp}	mm^3	Tatsächlicher Volumenverlust
V_{sp}	mm^3/C	Spezifischer Volumenverlust
$V_{sp,Leg}$	mm^3/C	Spezifischer Volumenverlust einer Legierung
$V_{sp,exp}$	mm^3/C	Tatsächlicher spezifischer Volumenverlust
$V_{sp,theo}$	mm^3/C	Theoretischer spezifischer Volumenverlust
V_{theo}	mm^3	Theoretischer Volumenverlust
$V_{theo,Leg}$	mm^3	Theoretischer Volumenverlust einer Legierung
V		Gesamtvarianz

V^h		Gesamtvarianz für den h-ten Phasenverschiebungssatz
V_i		Varianzanteil des Faktors i
V_i^h		Varianzanteil des Faktors i für den h-ten Phasenverschiebungssatz
$V_{(-i)}^h$		Komplementärer Varianzanteil des Faktors i für den h-ten Phasenverschiebungssatz
$V_i^{T,h}$		Totaler Varianzanteil des Faktors i für den h-ten Phasenverschiebungssatz
$\boldsymbol{X}$		Modellmatrix
$\boldsymbol{X^T}$		Transponierte Modellmatrix
$\boldsymbol{X^T}.\boldsymbol{X}$		Informationsmatrix des Modells
$(\boldsymbol{X^T}.\boldsymbol{X})^{-1}$		Dispersionsmatrix des Modells
X_i		Kodierte Variable des Parameters i
$\underline{Z}$	Ω	Komplexe Impedanz
Z'	Ω	Realteil der Impedanz
Z''	Ω	Imaginärteil der Impedanz
Z_{CPE}	Ω	Impedanz des CPE
$\underline{Z_l}$	Ω	Komplexe Impedanz für die l-te Berechnungsperiode
$\underline{Z_p}$	Ω	Komplexe Impedanz der Phasengrenzfläche
$\underline{Z_{p,exp}}$	Ω	Experimentelle Impedanz der Phasengrenzfläche
$\underline{Z_{p,sim}}$	Ω	Simulierte Impedanz der Phasengrenzfläche

Kleinbuchstaben

a	Konstante
a_i	Ganze Zahl
$a_{Material}$	Koeffizient

a_{pol}	V·mm²/A	Koeffizient
b		Konstante
$\boldsymbol{b}$		Spaltenvektor der zu schätzenden Modellkoeffizienten
$\boldsymbol{b^T}$		Transponierter Linienvektor der zu schätzenden Modellkoeffizienten
$\widehat{\boldsymbol{b}}$		Spaltenvektor der berechneten Modellkoeffizienten
b_0		Wert der Zielgröße im Zentrum des Versuchsfeldes
$\hat{b}_0$		Berechneter Wert der Zielgröße im Zentrum des Versuchsfeldes
b_i		Modellkoeffizient der linearen Komponente des Parameters i
$\hat{b}_i$		Berechneter Modellkoeffizient der linearen Komponente des Parameters i
b_{ii}		Modellkoeffizient der quadratischen Komponente des Parameters i
$\hat{b}_{ii}$		Berechneter Modellkoeffizient der quadratischen Komponente des Parameters i
b_{ij}		Modellkoeffizient der Wechselwirkung zwischen den Parametern i und j
$\hat{b}_{ij}$		Berechneter Modellkoeffizient der Wechselwirkung zwischen den Parametern i und j
$b_{Material}$		Koeffizient
b_{pol}	V	Koeffizient
c		Konstante
$\underline{c}_\mathrm{k}$		Komplexer Fourierkoeffizient
$c_{Me^{z+}}$	mol/L	Konzentration des Ions Me^{z+}
$c^{\infty}_{Me^{z+}}$	mol/L	Konzentration des Ions Me^{z+} im Hauptelektrolyten
$\boldsymbol{e}$		Spaltenvektor der experimentellen Versuchsfehler
$\boldsymbol{e^T}$		Transponierter Linienvektor der experimentellen Versuchsfehler

f		Funktion
f	Hz	Frequenz
f^{End}	Hz	Frequenz bei dem Endbearbeitungsvorgang
f^{Grob}	Hz	Frequenz bei dem Grobbearbeitungsvorgang
f_{adj}		Anpassungsfunktion
f_F		Funktion der F-Verteilung von Fisher
fg_E		Freiheitsgrad des experimentellen Fehlers
fg_G		Gesamte Freiheitsgrade
fg_i		Freiheitsgrad der linearen Komponente des Faktors i
fg_{i^2}		Freiheitsgrad der quadratischen Komponente des Faktors i
$fg_{i\times j}$		Freiheitsgrad der Wechselwirkung zwischen den Faktoren i und j
fg_M		Freiheitsgrad der Modellierung
fg_R		Freiheitsgrad der Residuen
fg_Δ		Freiheitsgrad des Anpassungsfehlers
h		Ganze Zahl
i_0	A	Realteil des Stromes am Anfang
i_l	A	Realteil des Stromes für die l-te Berechnungsperiode
j		Ganze Zahl
j		Imaginäre Einheit
k		Anzahl der Prozessparameter
l		Ganze Zahl
l_i		Ganze Zahl
l^{Bear}	µm	Bearbeitungsaufmaß
l^{End}	µm	Endbearbeitungsaufmaß
l^{Grob}	µm	Grobbearbeitungsaufmaß

m_{exp}	g	Tatsächlicher Massenverlust
m_{sp}	g/C	Spezifischer Massenverlust
$m_{sp,exp}$	g/C	Tatsächlicher spezifischer Massenverlust
$m_{sp,Leg}$	g/C	Spezifischer Massenverlust einer Legierung
$m_{sp,theo}$	g/C	Theoretischer spezifischer Massenverlust
m_{theo}	g	Theoretischer Massenverlust
$m_{theo,Leg}$	g	Theoretischer Massenverlust einer Legierung
n		Konstante
n		Anzahl der Legierungselemente
n_0		Anzahl der Zentralpunkte
n_t		Parameter des CPEs
p		Anzahl der Modellunbekannten
p_i	%	Massenanteil des Elements i
q		Ganze Zahl
s		Laufvariable
s	µm	Stirnspalt
s_0	µm	Anfangsspalt
s_0^{End}	µm	Anfangsspalt bei dem Endbearbeitungsvorgang
s_0^{Grob}	µm	Anfangsspalt bei dem Grobbearbeitungsvorgang
s_g	µm	Gleichgewichtsspalt
s_l	µm	Spaltweite für die l-te Berechnungsperiode
t	s	Bearbeitungszeit
t^{Bear}	s	Bearbeitungszeit des optimierten PECM-Prozesses
t^{End}	s	Bearbeitungszeit bei dem Endbearbeitungsvorgang
t^{Grob}	s	Bearbeitungszeit bei dem Grobbearbeitungsvorgang
t_D	s	Zeit ab welcher Diffusion weitestgehend Ladungsdurchtritt dominiert

t_{exp}		Berechneter Student‘scher t-Wert
t_k		Kritischer Wert von Student
t_{off}	ms	Pulspausenzeit
t_{on}	ms	Pulsdauer
t_{on}^{End}	ms	Pulsdauer bei dem Endbearbeitungsvorgang
t_{on}^{Grob}	ms	Pulsdauer bei dem Grobbearbeitungsvorgang
t_{Phase}	ms	Zeitliche Verschiebung
v	mm/min	Vorschubgeschwindigkeit der Kathode
v	mV/s	Potentialvorschubgeschwindigkeit
v^{End}	mm/min	Vorschubgeschwindigkeit der Kathode bei dem Endbearbeitungsvorgang
v^{Grob}	mm/min	Vorschubgeschwindigkeit der Kathode bei dem Grobbearbeitungsvorgang
v_A	mm/min	Abtraggeschwindigkeit in Senkrichtung
x		Parameter / Faktor
x_i		Parameter i / Faktor i
x_{ij}		Wechselwirkung zwischen den Faktoren i und j
$x_{max,i}$		Obere Stufe des Parameters i / Faktors i
$x_{min,i}$		Untere Stufe des Parameters i / Faktors i
x_i^h		Parameter i des h-ten Phasenverschiebungssatzes
$x_{(-i)}^h$		Alle Parameter außer x_i für den h-ten Phasenverschiebungssatz
y		Zielgröße
$\boldsymbol{y}$		Spaltenvektor der experimentellen Systemantworte
$\overline{y}$		Mittelwert der experimentellen Ergebnisse
y_i		Gemessene Systemantwort i
$\bar{y}_i$		Mittelwert der gemessenen Antworten i am selben Untersuchungspunkt

$\hat{y}_i$		Berechnete Systemantwort i
y^h		Systemantwort des h-ten Phasenverschiebungssatzes
$\boldsymbol{y^T}$		Transponierter Linienvektor der experimentellen Systemantworte
z	µm	Werkzeugposition
z		Valenz
$z_{\mathrm{diss,0}}$	mm	Anfangsauflösung in Senkrichtung
$z_{\mathrm{diss,l}}$	mm	Materialauflösung in Senkrichtung für die l-te Berechnungsperiode
z_i		Valenz des Elements i

Griechische Buchstaben

α		Stufe der Sternpunkte
α		Signifikanzniveau
β_a	V^{-1}	Anodischer Tafel-Koeffizient
β_k	V^{-1}	Kathodischer Tafel-Koeffizient
γ		Taktzyklus
ΔE	V	Überspannung
ΔE_p	V	Potentialtrennung
ΔE_{s1}	V	Überspannung beim ersten Durchlauf
ΔE_{s10}	V	Überspannung beim zehnten Durchlauf
ΔS_i		Größte relative Abweichung zwischen dem absoluten maximalen Sensitivitätsindiz und dem Sensitivitätsindiz nach Konvergenz für die erste Ordnung des Faktors i
ΔI	V	Sinusförmiger Wechselstrom
$\Delta \underline{I}$	V	Komplexer sinusförmiger Wechselstrom
ΔU	V	Sinusförmige Wechselspannung
$\Delta \underline{U}$	V	Komplexe sinusförmige Wechselspannung

Δz	mm	Mechanische Schwingungsamplitude
$\boldsymbol{\varepsilon}$		Spaltenvektor der Residuen
$\boldsymbol{\varepsilon^T}$		Transponierter Linienvektor der Residuen
$\boldsymbol{\varepsilon^T}.\boldsymbol{\varepsilon}$		Informationsmatrix der Residuen
ε_i		Residuum des Versuchs i
η	%	Wirkungsgrad / Stromausbeute
ρ	g/cm^3	Dichte
ρ_{Material}	g/cm^3	Dichte des untersuchten Materials
ρ_{Leg}	g/cm^3	Dichte der Legierung
σ	S/cm	Elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten
τ		Verhältnis zwischen Endbearbeitungsaufmaß und Oberflächengüte
φ	°	Phase
φ_i^h	rad	h-te Phasenverschiebung des Parameters i
ω	Hz	Frequenz
ω_i	Hz	Zugeordnete Frequenz des Parameters i
$\omega_{i'}$	Hz	Frequenz
ω_{max}	Hz	Maximale Frequenz

Sonderzeichen

$\pm\infty$	plus/minus Unendlich
| |	Modul

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1-1: Querschnitt einer Hochdruckeinspritzdüse für einen Dieselmotor (Fa. Bosch) vor (a) und nach (b) der elektrochemischen Endbearbeitung [Ros05]. 1

Abbildung 1-2: Entwicklung der erreichbaren Bearbeitungsgenauigkeit von einigen Fertigungsverfahren nach [Bha15] und [Tan83] 2

Abbildung 1-3: Oberflächenbeschaffenheit eines mittels Funkenerosion (a) und gepulster elektrochemischer Bearbeitung (b) gefertigten Zahnrades nach 20 Millionen Belastungszyklen [MPB14]. 3

Abbildung 2-1: Prinzip und Aufbau einer elektrochemischen Zelle (nach [Cze10]) 7

Abbildung 2-2: Elektrochemische Vorgänge während des Bearbeitungsprozesses (nach [Reb15]) 8

Abbildung 2-3: Einteilung der Fertigungsverfahren nach DIN 8580 [DIN03a] 13

Abbildung 2-4: Prinzip der elektrochemischen Bearbeitung und Formgebung – 4 Schritte 14

Abbildung 2-5: Stirn- und Seitenspalt während der elektrochemischen Bearbeitung 15

Abbildung 2-6: Systemkonfiguration zur Herleitung der grundlegenden ECM-Beziehungen 15

Abbildung 2-7: Definition des elektrochemischen Spannungsabfalls 17

Abbildung 2-8: Ablauf des PECM-Prozesses, ähnlich [Web15b] 18

Abbildung 2-9: Phasenverschiebung zwischen dem elektrischen Stromimpuls und dem unteren Totpunkt der mechanischen Oszillation 19

Abbildung 2-10: Prinzip des PECM-Verfahrens mit Pulspaketen 20

Abbildung 2-11: Schematischer Verlauf des elektrochemischen Wirkungsgrades unter Verwendung passivierender ($NaNO_3$) und nichtpassivierender (NaCl) Elektrolyten 21

Abbildung 2-12: Historischer Überblick der ECM-Entwicklung 23

Abbildung 2-13: Entwicklung der Anzahl wissenschaftlicher Veröffentlichungen im Bereich des elektrochemischen Abtragens von 1965 bis 2014 [Sco15] 25

Abbildung 2-14: Eisen-Kohlenstoff-Diagramm nach [Mer02] 26

Abbildung 2-15: Graphittypen nach DIN EN ISO 945-1 [DIN10] 27

Abbildung 3-1: Zusammenhang und Wechselwirkungen zwischen PECM-Prozessgrößen nach [Tij08] 32

Abbildung 3-2: Untersuchungssystematik zur Charakterisierung und Optimierung der elektrochemischen Auflösung und Oberflächenausbildung von Gusseisenwerkstoffen in $NaNO_3$-Elektrolyten 33

Abbildung 4-1: Versuchsaufbau und Funktionsprinzip der Mikro-Durchflusszelle nach [Zap15] 39

Abbildung 4-2: Versuchsaufbau für die Untersuchungen an der Makro-Durchflusszelle 40

Abbildung 4-3: Industrielle PECM-Anlage PEMCenter 8000 41

Abbildung 4-4: Versuchsaufbau an der innengespülten Vorrichtung 42

Abbildung 4-5: Versuchsaufbau mit der quergespülten Vorrichtung 43

Abbildung 4-6: Grundsätzlicher elektrochemischer Untersuchungsaufbau (nach [ICH11]) 45

Abbildung 4-7: Angelegter Potential-Zeit-Verlauf bei der Cyclovoltammetrie 45

Abbildung 4-8: Beispiel eines Cyclovoltammogramms (Reduktion bzw. Oxidation von Hexacyanoferrat) nach [Koh02] 46

Abbildung 4-9: Schematische Tafel-Darstellung einer Stromdichte-Potential-Kurve 48

Abbildung 4-10: Potentialprofil (links) und resultierende Stromdichteentwicklung (rechts) bei einem chronoamperometrischen Experiment mit einem Potentialsprung von E_1 nach E_2 49

Abbildung 4-11: Auftretende Reaktionsmechanismen in Abhängigkeit von der erzielten Stromdichte bei chronoamperometrischen Untersuchungen 49

Abbildung 4-12: Entwicklung der Stromdichte bei chronoamperometrischen Untersuchungen in Abhängigkeit von dem geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt nach [Bed99, Ple90] 50

Abbildung 4-13: Verlauf der Stromdichte bei diffusionskontrollierter Materialauflösung (ähnlich [Ple90]) 51

Abbildung 4-14: Qualitative Ermittlung der jeweiligen Beiträgen von Diffusion und Elektronentransfer bei quasi-schnellem Elektronentransfer (nach [Ple90]) 51

Abbildung 4-15: Elektrochemische Prozesse an der Phasengrenzfläche Metall/Elektrolyt 52

Abbildung 4-16: Nyquist-Diagramm und Ersatzschaltbild einer elektrochemischen Impedanz im Falle eines reinen Ladungstransferprozesses ohne Diffusion nach [Sur09, Tra01]. Der schwarze Pfeil weist auf steigende Frequenzen hin 54

Abbildung 4-17: Nyquist-Diagramm und Ersatzschaltbild einer elektrochemischen Impedanz im Falle eines Ladungstransferprozess ohne Diffusion an einer rauen Oberfläche. Der schwarze Pfeil weist auf steigende Frequenzen hin. 55

Abbildung 4-18: Nyquist-Diagramm und Ersatzschaltbild einer elektrochemischen Impedanz im Falle einer adsorbierten Spezies an der Elektrodenoberfläche Der schwarze Pfeil weist auf steigende Frequenzen hin. 56

Abbildung 4-19: „Black-Box“ Funktionsprinzip der statistischen Versuchsplanung 57

Abbildung 4-20: Methodologische Vorgehensweise der statistischen Versuchsplanungsmethodik 58

Abbildung 4-21: Versuchspunkte eines zentral zusammengesetzten Versuchsplans mit drei Faktoren [Rag13]. Die jeweiligen Stufen sind in kodierten Einheiten angegeben. 59

Abbildung 4-22: Unterteilung der Residuen in zwei Abweichungen: Experimenteller Fehler und Anpassungsfehler 61

Abbildung 4-23: Vorgehenssystematik für die strategische Kombination von statistischer Versuchsplanung und Sensitivitätsanalyse 70

Abbildung 5-1: Untersuchte Messstellen im Längs- und Querschliff..... 72

Abbildung 5-2: Gefüge des untersuchten Gusseisenlegierungen im Längs- und Querschliff 73

Abbildung 5-3. Lichtmikroskop- (a-c) und REM-Aufnahmen (d-f) der untersuchten Gusseisenwerkstoffen: $G_{La/Fe-Pe}$ (a, d), $G_{Sp/Fe}$ (b, e) und $G_{Sp/Fe-Pe}$ (c, f)..... 74

Abbildung 5-4: Definition des flächennormierten Gesamtwiderstand R_{tot} 76

Abbildung 5-5: Ergebnisse der Reproduzierbarkeitsuntersuchungen an den Mikro- und Makro-Durchflusszellen 76

Abbildung 5-6: Messpositionen bei der Untersuchungen an der Mikro-Durchflusszelle für $G_{Sp/Fe-Pe}$.... 77

Abbildung 5-7: Reproduzierbarkeitsuntersuchungen an der verwendeten PECM-Anlage mit innengespülter Vorrichtung und den entsprechenden Proben für die Kenngrößen J und MRR 79

Abbildung 5-8: Reproduzierbarkeit der Kenngrößen R_z und R_t für $G_{Sp/Fe-Pe}$ an der PECM-Anlage mit innengespülter Vorrichtung und den entsprechenden Proben..... 80

Abbildung 5-9: Reproduzierbarkeitsuntersuchungen an der verwendeten PECM-Anlage mit innengespülter Vorrichtung und den entsprechenden Proben für R_a 81

Abbildung 5-10: Stromverlauf in Abhängigkeit von der eingestellten Phasenverschiebung für $G_{La/Fe-Pe}$ 82

Abbildung 5-11: Stromentwicklung in Abhängigkeit von dem eingestellten Anfangsspalt s_0..... 83

Abbildung 6-1: Cyclovoltammogramme von Gusseisenlegierungen in $NaNO_3$-Elektrolyten bei unterschiedlichen pH-Werten und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s 87

Abbildung 6-2: Cyclovoltammogramme von Gusseisenlegierungen in $NaNO_3$-Elektrolyten bei unterschiedlichen alkalischen pH-Werten und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s 88

Abbildung 6-3: Tafel-Darstellung der Cyclovoltammogramme (Hinlauf) von den Gusseisenwerkstoffen in $NaNO_3$-Elektrolyten bei unterschiedlichen pH-Werten und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s..... 89

Abbildung 6-4: REM-Aufnahmen von $G_{La/Fe-Pe}$ (a), $G_{Sp/Fe}$ (b) und $G_{Sp/Fe-Pe}$ (c). Die weißen Pfeile weisen auf eine lokale Erhöhung des elektrischen Feldes bzw. der Stromdichte hin..... 91

Abbildung 6-5: Geometrie (A), Netz (B) und Randbedingungen (C) der FEM-Simulation. Die seitlichen Flächen C_l und C_r sowie die frontalen und hinteren Flächen sind elektrisch isoliert. An den Schnittstellen Anode/Elektrolyt (C_b) und Kathode/Elektrolyt (C_t) wird eine Kontinuitätsbedingung vorgegeben [Web12b] 92

Abbildung 6-6: REM-Aufnahmen (a-c), zugewiesene elektrische Leitfähigkeitsverteilung im Simulationsmodell (d-f) und Ergebnisse der Simulation von dem elektrischen Feld (g-i)..... 92

Abbildung 6-7: Lokale elektrische Feld- (a-c) und Stromdichteverteilung (d-f) an Grenze Graphit/Eisen. Die Größe der roten Pfeile weisen jeweils auf die Stärke des elektrischen Feldes und der elektrischen Stromdichte hin..... 93

Abbildung 6-8: Cyclovoltammogramm von $G_{La/Fe-Pe}$ in $NaNO_3$-Elektrolyten bei pH 10 und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s 94

Abbildung 6-9: Cyclovoltammogramm von $G_{La/Fe-Pe}$ in $NaNO_3$-Elektrolyten bei pH 10 und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. Es wurden zehn aufeinanderfolgende Durchläufe bzw. Scans durchgeführt 95

Abbildung 6-10: Oberflächenbeschaffenheit der untersuchten Gusseisenlegierungen vor (a-c) und nach (d-f) dem ersten elektrochemischen Potentialdurchlauf in $NaNO_3$-Elektrolyten bei pH 7 und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s 96

Abbildung 6-11: Cyclovoltammogramm von $G_{La/Fe-Pe}$ in $NaNO_3$-Elektrolyten bei pH 10 und unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten 97

Abbildung 6-12: Chronoamperogramme von Gusseisenwerkstoffen und Reineisen in $NaNO_3$-Elektrolyten bei unterschiedlichen pH-Werten und einem Potential von -750 mV (vs. Hg/Hg_2SO_4) über 30 min 98

Abbildung 6-13: Ausschnitt der in Abbildung 6-12 dargestellten Chronoamperogramme 99

Abbildung 6-14: Cottrell-Darstellung der in Abbildung 6-12 dargestellten Stromdichten für $G_{La/Fe-Pe}$. 100

Abbildung 6-15: Nyquist-Diagramme der EIS-Untersuchungen von Gusseisenwerkstoffen in $NaNO_3$-Elektrolyten bei unterschiedlichen pH-Werten 102

Abbildung 6-16: Laserscanningmikroskopie- (a-c), REM- (d-f) und Digitalmikroskopie- (g-i) Aufnahmen der Oxidschicht nach den EIS-Untersuchungen in $NaNO_3$-Elektrolyten bei pH 7 103

Abbildung 6-17: Nyquist-Diagramme der EIS-Untersuchungen von Reineisen in $NaNO_3$-Elektrolyten bei unterschiedlichen pH-Werten 104

Abbildung 6-18: Modellierung der Phasengrenze bei der elektrochemischen Auflösung von Gusseisenwerkstoffen in $NaNO_3$-Elektrolyten 105

Abbildung 6-19: Ersatzschaltbild der in Abbildung 6-18 modellierten Phasengrenzfläche für Gusseisenwerkstoffe 105

Abbildung 6-20: Experimentelle und simulierte Bode-Diagramme in $NaNO_3$-Elektrolyten bei pH 4... 107

Abbildung 6-21: Cyclovoltammogramme von den Gusseisenwerkstoffen in $NaNO_3$-Elektrolyten bei unterschiedlichen pH-Werten und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s 108

Abbildung 6-22: Vergrößerung des in Abbildung 6-21 dargestellten Cyclovoltammogramms von $G_{La/Fe-Pe}$ in $NaNO_3$-Elektrolyten bei pH7. 109

Abbildung 6-23: Rücklauf des Cyclovoltammogramms zwischen -1 V und 0,4 V (vs Hg/Hg_2SO_4) bei pH 7 und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s..... 110

Abbildung 6-24: Rücklauf des Cyclovoltammogramms zwischen -1 V und 0,4 V (vs Hg/Hg_2SO_4) bei pH 7, einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s und unterschiedlichen Umkehrpotentialen 111

Abbildung 6-25: Chronoamperogramme von Gusseisenwerkstoffen und Reineisen in $NaNO_3$-Elektrolyten bei unterschiedlichen pH-Werten und einem Potential von 6 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) über 30 min 112

Abbildung 6-26: $J \cdot t^{1/2}$ gegenüber $t^{1/2}$für $G_{La/Fe-Pe}$ bei pH 1 und einem angelegten Potential von 6 V (vs Hg/Hg_2SO_4) 113

Abbildung 7-1: Geometrie, Vernetzung und elektrische Rahmenbedingungen für die statische FEM-Simulation in Comsol Multiphysics 4a 117

Abbildung 7-2: Simulierte Stromverhältnisse zum Gesamtstrom in Abhängigkeit von der Spaltweite 118

Abbildung 7-3: Simulierte Stromdichteverteilung bei einer Spaltweite von 250 µm 118

Abbildung 7-4: Experimentell gemessener Stromverlauf 120

Abbildung 7-5: Amplitude des Gleichgewichtstromes bei unterschiedlichen pH-Werten 120

Abbildung 7-6: $m_{exp} - J$ Kurven bei unterschiedlichen pH-Werten 121

Abbildung 7-7: Eingrenzung des realen Wirkungsgrades für die drei Gusseisenlegierungen 123

Abbildung 7-8: Bildungs- (a) und Abplatzmechanismus (b) der Oxidschicht bei $G_{La/Fe-Pe}$ 124

Abbildung 7-9: REM-Aufnahmen der Oxidstrukturen nach der PECM-Bearbeitung von $G_{La/Fe-Pe}$ (a, d), $G_{Sp/Fe}$ (b, e) und $G_{Sp/Fe-Pe}$ (c, f) bei pH 10, v=0,11 mm/s, U=9 V,t_{on}=5 s, f=50 Hz und P=3,5 bar 125

Abbildung 7-10: REM-Aufnahmen der Oxidstrukturen nach der PECM-Bearbeitung von $G_{La/Fe-Pe}$ (a, d), $G_{Sp/Fe}$ (b, e) und $G_{Sp/Fe-Pe}$ (c, f) bei pH 7, v=0,05 mm/s, U=9 V, t_{on}=5 s, f=50 Hz und P=3,5 bar 125

Abbildung 7-11: Polarisationsspannungen in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem pH-Wert . 126

Abbildung 7-12: $v - J$ Kennlinien bei unterschiedlichen pH-Werten 128

Abbildung 7-13: Klassifizierte $v - J$ Kennlinien nach Lindenlauf (in Anlehnung an [Lin77]) 129

Abbildung 7-14: Definition (links) und Ermittlung (rechts) der Durchtrittstromdichte für die jeweiligen Gusseisenlegierungen bei unterschiedlichen pH-Werten 129

Abbildung 7-15: Gegenüberstellung der experimentell und theoretisch ermittelten spezifischen Abtragvolumen 131

Abbildung 7-16: Spaltentwicklung - Vergleich zwischen Experimenten und Theorie 132

Abbildung 7-17: Ergebnisabhängigkeit der Spaltweitenmessung von der Graphitverteilung 133

Abbildung 7-18: REM-Aufnahmen der Korngrenze an $G_{La/Fe-Pe}$ (a), $G_{Sp/Fe}$ (b) und $G_{Sp/Fe-Pe}$ (c) nach 1 Sekunde PECM-Bearbeitung bei pH 7, U=9 V, t_{on}=5 s, f=50 Hz, P=3,5 bar und v=0,11 mm/min; entspricht ca. 50 Pulsen. 133

Abbildung 7-19: Zeitaufgelöstes Modellbild der graphitbedingten Auflösung von lamellaren (links) und sphäroidischen (rechts) Gusseisenwerkstoffen bei PECM in $NaNO_3$ 134

Abbildung 7-20: REM-Aufnahmen (Rückstreu-Modus) der Korngrenze an $G_{La/Fe-Pe}$ (a), $G_{Sp/Fe}$ (b) und $G_{Sp/Fe-Pe}$ (c) nach 10 Sekunden PECM-Bearbeitung bei pH 7, U=9 V, t_{on}=5 s, f=50 Hz, P=3,5 bar und v=0,11 mm/min; entspricht ca. 500 Pulsen. 135

Abbildung 7-21: Zeitaufgelöstes Modellbild der eisenbedingten Auflösung von Gusseisenwerkstoffen bei PECM in $NaNO_3$ 136

Abbildung 7-22: Lichtmikroskopie-Aufnahmen der Oxidschicht von $G_{La/Fe-Pe}$ (a), $G_{Sp/Fe}$ (b) und $G_{Sp/Fe-Pe}$ (c) während der RAMAN-Untersuchungen bei pH 4 137

Abbildung 7-23: RAMAN-Spektren der unter PECM-Bedingungen gebildeten Oxidschichten 137

Abbildung 7-24: Zeitaufgelöstes Modell für die Oberflächenausbildung von lamellaren (links) und sphäroidischen (rechts) Gusseisenwerkstoffen bei PECM in $NaNO_3$ 139

Abbildung 7-25: Pareto-Diagramm – Einfluss der Prozessparameter und Wechselwirkungen auf MRR 142

Abbildung 7-26: Qualitative Bewertung der Prozessparametereinflüsse auf MRR. Bei Variation eines Prozessparameters behalten die anderen Parameter die entsprechenden Werte der Stufe 0 146

Abbildung 7-27: Einfluss der Spannung auf die Abtraggeschwindigkeit. Die anderen Parameter sind jeweils auf die eingegebenen Stufen eingestellt. 148

Abbildung 7-28: Einfluss der Pulsdauer auf die Abtraggeschwindigkeit. Die anderen Parameter sind jeweils auf die eingegebenen Stufen eingestellt. 150

Abbildung 7-29: Einfluss der Frequenz auf die Abtraggeschwindigkeit. Die anderen Parameter sind jeweils auf die eingegebenen Stufen eingestellt. 151

Abbildung 7-30: Einfluss des Vorschubs auf die Abtraggeschwindigkeit. Die anderen Parameter sind jeweils auf die eingegebenen Stufen eingestellt. 153

Abbildung 7-31: Einfluss des Drucks auf die Abtraggeschwindigkeit. Die anderen Parameter sind jeweils auf die eingegebenen Stufen eingestellt. 154

Abbildung 7-32: Konturdiagramme der signifikanten Wechselwirkungen auf MRR für $G_{La/Fe-Pe}$. Bei dem Konturdiagramm sind jeweils die anderen Parameter auf die Stufe 0 eingestellt. 155

Abbildung 7-33: Konturdiagramm der signifikanten Wechselwirkungen auf MRR für $G_{Sp/Fe}$. Bei dem Konturdiagramm sind jeweils die anderen Parameter auf die Stufe 0 eingestellt. 156

Abbildung 7-34: Konturdiagramm der signifikanten Wechselwirkungen auf MRR für $G_{Sp/Fe-Pe}$. Bei dem Konturdiagramm sind jeweils die anderen Parameter auf die Stufe 0 eingestellt. 157

Abbildung 7-35: Konvergenzanalyse einiger Sensitivitätsindizien: S_U für $G_{La/Fe-Pe}$ (a); S_{ton} für $G_{Sp/Fe}$ (b) und S_v für $G_{Sp/Fe-Pe}$ (c) 160

Abbildung 7-36: Mit eFAST berechnete normierte Sensitivitätsindizien – erster Ordnung (links) und total (rechts) – der Abtragrate für die untersuchten Werkstofflegierungen 161

Abbildung 8-1: Anzahl der Messungen und Messstellen für die Rauheitsuntersuchungen 167

Abbildung 8-2: Lichtmikroskopische Aufnahmen der drei Gusseisenvarianten nach PECM-Bearbeitung 169

Abbildung 8-3: Unterschied der Oberflächengestaltung nach der PECM-Bearbeitung von $G_{La/Fe-Pe}$ bei J=0,05 A/mm² und pH 7 170

Abbildung 8-4: $Ra - J$ Diagramme 171

Abbildung 8-5: Laserscanningaufnahme von $G_{Sp/Fe-Pe}$ nach 2 Minuten PECM-Bearbeitung bei J=0,5 A/mm² und pH 7 172

Abbildung 8-6: REM-Aufnahmen der Oberflächenstruktur nach der PECM-Bearbeitung unter verschiedenen Stromdichten bei pH 10 173

Abbildung 8-7: REM-Aufnahmen des Oberflächenzustandes nach PECM-Bearbeitung bei pH 7 und kleinen bzw. großen Stromdichten. Eine Einebnung der Oberfläche wird bei höheren Stromdichten durch die Oxidbildung erreicht. 174

Abbildung 8-8: Einfluss der Stromdichte auf die Auflösung von Ferrit und Perlit bei pH 7 176

Abbildung 8-9: Pareto-Diagramm – Einfluss der Prozessparameter und Wechselwirkungen auf R_a. 179

Abbildung 8-10: Qualitative Bewertung der Prozessparametereinflüsse auf R_a. Bei Variation eines Prozessparameters behalten die anderen Parameter die entsprechenden Werte der Stufe 0 183

Abbildung 8-11: Einfluss der Spannung auf die Oberflächenrauheit. Die anderen Parameter sind jeweils auf die eingegebenen Stufen eingestellt. 184

Abbildung 8-12: Einfluss der Pulsdauer auf die Oberflächenrauheit. Die anderen Parameter sind jeweils auf die eingegebenen Stufen eingestellt. 184

Abbildung 8-13: Einfluss der Frequenz auf die Oberflächenrauheit. Die anderen Parameter sind jeweils auf die eingegebenen Stufen eingestellt. 185

Abbildung 8-14: Einfluss des Vorschubs auf die Oberflächenrauheit. Die anderen Parameter sind jeweils auf die eingegebenen Stufen eingestellt. 185

Abbildung 8-15: Einfluss des Drucks auf die Oberflächenrauheit. Die anderen Parameter sind jeweils auf die eingegebenen Stufen eingestellt. 185

Abbildung 8-16: Mit eFAST berechnete normierte Sensitivitätsindizien – erster Ordnung (links) und total (rechts) – der Mittenrauheit für die untersuchten Werkstofflegierungen 189

Abbildung 9-1: Vergleich der normierten Sensitivitätsindizien der drei Gusseisenwerkstoffe 194

Abbildung 9-2: Modellierungssystematik und Berechnungsablauf..... 197

Abbildung 9-3: Verhältnis der experimentell ermittelten und simulierten Module von der Impedanz der Phasengrenzfläche für die untersuchten Gusseisenwerkstoffe bei unterschiedlichen Taktzyklen..... 200

Abbildung 9-4: Spezifischer Materialabtrag der Gusseisenwerkstoffe in $NaNO_3$-Elektrolyten bei pH 7 201

Abbildung 9-5: Vergleich der experimentellen und simulierten Stromverläufe für den Satz 2..... 202

Abbildung 9-6: Definition der Bearbeitungsaufmaße an der Oberfläche der Anode..... 204

Abbildung 9-7: Strategische Vorgehensweise zur optimalen Auslegung der Prozessparameter bei Endbearbeitungsvorgängen 205

Abbildung 9-8: Prozessablauf bei aufeinanderfolgenden Grob- und Endbearbeitungsvorgängen..... 206

Abbildung 9-9: Strategische Vorgehensweise zur optimalen Auslegung der Prozessparameter bei Grobbearbeitungsvorgängen..... 207

Abbildung 9-10: Strategische Vorgehensweise zur optimalen Prozessauslegung..... 208

Abbildung 9-11: Experimentelle Ergebnisse des ausgewählten Fallbeispiels 211

Abbildung 9-12: REM-Aufnahmen von der Werkzeugelektrode der innengespülten Vorrichtung nach 10 Bearbeitungsvorgängen von $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ (a), $G_{Sp/Fe}$ (b) und $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ (c) in $NaNO_3$ unter folgenden Prozessbedingungen: pH = 7; U = 9 V; t_{on} = 5 ms; f = 50 Hz; v = 0,11 mm/min; P = 3,50 bar. Ein Bearbeitungsvorgang dauert 5 min. 213

Abbildung 9-13: Lichtmikroskopie (a, b) und REM (c, d) -Aufnahmen von der Werkzeugelektrode der innengespülten Vorrichtung nach 10 Bearbeitungsvorgängen von $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ in $NaNO_3$ unter folgenden Prozessbedingungen: pH = 7; U = 9 V; t_{on} = 5 ms; f = 50 Hz; v = 0,11 mm/min; P = 3,50 bar. Ein Bearbeitungsvorgang dauert 5 min. 214

Abbildung 9-14: EDX-Spektren und entsprechende ermittelte Zusammensetzungen an den in Abbildung 9-13 definierten Messpunkten der Werkzeugelektroden 215

Abbildung A-1: Fertigungszeichnung der Proben für die innengespülte Vorrichtung 249

Abbildung A-2: Fertigungszeichnung der Werkzeugelektrode für die innengespülte Vorrichtung..... 250

Abbildung A-3: Fertigungszeichnung der Werkzeugelektrode für die quergespülte Vorrichtung 251

Abbildung A-4: Fertigungszeichnung der Proben für die quergespülte Vorrichtung..... 252

Abbildung B-1: Untersuchungsbereich eines 2^2 (links) und 2^3 (rechts) vollfaktoriellen Versuchsplans 254

Abbildung B-2: Erläuterung der F-Verteilung von Fisher f_F für einen Faktor A nach [Sie10] 264

Abbildung D-1: Einfluss des CV-Durchlaufes auf das Auflöseverhalten der Gusseisenlegierungen bei unterschiedlichen pH-Werten 266

Abbildung D-2: Einfluss der Scangeschwindigkeit auf das Auflöseverhalten der Gusseisenlegierungen bei unterschiedlichen pH-Werten 267

Abbildung D-3: Blasenbildung bei CV-Untersuchungen unter ECM-ähnlichen Bedingungen 268

Abbildung D-4: Experimentelle und simulierte Bode-Diagramme in $NaNO_3$-Elektrolyten..... 269

Abbildung D-5: $J \cdot t^{1/2}$ gegenüber $t^{1/2}$ bei einem Potential von 6 V (vs Hg/Hg_2SO_4)..... 270

Abbildung E-1: Überprüfung der Normalverteilung von den MRR-Residuen 272

Abbildung F-1: Überprüfung der Normalverteilung von den R_a-Residuen 281

Abbildung F-2: Konturdiagramme der statistisch signifikanten Wechselwirkungen auf R_a- Teil 1. Bei dem Konturdiagramm sind jeweils die anderen Parameter auf die Stufe 0 eingestellt..... 289

Abbildung F-3: Konturdiagramme der statistisch signifikanten Wechselwirkungen auf R_a- Teil 2. Bei dem Konturdiagramm sind jeweils die anderen Parameter auf die Stufe 0 eingestellt..... 290

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 2-1: Molmasse, mögliche elektrochemische Valenz und Dichte wichtiger Legierungsbestandteile aus [För04, Maa07, Tak05] 10

Tabelle 4-1. Bezeichnung und Struktur der verwendeten Gusseisenwerkstoffe 35

Tabelle 4-2. Verwendete Chemikalien 36

Tabelle 4-3: Eingesetzte Software-Programme 36

Tabelle 4-4. Mess- und Datenerfassungssysteme 37

Tabelle 4-5. Analyse-Instrumente 38

Tabelle 5-1. Chemische Zusammensetzung der untersuchten Gusseisenlegierungen. Der Gehalt einzelner Bestandteile ist in Massenprozent angegeben. 72

Tabelle 5-2. Strukturelle Zusammensetzung der untersuchten Gusseisenlegierungen. Der Gehalt der einzelnen Phasen ist in Massenprozent angegeben. 75

Tabelle 5-3: Eingestellte Prozessparameter für die Reproduzierbarkeitsuntersuchungen an der innengespülten Vorrichtung 79

Tabelle 5-4: Eingestellte Prozessparameter zur Charakterisierung des Einflusses vom dem Anfangsspalt auf die elektrochemische Auflösung 83

Tabelle 6-1: Untersuchungsrandbedingungen und -parameter für die Charakterisierung der elektrochemischen Werkstoffeigenschaften 86

Tabelle 6-2: Korrosionspotential und Korrosionsstromdichte (Mittelwert und Standardabweichung) der drei Gusseisenwerkstoffe ermittelt aus 10 Experimenten 90

Tabelle 6-3: Durchbruchpotential und Überspannung einzelner Werkstoffe bei unterschiedlichen pH-Werten und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s 95

Tabelle 6-4: Ermittelte Stromdichteabnahme und Gesamtwiderstandszunahme für unterschiedliche pH-Werte 101

Tabelle 6-5: Berechnete Modellwerte der Phasengrenzfläche von Gusseisenwerkstoffen in $NaNO_3$-Elektrolyten bei unterschiedlichen pH-Werten 106

Tabelle 7-1: Vorschubgeschwindigkeit für die jeweiligen Materialen 116

Tabelle 7-2: Konstante Prozessparameter 116

Tabelle 7-3: Minimale und maximale Valenzen für die theoretischen Berechnungen 123

Tabelle 7-4: Berechnete Koeffizienten für die Modellierung der Polarisationsspannung 127

Tabelle 7-5: Original und kodierte Stufen für die untersuchten Prozessparameter 140

Tabelle 7-6: Eingesetzte Parametersätze für die Modellvalidierung 144

Tabelle 7-7: Vergleich der experimentellen (MRR) und berechneten ($\widehat{MRR}$) Ergebnisse für die Abtraggeschwindigkeit zur Modellvalidierung 144

Tabelle 7-8: Signifikante Prozessparameter und -wechselwirkungen auf MRR 145

Tabelle 7-9: Maximal erreichbare Abtraggeschwindigkeit (berechnet und gemessen) der jeweiligen Werkstoffe und deren entsprechenden Bearbeitungsparameter 158

Tabelle 7-10: Verwendete Frequenzen für die eFAST-basierte Sensitivitätsanalyse von MRR 159

Tabelle 7-11: Ergebnisse der Konvergenzanalyse für einige ausgewählte Prozessparameter 160

Tabelle 8-1: Vorschubgeschwindigkeit für die jeweiligen Materialen 166

Tabelle 8-2: Konstante Prozessparameter 166

Tabelle 8-3: Originale und kodierte Stufen für die untersuchten Prozessparameter 177

Tabelle 8-4: Eingesetzte Parametersätze für die Modellvalidierung 181

Tabelle 8-5: Vergleich der experimentellen und berechneten Ergebnisse zur Modellvalidierung 181

Tabelle 8-6: Signifikante Prozessparameter und Wechselwirkungen auf R_a 182

Tabelle 8-7: Minimal erreichbare Mittenrauwert (berechnet und gemessen) der jeweiligen Werkstoffe und deren entsprechenden Bearbeitungsparameter 187

Tabelle 8-8: Eingesetzte Frequenzen für die eFAST-basierte Sensitivitätsanalyse von R_a 188

Tabelle 9-1: Anpassungskoeffizienten für die untersuchten Gusseisenlegierungen 200

Tabelle 9-2: Parametersätze für die Validierung des entwickelten schichtbasierten Modelles 202

Tabelle 9-3: Vergleich der simulierten und experimentellen Ströme beim Gleichgewichtszustand 203

Tabelle 9-4: Berechneter Parametersatz für den Endbearbeitungsvorgang für das ausgewählte Fallbeispiel 209

Tabelle 9-5: Berechneter Parametersatz für den Grobbearbeitungsvorgang für das ausgewählte Fallbeispiel 210

Tabelle 9-6: Berechnete Aufmaße und Prozessdauer für das ausgewählte Fallbeispiel 210

Tabelle 9-7: Berechnete Standardabweichung der entwickelten Modellierungen 212

Tabelle 9-8: Parametersatz für die Charakterisierung des Werkzeugverschleißes 213

Tabelle A-1: Technische Daten des Teilkomponenten PEMMechanic 247

Tabelle A-2: Technische Daten des Teilkomponenten PEMAqua 248

Tabelle A-3: Technische Daten des Teilkomponenten PEMPower 248

Tabelle B-1: Bedingungen auf α und n_0 für Drehbarkeit, Pseudo-Orthogonalität und gleichmäßige Präzision 260

Tabelle B-2: Allgemeine Darstellung der ANOVA-Tabelle 264

Tabelle C-1: Gemessene vorbearbeitete Probengeometrien vor den PECM-Untersuchungen 265

Tabelle E-1: Versuchsplan und -ergebnisse der Abtraggeschwindigkeitsanalyse 271

Tabelle E-2: Ergebnisse der Varianzanalyse für MRR und $G_{La/Fe-Pe}$ bei einer nichtoptimierten Modellierung 274

Tabelle E-3: Ergebnisse der Varianzanalyse für MRR und $G_{Sp/Fe}$ bei einer nichtoptimierten Modellierung 275

Tabelle E-4: Ergebnisse der Varianzanalyse für MRR und $G_{Sp/Fe-Pe}$ bei einer nichtoptimierten Modellierung 276

Tabelle E-5: Ergebnisse der Varianzanalyse für MRR und $G_{La/Fe-Pe}$ bei einer optimierten Modellierung 277

Tabelle E-6: Ergebnisse der Varianzanalyse für MRR und $G_{Sp/Fe}$ bei einer optimierten Modellierung 278

Tabelle E-7: Ergebnisse der Varianzanalyse für MRR und $G_{Sp/Fe-Pe}$ bei einer optimierten Modellierung 279

Tabelle F-1: Versuchsplan und -ergebnisse der Mittenrauheitsanalyse 280

Tabelle F-2: Ergebnisse der Varianzanalyse für R_a und $G_{La/Fe-Pe}$ bei einer nichtoptimierten Modellierung 283

Tabelle F-3: Ergebnisse der Varianzanalyse für R_a und $G_{Sp/Fe}$ bei einer nichtoptimierten Modellierung 284

Tabelle F-4: Ergebnisse der Varianzanalyse für R_a und $G_{Sp/Fe-Pe}$ bei einer nichtoptimierten Modellierung 285

Tabelle F-5: Ergebnisse der Varianzanalyse für R_a und $G_{La/Fe-Pe}$ bei einer optimierten Modellierung 286

Tabelle F-6: Ergebnisse der Varianzanalyse für R_a und $G_{Sp/Fe}$ bei einer optimierten Modellierung ... 287

Tabelle F-7: Ergebnisse der Varianzanalyse für R_a und $G_{Sp/Fe-Pe}$ bei einer optimierten Modellierung 288

KAPITEL 1

Einleitung

1.1 Motivation und Problemstellung

In einem zunehmend wettbewerbsorientierten und globalisierten Markt, geprägt von einer immer anspruchsvolleren Konsumgesellschaft, werden Unternehmen laufend vor eine scheinbar unlösbare Herausforderung gestellt: die Produktion stets leistungsfähigerer Produkte bei gleichzeitiger Reduzierung der Herstellungskosten und Aufrechterhaltung eines mindestens gleichwertigen Qualitätsstandards. Mechanische Komponenten müssen höhere Anforderungen erfüllen, sollen aber dennoch längere Standzeiten aufweisen. Parallel dazu werden die Ressourcen knapper, was einen effizienteren Materialeinsatz erfordert. Besonders betroffen sind hier die Bereiche der sogenannten Spitzentechnologie wie die Chemie, Robotik oder Medizin.

Um diese sich widersprechenden Ziele zu erreichen, gewinnt Produktdesign zunehmend an Bedeutung in der Entwicklungskette. Geometrien werden laufend komplexer bzw. definierte Oberflächenstrukturen werden auf funktionelle Flächen aufgeprägt, um die Produkteigenschaften optimal auszunutzen und damit ein leistungsfähigeres System zu erzielen [Ber08, Eri00, Eri02, Nak94, Pri00, Rei08, Tay98, Tun04, Urb04]. Ein markantes Beispiel hierfür ist die Bearbeitung von Hochdruckeinspritzdüsen für Dieselmotoren (siehe Abbildung 1-1).

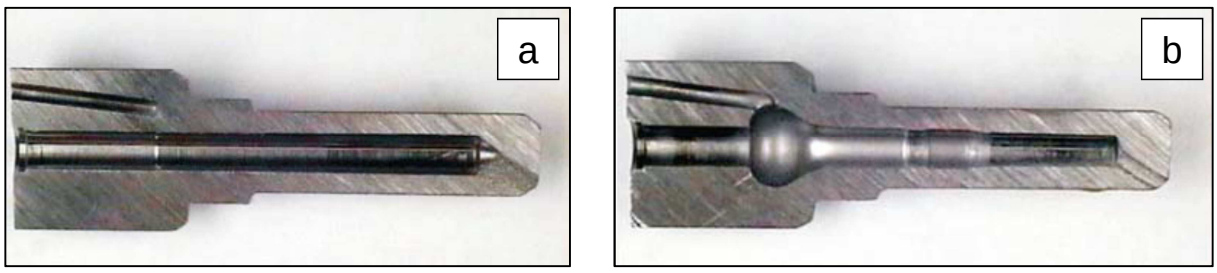


Abbildung 1-1: Querschnitt einer Hochdruckeinspritzdüse für einen Dieselmotor (Fa. Bosch) vor (a) und nach (b) der elektrochemischen Endbearbeitung [Ros05].

In der Düse soll ein kugelförmiger Hohlraum zur Verbindung beider Einspritzkanäle eingebracht werden. Dabei spielen die definiert ausgelegten Geometrien des Hohlraums – Durchmesser, Krümmungsradien, Hinterschneidungen, Oberflächengüte usw. – eine entscheidende Rolle auf das Einspritzverhalten und müssen deshalb in der Massenproduktion exakt eingehalten werden [Ros05].

Infolge dieser steigenden Produktanforderungen vergrößert sich kontinuierlich der Bedarf an einer höheren Bearbeitungsgenauigkeit und -reproduzierbarkeit. Um diesen Ansprüchen gerecht zu werden, wurde in den letzten Jahrzehnten die Fortentwicklung von Fertigungsverfahren stark vorangetrieben (siehe Abbildung 1-2), sodass aktuell zahlreiche unterschiedliche Fertigungsverfahren zur präzisen Herstellung von komplexen Geometrien und definierten Strukturen zur Verfügung stehen [Qua00, Rai97, Tim99]:

- konventionelle Verfahren wie Drehen, Fräsen oder Schleifen,
- unkonventionelle Verfahren wie Lithografie und Funkenerosion,
- generative Verfahren wie metallisches 3D-Drucken.

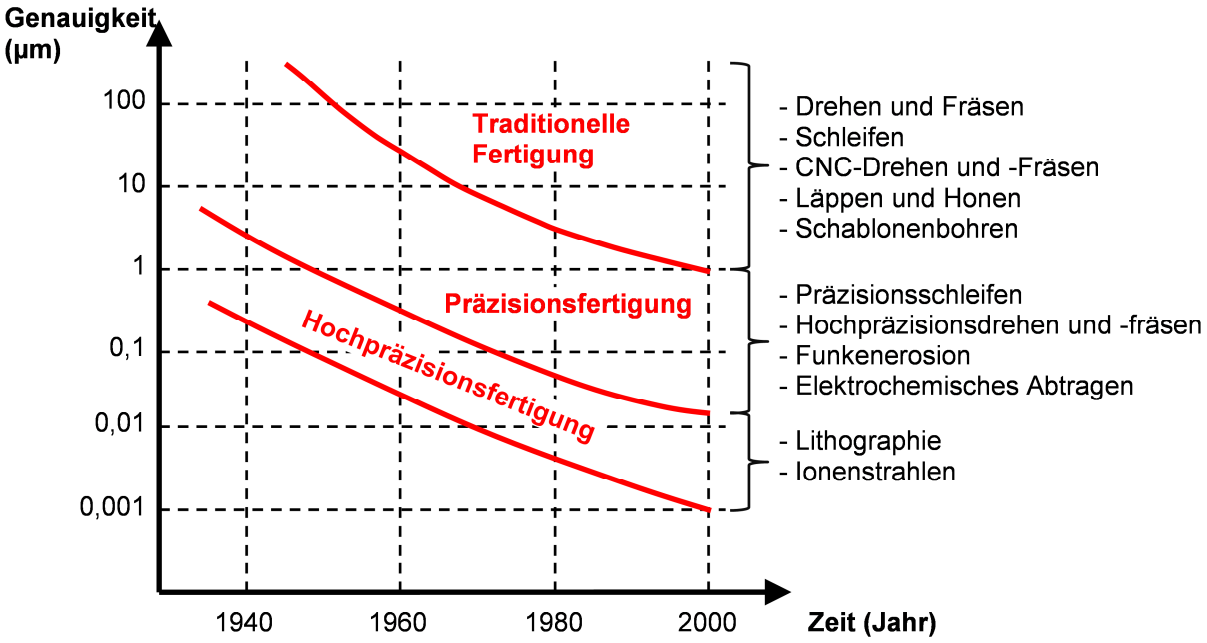


Abbildung 1-2: Entwicklung der erreichbaren Bearbeitungsgenauigkeit von einigen Fertigungsverfahren nach [Bha15] und [Tan83]

In der Praxis können allerdings Verfahren, aufgrund der gekoppelten Anforderungen an Wirtschaftlichkeit, Produktstandzeit und Bearbeitungsgenauigkeit, an ihre Grenzen stoßen. Funkenerosion (engl. electro discharge machining, Abk. EDM) hat sich z.B. für die präzise Herstellung bestimmter industrieller Serienprodukte etabliert [Ber08]. Bei diesem Verfahren erfolgt ein thermischer Abtrag, bei dem die an der Wirkstelle erforderliche Wärme durch elektrische Funkenentladung auf das Werkstück übertragen wird. Hauptnachteil dieses Verfahrens ist, neben dem Verschleiß der Werkzeugelektrode, welche hohe Werkzeugkosten verursacht, die Bildung von thermisch beeinflussten Zonen mit Gefügeänderung an der

Materialoberfläche – sogenannte „weiße Schichten“ – bedingt durch die hohe lokale Temperaturerhöhung bei den elektrischen Entladungen [Ho03]. Diese weißen Schichten sind sehr bröckelig, was zu einer Schwächung des Materials und dessen mechanischen Eigenschaften führt [Kru95]. Darüber hinaus bewirkt die lokale Erwärmung Eigenspannungen, welche Mikrorisse an der Materialoberfläche erzeugen und die Lebensdauer von Bauteilen stark reduzieren können (siehe Abbildung 1-3a).

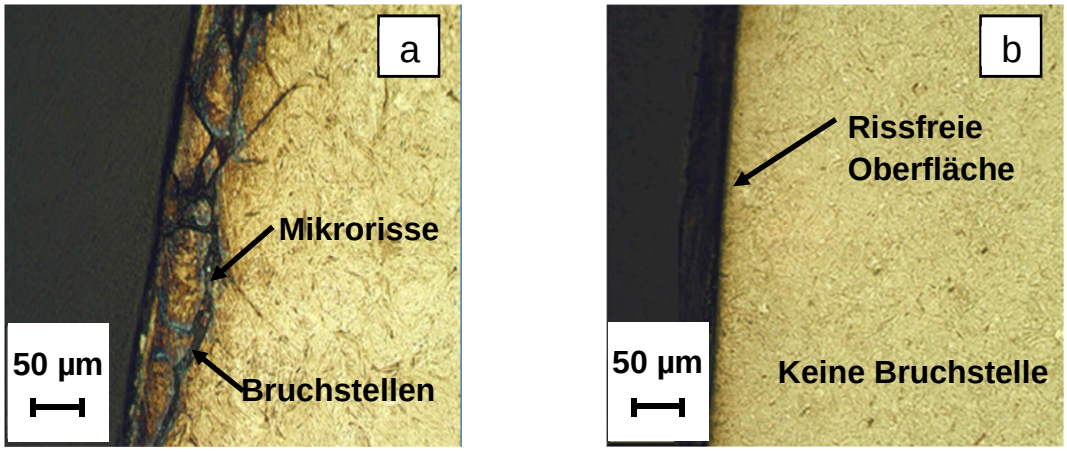


Abbildung 1-3: Oberflächenbeschaffenheit eines mittels Funkenerosion (a) und gepulster elektrochemischer Bearbeitung (b) gefertigten Zahnrades nach 20 Millionen Belastungszyklen [MPB14].

Um die Werkzeugkosten zu senken, die Eigenschaften der Produkte zu verbessern und somit wettbewerbsfähig zu bleiben, können Unternehmen für ihre spezifischen Anwendungen den Einsatz alternativer Fertigungsverfahren in Erwägung ziehen bzw. umsetzen. Die französische Firma MPB – Mécanique de précision du Barrois, welche auf Präzisionsfertigung spezialisiert ist, hat bspw. die EDM-Fertigung von Zahnrädern auf gepulste elektrochemische Bearbeitung umgestellt und konnte somit eine gleichzeitige Senkung der Werkzeugkosten und Steigerung der Produktstandzeit (siehe Abbildung 1-3b) bei gleichbleibender Fertigungsgenauigkeit erzielen. Diese Bearbeitungsmethode ermöglicht es, die mit Funkenerosion verbundenen Nachteile zu umgehen, und hat bereits vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in der industriellen Produktion gefunden [Dat00, Dat89, McG74, Raj99]. Das elektrochemische Verfahren beruht auf dem Faraday’schen Gesetz, der ionischen Trennung der Materie. Dazu tritt bei diesem Prozess keine Gefügeveränderung auf, da prozessbedingt weder thermische noch mechanische Belastungen stattfinden. Die Standzeit elektrochemisch hergestellter Produkte fällt im Vergleich zu funkenerosiv hergestellter Komponenten wesentlich höher aus (siehe als Beispiel Abbildung 1-3) [MPB14].

Vor diesem technologischen Hintergrund entstand das EU-Verbundprojekt *Initiative Precise - Initiative zur Optimierung der Präzisen Elektrochemischen Prozesse für Industrielle Serienfertigung in der Großregion.* Das Ziel dieses EU-Projektes ist der Ausbau des Wissens in der Präzisionsformgebung durch elektrochemische Bearbeitung und den Technologietransfer in die mittelständische regionale

Wirtschaft. Die Möglichkeit elektrochemische Bearbeitung als Alternativverfahren zur Produktherstellung bzw. –strukturierung einzusetzen, steht ebenfalls im Fokus des Forschungsvorhabens. Ein Teilziel dieses EU-Projektes ist die Schaffung einer gesicherten wissenschaftlichen Wissensbasis für die Bearbeitung neuer sowie industrienaher Materialien mittels gepulster elektrochemischer Fertigung. Ein Arbeitspaket beschäftigt sich insbesondere mit der ausführlichen Charakterisierung der Auflöseeigenschaften und Oberflächenausbildung von Gusseisenwerkstoffen.

Gusseisenlegierungen sind entscheidend im Bereich der Fertigungstechnologie und werden in nahezu allen Bereichen der Spitzentechnologie eingesetzt. Deren Anwendungen reichen bspw. von Motorkomponenten – Getriebegehäusen oder Kurbelwellen – bis zu Pumpen, Verdichtern oder Rotornaben hin [Ber08]. Trotz der kontinuierlichen Entwicklung neuartiger Materialien, welche im direkten Wettbewerb mit Gusseisen stehen, bleiben diese Werkstoffe wegen einer Vielzahl guter mechanischer Eigenschaften im Verhältnis zu ihren niedrigen Herstellungskosten [Ber08, Mer02, NN04] weiterhin ein Schlüsselwerkstoff der Unternehmen [Mer02]. Zu diesen mechanischen Eigenschaften zählen beispielsweise ein hohes Dämpfungsvermögen, eine große Duktilität, eine gute Schlagzähigkeit sowie eine hervorragende Wärmeleitfähigkeit [Ber08, NN04].

1.2 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Die vorliegende Arbeit verfolgt das Gesamtziel, die gepulste elektrochemische Bearbeitung von gängigen Gusseisenlegierungen in Natriumnitratelektrolyten zu charakterisieren. Die Ermittlung und Analyse der Auflöseeigenschaften sowie des erzeugten Oberflächenzustandes stehen dabei im Vordergrund. Der Fokus wird auf einen anwendungsorientierten Ansatz gesetzt, d.h., die Forschungsergebnisse sollen für Bearbeitungsvorgänge an Serienanlagen unter industriellen Bedingungen übertragbar sein. Neben der ausführlichen Charakterisierung der elektrochemischen Werkstoffeigenschaften sowie der im Prozess stattfindenden Reaktionsmechanismen sollen ebenfalls die Einflüsse der für das Verfahren relevanten Prozessparameter analysiert werden. Die grundlegenden Eigenschaften der Materialauflösung sowie die daraus resultierende Oberflächenausbildung werden anhand physikochemischer und statistischer Analysestrategien charakterisiert. Aus den gewonnenen Ergebnissen sollen Modelle abgeleitet werden, mit welchen das Bearbeitungsergebnis für unterschiedliche Prozessbedingungen vorhergesagt und optimiert werden kann. Eine Systematik zur optimalen Prozessauslegung soll letztendlich entwickelt werden.

Die Arbeit ist in zehn Kapitel gegliedert. In Kapitel 2 wird auf den aktuellen Stand der Erkenntnisse eingegangen. Dabei werden die relevanten Begriffe und die theoretischen Grundlagen der elektrochemischen Bearbeitung eingeführt sowie die bislang erzielten und veröffentlichten Ergebnisse zur elektrochemischen Auflösung von Gusseisenwerkstoffen detailliert präsentiert.

Auf Basis der vorhandenen Erkenntnisse und der identifizierten Forschungsdefizite wird in Kapitel 3 eine Untersuchungsstrategie bzw. -systematik für diese Forschungsarbeit zugrunde gelegt.

In Kapitel 4 gelangen die experimentellen Randbedingungen der Untersuchungen zur Präsentation. Dabei wird insbesondere auf die zwei eingesetzten Untersuchungsmethoden der statistischen Versuchsplanung und der Sensitivitätsanalyse eingegangen.

Nach diesen theoretischen Kapiteln beschäftigt sich das Kapitel 5 mit der strukturellen Charakterisierung der untersuchten Gusseisenlegierungen sowie der Eignung der eingesetzten Versuchsapparaturen für das weitere Forschungsvorhaben. Im Rahmen der Untersuchungen werden insbesondere die Reproduzierbarkeit der Experimente bewertet und wichtige Verfahrensmerkmale hinsichtlich Prozessstabilität ausgelegt.

In Kapitel 6 werden die elektrochemischen Werkstoffeigenschaften anhand von grundlegenden Verfahren der Elektrochemie untersucht. Dabei wird sowohl das Grundverhalten einzelner Werkstoffe als auch das Verhalten unter ECM-ähnlichen Bedingungen ermittelt. Aus den gewonnen Ergebnissen wird die Struktur der Phasengrenzfläche zwischen Material und Elektrolytlösung beschrieben und modelliert.

Kapitel 7 und 8 beschäftigen sich mit der gepulsten elektrochemischen Auflösung und Oberflächenausbildung der Werkstoffe. Basierend auf verschiedenen Grundcharakterisierungen, der statistischen Versuchsplanung und der Sensitivitätsanalyse werden die Einflüsse der Werkstoffstrukturen und der Prozessparameter abgeleitet. Parallel dazu wird ein empirisches phänomenologisches Modell entwickelt, mit welchem es möglich ist, die Auflösegeschwindigkeit und die erzielte arithmetische Mittenrauheit vorauszusagen.

In Kapitel 9 wird eine Strategie entwickelt, um die Modelle zur optimalen Prozessauslegung zu kombinieren, damit die gewünschte Oberflächenausbildung bei der schnellstmöglichen Bearbeitung stattfinden kann und der Prozess somit effizient gestaltet wird.

Im abschließenden Kapitel 10 werden die gewonnenen Ergebnisse zusammengefasst.

KAPITEL 2

Stand der Forschung und Technik

2.1 Theoretische Grundlagen der Elektrochemie

Zum Verständnis der verwendeten Zusammenhänge bzw. erzielten Ergebnisse werden in diesem Unterkapitel theoretische Grundlagen der Elektrochemie vorgestellt. Diese sind allerdings in keiner Weise vollständig aufgeführt. Bei Bedarf bzw. Interesse wird auf einige Standardwerke der Elektrochemie [Ham05, Kae11, Ple90] bzw. zur elektrochemischen Bearbeitung [Klo07, McG74, Wil71] verwiesen.

2.1.1 Elektrochemische Metallauflösung

2.1.1.1. Elektrochemische Reaktionen

Das elektrochemische Abtragen beruht auf der Auflösung eines anodisch polarisierten Werkstückes in einem elektrisch leitenden Medium. In einer elektrochemischen Zelle (Abbildung 2-1) werden zwei Elektroden mit einer externen Spannungsquelle verbunden und in eine Elektrolytlösung getaucht.

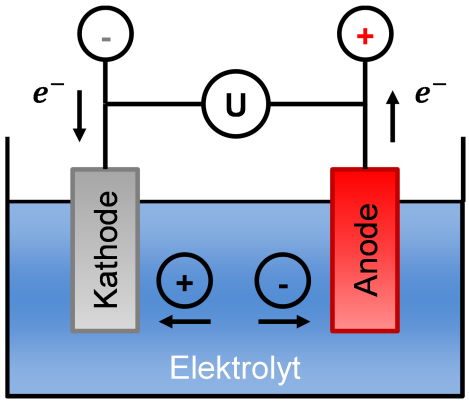


Abbildung 2-1: Prinzip und Aufbau einer elektrochemischen Zelle (nach [Cze10])

Im Elektrolyten dissoziiert das Salz und liegt in Form getrennter Kationen und Anionen vor. Weiterhin dissoziiert in einem geringeren Umfang Wasser zu Wasserstoff- und Hydroxidionen. Aufgrund der angelegten Potentialdifferenz entsteht im Elektrolyten ein elektrisches Feld, welches zur Wanderung der Ionen und folglich zur Entstehung eines elektrischen Stromes führt. Die Kationen wandern zur Kathode und die Anionen zur Anode. Folgende Prozesse treten auf:

- an der Anode findet eine Auflösung der metallischen Elektrode statt,
- an der Kathode wird eine Gasentwicklung festgestellt,
- im Elektrolyten kann eine Niederschlagsbildung beobachtet werden.

Diese Beobachtungen können durch folgende chemische Teilreaktionsgleichungen beschrieben und quantifiziert werden (Abbildung 2-2).

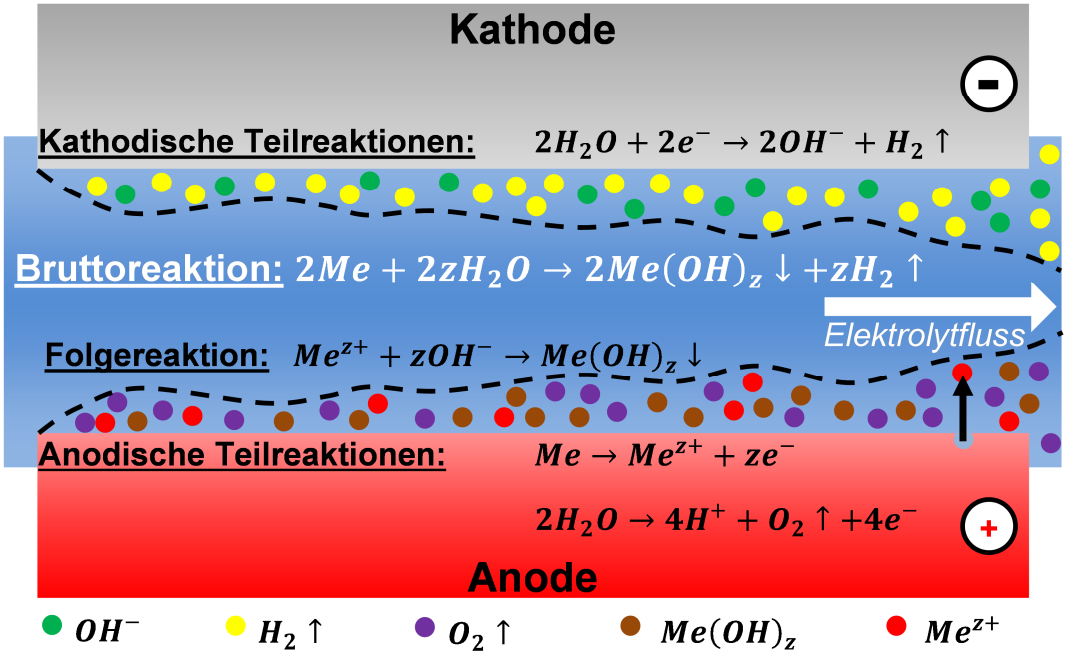


Abbildung 2-2: Elektrochemische Vorgänge während des Bearbeitungsprozesses (nach [Reb15])

An der Oberfläche der Anode

An der Anode wird das Metall oxidiert, die Metallionen gehen unter Abgabe von Elektronen in Lösung:

$$Me \rightarrow Me^{z+} + z \cdot e^- \qquad \text{(Gl. 2.1)}$$

Dabei entspricht z der Valenz der entstehenden Metallionen, welche ebenso Oxidationszahl genannt wird und gleichzeitig der Anzahl der abgegebenen Elektronen entspricht.
Parallel zu Gl. 2.1 findet in Abhängigkeit von der angelegten Spannung eine Wasserelektrolyse statt, wodurch elementarer gasförmiger Sauerstoff gebildet wird:

$$2 \cdot H_2O \rightarrow 4 \cdot H^+ + 4 \cdot e^- + O_2 \uparrow \qquad \text{(Gl. 2.2)}$$

Die Sauerstoffentwicklung bewirkt eine gleichzeitige Bildung von H^+-Ionen, welche zu einer lokalen Erniedrigung des pH-Wertes in der Elektrolytlösung führen. Die entstehenden Sauerstoffblasen lösen eine lokale Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit des Elektrolyten aus. Die elektrochemische Metallauflösung ist somit stark von den elektrisch angelegten Potentialen abhängig.

An der Oberfläche der Kathode

An der Kathode findet ebenfalls eine Elektrolyse statt. Die Wassermoleküle werden nach folgender Reaktion zu Wasserstoffgas reduziert:

$$2 \cdot H_2O + 2 \cdot e^- \rightarrow 2 \cdot OH^- + H_2 \uparrow \quad \text{(Gl. 2.3)}$$

In nitratbasierten Elektrolyten können die NO_3^--Ionen theoretisch zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten – bspw. Ammonium, Nitrit, Ammoniak – reduziert werden. Einige mögliche Reaktionen sind hier gelistet [För04, Ros05]:

$$NO_3^- + 7 \cdot H_2O + 8 \cdot e^- \rightarrow NH_4^+ + 10 \cdot OH^- \quad \text{(Gl. 2.4)}$$

$$NO_3^- + 2 \cdot H^+ + 2 \cdot e^- \rightarrow NO_2^- + H_2O \quad \text{(Gl. 2.5)}$$

$$NO_3^- + 6 \cdot H_2O + 8 \cdot e^- \rightarrow NH_3 + 9 \cdot OH^- \quad \text{(Gl. 2.6)}$$

Die tatsächlich auftretenden kathodischen Teilreaktionen sind allerdings stark von dem verwendeten Elektrolytsystem (Zusammensetzung, pH usw.) sowie dem Kathodenmaterial abhängig [Ros05]. Voruntersuchungen zur elektrochemischen Bearbeitung von Gusseisenwerkstoffen [Web12, Web13] haben eine starke Wasserstoffentwicklung an der Kathode gezeigt. Daraus kann geschlossen werden, dass die Wasserelektrolyse die Hauptreaktion an der Kathode darstellt.

In dem Elektrolyten

Durch eine Folgereaktion im Elektrolyten können die Metall- und Hydroxidionen Metallhydroxide bilden:

$$Me^{z+} + z \cdot OH^- \rightarrow Me(OH)_z \downarrow \quad \text{(Gl. 2.7)}$$

Die Bruttoreaktionsgleichung des Gesamtsystems lässt sich dementsprechend ableiten:

$$2 \cdot Me + 2z \cdot H_2O \rightarrow 2 \cdot Me(OH)_z \downarrow + z \cdot H_2 \uparrow \quad \text{(Gl. 2.8)}$$

Während der elektrochemischen Bearbeitung wird eine hohe Strömungsgeschwindigkeit für den Elektrolytfluss angelegt, sodass die kathodisch entstehenden Reaktionsprodukte die anodischen Teilreaktionen kaum bzw. nicht beeinflussen. Daher finden im Folgenden allein die anodischen Teilreaktionen Berücksichtigung.

2.1.1.2. Quantitative Berechnung der anodischen Metallauflösung

Die quantitative Berechnung des anodischen Metallabtrags wurde zum ersten Mal 1834 von Faraday formuliert [Bru11, Wil71]. Das nach ihm genannte Faraday'sche Gesetz stellt für ein Element den Zusammenhang zwischen den insgesamt im System geflossenen elektrischen Ladungen Q und der theoretischen Gewichtsabnahme m_{theo} dar:

$$m_{theo} = \frac{M}{F \cdot z} \cdot Q = \frac{M}{F \cdot z} \cdot \int_0^t I(t) \cdot dt \qquad \text{(Gl. 2.9)}$$

Dabei bezeichnet M die Molmasse des aufgelösten Elements, z die Valenz des entstehenden Metallions und F die Faradaykonstante. Die Anzahl der elektrischen Ladungen hängt dabei von der Entwicklung des während des Metallabtrags fließenden Stromes I sowie von der Prozesszeit t ab.

Für eine elektrochemische Bearbeitung unter einem konstanten Strom kann (Gl. 2.9) wie folgt vereinfacht werden:

$$m_{theo} = \frac{M}{F \cdot z} \cdot I \cdot t \qquad \text{(Gl. 2.10)}$$

Die möglichen Valenzen sowie die Molmasse und die Dichte sind für gängige und für diese Arbeit relevante Elemente in Tabelle 2-1 zusammengefasst.

Tabelle 2-1: Molmasse, mögliche elektrochemische Valenz und Dichte wichtiger Legierungsbestandteile aus [För04, Maa07, Tak05]

Element	Chemische Bezeichnung	Molmasse M (g/mol)	Elektrochemische Valenz z	Dichte ρ (g/cm^3)
Chrom	Cr	52,00	2, 3, 6	7,19
Eisen	Fe	55,58	2, 3	7,86
Kohlenstoff	C	12,01	1, 2	3,51
Kupfer	Cu	63,55	1, 2	8,93
Mangan	Mn	54,92	2, 4, 6	7,21
Nickel	Ni	58,70	2, 3	8,90
Phosphor	P	30,97	3, 4, 5	1,82
Schwefel	S	32,07	2, 4, 6	2,07
Silizium	Si	28,09	1, 2, 3, 4	2,33

Die für die Berechnung zu berücksichtigende Valenz hängt von den elektrochemischen Randbedingungen der Metallauflösung ab. Je nach verwendetem Elektrolytsystem sind unterschiedliche Oxidationsstufen möglich (bspw. Bildung von Fe^{2+} und Fe^{3+} bei der Auflösung von Eisen).

Durch Verwendung der Werkstoffdichte ergibt sich das theoretisch abgetragene Materialvolumen V_{theo} :

$$V_{theo} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{M}{F \cdot z} \cdot I \cdot t \qquad \text{(Gl. 2.11)}$$

In industriellen Anwendungen kommen quasi keine reinen Werkstoffe zum Einsatz, sondern Legierungen, welche sich aus mehreren Elementen zusammensetzen. In diesem Fall können die gesamten theoretischen Gewichts- bzw. Volumenabnahmen, $m_{theo,Leg}$ und $V_{theo,Leg}$, als die Überlagerung der Massen- bzw. Volumenverluste einzelner Elemente berechnet werden [Klo07]:

$$m_{theo,Leg} = \sum_{i=1}^{n} \frac{p_i}{100} \cdot \frac{M_i}{F \cdot z_i} \cdot I \cdot t \qquad \text{(Gl. 2.12)}$$

$$V_{theo,Leg} = \frac{1}{\rho_{Leg}} \cdot \sum_{i=1}^{n} \frac{p_i}{100} \cdot \frac{M_i}{F \cdot z_i} \cdot I \cdot t \qquad \text{(Gl. 2.13)}$$

Dabei bezeichnen M_i, z_i und p_i die Molmasse, die Valenz sowie den Massenanteil des i-ten Elements von dem aus insgesamt n Elementen bestehenden Werkstoff. Der Zusammenhang zwischen Gewichts- und Volumenabnahme wird über die Dichte der Legierung ρ_{Leg} bestimmt.

Die Gewichts- bzw. Volumenabnahme ist direkt proportional zu der während der Auflösung transportierten Ladungsmenge. Der Proportionalitätsfaktor wird hier als spezifische Abtragmasse m_{sp} bzw. spezifisches Abtragvolumen V_{sp} bezeichnet und wie folgt definiert:

$$m_{sp} = \frac{M}{F \cdot z} \quad ; \quad V_{sp} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{M}{F \cdot z} \qquad \text{(Gl. 2.14)}$$

Diese Faktoren können auf ähnliche Weise für Legierungen definiert werden:

$$m_{sp,Leg} = \sum_{i=1}^{n} \frac{p_i}{100} \cdot \frac{M_i}{F \cdot z_i} \quad ; \quad V_{sp,Leg} = \frac{1}{\rho_{Leg}} \cdot \sum_{i=1}^{n} \frac{p_i}{100} \cdot \frac{M_i}{F \cdot z_i} \qquad \text{(Gl. 2.15)}$$

Dieser theoretische Zusammenhang gilt jedoch lediglich für die Bedingung, dass ausschließlich die in diesem Ansatz vorausgesetzten Reaktionen mit den eingesetzten elektrochemischen Valenzen z_i ablaufen [Klo07].

Aus den Gleichungen (Gl. 2.1) bis (Gl. 2.15) kann einer der Hauptvorteile der elektrochemischen Auflösung bzw. Bearbeitung abgeleitet werden. Die Bearbeitbarkeit eines Werkstoffes bzw. einer Legierung hängt ausschließlich von dessen elektrochemischen Eigenschaften und den auftretenden Teilreaktionen, keineswegs aber von dessen mechanischen Eigenschaften ab.

Der in den Gleichungen (Gl. 2.10) bis (Gl. 2.13) gezeigte theoretische Zusammenhang zwischen Abtrag und Ladungsmenge gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, dass die gesamten zugeführten Ladungen für abtragwirksame Reaktionen verbraucht werden, d.h., keine elektrische Ladung wird in Nebenreaktionen wie z.B. Sauerstoffbildung aufgebraucht. Dies ist in der Regel nicht der Fall, da:

- sowohl auf anodischer als auch auf kathodischer Seite Nebenreaktionen unter bestimmten Bedingungen stattfinden – siehe (Gl. 2.2) und (Gl. 2.4) bis (Gl. 2.6),
- bereits aufgelöste Metallionen oxidiert oder reduziert werden können [Lin77],
- sich bei bestimmten Potentialen auf der anodischen Elektrodenoberfläche eine Oxidschicht bilden kann [Ham05, Kae11].

Um diese Diskrepanz zwischen theoretischem und praktischem bzw. experimentellem Abtrag zu quantifizieren, wird der elektrochemische Wirkungsgrad η, welcher das Verhältnis der tatsächlichen zu der theoretischen Auflösung darstellt, eingeführt:

$$\eta = \frac{m_{exp}}{m_{theo}} = \frac{V_{exp}}{V_{theo}} = \frac{m_{sp,exp}}{m_{sp,theo}} = \frac{V_{sp,exp}}{V_{sp,theo}} \qquad \text{(Gl. 2.16)}$$

Dabei entsprechen m_{exp}, $m_{sp,exp}$ und $m_{sp,theo}$ dem experimentellen, experimentellen spezifischen und theoretischen spezifischen Massenverlust und V_{exp}, $V_{sp,exp}$ und $V_{sp,theo}$ jeweils dem experimentellen, experimentellen spezifischen und theoretischen spezifischen Volumenverlust.

Der Wirkungsgrad, auch als Stromausbeute der elektrochemischen Reaktion bezeichnet, wird auf gleiche Weise für die elektrochemische Auflösung von Legierungen definiert.

2.1.2 Elektrochemische Bearbeitung - ECM

2.1.2.1. Einteilung des Verfahrens

Die elektrochemische Bearbeitung (engl. electrochemical machining, Abk. ECM) beruht auf dem Prinzip der im Abschnitt 2.1.1 definierten elektrochemischen Metallauflösung und zählt nach DIN8580 [DIN03a] zu den trennenden Fertigungsverfahren der Hauptgruppe 3, bei denen der Zusammenhalt eines Werkstoffes vermindert wird. Weiterhin zählt die elektrochemische Bearbeitung zu den abtragenden Verfahren der Gruppe 3.4, welche sich durch eine nichtmechanische Werkstoffbearbeitung auszeichnen (siehe Abbildung 2-3).

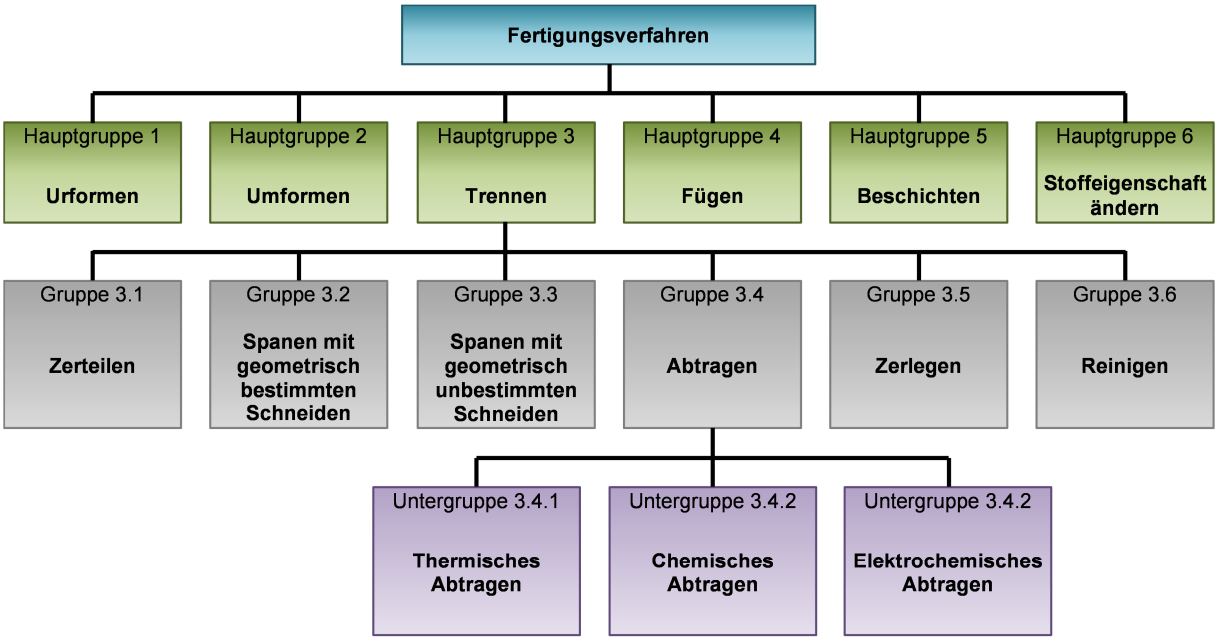


Abbildung 2-3: Einteilung der Fertigungsverfahren nach DIN 8580 [DIN03a]

In der DIN8590 [DIN03b] werden die spezifischen Arten der elektrochemischen Bearbeitung in Ätzen, Oberflächenabtragen und Formabtragen unterteilt und in die Kategorien mit und ohne äußere Energiequelle eingeordnet. Das Oberflächen- und das Formabtragen werden als abtragende Fertigungsverfahren mit externer Energiequelle, welche auf hohe Stromdichten basieren, klassifiziert. Diese hohen Stromdichten stellen diesbezüglich die entscheidende Kenngröße dar und resultieren aus kleinen Bearbeitungsspalten zwischen Werkstück- und Werkzeugelektrode und hoher Strömungsgeschwindigkeit der Elektrolytlösung. Beim elektrochemischen Oberflächenabtragen wird mit maximal 3 A/cm² gearbeitet, während bei dem Formabtragen eine Mindeststromdichte von 10 A/cm² vorausgesetzt wird. Eine detaillierte Verfahrensbeschreibung mit Begriffsdefinitionen und Praxisbeispielen sowie Ansätzen und Vorgaben zur Behandlung und Entsorgung der Elektrolytlösung wurden vom Verein Deutscher Ingenieure zusammengestellt und können den entsprechenden VDI-Richtlinien [VDI09, VDI72, VDI93] entnommen werden.

2.1.2.2. Prinzip der elektrochemischen Bearbeitung

Die elektrochemische Bearbeitung ist ein unkonventionelles abbildendes Fertigungserfahren, welches auf der im Abschnitt 2.1.1 beschriebenen ionischen Trennung der Materie beruht. Dabei wird eine elektrische Spannung – üblicherweise 10 bis 25 V [Raj13] – zwischen der kathodischen Werkzeugelektrode und der anodisch geschalteten Werkstückelektrode angelegt (siehe Abbildung 2-4; Schritt 1). Die Geometrie der negativ geschalteten Werkzeugelektrode wird durch eine konstante Vorschubgeschwindigkeit der Kathode nahezu spiegelbildlich auf die Oberfläche des Werkstückes übertragen [Hin13, Raj99] (siehe Abbildung 2-4; Schritt 2). Die Abbildung erfolgt allerdings nie eins zu eins, da ein Bearbeitungsspalt zwischen beiden Elektroden stets bestehen muss, damit die elektrochemischen Reaktionen bzw. die elektrochemische Metallauflösung stattfinden können (siehe Abbildung 2-4; Schritt 3). Der Elektrolyt besitzt eine hohe Strömungsgeschwindigkeit – in der Regel 10 bis 60 m/s [Raj13] – damit die entstehenden Reaktionsprodukte effizient aus dem Bearbeitungsspalt abtransportiert werden können (siehe Abbildung 2-4; Schritt 4).

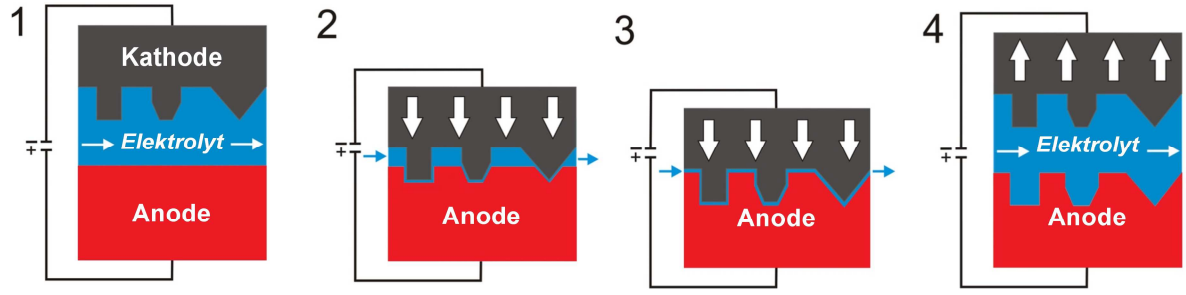


Abbildung 2-4: Prinzip der elektrochemischen Bearbeitung und Formgebung – 4 Schritte

Die Qualität des resultierenden Abbilds hängt von einer Vielzahl physikalischer und chemischer Faktoren ab [Dat81, Hin13, McG74, Raj98, Raj99, Ros05, Sil03, Wil71]. Dazu zählen die angelegte Spannung, der Elektrolytdruck, die Elektrolytzusammensetzung oder der pH-Wert. Diese Bearbeitungsmethode weist die Hauptvorteile auf, Materialien unabhängig von deren mechanischen Eigenschaften zu bearbeiten [Hin13] und komplexe Geometrien, welche mit konventionellen Verfahren kaum fertigbar wären, relativ einfach herzustellen [Bha02, Bha04, Mas97]. Ferner können prozessbedingte thermische und mechanische Spannungen im Werkstück vermieden werden [Hin13]. Im Vergleich zu Werkzeugen mechanischer und funkenerosiver Fertigungsverfahren verfügt die Kathode aufgrund der kontaktlosen und hitzefreien Bearbeitung über eine hohe Stabilität und eine deutlich längere Standzeit [McG74]. Schließlich hat sich ECM bei einigen industriellen Anwendungen kostengünstiger als andere Verfahren erwiesen [Klo12].

Obwohl dieses Verfahren unbestreitbare Vorteile besitzt, ist der Prozess ebenfalls mit inhärenten Nachteilen verbunden, welche dessen industriellen Einsatz noch stark einschränken. Die Werkzeugelektrode muss zwangsläufig durch eine andere Bearbeitungsmethode hergestellt werden, d.h., ohne ein geeignetes Werkzeug bleibt

das Verfahren unbrauchbar. Die Entwicklung der Werkzeuge ist sehr anspruchsvoll, da aufgrund des sich während der Bearbeitung selbst einstellenden Bearbeitungsspaltes, die entsprechende Werkzeuggeometrie schwer vorhersagbar ist. Aktuell erfolgt deren Auslegung stets iterativ [Lu14], was viel Zeit in Anspruch nimmt und folglich zu hohen Kosten führt. Ferner sind die Anschaffungskosten für die ECM-Anlage ebenfalls sehr hoch, sodass diese Technologie erst zum Einsatz gelangt, wenn alle anderen versagt haben [Cor12]. Schließlich erweist sich das Verfahren als äußerst komplex, da eine Vielzahl von Größen den Prozess beeinflussen, und verbleibt daher das Spezialgebiet einiger Experten.

Um die physikalischen Zusammenhänge zwischen den Prozessparametern und der daraus resultierenden Auflösung zu ermitteln, sollen grundlegende Beziehungen aufgestellt werden. Obwohl die Werkzeugelektrode vorwiegend eine Bewegungsrichtung besitzt und sich daraus lediglich ein die Elektrode umgebender Bearbeitungsspalt ergibt, muss zwischen einem Stirn- und Seitenspalt differenziert werden (siehe Abbildung 2-5). Der Seitenspalt entsteht dadurch, dass der Strom nicht ausschließlich durch die frontale Fläche, sondern auch durch die Seitenflächen der Kathode fließt. Der Seitenstrom ist zwar geringer als der Stirnstrom, genügt jedoch, um eine elektrochemische Auflösung zu induzieren. Dieser Seitenstrom nimmt allerdings mit wachsendem Seitenspalt rasch ab, sodass der seitliche Metallabtrag stark limitiert ist.

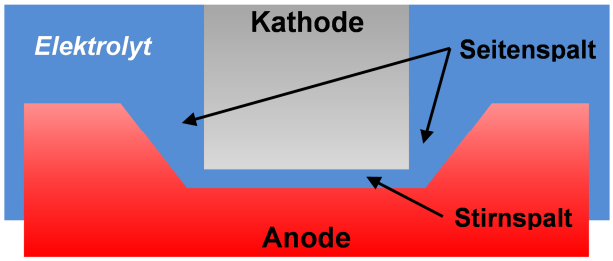


Abbildung 2-5: Stirn- und Seitenspalt während der elektrochemischen Bearbeitung

Für die Herleitung der oben genannten Beziehungen wird von einer Bearbeitung ohne Seitenspalt ausgegangen (siehe Abbildung 2-6).

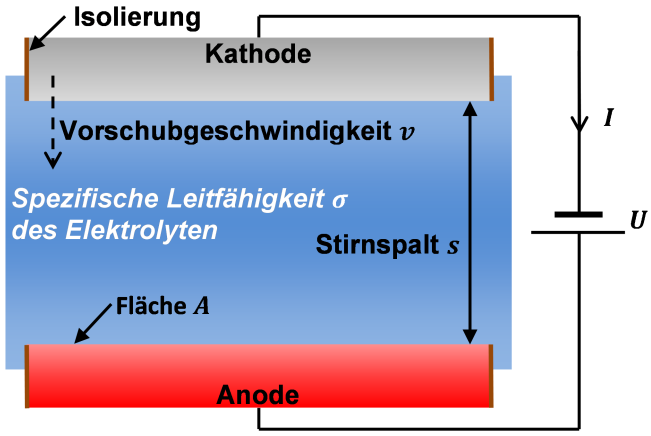


Abbildung 2-6: Systemkonfiguration zur Herleitung der grundlegenden ECM-Beziehungen

Dafür gelangen gleichgroße gegenüberliegende Elektrodenfrontflächen sowie eine elektrische Isolierung der Elektrodenseitenflächen zur Betrachtung. Unter diesen Bedingungen fließen sämtliche Ladungen durch die frontale Fläche der Anode. Nach Anlegung der Arbeitsspannung U ergibt sich in der Elektrolytlösung gemäß dem Ohm‘schen Gesetz ein elektrischer Strom I:

$$U = R \cdot I \tag{Gl. 2.17}$$

wobei der Widerstand des Elektrolyten R direkt von der spezifischen Leitfähigkeit σ, dem Stirnspalt s sowie der anodischen Elektrodenfläche A abhängig ist:

$$R = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{s}{A} \tag{Gl. 2.18}$$

Beim Zusammentragen der Gleichung (Gl. 2.17) und (Gl. 2.18) und unter Berücksichtigung der Stromdichte J lässt sich der theoretische Stirnspalt ableiten:

$$s = \frac{U}{J} \cdot \sigma \tag{Gl. 2.19}$$

Im Falle einer flächigen Bearbeitung ergibt sich das theoretisch aufgelöste Materialvolumen V_{theo} aus der Abtraggeschwindigkeit in Senkrichtung v_A, der Elektrodenfläche A und der Bearbeitungszeit t:

$$V_{theo} = v_A \cdot A \cdot t \tag{Gl. 2.20}$$

Durch Kombination der Gleichungen (Gl. 2.11), (Gl. 2.14) und (Gl. 2.20) wird eine direkte Proportionalbeziehung zwischen der Abtraggeschwindigkeit und der sich im System ergebenden Stromdichte hergestellt:

$$v_A = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{M}{F \cdot z} \cdot J \tag{Gl. 2.21}$$

Wenn sich das System stationär eingeregelt hat und kontinuierliche Senkbedingungen vorliegen, ist die Abtraggeschwindigkeit gleich der vorgegebenen Vorschubgeschwindigkeit der Werkzeugelektrode v. Dementsprechend stellt sich ein konstanter Stirnspalt, auch Gleichgewichtsspalt s_g genannt, ein welcher sich aus Gleichungen (Gl. 2.19) und (Gl. 2.21) einfach ableiten lässt:

$$s_g = \frac{U \cdot V_{sp}}{v} \cdot \sigma \tag{Gl. 2.22}$$

Der Gleichgewichtsspalt ist dementsprechend ausschließlich von den Prozessparametern, der spezifischen Leitfähigkeit der Elektrolytlösung und der Werkstoffzusammensetzung abhängig.

Diese Beziehung ist aber nur für ideale Betriebsbedingungen gültig. Wie bereits im Abschnitt 2.1.1 erwähnt, können Nebenreaktionen während der elektrochemischen Metallauflösung stattfinden, welche ein Teil der Ladungsträger für

prozessunwirksame Reaktionen aufbrauchen. Daraus ergibt sich eine Diskrepanz zwischen dem direkt proportional zu der angelegten Spannung theoretischen Sollstrom sowie dem tatsächlich im Prozess experimentell gemessenen Iststrom.

Der Iststrom entspricht dabei einer kleineren Spannung als der tatsächlich für die Bearbeitung angelegten Spannung. Dieser Spannungsunterschied kam bereits 1969 in der Literatur zur Erwähnung [Pah69] und wird als Polarisationsspannung U_{pol} bezeichnet. Die Polarisationsspannung kann weiterhin als anodische Polarisationsspannung $U_{pol,An}$ und kathodische Polarisationsspannung $U_{pol,Ka}$ unterteilt werden und ist in $NaNO_3$-Elektrolyten abhängig von der Stromdichte [Alt00, Hin13].

$$U_{pol} = U_{pol,An} + U_{pol,Ka} \quad \text{(Gl. 2.23)}$$

Die für die Metallauflösung tatsächlich effektive Spannung U_{el} ergibt sich aus der angelegten Spannung und der Polarisationsspannung:

$$U = U_{el} + U_{pol} \quad \text{(Gl. 2.24)}$$

Diese Polarisationsspannungen bzw. Spannungsabfälle können als zusätzliche Schichten an den Oberflächen der Elektroden, welche zusätzlichen Widerständen entsprechen, betrachtet werden (siehe Abbildung 2-7). Modelle zur Beschreibung dieser Schichten wurden bereits für reines Eisen [Ros05] und Gusseisen [Web15b] in $NaNO_3$ entwickelt.

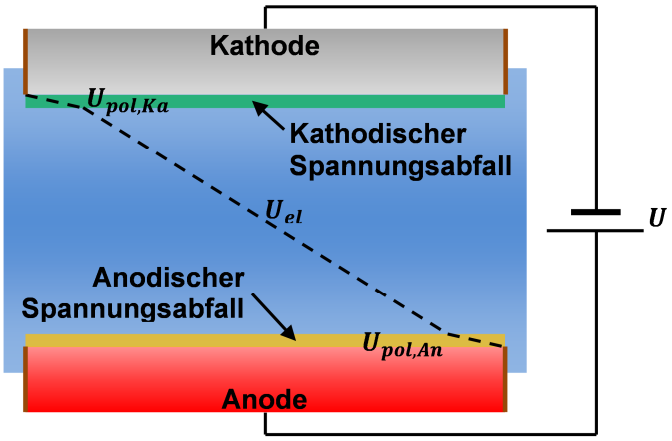


Abbildung 2-7: Definition des elektrochemischen Spannungsabfalls

Die Literatur berichtet von Schichten, welche in der Größenordnung von mehreren Nanometern bis zu wenigen Mikrometern liegen [Mos04, Ros05]. Diese Schichten können deshalb bei der Ermittlung des Gleichgewichtsspaltes vernachlässigt werden. Da allerdings nur U_{el} für die Metallauflösung verantwortlich ist, muss die Berechnung des Gleichgewichtsspaltes um den Beitrag von U_{pol} angepasst werden. Aus Gleichung (Gl. 2.22) ergibt sich somit:

$$s_g = \frac{(U - U_{pol}) \cdot V_{sp}}{v} \cdot \sigma \qquad \text{(Gl. 2.25)}$$

2.1.3 Gepulste elektrochemische Bearbeitung – PECM

Die gepulste elektrochemische Bearbeitung (engl. pulse electrochemical machining, Abk. PECM) stellt eine Weiterentwicklung der elektrochemischen Bearbeitung dar. 1972 wurde diese Bearbeitungsvariante mit gepulstem Strom von Degenhardt untersucht und beschrieben [Deg72]. 1979 beschrieben Semaschko et al. [Sem79] eine weitere Entwicklung, bei welcher zusätzlich zu einem gepulsten Strom eine mechanische Vibration der Werkzeugelektrode erfolgt. In der vorliegenden Arbeit wird unter gepulster elektrochemischer Bearbeitung eine Bearbeitung mit gepulstem Strom und oszillierender Werkzeugelektrode verstanden. Das Prinzip dieses Verfahren beruht auf drei Phasen und ist in Abbildung 2-8 dargestellt.

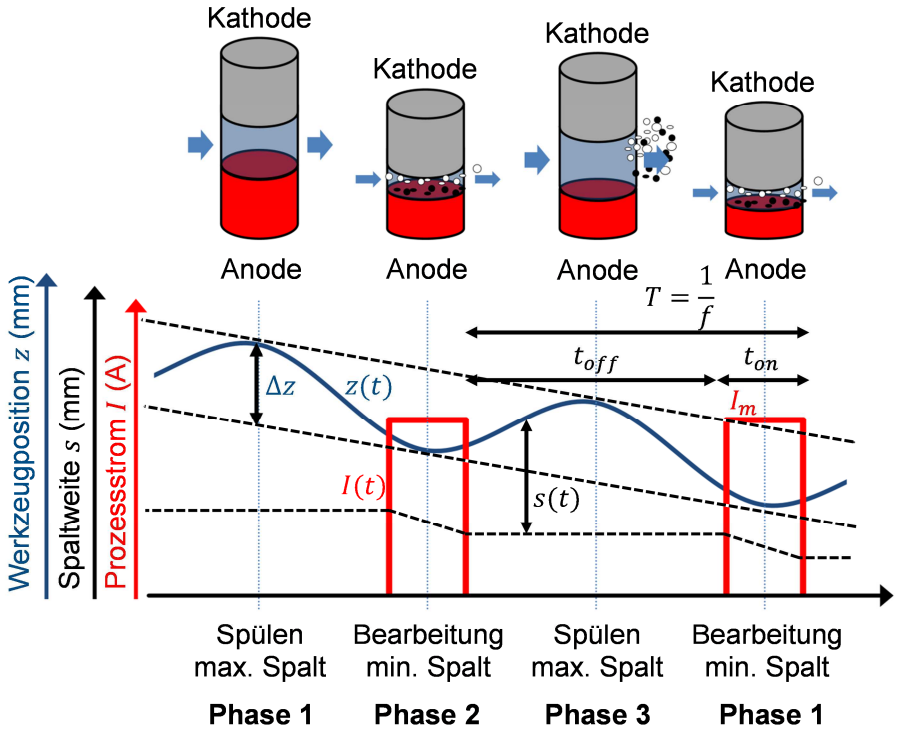


Abbildung 2-8: Ablauf des PECM-Prozesses, ähnlich [Web15b]

Phase 1

Diese Phase entspricht dem ersten Schritt des Bearbeitungsvorgangs. Während der ersten Phase ist der Bearbeitungsspalt zwischen Werkzeug und Werkstück maximal. Frischer aufbereiteter Elektrolyt kann dem Spalt optimal zugeführt werden, wodurch optimale Bearbeitungsbedingungen entstehen.

Phase 2

Um den unteren Totpunkt der mechanischen sinusförmigen Oszillation wird der Stromimpuls der Amplitude I_m und der Dauer t_{on} ausgelöst. Da zu dem Zeitpunkt der Abstand zwischen beiden Elektroden minimal ist, ist die Metallauflösung am effizientesten.

Phase 3

Während der dritten Phase wandert die Werkzeugelektrode erneut zum oberen Totpunkt. Durch diesen größeren Spalt werden die während der Auflösung entstandenen Reaktionsprodukte, welche weitere Auflösevorgänge beeinträchtigen würden, besser abtransportiert.

Nach Beginn des Bearbeitungsvorgangs (Phase 1) wiederholen sich Phase 2 und 3 konstant bei gleichzeitiger Überlagerung einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit der Werkzeugelektrode.

Die Oszillationsamplitude der Werkzeugelektrode besitzt einen entscheidenden Einfluss auf das Bearbeitungsergebnis [Ebe04]. Diese Amplitude hängt von der verwendeten Anlage ab und ist meistens konstruktiv festgelegt. Der Stromimpuls dauert üblicherweise zwischen 0,1 und 5 ms und kann dabei eine Amplitude bis zu 8.000 A erreichen. Die mechanische Schwingung und der elektrische Stromimpuls besitzen dieselbe Frequenz. Bei kommerziellen Anlagen können standardmäßig Frequenzen zwischen 10 und 60 Hz verwendet werden.

Obwohl mechanische und elektrische Frequenzen identisch sind, kann die Auslösung des Stromimpulses gegenüber dem unteren Totpunkt des Vibrators eingestellt werden. Diese sogenannte Phasenverschiebung P_{Phase} kann zwischen 0 und 100 % variiert werden und ist in Abbildung 2-9 definiert.

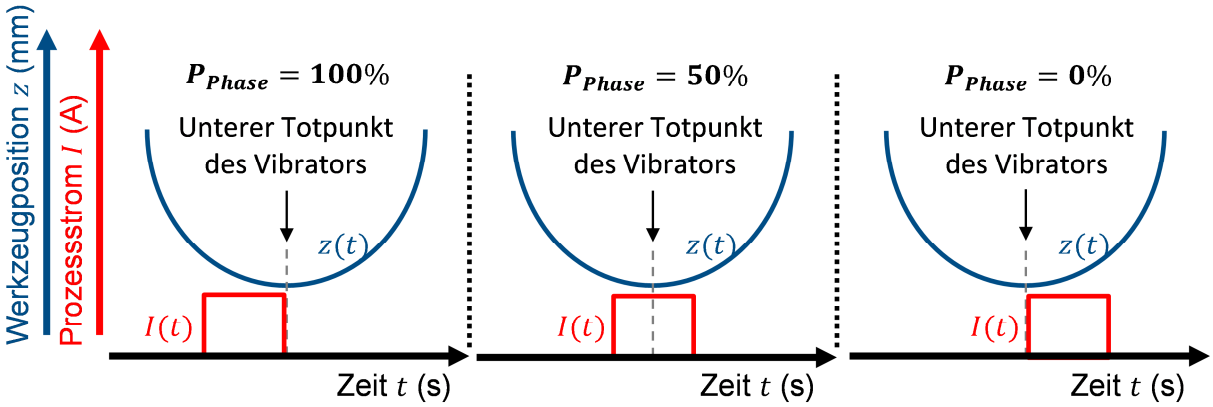


Abbildung 2-9: Phasenverschiebung zwischen dem elektrischen Stromimpuls und dem unteren Totpunkt der mechanischen Oszillation

Die zeitliche Verschiebung t_{Phase} des Stromimpulses zu dem unteren Totpunkt hängt von der eingestellten Phasenverschiebung und der Pulsdauer t_{on} ab:

$$t_{Phase} = -P_{Phase} \cdot t_{on} \quad \text{(Gl. 2.26)}$$

Die Hauptvorteile dieser Bearbeitungsmethode stellen die bessere Abführung der im Prozess entstehenden Joule'schen Wärme [Klo07] und das Erreichen erheblich kleinerer Bearbeitungsspalte als beim konventionellen ECM-Prozess dar [Raj93, Raj99]. Die Literatur verweist auf Arbeitsspalte bis zu 1 µm [Sch09]. Da bei elektrochemischen Verfahren die Bearbeitungspräzision direkt von der Spaltweite abhängt [Raj99], führt PECM zu höherer Oberflächenqualität bzw. Abbildgenauigkeit [Raj99]. Anfang 2000 wurde eine Weiterentwicklung des PECM-Verfahrens eingeführt, bei welcher kein alleiniger Stromimpuls sondern mehrere kürzere Stromimpulse – auch als Pulspaket bezeichnet – ausgelöst werden (siehe Abbildung 2-10). Unter diesen Prozessbedingungen wird der Abtransport der während der Metallauflösung entstehenden Reaktionsprodukte weiterhin verbessert und kleinere Bearbeitungsspalte als beim standardmäßigen PECM können erreicht werden, sodass die Oberflächenqualität ebenfalls verbessert wird [Klo14]. Die Literatur verweist auf erreichbare Mittenrauwerte von bis zu 20 nm, abhängig von dem bearbeiteten Material [Bur07, Klo14]. In dieser Arbeit wird jedoch ausschließlich das PECM-Verfahren ohne Pulspakete eingesetzt.

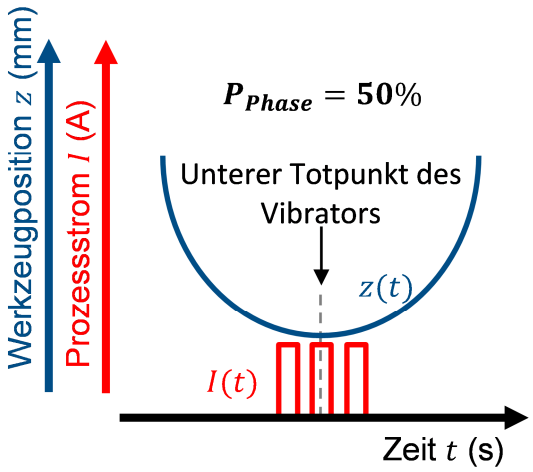


Abbildung 2-10: Prinzip des PECM-Verfahrens mit Pulspaketen

PECM weist jedoch einen bedeuteten wirtschaftlichen Nachteil auf, nämlich eine bedingt durch das elektrische Pulsen längere Bearbeitungszeit als bei ECM. Für nickelbasierte Legierungen kann bspw. eine zwanzigfache kleinere Abtragrate angenommen werden [Klo14, Pla13]. Daher wird PECM bei industriellen Applikationen in der Regel selten für eine komplette Bearbeitung bzw. Formgebung, sondern eher als letzter Endfertigungsschritt eingesetzt [Wil71].

Die in den Abschnitten 2.1.1 und 2.1.2 definierten Beziehungen sind ausschließlich für eine Bearbeitung unter konstantem Strom gültig. Allerdings können sämtliche Gleichungen für rechteckige Stromimpulse bei Einführung des Taktzyklus γ, definiert als das Verhältnis der Pulsdauer zu der Pulsperiode T, angepasst werden. Der in (Gl. 2.10) definierte theoretische Massenabtrag ergibt sich dementsprechend unter PECM-Bedingungen folgendermaßen:

$$m_{theo} = \gamma \cdot \frac{M}{F \cdot z} \cdot I \cdot t = \frac{t_{on}}{T} \cdot \frac{M}{F \cdot z} \cdot I \cdot t \qquad \text{(Gl. 2.27)}$$

Sämtliche Gleichungen können auf gleiche Weise durch die Einführung des mittleren und kontinuierlichen Stromes mit der Amplitude $\gamma \cdot I$ angepasst werden.

Bei der PECM-Bearbeitung stellt sich aber die Frage der Definition des Bearbeitungs- bzw. Gleichgewichtsspalts. Aufgrund der mechanischen Schwingungen der Werkzeugelektrode variiert der Spalt kontinuierlich, sodass ein konstanter Zustand des Systems in diesem Sinne nie vorliegt. Beim Erreichen einer über die Zeit konstanten Stromimpulsamplitude ändert sich der Spalt jedoch nur noch um den Betrag der Schwingungsamplitude. Diese konstante Variation des Spaltes entspricht bei PECM dem Gleichgewichtszustand. Die dazugehörige Gleichgewichtsspaltweite und generell sämtliche Spaltweiten werden in dieser Arbeit zwischen Werkzeug- und Werkstückelektroden am unteren Totpunkt der mechanischen Schwingung gemessen.

2.1.4 Elektrolyt

Die Elektrolytlösung spielt eine wesentliche Rolle bei den elektrochemischen Prozessen. Sie beeinflusst die Werkstoffbearbeitbarkeit, die Auflösegeschwindigkeit, die Effizienz der Auflösung, die Abbildegenauigkeit usw. [Dat77, Sil03]. Aktuell ist ein großes Spektrum an Elektrolytlösungen kommerziell erhältlich. Um nur einige zu nennen, stehen neutrale ($NaNO_3$, NaCl), saure (H_2SO_4, HCl) und basische (NaOH, KOH) Elektrolyten sowie ionische Flüssigkeiten (1-Ethyl-3-methyl-imidazolium triflat) oder gemischte Lösungen zur Verfügung. Da jeder Elektrolyt unterschiedliche Eigenschaften aufweist, muss er auf die Anwendung ausgelegt werden.

Aufgrund umwelttechnischer und wirtschaftlicher Aspekte haben sich vorwiegend wässrige Elektrolyten und vor allem Natriumnitrat und Natriumchlorid in industriellen Applikationen etabliert [Alt00, Mos04]. Diese beiden Elektrolyten können in zwei getrennte Kategorien eingeteilt werden: passivierende (z.B. $NaNO_3$) sowie nichtpassivierende (z.B. NaCl) Elektrolyten, wobei diese Unterscheidung zwischen $NaNO_3$ und NaCl nur für Eisen und Nickel zutrifft [Dat93, För04]. Den grundsätzlichen Unterschied zwischen beiden Kategorien stellt Abbildung 2-11 dar.

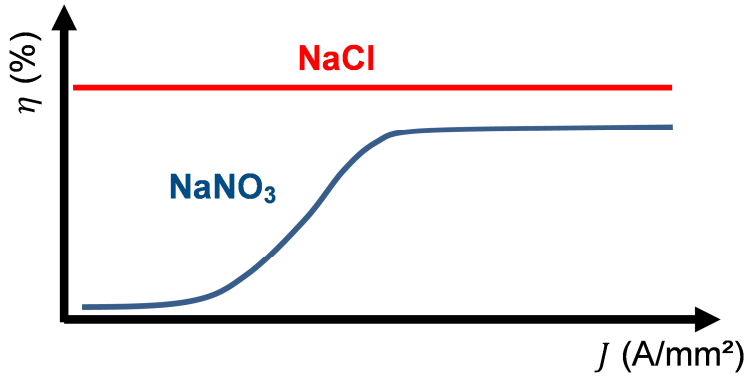


Abbildung 2-11: Schematischer Verlauf des elektrochemischen Wirkungsgrades unter Verwendung passivierender ($NaNO_3$) und nichtpassivierender (NaCl) Elektrolyten

Nichtpassivierende Elektrolyten, wie NaCl, verfügen über die besondere Eigenschaft, die Oxidbildung an der anodischen Werkstückoberfläche zu verhindern bzw. bestehende Passivschichten zu durchdringen [För04]. Somit lassen sich die meisten Stahllegierungen bereits mit kleinen Stromdichten bearbeiten. Des Weiteren bleibt der Wirkungsgrad der Auflösung unabhängig von der Stromdichte nahezu konstant. Solche Elektrolyten können allerdings aufgrund deren chemischen Aggressivität zu Lochkorrosion und Riefenbildung führen, was wiederum eine Verschlechterung der Bearbeitungsqualität verursacht [För04].

Passivierende Elektrolyten, wie $NaNO_3$, neigen im Gegenteil dazu, Oxide an der Werkstückoberfläche zu bilden. Grund dafür ist die starke Sauerstoffbildung, welche in solchen Lösungen gefördert wird [För04]. Die Metallauflösung beginnt deshalb erst bei Überschreitung einer minimal notwendigen Spannung bzw. Stromdichte, bei welcher sich die gebildete Oxidschicht auflösen kann [För04]. Infolge der starken Oxidbildung bei kleinen Stromdichten fällt der Wirkungsgrad in dem Bereich sehr gering aus. Durch dieses Verhalten lassen sich jedoch höhere Fertigungsgenauigkeiten und Abbildungsqualität erzielen [Bar68, Klo07].

Die für die Bearbeitung und Beschreibung der Elektrolyteigenschaften wichtigsten Parameter stellen die spezifische elektrische Leitfähigkeit, die Konzentration, der pH-Wert, die Temperatur und der Druck dar. Um konstante und reproduzierbare Prozessbedingungen zu sichern, werden diese Parameter in den modernen Anlagen kontinuierlich überwacht und bei Bedarf nachgeregelt. Eine detaillierte Beschreibung der Elektrolyteigenschaften und der Unterscheidung zwischen passivierenden und nichtpassivierenden Elektrolyten kann [För04, Ham05, Ott11, Ple90] entnommen werden.

2.2 Stand der Erkenntnisse

2.2.1 ECM- und PECM-Verfahren

Ein historischer Überblick der markantesten Entwicklungen im Bereich der elektrochemischen Bearbeitung ist in Abbildung 2-12 zusammengefasst.

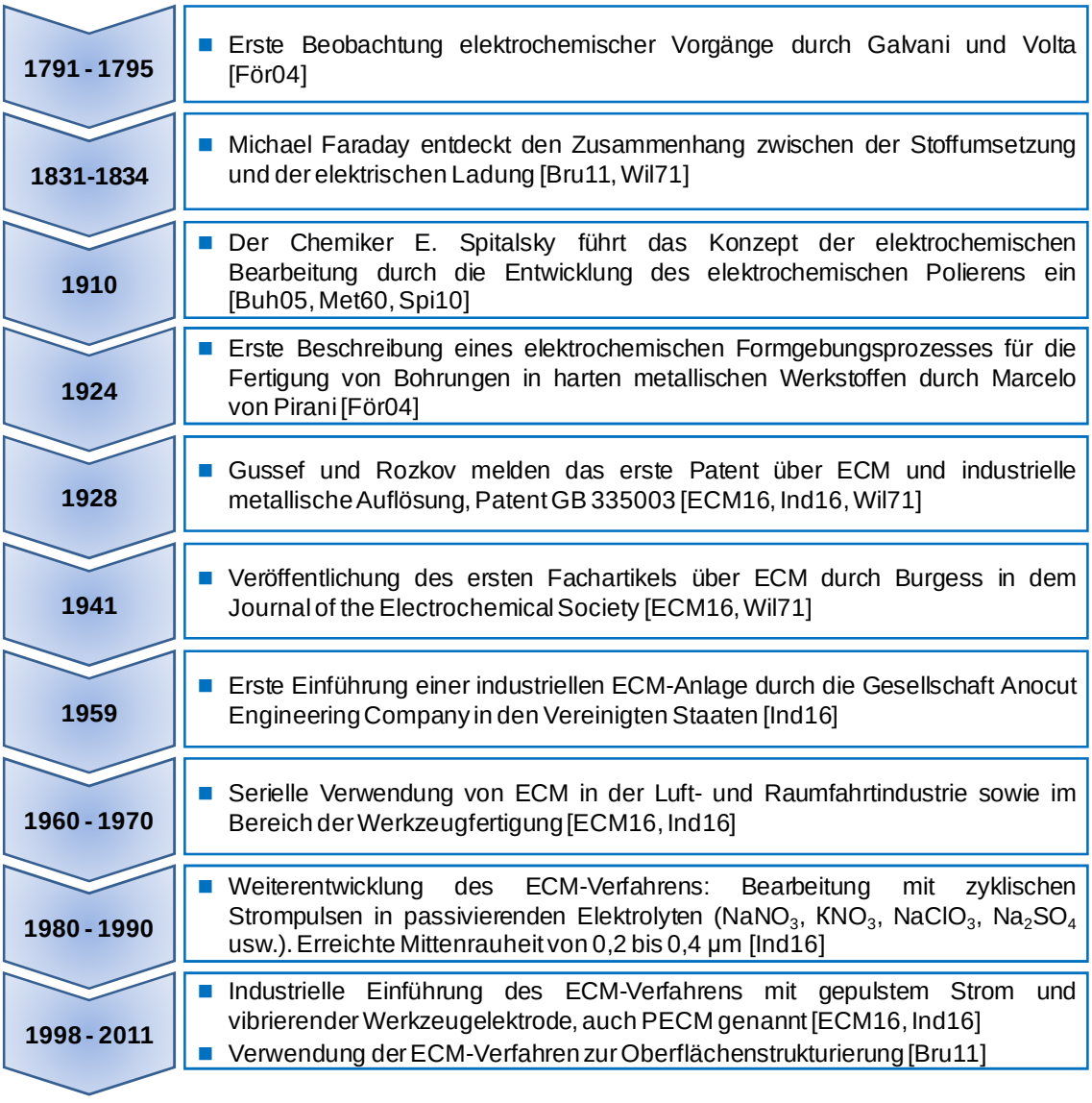


Abbildung 2-12: Historischer Überblick der ECM-Entwicklung

Die erste Beschreibung elektrochemischer Vorgänge erfolgte Ende des 18. Jahrhunderts durch Galvani und Volta. Erst einige Jahre später entdeckte Michael Faraday den Zusammenhang zwischen der geflossenen elektrischen Ladung und der theoretischen Stoffumsetzung. Jedoch beschränkten sich Untersuchungen auf das Gebiet der elektrochemischen Metallabscheidung, bis der Chemiker Spitalsky 1910 das erste Konzept der elektrochemischen Bearbeitung auf Basis des elektrochemischen Polierens einführte. Ungefähr zehn Jahre später beschrieb 1924

Marcelo von Pirani zum ersten Mal einen elektrochemischen Formgebungsprozess für die Fertigung von Bohrungen in harten metallischen Werkstoffen.

Der Durchbruch der elektrochemischen Bearbeitung erfolgte allerdings erst 1928, als die russischen Ingenieure Gussev und Rozkov das erste Patent für eine industrielle Metallauflösung anmeldeten [Ind16]. Es gab jedoch bis zum Ende der 60er Jahre nur wenige wissenschaftliche Veröffentlichungen zur elektrochemischen Bearbeitung und unter diesen wenigen beschäftigten sich die meisten mit dem Elektropolieren [Hoa50, Hoa52, Jac49, Jac56, Wal50]. Einzelne Artikel befassten sich ebenfalls mit dem elektrochemischen Verhalten von Kupfer- und Nickelwerkstoffen [Uhl44] oder Eisenwerkstoffen [Her58]. Während sich die Grundlagenforschung stark in Grenzen hält, erzielen Industrieunternehmen – vor allem in den Vereinigten Staaten – zahlreiche bedeutende Forschungsergebnisse und machen deutliche Entwicklungsfortschritte, was mit der großen Anzahl der Patentanmeldungen belegt werden kann. Patente werden zu vielen ECM-Bereichen angemeldet:

- Maschinenentwicklung, insbesondere mit der Entwicklung neuer Apparaturen [Cli67, Cro66, Hug67, Ino68, San62, Wil66, Wil69, Wil70],
- Prozessentwicklung, insbesondere mit der Gestaltung von Werkzeugen [Cli68], die Optimierung von Elektrolyten [Foe71] und die Auslegung von Fertigungsmethoden für spezielle Anwendungen [Bra52, Sha68, Wil81],
- Verfahrenskombinationen: ECM und Funkenerosion [Ino68], elektrochemisches Schleifen [Wil62], elektrochemisches Bohren [Wil61].

Ende der 60er Jahre zählt ECM zu den für Serienproduktion eingesetzten Verfahren in der Luft- und Raumfahrtindustrie. Zur gleichen Zeit werden die ersten wichtigen Erkenntnisse in der Grundlagenforschung erarbeitet. Mehrere Forscher, darunter besonders Fitz-Gerald, McGeough oder Wilson, beschäftigen sich mit der theoretischen Beschreibung des ECM-Verfahrens durch die Entwicklung mathematischer Ansätze, woraus die ersten mathematischen Prozessbeschreibungen folgen [Fit69a, Fit69b, Fit70, McG74, Wil71]. Parallel dazu startet ein großer Forschungsboom, welcher sich auf die Auflöseeigenschaften und das Auflöseverhalten von Eisen-, Kupfer-, oder Nickelbasiswerkstoffen konzentriert [Deg72, Lin77].

Die Untersuchung der Bearbeitungsgenauigkeit im ECM-Verfahren wird zu dem Zeitpunkt kaum betrachtet. Nur wenige Publikationen setzen sich mit diesem Thema auseinander [Die73, Pah69].

Bis zum Ende der 80er Jahre stehen die Grundlagen des ECM-Prozesses wie Massentransport [Dat80a, Dat80b], Elektrolyt [Hoa69, Yu82] oder Prozess [Col70, Deg84, Hop65, Tho69] und Prozessparameter [Dat83, Hop65] im Fokus der Forschung. Das Interesse für die Bearbeitungspräzision nimmt ebenfalls zu [Koz81]. Gleichzeitig finden die ersten Untersuchungen zu Weiterentwicklungen des ECM-Verfahrens wie die gepulste elektrochemische Auflösung [Dat80c] und die

elektrochemische Mikroauflösung [Dat89] sowie zu Hybridisierungen des ECM-Verfahrens wie die elektrochemische Jet- und Laser-Jet-Auflösung [Dat89a] statt.

Ein weiterer technologischer Sprung findet Anfang der 90er Jahre statt, geprägt von einer signifikanten Zunahme der wissenschaftlichen Forschungen und Publikationen auf dem Gebiet der elektrochemischen Bearbeitung (siehe Abbildung 2-13).

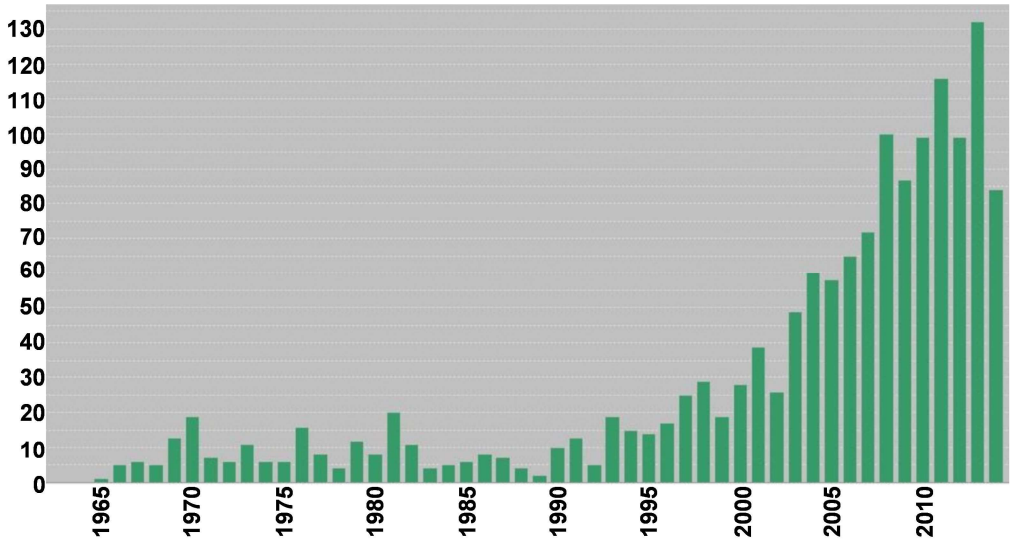


Abbildung 2-13: Entwicklung der Anzahl wissenschaftlicher Veröffentlichungen im Bereich des elektrochemischen Abtragens von 1965 bis 2014 [Sco15]

Zwei Faktoren erklären diesen Anreiz für dieses alternative Fertigungsverfahren:

- der zunehmende industrielle Einsatz neuer, schwer zerspanbarer Materialien,
- der wachsende Bedarf an Präzisionsfertigung bzw. definierter Strukturierung.

Aus diesen Bedürfnissen entstehen mehrere Forschungsschwerpunkte, welche folgende Ergebnisse hervorbringen:

- die Problematik des Werkzeugdesigns [Bor04, Cha99, Koz00, Lu14, Mas97, Pac16, Reb15, Ste16, Wes04, Zyb00, Zho95, Zhu16],
- die Charakterisierung der Bearbeitungsgenauigkeit und Oberflächenausbildung [Hac14a, Hac14b, Hac16a, Jha13, Klo16, Koz16, Mar16, Mas97, Mos04, Raj98, Raj99b, Sch16, Sil00],
- die Simulation des elektrochemischen Auflöse- und Formgebungsprozesses [Bor04, Dec11, Dec12a, Dec12b, Dec13, Fil01, Hac11, Hac13a, Hac13b, Hac15a, Hac15b, Mou03, Sme07, Sme08, Sme09, Spi15, Vol04, Zei15a, Zei15b],
- die Auflösecharakterisierung von Materialien [Hac15c, Hac16b, Klo13, Loh14, Lun96, Mal93, Mos04, Ros05, Sch05, Sen09b, Ste16, Wag02, Zap15].

Die steigende Komplexität der Aufgabenstellungen führt dazu, dass sich die Forschungsarbeiten nur noch bedingt mit allgemeinen Themen der elektrochemischen Bearbeitung beschäftigen, sondern sich vielmehr auf explizite Applikationen wie die Bearbeitung von Titan- und Nickelbasislegierungen für

Triebwerkskomponente fokussieren [Klo13]. Durch die Komplexität der Applikationen und der auf den Prozess wirkenden Variablen kommen zunehmend empirische und phänomenologische Untersuchungsansätze wie die statistische Versuchsplanung zum Einsatz [Bha99, Ebe04, Sen09a, Sen09b].

2.2.2 Gusseisenwerkstoffe

2.2.2.1. Werkstoffbeschreibung

Gusseisen gehört zu der Familie der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen, besitzt jedoch im Gegensatz zu Stählen einen Kohlenstoffgehalt über 2,1 % (siehe Abbildung 2-14). Diese Legierungen besitzen ein Eutektikum bei 4,3 Massenprozent Kohlenstoff, wodurch die Schmelztemperatur um ca. 400°C gesenkt wird. Solche Legierungen sind daher für Gussanwendungen ein prädestinierter Werkstoff [Mar89, Mer02].

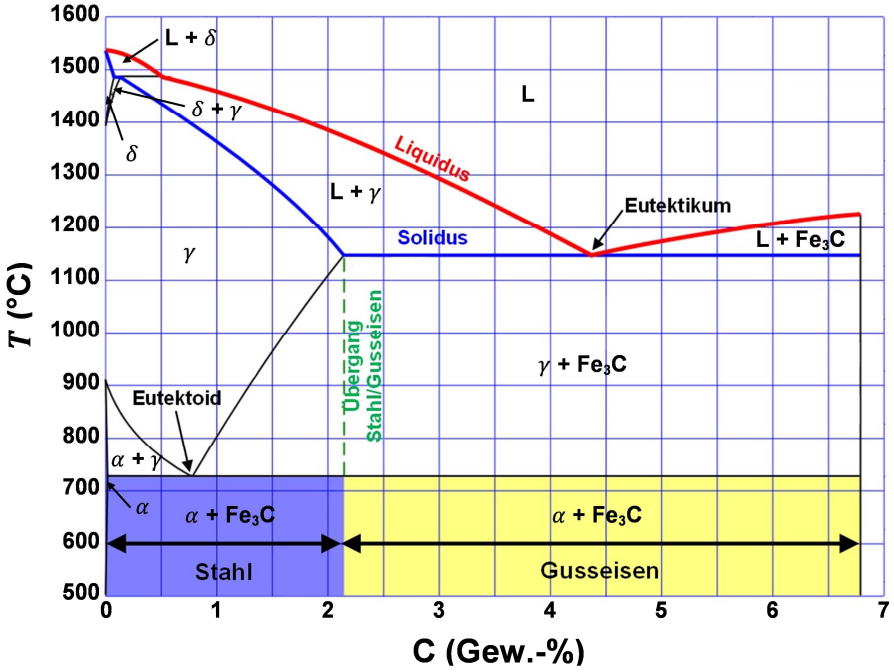


Abbildung 2-14: Eisen-Kohlenstoff-Diagramm nach [Mer02]

In der Praxis setzen sich Gusseisenlegierungen neben Kohlenstoff aus folgenden Hauptbestandteilen zusammen:

- Mangan: zwischen 0,5 und 1,5 Gew.-%
- Silizium: zwischen 0,5 und 3 Gew.-%
- Phosphor: zwischen 0,05 und 2,5 Gew.-%
- Schwefel: maximal 0,15 Gew.-%

In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich auf die Gusseisenvarianten mit eutektischen Graphitlamellen oder Graphitsphäroiden bzw. -globuli eingegangen, da sie in industriellen Anwendungen mit Abstand am weitesten verbreitet sind [Mer02,

Mar89]. Die Größe und die Form des Graphits sind von den anderen Legierungselementen sowie dem bei der Herstellung gewählten Abkühlverlauf abhängig [Mar89]. Die idealen Gusseisenstrukturen sind nach DIN EN ISO 945-1 [DIN10] in sechs unterschiedlichen Graphittypen zusammengefasst (siehe Abbildung 2-15).

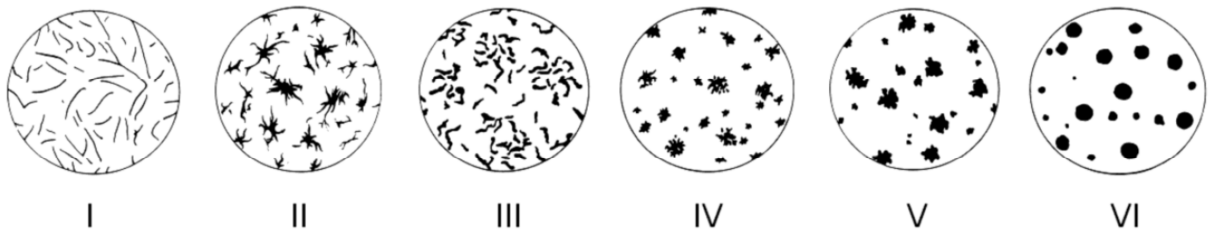


Abbildung 2-15: Graphittypen nach DIN EN ISO 945-1 [DIN10]

Die Graphitstruktur wandert von der idealen lamellaren Form (Typ I) bis hin zu der idealen sphäroidischen Form (Typ VI). Die anderen vier Kategorien stellen Zwischenformen dar.

Der Abkühlprozess und die zusätzlichen Legierungselemente bedingen nicht nur die Geometrie der Graphiteinschlüsse, sondern ebenso die Struktur der Eisenmatrix. Je nach Konfiguration können folgende Grundstrukturen erzielt werden [Mar89]:

- reine ferritische Struktur,
- reine perlitische Struktur,
- ferritische-perlitische Struktur.
- perlitische-zementische Struktur.

Da in der vorliegenden Arbeit der Einfluss der Werkstoffzusammensetzung auf die elektrochemische Auflösung bzw. Oberflächenausbildung untersucht bzw. bewertet werden soll, werden Gusseisenvarianten mit unterschiedlichen Graphit- und Matrixstrukturen verwendet. Detaillierte Informationen hierzu sind in Kapitel 5 ersichtlich.

2.2.2.2. ECM und PECM von Gusseisenwerkstoffen

Im Gegensatz zu Stahl, für welche bereits zahlreiche Untersuchungen zur elektrochemischen Bearbeitung stattfanden (bspw. [För04, Lin77, Mos04, Ros05, Wag02]), gibt es nur eine geringe Anzahl von Forschungsarbeiten, welche sich mit den elektrochemischen Eigenschaften von Gusseisen beschäftigen [Sco15].

Die meisten vorliegenden Untersuchungen befassen sich zwar mit den Korrosionseigenschaften von Gusseisenlegierungen [Aoy04, Bei13, Lun96, Mal93, Nev06, Nev99, San10, Xu02], einige Ergebnisse können jedoch als Informationsgrundlage zur Auswertung und Interpretation der elektrochemischen Abtraguntersuchungen von Gusseisenwerkstoffen herangezogen werden.

1993 analysierten Malik et al. [Mal93] das Korrosionsverhalten von mit Nickel-angereicherten austenitischen Gusseisenwerkstoffen mit lamellaren und sphäroidischen Graphitstrukturen in Meerwasser. Folgende Erkenntnisse konnten erhalten werden:

- eine Passivierung des Werkstoffes, welche auf die Bildung einer Oxidschicht zurückzuführen ist, wurde nachgewiesen,
- eine vollständige Passivierung der Oberfläche konnte trotz längerer Korrosionszeit nie erreicht werden. Die Ursache dafür ist auf die sehr kleine Stabilität bzw. Anhaftung der Oxidschicht auf der Oberfläche zurückzuführen. Durch die alternierende Bildung und Delamination der Oxidschicht werden Passivitätszustände nur zeitweise erreicht,
- die lamellare Struktur des Graphits fördert die Korrosion im Vergleich zu der sphäroidischen Ausführung.

1996 beschäftigte sich Lunarska [Lun96] mit der Korrosion von Grauguss in Schwefelsäure. Dabei wurde der Fokus auf den Einfluss der Graphitmorphologie und der Zusammensetzung der Eisenmatrix gelegt. Legierungen mit unterschiedlichen Ferrit-, Perlit-, und eutektischen Phasengehalten wurden diesbezüglich untersucht. Folgende Ergebnisse wurden im Rahmen dessen gewonnen:

- die effektivste Stelle an welcher der Korrosionsprozess beginnt ist das eingelagerte Graphit. Die Korrosionsgeschwindigkeit hängt daher maßgeblich von der Länge der Matrix-Graphitgrenze ab, d.h., lamellare Ausführungen des Graphits führen zu einer höheren Korrosionsgeschwindigkeit als sphäroidische Ausführungen,
- es konnte kein Zusammenhang zwischen der Graphitmorphologie und der Korrosionsstromdichte gefunden werden, d.h., die Phasen der Eisenmatrix beeinflussen ebenfalls den Korrosionsmechanismus. Ähnlich wie an der Phasengrenze Graphit/Ferrit findet der Korrosionsprozess bevorzugt an der Phasengrenze Zementit/Ferrit statt. Die Korrosion wird daher bei einem höheren Perlitanteil favorisiert,
- Ferrit und eutektische Phasen fördern die Korrosionsbeständigkeit.

Die ersten Ergebnisse zur elektrochemischen Bearbeitung von Grauguss wurden 1969 von Pahl [Pah69] erzielt. Durch Rasterelektronenmikroskopie (Abk. REM) demonstrierte er das elektrochemisch inerte Verhalten der Graphitlamellen sowie der Steadit-Teilchen. Diese Gefügebestandteile fallen bei der Bearbeitung aus der Grundmatrix heraus und werden durch die Elektrolytströmung abtransportiert. Daraus schließt Pahl auf eine schlechte Bearbeitung dieses Werkstoffes mittels ECM und auf eine schlechte Prozessstabilität bei kleinen Spalten aufgrund einer Kurzschlussgefahr.

Einige Jahre später führte McGeough [McG71] Untersuchungen zu dem Einfluss des Kohlenstoffgehalts auf den Wirkungsgrad bei der Bearbeitung von Gusseisenwerkstoffen in 20 %-iger NaCl-Elektrolyten durch. Dabei wurde

festgestellt, dass der Wirkungsgrad stark von der Stromdichte abhängt und mit deren Zunahme sinkt. Der Abfall der Stromausbeute fällt bei kleinen Stromdichten deutlich höher aus als bei großen Stromdichten. Zwischen ca. 1 A/cm² und 10 A/cm² fällt der Wirkungsgrad von ca. 120 % auf ca. 40 % ab und zwischen 10 A/cm² und 25 A/cm² von ca. 40 % auf 30 %. McGeough konnte nach der Auflösung ebenfalls eine dünne schwarze Oxidschicht auf der Probenoberfläche beobachten. Dadurch wurde nachgewiesen, dass anodische Reaktionen, welche Passivation verursachen, gegenüber der Metallauflösung bevorzugt werden. Diese Passivierung ist gemäß McGeough auf die freiliegenden Kohlenstoffeinschlüsse an der Metalloberfläche zurückzuführen. Ein höherer Kohlenstoffgehalt führt zu einem kleineren Wirkungsgrad.

Ungefähr 30 Jahren später untersuchten Frateur et al. [Fra99] die Oxidbildung bei der Auflösung von lamellarem Grauguss in chlorhaltigem Elektrolyten mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie. Aus den gewonnenen Ergebnissen wurde ein Dreischichtenmodell entwickelt. Die unterste Schicht, direkt in Kontakt mit der Probenoberfläche setzt sich aus einem schwarzen leitfähigen und aus einem makroporösen Oxid zusammen. Die mittlere Schicht besteht hingegen aus einem kompakten und mikroporösen grünen Oxid. Die oberste Schicht enthält rote nichtleitfähige Oxide.

Ein Jahr später fuhren Abdel-Aal et al. [Abd00] Polarisationsmessungen in 9 M H_3PO_4 durch und erhielten dadurch die ersten Ergebnisse zum Auflöseverhalten von lamellarem Grauguss. Sie konnten drei getrennte Bereiche für das elektrochemische Verhalten identifizieren: eine aktive, passive und transpassive Auflösung. Ein erstes Passivierungspotential von ca. -280 mV konnte gegenüber einer gesättigten Kalomelelektrode (SCE) gemessen werden, was ungefähr dem Gleichgewichtspotential des Systems Fe/Fe_3O_4 entspricht. Mittels mikroskopischer Analyse wurde bei diesen Untersuchungsbedingungen ebenfalls eine poröse Oxidschicht festgestellt, welche sehr schlecht auf der Probenoberfläche anhaftet. Die Autoren führen dieses Phänomen auf das freie Graphit an der Werkstoffoberfläche zurück. Eine zweite Passivierung wurde bei ca. 80 mV vs. SCE beobachtet, was dem Gleichgewichtspotential des Systems Fe_3O_4/Fe_2O_3 entspricht. Es erfolgt dementsprechend eine weitere Oxidation des Eisen(II,III)-oxid zu Eisen(III)-oxid. Der transpassive Bereich beginnt bei ca. 1.600 mV vs. SCE, bedingt durch die Sauerstoffentwicklung.

2013 wurde ein Artikel von Jha et al. [Jha13] über die elektrochemische Bearbeitung von sphäroidischem Gusseisen in $NaNO_3$-Elektrolyten veröffentlicht. Ein Modell für die nach der Auflösung entstandene Rauheit wurde in Abhängigkeit von der Bearbeitungszeit, der angelegten Spannung sowie der Spaltweite auf Basis der statistischen Versuchsplanung gebildet. Das Paper gibt zwar keine Hinweise über den Einfluss einzelner Eingangsparameter, grenzt aber den erreichbaren Mittenrauwert zwischen 0,562 und 9,994 µm ein.

KAPITEL 3

Untersuchungsstrategie

3.1 Identifikation der Wissenslücken

Wie Kapitel 2 entnommen werden kann, liegen insgesamt nur wenige Erkenntnisse zu der elektrochemischen Bearbeitung von Gusseisenwerkstoffen vor. Ferner kann von diesen Ergebnissen lediglich eine geringe Anzahl an Informationen für das im Rahmen der vorliegenden Arbeit definierte Forschungsvorhaben verwendet werden, da:

- die meisten Untersuchungen unter anderen Rahmenbedingungen, mit anderen Apparaturen, anderen Elektrolyten bzw. abweichenden Elektrolytkonzentrationen und mit anderen Stromdichten durchgeführt wurden,
- bei den Publikationen weitgehend ECM und nicht PECM zum Einsatz kam. Viele an anderen Werkstoffen durchgeführte Untersuchungen haben nachgewiesen, dass die Auflöseeigenschaften zwischen beiden Verfahren stark voneinander abweichen [Alt00, Mos04]. Da für Gusseisenwerkstoffe kein direkter Vergleich zwischen Bearbeitungsergebnissen unter ECM- und PECM-Bedingungen vorliegt, kann eine Übertragung der unter ECM gewonnenen Erkenntnisse auf PECM-Resultate nur bedingt erfolgen.

Ausgehend von diesen Informationslücken und aufgrund der Komplexität des Auflöseprozesses sowie der damit verbundenen starken Zusammenhänge und Wechselwirkungen zwischen Prozessparametern (siehe Abbildung 3-1) lässt sich schließen, dass eine alleinige Untersuchung der durch PECM erzeugten Oberflächenausbildung nicht genügen wird, um eine vollständige Charakterisierung der gepulsten elektrochemischen Bearbeitung von Gusseisenwerkstoffen zu erzielen. Eine ausführliche Analyse der elektrochemischen Werkstoffeigenschaften sowie des Auflöseverhaltens ist im Vorfeld zwingend erforderlich, um die charakteristischen Eigenschaften des Abtragvorgangs, wie Wirkungsgrad, Geschwindigkeit, chemische Reaktionsmechanismen usw. analysieren und quantifizieren zu können. Die Auswertung und Interpretation der Untersuchungsergebnisse wären ohne diese Grundkenntnisse nur beschränkt möglich.

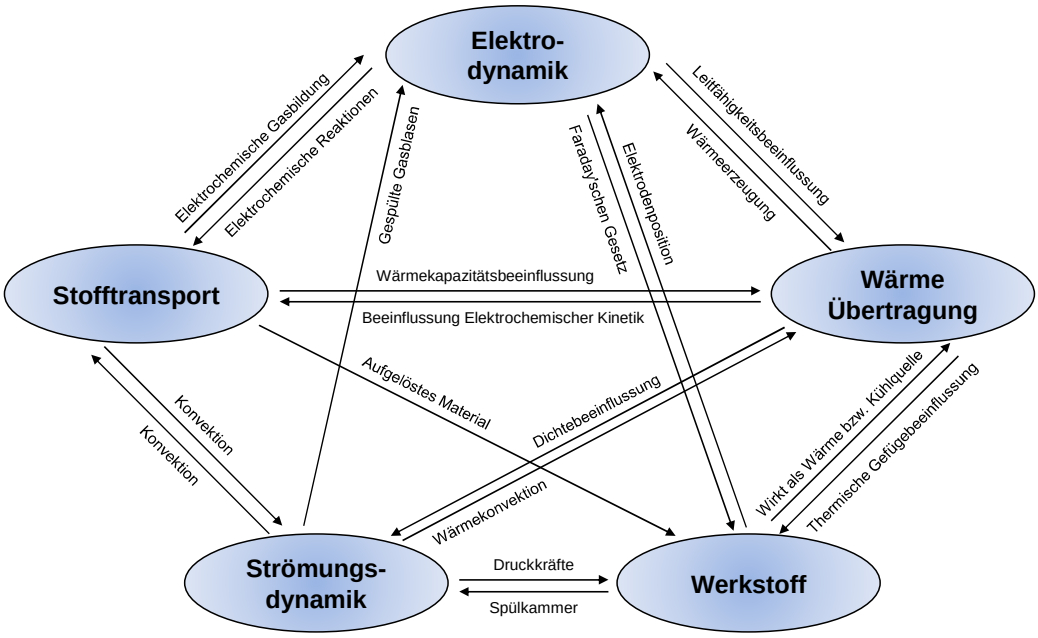


Abbildung 3-1: Zusammenhang und Wechselwirkungen zwischen PECM-Prozessgrößen nach [Tij08]

3.2 Vorgehensweise der Untersuchungen

Folgende Teilziele werden zur Charakterisierung und Optimierung der Auflösung und Oberflächenausbildung von Gusseisenwerkstoffen in $NaNO_3$-Elektrolyten festgelegt:

Teilziel 1: Ermittlung der strukturellen Werkstoffeigenschaften

Teilziel 2: Charakterisierung der elektrochemischen Werkstoffeigenschaften

Teilziel 3: Charakterisierung der werkstoffbedingten Auflöseeigenschaften

Teilziel 4 Charakterisierung der prozessbedingten Auflöseeigenschaften

Teilziel 5: Charakterisierung der werkstoffbedingten Oberflächenausbildung

Teilziel 6: Charakterisierung der prozessbedingten Oberflächenausbildung

Die hierzu verwendete Vorgehensweise unter Berücksichtigung der Eingangs- und Ausgangsgrößen veranschaulicht Abbildung 3-2.

Nach einer ausführlichen Analyse und strukturellen Charakterisierung der untersuchten Legierungen werden die elektrochemischen Werkstoffeigenschaften ermittelt. Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen werden die werkstoffbedingten Auflöseeigenschaften und Oberflächenausbildung charakterisiert. Die Verwendung der Stromdichte als Vergleichsgröße hat sich hierzu in der Literatur etabliert [Lin77, Mos04, Ros05, Web15]. Danach wird der jeweilige Einfluss der Prozessparameter mittels statistischer Versuchsplanung und Sensitivitätsanalyse quantifiziert. Darauf aufbauend werden Modelle zur Optimierung beider Zielgröße sowie zur optimalen Prozessauslegung abgeleitet.

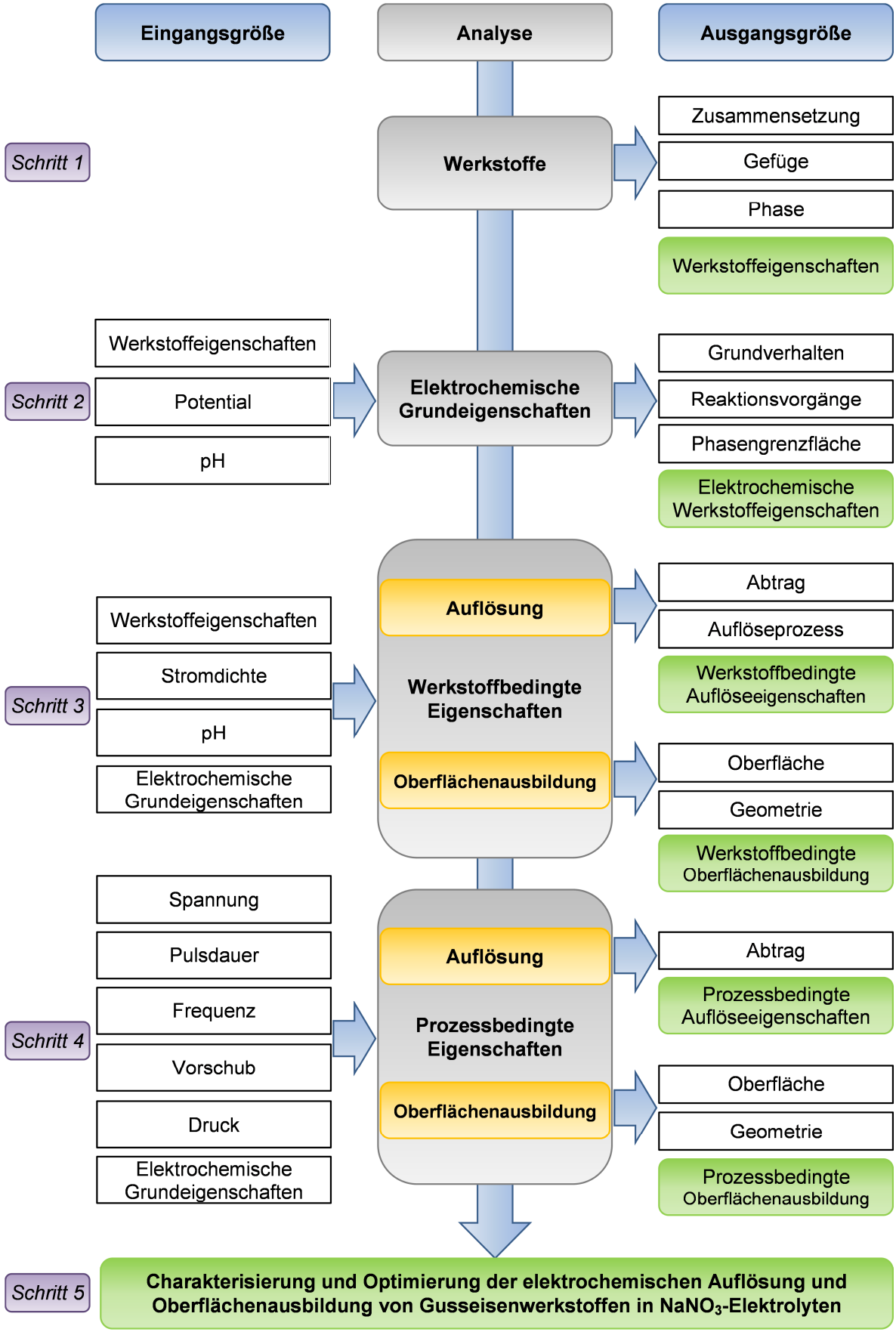


Abbildung 3-2: Untersuchungssystematik zur Charakterisierung und Optimierung der elektrochemischen Auflösung und Oberflächenausbildung von Gusseisenwerkstoffen in $NaNO_3$-Elektrolyten

KAPITEL 4

Untersuchungsbedingungen und -methoden

In diesem Kapitel werden die eingesetzten Untersuchungsbedingungen und -methoden eingeführt und detailliert beschrieben.

4.1 Untersuchungsbedingungen

4.1.1 Versuchswerkstoffe

Es werden drei Gusseisenlegierungen mit unterschiedlichen Gefügestrukturen betrachtet und untersucht. Die genauen Werkstoffbezeichnungen sowie die jeweiligen Informationen über die Phasenzusammensetzungen sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst.

Tabelle 4-1. Bezeichnung und Struktur der verwendeten Gusseisenwerkstoffe

Abkürzung	Normbezeichnung	Graphitgeometrie	Matrixstruktur
$G_{La/Fe-Pe}$	EN-GJL-250	Lamelle	Ferrit / Perlit
$G_{Sp/Fe}$	EN-GJS-400-15	Sphäroid	Ferrit
$G_{Sp/Fe-Pe}$	EN-GJS-600-3	Sphäroid	Ferrit / Perlit

Die Gusseisenvarianten werden als Stangenmaterial von der Firma Mittelrheinische Metallgießerei H. Beyer GmbH & Co. KG, Andernach bezogen. Die Fertigung der Proben auf Endmaß erfolgt am Lehrstuhl für Fertigungstechnik sowie am Zentrum für Mechatronik und Automatisierungstechnik. Die Werkstoffzusammensetzungen und kristallographischen Phasen werden in Kapitel 5 detailliert beschrieben.

4.1.2 Elektrolyten und Chemikalien

Für die elektrochemischen Untersuchungen kommen als Elektrolyten ausschließlich Natriumnitratlösungen zum Einsatz. Die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen wird auf 70 mS/cm bei einer Temperatur von 21°C eingestellt, was einer Elektrolytkonzentration von ca. 75 g/L entspricht. Der pH-Wert wird durch Zugabe von Salpetersäure bzw. Natriumhydroxid zwischen 1 und 13 variiert. Die Elektrolytkonzentration wird dabei in Abhängigkeit von dem pH-Wert angepasst, um für jede Untersuchung die gleiche elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten. Vor allen Untersuchungen wird die bearbeitete, frontale Probenfläche mittels verdünnter Salzsäure (5 %) gereinigt, um jegliche Verunreinigung und Oxidschicht zu entfernen.

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 4-2 aufgelistet. Falls es für die Untersuchungen notwendig ist, werden die verwendeten Chemikalien mithilfe von entionisiertem Wasser verdünnt.

Tabelle 4-2. Verwendete Chemikalien

Bezeichnung	Formel	Konzentration	Lieferant
Natriumnitrat (Granulat)	$NaNO_3$	> 99 %	Kirsch Pharma
Natriumhydroxid	NaOH	66 %	VWR
Salpetersäure	HNO_3	65 %	Merck
Salzsäure	HCl	37 %	VWR

4.1.3 Mess- und Analysesysteme

Zur Simulation der Stromdichteverteilung, Aufnahme und Generierung der Signale, Berechnung von Modellkoeffizienten und -indizien sowie Ermittlung der Oberflächengüte gelingen unterschiedliche Softwaresysteme zur Anwendung. Die eingesetzten Programme sind in Tabelle 4-3 gelistet.

Tabelle 4-3: Eingesetzte Software-Programme

Bezeichnung	Verwendung	Hersteller
EC-Lab 10	Elektrochemische Software	Bio-Logic
COMSOL Multiphysics 4.2a	Finite-Element-Software	Comsol Multiphysics
Minitab 16	Statistik-Programm	Minitab
Mathematica 10	Technisches Berechnungsprogramm	Wolfram
Labview Developer Suite 2010	Steuerung und Erfassung von Signalen	National Instruments
MarSurf XR 20 MarWin	Rauheitsmessungen und -Auswertung	Mahr

Die Signalverläufe der relevanten und betrachteten Prozessparameter werden anhand entsprechender Messsysteme generiert und aufgenommen. Die Spezifikationen der verwendeten Messinstrumente sind in Tabelle 4-4 ersichtlich.

Tabelle 4-4. Mess- und Datenerfassungssysteme

Bezeichnung	Technische Daten	Hersteller
Injektionsspritzpumpe KDS210	2,575 µl/Std – 70,56 mL/min	KD Scientific
Zahnradpumpe MCP-Z Process	1 – 7020 mL/min	Ismatec
Potentiostat SP-150	10 µA – 800 mA ; ± 10 V Auflösung: <0,1% des eingestellten Messbereiches	Bio-Logic
Potentiostat-Booster VMP3B-5	5 A	Bio-Logic
Referenzelektrode Hg/Hg_2SO_4 / 0,5 M H_2SO_4	E_0 = 680 mV vs. SHE	-
pH-Meter + Messelektrode SevenEasy S20 + InLab® Expert Pro	pH-Bereich: 0 - 14 Auflösung: ± 0,01	Mettler Toledo
Volumensensor VZB 32-PP	2 - 65 L/min Genauigkeit: ± 1 % des eingestellten Messbereiches	B.I.O-Tech
Drucksensor PA-21Y	0 - 20 bar Genauigkeit: ±0,5 % des eingestellten Messbereiches	KELLER
Rogowski-Stromwandler CWT60LFB/4/1000	0 - 1.200 A Bandbreite: 22 mHz - 3 MHz	ADMESS Elektronik
Spannung-Differenz-Tastkopf HZ109	± 35 V Genauigkeit: ± 3 % des eingestellten Messbereiches	Fuchs Elektronik
Temperatursensor Typ 54 inkl. Transmitter Typ 104	0 - 100°C Genauigkeit: < 0,1 % des eingestellten Messbereiches	Geraberg
Leitfähigkeitsmessgerät GMH 3430	0 - 200 mS/cm Auflösung: ± 0,1 mS/cm	Greisinger electronic
Datenerfassungsmodul PXI-4495	24-bit-Auflösung Maximale Abtastrate: 204,8 kS/s	National Instruments
Embedded Controller für Datenerfassungsmodul PXIe-8108	Dual-Core-Prozessor Intel® Core™ 2 Duo T9400 mit 2,53 GHz	National Instruments

Zur Auswertung der experimentellen Ergebnisse und Bewertung der elektrochemischen Auflösung und Oberflächenausbildung finden eine Präzisionswaage, ein Perthometer sowie diverse optische Messsysteme, deren Eigenschaften in Tabelle 4-5 gegeben sind, Einsatz.

Tabelle 4-5. Analyse-Instrumente

Bezeichnung	Technische Daten	Hersteller
Rasterelektronenmikroskop Jeol JXA-840A	Vergrößerung: x10 - x300.000	FEI
Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM) Sigma	Vergrößerung: x10 - x1.000.000	Zeiss
Konfokales Laserscanning-Mikroskop LEXT 3100 LSS	Vergrößerung: x120 - x14.400 Auflösung: 0,01 µm	Olympus
Digital-Lichtmikroskop VHX-500F	Vergrößerung: x20 - x200 Auflösung: 1600x1200 Pixel	Keyence
Röntgendiffraktometer X'Pert Pro	Θ-Θ Geometrie, Sekundärmonochromator, sek. Nickelfilter, var. Primärblende, Cu Kα1/2 Strahlung	PANalytical GmbH
Optisches Emissionsspektroskop Varian 720-ES	Ar-Plasma, Auflösung: < 9 µg/L	Varian Inc.
Elementaranalyse Vario EL cube	Verbrennung bei 1200-1800°C, 1-50 mg Probenmenge, Elementgehalte: ppm-100%, Gaskomponententrennung an drei spezifischen Säulen, IR Detektion	Elementar Analysensysteme
RAMAN-Spektrometer inVia Ramanmikroskop mit Nb-YAG Laserquelle	Spektrale Auflösung: 0,5 cm^{-1}	Renishaw
Perthometer MarSurf XR 20 mit Vorschubgerät PGK 120	Messbereich: ± 25 µm - ± 250 µm Auflösung: bis 0,76 nm	Mahr
Präzisionswaage MSU125P-100-DA	Messbereich: 0 - 60 g / 0 - 120 g Genauigkeit: 0,01 mg / 0,1 mg	Sartorius

4.1.4 Experimentelle Versuchsaufbauten

4.1.4.1. Durchflusszellen

Mithilfe der Durchflusszellen soll das grundlegende elektrochemische Auflöseverhalten der Gusseisenwerkstoffe untersucht werden. Dafür stehen jeweils eine Mikro- und eine Makro-Durchflusszelle zur Verfügung. In den Untersuchungen wird das vorgegebene Potential über eine Dreielektrodenschaltung eingestellt (Potentiostat SP-150, Referenzelektrode Hg/Hg_2SO_4 / 0,5 M H_2SO_4). Für Messungen bei hohen Stromdichten kommt zusätzlich ein Booster VMP3B-5 zum Einsatz. Für sämtliche Messungen wird ein Platin-Draht bzw. eine Platin-Folie als Gegenelektrode benutzt. Der Elektrolytfluss erfolgt im offenen Kreislauf, sodass eine ständige Überwachung und Nachdosierung des pH-Wertes und der Leitfähigkeit nicht erforderlich ist. Beide Größen werden vor den Untersuchungen eingestellt. Die aktive Oberfläche der Arbeitselektrode wird vor den Experimenten mechanisch mit Schleifpapier der Körnungen 400, 800, 1200 und 2500 geschliffen. Anschließend wird die Oberfläche mit verdünnter Salzsäure gereinigt, mit destilliertem Wasser gespült und mit Druckluft getrocknet.

Mikro-Durchflusszelle

Die von Moehring [Moe04] entwickelte Mikro-Durchflusszelle mit Theta-Kapillare hat sich für elektrochemische Materialuntersuchung als Referenz etabliert. Für die Grundcharakterisierung der elektrochemischen Materialeigenschaften wird am Zentrum für Mechatronik und Automatisierungstechnik (Saarbrücken, Deutschland) eine solche Mikro-Durchflusszelle gemäß den entsprechenden Fertigungszeichnungen hergestellt. Der Versuchsaufbau und das schematische Funktionsprinzip der Zelle sind in Abbildung 4-1 dargestellt.

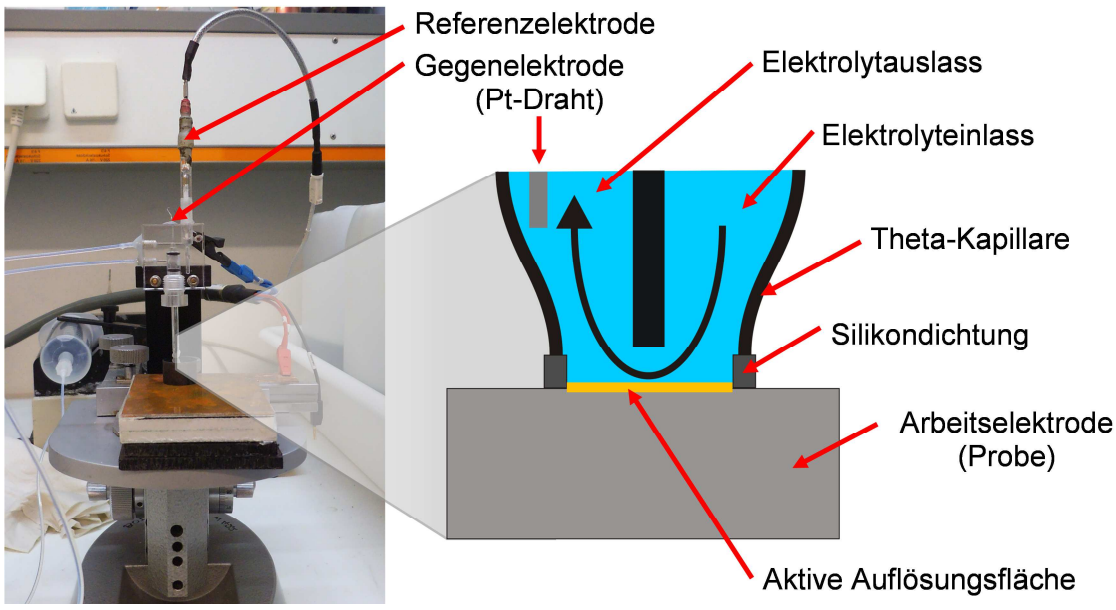


Abbildung 4-1: Versuchsaufbau und Funktionsprinzip der Mikro-Durchflusszelle nach [Zap15]

Durch die Trennwand wird die Kapillare in zwei separate Kanäle unterteilt, von denen einer als Elektrolyteinlass, der andere als Elektrolytauslass dient. An der Spitze der Kapillare wird ein Teil der Trennwand durch chemisches Ätzen entfernt, damit der Elektrolyt über die Arbeitselektrode ein- und ausströmen kann. Die Spitze der Kapillare wird mit einem Silikondichtring versehen, um das Auslaufen des Elektrolyten während der Messung zu verhindern. Die Gegenelektrode wird auslassseitig angebracht, damit die starke Wasserstoffentwicklung auf kathodischer Seite die anodische Metallauflösung nicht beeinträchtigt.

Für die Untersuchungen wird eine Kapillare mit einem Durchmesser von 2 mm verwendet. Durch die daraus resultierende geringe Oberfläche der Arbeitselektrode können bereits mit kleinen Strömen hohe Stromdichten von mehreren 10 A/cm² [Wal08] erreicht werden und somit ECM-ähnliche Strombedingungen abgebildet werden. Der Elektrolytfluss wird auf 2 mL/min eingestellt, um einen schnellen Elektrolytaustausch und somit einen schnellen Abtransport der entstehenden Reaktionsprodukte zu gewährleisten.

Makro-Durchflusszelle

Zur Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften von Gusseisenwerkstoffen werden, parallel zu den Untersuchungen an der Mikro-Durchflusszelle, Experimente an einer selbstentwickelten Makro-Durchflusszelle durchgeführt. Der entsprechende Versuchsaufbau ist in Abbildung 4-2 dargestellt.

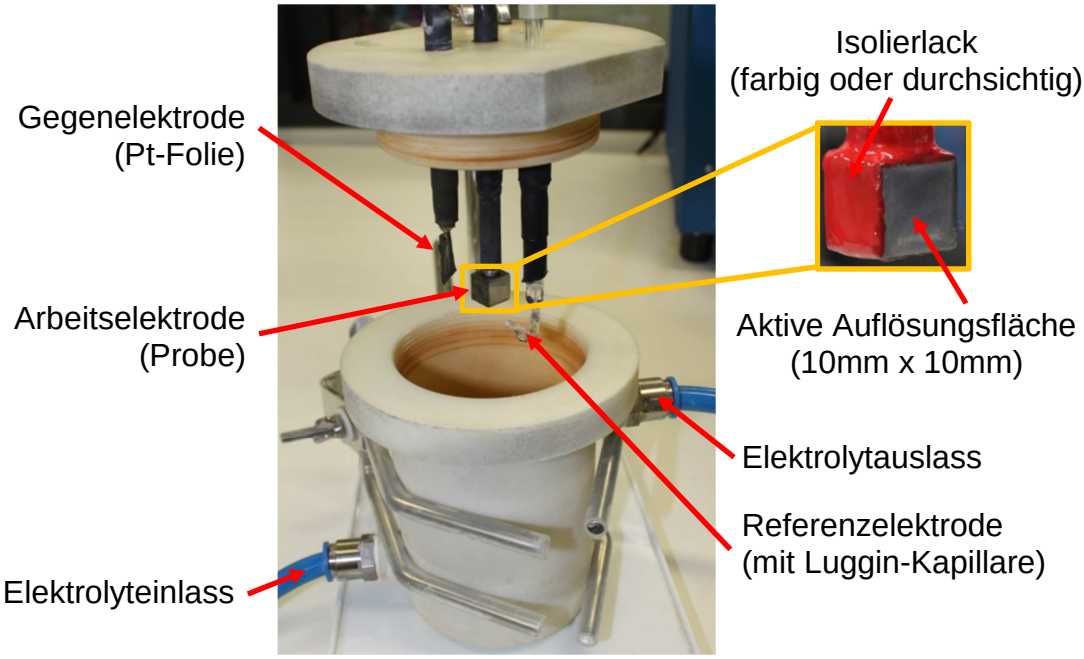


Abbildung 4-2: Versuchsaufbau für die Untersuchungen an der Makro-Durchflusszelle

Die elektrochemische Zelle besitzt ein Volumen von 350 mL und wird aus Polyamid 12 gefertigt. Die drei Elektroden werden einmalig vor den Untersuchungen mittels Zentrierlöcher ausgerichtet und geklemmt, sodass reproduzierbare Bedingungen (Elektrodenabstände, Durchflussbedingungen usw.) sichergestellt sind.

Die Elektrolytversorgung und Durchflussregelung erfolgt anhand einer Zahnradpumpe MCP-Z Process. Hauptvorteile der Pumpe sind eine stufenlos einstellbare Fördermenge und ein kontinuierlicher Elektrolytfluss. Wenn nichts anders spezifiziert ist, wird der Strömungsdurchfluss auf 2 L/min eingestellt.

Für die Untersuchung werden würfelförmige Proben mit einer Kantenlänge von 10 mm aus den jeweiligen Stangenmaterialien gefertigt. Eine Fläche wird mechanisch mit Schleifpapier der Körnungen 400, 800, 1200 und 2500 geschliffen. Die anderen Flächen werden mit Isolierlack bedeckt, um eine definierte aktive Oberfläche von 100 mm² zu gewährleisten.

4.1.4.2. PECM-Apparaturen

Mithilfe einer industriellen PECM-Apparatur sollen sowohl die elektrochemischen Materialeigenschaften als auch die entstehende Oberflächenausbildung unter PECM-Bedingungen untersucht werden. Dafür werden zwei unterschiedliche Vorrichtungen verwendet:

- eine innengespülte Vorrichtung, anhand welcher die Auflöseeigenschaften unter PECM-Bedingungen und die erzeugte Oberflächentopografie bzw. -rauheit in Abhängigkeit von den eingestellten Prozessparametern analysiert werden sollen,
- eine quergespülte Vorrichtung, mit welcher ein ausgewähltes Fallbeispiel untersucht wird.

Versuchsanlage

Sämtliche Untersuchungen unter PECM-Bedingungen werden an einer industriellen elektrochemischen Bearbeitungsanlage PEMCenter 8000 der Firma PEMTec SNC (Forbach, Frankreich) vorgenommen. Diese Maschine besteht aus drei separaten Teilkomponenten, welche in Abbildung 4-3 präsentiert sind. Die technischen Daten können dem Anhang A (Tabellen A-1 bis A-3) entnommen werden.



Abbildung 4-3: Industrielle PECM-Anlage PEMCenter 8000

Innengespülte Vorrichtung

Die eingesetzte innengespülte Vorrichtung ist in Abbildung 4-4 dargestellt.

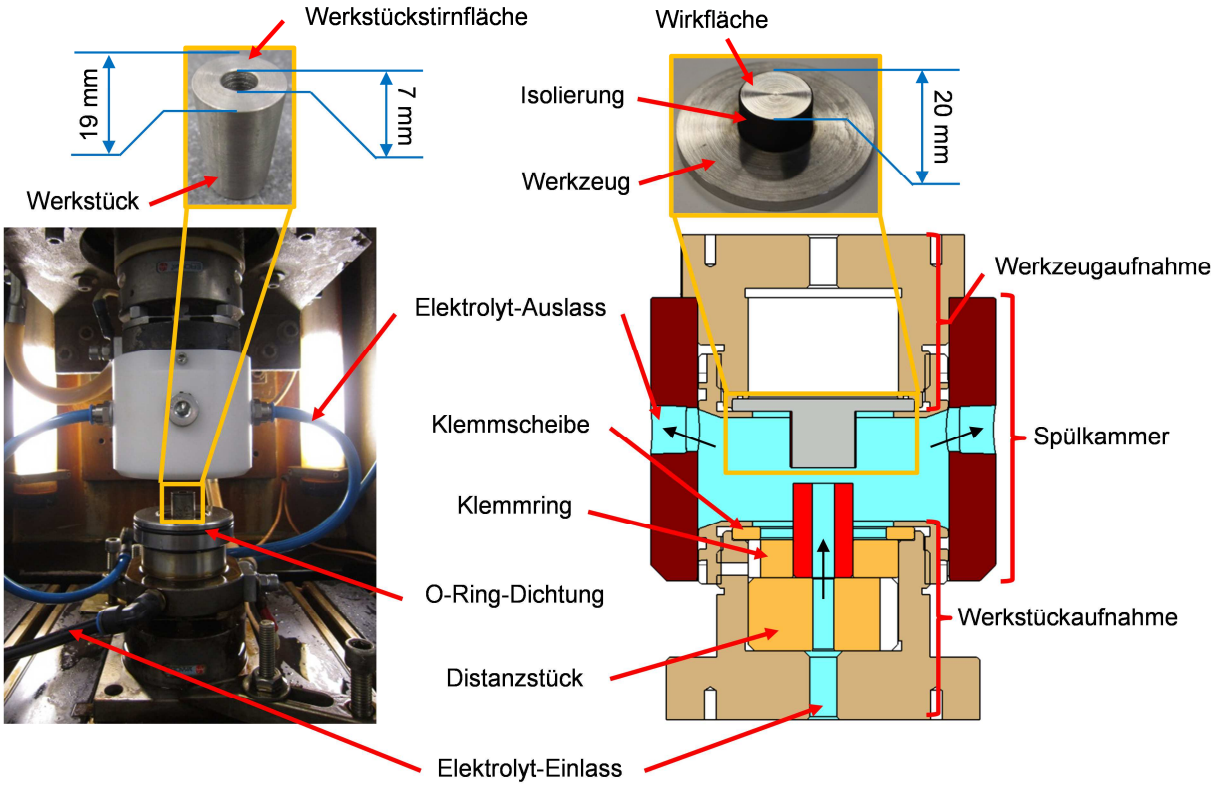


Abbildung 4-4: Versuchsaufbau an der innengespülten Vorrichtung

Der Versuchsaufbau besteht aus drei Hauptbaugruppen:

- Werkstückaufnahme,
- Werkzeugaufnahme,
- Spülkammer.

Die Werkstück- und Werkzeugaufnahmen werden mittels einer separaten vom Maschinenhersteller entwickelten Ausrichtvorrichtung zueinander zentriert. Der Einsatz einer Spülkammer dient zur Erreichung konstanterer und reproduzierbarerer Spülbedingungen im Bearbeitungsspalt [Pah69] und ermöglicht die Reduzierung von Strömungsriefen während der Bearbeitung [Zay04], da die im Zuge des Stromimpulses entstehenden Gasblasen durch den Druckunterschied gedrängt werden [Sem79].

Für die Untersuchungen werden zylindrische Proben nach der Fertigungszeichnung in Anhang A hergestellt. Die Bohrung mit dem Innendurchmesser 7 mm (H7-Passung) dient zur Zuführung des Elektrolyten in den Bearbeitungsspalt. Die Elektrolytabfuhr erfolgt seitlich durch zwei in der Spülkammer angebrachte Auslasskanäle. Hauptvorteil der zentrierten Innenspülung stellt die gleichmäßige Elektrolytverteilung im frontalen Spalt dar, welche zu einem gleichmäßigen

Materialabtrag führen soll. Die obere frontale Werkstückstirnfläche wird auf eine Mittenrauheit R_a < 0,8 µm gedreht.

Die Werkzeugelektrode wird aus dem korrosionsbeständigen Edelstahl 1.4571 gefertigt. Die detaillierte Fertigungszeichnung lässt sich dem Anhang A entnehmen. Die aktive frontale Wirkfläche wird vor den Untersuchungen elektrochemisch auf eine Rauheit R_a < 0,1 µm poliert, um einen möglichen Einfluss der Oberflächenrauheit von der Werkzeugelektrode auf das Bearbeitungsergebnis auszuschließen. Die seitliche Fläche wird mit Kunststoff isoliert, um eine seitliche Verteilung der elektrischen Feldlinien zu vermeiden und damit den elektrochemischen Stromfluss bzw. die Materialauflösung im frontalen Bearbeitungsspalt zu konzentrieren.

Vor sämtlichen Untersuchungen werden die frontalen Wirkflächen der Werkstück- und Werkzeugelektrode mit verdünnter Salzsäure gereinigt, um sämtliche Oxide und Verunreinigungen vor der Bearbeitung zu entfernen, und anschließend mit destilliertem Wasser gespült.

Quergespülte Vorrichtung

Für die Untersuchung der Gusseisenwerkstoffe kommt eine von der Firma MPB – Mécanique de Précision du Barrois (Ligny-en-Barrois, France) entwickelte quergespülte Vorrichtung zum Einsatz. Der gesamte Messaufbau ist in Abbildung 4-5 aufgeführt.

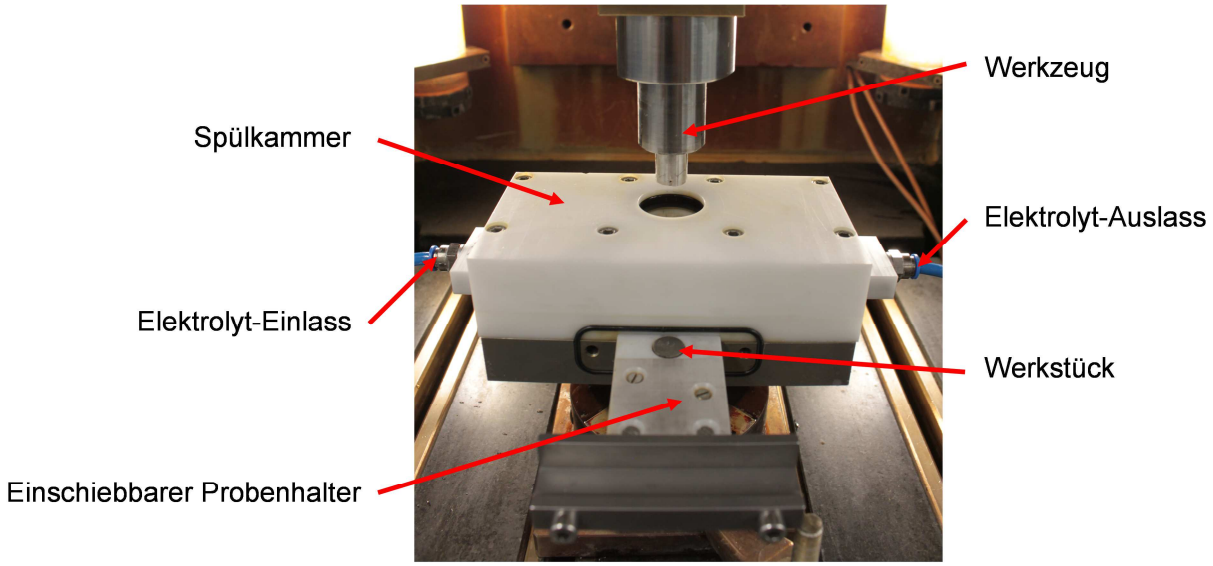


Abbildung 4-5: Versuchsaufbau mit der quergespülten Vorrichtung

Der wesentliche Teil der Spülkammer wird aus Kunststoff (Polyoxymethylen, Abk. POM) gefertigt, um die seitliche Isolierung der Werkstück- und Werkzeugelektrode zu sichern. Der untere Teil der Spülkammer wird allerdings aus korrosionsbeständigem Edelstahl (1.4571) hergestellt, um die Kontaktierung mit dem Werkstück zu ermöglichen. Der Elektrolytkanal besitzt eine Höhe von 0,5 mm und eine Breite von 13 mm. Die Ein- und Ausströmungslängen vor und nach den Elektroden werden so ausgelegt, dass laminare Strömungsbedingungen vorliegen.

Als Proben werden einfache Zylinder mit einem Durchmesser von 12 mm (g6-Passung) und eine Höhe von 6 mm verwendet (siehe Anhang A). Die obere aktive Werkstückstirnfläche wird vor den elektrochemischen Experimenten auf eine Rauheit R_a < 0,8 µm gedreht. Als Werkzeug kommt eine zylindrische Elektrode aus korrosionsbeständigem Edelstahl (1.4571) mit einem effektiven Wirkdurchmesser von 13,5 mm zum Einsatz. Die genaue Fertigungszeichnung ist in Anhang A zu finden.

4.2 Untersuchungsmethoden

4.2.1 Elektrochemische Verfahren

4.2.1.1. Grundlagen elektrochemischer Messungen

Bei elektrochemischen Experimenten wird das Potential oder der Strom an dem zu untersuchenden Material, auch als Arbeitselektrode (AE) bezeichnet, variiert und die Entwicklung der nichtangelegten Größe über die Zeit erfasst. Die meist verbreiteten elektrochemischen Methoden wie Cyclovoltammetrie, Chronoamperometrie und Impedanzspektroskopie beruhen auf potentialausgelegten Anregungen. Da Einzelelektrodenpotentiale nicht direkt gemessen werden können [May07, Ott11, Sch08], wird das anzulegende AE-Potential E_{AE} als Spannung U in Bezug auf eine nichtpolarisierte Referenzelektrode (RE) mit fest definiertem Potential E_{RE} eingestellt:

$$U = E_{AE} - E_{RE} \qquad \text{(Gl. 4.1)}$$

Die Spannung U entspricht der Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode und kann im Gegensatz zu den Einzelpotentialen exakt gesteuert werden. Das RE-Potential bleibt konstant und wird gegenüber der Normalwasserstoffelektrode (NHE), deren Potential null beträgt, definiert. Somit ist das Potential der Arbeitselektrode:

$$E_{AE} = U + E_{RE} \;\; ; \;\; E_{Ref} = Konstante \qquad \text{(Gl. 4.2)}$$

Fließt zwischen den Elektroden ein hoher Strom, so weicht das tatsächlich angelegte AE-Potential ($E_{AE,Ist}$) von dem vorgegebenen Sollwert $E_{AE,Soll}$ aufgrund eines durch den Strom I und den Elektrolytwiderstand R_e erzeugten ohm‘schen Spannungsabfalls ab [Ham05, Sch08]:

$$E_{AE,Ist} = U + E_{RE} - I \cdot R_e \qquad \text{(Gl. 4.3)}$$

Aus diesem Grund werden präzise elektrochemische Messungen mit einer sogenannten Dreielektrodenanordnung (AE, RE, GE) durchgeführt [Ott11, Sch08] (siehe Abbildung 4-6). In dieser Anordnung wird der erzeugte Strom, mit welchem das Istpotential der Arbeitselektrode dem Sollwert angeglichen wird, von dem

Potentiostaten anhand von einer zusätzlichen Spannungsquelle und eines hochgenauen Widerstands über die Arbeitselektrode zu der Gegenelektrode (GE) geführt. Die Referenzelektrode bleibt dabei stromlos.

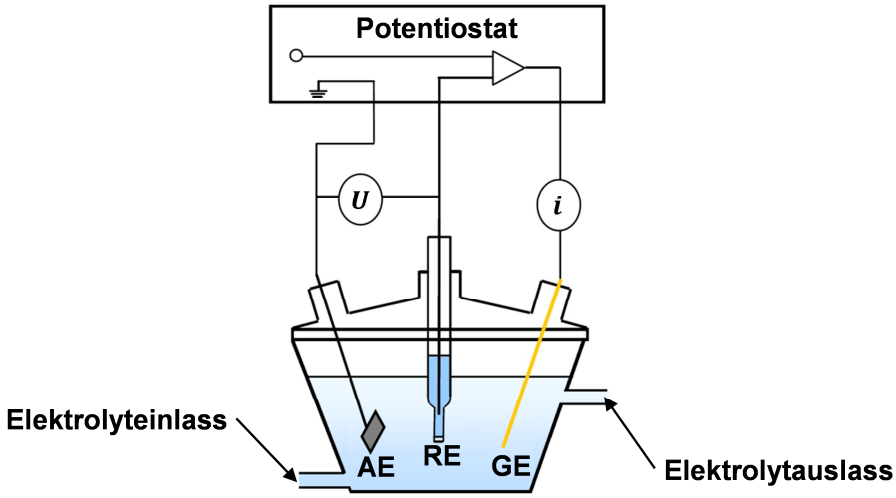


Abbildung 4-6: Grundsätzlicher elektrochemischer Untersuchungsaufbau (nach [ICH11])

4.2.1.2. Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie ist ein elektroanalytisches Verfahren, welches die Untersuchung des Mechanismus und der Kinetik von elektrochemischen Reaktionen erlaubt. Weiterhin können Werkstoffgrundeigenschaften, wie z.B. das Auflöseverhalten in einem bestimmten Elektrolyten, untersucht werden. Hierbei stellen das Korrosionspotential und der Korrosionsstrom entscheidende Kenngrößen dar. Weiterhin kann die Kinetik der Elektrodenprozesse untersucht werden [Ham05, Ott11, Sch08] und Informationen über potentialabhängige Phasengrenzflächenreaktionen wie Adsorptions- und Diffusionsprozesse erhalten werden. Bei der Cyclovoltammetrie werden die Elektrodenreaktionen durch das Anlegen einer sogenannten Dreiecksspannung, welche zyklisch variiert wird, untersucht (siehe Abbildung 4-7).

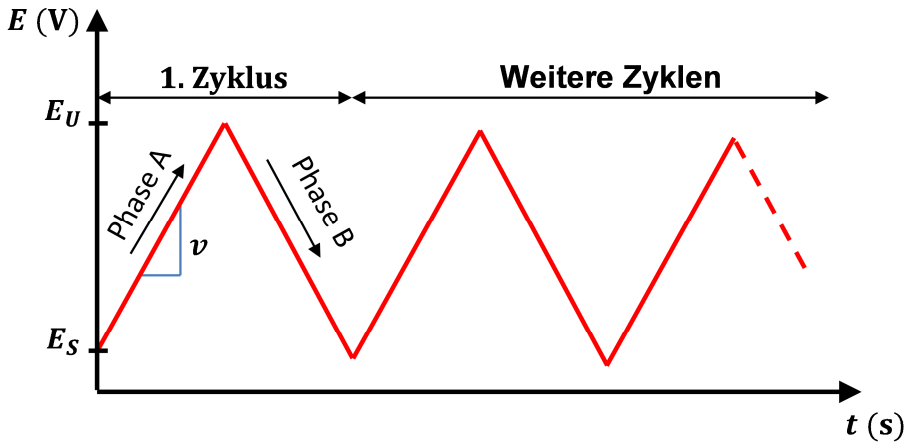


Abbildung 4-7: Angelegter Potential-Zeit-Verlauf bei der Cyclovoltammetrie

Ausgehend von einem Anfangspotential E_S wird das Potential E_{AE} der Arbeitselektrode zeitlich linear durch eine konstante Potentialvorschubgeschwindigkeit v bis zu einem bestimmten Umkehrpotential E_U variiert. Nach Erreichen des Umkehrpotentials wird der Potentialverlauf umgekehrt und das Potential wird wiederum zeitlich linear mit identischer Potentialvorschubgeschwindigkeit zum Ausgangspotential zurückgeführt. Dieser Zyklus wird periodisch wiederholt, um mögliche oberflächenbedingte Störungen zu vermeiden. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit ist die zentrale Größe dieses Verfahrens und stellt die zeitliche Änderung des Potentials dar. Dabei gilt folgender Zusammenhang:

$$E_{AE} = E_S + v \cdot t \quad ; \quad v = \frac{dE}{dt} \quad ; \quad E_S \leq E_{AE} \leq E_U \qquad \text{(Gl. 4.4)}$$

Die Potentialvorschubgeschwindigkeit kann zwischen einigen mV/s und mehreren V/s eingestellt werden, jedoch werden standardmäßig Werte zwischen 5 mV/s und 1 V/s gewählt.

Sofern das Standardelektrodenpotential E^0 des untersuchten Materials bzw. der Materialbestandteile innerhalb des angelegten Potentialbereiches liegt, treten elektrochemische Redoxreaktionen auf, welche zu einer Potentialänderung an der Arbeitselektrode führen. Die daraus resultierende Abweichung zwischen $E_{AE,Soll}$ und $E_{AE,Ist}$ wird durch das Anlegen eines Faraday'schen Stromes zwischen Arbeits- und Gegenelektrode kompensiert. Dieser Strom bzw. die korrespondierende Stromdichte wird vom Potentiostaten gemessen. Das angelegte Potential und die resultierende Stromdichte werden in einem sogenannten Cyclovoltammogramm gegeneinander aufgetragen (siehe Abbildung 4-8).

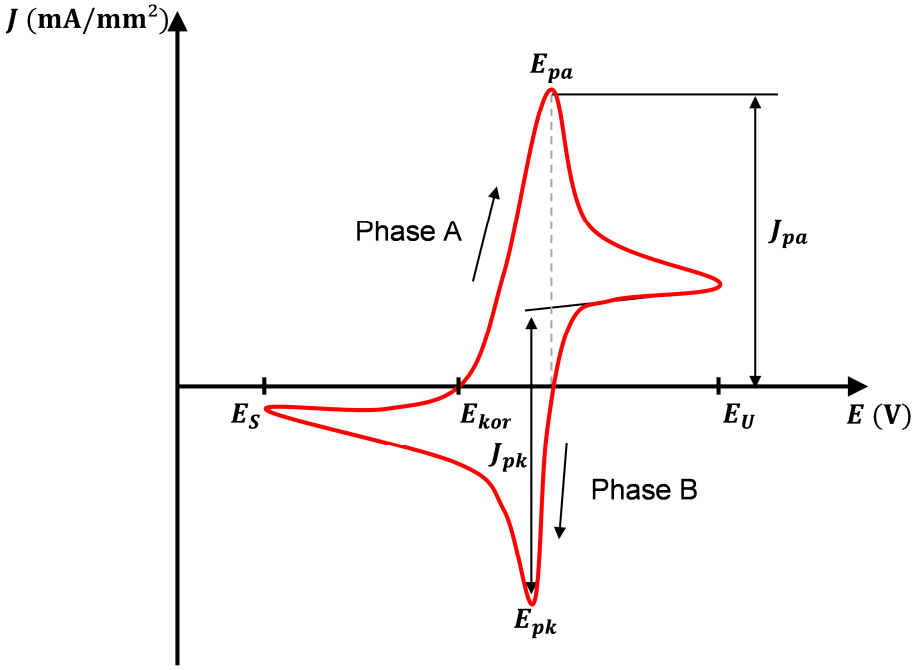


Abbildung 4-8: Beispiel eines Cyclovoltammogramms (Reduktion bzw. Oxidation von Hexacyanoferrat) nach [Koh02]

Die anodische Peakstromdichte J_{pa}, die kathodische Peakstromdichte J_{pk}, das AE-Potential E_{pa}, welches auf J_{pa} zurückzuführen ist, das AE-Potential E_{pk}, welches auf J_{pk} zurückzuführen ist und das Potential E_{kor}, bei welchem die Stromdichte vom kathodischen in den anodischen Bereich übergeht, können als Kenngrößen definiert und dem Cycolvoltammogramm entnommen werden.

Die Analyse des Cyclovoltammogramms und besonders der oben eingeführten Größen wird zur Untersuchung der auftretenden Redoxprozessen und Beschreibung der Reaktionsmechanismen genutzt. Die Reversibilität des stattfindenden Reaktionsprozesses kann durch Betrachtung der Peakflächen charakterisiert werden. Bei reversiblem Elektronendurchtritt bzw. reversiblen Reaktionen sind die Beträge der anodischen und kathodischen Peakflächen identisch [Bed99, Sch13]. Darüber hinaus erfüllen deren entsprechenden AE-Potentiale folgende Bedingungen [Cha08, Sch13, Zim00]:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = \frac{59}{z} mV \qquad \text{(Gl. 4.5)}$$

Die Anzahl z der ausgetauschten Ladungsträger ist somit maßgebend für die erhaltene Potentialtrennung ΔE_p. Bei stufenweiser Oxidation bzw. Reduktion weist das Cyclovoltammogramm mehrere Peaks auf, wobei die Analyse der Potentialtrennung dementsprechend für jedes Redoxpaar einzeln betrachtet werden muss. Bei irreversiblem Elektronendurchtritt liegt das Verhältnis der Beträge von den anodischen und kathodischen Peakflächen zwischen null und eins [Bed99, Ham05].

Im Falle der Charakterisierung von den elektrochemischen Auflösungseigenschaften können Informationen über den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt (Diffusion, Adsorption usw.) anhand von der Analyse der anodischen Peaksstromdichte gewonnen werden. Bei einer rein diffusionskontrollierten Auflösung folgt die Amplitude der anodischen Peakstromdichte der Rabdles-Sevcik-Gleichung [Zim00]:

$$J_{pa} = 0{,}446 \cdot z \cdot F \cdot c_{Me^{z+}} \cdot \sqrt{\frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot D_{Me^{z+}} \cdot v} \qquad \text{(Gl. 4.6)}$$

Dabei entsprechen $c_{Me^{z+}}$ der Konzentration des Metallions, R der universellen Gaskonstante, $D_{Me^{z+}}$ dem Diffusionskoeffizienten des Metallions und T der Elektrolyttemperatur. Nach dieser Gleichung ist die Peakstromdichte J_{pa} für eine diffusionskontrollierte Auflösung proportional zur Quadratwurzel der eingestellten Potentialvorschubgeschwindigkeit.

Bei einem rein adsorptionskontrollierten Auflösungsprozess, d.h. oberflächengebundene Reaktionsprodukte beeinflussen den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt, ist die anodische Peakstromdichte durch folgende Gleichung gegeben [Zim00]:

$$J_{pa} = \frac{z^2 \cdot F^2 \cdot c_{Me^{z+}}}{4 \cdot R \cdot T} \cdot v \qquad \text{(Gl. 4.7)}$$

Die Peakstromdichte J_{pa} ist direkt proportional zur Potentialvorschubgeschwindigkeit. Des Weiteren ist die Potentialtrennung ΔE_p in diesem Fall gleich null [Zim00].

Die resultierenden Daten können mit einer sogenannten Tafel-Darstellung ausgewertet werden. Bei dieser Varianten wird der Zehnerlogarithmus des Stromdichtebetrages gegenüber dem angelegten Potential aufgetragen (siehe Abbildung 4-9).

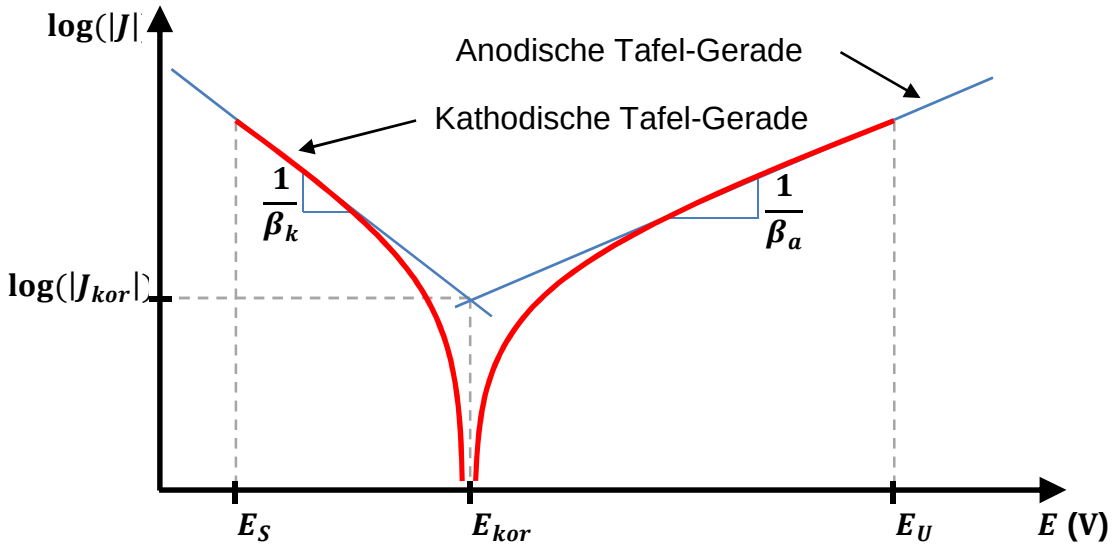


Abbildung 4-9: Schematische Tafel-Darstellung einer Stromdichte-Potential-Kurve

Bei ausreichend hohem bzw. niedrigem angelegten Potential E in Bezug auf das Korrosionspotential E_{kor} wird der kathodische bzw. anodische Stromdichtenanteil vernachlässigbar. Der anodische Bereich der Stromdichte kann durch folgende Gleichung beschrieben werden [Ham05; Kae11]:

$$J = J_{kor} \cdot \exp\left(\frac{E - E_{kor}}{\beta_a}\right) \qquad \text{(Gl. 4.8)}$$

β_a entspricht dem Tafel-Koeffizienten für den anodischen Bereich. Auf ähnliche Weise wird der kathodische Bereich durch den Einsatz von dem Koeffizienten β_k definiert. Anhand der jeweiligen Steigungen der Tafel-Geraden können die Tafel-Koeffizienten β_k und β_a für die kathodischen und anodischen Bereiche ermittelt werden. Der Schnittpunkt der Tafel-Geraden ergibt die Korrosionsstromdichte J_{kor}. Die Korrosionsstromdichte wird als Kenngröße herangezogen, um die Passivität eines Materials zu charakterisieren. Es gilt je kleiner die Korrosionsstromdichte, desto größer die Passivität des Materials.

4.2.1.3. Chronoamperometrie

Bei einer chronoamperometrischen Untersuchung wird das Potential E_1 einer Arbeitselektrode sprunghaft auf das Potential E_2 geändert. Dieses Potential wird anschließend für eine definierte Zeit konstant gehalten. Gemessen wird die resultierende Stromdichte in Abhängigkeit von der Zeit (siehe Abbildung 4-10).

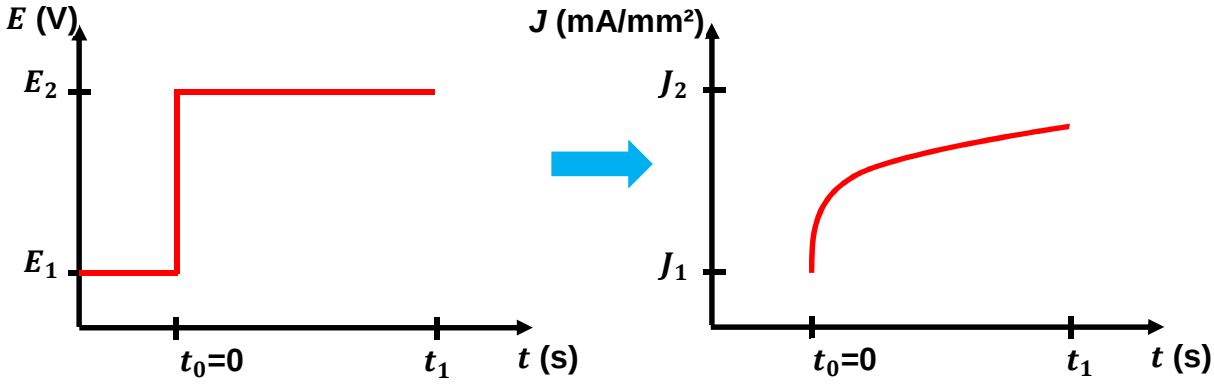


Abbildung 4-10: Potentialprofil (links) und resultierende Stromdichteentwicklung (rechts) bei einem chronoamperometrischen Experiment mit einem Potentialsprung von E_1 nach E_2

Der Verlauf der Stromdichteentwicklung gibt dabei Aufschluss über die Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit sowie über auftretende Auflöse- bzw. Oxidationsvorgänge.

Eine rasche Abnahme der Stromdichte weist auf die Bildung einer Oxidschicht hin: je dicker und dichter die Passivschicht, desto geringer die Stromdichte. Eine Zunahme der Stromdichte stellt hingegen eine höhere elektrische Leitfähigkeit des entstehenden Oxidfilms heraus, was mit einer partiellen Oxidschichtauflösung verbunden werden kann. Eine konstante Stromdichte führt schließlich auf eine stabile bzw. konstant bleibende Oxidschichtdicke zurück (siehe Abbildung 4-11).

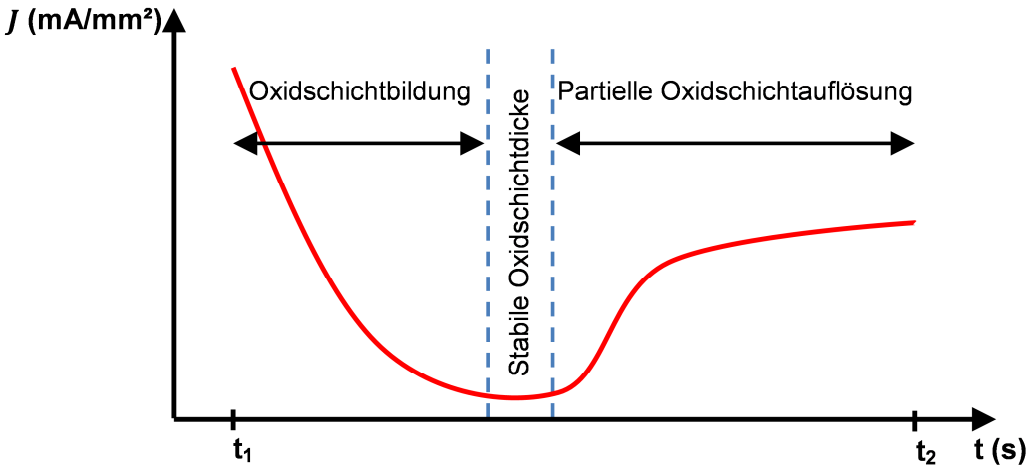


Abbildung 4-11: Auftretende Reaktionsmechanismen in Abhängigkeit von der erzielten Stromdichte bei chronoamperometrischen Untersuchungen

Anhand des gemessenen Stromdichteverlaufs können - analog zu den cyclovoltammetrischen Experimenten - Aussagen über die auftretenden Reaktionen getroffen werden. Der qualitative Verlauf der Stromdichte in Abhängigkeit von dem geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt ist in Abbildung 4-12 dargestellt.

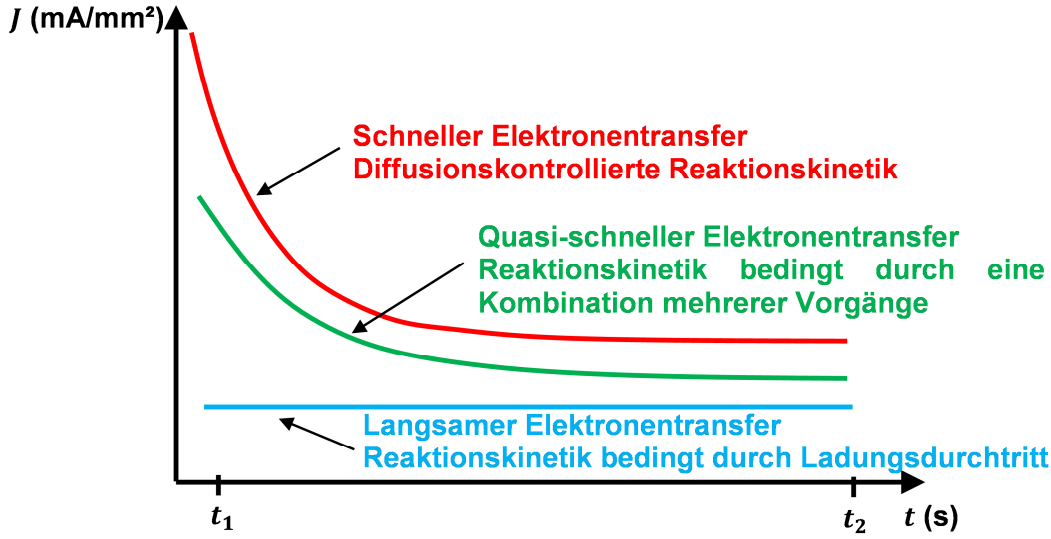


Abbildung 4-12: Entwicklung der Stromdichte bei chronoamperometrischen Untersuchungen in Abhängigkeit von dem geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt nach [Bed99, Ple90]

Es kann zwischen vier geschwindigkeitslimitierenden Vorgängen unterschieden werden:

- reine Diffusionskontrolle,
- reine Ladungsdurchtrittskontrolle,
- reine Adsorptionskontrolle,
- eine Kombination der Vorgänge.

Chronoamperometrische Untersuchungen geben keine verwertbaren Informationen über Adsorptionsprozesse, sie ergänzen jedoch cyclovoltammetrische Experimenten durch die Berücksichtigung des Ladungsdurchtrittsteilschrittes. Ferner ermöglicht Chronoamperometrie die quantitative Analyse der Reaktionsmechanismen.

Im Falle eines diffusionskontrollierten Auflöseprozesses in einem sich bewegenden Elektrolyten bildet sich unter konstanten hydrodynamischen Bedingungen eine Diffusionsschicht mit definierter Dicke. Bei einer rein planaren Diffusion kann die resultierende Stromdichte durch die Cottrell-Gleichung wiedergegeben werden [Ple90]:

$$J = \frac{z \cdot F \cdot \sqrt{D_{Me^{z+}}} \cdot c^{\infty}_{Me^{z+}}}{\sqrt{\pi \cdot t}} \qquad \text{(Gl. 4.9)}$$

$c^{\infty}_{Me^{z+}}$ entspricht dabei der Konzentration des generierten Metallanions im Hauptelektrolyten. Die Stromdichte ist somit direkt proportional zum Kehrwert der Quadratwurzel der Zeit. Durch eine Messung der Stromdichte über die Zeit, eine

Auftragung gegenüber $1/\sqrt{t}$ (Abbildung 4-13) und eine Messung der Metallionenkonzentration im Elektrolyten kann der Diffusionskoeffizient des aufgelösten Materials analytisch berechnet werden [Bed99, Ple90].

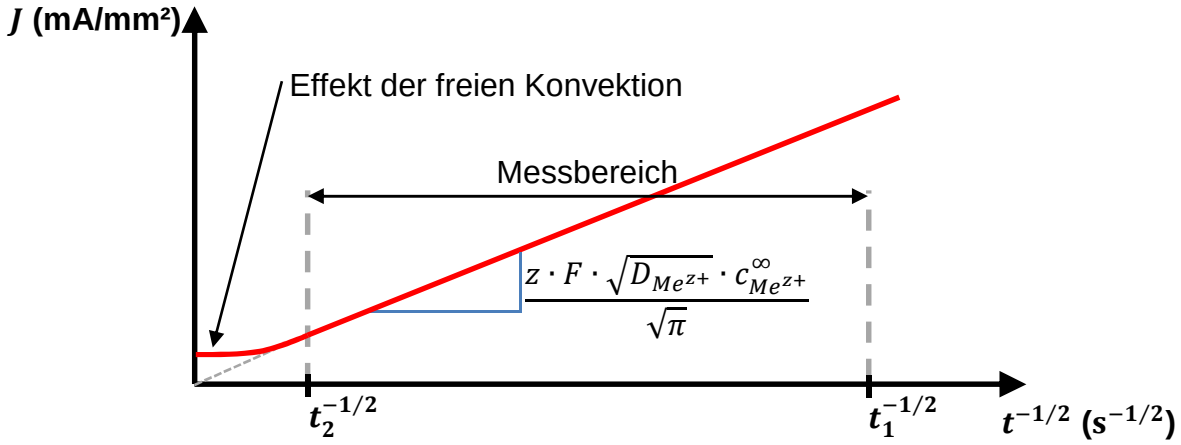


Abbildung 4-13: Verlauf der Stromdichte bei diffusionskontrollierter Materialauflösung (ähnlich [Ple90])

Bei einer Abtraggeschwindigkeit bedingt durch den Ladungsdurchtritt bleibt die Stromdichte über die Messzeit nahezu konstant [Ple90]. Der Ladungsdurchtritt wird durch die Entstehung einer neuen Phase an der Materialoberfläche – in den meisten Fällen eine Oxid- bzw. Hydroxidschicht – gehemmt [Bed99]. Unter Verwendung analytischer Modellen [Ham05, Mos04, Ple90] kann die zeitliche Entwicklung der Oxidschichtdicke berechnet werden.

Im Falle einer Kombination beider Vorgänge können die jeweiligen Beiträge der Diffusion und des Ladungsdurchtritts qualitativ aufgeschlüsselt werden. Bei Auftragung von $J \cdot t^{1/2}$ gegen $t^{1/2}$ kann die Zeit t_D, ab welcher die Diffusion den Ladungsdurchtritt weitestgehend dominiert, ermittelt werden [Ple90]. Die Funktion nimmt zu und nähert sich einem konstanten Wert an. Der Zeitpunkt, ab welchem diese horizontale Asymptote erreicht wird, entspricht $t_D^{1/2}$. Je kürzer diese Zeit ist, desto größer ist der Einfluss bzw. der Beitrag der Diffusion [Ple90].

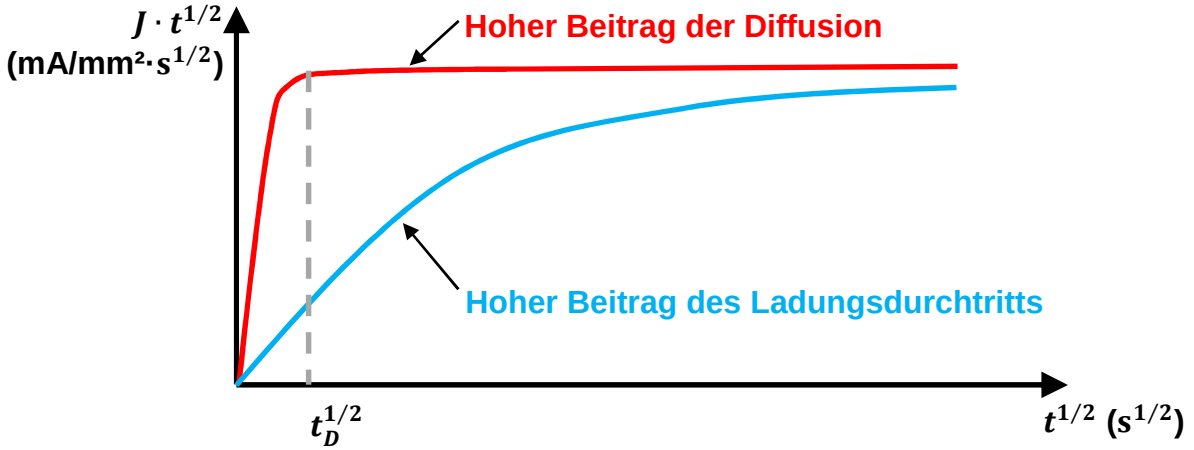


Abbildung 4-14: Qualitative Ermittlung der jeweiligen Beiträge von Diffusion und Elektronentransfer bei quasi-schnellem Elektronentransfer (nach [Ple90])

4.2.1.4. Impedanzspektroskropie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) wird für die Untersuchung und Charakterisierung von Grenzflächeneigenschaften verwendet. Diese Untersuchungstechnik ermöglicht die Differenzierung der in einer elektrochemischen Zelle auftretenden Oberflächenphänomene (Abbildung 4-15) in Abhängigkeit von der angelegten Signalfrequenz. Die zeitlich schnellen Phänomene treten bei hohen Frequenzen auf, während die zeitlich langsamen Phänomene bei niedrigen Frequenzen stattfinden [Rib08].

Unterschiedliche elektrochemische Vorgänge können an der Phasengrenzfläche Metall/Elektrolyt beobachtet werden:

- der Ladungstransfer, der an der Schnittstelle zwischen dem Metall und der Phasengrenzfläche auftritt und als schnelles Phänomen betrachtet wird,
- der Stofftransport, der an der Schnittstelle zwischen der Phasengrenzfläche und dem Elektrolyten auftritt und als langsames Phänomen betrachtet wird,
- die Adsorption bzw. Desorption, welche direkt an der Phasengrenzfläche stattfindet. Diese Phasengrenzfläche besteht üblicherweise aus einer dünnen Oxid- bzw. Hydroxidschicht.

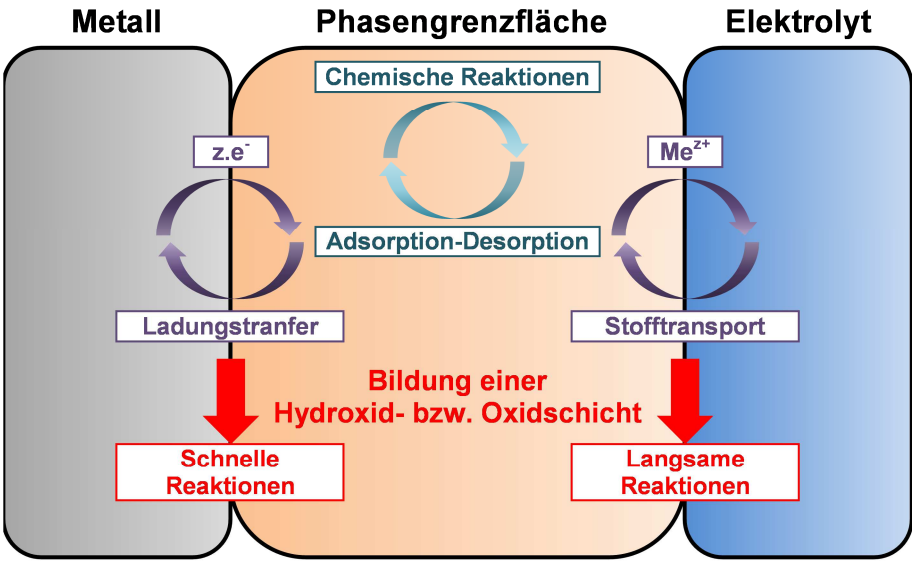


Abbildung 4-15: Elektrochemische Prozesse an der Phasengrenzfläche Metall/Elektrolyt

Prinzip der Methode

Die Impedanzspektroskopie beruht auf der Messung der Systemantwort unter der Einwirkung einer kleinen sinusförmigen Amplitudenmodulation des Elektrodenpotentials bzw. der Elektrodenspannung. Eine sinusförmige Wechselspannung ΔU der Amplitude U_0 und der Frequenz ω wird der Gleichspannungskomponente U_p überlagert.

Die angelegte Gesamtspannung U kann durch folgende Funktion beschrieben werden:

$$U(t) = U_p + \Delta U = U_p + U_0 \cdot \sin(\omega t) \quad \text{(Gl. 4.10)}$$

Der fließende Gesamtstrom I wird gemessen und kann als die Summe einer Gleichstromkomponente I_p und eines Wechselstromes ΔI der Amplitude I_0, der Frequenz ω und der Phase φ gesehen werden:

$$I(t) = I_p + \Delta I = I_p + I_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{(Gl. 4.11)}$$

Die komplexe Impedanz des elektrochemischen Systems $\underline{Z}$ wird als das Verhältnis der angelegten Wechselspannung und des daraus resultierenden Wechselstromes definiert:

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{\Delta \underline{U}}{\Delta \underline{I}} = \frac{U_0}{I_0} \cdot e^{-j\omega\varphi} = \left|\underline{Z}(\omega)\right| \cdot e^{-j\omega\varphi} \quad \text{(Gl. 4.12)}$$

$\left|\underline{Z}(\omega)\right|$ entspricht dem Modul der Impedanz, j der imaginären Einheit und φ die Phase zwischen beiden elektrischen Signalen. Die Impedanz $\underline{Z}$ kann als die Summe des Realteils Z' und des Imaginärteils Z'' zerlegt werden:

$$\underline{Z}(\omega) = Z' + j \cdot Z'' \quad \text{(Gl. 4.13)}$$

Zur Charakterisierung des Systemverhaltens wird das Impedanzspektrum herangezogen. Das Spektrum kann hierbei entweder als Funktion der angelegten Frequenz (Bode-Diagramm) oder als Ortskurve (Nyquist-Diagramm) analysiert werden.

Ersatzschaltbilder

Bei komplexen Systemen kann eine graphische Interpretation und Auswertung des Impedanzspektrums nicht ausreichen, um das elektrochemische Systemverhalten zu beschreiben bzw. zu verstehen. Als ergänzende Analysemethode wird ein Ersatzschaltbild des untersuchten Systems erstellt. Anhand von Analogien mit elektrotechnischen Schaltelementen wird die Impedanz durch eine Kombination von Widerständen, Kapazitäten und Spulen modelliert. Dieses äquivalente Ersatzschaltbild bildet die an der Metall/Elektrolyt-Grenze stattfindenden elektrochemischen Phänomene ab, vorausgesetzt [Nti13]:

- jedes Schaltelement hat eine physikalische Bedeutung und entspricht einer physikalischen Systemeigenschaft,
- kein systematischer frequenzabhängiger Fehler zwischen den modellierten und experimentellen Spektren der Impedanz vorliegt.

Das elektrochemische Verhalten einer Redoxreaktion kann in Abwesenheit von Konzentrationsgradienten durch folgendes Ersatzschaltbild modelliert werden (Abbildung 4-16) [Sur09, Tra01].

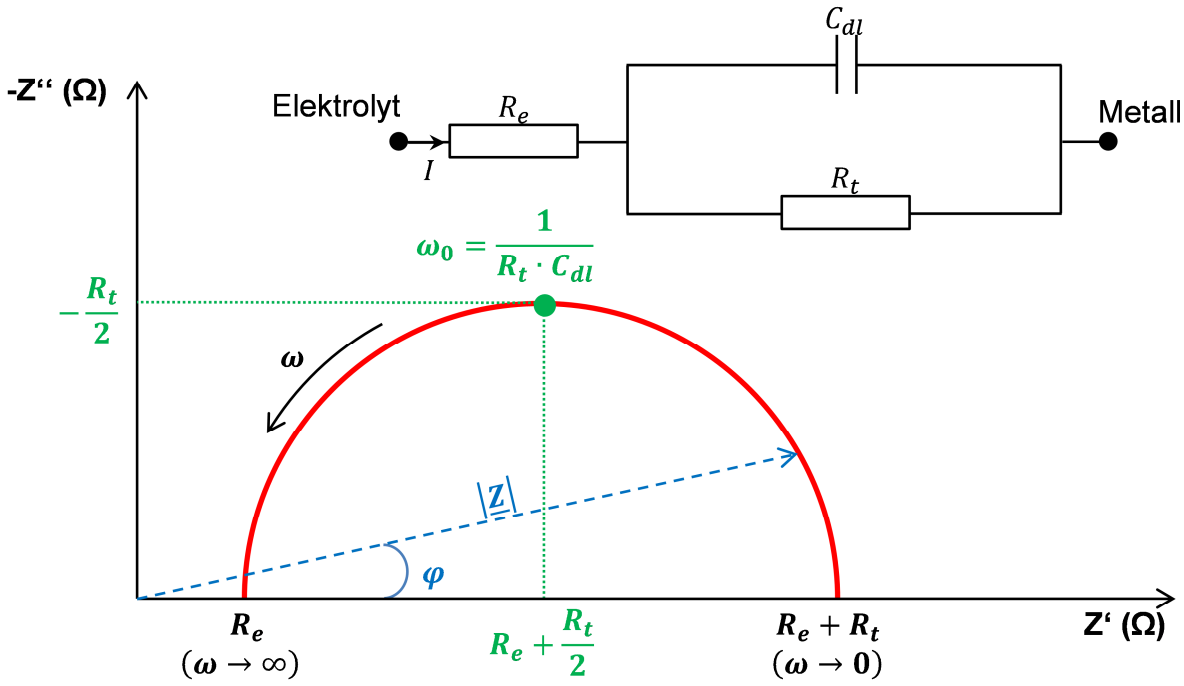


Abbildung 4-16: Nyquist-Diagramm und Ersatzschaltbild einer elektrochemischen Impedanz im Falle eines reinen Ladungstransferprozesses ohne Diffusion nach [Sur09, Tra01]. Der schwarze Pfeil weist auf steigende Frequenzen hin

Unter dynamischen Bedingungen verhält sich die Phasengrenze Metall/Elektrolyt aufgrund der Ionenanreicherung wie ein Kondensator, welcher auch als Doppelschichtkapazität C_{dl} bezeichnet wird. Die elektrochemische Auflösung des Materials erfolgt durch eine Elektronenabgabe, welche eine bestimmte Aktivierungsenergie erfordert. Diese Energie wird durch einen Ladungsdurchtrittwiderstand R_t beschrieben. Der Widerstand R_e entspricht dem Ohm'schen Widerstand des Elektrolyten. Die Werte der Schaltelemente können dem Nyquist-Diagramm entnommen werden.

Die Modellierung der kapazitiven Schleife im Hochfrequenzbereich kann jedoch aufgrund von Oberflächenheterogenität und -rauheit sowie Werkstoffporosität erschwert werden [Ker98, Kim03, Lev67]. Sie bewirken eine ungleichmäßige Verteilung der elektrochemischen Reaktionsstellen, wodurch die elektrochemische Doppelschicht von dem Verhalten einer perfekten Kapazität abweicht. Diese Pseudo-Kapazität führt zu einer Abflachung des Hochfrequenzhalbkreises im Nyquist-Diagramm [Lan93] (siehe Abbildung 4-17).

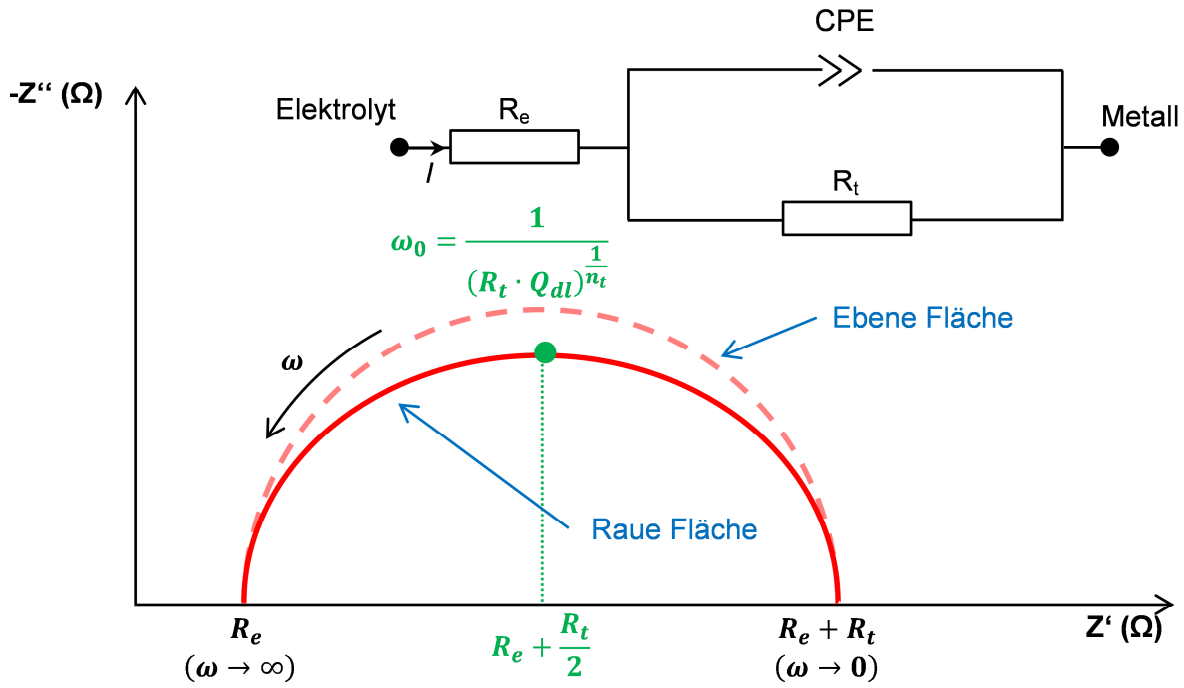


Abbildung 4-17: Nyquist-Diagramm und Ersatzschaltbild einer elektrochemischen Impedanz im Falle eines Ladungstransferprozesses ohne Diffusion an einer rauen Oberfläche. Der schwarze Pfeil weist auf steigende Frequenzen hin.

Zur Abbildung und Modellierung dieser Effekte wurde das nichtelektrotechnische Schaltelement CPE (engl. constant phase element) eingeführt [Fri32]. Die Impedanz dieses Elementes kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_{dl} \cdot (j\omega)^{n_t}} \qquad \text{(Gl. 4.14)}$$

mit Q_{dl} eine Konstante der Einheit $F \cdot s^{n_t-1}$ und n_t der Parameter für die Phasenverschiebung (0< n_t <1) [Lev89].

Bei Auflöseprozessen kann ebenfalls die Adsorption einer chemischen Spezies als Zwischenschritt in dem Reaktionsmechanismus stattfinden. Dieser Zwischenschritt kann als induktive Schleife [Gab13, Gab96] im Nyquist-Diagramm beobachtet und mittels der Serienschaltung eines Widerstands $R_L$und einer Spule L parallel zu der Randles-Schaltung modelliert werden [Fan13, Jaf08] (siehe Abbildung 4-18).

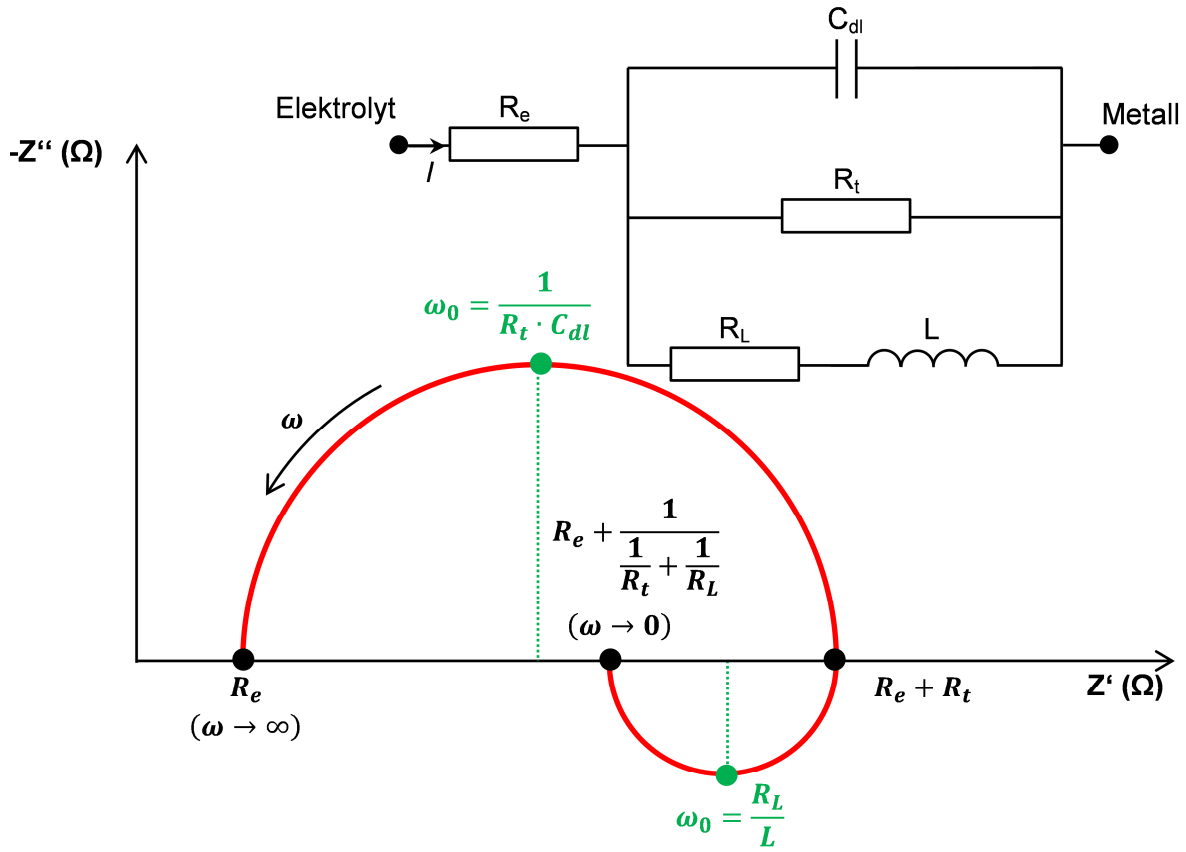


Abbildung 4-18: Nyquist-Diagramm und Ersatzschaltbild einer elektrochemischen Impedanz im Falle einer adsorbierten Spezies an der Elektrodenoberfläche Der schwarze Pfeil weist auf steigende Frequenzen hin.

4.2.2 Statistische Versuchsplanung

4.2.2.1. Grundbegriffe und methodische Vorgehensweise

Bei multiparametrischen Untersuchungen kann die Anzahl der Variablen sehr hoch sein. Die standardmäßig verwendeten Untersuchungsstrategien (z.B. Versuch und Irrtum-Methode, One-factor-at-time usw. [Mon12]) führen zu einer erheblich hohen Versuchsanzahl und folglich zu einer aufwendigen Auswertung und Interpretation der Ergebnisse. Um die Gestaltung der Experimente zu optimieren sowie die Ergebnisse effektiv auszunutzen, kann auf die Methode der statistischen Versuchsplanung zurückgegriffen werden. Das allgemeine Prinzip dieser Methode beruht auf der alleinigen Untersuchung bestimmter Parameterkombinationen in einem definierten Versuchsfeld, wodurch ausreichende Informationen bei deutlich reduziertem Aufwand gewonnen werden [Dro97]. Angeregt von der Norm für Statistik ISO 3534-3 [Exp05] kann ein statistischer Versuchsplan als eine systematische und gezielte Gestaltung und Anordnung von Versuchen betrachtet werden.

Die wesentliche Schwierigkeit dieser Methodik besteht in der optimalen Auswahl der Untersuchungspunkte. Dafür werden zunächst die Faktoren x und Zielgrößen y festgelegt und in Vorversuchen die Faktorgrenzen ausgetestet, um die technische Realisierung der ausgewählten Versuchspunkte bzw. Faktorstufenkombinationen unter eingestellten Rahmenbedingungen, die kontrollierbaren Parameter, zu überprüfen [Sie10, Tin10, Viv02] (siehe Abbildung 4-19). Aus diesen Faktorengrenzen wird das Versuchsfeld definiert.

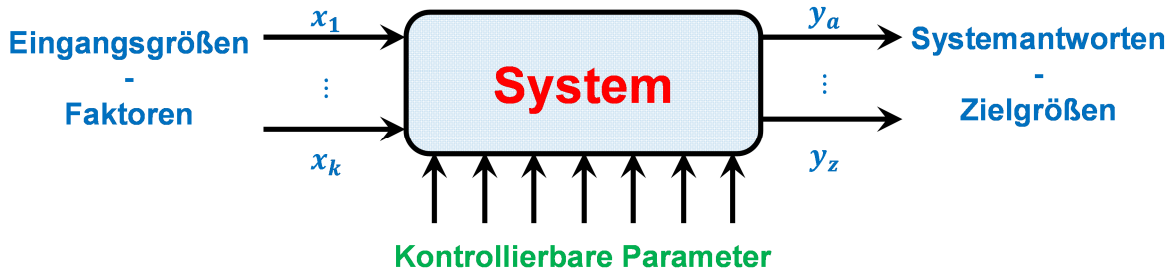


Abbildung 4-19: „Black-Box“ Funktionsprinzip der statistischen Versuchsplanung

Nach Durchführung sämtlicher Versuche lässt sich anschließend ein mathematisch-statistisches Modell aufstellen, welches den Zusammenhang zwischen den untersuchten Faktoren und den Zielgrößen innerhalb des Versuchsfeldes wiedergibt. Es handelt sich dabei um eine empirische auf Untersuchungsergebnissen basierende polynomiale Modellierung, welche physikalische Zusammenhänge vernachlässigt und mittels eines rein phänomenologischen Ansatzes die Modellierung stark vereinfacht [Pil97, Sou94]. Durch das Modell lassen sich Werte für beliebige Punkte innerhalb des Versuchsfeldes berechnen.

Der Literatur können zahlreiche statistische Versuchsmethoden entnommen werden [Cha12, Gou01, Khu06, Mye95, Sie10]. In der vorliegenden Arbeit wurde die auf zentral zusammengesetzten Versuchsplänen basierte Methode der Wirkungsflächen herangezogen [Box57, Gao02, Sie10]. Diese Methode gestattet die Entwicklung deskriptiver und vorausschauender Modelle der untersuchten Phänomene und eine qualitative und quantitative Untersuchung der Faktoren. Das generische Modell zwischen einer bestimmten Zielgröße y und k Eingangsfaktoren x_1, x_2, ..., x_k ist in folgender Gleichung angegeben:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^{k} b_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^{k} b_{ii} \cdot x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^{k} b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j \qquad \text{(Gl. 4.15)}$$

b_0 entspricht dem Wert der Zielgröße im Zentrum des Versuchsfeldes. Die Koeffizienten b_i, b_{ii} und b_{ij} stellen jeweils die lineare, quadratische sowie zwischen zwei Faktoren wechselwirkende Komponente der Modellierung dar. Die Methode der Wirkungsflächen lässt sich in sechs Untersuchungsschritte unterteilen (Abbildung 4-20).

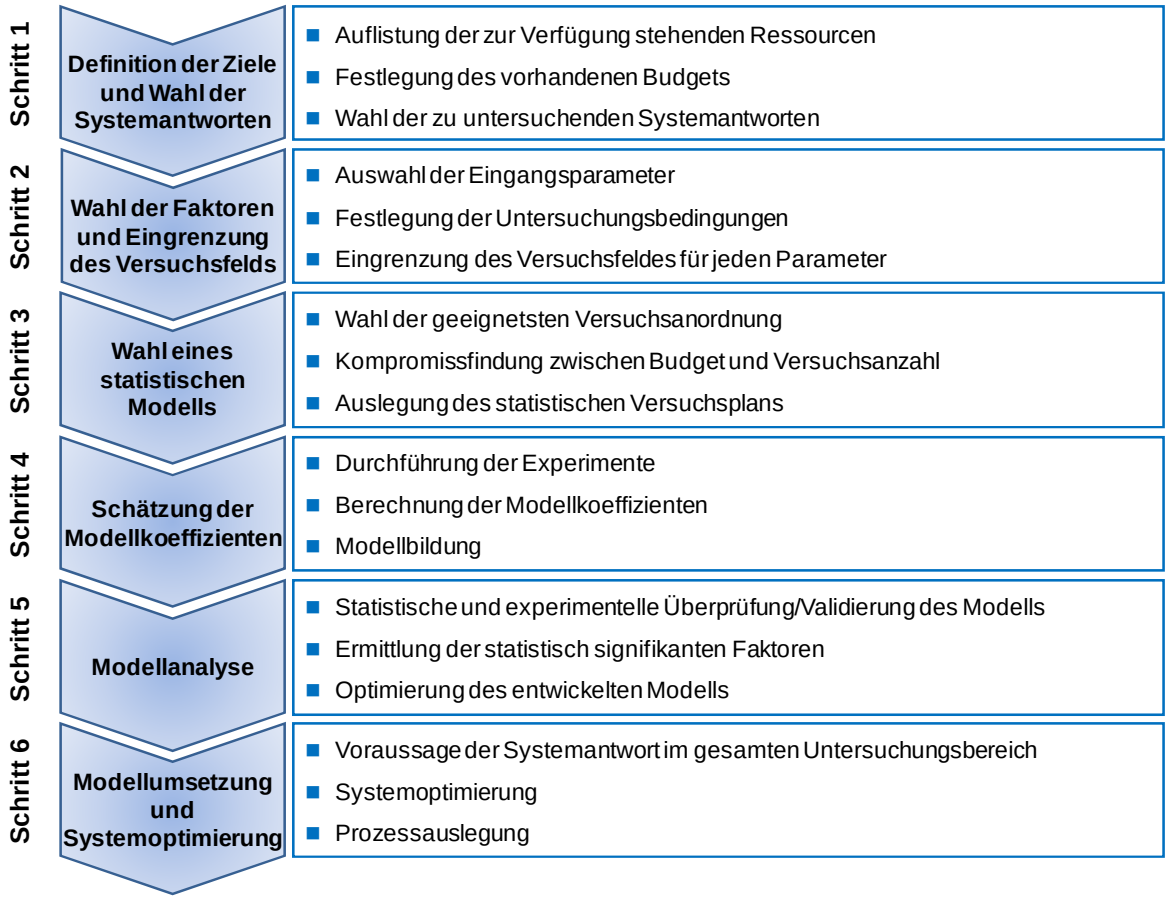


Abbildung 4-20: Methodologische Vorgehensweise der statistischen Versuchsplanungsmethodik

4.2.2.2. Erstellung von zentral zusammengesetzten Versuchsplänen

Zentral zusammengesetzte Versuchspläne kommen für Modellierungen, bei welchen nichtlineare Zusammenhänge zwischen Faktoren und Zielgrößen vorliegen oder zu erwarten sind, zur Anwendung [Sie10]. Der Versuchsplan für die Untersuchung von k Faktoren besteht aus 2^k Würfelpunkten, $2k$ Sternpunkten und n_0 Zentralpunkten [Lun98]. Der gesamte Versuchsumfang N wird durch folgende Gleichung gegeben:

$$N = 2^k + 2 \cdot k + n_0 \qquad \text{(Gl. 4.16)}$$

Bei diesen Versuchsplänen nimmt jeder Faktor fünf Stufen [Cha12]. Die Würfelpunkte nehmen entsprechend der Faktorenkodierungsbeziehung (siehe Anhang B) die Stufen ±1 an. Die Sternpunkte, deren Stufe mit $\pm\alpha$ angegeben wird, ragen aus dem Würfel heraus. Die Zentralpunkte erhalten die Kodierung 0 [Sie10]. Ein Beispiel für drei Faktoren ist in Abbildung 4-21 graphisch dargestellt.

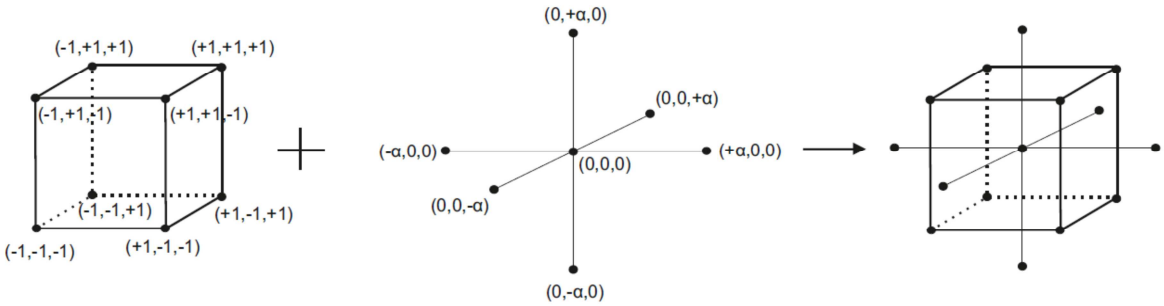


Abbildung 4-21: Versuchspunkte eines zentral zusammengesetzten Versuchsplans mit drei Faktoren [Rag13]. Die jeweiligen Stufen sind in kodierten Einheiten angegeben.

Durch eine gezielte Auswahl der Werte für n_0 und α können dem Versuchsplan besondere Eigenschaften zugewiesen werden:

- *Drehbarkeit*: Die Varianz der Systemantwort ist lediglich vom Abstand des untersuchten Versuchspunktes zum Zentralpunkt abhängig [AFN89],
- *Pseudo-Orthogonalität*: Die Koeffizienten der Modellgleichung sind ausschließlich mit der Modellkonstante b_0 korreliert [Exp05],
- *Gleichmäßige Präzision*: Die Varianz bzw. die Genauigkeit der Modellierung und Modellvorhersage ist im gesamten Versuchsfeld identisch [AFN89].

Da diese drei Eigenschaften nie gleichzeitig erreicht werden können [Exp05], werden in dieser Arbeit die Drehbarkeit und die gleichmäßige Präzision bevorzugt, um eine unabhängige globale Schätzung der Faktoreneinflüsse zu gewährleisten. Diesbezüglich sollen folgende Bedingungen erfüllt werden [Exp05]:

$$\alpha = \sqrt[4]{2^k} \quad ; \quad n_0 = \frac{k+3+\sqrt{9k^2+14k-7}}{4(k+2)}\left(\sqrt{2^k+2}\right)^2 - 2^k - 2k \qquad \text{(Gl. 4.17)}$$

Die Vorgehensweise für die Modellierung und Berechnung der Modellkoeffizienten ist im Anhang B erläutert.

4.2.2.3. Auswertung von zentral zusammengesetzten Versuchsplänen

Die Modellanalyse beruht auf dem Prinzip der Varianzanalyse (engl. analysis of variance, Abk. ANOVA), d.h. die Zerlegung der Gesamtvarianz einer experimentellen Untersuchung in zwei getrennte Komponenten [Sie10, Viv02]. Die erste Komponente entspricht dem Beitrag der Regression bzw. der einzelnen Faktoren und Wechselwirkungen, während die zweite Komponente dem Beitrag der zwischen Modell und Experiment existierenden Abweichungen bzw. Residuen entspricht. Beide Komponenten gelangen anschließend anhand der Nullhypothese und einer Varianzanalyse untereinander zum Vergleich [Dro97].

Die Nullhypothese

Die Nullhypothese, auch (H_0) genannt, stellt die bei statistischen Ansätzen meist verwendete fundamentale Hypothese dar [Sie10]. Sie beruht auf der Annahme, dass die untersuchten Faktoren keinen statistisch signifikanten Einfluss auf die Systemantwort aufweisen und dass dessen Schwankungen ausschließlich auf zufällige Variationen der Stichprobennahme zurückzuführen sind. Das Ziel besteht darin, diese Hypothese zu bestätigen bzw. sie zu verwerfen, um auf den Einfluss der Faktoren entsprechende Schlussfolgerung zu ziehen. Dieser Ansatz ist jedoch nur unter der Voraussetzung, dass normalverteilte Stichprobenwerte vorliegen, gültig [Min16]. Diese Bedingung wird durch die Analyse der Korrelation zwischen den Messdaten und den normalverteilten Werten der Messdaten bzw. durch die Analyse der Residuen (siehe Anhang B) überprüft. Bei normalverteilten Residuen gelten die Stichprobenwerte ebenfalls als normalverteilt [Sie10].

Ermittlung der statistisch signifikanten Faktoren

Um eine Aussage über die Signifikanz der Faktoren auf die untersuchte Zielgröße zu treffen, werden die mittleren Quadratsummen Q_i, welche den entsprechenden Faktoren zuzuordnen sind, berechnet und mit der mittleren Quadratsumme der Residuen QR verglichen. Aus diesem Verhältnis werden die F-Werte F_i berechnet.

Zunächst wird davon ausgegangen, dass die einzelnen Faktoren keinen statistisch signifikanten Effekt auf die Zielgröße haben (Nullhypothese). Anhand des F-Tests [Sie10, Viv02] wird überprüft, ob eine aufgestellte Nullhypothese in Bezug auf das vorher festgelegte Signifikanzniveau α zu verwerfen ist oder nicht. Hierfür werden die gebildeten F_i-Werte der einzelnen Faktoren mit der entsprechenden für jeden Faktor spezifischen Signifikanzgrenze $F_{i,G}$ verglichen. Bei Überschreitung der Signifikanzgrenze wird die Nullhypothese zum Signifikanzniveau α verworfen und ein statistisch signifikanter Effekt des entsprechenden Faktors angenommen.

Die detaillierte Berechnung einzelner mittleren Quadratsummen und F-Werte sowie die Beschreibung des Signifikanzniveaus α und die Definition der spezifischen Signifikanzgrenzwerte sind im Anhang B dargestellt.

4.2.2.4. Modellvalidierung

Um das erhaltene Modell zu validieren, können unterschiedliche Methoden verwendet werden [Sie10]. Zwei unterschiedliche Methoden wurden in der vorliegenden Arbeit eingesetzt und werden im Folgenden vorgestellt.

Vergleich des Anpassungsfehlers und des experimentellen Fehlers

Die Abweichungen zwischen Modell und Experiment können weiterhin in zwei getrennte Abweichungsarten unterteilt werden (siehe Abbildung 4-22):

- die Abweichung zwischen einer gemessenen Antwort y_i und dem Mittelwert der gemessenen Antworten an ein und demselben Untersuchungspunkt $\bar{y}_i$. Es handelt sich hierbei um den experimentellen Fehler,
- die Abweichung zwischen dem Mittelwert der experimentell gemessenen Antworten $\bar{y}_i$ und der mit dem Modell berechneten Antwort $\hat{y}_i$. Es handelt sich um den Anpassungsfehler der Modellierung.

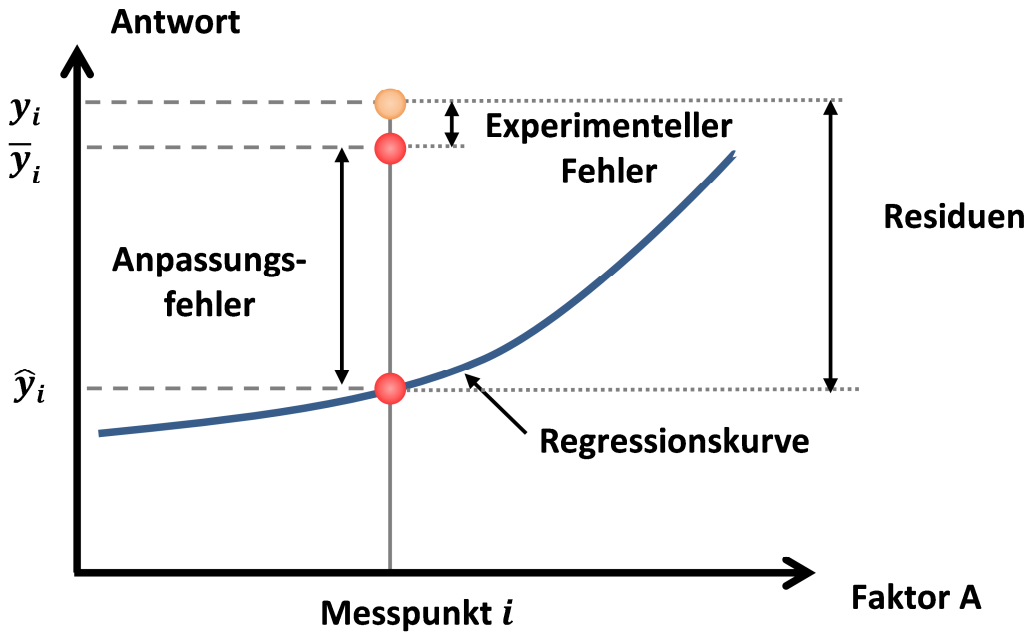


Abbildung 4-22: Unterteilung der Residuen in zwei Abweichungen: Experimenteller Fehler und Anpassungsfehler

Zur Validierung des Modells wird das mittlere Quadrat des Anpassungsfehlers Q_Δ mit dem Quadrat des experimentellen Fehlers Q_E in Bezug gesetzt. Das Modell wird validiert, wenn der Beitrag des Anpassungsfehlers keinen signifikanten Einfluss auf die Residualvarianz ausübt, d.h., wenn das Verhältnis

$$F_\Delta = \frac{Q_\Delta}{Q_E} \qquad \text{(Gl. 4.18)}$$

kleiner als der entsprechenden theoretischen Wert von Fisher ist [Cha12].

Analyse von Testversuchen mittels des Student'schen *t*-Tests

Bei dieser Methode finden zusätzliche Versuche im Versuchsfeld statt. Die erhaltenen Messergebnisse werden mit den anhand des zuvor entwickelten Modells berechneten Antworten verglichen. Das Modell ist validiert, wenn die Abweichungen zwischen den gemessenen Werten y_i und den rechnerisch ermittelten Werten $\hat{y}_i$ nicht statistisch signifikant sind [Cha12]. Genauer ausgedrückt, wird das Modell validiert, wenn das gebildete Verhältnis t_{exp} den entsprechenden kritischen Wert von Student t_k unterschreitet. Die genaue Definition von t_k ist im Anhang B gegeben.

$$t_{exp} = \frac{y_i - \hat{y}_i}{\sqrt{QR}} < t_k \qquad \text{(Gl. 4.19)}$$

4.2.2.5. Bewertung der Modellierung und Modelloptimierung

Das adjustierte Bestimmtheitsmaß R^2_{adj} wird als Indikator herangezogen, um die Qualität und Effizienz eines Modells zu bewerten, und ist wie folgt definiert:

$$R^2_{adj} = 1 - \frac{QR}{\frac{1}{N-1} \cdot \sum_{i=1}^{N} (y_i - \overline{y})^2} \qquad \text{(Gl. 4.20)}$$

$\overline{y}$ entspricht dabei dem Mittelwert der experimentellen Ergebnisse. Dieser Koeffizient sagt aus, wie sich die Regressionsfunktion an die empirischen Messwerte anpasst. Das Bestimmtheitsmaß stellt dementsprechend eine normierte Größe dar, deren Wertebereich zwischen null und eins liegt. Die beschreibende Modellqualität und Modellierungsvorhersage ist umso besser, je näher R^2_{adj} an eins liegt.

Um die Qualität sowie die Effizienz eines Modells zu steigern, können nach der Modellvalidierung nichtsignifikante Faktoren eliminiert werden. Als Erstes sollten Wechselwirkungen aus dem Modell entnommen werden, gefolgt von Haupteffekten [Sie10]. Es ist allerdings zu beachten, dass nichtsignifikante Parameter dennoch erhalten bleiben, wenn sie in Wechselwirkungen oder in höheren Stufen auftauchen [Sie10]. Bei schrittweiser Elimination von Faktoren ändert sich die Anzahl der Modellfreiheitsgrade und somit steigt ebenfalls der R^2_{adj}-Wert. Jedoch führt die Entfernung zu vielen nichtsignifikanten Faktoren zu einer übermäßigen Verringerung der Freiheitsgrade und folglich zu einer erneuten Abnahme der Modellqualität und des R^2_{adj}-Wertes [Sie10]. Das optimale Modell ist somit dasjenige, welches den R^2_{adj}-Wert maximiert. Die Faktorentfernung erfolgt in aufsteigender Reihenfolge der jeweiligen F_i-Werte.

4.2.3 Globale Sensitivitätsanalyse

4.2.3.1. Grundbegriffe der globalen Sensitivitätsanalyse

Globale Sensitivitätsanalyen ermöglichen die vollständige und quantitative Charakterisierung der verschiedenen Parametereinflüsse auf die Variabilität eines analytischen oder numerischen Modells. Dadurch können Eingangsfaktoren, die am meisten zu der Variabilität der Modellantwort beitragen, bestimmt werden. Variablen, die über keinen Einfluss verfügen werden identifiziert und Wechselwirkungen zwischen Parametern werden ermittelt. Ein wesentlicher Vorteil dieser Methoden besteht in der simultanen Variation sämtlicher Faktoren für die Berechnung der Sensitivitätsindizien.

Das Sensitivitätsindiz erster Ordnung, welches die linearen Anteile einer Eingangsvariablen darstellt, kann folgendermaßen definiert werden [Pet07]:

$$S_i = \frac{V_i}{V} \qquad \text{(Gl. 4.21)}$$

- V_i: Varianzanteil von y, welcher auf x_i zurückzuführen ist
- V: Gesamtvarianz der Systemantwort y

Das Sensitivitätsindiz erster Ordnung S_i entspricht folglich dem „direkten“ Einfluss einer Schwankung des Eingangsparameters x_i. Dieses Indiz quantifiziert somit die Empfindlichkeit der Systemantwort y gegenüber der Variablen x_i bzw. den Varianzanteil von y, welcher auf x_i anzurechnen ist. Auf ähnliche Weise können auch Indizien höherer Ordnungen definiert werden [Sal04]. Die Interpretation dieser Indizien erfolgt recht einfach, da deren Summe gleich eins ist und dessen Werte stets positiv sein müssen [Sch04]. Je größer ein Indiz ist, desto wichtiger ist der Einfluss des zugeordneten Parameters auf das System. Für ein Modell mit drei Faktoren können beispielsweise $2^3 - 1 = 7$ Sensitivitätsindizien definiert und berechnet werden:

- 3 Indizien erster Ordnung - S_1, S_2, S_2
- 3 Indizien zweiter Ordnung - S_{12}, S_{13}, S_{23}
- 1 Indiz dritter Ordnung - S_{123}

Die Summe aller Indizien erfüllt folgende mathematische Bedingung [Sch04]:

$$S_1 + S_2 + S_3 + S_{12} + S_{13} + S_{23} + S_{123} = 1 \qquad \text{(Gl. 4.22)}$$

Die Gesamtanzahl der Sensitivitätsindizien für k Faktoren beläuft sich dementsprechend auf $2^k - 1$. Für eine umfangreiche Anzahl untersuchter Eingangsparameter – üblicherweise ab $k > 4$ – wächst die Zahl der Sensitivitätsindizien rapid an, sodass sich deren Schätzung und Interpretation sehr anspruchsvoll gestalten.

Homma und Saltelli [Hom96] haben daher zusätzlich zu den oben definierten Indizien totale Sensitivitätsindizien eingeführt, welche die gesamte Empfindlichkeit der Ausgangsvarianz gegenüber einem Faktor unter Berücksichtigung jeder Ordnung und Wechselwirkung mit anderen Faktoren darstellen. Das totale auf dem Faktor x_i bezogene Sensitivitätsindiz S_i^T wird als die Summe jeglicher x_i-abhängigen Indizien definiert [Sal99, Sch04]:

$$S_i^T = S_i + S_{i2} + S_{i3} + \cdots + S_{i23} + \cdots \qquad \text{(Gl. 4.23)}$$

Für k Eingangsparameter ergeben sich daher k totale Sensitivitätsindizien, wodurch sich die Interpretation der jeweiligen Faktoreneinflüsse vereinfacht. Für drei Faktoren werden beispielhaft folgende Indizien definiert:

- $S_1^T = S_1 + S_{12} + S_{13} + S_{123}$
- $S_2^T = S_2 + S_{12} + S_{23} + S_{123}$
- $S_3^T = S_3 + S_{13} + S_{23} + S_{123}$

Zur Berechnung dieser Indizien kann auf unterschiedliche modellabhängige Methoden zurückgegriffen werden [Kin07, Sal04, Sie10], wobei sich die Sobol's Kennzahl- und FAST-Verfahren (für Fourier amplitude sensitivity test) als meist verbreitete und standardmäßig angewendete Vorgehenssystematik etabliert haben [Cha97]. Im Rahmen dieser Arbeit findet eine Weiterentwicklung der FAST-Methode Verwendung, die sogenannte eFAST-Methode (für extended Fourier amplitude sensitivity test), welche sich durch einen ressourceneffizienteren Rechenalgorithmus gegenüber der Sobol-Methodik auszeichnet [Sal99].

4.2.3.2. Berechnung der Sensitivitätsindizien

Die FAST-Methodik wurde zum ersten Mal in den 70er Jahren von Cukier et al. [Cuk73, Cuk75, Cuk78] eingeführt und durch Koda et al. [Kod79] zu einem mathematischen Algorithmus ausgebaut. Das Prinzip dieser Methode beruht auf einer multidimensionalen Fourier-Transformation des analytischen Modells, wodurch die Varianzzerlegung der Ausgangsgröße y stattfinden kann [Sal99]. Die multidimensionalen Zerlegungen sollen durch eine eindimensionale Zerlegung, welche von einer einzigen Laufvariable s abhängt, ersetzt werden. Dadurch wird der gesamte k-dimensionale Faktorraum entlang einer einzelnen vorgegebenen Kurve vollständig abgedeckt und analysiert. Die ursprünglichen Faktorenstufen lassen sich durch ein Ensemble von parametrischen Gleichungen und Variablensubstitutionen ersetzen [Sal98, Sal99].

Nach Saltelli et al. [Sal99] wird die bestmögliche Abdeckung des Versuchsfeldes bei einer Rechteckverteilung der Eingangsvariablen durch folgende parametrische Funktionen erreicht:

$$x_i = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \cdot arcsin(sin[\omega_i \cdot s]) \qquad \text{(Gl. 4.24)}$$

ω_i entsprechen dabei ausgewählten Frequenzen, welche den Faktoren x_i zugeordnet werden.

Bei der von Saltelli et al. eingeführten eFAST-Methodik [Sal00, Sal04, Sal98, Sal99] wird zusätzlich eine willkürliche parameterabhängige Phasenverschiebung eingeführt, um die Unabhängigkeit des Ausgangspunktes der von s beschriebenen Laufkurve gegenüber der Wahl der Frequenzen ω_i sicherzustellen. Unter Verwendung mehrerer Phasenverschiebungssätze $\{(\varphi_1^1, \dots, \varphi_k^1), \dots, (\varphi_1^h, \dots, \varphi_k^h), \dots, (\varphi_1^{N_r}, \dots, \varphi_k^{N_r})\}$ können folglich unterschiedliche Punkteverläufe je Phasenverschiebungssatz beschrieben werden. N_r entspricht dabei der Anzahl von den verwendeten Phasenverschiebungssätzen. Das Untersuchungsfeld kann somit mit steigendem N_r integraler abgedeckt werden.

Für jeden Phasenverschiebungssatz h soll (Gl. 4.24) durch (Gl. 4.25) ersetzt werden:

$$x_i^h = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \cdot arcsin\left(sin\left[\omega_i \cdot s + \varphi_i^h\right]\right) \qquad \text{(Gl. 4.25)}$$

Somit oszilliert jeder Parameter x_i periodisch mit einer zugeordneten Frequenz ω_i. Bei einem starken Einfluss des Faktors x_i auf die Systemantwort y ergeben sich starke Oszillationen bei der Frequenz ω_i sowie dessen harmonischen Schwingungen. Eine Fourier-Analyse dieser Frequenzen stellt deshalb ein Maß für die Empfindlichkeit von y gegenüber Schwankungen des Parameters x_i dar.

Die Fourier-Analysen werden für jeden Satz h der insgesamt N_r Sätze unabhängig voneinander durchgeführt, wodurch N_r individuelle Varianzanteile V_i^h und Gesamtvarianzen V^h erhalten werden. Die globalen Sensitivitätsindizien werden anschließend durch arithmetische Mittelwertbildung der individuellen Indizien S_i^h gebildet:

$$S_i = \frac{1}{N_r} \sum_{h=1}^{N_r} S_i^h \quad ; \quad S_i^T = \frac{1}{N_r} \sum_{h=1}^{N_r} S_i^{T,h} \qquad \text{(Gl. 4.26)}$$

Die genaue Berechnung der Sensitivitätsindizien setzt voraus, dass die verwendete durch die Laufvariable s definierte Kurve nahe an jedem Punkt des Untersuchungsfelds entlang läuft. Diese Bedingung wird durch eine „geschickte“ Auswahl der Frequenzen ω_i erfüllt. Mathematisch bedeutet dies, dass keine Frequenz einer Linearkombination der anderen Frequenzen entspricht [Sal99]:

$$\sum_{i=1}^{k} a_i \cdot \omega_i \neq 0 \quad ; \quad -\infty < a_i < +\infty \quad ; \quad a_i \in \mathbb{N}^* \qquad \text{(Gl. 4.27)}$$

Darüber hinaus sollen die ausgewählten Frequenzen voneinander unabhängig sein, d.h., Interferenzen sollen zwischen den Frequenzen inklusiv deren jeweiligen harmonischen Schwingungen vermieden bzw. limitiert werden. Daraus ergibt sich folgende Bedingung für die oben eingeführten a_i-Koeffizienten [Sal99]:

$$\sum_{i=1}^{k} |a_i| < M + 1 \quad ; \quad M \in \mathbb{N}^* \tag{Gl. 4.28}$$

Es wird angenommen, dass die Abwesenheit von Interferenzen bis zu einer bestimmten harmonischen Schwingung ausreichend ist, um aussagekräftige Resultate zu erzielen [Sie10]. M stellt diese größte harmonische Schwingung dar und wird üblicherweise zwischen vier und sechs angenommen [Sal99].

Die Systemantwort y kann durch die unter (Gl. 4.25) aufgeführte Transformation als eine eindimensionale Funktion der Laufvariable s definiert werden. Cukier et al. haben nachgewiesen [Cuk78], dass unter Verwendung positiver ganzer Frequenzen ω_i die neu erhaltene Funktion $y(s)$ 2π-periodisch ist und daher als Fourier-Reihe dargestellt werden kann:

$$y^h(s) = \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \left[A_j^h \cdot cos(j \cdot s) + B_j^h \cdot sin(j \cdot s)\right] \tag{Gl. 4.29}$$

mit folgenden Fourier-Koeffizienten:

$$A_j^h = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} y^h(s) \cdot cos(j \cdot s) \cdot ds \quad ; \quad B_j^h = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{+\pi} y^h(s) \cdot sin(j \cdot s) \cdot ds \tag{Gl. 4.30}$$

Durch Anwendung des Satzes von Parseval [Sal98] kann letztendlich die Gesamtvarianz anhand der errechneten Fourier-Koeffizienten etabliert werden [Sal98, Sal99]:

$$V^h = 2\sum_{j=1}^{+\infty}\left[\left(A_j^h\right)^2 + \left(B_j^h\right)^2\right] \tag{Gl. 4.31}$$

Der Varianzanteil V_i^h, welcher den direkten Einfluss von x_i^h darstellt, kann durch die Analyse des Spektrums der Fourier-Reihe, begrenzt an der Grundschwingung ω_i und deren harmonischen Schwingungen, geschätzt werden [Sal99]:

$$V_i^h = 2\sum_{l=1}^{+\infty}\left[\left(A_{l\omega_i}^h\right)^2 + \left(B_{l\omega_i}^h\right)^2\right] \tag{Gl. 4.32}$$

Praktisch ist jedoch die Berechnung der unter (Gl. 4.30) aufgeführten Integrale mit sehr hohem Rechenaufwand verbunden. Gegebenenfalls können diese Integrale analytisch nicht berechnet werden. Ein Näherungswert dieser Integrale kann allerdings numerisch unter Verwendung einer Anzahl von N_s Diskretisierungspunkten

und die Transformation Riemann‘scher Integrale in Riemann‘scher Summen (Gl. 4.33) geschätzt werden.

$$\int_a^b f(s)ds = \lim_{N_s \to +\infty} \frac{b-a}{N_s} \sum_{q=0}^{N_s-1} f\left(a + \frac{b-a}{N_s} q\right) \qquad \text{(Gl. 4.33)}$$

Aus (Gl. 4.30) ergibt sich dann für die zu berechnenden Fourier-Koeffizienten:

$$A_j^h \sim \frac{2}{N_s} \cdot \sum_{q=0}^{N_s-1} \left[y^h\left(\frac{2\pi}{N_s} \cdot q - \pi\right) \cdot cos\left(j \cdot \left(\frac{2\pi}{N_s} \cdot q - \pi\right)\right)\right]$$
$$B_j^h \sim \frac{2}{N_s} \cdot \sum_{q=0}^{N_s-1} \left[y^h\left(\frac{2\pi}{N_s} \cdot q - \pi\right) \cdot sin\left(j \cdot \left(\frac{2\pi}{N_s} \cdot q - \pi\right)\right)\right] \qquad \text{(Gl. 4.34)}$$

Die Anzahl N_s der verwendeten Diskretisierungspunkte wird durch den ausgewählten Frequenzsatz definiert [Sal00, Sal04, Sal98, Sal99]:

$$N_s = 2 \cdot M \cdot \omega_{max} + 1 \quad ; \quad \omega_{max} = \max_i\{\omega_i\} \qquad \text{(Gl. 4.35)}$$

Bei der Analyse der harmonischen Schwingungen $l\omega_i$ wurde nachgewiesen, dass mit steigender harmonischer Schwingung die Amplitude rasch gegen null strebt [Sie10]. Die Abschätzung der Auswirkung eines Faktors kann somit durch die Berücksichtigung der ersten harmonischen Schwingungen – in der Praxis bis zu $l = M$ [Sie10, Sal99] – erfolgen. Ebenso kann die Gesamtvarianz durch die ersten harmonischen Schwingungen ermittelt werden. Die Berechnung des Varianzanteils V_i und der Gesamtvarianz V kann deshalb auf einige Harmonische reduziert werden [Sal99]. Die globalen Sensitivitätsindizien erster Ordnung für den Phasenverschiebungssatz h können schließlich abgeleitet werden [Sal00, Sal04]:

$$S_i^h = \frac{V_i^h}{V^h} = \frac{\sum_{l=1}^{M}\left[\left(A_{l\omega_i}^h\right)^2 + \left(B_{l\omega_i}^h\right)^2\right]}{\sum_{j=1}^{M\cdot\omega_{max}}\left[\left(A_j^h\right)^2 + \left(B_j^h\right)^2\right]} \qquad \text{(Gl. 4.36)}$$

Die Berechnung der totalen Sensitivitätsindizien beruht auf der zusätzlichen Berücksichtigung sämtlicher Frequenzen, die nicht zu den zur Berechnung der Sensitivitätsindizien erster Ordnung ausgewählten Grundfrequenzen $\{\omega_1, \dots, \omega_k\}$ und deren harmonischen Schwingungen gehören. Es handelt sich folglich um Frequenzsätze, die keine Linearkombination der Grundfrequenzen darstellen, d.h. Frequenzen, welche nicht zum folgenden Ensemble gehören sollen:

$$\{l_1\omega_1, \dots, l_k\omega_k\} \;\; , \;\; l_i = 1, \dots, +\infty \;\; , \;\; i = 1, \dots, k \qquad \text{(Gl. 4.37)}$$

Diese Frequenzen entsprechen der Residualvarianz des untersuchten Systems und enthalten die Beiträge der höheren Ordnungen und der Wechselwirkungen [Sal99]. Anstatt der direkten Berechnung des totalen Sensitivitätsindizes eines Parameters x_i^h

soll der Beitrag von $x_{(-i)}^{h}$ ermittelt werden, d.h. der Beitrag sämtlicher Parameter jeglicher Ordnungen und Wechselwirkungen, in welchen x_i^h nicht enthalten ist. Dafür wird weiterhin dem Parameter x_i^h die Frequenz ω_i zugeordnet, allen anderen Parametern allerdings eine andere Frequenz, welche hier mit $\omega_{i'}$ bezeichnet wird [Sal99]. Anhand der Berechnung des Frequenzspektrums von der Frequenz $\omega_{i'}$ und dessen harmonischen Schwingungen mit (Gl. 4.32) kann somit der für den Parameter x_i^h komplementäre Varianzanteil $V_{(-i)}^{h}$, welcher jeden Beitrag sämtlicher Ordnung, welcher dem Parameter x_i^h nicht zugeordnet ist, beinhaltet, ermittelt werden [Sal98, Sal99]. Die totale Varianz $V_i^{T,h}$ eines Parameters x_i^h für den h-ten Phasenverschiebungssatz wird dann durch folgende Formel gegeben [Sal99]:

$$V_i^{T,h} = V^h - V_{(-i)}^{h} \qquad \text{(Gl. 4.38)}$$

Folglich kann das totale Sensitivitätsindiz des Parameters x_i abgeleitet werden:

$$S_i^T = \frac{1}{N_r}\sum_{h=1}^{N_r} S_i^{T.h} = \frac{1}{N_r}\sum_{h=1}^{N_r}\left[1 - \frac{V_{(-i)}^{h}}{V^h}\right] \qquad \text{(Gl. 4.39)}$$

4.2.3.3. Wahl der Frequenzen ω_i und $\omega_{i'}$

Die Strategie für die richtige Auswahl von ω_i und $\omega_{i'}$ liegt in der interferenzfreien Berechnung der Sensitivitätsindizien. Einige Bedingungen für die Auswahl der Frequenzen ω_i wurden bereits in (Gl. 4.27) und (Gl. 4.28) festgelegt. Wie bereits früher erwähnt, tragen wesentlich die ersten harmonischen Schwingungen zur Amplitude des Fourier-Spektrums bei. Daher wird der Frequenz ω_i ein deutlicher höherer Wert zugewiesen als der Frequenz $\omega_{i'}$. Es wurde nachgewiesen [Sal99, Sie10], dass der Effekt von allen Faktoren ohne x_i durch Betrachtung der Frequenzen bis zu $\omega_i/2$ interferenzfrei ermittelt werden kann [Sal99]. So kann die maximale Frequenz für $\omega_{i'}$ folgendermaßen abgeleitet werden:

$$\max_i\{\omega_{i'}\} = \left\lfloor \frac{\omega_i}{2M} \right\rfloor \qquad \text{(Gl. 4.40)}$$

$\lfloor\cdot\rfloor$ entspricht dabei der Gaußklammer und bezeichnet die größte ganze Zahl, die kleiner oder gleich der Zahl in der Gaußklammer ist. Der komplementäre Varianzanteil $V_{(-i)}^{h}$ des Parameters x_i für den h-ten Phasenverschiebungssatz kann letztendlich ähnlich zu (Gl. 4.32) berechnet werden:

$$V_{(-i)}^{h} = 2\sum_{l=1}^{M}\left[\left(A_{l\omega_{i'}}^{h}\right)^2 + \left(B_{l\omega_{i'}}^{h}\right)^2\right] \qquad \text{(Gl. 4.41)}$$

4.2.4 Strategische Kombination der Wirkungsflächen- und Sensitivitätsansätze

4.2.4.1. Grenze der Methoden

Obwohl die Methoden der statistischen Versuchsplanung, insbesondere der Wirkungsflächen, sowie der Sensitivitätsanalyse starke und wirksame Ansätze bieten, um Systemverhalten zu beschreiben und Informationen für eine optimale Systemauslegung zu gewinnen, ermöglichen beide Ansätze, einzeln betrachtet, keine vollständige Charakterisierung des untersuchten Systems bzw. der untersuchten physikalischen Größen.

Anhand zentral zusammengesetzter Versuchspläne kann ein physikalisches System empirisch abgebildet und durch eine multidimensionale Regression modelliert werden. Dabei werden folgende Informationen abgeleitet:

- Modellbildung anhand weniger Versuche,
- lineare und quadratische Effekte der Eingangsvariablen,
- Parameterwechselwirkungen,
- Einfluss der jeweiligen Modellkomponente,
- Beschreibung und Vorhersage des Systemverhaltens.

Jedoch liefert diese Methode keine Angabe über den Gesamteffekt eines Parameters, d.h. den Parameterbeitrag unter Berücksichtigung der linearen und quadratischen Anteile sowie jeglicher Wechselwirkungen. Dies kann für zahlreiche Anwendungen problematisch werden, z.B. für eine optimale Prozessauslegung, da die linearen und quadratischen Anteile eines bestimmten Parameters sowie dessen Wechselwirkungen mit anderen Parametern nicht einzeln kontrolliert bzw. eingestellt werden können.

Die Sensitivitätsanalyse dagegen gibt den gesamten Beitrag eines Parameters auf der untersuchten Ausgangsgröße unter Berücksichtigung dessen sämtlicher Anteile und Wechselwirkungen an, sodass Strategien für eine systemgerechte Parameterauswahl und -regelung abgeleitet werden können. Allerdings kann mit dieser Methode kein Regressionsmodell entwickelt werden. Dementsprechend erfordert die Durchführung einer solchen Analyse entweder die explizite Kenntnis eines für das untersuchte System relevanten und beschreibungsfähigen Modells oder die Kenntnis der Ausgangswerte der Systemantwort an den für die numerische Berechnung notwendigen N_s Diskretisierungspunkten. Für drei Eingangsvariablen entspricht es gemäß Gl. 4.35, unter Berücksichtigung der minimalen Werte für M und N_r (jeweils 4 und 3 [Sal99]) und des kleinstmöglichen Frequenzsatzes ($\{2,3,5\}$), insgesamt 123 Diskretisierungspunkten bzw. experimentellen vorzunehmenden Versuchen. Diese Anzahl wächst mit steigender Parameterzahl an. Dieser zweite Ansatz ist daher für industrielle Anwendungen nicht praktikabel.

4.2.4.2. Strategische Untersuchungssystematik

Aus den Informationen des vorangestellten Abschnittes kann geschlossen werden, dass eine gezielte kombinierte Anwendung der statistischen Versuchsplanung und der globalen Sensitivitätsanalyse zu einer vollständigen Systembeschreibung führen kann. Die entsprechende Vorgehensweise ist in Abbildung 4-23 beschrieben.

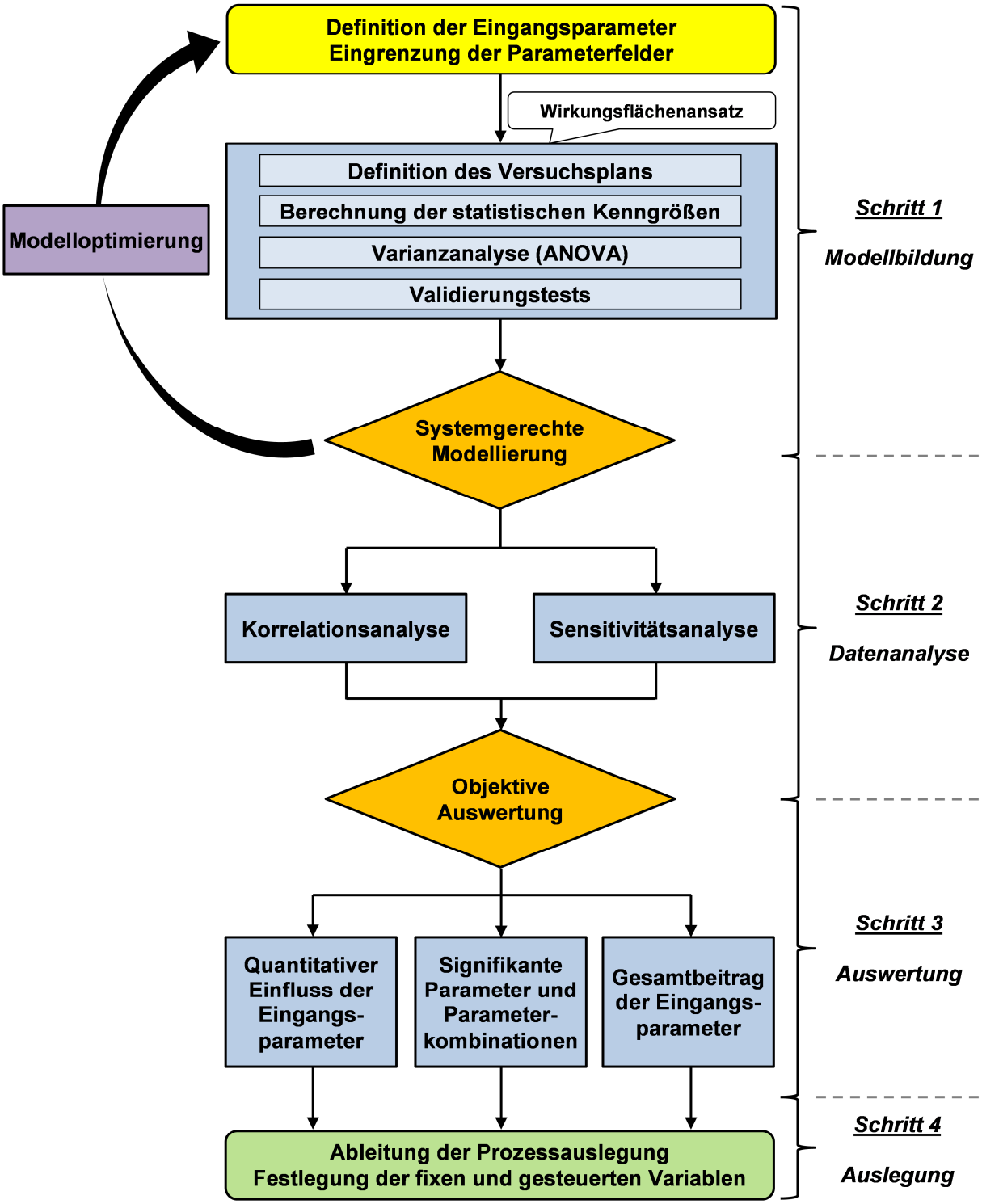


Abbildung 4-23: Vorgehenssystematik für die strategische Kombination von statistischer Versuchsplanung und Sensitivitätsanalyse

KAPITEL 5

Werkstoff- und Messeinrichtungsanalyse

5.1 Ziele

Basierend auf dem in Kapitel 2 (Gl. 2.9) eingeführten Faraday‘schen Gesetz folgt, dass die elektrochemischen Eigenschaften einer bestimmten Legierung und insbesondere deren Auflöseverhalten maßgeblich durch deren chemische Zusammensetzung bestimmt werden. Die Charakterisierung der Materialzusammensetzung ist daher vor den elektrochemischen Untersuchungen zwingend erforderlich, um die auftretenden elektrochemischen Vorgänge interpretieren zu können. Allerdings konnte durch zahlreiche Experimente an unterschiedlichen Materialien nachgewiesen werden, dass die alleinige Kenntnis der chemischen Zusammensetzungen nicht genügt, um den Mechanismus der anodischen Materialauflösung vollständig zu erklären, da andere metallographische Parameter wie etwa die Zusammensetzung, Geometrie und Aufteilung einzelner kristallografischen Phasen ebenfalls den Auflöseprozess beeinflussen können [Sch04a, Sch05].

Um die Genauigkeit der erhaltenen Messergebnisse zu überprüfen, werden die eingesetzten Versuchsapparaturen entsprechend den jeweils betrachteten Messgrößen überprüft bzw. werden wichtige Prozessmerkmale und Randbedingungen für einen stabilen Prozessablauf ausgelegt. Hierdurch wird sichergestellt, dass die aus den Experimenten abgeleiteten Schlussfolgerungen nicht auf experimentelle Fehler zurückzuführen sind, sondern wirklich das Systemverhalten beschreiben und abbilden.

In diesem Kapitel werden folgende Ziele verfolgt:

- im ersten Teil werden die chemische Zusammensetzung und die metallographische Struktur der untersuchten Materialien charakterisiert,
- im zweiten Teil wird die Eignung der eingesetzten Messaufbauten überprüft.

5.2 Werkstoffanalyse

5.2.1 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der drei untersuchten Gusseisenwerkstoffe wurde durch optische Emissionsspektroskopie mit Anregung durch induktiv gekoppeltes Plasma (ICP-OES) ermittelt. Die detaillierte Vorgehensweise ist in [Web15] beschrieben. Da Kohlenstoff mit dieser Untersuchungsmethode nicht bestimmt werden kann, erfolgte in einem zweiten Schritt eine chemische CHNS-Elementanalyse [Web15]. Die resultierenden Werkstoffzusammensetzungen sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst.

Tabelle 5-1. Chemische Zusammensetzung der untersuchten Gusseisenlegierungen. Der Gehalt einzelner Bestandteile ist in Massenprozent angegeben.

Name	C	Si	Mn	S	Cr	Cu	P	Ni	Fe
$G_{La/Fe-Pe}$	3,30	2,00	0,60	0,14	0,05	0,15	0,51	0,05	93,20
$G_{Sp/Fe}$	3,30	1,80	0,50	0,01	0,14	0,10	u.D.	0,05	94,10
$G_{Sp/Fe-Pe}$	3,40	2,30	0,50	0,01	0,05	0,50	u.D.	0,06	93,18

u.D.: Unterhalb des Detektionslimits

Die Massenkonzentration der Hauptlegierungselemente – Eisen und Kohlenstoff – sind nahezu identisch. Die relativen Abweichungen betragen 3 % für Kohlenstoff und 0,1 % für Eisen.

5.2.2 Gefügecharakterisierung

Die Untersuchungen wurden an einer im Abschnitt 4.1.4.2 beschriebenen Probe – in der Mitte und am Rand – durchgeführt (siehe Abbildung 5-1), um Informationen bezüglich der Gefügehomogenität zu erhalten.



Abbildung 5-1: Untersuchte Messstellen im Längs- und Querschliff

Dies ist bei der Interpretation der Versuchsergebnisse besonders wichtig, da die einzelnen Legierungselemente unterschiedliche elektrochemische Auflöseeigenschaften besitzen und dadurch ein sogenanntes „Pitting“, d.h. eine verstärkte lokale Auflösung, auftreten kann. In Abbildung 5-2 sind die jeweiligen Längs- und Querschliffe für die drei Gusseisenlegierungen dargestellt. Die Proben wurden mit Diamantensuspension der Größe 3 µm und 1 µm poliert und anschließend mit alkoholischer Salpetersäure (NITAL) geätzt.

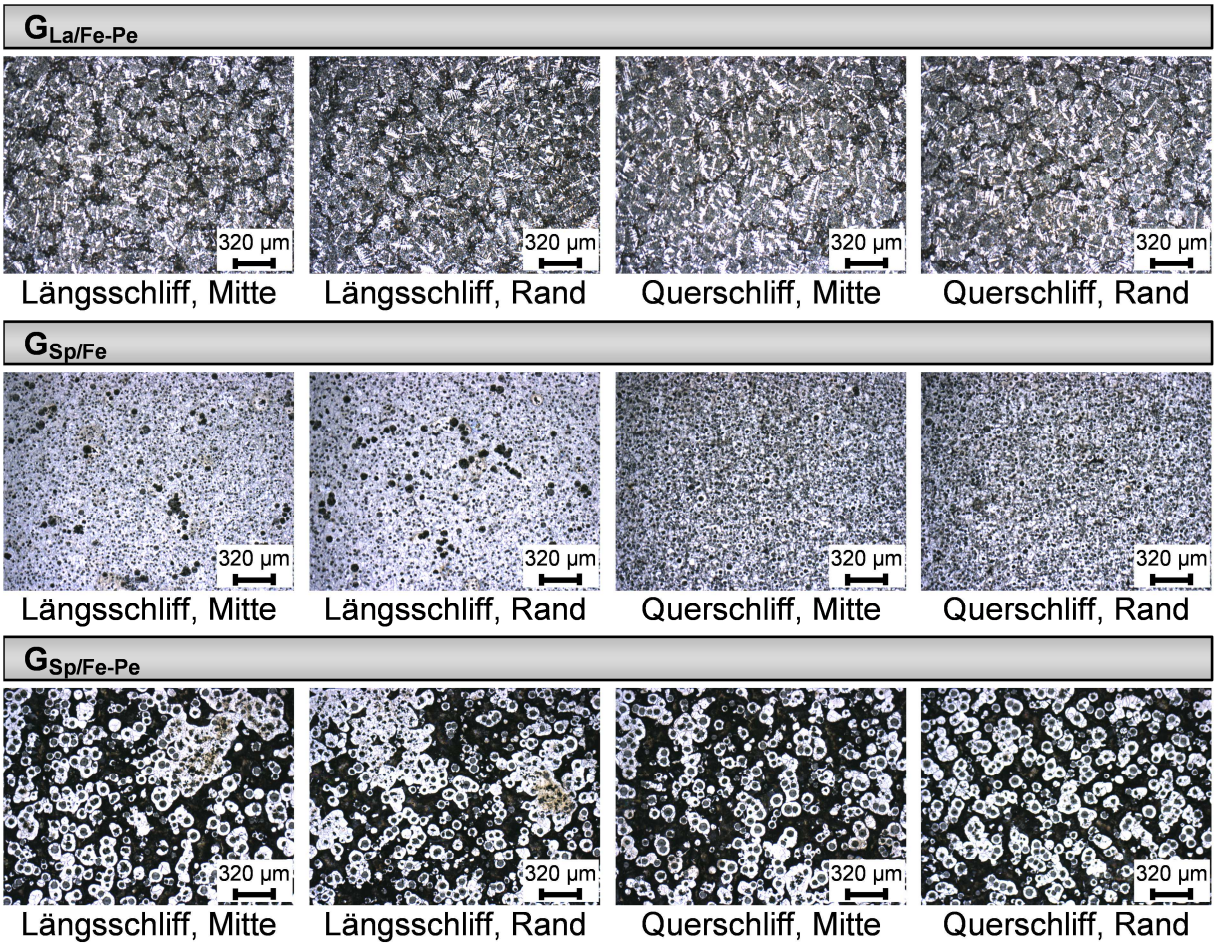


Abbildung 5-2: Gefüge der untersuchten Gusseisenlegierungen im Längs- und Querschliff

Eine signifikante Richtungsabhängigkeit der Gefügestruktur ist für die lamellare Gusseisenvariante im Längs- und Querschliff nicht zu erkennen. Aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass die Graphitpartikeln das Auflöseverhalten während der Bearbeitung nicht beeinflussen. Der Gehalt der am dunkelsten erscheinenden Perlitkörner scheint allerdings tendenziell in der Mitte größer als am Rand der Schliffe zu sein. Dementsprechend sind unterschiedliche Auflöseverhalten in der Mitte und am Rand der bearbeiteten Probenflächen möglich (siehe Kapitel 8, Abbildung 8-3).

Das Gefüge beider Gusseisenvarianten mit Kugelgraphit weist eine deutliche Richtungsabhängigkeit auf. Bei $G_{Sp/Fe}$ ist im Querschliff die Graphitkonzentration wesentlich höher als im Längsschliff. Bei $G_{Sp/Fe-Pe}$ ist der Anteil der ferritischen Phase höher in Längs- als in Querrichtung. Änderungen der Auflöseeigenschaften über die

Bearbeitungsdauer bzw. unterschiedliche seitliche und frontale Materialauflösungen können daher auftreten. Signifikante Unterschiede der Gefügestrukturen in der Mitte und am Rand der Schliffe können für die zwei sphäroidischen Varianten nicht festgestellt werden. Es kann folglich von vergleichbaren Auflöseeigenschaften über die gesamte bearbeitete Fläche ausgegangen werden.

Abbildung 5-3 stellt Lichtmikroskopie- und REM-Aufnahmen der drei Gefügestrukturen bei vergrößerter Auflösung dar. Die Aufnahmen wurden jeweils mithilfe eines Digitallichtmikroskops VHX-500F der Firma Keyence und eines hochauflösenden Rasterelektronenmikroskops Jeol JXA-840A der Firma FEI aufgenommen. Die Graphitlamellen weisen eine signifikant kleinere Größe als die kugelförmigen Graphiteinschlüsse auf. Die Lamellenbreite beträgt ca. 1 bis 3 µm und die Lamellenlänge um die 5 bis 10 µm, während die Graphitsphäroide einen Durchmesser zwischen 15 und 40 µm aufweisen. Da die Kohlenstoffgehalte in den untersuchten Gusseisenlegierungen nahezu identisch sind, bedeutet dies, dass die aktive Graphitoberfläche – Gesamtfläche des Graphits, welcher in Kontakt mit dem Elektrolyten ist – bei der lamellaren Ausführung größer ist. Die Größe der kugelförmigen Graphiteinschlüsse ist hingegen für beide Sphärogussvarianten nahezu gleich. Schließlich kann die Zusammensetzung der Gefüge überprüft werden. Analog den Herstellerangaben verfügen $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ und $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ über eine Ferrit-Perlit-Matrixstruktur, während $G_{Sp/Fe}$ eine rein ferritische Struktur aufweist.

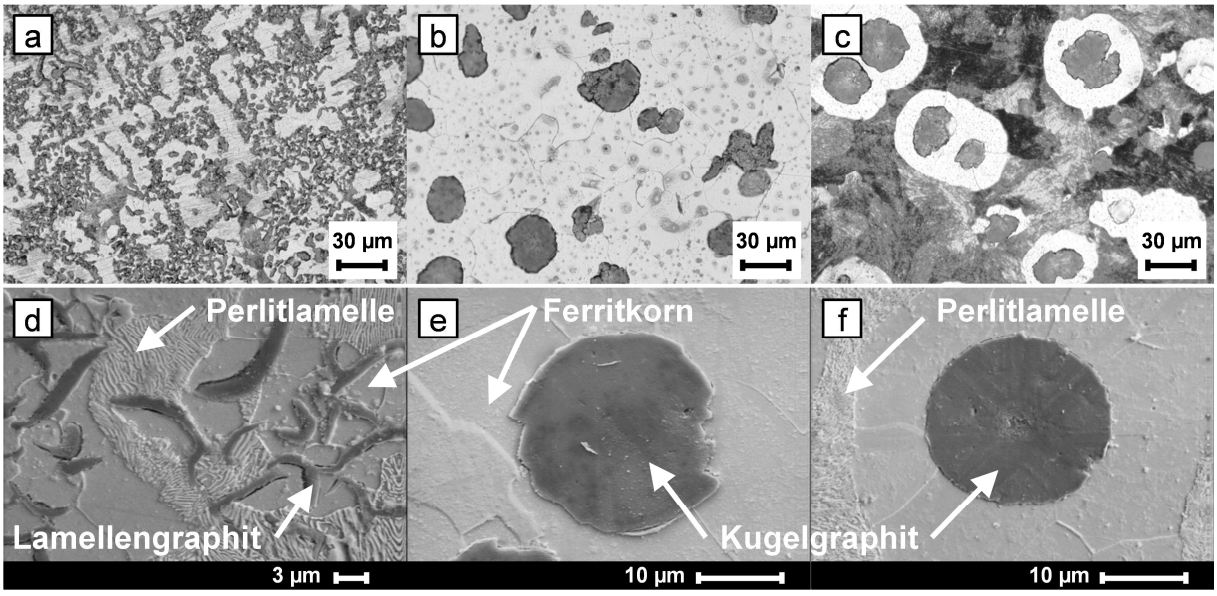


Abbildung 5-3. Lichtmikroskop- (a-c) und REM-Aufnahmen (d-f) der untersuchten Gusseisenwerkstoffe: $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ (a, d), $G_{Sp/Fe}$ (b, e) und $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ (c, f)

5.2.3 Phasenanalyse

Die Analyse und Charakterisierung der jeweiligen Phasenzusammensetzungen wurde durch Röntgendiffraktometrie durchgeführt und kann ebenfalls [Web15] entnommen werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-2 zusammengefasst.

Tabelle 5-2. Strukturelle Zusammensetzung der untersuchten Gusseisenlegierungen. Der Gehalt der einzelnen Phasen ist in Massenprozent angegeben.

Name	Ferrit	Zementit	Eisen-Silizium	Austenit
$G_{La/Fe-Pe}$	14	83	3	-
$G_{Sp/Fe}$	100	-	-	-
$G_{Sp/Fe-Pe}$	11	85	-	4

$G_{Sp/Fe}$ verfügt über eine rein ferritische Matrix, während $G_{La/Fe-Pe}$ und $G_{Sp/Fe-Pe}$ eine gemischte ferritische-perlitische Matrixstruktur besitzen, was mit den Ergebnissen der Gefügecharakterisierung übereinstimmt. Die Ferrit- und Zementit-Anteile dieser beiden Werkstoffe sind nahezu identisch. Die vorhandenen geringfügigen Unterschiede sind auf den Herstellungsprozess beider Werkstoffe zurückzuführen [Mar89, Mar95].

5.3 Messeinrichtungsanalyse

5.3.1 Analyse der Durchflusszellen

Die von Moehring [Moe04] entwickelte Mikro-Durchflusszelle mit Theta-Kapillare hat sich für elektrochemische Materialuntersuchung als Referenz etabliert. Die kleine aktive Fläche von einigen Millimetern ermöglicht die Generierung von hohen Stromdichten und somit die Abbildung von ECM-Bedingungen. Bei Gusseisenwerkstoffen mit elektrochemisch inerten und statistisch verteilten Legierungsbestandteilen können allerdings die Messergebnisse mit der Position der Kapillare auf der Probenfläche variieren. Um die Eignung der Mikrozelle für die Untersuchung der Gusseisenlegierungen zu bewerten, werden Experimente an unterschiedlichen Probenstellen wiederholt und mit Ergebnissen, welche an einer Makro-Durchflusszelle gewonnen wurden, verglichen. Für jede Durchflusszelle werden zehn Polarisationsmessungen zwischen -1,4 V und 0,6 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) in $NaNO_3$-Elektrolyten bei pH 7 und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s durchgeführt. Der flächennormierte Gesamtwiderstand R_{tot} der elektrochemischen Auflösung wird zur Bewertung der Reproduzierbarkeit herangezogen und ist in Abbildung 5-4 definiert.

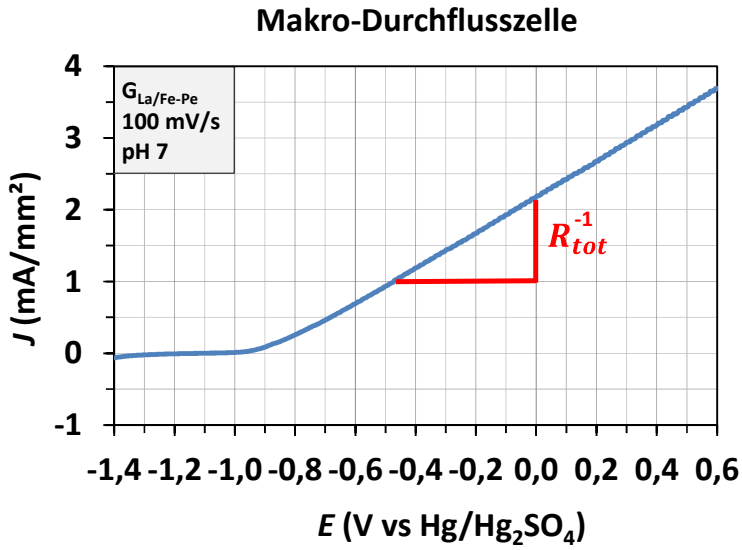


Abbildung 5-4: Definition des flächennormierten Gesamtwiderstands R_{tot}

Die Ergebnisse der Reproduzierbarkeitsuntersuchungen sind in Abbildung 5-5 dargestellt.

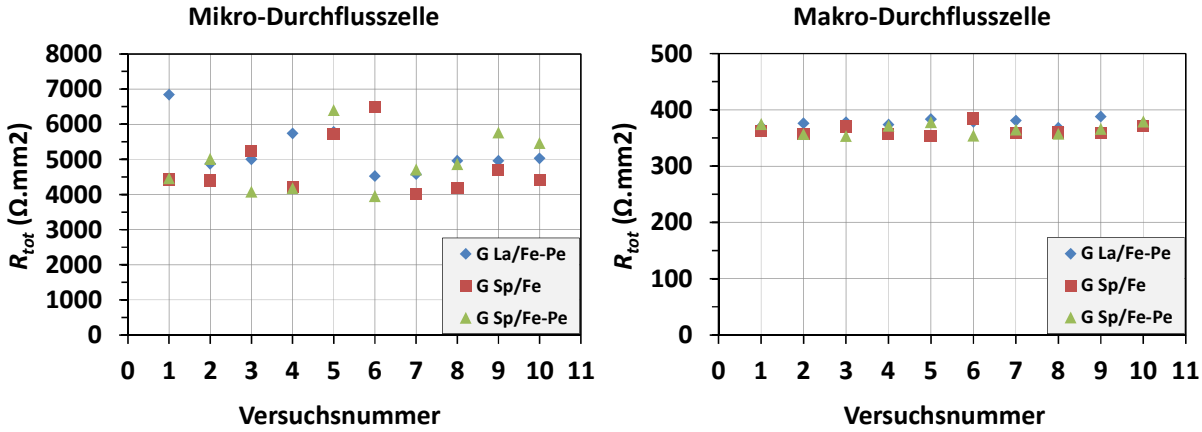


Abbildung 5-5: Ergebnisse der Reproduzierbarkeitsuntersuchungen an den Mikro- und Makro-Durchflusszellen

Die an der Mikro-Durchflusszelle gemessenen Gesamtwiderstände sind wesentlich höher als die erzielten Werte an der Makro-Durchflusszelle. Diese Abweichungen sind auf die unterschiedlichen Elektrodenabstände und daraus resultierenden unterschiedlichen Spannungsabfälle zwischen Arbeits- und Referenzelektrode zurückzuführen. Der Abstand zwischen beiden Elektroden ist bei der Mikro-Durchflusszelle wesentlich größer (siehe Kapitel 4, Abbildungen 4-1 und 4-2).

Die Untersuchungsergebnisse der Mikro-Durchflusszelle weisen hohe Schwankungen des Gesamtwiderstands auf und deuten folglich auf eine starke Abhängigkeit der Messposition für R_{tot} hin. Relative Abweichungen von bis zu 17 % werden erreicht. Im Gegensatz dazu werden bei der Makro-Durchflusszelle kaum Schwankungen des Gesamtwiderstands festgestellt. Die maximale relative Abweichung liegt unterhalb von 3 %.

Folgende Ursachen können für dieses Verhalten verantwortlich sein:

- es erfolgt kein ausreichender Abtransport der Reaktionsprodukte in der Kapillare. Aufgrund des kleinen Durchmessers von 2 mm werden diese gebildeten Produkte nicht vollständig von der Probenoberfläche entfernt und führen zu einer Beeinträchtigung der elektrochemischen Auflösung,
- die Graphiteinschlüsse, welche nicht aufgelöst werden, sind im Gefüge zufällig verteilt (siehe Abbildung 5-2). Der Oberflächenbedeckungsgrad des Graphits bzw. der Eisenmatrix variiert stark bei niedrigen Auflöseflächen (siehe Abbildung 5-6). Je kleiner der Durchmesser der Kapillare, desto stärker ist der Einfluss der Graphitverteilung bzw. der Messposition auf die Auflöseeigenschaften,
- bei der Makro-Durchflusszelle ist die aktive Fläche ausreichend, um einen Einfluss der Graphitverteilung auszuschließen. Der Bedeckungsgrad des Graphits bleibt nahezu konstant, unabhängig von der Messposition bzw. der eingesetzten Probe.

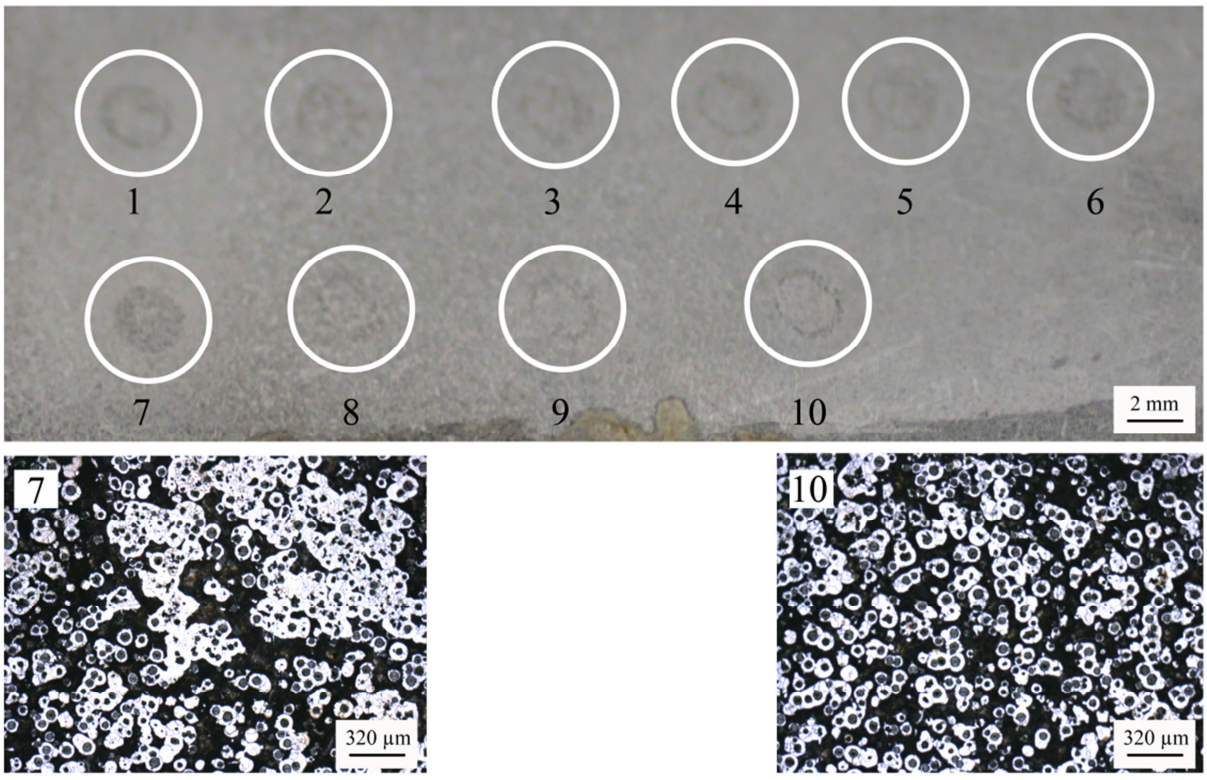


Abbildung 5-6: Messpositionen bei den Untersuchungen an der Mikro-Durchflusszelle für $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$

Aus den Messergebnissen lässt sich schließen, dass die Reproduzierbarkeit der Versuche an der Mikro-Durchflusszelle nicht gewährleistet ist. Aufgrund des störenden Einflusses der zufällig verteilten Graphiteinschlüsse, ist diese Messapparatur für Untersuchungen an Gusseisenlegierungen nicht geeignet. Die elektrochemische Charakterisierung der Werkstoffeigenschaften wird dementsprechend mittels der Makro-Durchflusszelle durchgeführt.

5.3.2 Analyse der PECM-Apparaturen

5.3.2.1. Definition der untersuchten Prozessmerkmale

Die Voruntersuchungen an den Durchflusszellen konnten bereits belegen, dass eine konstante und reproduzierbare Bearbeitung bzw. Auflösung von Gusseisenwerkstoffen nicht standardmäßig gewährleistet ist. Die Reproduzierbarkeit der Messungen und Messergebnisse ist von der Messapparatur und der untersuchten Messgröße abhängig [Web15]. Die Eignung der eingesetzten innengespülten Messeinrichtung und Proben wird deshalb untersucht und bewertet.

Ferner können experimentelle Randbedingungen, obwohl sie vor und während der Untersuchungen kontrolliert werden, minimale Schwankungen bzw. Abweichungen aufweisen, welche ebenfalls die Ergebnisse beeinflussen können. Der Einfluss folgender Randbedingungen soll daher ebenso untersucht werden:

- die elektrische Phasenverschiebung P_{Phase},
- der Anfangsspalt s_0.

Diese drei Prozessmerkmale sollen in den folgenden Abschnitten detailliert untersucht und bewertet werden.

5.3.2.2. Reproduzierbarkeitsanalyse der Versuchsapparatur

Die Fertigungszeichnungen der eingesetzten Proben sind toleriert (siehe Anhang A). Der Innendurchmesser verfügt über eine H7-Passung und der Außendurchmesser über eine g6-Passung. Dementsprechend ergibt sich bei der Probenfertigung eine Abweichung der frontalen Probenfläche von bis zu 0,34 mm² was ca. 0,14 % der nominalen Fläche entspricht. Die Rauheit der frontalen Probenfläche wird mit 0,8 µm angegeben. Dieser Wert entspricht einer zu erfüllenden Minimalanforderung. Bei der Herstellung der Proben können durchaus bessere Oberflächenqualitäten gefertigt werden. Des Weiteren besitzt die unter dem Absatz 4.1.4.2 beschriebene PECM-Anlage ebenfalls gewisse Toleranzbereiche für die verwendeten Prozessparameter.

Um sicherzustellen, dass die zulässigen Toleranzen für die Probenfertigung das Ergebnis des an der PECM-Anlage mithilfe der im Abschnitt 4.1.4.2 dargestellten innengespülten Versuchsvorrichtung ablaufenden PECM-Prozesses nicht beeinträchtigen, erfolgt eine Untersuchung der Reproduzierbarkeit der verwendeten Versuchsapparatur. Um die Reproduzierbarkeit eines bestimmten Systems genau ermitteln zu können, empfiehlt es sich, mindestens sechs unabhängige Messungen zu wiederholen [Fei01, Fei04]. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen werden jeweils zehn Experimente unter der in Tabelle 5-3 gelisteten Bearbeitungsbedingungen durchgeführt und ausgewertet.

Tabelle 5-3: Eingestellte Prozessparameter für die Reproduzierbarkeitsuntersuchungen an der innengespülten Vorrichtung

U (V)	t_{on} (ms)	f (Hz)	v (mm/min)	P (bar)	P_{Phase} (%)	s_0 (µm)	pH
9	3,5	50	0,11	3,5	70	30	7

Im Vorfeld zu den Untersuchungen werden die eingesetzten Proben vermessen. Die gemessenen Probengeometrien sind im Anhang C (Tabelle C-1) aufgeführt. Die Oberflächenausbildung nach der PECM-Bearbeitung, die Abtraggeschwindigkeit und die Stromdichte bei Erreichung des stationären Senkvorgangs werden als Kenngrößen herangezogen, um die Reproduzierbarkeit des Gesamtsystems zu charakterisieren. Nach zwei Minuten Bearbeitung werden die Abtraggeschwindigkeit (engl. material removal rate, Abk. MRR) anhand Gewichtsmessung an einer Präzisionswaage, die Rauheit mit einem Perthometer nach einer DIN Norm [DIN98] sowie die Stromdichte mittels eines Rogowski-Stromwandlers gemessen. Die Ergebnisse sind für J und MRR in Abbildung 5-7 dargestellt.

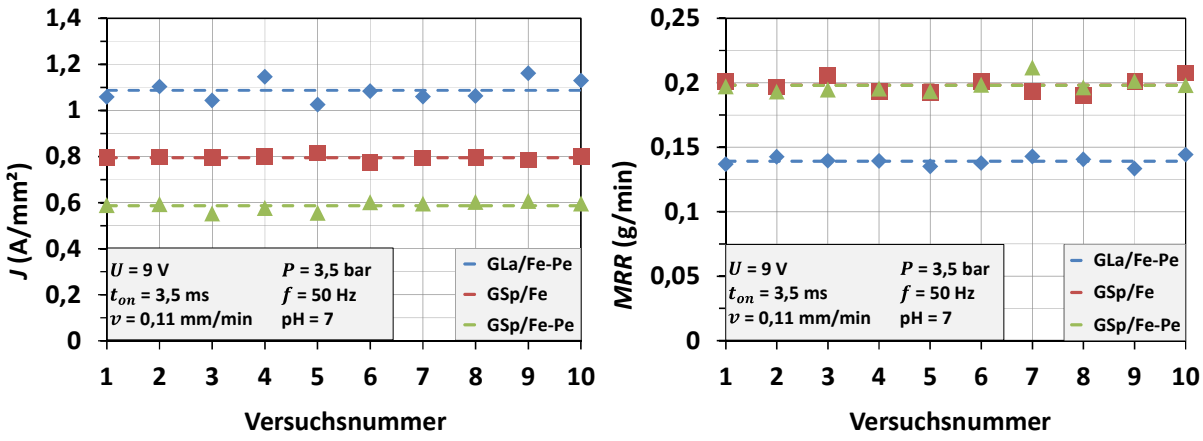


Abbildung 5-7: Reproduzierbarkeitsuntersuchungen an der verwendeten PECM-Anlage mit innengespülter Vorrichtung und den entsprechenden Proben für die Kenngrößen J und MRR

Die erhaltenen Ergebnisse streuen sehr wenig und lassen folglich auf eine sehr gute Reproduzierbarkeit schließen. Bei der Berechnung der relativen Abweichung zwischen den einzelnen Messergebnissen und den daraus resultierenden Mittelwerten ergibt sich für jeden Werkstoff und für beide Messgrößen eine relative Abweichung unter 5 %.

Zur Charakterisierung und Bewertung der Oberflächenausbildung bzw. Rauheit können zahlreiche Oberflächenkenngrößen – R_a, R_z, R_t usw. – verwendet werden. Es stellt sich daher die Frage, welche dieser Rauheitswerte für die Charakterisierung der Oberflächenausbildung bei der PECM-Bearbeitung von Gusseisenwerkstoffen am geeignetsten ist. Üblicherweise wird von dem Einsatz von Größen, welche aus einer starken Mittelwertbildung resultieren, abgesehen, weil deren Aussagekraft eher gering ist. Größen, welche aus einer niedrigeren Mittelwertbildung stammen oder

punktuell definiert sind, werden favorisiert. In einem ersten Schritt werden daher R_z und R_t für $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ analysiert (siehe Abbildung 5-8).

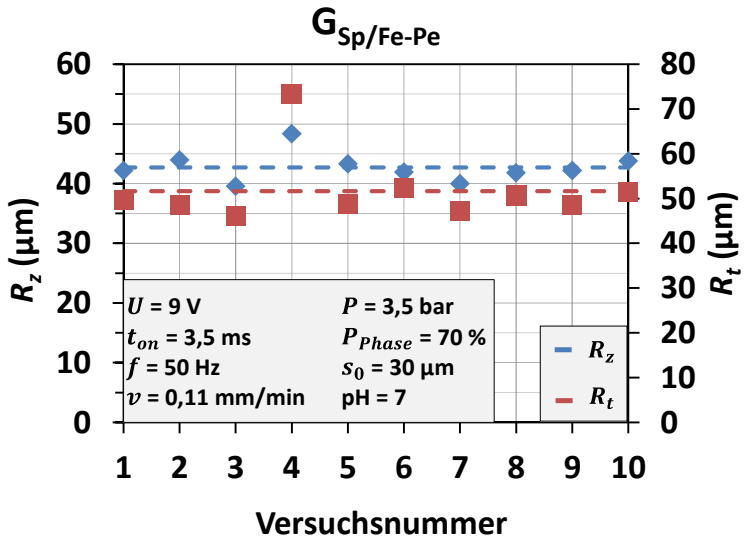


Abbildung 5-8: Reproduzierbarkeit der Kenngrößen R_z und R_t für $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ an der PECM-Anlage mit innengespülter Vorrichtung und den entsprechenden Proben

Starke Schwankungen liegen für beide Oberflächenkenngrößen vor. Die relative Abweichung zwischen den einzelnen Messergebnissen und den daraus resultierenden Mittelwerten beträgt bis zu 12,5 % für R_z und 40,8 % für R_t. Diese Fluktuationen sind auf die Graphiteinschlüsse zurückzuführen. Da sie elektrochemisch inert sind, ragen die Graphitpartikeln aus der Eisenmatrix heraus oder sie werden nach vollständiger Auflösung des umgebenden Gefüges durch den Elektrolytfluss abtransportiert. Sogenannte Berge und Täler, deren Höhen und Tiefen von dem verbleibenden bzw. ausgefallenen Graphit abhängen, werden gebildet. Diese Rauheitskennwerte sind folglich stark von der Graphitverteilung, der Messstelle und den angelegten Bearbeitungsparametern, welche die gebildete Oberflächenbeschaffenheit bestimmen, abhängig. Diese Größen können daher für die weiteren Untersuchungen nicht verwendet werden.

Die weniger empfindlichen Kenngrößen R_a und R_q können als Alternative herangezogen werden. In industriellen Anwendungen wird allerdings selten der quadratische Mittenrauwert verwendet. Der arithmetische Mittenrauwert wird üblicherweise als Vorgabe- bzw. Bewertungskriterium eingesetzt. Die Reproduzierbarkeit der Kenngröße R_a soll daher überprüft werden (siehe Abbildung 5-9).

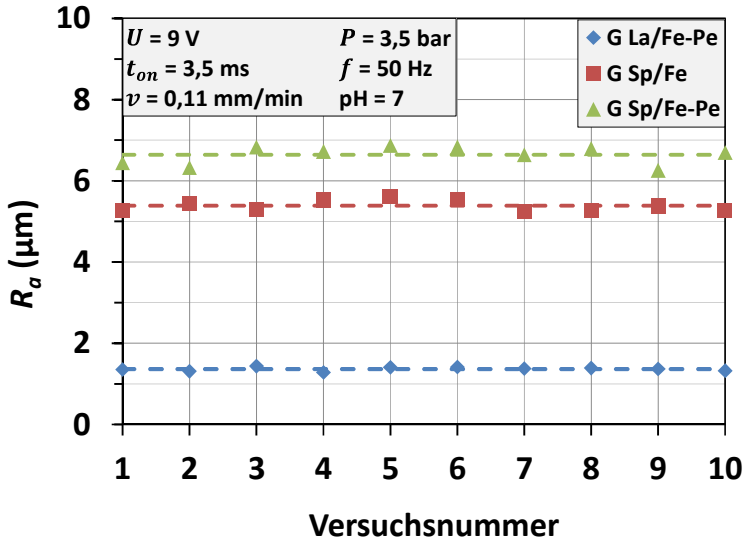


Abbildung 5-9: Reproduzierbarkeitsuntersuchungen an der verwendeten PECM-Anlage mit innengespülter Vorrichtung und den entsprechenden Proben für R_a

Die Ergebnisse streuen sehr wenig und lassen folglich auf eine sehr gute Reproduzierbarkeit schließen. Bei Berechnung der relativen Abweichung zwischen den einzelnen Messergebnissen und den daraus resultierenden Mittelwerten ergibt sich für jeden Werkstoff eine relative Abweichung unter 5 %. Diese Kenngröße kann dementsprechend für die Charakterisierung der Oberflächenausbildung eingesetzt werden.

5.3.2.3. Bestimmung der elektrischen Phasenverschiebung

Die in Kapitel 2 unter Abschnitt 2.1.3 definierte elektrische Phasenverschiebung ist ein Einstellparameter, welcher zur Auslegung des PECM-Prozesses dienen soll. Eine Phasenverschiebung von 50 % wird in der Regel angestrebt, da bei dieser Einstellung die Variation des Bearbeitungsspaltes während des Stromimpulses und die Spaltweite während der Bearbeitung am geringsten sind. Dadurch werden gleichzeitig der größte Metallabtrag und die beste Bearbeitungsgenauigkeit erzielt [Raj99].

In der Praxis wird jedoch je nach bearbeitetem Werkstoff oder eingesetztem Elektrolyten eine andere Phasenverschiebung eingestellt, um einen reproduzierbaren Prozess sicherzustellen [Sil88]. Besonders bei dem Einsatz passivierender Elektrolyten wird häufig eine höhere Phasenverschiebung eingestellt, um der Sauerstoffentwicklung entgegen zu wirken.

Verschiedene Phasenverschiebungen werden für die Bearbeitung der Gusseisenlegierungen bei unterschiedlichen Prozessparameterkombinationen untersucht mit dem Ziel, einerseits Prozessstabilität über alle Parameterkombinationen zu gewährleisten und andererseits so wenig wie möglich von den 50 % abzuweichen. Die aus sechs unterschiedlichen

Phasenverschiebungssätzen resultierenden Stromverläufe für $G_{La/Fe-Pe}$ werden beispielhaft für eine bestimmte Prozessparameterkombination in Abbildung 5-10 dargestellt.

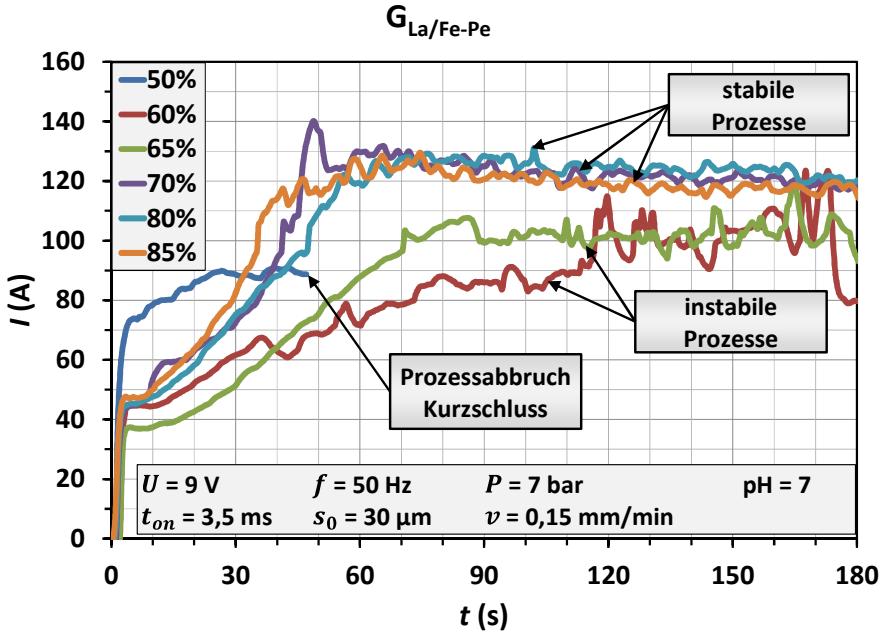


Abbildung 5-10: Stromverlauf in Abhängigkeit von der eingestellten Phasenverschiebung für $G_{La/Fe-Pe}$

Die Ergebnisse zeigen, dass die Phasenverschiebung den Prozessverlauf stark beeinflusst. Je nach Einstellwert ergeben sich stabile bzw. instabile Prozessbedingungen oder ein kurzschlussbedingter Prozessabbruch. Die Ursache für diese Kurzschlüsse ist auf die stärkere Entwicklung der Sauerstoffblasen zurückzuführen, welche zu einem Abfall der Leitfähigkeit im Bearbeitungsspalt führen. Die elektrochemische Werkstoffauflösung wird dadurch verringert und kann den Vorschub der Werkzeugelektrode nicht mehr ausgleichen.

Ein Wert von 70 % hat sich als minimale Phasenverschiebung herausgestellt, um Prozessstabilität für sämtliche in dieser Arbeit genutzten Parameterkombinationen sowie für alle drei Gusseisenlegierungen zu gewährleisten. Für die kommenden Untersuchungen wird daher ausschließlich eine Phasenverschiebung von 70 % verwendet.

5.3.2.4. Einfluss des Anfangsspalts

Der Anfangsspalt stellt eine bedeutende Prozessgröße dar, weil er den Stromverlauf und somit die Entwicklung der elektrochemischen Auflösung bedingt. Um dessen Einfluss auf den PECM-Prozess zu bewerten, wird die Stromentwicklung bei drei unterschiedlichen Anfangsspalten gemessen. Die dafür eingestellten Prozessparameter sind in Tabelle 5-4 aufgeführt. Die entsprechenden Messergebnisse zeigt Abbildung 5-11.

Tabelle 5-4: Eingestellte Prozessparameter zur Charakterisierung des Einflusses vom dem Anfangsspalt auf die elektrochemische Auflösung

U (V)	t_{on} (ms)	f (Hz)	v (mm/min)	P (bar)	pH
9	5	50	0,17	3,5	7

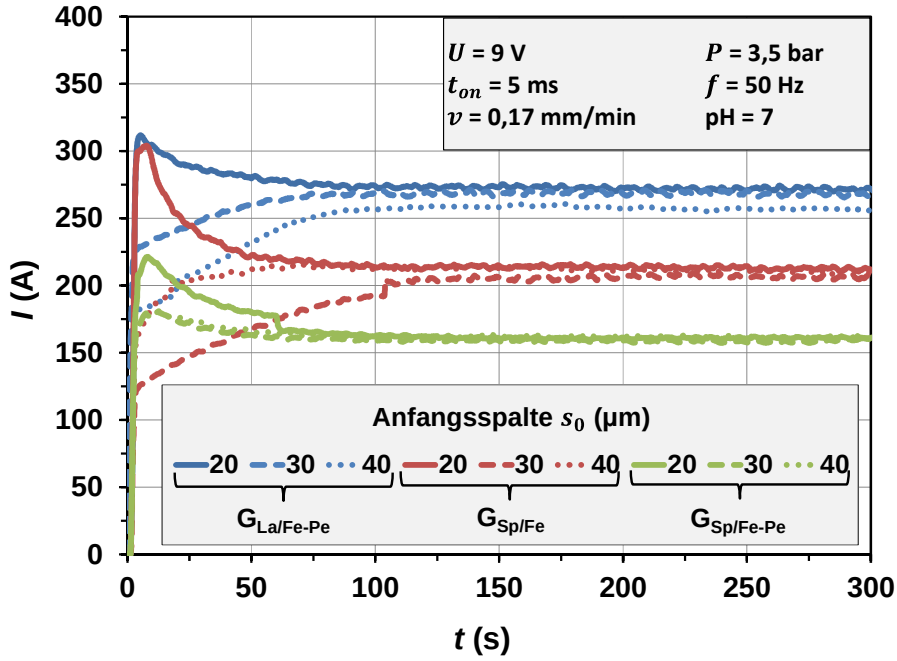


Abbildung 5-11: Stromentwicklung in Abhängigkeit von dem eingestellten Anfangsspalt s_0

Wie der Literatur [McG74], Gl. 2.21 und Gl. 2.25 entnommen werden kann, führt ein Anfangsspalt, welcher von dem Gleichgewichtsspalt abweicht, entweder zu einer Stromerhöhung und somit zu einer Aufweitung des Bearbeitungsspaltes oder zu einer Stromabnahme und dementsprechend zu einer Verkleinerung des Bearbeitungsspaltes. Der Prozess stellt sich somit selbst ein, bis die Abtraggeschwindigkeit der Vorschubgeschwindigkeit der Werkzeugelektrode entspricht und der Strom bzw. die Stromdichte konstant bleibt.

Die richtige Einstellung des Anfangsspaltes ist folglich für die Charakterisierung eines PECM-Prozesses von großer Bedeutung, da:

- bei der Charakterisierung der elektrochemischen Auflöseeigenschaften über die gesamte Prozessdauer konstante Bearbeitungsbedingungen bzw. ein konstanter Strom vorliegen soll,
- bei der Charakterisierung der Oberflächenausbildung die Bearbeitung mindestens so lange dauern soll, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Gleichgewichtsspalt bei den entsprechenden Prozessbedingungen in einer Voruntersuchung ermittelt und als Anfangsspalt für das eigentliche Untersuchungsvorhaben definiert. Sämtliche Messungen verweisen auf Gleichgewichtszustände.

5.4 Diskussion der Analyseergebnisse

In diesem Kapitel wurden die betrachteten Werkstoffe mittels chemischer, mikroskopischer und röntgenographischer Analysen charakterisiert, die Eignung der elektrochemischen Apparatur überprüft und der Einfluss der kontrollierten Prozessparameter untersucht.

Folgende Schlussfolgerungen können aus der Werkstoffanalyse gezogen werden:

- die Graphiteinschlüsse sind statistisch in der Eisenmatrix verteilt. Die Gusseisenvariante mit Lamellengraphit weist dabei keine Richtungsabhängigkeit auf, während beide Varianten mit Kugelgraphit eine deutliche Richtungsabhängigkeit zeigen,
- die chemische Zusammensetzung der drei Gusseisenwerkstoffe ist ähnlich,
- das Ferrit/Perlit-Verhältnis in $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ und $G_{Sp/Fe\text{-}pe}$ ist ebenfalls ähnlich. Der Unterschied in den Phasenzusammensetzungen ist dabei geringfügig.

Daraus lässt sich schließen, dass das elektrochemische Auflöseverhalten der untersuchten Gusseisenlegierungen direkt auf die Graphitgeometrie und die Gefügestruktur bzw. -zusammensetzung der Matrix zurückgeführt werden kann. Hierdurch kann der Beitrag der Graphitgeometrie bzw. der Eisenmatrix auf das elektrochemische Auflöseverhalten durch den Vergleich von $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ und $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ bzw. $G_{Sp/Fe}$ und $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ ermittelt werden.

Folgende Erkenntnisse können aus der Messeinrichtungsanalyse abgeleitet werden:

- bei der Mikro-Durchflusszelle sind die Messergebnisse von der Messstelle abhängig. Diese Apparatur kann folglich für die Untersuchung der elektrochemischen Werkstoffeigenschaften nicht verwendet werden,
- die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse ist bei der Makro-Durchflusszelle und der PECM-Apparaturen sichergestellt,
- die Mittenrauheit R_a wird als Oberflächenkenngröße herangezogen, um die Oberflächenausbildung bei Gusseisenwerkstoffen zu charakterisieren,
- um Prozessstabilität zu gewährleisten wird für die PECM-Bearbeitung der drei Gusseisenwerkstoffe eine elektrische Phasenverschiebung von 70 % verwendet,
- der Anfangsspalt bedingt die Entwicklung der elektrochemischen Auflösung und wird für das Forschungsvorhaben bei jeder PECM-Untersuchung auf den Wert des entsprechenden Gleichgewichtsspaltes eingestellt.

KAPITEL 6

Elektrochemische Werkstoffeigenschaften

6.1 Ziele

Die Auslegung und Optimierung eines ECM- bzw. PECM-Prozesses für einen bestimmten Werkstoff setzt Kenntnisse über dessen elektrochemisches Auflöseverhalten voraus, damit die vorkommenden Reaktionsmechanismen mit den anwendungstechnischen Prozessschritten korreliert werden können. In diesem Kapitel sollen daher die elektrochemischen Eigenschaften der untersuchten Gusseisenlegierungen in $NaNO_3$-Elektrolyten ermittelt und analysiert werden. Zur Charakterisierung werden grundlegende Untersuchungsverfahren der Elektrochemie wie Cyclovoltammetrie (CV), Chronoamperometrie (CA) und elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) herangezogen. Bei den Auswertungen soll besonders auf die jeweiligen Einflüsse des pH-Wertes von der Elektrolytlösung, der Zusammensetzung von der Eisenmatrix und der Geometrie von den Graphiteinschlüssen eingegangen werden. Basierend auf den gewonnenen Ergebnissen sollen die auftretenden Reaktionsmechanismen ermittelt werden.

Zur Durchführung der Experimente wird die in 4.1.4.1 dargestellte Makro-Durchflusszelle verwendet. Die Probengeometrie und -präparation richten sich ebenfalls nach den angegebenen Spezifikationen.

Das Kapitel ist in drei Teile untergliedert:

- im ersten Teil werden Voruntersuchungen durchgeführt, um die für die elektrochemische Auflösung und Bearbeitung von Gusseisenlegierungen zutreffenden pH-Bereiche in $NaNO_3$-Elektrolyten zu identifizieren,
- im zweiten Teil wird das elektrochemische Verhalten einzelner Werkstoffe untersucht. Die Phasengrenze zwischen Material und Elektrolyten soll dabei charakterisiert und modelliert werden,
- im dritten Teil wird das elektrochemische Verhalten der Materialien unter ECM-ähnlichen Bedingungen untersucht.

6.2 Globale Untersuchungsbedingungen

Eine globale Übersicht der Untersuchungsbedingungen und -parameter ist in Tabelle 6-1 angegeben. Die zutreffenden Randbedingungen einzelner Verfahren sind jeweils in den folgenden Abschnitten detailliert beschrieben.

Tabelle 6-1: Untersuchungsrandbedingungen und -parameter für die Charakterisierung der elektrochemischen Werkstoffeigenschaften

Prozessparameter	Cyclovoltammetrie	Chronoamperometrie	Impedanzspektroskopie
pH-Wert des Elektrolyten	1; 4; 7; 10; 11; 12; 12,5; 13	1; 4; 7; 10	1; 4; 7; 10
Angelegter Potentialbereich (V vs. Hg/Hg_2SO_4)	-1,4 bis 0,6 -1,4 bis 6	-	-
Angelegtes Potential (V vs. Hg/Hg_2SO_4)	-	-0,75; 6	Ermitteltes Korrosionspotential E_{kor}
Vorgegebene Messdauer (min)	-	30	-
Potentialvorschub-geschwindigkeit (mV/s)	5; 10 bis 200 (in 10-Schritt)	-	-
Elektrolytdurchfluss (L/min)	2	2	2
Frequenzbereich (Hz)	-	-	0,01 bis 100.000
Amplitude der Modulation (V vs Hg/Hg_2SO_4)			0,01
Elektrolyttemperatur (°C)	21	21	21

6.3 Ermittlung der zutreffenden pH-Bereiche

Voruntersuchungen zu dieser Arbeit konnten bereits nachweisen, dass der pH-Wert von Elektrolytlösungen die Auflöseeigenschaften von Gusseisenwerkstoffen beeinflusst [Web12, Web15, Zap15]. Dementsprechend ist die Bestimmung der pH-Bereiche, welche eine anodische Metallauflösung überhaupt ermöglichen, vor jeder elektrochemischen Werkstoffcharakterisierung erforderlich. Die zutreffenden pH-Bereiche werden mittels Cyclovoltammetrie durch ein pH-Screening bei äquidistanten pH-Werten zwischen 1 und 13, einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s und einem Potentialbereich zwischen -1,4 V und 0,6 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) identifiziert. Das Festhalten des angelegten Potentials unter 0,6 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) verhindert eine Sauerstoffentwicklung gemäß Gl. 2.2 und somit eine lokale pH-Änderung an der Probenoberfläche, welche zu einer Verfälschung der Messungen führen würde. Die Ergebnisse der potentiodynamischen Messungen in saurer, neutraler und alkalischer Elektrolytlösung sind für die unterschiedlichen Gusseisenvarianten in Abbildung 6-1 dargestellt.

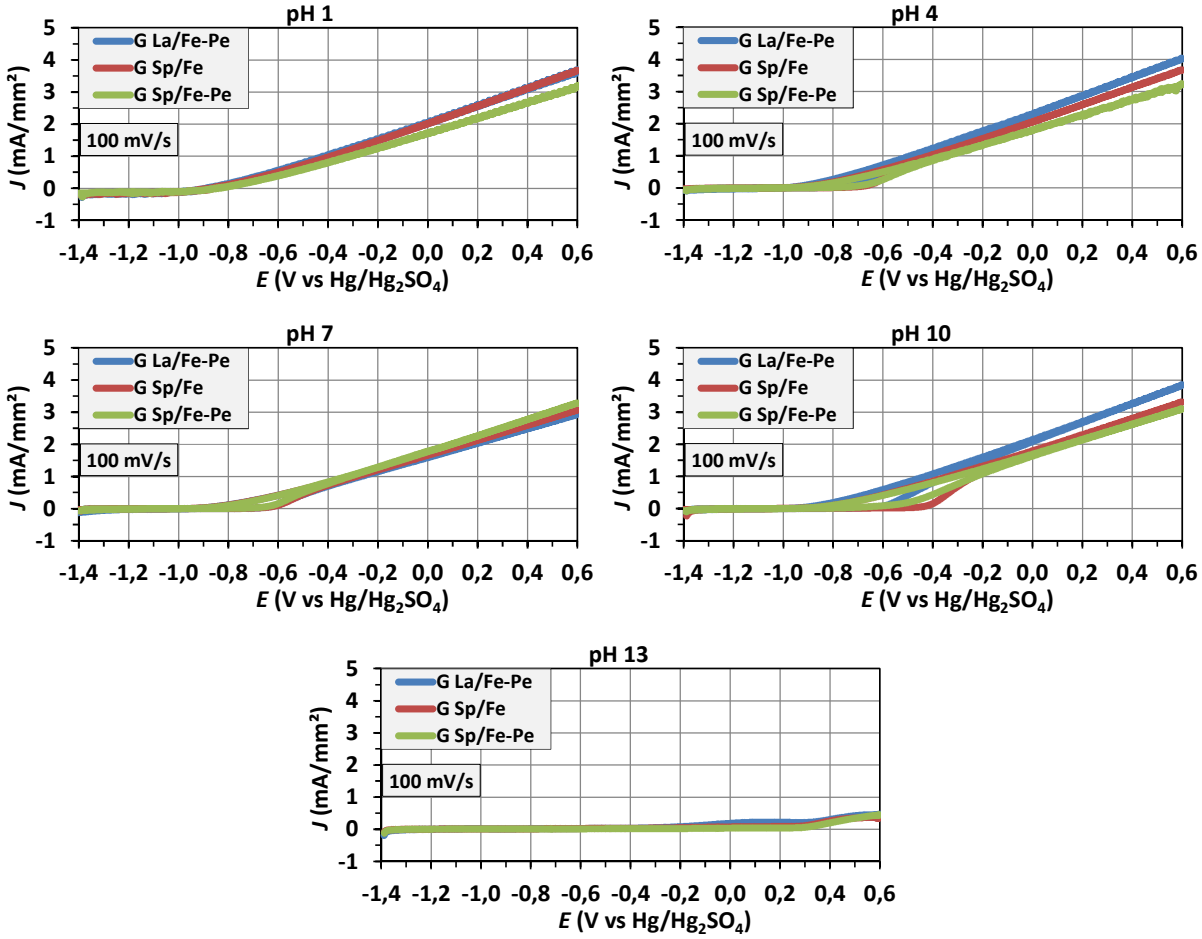


Abbildung 6-1: Cyclovoltammogramme von Gusseisenlegierungen in $NaNO_3$-Elektrolyten bei unterschiedlichen pH-Werten und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s

Die Ergebnisse zeigen ein vergleichbares Verhalten in saurer und neutraler Lösung. Die anodische Auflösung weist jedoch ein abweichendes Materialverhalten in alkalischem Elektrolyten auf. In leicht alkalischem Elektrolyten (pH = 10) verhalten sich die Materialien wie in neutraler und saurer Lösung, während ein Materialabtrag in stark alkalischer Lösung (pH = 13) kaum stattfindet. Diese Hemmung des Ladungsdurchtritts ist, wie bei Eisenlegierungen, auf die Passivierung der Metalloberfläche zurückzuführen [Ham05, Kae11, Ple90]. Da diese ersten Messergebnisse auf eine starke Abhängigkeit zwischen Materialauflösung und pH-Wert im alkalischen Bereich hindeuten, werden zusätzliche Experimente zwischen pH 10 und pH 13 durchgeführt. Die entsprechenden Stromdichteverläufe sind in Abbildung 6-2 zu finden.

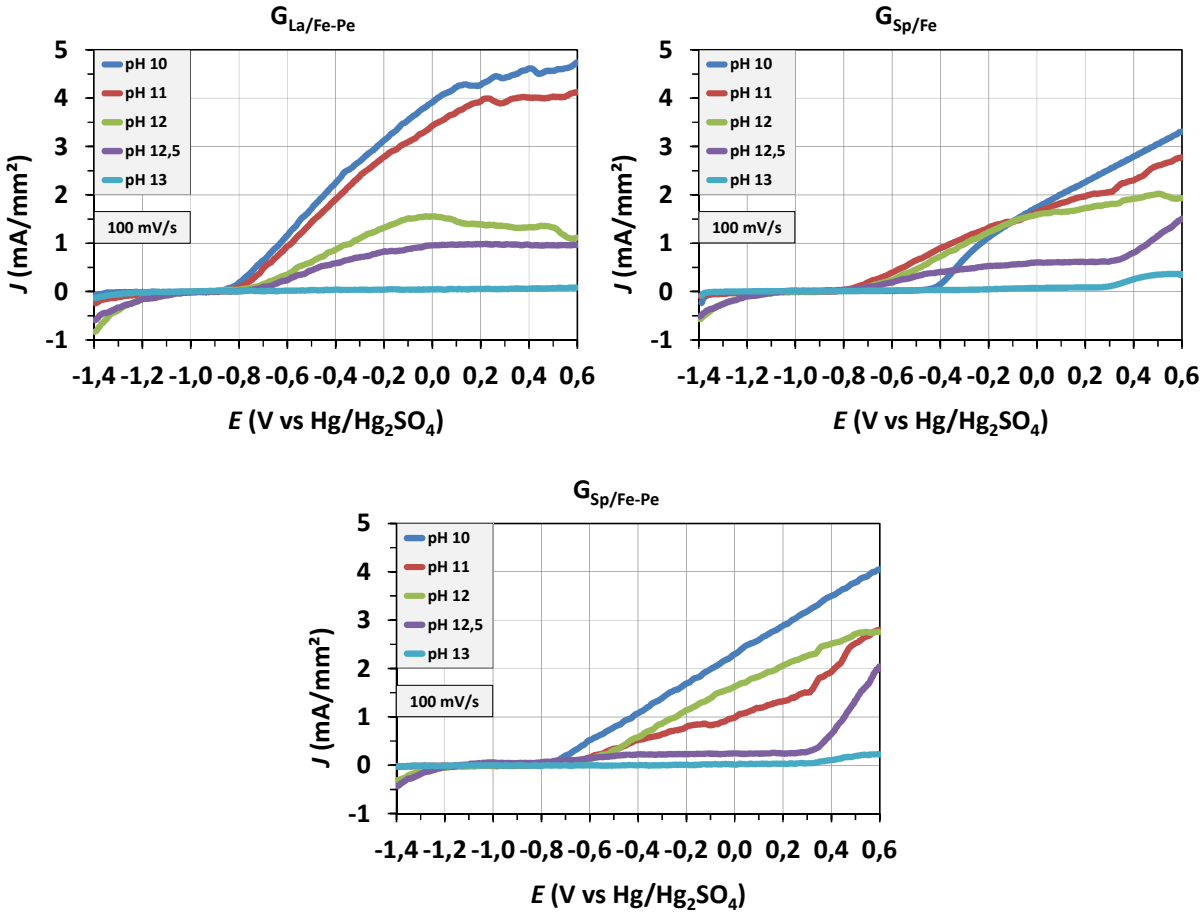


Abbildung 6-2: Cyclovoltammogramme von Gusseisenlegierungen in $NaNO_3$-Elektrolyten bei unterschiedlichen alkalischen pH-Werten und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s

Die Stromdichte fällt mit höheren pH-Werten umso mehr ab. Die Passivierung der Oberfläche bzw. die Dicke der entstehenden Passivschicht wächst mit steigendem pH-Wert und hemmt somit zunehmend den Elektronentransfer. Eine Bearbeitung in stark alkalischen Elektrolytlösungen ist daher, aufgrund der deutlichen Verschlechterung der elektrochemischen Auflösung, aus wirtschaftlichem Standpunkt nicht sinnvoll. Die weiteren Experimente dieser Arbeit werden dementsprechend ausschließlich bei pH-Werten zwischen 1 und 10 durchgeführt.

6.4 Elektrochemische Charakterisierung

6.4.1 Cyclovoltammetrie

Für die elektrochemische Charakterisierung der drei Gusseisenwerkstoffe mittels Cyclovoltammetrie werden Experimente bei äquidistanten pH-Werten zwischen 1 und 10 an der Makro-Durchflusszelle durchgeführt. Der Potentialbereich wird zwischen -1,4 V und 0,6 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) eingestellt, um die Einflüsse der Sauerstoffentwicklung und der lokalen pH-Änderung an der Probenoberfläche zu vermeiden. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit wird entsprechend Tabelle 6-1 zwischen 5 und 200 mV/s variiert.

In einer ersten Versuchsreihe werden die Werkstoffe bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s untersucht. Der Verlauf der Stromdichten ist als Tafel-Darstellung für den jeweiligen Hinlauf der Potentialvariation in Abbildung 6-3 dargestellt.

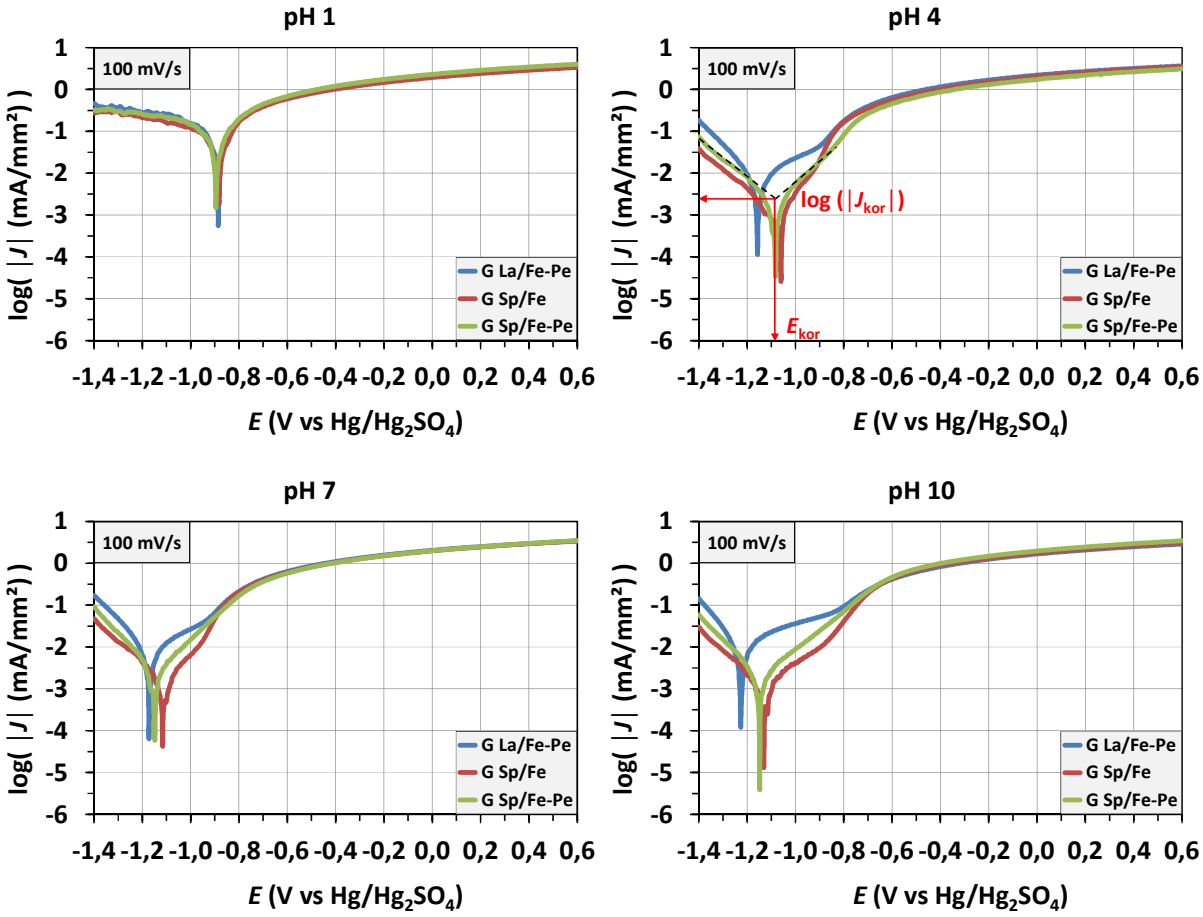


Abbildung 6-3: Tafel-Darstellung der Cyclovoltammogramme (Hinlauf) von den Gusseisenwerkstoffen in $NaNO_3$-Elektrolyten bei unterschiedlichen pH-Werten und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s

Die Messungen werden jeweils zehnmal wiederholt, um das Korrosionspotential und die Korrosionsstromdichte zu bestimmen. Die Ergebnisse (Mittelwert und Standardabweichung) können der Tabelle 6-2 entnommen werden.

Tabelle 6-2: Korrosionspotential und Korrosionsstromdichte (Mittelwert und Standardabweichung) der drei Gusseisenwerkstoffe ermittelt aus 10 Experimenten

pH	**E_{kor} (mV vs. Hg/Hg_2SO_4)**			**J_{kor} (µA/mm²)**		
	$G_{La/Fe-Pe}$	**$G_{Sp/Fe}$**	**$G_{Sp/Fe-Pe}$**	**$G_{La/Fe-Pe}$**	**$G_{Sp/Fe}$**	**$G_{Sp/Fe-Pe}$**
pH 1	−896 ± 6	−879 ± 5	−888 ± 5	50,05 ± 22	40,63 ± 11	47,49 ± 12
pH 4	−1124 ± 28	−1065 ± 10	−1066 ± 10	3,13 ± 2	1,12 ± 1	1,56 ± 1
pH 7	−1147 ± 27	−1081 ± 27	−1114 ± 25	3,26 ± 3	1,19 ± 1	1,89 ± 1
pH 10	−1192 ± 25	−1093 ± 26	−1131 ± 14	4,54 ± 4	0,75 ± 1	1,34 ± 1

Die Korrosionsstromdichte kann als Indikator für die Auflösegeschwindigkeit des globalen Reaktionssystems herangezogen werden. Die Ergebnisse deuten auf eine starke pH-Abhängigkeit hin. Die höchsten Werte für J_{kor} werden für die drei Gusseisenvarianten in stark saurer Elektrolytlösung (pH 1) erreicht. Bei pH-Werten zwischen 4 und 10 werden deutlich kleinere Korrosionsstromdichten erreicht, welche für einzelne Materialien nahezu konstant bleiben. Diese Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen für Reineisen [Kae11] überein und lassen sich folgenderweise erklären:

- bei sehr kleinen pH-Werten werden, gemäß dem Pourbaix-Diagramm von Eisen [Tak05], keine Oxide bzw. Hydroxide, welche den Ladungsdurchtritt hemmen, generiert. Die elektrochemische Auflösung erfolgt in diesem Fall schneller als bei höheren pH-Werten,
- die kathodische Teilreaktion hängt vom vorliegenden pH-Wert ab. In stark saurer Elektrolytlösung nimmt die Reduktion von H^+-Ionen mit steigendem Potential rasch zu, während bei höheren pH-Bereichen (ab pH>4) die Wasserstoffbildung langsamer erfolgt [Ham05, Kae11].

Des Weiteren ist J_{kor} größer bei lamellarem Gusseisen als bei sphäroidischem Gusseisen, unabhängig vom pH-Wert der Elektrolytlösung. Daraus lässt sich schließen, dass die lamellare Geometrie der Graphiteinschlüsse zu höheren Abtraggeschwindigkeiten führt. Gleichermaßen erzeugen Perlitlamellen einen schnelleren Abtrag als die rein ferritische Gefügestruktur. Aufgrund der hohen Standardabweichung im Verhältnis zu dem berechneten Mittelwert, können diese Ergebnisse und Schlussfolgerungen allerdings nicht als einen endgültigen Nachweis, sondern nur als eine vorläufige Bewertung für das Materialverhalten betrachtet werden.

Die Analyse des Korrosionspotentials führt bezüglich des Materialverhaltens zu ähnlichen Ergebnissen. E_{kor} bleibt bei pH-Werten zwischen 4 und 10 nahezu

konstant, nimmt aber in stark saurem Elektrolyten zu. Grund dafür ist eine Verschiebung der kathodischen Teilstromdichten mit steigendem pH-Wert [Kae11]. Es kann weiterhin festgestellt werden, dass eine lamellare Graphitstruktur zu einem früheren Beginn der elektrochemischen Materialauflösung führt. Gusseisen mit sphäroidischem Graphit löst sich erst ab positiveren Potentialen auf. Ein ähnlicher Effekt wird für die Gefügestruktur beobachtet. Im Vergleich zu Proben mit einem rein ferritischen Gefüge weisen Proben mit einer ferritischen-perlitischen Grundstruktur niedrigere Werten für E_{kor} auf. Diese Verschiebung zu kleineren Potentialen beweist den starken Einfluss der Lamellenstruktur auf die lokale elektrische Feldverteilung an den Rändern und Kanten der Graphit- und Perlitlamellen (siehe Abbildung 6-4a und Abbildung 6-4c). An den scharfen Lamellenkanten und –spitzen wird das elektrische Feld gestört. Die elektrischen Feldlinien liegen dichter zueinander und führen dadurch zu einer höheren lokalen Stromdichte (Abbildung 6-4, weiße Pfeile). Im Gegensatz dazu, führt die homogene nahezu runde Struktur der Graphitsphäroide zu einer kleineren Beeinträchtigung des elektrischen Feldes.

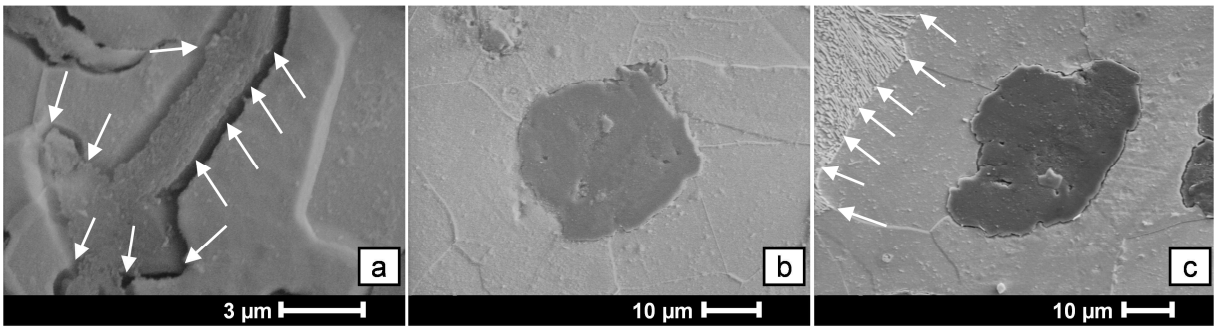


Abbildung 6-4: REM-Aufnahmen von $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ (a), $G_{Sp/Fe}$ (b) und $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ (c). Die weißen Pfeile weisen auf eine lokale Erhöhung des elektrischen Feldes bzw. der Stromdichte hin.

Um diese Aussage zu validieren, wird eine numerische Simulation durchgeführt. Die elektrischen Feld- und Stromdichtenverteilungen an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt werden in einer statischen FEM-Berechnung mithilfe der Software COMSOL Multiphysics 4.2a simuliert. Die verwendete Geometrie und das generierte Netz sind in Abbildung 6-5A-B dargestellt. Das Netz setzt sich aus 783.526 dreieckigen Elementen mit einer Elementgröße von 0,09 µm zusammen. Diese kleine Elementgröße ist erforderlich, um die Graphiteinschlüsse, deren Abmessungen zwischen 1 und 40 µm betragen, korrekt abzubilden. Die elektrischen Randbedingungen sind in Abbildung 6-5C dargestellt. Die Berechnung der elektrischen Feld- und Stromdichtenverteilung wird gemäß den Maxwell‘schen (Gl. 6.1) und Ohm‘schen (Gl. 6.2) Gesetzen durchgeführt:

$$\boldsymbol{E} = -\nabla(E_a - E_c) \qquad \text{(Gl. 6.1)}$$

$$\boldsymbol{J} = \sigma \cdot \boldsymbol{E} \qquad \text{(Gl. 6.2)}$$

Dabei entsprechen $\boldsymbol{E}$ dem elektrischen Feldvektor, E_a und E_c jeweils dem angelegten anodischen und kathodischen Potential, $\boldsymbol{J}$ dem Stromdichtevektor und σ der elektrischen Leitfähigkeit des Elektrolyten.

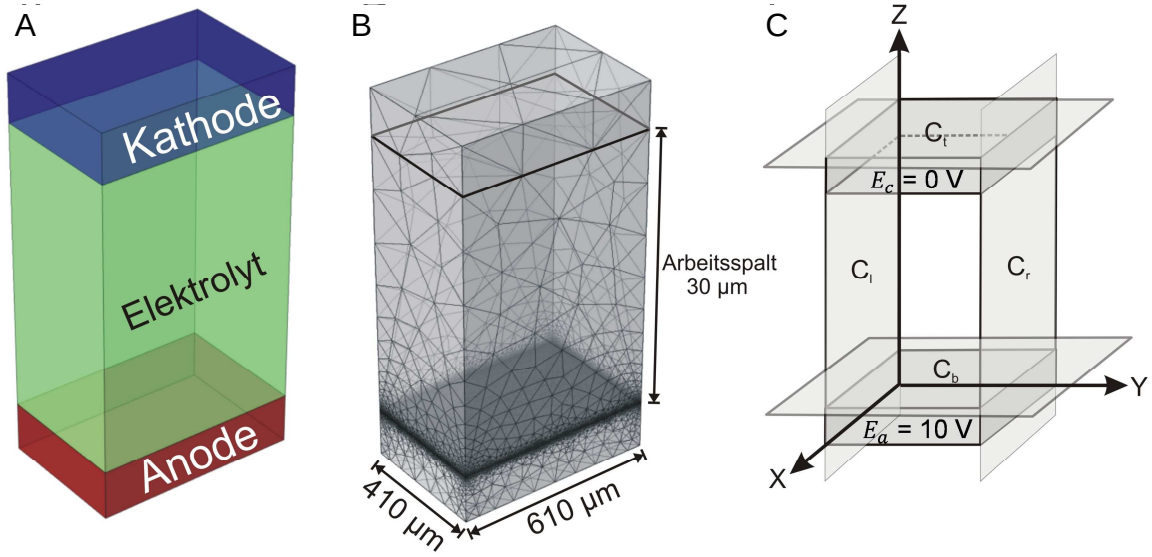


Abbildung 6-5: Geometrie (A), Netz (B) und Randbedingungen (C) der FEM-Simulation. Die seitlichen Flächen C_l und C_r sowie die frontalen und hinteren Flächen sind elektrisch isoliert. An den Schnittstellen Anode/Elektrolyt (C_b) und Kathode/Elektrolyt (C_t) wird eine Kontinuitätsbedingung vorgegeben [Web12b]

Um die elektrischen Materialeigenschaften besser abzubilden, werden die Mikrostrukturen einzelner Legierungen durch REM aufgenommen und als Ausgangsbedingung für die Anode in das Modell integriert (Abbildung 6-6).

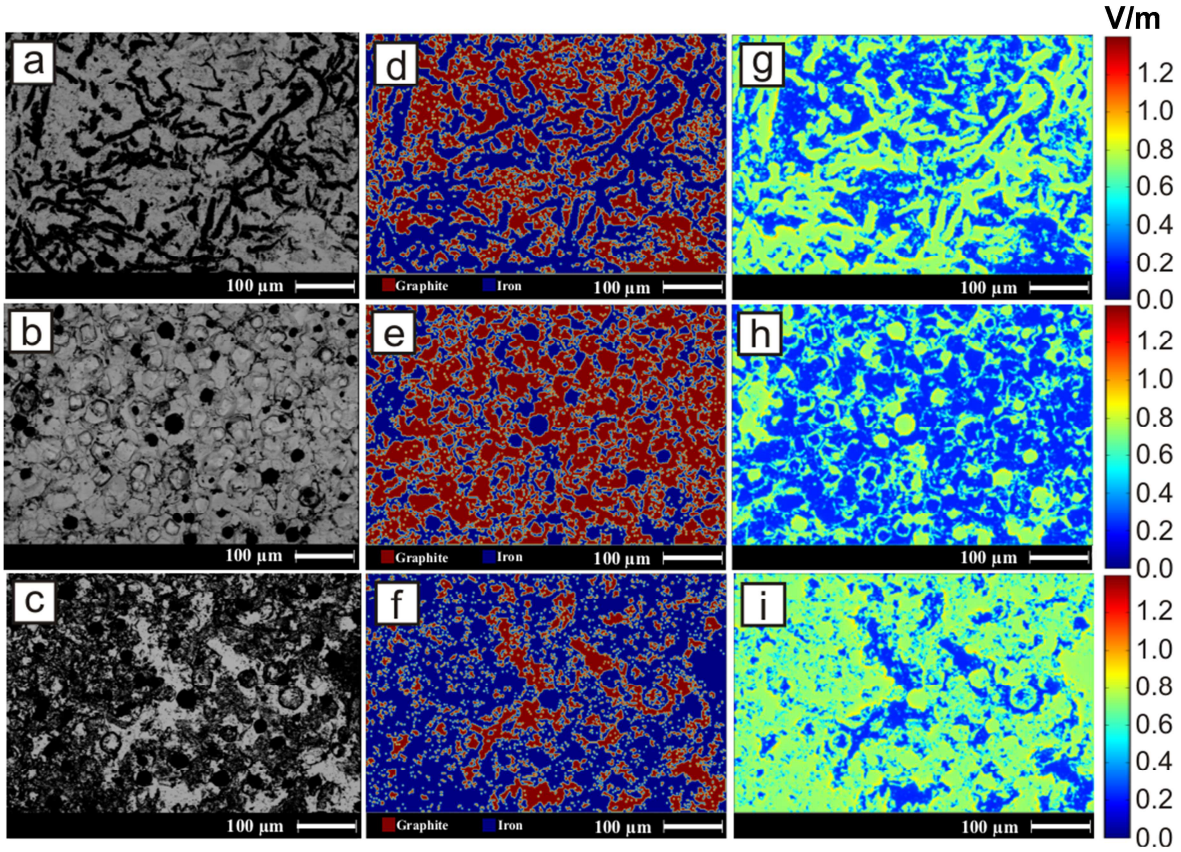


Abbildung 6-6: REM-Aufnahmen (a-c), zugewiesene elektrische Leitfähigkeitsverteilung im Simulationsmodell (d-f) und Ergebnisse der Simulation von dem elektrischen Feld (g-i)

Die Unterscheidung zwischen Eisen und Graphit erfolgt unter dem Einsatz eines in der Software integrierten Farberkennungsmodul. Die elektrische Leitfähigkeit der Eisenmatrix und der Kathode wird auf 10^7 S/m eingestellt, während die elektrische Leitfähigkeit des Graphits $3x10^6$ S/m und die Elektrolytleitfähigkeit 7 S/m beträgt. Die Randbedingungen der Simulation – angelegtes Potential, Elektrolyteigenschaften, Spaltweite usw. – werden konstant gehalten. Die elektrischen Feld- und Stromdichteverteilungen werden entsprechend Gl. 6.1 und Gl. 6.2 berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-6g-i dargestellt. Zur besseren Visualisierung wird ein Ausschnitt der Feldverteilung sowie der entsprechenden Stromdichteverteilung für jedes Material in Abbildung 6-7 dargestellt.

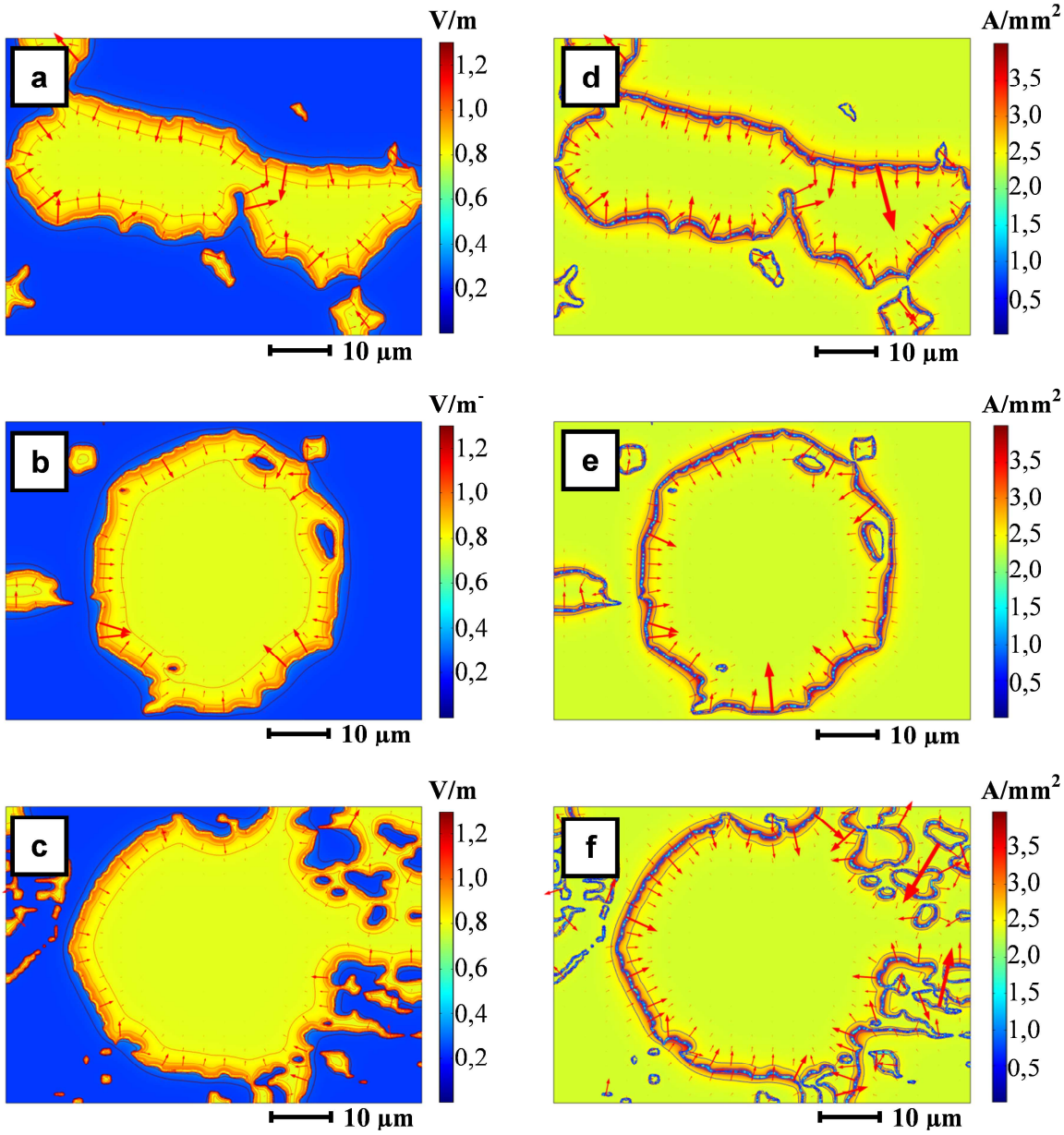


Abbildung 6-7: Lokale elektrische Feld- (a-c) und Stromdichteverteilung (d-f) an Grenze Graphit/Eisen. Die Größe der roten Pfeile weisen jeweils auf die Stärke des elektrischen Feldes und der elektrischen Stromdichte hin

Die Simulationsergebnisse decken sich mit den Ergebnissen der cyclovoltammetrischen Untersuchungen. Eine lokale Verstärkung des elektrischen Feldes und somit der elektrischen Stromdichte tritt an den Kanten und Spitzen der Graphit- und Perlitlamellen auf. Diese höheren lokalen Stromdichten führen zu einer schnelleren bzw. früheren Auflösung der Eisenmatrix in unmittelbarer Nähe der Graphiteinschlüsse. Die Erhöhungen finden zwar auf lokalen Ebenen statt, jedoch resultiert aus der Summierung sämtlicher lokaler Erhöhungen eine globale Stromzunahme. Dies bedeutet, dass kleinere Potentiale bei lamellaren Graphitausführungen benötigt werden, um die gleiche Stromdichte wie bei sphäroidischen Graphitausführungen zu erreichen. Auf ähnlicher Weise werden kleinere Potentiale bei ferritischen-perlitischen Gefügestrukturen als bei rein ferritischen Strukturen benötigt.

Die Ergebnisse der potentiodynamischen Untersuchungen zeigen ebenfalls einen passiven Bereich zwischen ca. -1,2 V und -0,55 V (vs. Hg/Hg_2SO_4). Das Cyclovoltammogramm von $G_{La/Fe-Pe}$ bei pH 10 und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s wird als Beispiel in Abbildung 6-8 dargestellt. Dieser Passivbereich kann auf die Bildung einer Oxidschicht zurückgeführt werden. Ein minimales Durchbruchpotential E_d, welches größer als das zuvor ermittelte Korrosionspotential E_{kor} ist, wird vorausgesetzt, um eine effektive Materialauflösung zu erzielen. Die entsprechende Überspannung ΔE zwischen E_d und E_{kor} kann ebenfalls ermittelt werden.

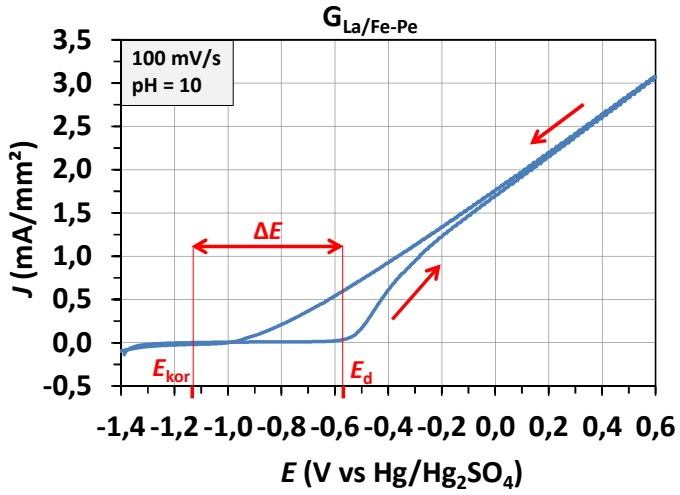


Abbildung 6-8: Cyclovoltammogramm von $G_{La/Fe-Pe}$ in $NaNO_3$-Elektrolyten bei pH 10 und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s

Dieser mögliche Passivzustand soll in einer zweiten Versuchsreihe näher charakterisiert werden. Für jeden Werkstoff werden zehn Potentialdurchläufe zwischen -1,4 V und 0,6 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s und einem pH-Wert zwischen 1 und 10 durchgeführt. Das Durchbruchpotential des ersten ($E_{d,s1}$) und zehnten ($E_{d,s10}$) Durchlaufs sowie die entsprechenden Überspannungen ΔE_{s1} und ΔE_{s10} werden aus den Messergebnissen entnommen und sind in Tabelle 6-3 zusammengefasst.

Tabelle 6-3: Durchbruchpotential und Überspannung einzelner Werkstoffe bei unterschiedlichen pH-Werten und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s

	$G_{La/Fe-Pe}$ (mV vs Hg/Hg_2SO_4)				$G_{Sp/Fe}$ (mV vs Hg/Hg_2SO_4)				$G_{Sp/Fe-Pe}$ (mV vs Hg/Hg_2SO_4)			
	$E_{d,s1}$	ΔE_{s1}	$E_{d,s10}$	ΔE_{s10}	$E_{d,s1}$	ΔE_{s1}	$E_{d,s10}$	ΔE_{s10}	$E_{d,s1}$	ΔE_{s1}	$E_{d,s10}$	ΔE_{s10}
pH 1	-866	30	-834	62	-855	24	-769	110	-837	51	-776	112
pH 4	-797	327	-863	261	-703	362	-800	265	-747	319	-788	278
pH 7	-690	457	-781	366	-661	420	-764	317	-686	428	-756	358
pH 10	-665	527	-796	396	-468	625	-735	358	-658	473	-723	408

Das Cyclovoltammogramm von $G_{La/Fe-Pe}$ bei pH 10 und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s wird als Beispiel in Abbildung 6-9 dargestellt. Sämtliche Verläufe können dem Anhang D entnommen werden.

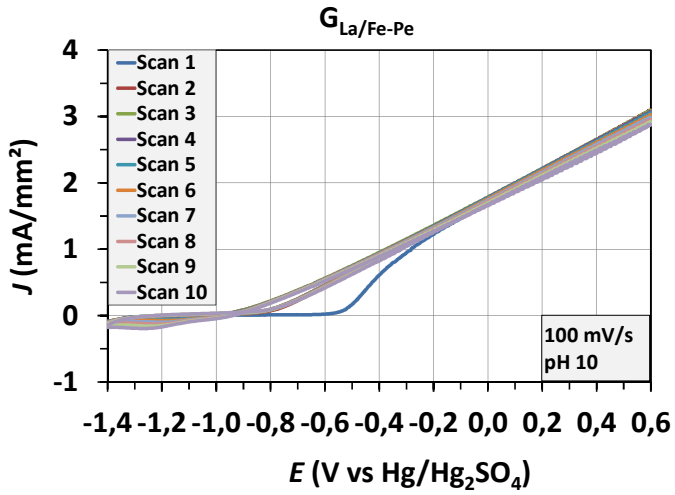


Abbildung 6-9: Cyclovoltammogramm von $G_{La/Fe-Pe}$ in $NaNO_3$-Elektrolyten bei pH 10 und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. Es wurden zehn aufeinanderfolgende Durchläufe bzw. Scans durchgeführt

Die Messergebnisse belegen, dass ΔE_{s1} und ΔE_{s10} mit steigenden pH-Werten zunimmt. In stark saurer Elektrolytlösung wird eine sehr kleine Überspannung festgestellt, da die gebildeten Oxide, gemäß dem Pourbaix-Diagramm von Eisen [Tak05], thermodynamisch nicht stabil sind. Ab pH 4 steigt die vorliegende Überspannung signifikant und weist daher auf eine stabilere Oxidschicht hin. Diese Ergebnisse stimmen mit den ermittelten und in Tabelle 6-2 dargestellten Korrosionspotentialen überein. Der Vergleich der unterschiedlichen Durchläufe zeigt ebenfalls für pH-Werte zwischen 4 und 10, dass die Überspannung bei dem ersten Durchlauf größer als bei den folgenden Durchläufen ist. Ab dem zweiten Durchlauf bleibt die Überspannung nahezu konstant. Dieses Verhalten lässt sich durch eine Änderung der Oberflächenmorphologie während des ersten Durchlaufs erklären. Abbildung 6-10a-c zeigt den Oberflächenzustand der Proben unmittelbar vor der

Messung. Die Proben sind poliert und weisen dementsprechend eine sehr kleine Oberflächenrauheit auf. Die Graphiteinschlüsse ragen kaum aus der Eisenmatrix hinaus. Am Ende des ersten Potentialdurchlaufs hat sich eine raue Oberfläche entwickelt, da die Graphiteinschlüsse während der Untersuchung nicht aufgelöst werden (siehe Abbildung 6-10d-f). Bei pH 1 ist jedoch die Überspannung beim ersten Durchlauf kleiner als bei den nächsten Durchläufen. Dieses Verhalten passt mit den Ergebnissen der Tabelle 6-2 zusammen und lässt sich durch folgende Punkte erklären:

- in stark saurer Elektrolytlösung wird die Reduktion von H^+-Ionen an der Kathode gefördert. Das Korrosionspotential des Gesamtsystems ist daher wesentlich größer als bei höheren pH-Werten,
- vor der Messung ist der Oberflächenbedeckungsgrad des Graphits sehr niedrig. Das Korrosionspotential der Legierung wandert daher etwas in Richtung des Korrosionspotentials von Reineisen, welches bei pH 1 deutlich höher als bei Gusseisenwerkstoffen ist [Zap15] und dementsprechend zu einer niedrigeren Überspannung führt. Nach dem ersten Durchlauf nimmt der Oberflächenbedeckungsgrad des Graphits zu. Das Korrosionspotential nimmt somit leicht ab und führt folgenderweise zu höheren Überspannungen.

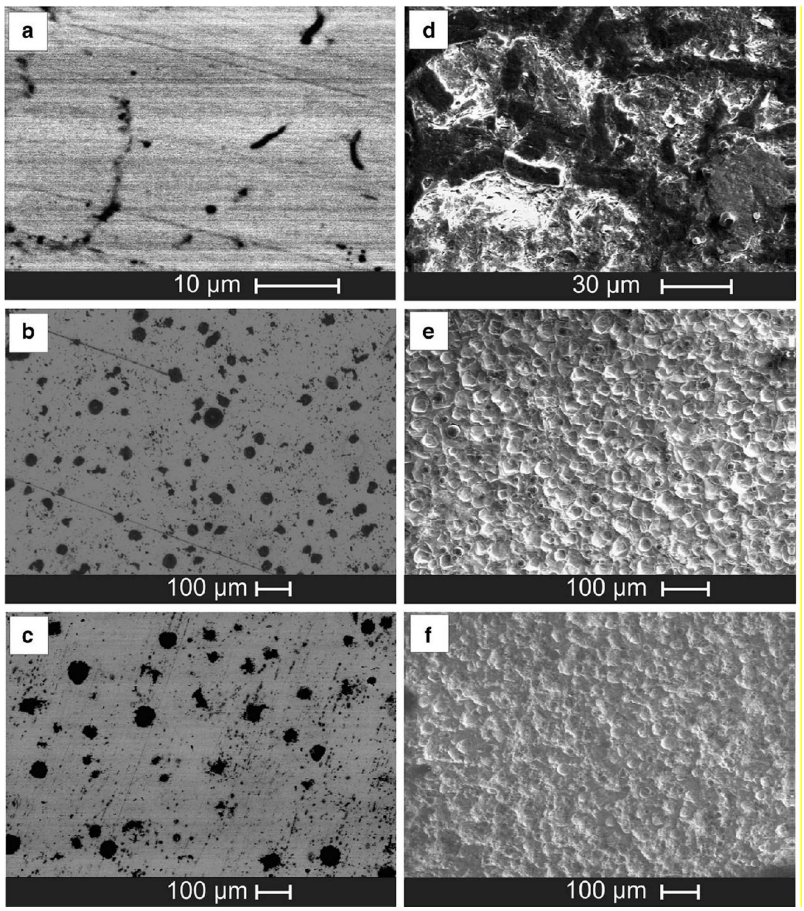


Abbildung 6-10: Oberflächenbeschaffenheit der untersuchten Gusseisenlegierungen vor (a-c) und nach (d-f) dem ersten elektrochemischen Potentialdurchlauf in $NaNO_3$-Elektrolyten bei pH 7 und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s

Die in Abbildung 6-9 und Anhang D dargestellten Messungen zeigen ab dem zweiten Durchlauf einen linearen An- und Abstieg der Stromdichte für Potentiale größer als E_d. Hin- und Rücklauf der Stromdichte liegen dabei nahezu exakt zusammen und lassen sich auf das gleiche Potential E_d extrapolieren. Dies entspricht für sämtliche Materialien einer Überspannung unter 0,6 V und lässt daher auf ein aktives Auflöseverhalten der Gusseisenwerkstoffe in $NaNO_3$-Elektrolyten schließen, obwohl lokale Passivzustände aufgrund der Oxidbildung vorliegen. Für Reineisen bzw. eisenbasierte Legierungen werden üblicherweise Überspannungen im Bereich von 2 V in $NaNO_3$-Elektrolyten erreicht [Ros05], was ein Indikator für eine passive bzw. transpassive Metallauflösung ist. Daraus kann geschlossen werden, dass die elektrochemisch inerten Graphiteinschlüsse die Stabilität der gebildeten Deckschicht reduzieren und zu einer globalen aktiven Metallauflösung führen.

In einer dritten Versuchsreihe sollen die Reaktionsvorgänge untersucht werden. Dafür werden Experimente bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten durchgeführt. Die Analyse der Peakstromdichten in Abhängigkeit von der angelegten Potentialvorschubgeschwindigkeit soll Auskunft über die vorliegenden bzw. dominierenden Reaktionsschritte geben. Das Cyclovoltammogramm von $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ bei pH 10 und mehreren Potentialvorschubgeschwindigkeiten ist exemplarisch in Abbildung 6-11 dargestellt. Sämtliche Cyclovoltammogramme können dem Anhang D entnommen werden.

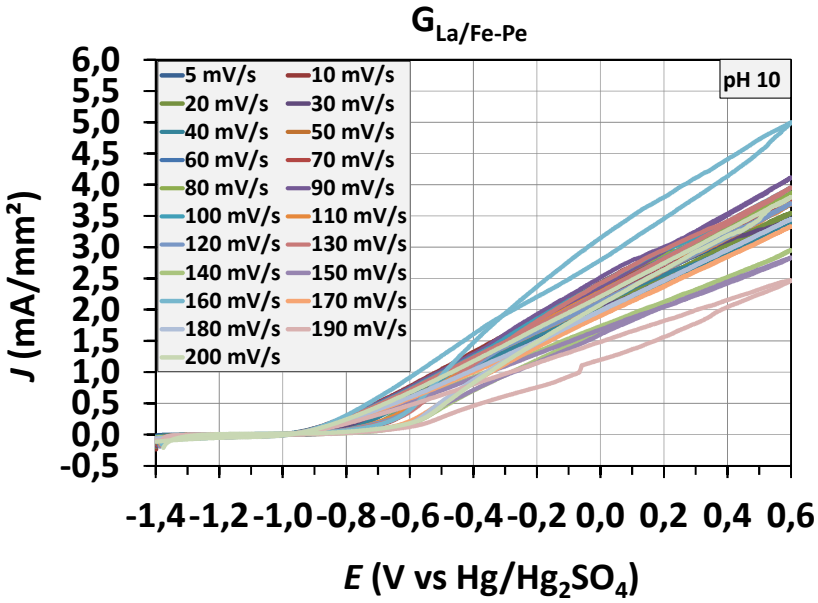


Abbildung 6-11: Cyclovoltammogramm von $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ in $NaNO_3$-Elektrolyten bei pH 10 und unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten

Unabhängig von der Potentialvorschubgeschwindigkeit wird keine Peakstromdichte festgestellt, d.h. weder Adsorptions- noch Diffusionsvorgänge bestimmen die Kinetik der elektrochemischen Auflösung. Es lässt sich jedoch schließen, dass der Auflösemechanismus für den angelegten Potentialbereich aus einer einzigen Oxidationsstufe besteht.

6.4.2 Chronoamperometrie

Anhand von chronoamperometrischen Untersuchungen sollen qualitative Informationen über den Einfluss des pH-Wertes sowie der Phasenstruktur auf die elektrochemischen Reaktionsvorgänge gewonnen werden. Dafür werden Experimente an der Makro-Durchflusszelle bei pH-Werten zwischen 1 und 10 durchgeführt. Das verwendete Potential wird aus den cyclovoltammetrischen Ergebnissen abgeleitet und auf -750 mV (vs. Hg/Hg_2SO_4) eingestellt, um das Durchbruchpotential bei jedem pH-Wert zu übertreffen und somit eine Metallauflösung sicherzustellen. Parallel dazu werden Untersuchungen unter identischen Bedingungen an Reineisen durchgeführt. Die Chronoamperogramme sind in Abbildung 6-12 dargestellt.

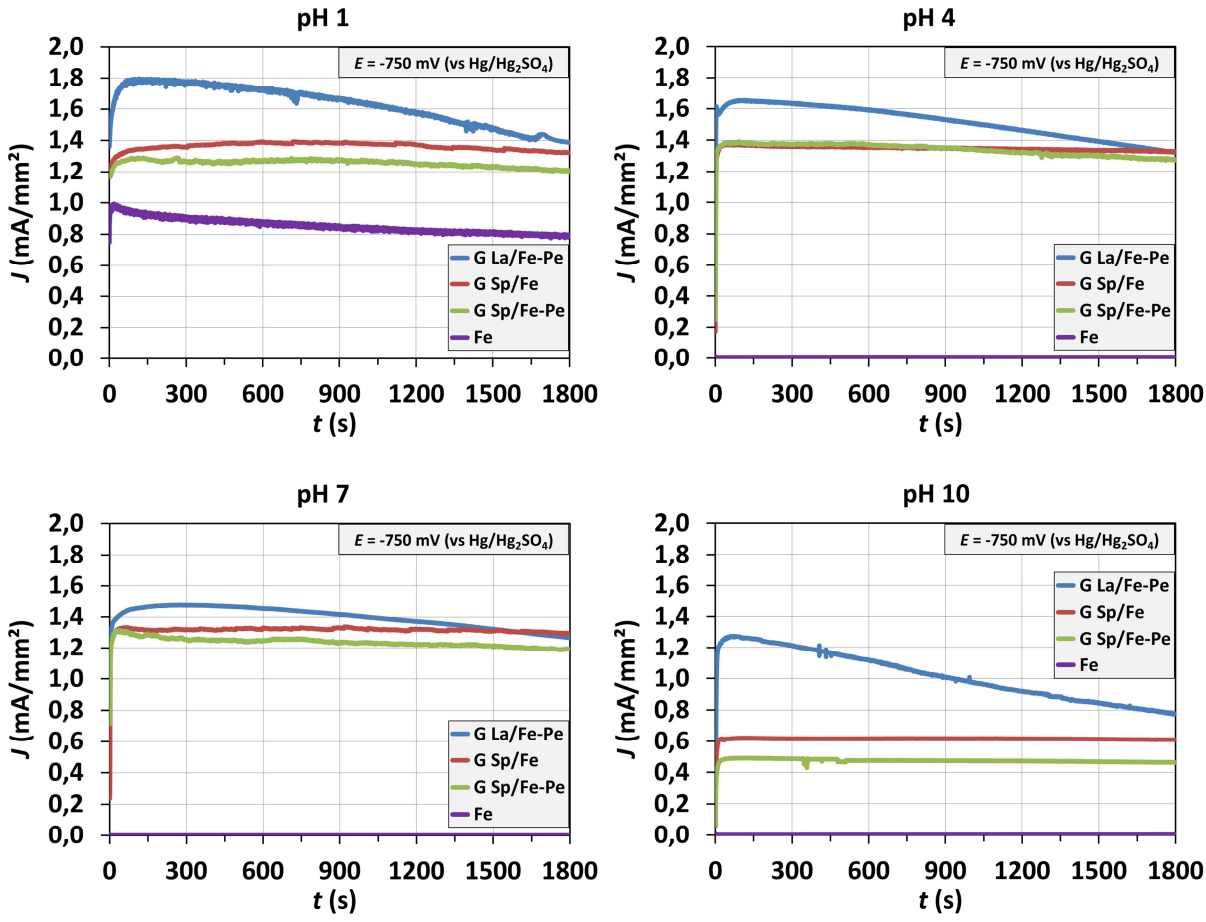


Abbildung 6-12: Chronoamperogramme von Gusseisenwerkstoffen und Reineisen in $NaNO_3$-Elektrolyten bei unterschiedlichen pH-Werten und einem Potential von -750 mV (vs. Hg/Hg_2SO_4) über 30 min

Der Einfluss des pH-Wertes auf die Auflösung von Reineisen ist deutlich erkennbar. Eine starke saure Elektrolytlösung hemmt die Bildung der Passivschicht und ermöglicht dadurch den Stromfluss. Ab pH 4 passiviert die vollständige Oberfläche, sodass der Strom unmittelbar nach dem Anlegen des vorgegebenen Potentials nahezu auf null abfällt.

Die gemessenen Stromdichten bei $G_{Sp/Fe}$ und $G_{Sp/Fe-Le}$ bleiben unabhängig von dem pH-Wert der Elektrolytlösung über die gesamte Auflösedauer nahezu konstant. Folgende Reaktionsmechanismen können dementsprechend für den Auflöseprozess vorgeschlagen werden:

1. während der Auflösung wird keine Deckschicht gebildet. Der Gesamtwiderstand des Systems und somit die generierte Stromdichte bleibt über die Zeit konstant. Diese Annahme stimmt mit dem aktiven Auflöseverhalten und den kleinen Überspannungen beider Werkstoffe überein,
2. eine dünne und schlechthaftende Deckschicht, welche aus adsorbierten Ionen, Oxiden, Hydroxiden usw. bestehen kann, entwickelt sich auf die Probenoberfläche. Diese Deckschicht ist sehr instabil und platzt nach der Entstehung wieder schnell ab.

Die erste Hypothese wird jedoch verworfen, da während der Auflösung schwarze Reaktionsprodukte an der Probenoberfläche erzeugt werden. Eine röntgendiffraktometrische Analyse dieser Niederschläge konnte Eisen(II, III)-oxid (Magnetit, Fe_3O_4) nachweisen und lässt somit auf den zweiten vorgeschlagenen Mechanismus hindeuten. Die Instabilität der gebildeten Oxidschicht wird durch eine zeitaufgelöste Betrachtung des Stromdichteverlaufs bestätigt (siehe Abbildung 6-13).

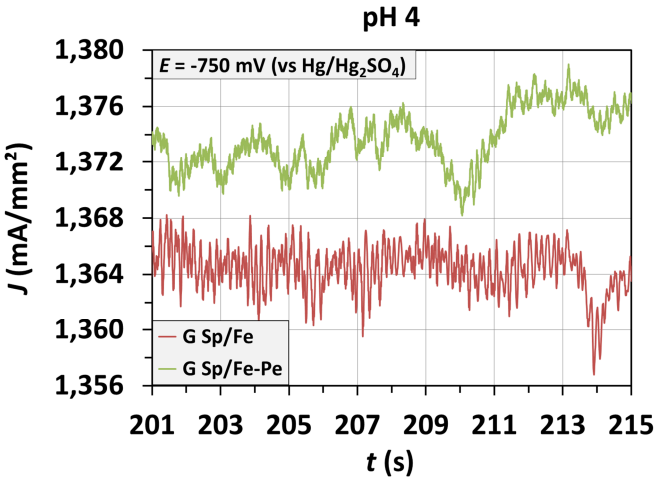


Abbildung 6-13: Ausschnitt der in Abbildung 6-12 dargestellten Chronoamperogramme

Der fluktuierende Verlauf der Stromdichte weist auf die alternierende Bildung und Delamination der passivierenden Oxidschicht hin. Die Amplituden der Stromdichteschwankungen liegen zwar im Bereich von ca. 10 µA/mm² und sind daher im Vergleich zu der globalen Stromdichte sehr klein, jedoch können sie nicht vernachlässigt bzw. auf Messfehler zurückgeführt werden, da sie für den eingestellten Messbereich am Potentiostat mehr als dem Fünffachen der Messgenauigkeit entsprechen. Diese sehr kleinen Amplitudenfluktuationen lassen auf eine äußerst dünne bzw. poröse Oxidschicht schließen. Der konstante Verlauf der Stromdichte deutet darauf hin, dass die Konzentration der elektroaktiven Spezies durch die Potentialänderung kaum geändert wird. Die Kinetik der Reaktion wird

dementsprechend nicht durch Diffusionsvorgänge, sondern durch die Ohm‘sche Überspannung bestimmt [Ple90].

Bei $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ nimmt die Stromdichte nach einer kurzen Anfangszeit kontinuierlich ab und lässt somit auf die Bildung einer stabileren ladungshemmenden Deckschicht schließen. An der Oberfläche der Graphitlamelle wird bevorzugt Sauerstoff gebildet, da Graphit zwar elektrochemisch inert ist, jedoch den Strom durch das Material weiterleitet. Bei einem nahezu identischen Kohlenstoffgehalt wird die Oxidation der Eisenmatrix bei der lamellaren Ausführung, aufgrund des höheren Oberflächenbedeckungsgrades von Graphit, gefördert. Bei der röntgendiffraktometrischen Charakterisierung der entstehenden Oxide konnte Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3) nachgewiesen werden. Dies beweist die weitere Oxidation von zweiwertigem Eisen zu dreiwertigem Eisen bzw. von Eisen(II, III)-oxid zu Eisen(III)-oxid. Des Weiteren ergibt sich durch die im Abschnitt 6.4.1 beschriebene lokale Verstärkung des elektrischen Feldes an den Spitzen und Kanten der Graphitlamellen eine höhere Oxidationsrate der Eisenmatrix. Im Gegensatz zu Fe_3O_4 ist Fe_2O_3 elektronisch isolierend und verhindert somit umso mehr den Stromfluss. Eine Untersuchung des Stromdichteverlaufs bei höherer Auflösung weist ebenfalls Schwankungen auf (siehe Anhang D, Abbildung D-3), welche auf einen Bildungs-und Delaminationsmechanismus der Deckschicht deuten lassen. Bei $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ kann jedoch nicht von einer vollständigen Delamination der Oxidschicht ausgegangen werden, da die Stromdichte kontinuierlich über die Zeit sinkt. Diese Abnahme ist ebenfalls der Nachweis, dass die Kinetik der Auflösung nicht ausschließlich durch den Ladungsdurchtritt bestimmt wird. Reine Diffusion oder eine Mischung aus Ladungsdurchtritt und Diffusion könnten die limitierenden Reaktionsteilschritte darstellen. Im Falle eines rein diffusionskontrollierten Reaktionsmechanismus folgt die Stromdichte der unter 4.2.1.3 eingeführten Cottrell-Gleichung. Es kann jedoch kein linearer Zusammenhang zwischen J und $t^{-1/2}$ festgestellt werden (siehe Abbildung 6-14). Dementsprechend kann von einer Mischung aus Ladungsdurchtritt und Diffusion ausgegangen werden.

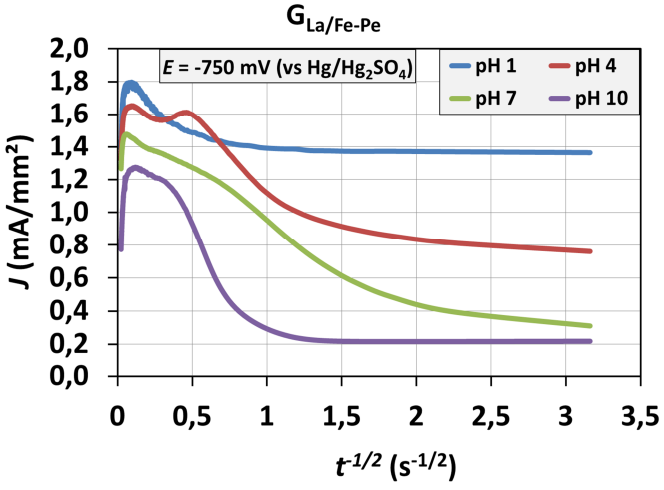


Abbildung 6-14: Cottrell-Darstellung der in Abbildung 6-12 dargestellten Stromdichten für $G_{La/Fe\text{-}Pe}$

Der pH-Wert der Elektrolytlösung hat einen direkten Einfluss auf die Stromdichte. Eine Erhöhung des pH-Werts führt zu einer Abnahme der Stromdichte, da in saurem Elektrolyten die Oxidbildung gehemmt bzw. die Oxidschichtdicke kleiner ist. Der damit verbundene Stromdichteabfall macht sich jedoch erst in alkalischem Elektrolyten signifikant bemerkbar. Der Widerstand und die Stabilität der entstehenden Oxidschicht werden in Abhängigkeit von dem pH-Wert untersucht. Der Oxidwiderstand wird anhand von dem elektrochemischen Gesamtwiderstand, welcher gemäß dem Ohm'schen Gesetz berechnet wird, bewertet. Als Indikator für die Stabilität der Oxidschichtdicke wird die Steigung der Stromdichte bzw. die Änderung des Gesamtwiderstands pro Zeiteinheit herangezogen. Der Gesamtwiderstand pro Zeiteinheit wird aus der Steigung des spezifischen Widerstandsverlaufs berechnet. Die Ergebnisse können Tabelle 6-4 entnommen werden.

Tabelle 6-4: Ermittelte Stromdichteabnahme und Gesamtwiderstandszunahme für unterschiedliche pH-Werte

pH	**Stromdichte pro Zeiteinheit (mA/mm²/s)**			**Gesamtwiderstand pro Zeiteinheit (Ω·mm²/s)**		
	$G_{La/Fe-Pe}$	$G_{Sp/Fe}$	$G_{Sp/Fe-Pe}$	$G_{La/Fe-Pe}$	$G_{Sp/Fe}$	$G_{Sp/Fe-Pe}$
pH 1	$-2{,}70 \times 10^{-04}$	$-3{,}84 \times 10^{-05}$	$-4{,}25 \times 10^{-05}$	$7{,}96 \times 10^{-02}$	$1{,}54 \times 10^{-02}$	$2{,}02 \times 10^{-02}$
pH 4	$-2{,}16 \times 10^{-04}$	$-2{,}26 \times 10^{-05}$	$-7{,}56 \times 10^{-05}$	$7{,}33 \times 10^{-02}$	$9{,}40 \times 10^{-03}$	$3{,}19 \times 10^{-02}$
pH 7	$-1{,}45 \times 10^{-04}$	$-1{,}51 \times 10^{-05}$	$-4{,}37 \times 10^{-05}$	$5{,}67 \times 10^{-02}$	$6{,}50 \times 10^{-03}$	$2{,}17 \times 10^{-02}$
pH 10	$-2{,}96 \times 10^{-04}$	$-4{,}22 \times 10^{-06}$	$-1{,}07 \times 10^{-05}$	$2{,}40 \times 10^{-01}$	$8{,}30 \times 10^{-03}$	$3{,}60 \times 10^{-02}$

Die erreichten Werte für die Stromdichteabnahme und Gesamtwiderstandzunahme sind sehr niedrig und bestätigen somit die in 6.4.1 gewonnene Erkenntnis, dass die während der elektrochemischen Auflösung gebildete Oxidschicht sehr instabil ist. Da diese Werte sehr klein und von der Interpolation der jeweiligen Steigungen abhängig sind, können allerdings keine eindeutigen Schlussfolgerungen zu dem Einfluss der Phasenstruktur und des pH-Wertes gezogen werden. Folgende Annahmen können jedoch aus den vorliegenden Ergebnissen formuliert werden und ergänzen die CV- und simulationsbasierten Ergebnisse aus 6.4.1:

- der pH-Wert der Elektrolytlösung beeinflusst kaum die Stabilität und den Widerstand der Oxidschicht,
- beide Größen sind höher für die lamellare als für die sphäroidische Gusseisenvariante,
- eine ferritische-perlitische Grundstruktur führt zu höheren Stromdichteabnahmen und Gesamtwiderstandszunahmen im Vergleich zu einer rein ferritischen Eisenmatrix. Die perlitische Struktur führt zu einem früheren Start der elektrochemischen Auflösung, d.h. bei niedrigeren

Potentialen, jedoch erhöht gleichzeitig diese Struktur die Stabilität der gebildeten Oxidschicht und hemmt somit den weiteren Abtragprozess.

6.4.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

In den vorangestellten Abschnitten wurden die ersten Erkenntnisse über die an der Schnittstelle Material/Elektrolytlösung stattfindenden Auflösevorgänge sowie über die bestimmenden Reaktionsteilschritte gewonnen. Die genaue Struktur und Zusammensetzung der Phasengrenzfläche soll jetzt anhand von elektrochemischer Impedanzspektroskopie analysiert und charakterisiert werden. Zur Durchführung der Experimente kommt erneut die Makro-Durchflusszelle zum Einsatz. Die Untersuchungen werden mit einem offenen Elektrolytkreislauf in $NaNO_3$-Elektrolyten bei äquidistanten pH-Werten zwischen 1 und 10 durchgeführt. Das angelegte Potential entspricht den in 6.4.1 ermittelten Korrosionspotentialen und ist von den zu untersuchenden Material und pH-Wert des Elektrolyten abhängig. Die Amplitude der sinusförmigen Potentialmodulation wird auf 10 mV eingestellt und die Frequenz des Störsignals zwischen 10 mHz und 100 kHz variiert. Die Ergebnisse der EIS-Untersuchungen können Abbildung 6-15 entnommen werden.

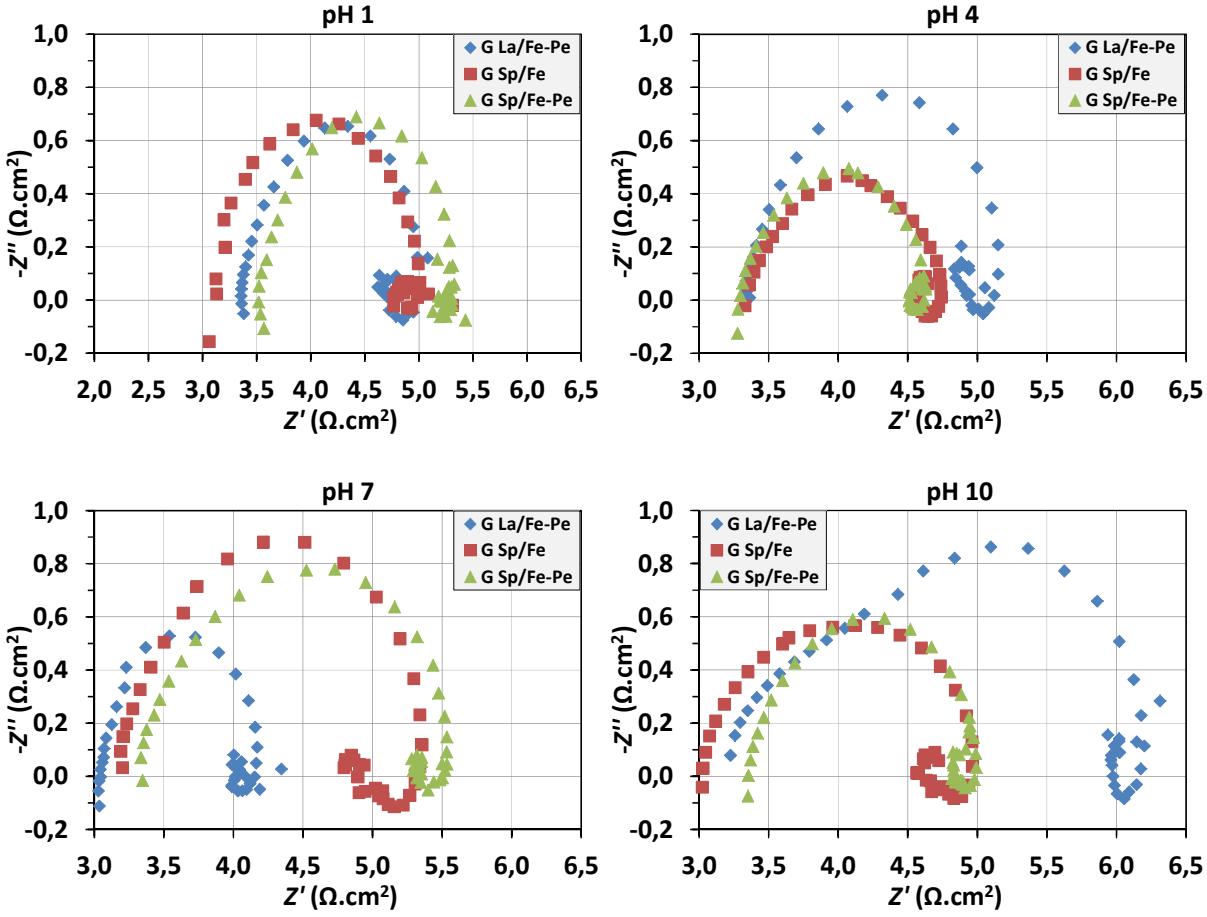


Abbildung 6-15: Nyquist-Diagramme der EIS-Untersuchungen von Gusseisenwerkstoffen in $NaNO_3$-Elektrolyten bei unterschiedlichen pH-Werten

Die Nyquist-Diagramme weisen eine kapazitive Schleife bei hohen und mittleren Frequenzen auf, welche der Bildung der zuvor beschriebenen Oxidschicht zugeordnet werden kann [Fan13]. Der gebildete Halbkreis ist stark abgeflacht (zur besseren Veranschaulichung der Ergebnisse wurde keine orthonormierte Darstellung der Impedanzen in Abbildung 6-15 gewählt) und lässt somit auf Oberflächenheterogenität, Oberflächenrauheit und Werkstoffporosität schließen. Aufgrund der elektrochemischen inerten der Graphit- und Perlitlamellen entsteht eine werkstoffbedingte raue Oberfläche bei der Auflösung der Gusseisenlegierungen, welche zu einer zufälligen Verteilung bevorzugter Reaktionsstandorte führt. Die Auswertungen der chronoamperometrischen Untersuchungen lassen bereits vermuten, dass die gebildete Oxidschicht entweder sehr dünn oder sehr porös sein muss. Die Struktur dieser Schicht wird nach den EIS-Untersuchungen anhand von Laserscanning- und Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Die erhaltenen Längs- und Querschliffe sind in Abbildung 6-16 dargestellt und zeigen Schichtdicken von über 100 µm. Dieser Wert ist sehr hoch im Vergleich zu den festgestellten Dicken von mehreren Nanometern bis zu einigen Mikrometern bei der Auflösung von Reineisen [Mos04, Ros05].

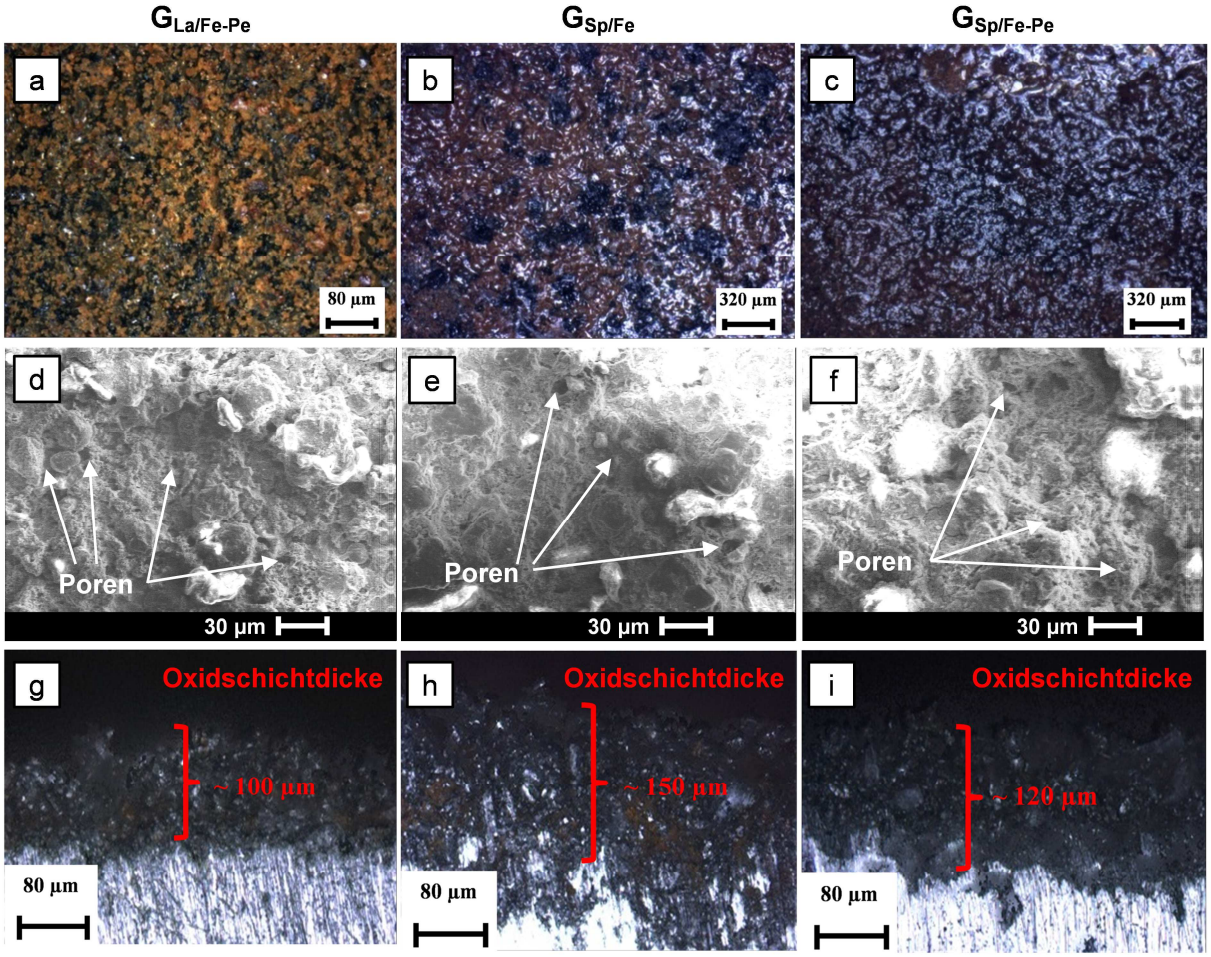


Abbildung 6-16: Laserscanningmikroskopie- (a-c), REM- (d-f) und Digitalmikroskopie- (g-i) Aufnahmen der Oxidschicht nach den EIS-Untersuchungen in $NaNO_3$-Elektrolyten bei pH 7

Aufgrund der in Abbildung 6-12 dargestellten stärkeren Stromdichteabfall bei Reineisen wären eigentlich dünnere Oxidschichten bei Gusseisen als bei reinem Eisen erwartet. Die Erklärung dafür kann dementsprechend nur in der Struktur der entwickelten Schichten liegen (siehe Abbildung 6-16d-f). Die Oxidschichten sind sehr porös und besitzen folglich einen geringeren elektrischen Widerstand. Um die Auswirkung der Graphiteinschlüsse auf die Eigenschaften der Phasengrenze näher zu charakterisieren, werden die EIS-Untersuchungen ebenfalls an Reineisen durchgeführt. Die Ergebnisse können Abbildung 6-17 entnommen werden.

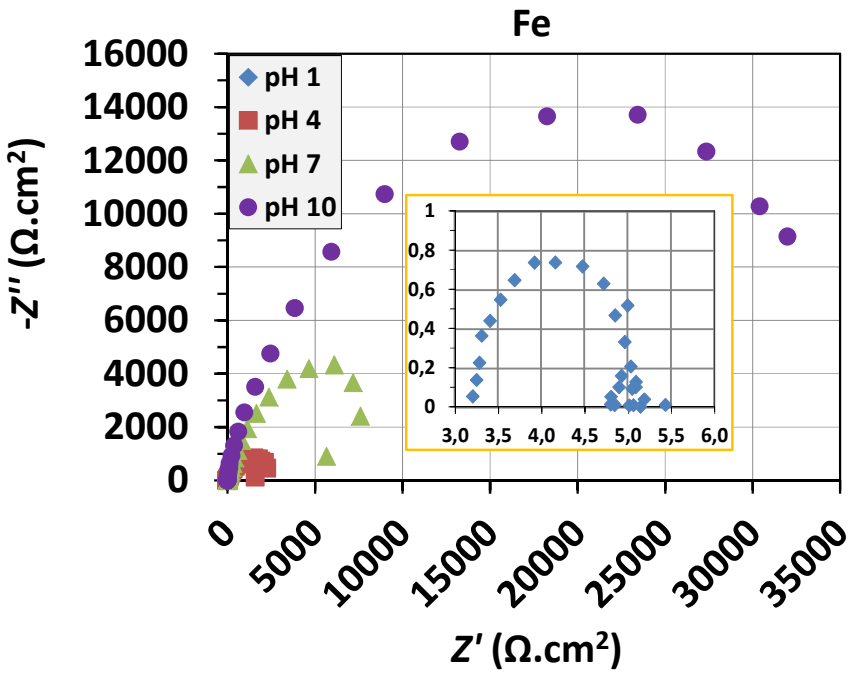


Abbildung 6-17: Nyquist-Diagramme der EIS-Untersuchungen von Reineisen in $NaNO_3$-Elektrolyten bei unterschiedlichen pH-Werten

Bei reinem Eisen steigt der Durchmesser der kapazitiven Schleife signifikant mit steigendem pH-Wert und lässt daher auf einen höheren Ladungsdurchtrittwiderstand schließen. Bei Gusseisenwerkstoffen variiert allerdings dieser Durchmesser nur leicht, d.h., die Struktur der Oxidschichten bleibt nahezu identisch, trotz einer Änderung des pH-Wertes.

Weiterhin kann festgestellt werden, dass Gusseisenlegierungen eine induktive Schleife bei niedrigen Frequenzen aufweist. Nach Fang et al. [Fan13] und Kaesche [Kae11] kann diese induktive Schleife nur auf drei Phänomene zurückgeführt werden:

- Lochfraßkorrosion während des Metallabtrags,
- ein Zwischenschritt in dem Auflösevorgang. Adsorbierte Oberflächenspezies wie Fe_{ads}^{2+}, Fe_{ads}^{3+}, $Fe(OOH)_{ads}$ oder $Fe(OH)_{3,ads}$ werden generiert,
- Relaxationseffekte an der Phasengrenze.

Spuren von Lochfraßkorrosion können bei der Analyse der Längs- und Querschliffe von den Oxidschichten nicht beobachtet werden. Adsorbierte Spezies an der Phasengrenze sind dagegen stark zu vermuten, da Graphit ein chemisches Adsorbens ist [Men06]. Demzufolge kann von einer Kombination von Adsorption und Relaxationseffekte ausgegangen werden.

Basierend auf diesen Erkenntnissen kann ein qualitatives Modell für die Struktur der Phasengrenzfläche abgeleitet werden. Das Modell von Fang et al. [Fan13] wird als Ausgangsmodell herangezogen und geändert, um die induktive Schleife des Nyquist-Diagramms, d.h. Adsorption und Relaxation, sowie die raue und poröse Oberflächenstruktur zu erklären. Das daraus resultierende Zweischichtenmodell für die Phasengrenze zwischen Gusseisenlegierungen und Elektrolytlösung ist in Abbildung 6-18 dargestellt. Das entsprechende elektrische Ersatzschaltbild ist in Abbildung 6-19 zu finden.

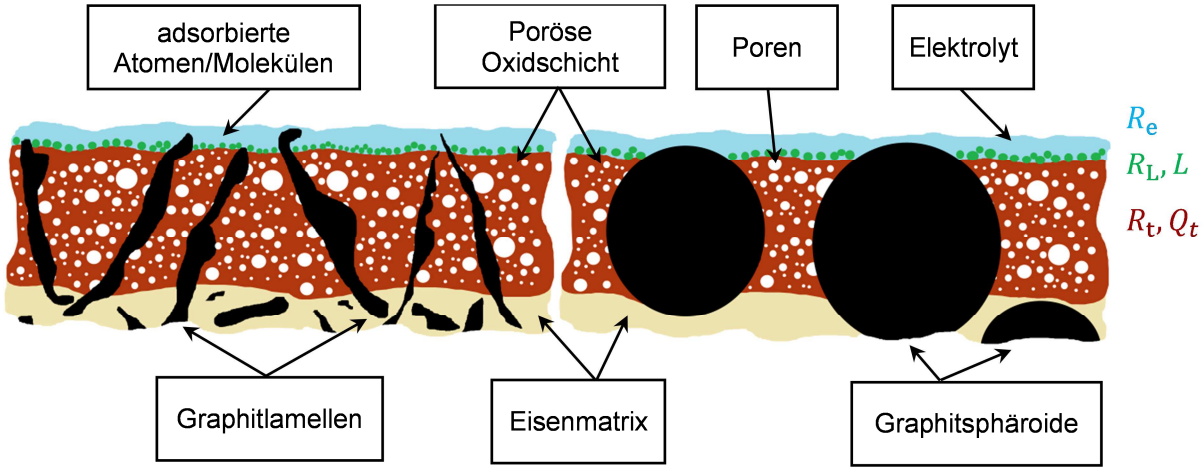


Abbildung 6-18: Modellierung der Phasengrenze bei der elektrochemischen Auflösung von Gusseisenwerkstoffen in $NaNO_3$-Elektrolyten

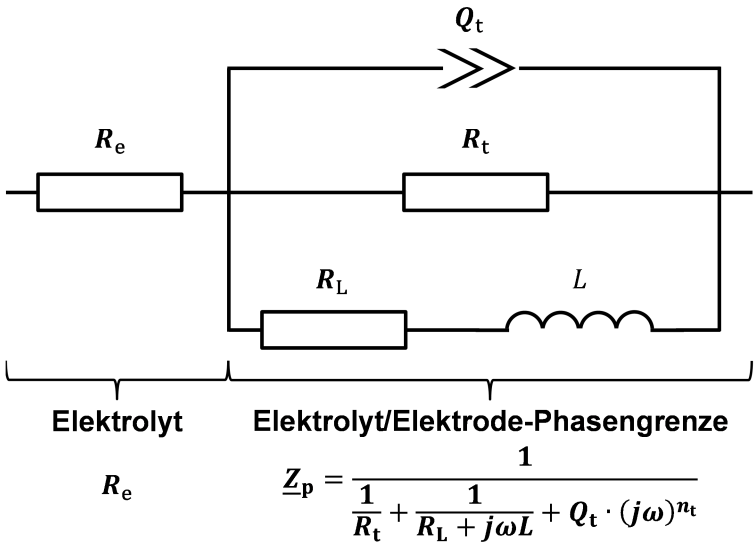


Abbildung 6-19: Ersatzschaltbild der in Abbildung 6-18 modellierten Phasengrenzfläche für Gusseisenwerkstoffe

R_e entspricht dabei dem Widerstand des Elektrolyten. Die poröse Oxidschicht wird durch die Parallelschaltung eines Widerstands R_t und einer Pseudokapazität, d.h. ein CPE mit den Parametern Q_t und n_t, abgebildet. Die Adsorptions- und Relaxationseffekte werden durch die Reihenschaltung eines Widerstands R_L und einer Spule L modelliert. Die Variation der Konzentration von den adsorbierten Spezies ist auf den Oberflächenwiderstand R_L zurückzuführen. Die daraus resultierende Verzögerung der elektrochemischen Reaktion wird durch die Spule L abgebildet. Aus diesen Parametern ergibt sich für die gesamte Phasengrenzfläche die Impedanz Z_p. Die berechneten Modellwerte sind in Tabelle 6-5 zusammengefasst.

Tabelle 6-5: Berechnete Modellwerte der Phasengrenzfläche von Gusseisenwerkstoffen in $NaNO_3$-Elektrolyten bei unterschiedlichen pH-Werten

pH	Material	R_e (Ω)	Q_t ($\mathrm{mF.s^{n_t-1}}$)	n_t	R_t (Ω)	R_L (Ω)	L (mH)
1	$G_{La/Fe-Pe}$	3,35	1,54	0,78	1,83	6,31	76,3
	$G_{Sp/Fe}$	3,07	0,53	0,77	1,99	17,86	180,3
	$G_{Sp/Fe-Pe}$	3,53	0,57	0,80	1,90	17,12	109,1
4	$G_{La/Fe-Pe}$	3,33	1,09	0,83	1,98	8,24	114,5
	$G_{Sp/Fe}$	3,32	1,28	0,68	1,48	9,67	187,7
	$G_{Sp/Fe-Pe}$	3,28	0,85	0,77	1,40	12,68	131,6
7	$G_{La/Fe-Pe}$	3,56	1,97	0,72	1,21	5,93	323,0
	$G_{Sp/Fe}$	3,19	0,26	0,83	2,22	7,63	135,7
	$G_{Sp/Fe-Pe}$	3,32	0,63	0,75	2,30	17,49	658,8
10	$G_{La/Fe-Pe}$	3,11	5,91	0,51	3,95	11,86	188,3
	$G_{Sp/Fe}$	2,96	2,71	0,61	2,22	7,95	157,8
	$G_{Sp/Fe-Pe}$	3,35	0,61	0,77	1,73	12,93	123,1

Experimentelle und berechnete Ergebnisse werden in einem Bode-Diagramm gegenübergestellt, um die Eignung bzw. Aussagekraft des ausgewählten Modells zu validieren. Die Ergebnisse bei pH 4 sind exemplarisch in Abbildung 6-20 dargestellt. Sämtliche Bode-Diagramme können dem Anhang D entnommen werden.

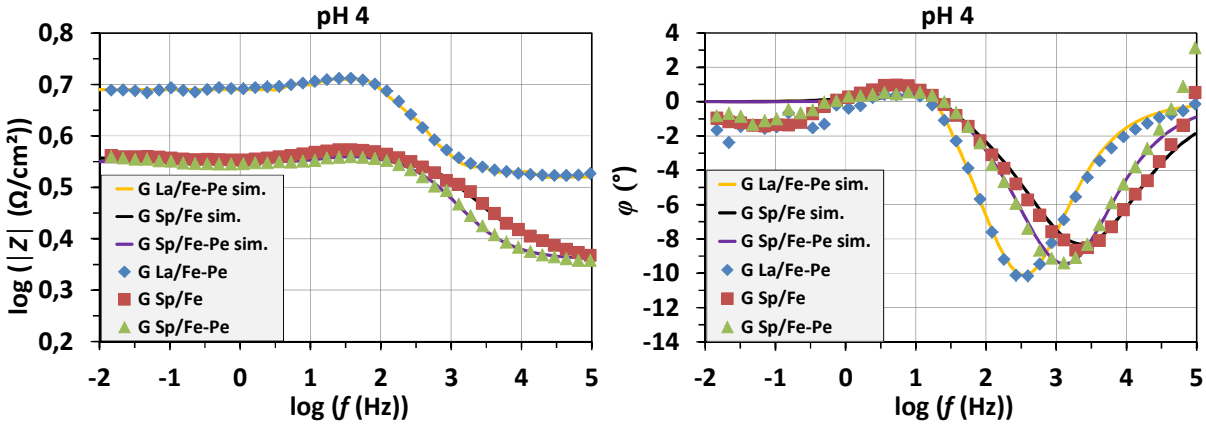


Abbildung 6-20: Experimentelle und simulierte Bode-Diagramme in $NaNO_3$-Elektrolyten bei pH 4

Simulierte und experimentelle Verläufe zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Abweichungen liegen jedoch für die Phase bei kleinen Frequenzen für sämtliche Materialien und bei sehr hohen Frequenzen für $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ vor. Die Unterschiede bei kleinen Frequenzen sind zu erwarten, da der Halbkreis der induktiven Schleife bei Gusseisen sehr abgeflacht ist. Aus der Reihenschaltung von R_L und L kann sich allerdings nur einen perfekten Halbkreis ergeben. Diese Diskrepanzen können für das weitere Vorgehen vernachlässigt werden, da diese problematischen Signalfrequenzen für die spätere Charakterisierung unter PECM-Bedingungen nicht relevant sind. Das entwickelte Modell für die Phasengrenze Gusseisen/Elektrolyt kann dementsprechend validiert werden.

6.5 Charakterisierung unter ECM-ähnlichen Bedingungen

Im Abschnitt 6.4 wurden die Untersuchungen bei Potentialen unterhalb des Stabilitätsbereichs von Sauerstoff durchgeführt, um die ausschließliche Ermittlung der elektrochemischen Werkstoffeigenschaften sicherzustellen. Bei ECM-Prozessen werden jedoch Potentiale weit oberhalb dieser Grenze angelegt, sodass eine mehr oder weniger starke Sauerstoffentwicklung parallel zu der Materialauflösung stattfindet. Diese Nebenreaktion kann das Auflöseverhalten beeinflussen bzw. beeinträchtigen und muss daher ebenfalls charakterisiert werden. Dafür werden cyclovoltammetrische und chronoamperometrische Untersuchungen bei höheren Potentialen durchgeführt. Allerdings reicht das Anlegen höherer Potentiale nicht aus, um ECM-Prozesse vollständig abzubilden. Aufgrund der notwendigen großen Probenfläche (siehe Kapitel 5), erreichen die erzielten Stromdichten nicht den Bereich, welcher bei industriellen ECM-Prozessen üblich ist. Es handelt sich daher um ECM-ähnliche Bedingungen.

6.5.1 Cyclovoltammetrie

Für die elektrochemische Charakterisierung der drei Gusseisenwerkstoffe unter paralleler Sauerstoffentwicklung wird der Potentialbereich zwischen -1,4 V und 6 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s variiert. Die Experimente werden bei pH-Werten zwischen 1 und 10 durchgeführt.

In einer ersten Versuchsreihe werden die Werkstoffe bei unterschiedlichen pH-Werten untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-21 dargestellt.

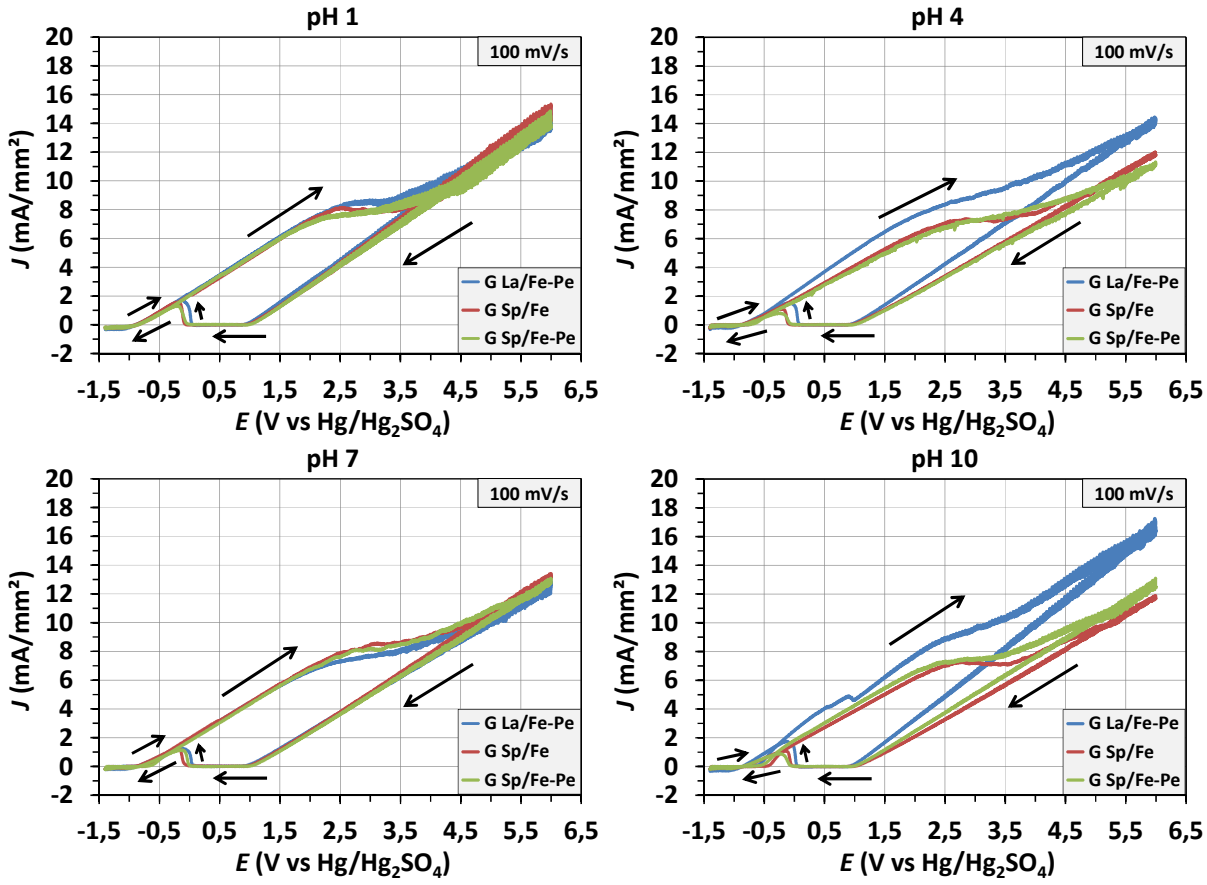


Abbildung 6-21: Cyclovoltammogramme von den Gusseisenwerkstoffen in $NaNO_3$-Elektrolyten bei unterschiedlichen pH-Werten und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s

Im Hinlauf steigt die Stromdichte ab etwa -1 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) stark an, was einer aktiven Auflösung entspricht. Für Potentiale über 2 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) wird eine hohe Sauerstoffentwicklung beobachtet. Diese Gasbildung ist so hoch, dass der Elektrolytfluss nicht mehr ausreicht, um die Sauerstoffblasen vollständig von der Probenoberfläche abzutransportieren und führt dementsprechend zu Stromdichteschwankungen (siehe Abbildung 6-22). Ein plötzlicher Stromdichteabfall erfolgt, wenn Sauerstoffblasen sich von der Probenoberfläche lösen, da die effektive Materialfläche sprunghaft zunimmt. Der gleiche Effekt wurde bei der Auflösung von dem gängigen Wälzlagerstahl 100Cr6 in $NaNO_3$-Elektrolyten für Potentiale über 2,5 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) beobachtet [Wag02].

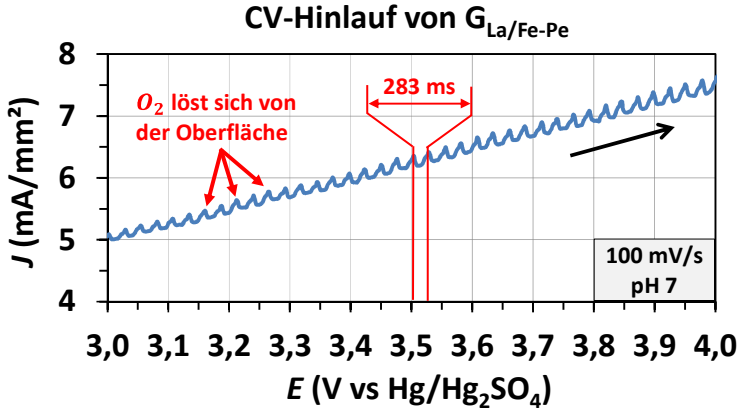


Abbildung 6-22: Vergrößerung des in Abbildung 6-21 dargestellten Cyclovoltammogramms von $G_{La/Fe-Pe}$ in $NaNO_3$-Elektrolyten bei pH7

Die starke Sauerstoffentwicklung fördert die Bildung der Oxidschicht an der Anode und verursacht eine Passivierung der Oberfläche. Die chemische Zusammensetzung der entstehenden Oxidschicht wird mittels Raman-Spektroskopie analysiert. Sie besteht aus einer Mischung von Oxiden, Hydroxiden und Graphitpartikeln [Web15]. Diese Oxide und Hydroxide sind weniger leitfähig als reines Eisen, hemmen folglich den Ladungsdurchtritt durch die Matrix und fördern somit den Elektronentransfer durch den Graphit. Da die Sauerstoffbildung vorwiegend an der Graphitoberfläche stattfindet, wird hierdurch die Passivierung des Materials gestärkt. Dieser Effekt wird durch die Stromdichteabnahme sowie die Verstärkung der Schwankungen bei Potentialen zwischen 2 V und 3,5 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) bestätigt (siehe Abbildung 6-21). Durch die starke Passivierung der Elektrodenfläche liegt die Stromdichte im Rücklauf nicht über dem Hinlauf und weist demnach instationäre Oberflächenbedingungen nach. Die Kurve schneidet die x-Achse bei ca. 1 V (vs. Hg/Hg_2SO_4), die Auflösung ist dementsprechend transpassiv. Während der Auflösung findet ein Wechsel des Reaktionsmechanismus von aktiver zu transpassiver Auflösung. Ein ähnlicher Wechsel des Reaktionsmechanismus wurde bereits von Münninghoff [Mün12] bei der elektrochemischen Auflösung von Aluminium in einer Mischung aus Nitrat-Chlorid-Elektrolyten.

Eine vollständige Passivierung der Oberfläche wird im Rücklauf bei einem Potential von ca. 1 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) erreicht, unabhängig von dem Material und dem pH-Wert des Elektrolyten. Dieser Zustand verbleibt bis das angelegte Potential ausreichend ist, um die Passivschicht durchzudringen bzw. aufzulösen. Dieses spezifische Potential ist werkstoffabhängig, unabhängig vom pH-Wert und wird als $E_{k,D}$ definiert. Bei vollständiger Delamination der Oxidschicht wird die maximale Stromdichte $J_{k,max}$ bei dem Potential $E_{k,max}$ erreicht. Nach diesem Potential sind Hin- und Rücklaufkurven fast deckungsgleich, die Auflösung ist wieder aktiv. Der Stromdichteverlauf ist für den kathodischen Rücklauf in Abbildung 6-23 dargestellt. Dieser Durchbruch der Passivschicht im kathodischen Rücklauf wurde bereits von Lohrengel et al. [Loh03] für Reineisen in $NaNO_3$-Elektrolyten untersucht. Aufgrund der Wasserspaltung gemäß Gl. 2.2 entstehen Wasserstoffionen, welche zu einer Ansäuerung der Oberfläche führen, dementsprechend die Sauerstoffentwicklung

unterdrücken und folglich die Bildung der Oxidschicht hemmen. Das kathodische Durchbruchpotential ist abhängig von der Werkstoffstruktur. Das größte Potential, d.h. der erste Durchbruch, wird bei Gusseisen mit Lamellengraphit festgestellt, während das kleinste Potential, d.h. der letzte Durchbruch, bei der sphäroidischen Gusseisenvariante mit einem rein ferritischen Gefüge erfolgt. Die Ursache dafür wurde bereits in 6.4.1 thematisiert und ist auf die Geometrie der Graphit- bzw. Perlitlamellen und die damit verbundene lokale Verstärkung des elektrischen Feldes, welche die Auflösung fördert, zurückzuführen.

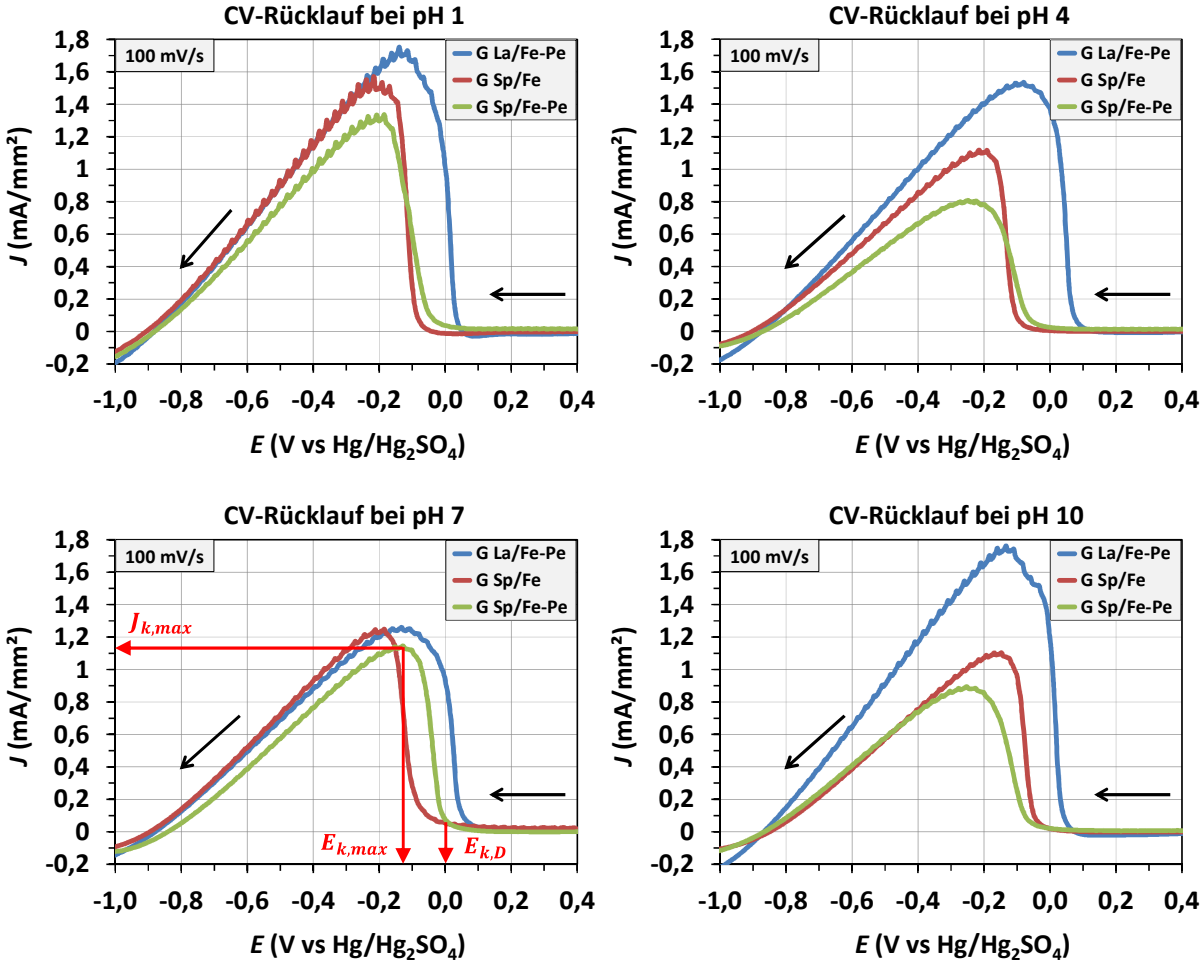


Abbildung 6-23: Rücklauf des Cyclovoltammogramms zwischen -1 V und 0,4 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) bei pH 7 und einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s

Lohrengel et al. [Loh03] haben nachgewiesen, dass $E_{k,D}$ und $J_{k,max}$ von dem angelegten Umkehrpotential E_U abhängig sind. Je höher das Umkehrpotential, desto stärker ist die Sauerstoffentwicklung und folglich die Bildung von Wasserstoffionen, welche den lokalen pH-Wert sinken und somit den Durchbruch der Oxidschicht fördern. Mit steigendem Umkehrpotential erfolgt dementsprechend eine Verschiebung von $E_{k,D}$ in Richtung positiverer Potentiale und höhere Werte werden für $J_{k,max}$ erreicht.

Bei Gusseisenwerkstoffen wird jedoch ein entgegengesetztes Verhalten festgestellt (siehe Abbildung 6-24). Mit steigendem angelegtem Umkehrpotential sinkt $J_{k,max}$ und

$E_{k,D}$ wird in Richtung negativerer Potentiale verschoben. Die Ursache für dieses Phänomen kann mit den vorhandenen Informationen nicht gegeben werden und bedarf weiterer Untersuchungen. Diese Zusatzexperimente werden jedoch in dieser Arbeit nicht thematisiert, da bei PECM das angelegte Potential bedeutend schneller abfällt und somit eine derartige durch den Potentialrücklauf verursachte Passivierung der Oberfläche nicht vorkommen kann.

Die Passivierung der Oberfläche tritt ab einem Umkehrpotential von 4 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) für $G_{La/Fe-Pe}$, 4,5 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) für $G_{Sp/Fe-Pe}$ und 5,2 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) für $G_{Sp/Fe}$ auf. Der Oberflächenbedeckungsgrad des Graphits ist bei $G_{La/Fe-Pe}$ deutlich höher als bei den anderen Varianten und führt folglich zu einer deutlich stärkeren Sauerstoffbildung. Kleinere Umkehrpotentiale reichen somit aus, um die Oberfläche während des Rücklaufs vollständig zu passivieren. Bei einem perlitischen Gefüge findet auf ähnlicher Weise eine geförderte Sauerstoffentwicklung an der Oberfläche der Perlitlamellen statt.

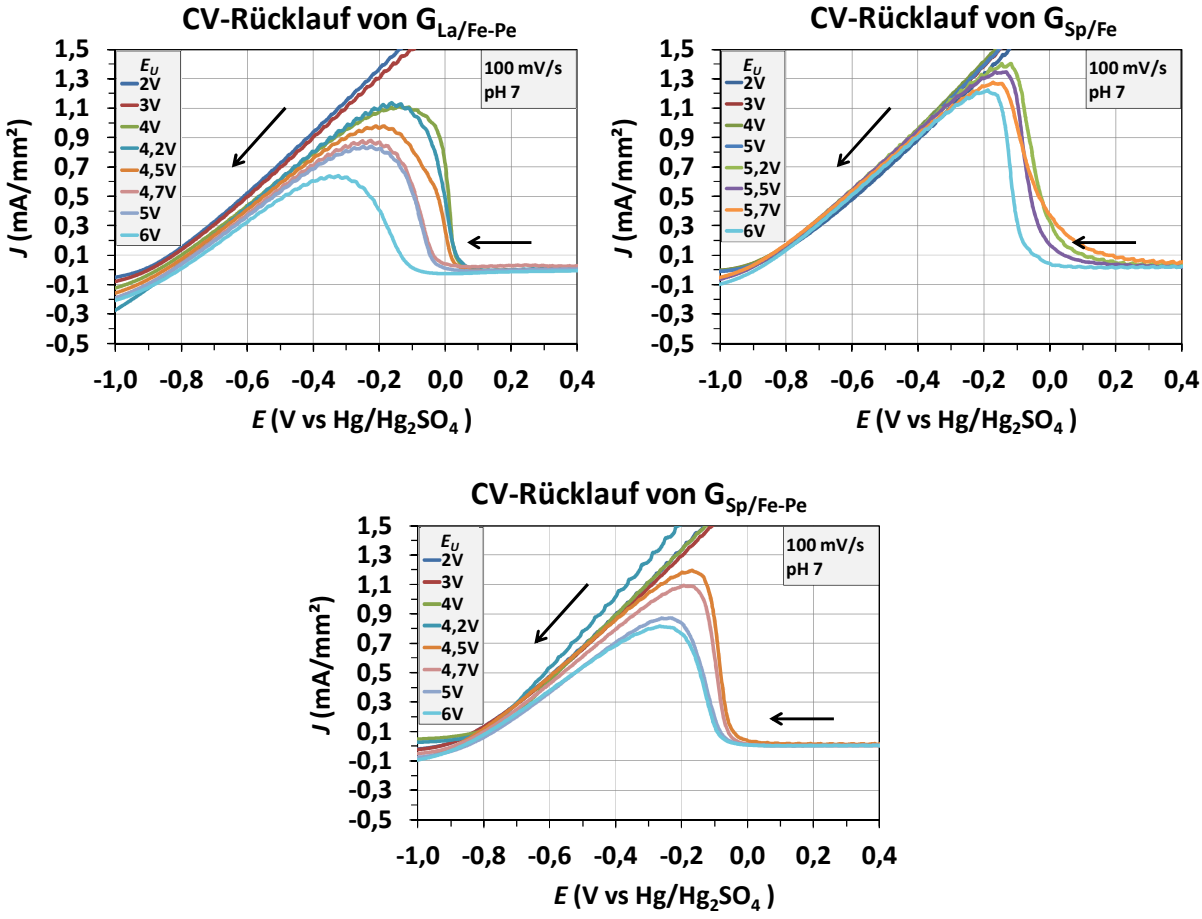


Abbildung 6-24: Rücklauf des Cyclovoltammogramms zwischen -1 V und 0,4 V (vs Hg/Hg_2SO_4) bei pH 7, einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s und unterschiedlichen Umkehrpotentialen

6.5.2 Chronoamperometrie

Die Reaktionsvorgänge unter ECM-ähnlichen Bedingungen werden anhand chronoamperometrischer Untersuchungen bei einem Potential von 6 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) charakterisiert. Die Experimente werden an der Makro-Durchflusszelle mit einem offenen Elektrolytkreislauf in $NaNO_3$-Elektrolyten bei pH-Werten zwischen 1 und 10 durchgeführt. Unter diesen Bedingungen findet, parallel zu der Metallauflösung, eine starke Sauerstoffentwicklung statt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-25 dargestellt.

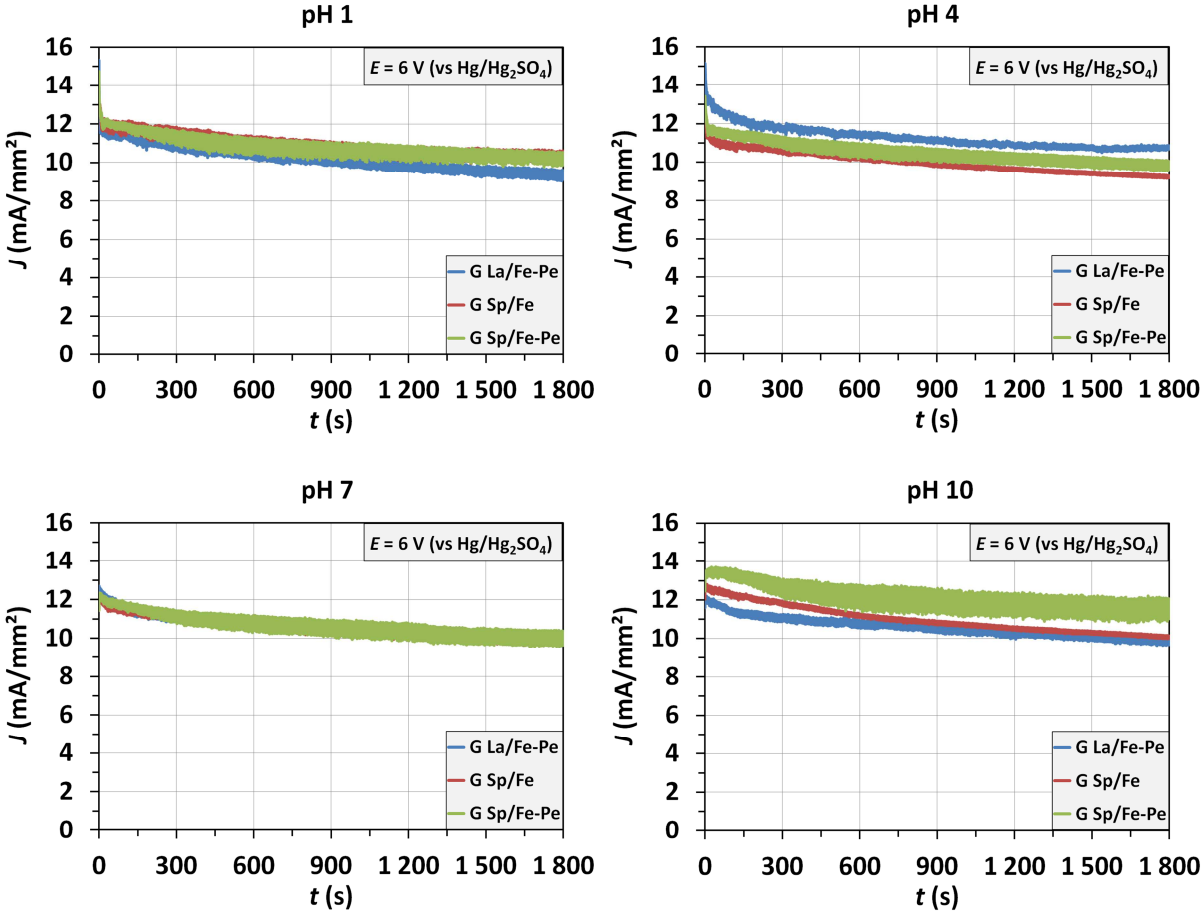


Abbildung 6-25: Chronoamperogramme von Gusseisenwerkstoffen und Reineisen in $NaNO_3$-Elektrolyten bei unterschiedlichen pH-Werten und einem Potential von 6 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) über 30 min

Die gemessenen Stromdichteverläufe sind für sämtliche Materialien und pH-Werte ähnlich. Die Stromdichten nehmen kontinuierlich und quasi linear mit der Zeit ab. Die Stromabnahme pro Zeit ist nahezu identisch und beträgt zwischen -0,7 und -1,1 µA/mm/s. Daraus kann geschlossenen werden, dass die Dicke der gebildeten Oxidschicht kontinuierlich wächst bzw. die Oxidschicht dichter wird, unabhängig von der Werkstoffstruktur und dem elektrolytischen Milieu.

Die geförderte Sauerstoffentwicklung bei hohem Potential bewirkt eine Änderung der Oxidschichteigenschaften und führt zu höheren Widerständen und höherer Stabilität.

Der Diffusionsvorgang nimmt dadurch ebenfalls an Bedeutung zu. Im Gegensatz zu der Auflösung bei einem niedrigen Potential, lassen die Verläufe der Stromdichten für $G_{Sp/Fe}$ und $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ bei einem hohen Potential auf einen kinetisch- und diffusionskontrollierten Reaktionsmechanismus schließen. Der Reaktionsvorgang von $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ wird ebenfalls durch beide Vorgänge bestimmt. Eine qualitative Bestimmung der jeweiligen Beiträge von Ladungsdurchtritt und Diffusion auf den elektrochemischen Prozess kann durch die Analyse der Funktion $J \cdot t^{1/2}$ in Abhängigkeit von $t^{1/2}$ ermittelt werden (siehe Kapitel 4 und [Ple90]). Je schneller diese Funktion konvergiert bzw. eine horizontale Asymptote erreicht, desto größer ist der Beitrag der Diffusion. Diese Funktion ist exemplarisch für $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ bei pH 1 in Abbildung 6-26 dargestellt. Sämtliche Funktionen können dem Anhang D entnommen werden.

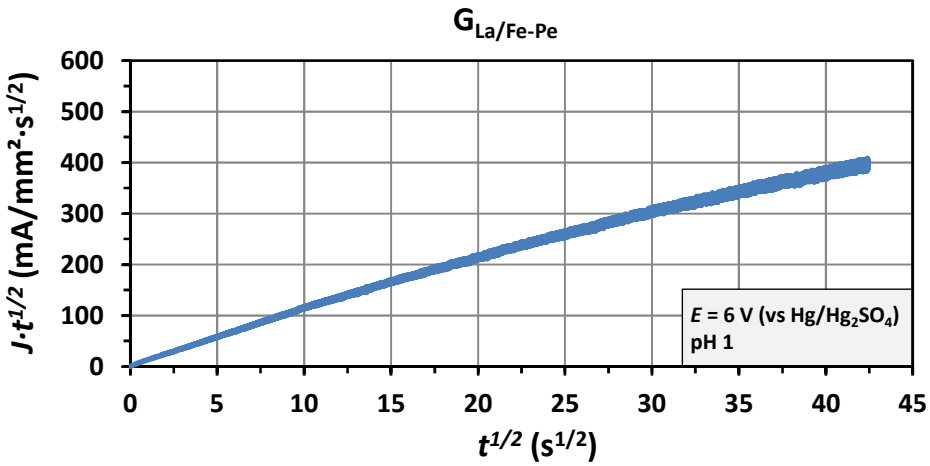


Abbildung 6-26: $J \cdot t^{1/2}$ gegenüber $t^{1/2}$ für $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ bei pH 1 und einem angelegten Potential von 6 V (vs. Hg/Hg_2SO_4)

Die Funktionen weisen für sämtliche Materialien denselben Verlauf auf. Der Anstieg der Kurve ist sehr klein, nahezu linear. Der Beitrag der Diffusion kann dementsprechend als gering und konstant über die Zeit angenommen werden.

6.6 Erkenntnisse der elektrochemischen Werkstoffcharakterisierung

Die durchgeführten Analysen lassen folgende Schlüsse in Bezug auf die elektrochemischen Werkstoffeigenschaften ziehen:

- der pH-Wert und die Gusseisenmikrostruktur (Graphitmorphologie und Phasenzusammensetzung) üben einen starken Einfluss auf das Korrosionspotential und die Korrosionsstromdichte aus. Die Geometrie der Graphit- und Perlitlamellen bewirkt lokale Verstärkungen des elektrischen Feldes an den Lamellenkanten und -spitzen und führt zu einer Erhöhung der lokalen Stromdichte, wodurch die lokale Metallauflösung ebenfalls gefördert wird,

- bei der Auflösung von Gusseisenwerkstoffen wird eine Oxidschicht beobachtet. Diese Schicht ist sehr instabil und wird während der Bearbeitung alternierend gebildet und abgeplatzt. Ein qualitativer Zusammenhang zwischen Oxidwiderstand bzw. -stabilität und Werkstoffstruktur konnte abgeleitet werden. Lamellares Graphit und Perlit führen jeweils zu höheren Widerständen und höherer Stabilität als sphäroidischer Graphit und Ferrit,
- die Sauerstoffentwicklung besitzt einen signifikanten Einfluss auf den Reaktionsmechanismus. Bei schwacher Sauerstoffentwicklung liegen stationäre Auflösebedingungen an der Probenoberfläche vor, während bei hoher Sauerstoffentwicklung nichtstationäre Bedingungen herrschen. Grund dafür stellt eine Passivierung der Oberfläche dar,
- bei schwacher Sauerstoffentwicklung ist die Metallauflösung für lamellares Gusseisen von einem gemischten Diffusions- und Ladungsdurchtrittsmechanismus bestimmt, während der Mechanismus bei sphäroidischem Gusseisen ausschließlich von dem Ladungstransfer durch die Oxidschicht kontrolliert wird,
- bei hoher Sauerstoffentwicklung folgt die Auflösung einem kinetisch- und diffusionskontrollierten Reaktionsmechanismus, unabhängig von der Werkstoffstruktur,
- Wechsel des Auflösemechanismus werden beobachtet. Bei Potentialen unterhalb von ca. 2 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) liegt ein aktives globales Auflöseverhalten vor, obwohl lokale Passivzustände, bedingt durch die Oxidbildung, vorliegen. Zwischen 2 V und 4 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) erfolgt ein Übergang in eine transpassive Auflösung. Bei ausreichend werkstoffabhängigem hohem Umkehrpotential verbleibt diese transpassive Auflösung bis zu einem Potential von ca. 1 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) im Rücklauf. Ab diesem Potential liegt eine vollständige Passivierung der Oberfläche vor. Ab dem werkstoffabhängigen Potential $E_{k,D}$ wird diese Passivschicht durchgedrungen, der Mechanismus geht erneut in die aktive Auflösung über,
- ein schichtbasiertes Modell wurde zur Abbildung der Phasengrenzfläche zwischen Material und Elektrolyten mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie entwickelt. Dieses Modell besteht aus der Überlagerung einer dicken (ca. 100 µm) jedoch äußerst porösen Oxidschicht mit einer Adsorptionsschicht. Die Zusammensetzung der Oxidschicht hängt von der Geometrie des Graphits ab. Bei einer sphäroidischen Ausführung besteht die Oxidschicht weitestgehend aus Fe_3O_4, während bei einer lamellaren Ausführung maßgeblich Fe_2O_3 gebildet wird,
- bis auf das Korrosionspotential und die Korrosionsstromdichte werden die elektrochemischen Werkstoffeigenschaften kaum vom pH-Wert beeinflusst. In praktischen Anwendungen wird, sofern möglich, eine Bearbeitung mit stark sauren Elektrolyten aus sicherheits- und umwelttechnischen Gründen vermieden. Aus diesem Grund werden keine weiteren Untersuchungen bei pH 1 vorgenommen.

KAPITEL 7

Charakterisierung der Auflösung

7.1 Ziele

Dieses Kapitel verfolgt das Ziel, die werkstoff- und prozessbedingten Einflüsse bei der Bearbeitung der in Kapitel 5 beschriebenen Gusseisenwerkstoffe unter PECM-Bedingungen in $NaNO_3$-Elektrolyten zu charakterisieren. Die Untersuchungen werden in sauren, neutralen und alkalischen Elektrolyten durchgeführt, um den Einfluss des pH-Wertes auf die Auflöseeigenschaften zu ermitteln.

Für die Experimente wird die in 4.1.4.2 dargestellte innengespülte Vorrichtung mit der entsprechenden Probegeometrie verwendet. Diese Messapparatur weist folgende Vorteile auf:

- durch die zentrale Innenspülung wird die Elektrolytlösung im Bearbeitungsspalt und auf der Probenoberfläche gleichmäßig verteilt,
- die Verwendung einer Druck- bzw. Spülkammer verhindert im Prozess eine plötzliche Druckvariation und sichert somit konstante Strömungsbedingungen,
- durch die Verwendung paralleler und nahezu gleichgroßer Elektrodenflächen wird der elektrische Stromfluss optimal in den Bearbeitungsspalt eingeleitet.

Das Kapitel ist in zwei Abschnitte unterteilt:

- im ersten Abschnitt werden elektrochemische Grundlagenuntersuchungen unter PECM-Bedingungen durchgeführt, um erste qualitative Aussagen über das Auflöseverhalten und die stattfindenden Reaktionsmechanismen zu treffen. Die Auswirkung der strukturellen Werkstoffeigenschaften auf den Auflöseprozess soll ebenfalls untersucht werden.
- basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen wird im zweiten Abschnitt der jeweilige Einfluss der Prozessparameter auf die Metallauflösung anhand statistischer Versuchsplanung und Sensitivitätsanalyse ermittelt.

7.2 Charakterisierung des Auflöseprozesses und der Auflöseeigenschaften

7.2.1 Versuchsbedingungen

Für die elektrochemischen Grundcharakterisierungen unter PECM-Bedingungen werden die verschiedenen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Stromdichte untersucht. Da sich die Stromdichte an der eingesetzten Anlage nicht direkt einstellen lässt, muss deshalb auf eine andere Prozessgröße zurückgegriffen werden. Mehrere Variablen stehen hierzu zur Verfügung: die Spannung, die Pulsdauer, die Pulsfrequenz sowie die Vorschubgeschwindigkeit der Werkzeugelektrode. Die Wahl der Spannung erweist sich als wenig geeignet, weil das Potential der Werkstückelektrode und dementsprechend die an der Anode auftretenden Reaktionsmechanismen davon beeinflusst werden (siehe Kapitel 6). Ähnlich führt eine Änderung der Pulsdauer bzw. der Wechselwirkung von Pulsdauer und Pulsfrequenz ebenfalls zu einer Änderung der Reaktionsvorgänge [Ros05]. Da Mechanismusänderungen maßgeblich auf Stromdichtevariationen zurückzuführen sind, fällt die Entscheidung auf die Vorschubgeschwindigkeit v der Werkzeugelektrode (siehe Tabelle 7-1). Der Gleichgewichtsspalt für einzelne Bedingungen wurde im Vorfeld ermittelt und wird als Anfangsspalt für die Untersuchungen definiert. Sämtliche andere Prozessparameter bleiben konstant und sind in Tabelle 7-2 gelistet.

Tabelle 7-1: Vorschubgeschwindigkeit für die jeweiligen Materialen

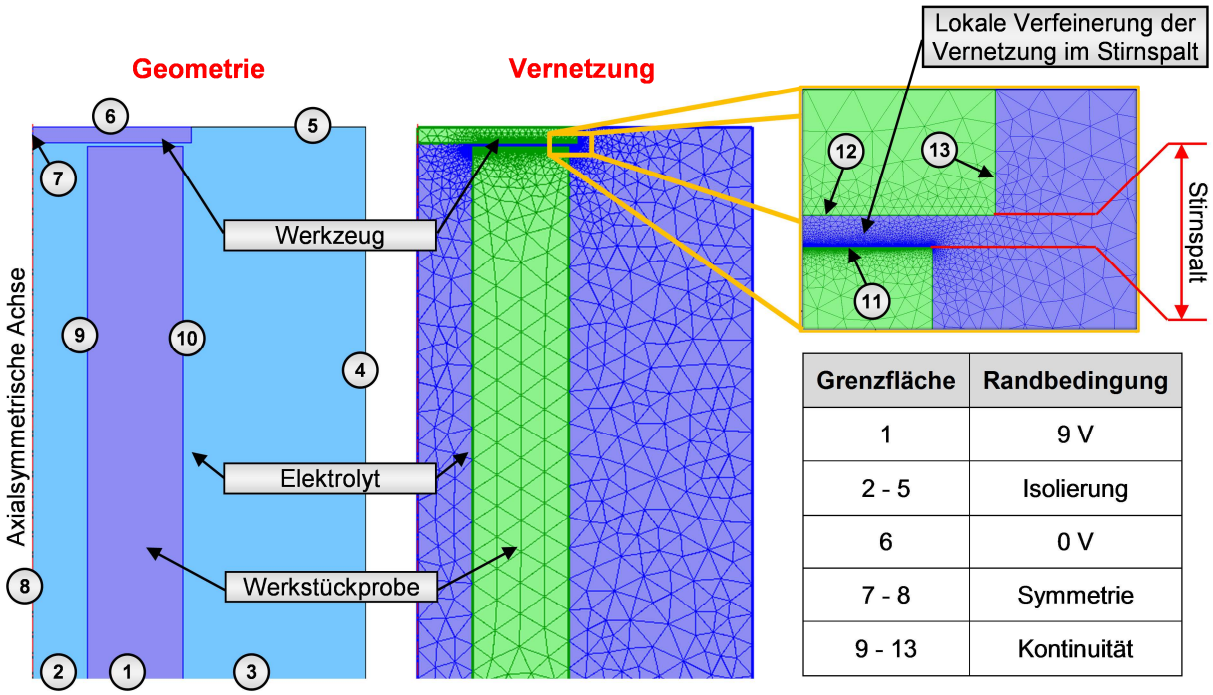
Symbol	Vorschubgeschwindigkeit v (mm/min)
$G_{La/Fe-Pe}$	0,01 bis 0,10 in 0,01 Schritt
$G_{Sp/Fe}$	0,01 bis 0,25 in 0,02 Schritt
$G_{Sp/Fe-Pe}$	0,01 bis 0,25 in 0,02 Schritt

Tabelle 7-2: Konstante Prozessparameter

Symbol	Parameter	Wert
U	Spannung	9 V
t_{on}	Pulsdauer	5 ms
f	Frequenz	50 Hz
P	Druck	3,5 bar

7.2.2 Bewertung der aktiven Auflösefläche

Für die quantitative Auswertung der Untersuchungsergebnisse sollen die in Kapitel 2 definierten mathematischen Beziehungen der elektrochemischen Auflösung zum Einsatz kommen. Diese erfordern jedoch die Kenntnis des gesamten Ladungsträgerflusses durch den Stirnspalt und die Voraussetzung, dass keine seitliche Auflösung des Materials stattfindet. Bei der Kathode wird der Stromfluss durch die Stirnfläche bereits durch die seitlich angebrachte elektrische Isolierung sichergestellt. Die seitliche Fläche des Werkstückes kann allerdings aufgrund der geplanten und gewünschten Metallauflösung nicht auf gleiche Weise isoliert werden. Zur Abschätzung der seitlich fließenden Ladungen erfolgen numerische Simulationen bei unterschiedlichen Spaltweiten mit der Simulationssoftware COMSOL Multiphysics 4a. Hierzu werden die Geometrie der Messapparatur und die elektrischen Randbedingungen als Startwerte benutzt (siehe Abbildung 7-1). Die Einflüsse der Elektrolytströmung und der Joule'schen Erwärmung werden hier vernachlässigt. Zur Optimierung der Rechenzeit kommt ein axialsymmetrisches Modell zur Anwendung. Die Vernetzung besteht aus dreieckigen Elementen und wurde von dem Softwarealgorithmus generiert. Insgesamt ergeben sich ca. 50 Elemente die sich über den Stirnspalt verteilen. Die Netzdichte wurde mithilfe einer Konvergenzstudie validiert [Hus14]. Die elektrische Leitfähigkeit des Werkstückes und des Werkzeugs wird auf 10^7 S/m eingestellt, während die Leitfähigkeit der Elektrolytlösung 7 S/m beträgt.



Grenzfläche	Randbedingung
1	9 V
2 - 5	Isolierung
6	0 V
7 - 8	Symmetrie
9 - 13	Kontinuität

Abbildung 7-1: Geometrie, Vernetzung und elektrische Rahmenbedingungen für die statische FEM-Simulation in Comsol Multiphysics 4a

Durch die Simulation kann der im System fließende Strom in einen Stirn- und Seitenstrom separiert werden. Der Stirnstrom wird dabei als jener Strom, welcher

entlang der Längsachse der Anode durch das Werkstück fließt, definiert. Der Seitenstrom umfasst sämtliche Ladungen, welche radial aus der Probe fließen.

Die Ergebnisse der Simulationen bei Spaltweiten zwischen 10 und 250 µm – dem relevanten Bereich bei PECM [Sch09] – sind in Abbildung 7-2 ersichtlich.

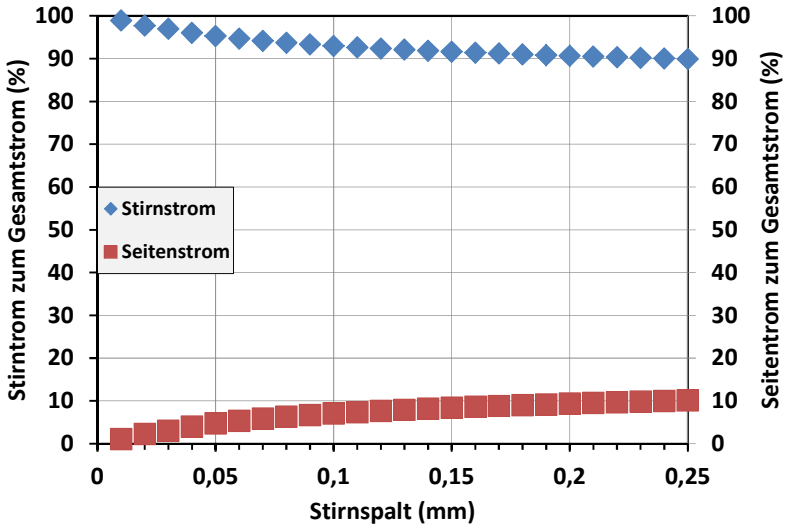


Abbildung 7-2: Simulierte Stromverhältnisse zum Gesamtstrom in Abhängigkeit von der Spaltweite

Die Simulationsergebnisse weisen nach, dass der Stirnstrom deutlich größer als der Seitenstrom ist. Bei einer Spaltweite von 250 µm erreicht der Seitenstrom seinen Maximalanteil und liegt bei ca. 10 % des Gesamtstromes. Bei näherer Betrachtung der Stromdichteverteilung bei einem Stirnspalt von 250 µm ergibt sich, dass sich der Seitenstrom auf eine eng limitierte Seitenfläche von ca. 10 µm Höhe verteilt (siehe Abbildung 7-3). Bei kleineren Spaltweiten fällt diese Höhe weiter ab, da der Strom den Weg des kleinsten Widerstands bevorzugt.

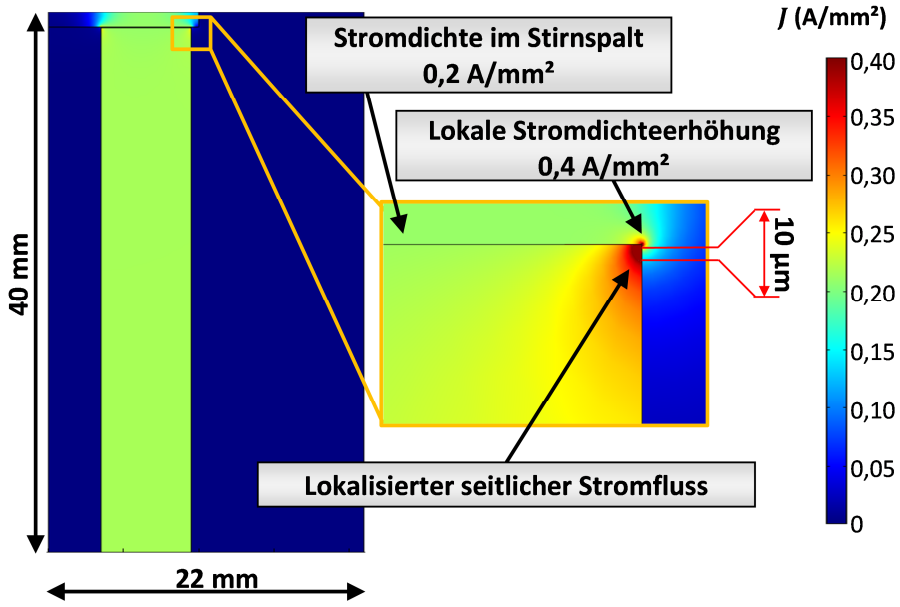


Abbildung 7-3: Simulierte Stromdichteverteilung bei einer Spaltweite von 250 µm

Der Gesamtstrom verteilt sich auf die frontale scheibenförmige Probenfläche (ca. 245 mm²) sowie auf die internen und externen seitlichen Probenflächen bis zu einer Tiefe von ca. 10 µm (insgesamt 0,82 mm²). Diese seitlichen, stromdurchflossenen Flächen entsprechen ca. 0,4 % der Frontfläche. Dementsprechend können für die Analyse der Auflösung folgende Vereinfachungen und Annahmen getroffen werden:

- die seitlichen Flächen werden für die Berechnung der Stromdichte vernachlässigt,
- es erfolgt keine Aufteilung des Gesamtstromes in Stirn- und Seitenstrom. Der Gesamtstrom fließt durch den Stirnspalt.

Die theoretischen mathematischen Beziehungen des Kapitels 2 können dementsprechend für die Ergebnisauswertungen herangezogen werden.

7.2.3 Werkstoffbedingte Stromentwicklung

Die für die drei Gusseisenlegierungen während des PECM-Prozesses gemessene Stromentwicklung ist in Abbildung 7-4 bei unterschiedlichen pH-Werten dargestellt. Der Gleichgewichtstrom, d.h. der Strom, welcher sich beim Erreichen des Gleichgewichtsspaltes etabliert hat und über die Zeit konstant bleibt, fällt bei $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ mit steigendem pH-Wert ab. Bei $G_{Sp/Fe}$ hingegen nimmt der Gleichgewichtsstrom mit höheren pH-Werten zu. Bei $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ bleibt wiederum der Gleichgewichtsstrom in neutraler und alkalischer Elektrolytlösung nahezu konstant und nimmt im sauren Elektrolyten ab. Die Veränderung des pH-Wertes verursacht eine Änderung des Gleichgewichtsstromes von bis zu 15 % und nimmt somit einen direkten Einfluss auf die elektrochemische Auflösung, was zunächst mit den Ergebnissen der elektrochemischen Werkstoffcharakterisierung nicht übereinstimmt. Die pH-Abhängigkeit des Abtragverhaltens wird folglich detailliert untersucht. Stark bemerkbar ist zudem der Unterschied zwischen den einzelnen Amplituden des Gleichgewichtsstromes. Da die Prozessbedingungen identisch und die chemischen Zusammensetzungen der Legierungen nahezu äquivalent sind, ist eine solche Diskrepanz zwischen den Legierungen nicht zu erwarten. Um sicherzustellen, dass es sich dabei nicht um einen prozessparameterbedingten Einzeleffekt handelt, wurde der Stromverlauf für unterschiedliche Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen (siehe Abbildung 7-5).

Die Ergebnisse zeigen, dass dieses Verhalten nicht auf eine bestimmte Bearbeitungsbedingung beschränkt ist sondern unabhängig von den gewählten Prozessparametern auftritt. Dieser Effekt kann daher auf die strukturellen Phasenunterschiede der Werkstoffe zurückgeführt werden. Der stärkste Strom wird bei lamellarem Gusseisen erreicht. Diese Ergebnisse decken sich mit den Versuchs- und Simulationsergebnissen aus Kapitel 6 und sind auf die lamellare Geometrie des Graphits zurückzuführen. Wie bereits zuvor erläutert, wird das elektrische Feld an den scharfkantigen Lamellenkanten und -spitzen konzentriert und bewirkt folglich

eine Erhöhung der Stromdichte. Diese Erhöhungen finden zwar auf lokalen Ebenen statt, jedoch resultiert aus der Summierung sämtlicher lokaler Erhöhungen eine globale Stromzunahme. Aus dem Vergleich von $G_{sp/Fe}$ und $G_{sp/Fe\text{-}Pe}$ lässt sich schließen, dass im Vergleich zu einer rein ferritischen Ausführung eine ferritische-perlitische Struktur den Strom eher mindert. Ursache dafür stellt die bei der PECM-Bearbeitung gebildete Oxidschicht dar, deren Widerstand und Stabilität mit Perlitanteilen zunehmen (siehe Tabelle 6-4).

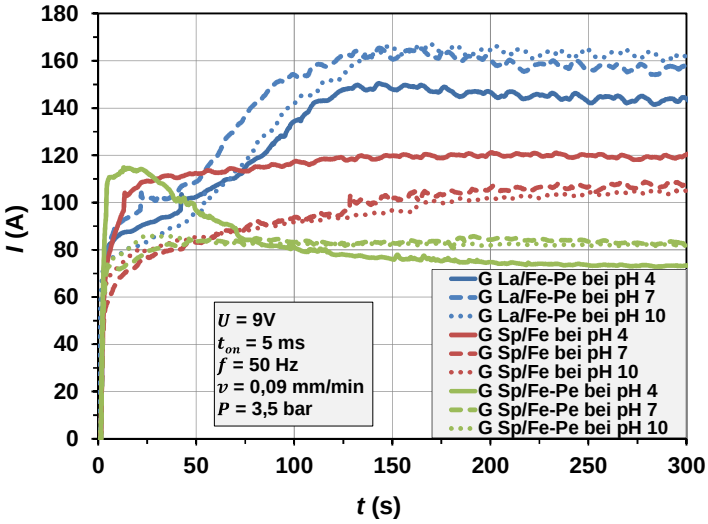


Abbildung 7-4: Experimentell gemessener Stromverlauf

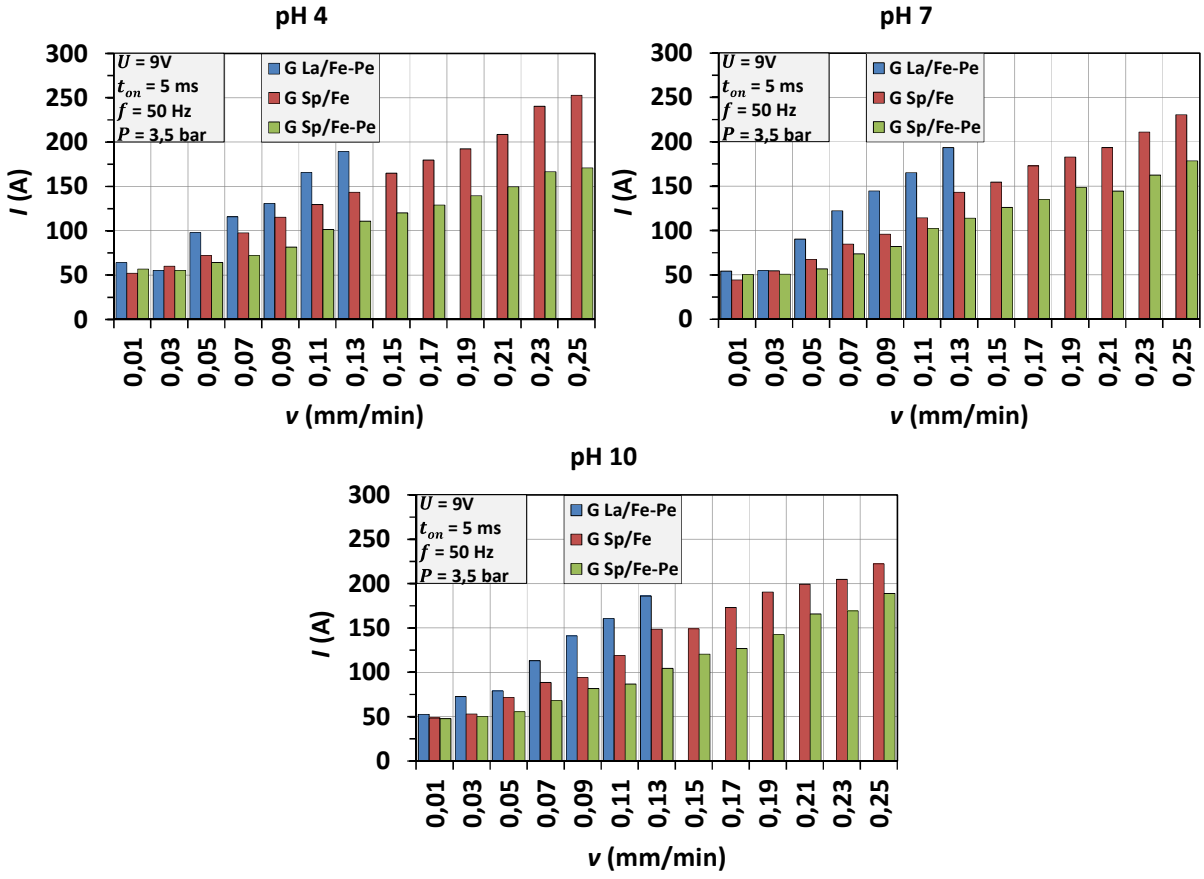


Abbildung 7-5: Amplitude des Gleichgewichtstromes bei unterschiedlichen pH-Werten

7.2.4 Überprüfung des Faraday‘schen Gesetzes

Die grundlegenden mathematischen Beziehungen der Elektrochemie basieren auf dem Faraday’schen Gesetz. Die Einhaltung des Zusammenhangs zwischen Massenverlust und fließendem Strom soll dementsprechend bei der Untersuchung elektrochemischer Vorgänge sichergestellt werden. Der nach fünf Minuten PECM-Bearbeitung erreichte Metallabtrag wird in Abhängigkeit von der angelegten Stromdichte für die drei Gusseisenlegierungen anhand einer Präzisionswaage gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7-6 zu finden.

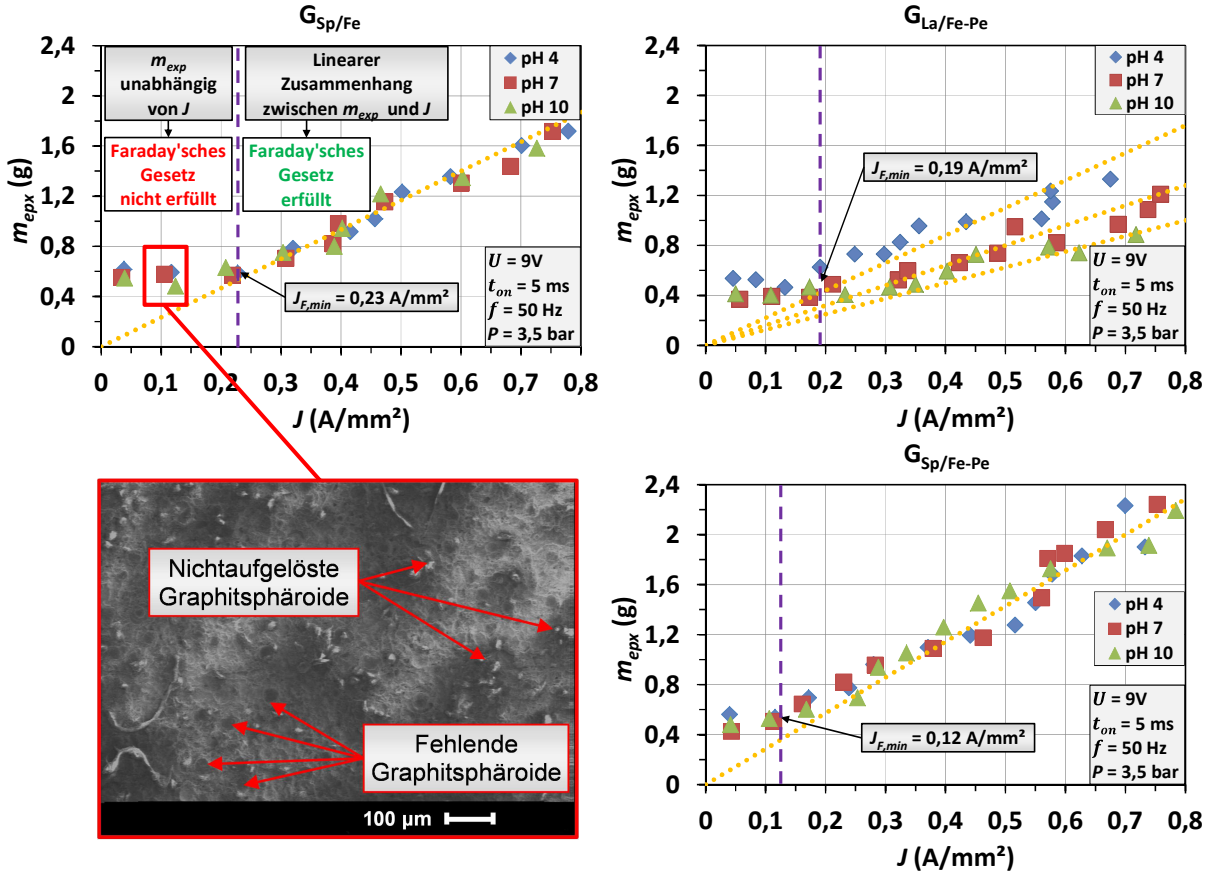


Abbildung 7-6: $m_{exp} - J$ Kurven bei unterschiedlichen pH-Werten

Es lässt sich beobachten, dass ein linearer Zusammenhang zwischen angelegter Stromdichte und Massenabtrag erst ab einer Mindeststromdichte $J_{F,min}$ vorliegt, d.h., das Faraday’sche Gesetz ist erst ab dieser bestimmten Stromdichte gültig. Vor Erreichen dieses Werts bleibt der Massenabtrag konstant und unabhängig von der angelegten Stromdichte.

Verantwortlich für dieses Phänomen sind die Graphiteinschlüsse, welche unter den gegebenen Bedingungen elektrochemisch inert sind und daher nicht aufgelöst werden. Bei vollständiger Auflösung der umgrenzenden Eisenmatrix fällt der Graphit aus dem Gefüge heraus und wird von der Elektrolytlösung abtransportiert. Rosenkranz [Ros05] hat im Falle von Reineisen nachgewiesen, dass unter niedrigen

Stromdichten die Sauerstoffproduktion im Vergleich zu der Metallauflösung weitgehend vorherrscht. Somit bleibt die Auflösung der ferritischen und ferritischen-perlitischen Gusseisenmatrizen sehr gering und der gemessene Massenabtrag wird maßgeblich durch die aus dem Gefüge ausgefallenen Graphitteilchen bestimmt. Der Massenabtrag, welcher auf die herausfallenden Graphitpartikel zurückzuführen ist, ist deutlich größer als der elektrochemische Massenabtrag. Dadurch lässt sich die pH-Unabhängigkeit der Mindeststromdichte für einzelne Legierungen erklären.

Beachtlich ist allerdings, dass $J_{F,min}$ von der Gusseisenvarianten abhängig ist. Überraschender Weise muss bei einer lamellaren Ausführung eine höhere Stromdichte als bei einer sphäroidischen Ausführung vorliegen, um die Linearitätsbedingung zu erfüllen. Auf den ersten Blick wäre ein genau entgegengesetztes Verhalten zu erwarten, da die Lamellenstruktur lokale Stromdichteerhöhungen induziert, welche die anodische Metallauflösung fördern sollten. Da diese Mindeststromdichte jedoch im Bereich der prädominanten Sauerstoffproduktion liegt [Ros05], wird die Sauerstoffentwicklung statt einer Werkstoffauflösung gefördert. Ferner lässt sich aus den Ergebnissen schließen, dass der Perlitanteil eine Abnahme von $J_{F,min}$ bewirkt. Grund dafür ist, dass Perlit sich bei niedrigen Stromdichten besser auflösen lässt (siehe Kapitel 8 und [Lin77]).

Die Beträge der Mindeststromdichten variieren zwar für die drei Legierungen, bleiben jedoch weit unter dem standardmäßig bei PECM benutzten Stromdichtebereich. Daher kann die Einhaltung des Faraday'schen Gesetztes bestätigt werden.

Letztendlich ist auch bemerkbar, dass sich die Auflösekurven von $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ und $G_{Sp/Fe}$ bei unterschiedlichen pH-Werten überlappen, während sie für $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ voneinander abweichen. Dies deutet darauf hin, dass der elektrochemische Reaktionsmechanismus bei $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ vom pH-Wert abhängt, während er für beide sphäroidische Gusseisenvarianten gleich bleibt.

7.2.5 Beschreibung und Quantifizierung des Abtrags

In Kapitel 2 wurde bereits ausführlich erklärt, dass in passivierenden Elektrolyten ein Teil der elektrischen Ladungen für unwirksame Nebenreaktionen verbraucht wird. Die Quantifizierung der für den Abtragprozess tatsächlich verwendeten Ladungen bzw. der effektiven Stromausbeute spielt deswegen für die Auslegung eines PECM-Bearbeitungsvorgangs eine essenzielle Rolle. Der Wirkungsgrad η der elektrochemischen Auflösung wird durch die experimentelle Messung des Massenverlustes – Probengewicht vor und nach der Bearbeitung – und den Vergleich mit der theoretischen Massenabnahme nach Faraday ermittelt. Die Berechnung des theoretischen Gewichtsverlustes erfordert die Kenntnis der Ionenvalenzen von den aufgelösten Legierungselementen, welche direkt von dem stattfindenden Reaktionsmechanismus abhängig sind und mit jeden Prozessbedingungen variieren können. Die genaue Ermittlung der

Reaktionsmechanismen gestaltet sich jedoch äußerst kompliziert, da hierzu in-situ Messungen erforderlich sind und der Einsatz von geeigneter Sensorik bei Arbeitsspalten von wenigen Mikrometern lediglich bedingt möglich ist.

Da die detaillierte Beschreibung und Ermittlung der Reaktionsmechanismen nicht Teil der vorliegenden Untersuchungen ist, sollen sowohl die minimalen und maximalen Ionenvalenzen Berücksichtigung finden, um den Wirkungsgrad einzugrenzen. So können Erkenntnisse über den Abtragvorgang zeit- und kostengünstig gewonnen werden. Die für die theoretische Berechnung angenommenen minimalen und maximalen Valenzen sind in Tabelle 7-3 zu finden. Die Ergebnisse der Wirkungsgraduntersuchungen sind in Abbildung 7-7 dargestellt.

Tabelle 7-3: Minimale und maximale Valenzen für die theoretischen Berechnungen

Eigenschaften		C	Si	Mn	S	Cr	Cu	P	Ni	Fe
z	min	1	1	2	2	2	1	3	2	2
	max	2	4	6	6	6	2	5	3	3
M (g/mol)		12,01	28,09	54,92	32,07	52	63,55	30,97	58,7	55,8
ρ (kg/m³)		3.513	2.329	7.440	2.070	7.190	8.960	1.820	8.902	7.874

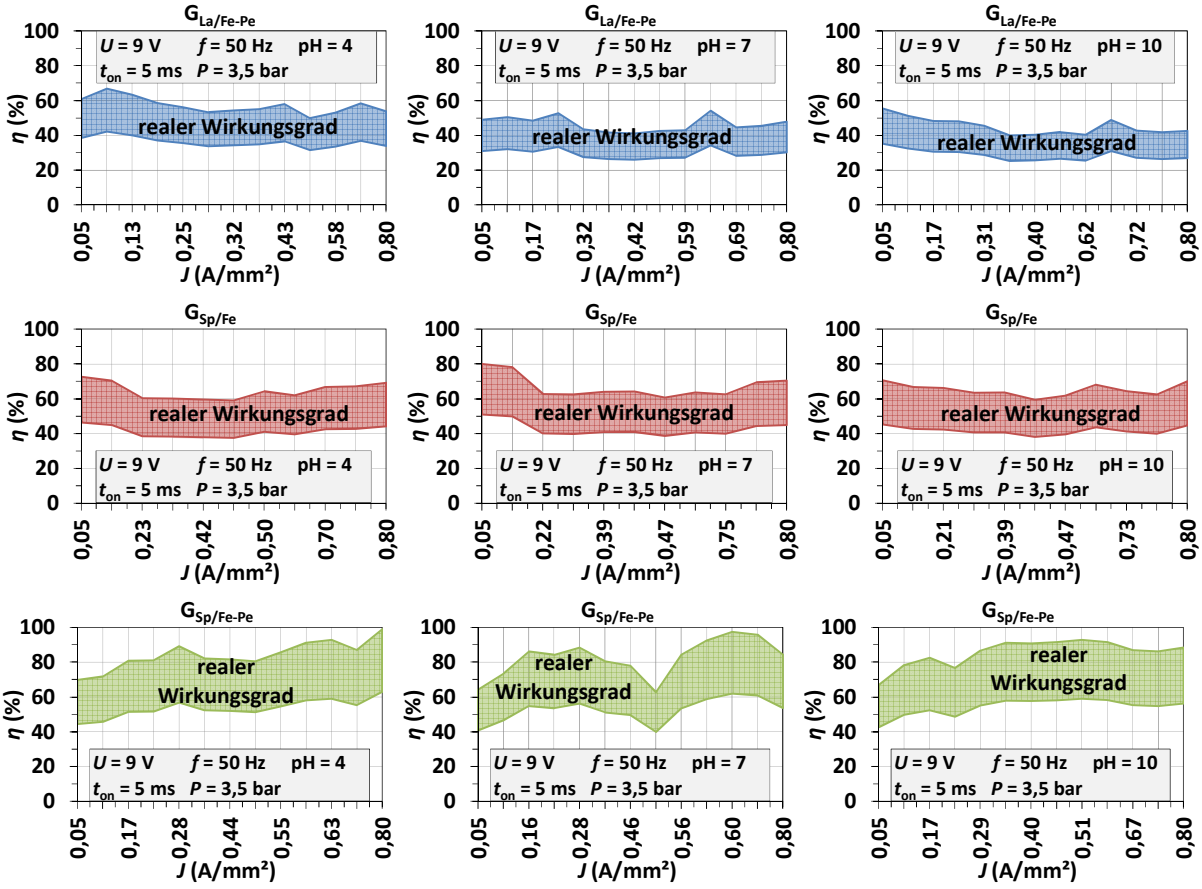


Abbildung 7-7: Eingrenzung des realen Wirkungsgrades für die drei Gusseisenlegierungen

Obwohl die Gusseisenlegierungen zu über 90 Gew.-% aus Eisen bestehen, weichen die gemessenen Wirkungsgradverläufe stark von denen für Reineisen ermittelten Verläufen ab [Ros05, Wag02]. Bei Reineisen lässt sich die Stromausbeute in drei Bereiche gliedern:

- bei kleinen Stromdichten ist die Stromausbeute aufgrund der Oxidbildung fast null. Auf der Oxidschicht entwickelt sich Sauerstoff,
- bei mittleren Stromdichten steigt die Stromausbeute an. Ein stabiler Polierfilm bildet sich aus und unterdrückt aufgrund des Wassermangels die Sauerstoffbildung. Der Metallabtrag wird dadurch gefördert,
- bei hohen Stromdichten bleibt die Stromausbeute unabhängig von der Stromdichte konstant, da der Polierfilm vollständig ausgebildet ist und die Sauerstoffbildung dadurch zum größten Teil unterdrückt ist.

Bei den drei Gusseisenvarianten ist der Wirkungsgrad dagegen bereits bei kleinen Stromdichten hoch. Die Metallauflösung beginnt dementsprechend bereits bei niedrigen Stromdichtewerten. Die Entwicklung einer Oxidschicht während der PECM-Bearbeitung von Gusseisenwerkstoffen wurde bereits in Kapitel 6 nachgewiesen (siehe Abbildung 6-16). Grund für das abweichende Verhalten ist eine Kombination von Eigenschaften, welche zu anderen Oberflächenbedingungen als bei der Auflösung von Reineisen führen und auf die Graphiteinschlüsse sowie die Struktur der gebildeten Oxidschicht zurückzuführen ist.

Im Fall des Reineisens ist die gesamte Probenoberfläche mit einem Polierfilm bzw. Oxidschicht überdeckt [Ros05] während bei Gusseisenwerkstoffen die Oxidschicht sich größtenteils auf der Grundmatrix ausbildet. Die Graphitlamellen bzw. -sphäroide bleiben überwiegend frei von Oxiden und leiten weiterhin den Strom durch das Werkstück. Da Graphit elektrochemisch inert ist [Pah69], findet an der Graphitoberfläche eine kontinuierliche nicht unterdrückte Sauerstoffentwicklung statt (siehe Abbildung 7-8a).

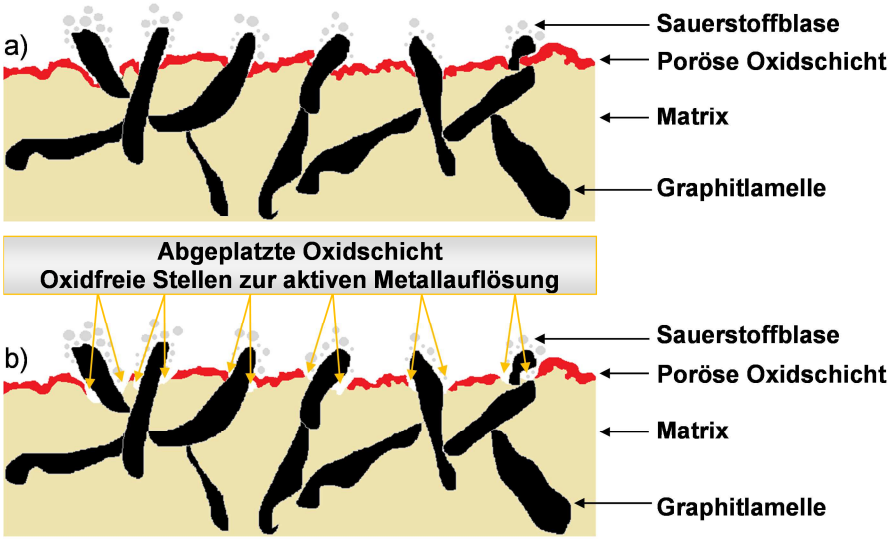


Abbildung 7-8: Bildungs- (a) und Abplatzmechanismus (b) der Oxidschicht bei $G_{La/Fe-Pe}$

Ferner ist die während der Bearbeitung gebildete Oxidschicht sehr porös (siehe Abbildung 7-9). Diese Porosität verursacht eine hohe Instabilität des entwickelten Oxidfilms und macht dessen Anhaftung an der Werkstoffoberfläche für Sauerstoffblasenentwicklung besonders anfällig. Somit ergibt sich ein kontinuierlicher alternierender Bildungs- und Abplatzmechanismus der Oxidschicht, wodurch Passivzustände lediglich zeit- und stellenweise erreicht werden.

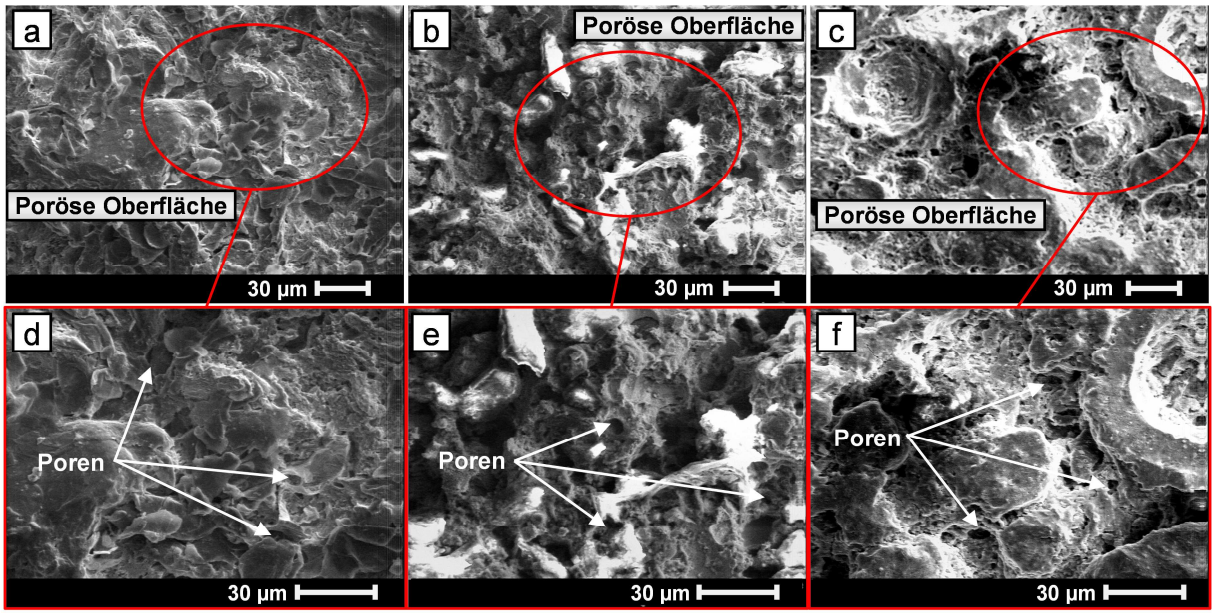


Abbildung 7-9: REM-Aufnahmen der Oxidstrukturen nach der PECM-Bearbeitung von $G_{La/Fe-Pe}$ (a, d), $G_{Sp/Fe}$ (b, e) und $G_{Sp/Fe-Pe}$ (c, f) bei pH 10, v=0,11 mm/s, U=9 V, t_{on}=5 s, f=50 Hz und P=3,5 bar

Das Anhaftungsvermögen der Oxidschicht ist an den Graphit/Matrix-Schnittstellen infolge der an den Graphitlamellen bzw. -sphäroiden starken Sauerstoffentwicklung besonders geschwächt. An diesen Stellen lösen sich die Oxide von der Probenfläche bevorzugt ab und hinterlassen eine freie Fläche für eine aktive Metallauflösung (siehe Abbildung 7-8b und Abbildung 7-10).

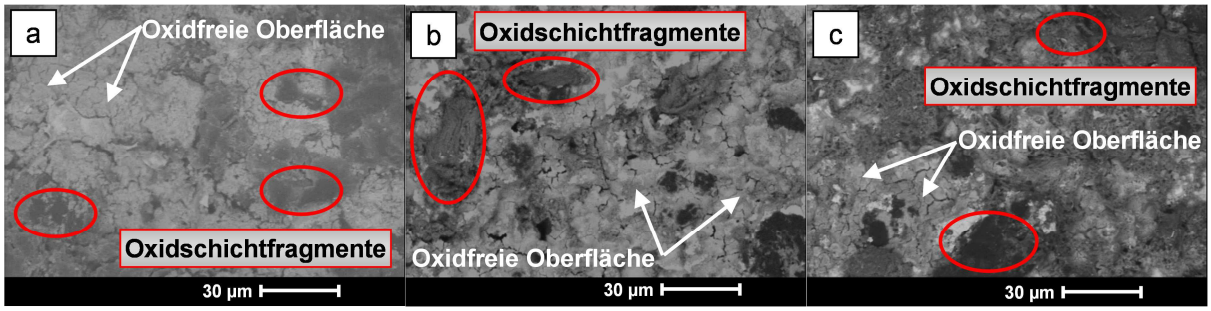


Abbildung 7-10: REM-Aufnahmen der Oxidstrukturen nach der PECM-Bearbeitung von $G_{La/Fe-Pe}$ (a, d), $G_{Sp/Fe}$ (b, e) und $G_{Sp/Fe-Pe}$ (c, f) bei pH 7, v=0,05 mm/s, U=9 V, t_{on}=5 s, f=50 Hz und P=3,5 bar

Die in Abbildung 7-7 dargestellten Ergebnisse zeigen ebenfalls, dass der Wirkungsgrad für Gusseisenwerkstoffe relativ niedrig ist. Er liegt in einem Bereich zwischen 40 % und 60 % für $G_{La/Fe-Pe}$, zwischen 40 % und 65 % für $G_{Sp/Fe}$ und zwischen 50 % und 90 % für $G_{Sp/Fe-Pe}$ unabhängig vom pH-Wert der Elektrolytlösung. Da die Graphiteinschlüsse nicht elektrochemisch aufgelöst werden sondern bei

vollständiger Auflösung der umgebenden Grundmatrix aus dem Gefüge fallen und somit ohne Stromverbrauch aktiv zum Massenverlust beitragen wäre ein deutlich höherer Wirkungsgrad zu erwarten. Die vorhandene Oxidschicht ist bereits der Nachweis, dass abtragunwirksame Nebenreaktionen stattfinden. Da der Wirkungsgrad teilweise von dem oben beschriebenen stromlosen Herausfallen der Graphiteinschlüsse beeinflusst wird, kann diese Größe nicht als Indikator für die Quantifizierung des Nebenreaktionsanteils herangezogen werden. Die unter 2.1.2.2 eingeführte Polarisationsspannung wird als charakteristische Größe verwendet, um das Verhältnis zwischen abtragwirksamen und -unwirksamen Reaktionen zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7-11 dargestellt und weisen einen sehr hohen Anteil an Nebenreaktionen nach, da bei einer angelegten Spannung von 9 V zwischen 6 V und 8 V Nebenreaktionen auftreten, d.h. ein Anteil zwischen 67 % und 89 %. Der wesentliche Faktor hierfür sind die Graphiteinschlüsse, welche aus dem Grundgefüge bzw. der Oxidschicht herausragen und einen Sauerstoffbildungsort gemäß Gl. 2.2 bilden. Da die Graphiteinschlüsse kaum von einer Oxidschicht überdeckt werden, setzen sich die Sauerstoffentwicklung am Graphit sowie die Oxidbildung auf der Grundmatrix fort und führen zu einem hohen Verbrauch an Ladungsträgern.

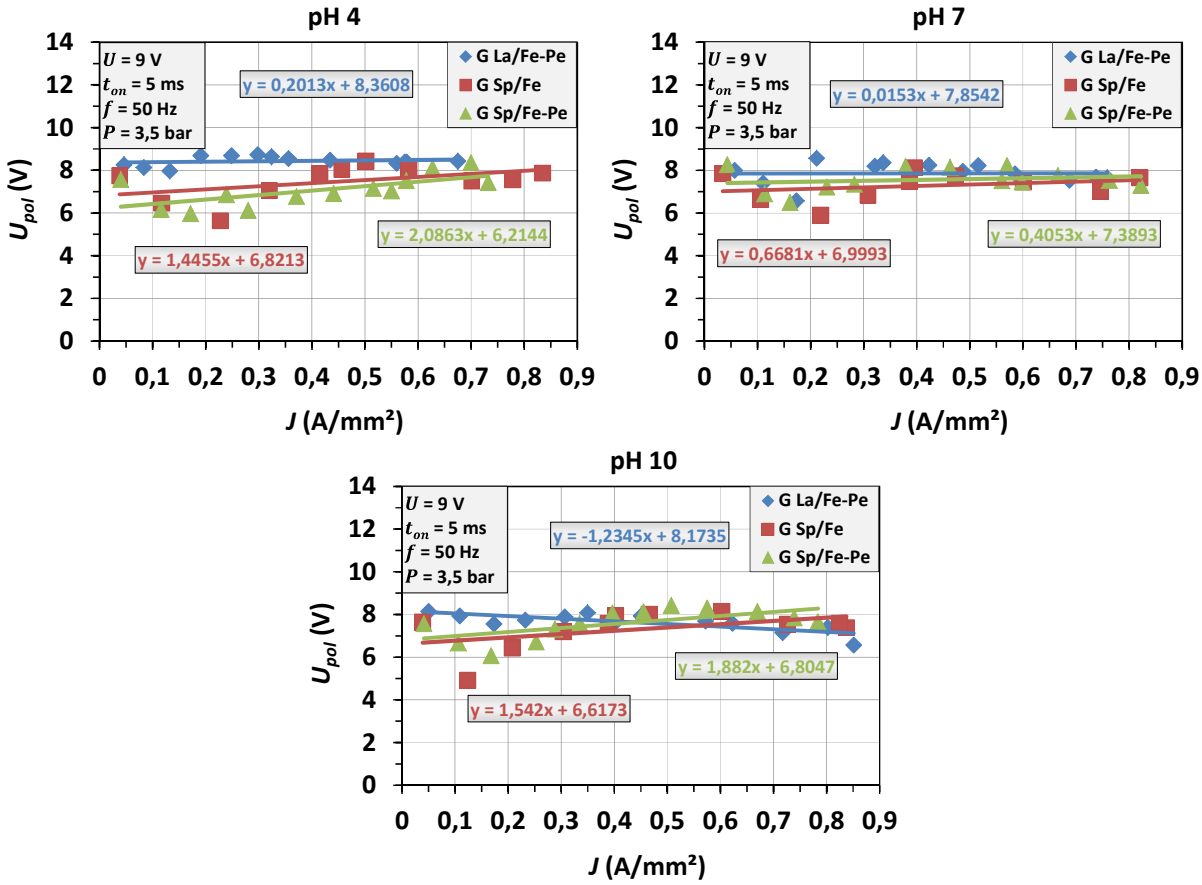


Abbildung 7-11: Polarisationsspannungen in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem pH-Wert

Die Verläufe in Abbildung 7-7 und Abbildung 7-11 zeigen ebenfalls, dass die Sauerstoff- und Oxidbildung etwas stärker bei lamellarem als bei sphäroidischem Gusseisen ausgeprägt ist (kleinerer Wirkungsgrad bzw. höhere Polarisationsspannung). Die Ursache hierfür kann der Graphitgeometrie zugeordnet werden. Bei nahezu identischem Graphitgehalt fällt die für Nebenreaktionen spezifische aktive Graphitfläche an der Probenoberfläche, auch als Oberflächenbedeckungsgrad bezeichnet, bei den kleinen Lamellen höher aus als bei den größeren Sphäroiden.

Der pH-Wert der Elektrolytlösung übt überraschenderweise kaum einen Einfluss auf die Polarisationsspannung der Gusseisenwerkstoffe aus. Eigentlich wäre eine höhere Polarisationsspannung mit steigendem pH-Wert zu erwarten gewesen, da entsprechend dem Pourbaix-Diagramm von Eisen [Tak05] die Oxidbildung in sauren pH-Bereichen vermindert wird. Eine mögliche Ursache für dieses abweichende Verhalten kann den über die Probenoberfläche verteilten und aus der Eisenmatrix herausragenden Graphitteilchen zugeordnet werden. Durch die starke Sauerstoffproduktion werden nach Gl. 2.2 gleichzeitig und vermehrt Wasserstoffionen produziert. Durch diese lokalisierte starke Erhöhung der H^+-Ionenkonzentration erfolgt eine Ansäuerung des Elektrolyten an der Probenoberfläche und dementsprechend eine lokale pH-Wertänderung. Somit unterscheidet sich der pH-Wert des Gesamtelektrolyten von dem pH-Wert der Elektrolytlösung direkt an der Werkstückoberfläche. Die Auflösung wird folglich von dem lokalen pH-Wert bestimmt und kaum von dem pH-Wert des Gesamtelektrolyten beeinflusst. Ähnliche Ergebnisse bzgl. des Durchbruchs der Deckschicht nach vollständiger Passivierung wurden bereits unter ECM-ähnlichen Bedingungen für Gusseisenwerkstoffe (siehe Abschnitt 6.5.1) und Reineisen unter PECM-Bedingungen [Ros05] gefunden.

Der Verlauf der in Abbildung 7-11 dargestellten Polarisationsspannungen lässt sich durch folgende lineare Funktion modellieren:

$$U_{pol} = a_{pol} \cdot J + b_{pol} \qquad \text{(Gl. 7.1)}$$

Diese lineare Beziehung zwischen Polarisationsspannung und Stromdichte wurde bereits durch Experimente nachgewiesen [Alt00]. Die berechneten Modellkoeffizienten können der Tabelle 7-4 entnommen werden.

Tabelle 7-4: Berechnete Koeffizienten für die Modellierung der Polarisationsspannung

	$G_{La/Fe-Pe}$			$G_{Sp/Fe}$			$G_{Sp/Fe-Pe}$		
	pH 4	pH 7	pH 10	pH 4	pH 7	pH 10	pH 4	pH 7	pH 10
a_{pol}	0,2013	0,0153	-1,2345	1,4455	0,6681	1,5420	2,0863	0,4053	1,8820
b_{pol}	8,3608	7,8542	8,1735	6,8213	6,9993	6,6173	6,2144	7,3893	6,8047

Eine weitere Methodik, das Abtragverhalten eines Materials zu charakterisieren, bietet die Analyse der $v - J$ Kennlinie. Damit können sowohl der für eine bestimmte Auflösegeschwindigkeit notwendige Strombedarf bzw. die für einen bestimmten Strom realisierbare Bearbeitungsgeschwindigkeit identifiziert, als auch Informationen über den Reaktionsmechanismus und spezifische Auflöseeigenschaften gewonnen werden. Der $v - J$ Verlauf für die untersuchten Legierungen wurde in saurem, neutralem und alkalischem Elektrolyten ermittelt und ist in Abbildung 7-12 dargestellt.

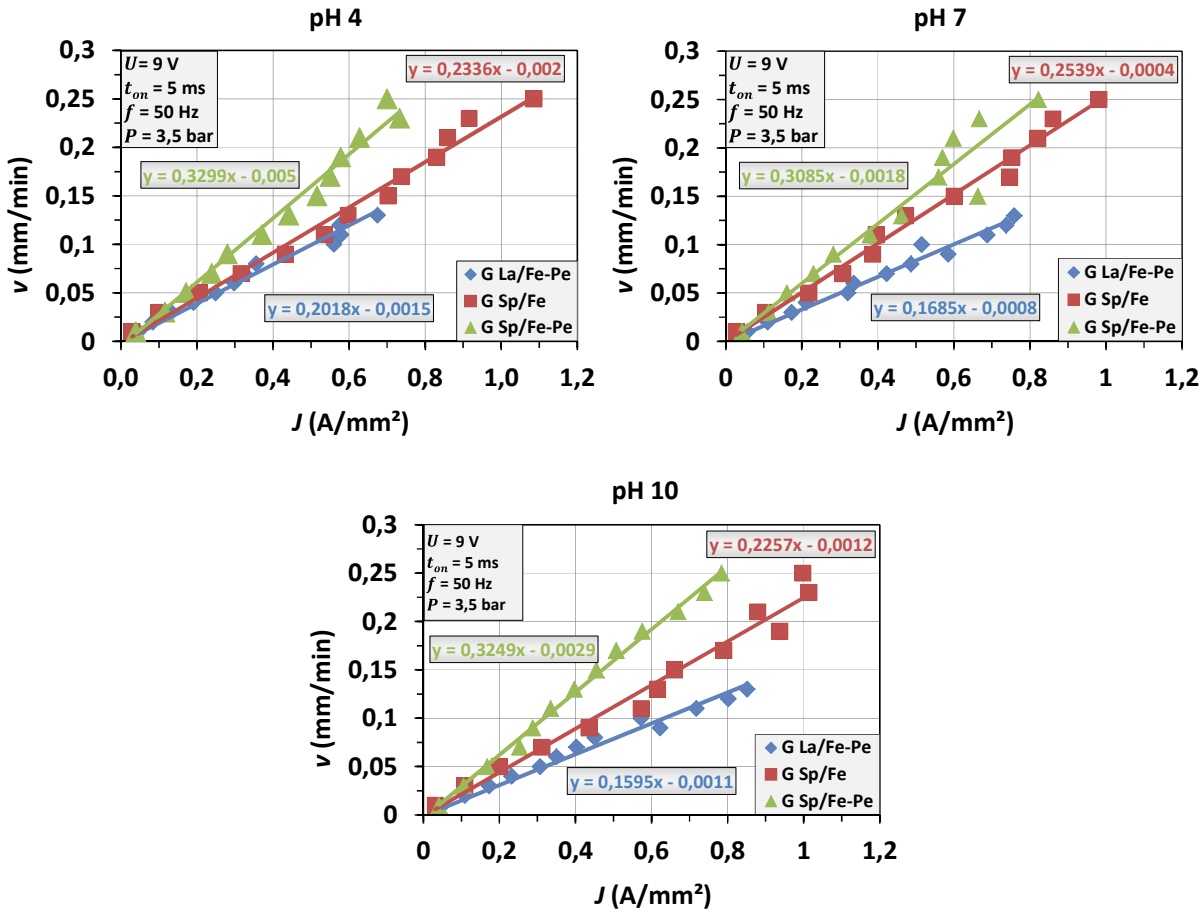


Abbildung 7-12: $v - J$ Kennlinien bei unterschiedlichen pH-Werten

Die Resultate zeigen keine Proportionalität, sondern eine lineare Beziehung zwischen der anliegenden Stromdichte und der sich daraus ergebenden Abtraggeschwindigkeit. Dieses Verhalten deutet auf eine Klassifizierung nach Typ D hin (siehe Abbildung 7-13), was zunächst mit den passivierenden Eigenschaften von $NaNO_3$-Elektrolyten übereinstimmt.

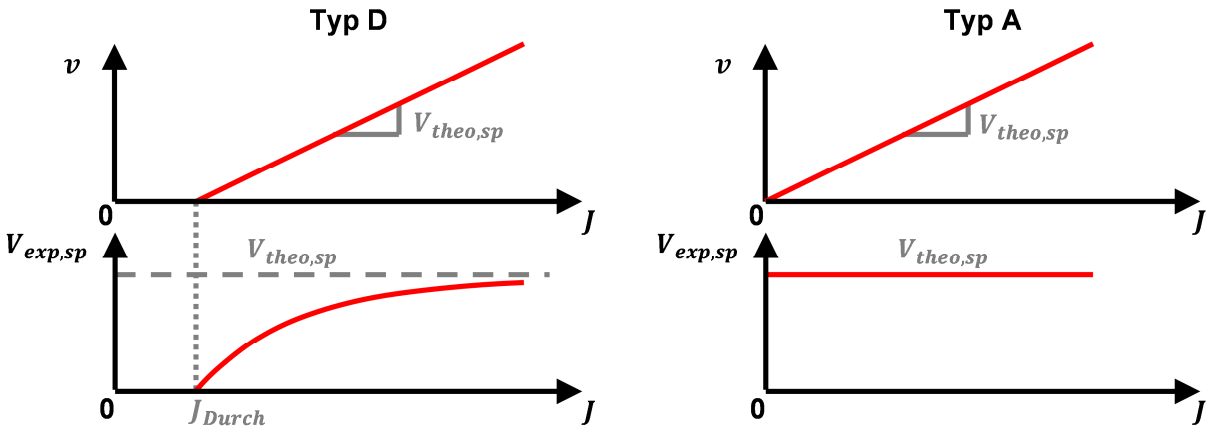


Abbildung 7-13: Klassifizierte $v - J$ Kennlinien nach Lindenlauf (in Anlehnung an [Lin77])

Unterhalb einer werkstoff- und pH-abhängigen Mindestromdichte – auch als Durchtrittstromdichte J_{Durch} bezeichnet – erfolgen vorwiegend abtragunwirksame Reaktionen, z.B. Sauerstoffentwicklung, welche für die Bildung von passiven aber dennoch elektronenleitenden Oxidschichten verantwortlich sind. Oberhalb der Durchtrittstromdichte wird die Oxidschicht durchgebrochen, sodass der Metallabtrag stattfinden kann. Die in Abbildung 7-14 dargestellten Ergebnisse weisen auf sehr kleine Durchtrittstromdichten unabhängig vom Material und pH-Wert hin, die bei industriellen PECM-Prozessen bei weitem übertroffen werden. Daraus lässt sich schließen, dass die gebildete Oxidschicht bereits bei Prozessbeginn durchdrungen wird und die Metallauflösung direkt erfolgen kann. Diese Ergebnisse stimmen mit der oben beschriebenen hohen Instabilität der Oxidschicht und dem alternierenden Bildungs- und Abplatzmechanismus überein.

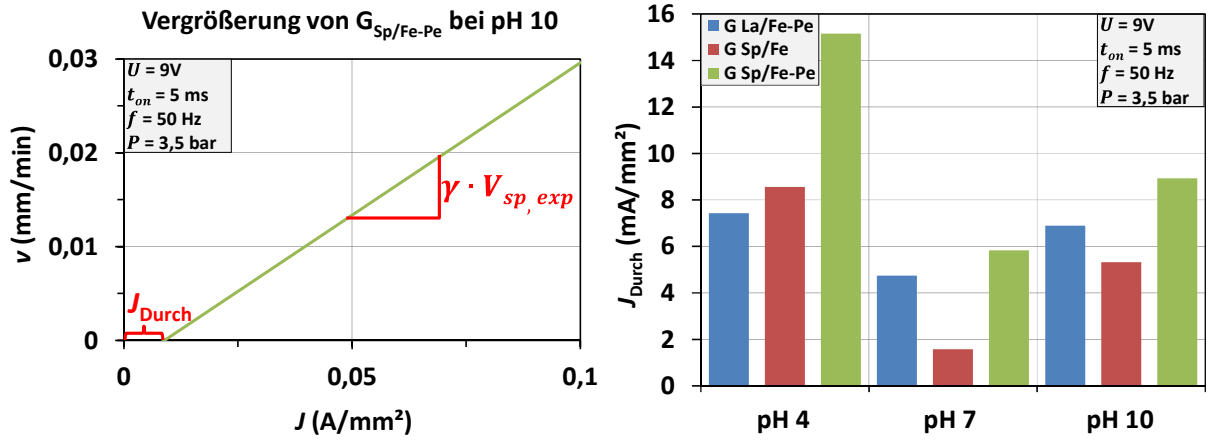


Abbildung 7-14: Definition (links) und Ermittlung (rechts) der Durchtrittstromdichte für die jeweiligen Gusseisenlegierungen bei unterschiedlichen pH-Werten

Anhand der vorliegenden Ergebnisse lassen sich jedoch keine genauen Erkenntnisse über den Einfluss der Phasenstruktur auf die Stabilität der Oxidschicht schließen. Der Wert für die erhaltenen Durchtrittstromdichten basiert auf den linearen Zusammenhang zwischen dem Zuwachs der angelegten Stromdichte und dem Zuwachs der Abtraggeschwindigkeit sowie auf einer linearen Regression anhand der

Schätzmethode der kleinsten Quadrate. Die Interpolation der Ergebnisse mittels einer anderen Methode würde zu einer anderen Modellierung und dementsprechend einem anderen Schnittpunkt mit der Achse der Stromdichte führen.

Da die Durchtrittstromdichten äußerst klein sind und von der ausgewählten Modellierungsvarianten abhängen, stellt sich die Frage, ob eine Klassifizierung nach Typ D zutrifft. Gemäß dieser Klassifizierung sollte das spezifische Abtragvolumen bzw. der Wirkungsgrad bei kleinen Stromdichten niedrig bleiben, bei mittleren Stromdichten zuwachsen und letztendlich bei hohen Stromdichten ein konstantes Plateau erreichen. Die Wirkungsgradergebnisse in Abbildung 7-7 und der bei pH 7 experimentell ermittelte spezifische Materialabtrag (siehe Abbildung 9-4 und [Web15b]) zeigen eher einen konstanten von der Stromdichte unabhängigen Verlauf. Für Gusseisenwerkstoffe wäre deshalb eine Klassifizierung nach Typ A, d.h. ein aktives globales Auflöseverhalten (siehe Abbildung 7-13) eher zutreffend. Diese Klassifizierung unterstellt sowohl parallel stattfindende abtragwirksame und -unwirksame Reaktionen als auch eine Auswaschung von Legierungsbestandteilen [Lin77]. Die Steigung $\gamma \cdot V_{sp,exp}$ hängt von den jeweiligen Anteilen dieser Mechanismen an der Gesamtreaktion ab. Diese Klassifizierung deckt sich ebenfalls mit den Ergebnissen der elektrochemischen Werkstoffcharakterisierung. Bei PECM erfolgt der Potentialsprung sehr rasch, sodass der Übergang von der aktiven in die transpassive Auflösung (siehe Abbildung 6-21) nur bedingt stattfinden kann. Des Weiteren fällt das Potential bei Pulsende ebenfalls sehr rasch unter $E_{k,D}$, d.h., im Falle eines möglichen während des Stromimpulses kurzfristig erreichten globalen Passiv- bzw. Transpassivzustands geht der Reaktionsmechanismus unmittelbar nach Pulsende erneut in die aktive Auflösung über. Unter PECM-Bedingungen liegt dementsprechend eine globale aktive Auflösung bei Gusseisenwerkstoffen vor, allerdings können lokale Passiv- bzw. Transpassivzustände erreicht werden.

Der lineare Zusammenhang zwischen dem Zuwachs der angelegten Stromdichte und dem Zuwachs der Abtraggeschwindigkeit weist nach, dass jeweils für jeden Werkstoff und jeden pH-Wert ein fester Abtrag- bzw. Reaktionsmechanismus vorliegt. Diese jeweiligen Reaktionsmechanismen hängen maßgeblich von der gebildeten Oxidschicht ab, dessen Struktur und Zusammensetzung wiederum von den vorliegenden Auflösebedingungen beeinflusst wird. Aus den in Abbildung 7-12 dargestellten linearen Zusammenhängen lässt sich das experimentelle, spezifische Abtragvolumen ableiten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7-15 zu finden sowie den theoretischen minimalen und maximalen spezifischen Volumen gegenübergestellt.

Die experimentellen spezifischen Volumen zeigen die gleichen Verläufe wie die in Abbildung 7-7 dargestellten Ergebnisse der Wirkungsgradanalyse. Sphäroidisches Gusseisen besitzt aufgrund der stromlosen Auswaschung der Graphitkugeln das größte spezifische Volumen. Darüber hinaus führt die Auswaschung der Perlitlamellen ebenfalls zu einem höheren Abtragvolumen. Für einzelne Werkstoffe bleibt $V_{sp,exp}$ unabhängig vom pH-Wert, was ebenfalls mit den auf Seiten 124 bis 127 beschriebenen Vermutungen übereinstimmt.

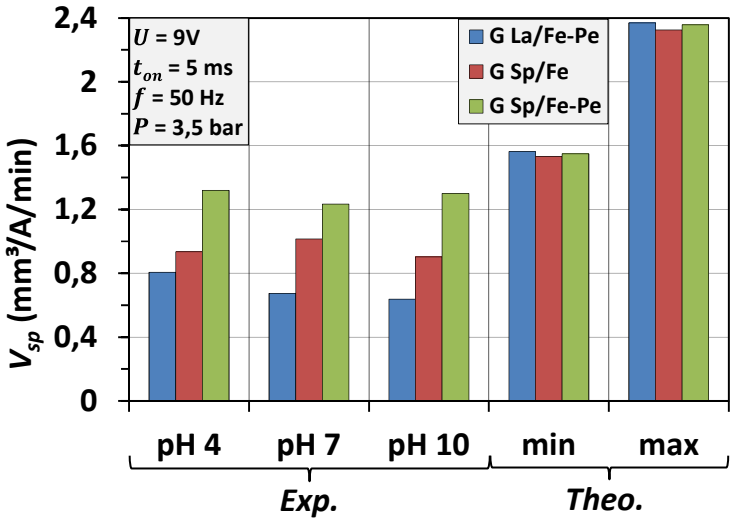


Abbildung 7-15: Gegenüberstellung der experimentell und theoretisch ermittelten spezifischen Abtragvolumen

Die Ergebnisse weisen allerdings eine starke Diskrepanz zwischen $V_{sp,exp}$ und $V_{sp,theo}$ auf. Der minimale Wert für $V_{sp,theo}$ setzt eine ausschließliche dreiwertige Auflösung der Eisenmatrix voraus, während der maximale Wert für $V_{sp,theo}$ auf einer ausschließlichen zweiwertigen Auflösung der Eisenmatrix beruht. Aus den Ergebnissen der Abbildung 7-11 wurde der Beitrag der abtragunwirksamen Reaktionen je nach Werkstoff zwischen 67 % und 89 % geschätzt. Nach einem Herausfiltern dieser Beiträge würde das experimentelle spezifische Volumen zwischen dem minimalen und maximalen Wert für $V_{sp,theo}$ liegen. Daraus lässt sich schließen, dass während des Metallabtrags sowohl zweiwertige als auch dreiwertige Eisenionen gebildet werden.

7.2.6 Untersuchung der Spaltentwicklung

Die Entwicklung des experimentellen Gleichgewichtsspaltes in Abhängigkeit von der Stromdichte wird untersucht und mit dem aus Gl. 2.25 definierten theoretischen Gleichgewichtsspalt verglichen. Die Polarisationsspannung wird anhand der gewonnenen Ergebnisse aus Gl. 7.1 und Tabelle 7-4 bestimmt und die Kopplung zwischen der Vorschubgeschwindigkeit der Kathode und der sich daraus ergebenden Stromdichte wird aus den Ergebnissen der Abbildung 7-5 bestimmt. Die experimentellen Gleichgewichtsspalte werden durch drei konsekutive Kontaktfahrten bei minimaler Werkzeuggeschwindigkeit (0,05 mm/min) zwischen Werkzeug und Werkstück gemessen. Bei den Kontaktfahrten wird kein Strom, sondern eine Spannung von ca. 2 V angelegt. Die in Abbildung 7-11 dargelegten Ergebnisse konnten jedoch eine minimale Polarisationsspannung von 6 V nachweisen. Bei 2 V finden daher maßgeblich abtragunwirksame Reaktionen während der Kontaktfahrt statt. Die Ergebnisse werden durch eine zusätzliche Auflösung des Werkstückes

nicht verfälscht. Die Gegenüberstellung zwischen experimentellen und theoretischen Gleichgewichtsspalten ist in Abbildung 7-16 dargestellt.

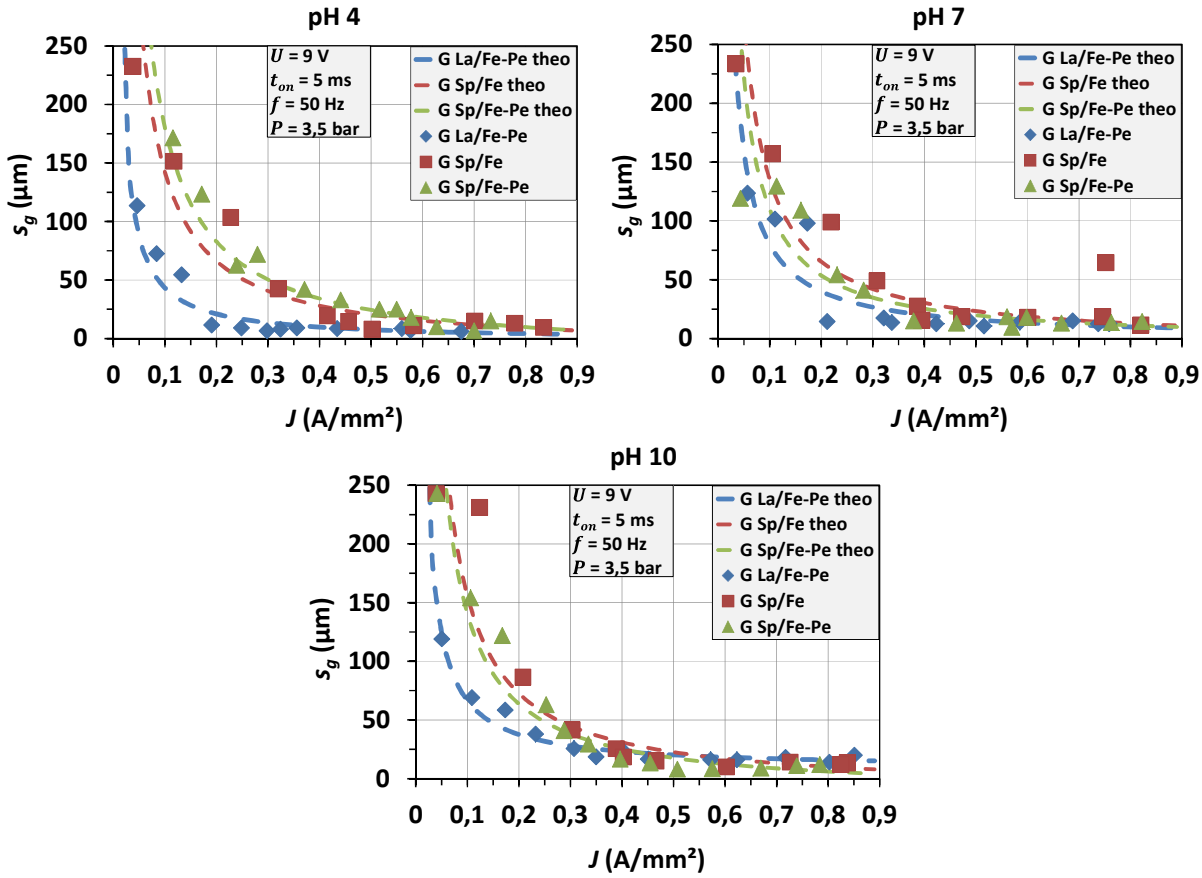


Abbildung 7-16: Spaltentwicklung - Vergleich zwischen Experimenten und Theorie

Die Ergebnisse zeigen zwar einen ähnlichen Verlauf der experimentellen und theoretischen Gleichgewichtsspalte, allerdings liegt eine signifikante Abweichung zwischen den gemessenen und berechneten Werten vor. Diese Unterschiede gehen jedoch lediglich bedingt auf eine nichtadäquate Modellierung zurück, lassen sich aber auf die Art der Spaltmessung und die elektrochemischen inhärenten Werkstoffeigenschaften zurückführen. Eine Erklärung dafür ist in Abbildung 7-17 dargestellt. Aufgrund der elektrochemischen Inertheit ragen die Graphiteinschlüsse aus der Matrix heraus. Bei der Kontaktfahrt wird der Gleichgewichtsspalt ermittelt, sobald die Werkzeugelektrode in Kontakt mit der Werkstückelektrode kommt. Je nach Graphitverteilung ergeben sich bei identischen Prozessbedingungen andere Spaltweiten. Da die Graphitlamellen kleiner als die Graphitglobuli sind, ist die Abweichung zwischen experimentellem und theoretischem Gleichgewichtsspalt bei $G_{La/Fe-Pe}$ geringer als bei $G_{Sp/Fe}$ und $G_{Sp/Fe-Pe}$.

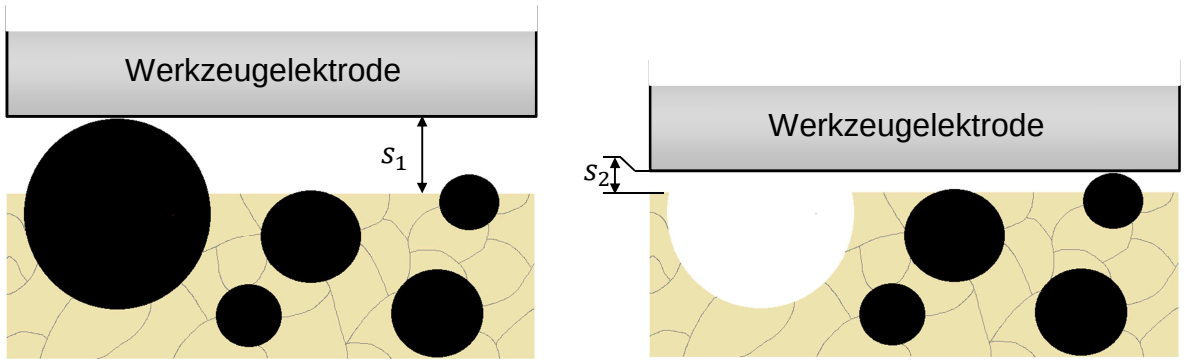


Abbildung 7-17: Ergebnisabhängigkeit der Spaltweitenmessung von der Graphitverteilung

7.2.7 Qualitative Modellierung der Oberflächenausbildung

7.2.7.1. Bevorzugte Auflösestellen

Bislang wurden Abtragverhalten und Abtragquantifizierung analysiert. Um ein umfassendes Bild der ablaufenden Prozesse zu erhalten, soll ebenfalls der Reaktionsmechanismus der PECM-Auflösung untersucht und modelliert werden.

Um herauszufinden, an welchen Stellen der Abtragmechanismus induziert wird, finden Untersuchungen bei unterschiedlichen Bearbeitungszeiten statt. Die daraus entstehenden Oberflächenstrukturen werden anhand von REM-Aufnahmen charakterisiert. Die Struktur nach einer Bearbeitungsdauer von einer Sekunde ist in Abbildung 7-18 dargestellt. Die dabei gebildete dünne Oxidschicht wurde für die Aufnahmen mittels verdünnter Salzsäure (5 %) entfernt.

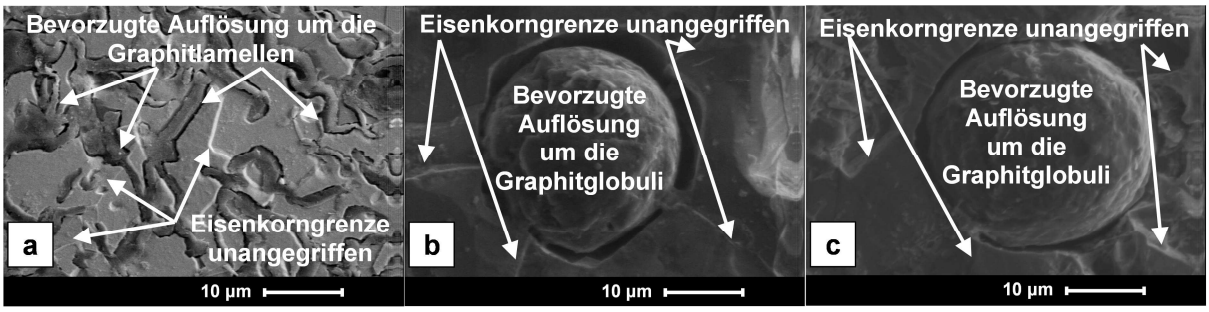


Abbildung 7-18: REM-Aufnahmen der Korngrenze an $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ (a), $G_{Sp/Fe}$ (b) und $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ (c) nach 1 Sekunde PECM-Bearbeitung bei pH 7, U = 9 V, t_{on} = 5 s, f = 50 Hz, P = 3,5 bar und v = 0,11 mm/min; entspricht ca. 50 Pulsen

Die Auflösung beginnt an den Eisen/Graphit-Grenzen. Die Matrix und die Korngrenzen sind von der elektrochemischen Auflösung noch nicht betroffen. Grund dafür ist die Ablenkung der Stromlinien von den edleren Gefügebestandteilen (Graphit) zu den weniger edlen Legierungsbestandteilen (Matrix) sowie die daraus folgende Erhöhung der Stromdichte an den Phasengrenzen [Lin77]. Ähnliche Ergebnisse wurden bereits in Voruntersuchungen unter ECM-Bedingungen anhand

von numerischen Finiten Elementen Simulationen nachgewiesen (siehe Kapitel 6, Abbildung 6-7). Abbildung 7-19 zeigt ein Modell für die Entwicklung des Auflöseprozesses unter Berücksichtigung der graphitbedingten Auflöseeigenschaften.

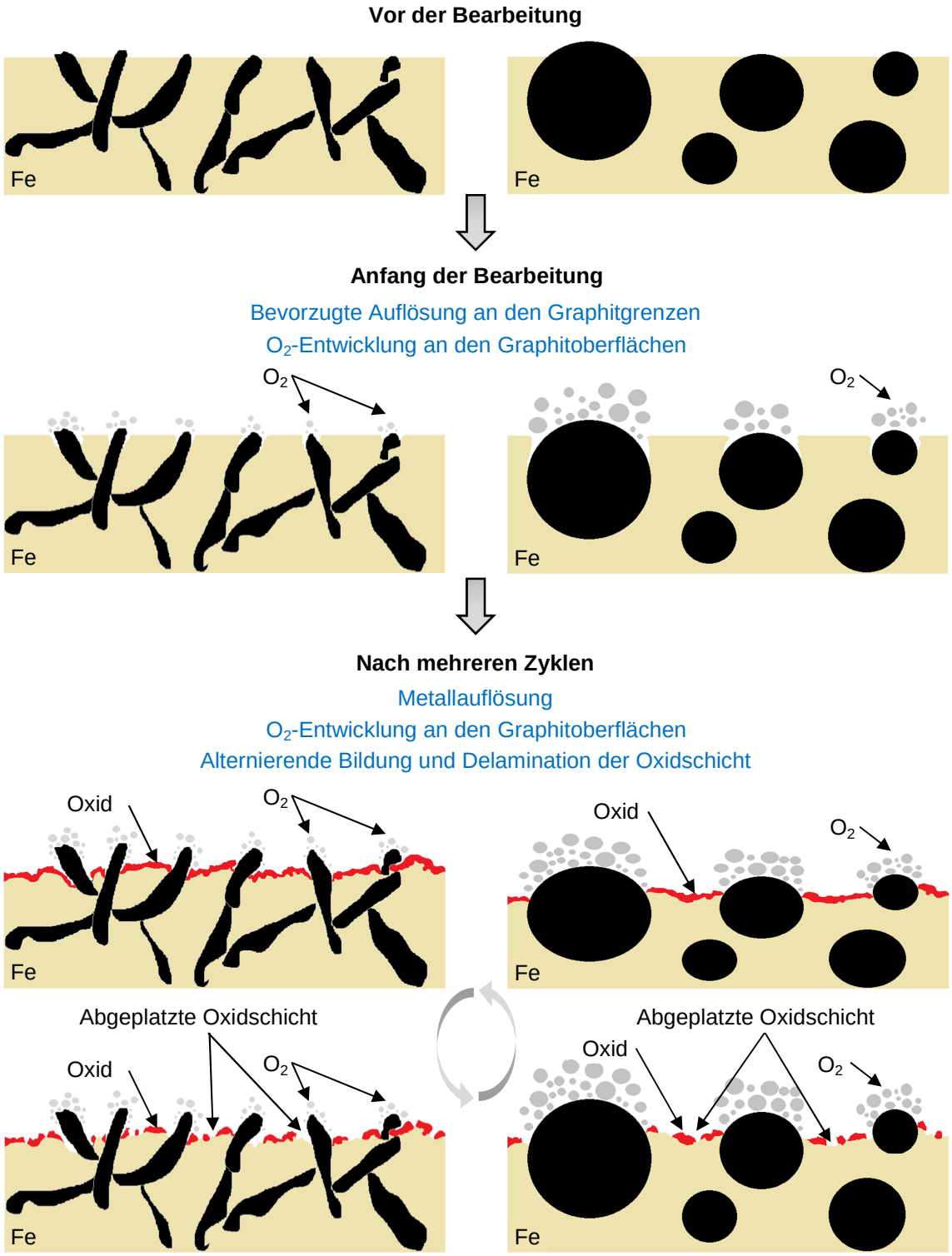


Abbildung 7-19: Zeitaufgelöstes Modellbild der graphitbedingten Auflösung von lamellaren (links) und sphäroidischen (rechts) Gusseisenwerkstoffen bei PECM in $NaNO_3$

Vor Bearbeitungsbeginn ist die Oberfläche oxidfrei. Nach Auslösung des ersten Stromimpulses beginnt die Auflösung an den Graphit/Matrix-Phasengrenzen und die Sauerstoffentwicklung setzt bevorzugt an der Graphitoberfläche ein. Gleichzeitig beginnt die Oxidbildung. Nach mehreren Pulsen bzw. Zyklen setzt sich die Metallauflösung durch und das alternierende Aufbauen und Abplatzen der Oxidschicht findet statt.

Es soll ebenfalls untersucht werden, an welchen Stellen der Grundmatrix die Auflösung beginnt. Dazu wird die Oberflächenstruktur nach einer Bearbeitungszeit von zehn Sekunden analysiert. Hierzu wird die gebildete dünne Oxidschicht mittels verdünnter Salzsäure (5 %) entfernt. Die REM-Aufnahmen sind in Abbildung 7-20 dargestellt.

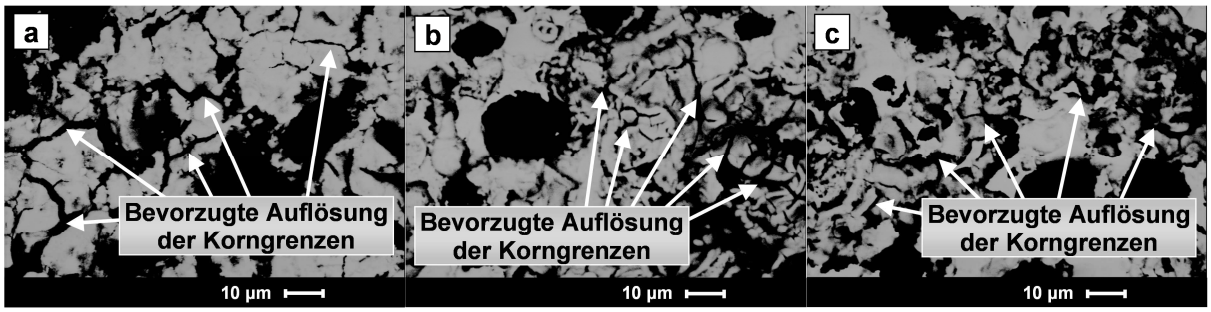


Abbildung 7-20: REM-Aufnahmen (Rückstreu-Modus) der Korngrenze an $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ (a), $G_{Sp/Fe}$ (b) und $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ (c) nach 10 Sekunden PECM-Bearbeitung bei pH 7, U = 9 V, t_{on} = 5 s, f = 50 Hz, P = 3,5 bar und v = 0,11 mm/min; entspricht ca. 500 Pulsen.

Eine bevorzugte Auflösung der Matrix findet an den Korngrenzen statt. Ähnliche Ergebnisse wurden bereits bei der PECM-Auflösung von Reineisen [Ros05] und bei der ECM-Auflösung von verschiedenen Stählen [Lin77] erhalten. Ein entsprechendes zeitaufgelöstes Modell ist in Abbildung 7-21 gezeigt. Die Oxidschicht wächst auf der Probenoberfläche und der Metallabtrag der Grundmatrix beginnt an den Korngrenzen. Nach mehreren Zyklen stellt sich ähnlich ein wechselnder Bildungs- und Abplatzmechanismus der Oxidschicht ein.

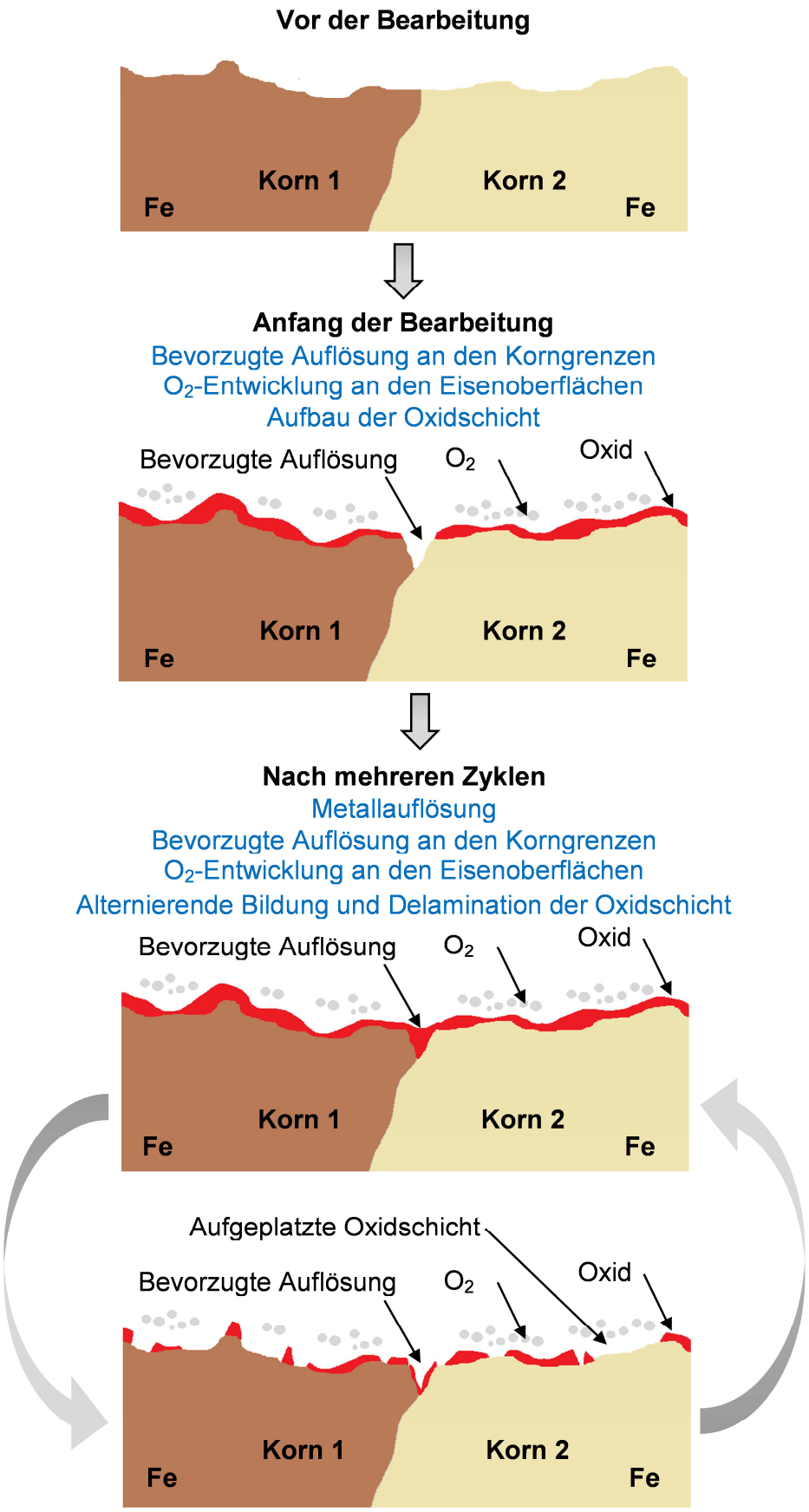


Abbildung 7-21: Zeitaufgelöstes Modellbild der eisenbedingten Auflösung von Gusseisenwerkstoffen bei PECM in $NaNO_3$

7.2.7.2. Oxidbildung, Oxidschicht und Reaktionsmechanismen

Um die Charakterisierung der Reaktionsmechanismen zu vervollständigen, wird die Zusammensetzung der gebildeten Oxide analysiert. Die Analyse der $v - J$ Kennlinien hat bereits belegt, dass der Reaktionsmechanismus für die eingestellten Prozessparameter von der Stromdichte unabhängig ist. Die Oxidbildung ist daher ausschließlich vom pH-Wert der Elektrolytlösung abhängig. Die Charakterisierung der Oxide erfolgte mittels Raman-Spektroskopie. Die analysierten Oxide sind beispielhaft für pH 4 in Abbildung 7-22 dargestellt. Die Raman-Spektren können der Abbildung 7-23 entnommen werden.

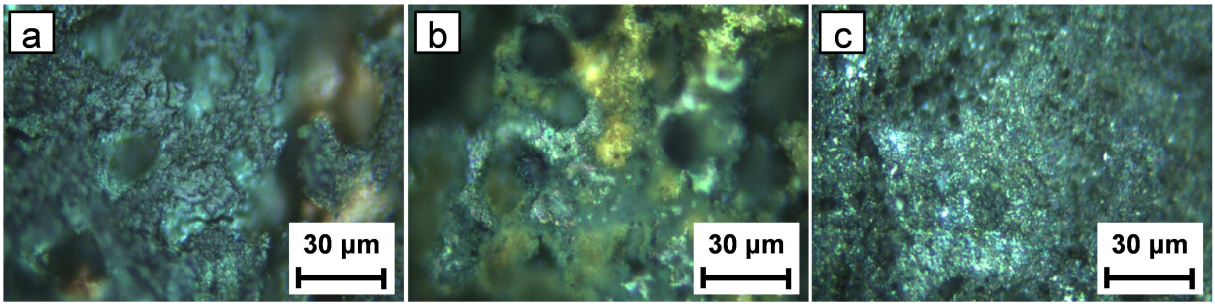


Abbildung 7-22: Lichtmikroskopie-Aufnahmen der Oxidschicht von $G_{La/Fe-Pe}$ (a), $G_{Sp/Fe}$ (b) und $G_{Sp/Fe-Pe}$ (c) während der RAMAN-Untersuchungen bei pH 4

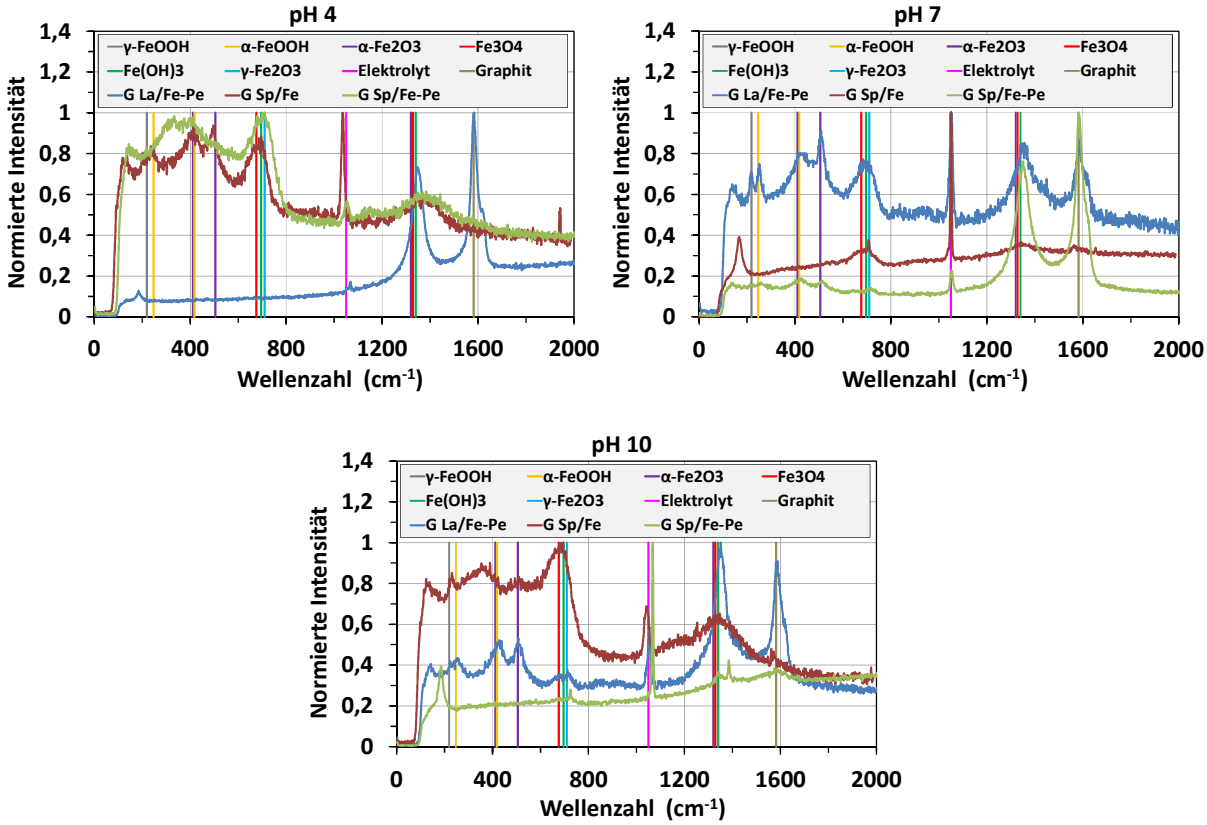


Abbildung 7-23: RAMAN-Spektren der unter PECM-Bedingungen gebildeten Oxidschichten

Das Spektrum der Elektrolytlösung wurde im Vorfeld in einem separaten Experiment ermittelt. Die Messungen werden mit Referenzspektren der jeweiligen Oxide bzw. Hydroxide verglichen [Far97, Oh98].

Die Raman-Spektren zeigen eine Mischung aus Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3), Eisen(II, III)-oxid (Fe_3O_4), Eisen(III)-Hydroxid ($Fe(OH)_3$) und Eisen(III)-Oxyhydroxid (FeOOH). Das Verhältnis einzelner Reaktionsprodukte hängt von dem pH-Wert der Elektrolytlösung sowie der Phasenzusammensetzung einzelner Legierungen ab. Eine quantitative Analyse ist jedoch mit den vorhandenen Ergebnissen nicht möglich.

Die sich von der Probenoberfläche gelösten Oxide wurden mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (Abk. EDX) untersucht [Web11]. Für lamellares Gusseisen besteht die Oxidphase aus reinem Fe_2O_3 während bei sphäroidischem Gusseisen Fe_3O_4 zu beobachten ist. Dies deutet darauf hin, dass zwei getrennte Oxidschichten gebildet werden. Die erste Schicht, direkt auf der Probenfläche, besteht aus der ermittelten Mischung aus Oxid- und Hydroxiden. Darauf wird eine zweite Schicht, welche sich aus dem Endreaktionsprodukt bildet und in Kontakt mit der Elektrolytlösung befindet, aufgebaut. In der ersten Schicht erfolgen sämtliche Zwischenschritte des Reaktionsmechanismus.

Rosenkranz hat für Reineisen nachgewiesen, dass durch den polierfilmbedingten Wassermangel die Oxidschicht ihre Stöchiometrie von Fe_2O_3 zu einer Zusammensetzung nahe Fe_3O_4 ändert [Ros05]. Bei Gusseisenwerkstoffen wird jedoch die Sauerstoffbildung nicht unterdrückt, da an der Graphitoberfläche kontinuierlich Sauerstoff gebildet wird.

Aufgrund des größeren Oberflächenbedeckungsgrads von Graphit und der damit verbundenen stärkeren Sauerstoffentwicklung erfolgt bei lamellarem Gusseisen eine Oxidation von Fe_3O_4 zu Fe_2O_3. Das Fortschreiten der Oxidation wurde bereits in Kapitel 6 als elektrochemische Grundeigenschaft der lamellaren Graphitstruktur charakterisiert und tritt ebenfalls bei Auflösungen unter konstantem Strom bzw. ECM-ähnlichen Bedingungen statt.

7.2.7.3. Qualitatives zeitaufgelöstes Modell

Das abschließende qualitative und zeitaufgelöste Modell für den PECM-Reaktionsmechanismus von Gusseisenwerkstoffen ist in Abbildung 7-24 zu sehen. Die Auflösung wird an der Phasengrenze Graphit/Matrix eingeleitet. Parallel entwickelt sich Sauerstoff an der Probenoberfläche, bevorzugt auf den Graphiteinschlüssen. Kurz nach der Bildung der Oxidschicht beginnt die Metallauflösung, bevorzugt an den Korngrenzen. Bei der Bildung der Oxide etablieren sich zwei Schichten, deren Zusammensetzungen von der Phasenstruktur der jeweiligen Werkstoffe und dem pH-Wert des Elektrolyten abhängen. Der Metallabtrag erfolgt bei alternierendem Aufbau und Aufplatzen der Oxidschichten. Die aufgeplatzten oxidfreien Stellen sind dabei bevorzugte Auflösestellen.

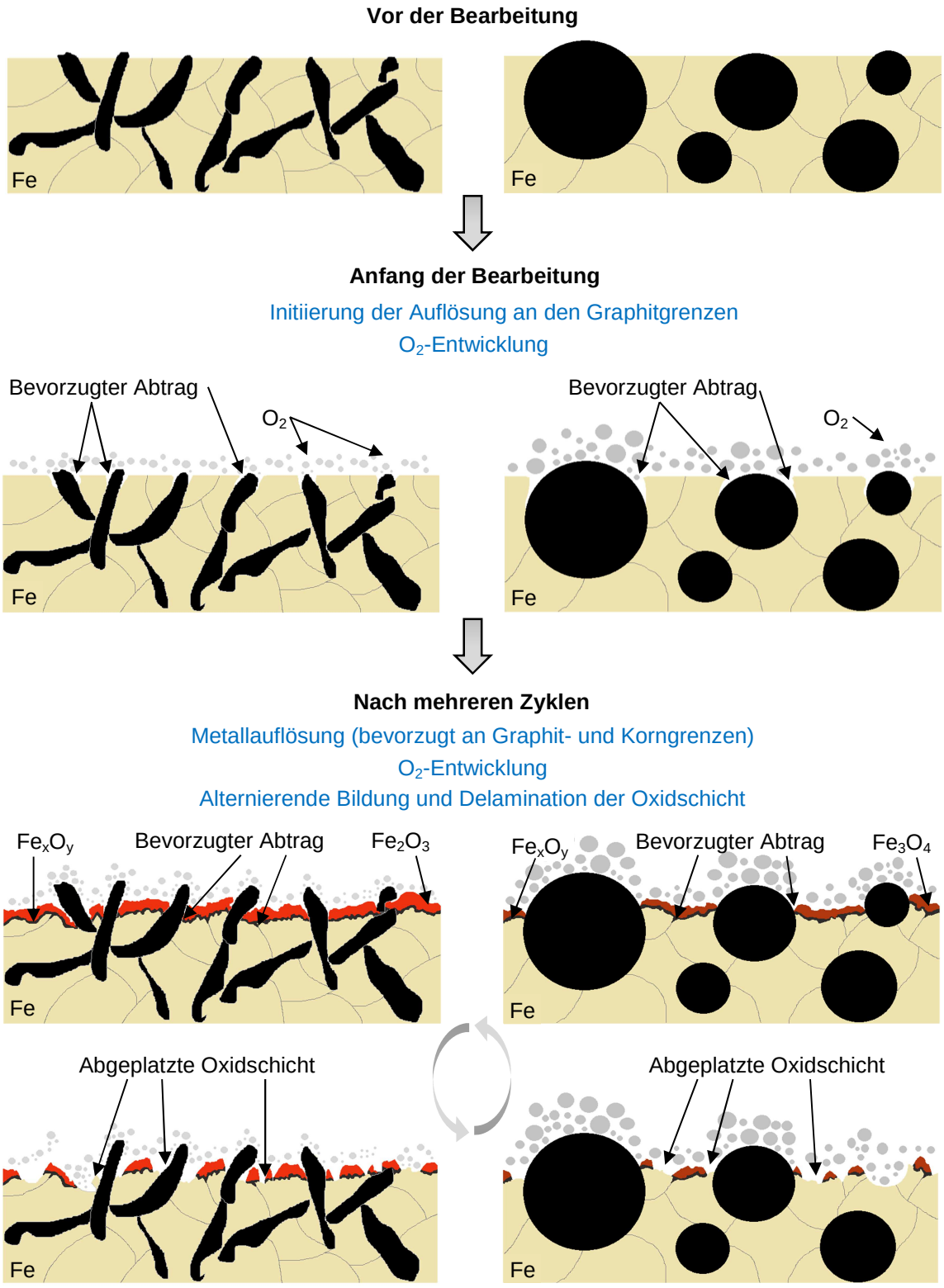


Abbildung 7-24: Zeitaufgelöstes Modell für die Oberflächenausbildung von lamellaren (links) und sphäroidischen (rechts) Gusseisenwerkstoffen bei PECM in $NaNO_3$

7.3 Einfluss der Prozessparameter auf die Abtragrate

In Abschnitt 7.2 wurde nachgewiesen, dass der pH-Wert der Elektrolytlösung kaum die Eigenschaften des Auflöseprozesses beeinflusst. Der pH-Wert des Elektrolyten wird daher für die Charakterisierung der Einflüsse von den Prozessparametern auf die Auflösegeschwindigkeit MRR konstant gehalten. Die Untersuchungen finden in neutralem Elektrolyten statt.

7.3.1 Statistische Versuchsplanung

7.3.1.1. Versuchsbedingungen

Der Einfluss der an der PECM-Anlage verfügbaren Prozessparameter auf die Abtragrate MRR wird im Rahmen der nächsten Untersuchungen analysiert. Folgende Parameter werden in Betracht gezogen: die angelegte Spannung U, die Pulsdauer t_{on}, die Frequenz der elektrischen Impulse bzw. der mechanischen Vibration f, die Vorschubgeschwindigkeit der Werkzeugelektrode v und der Druck der Elektrolytlösung P.

Um die in 4.2.2.2 gewünschten Eigenschaften der Drehbarkeit und gleichmäßigen Präzision des Versuchsplans zu erfüllen, müssen bei fünf Eingangsvariablen entsprechend Gl. 4.17 folgende Werte für α und n_0 gewählt werden: α = 2,3784 und n_0 = 10. Somit ergeben sich für jeden Werkstoff jeweils 52 Untersuchungen, welche mit einer Bearbeitungsdauer von 2 min angelegt werden. Die Festlegung der jeweiligen Stufen für die Prozessparameter, welche stabile Bearbeitungsbedingungen für die drei Gusseisenvarianten sicherstellen, wurde in Vorversuchen ermittelt. Die Stufen der Prozessparameter und deren kodierten Variablen sind in Tabelle 7-5 zu finden. Der sich daraus ergebende Versuchsplan und die entsprechenden Ergebnisse können dem Anhang E (Tabelle E-1) entnommen werden.

Tabelle 7-5: Original und kodierte Stufen für die untersuchten Prozessparameter

Parameter	**Kodierte Variable**	**Stufen**				
		$-\alpha$ / -2,3784	**-1**	**0**	**+1**	**$+\alpha$ / +2,3784**
U (V)	X_1	6,2	9	11	13	15,8
t_{on} (ms)	X_2	2,1	2,9	3,5	4,1	4,9
f (Hz)	X_3	40,5	46	50	54	59,5
v (mm/min)	X_4	0,015	0,07	0,11	0,15	0,205
P (bar)	X_5	1,12	2,50	3,50	4,50	5,88

7.3.1.2. Erste Modellierung und Pareto-Analyse

Das in Gl. 4.15 aufgeführte generische Modell für zentral zusammengesetztes Design kommt zum Einsatz, um den Zusammenhang zwischen den auf Seite 140 definierten Prozessparametern und der Auflösegeschwindigkeit MMR der Gusseisenwerkstoffe zu untersuchen. Die Berechnung der Modellkoeffizienten erfolgt gemäß der in Anhang B definierten Vorgehensweise. Die Normalverteilung der Residuen wurde vor den Auswertungen überprüft (siehe Anhang E, Abbildung E-1). Die erhaltenen Modelle (Gl. E.1 bis E.3) für die drei Gusseisenlegierungen sowie die zugehörigen ANOVA-Tabellen (Tabellen E-2 bis E-4) können dem Anhang E entnommen werden. Die Resultate der Varianzanalyse deuten auf statistisch signifikante Modelle für MRR hin, da die berechneten F-Werte für den Anpassungsfehler kleiner als die entsprechende spezifische Signifikanzgrenze von Fisher $F_{(0,05;22;9)}$ sind. Ferner weisen die adjustierten Bestimmtheitsmaße R^2_{adj} (83,85 % für $G_{La/Fe-Pe}$, 95,77 % für $G_{Sp/Fe}$ und 95,64 % für $G_{Sp/Fe-Pe}$) eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen auf. Aus diesen ersten Ergebnissen wird eine erste Quantifizierung der Parametereinflüsse anhand einer Pareto-Analyse mithilfe des Programms Minitab 16 vorgenommen. Dazu werden die Modellkoeffizienten dem t-Test von Student unterzogen. Die jeweiligen berechneten t-Werte werden mit dem entsprechenden kritischen Wert von Student $t_{(0,05;31)}$ verglichen. Die Ergebnisse der Pareto-Analyse sind in Abbildung 7-25 dargestellt.

Die Ergebnisse sind mit dem Paretoprinzip konform. In Übereinstimmung mit den Gleichungen Gl. 2.20 und Gl. 2.25 üben die Spannung und die Vorschubgeschwindigkeit der Werkzeugelektrode den größten Einfluss auf die Abtraggeschwindigkeit aus und tragen mehr als die Hälfte zu der Variation der MRR bei. Somit kann bereits jetzt der Schluss gezogen werden, dass bei der Prozessauslegung die richtige Wahl dieser beiden Prozessparameter von entscheidender Bedeutung ist und Schwankungen dieser Größen im Prozess aufgrund einer Funktionsstörung der Prozessregelung zu hohen Schwankungen der Abtragrate führen wird.

Aus den Pareto-Diagrammen wird zunächst die nahezu vollkommene Unabhängigkeit der Prozessparameter festgestellt. Wechselwirkungen zwischen Parametern sind für MRR kaum zutreffend bzw. haben keinen statistisch signifikanten Effekt auf die Auflösegeschwindigkeit. Diese Beobachtung widerspricht dem eigentlich erwarteten Verhalten, da bereits für andere Materialien synergetische Effekte zwischen bestimmten Prozessparametern nachgewiesen wurden [Ros05]. Ein markantes Beispiel dafür ist der Taktzyklus bei der PECM-Bearbeitung, welcher unmittelbar in Korrelation mit der Dauer und der Frequenz des Stromimpulses steht, die Zusammensetzung im Bearbeitungsspalt beeinflusst und folglich die Effektivität bzw. Geschwindigkeit der Auflösung bestimmt.

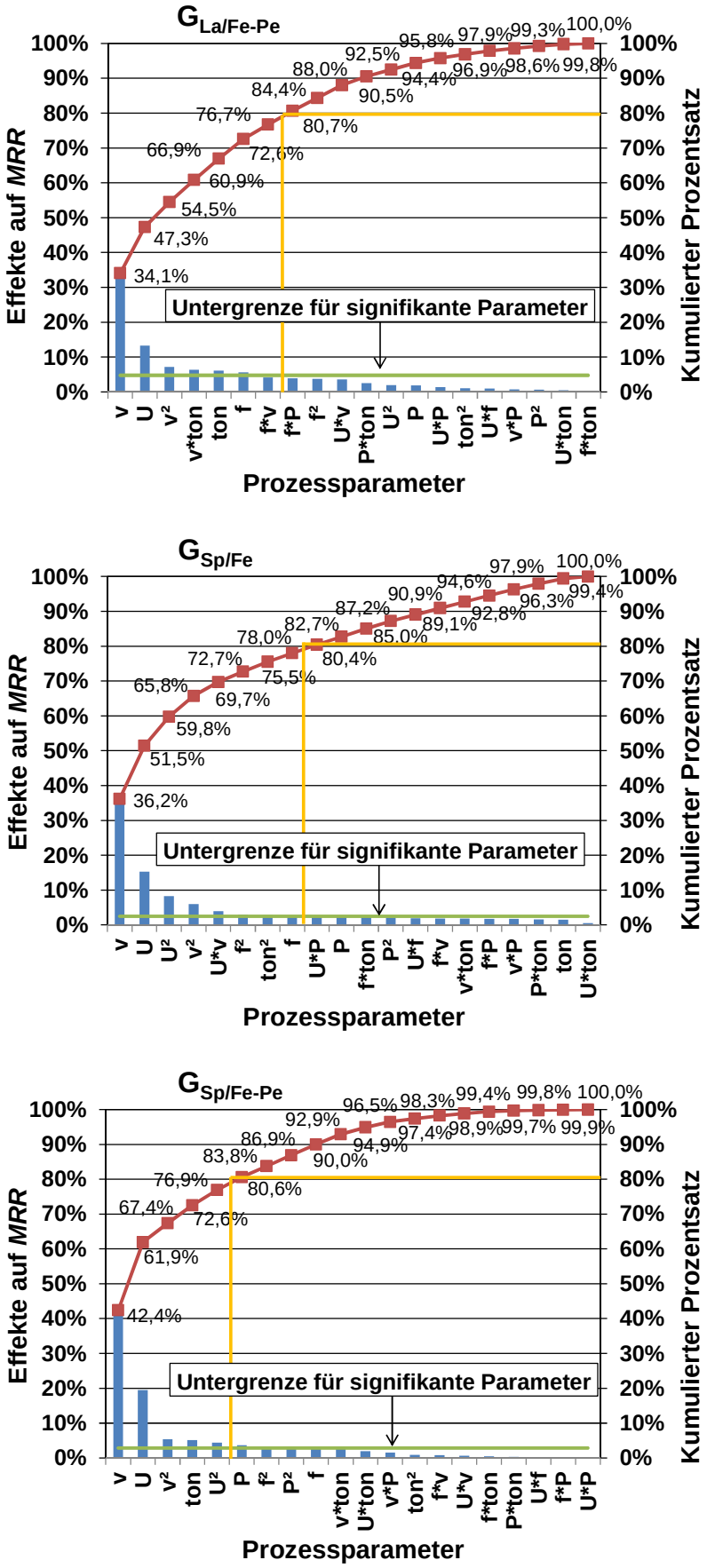


Abbildung 7-25: Pareto-Diagramm – Einfluss der Prozessparameter und Wechselwirkungen auf MRR

7.3.1.3. Optimierte Modellierung und Validierung

Um die Modellqualität und -effizienz zu steigern, werden bestimmte nichtsignifikante Faktoren aus der Modellierung eliminiert. Diese Entfernung erfolgt schrittweise und mit absteigender Signifikanz der Modellparameter, bis das adjustierte Bestimmtheitsmaß maximiert wird (siehe Kapitel 4, Abschnitt 4.2.2). Dadurch bleiben zwar einige nichtsignifikante Parameter im Modell enthalten, die Robustheit der Modellierung wird allerdings erhöht [Sie10]. Die Reihenfolge der Faktoreliminierung basiert auf den in den Tabellen E-2 bis E-4 aufgeführten F-Werten der jeweiligen Parameter (siehe Anhang E). Je niedriger der F-Wert, desto weniger wird die Auflösegeschwindigkeit von dem Faktor beeinflusst. Die mit den betrachteten Prozessparametern bestmöglichen Modellierungen der MRR sind in Gl. 7.2 bis 7.4 zu finden und besitzen ein adjustiertes Bestimmtheitsmaß von 86,42 % für $G_{La/Fe\text{-}Pe}$, 95,88 % für $G_{Sp/Fe}$ und 96,40 % für $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$. Die Ergebnisse der Varianzanalysen können den entsprechenden ANOVA-Tabellen in Anhang E (Tabellen E-5 bis E-7) entnommen werden.

$$\begin{aligned} MRR_{G_{La/Fe-Pe}} = {} & 0{,}9994 - 0{,}0110 \cdot U + 0{,}0324 \cdot t_{on} - 0{,}0320 \cdot f - 1{,}2168 \cdot v \\ & - 0{,}0873 \cdot P + 0{,}0005 \cdot U^2 + 0{,}0002 \cdot f^2 + 4{,}7114 \cdot v^2 \\ & + 0{,}0634 \cdot U \cdot v - 0{,}3721 \cdot t_{on} \cdot v + 0{,}0060 \cdot t_{on} \cdot P + 0{,}0362 \\ & \cdot f \cdot v + 0{,}0014 \cdot f \cdot P \end{aligned} \qquad \text{(Gl. 7.2)}$$

$$\begin{aligned} MRR_{G_{Sp/Fe}} = {} & -1{,}0282 + 0{,}0771 \cdot U + 0{,}0161 \cdot t_{on} + 0{,}0287 \cdot f - 0{,}3321 \cdot v \\ & - 0{,}0209 \cdot P - 0{,}0023 \cdot U^2 + 0{,}0087 \cdot t_{on}^2 - 0{,}0002 \cdot f^2 \\ & + 4{,}2066 \cdot v^2 + 0{,}0024 \cdot P^2 - 0{,}0004 \cdot U \cdot f + 0{,}0746 \cdot U \cdot v \\ & - 0{,}0018 \cdot U \cdot P - 0{,}0014 \cdot t_{on} \cdot f + 0{,}1153 \cdot t_{on} \cdot v - 0{,}0041 \\ & \cdot t_{on} \cdot P - 0{,}0175 \cdot f \cdot v + 0{,}0007 \cdot f \cdot P + 0{,}0668 \cdot v \cdot P \end{aligned} \qquad \text{(Gl. 7.3)}$$

$$\begin{aligned} MRR_{G_{Sp/Fe-Pe}} = {} & 0{,}2957 + 0{,}0257 \cdot U + 0{,}0035 \cdot t_{on} - 0{,}0182 \cdot f + 1{,}1684 \cdot v \\ & - 0{,}0116 \cdot P - 0{,}0010 \cdot U^2 + 0{,}0002 \cdot f^2 + 3{,}2573 \cdot v^2 \\ & + 0{,}0030 \cdot P^2 + 0{,}0021 \cdot U \cdot t_{on} - 0{,}1567 \cdot t_{on} \cdot v - 0{,}0502 \cdot v \\ & \cdot P \end{aligned} \qquad \text{(Gl. 7.4)}$$

Um die Aussagekraft der Modelle zu testen und zu validieren, werden berechnete Modellergebnisse mit experimentellen Versuchsergebnissen für fünf unterschiedliche Parametersätze anhand des *t*-Tests verglichen. Die eingesetzten Parametersätze sind in Tabelle 7-6 definiert und die Ergebnisse des Vergleichs aus Tabelle 7-7 ersichtlich. Das Verhältnis t_{exp}/t_k ist für jeden Werkstoff und jeden Parametersatz kleiner eins, was die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment nachweist.

Die entwickelten Modelle können dementsprechend für die Untersuchung der Parametereinflüsse auf die Auflösegeschwindigkeit benutzt werden. Die signifikanten Prozessparameter und -wechselwirkungen sind in Tabelle 7-8 zusammengefasst.

Tabelle 7-6: Eingesetzte Parametersätze für die Modellvalidierung

Parametersätze	U **(V)**	t_{on} **(ms)**	f **(Hz)**	v **(mm/min)**	P **(bar)**
Satz 1	13	2,9	52	0,11	3,0
Satz 2	12	3,8	46	0,09	3,5
Satz 3	11	3,2	54	0,13	4,5
Satz 4	12	3,8	52	0,13	4,0
Satz 5	10	3,2	48	0,09	3,0

Tabelle 7-7: Vergleich der experimentellen (MRR) und berechneten ($\widehat{MRR}$) Ergebnisse für die Abtraggeschwindigkeit zur Modellvalidierung

	$G_{La/Fe-Pe}$			$G_{Sp/Fe}$			$G_{Sp/Fe-Pe}$		
	MRR	$\widehat{MRR}$	t_{exp}/t_k	MRR	$\widehat{MRR}$	t_{exp}/t_k	MRR	$\widehat{MRR}$	t_{exp}/t_k
Satz 1	0,1688	0,1582	0,37	0,2070	0,2051	0,11	0,2179	0,2099	0,51
Satz 2	0,1340	0,1384	0,15	0,1690	0,1834	0,83	0,1959	0,1914	0,29
Satz 3	0,2013	0,1844	0,58	0,2179	0,2252	0,42	0,2419	0,2346	0,46
Satz 4	0,1718	0,1866	0,51	0,2199	0,2304	0,60	0,2540	0,2409	0,83
Satz 5	0,1110	0,1132	0,07	0,1489	0,1618	0,74	0,1711	0,1601	0,70

Tabelle 7-8: Signifikante Prozessparameter und -wechselwirkungen auf MRR

Parameter und Wechselwirkungen	$G_{La/Fe-Pe}$	$G_{Sp/Fe}$	$G_{Sp/Fe-Pe}$
U	X	X	X
t_{on}	X		X
f	X	X	X
v	X	X	
P			X
U^2	X	X	X
t_{on}^2		X	
f^2		X	X
v^2		X	X
P^2			X
$U \cdot t_{on}$			
$U \cdot f$			
$U \cdot v$	X	X	
$U \cdot P$			
$t_{on} \cdot f$			
$t_{on} \cdot v$			X
$t_{on} \cdot P$	X		
$f \cdot v$			
$f \cdot P$			
$v \cdot P$			

7.3.1.4. Quantifizierung der Parametereinflüsse auf MRR

Anhand der durchgeführten Varianzanalysen können einzelne auf die Abtragrate statistisch signifikante Prozessparameter und Wechselwirkungen für die drei Gusseisenlegierungen ermittelt und mithilfe der berechneten F-Werte nach Signifikanz sortiert werden. Je höher dieser Wert ist, desto mehr Einfluss hat der entsprechende Parameter auf MRR. Diese Informationen werden zwar benötigt, um ein umfassendes Verständnis des untersuchten Mechanismus zu erhalten, stellen jedoch nur den ersten Schritt in der Ausarbeitungsphase dar, da anhand dieser

alleinigen Ergebnisse keine quantitative Aussage über das Ausmaß der jeweiligen Einflüsse getroffen werden kann.

Eine vorläufige Bewertung der Parameterauswirkungen auf die Abtraggeschwindigkeit erfolgt durch eine gezielte Variation der Prozessparameter über deren jeweiligen im Abschnitt 7.3.1.1 für die Modellierung definierten Gültigkeitsbereiche. Die Variation der Faktoren findet dabei nacheinander und über das gesamte Versuchsfeld statt wobei konstant bleibende Parameter auf den Mittelwert deren jeweiligen Definitionsbereiche eingestellt werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 7-26 zu finden. Die von einem bestimmten Parameter induzierte Variationsbreite der Abtraggeschwindigkeit wird jeweils durch einen horizontalen Balken gegeben. Die vertikale Linien stellen jeweils für die drei Werkstoffe der Wert für MRR im Zentrum des Versuchsplans – sämtliche Parameter auf die kodierte Stufe 0 eingestellt – dar. Somit kann das Ausmaß der Effekte von einem einzelnen Parameter auf MRR um dessen Mittelwert quantifiziert werden.

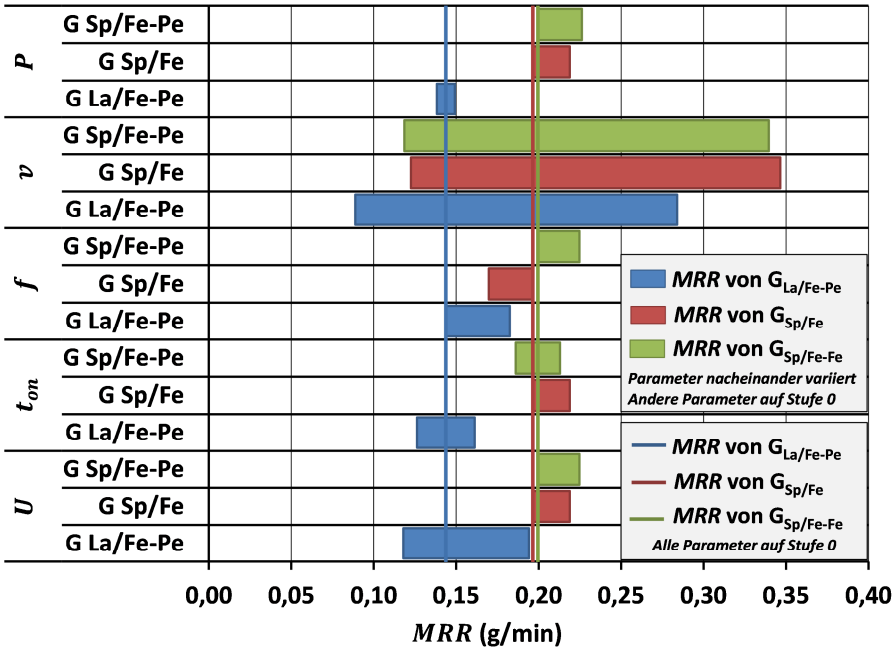


Abbildung 7-26:Qualitative Bewertung der Prozessparametereinflüsse auf MRR. Bei Variation eines Prozessparameters behalten die anderen Parameter die entsprechenden Werte der Stufe 0

Die in Abbildung 7-26 dargestellten Ergebnisse weisen auf einen von den Prozessparametern unabhängigen und den strukturellen Werkstoffeigenschaften zugrunde liegenden signifikanten Unterschied in der elektrochemischen Auflösegeschwindigkeit hin. Die mittlere Auflösegeschwindigkeit – Wert für MRR, wenn jeder Parameter auf die Stufe 0 gesetzt wird – von $G_{La/Fe-Pe}$ (0,1437 g/min) ist wesentlich geringer als die von $G_{Sp/Fe}$ (0,1965 g/min) und $G_{Sp/Fe-Pe}$ (0,1995 g/min). Daraus kann eine Differenz von nahezu 33 % bestimmt werden. Diese Diskrepanz ist mit den im Abschnitt 7.2.5 vorgestellten Ergebnissen konform und ist auf die Struktur des Graphits zurückzuführen. Da die Sphäroide deutlich größer als die Lamellen sind und beide stromlos bei der Auflösung der umgebenden Matrix aus dem Gefüge

herausfallen, ergibt sich ein höherer Abtrag und dementsprechend eine höhere Abtragrate für die sphäroidischen Gusseisenvarianten. Die relative Abweichung zwischen $G_{Sp/Fe}$ und $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ ist dagegen vernachlässigbar (1,5 %) und deutet auf eine nahezu vollkomme Unabhängigkeit der Abtraggeschwindigkeit von der Perlitstruktur hin. Dieses Resultat widerspricht zunächst dem im Abschnitt 7.2.5 für $G_{Sp/Fe}$ und $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ errechneten spezifischen Abtragvolumen, lässt sich jedoch bei näherer Betrachtung der Rahmenbedingungen erklären. Die im Abbildung 7-15 dargestellten Ergebnisse basieren auf einem einzigen Parametersatz, während die Ergebnisse der statistischen Versuchsplanung auf 43 unterschiedlichen Parameterkombinationen zurückzuführen sind.

Aus Abbildung 7-26 kann weiterhin entnommen werden, dass die Prozessparameter nahezu identische Effekte auf die Abtragrate bewirken. Der einzige Unterschied wird für den Einfluss der Frequenz festgestellt. Die Frequenz zählt zwar für beide Materialien zu den signifikanten Prozesseingangsgrößen, da deren F-Werte allerdings nur leicht die theoretische Signifikanzgrenze überschreiten (siehe Tabellen E-5 und E-7), muss diese Abweichung kritisch betrachtet werden.

Einige parameterbedingte Effekte weichen von den erwarteten Ergebnissen drastisch ab. Ein markantes Beispiel dafür kann bei der Analyse des Spannungseinflusses auf die MRR-Variation von $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ beobachtet werden. Da der F-Wert der Spannung die Werte sämtlicher anderen Modellfaktoren bei Weitem übertrifft, sollte sie die höchste Variation der Ausgangsgröße bewirken. Der Abbildung 7-26 nach ist dies jedoch nicht der Fall. Der Grund dafür ähnelt jenem für den Einfluss der Perlitstruktur. Die Ergebnisse der Abbildung 7-26 sind nur für eine bestimmte Stufe der anderen Prozessparameter valide, während die F-Werte sich als Resultat einer gesamtheitlichen Betrachtung ergeben. Da der Einfluss eines Prozessparameters auf ein Systemverhalten häufig durch die jeweiligen Einstellungen der anderen Prozessgröße bedingt ist, müssen zur aussagekräftigen Quantifizierung eines Parametereinfluss mehrere Stufen für die anderen Parameter mitbetrachtet werden. Dabei kann allerdings streng genommen nicht von Wechselwirkungen die Rede sein, sondern eher von Korrelation zwischen Prozessvariablen [Sie10]. Um den Einfluss der jeweiligen Prozessvariablen unwiderlegbar zu quantifizieren, findet im Folgenden jeder Prozessparameter separat Betrachtung und dessen Effekte auf die Auflösegeschwindigkeit werden bei fünf unterschiedlichen Stufen der anderen Variablen mithilfe der etablierten Modellgleichungen Gl. 7.2 bis Gl. 7.4 analysiert. Die experimentellen Messergebnisse sollen dabei als Anhaltspunkt für die Qualität der Modellierung mitberücksichtigt werden.

Einfluss der Spannung

Der Einfluss der Spannung auf die Abtraggeschwindigkeit der drei Gusseisenvarianten ist in Abbildung 7-27 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Ergebnissen, was die Aussagekraft des Modells zur Analyse des Spannungseinflusses auf MRR bestätigt.

Die Grafiken weisen ähnliche Verläufe für die diversen Parameterstufen auf. Folglich kann auf einen einseitig gerichteten Effekt geschlossen werden. Wie erwartet steigt MRR mit zunehmender Spannung. Bei höheren Spannungen ergeben sich gemäß dem Ohm'schen Gesetz höhere Ströme bzw. Stromdichten, welche entsprechend dem Faraday'schen Gesetz zu einem stärkeren Metallabtrag führen.

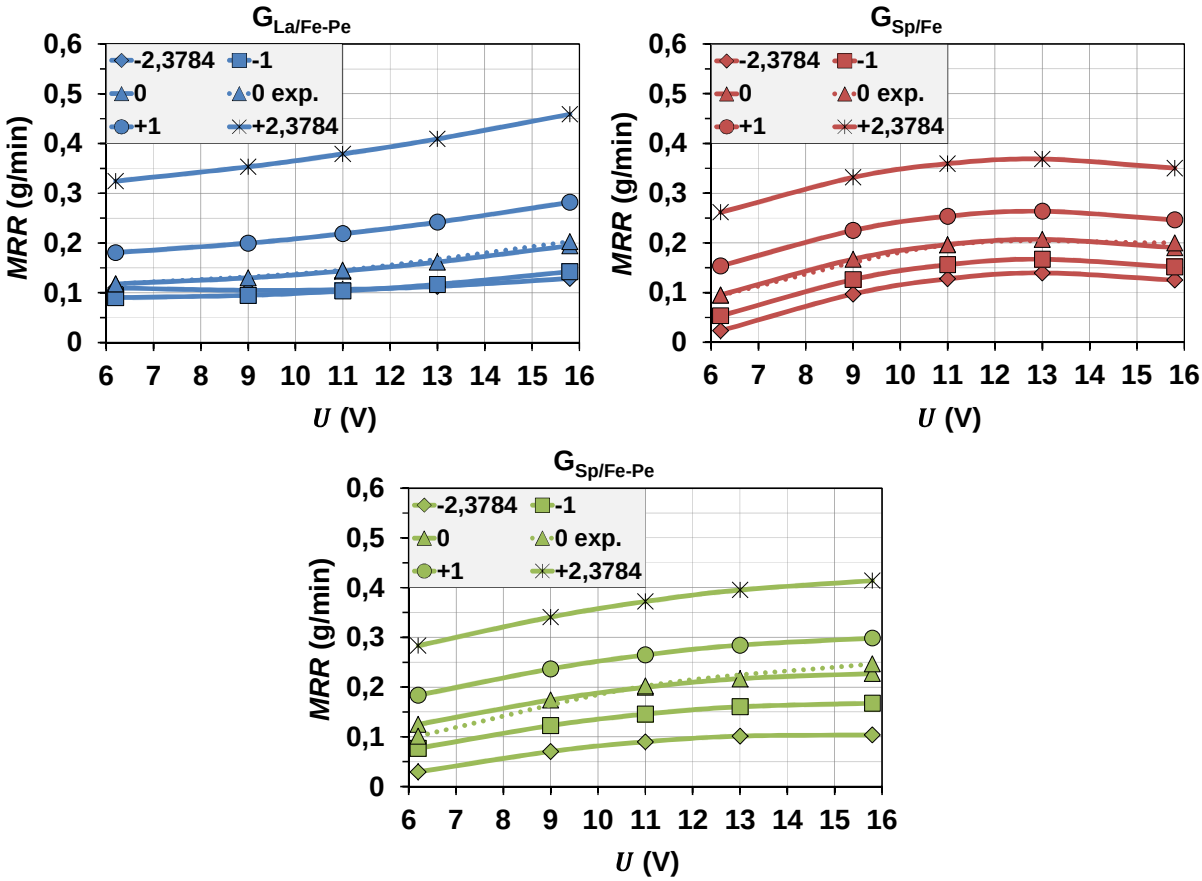


Abbildung 7-27: Einfluss der Spannung auf die Abtraggeschwindigkeit. Die anderen Parameter sind jeweils auf die eingegebenen Stufen eingestellt.

Bei $G_{Sp/Fe}$ führt jedoch ab ca. 13 V eine weitere Zunahme der angelegten Spannung zu einer Verminderung der Abtraggeschwindigkeit. Eine genaue Erklärung für dieses Verhalten kann aktuell nicht gegeben werden.

Letztendlich kann noch festgestellt werden, dass die Korrelation zwischen der Spannung und den anderen Prozessparametern für jeden Werkstoff mit steigender Stufe zunimmt, da der Abstand zwischen den jeweiligen stufenbedingten Verläufen

größer wird. Dies lässt sich durch die Kombination der Gleichungen Gl. 2.27 und Gl. 2.25 erklären:

$$v_A = t_{on} \cdot f \cdot V_{sp,exp} \cdot \frac{\sigma}{s} \cdot (U - U_{pol}) \qquad \text{(Gl. 7.5)}$$

Die Abhängigkeit der vertikalen Auflösegeschwindigkeit von den Stufen der anderen Prozessparameter geht eindeutig aus Gl. 7.5 hervor.

Einfluss der Pulsdauer

Den Einfluss der Pulsdauer auf die Abtraggeschwindigkeit der drei Gusseisenvarianten zeigt Abbildung 7-28. Bei $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ hängt der Einfluss der Pulsdauer von den anderen Parameterstufen ab, was auf eine starke Korrelation mit den anderen Prozessparametern schließen lässt. Bei niedrigen Stufen führt gemäß Gl. 7.5 eine lineare Erhöhung der Pulsdauer zu einer linearen Erhöhung der Abtraggeschwindigkeit. Bei der Stufe +1 bewirkt die Pulsdauer keine Änderung der Abtragrate mehr. Die maximale Auflösung der Matrix wird erreicht. Die Abtragrate bzw. die abgetragene Metallmenge wird an dieser Stelle nicht mehr von der Anzahl der elektrischen Ladungen, sondern von der Geschwindigkeit des Bildungs- und Abplatzprozesses der Oxidschicht und dem Herausfallen der Graphitpartikeln bestimmt. Die übrigen elektrischen Ladungen werden in Nebenreaktionen, vor allem Sauerstoff- und Oxidbildung im Elektrolyten, verbraucht. Dieses Verhalten bestätigt sich durch die Analyse der Stufe 2,3784. Durch Erhöhung der Pulsdauer und folglich der elektrischen Ladungen nimmt die Abtragrate ab. Die im Bearbeitungsspalt stattfindenden Nebenreaktionen nehmen derart zu, dass die Elektrolytspülung nicht mehr genügt, um alle Reaktionsprodukte während der Pulspausenzeit abzutransportieren.

Bei $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ herrscht ein linearer Zusammenhang zwischen der Pulsdauer und der Abtragrate, welcher leicht mit steigenden Faktorenstufen abnimmt. Eine Umkehrung der Abtragrate bei höheren Stufen wird bei diesem Werkstoff nicht beobachtet und lässt sich durch den geringeren Oberflächenbedeckungsgrad des Graphits und folglich die geringere Sauerstoffentwicklung erklären.

Bei $G_{Sp/Fe}$ dagegen kann keine eindeutige Interpretation des Abtragverhaltens in Abhängigkeit von der Pulsdauer gefunden werden.

Es wird eine schlechte Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment für $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ erhalten. Grund dafür stellt die zur Qualitätssteigerung des Modells vorgenommene Eliminierung des quadratischen Anteils für t_{on} dar. Die gesamte Modellqualität wurde zwar dadurch verbessert, jedoch wird das explizite Modellvorhersagevermögen für die Pulsdauer gemindert.

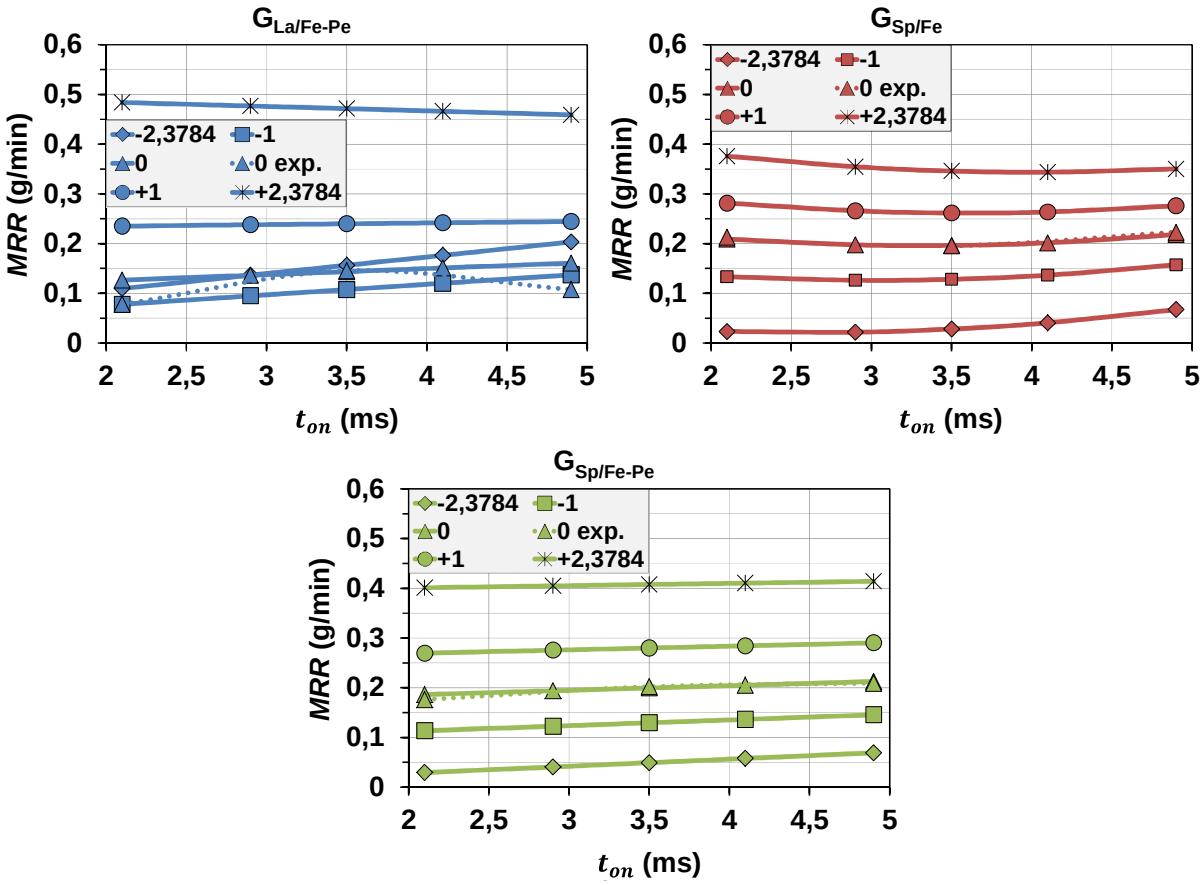


Abbildung 7-28: Einfluss der Pulsdauer auf die Abtraggeschwindigkeit. Die anderen Parameter sind jeweils auf die eingegebenen Stufen eingestellt.

Einfluss der Frequenz

Die Frequenz hat drei unterschiedliche, werkstoffspezifische Auswirkungen auf MRR (siehe Abbildung 7-29). Bei $G_{Sp/Fe-Pe}$ führt eine Änderung der Frequenz bei jeder Stufe zu einer minimalen Änderung der Auflösegeschwindigkeit. Diese Variation ist allerdings im Vergleich zu deren der anderen Materialien vernachlässigbar. Des Weiteren ergibt sich eine konstante stufenabhängige Verschiebung der Auflösegeschwindigkeit.

Bei $G_{Sp/Fe}$ sind zwei getrennte Verhalten zu differenzieren. Bei den zwei niedrigsten Stufen bewirkt eine Erhöhung der Frequenz einen schnelleren Abtrag. Aufgrund der höheren Frequenzen werden mehr Stromimpulse ausgelöst, wodurch mehr Ladungen im System fließen und dementsprechend mehr Material in einer festen Zeit abgetragen werden kann. Bei höheren Stufen wird ein gegenläufiges Verhalten festgestellt. Eine höhere Frequenz führt zu einer Abnahme der Abtragrate.

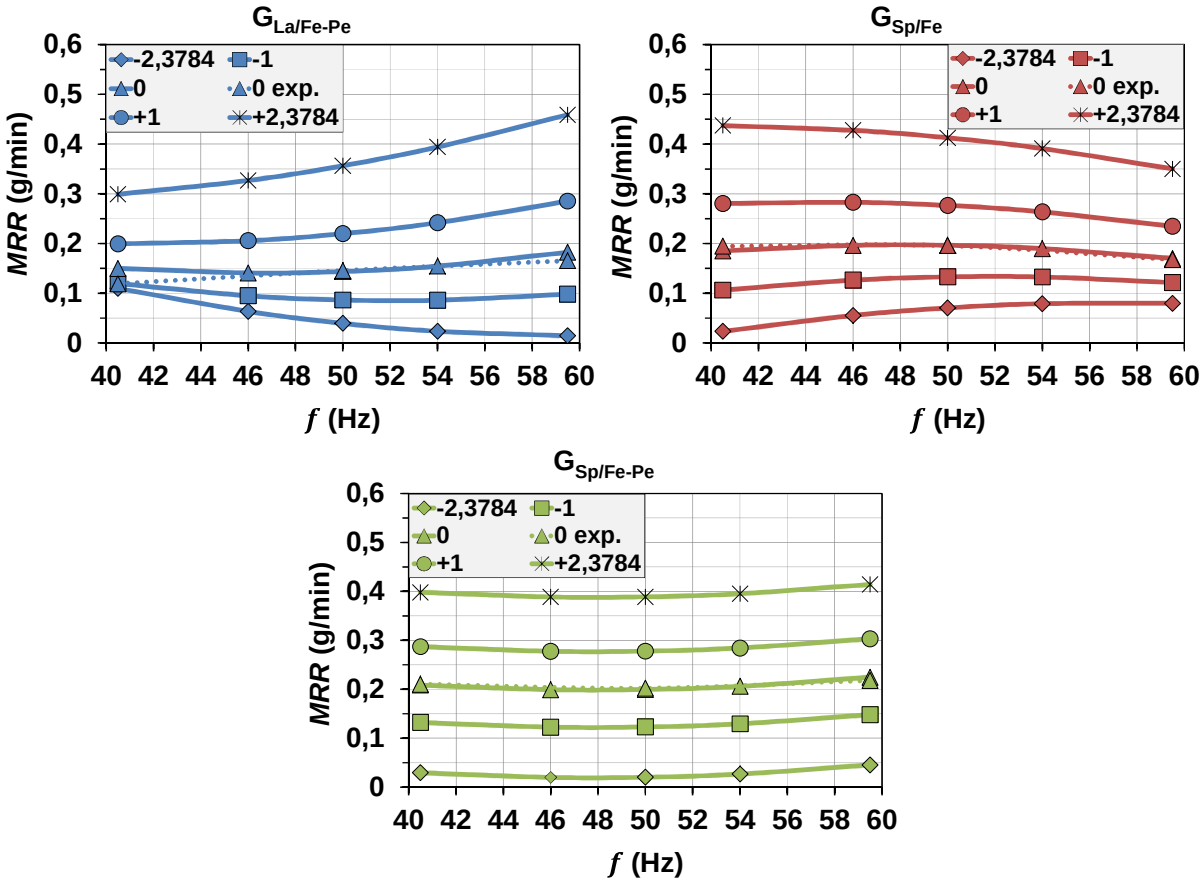


Abbildung 7-29: Einfluss der Frequenz auf die Abtraggeschwindigkeit. Die anderen Parameter sind jeweils auf die eingegebenen Stufen eingestellt.

Aufgrund der hohen Spannung und Vorschubgeschwindigkeit der Werkzeugelektrode wird bereits eine hohe Stromdichte generiert, welche zu einem starken Metallabtrag und folglich zu einem hohen Wert für MRR führt. Bei Erhöhung der Frequenz werden zunächst zusätzliche Stromimpulse ausgelöst, welche zu mehr Abtrag führen und somit den Bearbeitungsspalt mit Reaktionsprodukten überfüllen. Da die Frequenz aber höher und die Zeit für die Entfernung der Abtragprodukte kleiner ist, reicht die Spülung nicht mehr aus, um sämtliche abgetragenen Partikeln aus dem Bearbeitungsspalt zu transportieren. Die Partikeln verstopfen den Spalt und der Abtrag nimmt ab.

Bei $G_{La/Fe-Pe}$ wird ein umgekehrtes Verhalten beobachtet. Ab der Stufe 0 lösen eine Erhöhung der Frequenz und die damit verbundene Erhöhung der fließenden elektrischen Ladungen eine Erhöhung der Abtragrate aus. Entgegengesetzt führt die Steigerung der Frequenz bei den Stufen -1 und -α zu einer Abnahme der Auflösegeschwindigkeit. Dieses inverse Verhalten kann auf den Unterschied des eingestellten Druckes zwischen den jeweiligen Stufen zurückgeführt werden. Die im Abschnitt 7.2 gewonnenen Erkenntnisse haben einen sehr hohen Anteil an abtragunwirksamen Nebenreaktionen und insbesondere an Sauerstoffentwicklung nachgewiesen. Diese Sauerstoffblasen führen zu einer lokalen Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit und folglich zu einer Minderung des Metallabtrags. Durch einen höheren Druck werden diese entstehenden Gasblasen komprimiert, wodurch

die Leitfähigkeit weniger beeinträchtigt wird. Da der Bearbeitungsspalt bei lamellarem Gusseisen kleiner ist als bei sphäroidischem Gusseisen (Abschnitt 7.2.6), tritt dieses Phänomen bei dieser Varianten stärker hervor.

Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit

Die Effekte der Kathodengeschwindigkeit auf die Auflösegeschwindigkeit können der Abbildung 7-30 entnommen werden. Für alle Materialien wird ein ausgeprägtes nichtlineares gleichgerichtetes Variationsverhalten beobachtet. Mit steigender Geschwindigkeit der Werkzeugelektrode nimmt die Auflösung rasch zu. Dieser starke Zusammenhang zwischen Prozesseingangs- und -ausgangsgrößen stimmt zwar mit den Resultaten der ANOVA-Analysen überein, weicht zunächst von der in Gl. 2.21 definierten theoretischen linearen Beziehung ab. Diese Gleichung setzt allerdings optimale Prozessbedingungen voraus und berücksichtigt dementsprechend nicht den Wirkungsgrad der Auflösung. Unter realen Prozessbedingungen wird Gl. 2.21 für eine Bearbeitung unter Gleichgewichtsbedingungen folgendermaßen geändert:

$$v = \eta\,(J) \cdot V_{sp} \cdot J \qquad \text{(Gl. 7.6)}$$

Anhand der Ergebnisse der Wirkungsgraduntersuchungen (Abschnitt 7.2.5) wurde festgestellt, dass der Wirkungsgrad von der Stromdichte und dementsprechend von den eingestellten Prozessparametern abhängt. Die Abhängigkeit erklärt den nichtlinearen Zusammenhang zwischen v und MRR.

Der Einfluss der Faktorenstufen weist ebenfalls ein ähnliches Verhalten bei den drei Materialien auf. Eine höhere Stufe der Prozessparameter führt zu einer Erhöhung der Abtraggeschwindigkeit. Das Ausmaß der jeweiligen Erhöhung ist jedoch werkstoffspezifisch. Ein abweichendes Verhalten wird ausschließlich bei $G_{Sp/Fe}$ für die Stufe $+\alpha$ beobachtet. Eine Erklärung dafür kann anhand der vorhandenen Informationen nicht gegeben werden.

Letztendlich kann eine gute Übereinstimmung zwischen Modell- und Versuchsergebnissen festgestellt werden.

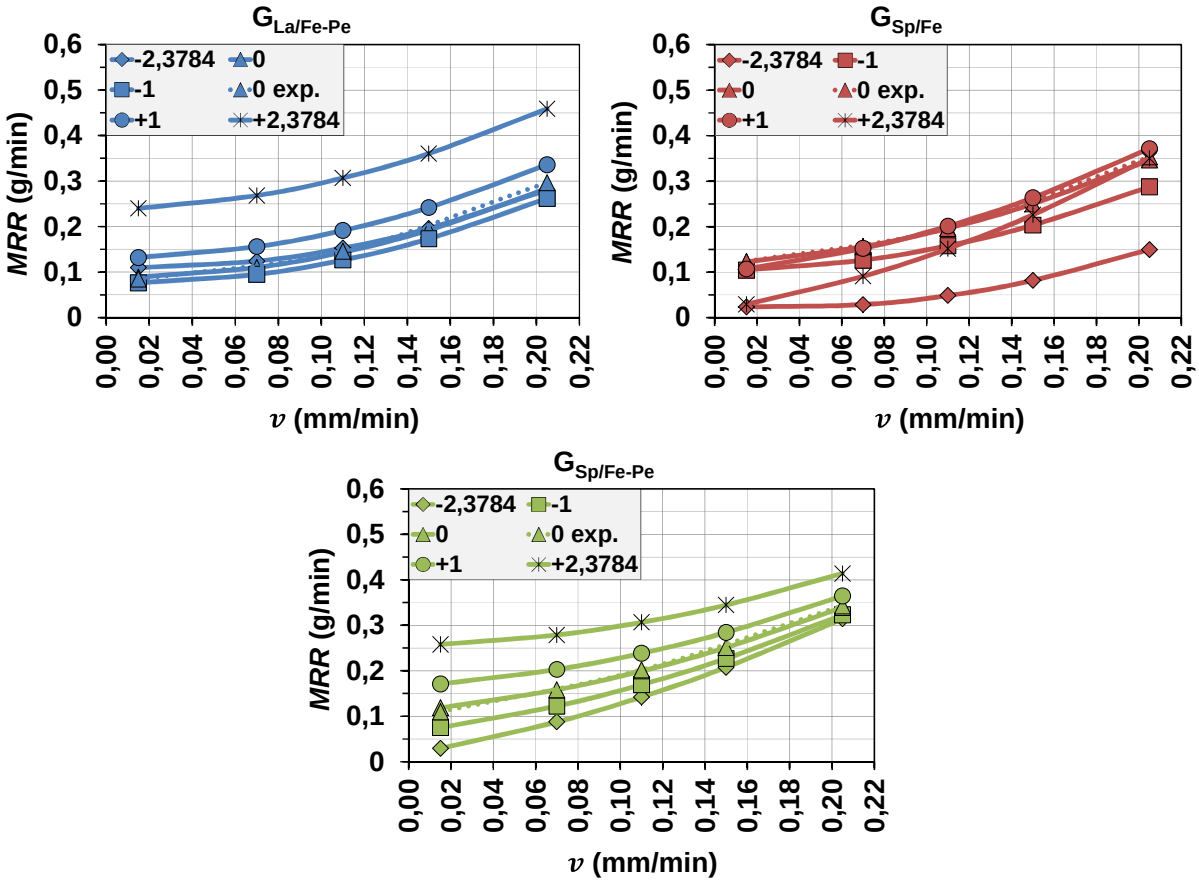


Abbildung 7-30: Einfluss des Vorschubs auf die Abtraggeschwindigkeit. Die anderen Parameter sind jeweils auf die eingegebenen Stufen eingestellt.

Einfluss des Elektrolytdruckes

Die Variation der Abtraggeschwindigkeit in Abhängigkeit von dem im Prozess herrschenden Elektrolytdruck (Abbildung 7-31) ist im Vergleich zu den Ergebnissen der Varianzanalyse (Anhang E) für lamellares Gusseisen sehr überraschend. Eine starke Abhängigkeit wird beobachtet, obwohl weder der lineare noch der quadratische Anteil dieser Variable statistisch signifikante Effekte aufweisen. Dieses Verhalten kann deshalb lediglich von der einzigen relevanten Wechselwirkung mit der Pulsdauer bedingt werden. Die Effekte der Wechselwirkungen werden im nächsten Abschnitt behandelt. Ferner besteht ebenfalls eine starke Korrelation zwischen dem Druck und den anderen Prozessparametern, da eine deutliche Stufenabhängigkeit erkennbar ist.

Die Variationsverläufe der sphäroidischen Gusseisenvarianten sind im Gegensatz zu denen von $G_{La/Fe-Pe}$ mit den Ergebnissen der Varianzanalysen konform. Für beide Werkstoffe bleibt die Abtragrate über den Druckbereich nahezu konstant. Da bei $G_{Sp/Fe}$ ausschließlich die Wechselwirkung mit der Spannung signifikant ist, sind diese Ergebnisse schlüssig. Bei $G_{Sp/Fe-Pe}$ sind jedoch sowohl der lineare als auch der quadratische Anteil von Bedeutung, was zunächst widersprüchlich ist. Bei genauerer Betrachtung der F-Werte kann aber festgestellt werden, dass sie die

Signifikanzgrenze nur leicht übertreffen. Die Signifikanz beider Anteile ist dadurch statistisch wohl gegeben, die Auswirkungen auf MRR sind jedoch beschränkt.

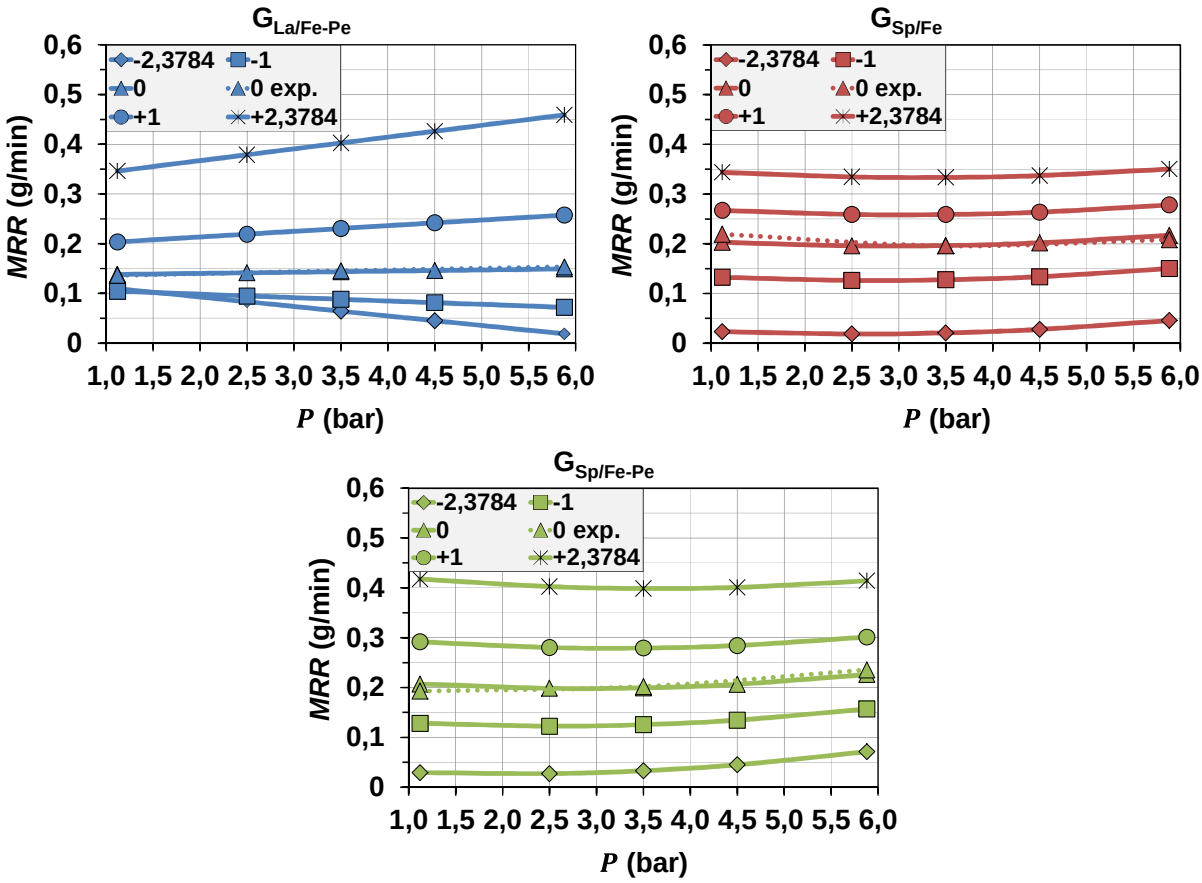


Abbildung 7-31: Einfluss des Drucks auf die Abtraggeschwindigkeit. Die anderen Parameter sind jeweils auf die eingegebenen Stufen eingestellt.

Einfluss der Wechselwirkungen

Für $G_{La/Fe-Pe}$ sind zwei Wechselwirkungen von Bedeutung: die Interaktion der Spannung mit der Vorschubgeschwindigkeit und die Interaktion der Pulsdauer mit dem Druck (siehe Abbildung 7-32).

Bei kleinen Spannungen wird eine Zunahme von MRR erst bei mittleren Vorschubgeschwindigkeiten erreicht. Dieser Anstieg setzt sich dann auf eine nichtlineare Weise fort. Bei hohen Spannungen wird eine Zunahme der Abtragrate bereits bei kleinen Geschwindigkeiten der Werkzeugelektrode erreicht. Der gleiche Effekt wird durch Einstellung der Vorschubgeschwindigkeit auf einen bestimmten Wert und Variation der Spannung bewirkt. Durch Einstellung der Vorschubgeschwindigkeit wird genau der gegenteilige Effekt bewirkt. Bei kleiner Geschwindigkeit führt die Erhöhung der Spannung kaum zu einer Änderung der Abtragrate und bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten wird eine nichtlineare Zunahme von MRR bei einer Spannungserhöhung erzielt. Dieses gegenläufige Verhalten kann aus der Kombination von Gl. 2.19, Gl. 2.21 und Gl. 2.25 sowie unter Berücksichtigung des Wirkungsgrades erklärt werden:

$$v = \eta \cdot \gamma \cdot V_{sp} \cdot \frac{\sigma}{s} \cdot (U - U_{pol}) \qquad \text{(Gl. 7.7)}$$

Aufgrund der Polarisationsspannung wirkt sich die Zunahme der angelegten Spannung bzw. der Vorschubgeschwindigkeit erst bei höheren Werten auf die Abtraggeschwindigkeit aus, da bei kleineren Werten die zusätzliche zugeführte Energie weitestgehend für abtragunwirksame Reaktionen verbraucht wird. Der nichtlineare Zusammenhang ist dabei dem Wirkungsgrad zuzuordnen.

Die Wechselwirkung von Pulsdauer und Druck wurde zwar in der Varianzanalyse als statistisch signifikant bewertet, allerdings entspricht die maximale Variation von MRR über den gesamten Bereich der zwei Parameter nur 0,06 g/min, was im Vergleich zu den bei der Wechselwirkung Spannung/Vorschubgeschwindigkeit erreichten 0,20 g/min eher klein ausfällt (siehe Abbildung 7-32). Das Konturdiagramm verdeutlicht einen starken nichtlinearen Zusammenhang zwischen Pulsdauer und Druck. Die höchste Abtragrate wird bei gleichzeitiger Maximierung beider Parameter erreicht. Der Grund dafür wurde bereits in den vorherigen Abschnitten erläutert. Bei $G_{La/Fe-Pe}$ wird die Sauerstoffentwicklung aufgrund des Oberflächenbedeckungsgrades der Graphitlamellen gefördert. Bei längerer Pulsdauer wird mehr Material abgetragen und mehr Sauerstoff generiert. Um dieser Generierung entgegenzuwirken wird der Druck in der Elektrolytlösung erhöht, um eine Kompression der Gasblasen zu erreichen und somit die Beeinträchtigung der lokalen Leitfähigkeit zu limitieren.

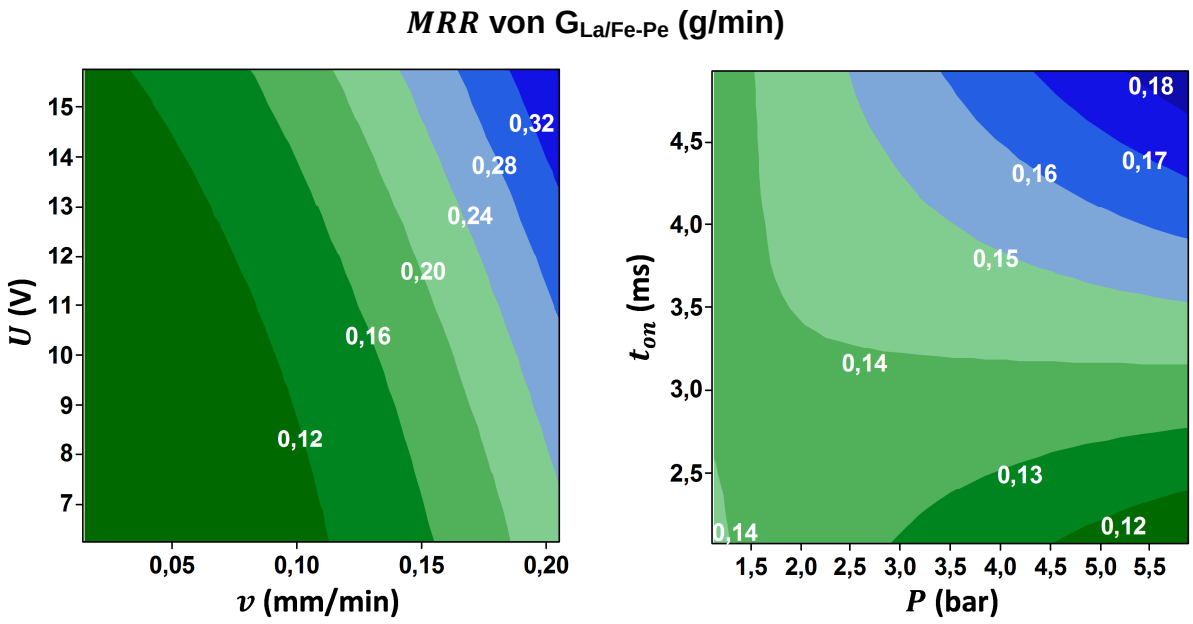


Abbildung 7-32: Konturdiagramme der signifikanten Wechselwirkungen auf MRR für $G_{La/Fe-Pe}$. Bei dem Konturdiagramm sind jeweils die anderen Parameter auf die Stufe 0 eingestellt.

Für $G_{Sp/Fe}$ stellt die Wechselwirkung von Spannung und Vorschub (siehe Abbildung 7-33) die einzige signifikante Prozessparameterinteraktion dar. Bei $G_{La/Fe-Pe}$ wird beim Festhalten der Spannung die gleiche Beeinflussung der Abtragrate durch die Vorschubgeschwindigkeit beobachtet. Beim Konstanthalten der Vorschubgeschwindigkeit zeigt sich jedoch ein anderes Verhalten. Bei hohen

Vorschubgeschwindigkeiten führt eine Spannungszunahme auch zu einer nichtlinearen Steigerung der Abtragrate, bei niedrigen Werten für den Vorschub wird allerdings eine schnellere Auflösung bei mittleren Spannungswerten erreicht. Große Spannungen führen erneut zu einer langsameren Auflösung.

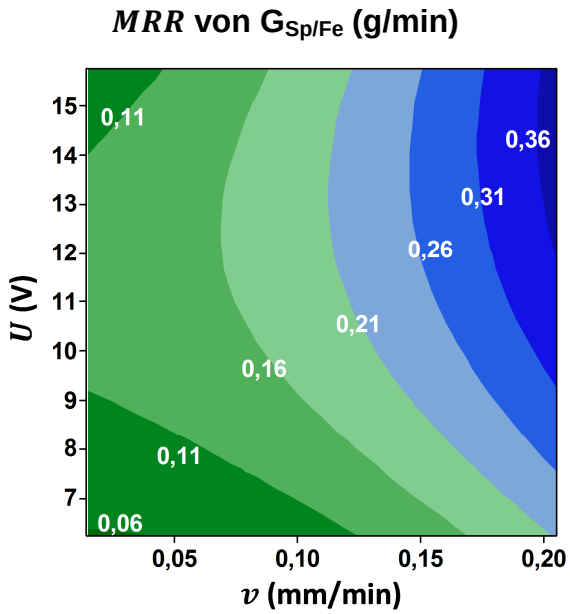


Abbildung 7-33: Konturdiagramm der signifikanten Wechselwirkungen auf MRR für $G_{Sp/Fe}$. Bei dem Konturdiagramm sind jeweils die anderen Parameter auf die Stufe 0 eingestellt.

Die Kombination von Pulsdauer und Vorschubgeschwindigkeit wird bei $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ als signifikante Wechselwirkung bewertet. Das entsprechende Konturdiagramm ist in Abbildung 7-34 gezeigt. Äußerst bemerkenswert ist das Ergebnis, dass diese Interaktion eigentlich einseitig gerichtet ist und lediglich ein Parameter den anderen beeinflusst. Unabhängig von der eingestellten Pulsdauer wird durch Zunahme der Vorschubgeschwindigkeit eine Erhöhung von MRR erzielt. Beim Festlegen von v werden zwei getrennte Bereiche für Pulsdauervariationen beobachtet. Von kleinen bis mittleren v-Werten wird eine schnellere Auflösung durch eine Erhöhung der Pulsdauer erzielt. Ab mittleren Vorschubwerten hat die Pulsdauer keinen Effekt mehr auf die Geschwindigkeit des Abtragmechanismus. Hierfür kann anhand der vorliegenden Informationen keine genaue Ursache identifiziert werden. Dieses Variationsverhalten bedarf näherer Untersuchungen.

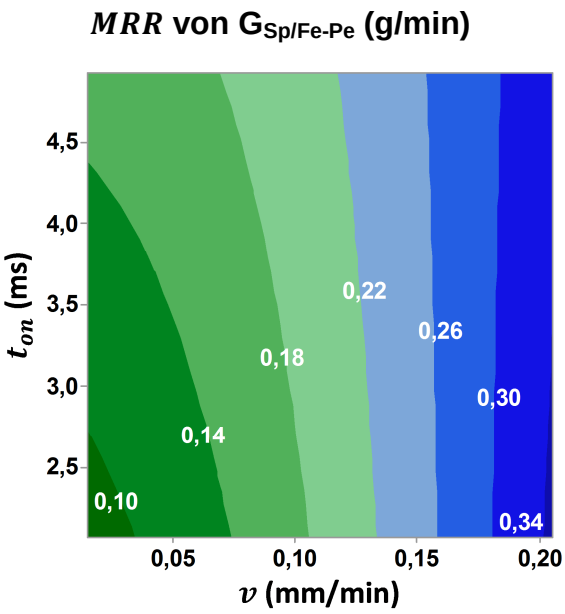


Abbildung 7-34: Konturdiagramm der signifikanten Wechselwirkungen auf MRR für $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$. Bei dem Konturdiagramm sind jeweils die anderen Parameter auf die Stufe 0 eingestellt.

7.3.1.5. Ermittlung der größten prozessparameterbedingten Auflösegeschwindigkeit

Mithilfe der entwickelten Modelle können die für die untersuchten Parameterbereiche zutreffenden größten werkstoffspezifischen Auflösegeschwindigkeiten ermittelt werden. Dafür wird zunächst eine partielle Ableitung nach einzelnen Modellparametern durchgeführt. Da es sich bei den im Abschnitt 7.3.1.3 aufgeführten Gleichungen um Polynome handelt, ist diese mathematische Vorgehensweise gerechtfertigt. Daraus ergibt sich dieses zu lösende Gleichungssystem:

$$\left(\frac{\partial MRR}{\partial x_i}\right)_{i=1;\ldots;5} = 0 \qquad \text{(Gl. 7.8)}$$

Es kann aber durchaus vorkommen, dass kein mathematisches Optimum in dem untersuchten Parameterbereich zu finden ist. In diesem Fall wird die maximale Abtraggeschwindigkeit durch einen numerischen Rechenalgorithmus [Min16] ermittelt. Die jeweilige maximale Abtraggeschwindigkeit der untersuchten Materialien sowie die entsprechenden Bearbeitungsparameter sind in Tabelle 7-9 gegeben. Die berechneten Werte werden mit den experimentell ermittelten Werten verglichen.

Tabelle 7-9: Maximal erreichbare Abtraggeschwindigkeit (berechnet und gemessen) der jeweiligen Werkstoffe und deren entsprechenden Bearbeitungsparameter

Werkstoff	U **(V)**	t_{on} **(ms)**	f **(Hz)**	v **(mm/min)**	P **(bar)**	MRR **(g/min)**	$\widehat{MRR}$ **(g/min)**
$G_{La/Fe-Pe}$	15,8	2,1	59,5	0,205	5,88	0,4507	0,4839
$G_{Sp/Fe}$	15,8	4,9	40,5	0,205	1,12	0,4781	0,4947
$G_{Sp/Fe-Pe}$	15,8	4,9	59,5	0,205	1,12	0,4370	0,4178

Die Ergebnisse zeigen auch hier eine gute Übereinstimmung zwischen Modell- und Versuchsergebnissen. Die relative Abweichung beträgt 3,4 % für $G_{La/Fe-Pe}$, 3,7 % für $G_{Sp/Fe}$ und 7,4 % für $G_{Sp/Fe-Pe}$. Die höchsten Abtragraten werden bei maximaler Spannung und Vorschubgeschwindigkeit erreicht, was mit der entwickelten Theorie übereinstimmt. Dadurch wird die Anzahl der Ladungsträger maximiert. Beide sphäroidischen Gusseisenvarianten erreichen ihr Maximum für denselben Parametersatz. Da sowohl die Ergebnisse der Untersuchungen zu den werkstoffbedingten Auflöseeigenschaften als auch die Resultate zu den parameterbedingten Auflöseeigenschaften ähnliche Verhalten für diese Materialien nachgewiesen haben, erscheint dieser Befund plausibel.

Die maximal erzielbare Auflösegeschwindigkeit ist für die drei Gusseisenwerkstoffe nahezu identisch. Der größte Unterschied liegt unter 10 %. Dieses Ergebnis stimmt mit den Erkenntnissen der Charakterisierung des Auflöseprozesses und der Auflöseeigenschaften überein (siehe Absatz 7.2). Das spezifische Abtragvolumen ist bei $G_{Sp/Fe-Pe}$ zwar ca. zweimal größer als bei $G_{La/Fe-Pe}$ und ca. anderthalb mal größer als bei $G_{Sp/Fe}$ (siehe Abbildung 7-15) jedoch ist der dafür notwendige Strom ebenfalls zweimal bzw. anderthalb mal größer (siehe Abbildung 7-5).

Durch dieses Resultat wird wiederholt die besondere Bedeutung und Stärke einer multidimensionalen Analyse verdeutlicht, um die Effekte der Prozessparameter unter Berücksichtigung sämtlicher Korrelationen und Wechselwirkungen korrekt zu bestimmen.

7.3.2 Globale Sensitivitätsanalyse

7.3.2.1. Vorbemerkung

Anhand der oben erhaltenen Modellierungen konnten die jeweiligen Einflüsse der Prozessparameter und Wechselwirkungen auf die Abtragrate bestimmt werden. Beim realistischen PECM-Prozess lassen sich jedoch Parameter und Wechselwirkungen nicht gleichzeitig bzw. unabhängig voneinander einstellen. Bei der Festlegung einer Prozessvariablen werden deren Wechselwirkungen mit anderen Parametern unmittelbar beeinflusst. Für eine adäquate Auswahl der Bearbeitungsparameter werden aber Informationen zu den gesamten Einflüssen – Parameter und jeweiliger Anteil an den Wechselwirkungen – benötigt. Diese Informationen sollen im Folgenden unter Verwendung der eFAST-Methodik gewonnen werden.

7.3.2.2. Auswahl der Berechnungsparameter

Die Berechnung der Sensitivitätsindizien wurde mithilfe des technischen Berechnungsprogramms Wolfram Mathematica 10 programmiert und durchgeführt. Die detaillierte Beschreibung der Programmierung kann [Cai14] entnommen werden. Wie bereits in 4.2.3.2 und 4.2.3.3 aufgeführt, basiert die eingesetzte Sensitivitätsmethode auf einer Fourier-Analyse der Modelle. Die richtige Auswahl der Frequenzen spielt diesbezüglich eine entscheidende Rolle. Die unter Gl. 4.27, Gl. 4.28 und Gl. 4.40 aufgeführten Bedingungen müssen zwingend erfüllt werden, um aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen. Für die Auslegung der Frequenzen soll eine Abwesenheit von Interferenzen bis zur vierten harmonischen Schwingung (M=4) sichergestellt werden [Sal99]. Die ausgewählten Frequenzen für die jeweiligen Prozessparameter sind in Tabelle 7-10 zusammengefasst.

Tabelle 7-10: Verwendete Frequenzen für die eFAST-basierte Sensitivitätsanalyse von MRR

	U	t_{on}	f	v	P
ω_i (Hz)	11	21	27	35	41
$\omega_{i'}$ (Hz)	1	2	3	4	5

Somit ergeben sich insgesamt 329 Diskretisierungspunkte pro Phasenverschiebungssatz $\left(\varphi_1^h, \ldots, \varphi_k^h\right)$, wodurch eine sehr gute Schätzung der Fourier-Koeffizienten pro Phasenverschiebungssatz gewährleistet wird [Sal99]. Die Anzahl der notwendigen Phasenverschiebungssätze muss noch bestimmt werden. Um eine für die korrekte Berechnung der Sensitivitätsindizien ausreichende Anzahl sicherzustellen, wird für jedes Material bzw. jedes entwickelte Modell eine Konvergenzanalyse durchgeführt. Die Anzahl N_r der Phasenverschiebungssätze wird

zwischen 0 und 1.500 variiert. Drei Beispielverläufe sind in Abbildung 7-35 dargestellt. Die größte relative Abweichung ΔS_i zwischen dem absoluten maximalen Sensitivitätsindiz $S_{i,max}$ und dem Sensitivitätsindiz nach Konvergenz $S_{i,end}$ wurde berechnet. Die Ergebnisse ausgewählter Beispiele sind in Tabelle 7-11 zu finden.

Tabelle 7-11: Ergebnisse der Konvergenzanalyse für einige ausgewählte Prozessparameter

Indiz	$S_{i,max}$	$S_{i,end}$	ΔS_i (%)
S_U ($G_{La/Fe-Pe}$)	0,105461	0,104988	0,45%
S_{ton} ($G_{Sp/Fe}$)	0,005970	0,005967	0,05%
S_v ($G_{Sp/Fe-Pe}$)	0,778848	0,778787	0,01%

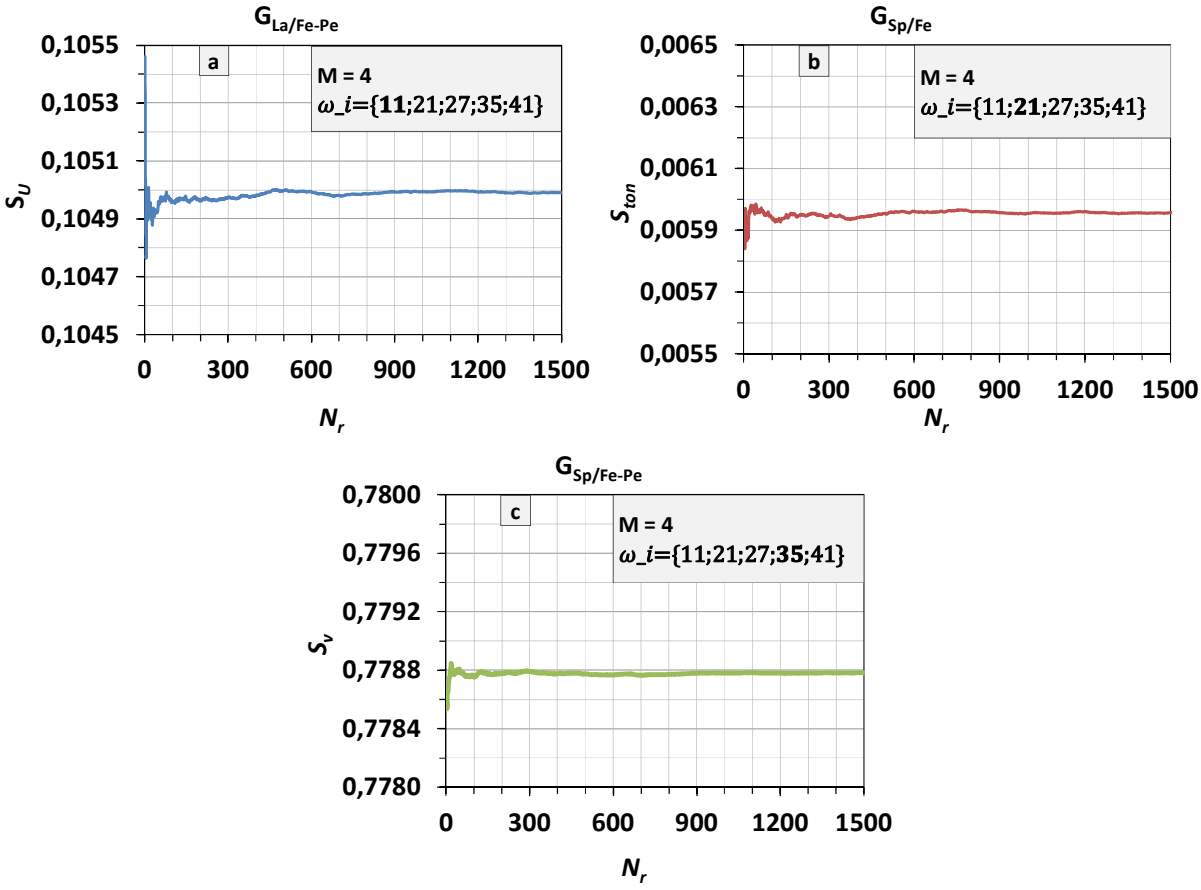


Abbildung 7-35: Konvergenzanalyse einiger Sensitivitätsindizien: S_U für $G_{La/Fe-Pe}$ (a); S_{ton} für $G_{Sp/Fe}$ (b) und S_v für $G_{Sp/Fe-Pe}$ (c)

Die Ergebnisse weisen eine vernachlässigbare relative Abweichung auf. Den Graphiken nach beschränken sich die absoluten Abweichungen auf die dritten bis vierten Dezimalstellen. Daraus lässt sich schließen, dass bereits wenige Phasenverschiebungssätze ausreichen, um eine aussagekräftige Berechnung der Sensitivitätsindizien zu erzielen. In solchen Fällen geben Saltelli et al. [Sal99] einen von ω_{max} und N_s abhängigen Richtwert für die Festlegung von N_r. Für die nachfolgende Berechnung der linearen und globalen Sensitivitätsindizien kommen zwei Phasenverschiebungssätze zur Verwendung. Die einzelnen

Phasenverschiebungen werden im Rechenalgorithmus von einem in Mathematica vorhandenen Zufallsgenerator generiert.

7.3.2.3. Sensitivitätsindizien und Prozessauslegung

Die Ergebnisse der globalen Sensitivitätsanalysen für die untersuchten Gusseisenmaterialien sind in Abbildung 7-36 dargestellt.

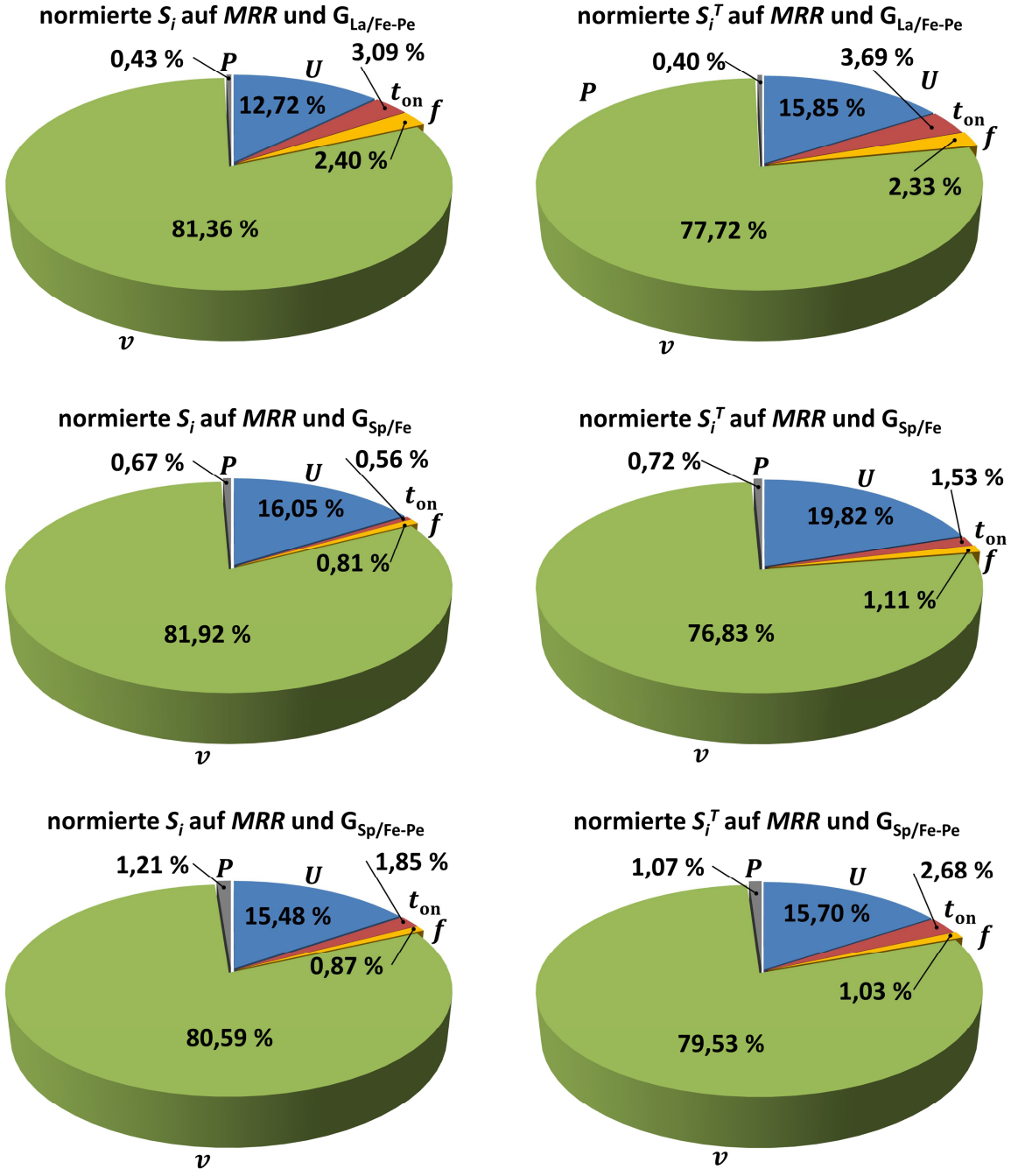


Abbildung 7-36: Mit eFAST berechnete normierte Sensitivitätsindizien – erster Ordnung (links) und total (rechts) – der Abtragrate für die untersuchten Werkstofflegierungen

Die Auswertung der Diagramme zeigt geringfügige Unterschiede zwischen den berechneten Sensitivitätsindizien erster Ordnung und den totalen Sensitivitätsindizien. Daraus lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass maßgeblich die linearen und quadratischen Anteile eines Parameters die Auflösegeschwindigkeit der drei Werkstoffe beeinflussen. Auch wenn signifikante Wechselwirkungen festgestellt wurden, tragen sie in erster Linie nicht wesentlich zur Variation der Ausgangsvariablen bei.

Die totalen Sensitivitätsindizien sind für die drei Gusseisenvarianten nahezu identisch. Eine kleine Abweichung von ca. 4 % kann zwar für die Spannung bei $G_{Sp/Fe}$ festgestellt werden, jedoch ändert diese Diskrepanz nichts an den Gesamtverhalten. Gleiche bzw. ähnliche Indizien bei einzelnen Werkstoffen sind ein Indikator dafür, dass auch wenn andere Effekte auf die Abtraggeschwindigkeit erzielt werden, die Prozessparameter im gleichen Umfang die Abtraggeschwindigkeit beeinflussen.

Die Vorschubgeschwindigkeit der Werkzeugelektrode ist mit ca. 80 % die wichtigste Größe für die Auslegung der Bearbeitungsgeschwindigkeit. Mit ca. 15 % bis 20 % ist die angelegte Spannung für die gezielte Auslegung des PECM-Prozesses von Bedeutung. Mit relativen Einflüssen unter 4 % sind hingegen Pulsdauer, Frequenz und Druck für die Auslegung der Bearbeitungsgeschwindigkeit weniger entscheidend. Diese Parameter sollten eher für die Sicherstellung der Prozessstabilität oder die Optimierung einer anderen Zielgröße (siehe Kapitel 8) optimiert werden.

7.4 Erkenntnisse zur PECM-Auflösung

7.4.1 Werkstoffbedingte Einflüsse

Die durchgeführten Analysen lassen folgende Schlüsse in Bezug auf die werkstoffbedingten Einflüsse zu:

- die Phasenstruktur der Werkstoffe verfügt über einen direkten Einfluss auf die Amplitude des im Prozess fließenden Stromes. Lamellengraphit führt zu den höchst beobachteten Strömen, während Perlit eher die Stromamplitude mindert. Diese Ergebnisse sind konform mit den in Kapitel 6 ermittelten elektrochemischen Werkstoffeigenschaften,
- aufgrund der elektrochemischen Inertheit der Graphiteinschlüsse ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Stromdichte und Metallabtrag erst ab einer bestimmten werkstoffspezifischen Stromdichte,
- bei der Auflösung bilden sich zwei unterschiedliche poröse Oxidschichten an der Eisenoberfläche der Materialien. Die untere Schicht, welche direkt mit dem Werkstück in Kontakt steht, besteht aus einer Mischung von Oxiden,

Hydroxiden und Oxyhydroxiden. Die obere Schicht besteht aus einem reinen Oxid. Die Art des Oxids hängt von den während der Auflösung vorliegenden Oxidationsbedingungen bzw. der Sauerstoffentwicklung ab. Bei lamellarem Gusseisen wird Fe_2O_3 gebildet, während bei sphäroidischen Gusswerkstoffen Fe_3O_4 entsteht,

- die entstehenden Oxidschichten sind sehr instabil. Während der Auflösung finden bei diesen Schichten alternierende Bildungs- und Abplatzvorgänge statt,
- die Auflösung beginnt erst ab einer Mindeststromdichte. Diese Durchtrittstromdichten sind allerdings im Falle von Gusseisen äußert klein und werden bei industriellen Fertigungsprozessen immer überschritten,
- die elektrochemische Auflösung beginnt bevorzugt an Graphit/Eisen-Grenzen und Korngrenzen,
- für die PECM-Auflösung von Gusseisenwerkstoffen in $NaNO_3$-Elektrolyten kann eine Klassifizierung nach Typ A festgestellt werden. Das globale Auflöseverhalten ist aktiv, allerdings können aufgrund der Oxidschichtbildung lokale Passiv- bzw. Transpassivzustände erreicht werden.

7.4.2 Prozessparameterbedingte Einflüsse

Bezüglich der prozessparameterbedingten Einflüsse lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- durch die multidimensionale Analysemethode der statistischen Versuchsplanung wurden aussagekräftige Modelle für die Auflösegeschwindigkeit der jeweiligen Werkstoffe entwickelt,
- durch die Varianz- und Sensitivitätsanalyse konnten statistisch signifikante Prozessparameter und Wechselwirkungen bestimmt werden. Die Effekte dieser Prozessvariablen auf MRR wurden ausführlich quantifiziert. Aus diesen Ergebnissen wurden Hinweise für die Prozessauslegung formuliert,
- für die drei Werkstoffe stellen Vorschubgeschwindigkeit und Spannung die stärksten Einflussgrößen dar,
- Pulsdauer, Frequenz und Druck haben einen geringfügigen Effekt auf die Geschwindigkeit des Metallabtrags und sollten zur Sicherstellung der Prozessstabilität bzw. Optimierung anderer Prozesszielgrößen benutzt werden,
- die maximal mögliche Auflösegeschwindigkeit der jeweiligen Werkstoffe wurde für den festgelegten Parameter- bzw. Versuchsbereich ermittelt.

KAPITEL 8

Oberflächenausbildung

8.1 Ziele

In diesem Kapitel soll eine Analyse der werkstoff- und prozessbedingten Einflüsse der Bearbeitung auf die Oberflächenausbildung unter PECM-Bedingungen in $NaNO_3$-Elektrolyten erfolgen. Die erzeugte Oberflächengüte stellt eine intrinsische Grenze für erreichbare Bearbeitungsgenauigkeiten dar und wird somit als Kenngröße herangezogen, um die Fertigungspräzision bei PECM von Gusseisenlegierungen zu ermitteln und zu bewerten. Die Experimente werden in sauren, neutralen und alkalischen Elektrolyten durchgeführt, um die Auswirkungen einer pH-Variation auf die Auflöseeigenschaften zu ermitteln.

Für diese Experimente wird die in 4.1.4.2 dargestellte innengespülte Vorrichtung mit der entsprechenden Probengeometrie verwendet. Die Eignung dieser Messapparatur für die geplanten Untersuchungen wurde bereits in Kapitel 5 erläutert.

Das Kapitel ist in zwei Abschnitte geteilt:

- im ersten Abschnitt werden elektrochemische Grundlagenuntersuchungen durchgeführt, um erste qualitative Aussagen über die Oberflächenausbildung unter PECM-Bedingungen zu treffen. Die Auswirkung der strukturellen Werkstoffeigenschaften auf die ausgebildete Oberflächenbeschaffenheit steht im Fokus der Experimente,
- basierend auf den gewonnenen Ergebnissen wird im zweiten Abschnitt der jeweilige Einfluss der Prozessparameter auf die Oberflächenrauheit anhand statistischer Versuchsplanung und Sensitivitätsanalyse ermittelt.

8.2 Charakterisierung der werkstoffbedingten Oberflächenausbildung

8.2.1 Versuchsbedingungen

Für die elektrochemischen Charakterisierungen der werkstoffbedingten Oberflächenausbildung unter PECM-Bedingungen wird der erhaltene arithmetische Mittenrauwert der Probenoberfläche in Abhängigkeit von der angelegten Stromdichte untersucht. Weshalb übliche zur Bewertung von Oberflächenzuständen aussagekräftigere Oberflächenkenngrößen wie R_z und R_t im Falle von Gusseisenwerkstoffen ausscheiden, wurde bereits in 5.3.2.2 besprochen. Wie bereits in Abschnitt 7.2.1 beschrieben wurde, kann die Stromdichte an der eingesetzten PECM-Anlage nicht direkt eingestellt, sondern muss über die zur Verfügung stehenden einstellbaren Prozessparameter angepasst werden. Wie bereits in Kapitel 7 erläutert wird die Stromdichte über die Vorschubgeschwindigkeit der Werkzeugelektrode eingestellt, um Änderungen der Reaktionsmechanismen bzw. der Auflösebedingungen zu vermeiden. Ergebnisse des vergangenen Kapitels haben bereits gezeigt, dass die sich entwickelte Stromdichte stark von der Phasenzusammensetzung der Materialien abhängt und folglich unterschiedliche werkstoffspezifische Vorschubgeschwindigkeiten notwendig sind, um den gleichen Stromdichtebereich abzudecken. Die für die Untersuchungen benutzten Vorschubgeschwindigkeiten sind in Tabelle 8-1 zu finden. Der Gleichgewichtsspalt für einzelne Bedingungen wurde im Vorfeld ermittelt und wird als Anfangsspalt für die Untersuchungen definiert. Sämtliche anderen Prozessparameter bleiben konstant und sind in Tabelle 8-2 zusammengefasst.

Tabelle 8-1: Vorschubgeschwindigkeit für die jeweiligen Materialen

Symbol	Vorschubgeschwindigkeit v (mm/min)
$G_{La/Fe-Pe}$	0,01 bis 0,10 in 0,01 Schritt
$G_{Sp/Fe}$	0,01 bis 0,25 in 0,02 Schritt
$G_{Sp/Fe-Pe}$	0,01 bis 0,25 in 0,02 Schritt

Tabelle 8-2: Konstante Prozessparameter

Symbol	Parameter	Wert
U	Spannung	9 V
t_{on}	Pulsdauer	5 ms
f	Frequenz	50 Hz
P	Druck	3,50 bar

Für die korrekte Analyse der Oberflächenrauheit muss ebenfalls sichergestellt werden, dass die entstehende Oberflächenbeschaffenheit ausschließlich auf die Bearbeitung bzw. den Metallabtrag und keineswegs auf andere Randbedingungen (z.B. auf den durch die Vorbearbeitung bedingten Oberflächenzustand) zurückzuführen ist. Der Einfluss der Vorbearbeitung wurde bereits in Kapitel 5 Abschnitt 5.3.2.2 diskutiert und hat sich als nicht zutreffend erwiesen. Dies erfordert allerdings eine ausreichende Bearbeitung bzw. minimale aufgelöste Abtragmenge. Für die Untersuchungen wird daher keine definierte Bearbeitungszeit bestimmt, sondern eine feste Bewegung der Werkzeugelektrode vorgegeben. Der Bearbeitungsprozess dauert so lange, bis die Kathode sich 0,5 mm in Richtung des Werkstückes bewegt hat.

Die Rauheitsmessungen fanden entsprechend der internationalen Norm [DIN10] statt. Um die Aussagekraft der Messungen zu sichern und den Einfluss lokaler Oberflächenfehler zu mindern, werden für jede Probe bzw. Untersuchung vier Rauheitsmessungen durchgeführt. Die Messstrecken sind zueinander jeweils um 90° gedreht (siehe Abbildung 8-1).

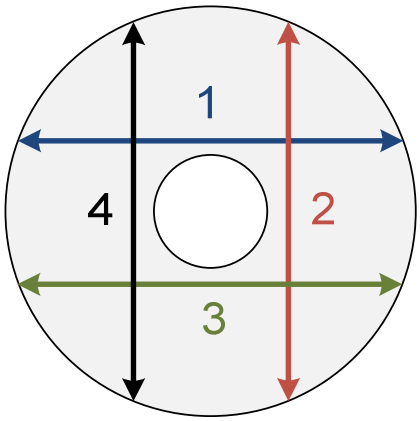


Abbildung 8-1: Anzahl der Messungen und Messstellen für die Rauheitsuntersuchungen

8.2.2 Qualitative Charakterisierung der Oberflächenausbildung

In Kapiteln 6 und 7 wurde ausführlich erläutert, inwiefern die einzelnen Phasen der Gusseisenlegierungen die elektrochemische Auflösung beeinflussen und je nach eingestellter Stromdichte bzw. Prozessparameter sich unterschiedliche Auflöseeigenschaften ergeben. Basierend auf diesen Ergebnissen, kann sinnvoller Weise vermutet werden, dass sich aufgrund der variierenden Auflösebedingungen verschiedene Oberflächenzustände ausbilden können, welche folglich zu unterschiedlichen Rauheiten führen.

In einer ersten Versuchsreihe wurde eine qualitative, visuelle Beobachtung und Bewertung des Oberflächenzustandes nach PECM-Bearbeitung unter verschiedenen angelegten Stromdichten durchgeführt. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Ergebnisse sind in Abbildung 8-2 dargestellt.

Anhand dieser Bilder können bereits erste Erkenntnisse zu der sich während der Bearbeitung ergebenden Oberflächenbeschaffenheit gewonnen werden. Für $G_{La/Fe-Pe}$ wird für jeden eingestellten pH-Wert der Elektrolytlösung ein ähnlicher Oberflächenzustand beobachtet. Ein signifikanter Unterschied in der Helligkeit der bearbeiteten Probenoberflächen kann nicht beobachtet werden. Die Stromdichte scheint auch keine besonders ausgeprägten Effekte auf die Oberflächenrauheit zu besitzen. Eine leichte Verbesserung der Oberflächenqualität kann bei mittleren Stromdichten (0,4 A/mm² und 0,6 A/mm²) zwar leicht erkannt, eine genaue Aussage jedoch nicht getroffen werden.

Bei $G_{Sp/Fe}$ lassen die Bilder eindeutigere Aussagen zu. Bei niedrigen Stromdichten wird eine dunkle Oberfläche durch die Bearbeitung erzielt, was grundsätzlich auf eine schlechte Oberflächengüte hindeutet. Mit steigender angelegter Stromdichte wird die erzielte Oberfläche umso heller und schärfer, je mehr die Oberflächenrauheit reduziert wurde. Beim Vergleichen der lichtmikroskopischen Aufnahmen für die drei pH-Bereiche konnte kein signifikanter Unterschied zwischen den Proben festgestellt werden. Der pH-Wert der Elektrolytlösung scheint bei diesem Material keinen Einfluss zu haben.

Bei $G_{Sp/Fe-Pe}$ werden ähnliche Ergebnisse wie bei $G_{Sp/Fe}$ erhalten. Bei kleinen Stromdichten werden dunkle Oberflächen beobachtet. Bei einer Zunahme der Stromdichte wird die erzielte Oberfläche durchgängig heller und lässt dementsprechend auf eine Verbesserung der Oberflächenrauheit zurückschließen. Eine pH-Abhängigkeit der Oberflächenqualität kann für diesen Werkstoff ebenfalls nicht beobachtet bzw. erkannt werden.

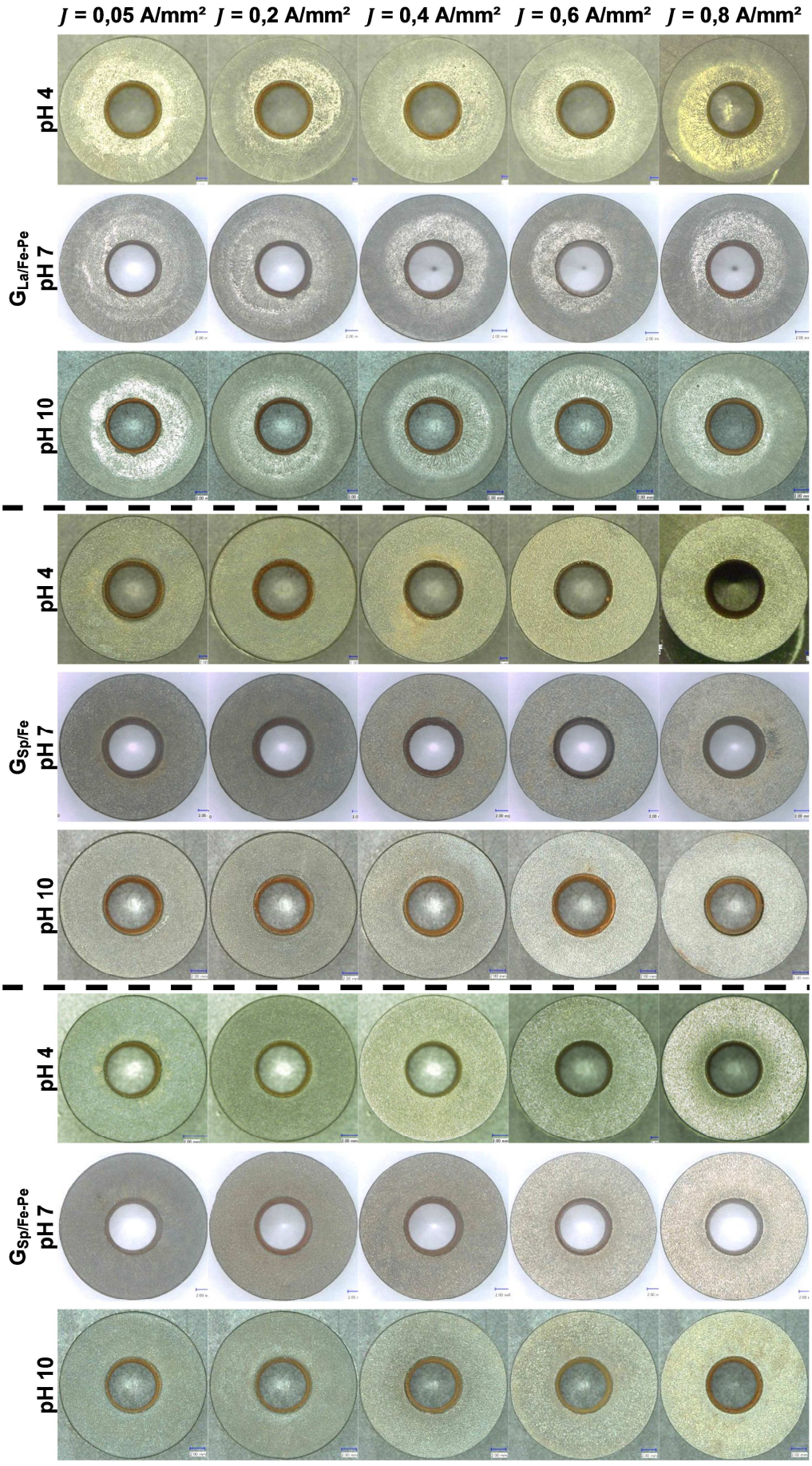


Abbildung 8-2: Lichtmikroskopische Aufnahmen der drei Gusseisenvarianten nach PECM-Bearbeitung

Die in Abbildung 8-2 präsentierten lichtmikroskopischen Aufnahmen weisen bei lamellarem Gusseisen zwei unterschiedliche Strukturen an der Probenoberfläche auf. Um die Innenbohrung herum kann ein zum Teil kreisförmiger und durchaus im Hinblick auf eine glatte Oberfläche schlechterer Bereich deutlich identifiziert werden. Dieser lokalisierte Effekt lässt zunächst die Bildung von Strömungsriefen vermuten. Bei genauerer Betrachtung der Oberfläche bei höherer Auflösung (siehe Abbildung 8-3) werden jedoch keine Riefen, sondern helle und dunkle, punktförmige Strukturen beobachtet, welche für Strömungsriefen nicht charakteristisch sind. Dieses Phänomen kann dementsprechend ausgeschlossen werden. Ein detaillierter Überblick der vorhandenen Strukturen wird durch eine REM-Aufnahme der zwei Bereiche deutlich (siehe Abbildung 8-3). Die REM-Aufnahme der Innenstrukturen zeigt ebenfalls keine Spuren von eventuellen Strömungslinien. Die Oberfläche erscheint jedoch erheblich rauer als jene am Aussenrand der Probe. Die Oberfläche weist ebenfalls eine höhere Graphitkonzentration (schwarze Stellen auf den REM-Bildern) auf, was unterschiedliche Auflösebedingungen vermuten lässt. Dieser vergrößerte Graphitgehalt führt unmittelbar zu einer raueren Oberfläche. Eine genaue Ursache kann der Abbildung 5-2 entnommen werden. Die Gefügeuntersuchungen ergaben in der Mitte der Proben einen höheren Perlitgehalt. Daraus ergibt sich ein anderes Auflöseverhalten in der Probenmitte als am Probenrand.

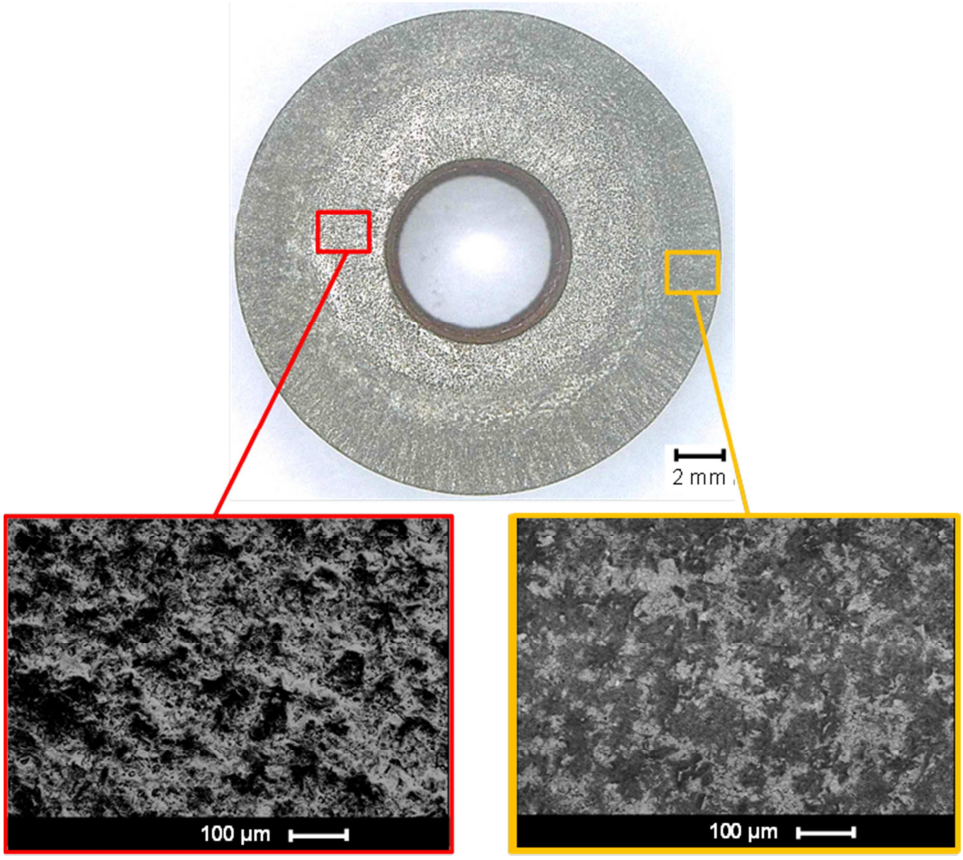


Abbildung 8-3: Unterschied der Oberflächengestaltung nach der PECM-Bearbeitung von $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ bei J = 0,05 A/mm² und pH 7

8.2.3 Quantitative Charakterisierung der Oberflächenrauheit

Eine quantitative Analyse der Stromdichteeinflüsse auf die erzielte Rauheit der Probenoberfläche wird durch die Ermittlung der spezifischen $R_a - J$ Kennlinien erhalten. Die Untersuchungen erfolgen jeweils in sauren, neutralen und alkalischen Elektrolyten und wurden jeweils dreifach wiederholt. Die daraus gebildeten Mittelwerte sowie die zu diesen Werten sich ergebenden minimalen und maximalen Abweichungen sind in Abbildung 8-4 ersichtlich.

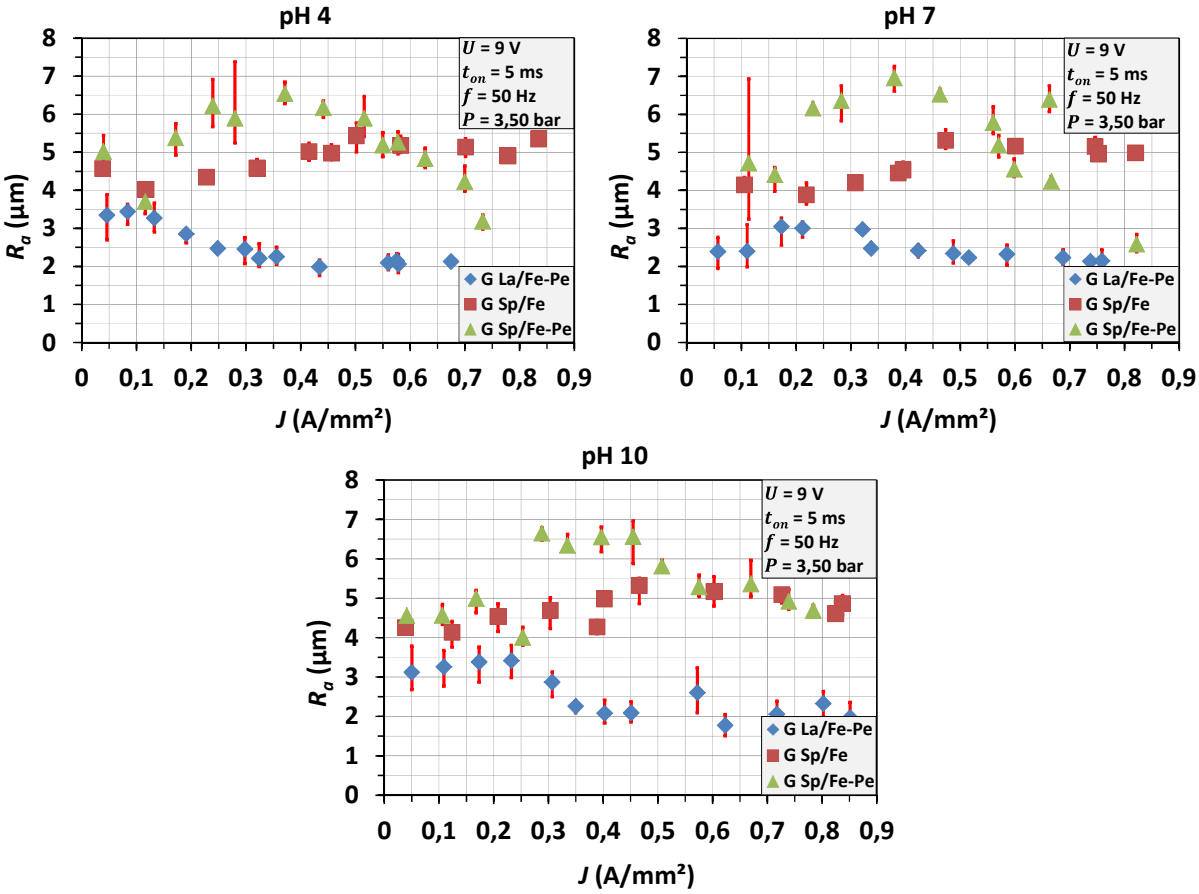


Abbildung 8-4: $R_a - J$ Diagramme

Wie bereits bei der oberen qualitativen Analyse vermutet wurde, kann hier kein signifikanter Effekt des pH-Wertes von der Elektrolytlösung festgestellt werden. Aufgrund der starken Sauerstoffbildung und damit verbundene ausgeprägte Bildung von Wasserstoffionen, liegt an der Probenfläche ein anderer, deutlich kleinerer pH-Wert als im Hauptelektrolyten vor, welcher für die Auflösung entscheidend ist.

Bei $G_{La/Fe-Pe}$ liegt zwar eine leichte Verschiebung der Rauheitsabnahme in Richtung höherer Stromdichte bei steigendem pH-Wert vor, allerdings ist dieser Verlauf aufgrund der höheren Abweichungen bei kleinen Stromdichten nicht aufschlussreich. Bei $G_{Sp/Fe}$ und viel stärker bei $G_{Sp/Fe-Pe}$ wird ein stromdichteabhängiger für Werkstoffe mit großräumig verteilten Einschlüssen typischer Verlauf der Rauheit beobachtet [Lin77]. In 6.4 und 7.2 wurde erläutert, dass aufgrund der nichtlöslichen

Eigenschaften der Graphitpartikeln sich eine Konzentration der elektrischen Feldlinien in Richtung des Graphits ergibt, welche zu einer bevorzugten Auflösung des Grundgefüges an der Phasengrenze führt. Dies führt zu einer stromlosen Auswaschung der Graphitteilchen bei genügendem Abtrag der Eisenmatrix bzw. zu einem Herausragen der Graphiteinschlüsse aus dem Gefüge. Dadurch bildet sich eine werkstoffinhärente unvermeidbare Rauheit der Probenoberfläche aus. Ein Beispiel dafür wird in Abbildung 8-5 gezeigt. Die sich ergebenden graphitbedingten Vertiefungen und Erhebungen sind deutlich zu erkennen.

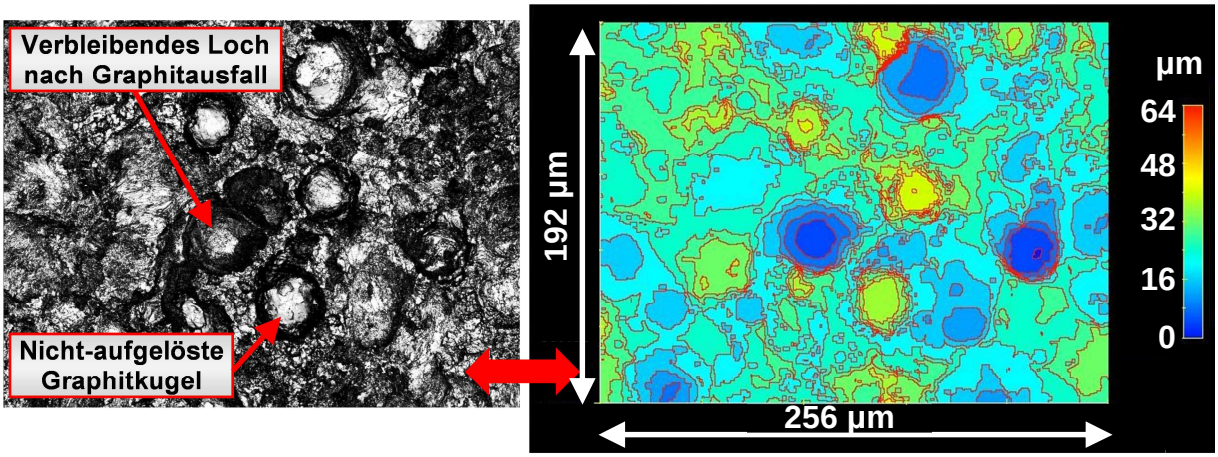


Abbildung 8-5: Laserscanningaufnahme von $G_{Sp/Fe-Pe}$ nach 2 Minuten PECM-Bearbeitung bei J=0,5 A/mm² und pH 7

In Kapitel 7 wurde nachgewiesen, dass bei kleinen Stromdichten vorwiegend Sauerstoffblasen gebildet werden. Aufgrund dieses geringfügigen Metallabtrages wird die Oberflächenqualität lediglich bedingt beeinträchtigt. Mit steigender Stromdichte nimmt die Verschiebung der elektrischen Feldlinien an den edlen Graphitpartikeln zu und bevorzugt den Abtrag an den Phasengrenzen. Dadurch werden das Herausfallen des Graphits aus dem Gefüge und die Auswaschung durch die Elektrolytströmung gefördert, sodass die Rauheit der Oberfläche ebenfalls zunimmt. Durch eine weitere Erhöhung der Stromdichte wird die Stromdichteerhöhung an den Phasengrenzen Graphit/Eisenmatrix weiter gestärkt, sodass die Graphiteinschlüsse aufgrund der noch bevorzugten Auflösung des umgebenden Materials schneller aus dem Gefüge herausfallen. Statistisch betrachtet ragen daher die Graphitpartikeln weniger lange aus der Matrix heraus, wodurch sich durchschnittlich eine ebenere Oberfläche einstellt. REM-Aufnahmen nach PECM-Bearbeitung unter verschiedenen Stromdichten sind in Abbildung 8-6 dargestellt und belegen dieses Verhalten. Ähnliche Ergebnisse wurden bereits an zweiphasigen Stählen mit schlecht löslichen Partikeln erzielt [Lin77].

Bei lamellarem Gusseisen wird ein anderes Verhalten beobachtet, was auf die Größe der Graphitlamellen im Vergleich zu den Graphitsphäroiden (siehe Kapitel 5) zurückzuführen ist. Eine tendenzielle Verbesserung der Oberflächenrauheit wird durch eine Erhöhung der Stromdichte erreicht, da wie bei $G_{Sp/Fe}$ und $G_{Sp/Fe-Pe}$ ein statistisch schnelleres Herausfallen der Graphitlamellen vorliegt. Die

Verschlechterung der Oberflächenqualität bei mittleren Stromdichten wird nicht beobachtet, weil die Größe der Graphitlamellen nicht ausreicht, um spürbare materialspezifische Höhenunterschiede zu generieren.

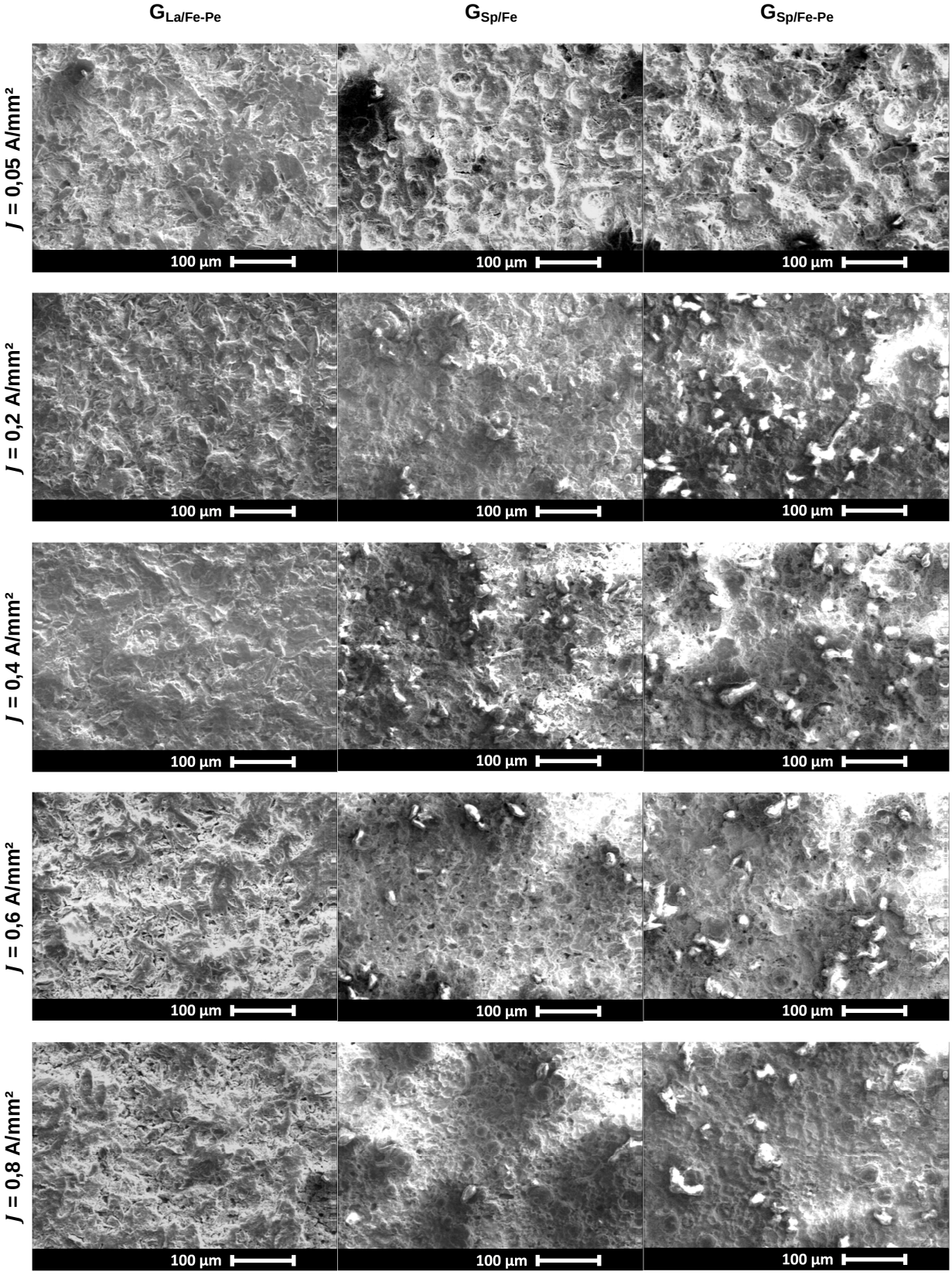


Abbildung 8-6: REM-Aufnahmen der Oberflächenstruktur nach der PECM-Bearbeitung unter verschiedenen Stromdichten bei pH 10

8.2.4 Verhalten der Gefügehauptphasen

In diesem Abschnitt soll eine nähere Untersuchung des Verhaltens von der Grundmatrix stattfinden. In Abbildung 8-7 sind REM-Aufnahmen der Oberfläche nach Bearbeitung unter zwei unterschiedlichen Stromdichten dargestellt. Aus diesen Bildern geht klar hervor, dass bei hohen Stromdichten eine bessere Oberflächenqualität der Grundmatrix erreicht wird. Die Ursache dafür ist auf die Oxidschicht zurückzuführen, welche mit zunehmender Stromdichte dicker wird. Da der Metallabtrag allerdings nur an oxidfreien Stellen stattfinden kann, führt die zunehmende Oxidbildung zu einer Einebnung der Oberfläche [Ros05].

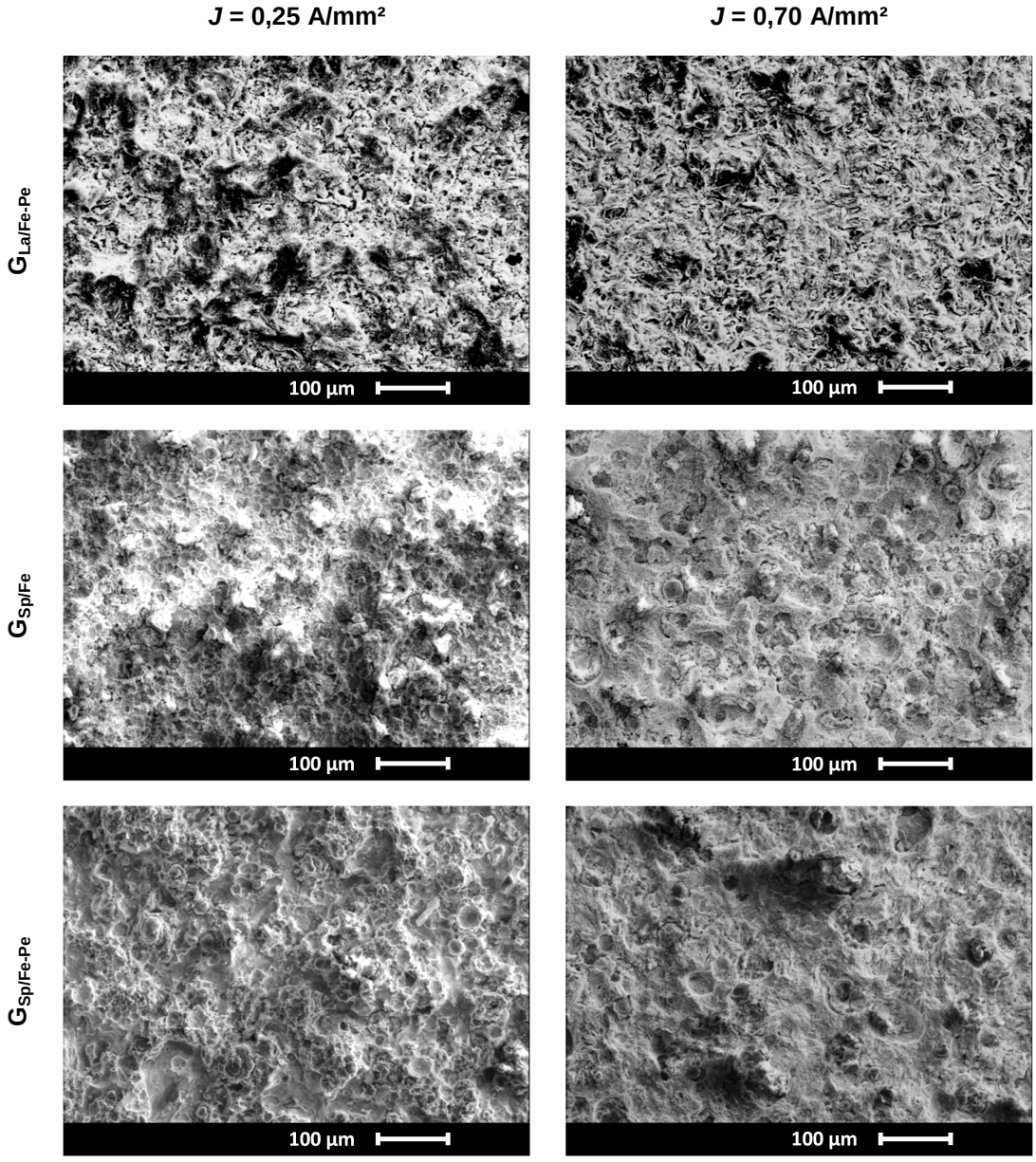


Abbildung 8-7: REM-Aufnahmen des Oberflächenzustandes nach PECM-Bearbeitung bei pH 7 und kleinen bzw. großen Stromdichten. Eine Einebnung der Oberfläche wird bei höheren Stromdichten durch die Oxidbildung erreicht.

Im Folgenden wird das Verhalten der ferritischen und perlitischen Gefügestrukturen untersucht. Durch einen genauen Vergleich der Oberflächenausbildungen bei $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ und $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ können die Verhaltensunterschiede zwischen beiden Phasen ermittelt werden. Dafür werden erneut REM-Aufnahmen nach PECM-Bearbeitung bei niedrigen und hohen Stromdichten herangezogen. Sekundär- und Rückstreuelektrodenaufnahmen sind in Abbildung 8-8 gezeigt.

Bei niedrigen Stromdichten wird eine bevorzugte Auflösung der perlitischen Phase beobachtet. Perlit setzt sich aus einem Gemisch von alternierenden Ferrit- und Zementitlamellen zusammen. Da Zementit edler als Ferrit ist, findet an der Phasengrenze Zementit/Ferrit der Perlitphase eine Konzentrationserhöhung der elektrischen Feldlinien statt, welche zu einer bevorzugten Auflösung der Zementit-umgebenden Ferritphase und daher insgesamt zu einer geförderten Auflösung der perlitischen Phase führt. Weiterhin erfolgt im unteren Stromdichtebereich eine starke Sauerstoffentwicklung, welche zu der bereits beschriebenen Oxidschichtbildung führt und dementsprechend die ferritische Struktur schützt [Lin77].

Die Instabilität der gebildeten Oxidschicht wurde bereits in Kapitel 6 und 7 untersucht und bestätigt. Diese Instabilität steigt mit zunehmender Stromdichte aufgrund der starken Sauerstoffentwicklung an der Oberfläche der Graphitteilchen. Mit wachsender Instabilität wird der im Abschnitt 7.2.7.3 beschriebene alternierende Mechanismus der gebildeten und abgeplatzten Oxidschicht stärker ausgeprägt, wodurch pro Zeiteinheit mehr oxidfreie Stellen zur aktiven Metallauflösung zur Verfügung stehen. An diesen Stellen findet eine bevorzugte Auflösung der unedleren Phase, d.h. von Ferrit, statt. Bei hohen Stromdichten wird daher die Auflösung der ferritischen Phase gefördert.

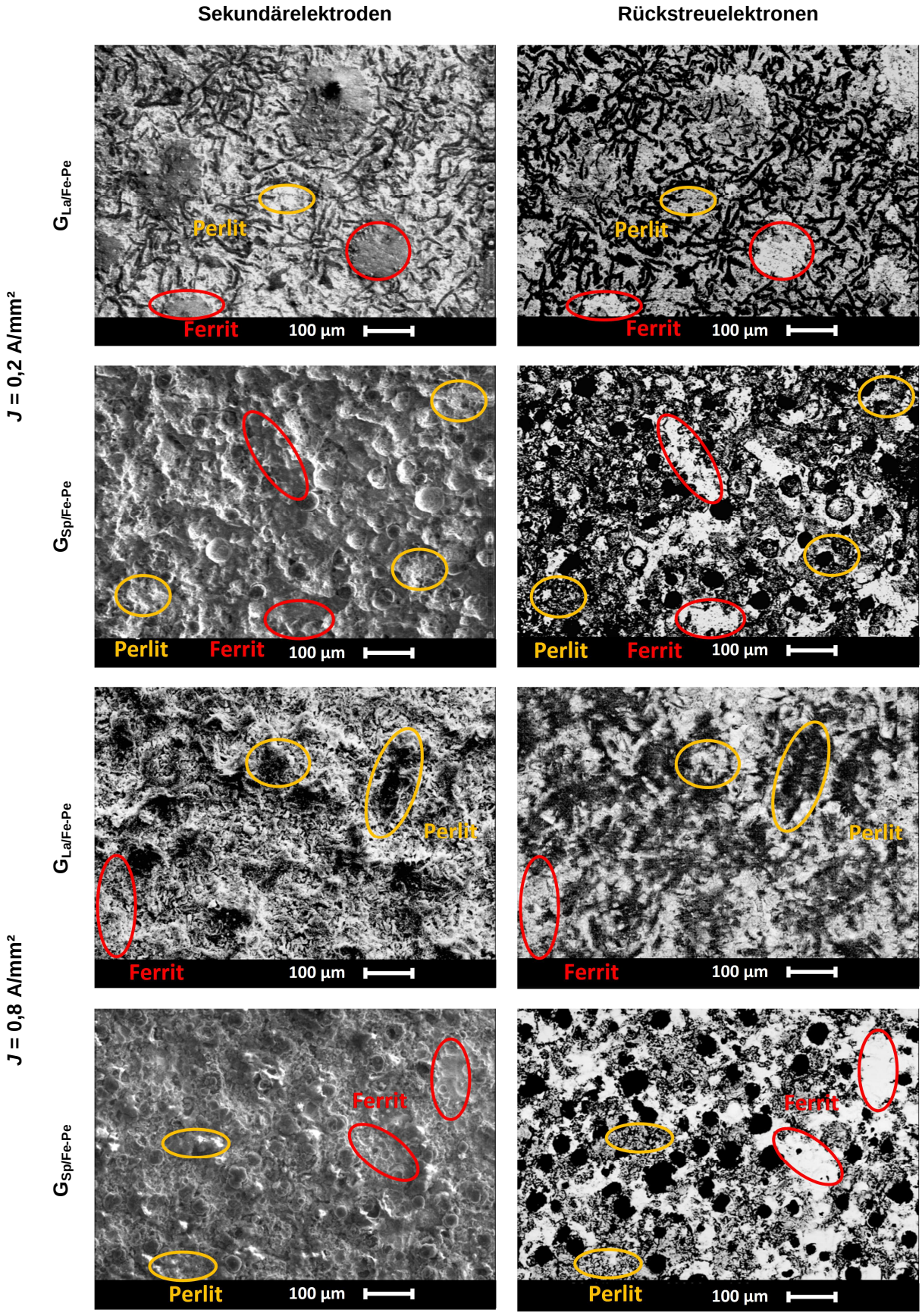


Abbildung 8-8: Einfluss der Stromdichte auf die Auflösung von Ferrit und Perlit bei pH 7

8.3 Einfluss der Prozessparameter auf die Oberflächenstruktur

Die Ergebnisse des Abschnitts 8.2 haben nachgewiesen, dass der pH-Wert der Elektrolytlösung kaum die ausgebildete Oberflächenstruktur beeinflusst. Daher wird der pH-Wert des Elektrolyten für die Charakterisierung der Einflüsse von den Prozessparametern auf den Mittenrauwert R_a konstant gehalten. Um den Untersuchungsaufwand zu minimieren, wird neutraler Elektrolyt eingesetzt.

8.3.1 Statistische Versuchsplanung

8.3.1.1. Versuchsbedingungen

Der Einfluss der einstellbaren Prozessparameter auf die Rauheit wird im Rahmen der folgenden Untersuchungen analysiert. Die Spannung U, die Pulsdauer t_{on}, die Frequenz des elektrischen Impulses bzw. der mechanischen Vibration f, die Vorschubgeschwindigkeit der Werkzeugelektrode v sowie der Druck der Elektrolytlösung P wurden als Eingangsvariablen herangezogen.

Um die in 4.2.2.2 gewünschten Eigenschaften der Drehbarkeit und gleichmäßigen Präzision zu erfüllen, müssen bei fünf Eingangsvariablen entsprechend Gl. 4.17 folgende Werte für α und n_0 gewählt werden: α = 2,3784 und n_0 = 10. Somit ergeben sich für jeden Werkstoff jeweils 52 Untersuchungen. Die Bearbeitungszeit bildet sich aus der eingestellten Vorschubgeschwindigkeit, soweit bei jedem Experiment 0,5 mm Kathodenbewegung definiert werden. Die Festlegung der jeweiligen Variablenstufen, welche stabile Fertigungsbedingungen garantieren, wurde in Vorversuchen ermittelt. Die Stufen und deren kodierten Variablen sind in Tabelle 8-3 zu finden. Der sich daraus ergebende Versuchsplan und die zugeordneten Ergebnisse können dem Anhang F (Tabelle F-1) entnommen werden.

Tabelle 8-3: Originale und kodierte Stufen für die untersuchten Prozessparameter

Parameter	**Kodierte Größen**	**Niveaus**				
		$-\alpha$ / -2,3784	**-1**	**0**	**+1**	**$+\alpha$ / +2,3784**
U (V)	X_1	6,2	9	11	13	15,8
t_{on} (ms)	X_2	2,1	2,9	3,5	4,1	4,9
f (Hz)	X_3	40,5	46	50	54	59,5
v (mm/min)	X_4	0,015	0,07	0,11	0,15	0,205
P (bar)	X_5	1,12	2,50	3,50	4,50	5,88

8.3.1.2. Erste Modellierung und Pareto-Analyse

Ähnlich wie bei der Modellierung der Abtraggeschwindigkeit findet hier ein zentral zusammengesetzter Versuchsplan Verwendung, um ein Modell für die Mittenrauheit zu erstellen. Die Modellkoeffizienten werden gemäß der in Anhang B definierten Vorgehensweise berechnet. Die Normalverteilung der Residuen wurde vor den Auswertungen überprüft (siehe Anhang F, Abbildung F-1). Die entwickelten Modelle (Gl. F.1 bis F.3) sowie die entsprechenden Ergebnisse der Varianzanalyse können dem Anhang F (Tabellen F-2 bis F-4) entnommen werden. Für die drei Werkstoffe unterschreitet der jeweilige berechnete F-Wert des Anpassungsfehlers die entsprechende Signifikanzgrenze von Fisher $F_{(0,05;22;9)}$. Ferner werden für die Modellierungen hohe adjustierte Bestimmtheitsmaße erhalten (86,28 % für $G_{La/Fe\text{-}Pe}$, 91,04 % für $G_{Sp/Fe}$ und 95,29 % für $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$), was auf eine sehr gute Modellierungsqualität schließen lässt.

Eine Pareto-Analyse erfolgt mithilfe des statistischen Rechenprogramms Minitab 16 an den Modellkoeffizienten, um erste qualitative Ergebnisse über die jeweiligen Effekte der eingestellten Prozessparameter auf die sich daraus ergebende Oberflächenrauheit zu gewinnen. Die berechneten t-Werte werden dem für die vorliegenden Freiheitsgrade zutreffenden kritischen Wert von Student $t_{(0,05;31)}$ gegenübergestellt. Die Ergebnisse der Pareto-Analysen sind in Abbildung 8-9 dargestellt.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Abtragrate sind für die Mittenrauheit viele Prozessparameter und Wechselwirkungen statistisch relevant, wodurch eine erschwerte Analyse der jeweiligen Prozesseinflüsse und darauf folgende Prozessauslegung unterstellt werden können.

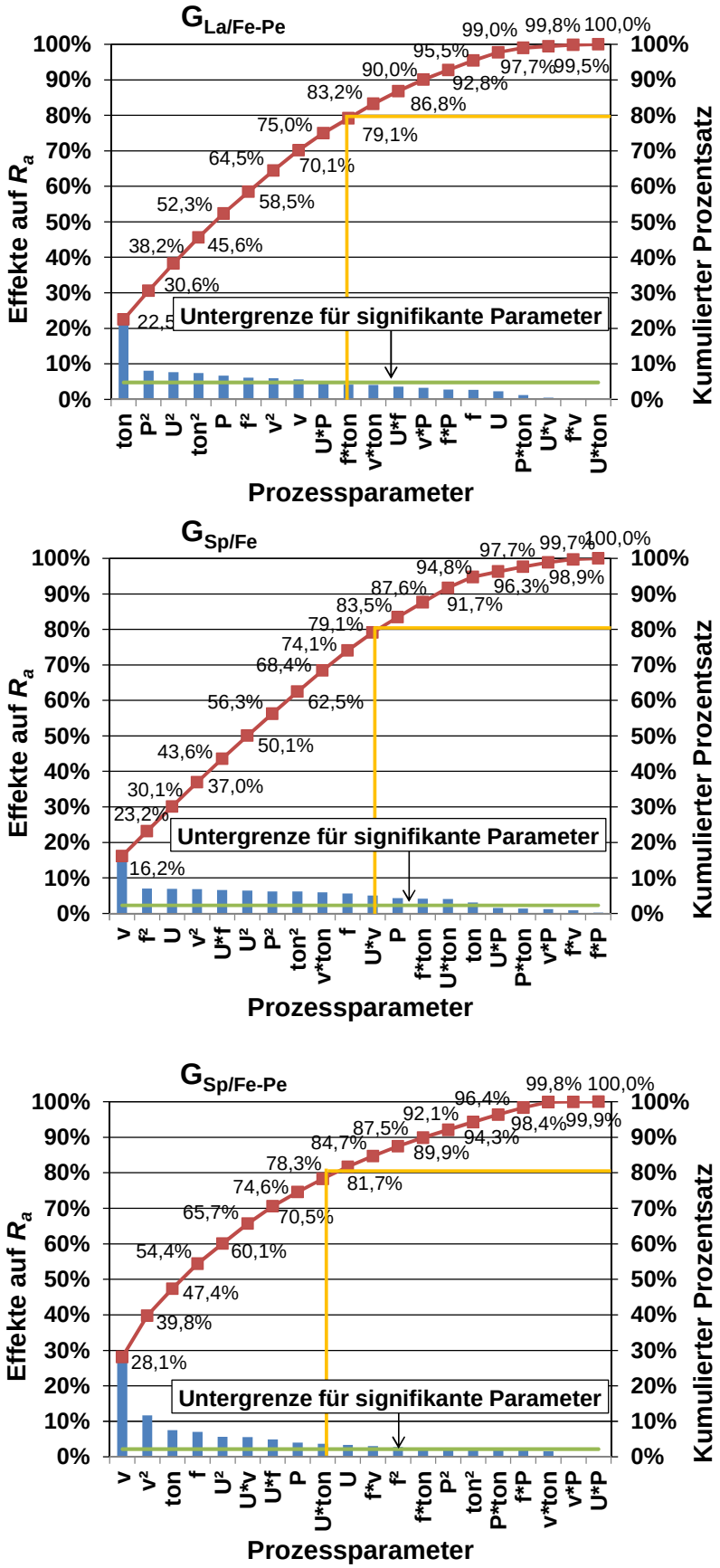


Abbildung 8-9: Pareto-Diagramm – Einfluss der Prozessparameter und Wechselwirkungen auf R_a

8.3.1.3. Optimierte Modellierung und Validierung

Die Vorgehensweise zur Modelloptimierung wurde bereits für die Abtragrate im Abschnitt 7.3.1.3 erörtert. Nichtsignifikante Prozessparameter werden schrittweise aus der Modellierung eliminiert, bis das robusteste Modell durch Maximierung von R_{adj}^2 erreicht wird. Die Reihenfolge der Faktoreliminierung wird durch deren F-Werte, welche den Tabellen F-2 bis F-4 entnommen werden können, vorgegeben. Die daraus resultierenden optimalen werkstoffspezifischen Modelle für die Oberflächenrauheitskennzahl R_a sind in folgenden Gleichungen gegeben und weisen entsprechend deren adjustierten Bestimmtheitsmaße (87,55 % für $G_{La/Fe-Pe}$, 91,40 % für $G_{Sp/Fe}$ und 95,57 % für $G_{Sp/Fe-Pe}$) eine sehr gute Modellierungsqualität auf.

$$\begin{aligned} R_{a_{G_{La/Fe-Pe}}} = {} & 20{,}4050 - 0{,}2487 \cdot U - 2{,}4639 \cdot t_{on} - 0{,}4321 \cdot f - 14{,}3544 \cdot v \\ & - 1{,}3721 \cdot P + 0{,}0194 \cdot U^2 + 0{,}2090 \cdot t_{on}^2 + 0{,}0039 \cdot f^2 \\ & + 38{,}0203 \cdot v^2 + 0{,}0822 \cdot P^2 - 0{,}0062 \cdot U \cdot f + 0{,}0335 \cdot U \cdot P \\ & + 0{,}0237 \cdot t_{on} \cdot f + 2{,}3421 \cdot t_{on} \cdot v + 0{,}0094 \cdot f \cdot P - 1{,}1080 \\ & \cdot v \cdot P \end{aligned} \quad \text{(Gl. 8.1)}$$

$$\begin{aligned} R_{a_{G_{Sp/Fe}}} = {} & 68{,}0061 - 2{,}9512 \cdot U - 2{,}8789 \cdot t_{on} - 1{,}3398 \cdot f - 91{,}4926 \cdot v \\ & - 0{,}9136 \cdot P + 0{,}0437 \cdot U^2 + 0{,}4633 \cdot t_{on}^2 + 0{,}0119 \cdot f^2 \\ & + 115{,}6808 \cdot v^2 + 0{,}1676 \cdot P^2 + 0{,}1233 \cdot U \cdot t_{on} + 0{,}0302 \cdot U \\ & \cdot f + 2{,}3093 \cdot U \cdot v - 0{,}0273 \cdot U \cdot P - 0{,}0635 \cdot t_{on} \cdot f + 9{,}0688 \\ & \cdot t_{on} \cdot v + 0{,}0842 \cdot t_{on} \cdot P - 1{,}0797 \cdot v \cdot P \end{aligned} \quad \text{(Gl. 8.2)}$$

$$\begin{aligned} R_{a_{G_{Sp/Fe-Pe}}} = {} & 47{,}0271 - 3{,}2097 \cdot U - 0{,}4027 \cdot t_{on} - 0{,}6714 \cdot f - 149{,}2701 \\ & \cdot v + 0{,}9287 \cdot P + 0{,}0477 \cdot U^2 + 0{,}2040 \cdot t_{on}^2 + 0{,}0058 \cdot f^2 \\ & + 245{,}7405 \cdot v^2 - 0{,}0742 \cdot P^2 + 0{,}1400 \cdot U \cdot t_{on} + 0{,}0277 \cdot U \\ & \cdot f + 3{,}1962 \cdot U \cdot v - 0{,}0461 \cdot t_{on} \cdot f - 2{,}9746 \cdot t_{on} \cdot v \\ & + 0{,}1588 \cdot t_{on} \cdot P + 0{,}8595 \cdot f \cdot v - 0{,}0225 \cdot f \cdot P \end{aligned} \quad \text{(Gl. 8.3)}$$

Die ANOVA-Tabellen der optimierten Modelle sind in Anhang F (Tabellen F-5 bis F-7) zu finden. Die Aussagekraft und Vorhersagbarkeit der Modellierung wird weiterhin getestet, indem für fünf unterschiedliche Parametersätze (siehe Tabelle 8-4) berechnete Modellergebnisse und experimentelle Versuchsergebnisse miteinander auf Basis des t-Testes verglichen werden (siehe Tabelle 8-5). Das Verhältnis t_{exp}/t_k liegt für jeden Werkstoff und jede untersuchte Parameterkombination unter eins und lässt folglich auf eine gute statistisch

zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment schließen. Die Einflüsse der Prozessparameter auf die während der PECM-Bearbeitung entstehende Oberflächenrauheit können deshalb direkt aus der Untersuchung der Modelleigenschaften abgeleitet werden. Die signifikanten Prozessparameter und Wechselwirkungen sind in Tabelle 8-6 zusammengefasst.

Tabelle 8-4: Eingesetzte Parametersätze für die Modellvalidierung

Parametersätze	U **(V)**	t_{on} **(ms)**	f **(Hz)**	v **(mm/min)**	P **(bar)**
Satz 1	13	2,9	52	0,11	3,0
Satz 2	12	3,8	46	0,09	3,5
Satz 3	11	3,2	54	0,13	4,5
Satz 4	12	3,8	52	0,13	4,0
Satz 5	10	3,2	48	0,09	3,0

Tabelle 8-5: Vergleich der experimentellen und berechneten Ergebnisse zur Modellvalidierung

	$G_{La/Fe-Pe}$			$G_{Sp/Fe}$			$G_{Sp/Fe-Pe}$		
	R_a	$\widehat{R_a}$	t_{exp}/t_k	R_a	$\widehat{R_a}$	t_{exp}/t_k	R_a	$\widehat{R_a}$	t_{exp}/t_k
Satz 1	1,3838	1,2585	0,62	6,0325	6,0444	0,03	6,9714	6,8480	0,27
Satz 2	1,4702	1,6228	0,76	6,2804	6,0589	0,48	7,3441	7,2118	0,29
Satz 3	1,2779	1,3410	0,31	5,3208	5,5284	0,45	6,1388	6,0162	0,27
Satz 4	1,6925	1,5863	0,53	5,5334	5,5095	0,05	6,6808	6,5001	0,40
Satz 5	1,4267	1,4612	0,17	6,1507	5,9385	0,46	7,2111	7,0548	0,35

Tabelle 8-6: Signifikante Prozessparameter und Wechselwirkungen auf R_a

Parameter und Wechselwirkungen	$G_{La/Fe-Pe}$	$G_{Sp/Fe}$	$G_{Sp/Fe-Pe}$
U		X	X
t_{on}	X	X	X
f		X	
v	X	X	X
P	X	X	X
U^2	X	X	X
t_{on}^2	X	X	X
f^2	X	X	X
v^2	X	X	X
P^2	X	X	X
$U \cdot t_{on}$		X	X
$U \cdot f$	X	X	X
$U \cdot v$		X	X
$U \cdot P$	X		
$t_{on} \cdot f$	X	X	X
$t_{on} \cdot v$	X	X	
$t_{on} \cdot P$			
$f \cdot v$			X
$f \cdot P$			
$v \cdot P$	X		

8.3.1.4. Quantifizierung der Parametereinflüsse auf R_a

Da die Pareto-Analyse eine große Anzahl von Prozessvariablen und Wechselwirkungen als statistisch signifikant angegeben hat, konnten keine konkreten und direkt verwertbaren Informationen zu deren Einflüssen auf die Oberflächenrauheit gewonnen werden.

Eine qualitative Untersuchung zur vorläufigen Bewertung der parameterbedingten Auswirkungen auf die Mittenrauwert wird durch eine gezielte Variation der Prozessparameter über deren jeweiligen im Abschnitt 8.3.1.1 für die Modellierung definierten Gültigkeitsbereiche vorgenommen. Die Variation der Faktoren erfolgt dabei nacheinander, wobei konstant bleibende Parameter auf die Stufe 0 eingestellt werden. Die Ergebnisse der vorläufigen Untersuchungen sind in Abbildung 8-10 zu finden. Die Effekte der Parameter werden den jeweiligen Werten im Zentrum des Versuchsplans – alle Parameter auf Stufe 0 – gegenübergestellt.

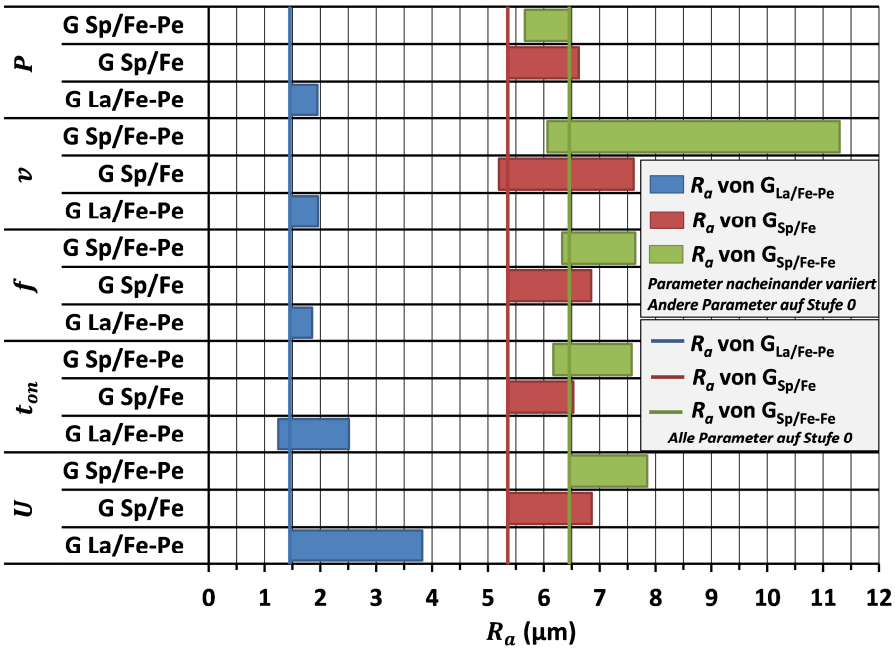


Abbildung 8-10: Qualitative Bewertung der Prozessparametereinflüsse auf R_a. Bei Variation eines Prozessparameters behalten die anderen Parameter die entsprechenden Werte der Stufe 0

Die Ergebnisse bestätigen die in Abschnitt 8.2 gewonnenen Erkenntnisse. Der mittlere Mittenrauwert für $G_{La/Fe-Pe}$ ist aufgrund der kleineren Geometrie der Graphitlamellen um einen Faktor vier kleiner als die von $G_{Sp/Fe}$ und $G_{Sp/Fe-Pe}$. Zwischen beiden sphäroidischen Varianten herrscht ebenfalls eine Diskrepanz von einigen Mikrometern, was auf einen signifikanten Einfluss der Perlitstruktur schließen lässt. Diese Feststellung konnte bereits in den im Abbildung 8-4 dargestellten Ergebnissen erkannt werden, allerdings konnte bis jetzt den im Durchschnitt zu schlechteren Oberflächenqualitäten führenden Einfluss der Perlitstruktur nicht vollkommen erklärt werden.

Aus diesen Ergebnissen kann jedoch keine konkrete Aussage über die jeweiligen Parametereinflüsse getroffen werden, da ausschließlich die Spannbreite der Ausgangsgrößenvariation dargestellt ist und keine Angaben über die entsprechenden Parametereinstellungen vorliegen. Zur Quantifizierung der jeweiligen Effekte der Prozessvariablen und Wechselwirkungen wird im Folgenden jeder Prozessparameter separat betrachtet und dessen Effekte auf die Variation von R_a bei fünf unterschiedlichen Stufen der anderen Variablen analysiert. Die experimentellen Messergebnisse sollen dabei als Anhaltspunkt für die Qualität der Modellierung ebenfalls Berücksichtigung finden.

Einfluss der Prozessparameter

Die Einflüsse der Prozessparameter auf R_a sind in Abbildung 8-11 bis Abbildung 8-15 dargestellt. Die Ergebnisse demonstrieren eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Ergebnissen, was die Aussagekraft der Modelle zur Analyse der Parametereinflüsse auf die Mittenrauheit bestätigt.

Einfluss der Spannung

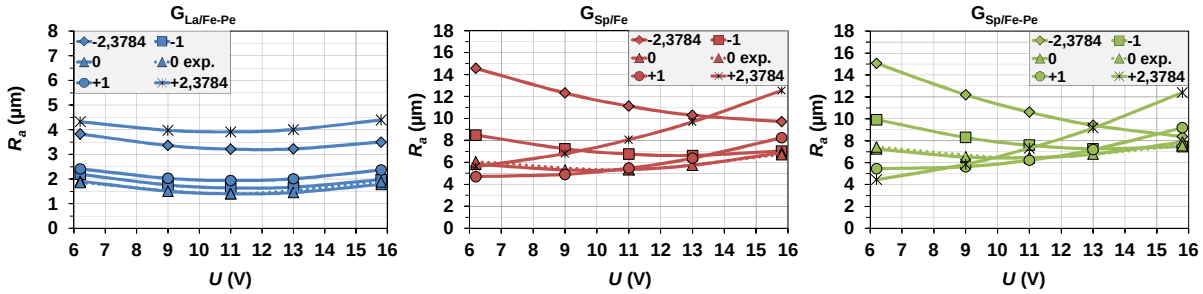


Abbildung 8-11: Einfluss der Spannung auf die Oberflächenrauheit. Die anderen Parameter sind jeweils auf die eingegebenen Stufen eingestellt.

Einfluss der Pulsdauer

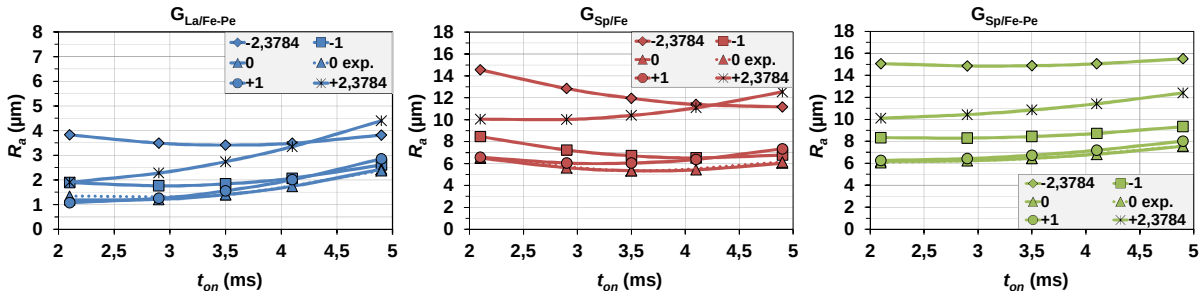


Abbildung 8-12: Einfluss der Pulsdauer auf die Oberflächenrauheit. Die anderen Parameter sind jeweils auf die eingegebenen Stufen eingestellt.

Einfluss der Frequenz

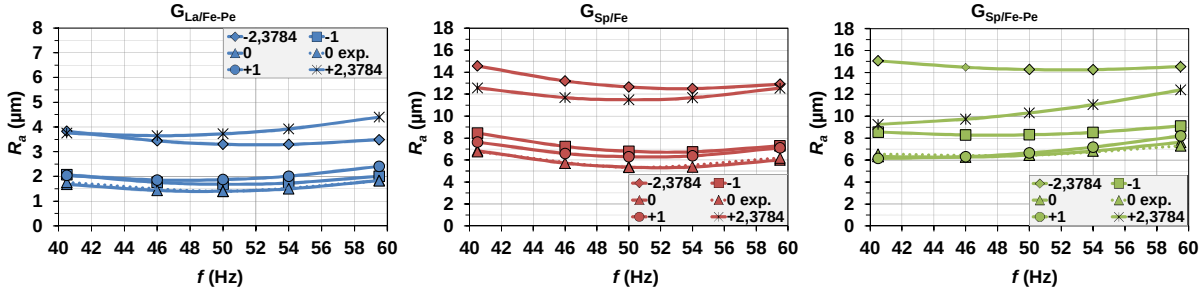


Abbildung 8-13: Einfluss der Frequenz auf die Oberflächenrauheit. Die anderen Parameter sind jeweils auf die eingegebenen Stufen eingestellt.

Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit

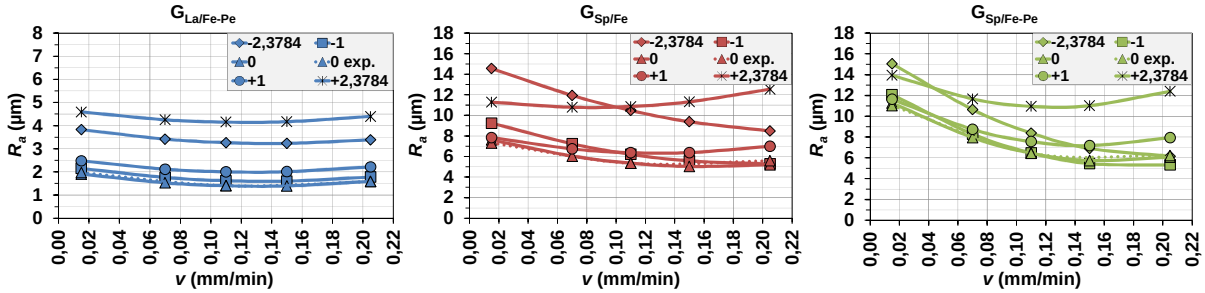


Abbildung 8-14: Einfluss des Vorschubs auf die Oberflächenrauheit. Die anderen Parameter sind jeweils auf die eingegebenen Stufen eingestellt.

Einfluss des Elektrolytdruckes

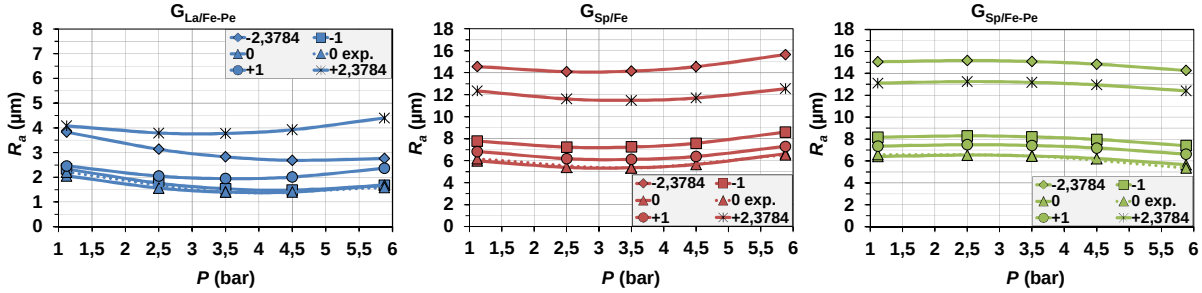


Abbildung 8-15: Einfluss des Drucks auf die Oberflächenrauheit. Die anderen Parameter sind jeweils auf die eingegebenen Stufen eingestellt.

Die Grafiken weisen ähnliche Verläufe für jeden berücksichtigten Prozessparameter und für die diversen Parameterstufen auf. Bei der niedrigsten Parameterstufe wird zunächst eine schlechte Oberflächenqualität erreicht. Durch eine Erhöhung bis auf Stufe 0 verbessert sich die Oberflächenrauheit kontinuierlich. Ab der Stufe 0 und bei weiterer Erhöhung der Stufe bzw. der Werte einzelner Prozessparameter verschlechtert sich der Oberflächenzustand erneut. Eigentlich widersprechen diese Ergebnisse der in Abbildung 8-4 dargestellten Verläufe. In Abbildungen 7-27 bis 7-31 wird gezeigt, dass eine Erhöhung der Faktorenstufe bei sämtlichen Parametern zu einer Steigerung der Abtraggeschwindigkeit und dementsprechend, wie Gl. 2.11 entnommen werden kann, zu einer Zunahme der vorliegenden Stromdichte führt.

Aus Abbildung 8-4 geht allerdings deutlich hervor, dass eine Stromdichteerhöhung bei sphäroidischen Gusseisenvarianten erst eine Verschlechterung des Oberflächenzustandes verursacht und bei höheren Stromdichten eine bessere Oberflächenqualität erzielt wird. Bei $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ sollte eine höhere Stromdichte durchgehend zu besseren Oberflächen führen.

Bei konstanter Stufe führte eine Parametervariation zu einer geringfügigen Änderung von R_a. Dies liegt daran, dass die Wechselwirkungen maßgeblich die Mittenrauheit beeinflussen (siehe Varianzanalysen unter Tabellen F-5 bis F-7).

Ein bestimmtes Variationsverhalten für die Parameter kann aus den Verläufen nicht erkannt werden. Die Ursache dafür lässt sich auf die Vielzahl der interaktionsbedingten Effekte zurückverfolgen (siehe Varianzanalysen unter Tabellen F-5 bis F-7). Um den entsprechenden Beitrag der Prozessparameter zu identifizieren, wird an der Stelle eine globale Sensitivitätsanalyse benötigt, welche im Abschnitt 8.3.2 vorgenommen wird.

Einfluss der Wechselwirkungen

Wie bereits oben angemerkt, trägt eine große Anzahl von Wechselwirkungen zu den Effekten auf R_a bei. Weiterhin konnte ein genaues Verhalten für die Einflüsse der Prozessparameter aus den oben gewonnenen Ergebnissen nicht schlüssig abgeleitet werden. Aufgrund dieser fehlenden Ergebnisse wird bereits eine Charakterisierung der Gesamteinflüsse der jeweiligen Parameter durch die bis jetzt durchgeführte Modellanalyse ausgeschlossen. Die ausführliche Untersuchung der Interaktionen wird dementsprechend im Folgenden nicht explizit beschrieben. Die Konturdiagramme jeglicher statistisch signifikanter Wechselwirkungen können allerdings dem Anhang F (Abbildungen F-2 und F-3) entnommen werden.

8.3.1.5. Ermittlung der kleinsten prozessparameterbedingten Oberflächenrauheit

Mithilfe der entwickelten Modelle kann die für die untersuchten Parameterbereiche zutreffende kleinste werkstoffspezifische Mittenrauheit abgeleitet werden. Dafür findet zunächst eine partielle Ableitung nach einzelnen Modellparametern statt. Da die unter 8.3.1.3 aufgeführten Gleichungen Polynome sind, ist diese mathematische Vorgehensweise gerechtfertigt. Daraus ergibt sich für folgendes zu lösendes Gleichungssystem:

$$\left(\frac{\partial R_a}{\partial x_i}\right)_{i=1;\ldots;5} = 0 \qquad \text{(Gl. 8.4)}$$

Ähnlich wie bei MRR kann der Fall zutreffen, dass sich das mathematische Optimum nicht in dem untersuchten Parameterbereich befindet bzw. überhaupt kein Optimum in mathematischen Sinn für die gebildete Modellfunktion vorliegt. In diesem Fall wird

die minimal mögliche Rauheit durch einen numerischen Rechenalgorithmus [Min16] ermittelt. Die jeweiligen minimal erreichbaren R_a-Werte der untersuchten Materialien sowie die entsprechenden Bearbeitungsparameter sind in Tabelle 8-7 aufgeführt. Die berechneten Werte werden mit den experimentell ermittelten Werten verglichen.

Tabelle 8-7: Minimal erreichbare Mittenrauwert (berechnet und gemessen) der jeweiligen Werkstoffe und deren entsprechenden Bearbeitungsparameter

Werkstoff	U (V)	t_{on} (ms)	f (Hz)	v (mm/min)	P (bar)	R_a (µm)	$\widehat{R}_a$ (µm)
$G_{La/Fe-Pe}$	10,9	2,1	52	0,190	4,44	1,1235	0,9360
$G_{Sp/Fe}$	6,2	4,5	59,5	0,169	2,61	3,4386	3,6440
$G_{Sp/Fe-Pe}$	13,5	2,1	40,5	0,157	5,88	3,6142	3,3369

Obwohl der Unterschied zwischen Modell- und Versuchsergebnissen zunächst begrenzt erscheint, liegen deutlich höhere Abweichungen als bei der Abtragrate vor. Die relative Abweichung beträgt 16,7 % für $G_{La/Fe-Pe}$, 6,0% für $G_{Sp/Fe}$ sowie 7,7 % für $G_{Sp/Fe-Pe}$. Im Gegensatz zu MRR, für welche identische Parameterkombinationen für $G_{Sp/Fe}$ und $G_{Sp/Fe-Pe}$ zur Maximierung der Ausgangsgröße führen, werden die minimalen Rauheitswerte für unterschiedliche Parameterkombinationen erreicht, was zum einen auf den starken Einfluss der Gefügestruktur auf die gebildete Oberflächentopografie und zum anderen auf die starken Wechselwirkungen zwischen den Prozessparametern zurückzuführen ist. Wie zu erwarten war, wird die minimale Rauheit für $G_{La/Fe-Pe}$ aufgrund der deutlich kleineren Graphitpartikelgröße erreicht. Die minimal erreichbare Mittenrauheit ist bei $G_{Sp/Fe}$ und $G_{Sp/Fe-Pe}$ nahezu identisch. Die in Kapitel 5 vorgestellten metallographischen Untersuchungen konnten einen ähnlichen durchschnittlichen Durchmesser für die Graphitsphäroide aufweisen. Da die inhärente, sich während der Bearbeitung einstellende werkstoffspezifische Oberflächenrauheit maßgebend ist (siehe Abschnitt 8.2) und stark von der Graphitgeometrie abhängt, erscheint dieses Resultat jedoch durchaus plausibel.

8.3.2 Globale Sensitivitätsanalyse

8.3.2.1. Vorbemerkung

Anhand der oben erhaltenen Modellierungen konnten die jeweiligen Einflüsse der Prozessparameter und Wechselwirkungen auf R_a ermittelt jedoch nicht ausführlich beschrieben werden. Bei dem realen PECM-Prozess lassen sich allerdings Parameter und Wechselwirkungen nicht gleichzeitig bzw. getrennt einstellen. Bei der Festlegung einer Prozessvariablen werden deren Wechselwirkungen mit anderen Parametern unmittelbar beeinflusst. Für eine adäquate Auswahl der Bearbeitungsparameter sind deshalb Informationen zu den gesamten Einflüssen

– Parameter und jeweiliger Anteil an den Wechselwirkungen – notwendig. Diese Informationen sollen im Folgenden unter Verwendung der eFAST-Methodik gewonnen werden.

8.3.2.2. Auswahl der Berechnungsparameter

Die Ermittlung der Sensitivitätsindizien der für jeden Werkstoff spezifischen Rauheit wurde auf gleiche Weise wie für die unter Abschnitt 7.3.2 berechnete Abtragrate vorgenommen. Die Berechnung der Sensitivitätsindizien wurde mithilfe des technischen Berechnungsprogramms Wolfram Mathematica 10 programmiert und durchgeführt. Die detaillierte Beschreibung der Programmierung kann [Cai14] entnommen werden. Die unter Gl. 4.27, Gl. 4.28 und Gl. 4.40 aufgeführten Bedingungen müssen zwingend erfüllt werden, um aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen. Für die Auslegung der Frequenzen soll eine Abwesenheit von Interferenzen bis zur vierten harmonischen Schwingung (M=4) gewährleistet werden [Sal99]. Die ausgewählten Frequenzen für die jeweiligen Prozessparameter sind in Tabelle 8-8 ersichtlich.

Tabelle 8-8: Eingesetzte Frequenzen für die eFAST-basierte Sensitivitätsanalyse von R_a

	U	t_{on}	f	v	P
ω_i (Hz)	11	21	27	35	41
$\omega_{i'}$ (Hz)	1	2	3	4	5

Somit ergeben sich insgesamt 329 Diskretisierungspunkte pro Phasenverschiebungssatz $\left(\varphi_1^h, \ldots, \varphi_k^h\right)$ wodurch eine sehr gute Schätzung der Fourier-Koeffizienten pro Phasenverschiebungssatz gesichert wird [Sal99]. Die Anzahl N_r der Phasenverschiebungssätze wurde wie bei MRR auf zwei gesetzt. Zur Überprüfung dieses Wertes fand ebenfalls eine Konvergenzanalyse statt. Da drei Beispiele bereits für MRR vorgestellt wurden, werden die Ergebnisse für R_a hier nicht vorgestellt. Sie können jedoch [Cai14] entnommen werden.

8.3.2.3. Sensitivitätsindizien und Prozessauslegung

Die Ergebnisse der globalen Sensitivitätsanalysen für die untersuchten Gusseisenmaterialien sind in Abbildung 8-16 dargestellt.

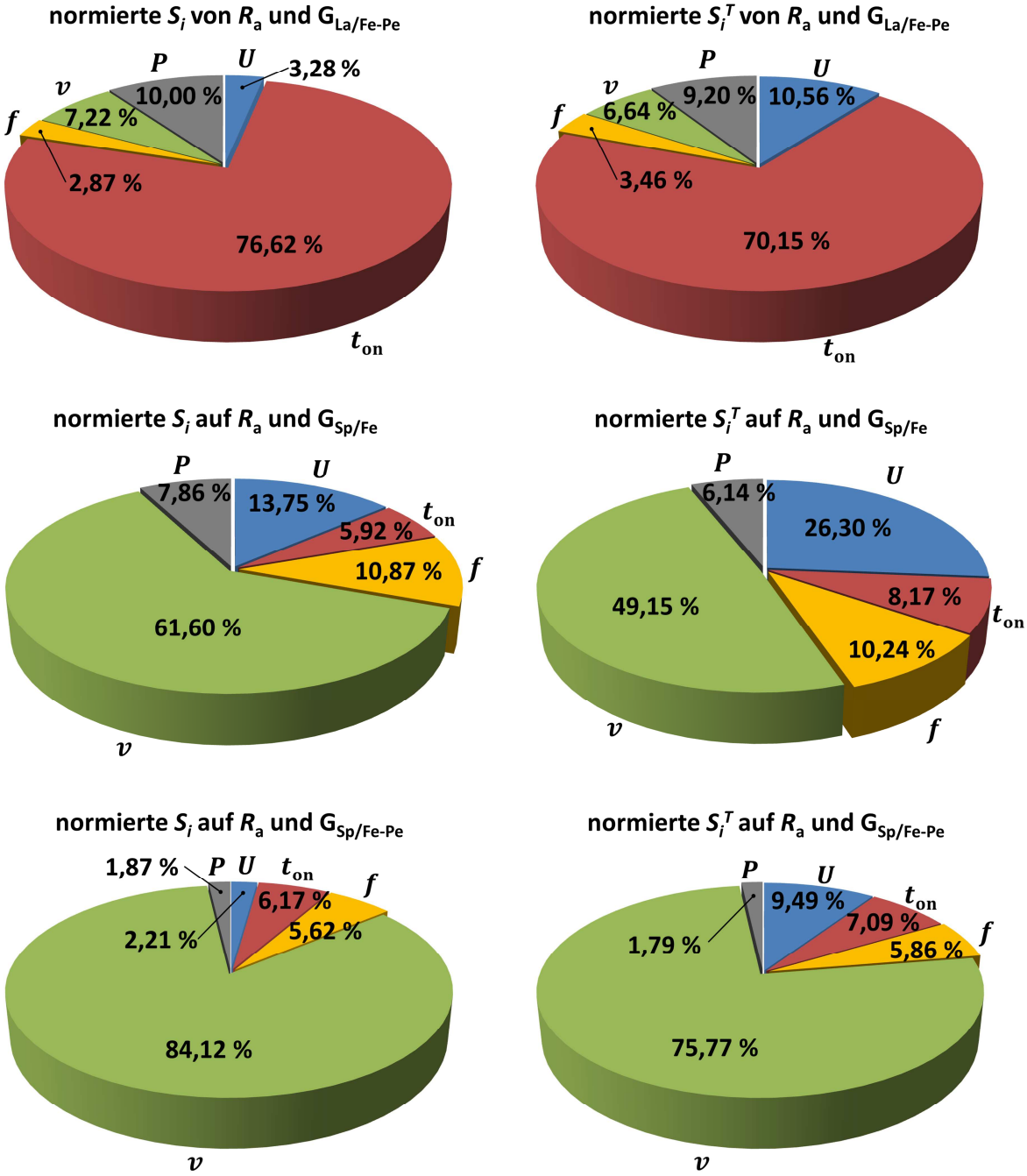


Abbildung 8-16: Mit eFAST berechnete normierte Sensitivitätsindizien – erster Ordnung (links) und total (rechts) – der Mittenrauheit für die untersuchten Werkstofflegierungen

Die Auswertung der Diagramme erweist einen deutlichen Unterschied zwischen den berechneten Sensitivitätsindizien erster Ordnung und den totalen Sensitivitätsindizien für die angelegte Prozessspannung U. Daraus lässt sich die Schlussfolgerung ableiten, dass die Wechselwirkungen von U mit den anderen Prozessparametern

stark ausgeprägt sind. Diese Ergebnisse stimmen mit den berechneten F-Werten und den Resultaten der Varianzanalyse überein (siehe Anhang F, Tabellen F-5 bis F-7). Eine ähnliche Aussage kann für die Vorschubgeschwindigkeit der Werkzeugelektrode getroffen werden.

Für $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ stellt die Pulsdauer t_{on} die signifikanteste Prozessvariable dar und ist daher die wichtigste Größe für die Prozessauslegung. Diese Größe wird folglich als Hauptmerkmal herangezogen, um bei der Bearbeitung unterschiedliche Prozessschritte (Schruppen, Schlichten, Polieren usw.) bei demselben Fertigungsvorgang einzustellen. Mit ca. 10 % Anteil an der Gesamtvariabilität sind Spannung und Druck ebenfalls bedeutsame, zu berücksichtigende Faktoren. Da die Spannung stark mit Prozessvariablen interagiert, sollte diese Variable eher konstant gehalten werden. Die Wahl des einzustellenden Wertes hängt von der zu erreichenden Oberflächengüte ab. Ein optimaler Betriebspunkt kann allerdings anhand der Konturdiagramme in Anhang F (Abbildungen F-2 und F-3) bestimmt werden. Der Druck sollte als Prozessvariable beibehalten werden, da über ihn die Sauerstoffentwicklung und folglich die Oxidschichtbildung teilweise beherrscht werden kann. Wie bereits in Abschnitt 8.2 aufgeführt, kann damit ein gezielter Einebnungseffekt erreicht werden. Überraschenderweise trägt die Vorschubgeschwindigkeit der Werkzeugelektrode kaum zum Gesamteinfluss bei. Auf diesen Parameter kann deshalb für eine Rauheitsoptimierung weitestgehend verzichtet werden. Eine Auslegung zur Optimierung einer anderen Prozessgröße, beispielsweise die Abtraggeschwindigkeit, um kürzere Bearbeitungstakte zu erzielen, scheint an der Stelle durchaus sinnvoller. Die gleiche Aussage kann über die Frequenz getroffen werden.

Bei $G_{Sp/Fe}$ und $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ entspricht die Kathodenvorschubgeschwindigkeit der wichtigsten Prozessgröße, was mit den Ergebnissen des Abschnittes 8.2 übereinstimmt. Der Einfluss der Stromdichte auf die sich ergebende Oberflächenbeschaffenheit wurde bereits in diesem Abschnitt thematisiert. Da die Stromdichte maßgeblich durch eine Änderung der Kathodengeschwindigkeit variiert, trifft dieses Ergebnis zu. Da die Spannung bei diesen beiden Werkstoffen ebenfalls starke Wechselwirkungen mit anderen Prozessparametern hervorruft, wird die gleiche Aussage als bei $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ getroffen. Diese Variable sollte auf einen bestimmten Wert festgehalten werden, welcher von dem zu erreichenden Endergebnis abhängt und optimal aus Abbildungen F-2 und F-3 gewählt werden kann.

Bei $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ stellen die letzten Größen mit Gesamteinflüssen unter 8 % eher zur Optimierung anderen Zielgrößen konstante einstellbare Parameter dar. Bei $G_{Sp/Fe}$ kann diese Aussage nicht so leicht getroffen werden. Die Entscheidung sollte erst nach Festlegung der einzuhaltenden Vorgaben getroffen werden.

8.4 Erkenntnisse zur PECM-Oberflächenausbildung

8.4.1 Werkstoffbedingte Einflüsse

Die durchgeführten Analysen lassen folgende Schlüsse in Bezug auf die werkstoffbedingten Einflüsse zu:

- die Phasenstruktur der Werkstoffe nimmt durch eine ausgeprägte Auswirkung auf die Reaktions- bzw. Abtragmechanismen einen direkten Einfluss auf die unter PECM-Bearbeitung sich entwickelte Oberflächenstruktur,
- die Stromdichte hat bei sphäroidischen Graphitausführungen einen tragenden Effekt auf die gebildete Oberflächenqualität. Aufgrund der sich damit ergebenden, schnellen oder langsamen Auflösegeschwindigkeit der Phasengrenze Graphit/Eisenmatrix fallen die Graphiteinschlüsse mit mehr oder weniger hoher Geschwindigkeit aus dem Gefüge heraus, wodurch eine inhärente werkstoffspezifische Rauheit entsteht,
- bei lamellarem Gusseisen kann aufgrund der kleineren Geometrien der Graphitlamellen ein Einebnungseffekt durch die Beeinflussung der Oxidschichtbildung gezielt generiert werden,
- die ferritische und die perlitische Phase weisen unterschiedliches Abtragverhalten auf. Perlit erfährt eine bevorzugte Auflösung bei kleineren Stromdichten, während die Ferritauflösung eher bei hohen Stromdichten gefördert wird.

8.4.2 Prozessparameterbedingte Einflüsse

In Bezug auf die prozessparameterbedingten Einflüsse lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- durch die multidimensionale Analysemethode der statistischen Versuchsplanung wurden aussagekräftigen Modelle für die Auflösegeschwindigkeit der jeweiligen Werkstoffe entwickelt,
- im Rahmen der Varianzanalyse konnten statistisch signifikante Prozessparameter und Wechselwirkungen identifiziert werden. Die Effekte dieser Prozessvariablen auf R_a wurden ausführlich quantifiziert. Daraus wurden Hinweise für die Prozessauslegung formuliert,
- die minimal erreichbare Mittenrauheit wurde für die einzelnen Werkstoffvarianten ermittelt,
- für $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ stellt die Pulsdauer die bedeutendste Prozessgröße dar, um eine gezielte bzw. minimierte Oberflächenrauheit zu generieren,

- für $G_{Sp/Fe}$ und $G_{Sp/Fe-Pe}$ stellt aufgrund der oben aufgeführten inhärenten werkstoffbedingten Rauheitsbildung die Vorschubgeschwindigkeit die wichtigste Prozessgröße dar,
- bei allen Werkstoffen sollte die Spannung wegen der stark ausgeprägten Interaktionen mit den anderen Parametern konstant gehalten werden. Die Wahl des entsprechenden Wertes sollte dabei in Abhängigkeit von den zu erfüllenden Vorgaben getroffen werden,
- die anderen Prozessparameter können bzw. sollten im Hinblick auf die Optimierung anderer Zielgrößen bzw. aus Prozessgründen (z.B. Stabilität) frei gewählt werden.

KAPITEL 9

Prozessauslegung

9.1 Ziele

In den vorangestellten Kapiteln wurden die Auflöseeigenschaften und die Oberflächenausbildung bei Gusseisenlegierungen mit lamellarem und sphäroidischem Graphit sowie einer ferritischen und ferritischen-perlitischen Gefügestruktur ausführlich charakterisiert. Anhand der abgeleiteten Erkenntnisse konnten bereits Aussagen über erreichbare Bearbeitungsergebnisse und entsprechende Reaktionsmechanismen getroffen werden. Erste Hinweise zur optimalen Prozessauslegung bzw. zu wichtigen, zu kontrollierenden Prozessparametern konnten ebenfalls formuliert werden. Abtragrate und Mittenrauwert wurden dabei jedoch getrennt betrachtet.

Bei industriellen Anwendungen müssen allerdings beide oder mehrere Zielgrößen gleichzeitig optimiert bzw. der geeignetste Kompromiss zur Zielerreichung getroffen werden. In diesem Kapitel wird eine Vorgehensweise bzw. Strategie erarbeitet, um die PECM-Bearbeitung von Gusseisenwerkstoffen optimal auszulegen. Unter optimaler Auslegung wird hier die schnellstmögliche Fertigung der geforderten Oberflächengüte verstanden. Bei der optimalen Gestaltung des Prozesses soll zudem auf ein bis jetzt nicht untersuchtes, aber für Serien-Anwendungen wichtiges Prozessmerkmal eingegangen werden: die Standzeit der Werkzeugelektrode.

Das Kapitel setzt sich aus zwei Teilen zusammen:

- im ersten Teil werden Ansätze zur modellbasierten Prozessauslegung und -optimierung getroffen. Dabei werden getrennte Strategien je nach durchzuführenden Bearbeitungsschritten ausgearbeitet,
- im zweiten Teil wird der Zustand der Werkzeugelektrode nach einigen Bearbeitungszyklen analysiert und bewertet.

9.2 Ansätze zur modellbasierten Prozessoptimierung

9.2.1 Einfluss der Prozessparameter

Zur optimalen Auslegung des PECM-Prozesses stehen fünf Prozessparameter zur Verfügung. Die bereits erzielten Ergebnisse aus den Sensitivitätsanalysen und entsprechenden totalen Sensitivitätsindizien sind für die drei untersuchten Werkstoffe in Abbildung 9-1 zusammengefasst.

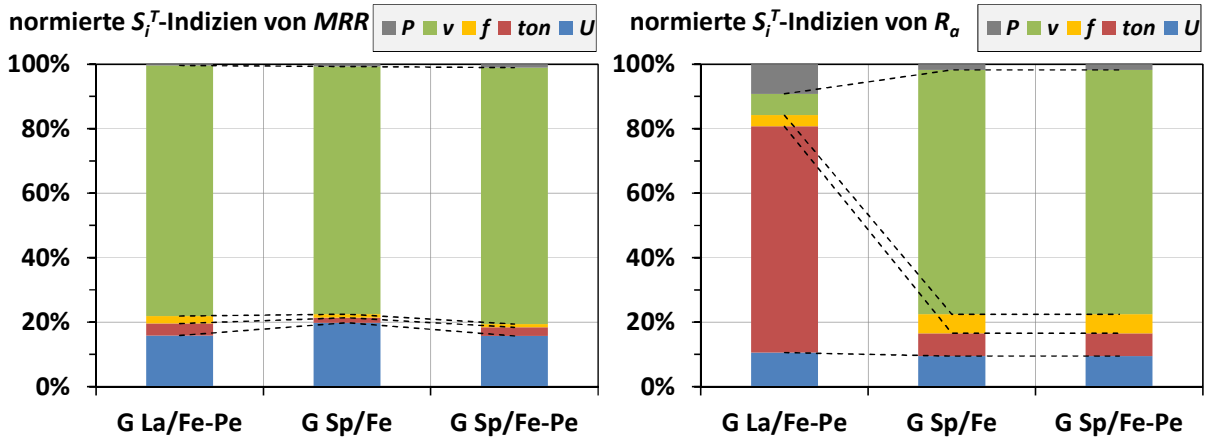


Abbildung 9-1: Vergleich der normierten Sensitivitätsindizien der drei Gusseisenwerkstoffe

Aus diesen Daten lässt sich direkt ableiten, dass sich eine gleichzeitige Optimierung der Abtragrate und der Oberflächengüte bei lamellarem Gusseisen einfach gestalten lassen wird, da der jeweilige Haupteinflussparameter einer Zielgröße für die andere Zielgröße kaum zu berücksichtigen ist. Aus diesem Grund sollten weitgehend zur Prozessoptimierung notwendige gegenläufige Einstellungsvoraussetzungen vorliegen. Bei den sphäroidischen Ausführungen wird allerdings eine unabhängige Einstellung von MRR und R_a voraussichtlich nicht möglich sein. Die Vorschubgeschwindigkeit der Werkzeugelektrode stellt für beide Kriterien bei Weitem den Haupteffekt dar. Eine gezielte Vorgehensweise zur optimalen Prozessauslegung ist daher notwendig.

9.2.2 Schichtbasierte Modellierung der Stromdichte

Zur optimalen Prozessgestaltung wird die genaue Kenntnis der Stromdichte vorausgesetzt. Entsprechend den in den Kapiteln 6, 7 und 8 erhaltenen Ergebnissen beeinflussen viele Auflöseparameter (Wirkungsgrad, Reaktionsmechanismus, Oxidentwicklung, Polarisationsspannung, Spaltweite usw.) sowohl die Bearbeitungsgeschwindigkeit, als auch die erzielte Oberflächengüte. Der genaue Zusammenhang zwischen den angelegten Prozessparametern und der daraus

resultierenden Stromdichte soll dementsprechend herangezogen werden, um einen optimalen Prozess zu gestalten.

9.2.2.1. Modellierungsansatz

Zum Aufstellen einer quantitativen Beziehung zwischen Einstellparametern und Stromdichte kommen bevorzugt numerische FEM-basierte Simulationen zum Einsatz. In den letzten zwei Jahrzehnten wurden nur wenige Publikationen zu der Simulation von PECM-Prozessen veröffentlicht (bspw. [Dec11, Dec12a, Dec12b, Dec13]). Die hierfür verwendeten Modellierungsansätze führen zwar oft zu aussagekräftigen Ergebnissen, jedoch verbleiben die Auslegung und Berechnung des Modells herausfordernde Aufgabe, hinsichtlich der Konvergenz und der Rechenzeit. Je nach Modellierungszielen und zur Verfügung stehenden Rechenleistung und -programm muss das Simulationsmodell auf eine begrenzte Anzahl von physikalischen Eigenschaften oder eine vereinfachte Geometrie reduziert werden [Hac11]. Außerdem ist die Anschaffung von spezifischer Software und leistungsfähigen Rechnern mit ausreichender Speicherkapazität für Unternehmer oft wirtschaftlich nicht tragbar.

Daher wird eine alternative Methode entwickelt, um den Strom unter stationären Senkbedingungen bei der PECM-Bearbeitung von Gusseisenwerkstoffen in $NaNO_3$-Elektrolyten zu berechnen. Die Modellierungsstrategie beruht auf einem neuen Ansatz, welcher, ähnlich der Vorgehensweise bei den in Kapitel 6 durchgeführten EIS-Analysen, mehrere Schichten und deren entsprechenden elektrotechnischen Ersatzschaltung berücksichtigt. Obwohl elektrochemische Systeme ein stark nichtlineares Verhalten besitzen [Ham05, Kae11], wird in diesem Ansatz für vorgegebene Spannungen zwischen 5 V und 15 V, ein standardmäßig verwendeter Spannungsbereich bei industriellen PECM-Anwendungen, eine Linearitätsbedingung angenommen. Diese Vereinfachung kann gemäß den Ergebnissen der cyclovoltammetrischen Untersuchungen unter ECM-ähnlichen Bedingungen für Potentiale über 4 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) getroffen werden. Auf diese Weise wird die Beziehung zwischen der angelegten Spannung und dem daraus resultierenden Strom für sinusförmige Signale mithilfe der Gesamtimpedanz des elektrochemischen Systems abgebildet und beschrieben. Der Zusammenhang zwischen Spannung und Strom kann anschließend für beliebige periodische Signale durch eine Fourierreihenentwicklung erweitert werden.

Die naheliegendste Strategie zur Modellierung des im Gleichgewichtszustand fließenden Stromes wäre die Betrachtung der gesamten Impedanz von dem entsprechenden elektrochemischen System – Material und Elektrolyt – als ein Blackboxsystem. Die Modellparameter könnten dadurch direkt aus den experimentellen Ergebnissen abgeleitet werden.

Dieser Ansatz ist allerdings mit folgenden Nachteilen verbunden:

- die Bestimmung der Impedanz einzelner Schaltelemente aus den Strom/Spannungsdaten ist sehr komplex und aufwendig, weil weder die einzusetzenden Elemente noch deren Schaltanordnung bekannt sind,
- die empirische Ermittlung der Beziehung zwischen Prozessparametern und Impedanz setzt eine hohe Anzahl von Experimenten voraus (siehe Kapitel 7 und 8).

Der entwickelte Ansatz soll daher auf einer einfacheren und schnelleren Methode basieren. Die REM-Ergebnisse aus Kapiteln 6 und 7 (siehe Abbildung 6-16 und Abbildung 7-9) weisen eine ähnliche poröse Struktur für die gebildeten Deckschichten unter PECM- und EIS-Bedingungen auf. Außerdem ist auch die Zusammensetzung dieser Deckschichten in beiden Fällen vergleichbar. Die EDX-Analysen der gebildeten Reaktionsniederschläge unter kleinen Potentialen konnten Eisenoxid ermitteln. Des Weiteren wurden Adsorptionsvorgänge bei den EIS-Untersuchungen nachgewiesen. Dementsprechend kann von adsorbierten Eisenoxiden und –hydroxiden ausgegangen werden. Die Raman-Untersuchungen konnten ebenfalls eine Mischung aus Eisenoxiden und –hydroxiden nachweisen. Die unter 6.4.3 entwickelte Ersatzschaltung kann daher als Grundlage für die Modellierung der unter PECM gebildeten Phasengrenzfläche herangezogen werden.

9.2.2.2. Modellierungsstrategie

Die Modellierungsstrategie und –schritte für die Berechnung der Stromentwicklung unter PECM-Bedingungen sind in Abbildung 9-2 dargestellt. Das Spannungseingangssignal wird in die entsprechende Fourier-Reihe zerlegt, um die Impedanzeigenschaften der zuvor gebildeten Ersatzschaltung zu verwenden.

Die aus den EIS-Untersuchungen bereits ermittelten Werte der Schaltelemente werden als Ausgangsbedingungen für die analytische Simulation eingesetzt. Jedoch können diese Werte nicht direkt für die Stromberechnung unter PECM-Bedingungen benutzt werden, weil die Auflösebedingungen stark unterschiedlich sind. Vor der Modellierung werden daher Experimente durchgeführt, um eine mathematische Anpassungsfunktion, welche die Abweichungen zwischen PECM und EIS abbildet (Spannungsbereich, mechanisches und elektrisches Pulsen usw.), zu entwickeln.

Der Strom wird anschließend für jede Periode l des Eingangssignals einzeln berechnet. Dabei wird die Vereinfachung getroffen, dass das Gesamtsystem sich periodisch verhält, obwohl die Werkzeugelektrode eine kontinuierliche Senkbewegung besitzt. Die Änderung der vorschubbedingten Werkzeugposition zwischen zwei aufeinanderfolgenden Perioden bei Frequenzen über 40 Hz und Vorschubgeschwindigkeiten unter 0,205 mm/min beträgt jedoch maximal 85,4 nm und kann daher im Vergleich zu der periodischen Schwingungsamplitude des Vibrators (200 µm) vernachlässigt werden.

Als weitere Vereinfachung wird die Impedanz der elektrochemischen Phasengrenze Z_p als konstant angenommen. Diese Annahme kann durch die in 6.5.2 aufgeführte sehr kleine Stromdichteabnahme (maximal -1,1 µA/mm²/s) bei einem Potential von 6 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) gerechtfertigt werden.

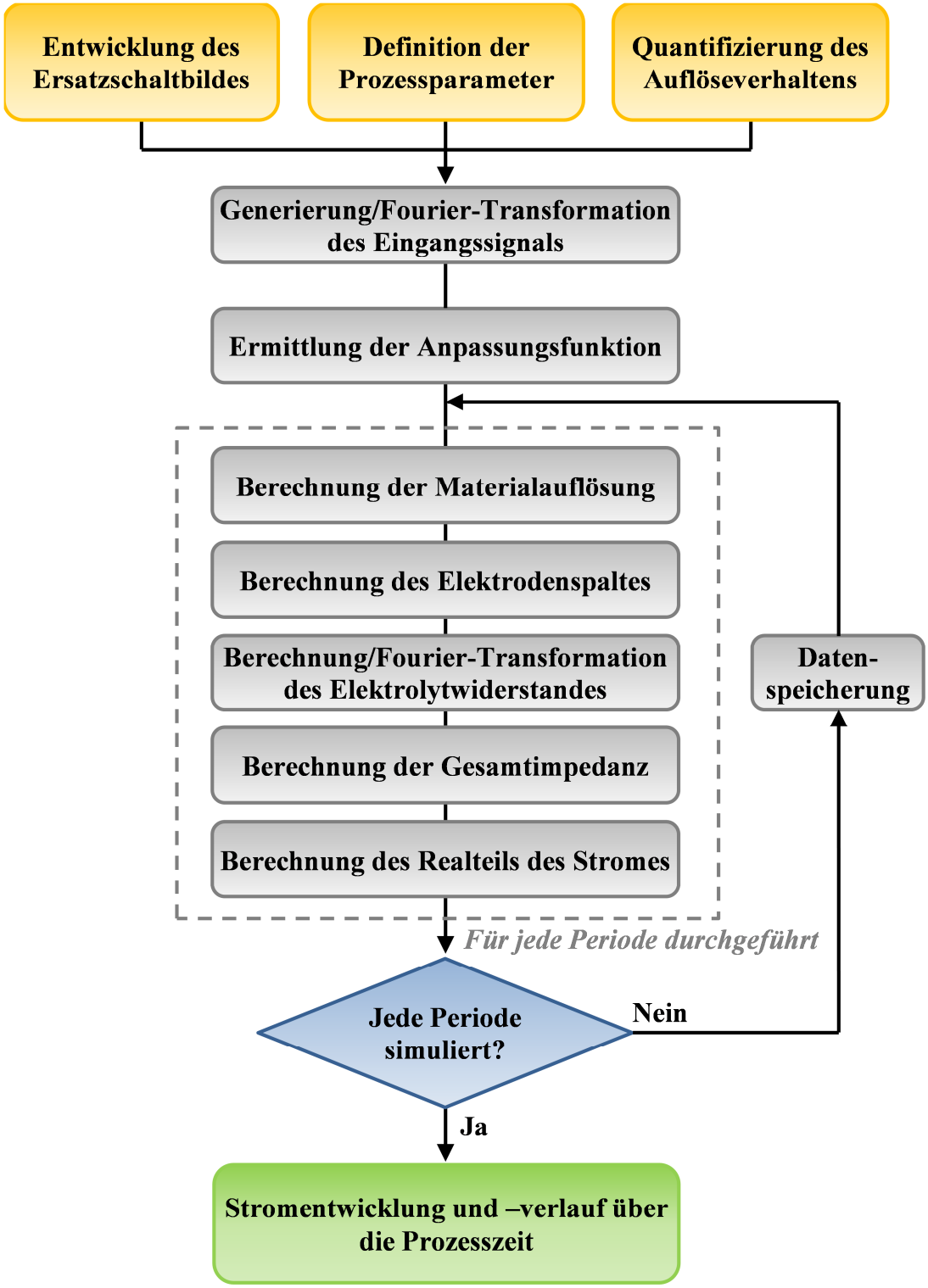


Abbildung 9-2: Modellierungssystematik und Berechnungsablauf

9.2.2.3. Mathematische Formulierung

Die Berechnung der Stromentwicklung wird für jede Periode l des Eingangssignals separat durchgeführt. Dementsprechend variiert die Zeit t im Rechenalgorithmus ausschließlich zwischen 0 und T. Die Eingangsspannung wird als rechteckiges Signal der Amplitude U_0 angenommen und kann folglich als Fourier-Reihe zerlegt werden:

$$U(t) = \sum_{-\infty}^{+\infty} \underline{c}_{\mathrm{k}}\, e^{jk\omega t} \qquad \text{(Gl. 9.1)}$$

Dabei entsprechen $\underline{c}_{\mathrm{k}}$ den komplexen Fourierkoeffizienten, j der imaginären Einheit, k der k-ten harmonischen Schwingung und ω der Kreisfrequenz des Signals. Die Fourierkoeffizienten können mithilfe folgender Gleichung berechnet werden:

$$\underline{c}_{\mathrm{k}} = \frac{1}{T}\int_0^T U(t)\, e^{-jk\omega t}\, dt = \frac{1}{T}\int_{\frac{3}{4}T-\chi\, t_{\mathrm{on}}}^{\frac{3}{4}T-\chi\, t_{\mathrm{on}}+t_{\mathrm{on}}} U_0\, e^{-jk\omega t}\, dt \qquad \text{(Gl. 9.2)}$$

Im Falle einer zylindrischen Probe und einer flächigen Bearbeitung lässt sich die Materialauflösung $z_{\mathrm{diss,l}}$ während der Periode l auf folgende Weise definieren:

$$z_{\mathrm{diss,l}} = \frac{1}{A\, \rho_{\mathrm{Material}}}\, SMR_{\mathrm{Material}}(J_{\mathrm{l}-1}) \int_{\frac{3}{4}T-\chi\, t_{\mathrm{on}}}^{\frac{3}{4}T-\chi\, t_{\mathrm{on}}+t_{\mathrm{on}}} i_{\mathrm{l}-1}(t)\, dt \qquad \text{(Gl. 9.3)}$$

ρ_{Material} stellt die Dichte des betrachteten Materials dar. Der spezifische Materialabtrag des untersuchten Werkstoffes, d.h. der Materialabtrag pro Ladung, wird als SMR_{Material} (engl. specific material removal) definiert und ist jeweils von der Stromdichte der vorherigen Berechnungsperiode $J_{\mathrm{l}-1}$ abhängig. $i_{\mathrm{l}-1}$ entspricht dem Realteil des in der vorherigen Periode berechneten Stromes. Die Anfangsauflösung und -stromdichte $z_{\mathrm{diss,0}}$ und J_0 sowie der Realteil des Stromes am Anfang i_0 werden als null angenommen.

Aus dem berechneten Materialabtrag und den Eingangsparametern lässt sich die Spaltweite s_{l} der Periode l berechnen:

$$s_{\mathrm{l}}(t) = -v(t + (l-1)\, T) + \Delta z\, \sin(\omega\, t) + s_{\mathrm{l}-1}(T) + z_{\mathrm{diss,l}-1} \qquad \text{(Gl. 9.4)}$$

Der Anfangsspalt s_0 wird als Eingangsparameter vorgegeben. In der vorliegenden Arbeit wird ein Wert von 30 µm vorgegeben. Der ausgewählte Wert hat keinen Einfluss auf den berechneten Strom im stationären Zustand, sondern nur auf die Konvergenzdauer der Modellierung.

Der Elektrolytwiderstand lässt sich bei flächiger Bearbeitung analytisch definieren:

$$R_{\mathrm{e,l}}(t) = \frac{1}{A\,\sigma}\, s_{\mathrm{l}}(t) \qquad \text{(Gl. 9.5)}$$

Die gesamte Impedanz des elektrochemischen Systems während der Periode l wird als Summe der Fouriertransformierte von dem Elektrolytwiderstand $\mathcal{F}(R_{\mathrm{e,l}})$ und der Impedanz der Phasengrenzfläche $\underline{Z}_{\mathrm{p}}$ multipliziert mit der Anpassungsfunktion f_{adj}.

$$\underline{Z}_{\mathrm{l}} = \mathcal{F}(R_{\mathrm{e,l}}) + f_{\mathrm{adj}}\,\underline{Z}_{\mathrm{p}} \qquad \text{(Gl. 9.6)}$$

Die Fouriertransformierte des Elektrolytwiderstands kann folgender Gleichung entnommen werden:

$$\mathcal{F}(R_{\mathrm{e,l}}) = \int_0^T R_{\mathrm{e,l}}(t)\, e^{-jk\omega t}\, dt \qquad \text{(Gl. 9.7)}$$

Der Realteil des berechneten Stromes entspricht dem fließenden Strom im elektrochemischen System und wird für jede Periode folgenderweise definiert:

$$i_{\mathrm{l}}(t) = \mathrm{Re}\left(\sum_{-\infty}^{+\infty} \frac{\underline{c}_{\mathrm{k}}}{\underline{Z}_{\mathrm{l}}}\, e^{jk\omega t}\right) \qquad \text{(Gl. 9.8)}$$

9.2.2.4. Ermittlung der Anpassungsfunktion und Materialparameter

Die Anpassungsfunktion muss sämtliche Parameter berücksichtigen, welche zu einer Änderung der Auflösebedingungen führen und nicht explizit im Modell enthalten sind. Spannung und Werkzeugvorschubgeschwindigkeit sind bereits im Modell enthalten. Die Pulsdauer und die Frequenz müssen dementsprechend noch abgebildet werden. Zur Ermittlung der Anpassungsfunktion wird daher die Taktzeit des vorgegebenen Spannungssignals variiert. Die Spannungsamplitude und die Vorschubgeschwindigkeit der Werkzeugelektrode werden jeweils bei 9 V und 0,05 mm/min konstant gehalten. Zwei Versuchssätze werden für jeden Gusseisenwerkstoff durchgeführt:

- im ersten Satz wird die Pulsdauer zwischen 2 ms und 5 ms variiert (jeweils 1 ms Schritt). Die Signalfrequenz wird auf 50 Hz eingestellt,
- im zweiten Satz wird 5 ms für die Pulsdauer vorgegeben. Die Frequenz des Signals wird zwischen 30 Hz und 60 Hz variiert (10 Hz Schritt).

Im stationären Zustand werden jeweils Spannungs- und Stromsignale aufgenommen. Das Modul der experimentellen Impedanz von der Phasengrenzfläche $|Z_{p,exp}|$ wird aus den Messdaten abgeleitet. Danach werden die analytischen Berechnungen unter identischen Prozessbedingungen vorgegeben. Für diese Berechnungen wird f_{adj} gleich eins gesetzt. Weiterhin werden die experimentellen Spannungssignale direkt eingesetzt, um die Fourrierkoeffizienten zu ermitteln. Das Modul der simulierten

Impedanz von der Phasengrenzfläche $|Z_{p,sim}|$ wird danach in Abhängigkeit von den vorgegebenen Taktzyklen mit $|Z_{p,exp}|$ in Verhältnis gesetzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9-3 dargestellt.

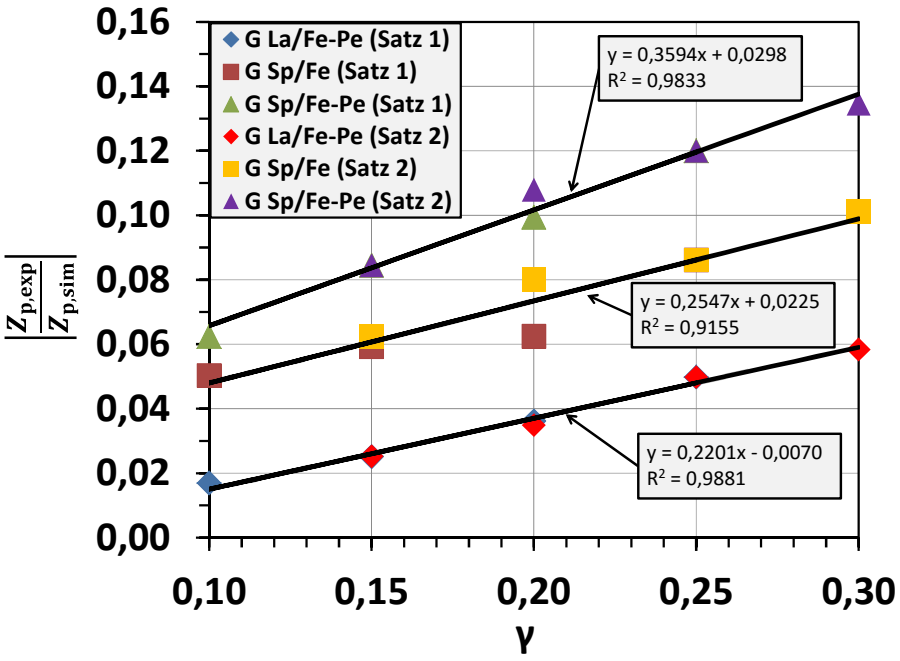


Abbildung 9-3: Verhältnis der experimentell ermittelten und simulierten Module von der Impedanz der Phasengrenzfläche für die untersuchten Gusseisenwerkstoffe bei unterschiedlichen Taktzyklen

Die Ergebnisse zeigen, dass das Verhältnis zwischen den experimentell ermittelten und simulierten Modulen eine lineare Funktion des Taktzyklus darstellt. Die gleiche Linearitätsbedingung kann zwischen den direkten Impedanzen angenommen werden, da die Phase bei den Experimenten und Simulationen identisch sind und dementsprechend nur die Amplitude angepasst werden muss. Die Anpassungsfunktion wird folglich als Linearfunktion definiert:

$$f_{\text{adj}} = a_{Material} \cdot \gamma + b_{Material} \qquad \text{(Gl. 9.9)}$$

$a_{Material}$ ·und $b_{Material}$ entsprechen jeweils der Steigung und dem y-Achsenabschnitt der berechneten Linearfunktion und sind von dem Material abhängig. Deren Werte für Gusseisenlegierungen können Tabelle 9-1 entnommen werden.

Tabelle 9-1: Anpassungskoeffizienten für die untersuchten Gusseisenlegierungen

Koeffizient	$G_{La/Fe-Pe}$	$G_{Sp/Fe}$	$G_{Sp/Fe-Pe}$
a_{Material}	0,2201	0,2547	0,3594
b_{Material}	–0,0070	0,0225	0,0298

Unter PECM-Bedingungen ergibt sich somit folgende Impedanz für die Phasengrenzfläche:

$$\underline{Z}_{\mathrm{l}} = \mathcal{F}\left(R_{\mathrm{e,l}}\right) + \left(a_{\mathrm{Material}}\,\gamma + b_{\mathrm{Material}}\right)\frac{1}{\frac{1}{R_{\mathrm{t}}} + \frac{1}{R_{\mathrm{L}} + j\omega kL} + Q_{\mathrm{t}}\,(jk\omega)^{n_t}} \qquad \text{(Gl. 9.10)}$$

Im Abschnitt zur mathematischen Beschreibung der Modellierungssystematik wird der spezifische Materialabtrag eines bestimmten Werkstoffes SMR_{Material} eingeführt. Die vorherige Ermittlung dieser elektrochemischen Eigenschaft ist eine Grundvoraussetzung des Modellierungsansatzes, damit der Anteil der elektrischen Ladungen, welcher in Nebenreaktionen aufgebraucht wird, die Berechnung nicht verfälscht. Auf den Einsatz des Faraday'schen Gesetzes unter Berücksichtigung des im Kapitel 7 ermittelten Wirkungsgrades muss verzichtet werden, da der genaue stattfindende Auflösemechanismus und somit das genaue Verhältnis zwischen zweiwertigem und dreiwertigem Eisenionen nicht bekannt ist. Die Ergebnisse der experimentellen Abtragquantifizierung, welche bereits für die Auswertungen im Abschnitt 7.2.5 benutzt wurden, können jedoch herangezogen werden, um den spezifischen Materialabtrag für einzelne Gusseisenlegierungen zu berechnen. Der Verlauf von SMR ist in Abbildung 9-4 in Abhängigkeit von der Stromdichte dargestellt.

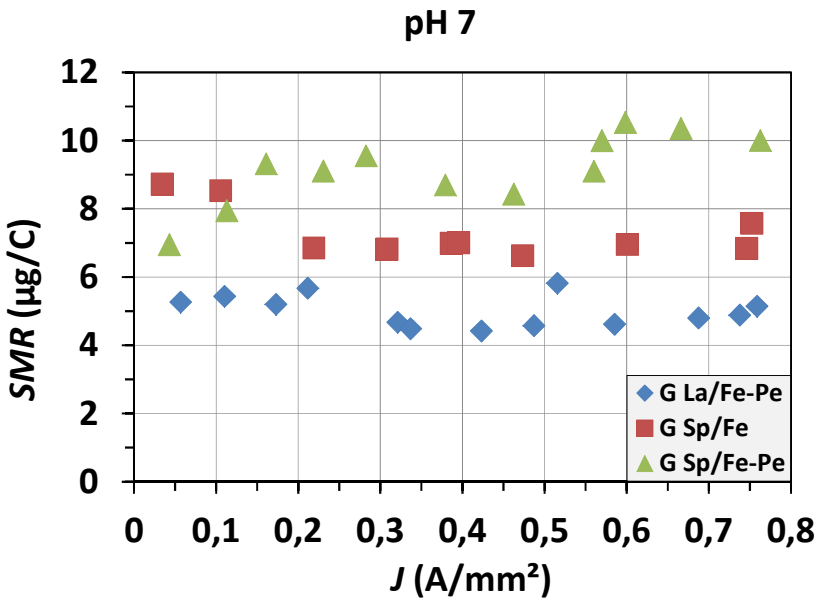


Abbildung 9-4: Spezifischer Materialabtrag der Gusseisenwerkstoffe in $NaNO_3$-Elektrolyten bei pH 7

Aus diesen Daten wird für jede angelegte Stromdichte der entsprechende spezifische Materialabtrag interpoliert und in den Simulationsalgorithmus eingepflegt.

9.2.2.5. Modellvalidierung

Zur Validierung des entwickelten Modells werden fünf Untersuchungen mit unterschiedlichen Parametersätzen durchgeführt. Die experimentell gemessenen Ströme beim Gleichgewicht werden jeweils mit den berechneten Stromwerten verglichen. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 9-2 gelistet. Der Anfangsspalt wird für jedes Experiment auf 30 µm eingestellt, um identische Randbedingungen mit dem Rechenalgorithmus zu gewährleisten. Die experimentellen und simulierten Stromverläufe für den Satz 2 sind in Abbildung 9-5 dargestellt.

Tabelle 9-2: Parametersätze für die Validierung des entwickelten schichtbasierten Modelles

Parametersatz	U_0 (V)	t_{on} (ms)	f (Hz)	v (mm/min)
Satz 1	9	5	50	0,05
Satz 2	9	5	50	0,15
Satz 3	9	2,9	46	0,07
Satz 4	11	3,5	50	0,11
Satz 5	13	4,1	54	0,15

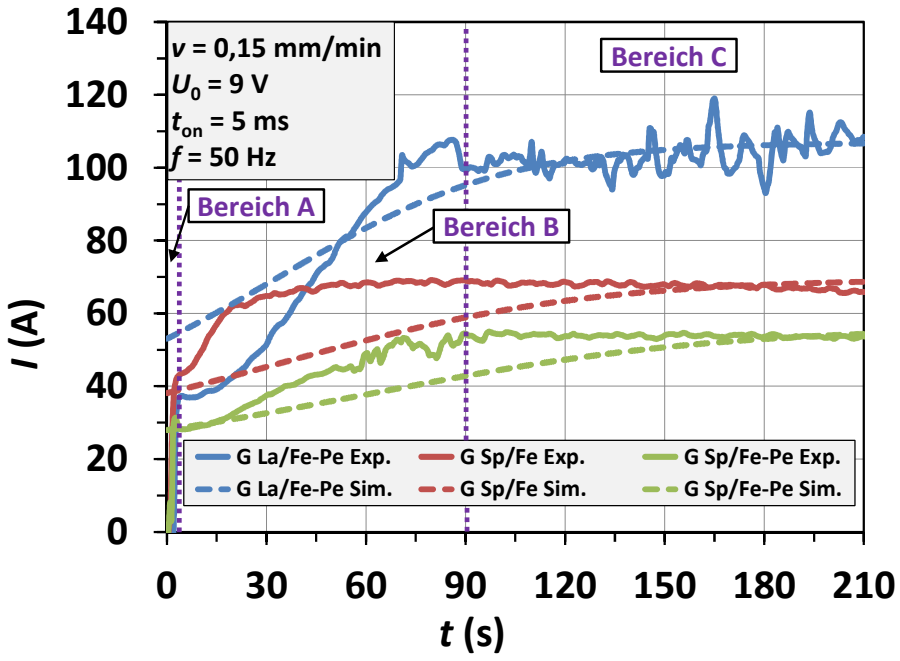


Abbildung 9-5: Vergleich der experimentellen und simulierten Stromverläufe für den Satz 2

Die Stromverläufe können in drei Bereiche unterteilt werden:

- im ersten Bereich (Bereich A) nimmt der Strom innerhalb weniger Sekunden rasch zu. Dieses Verhalten kann auf den Hochlauf der PECM-Anlage beim Prozessstart zurückgeführt werden. Die Diskrepanz zwischen Modell und

Experiment ist hier am größten und wird sogar erwartet, da das Hochlaufverhalten im Algorithmus nicht implementiert ist,

- im zweiten Bereich (Bereich B) erfolgt ein steiler Stromanstieg, aufgrund der Abnahme der Spaltweite. Die Abweichung mit der Modellierung ist noch signifikant, jedoch reduziert sich der Unterschied mit fortlaufender Prozesszeit,
- im letzten Bereich (Bereich C) wird der Gleichgewichtszustand erreicht. Der Strom konvergiert nach seinem Endwert. Es werden nur minimale Abweichungen zwischen Modell- und Simulationsergebnissen beobachtet.

Ziel der Berechnung ist die Vorhersage des Stromes im Gleichgewichtszustand. Modell und Experimente stimmen für diesen Parametersatz überein.

Die experimentellen und simulierten Gleichgewichtsströme werden anschließend für die fünf Parametersätze anhand von den relativen Abweichungen miteinander verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9-3 zu finden.

Tabelle 9-3: Vergleich der simulierten und experimentellen Ströme beim Gleichgewichtszustand

	Simulierter Strom (A)			**Experimenteller Strom (A)**			**Relative Abweichung (%)**		
	$G_{La/Fe-Pe}$	**$G_{Sp/Fe}$**	**$G_{Sp/Fe-Pe}$**	**$G_{La/Fe-Pe}$**	**$G_{Sp/Fe}$**	**$G_{Sp/Fe-Pe}$**	**$G_{La/Fe-Pe}$**	**$G_{Sp/Fe}$**	**$G_{Sp/Fe-Pe}$**
Satz 1	38	26	22	39	27	23	3	4	4
Satz 2	107	69	56	104	65	54	3	6	4
Satz 3	195	126	104	207	143	106	6	12	2
Satz 4	243	156	125	277	196	151	12	20	17
Satz 5	266	170	135	295	223	159	10	24	15

Für kleine Ströme liegt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentellen Ergebnissen vor. Die relative Abweichung nimmt für steigende Ströme bzw. höhere Spannungen zu. Die Ursache für diese zunehmende Diskrepanz kann der Sauerstoffentwicklung zugeordnet werden, welche bei hohen Potentialen gefördert wird und nicht im Modell abgebildet wird. Diese Gasentwicklung beeinträchtigt sowohl die lokale elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten als auch die Oxidbildung und somit die elektrochemischen Eigenschaften der Phasengrenzfläche.

Es kann daher geschlossen werden, dass das entwickelte Modell aussagekräftige Ergebnisse für die Berechnung des Stromes bzw. der Stromdichte im Gleichgewichtszustand bei kleinen und mittleren Spannungen liefert. Bei hohen Spannungen können je nach Werkstoff nicht vernachlässigbare Abweichungen vorliegen.

9.2.3 Optimierte Prozessauslegung und Ermittlung der Prozessparameter

In diesem Abschnitt soll eine Vorgehensweise zur optimalen PECM-Prozessauslegung im Hinblick auf industrielle Ansprüche (kürzeste Bearbeitungszeit zum Erreichen der geforderten Anforderungen) erarbeitet werden. Bei industriellen Anwendungen wird häufig zwischen zwei Bearbeitungsschritten differenziert:

- der Grobbearbeitungsvorgang, innerhalb dessen das Werkstück in möglichst kurzer Bearbeitungszeit der gewünschten Endgeometrie bzw. Struktur angenähert wird,
- der Endbearbeitungsvorgang, innerhalb dessen die geforderte Oberflächengüte des Werkstückes zu erreichen ist.

Je nach Anwendungsfall erfolgt entweder eine alleinige Endbearbeitung oder eine aufeinanderfolgende Grob- und Endbearbeitung. Das während der zwei Fertigungsschritte abzutragende Material kann jeweils als Grobbearbeitungsaufmaß l^{Grob} und Endbearbeitungsaufmaß l^{End} definiert werden. Die Summe beider Aufmaße entspricht dem Bearbeitungsaufmaß l^{Bear} (siehe Abbildung 9-6), welches weitestgehend durch Kundenvorgaben bzw. Prozessspezifikationen vorgegeben wird.

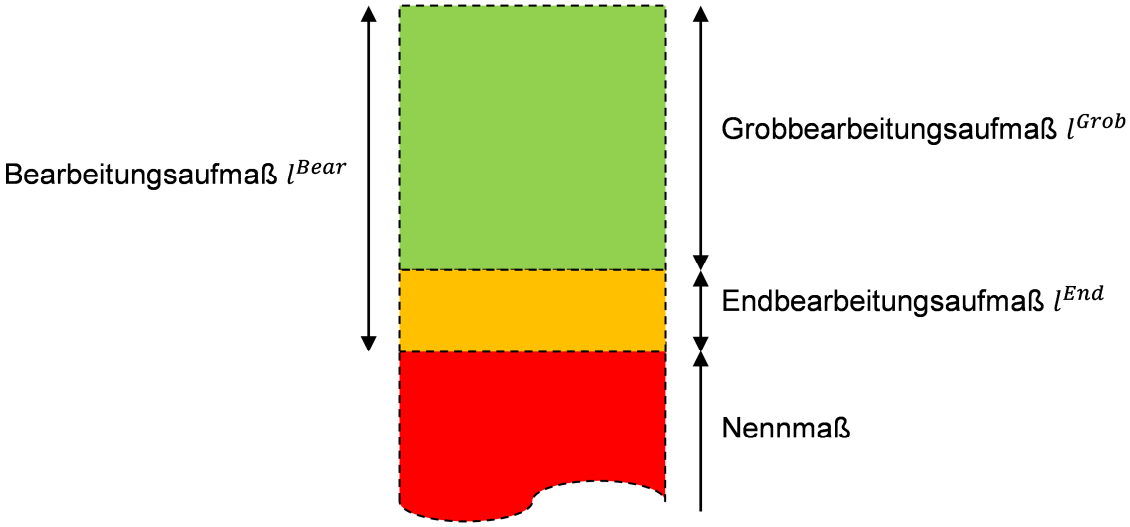


Abbildung 9-6: Definition der Bearbeitungsaufmaße an der Oberfläche der Anode

Das minimal notwendige Endbearbeitungsaufmaß hängt dagegen direkt von der zu erreichenden Oberflächengüte ab. Es herrscht allerdings kein fester Zusammenhang zwischen l^{End} und R_a, das Verhältnis zwischen beiden Größen hängt von dem aufzulösenden Werkstoff und der konkreten Anwendung ab. In dem vorliegenden spezifischen Fall von Gusseisenlegierungen, bei welchen die Graphiteinschlüsse nicht aufgelöst werden und daher eine werkstoffbedingte Oberflächenrauheit während der Metallauflösung generiert wird, ist voraussichtlich ein hohes Endbearbeitungsaufmaß und folglich auch ein hohes Bearbeitungsaufmaß

erforderlich, um die gewünschte Oberflächengüte zu erzeugen. Das minimal notwendige Verhältnis zwischen l^{End} und R_a für Gusseisenlegierungen wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Für das weitere Vorhaben wird ein Endbearbeitungsaufmaß, welches dem Zwanzigfachen der Endoberflächengüte entspricht, angenommen. Diese willkürlich getroffene Annahme dient ausschließlich der exemplarischen Veranschaulichung und hat keine Auswirkung auf die folgenden Ergebnisse. Bei industriellen Applikationen muss der Zusammenhang jedoch bei der Prozessauslegung genau ermittelt werden. Basierend auf den definierten Aufmaßen soll eine strategische Vorgehensweise zur optimalen Auslegung der Prozessparameter bei Endbearbeitungsvorgängen und aufeinanderfolgenden Grob- und Endbearbeitungsvorgängen entwickelt werden.

9.2.3.1. Reiner Endbearbeitungsvorgang

Eine aus industrieller Perspektive optimierte Vorgehensweise zur Prozessauslegung für Endbearbeitungsvorgänge ist in Abbildung 9-7 ersichtlich. Als erster Schritt ist die zu erzeugende Oberflächengüte R_a^{End} zu definieren. Nach dieser Definition kann mit der vorhandenen Modellierung zwischen zutreffenden und nichtzutreffenden Parameterkombinationen differenziert werden. Unter allen möglichen Kombinationen $\left\{\{U_1^{End}; \dots; P_1^{End}\}; \dots; \{U_n^{End}; \dots; P_n^{End}\}\right\}$ soll diejenige ausgewählt werden, welche gleichzeitig eine Maximierung der Abtraggeschwindigkeit sicherstellt, um die bestmögliche Produktivität bzw. kleinstmögliche Bearbeitungszeit zu erreichen. Aus diesen zwei Bedingungen an die Zielgrößen ergibt sich ein einziger, spezifischer Prozessparametersatz $\{U^{End}; \dots; P^{End}\} = \{U_c^{End}; \dots; P_c^{End}\}$ für die Prozessparameter.

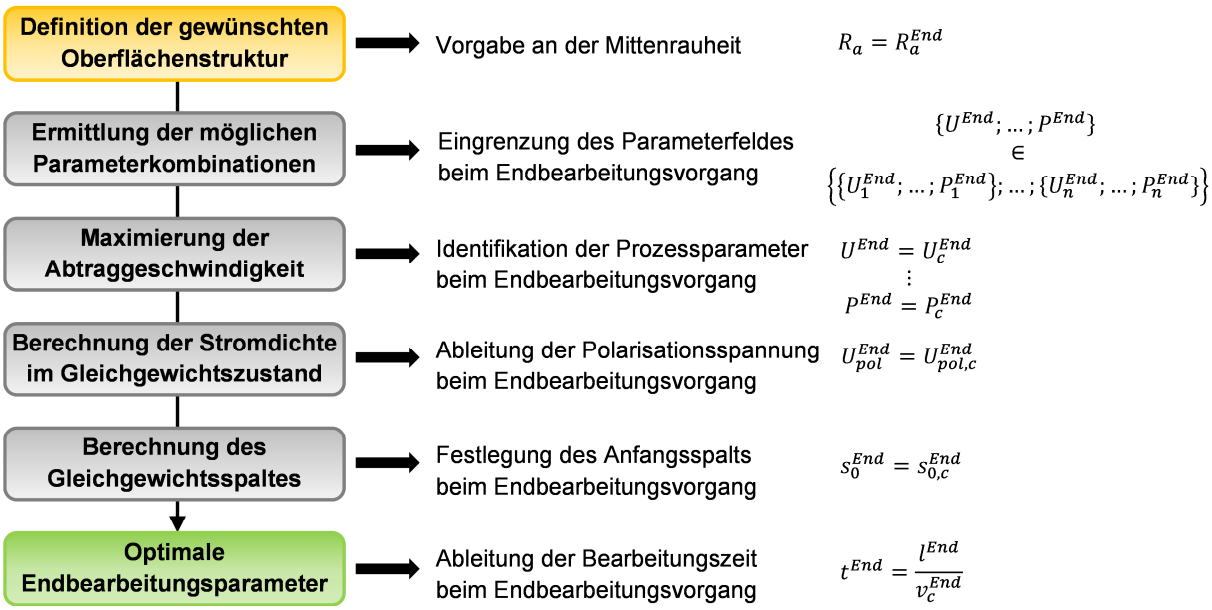


Abbildung 9-7: Strategische Vorgehensweise zur optimalen Auslegung der Prozessparameter bei Endbearbeitungsvorgängen

Mit dem festgelegten Parametersatz können danach die entsprechenden Polarisationsspannung $U_{pol,c}^{End}$ und Gleichgewichtsspalt $s_{0,c}^{End}$ sowie die Dauer des Endbearbeitungsvorgangs t^{End} abgeleitet werden. Der Anfangsspalt wird dem Gleichgewichtsspalt gleichgesetzt, um bereits zu Prozessbeginn konstante Bedingungen sowie eine stabile Auflösung und gezielte Oberflächenausbildung zu erreichen.

9.2.3.2. Aufeinanderfolgende Grob- und Endbearbeitungsvorgänge

Bei aufeinanderfolgenden Grob- und Endbearbeitungsvorgängen kann der gesamte Prozessablauf in vier Schritten unterteilt werden (siehe Abbildung 9-8).

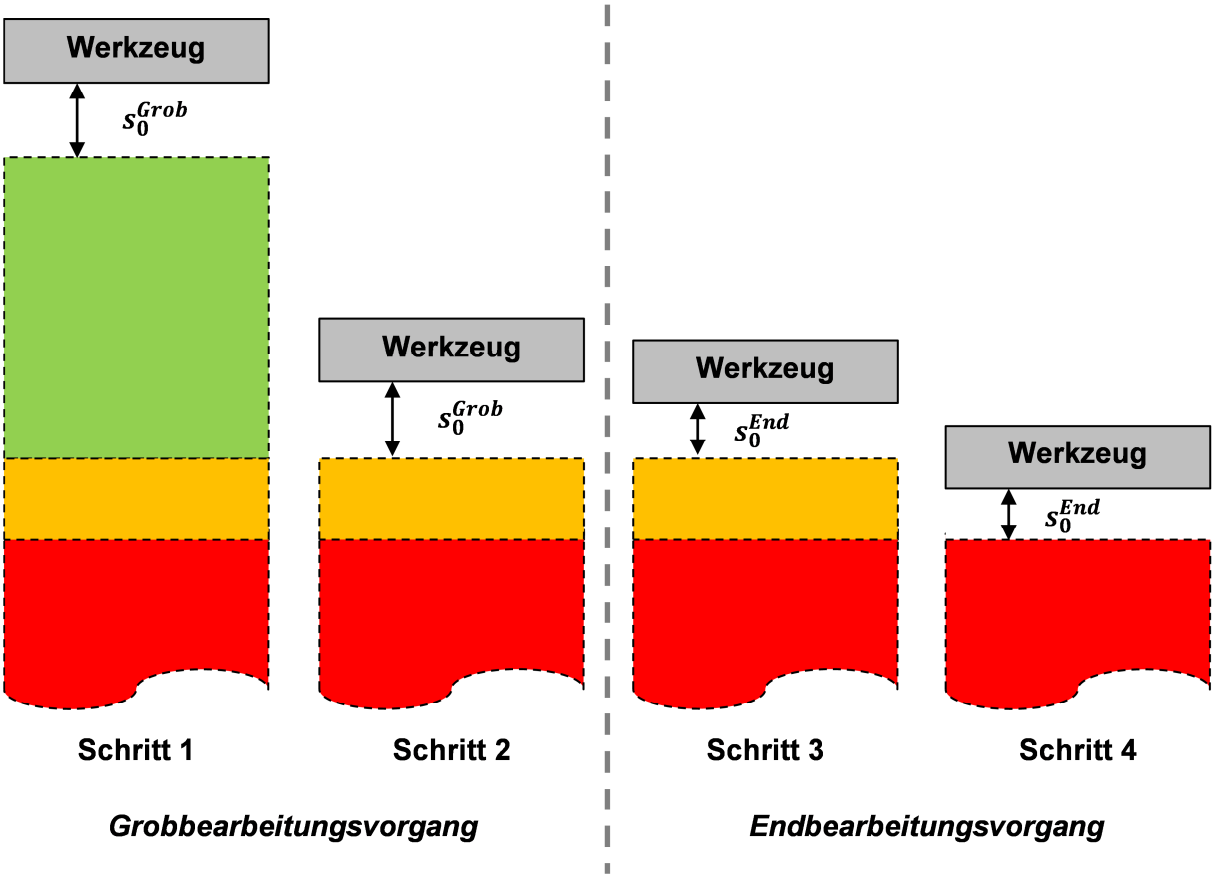


Abbildung 9-8: Prozessablauf bei aufeinanderfolgenden Grob- und Endbearbeitungsvorgängen

- Schritt 1: Der für den Grobbearbeitungsvorgang spezifische Anfangsspalt s_0^{Grob} wird eingestellt und der Auflöseprozess gestartet.
- Schritt 2: Unter den eingestellten Parametern wird das Material abgetragen, bis das Grobbearbeitungsaufmaß vollständig aufgelöst wird. Während der Bearbeitung bleibt der Bearbeitungsspalt konstant und entspricht dem zuvor eingestellten Anfangsspalt s_0^{Grob}.

- Schritt 3: Nach Beendigung des Grobbearbeitungsvorgangs beginnt der Endbearbeitungsvorgang. Dafür wird der Bearbeitungsspalt neu auf s_0^{End} eingestellt. Danach startet die Metallauflösung.
- Schritt 4: Unter den eingestellten Parametern wird das Material abgetragen, bis das Endbearbeitungsaufmaß vollständig aufgelöst wird und das Werkstück sein Nennmaß erreicht hat. Während der Bearbeitung bleibt der Bearbeitungsspalt konstant und entspricht dem zuvor eingestellten Anfangsspalt s_0^{End}.

Für diese zwei getrennten Bearbeitungsvorgänge sollen folglich zwei unterschiedliche Parametersätze ermittelt werden. Die optimierten Endbearbeitungsparameter werden gemäß der unter 9.2.3.1 definierten Vorgehensweise festgelegt.

Die Grobbearbeitungsparameter werden anhand des in Abbildung 9-9 dargestellten Ablaufs bestimmt. Aus industrieller Sicht wird der Grobbearbeitungsparametersatz $\{U^{Grob}; \dots; P^{Grob}\}$ so ausgewählt, dass die Dauer des Grobbearbeitungsvorgangs t^{Grob} minimiert wird. Im spezifischen Fall von Gusseisenwerkstoffen entspricht die sich aus dieser Rahmenbedingung ergebende Parameterkombination $\{U_c^{Grob}; \dots; P_c^{Grob}\}$ den im Abschnitt 7.3.1.5 definierten Parametern, welche die maximal mögliche Abtraggeschwindigkeit gewährleisten. Aus den Prozessparametern lassen sich die Polarisationsspannung $U_{pol,c}^{Grob}$ und Gleichgewichtsspalt $s_{0,c}^{Grob}$ ableiten. Hier wird ähnlich wie beim Endbearbeitungsvorgang der Anfangsspalt dem Gleichgewichtsspalt gleichgesetzt, um bereits beim Vorgangsbeginn konstante Bedingungen sowie eine stabile Auflösung und gezielte Oberflächenausbildung zu erzielen.

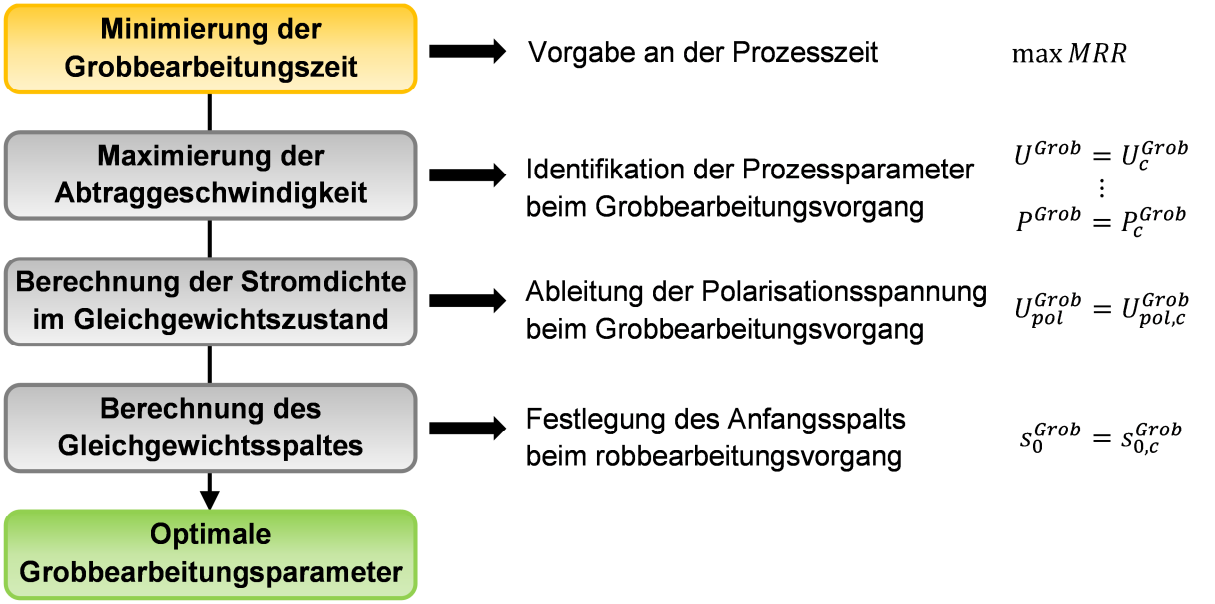


Abbildung 9-9: Strategische Vorgehensweise zur optimalen Auslegung der Prozessparameter bei Grobbearbeitungsvorgängen

Eine optimierte Vorgehensweise zur Prozessauslegung bei aufeinanderfolgenden Grob- und Endbearbeitungsvorgängen kann aus den in Abbildung 9-7 und Abbildung 9-9 dargestellten Einzelvorgehensweisen abgeleitet werden. Die gesamte Prozessgestaltung ist in Abbildung 9-10 dargelegt.

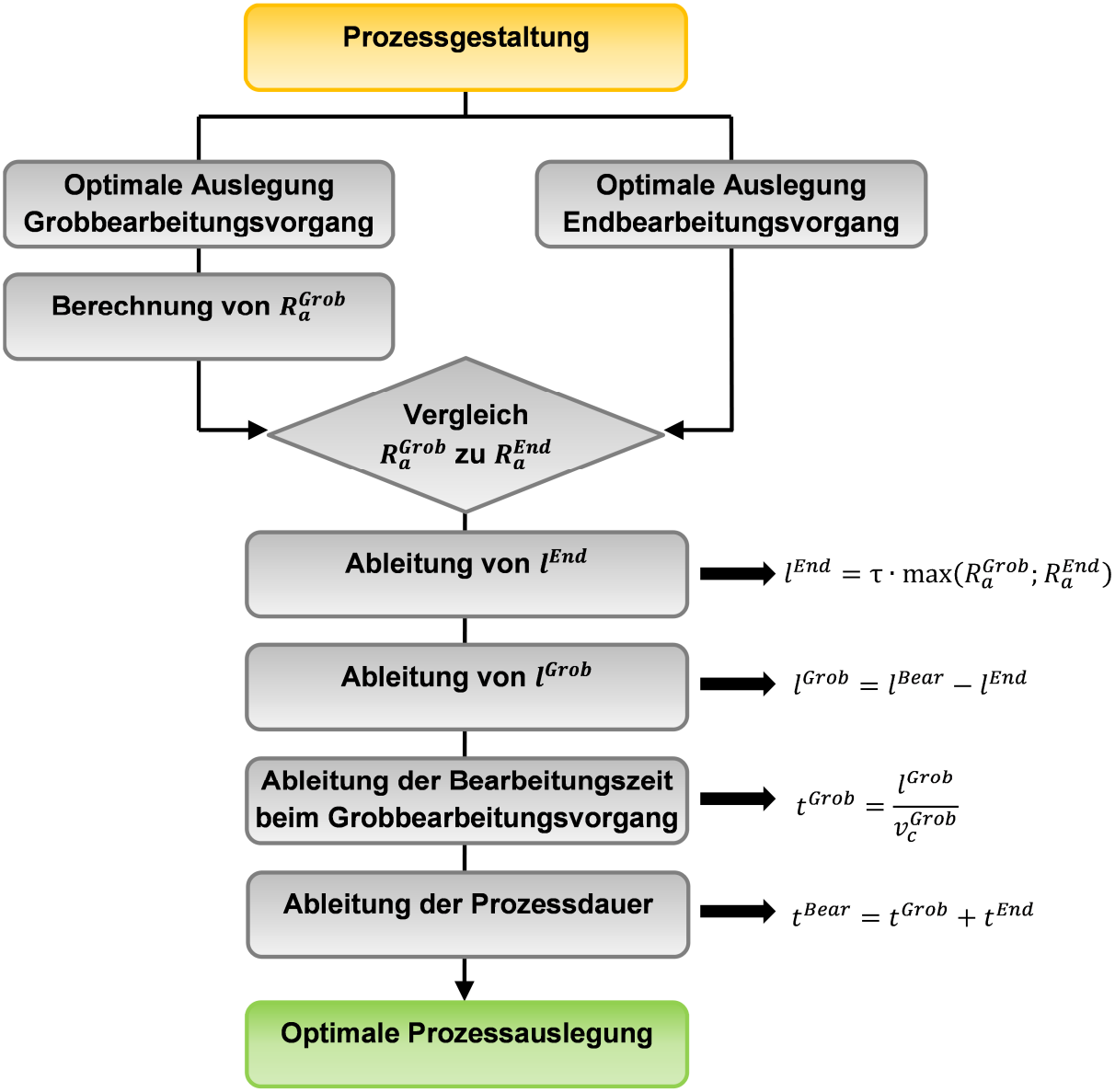


Abbildung 9-10: Strategische Vorgehensweise zur optimalen Prozessauslegung

Die Ermittlung der Bearbeitungsparameter bei den einzelnen Vorgängen erfolgt parallel. Aus dem ermittelten, optimalen Parametersatz für die Grobbearbeitung lässt sich die Oberflächengüte R_a^{Grob} am Ende des Grobbearbeitungsvorgangs mittels der in Kapitel 8 entwickelten Modelle (siehe Gl. 8.1 bis 8.3) berechnen. Dieser Wert ist für die Auslegung des Gesamtprozesses besonders wichtig, da neben der zu erreichenden Oberflächengüte nach dem Endbearbeitungsschritt ebenfalls der Ausgangszustand der Oberfläche zu Beginn der Endbearbeitung für die Festlegung des Endbearbeitungsaufmaßes Berücksichtigung finden muss. Ausschlaggebend für l^{End} ist die Oberflächentopographie vor der Endbearbeitung, wenn die Oberfläche

eingeebnet werden muss (Fall $R^{Grob} > R^{End}$) bzw. die zu erzeugende Oberflächentopographie nach der Endbearbeitung wenn die Oberfläche aufgeraut werden muss (Fall $R^{Grob} < R^{End}$). Das letztendliche Verhältnis zwischen dem Endbearbeitungsaufmaß und der ausschlaggebenden Oberflächengüte wird mit dem werkstoff- und applikationsbedingten Faktor τ etabliert. Im speziellen Fall von Gusseisenlegierungen wurde bereits im vorangestellten Abschnitt die Annahme $\tau = 20$ getroffen. Auf der Grundlage des Endbearbeitungsaufmaßes und des vorgegebenen gesamten Bearbeitungsaufmaßes t^{Bear} wird das Grobbearbeitungsaufmaß berechnet. Daraus ergeben sich schließlich die Bearbeitungszeit des Grobbearbeitungsschrittes und die gesamte Prozessdauer.

9.2.4 Ausgewähltes Fallbeispiel

Zur Veranschaulichung und Validierung der angewandten Vorgehensweise zur optimalen PECM-Prozessauslegung findet die Ermittlung der optimalen Prozessparameter für die PECM-Bearbeitung einer zylindrischen Probe aus $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ mittels der im Abschnitt 4.1.4.2 dargestellten quergespülten Vorrichtung statt. Die zylindrische Probe weist einen Durchmesser von 12 mm und eine Höhe von 6 mm auf. Die genauen Fertigungstoleranzen können dem Anhang A entnommen werden. Als Auslegungsziel wird eine Oberflächengüte von 1,30 µm festgelegt. Der Probenrohling wird mit einem Bearbeitungsaufmaß von 200 µm zur Verfügung gestellt.

Auslegung des Endbearbeitungsvorgangs

Zunächst wird die optimale Prozessparameterkombination für die Endbearbeitung $\{U_c^{End}; \dots; P_c^{End}\}$ durch die Lösung des folgenden Gleichungssystems mithilfe eines numerischen Algorithmus [Min16] berechnet:

$$\begin{cases} R_a^{End} = 1{,}30 \\ \left(\dfrac{\partial MRR^{End}}{\partial x_i}\right)_{i=1;\dots;5} = 0 \end{cases} \quad \text{(Gl. 9.11)}$$

MRR^{End} entspricht dabei der Abtragrate während des Endbearbeitungsvorgangs. Der sich daraus ergebende Parametersatz kann der Tabelle 9-4 entnommen werden.

Tabelle 9-4: Berechneter Parametersatz für den Endbearbeitungsvorgang für das ausgewählte Fallbeispiel

U_c^{End} (V)	$t_{on,c}^{End}$ (ms)	f_c^{End} (Hz)	v_c^{End} (mm/min)	P_c^{End} (bar)
9,7	2,1	57,8	0,198	2,93

Anhand der Gleichungen Gl. 2.25, Gl. 7.1, der entwickelten schichtbasierten Modellierung des Stromes bzw. der Stromdichte, der in der Tabelle 7-4 definierten Koeffizienten und der in Abbildung 7-15 und Abbildung 9-4 dargestellten spezifischen Abtragvolumens und Materialabtrags kann ein Gleichgewichtsspalt $s_{0,c}^{End}$ von 26 µm berechnet werden. Der Strom I^{End} während der Auflösung erreicht dabei 191,7 A, was bei der vorliegenden Fläche einer Stromdichte von 0,78 A/mm² entspricht.

Auslegung des Grobbearbeitungsvorgangs und Berechnung von R_a^{Grob}

Die optimale Prozessparameterkombination für die Grobbearbeitung $\{U_c^{Grob}; \dots; P_c^{Grob}\}$ soll die Abtragrate maximieren. Dieser Parametersatz wurde bereits unter dem Abschnitt 7.3.1.5 berechnet. Die Parameter sind in Tabelle 9-5 zusammengefasst.

Tabelle 9-5: Berechneter Parametersatz für den Grobbearbeitungsvorgang für das ausgewählte Fallbeispiel

U_c^{Grob} (V)	$t_{on,c}^{Grob}$ (ms)	f_c^{Grob} (Hz)	v_c^{Grob} (mm/min)	P_c^{Grob} (bar)
15,8	2,1	59,5	0,205	5,88

Anhand der Gleichungen Gl. 2.25, Gl. 7.1, der entwickelten schichtbasierten Modellierung des Stromes bzw. der Stromdichte, der in der Tabelle 7-4 definierten Koeffizienten und der in Abbildung 7-15 und Abbildung 9-4 dargestellten spezifischen Abtragvolumens und Materialabtrags kann ein Gleichgewichtsspalt $s_{0,c}^{Grob}$ von 154 µm abgeleitet werden. Die Stromdichte während der Auflösung erreicht dabei 0,83 A/mm², was bei der vorliegenden Fläche einem Strom von I^{Grob} 222,9 A entspricht. Diese Ergebnisse bestätigen, dass das Modell den Strom bei hohen Spannungen überschätzt (siehe Vergleich mit Abbildung 9-11).

Mithilfe der Gleichung Gl. 8.1 kann die erzeugte Oberflächengüte am Ende der Grobbearbeitung ermittelt werden. Der berechnete Wert R_a^{Grob} liegt bei 1,74 µm.

Ableitung der Aufmaße und Prozessdauer

Für die Ermittlung des Endbearbeitungsaufmaßes muss im Vorfeld der Zusammenhang mit der Oberflächengüte bestimmt werden. Hier wird die Annahme $\tau = 20$ getroffen. Daraus ergeben sich folgende geometrische und zeitliche Bedingungen (siehe Tabelle 9-6).

Tabelle 9-6: Berechnete Aufmaße und Prozessdauer für das ausgewählte Fallbeispiel

Grobbearbeitung		Endbearbeitung		Prozess
l^{Grob} (µm)	t^{Grob} (s)	l^{End} (µm)	t^{End} (s)	t^{Bear} (s)
174	50,93	26	7,88	58,81

Experimentelle Validierung

Eine Untersuchung mit den oben berechneten Prozessparametern erfolgt gemäß der in Abbildung 9-8 dargestellten Vorgehensweise an der quergespülten Vorrichtung. Nach der jeweiligen Vollendung der Grob- und Endbearbeitung wird die erzeugte Oberflächenrauheit gemessen. Der Strom wird während der zwei Vorgänge aufgenommen. Die experimentellen Ergebnisse sind in Abbildung 9-11 ersichtlich.

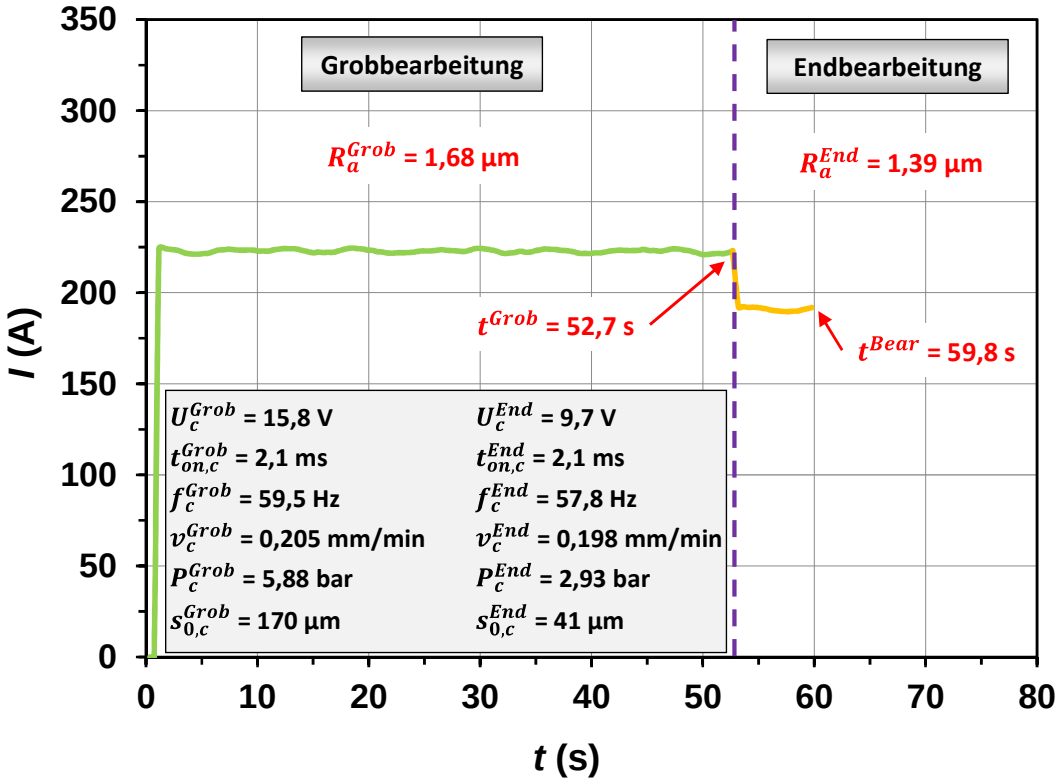


Abbildung 9-11: Experimentelle Ergebnisse des ausgewählten Fallbeispiels

Die experimentelle Prozessdauer weicht um 1,6 % von der berechneten Prozesszeit ab. Diese Abweichung ist maßgeblich auf den konstruktiv in der internen Hardware der eingesetzten PECM-Anlage implementierten Hochlaufvorgang des elektrischen Stromes (in dem ausgewählten Fallbeispiel 2,4 s Hochlaufzeit) zurückzuführen. Die gemessene Oberflächenrauheit nach dem Endbearbeitungsvorgang weicht um 6,9 % von der festgesetzten Vorgabe ab. Grund für diese Abweichungen stellen die entwickelten statistischen Modelle dar. In den Kapiteln 7 und 8 wurde deren Aussagekraft bereits nachgewiesen, allerdings sind die berechneten Werte aufgrund der statistischen Modellierungsgrundlage zwangsläufig mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Diese Unsicherheit wird im nächsten Abschnitt weiter thematisiert.

Es lässt sich zusammenfassend schließen, dass sich die strategische Vorgehensweise zur optimalen Auslegung von PECM-Prozessen für das ausgewählte Fallbeispiel sehr gut eignet und mithilfe der entwickelten Modelle und physikalischen Zusammenhänge eine sehr gute Vorhersagbarkeit der Prozessergebnisse gewährleistet wird.

9.2.5 Kritische Betrachtungen zum Vorhersagevermögen der Modelle

Die durch die entwickelten Modelle erzielte gute Vorhersagbarkeit der aus den eingestellten Prozessparametern resultierenden Abtraggeschwindigkeit und Mittenrauheit kann aufgrund der erzielten adjustierten Bestimmtheitsmaße abgeleitet werden. Des Weiteren wurde das Vorhersagevermögen einzelner Modelle durch die Gegenüberstellung von berechneten Modellergebnissen und experimentellen Messergebnissen erprobt und aufgrund der statistisch guten Übereinstimmung sichergestellt.

Einige kritische Betrachtungen sollten allerdings im Zuge der erarbeiteten Prozessauslegungsstrategien zum Ausdruck gebracht werden:

- die entwickelten Modelle sind ausschließlich im Bereich des definierten Versuchsfeldes aussagekräftig bzw. gültig und dürfen demnach für abweichende Parameterkombinationen nicht extrapoliert werden,
- Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Modellierung ist eine flächige Bearbeitung bzw. Strukturierung. Die Ermittlung von Rauheitsausbildungen bzw. die Bestimmung von Auflösegeschwindigkeiten an dreidimensionalen Geometrien können mit den vorliegenden Modellen lediglich bedingt abgebildet werden (bspw. dreidimensionalen Geometrien mit kleinen Aspektverhältnissen),
- da die Modelle unter statistischen Betrachtungen und Vorgehensweisen entwickelt wurden, ergibt sich zwangsläufig eine Unsicherheit zum Schätzwert, welche durch die Berechnung der Standardabweichung quantifiziert werden kann. Durch die Eigenschaft der gleichmäßigen Präzision gilt diese Standardabweichung über den kompletten Definitionsbereich der Prozessparameter. Eine globale Standardabweichung kann daher für jedes Modell errechnet werden. Die berechneten Standardabweichungen sind in Tabelle 9-7 zu finden.

Tabelle 9-7: Berechnete Standardabweichung der entwickelten Modellierungen

Material	MRR (g/min)	R_a (µm)
$G_{La/Fe-Pe}$	0,0171	0,1187
$G_{Sp/Fe}$	0,0103	0,2266
$G_{Sp/Fe-Pe}$	0,0093	0,2659

Bei Gegenüberstellung der Standardabweichungen mit den Modellmittelwerten (siehe Abbildungen 7-26 und 8-10) wird deutlich, dass das berechnete Modellergebnis nicht vernachlässigbar streuen kann. Diese Streuunsicherheit sollte daher bei den oben aufgeführten Vorgehensweisen zur optimalen Prozessauslegung

zwingend berücksichtigt werden. Insbesondere bei der Auslegung der Rauheitsmindest- bzw. -höchstwerte spielen diese Toleranzen eine wichtige Rolle, da die gesamte Prozessgestaltung von diesem ersten Kriterium abhängt.

9.3 Werkzeugverschleiß

Ein Hauptmerkmal des PECM-Verfahrens ist eine nahezu Werkzeugverschleißfreiheit. Bei dem Vergleich und Bewertung von Fertigungsverfahren für serielle Herstellung trägt diese besondere Eigenschaft ganz wesentlich zum Vorzug der elektrochemischen Bearbeitung bei.

Kernziel dieser Arbeit ist, die Charakterisierung des Bearbeitungs- und Strukturierungspotentials von Gusseisenwerkstoffen durch PECM zu ermitteln. Die Betrachtung der Werkzeugelektrode sollte, auch wenn sie nicht direkt im Hauptfokus liegt, nicht vernachlässigt werden. Um einen ersten Eindruck über das Werkzeugverhalten zu erhalten, wurden zehn Bearbeitungsvorgänge unter den in Tabelle 9-8 gelisteten Parametern an sämtlichen Gusseisenvarianten vorgenommen.

Tabelle 9-8: Parametersatz für die Charakterisierung des Werkzeugverschleißes

U (V)	t_{on} (V)	f (Hz)	v (mm/min)	P (bar)	pH	t (min)
9	5	50	0,11	3,5	7	5

Durch REM-Aufnahmen (siehe Abbildung 9-12) kann bereits nach zehn Bearbeitungsvorgängen eine starke Abnutzung der Werkzeugoberfläche festgestellt werden. Die Oberfläche ist stark beschädigt und die Spur der Werkstückfläche kann eindeutig identifiziert werden. Das Fehlerbild ist mit der bei Funkenerosion entstehenden Werkzeugabnutzung ähnlich. Die Oberfläche und Defektstellen sehen so aus, als wenn sie durch einen Funkenüberschlag lokal aufgeschmolzen wären.

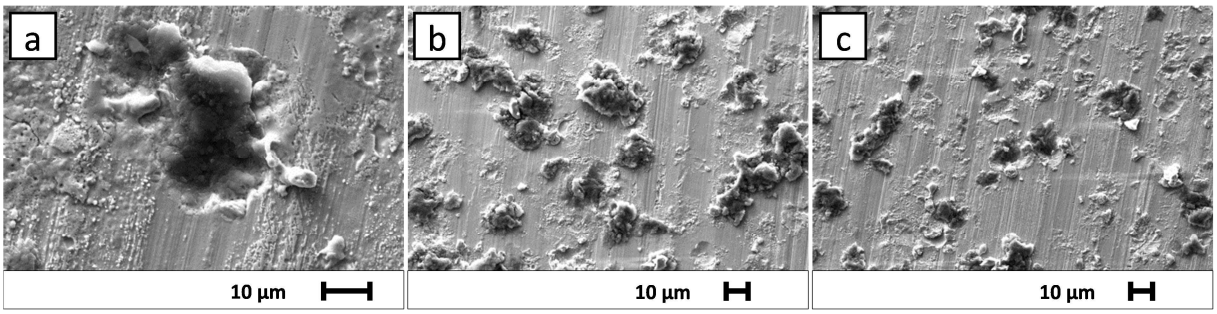


Abbildung 9-12: REM-Aufnahmen von der Werkzeugelektrode der innengespülten Vorrichtung nach 10 Bearbeitungsvorgängen von $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ (a), $G_{Sp/Fe}$ (b) und $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ (c) in $NaNO_3$ unter folgenden Prozessbedingungen: pH = 7; U = 9 V; t_{on} = 5 ms; f = 50 Hz; v = 0,11 mm/min; P = 3,50 bar. Ein Bearbeitungsvorgang dauert 5 min.

Eine detaillierte Untersuchung des Fehlerbilds wird nach der Bearbeitung einer $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$-Probe vorgenommen (siehe Abbildung 9-13).

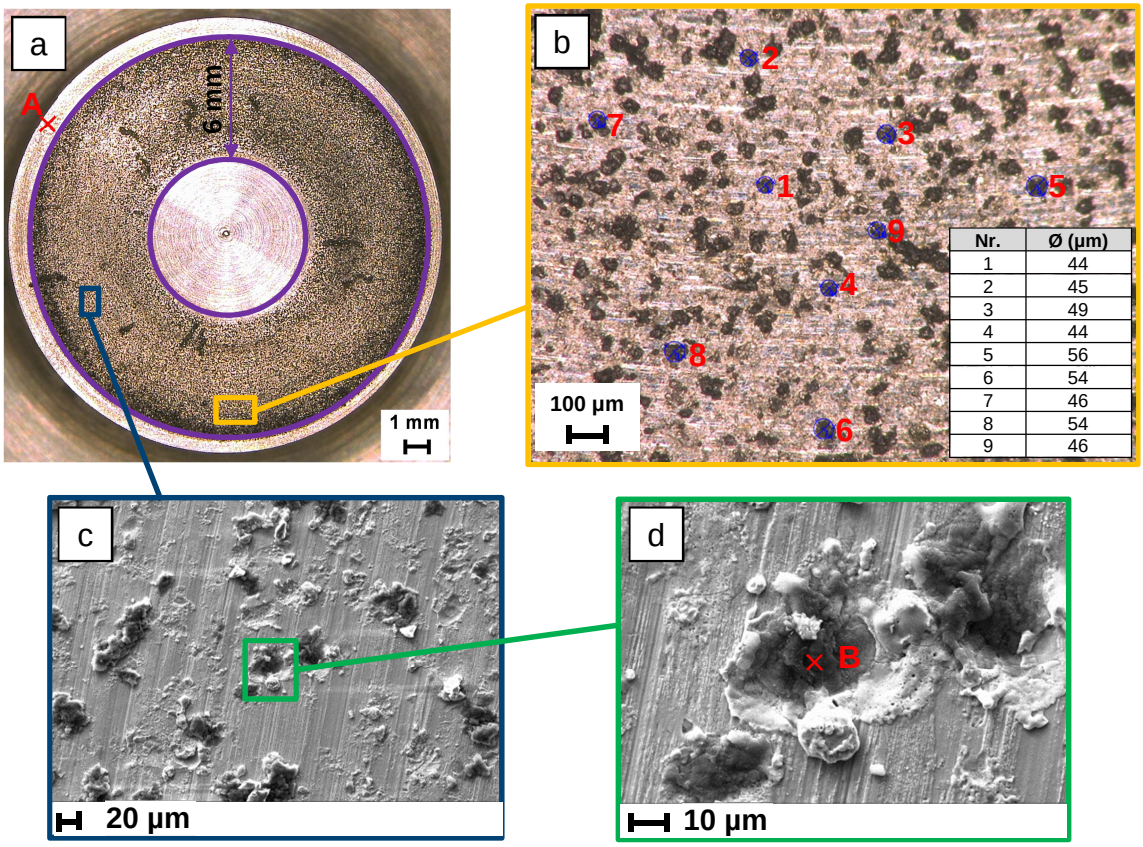


Abbildung 9-13: Lichtmikroskopie (a, b) und REM (c, d) -Aufnahmen von der Werkzeugelektrode der innengespülten Vorrichtung nach 10 Bearbeitungsvorgängen von $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ in $NaNO_3$ unter folgenden Prozessbedingungen: pH = 7; U = 9 V; t_{on} = 5 ms; f = 50 Hz; v = 0,11 mm/min; P = 3,50 bar. Ein Bearbeitungsvorgang dauert 5 min.

Die Geometrie dieser Stellen ist kreisförmig und entspricht in ihrer Größe ungefähr dem Durchmesser der Graphitsphäroide. Um sicherzustellen, dass es sich dabei nicht um die mögliche Anhaftung von Abtrag- bzw. Reaktionsprodukten handelt, werden jeweils eine verschleißfreie und verschleißbehaftete Stelle einer Elementenanalyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (Abk. EDX) unterzogen. Die in Abbildung 9-14 dargestellten Analyseergebnisse weisen eine geringfügige Abweichung in der Zusammensetzung auf, was auf denselben Werkstoff schließen lässt. Es handelt sich dementsprechend um eine äußere mechanische Beschädigung.

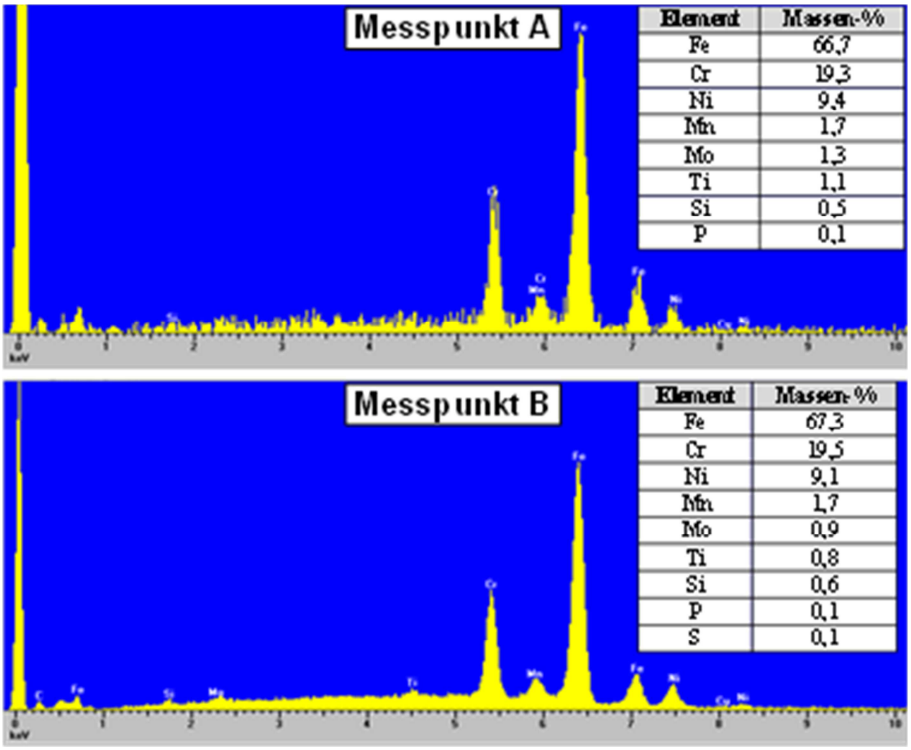


Abbildung 9-14: EDX-Spektren und entsprechende ermittelte Zusammensetzungen an den in Abbildung 9-13 definierten Messpunkten der Werkzeugelektroden

Die Ursache für die Abnutzung ist auf die herausgefallenen Graphiteinschlüsse, welche aufgrund des hohen Elektrolytdruckes und des engen Bearbeitungsspalts mit der Werkzeugelektrode in Kontakt kommen, zurückzuführen. Bei Graphitsphäroiden mit der Größe bis ca. 40 µm (siehe Abbildung 5-3) führt eine Stromdichte über 0,3 A/mm² gemäß Abbildung 7-16 zu Gleichgewichtsspalten unter 40 µm und somit zu der gleichzeitigen Berührung der Graphiteinschlüsse mit der Werkzeug- und Werkstückelektrode. Dadurch entsteht ein Kurzschluss, welcher zwar von der Anlage nicht erkannt wird, aber stark genug ist, um das Material lokal zu beschädigen.

Die PECM-Bearbeitung von Gusseisenwerkstoffen weist demnach den erheblichen Nachteil auf, dass aufgrund der Graphiteinschlüsse eine verschleißfreie Bearbeitung ausschließlich bei Spaltweiten oberhalb der Graphitgröße gewährleistet wird. Große Bearbeitungsspalte führen jedoch zu geringerer Bearbeitungsgenauigkeit und erfordern zusätzlich eine kleine Stromdichte (siehe Abbildung 7-16), was wiederum zu kleineren Abtraggeschwindigkeiten führt. Bei Spaltweiten unterhalb der Graphitgröße werden zwar hohe Fertigungsgenauigkeit und schnelle Bearbeitung erreicht, die Standzeit der Werkzeugelektrode sinkt aber stark im Vergleich zu der Bearbeitung von anderen Eisenlegierungen. Die industrielle Tauglichkeit des PECM-Prozesses ist damit stark beeinträchtigt.

Bei solchen einfachen Geometrien wie hier eingesetzt hält sich der Schaden noch in Grenzen, da die beschädigte Fläche durch Nachbearbeitung einfach instandgesetzt werden kann. Problematischer verhält es sich bei der Herstellung komplexer Geometrien, welche unterschiedliche Bearbeitungsschritte erfordern und dementsprechend bei Nachbearbeitung bzw. Neuerstellung erheblich teurer sind.

9.4 Erkenntnisse zur Prozessauslegung

In diesem Kapitel werden Ansätze zur optimalen Prozessauslegung vorgestellt. Durch Vergleich der berechneten totalen Sensitivitätsindizien für MRR und R_a konnte gezeigt werden, dass die gleichzeitige Optimierung beider Zielgrößen bei lamellarem Gusseisen deutlich einfacher ist als bei sphäroidischem Gusseisen. Die wichtigsten Prozessparameter der untersuchten Zielgrößen sind für $G_{La/Fe\text{-}Pe}$ unterschiedlich, während sie für $G_{Sp/Fe}$ und $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ identisch sind.

In den letzten Kapiteln wurde nachgewiesen, dass die Stromdichte einen starken Einfluss auf die Auflösebedingungen besitzt und dementsprechend eine entscheidende Rolle bei der Prozessauslegung spielt. Aus diesem Grund wurde ein schichtbasiertes Modell entwickelt, um den Strom bzw. die Stromdichte im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit von den eingestellten Prozessvariablen vorherzusagen. Die im Abschnitt 6.4.3 entwickelten Modell und Ersatzschaltung der Phasengrenzfläche wird herangezogen, um eine analytische Berechnung des Gleichgewichtstromes zu ermöglichen. Eine Anpassungsfunktion wird eingeführt, um den Übergang zwischen EIS- und PECM-Bedingungen abzubilden. Durch die drei Modelle für MRR, R_a und J können letztendlich sämtliche für die Bearbeitung notwendige Prozessbedingungen abgeleitet werden. Anhand der entwickelten Modelle wurde eine strategische Vorgehensweise entwickelt, um optimale Prozessvariablen für eine bestimmte zu erreichende Oberflächengüte im Hinblick auf industriellen Ansprüchen abzuleiten.

Im letzten Abschnitt wurde der Zustand der Werkzeugelektrode nach mehreren Bearbeitungsvorgängen bewertet, um Rückschlüsse über die Werkzeugstandzeit bzw. den Werkzeugverschleiß zu ziehen. Eine deutliche Abnutzung der Elektrode ist bereits nach einigen Vorgängen deutlich zu erkennen. Die Ursache dafür ist auf die Graphiteinschlüsse zurückzuführen, welche beim Herausfallen aus dem Gefüge lokale Kurzschlüsse verursachen. Eine verschleißfreie Bearbeitung wird ausschließlich für Spaltweiten oberhalb der Graphitgröße gewährleistet.

KAPITEL 10

Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Charakterisierung und Quantifizierung der Metallauflösung sowie die Beschreibung der Oberflächenausbildung von drei industriell weitverbreiteten Gusseisenlegierungen mit jeweils einer lamellaren Graphitstruktur mit ferritischer-perlitischer Matrix, einer sphäroidischen Graphitstruktur mit ferritischer Matrix und einer sphäroidischen Graphitstruktur mit ferritischer-perlitischer Matrix durch gepulste elektrochemische Bearbeitung in Natriumnitratelektrolyten. Zur Bewertung der Oberflächenausbildung bzw. des Strukturierungspotentials wurde die erzeugte Oberflächengüte als Kenngröße herangezogen, da sie sowohl die mögliche, abbildbare und fertigbare Strukturgröße als auch die erreichbare Bearbeitungsgenauigkeit darstellt.

Um die Aussagekraft der erzielten Ergebnisse sicherzustellen, erfolgte zunächst eine Überprüfung der Eignung von der eingesetzten Messeinrichtung für die geplanten Untersuchungen. Grundlegende Prozessmerkmale wurden dabei überprüft und festgelegt, um stabile und reproduzierbare Prozessbedingungen zu gewährleisten. Des Weiteren fand eine ausführliche strukturelle Analyse der eingesetzten Werkstoffe mittels chemischer, mikroskopischer und röntgenographischer Methoden statt, um die jeweiligen Einflüsse den unterschiedlichen Legierungs- und Phasenbestandteilen zuordnen zu können. Die Analysen konnten einen nahezu identischen Gehalt an Legierungselementen bei allen drei Werkstoffen sowie geringfügige, vernachlässigbare Unterschiede bei dem Verhältnis Ferrit/Perlit für die zwei Varianten mit der ferritischen-perlitischen Eisenstruktur nachweisen. Die jeweiligen Beiträge der Graphitgeometrien und Phasen der Eisenmatrix auf das gepulste elektrochemische Verhalten konnten aus dem Vergleich einzelner Untersuchungsergebnisse ermittelt werden.

Die elektrochemischen Werkstoffeigenschaften, die grundlegenden Mechanismen und Eigenschaften der Materialauflösung unter PECM sowie die daraus resultierende Oberflächenausbildung wurden anhand physikochemischer, statistischer und analytischer Analysestrategien untersucht.

Folgende Erkenntnisse wurden aus den elektrochemischen Untersuchungen einzelner Werkstoffe gewonnen:

- die Geometrie der Graphit- und Perlitlamellen bewirkt lokale Konzentrationen des elektrischen Feldes an den Lamellenkanten und -spitzen und führt zu einem Anstieg der lokalen Stromdichte,
- eine elektrochemische Auflösung findet für pH>10 praktisch nicht statt. Bei pH<10 wird die elektrochemische Auflösung nur bedingt vom pH-Wert beeinflusst,
- die gebildete Oxidschicht weist eine sehr poröse Struktur auf. Darauf bildet sich während der Auflösung einer Schicht aus adsorbierten Eisenoxiden, -hydroxiden bzw. -oxyhydroxiden, welche zu Relaxationseffekten führen. Die Struktur der elektrochemischen Phasengrenzfläche zwischen Material und Elektrolyten wurde mit einem schichtbasierten Modell abgebildet. Ein Ersatzschaltbild wurde, in Analogie zu der Elektrotechnik, mit entsprechenden Schaltelementen entwickelt,
- ein qualitativer Zusammenhang zwischen Oxidwiderstand bzw. -stabilität und Werkstoffstruktur konnte abgeleitet werden. Lamellarer Graphit und Perlit führen jeweils zu höheren Widerständen und höherer Stabilität als sphäroidischer Graphit und Ferrit,
- bei schwacher Sauerstoffentwicklung liegen stationäre Auflösebedingungen an der Probenoberfläche vor. Die Metallauflösung für lamellares Gusseisen wird von einem gemischten Diffusions- und Ladungsdurchtrittsmechanismus bestimmt, während der Mechanismus bei sphäroidischem Gusseisen ausschließlich von dem Ladungstransfer durch die Oxidschicht kontrolliert wird,
- bei hoher Sauerstoffentwicklung werden nichtstationäre Bedingungen, aufgrund der Oberflächenpassivierung, festgestellt. Die Auflösung folgt unabhängig von der Werkstoffstruktur einem kinetisch- und diffusionskontrollierten Reaktionsmechanismus,
- der Auflösemechanismus hängt von der angelegten Spannung ab. Bei Potentialen unterhalb von ca. 2 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) liegt ein aktives globales Auflöseverhalten vor, obwohl lokale Passivzustände, bedingt durch die Oxidbildung, vorliegen. Zwischen 2 V und 4 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) erfolgt ein Übergang in eine transpassive Auflösung. Bei ausreichend hohem Umkehrpotential verbleibt diese transpassive Auflösung bis einem Potential von ca. 1 V (vs. Hg/Hg_2SO_4) im Rücklauf. Ab diesem Potential liegt eine vollständige Passivierung der Oberfläche vor. Ab dem werkstoffabhängigen Potential $E_{k,D}$ wird diese Passivschicht durchdringt, der Mechanismus übergeht erneut in die aktive Auflösung.

Die durchgeführten Analysen lassen dabei folgende Schlüsse in Bezug auf die Metallauflösung unter PECM-Bedingungen zu:

- die strukturelle Zusammensetzung der Werkstoffe beeinflusst infolge summierter, lokaler Änderungen des elektrischen Feldes die Amplitude des elektrischen Stromes und beeinflusst bzw. bestimmt daher maßgeblich die auftretenden Reaktions- bzw. Abtragmechanismen. Gegenüber den Graphitsphäroiden führt Lamellengraphit zu einer Erhöhung des erzielten Stromes, während Perlit die Stromentwicklung gegenüber Ferrit mindert,
- aufgrund der elektrochemischen Inertheit der Graphiteinschlüsse weichen Gusseisenlegierungen, trotz dessen deutlich überwiegenden Eisengehalts, stark von dem Auflöseverhalten von Edelstahllegierungen ab. Der elektrochemische Metallabtrag folgt dem Faraday'schen Gesetzt erst ab einer spezifischen, phasenabhängigen Stromdichte. Unter dieser Stromdichte bleibt der Metallabtrag konstant und wird nicht von den ausgetauschten Ladungen, sondern von dem stromlosen Herausfallen der Graphiteinschlüsse aus der Grundmatrix und folglich von der Größe der Graphitpartikel bestimmt,
- trotz des stromlosen Beitrags des Graphits zu dem gesamten Materialabtrag liegt das spezifische Abtragvolumen der Gusswerkstoffe deutlich unter den theoretisch berechneten Werten. Da Graphiteinschlüsse nicht aufgelöst werden, den Strom aber leiten, findet an deren Oberfläche eine starke Sauerstoffenwicklung statt, welche zu einer Passivierung der metallischen Oberfläche führt. Die gebildete Oxidschicht hemmt die elektrochemische Auflösung und fördert somit die abtragunwirksamen Reaktionen weiter,
- die gebildete Oxidschicht weist eine sehr poröse Struktur auf, sodass eine sehr kleine Stromdichte, welche bei industriellen Anwendungen uneingeschränkt vorliegt, ausreicht, um diese zu durchdringen und den elektrochemischen Abtragprozess fortzusetzen. Aufgrund der starken Sauerstoffentwicklung ist die Anhaftung der Oxide auf der Materialoberfläche geschwächt,
- aufgrund der hohen Instabilität der gebildeten Oxidschicht und der daraus resultierende alternierende Aufbau- und Abplatzmechanismus, ist das globale Auflöseverhalten von Gusseisenwerkstoffen unter PECM-Bedingungen in $NaNO_3$-Elektrolyten aktiv. Eine Klassifizierung nach Typ A kann daher erfolgen. Lokale Passiv- bzw. Transpassivzustände können jedoch erreicht werden,
- auf der Grundlage der Abtragquantifizierung und REM-Charakterisierungen erfolgte die Entwicklung eines qualitativen, phänomenologischen und zeitaufgelösten Schichtmodells zur Beschreibung des Auflösevorgangs unter gepulsten elektrochemischen Bedingungen. Der Auflöseprozess beginnt bevorzugt an den Phasengrenzen Graphit/Eisen und den Korngrenzen. Während der Auflösung findet ein abwechselnder Bildungs- und Abplatzmechanismus der an der Metalloberfläche gebildeten Oxide statt. Diese Oxide können in zwei übereinander aufgebauten Schichten unterteilt

werden. Die untere Schicht setzt sich aus einer Mischung von Oxiden, Hydroxiden und Oxyhydroxiden zusammen, während die obere Schicht fast ausschließlich aus reinem Oxid besteht. Die Art der Oxide wird von der Graphitstruktur bestimmt,

- die entwickelten, statistisch basierten Modelle zur Vorhersage der Abtragrate zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Messergebnissen und konnten zur Ermittlung der statistisch signifikanten Prozessparameter zum Einsatz kommen. Der Einfluss der jeweiligen relevanten Parameter und Wechselwirkungen konnte ebenfalls bestätigt werden,
- unter Einsatz einer Sensitivitätsanalyse wurden die Gesamteffekte der Prozessvariablen auf die Auflösegeschwindigkeit quantifiziert. Vorschubgeswindigkeit und angelegte Spannung stellen dabei mit jeweils 80 % und ca. 15 bis 20 % die bevorzugten Einflussgrößen dar. Pulsdauer, Frequenz und Elektrolytdruck weisen einen geringfügigen Effekt auf die Geschwindigkeit der Materialauflösung auf und sollten eher als Anpassungsvariablen zur Sicherstellung anderen Prozessmarkmale wie Stabilität oder zur Optimierung anderer Zielgrößen dienen,
- basierend auf den entwickelten Modellierungen wurde die maximal mögliche Abtragrate für die jeweiligen Werkstoffe und den festgelegten Untersuchungsbereich ermittelt.

In Bezug auf die mittels gepulster elektrochemischer Bearbeitung erzielte Oberflächenausbildung lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- die durch gepulste elektrochemische Bearbeitung erzeugte Oberflächenbeschaffenheit ist besonders von der strukturellen Zusammensetzung der Werkstoffe abhängig, da die elektrochemischen Reaktionsvorgänge überwiegend von den Phasenstrukturen abhängig sind. Bei lamellarem Gusseisen wird aufgrund der deutlich kleineren Größe der Graphitlamellen im Vergleich zu den Graphitglobuli bei sphäroidischem Gusseisen grundsätzlich eine kleinere Mittenrauheit erreicht,
- das Auflöseverhalten der aus Ferrit bzw. Ferrit und Perlit bestehenden Grundmatrix wird von der angelegten Stromdichte bestimmt. Bei niedrigen Stromdichten findet durch die Konzentration der elektrischen Feldlinien an der Phasengrenze Zementit/Ferrit sowie die starke Sauerstoffentwicklung, welche zu einer Überdeckung der ferritischen Phase mit einer passivierenden Oxidschicht führt, eine bevorzugte Auflösung der Perlitphase statt. Im hohen Stromdichtebereich werden wiederum infolge der steigenden Instabilität der gebildeten Oxidschicht die ferritischen, oxidfreien Reaktionsbereiche aufgelöst,
- durch einen gezielten Einfluss auf die Stromdichte und somit auf die Abtraggeschwindigkeit kann eine Einebnung der Materialoberfläche erreicht werden. Dieser Einebnungseffekt ist einerseits von der Geschwindigkeit des Herausfallens der Graphiteinschlüsse aus der Grundmatrix – je schneller das

Herausfallen, desto weniger Partikeln ragen aus der Grundmatrix – und andererseits von der Größe der auf der Grundmatrix gebildeten Oxidschicht abhängig,

- die statistisch entwickelten Modelle zur Berechnung der Mittenrauheit zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Messergebnissen und konnten zur Ermittlung der statistisch signifikanten Prozessparameter eingesetzt werden. Der Einfluss der jeweiligen relevanten Parameter und Wechselwirkungen konnte zwar aufgrund der Komplexität der Wechselwirkungen und gegenseitigen Parameterbeeinflussung nicht bestätigt werden, jedoch konnte der jeweilige Gesamteffekt der Prozessvariablen unter den Einsatz der eFAST-Methode ermittelt werden. Lamellare und sphäroidische Gusseisenvarianten weisen dabei starke Unterschiede auf. Bei dem Gusseisenwerkstoff mit Lamellengraphit besitzt die Pulsdauer den stärksten Einfluss auf die Oberflächengüte, während bei den Gusslegierungen mit Graphitglobuli die Vorschubgeschwindigkeit die wichtigste Prozessvariable darstellt,
- aufgrund der starken Interaktion und gegenseitigen Beeinflussung mit den anderen Prozessparametern sollte die Spannung bei sämtlichen Legierungen im Prozess konstant gehalten werden. Elektrolytdruck und Frequenz besitzen kaum einen Einfluss auf die erzeugte Oberfläche und können daher ähnlich wie bei der Abtragrate zur Einstellung anderer Prozessmerkmale benutzt werden,
- aufgrund des elektrochemisch inerten Verhaltens der Graphiteinschlüsse ist eine inhärente, minimale und werkstoffspezifische Rauheit unabwendbar. Aus den entwickelten Modellgleichungen konnte für einzelne Werkstoffe die minimal erreichbare Oberflächenrauheit berechnet werden. Für Gusseisen mit Lamellengraphit kann eine Mittenrauheit von ca. 1 µm nicht unterschritten werden. Bei sphäroidischem Graphit steigt die Mittenrauheit auf ca. 3,5 µm. Diese Werte stellen gleichzeitig die maximal erreichbare Fertigungsgenauigkeit mittels gepulster elektrochemischer Bearbeitung dar.

Anhand der benutzten, statistischen Modelle wurden strategische Vorgehensweisen zur optimierten, anwendungsorientierten Prozessauslegung abgeleitet. Dabei wird zwischen einem reinen Endbearbeitungsvorgang und aufeinanderfolgenden Grob- und Endbearbeitungsvorgängen unterschieden. Durch diese Herangehensweise können für eine vorgegebene Anforderung sowohl die optimalen Prozessparameter als auch die benötigte Zeit für einzelne Bearbeitungsvorgänge ermittelt werden. Ausgehend von der Feststellung, dass die Struktur der Phasengrenzflächen zwischen Material und Elektrolyten nach EIS- bzw. PECM-Untersuchungen ähnlich sind, wurde das mit EIS entwickelte schichtbasierte Modell sowie die entsprechende Ersatzschaltung weiterentwickelt, um den fließenden Strom im stationären PECM-Senkzustand zu berechnen. Der Unterschied zwischen EIS- und PECM-Bedingungen konnte durch die Einführung einer Anpassungsfunktion und den Einsatz von Fourierreihenentwicklung korrigiert werden.

Bei den Untersuchungen wurde eine schnelle Abnutzung der Werkzeugelektrode festgestellt. Bei Bearbeitungen mit Spaltweiten unterhalb der Größe der Graphiteinschlüsse, kommen die Graphitpartikeln mit der Werkstück- und Werkzeugelektrode in Kontakt und führen zu Kurzschlüssen im Bearbeitungsspalt. Eine verschleißfreie Bearbeitung kann ausschließlich bei Spaltweiten oberhalb der Graphitgröße erreicht werden. Unter solchen Bearbeitungsbedingungen werden allerdings kleinere Auflösegeschwindigkeiten und Stromdichten erzielt, was wiederum längere Bearbeitungszeiten und geringere Bearbeitungsgenauigkeit bedeutet. Die Tauglichkeit bzw. Eignung der PECM-Bearbeitung und -Strukturierung von Gusseisenwerkstoffen wird dadurch für industrielle Anwendungen stark beeinträchtigt.

Literaturverzeichnis

A

[Abd00] M.S. Abdel-Aal, A.A. Hermas, Anodic polarization behaviour of cast iron alloys in deaerated concentrated H_3PO_4 solutions containing Cl^- and F^- ions, J. Appl. Electrochem. 30, pp. 339-345, 2000

[AFN89] AFNOR X 06-080, Application de la statistique - Plan d'expériences - Vocabulaire et indications générales, 1989

[Alt00] H.S.J. Altena, Precision ECM by process characteristic modelling, Dissertation, Glasgow Caledonian University, Glasgow, 2000

[Aoy04] M. Aoyama, K. Tahashi, K. Matsuno, Effects of Heat Treatment and Alloying of Spheroidal Graphite Cast Iron on Corrosion Resistance in Aqueous Environment, Mater. Sci. Forum 449-452, pp. 533-536, 2004

B

[Bar68] A.E. De Barr, A. Edward, D.A. Olivier, Electrochemical machining, Macdonald & Co., London, 1968

[Bed99] F. Bedioui, Voltampérométrie. Théorie et mise en œuvre expérimentale, Techniques de l'ingénieur, 2126, pp. 1-21, 1999

[Bei13] Q. Beimeng, W. Beijia, W. Chenguang, Y. Yixing, Electrochemical Behavior of Cast Iron in the Presence of Bacteria in Water Distribution Systems, Int. J. Electrochem. Sci. 8, pp. 1813-1821, 2013

[Ber08] H. Berns, W. Theisen, Eisenwerkstoffe - Stahl und Gusseisen, 4. Bearb. Auf., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008

[Bha02] B. Bhattacharyya, S. Mitra, A.K. Boro, Electrochemical machining: new possibilities for micromachining, Robot. Comput.-Integr. Manuf. 18/3-4, pp. 283-289, 2002

[Bha04] B. Bhattacharyya, J. Munda, M. Malapati, Advancement in electrochemical micro-machining, Int. J. Mach. Tools Manuf. 44/15, pp. 1577-1589, 2004

[Bha15] B. Bhattachararyya, Electrochemical Micromachining for Nanofabrication, MEMS and Nanotechnology, Elsevier Inc., Oxford, 2015

[Bha99] B. Bhattacharyya, S.K. Sorkhel, Investigation for controlled electrochemical machining through response surface methodology-based approach, J. Mater. Process. Technol. 86, pp. 200-207, 1999

[Bor04] L. Bortels, M. Purcar, B.Van den Bossche, J. Deconinck, A user-friendly simulation software tool for 3D ECM, J. Mater. Process. Technol. 149/1-3, pp. 486-492, 2004

[Box57] G.E.P. Box, J.S. Hunter, Multi-Factor Experimental Designs for Exploring Response Surfaces, The Annals of Mathematical Statistics, 28/1, pp. 195-241, 1957

[Bra52] W.H. Brandt, M.W. Rider, R.C. Westphal, Electrolytic method of removing burrs, Patent Nr. US 2590927 A, 1952

[Bru11] M. Brussee, PECM History and Outlook, International Symposium on Electrochemical Machining Technology, pp. 8-9, Wien, 2011

[Buh05] M. Buhlert, Zur Dynamik des elektrochemischen Metallabtrags, Dissertation, Universität Bremen, Bremen, 2005

C

[Cai14] N. Caillat, eFAST method applied on pulse electrochemical machining of cast iron, Rapport de stage non publié, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2014

[Cha08] H. Channaa, Eine neuartige Metallelektrode als Alternative zur Quecksilberelektrode – Galinstan in der Voltammetrie, Dissertation, Freie Universität Berlin, 2008

[Cha12] M. M. Chaabouni, H. F. Ayedi, A. Kamoun, Plans d'expériences et traitements de surface - Méthodologie des surfaces de réponses (MSR), Techniques de l'ingénieur, 1429, pp. 1-24, 2012

[Cha97] K. Chan, A. Saltelli, S. Tarantola, Sensitivity analysis of model output: Variance-based methods make the difference, Proceedings of the 1997 Winter Simulation Conference, Atlanta, Georgia (USA), 1997

[Cha99] C.S. Chang, L.W. Hourng, C.T. Chung, Tool design in electrochemical machining considering the effect of thermal-fluid properties, J. Appl. Electrochem. 29, pp. 321-330, 1999

[Cli67] J.E. Clifford, Method and apparatus for electrochemical machining wherein the workpiece functions as a bipolar electrode, Patent Nr. US 3338807 A, 1967

[Cli68] J.E. Clifford, Electrochemical machining using a multisegmented electrode with individual current control for each segment, Patent Nr. US 3372099 A, 1968

[Col70] D.E. Collet, R.C. Hewson-Browne, D.W. Windle, A complex variable approach to electrochemical machining problems, J. Eng. Math. 4/1, pp. 29-37, 1970

[Cor12] D.R. Corbin, Corbin Handbook of Bullet Swaging No. 9, Corbin Manufacturing & Supply, Inc., White City, USA, 2012

[Cro66] J.A. Cross, K.F. Trager, Apparatus for electrochemical shaping, Patent Nr. US 3288699 A, 1966

[Cuk73] R.I. Cukier, C.M. Fortuin, K.E. Shuler, A.G. Petschek, J.H. Schaibly, Study of the sensitivity of coupled reaction systems to uncertainties in rate coefficients. i theory., J. Chem. Phys., 59, pp. 3897-3878, 1973

[Cuk75] R.I. Cukier, J.H. Schaibly, K.E. Shuler, Study of the sensitivity of couples reaction systems to uncertainties in rate coefficients. iii. Analysis of the approximations, J. Chem. Phys., 63, pp. 1140-1149, 1975

[Cuk78] R.I. Cukier, H.B. Levine, K.E. Shuler, Nonlinear sensitivity analysis of multi-parameter model systems, J. Comput. Phys., 26, pp. 1-42, 1978

[Cze10] C. Czeslik, H. Seemann and R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, 4., aktualisierte Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2010

D

[Dat00] M. Datta, D. Landolt, Fundamental aspects and applications of electrochemical microfabrication, Electrochim. Acta 45/ 15-16, pp. 2535-2558, 2000

[Dat77] M. Datta, D. Landolt, On the influence of electrolyte concentration, pH and temperature on surface brightening of nickel under ECM conditions, J. Appl. Electrochem. 7, pp. 247-252, 1977

[Dat80a] M. Datta, D. Landolt, On the role of mass transport in high rate dissolution of iron and nickel in ECM electrolytes - I chloride solutions, Electrochim. Acta 25/10, pp. 1255-1262, 1980

[Dat80b] M. Datta, D. Landolt, On the role of mass transport in high rate dissolution of iron and nickel in ECM electrolytes - II chlorate and nitrate solutions, Electrochim. Acta 25/10, pp. 1263-1271, 1980

[Dat80c] M. Datta, D. Landolt, Electrochemical machining under pulsed current conditions, Electrochim. Acta 26/7, pp. 899-907, 1981

[Dat81] M. Datta, D. Landolt, Electrochemical machining under pulsed current conditions, Electrochim. Acta 26/7, pp. 899-907, 1981

[Dat83] M. Datta, D. Landolt, Electrochemical saw using pulsating voltage, J. Appl. Electrochem. 13, pp. 795-802, 1983

[Dat89] M. Datta, L. T. Romankiw, Application of chemical and electrochemical micromachining in the electronics industry, J. Electrochem. Soc. 136, pp. 285C-292C, 1989

[Dat89a] M. Datta, L.T. Romankiw, D.R. Vigliotti, R.J. von Gutfeld, Jet and Laser-Jet Electrochemical Micromachining of Nickel and Steel, J. Electrochem. Soc. 136/8, pp. 2251-2256, 1989

[Dat93] M. Datta, Anodic dissolution of metals at high rates, IBM J. Res. Dev. 37/2, pp. 207-226, 1993

[Dec11] D. Deconinck, S. Van Damme, C. Albu, L. Hotoiu, J. Deconinck, Study of the effects of heat removal on the copying accuracy of the electrochemical machining process, Electrochim. Acta 56/16, pp. 5642–5649, 2011

[Dec12a] D. Deconinck, S. Van Damme, J. Deconinck, A temperature dependent multi-ion model for time accurate numerical simulation of the electrochemical machining process. Part I: Theoretical basis, Electrochim. Acta 69, pp. 120-127, 2012

[Dec12b] D. Deconinck, S. Van Damme, J. Deconinck, A temperature dependent multi-ion model for time accurate numerical simulation of the electrochemical machining process. Part II: Numerical simulation, Electrochim. Acta 60, pp. 321-328, 2012

[Dec13] D. Deconinck, W. Hoogsteen, J. Deconinck, A temperature dependent multi-ion model for time accurate numerical simulation of the electrochemical machining process. Part III: Experimental validation, Electrochim. Acta 103, pp. 161-173, 2013

[Deg72] H. Degenhardt, Elektrochemische Senkbarkeit metallischer Werkstoffe, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen, 1972

[Deg84] W. Degner, Elektrochemische Metallbearbeitung, VEB Verlag Technik, Berlin, 1984

[Die73] H. Dietz, K.G. Günther, K. Otto, Reproduction accuracy with electrochemical machining : Determination of the Side Gap, Annals of CIRP 22/1, pp. 61-62, 1973

[DIN03a] DIN 8580:2003-09, Fertigungsverfahren - Begriffe, Einteilung, Beuth Verlag, 2003

[DIN03b] DIN 8590:2003-09, Fertigungsverfahren Abtragen - Einordnung, Unterteilung, Begriffe, Beuth Verlag, 2003

[DIN10] DIN EN ISO 945-1:2010-09, Mikrostruktur von Gusseisen - Teil 1: Graphitklassifizierung durch visuelle Auswertung, Beuth Verlag, 2010

[DIN98] DIN 4288:1998-01, Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Regeln und Verfahren für die Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit, Beuth Verlag, 1998

[Dro97] J.J. Droesbeke, J. Fine, G. Saporta, Plans d'expériences - Applications En Entreprise - 7e Journée D'étude En Statistique, 1996, Marseille, l'Association pour la statistique et ses utilisations et la Société statistique de France; Editions Technip, Paris, 1997

E

[Ebe04] S. Ebeid, M. Hewidy, T. Taweel, A. Youssef, Towards higher accuracy for ECM hybridized with low-frequency vibrations using the response surface methodology, J. Mater. Process. Tech. 149, pp. 432-438, 2004

[ECM16] ECM Technologies, Process history, Online-Quelle, http://electrochemicalmachining.com/technology/process-history

[Eri00] M. Eriksson, S. Jacobson, Tribological surfaces of organic brake pads, Tribol. Int. 33, pp. 817-827, 2000

[Eri02] M. Eriksson, F. Bergman, S. Jacobson, On the nature of tribological contact in automotive brakes, Wear 252, pp. 26-36, 2002

[Exp05] Témoignage de l'association Expérimentrique (1996-2005) sous la coordination de F. Louvet et L. Delplanque, Design of experiments : une approche pragmatique et illustrée : the French touch, Editions Expérimentique, Orléans, 2005

F

[Fan13] D. Fang, X. Li, H. Li, Q. Peng, Electrochemical Corrosion Behavior of Backward Extruded Mg-Zn-Ca Alloys in Different Media, International Journal of Electrochemical Science, 8, pp. 2551-2565, 2013

[Far97] D.L.A. De Faria, S. Venâncio Silva, M.T. De Oliveira, Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides, J. Raman Spectrosc. 28, pp. 873-878, 1997

[Fei01] M. Feinberg, Validation interne des méthodes d'analyse, Techniques de l'ingénieur 224, pp. 1-23, 2001

[Fei04] M. Feinberg, G. Lamarque, Validation externe des méthodes d'analyse, Techniques de l'ingénieur 226, pp. 1-20, 2004

[Fil01] E.I. Filatov, The numerical simulation of the unsteady ECM process, J. Mater. Process. Technol. 109/3, pp. 327-332, 2001

[Fit69a] J.M. Fitz-Gerald, J.A. McGeough, Mathematical Theory of Electrochemical Machining - 1. Anodic Smoothing, J. Inst. Maths Applies 5, pp. 387-408, 1969

[Fit69b] J.M. Fitz-Gerald, J.A. McGeough, L.M. Marsh, Mathematical Theory of Electrochemical Machining - 2. Anodic Shaping, J. Inst. Maths Applies 5, pp. 409-421, 1969

[Fit70] J.M. Fitz-Gerald, J.A. McGeough, Mathematical Theory of Electrochemical Machining - 3. Deburring and Cavity-Forming, J. Inst. Maths Applies 6, pp. 102-110, 1970

[Foe71] C.E. Foertmeyer, R.S. Hahn, Electrolyte manifold for electrochemical machining, Patent Nr. US 3582525 A, 1971

[För04] R. Förster, Untersuchung des Potentials elektrochemischer Senkbearbeitung mit oszillierender Werkzeugelektrode für Strukturierungsaufgaben der Mikrosystemtechnik, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, 2004

[Fra99] I. Frateur, C. Deslouis, M.E. Orazem, B. Tribollet, Modeling of the cast iron/drinking water system by electrochemical impedance spectroscopy, Electrochim. Acta 44, pp. 4345-4356, 1999

[Fri32] H. Fricke, The theory of electrolytic polarization, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science: Series7, 14/90, pp. 310-318, 1932

G

[Gab13] C. Gabrielli, H. Takenouti, Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion – Techniques dynamiques, Techniques de l'ingénieur, 811, pp. 1-22, 2013

[Gab96] C. Gabrielli, M. Keddam, Contribution of electrochemical impedance spectroscopy to the investigation of the electrochemical kinetics, Electrochim. Acta, 41, pp. 957-965, 1996

[Gao02] X. K. Gao, T. S. Low, Z. J. Liu, S. X. Chen, Robust design for torque optimization using response surface methodology, Transactions on Magnetics, 38/ 2, pp. 1141 - 1144, 2002

[Gou01] J. Goupy, Plans d'expériences pour surfaces de réponse, Editions Dunod, 2001

H

[Hac11] M. Hackert-Oschätzchen, S.F. Jahn, A. Schubert, Design of Electrochemical Machining Processes by Multiphysics Simulation, Proceedings of the European COMSOL Conference, 2011

[Hac13a] M. Hackert-Oschätzchen, M. Kowalick, G. Meichsner, A. Schubert, B. Hommel, F. Jähn, M. Scharrnbeck, R. Garn, A. Lenk, 2D Axisymmetric Simulation of the Electrochemical Finishing of Micro Bores by Inverse Jet Electrochemical Machining, Proceedings of the European COMSOL Conference, 2013

[Hac13b] M. Hackert-Oschätzchen, R. Paul, M. Penzel, M. Zinecker, A. Schubert, Simulation of Heat Transfer on Periodic Microstructured Surfaces for Evaporation Cooling, Proceedings of the European COMSOL Conference, 2013

[Hac14a] M. Hackert-Oschätzchen, A. Martin, G. Meichsner, A. Schubert, Evaluation of Gap Control Strategies in Jet Electrochemical Machining on Defined Shape Deviations, Proceedings of the 10th International Symposium on Electrochemical Machining Technology, 2014

[Hac14b] M. Hackert-Oschätzchen, A. Martin, G. Meichsner, A. Schubert, Analysis of Strategies for Gap Control in Jet Electrochemical Machining, Proceedings of the 14th euspen International Conference, 2014

[Hac15a] M. Hackert-Oschätzchen, Gestaltung von elektrochemischen Abtragprozessen durch Multiphysiksimulation gezeigt an der Endformgebung von Mikrobohrungen, Habilitation, Technische Universität Chemnitz, 2015

[Hac15b] M. Hackert-Oschätzchen, R. Paul, M. Kowalick, A. Martin, G. Meichsner, A. Schubert, Multiphysics Simulation of the Material Removal in Jet Electrochemical Machining, Procedia CIRP 31, pp. 197-202, 2015

[Hac15c] M. Hackert-Oschätzchen, R. Morgenstern, N. Lehnert, A. Martin, T. Lampke, A. Schubert, Basic Research on Electrochemical Machining of Particle Reinforced Aluminium Matrix Composites, Proceedings of the 11th International Symposium on Electrochemical Machining Technology, 2015

[Hac16a] M. Hackert-Oschätzchen, N. Lehnert, A. Martin, G. Meichsner, A. Schubert, Surface Characterization of Particle Reinforced Aluminum-Matrix Composites Finished by Pulsed Electrochemical Machining, Procedia CIRP 45, pp. 351-354, 2016

[Hac16b] M. Hackert-Oschätzchen, N. Lehnert, A. Martin, A. Schubert, Jet Electrochemical Machining of Particle Reinforced Aluminum Matrix Composites with Different Neutral Electrolytes, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 118, 2016

[Ham05] C.H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie; 4., vollst. überarb. u. akt. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005

[Her58] K.E. Heusler, Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf das elektrochemische Verhalten des aktiven Eisens in sauren Lösungen Der Mechanismus der Reaktion $Fe \rightleftharpoons Fe^{++} + 2e$, Z. Elektrochem. 62/5, pp. 582-587, 1958

[Hin13] S. Hinduja, M. Kunieda, Modelling of ECM and EDM processes, CIRP Ann. Manuf. Technol. 62, pp. 775-797, 2013

[Ho03] K. Ho, S. Newman, State of the art electrical discharge machining (EDM), Int. J. Mach. Tool Manu. 43, pp. 1287-1300, 2003

[Hoa50] T.P. Hoar, J.A.S. Mowat, Mechanism of Electropolishing, Nature 165, pp. 64-65, 1950

[Hoa52] T.P. Hoar, T.W. Farthing, Solid Films on Electropolishing Anodes, Nature 169, pp. 324-325, 1952

[Hoa69] J.P. Hoare, M.A. LaBoda, M.L. McMillan, A.J. Awllace Jr., An Investigation of the Differences Between NaCl and NaClO3 as Electrolytes in Electrochemical Machining, J. Electrochem. Soc. 116/2, pp. 199-203, 1969

[Hom96] T. Homma, S. Saltelli, Importance measure in global sensitivity analysis of nonlinear models, Reliab. Eng. Syst. Saf., 52, pp. 1-17, 1996

[Hop65] J. Hopenfeld, R.R. Cole, Electrochemical Machining - Prediction and Correlation of Process Variables, J. Eng. Ind. 88/4, pp. 455-461, 1965

[Hug67] H.D. Hughes, Apparatus for electrochemical machining of metal, Patent Nr. US 3301776 A, 1967

[Hus14] R. Hussein, Etude de l'usinabilité électrochimique pulsée des fontes grises, Rapport de stage non publié, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Metz, 2014

I

[ICH11] I. Ichchou, Etude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38, Mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2011

[Ind16] Indec-Emc, Short history of electrochemical machining (ECM) development, Online-Quelle, http://www.indec-ecm.com/en/technologists/brief_history/

[Ino68] K. Inoue, Apparatus for combined electrical discharge machining and electrochemical machining, Patent Nr. US 3385947 A, 1968

J

[Jac49] P.A. Jacquet, The Electrolytic Polishing of Metallic Surfaces, Part II, Metal Finishing 47/6, pp. 83, 1949

[Jac56] P.A. Jacquet, Electrolytic and chemical polishing, Metallurgical Reviews 1/1, pp. 157-238, 1956

[Jaf08] M. Jafarian, F. Gobal, L. Danaee, R. Biabini, M.G. Mahjani, Electrochemical studies of the pitting corrosion of tin in citric acid solution containing Cl, Electrochemica Acta, 53, pp. 4528-4536, 2008

[Jha13] B.M. Jha, A. Mandal, Electrochemical Machining of SG Iron: Effect of Process Variables on Surface Roughness Parameters, IJERT 2/7, pp. 2776-2785, 2013

K

[Kae11] H. Kaesche, Die Korrosion der Metalle: Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme, 3., neubearb. u. erw. Aufl., Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2011

[Ker98] Z. Kerner, T. Pajkossy, Impedance of rough capacitive electrodes: the role of surface disorder, Journal of Electroanalytical Chemistry, 448, pp. 139-142, 1998

[Khu06] A. Khuri, Response Surface Methodology and Related Topics, World Scientific, 2006

[Kim03] C.H. Kim, S.I. Pyun, J.H. Kim, An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations, Electrochim. Acta, 48/23, pp. 3455-3463, 2003

[Kin07] D.M. King, B.J.C Perera, Sensitivity Analysis for Evaluating Importance of Variables Used in an Urban water Supply Planning Model, Proceedings of the International Congress on Modelling and Simulation, Lincoln University, New Zealand, 2007

[Klo07] F. Klocke, W. König, Fertigungsverfahren 3: Abtragen, Generieren und Lasermaterialbearbeitung, 4., neu bearb. Aufl., Springer-Vieweg Verlag, Berlin Heidelberg, 2007

[Klo12] F. Klocke, M. Zeis, A. Klink, D. Veselovaca, Technological and Economical Comparison of Roughing Strategies via Milling, EDM and ECM for Titanium- and Nickel-based Blisks, Procedia CIRP 2, pp. 98-101, 2012

[Klo13] F. Klocke, M. Zeis, A. Klink, D. Veselovac, Experimental Research on the Electrochemical Machining of Modern Titanium- and Nickel-based Alloys for Aero Engine Components, Procedia CIRP 6, pp. 368-372, 2013

[Klo14] F. Klocke, A. Klink, D. Veselovac, D.K. Aspinwall, S.L. Soo, M. Schmidt, J. Schilp, G. Levy, J.P. Kruth, Turbomachinery component manufacture by application of electrochemical, electro-physical and photonic processes, CIRP Ann. Manuf. Technol. 63, pp. 703-726, 2014

[Klo16] F. Klocke, T. Herrig, M. Zeis, M. Holsten, A. Klink, Results of Surface Integrity and Fatigue Study of PECM and PEO processed γ-TiAl for Turbine Applications, Procedia CIRP 42, pp. 131-136, 2016

[Kod79] M. Koda, G.J. McRae, J.H. Seinfeld, Automatic sensitivity analysis of kinetic mechanisms, Int. J. Chem. Kinet., 11, pp. 427-444, 1979

[Koh02] J. Kohnert, Synthese und Untersuchung neuartiger chinoider und aromatischer Thiole mit konjugiertem π-System zur Selbstorganisation von Monoschichten auf Metallen, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2002

[Koz00] J. Kozak, L. Dabrowski, K. Lubkowski, M. Rozenek, R. Sławiński, CAE-ECM system for electrochemical technology of parts and tools, J. Mater. Process. Technol. 107/1-3, pp. 293-299, 2000

[Koz16] J. Kozak, M. Zybura-Skrabalak, Some Problems of Surface Roughness in Electrochemical Machining (ECM), Procedia CIRP 42, pp. 101-106, 2016

[Koz81] J. Kozak, K. Lubkowski, Accuracy problems of the pulse electrochemical machining, Proceedings of the International Machine Tool Design and Research Conference, pp. 353-360, 1981

[Kru95] J. Kruth, L. Stevens, L. Foyen, B. Lauwers, Study of the White Layer of a Surface Machined by Die-Sinking Electro-Discharge Machining, CIRP Ann. Manuf. Technol. 44/1, pp. 169-172, 1995

L

[Lan93] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993

[Lev67] R. de Levie, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 6, Wiley-VCH Verlag, New York, pp. 329-398, 1967

[Lev89] R. de Levie, On the impedance of electrodes with rough interfaces, Journal of Electroanalytical Chemistry, 26, pp. 1-9, 1989

[Lin77] H.P. Lindenlauf, Werkstoff- und elektrolytspezifische Einflüsse auf die Elektrochemische Senkbarkeil ausgewählter Stähle und Nickellegierungen, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen, 1977

[Loh03] M.M. Lohrengel, I. Klüppel, C. Rosenkranz, H. Bettermann, J.W. Schultze, Microscopic investigations of electrochemical machining of Fe in NaNO3, Electrochim. Acta 48, pp. 3203-3211, 2003

[Loh14] M. M. Lohrengel, K.P. Rataj, N. Schubert, M. Schneider, S. Höhn, A. Michaelis, M. Hackert-Oschätzchen, A. Martin, A. Schubert, Electrochemical Machining of Hard Metals – WC/Co as an example, Powder Metall. 57/1, pp. 21-30, 2014

[Lu14] J. Lu, G. Riedl, B. Kiniger, E.A. Werner, Three-dimensional tool design for steady-state electrochemical machining by continuous adjoint-based shape optimization, Chem. Eng. Sci. 106, pp. 198-210, 2014

[Lun96] E. Lunarska, Effect of graphite shape on the corrosion of grey cast iron in phosphoric acid, Mater. Corros. 47, pp. 539-544, 1996

[Lun98] T. Lundstedt, E. Seifert, L. Abramo, B. Thelin, A. Nystrom, J. Pettersen, R. Bergman, Experimental Design and Optimization, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 42, pp. 3-40, 1998

M

[Maa07] S. Maaß, Langzeitstabilität der Kathoden-Katalysatorschicht in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen, Dissertation, Universität Stuttgart, 2007

[Mal93] A.U. Malik, S. Basu, I.N. Andijani, N.A. Siddiqi, S. Ahmad, Corrosion of Ni-Resist cast irons in sea water, Brit. Corros. J. 28/3, pp. 209-216, 1993

[Mar16] A. Martin, C. Eckart, N. Lehnert, M. Hackert-Oschätzchen, A. Schubert, Generation of Defined Surface Waviness on Tungsten Carbide by Jet Electrochemical Machining with Pulsed Current, Procedia CIRP 45, pp. 231-234, 2016

[Mar89] J.C. Margerie, Propriétés des fontes grises ordinaires, Techniques de l'ingénieur 380, pp. 1-50, 1989

[Mar95] J.C. Margerie, Elaboration des fontes (hormis les fontes malléables), Techniques de l'ingénieur 780, pp. 1-18, 1995

[Mas97] T. Masuzawa, H.K. Tönshoff, Three-Dimensional Micromachining by Machine Tools, CIRP Ann. Manuf. Technol. 46/2, pp. 621-628, 1997

[May07] P. Mayer, Metallmodifizierter Graphit – Ein innovativer Werkstoff für Systeme zur elektrochemischen Energieumwandlung, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, 2007

[McG71] J. A. McGeough, Some effects of carbon content on the efficiency of electrochemically machined carbon steels and cast iron, Int. J. Prod. Res. 9/2, pp. 311-316, 1971

[McG74] J.A. McGeough, Principles of Electrochemical Machining, Chapman and Hall, London, 1974

[Men06] J.A. Menéndez-Diaz, I. Martin-Gullon, Types of carbon adsorbents and their production, Interface Science and Technology 7, pp. 1-47, 2006

[Mer02] J.P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, Traité des matériaux- Tome 1, Introduction à la science des matériaux, PPUR, Lausanne, 2002

[Met60] F.I. Metz, Electropolishing of metals, Dissertation, Iowa State Uniersity of Science and Technology, Ames (Iowa), 1960

[Min16] Minitab 16.2.4, Statistical Software, Minitab Inc., 2016

[Moe04] A. Moehring, Entwicklung einer elektrochemischen Mikrodurchflusszelle zur Untersuchung des Elektrochemischen Senkens (ECM, Electrochemical Machining), Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2004

[Mon12] D.C. Montgomery, Design and Analysis of Experiments, John Wiley & Sons, 2012

[Mos04] S. Moser, Mikrostrukturierung von Metallen durch elektrochemischen Abtrag mit gepulstem Strom (PECM), Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, 2004

[Mou03] A.R Mount, D Clifton, P Howarth, A Sherlock, An integrated strategy for materials characterisation and process simulation in electrochemical machining, J. Mater. Process. Technol. 138/1-3, pp. 449-454, 2003

[MPB14] Mécanique de Précision du Barrois, interne Aufnahmen, 2014 http://www.mpb-fr.com/fichiers/Plaquette-MPB-2014-PECM-light.pdf

[Mün12] T.R. Münninghoff, Mechanismen der anodischen Auflösung von Metallen und Legierungen bei extrem hohen Stromdichten, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf, 2012

[Mye95] R. Myers, D. Montgomery, Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments, Wiley VCH-Verlag, New York, pp. 303-429, 1995

N

[Nak94] M. Nakada, Trends in engine technology and tribology, Tribol. Int. 27, pp. 3-8, 1994

[Nev06] A. Neville, F. Reza, S. Chiovelli, T. Revega, Characterization and Corrosion Behavior of High-Chromium White Cast Irons, Metall. Mater. Trans. A 37A, pp. 2329-2347, 2006

[Nev99] A. Neville, T. Hodgkiess, H. Xu, An electrochemical and microstructural assessment of erosion-corrosion of cast iron, Wear 233-235, pp. 523-534, 1999

[NN04] N.N., Les fontes, Les techniques de l’ingénieur 1064, pp. 1-9, 2004

[Nti13] Joseline Ntienoue, Etude, caractérisation et suivi électrochimique de la surface de l’acier inoxydable 254 SMO en milieux aqueux naturels amazoniens, Dissertation, Université des Antilles et de la Guyane, 2013

O

[Oh98] S.J. Oh, D.C. Cook, H.E. Townsend, Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel, Hyperfine Interact. 112, pp. 205-209, 1998

[Ott11] M. Otto, Analytische Chemie; 4., überarb. u. erg. Aufl., WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2011

P

[Pac16] T. Paczkowski, J. Zdrojewski, The Mechanism of ECM Technology Design for Curvilinear Surfaces, Procedia CIRP 42, pp. 356-361, 2016

[Pah69] D. Pahl, Über die Abbildungsgenauigkeit beim elektrochemischen Senken, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen, 1969

[Pet07] M. Petelet, Analyse de sensibilité globale de modèles thermomécaniques de simulation numérique de soudage, Dissertation, Université de Bourgogne, 2007

[Pil97] M. Pillet, Les plans d'expériences par la méthode Taguchi, Les Editions d'Organisation, Paris, 1997

[Pla13] A. Platz, N. Feiling, Precise Electrochemical Machining of Nickel Base Integrated Blade Compressor Rotors, Precision and Microproduction Engineering 7, pp. 23-32, 2013

[Ple90] D. Pletcher, Southampton Electrochemistry Group, Instrumental Methods in Electrochemistry, Ellis Horwood, England, 1990

[Pri00] M. Priest, C.M. Taylor, Automobile engine tribology - approaching the surface, Wear 241, pp.193-203, 2000

Q

[Qua00] S.R. Quake, A. Scerer, From micro- to nanofabrication with soft materials, Science 289, pp. 98-101, 2000

R

[Rag13] J. Rager, Quantitative Analyse der Proteinadsorption an Primärpackmittel - unter Verwendung von statistischer Versuchsplanung-, Dissertation, Freie Universität Berlin, Berlin, 2013

[Rai97] P. Rai-Choudhury, Hg., Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication, Band 1 and 2, SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, WA, 1997

[Raj13] K.P. Rajurkar, M.M. Sundaram, A.P. Malshe, Review of Electrochemical and Electrodischarge Machining, Procedia CIRP 6, pp. 13-26, 2013

[Raj93] K.P. Rajurkar, J. Kozak, B. Wei, Study of Pulse Electrochemical Machining Characteristics, Annals of the CIRP 42/1, pp. 231-234, 1993

[Raj98] K.P. Rajurkar, D. Zhu, B. Wei, Minimization of machining allowance in electrochemical machining, CIRP Ann. Manuf. Technol. 47/1, pp. 165-168, 1998

[Raj99] K.P. Rajurkar, D. Zhu, J.A. McGeough, J. Kozak, A. De Silva, New development in electrochemical machining, Annal of CIRP 48/ 2, pp. 567-579, 1999

[Raj99b] K.P. Rajurkar, D. Zhu, Improvement of Electrochemical Machining Accuracy by Using Orbital Electrode Movement, CIRP Ann. Manuf. Technol. 48/1, pp. 139-142, 1999

[Reb15] A. Rebschläger, Recording, Processing and Use of Material-Specific Data in Pulse Electrochemical Machining, Dissertation, Universität des Saarlandes, 2015

[Rei08] P. Reis, Optimizing friction behaviour of clutch facings using pin-on-disk test, Int. J. Phys. Sci. 3, pp. 65-70, 2008

[Rib08] C. Ribaut, Elaboration d'un biocapteur cellulaire électrochimique impédancemétrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée, Dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2008

[Ros05] C. Rosenkranz, Elektrochemische Prozesse an Eisenoberflächen bei extremen anodischen Stromdichten, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2005

S

[Sal00] A. Saltelli, K. Chan, E.M. Scott, Sensitivity Analysis, Wiley Series n Probability and Statistics, John Wiley & Sons, New York, 2000

[Sal04] A. Saltelli, S. Tarantola, F. Campolongo, M. Ratto, Sensitivity Analysis in Practice: A Guide to Assessing Scientific Models, John Wiley & Sons, Chichester, 2004

[Sal98] A. Saltelli, R. Bolado, An alternative way to compute Fourier amplitude sensitivity test (FAST), Comput. Stat. Data Anal., 26, pp. 445-460, 1998

[Sal99] A. Saltelli, S. Tarantola, K.P.-S. Chan, A Quantitative Model-Independent Method for Global Sensitivity Analysis of Model Output, Technometrics, 41/1, pp. 39-56, 1999

[San10] M. Sancy, Y. Gourbeyre, E.M.M. Sutter, B. Tribollet, Mechanism of corrosion of cast iron covered by aged corrosion products: Application of electrochemical impedance spectrometry, Corros. Sci. 52, pp. 1222-1227, 2010

[San62] J.J. Sanders, Apparatus for cutting and machining metals electrochemically, Patent Nr. US 3060114 A, 1962

[Sch04] V. Schwieger, Variance-based Sensitivity Analysis for Model Evaluation in Engineering Surveys, Proceedings on 3rd International Conference on Engineering Surveying, Bratislava, Slowakei, 2004

[Sch04a] J.W. Schultze, B. Davepon, F. Karman, C. Rosenkranz, A. Schreiber, O. Voigt, Corrosion and passivation in nanoscopic and microscopic dimensions: the influence of grains and grain boundaries, Corrosion Engineering Science and Technology 39, pp. 45-52, 2004

[Sch05] A. Schreiber, Ermittlung der Texturabhängigkeit elektrochemischer Eigenschaften von Eisen mit ortsaufgelösten Methoden, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2005

[Sch08] G. Schwedt, Analytische Chemie – Grundlagen, Methoden und Praxis; 2., vollst. überarb. Aufl., WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2008

[Sch09] H.P. Schulze, Problems of the processing accuracy for electro-erosion and electro-chemical machining processes, Int. J. Mater. Form. 2/1, pp. 641-644, 2009

[Sch13] S.V. Scholz, Qualifizierung eines Voltammetrie-Messsystems, Dissertation, Freie Universität Berlin, 2013

[Sch16] A. Schubert, M. Hackert-Oschätzchen, A. Martin, S. Winkler, D. Kuhn, G. Meichsner, H. Zeidler, J. Edelmann, Generation of Complex Surfaces by Superimposed Multi-dimensional Motion in Electrochemical Machining, Procedia CIRP 42, pp. 384-389, 2016

[Sco15] Scopus, Online-Datenbank, Elsevier B.V., 2015

[Sem79] A.P. Semaschko, N.Z. Gimaev, I.V. Maksimov, S.V. Bezrukov, V.B. Rabinovtisch, Verfahren und Anordnung zur elektrochemischen Bearbeitung, Deutsches Patentamt, Offenregelungsschrift DE 29 03 873 A1, 1979

[Sen09a] K.L. Senthil Kumar, R. Sivasubramaniam, K. Kalaiselvan, Selectrion of Optimum Parameters in Non Conventional Machining of Metal Matrix Composite, Portugaliae Electrochimica Acta 27/4, pp. 477-486, 2009

[Sen09b] C. Senthilkumar, G. Ganesan, R. Karthikeyan, Study of electrochemical machining characteristics of Al/SiCp composites, Int. J. Adv. Manuf. Technol. 43, pp. 256-263, 2009

[Sha68] T.D. Sharples, Method of manufacturing centrifuge discs by electrochemical machining, Patent Nr. US 3409521 A, 1968

[Sie10] K. Siebert, D. Van Bebber, T. Hochkirchen, Statistische Versuchsplanung: Design of Experiments (DoE), Springer Verlag, Heidelberg, 2010

[Sil00] A.K.M.De Silva, H.S.J. Altena, J.A. McGeough, Precision ECM by Process Characteristic Modelling, Annals of the CIRP 49/1, pp. 151- 155, 2000

[Sil03] A.K.M De Silva, H.S.J Altena, J.A. McGeough, Influence of electrolyte concentration on copying accuracy of precision-ECM, CIRP Ann. Manuf. Technol. 52/1, pp. 165-168, 2003

[Sil88] A.K. De Silva, Process developments in electrochemical arc machining, PhD-Thesis, University of Edinburgh, Edinburgh, 1988

[Sme07] N. Smets, S. Van Damme, D. De Wilde, G. Weyns, J. Deconinck, Time averaged temperature calculations in pulse electrochemical machining, Part I: theoretical basis, J. Appl. Electrochem. 37, pp. 1345-1355, 2007

[Sme08] N. Smets, S. Van Damme, D. De Wilde, G. Weyns, J. Deconinck, Time averaged temperature calculations in pulse electrochemical machining, part II: numerical simulation, J. Appl. Electrochem. 38, pp. 551-560, 2008

[Sme09] N. Smets, S. Van Damme, D. De Wilde, G. Weyns, J. Deconinck, Time averaged temperature calculations in pulse electrochemical machining, spectral approach, J. Appl. Electrochem. 39, pp. 791-798, 2009

[Sou94] B. Soulier, Sur la modélisation expérimentale en mécanique : précision, optimisation et applications industrielles, Dissertation, E.N.S. de Cachan, C.N.R.S., Université Paris 6, 1994

[Spi10] E. Spitalsky, Patent Nr. GERM 225873, 1910

[Spi15] A. Spille-Kohoff, R. Schulze, G. Meichsner, M. Hackert-Oschätzchen, S. Busan, Optimized design of electrochemical machining processes by a combination of 3D simulation and rapid prototyping of cathodes, Proceedings of the 11th International Symposium on Electrochemical Machining Technology, 2015

[Ste16] P. Steuer, Gepulste elektrochemische Bearbeitung von Kupferelektroden und deren Einsatz zur funkenerosiven Strukturierung von Hartmetall, Dissertation, Universität des Saarlandes, 2016

[Sur09] Y. Surme, A.A. Gurten, E. Bayol, E. Ersoy, Systematic corrosion investigation of various Cu-Sn alloys electrodeposited on mild steel in acidic solution : Dependence of alloy composition, Journal of Alloys and Compounds, 485, pp. 98-103, 2009

T

[Tak05] N. Takeno, Atlas of Eh-pH diagrams, Intercomposition of thermodynamic databases, Geological Survey of Japan Open File Report No.419, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, 2005

[Tan83] N. Taniguchi, Current status in, and future trends of, ultra-precision machining and ultrafine materials processing. Ann. CIRP 32/2, pp. 573-582, 1983

[Tay98] C.M. Taylor, Automobile engine tribology - design considerations for efficiency and durability, Wear 221, pp. 1-8, 1998

[Tho69] J.F. Thorpe, R.D. Zerkle, Analytic determination of the equilibrium electrode gap in electrochemical machining, Int. J. Mach. Tool. D. R. 9/2, pp. 131-144, 1969

[Tij08] R. van Tijun, Electrochemical machining in appliance manufacturing, COMSOL News 1, pp. 12-13, 2008

[Tim99] G.L. Timp, Nanotechnology, Springer, New York, 1999

[Tin10] W. Tinsson, Plans d’expérience: constructions et analyses statistiques, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2010

[Tra01] B. Trachli, Corrosion et protection des bronzes recouverts de platine: étude électrochimique et spectroscopique de la surface d’objets archéologiques et synthèse d’une patine équivalente sur un bronze du commerce, Dissertation, Université Pierre et Marie Curie (Paris6), Université IBN Tofail (Maroc), 2001

[Tun04] S.C. Tung, M.L. McMillan, Automotive tribology overview of current advances and challenges for the future, Tribol. Int. 37, pp. 517-536, 2004

U

[Uhl44] H.H. Uhlig, Passivity in Copper-Nickel and Molybdenum-Nicke--Iron Alloys, J. Electrochem. Soc. 85/1, pp. 307-333, 1944

[Urb04] M. Urbakh, J. Klafter, D. Gourdon, J. Israelachvili, The nonlinear nature of friction, Nature 430, pp. 525-528, 2004

V

[VDI09] VDI 3401 Blatt1:2009-01, Elektrochemisches Abtragen; Formabtragen, Beuth Verlag, 2009

[VDI72] VDI 3401 Blatt2:1972-01, Elektrochemische Bearbeitung; Anodisches Abtragen mit äusserer Stromquelle; Bad-Elysieren, Beuth Verlag, 1972

[VDI93] VDI 3401 Blatt3:2009-01, Elektrochemisches Formabtragen; Behandlung der Elektrolytlösungen, Abwässer und Schlämme, Beuth Verlag, 2009

[Viv02] S. Vivier, Stratégies d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et Application aux dispositifs électrotechniques modélisés par éléments finis, Dissertation, Ecole Centrale de Lille, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2002

[Vol04] V.M. Volgin, A.D. Davydov, Modeling of multistage electrochemical shaping, J. Mater. Process. Technol. 149/1-3, pp. 466-471, 2004

W

[Wag02] T. Wagner, High rate electrochemical dissolution of iron-based alloys in NaCl and $NaNO_3$ electrolytes, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart, 2002

[Wal08] B. Walther, Produktanalyse beim Electrochemical Machining (ECM) von Ti-basierten Hartmetallen, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2008

[Wal50] H.F. Walton, The Anode Layer in the Electrolytic Polishing of Copper, J. Electrochem. Soc. 97/7, pp. 219-226, 1950

[Web11] O. Weber, H. Natter, A. Rebschläger, D. Bähre, Surface quality and process behavior during Precise Electrochemical Machining of cast iron, Proceedings of the 7th International Symposium on Electrochemical Machining Technology, pp. 41-46, Brussel, 2011

[Web12] O. Weber, H. Natter, A. Rebschläger, D. Bähre, Analytical characterization of the dissolution behavior of cast iron by electrochemical methods, Proceedings of the 8th International Symposium on Electrochemical Machining Technology, pp. 41-55, Krakow, 2012

[Web12b] O. Weber, R. Kollmannsperger, D. Bähre, Simulation of the Current Density Distribution and the Material Removal Behavior on the Graphite/Iron-Matrix Interface in Cast Iron under Pulse Electrochemical Machining Conditions, Proceedings of the 2012 Comsol Conference, Milan, 2012

[Web13] O. Weber, D. Bähre, Investigation on the Influence of the Microstructure by Pulse Electrochemical Machining of Cast Iron, Proceedings of the 9th International Symposium on Electrochemical Machining Technology, Chemnitz, 2013

[Web15] O. Weber, M. Weinmann, H. Natter, D. Bähre, Electrochemical dissolution of cast iron in NaNO3 electrolyte, J. Appl. Electrochem. 45/6, pp. 591-609, 2015

[Web15b] O. Weber, H. Natter, D. Bähre, Pulse electrochemical machining of cast iron: a layer-based approach for modelling the steady-state dissolution current, J. Solid State Chem. 19/5, pp. 1265-1276, 2015

[Wes04] J.A. Westley, J. Atkinson, A. Duffield, Generic aspects of tool design for electrochemical machining, J. Mater. Process. Technol. 149/1-3, pp. 384-392, 2004

[Wil61] L.A. Williams, Electrolytic hole sinking, Patent Nr. US 3002907 A, 1961

[Wil62] L.A. Williams, Electrolytic grinding apparatus, Patent Nr. US 3043766 A, 1962

[Wil66] L.A. Williams, Apparatus for removing sludge formed during electrolytic shaping and cavity sinking from contaminated electrolyte, Patent Nr. US 3252882 A, 1966

[Wil69] L.A. Williams, Electrolytic shaping apparatus, Patent Nr. US 3441493 A, 1969

[Wil70] L.A. Williams, Electrolytic cavity sinking apparatus and method with pressure means for forcing a machined slug from the electrode, Patent Nr. US 3536599 A, 1970

[Wil71] J.F. Wilson, Practice and Theory of Electrochemical Machining, John Wiley Sons Inc, USA, 1971

[Wil81] J.F. Wilson, B. Towler, Electro-chemical-machining of aerofoil blades, Patent Nr. US 4256555 A, 1981

X

[Xu02] H. Xu, A. Neville, An electrochemical and microstructural assessment of erosion-corrosion of austenitic cast iron for marine applications, Mater. Corros. 53, pp. 5-12, 2002

Y

[Yu82] C.Y. Yu, C.S. Liu, Y.H. Huang, Y.C. Hsu, J. Peklenik, The investigation of the Flow Characteristics of the Gap in the Pulse Electrochemical Machining (PECM), CIRP Ann. Manuf. Technol. 31/1, pp. 119-123, 1982

Z

[Zap15] N. Zapp, O. Weber, H. Natter, Corrosion- and Electrochemical Dissolution Behavior of Cast Iron Measured with Different Electrochemical Cell Types, Int. J. Electrochem. Sci. 10, pp. 5434-5455, 2015

[Zay04] A.Z. Zaytsev, V.P. Zhitnikov, T.V. Kosarev, Formation mechanism and elimination of the workpiece surface macro-defects, aligned along the electrolyte stream at electrochemical machining, J. Mater. Process. Technol. 149, pp. 439-444, 2004

[Zei15a] H. Zeidler, A. Martin, M. Kowalick, M. Hackert-Oschätzchen, A. Schubert, Analysis of a PECM Electrode Concept for Micro Injection Moulds by Multiphysics Simulation, Proceedings of the 4M/ICOMM2015 Conference 137, pp. 550-553, 2015

[Zei15b] M. Zeis, Modellierung des Abtragprozesses der elektrochemischen Senkbearbeitung von Triebwerksschaufeln, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2015

[Zho95] Y. Zhou, J.J. Derby, The cathode design problem in electrochemical machining, Chem. Eng. Sci. 50/17, pp. 50/17, 1995

[Zhu16] D. Zhu, C. Liu, Z. Xu, J. Liu, Cathode design investigation based on iterative correction of predicted profile errors in electrochemical machining of compressor blades, Chin. J. Aeronaut. 29/4, pp. 1111-1118, 2016

[Zim00] H. Zimmermann, Untersuchungen zum direkten Elektronentransfer zwischen Elektrodenoberflächen und immobilisierten Redoxproteinen, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2000

[Zyb00] M. Zybura-Skrabalak, A. Ruszaj, The influence of electrode surface geometrical structure on electrochemical smoothing process, J. Mater. Process. Technol. 107/1-3, pp. 288-292, 2000

Anhang

A. Versuchsapparaturen

A1. Technische Daten der PECM-Anlage

Tabelle A-1: Technische Daten des Teilkomponenten PEMMechanic

Kenngröße	Kenndaten
Abmessungen des Arbeitsraums (Breite x Höhe x Tiefe)	590 mm x 730 mm x 735 mm
Messsystem	Heidenhain LS487
Messauflösung	0,5 µm
Abstand Tisch-Pinole	max. 390 mm
Bearbeitbare Werkstückfläche	max. 80 cm² (materialabhängig)
Verfahrweg der Pinole	max. 170 mm
Vorschubgeschwindigkeit der Pinole	0,001 - 5 mm/min
Schwingungsamplitude der Pinole	200 µm
Schwingungsfrequenz der Pinole	10 - 60 Hz
Werkzeugelektrodenmasse	max. 50 kg
Werkstückmasse	max. 200 kg

Tabelle A-2: Technische Daten des Teilkomponenten PEMAqua

Kenngröße	Kenndaten
Anschlussleistung	10 kW
Anschlussspannung	3 x 400 V
Anschlussfrequenz	50 Hz
Anschlussstrom	16 A
Membranfiltrierung	200 nm
Gesamtvolumen des Elektrolyten	max. 2400 L
Nennvolumenstrom	40 L/min
Elektrolytdruck	0 - 10 bar
Elektrolyttemperatur	21 °C
Elektrolyt-pH	1 - 14
Elektrolytleitfähigkeit	0 - 200 mS/cm

Tabelle A-3: Technische Daten des Teilkomponenten PEMPower

Kenngröße	Kenndaten
Anschlussleistung	43,5 kW
Anschlussspannung	3 x 400 V
Anschlussfrequenz	50 Hz
Amplitude des Stromimpulses	max. 8000 A
Amplitude des Spannungsimpulses	5 - 18 V
Dauer des Strom- bzw. Spannungsimpulses	1 - 5 ms
Abgabeleistung	15 kW

A2. Fertigungszeichnungen

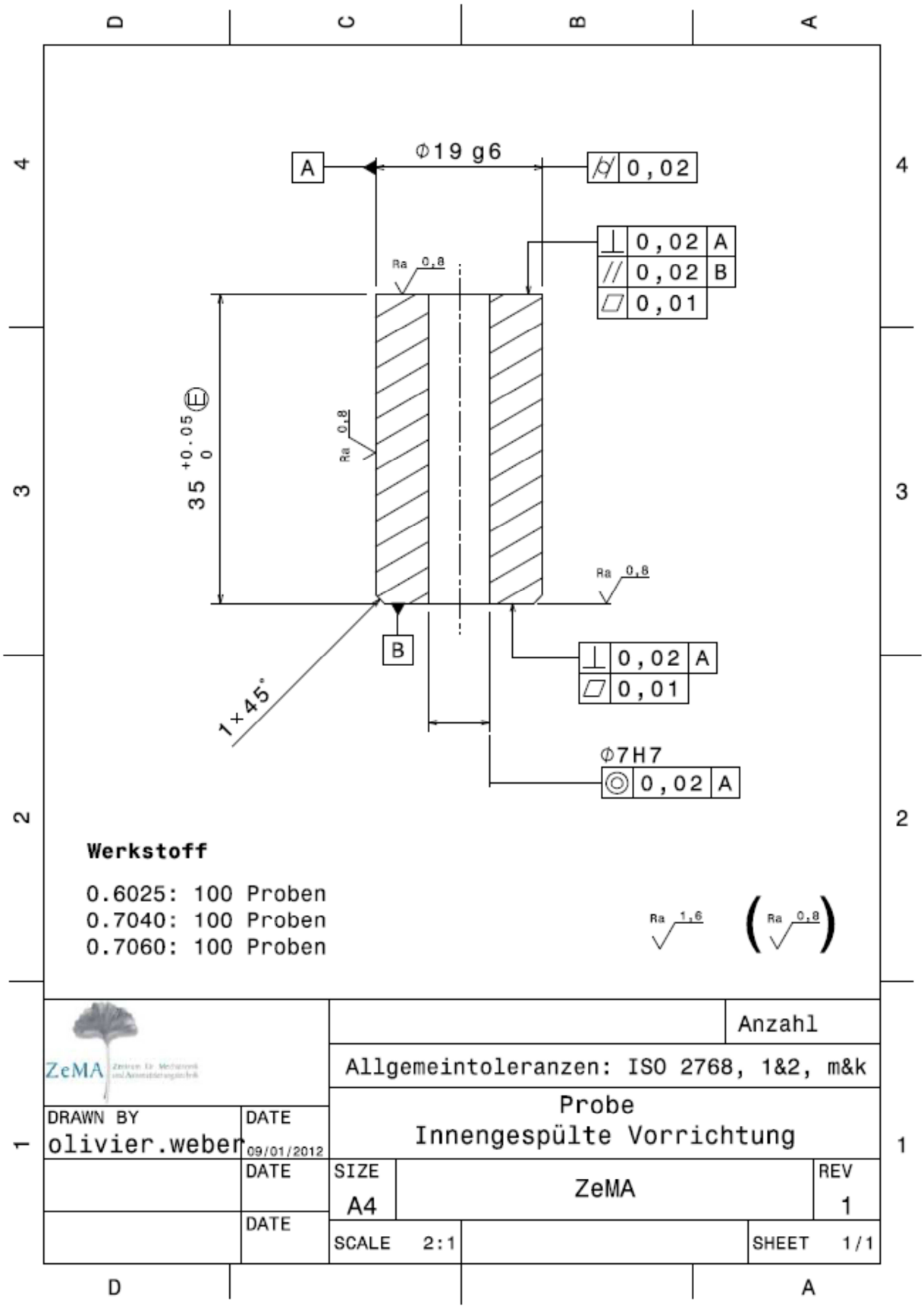


Abbildung A-1: Fertigungszeichnung der Proben für die innengespülte Vorrichtung

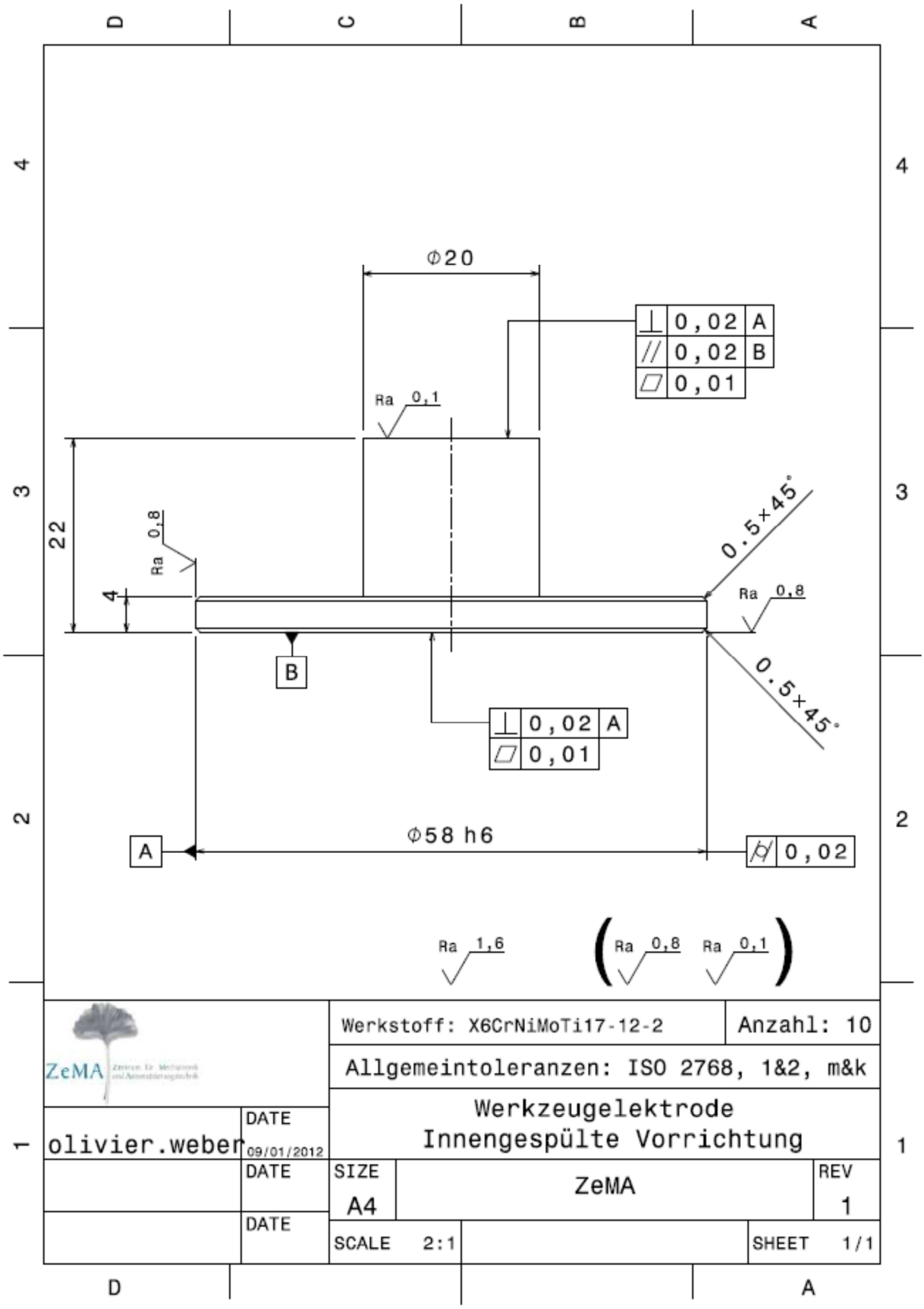


Abbildung A-2: Fertigungszeichnung der Werkzeugelektrode für die innengespülte Vorrichtung

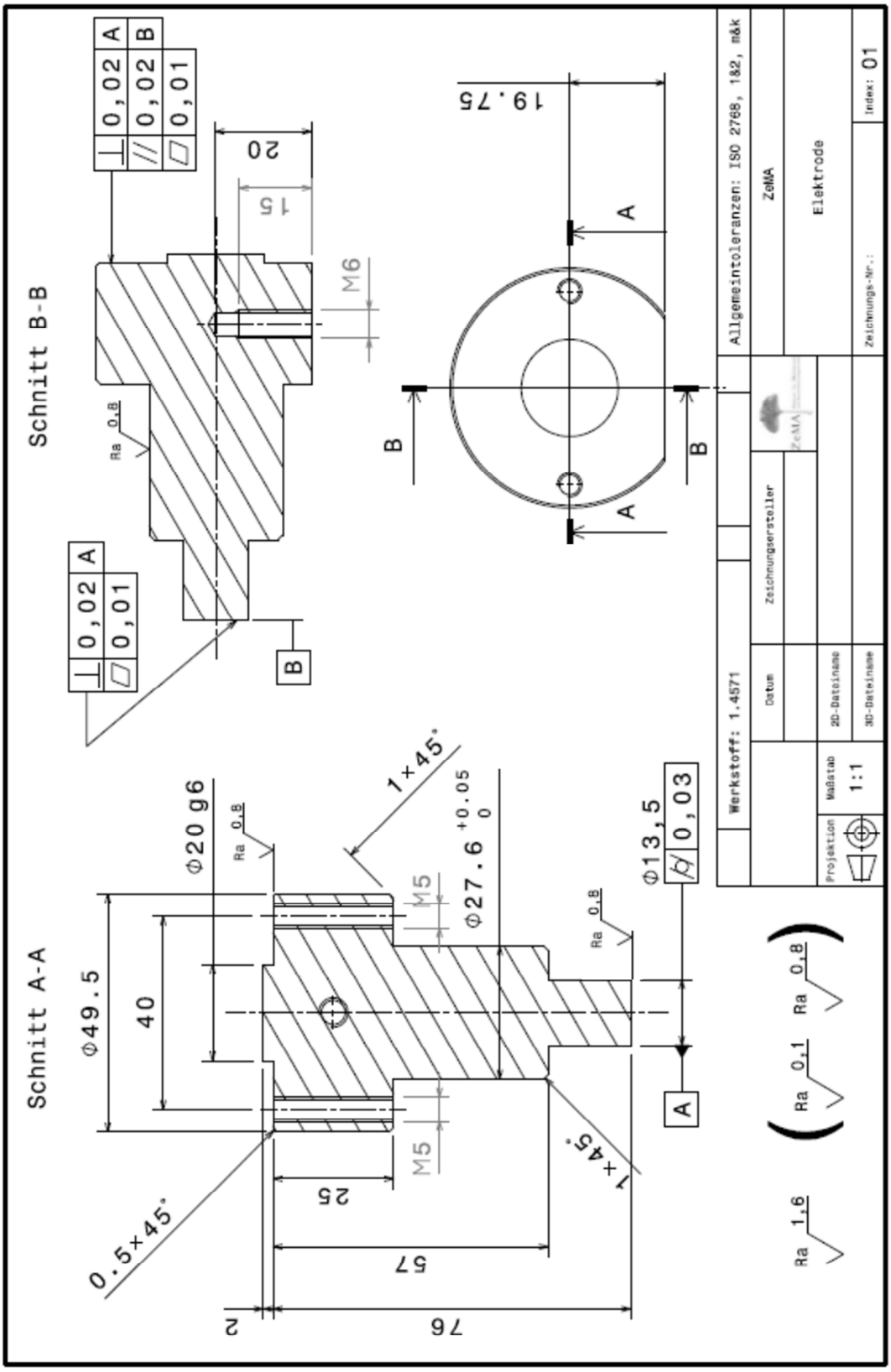


Abbildung A-3: Fertigungszeichnung der Werkzeugelektrode für die quergespülte Vorrichtung

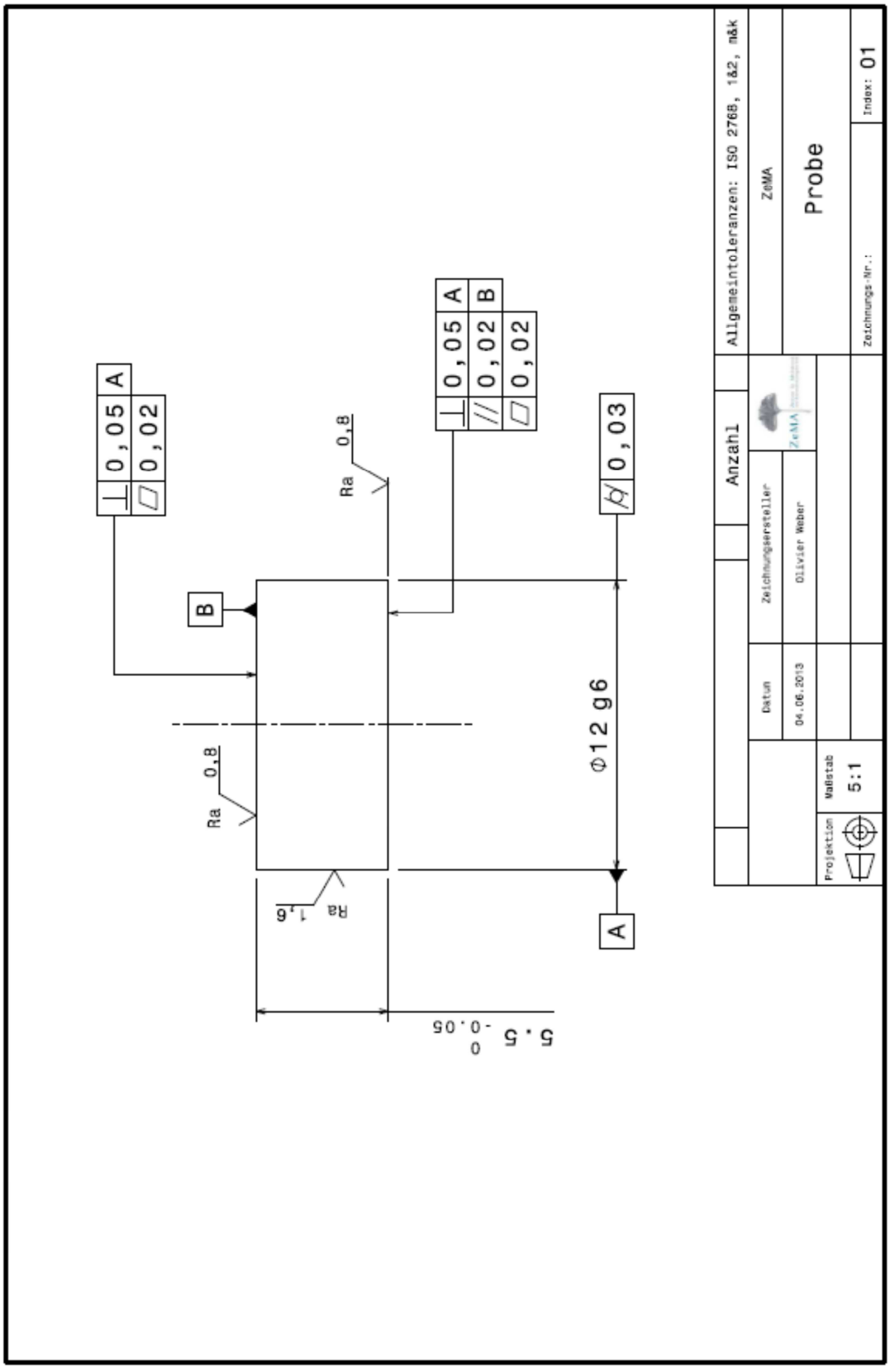


Abbildung A-4: Fertigungszeichnung der Proben für die quergespülte Vorrichtung

B. Beschreibung der statistischen Versuchsplanung

B1. Versuchsfeld und Faktorenkodierungsbeziehung

Beim Untersuchungsbereich oder dem Versuchsfeld handelt es sich um den durch die Variation der Faktoren definierten Bereich [Dro97]. Der Untersuchungsbereich kann als das Ensemble aller Punkte, das durch die unteren und oberen Stufen einzelner Faktoren abgegrenzt wird, betrachtet werden. Dies stellt einen k-dimensionalen Raum dar, in dem jeder Punkt eine Kombination der möglichen Werten der betrachteten k Faktoren ist. Die Eingangsfaktoren eines Prozesses drücken in der Regel unterschiedliche Größen aus bzw. werden in verschiedenen Einheiten angegeben. Um die Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Faktoren zu ermöglichen, ist es daher erforderlich, die Variation der Variablen zu standardisieren. Dazu wird eine einheitslose Kodierung der Variablen anhand nachfolgender Formel vorgenommen:

$$X_i = \frac{x_i - \left(\frac{x_{max} + x_{min}}{2}\right)}{\left(\frac{x_{max} - x_{min}}{2}\right)} \qquad \text{(Gl. B.1)}$$

- x_i stellt einen quantitativen Faktor dar,
- X_i stellt den kodierten Wert assoziiert mit dem Faktor x_i dar,
- x_{min} und x_{max} entsprechen jeweils den unteren und oberen Stufen des Faktors x_i.

Die Werte der Faktoren X_i zählen zu dem beschränkten Intervall [-1, +1]. Die kodierten Werte der Faktoren x_i werden verwendet, um die Matrix der Experimente, auch als Planmatrix bezeichnet aufzustellen, die nach Rückkodierung entsprechend (Gl. B.2) benutzt wird, um den statistischen Versuchsplan abzuleiten.

$$x_i = X_i \cdot \left(\frac{x_{max} - x_{min}}{2}\right) + \left(\frac{x_{max} + x_{min}}{2}\right) \qquad \text{(Gl. B.2)}$$

Für k=2 (2 Faktoren) ist dementsprechend das Versuchsfeld ein rechteckiger durch die jeweiligen oberen ($x_{max,A}$, $x_{max,B}$) und unteren ($x_{min,A}$, $x_{min,B}$) Faktorenstufen begrenzter Raum. Für k=3 wird ein Würfel mit acht Ecken, die die acht Tests des Versuchsplans darstellen, erhalten (Abbildung B-1).

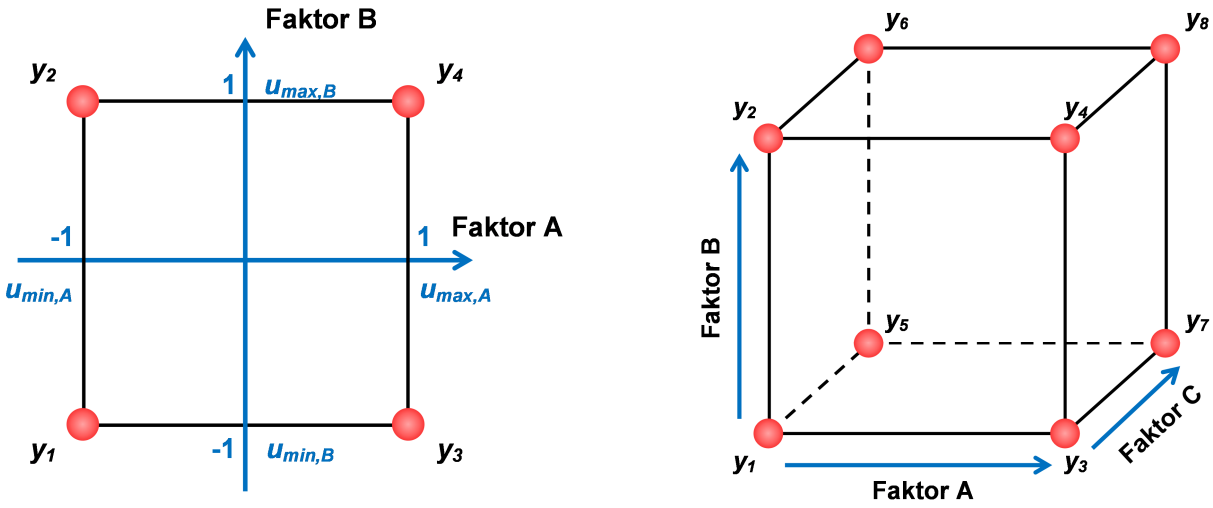


Abbildung B-1: Untersuchungsbereich eines 2^2 (links) und 2^3 (rechts) vollfaktoriellen Versuchsplans

B2. Modellierung

Modellierungsprinzip

Das Prinzip der Modellierung beruht auf die Entwicklung eines Modells – üblicherweise ein Polynom –, welches die Variation der Systemantwort y mit den Ausgangswerten y_1, y_2, …, y_N in Abhängigkeit von den k Eingangsfaktoren x_1, x_2, ..., x_k beschreiben kann. Die Modellierung wird wie folgt ausgedrückt:

$$\boldsymbol{y} = f(x_1, x_2, \ldots x_k) \qquad \text{(Gl. B.3)}$$

N ist die Versuchsanzahl und $\boldsymbol{y}$ der Spaltenvektor der experimentellen Systemantworten. Der transponierte Linienvektor der experimentellen Systemantworten kann anschließend wie folgt definiert werden:

$$\boldsymbol{y}^T = [y_1, y_2, \ldots y_N] \qquad \text{(Gl. B.4)}$$

Das multilineare Regressionsverfahren ist die in der Statistik am meisten verwendete Methodik für die Untersuchung multidimensionaler Daten. Eine quantitative Variable y wird mit k quantitativen Variablen x_1, x_2, ..., x_k durch p zu schätzende Parameter, auch Modellkoeffizienten genannt, in Beziehung gesetzt.

Folgende Größen werden für die Modellierung definiert:

- $\boldsymbol{X}$: n×p-Matrix, als Modellmatrix oder Matrix der Effekte bezeichnet

$$\boldsymbol{X} = \begin{bmatrix} 1 & x_{1,1} & x_{1,2} & \cdots & x_{1,p-1} \\ 1 & x_{2,1} & x_{2,2} & \cdots & x_{2,p-1} \\ 1 & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_{N,1} & x_{N,2} & \cdots & x_{N,p-1} \end{bmatrix} \qquad \text{(Gl. B.5)}$$

- $\boldsymbol{b}$: Spaltenvektor der zu schätzenden Modellkoeffizienten

$$\boldsymbol{b}^T = \left[b_0, b_1, \dots, b_{p-1}\right] \quad \text{(Gl. B.6)}$$

$\boldsymbol{e}$: Spaltenvektor der experimentellen Versuchsfehler

$$\boldsymbol{e}^T = \left[e_0, e_1, \dots, e_{p-1}\right] \quad \text{(Gl. B.7)}$$

Das Matrix-Modell kann folgendermaßen in der nachstehenden Standardform geschrieben werden:

$$\boldsymbol{y} = \boldsymbol{X} \cdot \boldsymbol{b} + \boldsymbol{e} \quad \text{(Gl. B.8)}$$

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ y_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & x_{1,1} & x_{1,2} & \cdots & x_{1,p-1} \\ 1 & x_{2,1} & x_{2,2} & \cdots & x_{2,p-1} \\ 1 & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_{n,1} & x_{n,2} & \cdots & x_{N,p-1} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ b_{p-1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ e_N \end{bmatrix} \quad \text{(Gl. B.9)}$$

Die mithilfe des entwickelten Modells berechneten Systemantworten $\hat{y}$ sind in der Regel mit den experimentell gemessenen Antworten nicht exakt identisch. Für jedes Experiment existiert eine modellierungsbedingte Abweichung, auch als Anpassungsfehler bezeichnet. Der Spaltenvektor $\boldsymbol{\varepsilon}$ beinhaltet diese Unterschiede und wird wie folgt definiert:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{y} - \widehat{\boldsymbol{y}} \quad \text{(Gl. B.10)}$$

Letztendliches Ziel ist die Berechnung des Spaltenvektors $\widehat{\boldsymbol{b}}$ geschätzter Wert des Spaltenvektors $\boldsymbol{b}$ sodass folgende Gleichung verifiziert werden kann:

$$\boldsymbol{y} = \boldsymbol{X} \cdot \widehat{\boldsymbol{b}} + \boldsymbol{\varepsilon} \quad \text{(Gl. B.11)}$$

Die Berechnung des Spaltenvektors $\widehat{\boldsymbol{b}}$ wird üblicherweise anhand der Methode der kleinsten Quadrate [Exp05] berechnet.

Hypothese der multidimensionalen Regression

Die Berechnung der jeweiligen Faktoren- bzw. Modellkoeffizienten kann ausschließlich unter folgenden Bedingungen erfolgen [Gou01]:

1. die Systemantwort ist die Summe einer zufallsbedingten und nichtzufallsbedingten Komponente,
2. die zu schätzenden Modellkoeffizienten $\hat{b}_0, \dots, \hat{b}_{p-1}$werden als konstant angenommen,
3. der Anpassungsfehler ($\boldsymbol{\varepsilon}$) ist ausschließlich zufallsbedingt und beinhaltet keinen systematischen Fehler,
4. die Residuen sind nicht untereinander korreliert,
5. die Residuen sind normalverteilt,
6. der Mittelwert der Residuen ist gleich null:

$$\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i = 0 \qquad \text{(Gl. B.12)}$$

7. die Residuen sind identisch verteilt.
8. die Verteilung der Residuen erfolgt unabhängig von den Faktorenstufen.

Berechnung der Informations- und Dispersionsmatrix

Um die jeweiligen Werte von α und n_0 festzulegen, ist es notwendig, die Modell-, Informations- und Dispersionsmatrizen sowie einige Optimumsmerkmale wie Drehbarkeit, Pseudo-Orthogonalität und gleichmäßige Präzision zu definieren.

Im Fall von zwei Faktoren und bei Berücksichtigung der Abweichung (ε) zwischen berechneten und experimentellen Systemantworten kann die Gleichung des Polynommodells wie folgt geschrieben werden:

$$y = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 \cdot x_1 + \hat{b}_2 \cdot x_2 + \hat{b}_{11} \cdot x_1^2 + \hat{b}_{22} \cdot x_2^2 + \hat{b}_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + \varepsilon \qquad \text{(Gl. B.13)}$$

Zur Berechnung der Modellkoeffizienten nach der Methode der kleinsten Quadrate, soll die Modellmatrix $\boldsymbol{X}$ verwendet werden. Sie drückt unter Anwendung der Gleichung Gl. B.13 alle definierten Parameterkombinationen mathematisch aus. In jedem Spalt sind die Stufen einzelner Modellkoeffizienten definiert. Im Allgemeinen wird die Modellmatrix als eine aus N Zeilen und p Spalten bestehende Matrix definiert. Die Anzahl der Spalten entspricht dabei der Anzahl der zu schätzenden Modellkoeffizienten, während die Anzahl der Zeilen der Anzahl der Untersuchungen des Versuchsplans entspricht. Es handelt sich dabei folglich um ein Gleichungssystem mit N Gleichungen und p Unbekannten. Dieses Gleichungssystem kann einfacherweise als Matrixsystem, wie bereits in Gleichung Gl. B.11 definiert, betrachtet werden. Im Fall von zwei Faktoren A und B wird folgende Modellmatrix erhalten:

$$\boldsymbol{X} = \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \left[\begin{array}{c|cc|cc|c} \boldsymbol{A} & \boldsymbol{B} & \boldsymbol{A^2} & \boldsymbol{B^2} & \boldsymbol{A \cdot B} \\ \hline +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & +1 & +1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & +1 & +1 & +1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & -1 \\ +1 & +\alpha & 0 & +\alpha^2 & 0 & 0 \\ +1 & -\alpha & 0 & +\alpha^2 & 0 & 0 \\ +1 & 0 & +\alpha & 0 & +\alpha^2 & 0 \\ +1 & 0 & -\alpha & 0 & +\alpha^2 & 0 \\ +1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}\right] \qquad \text{(Gl. B.14)}$$

Anschließend wird durch Matrizenmultiplikation zwischen der Transponierten der Modellmatrix ($\boldsymbol{X^T}$) und der Modellmatrix selbst die Informationsmatrix ($\boldsymbol{X^T}.\boldsymbol{X}$) erhalten. Es handelt sich um eine p-rangige Matrix, welche die Eigenschaften und gleichzeitig

auch die Qualität des Versuchsplans beschreibt. Im Fall von zwei Faktoren wird folgende Informationsmatrix erhalten:

$$\boldsymbol{X^T}.\boldsymbol{X} = \begin{bmatrix} 11 & 0 & 0 & 4+2\alpha^2 & 4+2\alpha^2 & 0 \\ 0 & 4+2\alpha^2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4+2\alpha^2 & 0 & 0 & 0 \\ 4+2\alpha^2 & 0 & 0 & 4+2\alpha^4 & 4 & 0 \\ 4+2\alpha^2 & 0 & 0 & 4 & 4+2\alpha^4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4 \end{bmatrix} \qquad \text{(Gl. B.15)}$$

Dieser Ausdruck der Informationsmatrix kann auf den allgemeinen Fall der aus N Experimenten, p Unbekannten und k Faktoren bestehenden umbeschriebenen zentral zusammengesetzten Versuchspläne verallgemeinert werden:

$$\boldsymbol{X^T}.\boldsymbol{X} = \left[\begin{array}{cccc:cccc:ccc} N & 0 & \cdots & 0 & a & \cdots & \cdots & a & 0 & \cdots & 0 \\ \hdashline 0 & a & 0 & 0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots & 0 & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & a & 0 & \cdots & \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \hdashline a & 0 & \cdots & 0 & c & b & \cdots & b & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & b & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & b & \vdots & \ddots & \vdots \\ a & 0 & 0 & 0 & b & \cdots & b & c & 0 & \cdots & 0 \\ \hdashline 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 & b & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 & 0 & 0 & b \end{array}\right] \qquad \text{(Gl. B.16)}$$

Die Informationsmatrix lässt sich in verschiedene Blöcke, deren Werte als Funktion der Faktorenanzahl und der in Gl. B.15 definierten generischen Beziehungen berechnet werden können, unterteilen:

$$\begin{cases} N = 2^k + 2k + n_0 \\ a = 2^k + 2\alpha^2 \\ b = 2^k \\ c = 2^k + 2\alpha^4 \end{cases} \qquad \text{(Gl. B.17)}$$

Die Umkehrung der Informationsmatrix ergibt die Dispersionmatrix $(\boldsymbol{X^T}.\boldsymbol{X})^{-1}$, welche in der Methode der kleinsten Quadrate verwendet wird, um die Modellkoeffizienten zu schätzen:

$$(\boldsymbol{X^T}.\boldsymbol{X})^{-1} = \left[\begin{array}{c|ccc|ccc|ccc} D & 0 & \cdots & 0 & M & \cdots & \cdots & M & 0 & \cdots & 0 \\ \hline 0 & Q & 0 & 0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots & 0 & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & Q & 0 & \cdots & \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \hline M & 0 & \cdots & 0 & K & L & \cdots & L & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & L & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & L & \vdots & \ddots & \vdots \\ M & 0 & 0 & 0 & L & \cdots & L & K & 0 & \cdots & 0 \\ \hline 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 & P & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 & 0 & 0 & P \end{array}\right] \qquad \text{(Gl. B.18)}$$

Um die Werte für *K*, *L*, *M*, *D*, *P* und *Q* zu bestimmen, soll an die Beziehung zwischen der Information- und Dispersionsmatrix erinnert werden:

$$(\boldsymbol{X^T}.\boldsymbol{X})^{-1}(\boldsymbol{X^T}.\boldsymbol{X}) = \boldsymbol{I} \qquad \text{(Gl. B.19)}$$

$\boldsymbol{I}$ stellt dabei die unitäre Matrix dar. Durch Matrixumkehrung können folgende Zusammenhänge abgeleitet werden:

$$\begin{cases} K = \dfrac{-a^2 + N.c}{N.c^2 - N.b^2 - 2a^2.c + 2a^2.b} \\ L = \dfrac{-N.b + a^2}{(c-b)\cdot(N.(c-b) - 2a^2)} \\ M = \dfrac{-a}{-2a^2 + N.b + N.c} \\ D = \dfrac{b+c}{-2a^2 + N.b + N.c} \\ P = \dfrac{1}{b} \\ Q = \dfrac{1}{a} \end{cases} \qquad \text{(Gl. B.20)}$$

Wahl der Werte für α und n_0

Anhand der Informations- und Dispersionsmatrizen können bei gezielter Auswahl der Werte für α und n_0 besondere Eigenschaften dem statistischen Versuchsplan zugewiesen werden. Folgende statistische Eigenschaften sind bei zentral zusammengesetzten Versuchsplänen möglich:

- Drehbarkeit,
- Orthogonalität bzw. Pseudo-Orthogonalität,
- gleichmäßige Präzision.

Die Drehbarkeit-Eigenschaft eines Versuchsplans wird in der französischen Norm AFNOR X 06-080 [AFN89] wie folgt definiert: „Ein Design weist drehbare

Eigenschaften auf, wenn die Varianzfunktion lediglich vom Abstand des untersuchten Versuchspunkts vom Zentrumspunkt abhängig ist und nicht von der Richtung, in welcher sich der Versuchspunkt befindet“.

Ein drehbares Design wird durch folgende Bedingung erreicht [Exp05]:

$$\alpha = \sqrt[4]{2^k} \qquad \text{(Gl. B.21)}$$

Eine zweite interessante Eigenschaft stellt die Orthogonalitätsbedingung dar. Bei Verwendung eines orthogonalen Designs sind die Faktoreneinstellungen unabhängig voneinander, d.h., die Koeffizienten der Modellgleichung sind unkorreliert und können mit gleicher Varianz ermittelt werden. Somit können auch die Haupteffekte der Faktoren unabhängig voneinander bestimmt werden. Diese Eigenschaft wird durch eine Diagonalisierung der Informations- bzw. Dispersionsmatrix erreicht [Exp05]. Jedoch wie Gl. B.14 entnommen werden kann, kann eine Diagonalisierung im Fall zentral zusammengesetzter Versuchspläne nicht stattfinden, da aufgrund der Modellkonstante $\hat{b}_0$ die erste Spalte und die erste Linie dieser Matrizen nicht auf null gesetzt werden können. Es wird daher versucht, sich dieser Bedingung anzunähern bei Nullsetzung des L-Blocks. Diese Eigenschaft wird als Pseudo-Orthogonalität bezeichnet und bedeutet, dass die Modellkoeffizienten ausschließlich mit der Modellkonstante $\hat{b}_0$ korreliert sind. Es wurde nachgewiesen [Exp05], dass die Matrixkoeffizienten des L-Blocks durch folgende Kondition an α und n_0 nullgesetzt werden können:

$$\alpha = \left(\frac{2^k \left(\sqrt{2^k + 2k + n_0} - \sqrt{2^k} \right)^2}{4} \right)^{\frac{1}{4}} \qquad \text{(Gl. B.22)}$$

Die dritte und letzte interessante Eigenschaft ist die gleichmäßige Präzision. Diese Bedingung wird ebenfalls in der französischen Norm AFNOR X 06-080 [AFN89] folgendermaßen definiert: Gleichmäßige Präzision bedeutet, dass die Varianzfunktion innerhalb einer Sphäre, deren Zentrum mit dem Zentrum des Untersuchungsbereichs korrespondiert, konstant bleibt. Mit anderen Worten bedeutet es, dass die Varianz bzw. die Genauigkeit der Vorhersage im gesamten sphärischen Untersuchungsbereich identisch ist. Diese Bedingung kann ausschließlich unter der erfüllten Voraussetzung der Drehbarkeit erreicht werden. Es wurde nachgewiesen [Exp05], dass die gleichmäßige Präzision durch folgende Bedingung an n_0 erreicht werden kann:

$$n_0 = \frac{k + 3 + \sqrt{9k^2 + 14k - 7}}{4(k+2)} \left(\sqrt{2^k + 2} \right)^2 - 2^k - 2k \qquad \text{(Gl. B.23)}$$

Da die Drehbarkeit ausschließlich α-abhängig ist, kann diese Eigenschaft sowohl mit Pseudo-Orthogonalität als auch mit gleichmäßiger Präzision assoziiert werden. Allerdings sind diese letzten Eigenschaften miteinander inkompatibel, da gleichmäßige Präzision Drehbarkeit voraussetzt [Exp05]. In Tabelle B-1 sind die zur

Erfüllung der beschriebenen Eigenschaften Werte für α und n_0 in Abhängigkeit von der Faktorenanzahl angegeben.

Tabelle B-1: Bedingungen auf α und n_0 für Drehbarkeit, Pseudo-Orthogonalität und gleichmäßige Präzision

	Anzahl der Faktoren							
	$k = 2$		$k = 3$		$k = 4$		$k = 5$	
α (Isovarianz durch Rotation)	1,414		1,682		2		2,378	
n_0 (Pseudo-Orthogonalität)	8		9		12		17	
n_0 (Gleichmäßige Präzision)		5		6		7		10
$N = 2^k + 2k + n_0$	16	13	23	20	36	31	59	52

In dieser Arbeit wurden die Eigenschaften „Drehbarkeit“ und „gleichmäßige Präzision“ bevorzugt. Die statistische Analyse und Interpretation der Ergebnisse werden dadurch vereinfacht.

B3. Berechnung der Modellkoeffizienten

Die Schätzung $\widehat{\boldsymbol{b}}$ des Spaltenvektors $\boldsymbol{b}$ soll so stattfinden, dass der Modellierungsfehler minimal ist. Das Kriterium der kleinsten Quadrate entspricht dieser Anforderung bei einem äquivalenten Ziel: Minimierung der quadratischen Abweichungen bzw. die Normalität des Residuenwerts ε [Viv02]. Mathematisch kann diese Kondition wie folgt formuliert werden:

$$\min(\|\boldsymbol{\varepsilon}\|^2) <=> \frac{\partial \boldsymbol{\varepsilon}^T.\boldsymbol{\varepsilon}}{\partial \widehat{\boldsymbol{b}}} = 0 \qquad \text{(Gl. B.24)}$$

Die zu minimierenden Abweichungen können folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\left\|\boldsymbol{y} - \boldsymbol{X}.\widehat{\boldsymbol{b}}\right\|^2 = \boldsymbol{y}^T.\boldsymbol{y} - \boldsymbol{y}^T.\boldsymbol{X}.\widehat{\boldsymbol{b}} - \widehat{\boldsymbol{b}}^T.\boldsymbol{X}^T.\boldsymbol{y} + \widehat{\boldsymbol{b}}^T.\boldsymbol{X}^T.\boldsymbol{X}.\widehat{\boldsymbol{b}} \qquad \text{(Gl. B.25)}$$

Durch Matrizenableitung kann folgende Gleichung erhalten werden, deren Lösung einem Minimum entspricht [Viv02]:

$$\boldsymbol{X}^T.\boldsymbol{y} - \boldsymbol{X}^T.\boldsymbol{X}.\widehat{\boldsymbol{b}} = 0 \qquad \text{(Gl. B.26)}$$

Die zusätzliche Annahme, dass die zuvor definierte Informationsmatrix umkehrbar ist, wird getroffen. Die Schätzung $\widehat{\boldsymbol{b}}$ wird dann durch folgende Formel erhalten:

$$\widehat{\boldsymbol{b}} = (\boldsymbol{X}^T.\boldsymbol{X})^{-1}.\boldsymbol{X}^T.\boldsymbol{y} \qquad \text{(Gl. B.27)}$$

B4. Definition mathematischer Größen und Begriffe

Folgende Größen sollen für die spätere Modellauswertung definiert werden:

Summe der quadratischen Abweichungen

- SQG: die gesamte Summe der quadratischen Abweichungen
- SQM: die modellierungsbedingte Summe der quadratischen Abweichungen
- SQR: die Summe der Quadrate der Residuen

SQG stellt die quadratische Summe der Abweichungen zwischen experimentellen Ergebnissen und deren Mittelwert dar. Diese Größe ist unabhängig von dem verwendeten Modell und wie folgt definiert:

$$SQG = \sum_{i=1}^{N} (y_i - \overline{y})^2 \qquad \text{(Gl. B.28)}$$

Diese Summe kann als Summe zweier Beiträge (SQM und SQR) zerlegt werden. Die gesamte Summe der Quadrate kann dementsprechend durch folgende Beziehung gegeben werden:

$$SQG = SQM + SQR \qquad \text{(Gl. B.29)}$$

Der Beitrag SQM entspricht der Variation der berechneten Antworten um ihren Mittelpunkt:

$$SQM = \sum_{i=1}^{N} (\hat{y}_i - \overline{y})^2 \qquad \text{(Gl. B.30)}$$

Es sei hier darauf hingewiesen, dass die zur Schätzung der Modellkoeffizienten eingesetzte Methode der kleinsten Quadrate folgende Beziehung herbeiführt [Dod04]:

$$\overline{y} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} y_i = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \hat{y}_i \qquad \text{(Gl. B.31)}$$

Die Summe der Quadrate der Residuen kann wie folgt berechnet werden:

$$SQR = \sum_{i=1}^{N} (y_i - \hat{y}_i)^2 \qquad \text{(Gl. B.32)}$$

Der jeweilige Beitrag der einzelnen linearen und quadratischen Komponente sowie der Komponente der Wechselwirkungen auf die Summe der regressionsbedingten quadratischen Abweichungen kann mathematisch aus SQM extrahiert werden, sodass folgende Beziehung besteht:

$$SQM = \sum_{i=1}^{k} SQ_i + \sum_{i=1}^{k} SQ_{i^2} + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j>i}^{k} SQ_{i\times j} \qquad \text{(Gl. B.33)}$$

- SQ_i: Summe der quadratischen Abweichungen bedingt durch die lineare Komponente eines Faktors i
- SQ_{i^2}: Summe der quadratischen Abweichungen bedingt durch die quadratische Komponente eines Faktors i
- $SQ_{i\times j}$: Summe der quadratischen Abweichungen bedingt durch die Wechselwirkung zwischen einem Faktor i und einem Faktor j

Die mathematische Berechnung einzelner Komponente wird in dieser Arbeit nicht weiter thematisiert. Für eine detaillierte Beschreibung erfolgt der Verweis auf folgende Standardwerke: [Sie10, Tin10].

Identischer Weise kann der Betrag SQR als Summe der jeweiligen Beiträge des Anpassungsfehlers (SQ_Δ) und der experimentellen Fehler (SQ_E) zerlegt werden. Folgende Gleichung wird somit erhalten:

$$SQR = SQ_\Delta + SQ_E \qquad \text{(Gl. B.34)}$$

Der Beitrag der experimentellen Fehler wird folgendermaßen definiert:

$$SQ_E = \sum_{i=1}^{N} (y_i - \bar{y}_i)^2 \qquad \text{(Gl. B.35)}$$

mit $\tilde{y}$ der Mittelwert der duplizierten experimentellen Versuchen (in der Regel sind es die n_0 Wiederholungen im Zentrum des Untersuchungsbereichs).

Freiheitsgrade

Der mit einem Faktor x_i verbundene Freiheitsgrad kann als die im Rahmen des Versuchsplans assoziierte Anzahl der faktoriellen Faktorenstufen herabgesetzt von eins definiert werden.

Die Anzahl der Freiheitsgrade ist additiv und die Gesamtanzahl entspricht der Anzahl der Untersuchungen N. Folgende Beziehungen können daher erhalten werden:

$$df_i = Nn_i - 1 \quad ; \quad df_{i^2} = (Nn_i - 1)^2 \quad ; \quad df_{i\times j} = (Nn_i - 1) \cdot \left(Nn_j - 1\right) \qquad \text{(Gl. B.36)}$$

$$N = \sum_{i=1}^{k} df_i + \sum_{i=1}^{k} df_{i^2} + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j>i}^{k} df_{i\times j} \qquad \text{(Gl. B.37)}$$

Mittlere quadratische Abweichungen

Die mittlere Quadratsumme (Q) einzelner Beiträge kann als Verhältnis der Summe der quadratischen Abweichungen und des assoziierten Freiheitsgrades wie folgt definiert werden:

$$QG = \frac{SQG}{fg_G} = \frac{SQG}{N} \quad ; \quad QM = \frac{SQM}{fg_M} = \frac{SQM}{p-1} \quad ; \quad QR = \frac{SQR}{fg_R} = \frac{SQR}{N-(p-1)} \qquad \text{(Gl. B.38)}$$

$$Q_i = \frac{SQ_i}{fg_i} \quad ; \quad Q_{i^2} = \frac{SQ_{i^2}}{fg_{i^2}} \quad ; \quad Q_{i\times j} = \frac{SQ_{i\times j}}{fg_{i\times j}}; \qquad \text{(Gl. B.39)}$$

$$Q_\Delta = \frac{SQ_\Delta}{fg_\Delta} = \frac{SQ_\Delta}{N-(p-1)-(n_0-1)} \quad ; \quad Q_E = \frac{SQ_E}{fg_E} = \frac{SQ_E}{n_0-1} \qquad \text{(Gl. B.40)}$$

Die berechneten mittleren Quadratsummen entsprechen der Varianz der jeweiligen betrachteten Beiträge.

Der F-Test

Beim Fisher-Snedecor-Test, auch einfach F-Test genannt, handelt es sich um einen statistischen Test, welcher auf das Vergleichen zweier Varianzen basiert [Sie10, Viv02]. Er ist für die betrachtete Problematik optimal ausgelegt, da das festgesetzte Ziel das Vergleichen der erklärten und unerklärten Varianzen ist. Es wird von einem statistisch signifikanten Einfluss eines Faktors A auf die Systemantwort ausgegangen, wenn dessen mittlere Quadratsumme Q_A die mittlere Quadratsumme der Residuen QR übertrifft.

Abbildung B-2 zeigt, dass im Rahmen der Nullhypothese, d.h. bei einem nichtsignifikanten Faktor, das Verhältnis zwischen Q_A und QR gegen unendlich tendieren soll. Diese Wahrscheinlichkeit ist jedoch sehr gering. Um auf den Einfluss eines Faktors schließen zu können, muss daher ein gewisses Risiko eingegangen werden, die Nullhypothese zu Unrecht zurückzuweisen. Dieses Risiko wird als α-Risiko bezeichnet. In der Regel beträgt α fünf Prozent. Je nach festgelegtem Risiko wird anhand des Fisher-Snedecor-Gesetzes eine Akzeptanzschwelle für die Ablehnung der Nullhypothese festgelegt. Diese Schwelle wird als spezifische Signifikanzgrenze $F_{i,G}$ bezeichnet.

Der F-Test besteht im Vergleichen des Verhältnisses zwischen Q_A und QR mit $F_{A,G}$, dessen Wert in der Literatur in Abhängigkeit von folgenden Größen zu finden ist:

- der Freiheitsgrad fg_A des untersuchten Faktors,
- der Freiheitsgrad fg_R der Residuen,
- das gewählte α –Risiko.

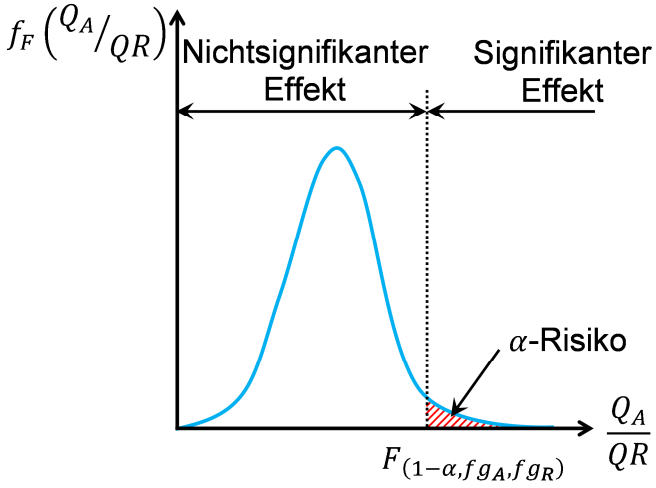


Abbildung B-2: Erläuterung der F-Verteilung von Fisher f_F für einen Faktor A nach [Sie10]

B5. Die ANOVA-Tabelle

Bei der statistischen Versuchsplanung werden die Ergebnisse der Varianzanalyse üblicherweise in folgende Tabelle, auch ANOVA-Tabelle genannt, dargestellt und zusammengefasst (siehe Tabelle B-2).

Tabelle B-2: Allgemeine Darstellung der ANOVA-Tabelle

Variationsquelle		$\boldsymbol{fg}$	$\boldsymbol{SQ}$	$\boldsymbol{Q}$	$\boldsymbol{F_i}$	$\boldsymbol{F_{i,G}}$
Regression		$\boldsymbol{fg_M}$	$\boldsymbol{SQM}$	$\boldsymbol{QM}$	$\boldsymbol{QM/QR}$	$\boldsymbol{F_{(1-\alpha,fg_M,fg_R)}}$
Faktoren	A	fg_A	SQ_A	Q_A	Q_A/QR	$F_{(1-\alpha,fg_A,fg_R)}$
	B	fg_B	SQ_B	Q_B	Q_B/QR	$F_{(1-\alpha,fg_B,fg_R)}$
	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
	A²	fg_{A^2}	SQ_{A^2}	Q_{A^2}	Q_{A^2}/QR	$F_{\left(1-\alpha,fg_{A^2},fg_R\right)}$
	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
Wechselwirkungen	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
	AxB	$fg_{A\times B}$	$SQ_{A\times B}$	$Q_{A\times B}$	$Q_{A\times B}/QR$	$F_{(1-\alpha,fg_{A\times B},fg_R)}$
	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
Residuen		$\boldsymbol{fg_R}$	$\boldsymbol{SQR}$	$\boldsymbol{QR}$	**-**	**-**
Fehler	Anpassung	fg_Δ	SQ_Δ	Q_Δ	Q_Δ/Q_E	$F_{(1-\alpha,fg_\Delta,fg_E)}$
	Experimentell	fg_E	SQ_E	Q_E		
Gesamt		$\boldsymbol{fg_G}$				

B6. Student‘scher *t*-Test

Ein Modell wird validiert, wenn das Verhältnis t_{exp} den kritischen Wert von Student t_k für ein definiertes α-Risiko und fg_R Freiheitsgrade unterschreitet. Mathematisch wird diese Bedingung in folgender Gleichung beschrieben:

$$t_{exp} = \frac{y_i - \hat{y}_i}{\sqrt{QR}} < t_k = t_{1-\alpha, fg_R} \qquad \text{(Gl. B.41)}$$

C. Messeinrichtungsanalyse

Tabelle C-1: Gemessene vorbearbeitete Probengeometrien vor den PECM-Untersuchungen

Nr.	Innendurchmesser (mm)			Außendurchmesser (mm)			Frontale Rauheit R_a (µm)		
	$G_{La/Fe-Pe}$	$G_{Sp/Fe}$	$G_{Sp/Fe-Pe}$	$G_{La/Fe-Pe}$	$G_{Sp/Fe}$	$G_{Sp/Fe-Pe}$	$G_{La/Fe-Pe}$	$G_{Sp/Fe}$	$G_{Sp/Fe-Pe}$
1	7,006	7,006	7,005	18,994	19,012	19,005	0,7749	0,7941	0,7922
2	7,003	7,004	7,009	19,013	19,004	18,996	0,7933	0,7912	0,7728
3	7,002	7,008	7,005	19,011	19,013	19,006	0,7706	0,7636	0,7836
4	7,003	7,009	7,012	18,995	19,005	18,996	0,7895	0,7631	0,7997
5	7,001	7,002	7,003	19,019	18,996	18,996	0,7654	0,782	0,7653
6	7,006	7,014	7,001	19,005	18,996	19,018	0,7754	0,7849	0,7628
7	7,004	7,008	7,007	19,017	19,017	18,997	0,7786	0,7607	0,7721
8	7,014	7,001	7,011	18,993	18,999	19,012	0,7900	0,7653	0,7806
9	7,010	7,002	7,015	19,014	18,993	19,015	0,795	0,7994	0,7815
10	7,002	7,014	7,008	19,004	19,019	19,016	0,7812	0,798	0,7789

D. Elektrochemische Werkstoffeigenschaften

D1. CV-Ergebnisse bei mehreren Durchläufen

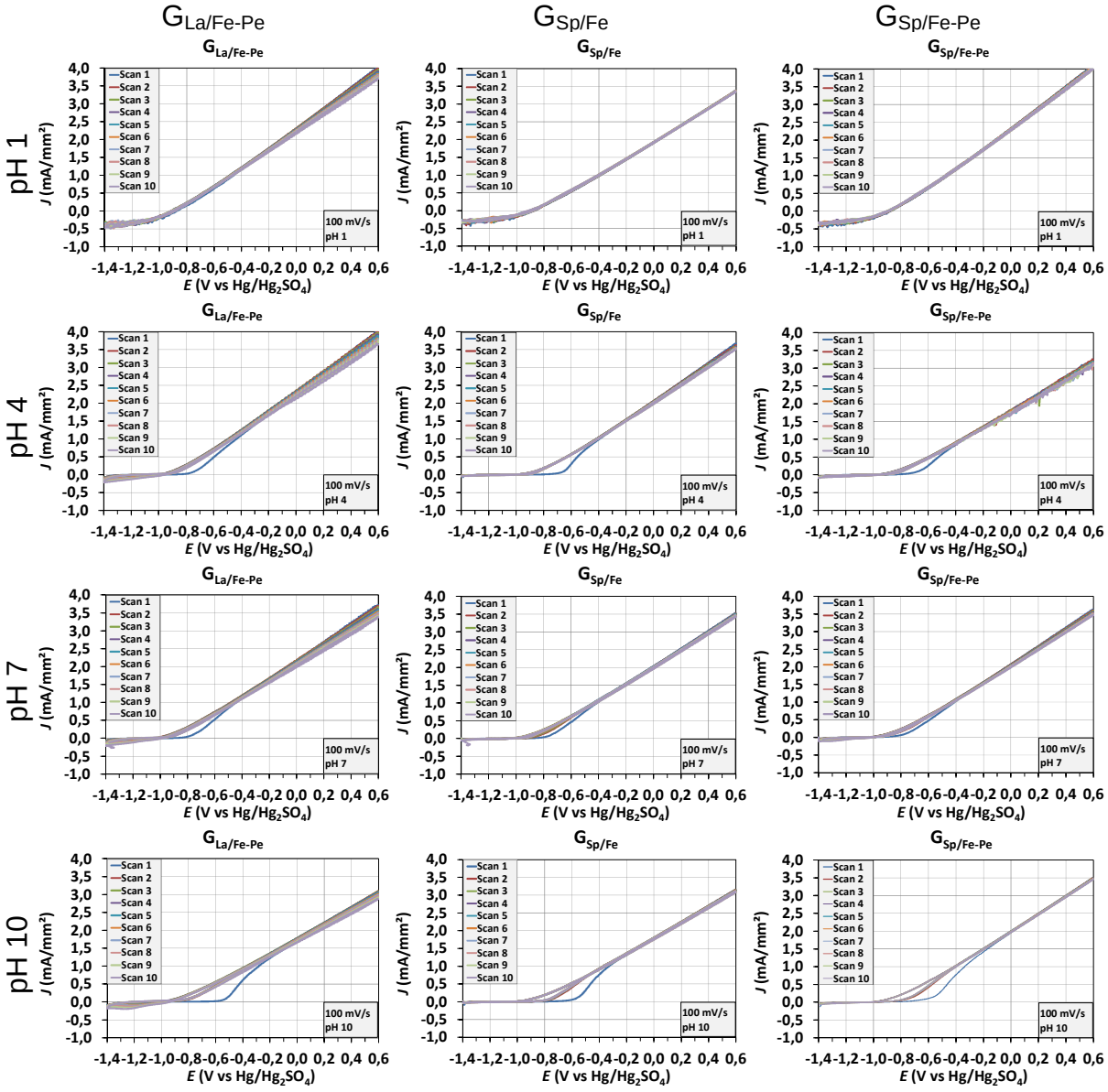


Abbildung D-1: Einfluss des CV-Durchlaufes auf das Auflöseverhalten der Gusseisenlegierungen bei unterschiedlichen pH-Werten

D2. CV-Ergebnisse bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten

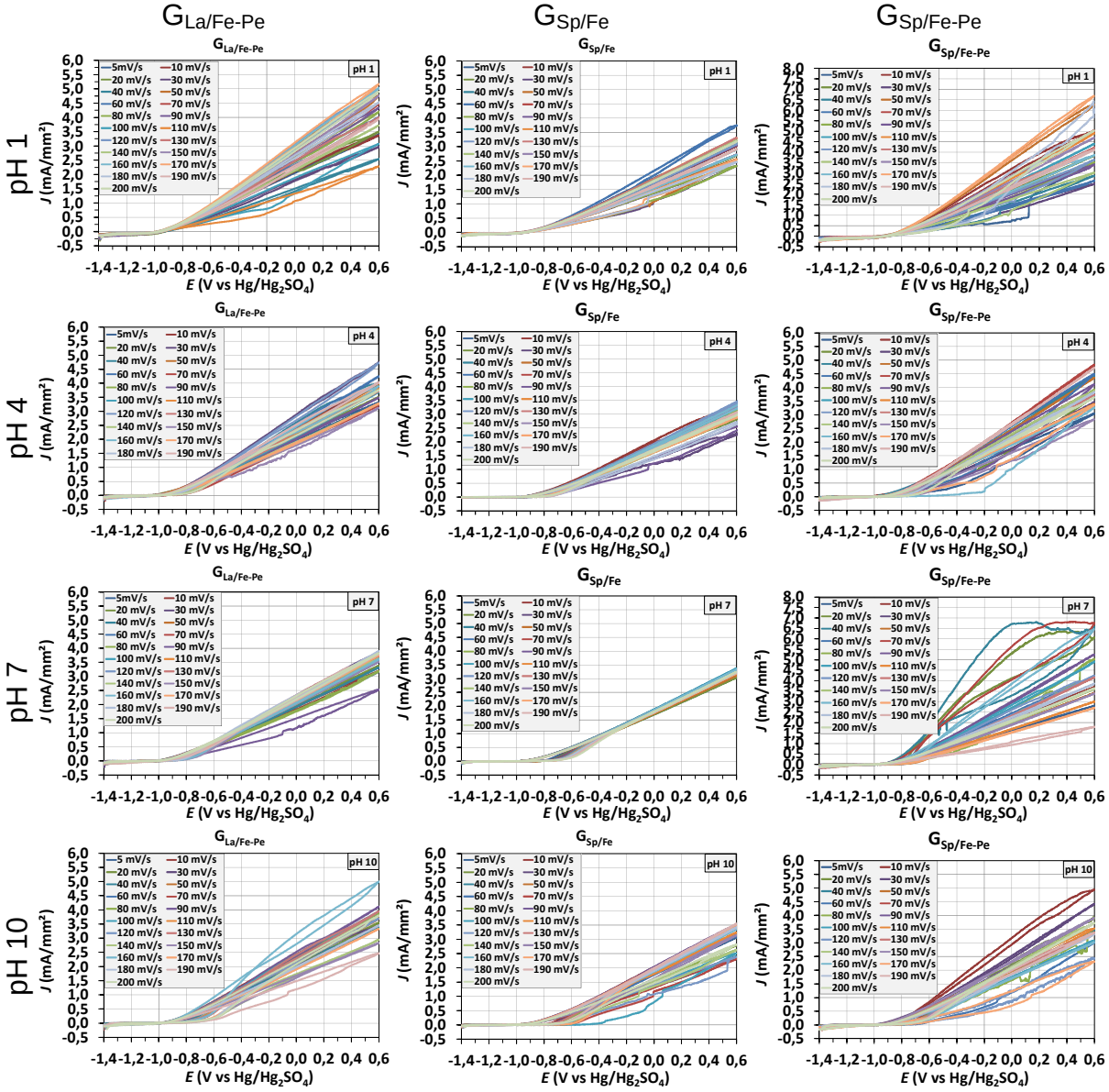


Abbildung D-2: Einfluss der Scangeschwindigkeit auf das Auflöseverhalten der Gusseisenlegierungen bei unterschiedlichen pH-Werten

D3. Blasenbildung bei CV-Untersuchungen unter ECM-ähnlichen Bedingungen

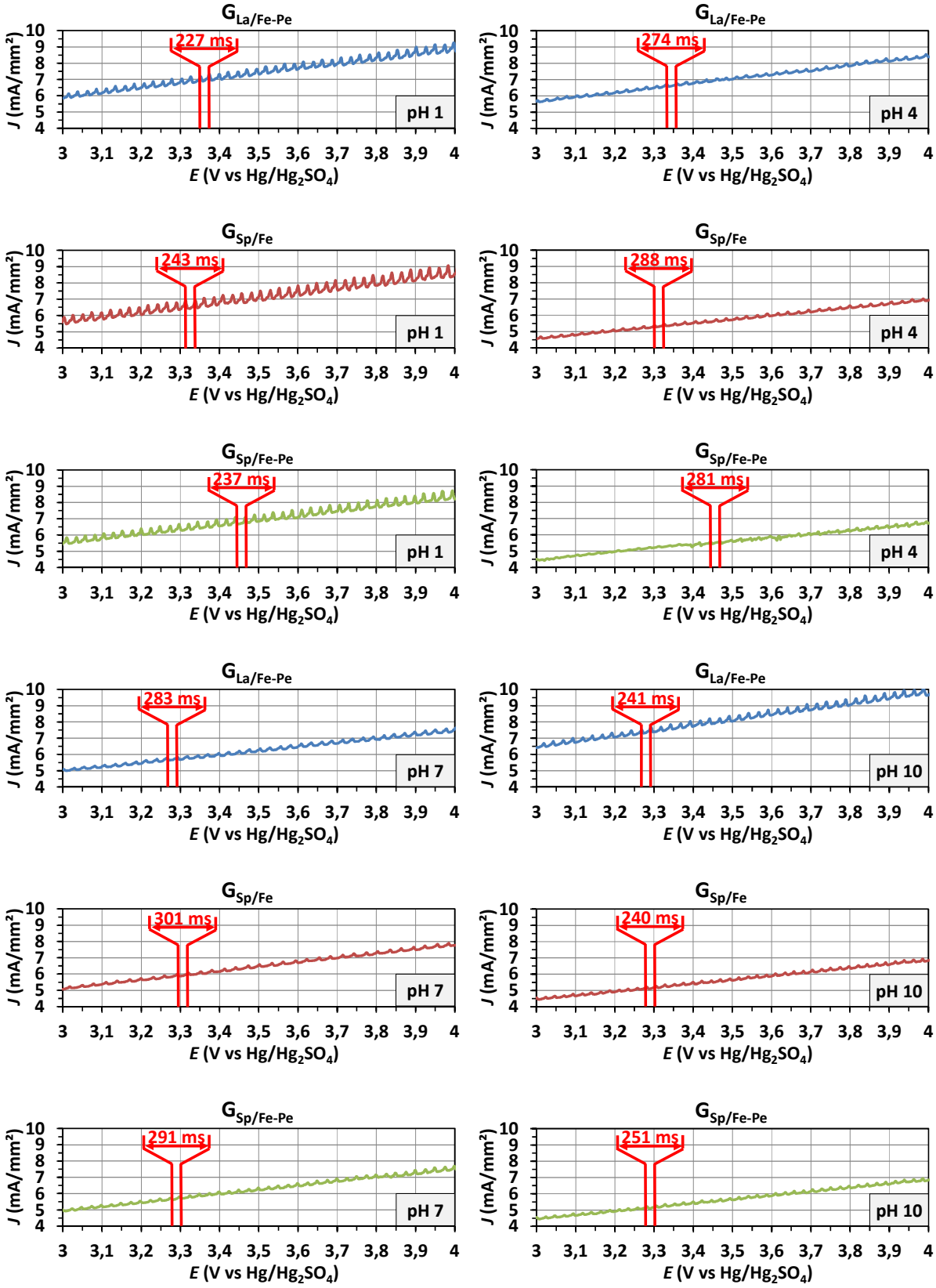


Abbildung D-3: Blasenbildung bei CV-Untersuchungen unter ECM-ähnlichen Bedingungen

D4. Bode-Diagramme

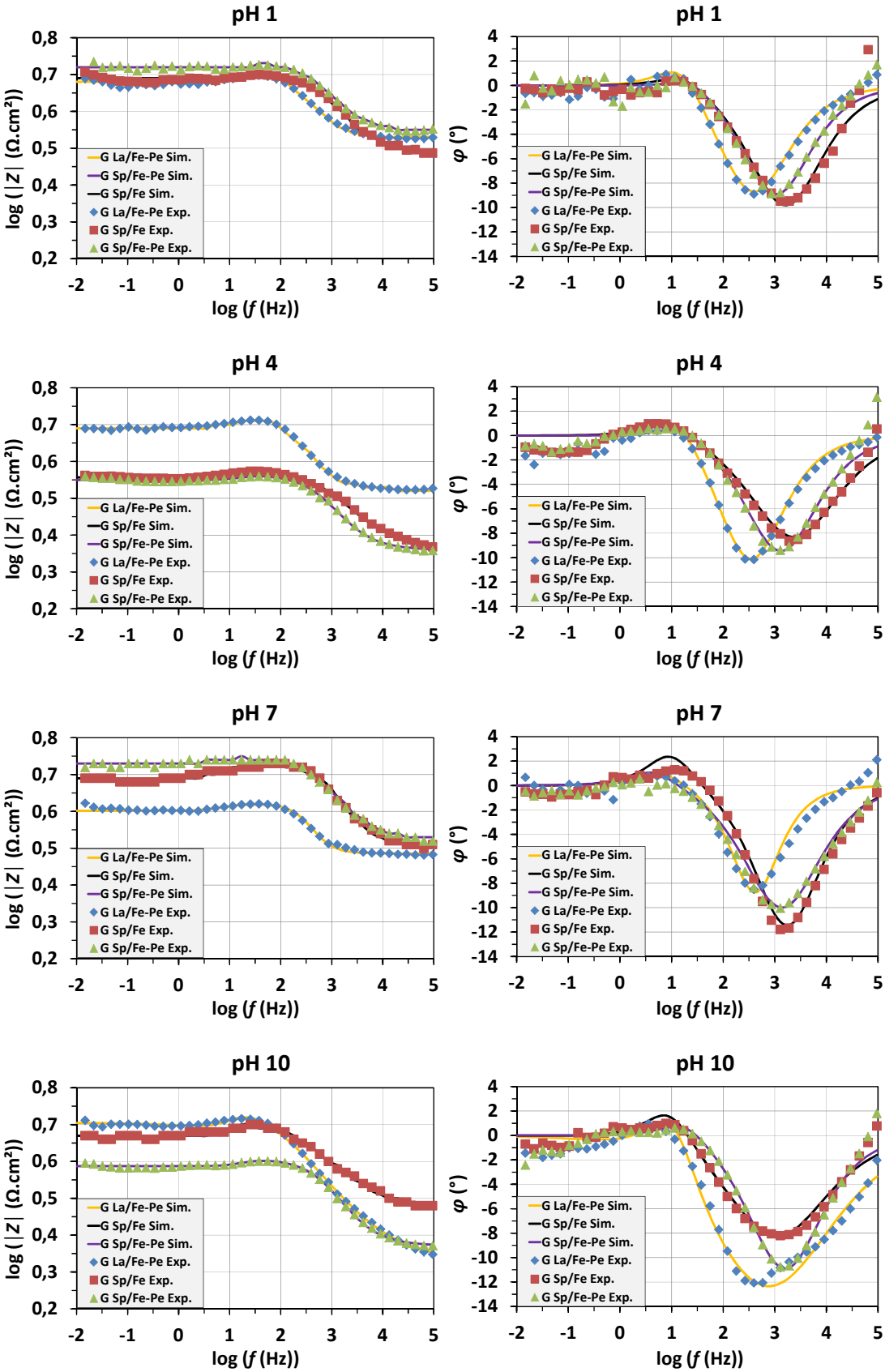


Abbildung D-4: Experimentelle und simulierte Bode-Diagramme in $NaNO_3$-Elektrolyten

D5. Ergebnisse der Untersuchungen $J \cdot t^{1/2}$ vs. $t^{1/2}$

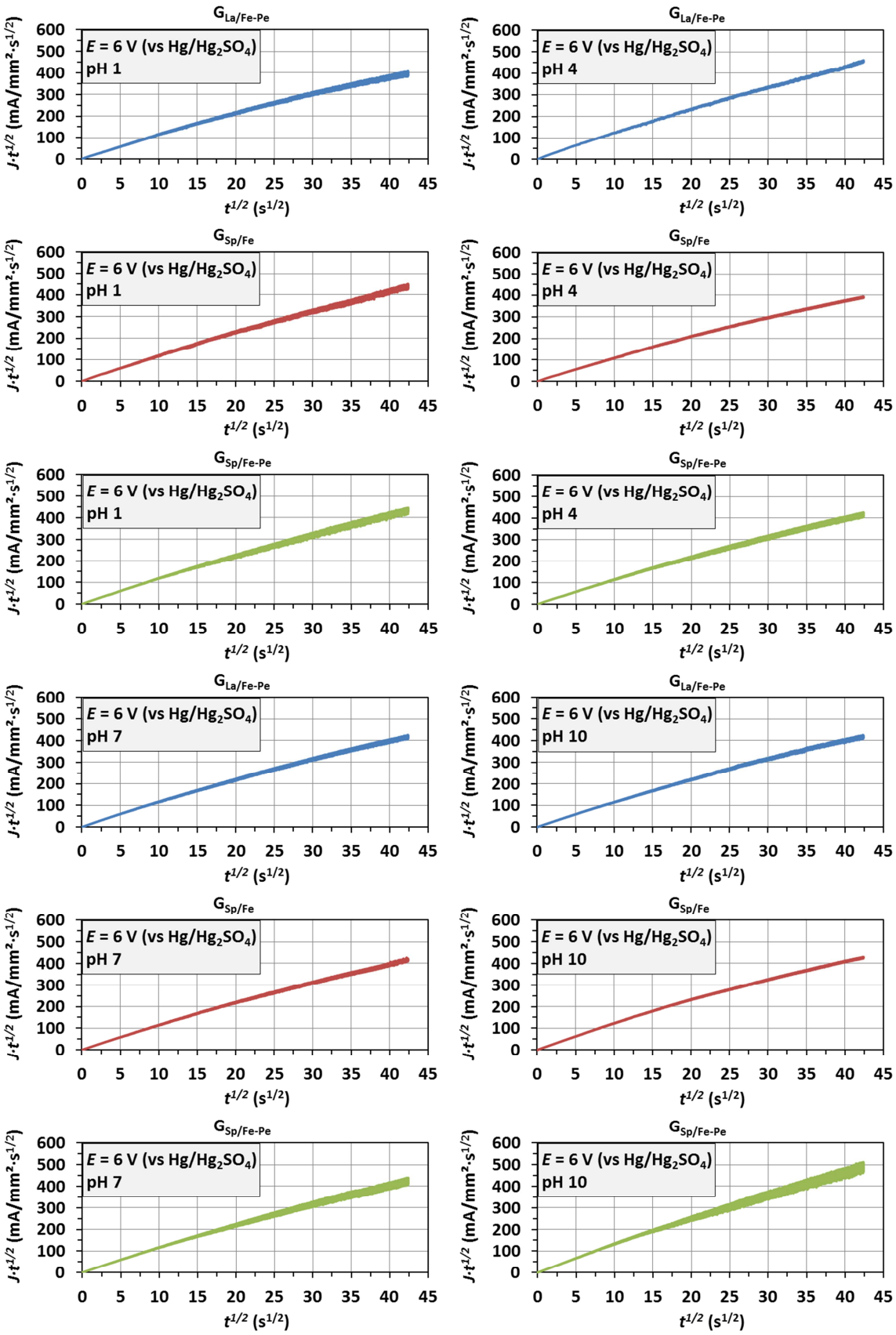


Abbildung D-5: $J \cdot t^{1/2}$ gegenüber $t^{1/2}$ bei einem Potential von 6 V (vs Hg/Hg_2SO_4)

E. Auflöseverhalten

E1. Versuchsplan und Ergebnisse der Analyse von MRR

Tabelle E-1: Versuchsplan und -ergebnisse der Abtraggeschwindigkeitsanalyse

Exp.	Spannung		Pulszeit		Frequenz		Vorschub		Druck		MRR (g/min)		
	U	X_1	t_{on}	X_2	f	X_3	v	X_4	P	X_5	$G_{La/Fe-Pe}$	$G_{Sp/Fe}$	$G_{Sp/Fe-Pe}$
1	9	-1	2,9	-1	46	-1	0,07	-1	2,50	-1	0,0912	0,1315	0,1247
2	13	1	2,9	-1	46	-1	0,07	-1	2,50	-1	0,1278	0,1702	0,1626
3	9	-1	4,1	1	46	-1	0,07	-1	2,50	-1	0,1061	0,1405	0,1333
4	13	1	4,1	1	46	-1	0,07	-1	2,50	-1	0,1518	0,1580	0,1789
5	9	-1	2,9	-1	54	1	0,07	-1	2,50	-1	0,0866	0,1183	0,1404
6	13	1	2,9	-1	54	1	0,07	-1	2,50	-1	0,0907	0,1621	0,1696
7	9	-1	4,1	1	54	1	0,07	-1	2,50	-1	0,1333	0,1304	0,1554
8	13	1	4,1	1	54	1	0,07	-1	2,50	-1	0,1189	0,1567	0,1975
9	9	-1	2,9	-1	46	-1	0,15	1	2,50	-1	0,1721	0,2054	0,2370
10	13	1	2,9	-1	46	-1	0,15	1	2,50	-1	0,1949	0,2478	0,2632
11	9	-1	4,1	1	46	-1	0,15	1	2,50	-1	0,1641	0,2189	0,2394
12	13	1	4,1	1	46	-1	0,15	1	2,50	-1	0,1929	0,2879	0,2729
13	9	-1	2,9	-1	54	1	0,15	1	2,50	-1	0,1863	0,1984	0,2376
14	13	1	2,9	-1	54	1	0,15	1	2,50	-1	0,2598	0,2510	0,2635
15	9	-1	4,1	1	54	1	0,15	1	2,50	-1	0,1861	0,1941	0,2293
16	13	1	4,1	1	54	1	0,15	1	2,50	-1	0,2031	0,2675	0,2807
17	9	-1	2,9	-1	46	-1	0,07	-1	4,50	1	0,0720	0,1261	0,1406
18	13	1	2,9	-1	46	-1	0,07	-1	4,50	1	0,1164	0,1583	0,1686
19	9	-1	4,1	1	46	-1	0,07	-1	4,50	1	0,0964	0,1336	0,1458
20	13	1	4,1	1	46	-1	0,07	-1	4,50	1	0,1380	0,1635	0,2012
21	9	-1	2,9	-1	54	1	0,07	-1	4,50	1	0,1054	0,1571	0,1418
22	13	1	2,9	-1	54	1	0,07	-1	4,50	1	0,1158	0,1685	0,1767
23	9	-1	4,1	1	54	1	0,07	-1	4,50	1	0,1562	0,1430	0,1631
24	13	1	4,1	1	54	1	0,07	-1	4,50	1	0,1519	0,1524	0,1929
25	9	-1	2,9	-1	46	-1	0,15	1	4,50	1	0,1620	0,2072	0,2309
26	13	1	2,9	-1	46	-1	0,15	1	4,50	1	0,1856	0,2876	0,2655
27	9	-1	4,1	1	46	-1	0,15	1	4,50	1	0,1741	0,2386	0,2339
28	13	1	4,1	1	46	-1	0,15	1	4,50	1	0,1977	0,2791	0,2600
29	9	-1	2,9	-1	54	1	0,15	1	4,50	1	0,2032	0,2397	0,2417
30	13	1	2,9	-1	54	1	0,15	1	4,50	1	0,2213	0,2567	0,2749
31	9	-1	4,1	1	54	1	0,15	1	4,50	1	0,1547	0,2287	0,2370
32	13	1	4,1	1	54	1	0,15	1	4,50	1	0,2736	0,2538	0,2837
33	6,2	-α	3,5	0	50	0	0,11	0	3,50	0	0,1177	0,0952	0,1014
34	15,8	α	3,5	0	50	0	0,11	0	3,50	0	0,2028	0,2002	0,2467
35	11	0	2,1	-α	50	0	0,11	0	3,50	0	0,1191	0,2130	0,1761
36	11	0	4,99	α	50	0	0,11	0	3,50	0	0,1655	0,2229	0,2092
37	11	0	3,5	0	40,5	-α	0,11	0	3,50	0	0,1724	0,1947	0,2104
38	11	0	3,5	0	59,5	α	0,11	0	3,50	0	0,1686	0,1678	0,2181
39	11	0	3,5	0	50	0	0,015	-α	3,50	0	0,0846	0,1234	0,1102
40	11	0	3,5	0	50	0	0,206	α	3,50	0	0,2965	0,3532	0,3428
41	11	0	3,5	0	50	0	0,11	0	1,12	-α	0,1363	0,2192	0,1927
42	11	0	3,5	0	50	0	0,11	0	5,88	α	0,1534	0,2084	0,2355
43	11	0	3,5	0	50	0	0,11	0	3,50	0	0,1412	0,2073	0,2042
44	11	0	3,5	0	50	0	0,11	0	3,50	0	0,1436	0,1881	0,1890
45	11	0	3,5	0	50	0	0,11	0	3,50	0	0,1674	0,1915	0,2124
46	11	0	3,5	0	50	0	0,11	0	3,50	0	0,1652	0,1889	0,1946
47	11	0	3,5	0	50	0	0,11	0	3,50	0	0,1508	0,2010	0,1911
48	11	0	3,5	0	50	0	0,11	0	3,50	0	0,1456	0,1961	0,1960
49	11	0	3,5	0	50	0	0,11	0	3,50	0	0,1493	0,1907	0,2076
50	11	0	3,5	0	50	0	0,11	0	3,50	0	0,1328	0,1958	0,2021
51	11	0	3,5	0	50	0	0,11	0	3,50	0	0,1324	0,2016	0,2077
52	11	0	3,5	0	50	0	0,11	0	3,50	0	0,1319	0,2085	0,1961

E2. Normalverteilung der Residuen von MRR

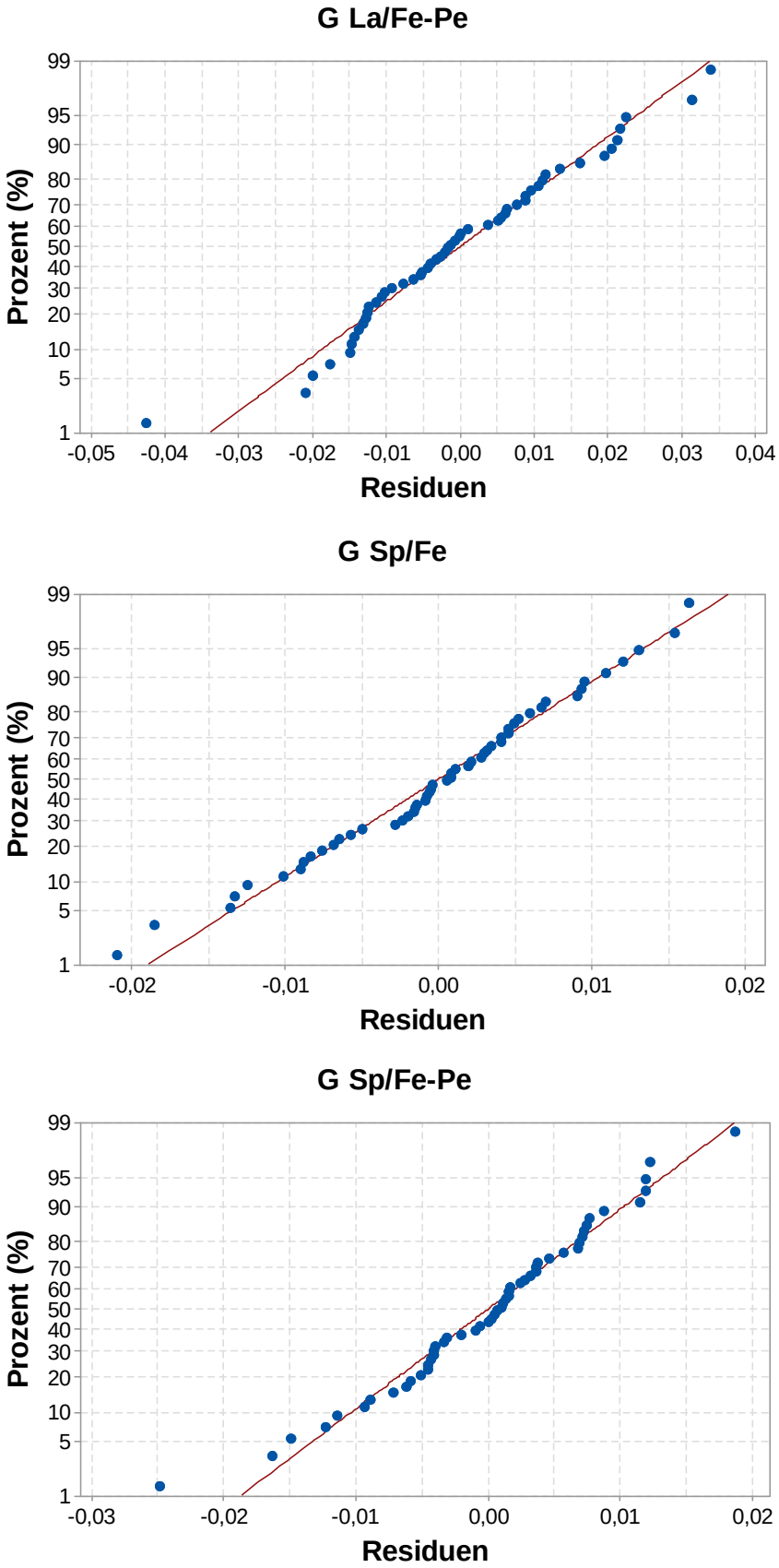


Abbildung E-1: Überprüfung der Normalverteilung von den MRR-Residuen

E3. Nichtoptimierte Modelle für MRR

$$\begin{aligned} MRR_{G_{La/Fe-Pe}} = {} & 0{,}905 - 0{,}0072 \cdot U + 0{,}0416 \cdot t_{on} - 0{,}0297 \cdot f - 1{,}11 \\ & \cdot v - 0{,}0903 \cdot P + 0{,}000509 \cdot U^2 - 0{,}00317 \cdot t_{on}^2 \\ & + 0{,}000240 \cdot f^2 + 4{,}62 \cdot v^2 - 0{,}00069 \cdot P^2 + 0{,}00061 \cdot U \\ & \cdot t_{on} - 0{,}000171 \cdot U \cdot f + 0{,}0634 \cdot U \cdot v + 0{,}00097 \cdot U \cdot P \\ & + 0{,}00012 \cdot t_{on} \cdot f - 0{,}372 \cdot t_{on} \cdot v + 0{,}00595 \cdot t_{on} \cdot P \\ & + 0{,}0362 \cdot f \cdot v + 0{,}001375 \cdot f \cdot P - 0{,}0255 \cdot v \cdot P \end{aligned} \quad \text{(Gl. E.1)}$$

$$\begin{aligned} MRR_{G_{Sp/Fe}} = {} & -1{,}056 + 0{,}0796 \cdot U + 0{,}0240 \cdot t_{on} + 0{,}02870 \cdot f - 0{,}332 \\ & \cdot v - 0{,}0209 \cdot P - 0{,}002321 \cdot U^2 + 0{,}00872 \cdot t_{on}^2 \\ & - 0{,}000210 \cdot f^2 + 4{,}207 \cdot v^2 + 0{,}00240 \cdot P^2 - 0{,}00072 \cdot U \\ & \cdot t_{on} - 0{,}000357 \cdot U \cdot f + 0{,}0746 \cdot U \cdot v - 0{,}001838 \cdot U \cdot P \\ & - 0{,}001446 \cdot t_{on} \cdot f + 0{,}1153 \cdot t_{on} \cdot v - 0{,}00406 \cdot t_{on} \cdot P \\ & - 0{,}0175 \cdot f \cdot v + 0{,}000683 \cdot f \cdot P + 0{,}0668 \cdot v \cdot P \end{aligned} \quad \text{(Gl. E.2)}$$

$$\begin{aligned} MRR_{G_{Sp/Fe-Pe}} = {} & 0{,}258 + 0{,}0262 \cdot U + 0{,}0083 \cdot t_{on} - 0{,}01827 \cdot f \\ & + 1{,}639 \cdot v - 0{,}0097 \cdot P - 0{,}001033 \cdot U^2 - 0{,}00235 \cdot t_{on}^2 \\ & + 0{,}000186 \cdot f^2 + 3{,}212 \cdot v^2 + 0{,}00295 \cdot P^2 + 0{,}00210 \cdot U \\ & \cdot t_{on} + 0{,}000023 \cdot U \cdot f - 0{,}0099 \cdot U \cdot v - 0{,}000050 \cdot U \cdot P \\ & + 0{,}000277 \cdot t_{on} \cdot f - 0{,}1567 \cdot t_{on} \cdot v - 0{,}00063 \cdot t_{on} \cdot P \\ & - 0{,}0070 \cdot f \cdot v + 0{,}000026 \cdot f \cdot P - 0{,}0502 \cdot v \cdot P \end{aligned} \quad \text{(Gl. E.3)}$$

E4. ANOVA-Tabellen der nichtoptimierten Modelle für MRR

Tabelle E-2: Ergebnisse der Varianzanalyse für MRR und $G_{La/Fe-Pe}$ bei einer nichtoptimierten Modellierung

Variationsquelle	fg	SQ	Q	F_i	$F_{i,G}$
U	1	0,011084	0,011084	31,91	4,16
t_{on}	1	0,002341	0,002341	6,74	4,16
f	1	0,002009	0,002009	5,78	4,16
v	1	0,072901	0,072901	209,9	4,16
P	1	0,000228	0,000228	0,66	4,16
U^2	1	0,000242	0,000242	0,7	4,16
t_{on}^2	1	0,000076	0,000076	0,22	4,16
f^2	1	0,000866	0,000866	2,49	4,16
v^2	1	0,0032	0,0032	9,21	4,16
P^2	1	0,000028	0,000028	0,08	4,16
$U \cdot t_{on}$	1	0,000017	0,000017	0,05	4,16
$U \cdot f$	1	0,00006	0,00006	0,17	4,16
$U \cdot v$	1	0,000823	0,000823	2,37	4,16
$U \cdot P$	1	0,000121	0,000121	0,35	4,16
$t_{on} \cdot f$	1	0,000003	0,000003	0,01	4,16
$t_{on} \cdot v$	1	0,002552	0,002552	7,35	4,16
$t_{on} \cdot P$	1	0,000408	0,000408	1,17	4,16
$f \cdot v$	1	0,001075	0,001075	3,09	4,16
$f \cdot P$	1	0,000967	0,000967	2,79	4,16
$v \cdot P$	1	0,000033	0,000033	0,1	4,16
Residuen	31	0,010767	0,000347	-	-
Anpassungsfehler	22	0,009318	0,000424	2,63	2,92
Experimenteller Fehler	9	0,001448	0,000161		

Tabelle E-3: Ergebnisse der Varianzanalyse für MRR und $G_{Sp/Fe}$ bei einer nichtoptimierten Modellierung

Variationsquelle	fg	SQ	Q	F_i	$F_{i,G}$
U	1	0,017050	0,01705	157,19	4,16
t_{on}	1	0,000165	0,000165	1,52	4,16
f	1	0,000452	0,000452	4,17	4,16
v	1	0,095966	0,095966	884,75	4,16
P	1	0,000387	0,000387	3,57	4,16
U^2	1	0,005046	0,005046	46,52	4,16
t_{on}^2	1	0,000576	0,000576	5,31	4,16
f^2	1	0,00066	0,00066	6,08	4,16
v^2	1	0,002651	0,002651	24,44	4,16
P^2	1	0,000338	0,000338	3,12	4,16
$U \cdot t_{on}$	1	0,000024	0,000024	0,22	4,16
$U \cdot f$	1	0,000261	0,000261	2,41	4,16
$U \cdot v$	1	0,001141	0,001141	10,52	4,16
$U \cdot P$	1	0,000433	0,000433	3,99	4,16
$t_{on} \cdot f$	1	0,000385	0,000385	3,55	4,16
$t_{on} \cdot v$	1	0,000245	0,000245	2,26	4,16
$t_{on} \cdot P$	1	0,00019	0,00019	1,75	4,16
$f \cdot v$	1	0,000251	0,000251	2,31	4,16
$f \cdot P$	1	0,000239	0,000239	2,2	4,16
$v \cdot P$	1	0,000228	0,000228	2,1	4,16
Residuen	31	0,003363	0,000108	-	-
Anpassungsfehler	22	0,002868	0,00013	2,37	2,92
Experimenteller Fehler	9	0,000494	0,000055		

Tabelle E-4: Ergebnisse der Varianzanalyse für MRR und $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ bei einer nichtoptimierten Modellierung

Variationsquelle	fg	SQ	Q	F_i	$F_{i,G}$
U	1	0	0	0	4,16
t_{on}	1	0,000004	0,000004	0,04	4,16
f	1	0,000000	0,000000	0,00	4,16
v	1	0,000112	0,000112	1,06	4,16
P	1	0,000510	0,000510	4,82	4,16
U^2	1	0,001000	0,001000	9,45	4,16
t_{on}^2	1	0,000042	0,000042	0,4	4,16
f^2	1	0,000517	0,000517	4,89	4,16
v^2	1	0,001546	0,001546	14,62	4,16
P^2	1	0,000508	0,000508	4,8	4,16
$U \cdot t_{on}$	1	0,000203	0,000203	1,92	4,16
$U \cdot f$	1	0,000001	0,000001	0,01	4,16
$U \cdot v$	1	0,00002	0,000020	0,19	4,16
$U \cdot P$	1	0,000000	0,000000	0,00	4,16
$t_{on} \cdot f$	1	0,000014	0,000014	0,13	4,16
$t_{on} \cdot v$	1	0,000452	0,000452	4,28	4,16
$t_{on} \cdot P$	1	0,000005	0,000005	0,04	4,16
$f \cdot v$	1	0,000041	0,000041	0,38	4,16
$f \cdot P$	1	0,000000	0,000000	0,00	4,16
$v \cdot P$	1	0,000129	0,000129	1,22	4,16
Residuen	31	0,003279	0,000106	-	-
Anpassungsfehler	22	0,002725	0,000124	2,02	2,92
Experimenteller Fehler	9	0,000553	0,000061		

E5. ANOVA-Tabellen der optimierten Modelle für MRR

Tabelle E-5: Ergebnisse der Varianzanalyse für MRR und $G_{La/Fe-Pe}$ bei einer optimierten Modellierung

Variationsquelle	fg	SQ	Q	F_i	$F_{i,G}$
U	1	0,011084	0,011084	37,95	4,10
t_{on}	1	0,002341	0,002341	8,02	4,10
f	1	0,002009	0,002009	6,88	4,10
v	1	0,072901	0,072901	249,61	4,10
P	1	0,000228	0,000228	0,78	4,10
U^2	1	0,004193	0,001398	4,79	4,10
f^2	1	0,000282	0,000282	0,96	4,10
v^2	1	0,000945	0,000945	3,23	4,10
$U \cdot v$	1	0,003371	0,003371	11,54	4,10
$t_{on} \cdot v$	1	0,000823	0,000823	2,82	4,10
$t_{on} \cdot P$	1	0,002552	0,002552	8,74	4,10
$f \cdot v$	1	0,000408	0,000408	1,4	4,10
$f \cdot P$	1	0,001075	0,001075	3,68	4,10
$v \cdot P$	1	0,000967	0,000967	3,31	4,10
Residuen	38	0,011098	0,000292	-	-
Anpassungsfehler	29	0,00965	0,000333	2,07	2,97
Experimenteller Fehler	9	0,001448	0,000161		

Tabelle E-6: Ergebnisse der Varianzanalyse für MRR und $G_{Sp/Fe}$ bei einer optimierten Modellierung

Variationsquelle	fg	SQ	Q	F_i	$F_{i,G}$
U	1	0,01705	0,01705	161,12	4,15
t_{on}	1	0,000165	0,000165	1,56	4,15
f	1	0,000452	0,000452	4,27	4,15
v	1	0,095966	0,095966	906,88	4,15
P	1	0,000387	0,000387	3,66	4,15
U^2	1	0,005046	0,005046	47,68	4,15
t_{on}^2	1	0,000576	0,000576	5,45	4,15
f^2	1	0,00066	0,00066	6,24	4,15
v^2	1	0,002651	0,002651	25,05	4,15
P^2	1	0,000338	0,000338	3,2	4,15
$U \cdot f$	1	0,000261	0,000261	2,47	4,15
$U \cdot v$	1	0,001141	0,001141	10,78	4,15
$U \cdot P$	1	0,000433	0,000433	4,09	4,15
$t_{on} \cdot f$	1	0,000385	0,000385	3,64	4,15
$t_{on} \cdot v$	1	0,000245	0,000245	2,32	4,15
$t_{on} \cdot P$	1	0,00019	0,00019	1,79	4,15
$f \cdot v$	1	0,000251	0,000251	2,37	4,15
$f \cdot P$	1	0,000239	0,000239	2,26	4,15
$v \cdot P$	1	0,000228	0,000228	2,16	4,15
Residuen	32	0,003386	0,000106	-	-
Anpassungsfehler	23	0,002892	0,000126	2,29	2,91
Experimenteller Fehler	9	0,000494	0,000055		

Tabelle E-7: Ergebnisse der Varianzanalyse für MRR und $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ bei einer optimierten Modellierung

Variationsquelle	$\boldsymbol{fg}$	$\boldsymbol{SQ}$	$\boldsymbol{Q}$	$\boldsymbol{F_i}$	$\boldsymbol{F_{i,G}}$
U	1	0,019793	0,019793	226,94	4,09
t_{on}	1	0,001378	0,001378	15,8	4,09
f	1	0,00049	0,00049	5,61	4,09
v	1	0,000112	0,000112	1,29	4,09
P	1	0,000539	0,000539	6,18	4,09
U^2	1	0,000972	0,000972	11,15	4,09
f^2	1	0,000546	0,000546	6,26	4,09
v^2	1	0,001601	0,001601	18,36	4,09
P^2	1	0,000537	0,000537	6,16	4,09
$U \cdot t_{on}$	1	0,000203	0,000203	2,33	4,09
$t_{on} \cdot v$	1	0,000452	0,000452	5,19	4,09
$v \cdot P$	1	0,000129	0,000129	1,48	4,09
Residuen	39	0,003401	0,000087	-	-
Anpassungsfehler	30	0,002848	0,000095	1,54	2,97
Experimenteller Fehler	9	0,000553	0,000061		

F. Oberflächenausbildung

F1. Versuchsplan und Ergebnisse der Analyse von R_a

Tabelle F-1: Versuchsplan und -ergebnisse der Mittenrauheitsanalyse

Exp.	Spannung		Pulszeit		Frequenz		Vorschub		Druck		R_a (µm)		
	U	X_1	t_{on}	X_2	f	X_3	v	X_4	P	X_5	$G_{La/Fe-Pe}$	$G_{Sp/Fe}$	$G_{Sp/Fe-Pe}$
1	9	-1	2,9	-1	46	-1	0,07	-1	2,50	-1	1,5556	7,1004	8,4168
2	13	1	2,9	-1	46	-1	0,07	-1	2,50	-1	1,7257	6,9188	7,4627
3	9	-1	4,1	1	46	-1	0,07	-1	2,50	-1	2,1306	6,5150	8,7564
4	13	1	4,1	1	46	-1	0,07	-1	2,50	-1	1,8182	6,5370	8,1251
5	9	-1	2,9	-1	54	1	0,07	-1	2,50	-1	1,6285	6,6852	8,3304
6	13	1	2,9	-1	54	1	0,07	-1	2,50	-1	1,5152	7,0122	8,5364
7	9	-1	4,1	1	54	1	0,07	-1	2,50	-1	2,2707	5,5214	8,2090
8	13	1	4,1	1	54	1	0,07	-1	2,50	-1	1,9901	6,3609	9,4049
9	9	-1	2,9	-1	46	-1	0,15	1	2,50	-1	1,6903	5,7389	4,9984
10	13	1	2,9	-1	46	-1	0,15	1	2,50	-1	1,5055	5,4845	5,3894
11	9	-1	4,1	1	46	-1	0,15	1	2,50	-1	2,2049	5,6357	5,4220
12	13	1	4,1	1	46	-1	0,15	1	2,50	-1	1,8602	6,2611	6,3909
13	9	-1	2,9	-1	54	1	0,15	1	2,50	-1	1,5450	4,7253	6,4883
14	13	1	2,9	-1	54	1	0,15	1	2,50	-1	1,2056	6,0702	7,0447
15	9	-1	4,1	1	54	1	0,15	1	2,50	-1	2,3188	4,2125	6,2233
16	13	1	4,1	1	54	1	0,15	1	2,50	-1	2,0286	6,2898	7,2264
17	9	-1	2,9	-1	46	-1	0,07	-1	4,50	1	1,5318	7,4456	7,8714
18	13	1	2,9	-1	46	-1	0,07	-1	4,50	1	1,5067	7,2298	6,7409
19	9	-1	4,1	1	46	-1	0,07	-1	4,50	1	1,6895	7,1782	9,0215
20	13	1	4,1	1	46	-1	0,07	-1	4,50	1	2,1964	6,6408	8,4589
21	9	-1	2,9	-1	54	1	0,07	-1	4,50	1	1,7080	7,2203	8,2347
22	13	1	2,9	-1	54	1	0,07	-1	4,50	1	1,5182	7,1691	7,8132
23	9	-1	4,1	1	54	1	0,07	-1	4,50	1	2,2506	6,0918	8,1232
24	13	1	4,1	1	54	1	0,07	-1	4,50	1	1,9721	6,8603	9,0654
25	9	-1	2,9	-1	46	-1	0,15	1	4,50	1	1,1766	5,5500	5,1497
26	13	1	2,9	-1	46	-1	0,15	1	4,50	1	1,2040	5,4694	5,4764
27	9	-1	4,1	1	46	-1	0,15	1	4,50	1	1,6416	6,1638	5,4657
28	13	1	4,1	1	46	-1	0,15	1	4,50	1	1,9710	6,8500	6,2495
29	9	-1	2,9	-1	54	1	0,15	1	4,50	1	1,2411	5,3323	5,4091
30	13	1	2,9	-1	54	1	0,15	1	4,50	1	1,2374	6,0044	6,4814
31	9	-1	4,1	1	54	1	0,15	1	4,50	1	2,0641	4,5195	5,6044
32	13	1	4,1	1	54	1	0,15	1	4,50	1	2,1435	6,3315	7,3286
33	6,2	-α	3,5	0	50	0	0,11	0	3,50	0	1,8538	6,0666	7,4218
34	15,8	α	3,5	0	50	0	0,11	0	3,50	0	1,8898	6,7107	7,5354
35	11	0	2,1	-α	50	0	0,11	0	3,50	0	1,3371	6,5569	6,0670
36	11	0	4,99	α	50	0	0,11	0	3,50	0	2,3787	6,1315	7,5611
37	11	0	3,5	0	40,5	-α	0,11	0	3,50	0	1,7563	6,7613	6,5481
38	11	0	3,5	0	59,5	α	0,11	0	3,50	0	1,8178	6,1864	7,3005
39	11	0	3,5	0	50	0	0,015	-α	3,50	0	1,9709	7,3132	11,0183
40	11	0	3,5	0	50	0	0,206	α	3,50	0	1,5819	5,5822	6,2271
41	11	0	3,5	0	50	0	0,11	0	1,12	-α	2,2111	6,1624	6,5932
42	11	0	3,5	0	50	0	0,11	0	5,88	α	1,5839	6,5355	5,3641
43	11	0	3,5	0	50	0	0,11	0	3,50	0	1,3477	5,3889	6,4439
44	11	0	3,5	0	50	0	0,11	0	3,50	0	1,3811	5,3407	6,3256
45	11	0	3,5	0	50	0	0,11	0	3,50	0	1,5298	5,1226	6,4511
46	11	0	3,5	0	50	0	0,11	0	3,50	0	1,2831	5,4600	6,7252
47	11	0	3,5	0	50	0	0,11	0	3,50	0	1,4029	5,6412	6,7806
48	11	0	3,5	0	50	0	0,11	0	3,50	0	1,4906	5,5647	6,5417
49	11	0	3,5	0	50	0	0,11	0	3,50	0	1,3406	5,2751	6,3573
50	11	0	3,5	0	50	0	0,11	0	3,50	0	1,5546	5,2796	6,3723
51	11	0	3,5	0	50	0	0,11	0	3,50	0	1,4154	5,2597	6,1478
52	11	0	3,5	0	50	0	0,11	0	3,50	0	1,3231	5,2770	6,3460

F2. Normalverteilung der Residuen von R_a

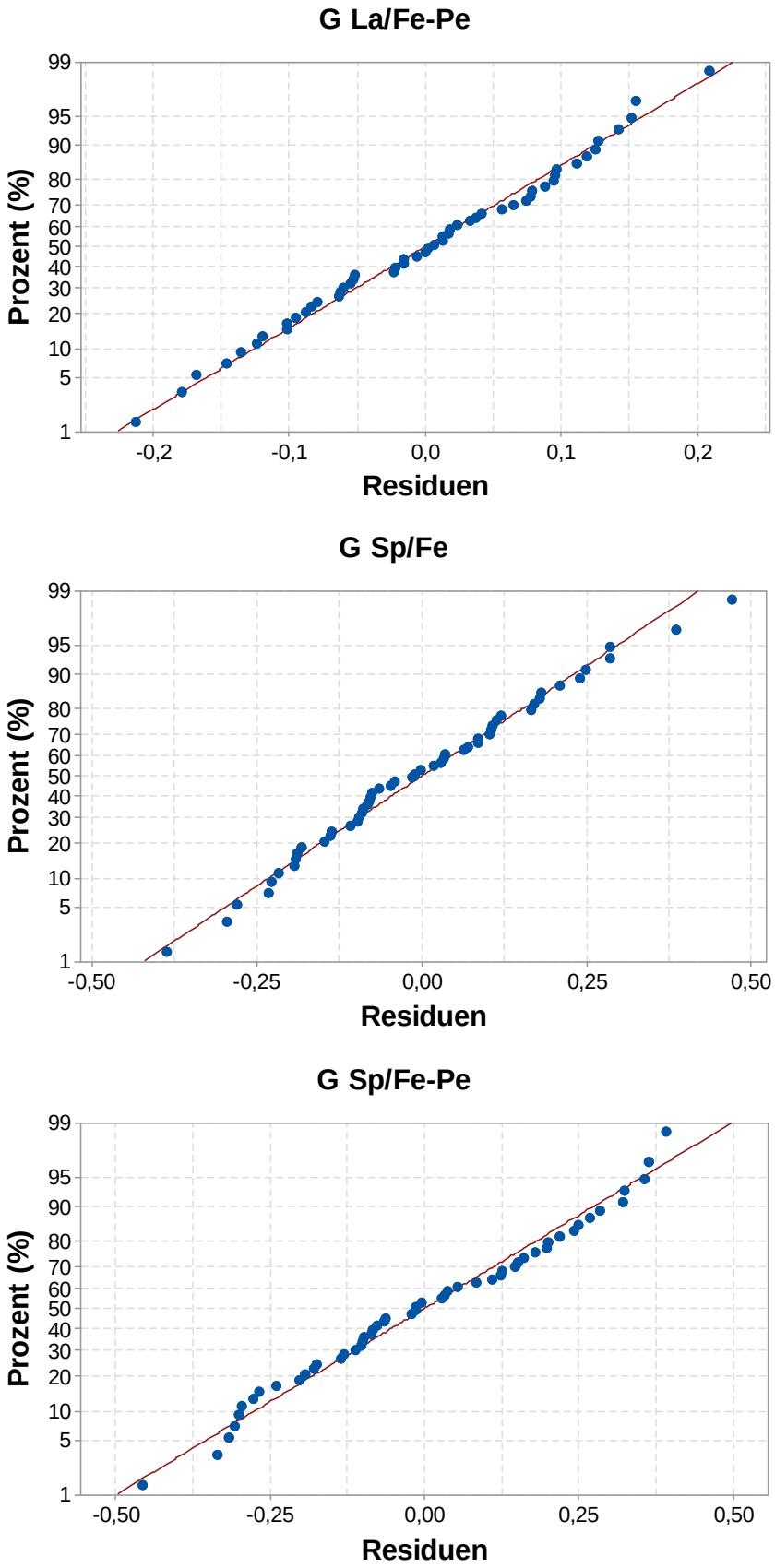


Abbildung F-1: Überprüfung der Normalverteilung von den R_a-Residuen

F3. Nichtoptimierte Modelle für R_a

$$R_{a_{G_{La/Fe-Pe}}} = 20{,}55 - 0{,}246 \cdot U - 2{,}584 \cdot t_{on} - 0{,}428 \cdot f - 11{,}83 \cdot v - 1{,}473 \cdot P + 0{,}01942 \cdot U^2 + 0{,}2090 \cdot t_{on}^2 + 0{,}00392 \cdot f^2 + 38{,}0 \cdot v^2 + 0{,}0822 \cdot P^2 + 0{,}0018 \cdot U \cdot t_{on} - 0{,}00618 \cdot U \cdot f - 0{,}080 \cdot U \cdot v + 0{,}0335 \cdot U \cdot P + 0{,}02374 \cdot t_{on} \cdot f + 2{,}342 \cdot t_{on} \cdot v + 0{,}0289 \cdot t_{on} \cdot P - 0{,}033 \cdot f \cdot v + 0{,}00942 \cdot f \cdot P - 1{,}108 \cdot v \cdot P \quad \text{(Gl. F.1)}$$

$$R_{a_{G_{Sp/Fe}}} = 67{,}34 - 2{,}951 \cdot U - 2{,}88 \cdot t_{on} - 1{,}326 \cdot f - 81{,}5 \cdot v - 1{,}037 \cdot P + 0{,}04366 \cdot U^2 + 0{,}4633 \cdot t_{on}^2 + 0{,}01186 \cdot f^2 + 115{,}7 \cdot v^2 + 0{,}1676 \cdot P^2 + 0{,}1233 \cdot U \cdot t_{on} + 0{,}03018 \cdot U \cdot f + 2{,}309 \cdot U \cdot v - 0{,}0273 \cdot U \cdot P - 0{,}0635 \cdot t_{on} \cdot f + 9{,}07 \cdot t_{on} \cdot v + 0{,}0842 \cdot t_{on} \cdot P - 0{,}200 \cdot f \cdot v + 0{,}0025 \cdot f \cdot P - 1{,}08 \cdot v \cdot P \quad \text{(Gl. F.2)}$$

$$R_{a_{G_{Sp/Fe-Pe}}} = 46{,}99 - 3{,}210 \cdot U - 0{,}40 \cdot t_{on} - 0{,}671 \cdot f - 149{,}0 \cdot v + 0{,}938 \cdot P + 0{,}04773 \cdot U^2 + 0{,}2040 \cdot t_{on}^2 + 0{,}00581 \cdot f^2 + 245{,}7 \cdot v^2 - 0{,}0742 \cdot P^2 + 0{,}1400 \cdot U \cdot t_{on} + 0{,}02768 \cdot U \cdot f + 3{,}196 \cdot U \cdot v - 0{,}0001 \cdot U \cdot P - 0{,}0461 \cdot t_{on} \cdot f - 2{,}97 \cdot t_{on} \cdot v + 0{,}1588 \cdot t_{on} \cdot P + 0{,}860 \cdot f \cdot v - 0{,}0225 \cdot f \cdot P - 0{,}08 \cdot v \cdot P \quad \text{(Gl. F.3)}$$

F4. ANOVA-Tabellen der nichtoptimierten Modelle für R_a

Tabelle F-2: Ergebnisse der Varianzanalyse für R_a und $G_{La/Fe-Pe}$ bei einer nichtoptimierten Modellierung

Variationsquelle	fg	SQ	Q	F_i	$F_{i,G}$
U	1	0,03126	0,03126	2,01	4,16
t_{on}	1	3,07088	3,07088	197,26	4,16
f	1	0,04366	0,04366	2,8	4,16
v	1	0,19348	0,19348	12,43	4,16
P	1	0,27204	0,27204	17,47	4,16
U^2	1	0,35331	0,35331	22,7	4,16
t_{on}^2	1	0,33132	0,33132	21,28	4,16
f^2	1	0,2302	0,2302	14,79	4,16
v^2	1	0,21658	0,21658	13,91	4,16
P^2	1	0,39584	0,39584	25,43	4,16
$U \cdot t_{on}$	1	0,00014	0,00014	0,01	4,16
$U \cdot f$	1	0,0783	0,0783	5,03	4,16
$U \cdot v$	1	0,0013	0,0013	0,08	4,16
$U \cdot P$	1	0,14329	0,14329	9,2	4,16
$t_{on} \cdot f$	1	0,10389	0,10389	6,67	4,16
$t_{on} \cdot v$	1	0,1011	0,1011	6,49	4,16
$t_{on} \cdot P$	1	0,0096	0,0096	0,62	4,16
$f \cdot v$	1	0,00089	0,00089	0,06	4,16
$f \cdot P$	1	0,04544	0,04544	2,92	4,16
$v \cdot P$	1	0,06286	0,06286	4,04	4,16
Residuen	31	0,4826	0,01557	-	-
Anpassungsfehler	22	0,40767	0,01853	2,23	2,92
Experimenteller Fehler	9	0,07493	0,00833		

Tabelle F-3: Ergebnisse der Varianzanalyse für R_a und $G_{Sp/Fe}$ bei einer nichtoptimierten Modellierung

Variationsquelle	fg	SQ	Q	F_i	$F_{i,G}$
U	1	2,0339	2,0339	38,03	4,16
t_{on}	1	0,407	0,407	7,61	4,16
f	1	1,3616	1,3616	25,46	4,16
v	1	11,1393	11,1393	208,28	4,16
P	1	0,797	0,797	14,9	4,16
U^2	1	1,7853	1,7853	33,38	4,16
t_{on}^2	1	1,6281	1,6281	30,44	4,16
f^2	1	2,1065	2,1065	39,39	4,16
v^2	1	2,005	2,005	37,49	4,16
P^2	1	1,6447	1,6447	30,75	4,16
$U \cdot t_{on}$	1	0,7001	0,7001	13,09	4,16
$U \cdot f$	1	1,8654	1,8654	34,88	4,16
$U \cdot v$	1	1,0922	1,0922	20,42	4,16
$U \cdot P$	1	0,0953	0,0953	1,78	4,16
$t_{on} \cdot f$	1	0,7428	0,7428	13,89	4,16
$t_{on} \cdot v$	1	1,5159	1,5159	28,34	4,16
$t_{on} \cdot P$	1	0,0817	0,0817	1,53	4,16
$f \cdot v$	1	0,0327	0,0327	0,61	4,16
$f \cdot P$	1	0,0031	0,0031	0,06	4,16
$v \cdot P$	1	0,0597	0,0597	1,12	4,16
Residuen	31	1,658	0,0535	-	-
Anpassungsfehler	22	1,4388	0,0654	2,69	2,92
Experimenteller Fehler	9	0,2191	0,0243		

Tabelle F-4: Ergebnisse der Varianzanalyse für R_a und $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ bei einer nichtoptimierten Modellierung

Variationsquelle	fg	SQ	Q	F_i	$F_{i,G}$
U	1	0,0000	0,0000	0,00	4,16
t_{on}	1	0,2958	0,29582	3,93	4,16
f	1	0,2539	0,25388	3,37	4,16
v	1	0,0013	0,00135	0,02	4,16
P	1	0,3244	0,3244	4,31	4,16
U^2	1	2,1336	2,13364	28,34	4,16
t_{on}^2	1	0,3158	0,31581	4,19	4,16
f^2	1	0,5056	0,50562	6,72	4,16
v^2	1	9,0478	9,04784	120,17	4,16
P^2	1	0,3224	0,32241	4,28	4,16
$U \cdot t_{on}$	1	0,9038	0,90381	12	4,16
$U \cdot f$	1	1,5694	1,56942	20,84	4,16
$U \cdot v$	1	2,0922	2,09219	27,79	4,16
$U \cdot P$	1	0,0000	0,0000	0,00	4,16
$t_{on} \cdot f$	1	0,391	0,39102	5,19	4,16
$t_{on} \cdot v$	1	0,1631	0,16309	2,17	4,16
$t_{on} \cdot P$	1	0,2906	0,29061	3,86	4,16
$f \cdot v$	1	0,6052	0,60519	8,04	4,16
$f \cdot P$	1	0,2584	0,25843	3,43	4,16
$v \cdot P$	1	0,0004	0,00035	0,00	4,16
Residuen	31	2,3341	0,07529	-	-
Anpassungsfehler	22	2,0084	0,09129	2,52	2,92
Experimenteller Fehler	9	0,3257	0,03619		

F5. ANOVA-Tabellen der optimierten Modelle für R_a

Tabelle F-5: Ergebnisse der Varianzanalyse für R_a und $G_{La/Fe-Pe}$ bei einer optimierten Modellierung

Variationsquelle	fg	SQ	Q	F_i	$F_{i,G}$
U	1	0,03126	0,03126	2,21	4,12
t_{on}	1	3,07088	3,07088	217,34	4,12
f	1	0,04366	0,04366	3,09	4,12
v	1	0,19348	0,19348	13,69	4,12
P	1	0,27204	0,27204	19,25	4,12
U^2	1	0,35331	0,35331	25,01	4,12
t_{on}^2	1	0,33132	0,33132	23,45	4,12
f^2	1	0,2302	0,2302	16,29	4,12
v^2	1	0,21658	0,21658	15,33	4,12
P^2	1	0,39584	0,39584	28,01	4,12
$U \cdot f$	1	0,0783	0,0783	5,54	4,12
$U \cdot P$	1	0,14329	0,14329	10,14	4,12
$t_{on} \cdot f$	1	0,10389	0,10389	7,35	4,12
$t_{on} \cdot v$	1	0,1011	0,1011	7,16	4,12
$f \cdot P$	1	0,04544	0,04544	3,22	4,12
$v \cdot P$	1	0,06286	0,06286	4,45	4,12
Residuen	35	0,49454	0,01413	-	-
Anpassungsfehler	26	0,41961	0,01614	1,94	2,91
Experimenteller Fehler	9	0,07493	0,00833		

Tabelle F-6: Ergebnisse der Varianzanalyse für R_a und $G_{Sp/Fe}$ bei einer optimierten Modellierung

Variationsquelle	fg	SQ	Q	F_i	$F_{i,G}$
U	1	2,0339	2,0339	39,63	4,14
t_{on}	1	0,407	0,407	7,93	4,14
f	1	1,3616	1,3616	26,53	4,14
v	1	11,1393	11,1393	217,02	4,14
P	1	0,797	0,797	15,53	4,14
U^2	1	1,7853	1,7853	34,78	4,14
t_{on}^2	1	1,6281	1,6281	31,72	4,14
f^2	1	2,1065	2,1065	41,04	4,14
v^2	1	2,005	2,005	39,06	4,14
P^2	1	1,6447	1,6447	32,04	4,14
$U \cdot t_{on}$	1	0,7001	0,7001	13,64	4,14
$U \cdot f$	1	1,8654	1,8654	36,34	4,14
$U \cdot v$	1	1,0922	1,0922	21,28	4,14
$U \cdot P$	1	0,0953	0,0953	1,86	4,14
$t_{on} \cdot f$	1	0,7428	0,7428	14,47	4,14
$t_{on} \cdot v$	1	1,5159	1,5159	29,53	4,14
$t_{on} \cdot P$	1	0,0817	0,0817	1,59	4,14
$f \cdot P$	1	0,0597	0,0597	1,16	4,14
Residuen	33	1,6938	0,0513	-	-
Anpassungsfehler	24	1,4747	0,0614	2,52	2,97
Experimenteller Fehler	9	0,2191	0,0243		

Tabelle F-7: Ergebnisse der Varianzanalyse für R_a und $G_{Sp/Fe\text{-}Pe}$ bei einer optimierten Modellierung

Variationsquelle	fg	SQ	Q	F_i	$F_{i,G}$
U	1	0,7609	0,7609	10,76	4,14
t_{on}	1	0,2958	0,2958	4,18	4,14
f	1	0,2539	0,2539	3,59	4,14
v	1	52,3504	52,3504	740,02	4,14
P	1	0,3244	0,3244	4,59	4,14
U^2	1	2,1336	2,1336	30,16	4,14
t_{on}^2	1	0,3158	0,3158	4,46	4,14
f^2	1	0,5056	0,5056	7,15	4,14
v^2	1	9,0478	9,0478	127,9	4,14
P^2	1	0,3224	0,3224	4,56	4,14
$U \cdot t_{on}$	1	0,9038	0,9038	12,78	4,14
$U \cdot f$	1	1,5694	1,5694	22,19	4,14
$U \cdot v$	1	2,0922	2,0922	29,57	4,14
$t_{on} \cdot f$	1	0,391	0,391	5,53	4,14
$t_{on} \cdot v$	1	0,1631	0,1631	2,31	4,14
$t_{on} \cdot P$	1	0,2906	0,2906	4,11	4,14
$f \cdot v$	1	0,6052	0,6052	8,55	4,14
$f \cdot P$	1	0,2584	0,2584	3,65	4,14
Residuen	33	2,3345	0,0707	-	-
Anpassungsfehler	24	2,0088	0,0837	2,31	2,97
Experimenteller Fehler	9	0,3257	0,0362		

F6. Konturdiagramme der Wechselwirkungen für R_a

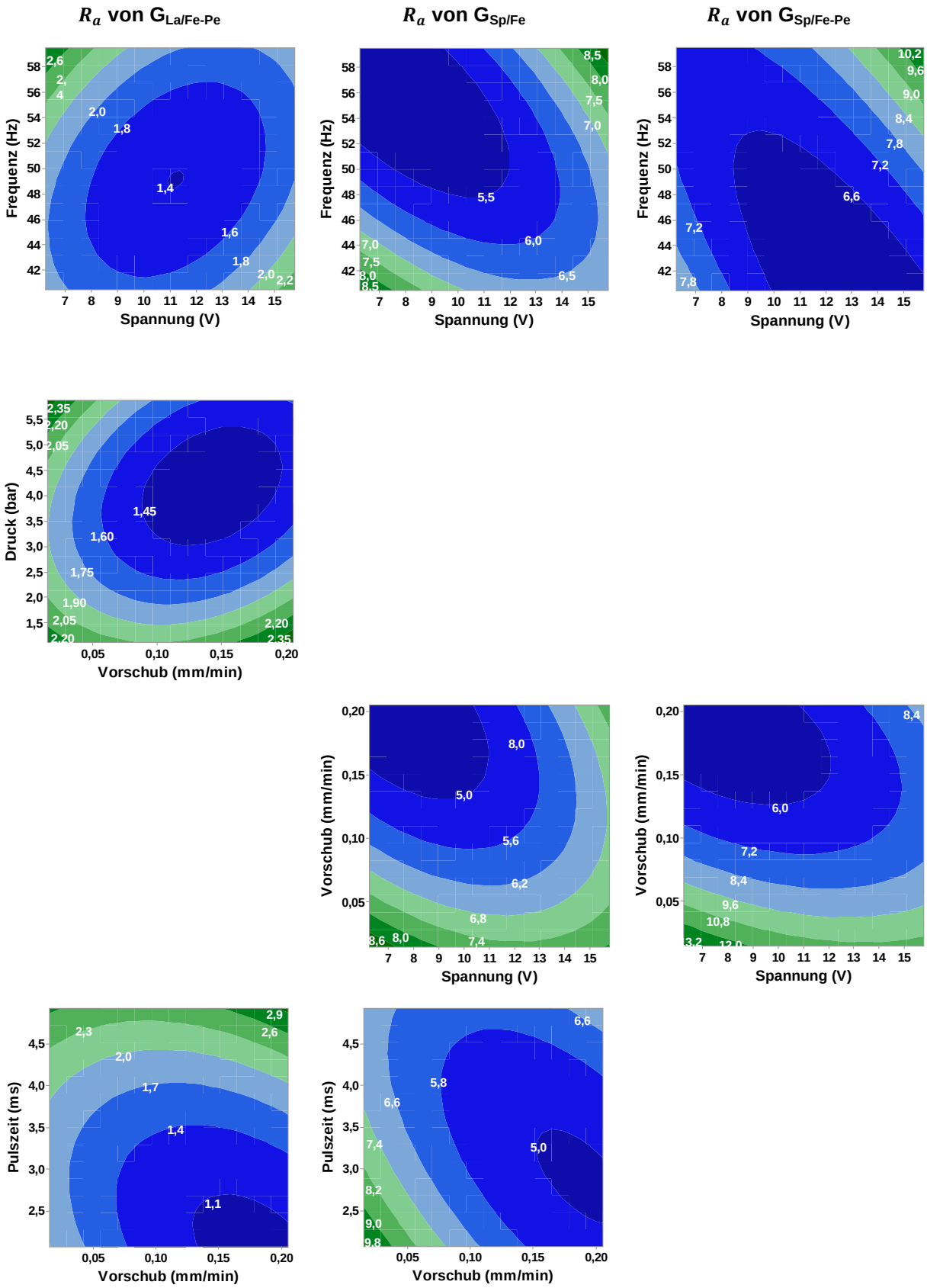


Abbildung F-2: Konturdiagramme der statistisch signifikanten Wechselwirkungen auf R_a - Teil 1. Bei dem Konturdiagramm sind jeweils die anderen Parameter auf die Stufe 0 eingestellt.

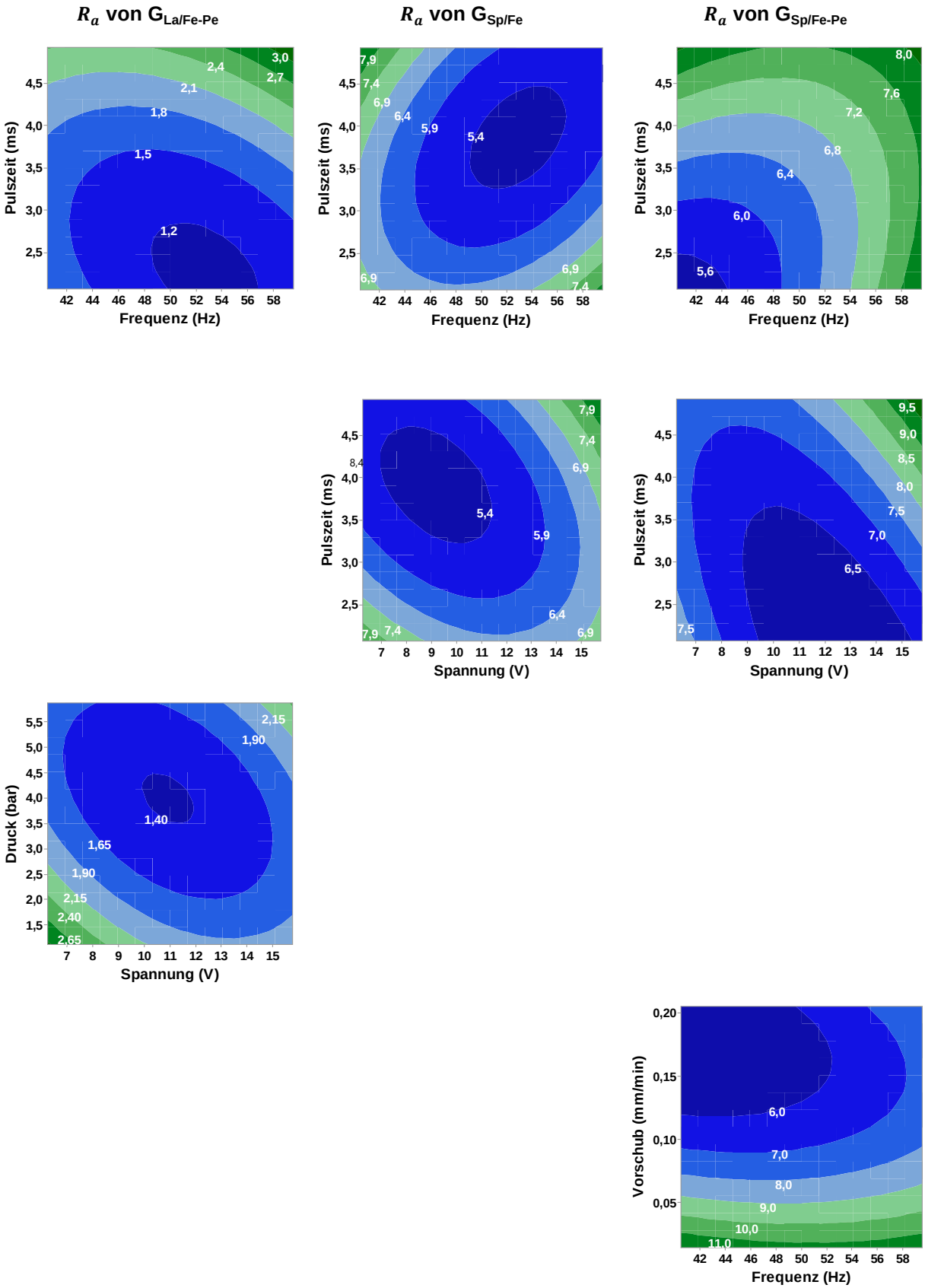


Abbildung F-3: Konturdiagramme der statistisch signifikanten Wechselwirkungen auf R_a - Teil 2. Bei dem Konturdiagramm sind jeweils die anderen Parameter auf die Stufe 0 eingestellt.