



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7275

**Galvanische Abscheidung
von Dispersionsschichten
und Mikrostrukturen aus
Nickel mit AlN-Nanopartikeln
zur Verbesserung der
mechanischen Eigenschaften**

J. Lorenz, G. Schanz, C. Nold, J. Konys

**Institut für Materialforschung
Programm Nano- und Mikrosysteme**

Dezember 2006

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7275

**Galvanische Abscheidung von Dispersions-
schichten und Mikrostrukturen aus Nickel mit
AlN-Nanopartikeln zur Verbesserung der
mechanischen Eigenschaften**

J. Lorenz, G. Schanz, C. Nold, J. Konys

Institut für Materialforschung

Programm Nano- und Mikrosysteme

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2006

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-072753

Kurzfassung

Die galvanische Dispersionsabscheidung mit keramischen Nanopartikeln stellt einen interessanten Arbeitszweig der modernen Galvanotechnik dar. Ein großes Arbeitsfeld bietet die Kombination einer metallischen Matrix mit eingelagerten keramischen Partikeln. Diese Composit-Schichten verfügen über interessante mechanische Eigenschaften. Die vorliegende Arbeit verschafft einen Überblick über die vorhandene Literatur zu diesem Thema. Nach einer kurzen Darstellung der Arbeiten zu oxidischen Nanopulvern wird hier der Schwerpunkt auf das Verhalten von AlN in einem galvanischen Nickelsulfamat-Elektrolyten sowie die anschließende Charakterisierung spezieller gewonnener Composit-Schichten Nickel/Aluminiumnitrid gelegt. Die photometrischen und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen dienen der Ermittlung einer optimalen Nanopulverkonzentration im Elektrolyten. Nach dem Festlegen der Pulverkonzentration auf 0,5 g/l werden mit verschiedenen Stromdichten und Variation des Badzusatzes "Hydropalat" Schichten hergestellt, an denen mechanische Eigenschaften des Verbundes Ni/AlN wie Härte, Zugfestigkeit, Verschleißverhalten sowie Warmfestigkeit ermittelt werden. Darüber hinaus wird der Nachweis erbracht, dass eine Form mit in ihrer Geometrie unterschiedlich gestalteten Mikrostrukturen fehlerfrei und reproduzierbar aufgefüllt werden kann. Ein Teil der gewonnenen Mikrozugproben dient dem anschließenden Bestimmen der Zugfestigkeit an Proben mit kleinen Dimensionen sowie der Untersuchung des Nanopulvereinbaus in schmale Strukturbereiche.

Electrodeposition of Nickel with Dispersed AlN Nanosized Particles as Layers and Microparts for Improvement of the Mechanical Properties

Abstract

The electrodeposition of metals with dispersed nanosized ceramic powder is a very interesting branch of the modern technology of electroplating. The combination of a metal matrix with incorporated ceramic particles is a large field, because such a kind of layers disposes of interesting mechanical properties.

This report gives a review of available literature on this subject. After the short presentation of work with alumina powder the behaviour of AlN nanosized particles in a special nickel sulphamate plating electrolyte is described in detail. The characterisation of layers is given in the following. The photometric and SEM investigations provide a basis for optimal nanopowder concentration in the electrolyte. Defining the concentration of 0,5 g/l AlN, Ni / AlN composite layers are deposited, allowing the determination of mechanical properties as micro hardness, tensile strength, wear resistance and high temperature strength. Furthermore microstructure components with various dimensions are obtained. Those specimens are used for both, tensile strength determination for small structures and for the filling behaviour of narrow cavities.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung.....	1
2	Überblick zum Stand der Dispersionsabscheidung in der Literatur.....	3
3	Grundlegende Untersuchungen zur Mitabscheidung von Nanopulvern unter Variation der Elektrolytzusammensetzung bzw. der Pulverkonzentration	6
3.1	Beschreibung verwendeter Pulverarten, des galvanischen Elektrolyten sowie der Geräte und Messeinrichtungen.....	6
3.2	Kurzer Überblick der Experimente mit oxidischen Nanopulvern.....	7
3.3	Verhalten von Aluminiumnitrid-Nanopulver im Nickelsulfamat-Elektrolyten	11
3.3.1	Systematische Untersuchungen des Pulvereinbaus bzw. der Pulververteilung unter Zuhilfenahme von Mikrosonden- / Auger-Analysen.....	12
3.3.2	Experimente unter Variation der Tenside bzw. der mechanischen Elektrolyt-Vorbehandlung	12
3.3.3	Systematische Experimente unter Variation der AlN-Pulvermenge, des Tensids und der mechanischen Vorbehandlung der Elektrolyte	14
4	Serienuntersuchungen zum AlN-Einbau in die Nickelmatrix in Abhängigkeit von der Pulverkonzentration im galvanischen Elektrolyten sowie deren Auswirkung auf die Härte der Schichten	20
4.1	Versuche zum Sedimentationsverhalten von AlN im galvanischen Nickelsulfamat-Elektrolyten	20
4.2	Verteilung des Nanopulvers in der Nickelmatrix	23
4.3	Vergleich der Härtewerte aus unterschiedlichen Serienabscheidungen	34
5	Untersuchungen zum mechanischen Verhalten von Ni-AlN-Dispersionsschichten	36
5.1	Allgemeine Angaben zum Härteniveau der Schichten	36
5.2	Untersuchungen zum Verschleißverhalten von reinen und AlN-haltigen Nickelschichten.....	36
5.3	Wärmebehandlung und ihr Einfluss auf die Härte	43
5.4	Zugfestigkeit	48
6	Abscheidung von Mikrostrukturen	56
6.1	Beschreibung der Form und experimentelle Bedingungen.....	56
6.2	Mechanische Kennwerte: Härte und Zugfestigkeit	57
7	Zusammenfassende Diskussion und Ausblick	65
	Danksagung	70
	Literatur	70
	Anhang A.....	72
	Anhang B.....	81
	Anhang C	90

1 Einleitung

Das Ziel der Entwicklungsarbeiten zur galvanischen Dispersionsabscheidung von Nanopartikeln in metallischer Matrix ist, durch Kombination einer mikrokristallinen Matrix mit Nanopartikeln in geeigneter Konzentration und Verteilung Composites zu gewinnen, deren Eigenschaften eine technische Anwendung mit hoher Wertschöpfung gestatten. Um dies zu erreichen ist es zunächst notwendig, das Verhalten der Nanopartikel in den in Frage kommenden Elektrolyten zu charakterisieren. Diese Untersuchungen sollten dem Verständnis der Wechselwirkung der Nanopartikel mit den einzelnen Bestandteilen des Elektrolyten dienen. Aufgrund ihrer großen Oberfläche neigen Nanopartikel zum Agglomerieren und müssen somit mit Hilfe eingesetzter Zusätze wie z. B. Tenside, im Elektrolyten in Schwebelage gehalten werden. Zudem ist eine geeignete mechanische Vorbehandlung des Elektrolyten mit den darin enthaltenen Partikeln von großer Bedeutung, da die agglomerierten Nanopartikel im Elektrolyten während der galvanischen Abscheidung zur Sedimentation neigen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Charakterisierung spezieller gewonnener Composit-Schichten. Es handelt sich dabei ausschließlich um die Mitabscheidung von AlN-Nanopartikeln aus einem galvanischen Nickelsulfamat-Elektrolyten, der für die Abscheidung von Mikrostrukturen verwendet wird. Die ersten Untersuchungen dienten der Ermittlung einer optimalen Nanopulverkonzentration im Elektrolyten, die anschließend für die weiteren Experimente verwendet werden sollte. Somit beziehen sich die gewonnenen Ergebnisse auf eine spezielle Kombination AlN/Nickelmatrix. Nach dem Festlegen der Pulverkonzentration auf 0,5 g/l wurden mit verschiedenen Stromdichten und Variation des Badzusatzes „Hydropalat“ Schichten hergestellt, an denen Eigenschaften wie Härte, Zugfestigkeit, Verschleißverhalten sowie Warmfestigkeit ermittelt wurden. Darüber hinaus wurde der Nachweis erbracht, dass eine Form mit in ihrer Geometrie unterschiedlich gestalteten Mikrostrukturen fehlerfrei und reproduzierbar aufgefüllt werden kann. Ein Teil der gewonnenen Mikrozugproben diente dem anschließenden Bestimmen der Zugfestigkeit an Proben mit kleinen Dimensionen sowie der Untersuchung des Nanopulvereinbaus in schmale Strukturbereiche.

Ein Überblick über die vorhandene Literatur zum Thema der Dispersionsabscheidung mit nanoskaligen Pulvern sowie eine zusammenfassende Übersicht der in der Vergangenheit durchgeführten eigenen Arbeiten mit Aluminiumoxid-Nanopulver bildet ebenfalls einen Teil dieses Berichtes. Der Schwerpunkt liegt allerdings auf der Einbindung von AlN-Nanopulver in die Nickelmatrix sowie den daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften der Verbundschichten.

2 Überblick zum Stand der Dispersionsabscheidung in der Literatur

Die galvanische Mitabscheidung mikroskaliger Pulver, zu der es eine Fülle von Publikationen gibt, wird im Folgenden nicht betrachtet. Zur Einarbeitung von nanoskaligen Pulvern in galvanischen Elektrolyten, der so genannten Dispersionsabscheidung, existieren momentan auf der internationalen Ebene nur wenige brauchbare Veröffentlichungen. Bereits in einem Artikel von J.-P. Celis und J. Fransaer [1] wird die Möglichkeit der Dispersionsabscheidung von Nanopulvern für mikro-elektronische Zwecke erwähnt.

M. Petrova (Bulgarische Akademie der Wissenschaften, Institut für Physikalische Chemie) greift diesen Gedanken ebenfalls auf und führt gemeinsam mit M. Küpper und H. Löwe (Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH) Arbeiten auf dem Gebiet der galvanischen Dispersionsabscheidung von Nickel mit Hartstoffpartikeln für mikrotechnische Anwendungen durch [2]. Diese Arbeiten befassen sich mit der Einarbeitung von SiC-, ZrO₂-, TiO₂- (Anatas) und Diamant-Nanopartikeln in der Größenordnung von 20-50 nm in einen Nickelsulfamat-Elektrolyten. Es existieren auch Arbeiten zur Mitabscheidung von nanoskaligen SiO₂-Partikeln (30-60 nm) aus chemischen Cu-Bädern (ebenfalls Bulgarische Akademie der Wissenschaften) [3].

Sheng-Chang Wang und Wen-Cheng J. Wei aus Taiwan untersuchten die elektrokinetischen Eigenschaften der SiC-Nanopartikel in hoch konzentrierten Elektrolyten. Sie schlussfolgerten, dass die ca. 60 nm großen Partikel in Elektrolyten dispergiert werden können [4].

In Deutschland gibt es mehrere Arbeitskreise, die sich dem Thema der Dispersionsabscheidung aus galvanischen Elektrolyten widmen. In einem Artikel von U. Michelsen-Mohammadein und G. Steinborn [5] wurde die Vorgehensweise der Mitabscheidung von Aluminiumoxid bzw. Diamant mit Silber aus einem cyanidischen Silber-Elektrolyten beschrieben. Hier konnte das Problem der Agglomeration nicht behoben werden.

B. Müller und H. Ferkel beschäftigten sich mit der Reduzierung der Ni-Korngröße unter Verwendung von 14 nm großen Aluminiumpartikeln in unterschiedlichen Konzentrationen von 4 g/l bis zu 150 g/l [6]. Es wurde eine inhibierende Wirkung der Nanopartikel nachgewiesen.

Die Gruppen um S. Steinhäuser, Universität Chemnitz, und Ch. Jakob, Universität Ilmenau, widmen sich ebenfalls dem Thema der Dispersionsabscheidung. Hier wird der Schwerpunkt auf die tribologischen Eigenschaften gelegt [7]. Es existieren Untersuchungen zu mehreren oxidischen Nanopulvern wie Zirkonoxid [8], Aluminiumoxid [9] und Titanoxid [9]. Die Einarbeitung dieser Partikel erfolgt in den galvanischen Nickelsulfat-Elektrolyten nach Watts. Es besteht die Möglichkeit, Partikel einzubauen, die jedoch nicht einzeln, sondern in Form von Agglomeraten in der Nickelmatrix vorliegen. Die Gruppe um Ch. Jakob berichtete über die Mitabscheidung von Nanopulver aus Al₂O₃ mit 13 nm bzw. TiO₂ mit 21 nm Größe aus einem Watts'schen Nickelbad (zum Teil mit organischen Additiven bzw. unter Zusatz "deagglomerierten" Pulvers) hinsichtlich mikrotechnischer Anwendung [10]. Die Vermeidung der Agglomeration des Pulvers im Elektrolyten wird aufgrund geringer spezifischer Partikelladung und stark komprimierter Doppelschicht im konzentrierten Elektrolyten als unvermeidlich eingestuft.

Entsprechend und untermauert durch die Messung des Zeta-Potentials in stark verdünnten Suspensionen werden Elektrophorese bzw. Migration der Agglomerate als höchst unwahrscheinlich beurteilt. Zur Bestimmung der Partikelkonzentration werden die Grautonauswertung von REM-Bildern, die EDX-Analyse, und die Rückstandsanalyse nach Auflösung der Nickelmatrix mittels PCS (photon correlation spectroscopy) miteinander verglichen. Das Gefüge von Dispersionsschichten im Vergleich zu Nickel ist gemäß TEM-Untersuchungen feinkörniger und lässt keine Einbaufehler erkennen. Die Anwesenheit von Partikeln bzw. Agglomeraten kann offenbar die Spannungen erster Ordnung stark verringern, unter Erhaltung des duktilen Bruchcharakters die Mikrohärtigkeit steigern und den Verschleiß bei oszillierender Beanspruchung reduzieren. Bei der Abformung strukturierter Substrate wird eine Beeinflussung von Größe und Verteilung der Agglomerate festgestellt [10]. Es lassen sich verbesserte tribologische Eigenschaften nachweisen [11], auch die Korrosionsbeständigkeit der Nickelschicht mit eingelagerten Partikeln ist nach vorläufigen Ergebnissen im Vergleich zu reinem Nickel besser [12].

Ebenfalls wurde von dieser Arbeitsgruppe versucht, in Mikrostrukturen abzuscheiden, was nur zum Teil gelungen ist. Die Arbeit betrifft die Mitabscheidung mechanisch unterstützt vordispersierter Nanopartikel aus Al_2O_3 bzw. TiO_2 von 10 bzw. 30 nm Größe aus einem Watts-Elektrolyt mit Netzmittel Natriumdodecylsulfat, systematische Messungen zur Charakterisierung der Suspension (Zeta-Potential, Agglomeratgröße) in Lösungen der Badkomponenten Nickelsulfat bzw. -chlorid, sowie Untersuchungen an den erzeugten Dispersionsschichten. Die in den Begleituntersuchungen festgestellten Agglomerationstendenzen mit zunehmenden Konzentrationen der vorhandenen Nickelionen bestätigen sich durch die Partikelverteilung in den abgeschiedenen Schichten: Die generelle Zunahme des Partikelanteils der Schicht mit steigendem Anteil im Bad und abnehmender Stromdichte wird für spezielle Kombinationen der genannten Parameter (0,5 g/l Al_2O_3 bei 1 A/dm², 50 g/l TiO_2 bei 4 A/dm²) von relativ hohen Anteilen agglomerierter Partikel überlagert. Bei Partikelanteilen im Bad bis 50 g/l ergeben sich nur maximale Einbauquoten von weniger als 2 %. Vorteile durch Abnahme der inneren Spannungen erster Art bieten sich für andere spezielle Parameterkombinationen an. Für die Al_2O_3 -Mitabscheidung wird ein deutlicher Einfluss zunehmender Partikelfraktion auf die Ni-Textur aufgezeigt. Die Anwesenheit der eingelagerten Partikel wirkt sich gemäß Salzsprühtests und potentiodynamischen Messungen unter Meerwasserbedingungen negativ auf die Korrosionsbeständigkeit aus. Die Untersuchung der Partikel/Matrix-Grenzfläche an TEM-Proben weist eine fehlerfreie Einbettung der Partikel nach. (Die Autoren weisen darauf hin, dass die Probenpräparation nicht mittels Elektropolierens gelang, sondern durch Ionenbeschuss („ion milling“) mit hohem Energieeintrag erfolgte, so dass eine Beeinflussung des Gefüges der TEM-Folien nicht ausgeschlossen werden kann.) [13].

Neuere Untersuchungen zu Dispersionsabscheidungen bewegen sich in Richtung Suspensionsverhalten. Die Arbeit von G. Vidrich, J.-F. Castagnet und H. Ferkel betrifft Messungen zum Suspensionsverhalten von Nanopulvern aus Al_2O_3 (δ - und γ -Struktur, 25 nm) und SiO_2 (amorph, 7 nm) in Wasser und in Verdünnungen der Elektrolyt-Stammlösung (chloridhaltiger Nickel-Sulfamatelektrolyt) mit Partikelgehalten bis 1 g/l. Für die Al_2O_3 -Suspension in Wasser ergab sich mit steigendem pH-Wert eine Abnahme des positiven ζ -Potentials (Zeta) und ein IEP (isoelectric point) bei ca. pH 9 im Einklang mit der in diesem Bereich mittels PCS gefundenen Partikelagglomeration. Mit steigenden Anteilen an Elektrolyt wurde bei konstantem

Partikelanteil ein reduziertes ζ -Potential und eine Zunahme der Agglomeration ab pH >6 gefunden, im Einklang mit der DLVO-Theorie für die Wechselwirkung der Partikel untereinander. Für die SiO₂-Suspension in Wasser ergab sich ein IEP bei pH 4 und in diesem Bereich eine starke Agglomerationstendenz. Durch Elektrolyt-Zusätze wurde das Absinken des ζ -Potentials jedoch unterdrückt, und die Agglomeration zu pH 6 verschoben. Entsprechend konnte eine SiO₂-Mitabscheidung aus dem sauren Elektrolyten mit pH 3,1 und 15 g/l suspendiertem Pulver in Form dispergierter, nicht agglomerierter SiO₂-Partikel erfolgen. Dieses Verhalten wird als Folge der in der Arbeit nachgewiesenen Adsorption von Nickelionen auf den Partikeloberflächen diskutiert [14].

Die Korrosions- bzw. Verschleißbeständigkeit der Dispersionsschichten ist ein weiteres Thema, das in der Literatur erläutert wird. Eine aktuelle Arbeit von B. Szczygiel und Mitarbeitern, in der weitere Literatur zu Ni/Al₂O₃ zitiert wird, betrifft elektrochemische Untersuchungen an Ni/Al₂O₃ Dispersionsschichten hinsichtlich ihrer Korrosionsschutzwirkung. Ihre Abscheidung erfolgte aus einem Watts-Bad mit Netzmittel Natriumdodecylsulfat und Suspension von 100 g/dm³ α -Al₂O₃ der Partikelgröße <1 μ m. Die Mitabscheidung der Partikel fand in Form von Agglomeraten mit gehemmter Überwachsung statt und ergab eine deutliche Kornfeinung für die Nickelmatrix. Das Korrosionsverhalten wurde in einer Na₂SO₄ Lösung simuliert und mit potentiodynamischen und Impedanzmessungen in Abhängigkeit von der langzeitigen Exposition im Medium quantifiziert. Eine Verminderung der Korrosion im Vergleich zu reinen Ni-Schichten bis zum Faktor 3 wurde festgestellt und diskutiert [15]. Die Arbeit von M. Lekka und Mitarbeitern zum Einfluss von dispergierten SiC-Nanopartikeln (20 nm) auf Korrosion und Verschleiß vergleicht das Verhalten von ca. 20 μ m dicken auf Stahl abgeschiedenen Deckschichten aus Nickel bzw. Ni/SiC. Der Nickelelektrolyt (Typ Watts mit Netzmittel Natriumdodecylsulfat) enthielt 20 g/l an suspendiertem Pulver, und die Abscheidungen erfolgten mit der Stromdichte 1,5 A/dm². Ergebnisse zur erzielten Partikelverteilung liegen mit der aktuellen Arbeit noch nicht vor. Die Mikrohärtmessungen nach Vickers zeigen eine bemerkenswerte Erhöhung mit dem Partikeleinbau an. Für den Verschleißwiderstand der Schichten in ihrer jeweiligen Oberflächen-Topographie wurde eine beträchtliche Verbesserung nachgewiesen. Salzsprühtests ergaben einen Vorteil in der Beständigkeit für die Dispersionsschicht. Die aufgenommenen elektrochemischen Impedanz-Spektren (10 mHz – 100 kHz, 3,5 % NaCl) werden in der Auswertung durch eine erhöhte Beständigkeit der Passivschicht als Folge der Partikel-Mitabscheidung interpretiert. Reibkorrosionsversuche (Normalkraft 1 -3 kg, 0,5 M Na₂SO₄) ergaben für die Dispersionsschicht im Vergleich zur Nickelschicht bei ähnlichen Reibungskoeffizienten eine markante Verbesserung im Repassivierungsverhalten [16].

Eine Zahl von Arbeiten beschäftigt sich mit dem Mechanismus der Partikel-Mitabscheidung aus galvanischen Elektrolyten. Die rotierende Scheiben- bzw. Zylinder-Elektrode wird als unentbehrliches Hilfsmittel verwendet. Die Ergebnisse aus diesen Veröffentlichungen werden in den Anhängen A und B näher erläutert.

3 Grundlegende Untersuchungen zur Mitabscheidung von Nanopulvern unter Variation der Elektrolytzusammensetzung bzw. der Pulverkonzentration

3.1 Beschreibung verwendeter Pulverarten, des galvanischen Elektrolyten sowie der Geräte und Messeinrichtungen

Während der Experimente kamen unterschiedliche Nanopulver-Arten zum Einsatz. Es handelte sich dabei um Aluminiumoxid-, Titanoxid-, Zirkonoxid-Nanopulver der Fa. Degussa bzw. um Aluminiumnitrid-Nanopulver der Fa. Plasmachem.

- **Oxidische Nanopulver**

Al₂O₃

Partikelgröße: ca. 13 nm

Partikelstruktur: hexagonal

Spezifische Oberfläche: > 100 m²/g

Dichte: 0,05 g/cm³

ZrO₂

Partikelgröße: ca. 30 nm

Partikelstruktur: tetragonal

Spezifische Oberfläche: 40 m²/g

TiO₂

Partikelgröße: ca. 21 nm

Partikelstruktur: hexagonal

Spezifische Oberfläche: 50 m²/g

- **AlN - Nanopulver**

Partikelgröße 5-200 nm (Agglomerate sind wesentlich größer)

Partikelstruktur: hexagonal

Spezifische Oberfläche: > 18 m²/g

Dichte: 0,16-0,28 g/cm³

Reinheit: >98,6 Gew. - %

Verunreinigungen: Al (freies Metall) < 4,0; Mg, Na < 0,03; Fe < 0,1; Cu < 0,4; W < 0,2

- **Nickelsulfamat-Elektrolyt**

410 ml/l Nickelsulfamat-Lösung (76 g/l Ni²⁺)

35 g/l Borsäure

0,15 g/l Fluortensid

T = 52°C

pH = 3,3 – 3,5

lösliche Ni-Anode

Eventuell Zusatz von Dispergierhilfe Hydropalat, Fa. Cognis.

- **Verwendete Geräte und Messeinrichtungen**

Dispergierstab D-8 bzw. D-13 Fa. Micra, Umdrehungsgeschwindigkeit: 10500-39000 bzw. 8500-34000 U/min

Photometer Fa. Lange

Photonenkorrelationspektrometer (PCS) Fa. Malvern

Camebax Microbeam Mikrosonde, Fa. Cameca

PHI 680 Auger Nanoprobe, Fa. Physical Electronics

REM (LEO 1455VP)

Ultraschall-Finger

3.2 Kurzer Überblick der Experimente mit oxidischen Nanopulvern

Der erfolgreiche Einbau von Nanopartikeln in metallische Matrices als Produkt einer galvanischen Mitabscheidung ist eng mit dem Verhalten des Nanopulvers im gegebenen Elektrolyten verbunden. Die ersten erfolgten Experimente wurden unter Einsatz von oxidischen Nanopulvern unter anderem mit Aluminiumoxid durchgeführt. Bei oxidischen Pulvern handelt es sich um die in der Literatur am häufigsten beschriebenen Nanopulvern für die galvanische Dispersionsabscheidung. Die ersten eigenen Experimente befassten sich unter anderem mit dem Sedimentationsverhalten unterschiedlicher oxidischer Nanopulver wie Aluminiumoxid, Titanoxid, Zirkonoxid in Wasser bzw. in galvanischen Nickelsulfamat-Elektrolyten, wobei Wasser nur als Referenz für die galvanischen Elektrolyte fungiert. Da das Zirkonoxid nur in geringen Mengen vorhanden war und das Titanoxid schlechteres Verhalten in galvanischen Elektrolyten zeigte, wurde der Schwerpunkt der Arbeiten auf Aluminiumoxid gelegt. Mittels eines Photometers der Fa. Lange wurde das Sedimentationsverhalten von unterschiedlichen Nanopulver-Konzentrationen im Elektrolyten untersucht.

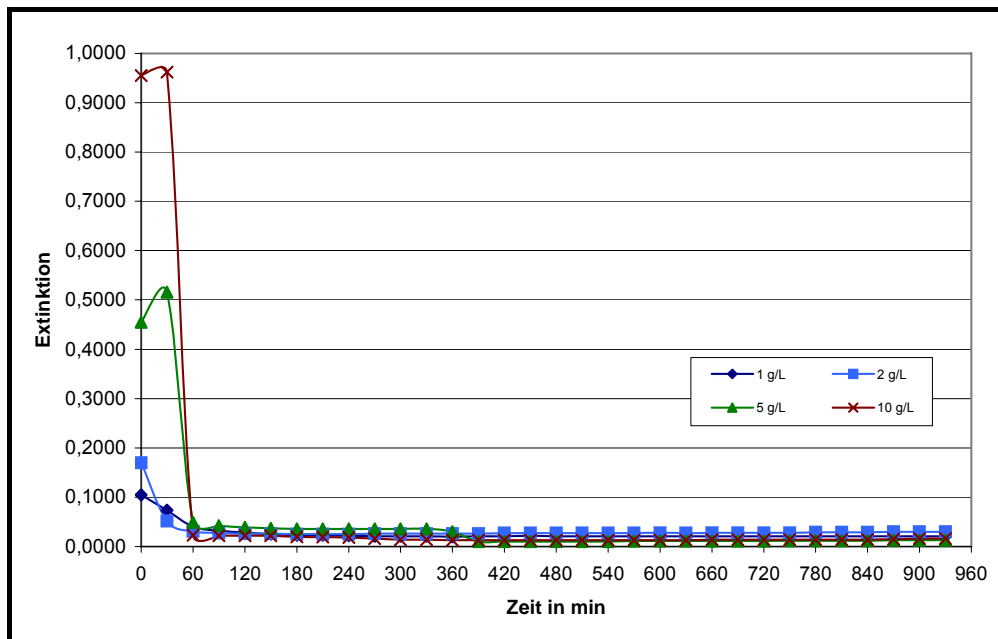


Abbildung 3.2.1: Sedimentationsverhalten für unterschiedliche Aluminiumoxid-Konzentrationen im galvanischen Nickelsulfamat-Elektrolyten in Abhängigkeit von der Zeit

Beim Vergleich des Sedimentationsverhaltens für unterschiedliche Aluminiumoxid-Konzentrationen fällt der rapide Abfall der Extinktion nach 1 Stunde auf. Der Kurvenverlauf veranschaulicht, dass unabhängig von der Pulvereinwaage nur eine mehr oder weniger gleich bleibende Konzentration in der flüssigen Phase bleibt (Extinktionswert geht nicht auf 0 zurück). Die Hauptmenge des Pulvers ist auf dem Boden der Küvette als Sediment zu finden. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass nicht unbedingt eine hohe Pulverkonzentration im Elektrolyten erforderlich ist, um den Einbau in die Nickelschicht zu erreichen. Es ist stets nur ein Rest des Pulvers im Überstand, der eventuell ohne eine mechanische Vorbehandlung inkorporiert werden kann. Die Frage, die sich dabei stellt, ist die nach der Mindestkonzentration des Pulveranteils im Elektrolyten, um überhaupt eine galvanische Mitabscheidung zu ermöglichen. Eine weitere Fragestellung ist, welche der Elektrolytkomponenten eine dermaßen rasche Sedimentation des Nanopulvers im Elektrolyten bewirkt. Dazu wurde der Elektrolyt in seine Badkomponenten zerlegt, und deren Wirkung auf das Agglomerationsverhalten wurde beobachtet.

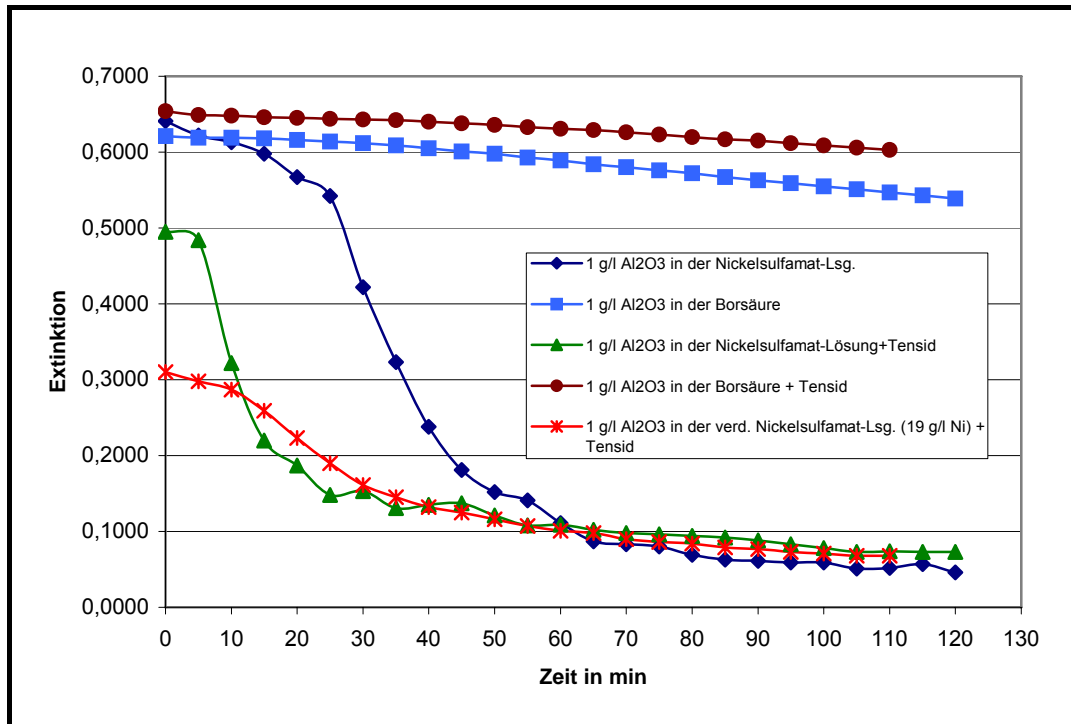


Abbildung 3.2.2: Sedimentationsverhalten von 1 g/l Aluminiumoxid in Abhängigkeit von den Elektrolytkomponenten

Die Grafik 3.2.2 veranschaulicht den Einfluss einzelner Elektrolytbestandteile auf das Agglomerationsverhalten des Pulvers im galvanischen Bad. Dabei fällt auf, dass die Borsäure (hellblaue Kurve) die Agglomeration im Vergleich zu Nickelionen (dunkelblaue Kurve) nur unwesentlich fördert. Das Vorhandensein der Nickelionen ist somit der ausschlaggebende Faktor für die fortschreitende Agglomeration der Nanopartikel im Elektrolyten. Bereits ein Viertel der Standardkonzentration verdeutlicht die Wirkung (rote Kurve), lässt jedoch das Zusammenballen der Partikel langsamer ablaufen. Das hinzugefügte Fluortensid trägt nur geringfügig zur Stabilisierung bei.

Diese Experimente lieferten zwar qualitative, aber keinerlei quantitative Ergebnisse, und somit bestand die weitere Aufgabe in der Ermittlung der Agglomeratgröße im galvanischen Elektrolyten. Die Photonenkorrelationsspektroskopie (PSC) ist eine bewährte Methode zur Bestimmung von Partikelgrößen, allerdings besteht hier die Schwierigkeit in der Konzentration der Nanopulver im Elektrolyten. Sehr hohe Konzentrationen lassen die Trübung zunehmen und behindern somit das Durchdringen des Laser-Strahls, was zum Anzeigen von kleineren Agglomeratgrößen führen würde. Die Möglichkeit, die Pulverkonzentration im galvanischen Elektrolyten zu reduzieren, wurde schon zu Beginn der Experimente erwogen, da die Sedimentationsexperimente unabhängig von der Pulverkonzentration stets eine mehr oder weniger konstante Pulvermenge in der flüssigen Phase verzeichneten (vergleiche Abbildung). Die Tabelle 3.1 gibt Aufschluss über die Agglomeratgröße von Al₂O₃-Nanopulver im galvanischen Nickelsulfamat-Elektrolyten. Die bei 30000 U/min vordispersierte Ausgangssuspension von 0,1 g/l Al₂O₃ hatte eine fünfminütige Ultraschall-Behandlung erfahren. Die Partikelgröße betrug 200-270 nm. Die Suspension war nahezu stabil. Dieser wässrigen Sus-

pension wurden definierte Elektrolyt-Gaben zugesetzt. Danach wurde die Agglomeratgröße gemessen. Es ist zu beachten, dass durch die unterschiedlichen Elektrolytmengen die Pulverkonzentration in der Küvette jeweils unterschiedlich ist.

Tabelle 3.1: Agglomerationsverhalten des Al_2O_3 -Nanopulvers unter Zugabe definierter Elektrolytmengen

Volumen an wässriger Suspension	Ni-Sulfamat-Elektrolyt (Standard)-Zugabe	Errechnete Pulverkonzentration	Agglomerationsverhalten/Zunahme der Agglomeratgröße
4 ml	100 μl	0,1 mg/ml	Von 270 nm auf 2,5 μm in 15 min
3,5 ml	600 μl	0,085 mg/ml	Von 275 nm auf 3,4 μm in 28 min
3,0 ml	1000 μl	0,075 mg/ml	Von 250 nm auf 3,1 μm in 28 min
2,0 ml	2000 μl	0,05 mg/ml	Von 210 nm auf 1,4 μm in 28 min

Es war allerdings unbekannt, ob es eine gewisse Mindestmenge an Pulver im Elektrolyten aufrecht zu erhalten galt, um überhaupt Nanopulver in die galvanische Metall-Schicht einbauen zu können, da die ersten Versuche zur Mitabscheidung mit 10 g/l Aluminiumoxid den Einbau in die Ni-Metallmatrix bestätigten.

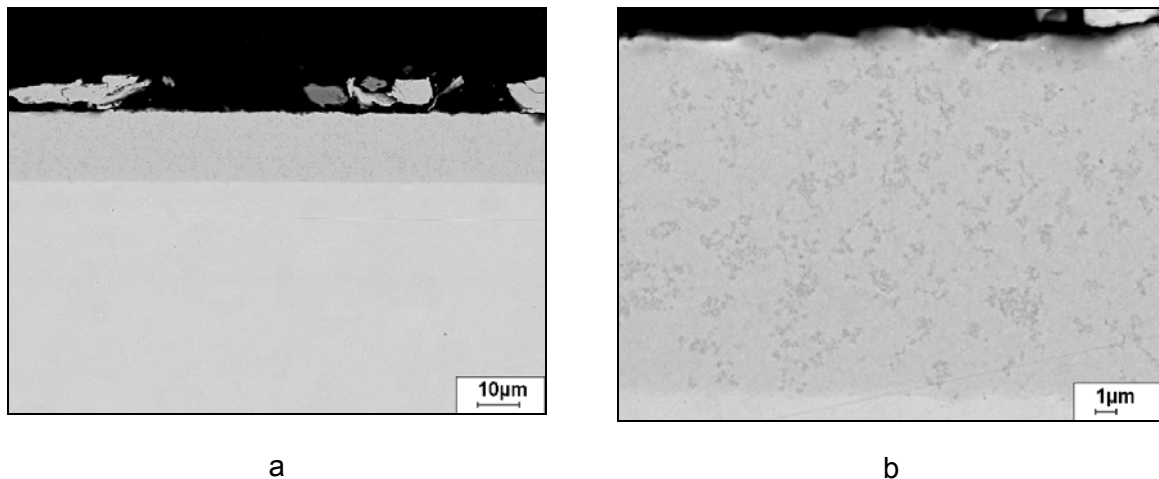


Abbildung 3.2.3: Querschliff der Nickelschicht mit Al_2O_3 -Agglomeraten (Konzentration im Elektrolyten 10 g/l; $i = 5 \text{ A/dm}^2$; $\text{pH} = 3,4$; Vordispersieren bei 34000 U/min, 10 min) unter Zugabe von 0,15 g/l Fluortensid zum Elektrolyten, Dispersieren während der Abscheidung bei 12000 U/min

Die zweite Aufgabe, die sich stellte, war die Stabilisierung der Nanopartikel im Elektrolyten. Dazu wurden unterschiedliche Tenside, auf die in dieser Arbeit nicht im einzelnen eingegangen wird, auf ihre Eignung getestet. Es war leider nicht ausreichend, nur mittels eines Tensids das Nanopulver im Elektrolyten zu stabilisieren. Es mussten zusätzliche mechanische

Verfahren wie Dispergieren und Ultraschall angewendet werden, um eine Homogenisierung des Nanopulvers im galvanischen Elektrolyten zu erreichen. Eine Abscheidung ohne mechanische Vorbehandlung würde den Einbau von sehr großen Agglomeraten in die Metallschicht begünstigen. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mittels mechanischen Dispergierens bzw. der Ultraschallanwendung der Elektrolyt ausreichend gut homogenisiert werden kann. Die Agglomeratgröße im Elektrolyten nimmt jedoch mit der Zeit wieder zu. Die Ultraschall-Behandlung ermöglichte eine leichte Verbesserung des Deagglomerationsverhaltens. Ebenfalls bewirkte der Einsatz von Hydropalat als Dispergierhilfe eine gewisse Stabilisierung des galvanischen Ni-Elektrolyten, zumindest innerhalb einer Stunde. In diesem Zeitraum ist eine galvanische Mitabscheidung durchaus machbar, da die Gesamtdicke der abzuschheidenden Schicht selten 100 μm übersteigt. Allerdings ist unter diesen Voraussetzungen ein homogener Einbau von Primärpartikeln eventuell nicht möglich, da schon das Nanopulver in reinem Wasser inhomogen ist.

3.3 Verhalten von Aluminiumnitrid-Nanopulver im Nickelsulfamat-Elektrolyten

Die in der Literatur beschriebenen Experimente wurden größtenteils mit oxidischen Nanopulvern durchgeführt. Da jedoch die galvanische Mitabscheidung zum Teil von der Wechselwirkung der Pulverart mit den Badkomponenten abhängt, war es von großem Interesse, eine andere Pulverart, in diesem Fall ein nitridisches Pulver zu testen. Dabei handelt es sich um AlN der Fa. Plasmachem mit der Primärpartikelgröße von 5-200 nm. Im Vergleich zu den eingesetzten oxidischen Nanopulvern, die eine weiße Färbung haben, ist AlN grau. Die angesetzten Lösungen sind dadurch wesentlich weniger transparent als vergleichbare mit oxidischen Nanopulvern.

Aus Gründen der Stabilität eines galvanischen Elektrolyten mit Nanopulver-Zusatz ist es von großem Interesse, die eingesetzte Pulvermenge möglichst klein zu halten. Aus den eigenen Voruntersuchungen mit Aluminiumoxid-Nanopulver wurde geschlussfolgert, dass die hohen Konzentrationen, die z. T. aus den in der Literatur vorgegebenen Arbeiten eingesetzt werden, keine Verbesserungen der Ergebnisse bewirkt haben. Im Gegenteil, der größte Teil des Pulvers bleibt als Sediment ohne Einfluss, verschiebt jedoch den pH-Wert des Elektrolyten, da das Pulver noch Reste der Precursor-Substanzen auf der Oberfläche der Partikel aufweist, die entweder sauer oder alkalisch sein können. Zudem wurde bei höheren Pulverkonzentrationen eine Verschiebung der Arbeitsstromdichte in Richtung höherer Stromdichten beobachtet. Eine hohe Pulverkonzentration würde in den folgenden Untersuchungen die Anwendung der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) unmöglich machen, da die Trübung extrem zunimmt und somit das Durchdringen des Laser-Strahls durch die gesamte Küvette nicht mehr gewährleistet wäre. Hier erhält man Mehrfachstreuungen, die eine kleinere Partikelgröße vortäuschen würden.

Bei den weiteren Experimenten wurden Pulverkonzentrationen von 0,1; 0,5 und 1,0 g/l verwendet, wobei die meisten Experimente mit 0,1 g/l AlN durchgeführt wurden, um die Agglomeratgröße im Elektrolyten mittels PCS bestimmen zu können. Bei höheren Pulverkonzentrationen wurden ebenfalls Messdaten erzielt, die allerdings aus oben erwähnten Gründen

nicht unbedingt korrekt sein müssen. Diese Daten sollten gerade deshalb mit Vorsicht betrachtet werden, weil sie nach entsprechenden Vorbehandlungen günstigere Partikelverteilungen anzuzeigen scheinen. Sie wurden allerdings verwendet, da eine Bestätigung der Partikelgröße mittels anderer Verfahren momentan nicht möglich ist.

3.3.1 Systematische Untersuchungen des Pulvereinbaus bzw. der Pulververteilung unter Zuhilfenahme von Mikrosonden- / Auger-Analysen

Die Elementbestimmung mittels Mikrosonde erwies sich als eine zuverlässige Analysemöglichkeit zur Bestimmung der eingebauten Pulvermengen mit relativ begrenztem Aufwand. Dazu wurde der Partikelgehalt in der Oberfläche der Probe sowie in deren Querschliff bestimmt. Fernerhin wurde nur der Querschliff analysiert, da aus den Oberflächenwerten nicht unbedingt Rückschlüsse auf den Einbau der Partikel in die Metallmatrix gezogen werden können. Es könnte sich bei den Oberflächensignalen auch um angelagerte Partikel handeln, was zu falschen Schlussfolgerungen in der Deutung der Ergebnisse bezüglich der eingebauten Pulvermenge führen könnte. Da die Inkorporation der Nanopartikel in die Nickelmatrix größtenteils in Form von Agglomeraten erfolgt, können diese bei guter Verteilung leicht gefunden werden. Dies erleichtert in der Auger-Analyse eine Detektion und den eindeutigen Nachweis ihrer Partikel in nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung.

3.3.2 Experimente unter Variation der Tenside bzw. der mechanischen Elektrolyt-Vorbehandlung

Die ersten Experimente sollten der Ermittlung des Pulvereinbaus unter Verwendung unterschiedlicher Tenside bzw. unterschiedlicher mechanischer Behandlung vor und während der Abscheidung dienen. Bei der Dispergierhilfe Hydropalat wurde zuerst noch kein zusätzliches Tensid hinzugefügt, was allerdings erforderlich ist, da sonst nur sehr poröse Schichten gewonnen werden. In Zukunft wird Hydropalat nur in Kombination mit dem Fluortensid verwendet werden. Das Bad wurde bei 52°C betrieben, die Stromdichten betragen 3 bzw. 5 A/dm², und die Abscheidungszeit betrug eine Stunde. Die Proben wurden im Querschliff vermessen. Die Untersuchungen fanden mit 0,1 g/l AIN statt. Die Ergebnisse sind in der Übersichtstabelle 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Gemessener Al-Einbau in die Nickel-Schicht unter Variation der mechanische Behandlung vor und während der Abscheidung sowie der Stromdichte

Tensidart	Probenbezeichnung	Mechanische Behandlung des Elektrolyten	Arbeitsbedingungen während der Abscheidung	Gemessener Al-Einbau in Gew.-%
2 ml/l Hydropalat	Probe 2	Vordispersieren 20000 U/min, 3 min	Während der Abscheidung nur rühren, Stufe 6 $i = 3 \text{ A/dm}^2$	0,12; 0,03; 0,08; 0,47; 0,05 durchschnittl. 0,150
2 ml/l Hydropalat	Probe 3	Vordispersieren 20000 U/min, 3 min	Während der Abscheidung nur rühren, Stufe 6 $i = 5 \text{ A/dm}^2$	0,30; 0,04; 0,10; 0,03; 0,04 durchschnittl. 0,102
2 ml/l Hydropalat	Probe 4	Vordispersieren 20000 U/min, 3 min	Während der Abscheidung dispersieren bei 20000 U/min $i = 5 \text{ A/dm}^2$	0,07; 0,08; 0,11; 0,06, 0,07 durchschnittl. 0,078
2 ml/l Hydropalat + 0,15 g/l Fluortensid	Probe 5	Vordispersieren 20000 U/min, 3 min	Während der Abscheidung dispersieren bei 20000 U/min $i = 5 \text{ A/dm}^2$	0,04; 0,04; 0,01; 0,03; 0,02 durchschnittl. 0,028
0,5 g/l Lanette E	Probe 1a	Vordispersieren 20000 U/min, 3 min	Während der Abscheidung nur rühren, Stufe 6 $i = 3 \text{ A/dm}^2$	0,01; 0,00; 0,02; 0,02; 0,02 durchschnittl. 0,014
0,5 g/l Lanette E	Probe 2a	Vordispersieren 20000 U/min, 3 min	Während der Abscheidung nur rühren, Stufe 6 $i = 5 \text{ A/dm}^2$	0,00; 0,01; 0,01, 0,00; 0,01 durchschnittl. 0,008
0,5 g/l Lanette E	Probe 3a	Vordispersieren 20000 U/min, 3 min	Während der Abscheidung dispersieren bei 20000 U/min $i = 5 \text{ A/dm}^2$	0,01; 0,00; 0,01; 0,00; 0,01 durchschnittl. 0,006

Die Tabelle beweist, dass die mechanische Behandlung während der Abscheidung einen großen Einfluss auf den Partikeleinbau ausübt. Die Dauerdispersierung, die eventuell zu kleineren Agglomeraten während der Abscheidung führen sollte, ist ungünstig für den Partikeleinbau in die Schicht. Höchstwahrscheinlich war die Verweildauer der Partikel auf der Probenoberfläche zu gering, um umwachsen zu werden. Die niedrigere Stromdichte von 3 A/dm^2 führte im Falle beider Tenside zu einem höheren Pulveranteil in der Nickelmatrix. Das Hinzufügen des Fluortensids zum Hydropalat schränkt den Pulvereinbau ein. Leider darf in diesem Fall nicht auf ein zusätzliches Tensid verzichtet werden, da es sonst zu Nickelschichten mit vielen Poren kommt. Eventuell existieren bessere Tenside, die in Kombination mit Hydropalat die Mitabscheidung des Nanopulvers begünstigen würden. Diesen Kombinationen muss noch nachgegangen werden.

Versuche zur Wirkung von „Lanette E“ führten nur zu einem wesentlich geringeren Nanopulvereinbau in die Metallmatrix.

3.3.3 Systematische Experimente unter Variation der AlN-Pulvermenge, des Tensids und der mechanischen Vorbehandlung der Elektrolyte

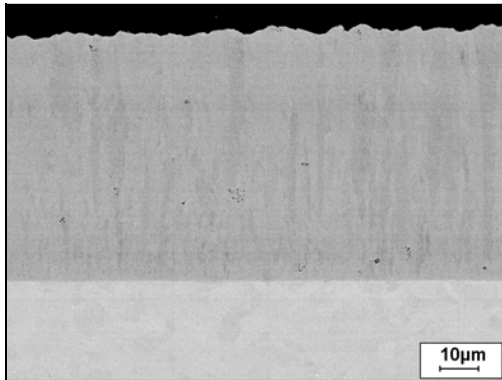
Die vorangegangenen Untersuchungen stellten interessante Aspekte im Verhalten der Nanopartikel während der mechanischen Vorbehandlung (ersichtlich aus den PCS-Messungen) und der Dispersionsabscheidung dar. Der Pulvergehalt von 0,1 g/l ist zwar für die PCS-Untersuchungen optimal, jedoch nicht für eine ausreichende Menge an Pulver in der Metallmatrix selbst. In den unter den genannten Bedingungen abgeschiedenen Schichten existieren große Bereiche, die überhaupt keine Partikel aufweisen. Dies führt zu Schwierigkeiten bei Hochauflösungsuntersuchungen im FE-REM bzw. im TEM, da man eventuell Bereiche herauspräpariert, die keinerlei Partikel enthalten.

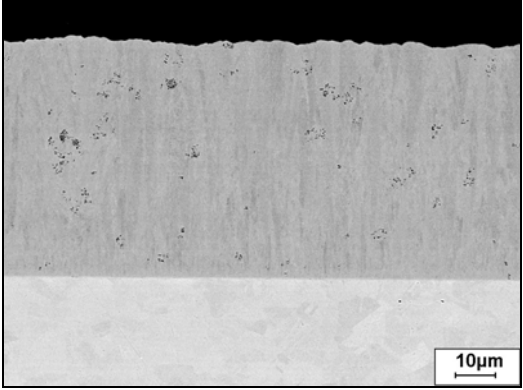
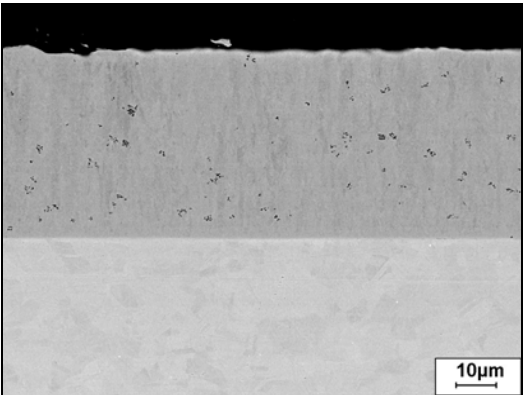
Es wurde angenommen, dass es eine optimale Pulverkonzentration im Elektrolyten geben sollte, aus der sich ein Maximum des Einbaus in abgeschiedene Schichten ergibt. Es wurde erwartet, dass dieses immer noch unter den in der Literatur beschriebenen Pulverkonzentrationen [6] liegt. Um diese Zusammenhänge zu studieren, sind systematische Experimente erforderlich, die zunächst in größeren Schritten den Pulvereinbau in die metallische Schicht beobachten. Dazu wurden Elektrolyte mit 0,1 g/l, 0,5 g/l und 1 g/l AlN-Nanopulver angesetzt, unter gewissen weiter unten beschriebenen Bedingungen mechanisch vorbehandelt und für eine anschließende galvanische Abscheidung verwendet. Die auf diese Weise gewonnenen Schichten werden systematisch mittels Mikrosonde, REM und falls interessant mittels TEM untersucht. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Ergebnisse tabellarisch zusammengefasst. Das Fragezeichen bei der Agglomeratgröße im Elektrolyten hängt mit der Erfassung der korrekten Agglomeratgröße durch den Laser in konzentrierten Elektrolyten zusammen. Die Stromdichte wurde auf 3,5 A/dm² erhöht, da diese Stromdichte ein optimales optisches Schichtaussehen unter den beschriebenen Badbedingungen liefert.

Die erzeugten REM-Bilder weisen deutlich einen höheren Pulvereinbau zugunsten von 0,5 g/l AlN-Nanopulvereinwage auf. Die Agglomerate sind zum Teil recht groß, liegen jedoch mehr oder weniger gut verteilt vor. Die Abstände zwischen den Agglomeraten sind wesentlich geringer im Vergleich zu 0,1 g/l AlN-Konzentration. Der Pulvereinbau findet über die Schichtdicke gemittelt gleichmäßig statt, was bei 0,1 g/l Pulverkonzentration auf Grund des geringen Pulveranteils nicht der Fall ist.

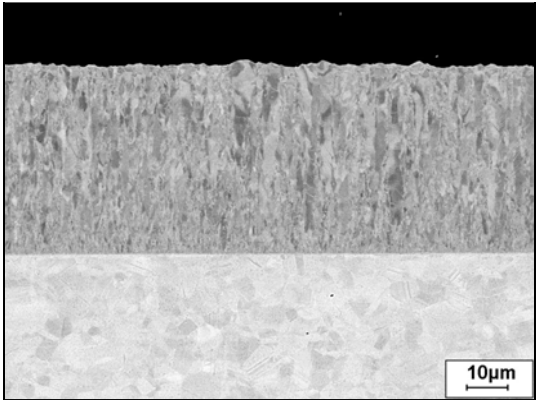
Die zusammengefassten Tabellen sollen einem besseren Überblick dienen.

Tabelle 3.3 Übersicht über Elektrolytzusammensetzung, mechanische Vorbehandlung, Abscheidungsbedingungen und den gemessenen Al-Gehalt der Schicht sowie die Verteilung der Nanopartikel in der Schicht

Elektrolyt-zusammensetzung	Mechanische Vorbehandlung	Agglomeratgröße im Elektrolyten nach der letzten Vorbehandlung (20000 U/min, 3 min)	Abscheidungsbedingungen	Gemessener Al-Gehalt der Schicht in Gew.-%	Entsprechende REM-Abbildung
Nickelstandard-Elektrolyt mit 0,15 g/l Fluortensid + 0,2 ml/l Hydropalat+ 0,1 g/l AlN	34000 U/min, 10 min + 20000 U/min, 30 min; nach 20 Stunden dispergieren bei 20000 U/min, 3 min	1,28 – 5,54 µm	i = 3,5 A/dm ² T = 52°C pH = 3,3-3,5 t = 1,5 h rühren, Stufe 6	0,03; 0,01; 0,04; 0,02, 0,09; 0,02; 0,02; 0,09; 0,04 durchschnittl.: 0,04	 <p>wenige Agglomeratanhäufungen in Abständen von 10-40 µm</p>

<p>Nickelstandard-Elektrolyt mit 0,15 g/l Fluortensid + 0,2 ml/l Hydropalat+ 0,5 g/l AlN</p>	<p>34000 U/min, 10 min + 20000 U/min, 30 min; nach 20 Stunden dispergieren bei 20000 U/min, 3 min</p>	<p>0,49-1,83 µm (?) eventuell noch an der Grenze der Messmöglichkeit</p>	<p>$i = 3,5 \text{ A/dm}^2$ $T = 52^\circ\text{C}$ $\text{pH} = 3,3-3,5$ $t = 1,5 \text{ h}$ rühren, Stufe 6</p>	<p>0,23; 0,19; 0,28; 0,30; 0,46; 0,19; 0,15; 0,21; 0,25 durchschnittl.: 0,22</p>	 <p>wesentlich mehr Agglomerate in guter Verteilung, auch Agglomeratanhäufungen</p>
<p>Nickelstandard-Elektrolyt mit 0,15 g/l Fluortensid + 0,2 ml/l Hydropalat+ 1,0 g/l AlN</p>	<p>34000 U/min, 10 min + 20000 U/min, 30 min; nach 20 Stunden dispergieren bei 20000 U/min, 3 min</p>	<p>Zu hohe Konzentration, Messung nicht möglich</p>	<p>$i = 3,5 \text{ A/dm}^2$ $T = 52^\circ\text{C}$ $\text{pH} = 3,3-3,5$ $t = 1,5 \text{ h}$ rühren, Stufe 6</p>	<p>0,06; 0,15; 0,10; 0,11; 0,08; 0,07; 0,09; 0,34; 0,10; 0,11 durchschnittl.: 0,10</p>	 <p>abnehmende Agglomerathäufigkeit</p>

Grundlegende Untersuchungen zur Mitabscheidung von Nanopulvern unter Variation der Elektrolytzusammensetzung bzw. der Pulverkonzentration

<p>Nickelstandard-Elektrolyt mit 0,5 g/l Lanette E</p>	<p>34000 U/min, 10 min + 20000 U/min, 30 min; nach 20 Stunden dispergieren bei 20000 U/min, 3 min</p>	<p>Die Agglomeratgröße konnte leider auf Grund der Ausflockung von Lanette E bei Raumtemperatur nicht bestimmt werden</p>	<p>$i = 3,5 \text{ A/dm}^2$ $T = 52^\circ\text{C}$ $\text{pH} = 3,3-3,5$ $t = 1,5 \text{ h}$ rühren, Stufe 6</p>		 <p>keine Agglomerate sichtbar, eventuell kaum Einbau von Partikeln in die Matrix</p>
--	---	---	--	--	--

Wird das Schichtaussehen systematisch bei unterschiedlicher mechanischer Vorbehandlung verglichen, so fällt auf, dass die Ultraschall-Behandlung zwar keinen negativen Einfluss auf das Agglomerationsverhalten hat, jedoch unter den verwendeten Abscheidungsparametern keinen ausschlaggebenden Effekt auf den Pulvereinbau zeigt.

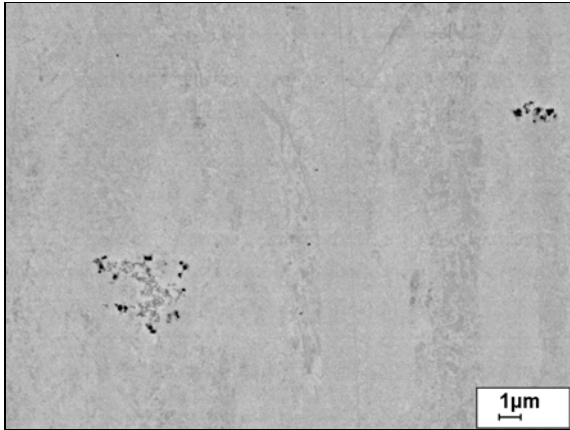


Abbildung 3.3.1: 0,1 g/l AlN ohne Ultraschall-Behandlung

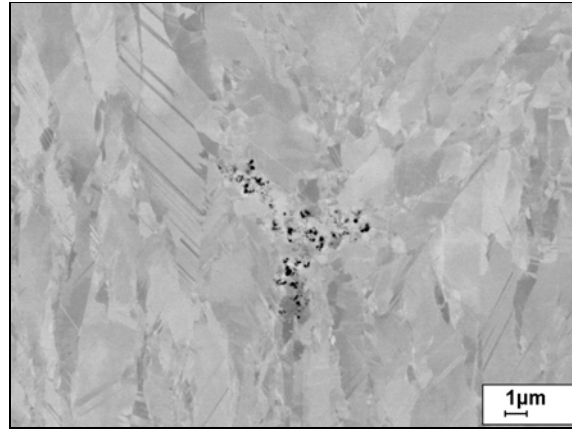
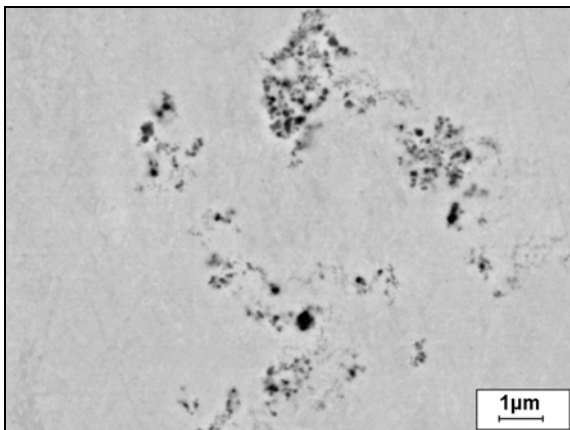
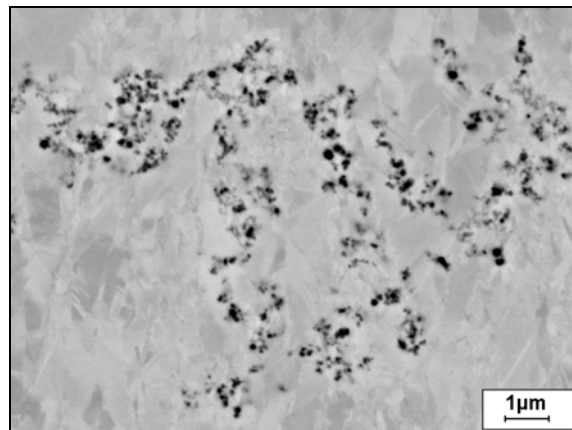


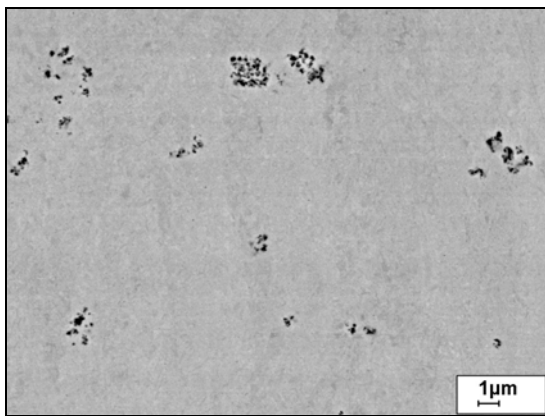
Abbildung 3.3.2: 0,1 g/l AlN mit Ultraschall-Behandlung



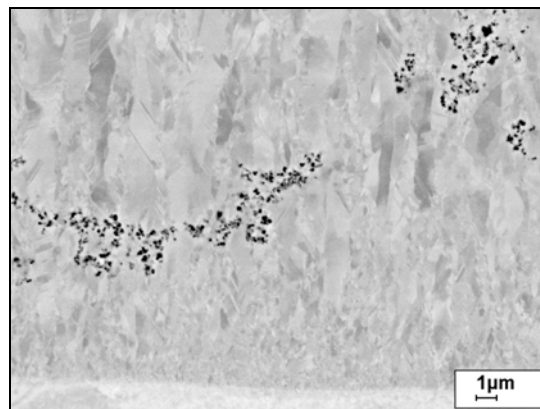
**Abbildung 3.3.3: 0,5 g/l AlN ohne Ultraschall -
Behandlung**



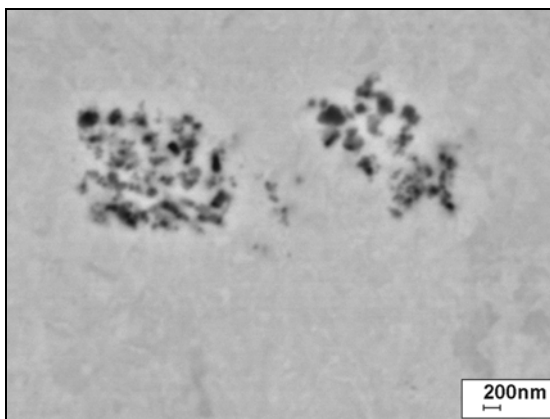
**Abbildung 3.3.4: 0,5 g/l AlN mit Ultraschall -
Behandlung**



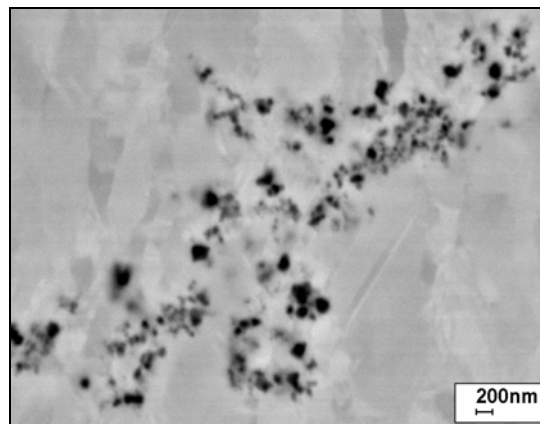
a



a



b



b

Abbildung 3.3.5 a und b: 1,0 g/l AlN ohne Ultraschall-Behandlung

Abbildung 3.3.6 a und b: 1,0 g/l AlN mit Ultraschall-Behandlung

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass ein erfolgreicher Einbau von AlN in die Nickel-Matrix gegeben ist. Im Falle mit AlN wurde nachgewiesen, dass ein Optimum an Nanopulverkonzentration existieren müsste, das den Einbau in die Metallmatrix begünstigt. Es sollen Experimente durchgeführt werden, die den Bereich zwischen 0,1 und 0,5 g/l sowie zwischen 0,5 und 1 g/l genauer abdecken. Den Kombinationen von Hydropalat mit anderen geeigneten Tensiden müsste intensiver nachgegangen werden. Die weiteren Untersuchungen sollten sich mit der Homogenisierung des Pulvereinbaus in die Metallmatrices beschäftigen, was z. B. die Ermittlung von mechanischen Eigenschaften der Dispersionschichten mit eingelagerten Nanopartikeln ermöglichen würde. Die Variation der Arbeitsparameter wie Temperatur, pH-Wert, Stromdichte des galvanischen Elektrolyten auf den Partikeleinbau ist ebenfalls von Interesse.

4 Serienuntersuchungen zum AlN-Einbau in die Nickelmatrix in Abhängigkeit von der Pulverkonzentration im galvanischen Elektrolyten sowie deren Auswirkung auf die Härte der Schichten

Die in den Kapiteln zuvor beschriebenen Erkenntnisse zum Verhalten des AlN-Nanopulvers eröffnen größere Möglichkeiten der Pulverhandhabung in dem galvanischen Nickelsulfamat-Elektrolyten. Aus diesem Grund sind tiefer gehende Untersuchungen von großer Bedeutung. Die im Anschluss an die durchgeführten Vorversuche erfolgten Experimente befassen sich mit Fragestellungen zum Sedimentationsverhalten für unterschiedliche AlN-Konzentrationen im Nickelsulfamat-Elektrolyten.

4.1 Versuche zum Sedimentationsverhalten von AlN im galvanischen Nickelsulfamat-Elektrolyten

Um den Einfluss der Konzentration an Nanopulver im galvanischen Elektrolyten auf den Einbau des Pulvers in die metallische Schicht zu charakterisieren, wurden photometrische Messungen an den Elektrolyten vorgenommen. Dazu wurde ein Elektrolyt folgender Zusammensetzung angesetzt:

410 ml/l Nickelsulfamat-Lösung (76 g/l Ni²⁺-Ionen)

35 g/l Borsäure

0,15 g/l Fluortensid FT 248 (Fa. BASF)

0,2 ml/l Hydropalat (Fa. Cognis)

T = 52°C

pH – Wert: 3,3 - 3,5

lösliche Nickelanode

Der Elektrolyt wurde auf 10 Messkolben aufgeteilt, die jeweils 500 ml Elektrolyt enthielten. Diesen Lösungen wurden unterschiedliche Pulvermengen in 10er-Schritten hinzugefügt. Somit betrug die Pulverkonzentration in den jeweiligen Elektrolyten 0,1 – 1,0 g/l. Vor der Messung mittels Photometer (Fa. Lange) wurden die einzelnen Elektrolyt-Lösungen mittels Dispergierstab bei 39000 U/min 5 min, 19000 U/min 5 min dispergiert und 3 Minuten dem Ultraschall in einem Ultraschallbad ausgesetzt. Anschließend wurde eine Probe entnommen und bei einer Wellenlänge von 340 nm alle 30 Sekunden in einem Zeitrahmen von 2 Stunden vermessen. Bei der Referenzprobe handelte es sich um den gleichen Elektrolyten jedoch ohne Nanopulver-Zusatz.

Die vier durchgeführten Serien weisen zum Teil unterschiedliches Sedimentationsverhalten auf. Dieses ist unter anderem auf die Inhomogenität des Nanopulvers selbst sowie eventuell auf geringe Unterschiede bei der Arbeitsweise des Dispergierstabes zurückzuführen.

Serienuntersuchungen zum AlN-Einbau in die Nickelmatrix in Abhängigkeit von der Pulverkonzentration im galvanischen Elektrolyten sowie deren Auswirkung auf die Härte der Schichten

Die gewonnenen Ergebnisse sind in den Grafiken 4.1.1 – 4.1.4 zusammengefasst.

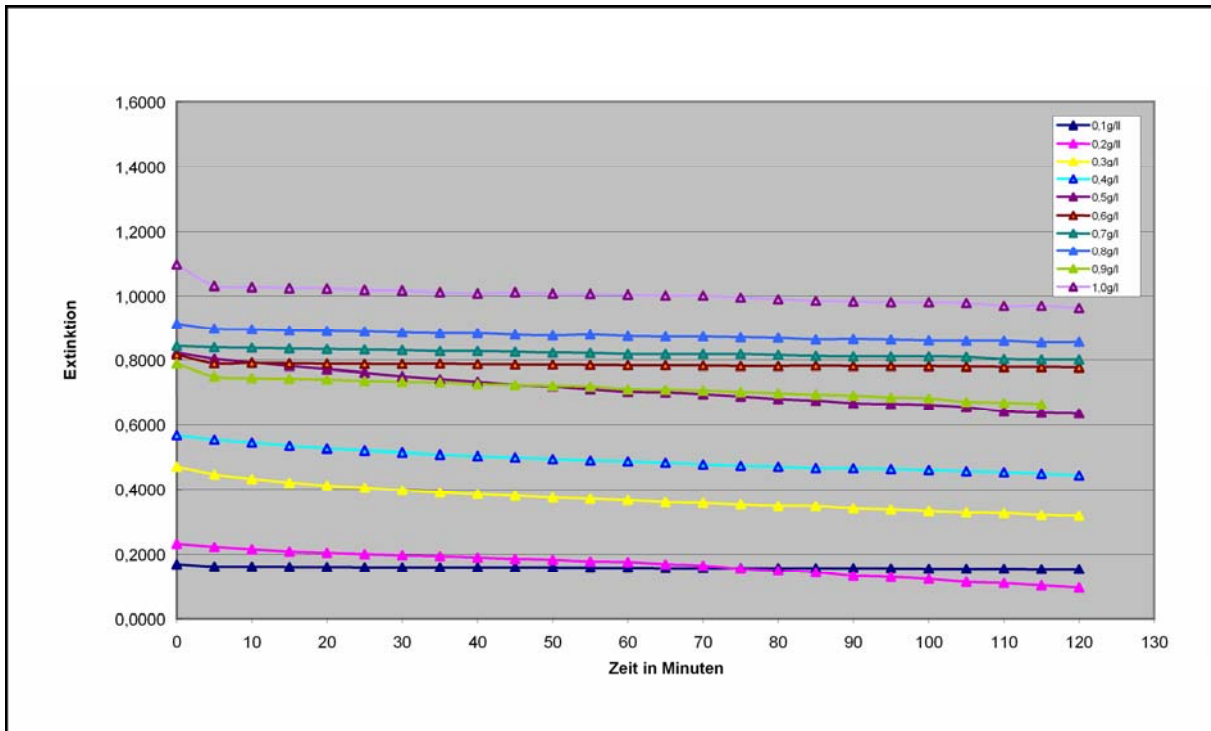


Abbildung 4.1.1: Sedimentationsverhalten von 0,1g/l - 1,0g/l AlN-Nanopulver im galvanischen Nickelsulfamat-Elektrolyten, pH-Wert 3,3 - 3,5, Serie 1

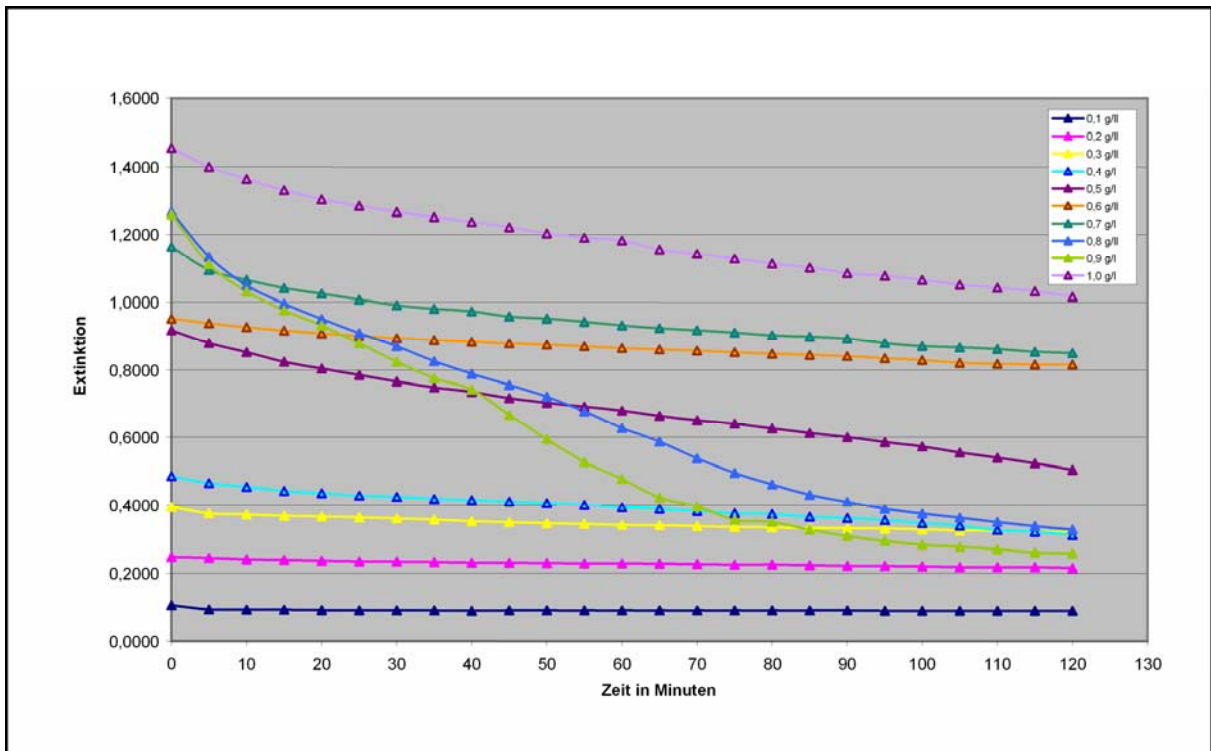


Abbildung 4.1.2: Sedimentationsverhalten von 0,1g/l - 1,0g/l AlN-Nanopulver im galvanischen Nickelsulfamat-Elektrolyten, pH-Wert 3,3 - 3,5, Serie 2

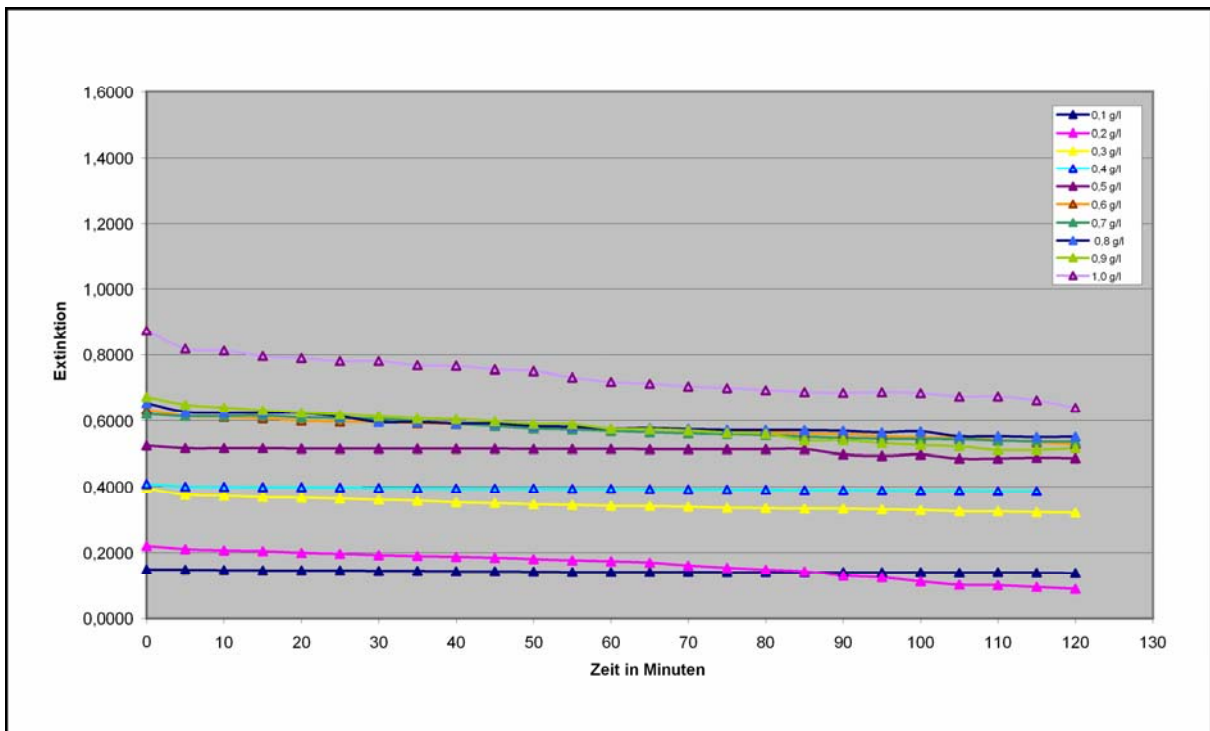


Abbildung 4.1.3: Sedimentationsverhalten von 0,1g/l - 1,0g/l AIN-Nanopulver im galvanischen Nickelsulfamat-Elektrolyten, pH-Wert 3,3 - 3,5, Serie 3

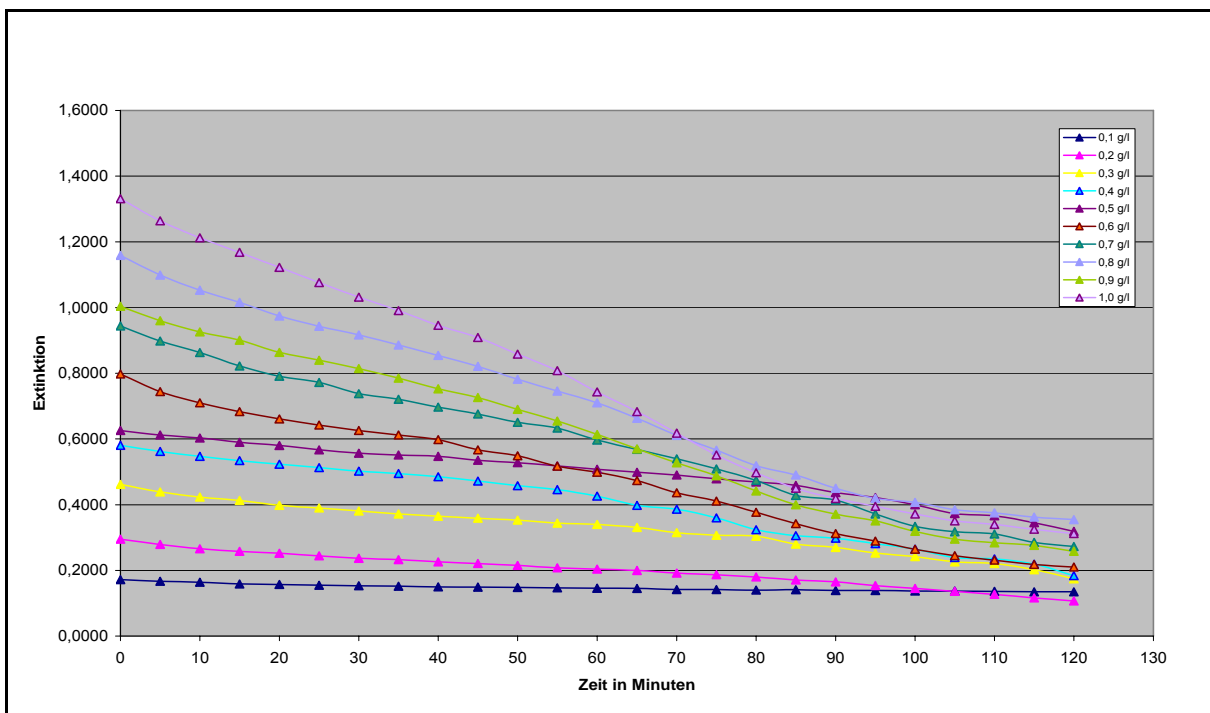


Abbildung 4.1.4: Sedimentationsverhalten von 0,1g/l - 1,0g/l AIN-Nanopulver im galvanischen Nickelsulfamat-Elektrolyten, pH-Wert 3,3 - 3,5, Serie 4

Wie aus den Grafiken ersichtlich wird, weist die Serie 1 eine besondere Stabilität des Pulvers im Elektrolyten im Verlauf von 2 Stunden auf. Es kommt dabei zu keiner rapiden Sedimentation. Analog dazu zeigt die Serie 3 einen ähnlichen Kurvenverlauf, jedoch liegen hier die Extinktionswerte niedriger als bei Serie 1. Im Vergleich dazu zeigt die Serie 2, die sich wiederum eher mit der Serie 4 vergleichen lässt, einen anderen Verlauf. Bei Pulverkonzentrationen oberhalb von 0,4 g/l zeigen die Sedimentationskurven einen zum Teil raschen Abfall der Extinktionswerte bei höheren Pulveranteilen im Elektrolyten (siehe Kurven mit 0,8; 0,9 g/l AlN, Serie 2).

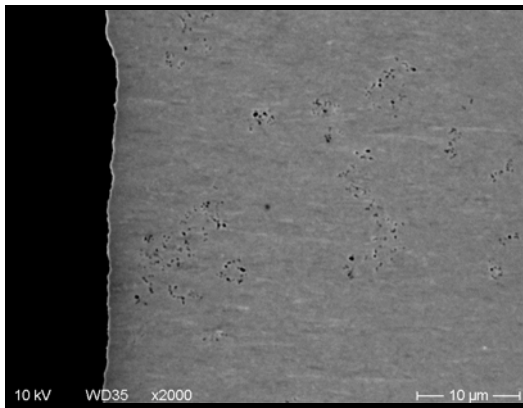
Die Konzentration von 0,5 g/l AlN im Elektrolyten, bei der schon Ergebnisse der Mikrosondenmessung vorliegen (siehe Interner Bericht 41.01.04), scheint bei allen durchgeführten Serien im Optimum zu liegen. Der Kurvenverlauf zeigt keine extremen Abweichungen im Sedimentationsverhalten. Die Extinktionswerte liegen zwischen ca. 0,5 (Serie 3) über 0,6 (Serie 4) und 0,7 (Serie 3) bis 0,9 (Serie 2). Nach 1 Stunde Messzeit liegen sie immer noch zwischen 0,5-0,7 und pendeln sich schließlich auf ca. 0,3-0,6 ein.

4.2 Verteilung des Nanopulvers in der Nickelmatrix

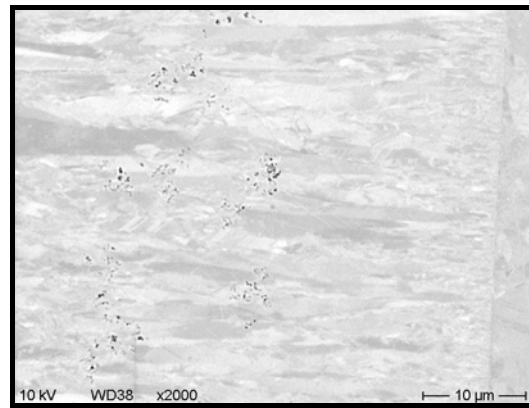
Der erfolgte Einbau von AlN-Nanopulver stellt die Frage nach der Verteilung des Nanopulvers in der Nickelmatrix selbst in Abhängigkeit von der Pulverkonzentration im Elektrolyten. Dazu wurde aus den jeweiligen Elektrolyten eine Schicht auf ein Messing-Substrat unter folgenden Bedingungen abgeschieden:

pH-Wert 3,3-3,5, $T = 52^{\circ}\text{C}$, $i = 3,5 \text{ A/dm}^2$, $t = 2 \text{ h}$

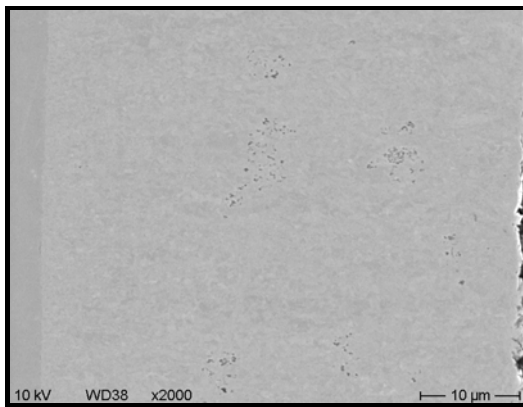
Vorbehandlung: Dispergieren mittels Dispergierstab 39000 U/min 5 min, 19000 U/min 5 min, Ultraschall 3 min. Während der Abscheidung wird der Elektrolyt gerührt (Stufe 5). Anschließend wurden die Proben metallographisch präpariert und im REM untersucht. Die gewonnenen Bilder aus unterschiedlichen Serien werden weiter unten gegenübergestellt.



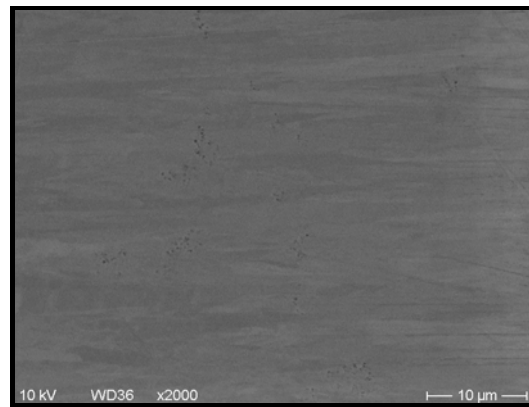
Serie 1



Serie 2



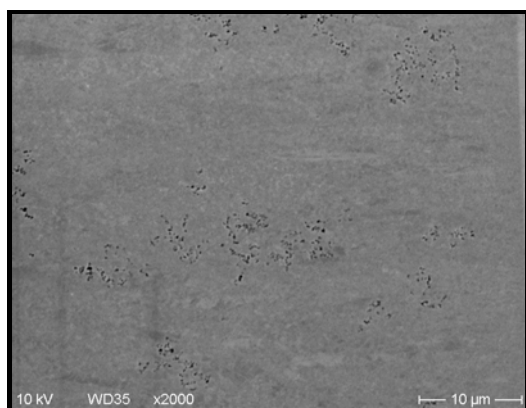
Serie 3



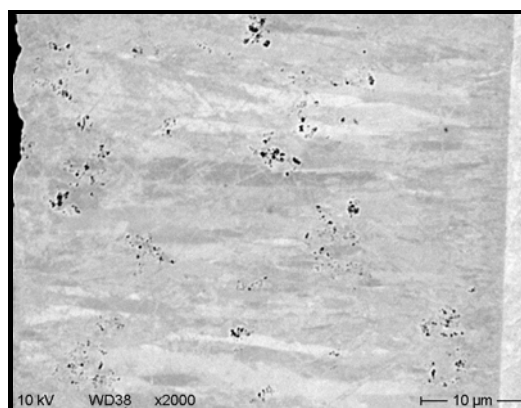
Serie 4

Abbildung 4.2.1: 0,1 g/l AlN im Nickelsulfamat-Elektrolyten (Serie 1-Serie 4), REM-Aufnahmen im Querschliff

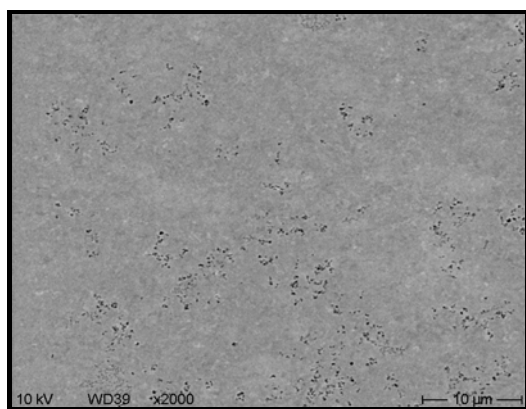
Serienuntersuchungen zum AlN-Einbau in die Nickelmatrix in Abhängigkeit von der Pulverkonzentration im galvanischen Elektrolyten sowie deren Auswirkung auf die Härte der Schichten



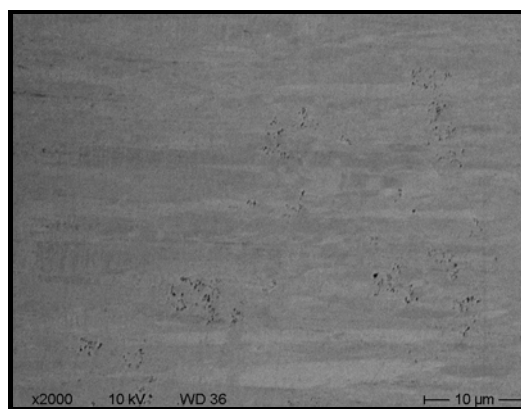
Serie 1



Serie 2

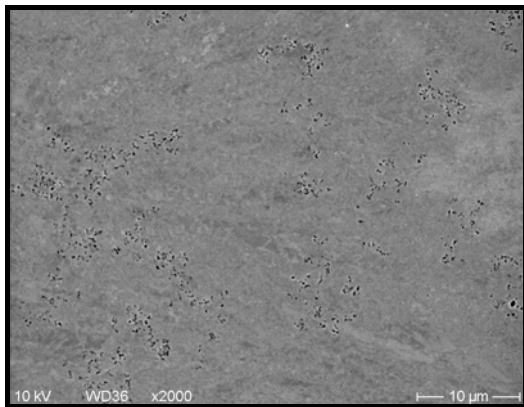


Serie 3

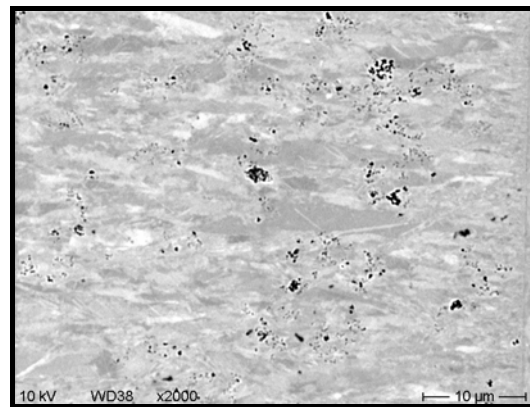


Serie 4

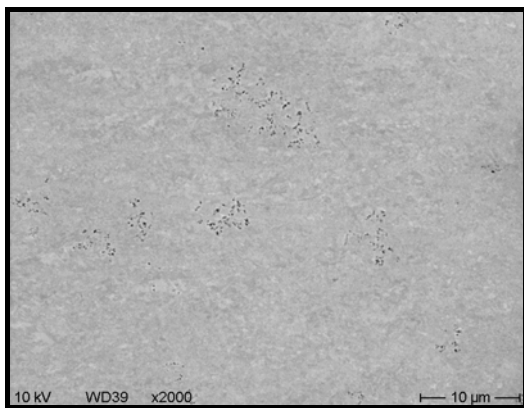
Abbildung 4.2.2: 0,2 g/l AlN im Nickelsulfamat-Elektrolyten (Serie 1-Serie 4), REM-Aufnahmen im Querschliff



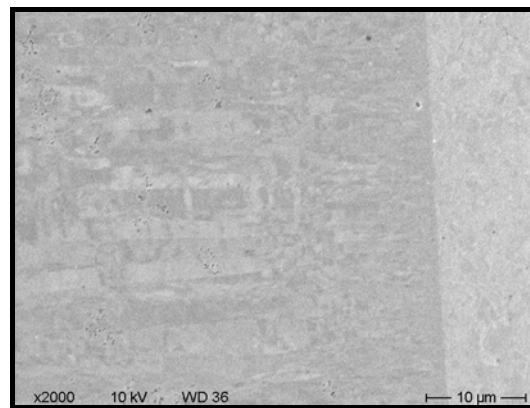
Serie 1



Serie 2



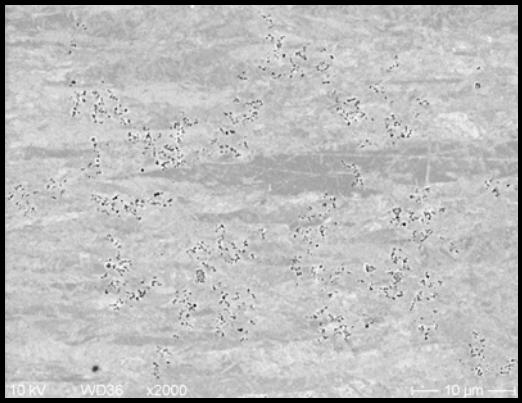
Serie 3



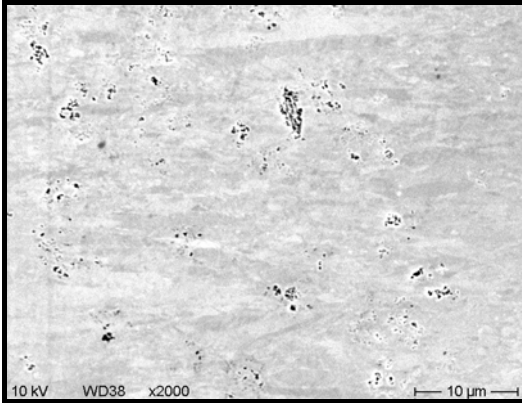
Serie 4

Abbildung 4.2.3: 0,3 g/l AlN im Nickelsulfamat-Elektrolyten (Serie 1-Serie 4), REM-Aufnahmen im Querschliff

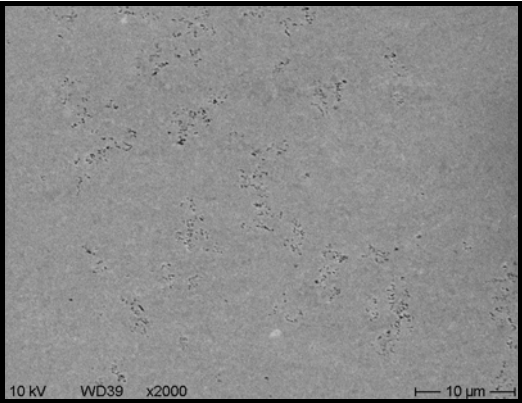
Serienuntersuchungen zum AlN-Einbau in die Nickelmatrix in Abhängigkeit von der Pulverkonzentration im galvanischen Elektrolyten sowie deren Auswirkung auf die Härte der Schichten



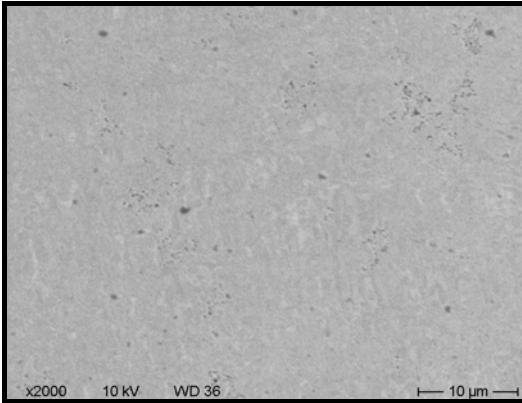
Serie 1



Serie 2



Serie 3

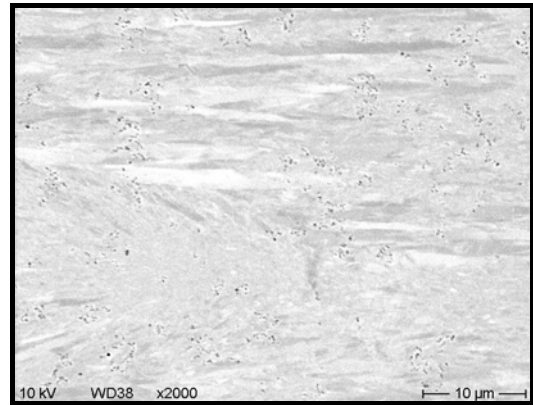


Serie 4

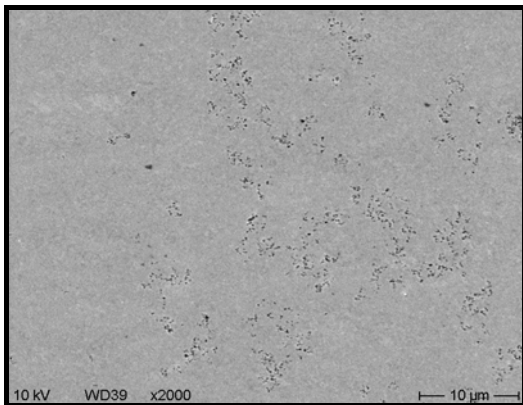
Abbildung 4.2.4: 0,4 g/l AlN im Nickelsulfamat-Elektrolyten (Serie 1-Serie 4), REM-Aufnahmen im Querschliff



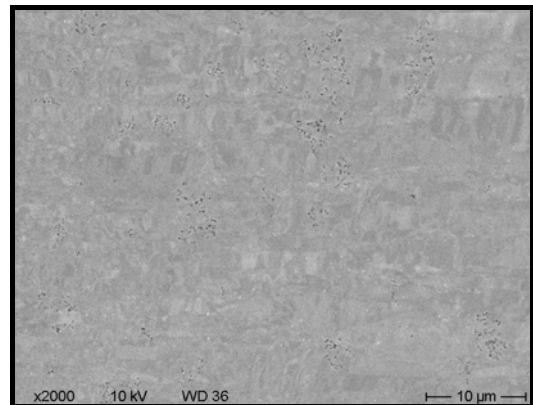
Serie 1



Serie 2



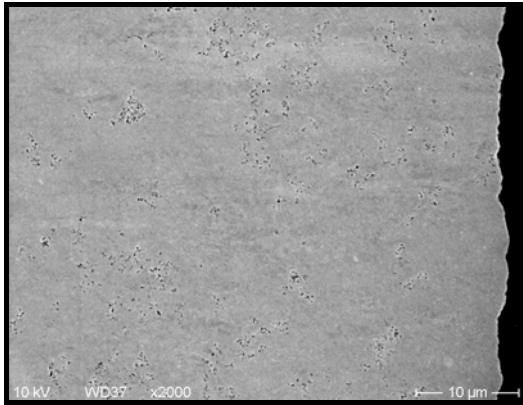
Serie 3



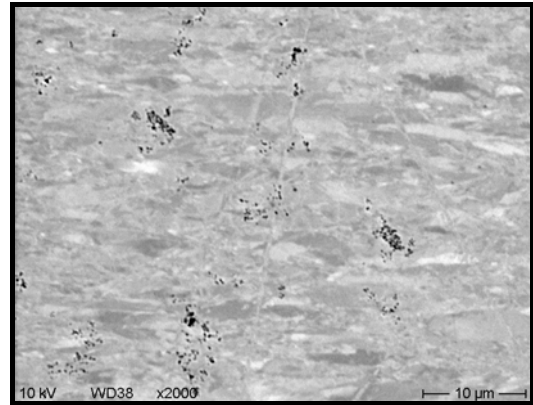
Serie 4

Abbildung 4.2.5: 0,5 g/l AlN im Nickelsulfamat-Elektrolyten (Serie 1-Serie 4), REM- Aufnahmen im Querschliff

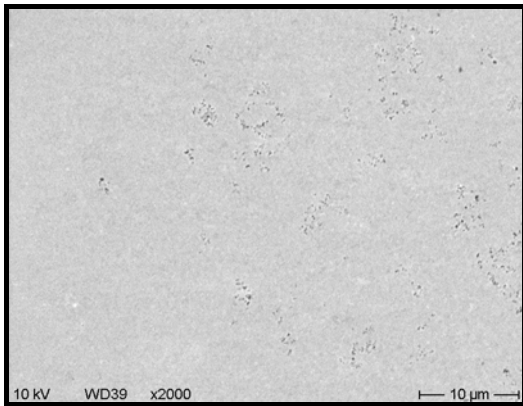
Serienuntersuchungen zum AlN-Einbau in die Nickelmatrix in Abhängigkeit von der Pulverkonzentration im galvanischen Elektrolyten sowie deren Auswirkung auf die Härte der Schichten



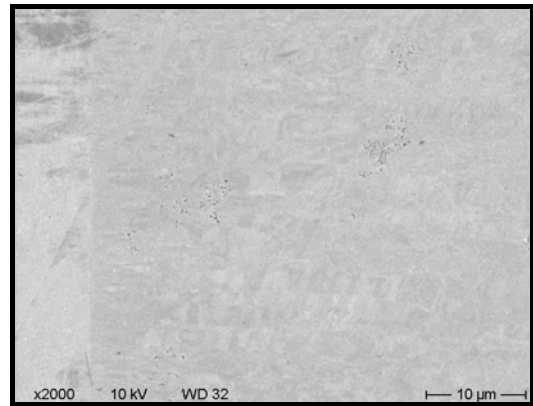
Serie 1



Serie 2



Serie 3

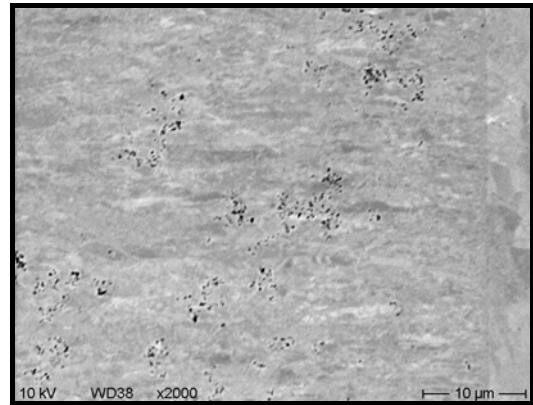


Serie 4

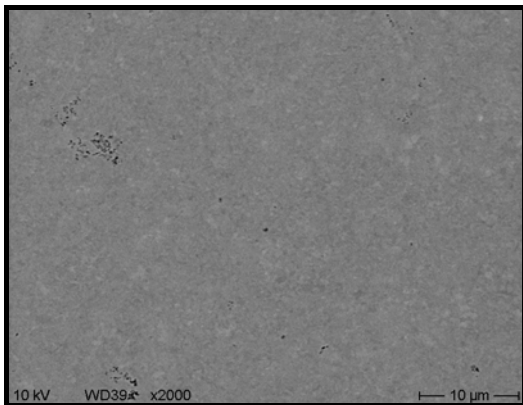
Abbildung 4.2.6: 0,6 g/l AlN im Nickelsulfamat-Elektrolyten (Serie 1-Serie 4), REM-Aufnahmen im Querschliff



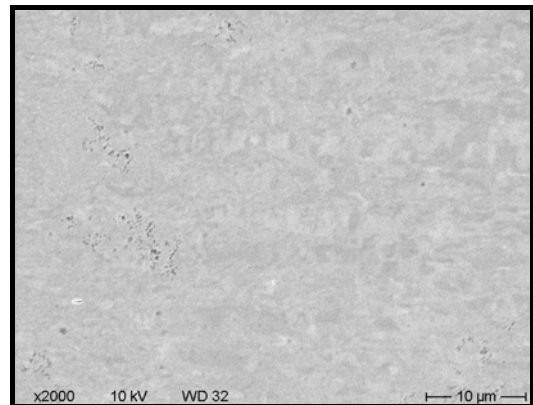
Serie 1



Serie 2



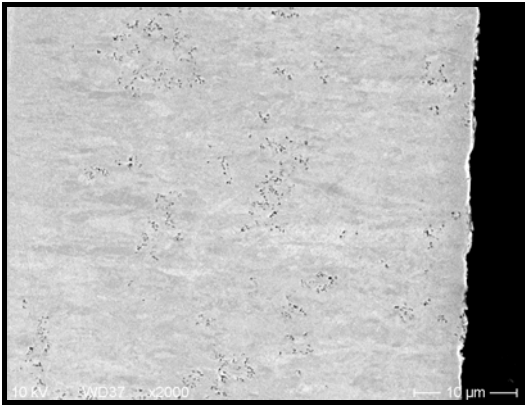
Serie 3



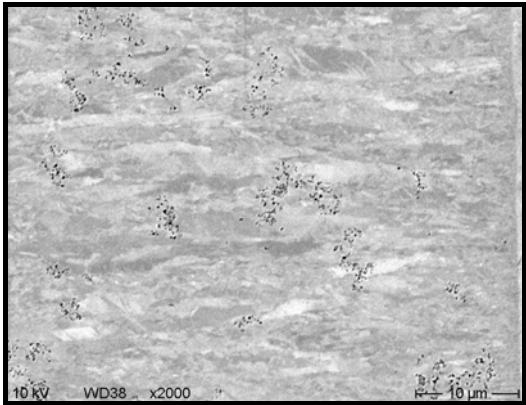
Serie 4

Abbildung 4.2.7: 0,7 g/l AlN im Nickelsulfamat-Elektrolyten (Serie 1-Serie 4), REM-Aufnahmen im Querschliff

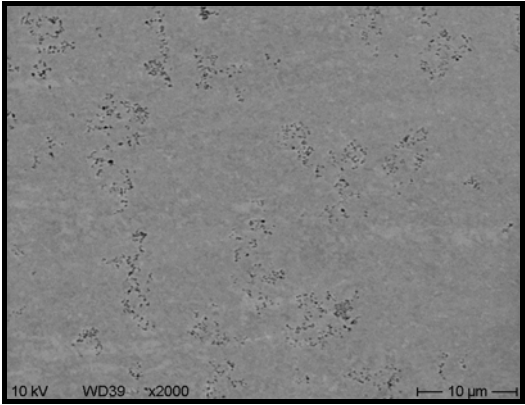
Serienuntersuchungen zum AlN-Einbau in die Nickelmatrix in Abhängigkeit von der Pulverkonzentration im galvanischen Elektrolyten sowie deren Auswirkung auf die Härte der Schichten



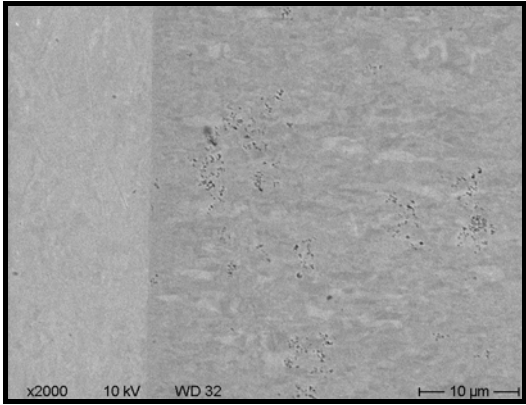
Serie 1



Serie 2

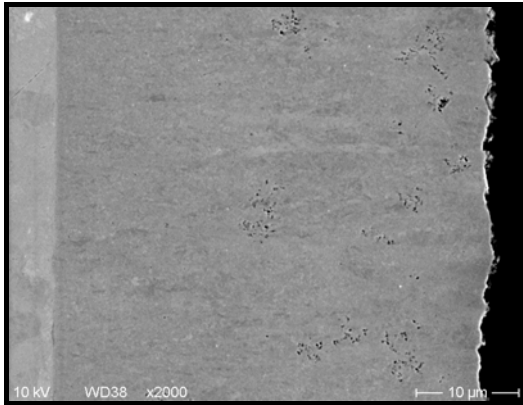


Serie 3

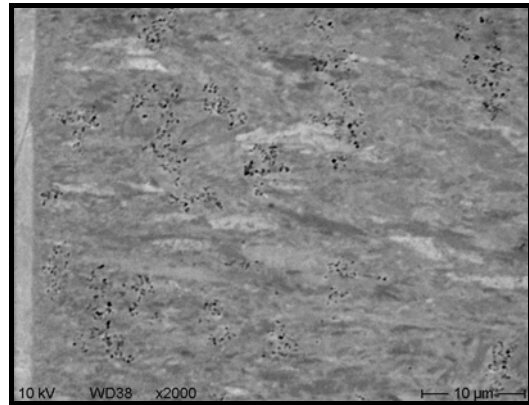


Serie 4

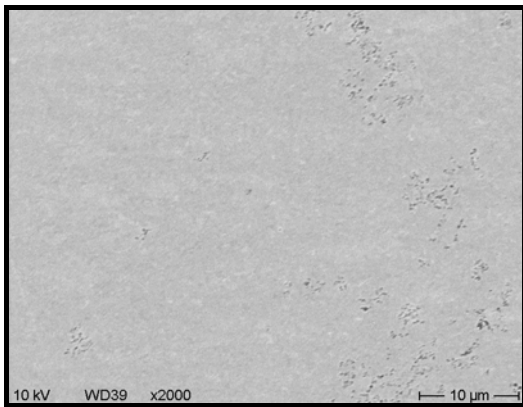
Abbildung 4.2.8: 0,8 g/l AlN im Nickelsulfamat-Elektrolyten (Serie 1-Serie 4), REM-Aufnahmen im Querschliff



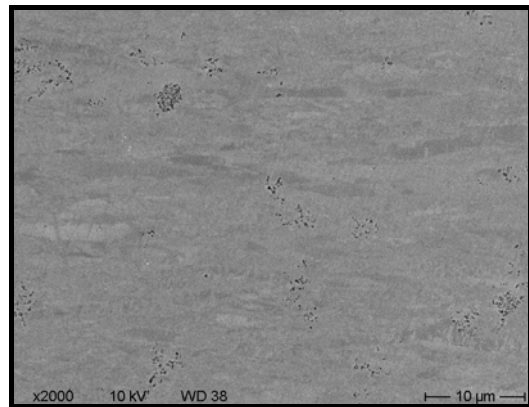
Serie 1



Serie 2



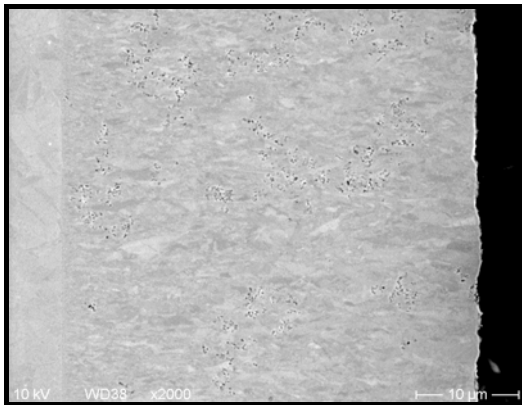
Serie 3



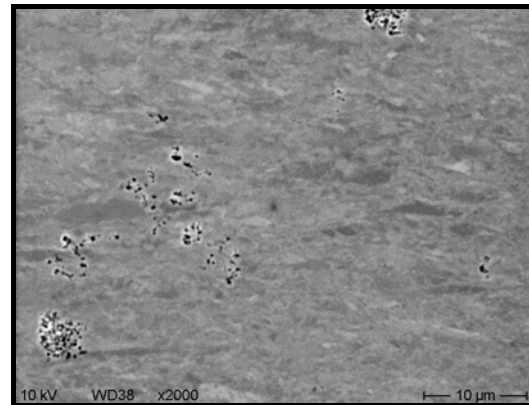
Serie 4

Abbildung 4.2.9: 0,9 g/l AlN im Nickelsulfamat-Elektrolyten (Serie 1-Serie 4), REM-Aufnahmen im Querschliff

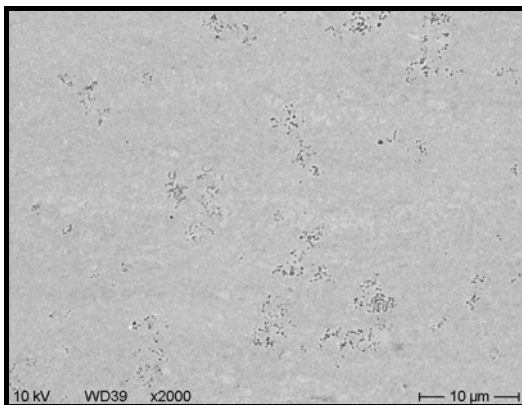
Serienuntersuchungen zum AlN-Einbau in die Nickelmatrix in Abhängigkeit von der Pulverkonzentration im galvanischen Elektrolyten sowie deren Auswirkung auf die Härte der Schichten



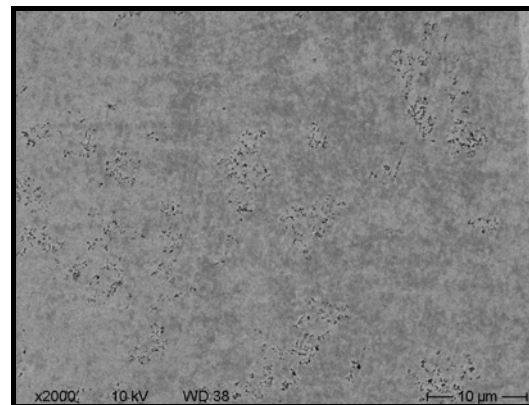
Serie 1



Serie 2



Serie 3



Serie 4

Abbildung 4.2.10: 1,0 g/l AlN im Nickelsulfamat-Elektrolyten (Serie 1-Serie 4), REM-Aufnahmen im Querschliff

Beim Vergleich der Bilder im REM fällt ein differenzierter Einbau von AlN-Nanopartikeln in die Nickel-Matrix auf. Bei Konzentrationen unter 0,5 g/l sind die Agglomerate inhomogen in der Metallmatrix verteilt. Größere Bereiche in der Nickelmatrix scheinen völlig ohne inkorporierte Partikel zu sein. Bei einer Pulverkonzentration von 0,4 - 0,5 g/l im Elektrolyten erfolgt der Einbau homogener, wobei es innerhalb der Serien zu kleineren Differenzen kommt. Ab einer Konzentration von 0,6 g/l AlN nimmt der Einbau von Partikeln in die Metallmatrix ab. Zusätzlich werden die Partikel in Form von größeren Agglomeraten inkorporiert.

4.3 Vergleich der Härtewerte aus unterschiedlichen Serienabscheidungen

Die Mikrohärtigkeit der Proben wurde im Querschliff bei einer Belastung von 50 p ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Gegenüberstellung der Härte-Werte aus den Serienexperimenten

AIN-Konzentration im Elektrolyten in g/l	Probennummer	Härte in HV _{0,05} Serie 1	Härte in HV _{0,05} Serie 2	Härte in HV _{0,05} Serie 3	Härte in HV _{0,05} Serie 4
0,1	1	531,98	401,51	252,26	508,70
0,2	2	279,69	318,73	286,98	501,00
0,3	3	279,76	257,08	256,95	436,17
0,4	4	287,55	270,77	271,69	393,19
0,5	5	300,21	526,50	278,89	398,80
0,6	6	292,78	287,12	283,19	310,64
0,7	7	341,38	274,30	290,41	283,91
0,8	8	284,53	278,49	293,35	304,55
0,9	9	285,71	286,46	288,35	274,74
1,0	10	302,42	298,85	319,29	270,74

Bei den Härtewerten handelt es sich um Mittelwerte aus 5-10 Messungen je nach der Streuung der Einzelmessergebnisse. Im Vergleich dazu wurde eine reine Nickelprobe unter gleichen Arbeitsbedingungen abgeschieden (pH-Wert 3,4, $i = 3,5 \text{ A/dm}^2$, 0,2 ml/l Hydropalat-Zusatz). Die Härte dieser Vergleichsprobe liegt bei 367 HV_{0,05}.

Bei Vergleichen der Härtewerte aus unterschiedlichen Serien fallen die hohen Härtewerte bei niedrigen Pulverkonzentrationen auf. Diese Erscheinung ist auf die Wirkung des Hydropalats im Elektrolyten zurückzuführen. Das Hydropalat als Dispergierhilfe verursacht gerade bei niedrigen Stromdichten eine merkliche Härtezunahme bei reinem Nickel (vergleiche Kapitel 3.1). Bei einem geringen Pulverzusatz zum Elektrolyten wie im Falle von 0,1-0,3 g/l scheint das Hydropalat die Mikrohärtigkeit zu dominieren. Ab einer höheren Konzentration tritt dieser Effekt in den Hintergrund und die Partikel beginnen ihre Wirkung zu zeigen. Der erhöhte Härtewert bei 0,5 g/l der Serie 2 bildet eine Ausnahme, da die weiteren Abscheidungen diese

Serienuntersuchungen zum AlN-Einbau in die Nickelmatrix in Abhängigkeit von der Pulverkonzentration im galvanischen Elektrolyten sowie deren Auswirkung auf die Härte der Schichten

Härtezunahme nicht bestätigen konnten. Die Härtewerte der Serien mit höheren AlN-Konzentrationen im Elektrolyten zeigen geringere Werte als die Vergleichsprobe. Die Partikel scheinen in diesem Fall das Gefüge zu entspannen. Die nachfolgende Grafik veranschaulicht den Härteverlauf der vier durchgeführten Serien in Abhängigkeit von der Pulverkonzentration.

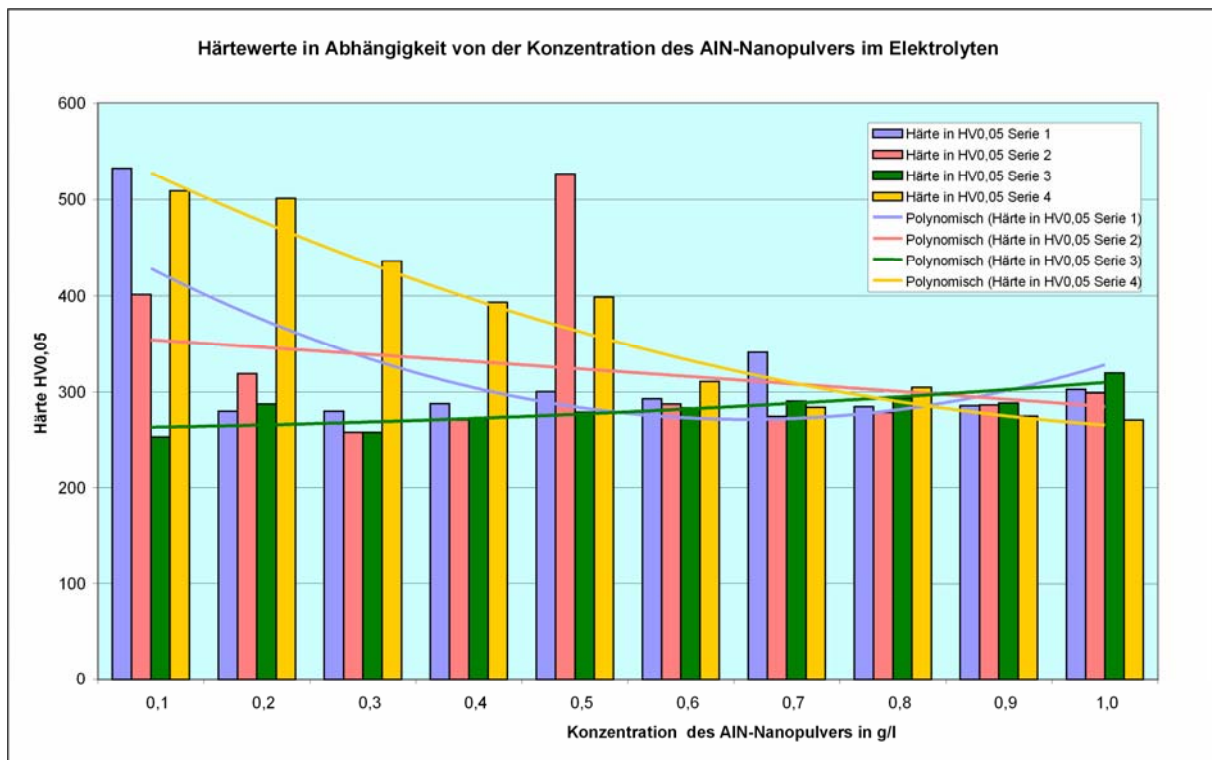


Abbildung 4.3.1: Härteverlauf der vier durchgeführten Serien in Abhängigkeit von der AlN-Konzentration im galvanischen Elektrolyten

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die durchgeführten Serien einen Einblick in die Schichtzusammensetzung ermöglichen haben in Abhängigkeit von der Pulverkonzentration unter der beobachteten zeitlichen Stabilität der einzelnen Lösungen. Die gewonnenen Härteverläufe erlauben eine erste Beurteilung der mechanischen Eigenschaften.

In diesem Stadium der Untersuchung wurden noch keine metallographischen Schlißbilder angefertigt, die Aufschluss über die Gefügeausbildung geben könnten. Momentan wird noch an einer Verbesserung der Ätzmethode für das galvanisch abgeschiedene Nickel gearbeitet.

Für die weiteren Experimente mit AlN-Nanopartikeln im Nickelsulfamat-Elektrolyten wurde eine Pulverkonzentration von 0,5 g/l festgelegt.

5 Untersuchungen zum mechanischen Verhalten von Ni-AlN-Dispersionsschichten

Mit dem Nachweis des Einbaus von AlN in die metallische Nickelmatrix stellt sich die Frage nach Einflüssen auf die mechanischen Kennwerte. Dazu wurden als Substrate Blechproben aus Messing verwendet. Auf diese Substrate wurde Nickel bzw. Nickel mit eingelagerten Partikeln abgeschieden. Diese Proben dienten zur Untersuchung der Härte vor und nach erfolgter Wärmebehandlung sowie der Verschleißfestigkeit. Für die Ermittlung der Zugfestigkeit wurden Silizium-Substrate mit einer leitfähigen Titanoxid-Schicht eingesetzt.

5.1 Allgemeine Angaben zum Härteniveau der Schichten

Die Mikrohärtigkeit wurde bei einem Gewicht von 50 Pond mittels eines mechanischen Kleinlasthärteprüfgerätes (Leitz Miniload 2) ermittelt.

Die Härtemessung erfolgte an Proben unterschiedlicher Zusammensetzung, die anschließend für weitere Untersuchungen verwendet wurden. Bei den Proben handelte es sich um folgende Zusammensetzungen:

- **reines Nickel ohne Hydropalat**
- **reines Nickel mit 0,2 ml/l Hydropalat im Elektrolyten**
- **Nickel + 0,5 g/l AlN ohne Hydropalat**
- **Nickel + 0,5 g/l AlN mit 0,2 ml/l Hydropalat im Elektrolyten.**

Die Ermittlung der Härte erfolgte stets vor einer speziellen Untersuchung mechanischer Eigenschaften und sollte somit den nachfolgenden Kapiteln entnommen werden. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass die hohe Härte, die durch das Hydropalat bei reinen Nickelschichten bewirkt wird, eher im Bereich niedriger Stromdichten von 1 und nur zum Teil von 2 A/dm² festgestellt wurde. Bei höheren Stromdichten geht diese Eigenschaft verloren. Der Zusatz von AlN zum galvanischen Elektrolyten scheint das Gefüge zu entspannen.

5.2 Untersuchungen zum Verschleißverhalten von reinen und AlN-haltigen Nickelschichten

Das Verschleißverhalten der Proben wurde mittels eines Tribometers bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50% getestet. Dabei wurden reine Nickel- wie auch partikelhaltige Schichten verwendet. Die Schichten verblieben dabei auf dem Messing-Substrat. Diese Probenbleche wurden auf einen Stahlträger aufgeklebt und in die Versuchskammer eingesetzt. Als Reibkörper diente dabei eine Al₂O₃-Kugel.

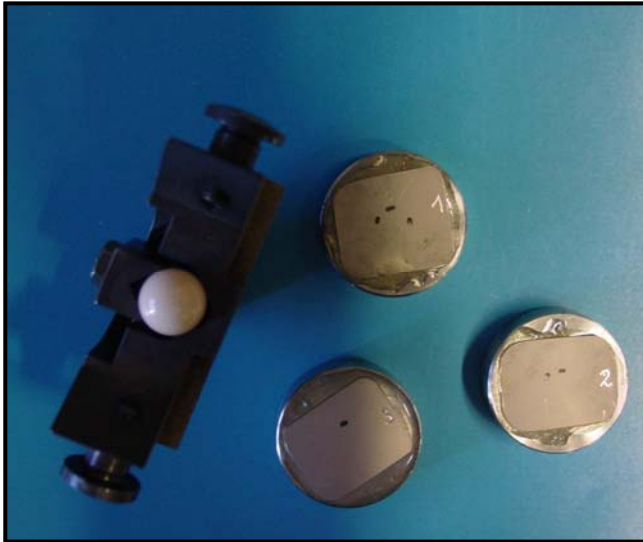


Abbildung 5.2.1: Präparierte Proben sowie der Halter mit der Al_2O_3 -Kugel

- Abscheidungsbedingungen: Nickel-Elektrolyt + Fluortensid + 0,2 ml/l Hydropalat
(Schichten mit AlN: 0,5 g/l AlN-Zugabe zum Elektrolyten)

$i = 2 \text{ A/dm}^2$

$t = 2 \text{ Stunden}$

Schichtdicke ca. 50 μm

- Härte $\text{HV}_{0,05}$ der zu untersuchenden Schichten

Reines Nickel $349,62 \text{ HV}_{0,05}$

Nickel + AlN $331,90 \text{ HV}_{0,05}$

Nickel + AlN (Vergleichsprobe) $257,81 \text{ HV}_{0,05}$

- Versuchsdaten zu Verschleißexperimenten

Tribometer Optimol

Normalkraft $F_N = 20 \text{ bzw. } 40 \text{ N}$

Frequenz $f = 20 \text{ Hz}$

Hub 0,5 mm

Relative Luftfeuchtigkeit ca. 50 %

Beim Vergleich der Härte­werte der drei Proben fällt auf, dass die Werte für die zwei Schicht­zusammensetzungen nur leichte Differenzen zeigen und somit durchaus vergleichbar sind. Der etwas niedrigere Härte­wert der Vergleichsprobe Ni + AlN ist eventuell auf die nachlassende Wirkung des Hydropalats unter Einsatz von AlN-Nanopulver zurückzuführen. Diese Abweichung liegt in der Toleranzgrenze der Härte­werte für Nickelschichten mit eingelagerten Partikeln, da der Einbau nicht immer homogen erfolgt. Die nachfolgenden Grafiken veranschaulichen den Verlauf des Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Experimentdauer für zwei Schicht­zusammensetzungen.

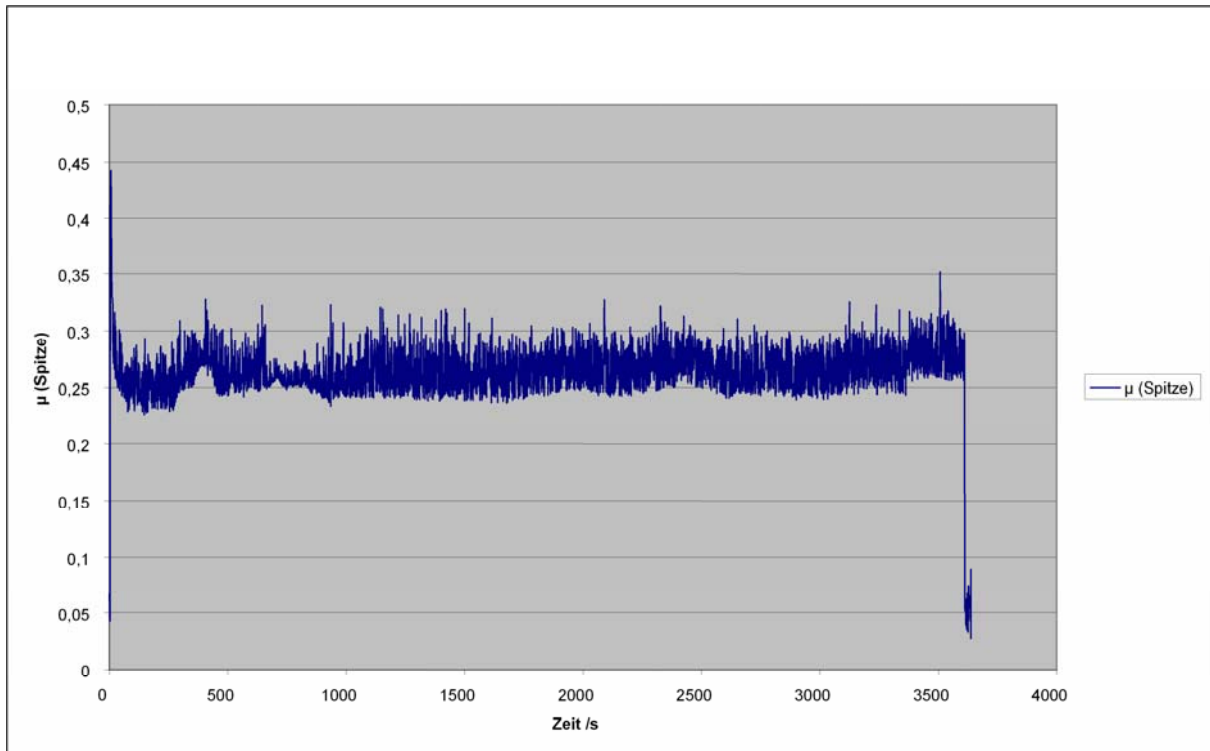


Abbildung 5.2.2: Reibungskoeffizient μ in Abhängigkeit von der Zeit : reines Nickel mit 0,2 ml/l Hydropalat ($F_N = 20$ N, $f = 20$ Hz, Hub = 1,0 mm)

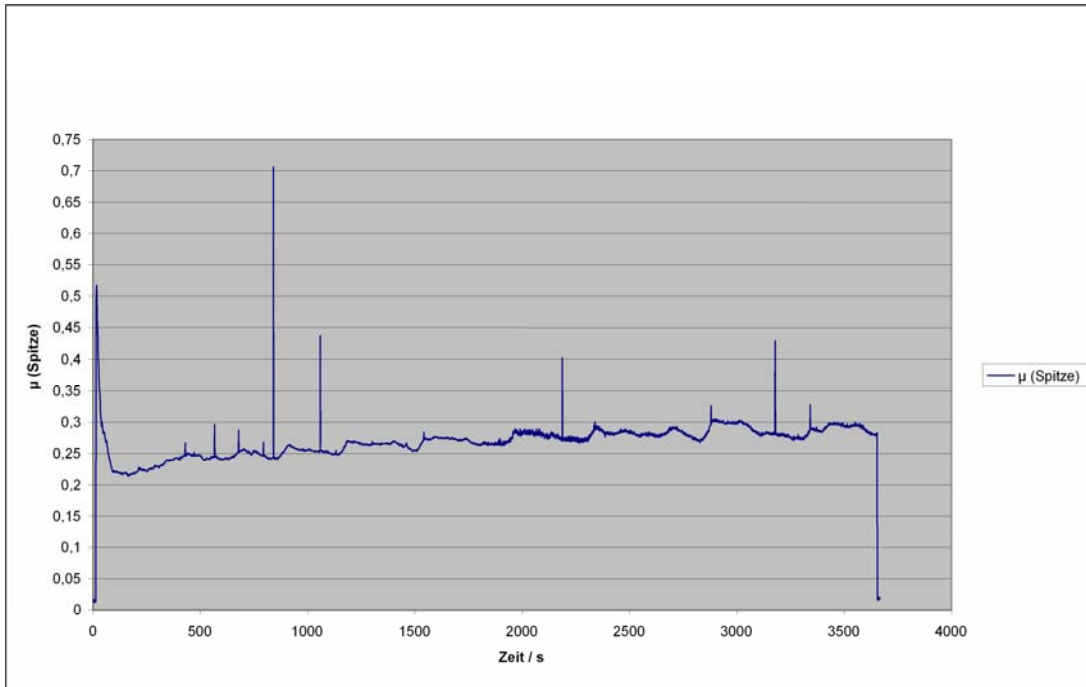


Abbildung 5.2.3: Reibungskoeffizient μ in Abhängigkeit von der Zeit : reines Nickel mit 0,2 ml/l Hydropalat ($F_N = 40$ N, $f = 20$ Hz)

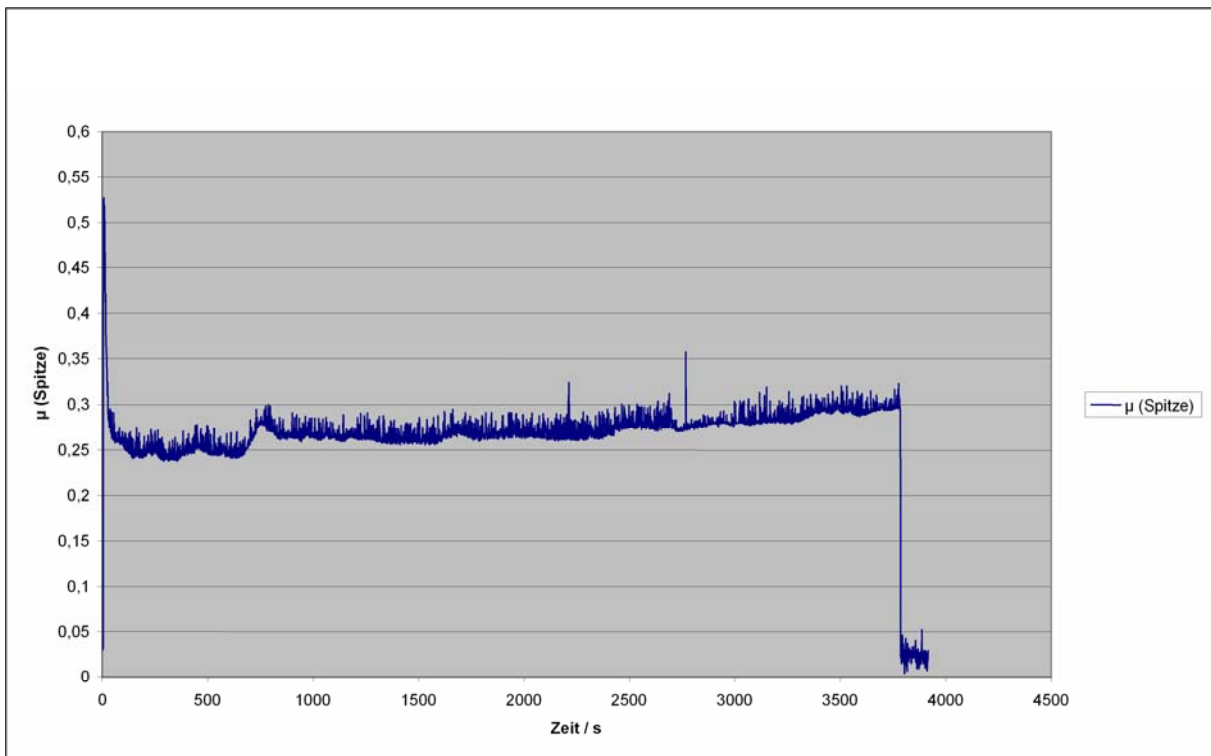


Abbildung 5.2.4: Reibungskoeffizient μ in Abhängigkeit von der Zeit: Ni + AlN mit 0,2 ml/l Hydropalat ($F_N = 40$ N, $f = 20$ Hz)

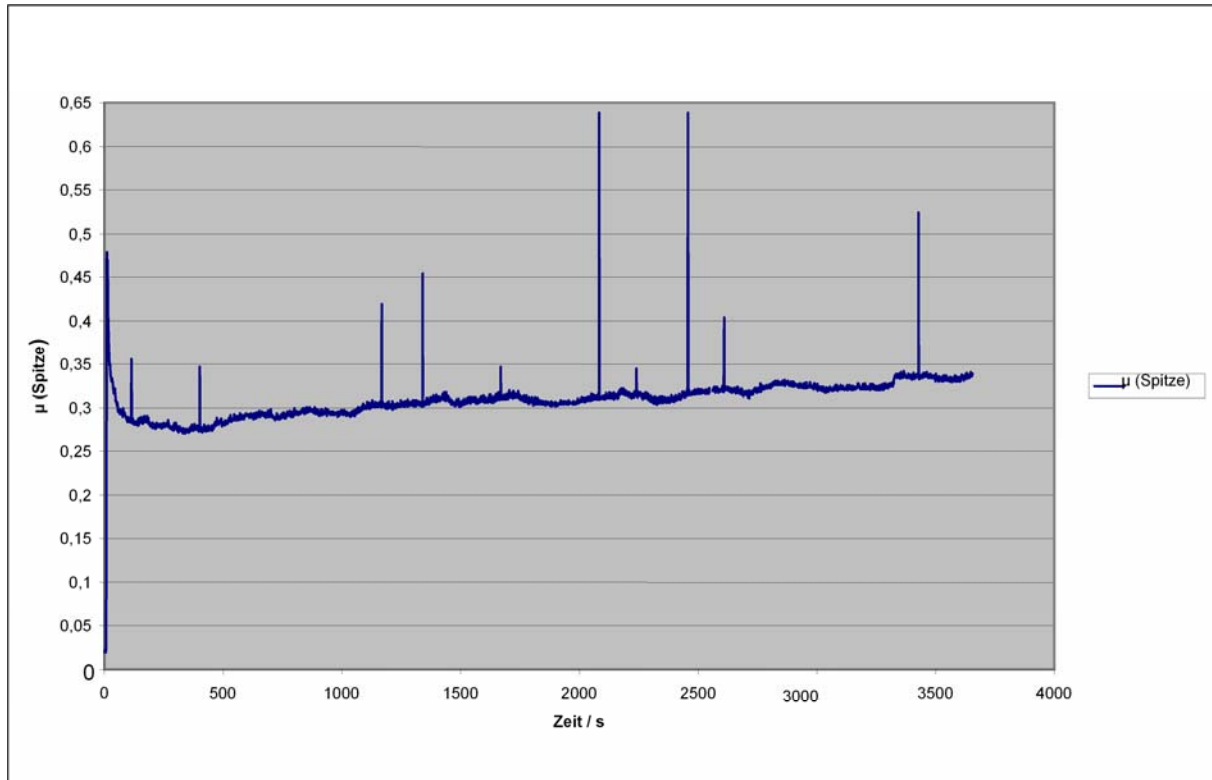


Abbildung 5.2.5: Reibungskoeffizient μ in Abhängigkeit von der Zeit: Ni + AlN mit 0,2 ml/l Hydropalat (Vergleichsprobe, $F_N = 40\text{ N}$, $f = 20\text{ Hz}$)

Im Falle der reinen Nickelschicht wurde zuerst eine Normalkraft von 20 N eingestellt, die im weiteren Experiment auf 40 N erhöht wurde. Die Experimente mit AlN-haltigen Schichten wurden bei 40 N durchgeführt.

Beim Vergleich der Diagramme fällt ein leichter Anstieg des Reibungskoeffizienten während der Experimentdauer auf. Die Reibungskoeffizienten liegen bei der reinen Nickelschicht zwischen 0,23 und 0,32 und bei den AlN-haltigen Schichten zwischen 0,24 – 0,32 bzw. für die Vergleichsprobe zwischen 0,27 und 0,34. Somit wirkt sich die Anwesenheit der feinen Partikel nicht signifikant erhöhend auf den Reibungskoeffizienten aus.

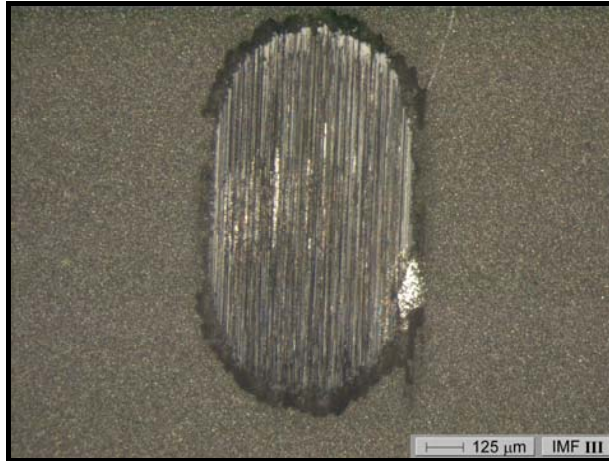
Die Verschleißbilder werden in der Tabelle gegenübergestellt. Es handelt sich bei den Materialien um Abrasionsverschleiß mit nicht kritischer Riefenbildung. Für die partikelfreie Nickelschicht wird die erwartete, mit der Normalkraft steigende Verbreiterung der Schleifspur dargestellt. Für die beiden partikelhaltigen Schichten ergeben sich keine erhöhten Verschleißabträge, und auch der Verschleiß des Reibpartners (Aluminiumoxid-Kugel) ist nicht auffällig erhöht.

Versuchsbedingungen

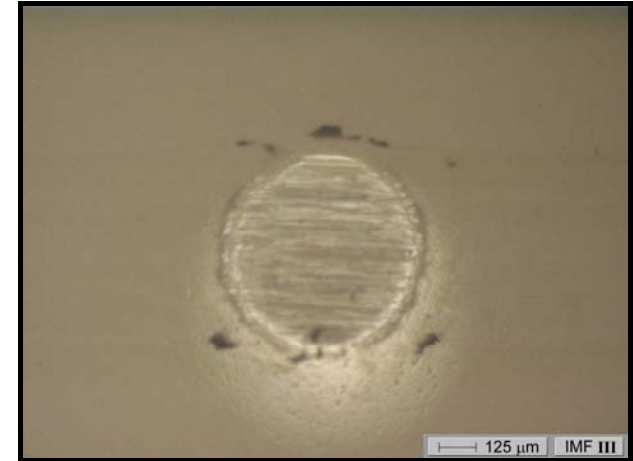
Reines Nickel mit 0,2 ml/l Hydropalat

$F_N = 20 \text{ N}$, $f = 20 \text{ Hz}$

Verschleißspur Schichtoberfläche

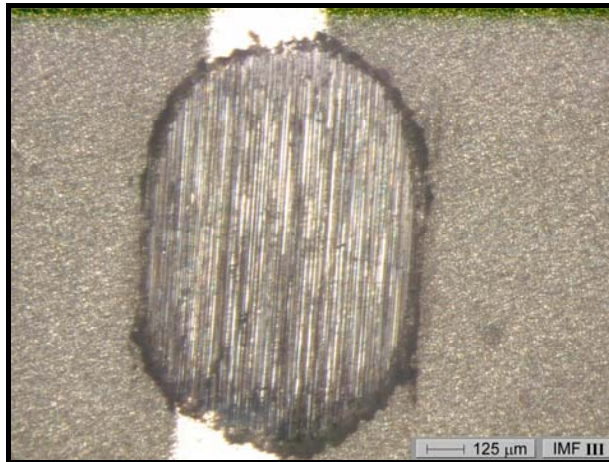


Verschleißspur Kugeloberfläche



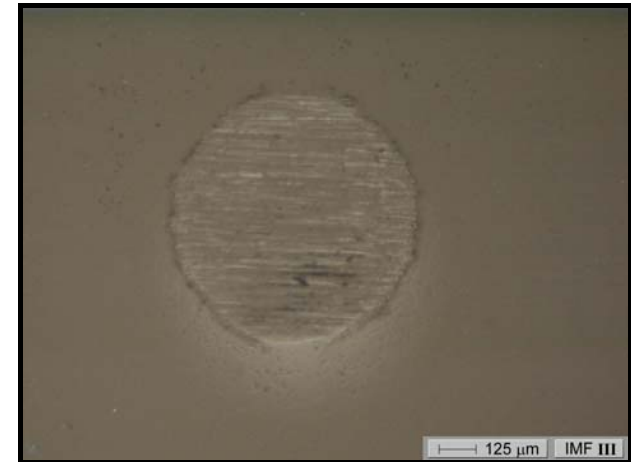
Reines Nickel mit 0,2 ml/l Hydropalat

$F_N = 40 \text{ N}$, $f = 20 \text{ Hz}$



Nickel + 0,5 g/l AlN mit 0,2 ml/l Hydropalat

$F_N = 40 \text{ N}$, $f = 20 \text{ Hz}$



Nickel + 0,5 g/l AlN mit 0,2 ml/l Hydropalat

$F_N = 40 \text{ N}$, $f = 20 \text{ Hz}$ (Vergleichsprobe)

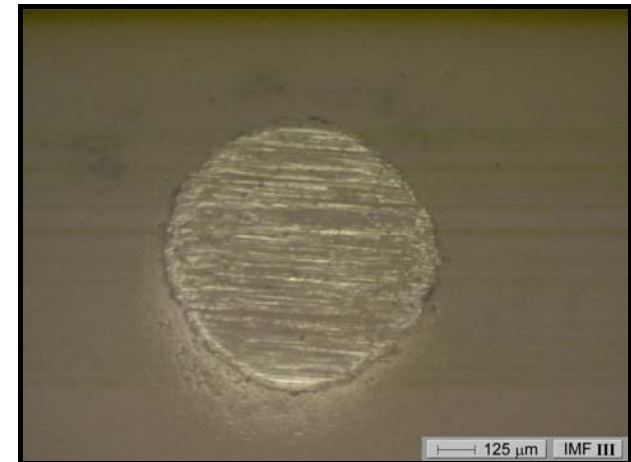
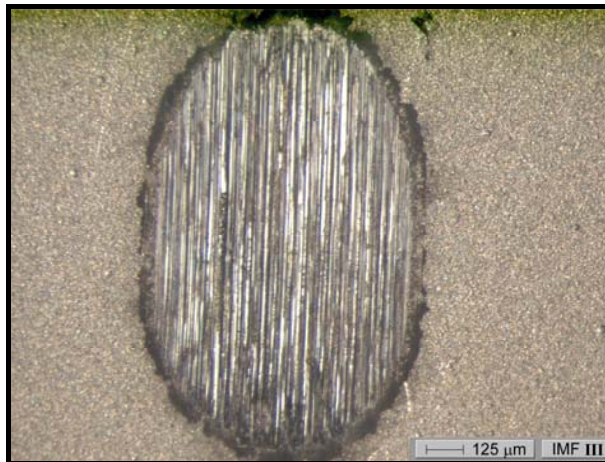


Abbildung 5.2.6: Gegenüberstellung der Verschleißspuren für reine Nickelschicht bzw. für Dispersionsschichten mit AlN

5.3 Wärmebehandlung und ihr Einfluss auf die Härte

An den abgeschiedenen Schichten reines Nickel sowie Nickel mit eingebauten AlN-Partikeln mit Hydropalat-Zusatz zum Elektrolyten wurde der Einfluss der Stromdichte sowie der durchgeführten Wärmebehandlung gleicher Proben auf die Mikrohärtigkeit untersucht. Hierbei verblieb die Schicht auf dem Messingssubstrat. Die Wärmebehandlung erfolgte in einem Vakuumrohr-ofen bei Temperaturen von 400°C und 700°C.

Beim Vergleich des Härteverlaufes reiner Nickelschicht sowie der Composit-Schichten in Abhängigkeit von der verwendeten Stromdichte fällt die niedrigere Härte der AlN-haltigen Schichten im Vergleich zur reinen Nickelschicht auf. Die Schichten wurden unter Einsatz von Hydropalat abgeschieden. Die Kurven stellen Mittelwerte aus 5-7 Messungen dar. Im Fall von reinem Nickel zeigt die Kurve eine Härteabnahme in Abhängigkeit von der Stromdichte von 466 auf 259 HV_{0,05}. Die Kurven für die beiden Dispersionsschichten unterscheiden sich kaum voneinander. Es fällt ein leichter Anstieg der Härtewerte bei 3,5 A/dm² (grüne Kurve) auf, der bei der blauen Kurve nicht auftritt. Im allgemeinen schwanken die Härtewerte bei den Dispersionsschichten (314-230 HV_{0,05}) weniger als diejenigen der reinen Nickelschicht (466-259 HV_{0,05}). Im Fall von partikelhaltigen Schichten scheinen die Partikel eine stabilisierende Wirkung auf die Ausbildung des Gefüges zu haben, allerdings müssen noch ergänzende Gefügeuntersuchungen durchgeführt werden, um diese Schlussfolgerung zu bestätigen.

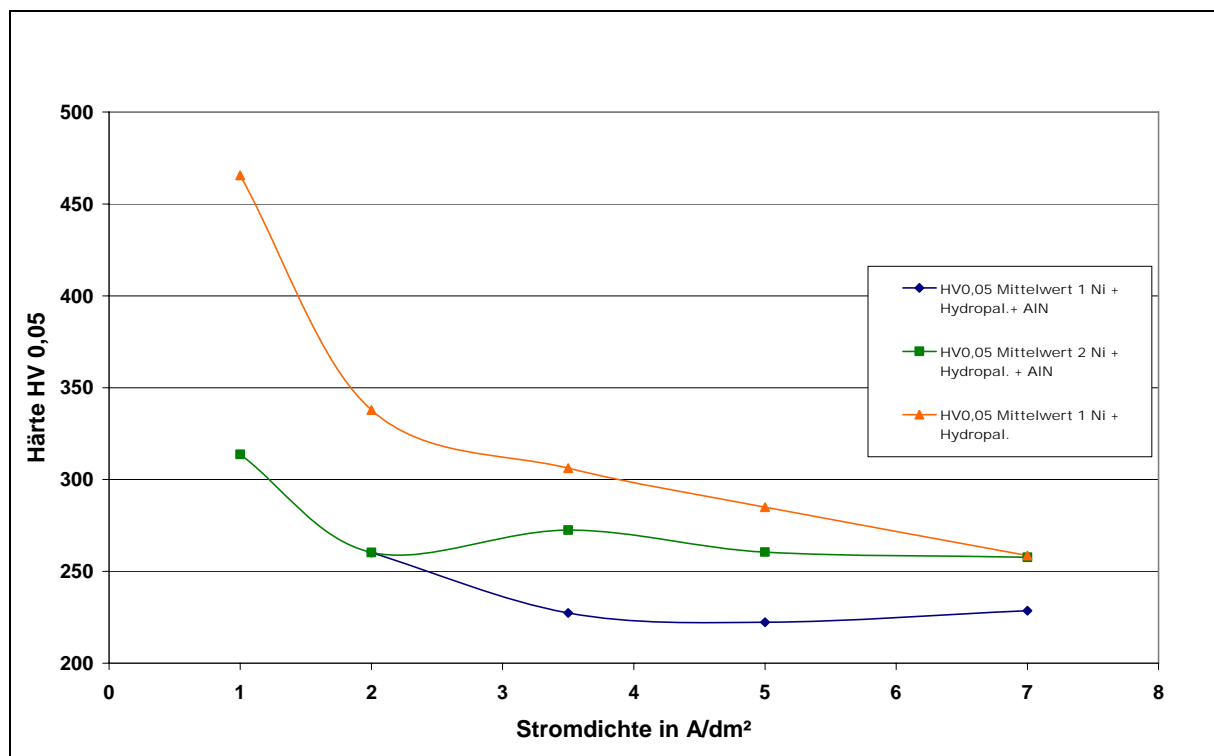


Abbildung 5.3.1: Härteverlauf in Abhängigkeit von der Stromdichte (nach Abscheidung gemessen)

Anschließend wurden an 2 Proben, in der Grafik durch die grün- bzw. die orangefarbene Kurve dargestellt, Wärmebehandlungen bei 400 bzw. 700°C durchgeführt. Die erhaltenen Veränderungen werden in der nachfolgenden Tabelle sowie den beiden Grafiken zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Härtewerte HV_{0,05} der Probenserien in Abhängigkeit von der Stromdichte vor und nach Wärmebehandlung

Stromdichte in A/dm ²	Nickel + Hydropalat+ AIN nach Abscheid.	Nickel + Hydropalat nach Abscheid.	Nickel + Hydropalat+ AIN nach WB bei 400°C	Nickel + Hydropalat nach WB bei 400°C	Nickel + Hydropalat+ AIN nach WB bei 700°C	Nickel + Hydropalat nach WB bei 700°C
1	313,67	465,59	276,86	446,26	143,64	202,26
2	260,27	337,87	267,26	320,67	141,88	164,10
3,5	272,53	306,24	288,07	292,93	148,85	161,16
5	260,54	284,98	267,97	295,56	150,39	164,64
7	257,69	258,72	263,17	253,69	146,42	177,39

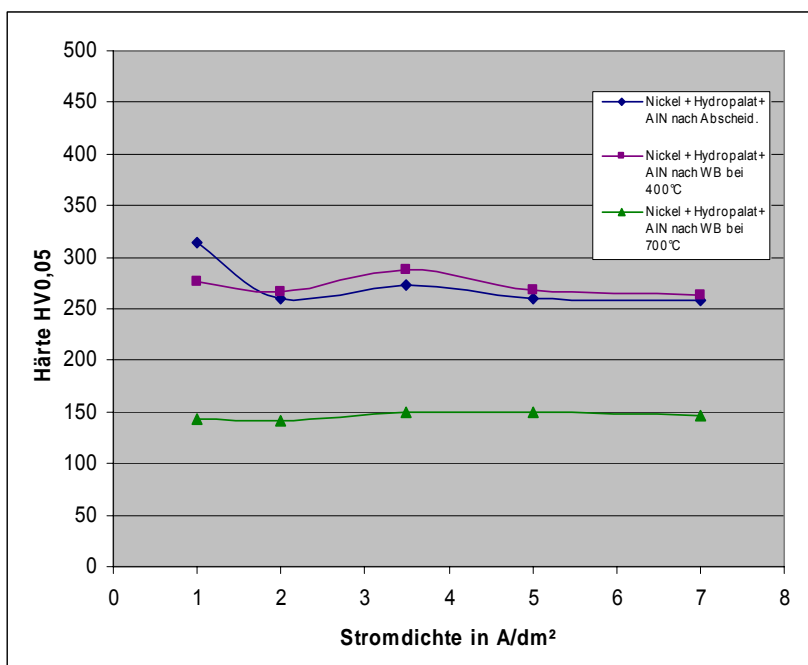


Abbildung 5.3.2: Härteverlauf einer Nickel-AIN-Schicht (Hydropalat-haltiger Elektrolyt) in Abhängigkeit von der Stromdichte vor und nach erfolgter Wärmebehandlung

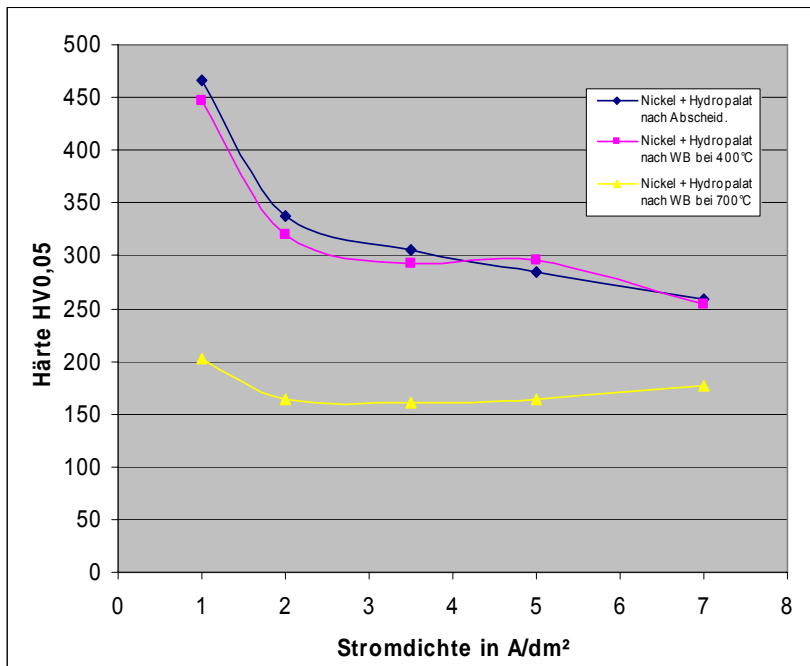


Abbildung 5.3.3: Härteverlauf einer Nickel-Schicht (Hydropalat-haltiger Elektrolyt) in Abhängigkeit von der Stromdichte vor und nach erfolgter Wärmebehandlung

Wie den Grafiken zu entnehmen ist, zeigen die Kurven, die bei 400°C aufgenommen wurden, in beiden Fällen Härtewerte, die mit dem Zustand vor der Wärmebehandlung vergleichbar sind. Bei 700°C ist die Härte der Proben auf Werte zwischen 140 – 200 HV_{0,05} abgesunken, wobei dieser Effekt bei der reinen Nickelschicht ausgeprägter ist. Bei dieser Temperatur ist im Fall von AlN-haltiger Schicht der Einfluss der Stromdichte verloren gegangen. Die reine Nickelschicht zeigt eine geringe Abhängigkeit von der Stromdichte. Der Härtewert bei 7 A/dm² ist etwas höher als die Werte bei 2; 3,5 und 5 A/dm².

In der nachfolgenden Grafik werden alle Ergebnisse zusammenfassend dargestellt:

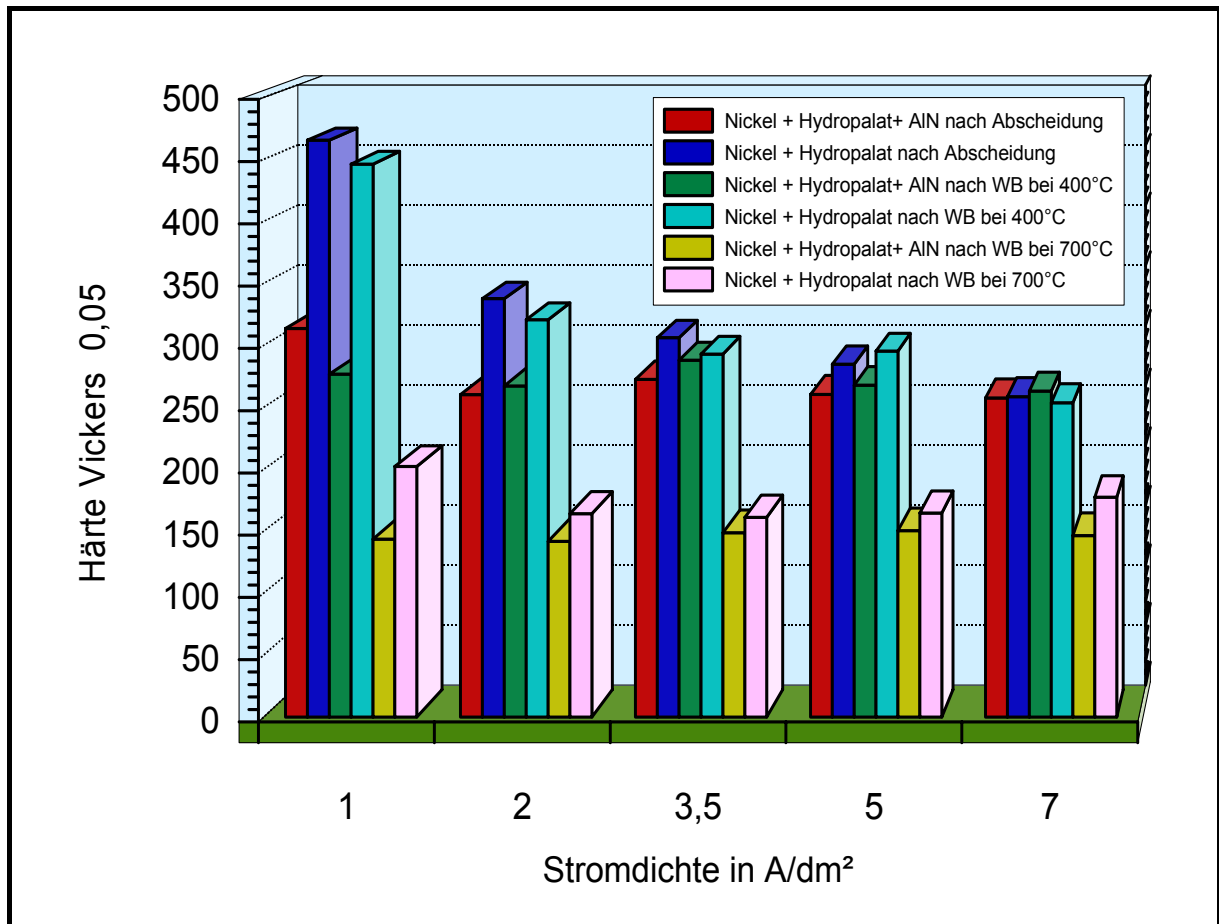


Abbildung 5.3.4: Zusammenfassende Darstellung der Härtewerte HV_{0,05} der Probenserien in Abhängigkeit von der Stromdichte vor und nach Wärmebehandlung

Um den Einfluss des Messingsubstrates zu eliminieren, wurden Schichten auf Silizium-Wafer abgeschieden. Diese Proben wurden bei einer Stromdichte von 2 A/dm² abgeschieden und bei verschiedenen Temperaturen in einem Vakuumrohrföfen geöüht. Die Dauer der Wärmebehandlung bei einer festen Temperatur betrug eine Stunde (die Proben befanden sich etwas länger im Ofen, da sie erst von Raumtemperatur auf die gewünschte Temperatur gebracht werden mussten). Bei den untersuchten Schichten handelte es sich ebenfalls um reine Nickelschichten sowie um eine Nickeldispersionsschicht, die ohne Zusatz von Hydropalat zum Elektrolyten abgeschieden wurde. Die erzielten Ergebnisse werden in der Grafik zusammengefasst.

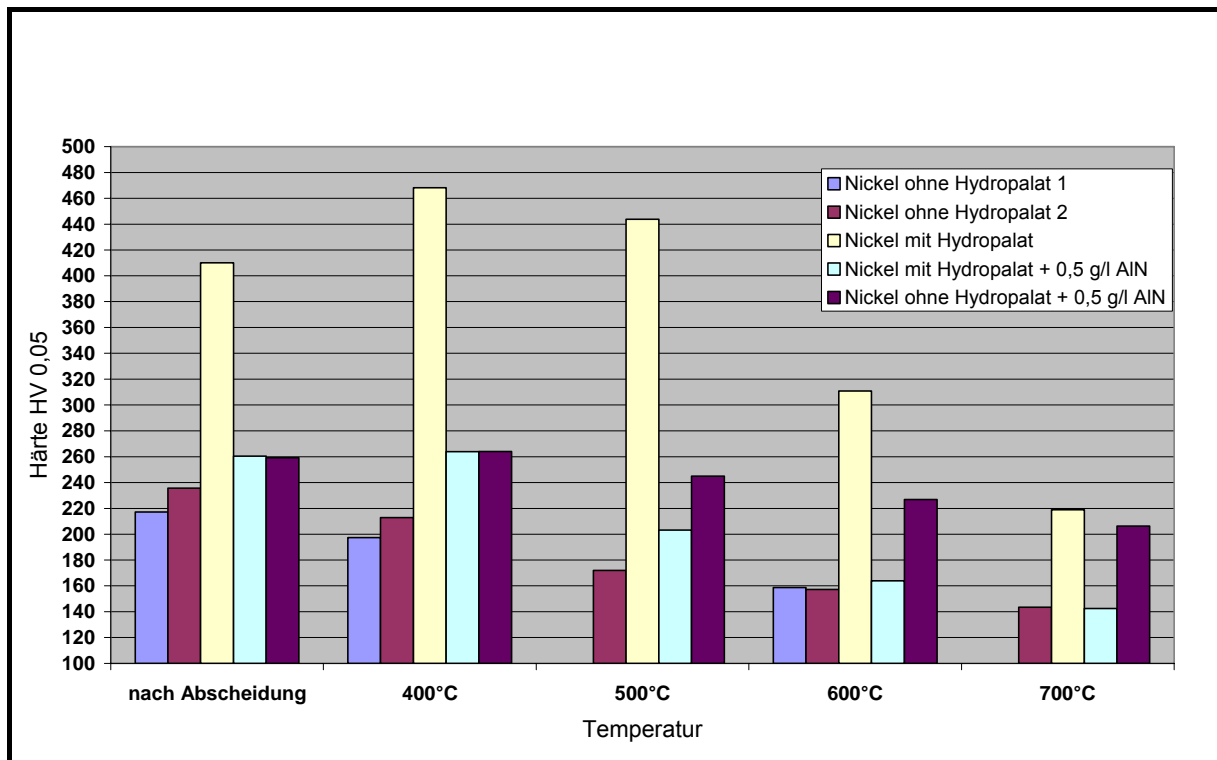


Abbildung 5.3.5: Härte HV 0,05 in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung nach erfolgter Wärmebehandlung

Diese Grafik veranschaulicht die Wirkung der AIN-Nanopartikel in der Nickelmatrix bei höheren Temperaturen. Hier stabilisieren die Nanopartikel das Nickelgefüge, da die Härte im Vergleich zu reinem Nickel sich nur geringfügig verringert. Der Härteverlust beträgt im ersten Fall für 700°C ca. 50 HV_{0,05} und im zweiten Fall etwa 90 HV_{0,05} bei anfänglich niedrigeren Härtewerten. Völlig anders sieht es aus, wenn dem Elektrolyten Hydropalat hinzu gegeben wird. Hier werden höhere Härtewerte erreicht, allerdings sind diese Schichten wesentlich spröder als die reine Nickelschicht ohne Hydropalat. Die dem Hydropalat-haltigen Elektrolyten zugesetzten Nanopartikel weisen einen geringeren Stabilisierungseffekt auf. Auf die Temperatur von 700°C bezogen, beträgt die Härte­differenz ca. 120 HV_{0,05} und für die reine Nickelschicht sogar ca. 240 HV_{0,05}. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Zusatz von Hydropalat als Dispergierhilfe die Wirkungsweise der Partikel im Elektrolyten beeinflusst. Hydropalat lässt ein Erreichen höherer Härten bei reinem Nickel zu, minimiert jedoch den positiven Beitrag der Nanopartikel zur Warmfestigkeit. Der Zusatz von Nanopartikeln in Kombination mit Hydropalat lässt die Härtewerte abfallen (vergleiche gelbe und hellblaue Säulen). Dagegen ist der Härte-/Temperatur-Verlauf der Dispersionsschichten, die ohne Hydropalat erzeugt wurden, bemerkenswert stabil. Für weitere Experimente bietet es sich deshalb an, auf den Zusatz von Hydropalat als Dispergierhilfe zu verzichten, um die Wirkungsweise der AIN-Nanopartikel eingehender zu studieren.

5.4 Zugfestigkeit

Eine weitere interessante mechanische Eigenschaft, die an den Proben untersucht werden kann, ist deren Verhalten unter Zugbeanspruchung. Dazu wurden die gleichen Blechproben verwendet, die auch für die Untersuchung der Warmfestigkeit in Frage kamen, um einem gewissen Anspruch auf Vollständigkeit der Untersuchungen zu einer Probenkategorie nachzukommen. Besonderes Interesse galt wiederum den Dispersionsschichten mit und ohne den Zusatz von Hydropalat zum Elektrolyten. Die im REM erzeugten Gefügebilder (Querschliff, polierter Zustand) sollten Aufschluss über die Verteilung der AlN-Agglomerate in der Nickelmatrix in Abhängigkeit von der chemischen Badzusammensetzung geben.

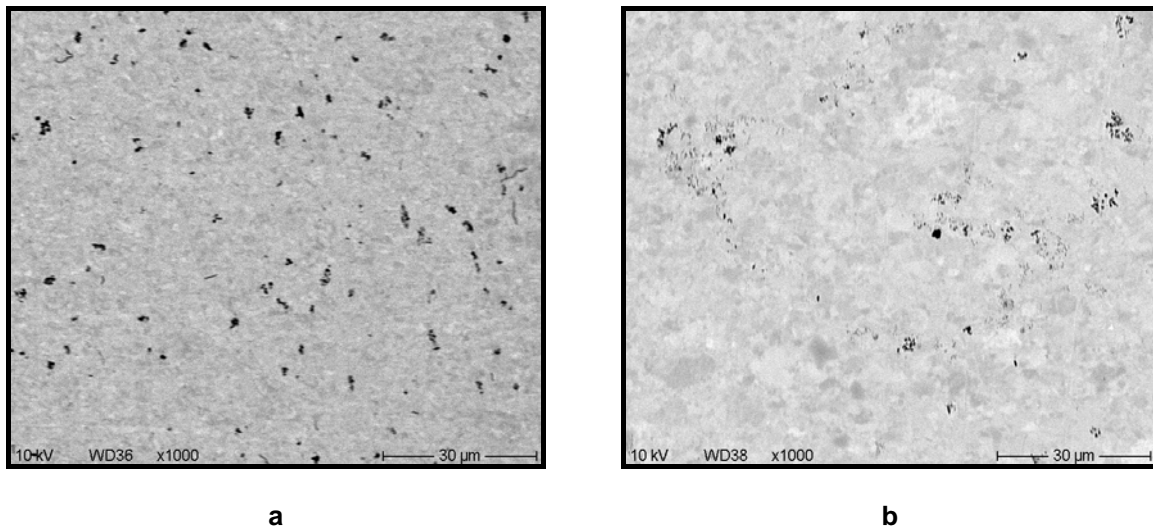


Abbildung 5.4.1: a Nickel + AlN mit Hydropalat (Gold-Zwischenschicht)

b Nickel + AlN ohne Hydropalat (Gold-Zwischenschicht)

Bei der Schicht, die unter Zusatz von Hydropalat abgeschieden wurde, fallen kleinere Agglomerate auf; allerdings treten auch Mikrorisse auf, die auf ein spröderes Gefüge hinweisen. Beim Verzicht auf Hydropalat kommt es zum Partikeleinbau in Form größerer Agglomerate. Das linke Gefügebild veranschaulicht auch eine größere Porenanzahl im Vergleich zum rechten Bild.

Anschließend wurden aus den Blechproben Zugproben mittels Laser-Konturschneidens gewonnen, die anschließend gezogen wurden. Das folgende Bild veranschaulicht die Proben-dimensionen.

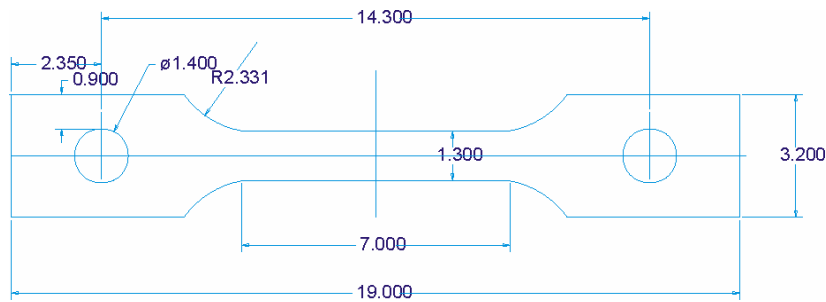


Abbildung 5.4.2: Für die Bestimmung der Zugfestigkeit verwendete Zugprobe (Maße in mm)

Die Tabelle gibt Aufschluss über die gewonnenen Zugfestigkeits- bzw. Bruchdehnungswerte der einzelnen Proben in Abhängigkeit von deren Zusammensetzung. Die Proben wurden auf Silizium-Wafer unter gleichen Abscheidungsbedingungen bei einer Stromdichte von 2 A/dm^2 abgeschieden. Während der Abscheidung, die 10 Stunden dauerte, wurde der Elektrolyt jede Stunde 30 s lang bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 19000 U/min dispergiert. Die Herstellung der Proben erfolgte in 2 Schritten, wobei pro Tag nur ca. $100 \mu\text{m}$ abgeschieden wurden. Die Dicke der Schichten betrug ca. $200 \mu\text{m}$. Während der Unterbrechung der Abscheidung verblieb die Probe im Elektrolyten. Bei den hergestellten Blechproben wurde kein Auftrennen der Schicht 1 und 2 beobachtet, wobei die „Nahtstelle“ bei geätzten Proben sichtbar wird. Im Fall von reinem Nickel mit Hydropalat-Zusatz war die Schicht etwa $150 \mu\text{m}$ dick, da sie sich aufgrund innerer Spannungen vorzeitig vom Substrat löste.

Die grafische Gegenüberstellung aller Ergebnisse ermöglicht es, einen Gesamtüberblick über alle gemessenen Werte zu bekommen. Bei der Ermittlung der Bruchdehnung wurden die einzelnen Proben unter dem Mikroskop vermessen, und zwar als Abstand der inneren Lochränder. Diese Vorgehensweise wurde gewählt aufgrund der auftretenden Lochleibung, der Ausweitung der Löcher zum äußeren Rand hin. Die absolute Längenveränderung der Probe wurde ins Verhältnis zur Steglänge von 7,0 mm gesetzt. Daraus wurde die Bruchdehnung errechnet. Diese Vorgehensweise soll an einem Beispiel dargestellt werden:

$$14,3 \text{ mm} - 2 \cdot 0,7 \text{ mm (Radius der Bohrung)} = 12,9 \text{ mm}$$

gemessene Längenänderung Blechprobe 5, Wert 3: 13,270 mm

$$13,270 \text{ mm} - 12,9 \text{ mm} = 0,37 \text{ mm}$$

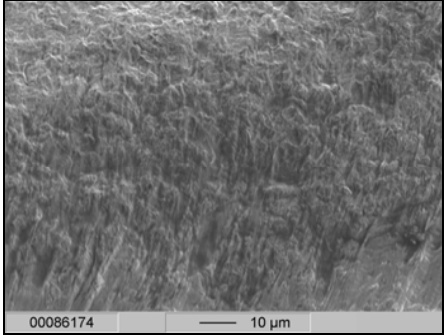
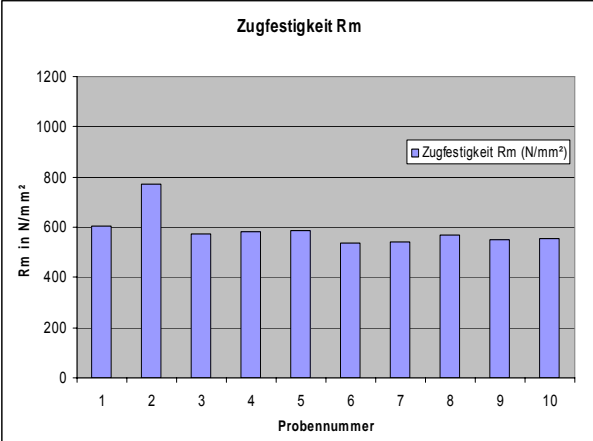
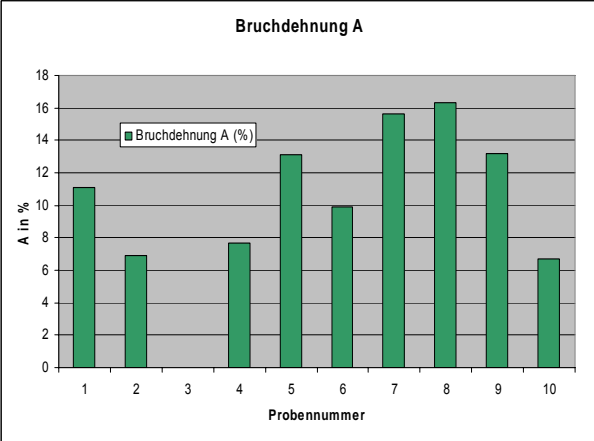
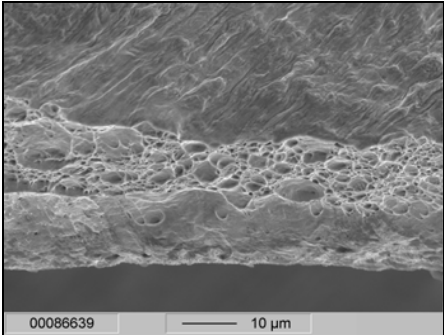
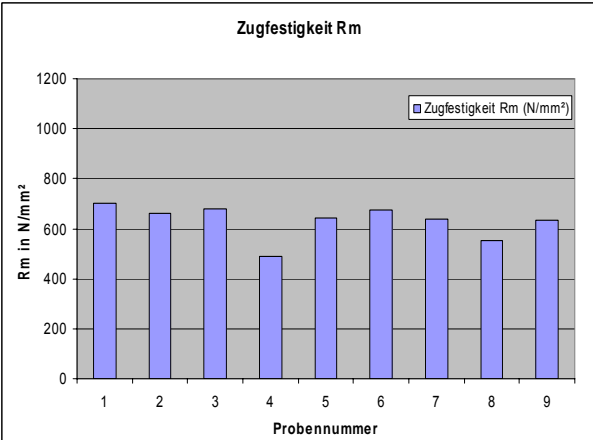
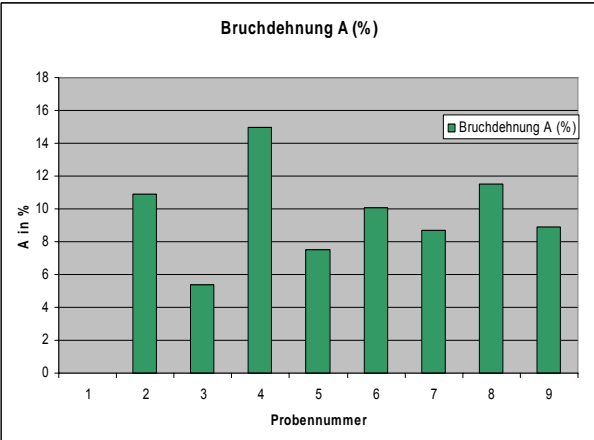
$$0,37 \text{ mm} / 7 \text{ mm Steglänge} = 0,53 \cdot 100\% = 5,3 \%$$

Durch das Ausmessen der Probe nach dem Zugversuch werden Fehler vermieden, die das grafische Auswerten der erhaltenen Kurven bewirken würde.

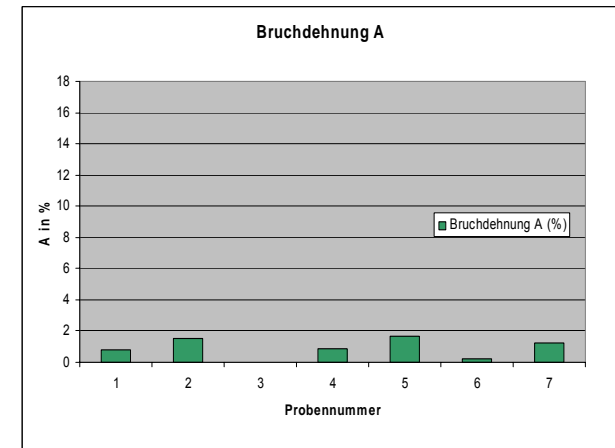
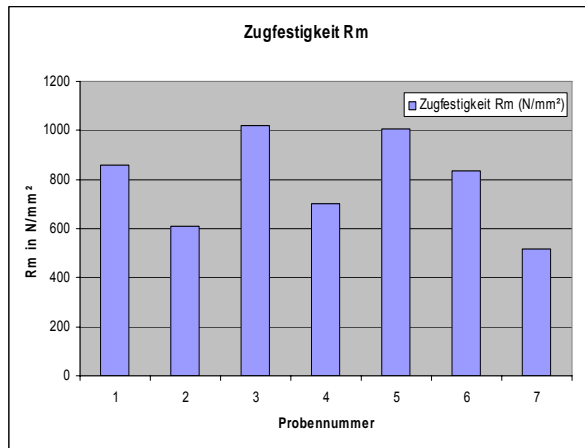
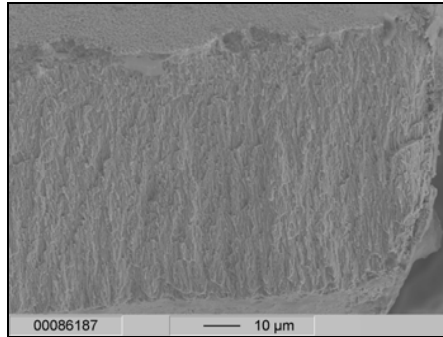
Tabelle 5.2: Übersicht über die Härte-, Zugfestigkeits- und Bruchdehnungswerte der Probenreihen unter Variation der Schichtzusammensetzung

Probenbezeichnung	HV 0,05	Zugfestigkeit Rm in N/mm ²	Bruchdehnung A in %
Probenreihe 1: reines Nickel ohne Hydropalat 2 A/dm²	217,20	604 771 571 583 588 535 543 570 552 555	11,1 6,9 7,7 13,1 9,9 15,6 16,3 13,2 6,7
Probenreihe 2: reines Nickel ohne Hydropalat 2 A/dm²	235,67	704 661 680 487 644 673 637 552 635	 10,9 5,4 15,0 7,5 10,1 8,7 11,5 8,9
Probenreihe 3: reines Nickel mit Hydropalat 2 A/dm²	400,42	859 607 1019 703 1005 834 515	0,8 1,5 0,9 1,7 0,2 1,2
Probenreihe 4: Nickel + AlN mit Hydropalat 2 A/dm²	260,37	1124 853 799 787 635 759 674 833 781 771	5,6 4,7 5,4 4,7 5,4 4,6 8,0 6,1 3,2
Probenreihe 5: Nickel + AlN ohne Hydropalat 2 A/dm²	259,26	755 784 695 707 723 729 683 724	 5,3 3,3 6,7 7,1 5,4 7,0

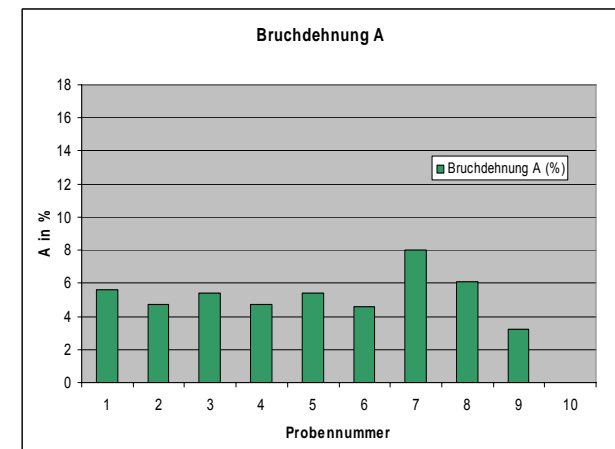
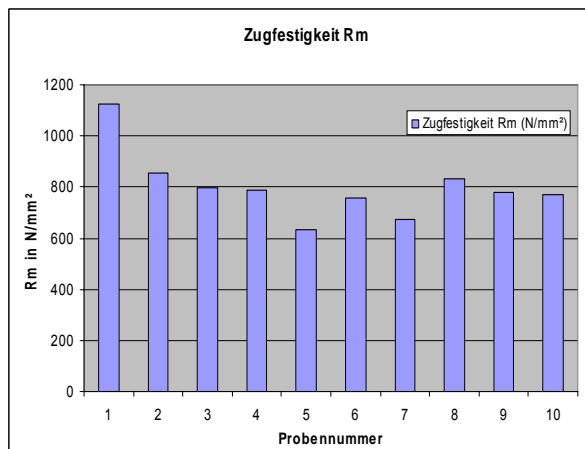
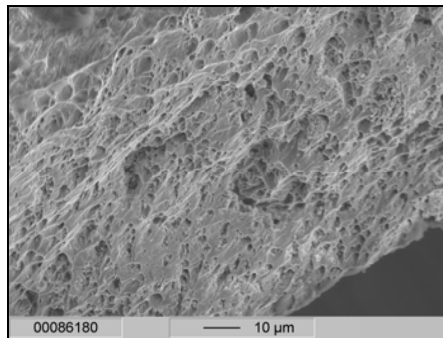
Tabelle 5.3: Grafische Gegenüberstellung der Zugfestigkeits- bzw. Bruchdehnungswerte aus unterschiedlichen Probenreihen

Probenbezeichnung	Zugfestigkeit Rm	Bruchdehnung A																																												
<p>Probenreihe 1: reines Nickel ohne Hydro-palat</p> 	<p>Zugfestigkeit Rm</p>  <table border="1"> <caption>Zugfestigkeit Rm (N/mm²)</caption> <thead> <tr><th>Probennummer</th><th>Zugfestigkeit Rm (N/mm²)</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>600</td></tr> <tr><td>2</td><td>780</td></tr> <tr><td>3</td><td>580</td></tr> <tr><td>4</td><td>580</td></tr> <tr><td>5</td><td>580</td></tr> <tr><td>6</td><td>520</td></tr> <tr><td>7</td><td>520</td></tr> <tr><td>8</td><td>580</td></tr> <tr><td>9</td><td>580</td></tr> <tr><td>10</td><td>580</td></tr> </tbody> </table>	Probennummer	Zugfestigkeit Rm (N/mm²)	1	600	2	780	3	580	4	580	5	580	6	520	7	520	8	580	9	580	10	580	<p>Bruchdehnung A</p>  <table border="1"> <caption>Bruchdehnung A (%)</caption> <thead> <tr><th>Probennummer</th><th>Bruchdehnung A (%)</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>11.0</td></tr> <tr><td>2</td><td>6.8</td></tr> <tr><td>3</td><td>0.0</td></tr> <tr><td>4</td><td>7.5</td></tr> <tr><td>5</td><td>13.0</td></tr> <tr><td>6</td><td>10.0</td></tr> <tr><td>7</td><td>15.5</td></tr> <tr><td>8</td><td>16.5</td></tr> <tr><td>9</td><td>13.0</td></tr> <tr><td>10</td><td>6.8</td></tr> </tbody> </table>	Probennummer	Bruchdehnung A (%)	1	11.0	2	6.8	3	0.0	4	7.5	5	13.0	6	10.0	7	15.5	8	16.5	9	13.0	10	6.8
Probennummer	Zugfestigkeit Rm (N/mm²)																																													
1	600																																													
2	780																																													
3	580																																													
4	580																																													
5	580																																													
6	520																																													
7	520																																													
8	580																																													
9	580																																													
10	580																																													
Probennummer	Bruchdehnung A (%)																																													
1	11.0																																													
2	6.8																																													
3	0.0																																													
4	7.5																																													
5	13.0																																													
6	10.0																																													
7	15.5																																													
8	16.5																																													
9	13.0																																													
10	6.8																																													
<p>Probenreihe 2: reines Nickel ohne Hydro-palat nach Tensidergänzung</p> 	<p>Zugfestigkeit Rm</p>  <table border="1"> <caption>Zugfestigkeit Rm (N/mm²)</caption> <thead> <tr><th>Probennummer</th><th>Zugfestigkeit Rm (N/mm²)</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>700</td></tr> <tr><td>2</td><td>680</td></tr> <tr><td>3</td><td>680</td></tr> <tr><td>4</td><td>480</td></tr> <tr><td>5</td><td>650</td></tr> <tr><td>6</td><td>680</td></tr> <tr><td>7</td><td>650</td></tr> <tr><td>8</td><td>550</td></tr> <tr><td>9</td><td>650</td></tr> </tbody> </table>	Probennummer	Zugfestigkeit Rm (N/mm²)	1	700	2	680	3	680	4	480	5	650	6	680	7	650	8	550	9	650	<p>Bruchdehnung A (%)</p>  <table border="1"> <caption>Bruchdehnung A (%)</caption> <thead> <tr><th>Probennummer</th><th>Bruchdehnung A (%)</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>0.0</td></tr> <tr><td>2</td><td>10.5</td></tr> <tr><td>3</td><td>5.5</td></tr> <tr><td>4</td><td>15.0</td></tr> <tr><td>5</td><td>7.5</td></tr> <tr><td>6</td><td>10.0</td></tr> <tr><td>7</td><td>8.5</td></tr> <tr><td>8</td><td>11.5</td></tr> <tr><td>9</td><td>8.5</td></tr> </tbody> </table>	Probennummer	Bruchdehnung A (%)	1	0.0	2	10.5	3	5.5	4	15.0	5	7.5	6	10.0	7	8.5	8	11.5	9	8.5				
Probennummer	Zugfestigkeit Rm (N/mm²)																																													
1	700																																													
2	680																																													
3	680																																													
4	480																																													
5	650																																													
6	680																																													
7	650																																													
8	550																																													
9	650																																													
Probennummer	Bruchdehnung A (%)																																													
1	0.0																																													
2	10.5																																													
3	5.5																																													
4	15.0																																													
5	7.5																																													
6	10.0																																													
7	8.5																																													
8	11.5																																													
9	8.5																																													

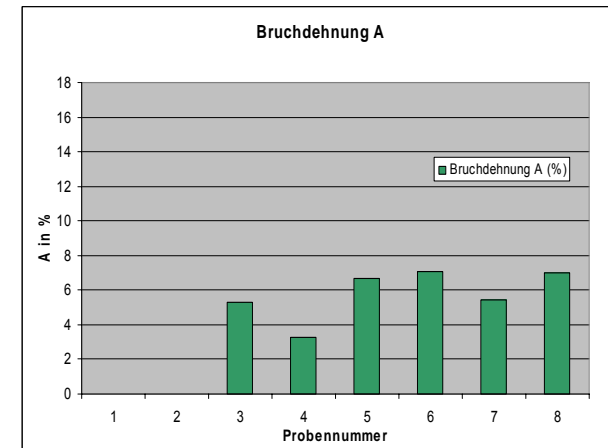
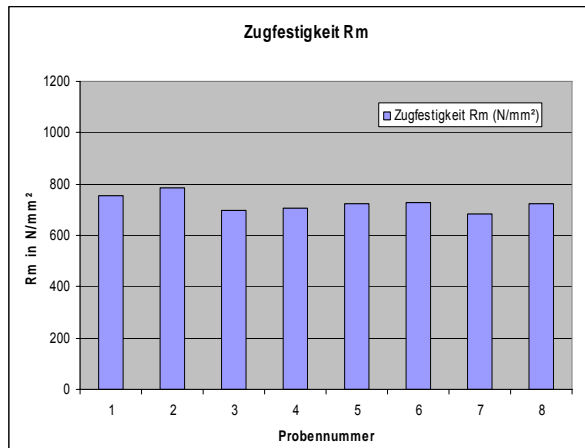
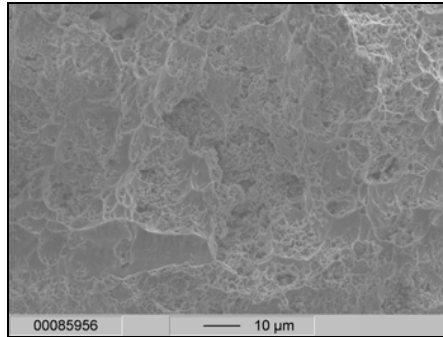
Probenserie 3: reines Nickel mit Hydropalat



Probenserie 4: Nickel + AlN mit Hydropalat nach Tensidergänzung



Probenserie 5: Nickel + AlN ohne Hydropalat nach Tensidergänzung



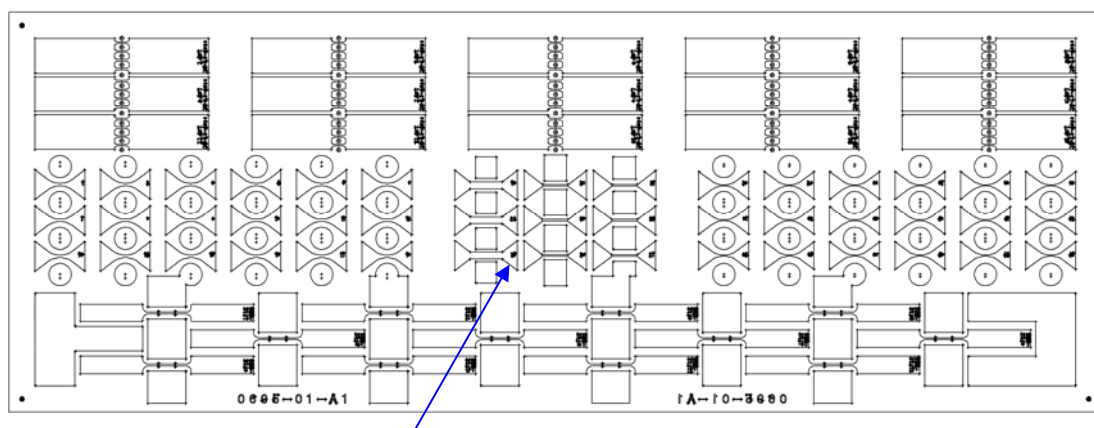
Beim Vergleich der erhaltenen Werte für die fünf Probenserien fallen mehrere Phänomene auf. Die reinen Nickelschichten ohne den Hydropalat-Zusatz weisen Härtewerte von durchschnittlich 217 bzw. 230 HV auf. Die Zugfestigkeiten R_m liegen zwischen 481-771 N/mm² bei relativ guter Dehnung von ca. 7-16%. Das Hydropalat erhöht die Härte und die Zugfestigkeit der Proben, versprödet allerdings das Material (Bruchdehnung 0,2-1,7 %). Bei den partikelhaltigen Schichten bleibt die Härte mit ca. 260 HV nahezu unabhängig vom Hydropalat-Zusatz. Auch für die Festigkeit bzw. die Bruchdehnung sind ähnliche Werte zu verzeichnen. Der Partikel-Zusatz erhöht die bei der reinen Nickelschicht mit Hydropalat verlustig gegangene Bruchdehnung, allerdings bleibt sie unter der Bruchdehnung für reines Nickel ohne Hydropalat.

Die REM-Bilder zu den Bruchflächen zeigen eine geringere Korngröße für das unter Hydropalat-Zusatz abgeschiedene Nickel. Hier ist das Bruchbild eines Sprödbruches zu sehen. Die partikelhaltigen Proben weisen eine wabenförmige Bruchfläche auf.

6 Abscheidung von Mikrostrukturen

6.1 Beschreibung der Form und experimentelle Bedingungen

Nach den erfolgten Untersuchungen an Blechproben wird eine weitere Aufgabe in der Herstellungsmöglichkeit von Mikrostrukturen gesehen. Dazu kam eine im IMT nach dem LIGA-Verfahren hergestellte Maske, deren Entwurf in Kooperation von IMT und IMF II entstanden ist, zum Einsatz. Die Stegbreite der Strukturen lag zwischen 50 und 400 μm . Die Abbildung veranschaulicht das Wafer-Design.



Mikrozugproben mit „Hunde-
knochengeometrie“

Abbildung 6.1.1: Wafer-Design mit unterschiedlichen Mikrostrukturen

Die in der ANKA (Ängströmquelle Karlsruhe) belichteten und am Institut für Mikrostrukturtechnik prozessierten Wafer wurden einem Galvanikprozess unterzogen, mit dem die Möglichkeit des Auffüllens von Strukturen kleiner Dimensionen aus Nanopartikel-haltigen Elektrolyten nachgewiesen werden sollte. Die Auffüllung der Form erfolgte im Nickel-Elektrolyten mit und ohne AlN-Zusatz. Die Abscheidungsstromdichte betrug hierbei 1 bzw. 2 A/dm^2 je nach Experiment. Ansonsten wurde unter gleichen Bedingungen gearbeitet, die für die Blechherstellung für die Ermittlung der Zugfestigkeit an größeren Proben in Frage kamen (vergleiche Kapitel 5.4). Die Einzelergebnisse der Experimente werden im Kapitel 5.2 unter Angabe spezieller Elektrolytvariation eingehender beschrieben. Nach dem Auffüllen der Strukturen mit Nickel bzw. mit Nickel + AlN wurde das PMMA, das als Resist dient, entfernt und der Silizium-Wafer in Natronlauge bei 100°C aufgelöst. Anschließend erfolgte die Vereinzelung der Proben. Diejenigen Zugproben, die für die Bestimmung der Zugfestigkeit in Frage kamen,

wurden unter Zuhilfenahme eines Lichtmikroskops (Fa. Leica) vermessen. Die Stegbreite dieser Proben betrug 100 μm , deren Höhe lag zwischen 200 bis 237 μm .

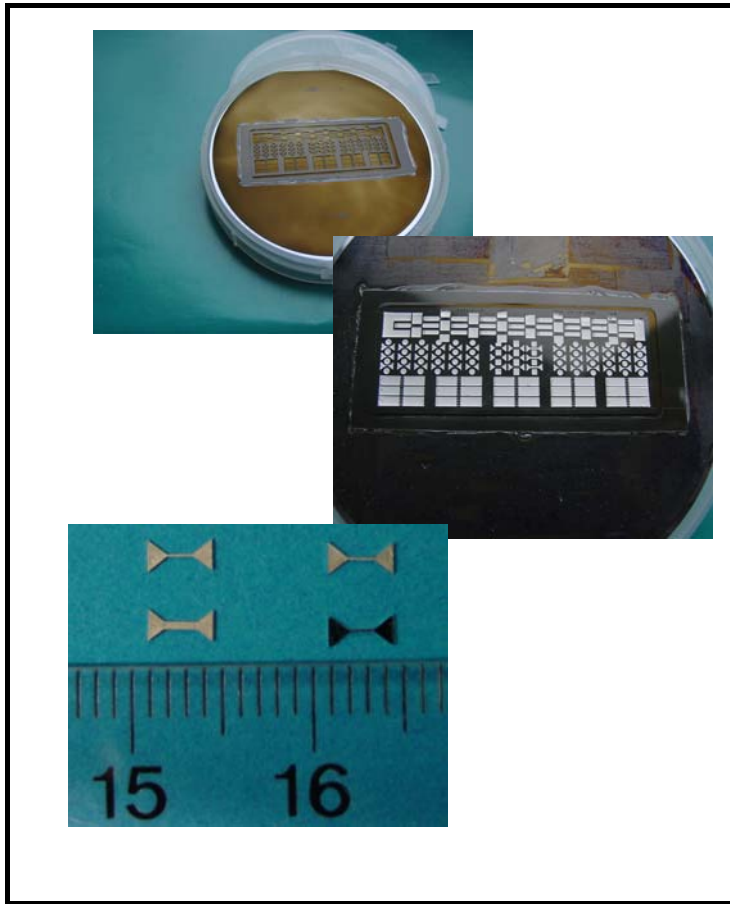


Abbildung 6.1.2: Strukturiertes Wafer, aufgefüllte Form nach dem Galvanik-Prozess und vereinzelt Mikrozugproben

6.2 Mechanische Kennwerte: Härte und Zugfestigkeit

Aus der Menge der Proben wurden jeweils 6 Proben mit „Hundeknochengeometrie“ gezogen, die für die schnelle Mikrozugprüfung mit der Mikrofaserzugprüfeinrichtung des IMF II, Abteilung Werkstoffmechanik, geeignet waren. Zur Bestimmung mechanischer Materialkennwerte wurden folgende Techniken eingesetzt:

- Für die Kraftmessung stand eine 100 N –Kraftmessdose zur Verfügung. Die Berechnung der Spannung erfolgte über $\sigma = F/A$, wobei die Fläche A aus der Stegbreite und der Probendicke ermittelt wurde.
- Die Wegmessung erfolgte berührungslos mit einem Infrarot-Kollimator UDM 5000. Dabei wurde die relative Längenänderung zwischen der Unterkante der oberen Probeneinspannung und der Oberkante der unteren Probeneinspannung gemessen. Zur Bestimmung der Dehnung wurde die absolute Längenänderung auf die nominelle Steglänge von 1,468 mm bezogen.

Die Probeneinspannung erfolgte durch Formschluss in einer speziell dafür entwickelten Halterung.

Um eine möglichst weit reichende Übersicht der Festigkeitswerte zu erhalten, wurden einige Schichtkombinationen abgeschieden. Eine Probe bildete dabei eine Ausnahme: die reine Nickel-Schicht wurde bei einer für die Mikrostruktur-Auffüllung typischen Stromdichte von 1 A/dm² in einer 40 Liter-Galvanikanlage abgeschieden. Die weiteren Experimente fanden in einem Becherglas mit einem Fassungsvermögen von 4 Litern statt. Nebst der Stromdichte wurde die Elektrolytzusammensetzung variiert, und zwar die Zudosierung von 0,2 ml/l Hydropalat und je nach Experiment die Zugabe von 0,5 g/l AlN-Nanopulver.

Nach dem Auffüllen der Formen wurde an einigen Hilfsmikrostrukturen die Härte ermittelt, die in der Tabelle zusammengefasst sind:

Tabelle 6.1: Übersicht der Härtewerte von Proben unterschiedlicher Zusammensetzung

Probenbezeichnung	HV 0,05
Reines Nickel + 0,2 ml/l Hydropalat, i = 1 A/dm² (Mikrostruktur)	398,66 bzw. 465,85
Reines Nickel + 0,2 ml/l Hydropalat, i = 2 A/dm² (Blech/Querschliff)	349,62
Nickel + 0,5 g/l AlN + 0,2 ml/l Hydropalat, i = 2 A/dm² (Blech vor Abscheidung auf Wafer/Querschliff)	331,90
Nickel + 0,5 g/l AlN + 0,2 ml/l Hydropalat, i = 2 A/dm² (Blech nach Abscheidung auf Wafer/Querschliff)	257,81
Nickel + 0,5 g/l AlN + 0,2 ml/l Hydropalat, i = 2 A/dm² (Mikrostruktur-Oberfläche)	283,10
Nickel + 0,5 g/l AlN + 0,2 ml/l Hydropalat, i = 2 A/dm² (Mikrostruktur-Querschliff)	277,45

Die auf diese Weise erhaltenen Proben wurden vereinzelt und anschließend gezogen. Die im Anschluss dargestellten Grafiken ermöglichen einen Vergleich der Kennwerte. Bei reinem Nickel aus der galvanischen Anlage (abgeschieden bei 1 A/dm²) bewegen sich die Spannungswerte zwischen 720 und 750 MPa, die Bruchdehnungen zwischen 9 und 11%. Unter Zusatz von Hydropalat nimmt die Zugfestigkeit auf 780-870 MPa zu, die Bruchdehnung hingegen nimmt mit 3-4,5% rapide ab. Wird im zweiten Fall die Stromdichte erhöht, so lässt die Wirkungsweise des Hydropalats nach. Die Werte liegen hier bei 460-530 MPa. Die Bruchdehnung nimmt wiederum zu und liegt zwischen 9,2 und 14,9%.

Der unruhige Verlauf im linear-elastischen Bereich ist auf die Versuchsdurchführung zurückzuführen. Einerseits rutschen die Mikrozugproben in der Vorrichtung auch nach Kraftschluss etwas nach, andererseits unterliegt das an der SiC-Mikrofaser hängende System thermischen Schwankungen. Es ist zu verzeichnen, dass in der Regel alle Mikrozugproben im Stegbereich und nicht im Übergangsbereich Schulter/Steg brachen.

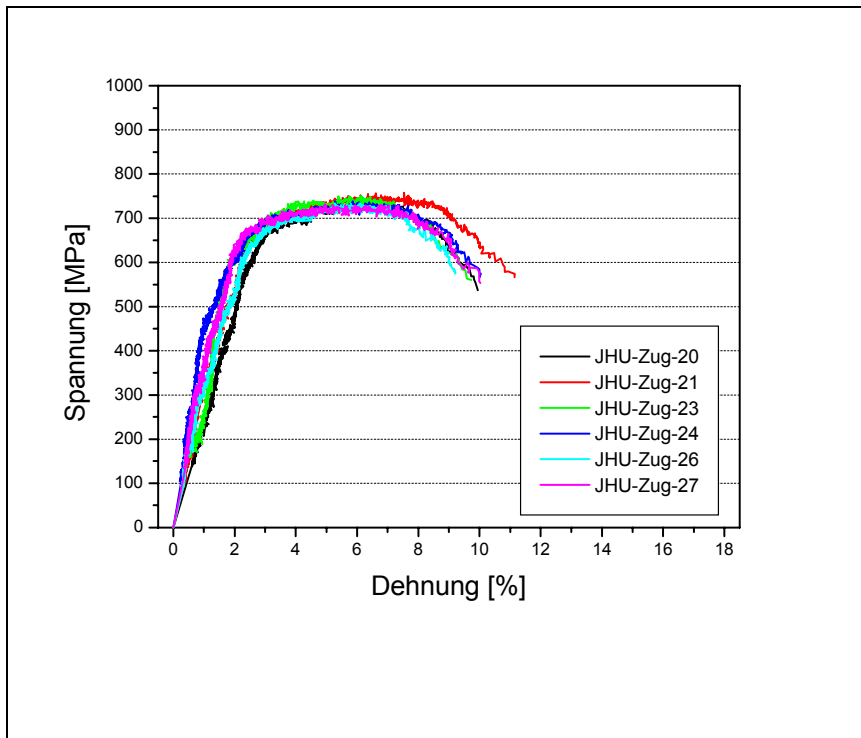


Abbildung 6.2.1: Spannungs-/Dehnungskurven für reines Nickel, Galvanisieranlage, $i = 1 \text{ A/dm}^2$, Wafer 4

Der Zusatz von Hydropalat zum Nickel-Elektrolyten bewirkt zum einen eine Erhöhung der Festigkeit und zum anderen eine signifikante Abnahme der Bruchdehnung bei niedrigen Stromdichten. Eine Erhöhung der Stromdichte auf 2 A/dm^2 geht mit der Abnahme der Zugfestigkeit und der Zunahme der Bruchdehnung einher.

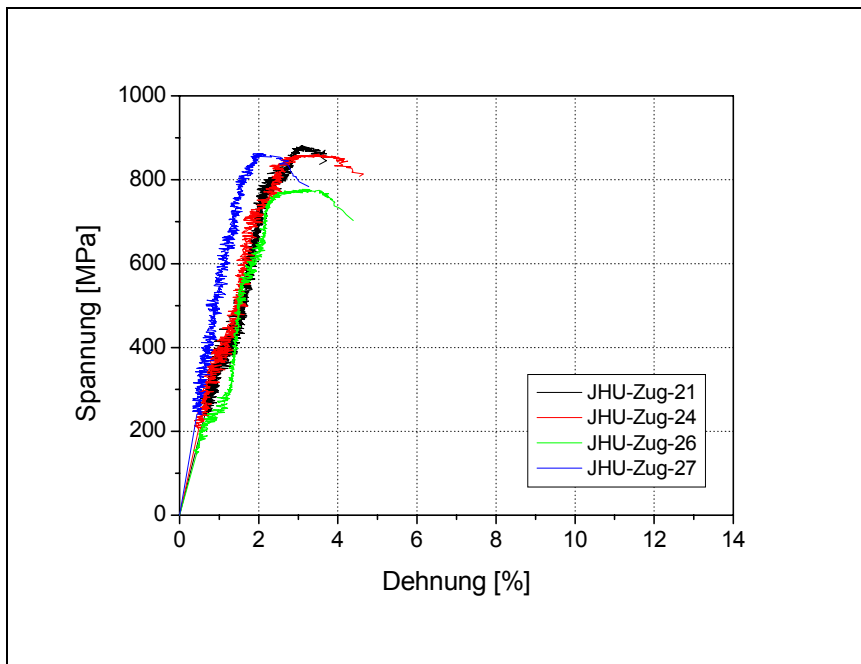


Abbildung 6.2.2: Spannungs-/Dehnungskurven für reines Nickel + $0,2 \text{ ml/l}$ Hydropalat, $i = 1 \text{ A/dm}^2$, Wafer 1

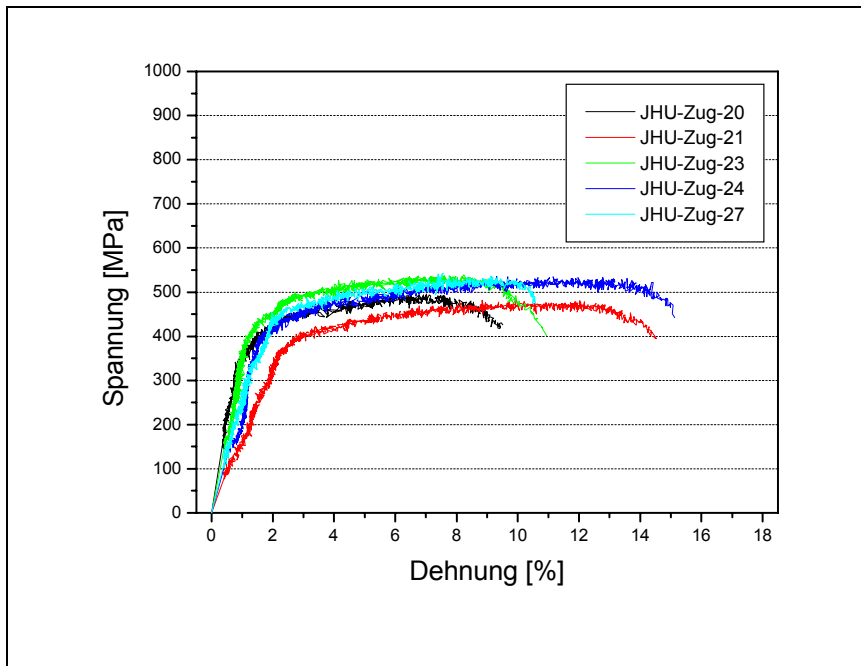


Abbildung 6.2.3: Spannungs-/Dehnungskurven für reines Nickel + 0,2 ml/l Hydropalat, $i = 2 \text{ A/dm}^2$, Wafer 5

Die unter Zusatz von Hydropalat abgeschiedene Nickelschicht mit inkorporierten AlN-Partikeln wies zwei unterschiedliche Verhaltensweisen auf. Die Proben des Wafers 2 erreichten geringe Bruchdehnungswerte von 2-3 % und brachen bereits früher als erwartet. Während der Abscheidung fiel die Zunahme des Kontaktwinkels, der ein Maß für eine optimale Tensidmenge im Elektrolyten darstellt, auf. Die anschließend erfolgte Untersuchung der Bruchflächen zeigte große Poren, die ihrerseits zur Entfestigung des Metall-Keramik-Verbundes führen (siehe Abb. 6.2.8). Die Wiederholung des Experimentes mit Wafer 3 zeigte eindeutig bessere Werte für Festigkeit (Werte für Zugfestigkeit liegen in einem vergleichbaren Bereich) und Bruchdehnung (5-7%). Die Zugabe von AlN zum Hydropalat-haltigen Elektrolyten bewirkt bei 2 A/dm^2 eine Erhöhung der Zugfestigkeit gegenüber partikellosem Elektrolyten (vergleiche Wafer 5 und Wafer 3). Allerdings erfolgt diese auf Kosten von niedrigeren Bruchdehnungswerten.

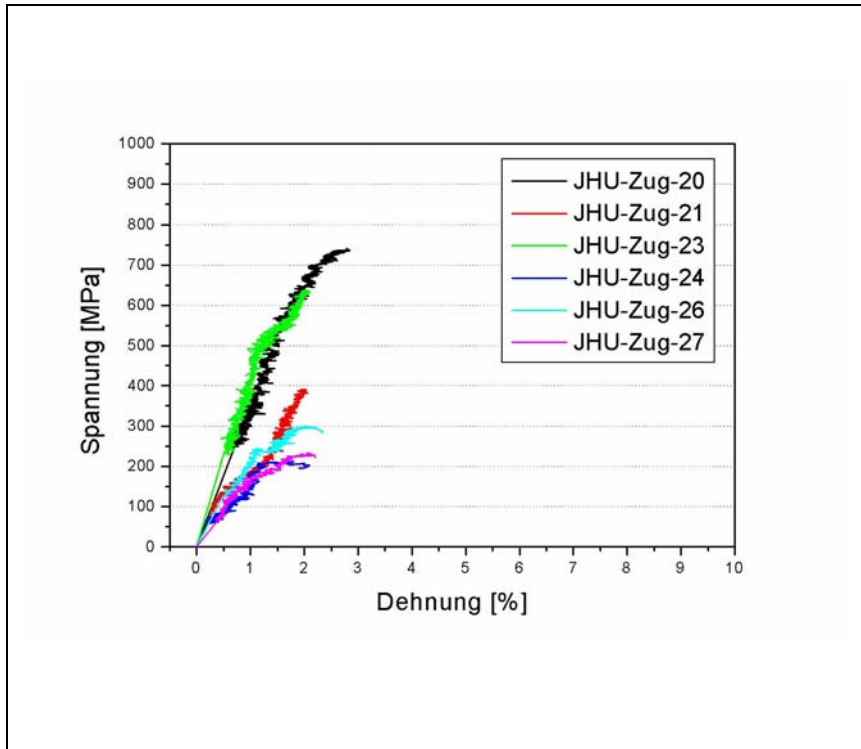


Abbildung 6.2.4: Spannungs-/Dehnungskurven für Nickel + 0,5 g/l AlN + 0,2 ml/l Hydralat, $i = 2 \text{ A/dm}^2$, Wafer 2

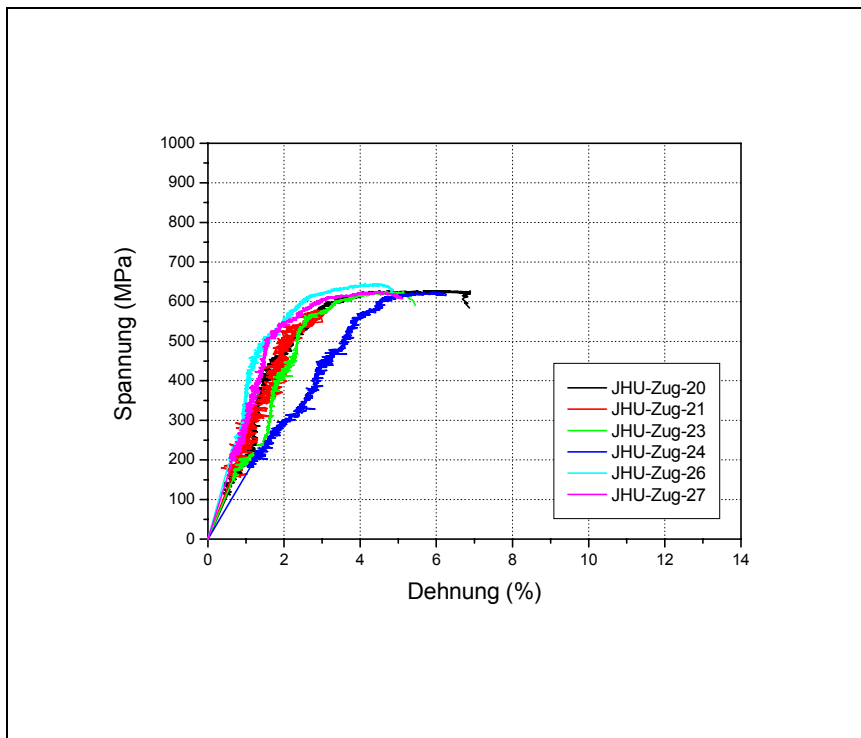


Abbildung 6.2.5: Spannungs-/Dehnungskurven für Nickel + 0,5 g/l AlN + 0,2 ml/l Hydralat, $i = 2 \text{ A/dm}^2$, Wafer 3

Nach den Zugversuchen wurde das Bruchbild ausgewählter Proben im REM untersucht. Das reine Nickel weist zwar eine deutliche Brucheinschnürung auf, aber die Bruchfläche zeigt mit eindeutigen Spaltbruchtendenzen neben duktilen Bereichen am linken Rand des Bildes insgesamt den eindeutigen Charakter eines Mischbruches.

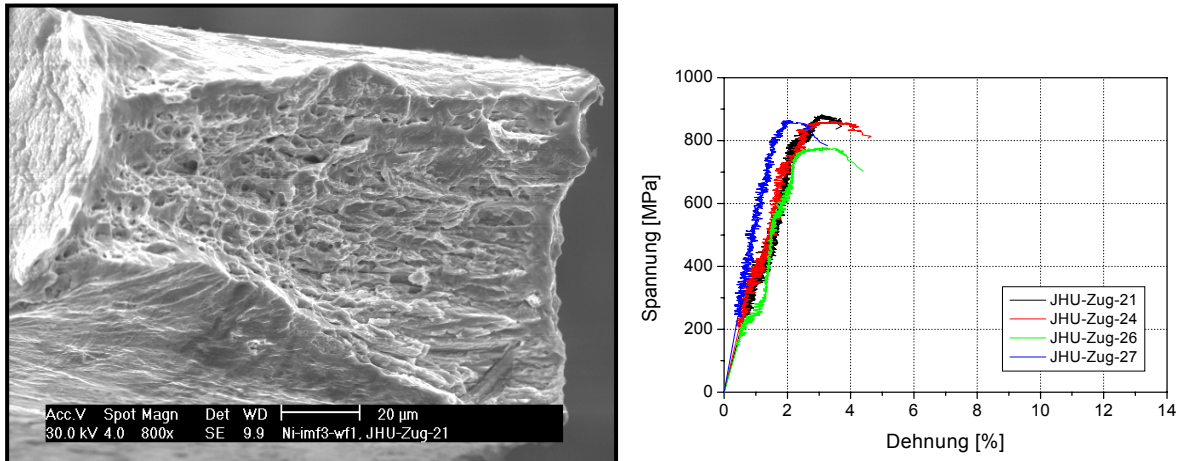


Abbildung 6.2.6: REM – Bild der Bruchfläche von Nickel + 0,2 ml/l Hydropalat, Wafer 1, $i = 1 \text{ A/dm}^2$, Mikrozugprobe 21 und dazugehöriges Spannungs-Dehnungs-Diagramm

Die partikelhaltigen Schichten weisen im Probeninneren wabenförmige Zellen auf, die offensichtlich um die Partikelagglomerate entstehen: bei höheren Vergrößerungen lassen sich darin rundliche Einschlüsse erkennen. Die Mikrozugprobe 23 (Wafer 3, grüne Kurve) verfügt über duktile Anteile am Probenrand. Im Gegensatz dazu weist die Mikrozugprobe 20 (Wafer 2, schwarze Kurve) eine sehr geringe Brucheinschnürung auf, während das Aussehen der Bruchfläche ebenfalls wabenförmig ist. Die Bildung von großen Poren aufgrund der Tensidabnahme während der Abscheidung, die im Bild bestätigt wird, kann die geringe Bruchdehnung erklären.

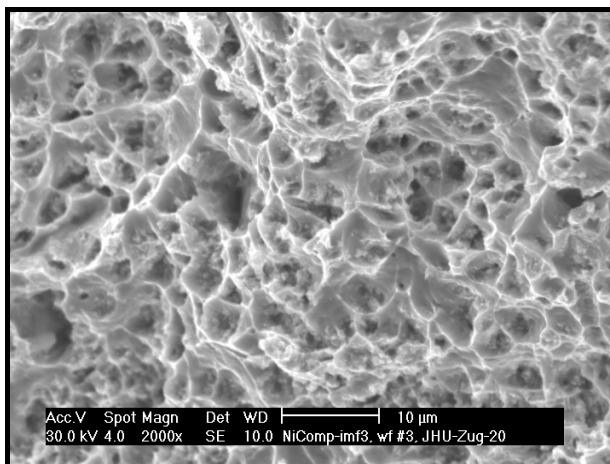
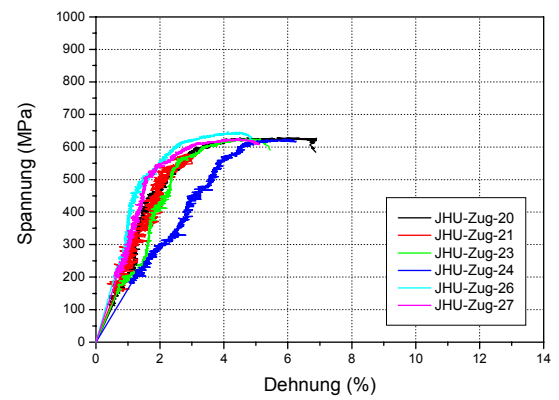
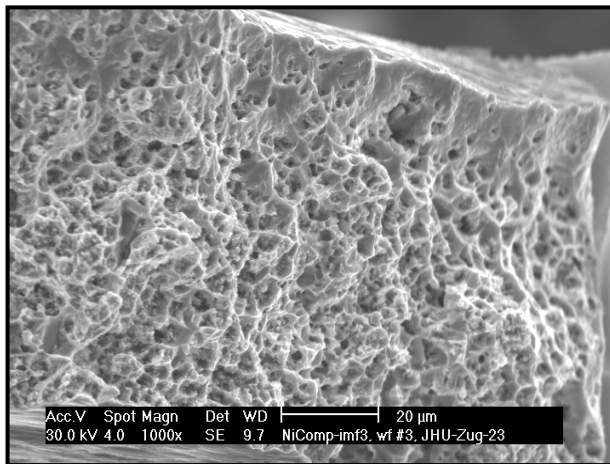


Abbildung 6.2.7: REM – Bild der Bruchfläche von Nickel + 0,5 g/l AlN + 0,2 ml/l Hydropalat, $i = 2 \text{ A/dm}^2$, Wafer 3, Mikrozugprobe 23 bzw. 20 und dazugehöriges Spannungs-Dehnungs-Diagramm

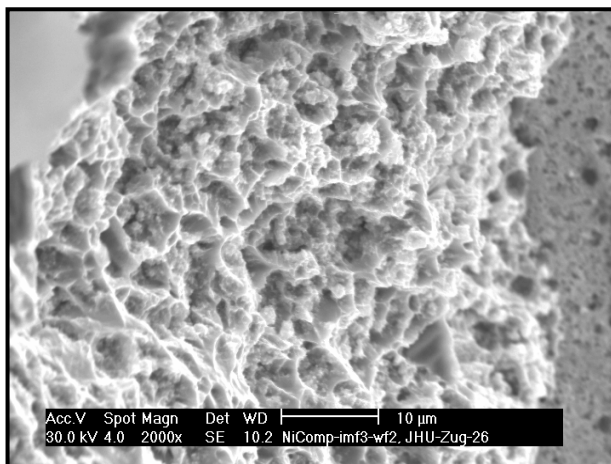
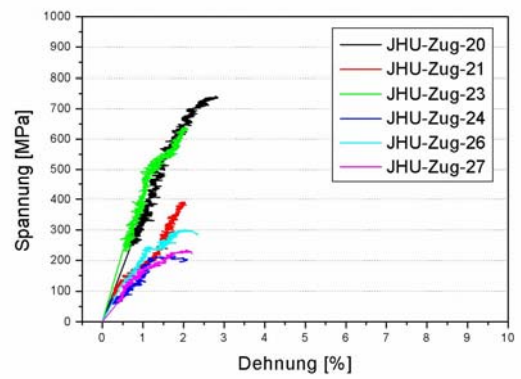
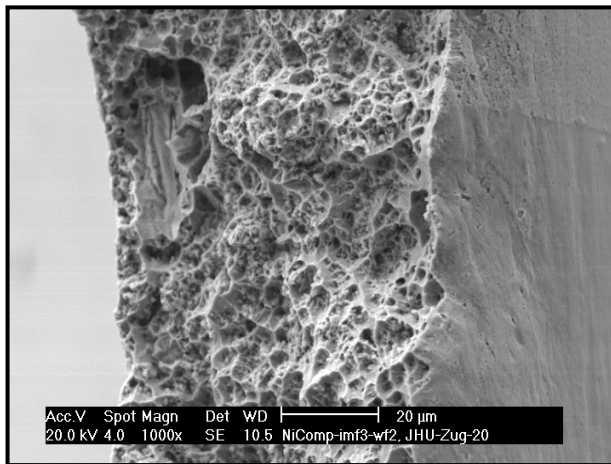


Abbildung 6.2.8: REM – Bild der Bruchfläche von Nickel + 0,5 g/l AIN + 0,2 ml/l Hydropalat, $i = 2 \text{ A/dm}^2$, Wafer 2, Mikrozugprobe 20 bzw. 26 und dazugehöriges Spannungs-Dehnungs-Diagramm

7 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

Die Entwicklungsarbeiten zur galvanischen Dispersionsabscheidung von Nanopartikeln in metallischer Matrix verfolgen das Ziel, durch Kombination einer mikrokristallinen Matrix mit keramischen Nanopartikeln in geeigneter Konzentration und Verteilung Composites zu gewinnen, deren Eigenschaften eine technische Anwendung mit hoher Wertschöpfung gestatten würden. Um dieses übergeordnete Ziel zu erreichen, ist es zunächst notwendig, sich Kenntnisse über das Verhalten von Nanopartikeln in den in Frage kommenden Elektrolyten, sowie über deren Einbau in die Metallschicht zu erwerben. Die Wechselwirkung der Partikel mit den Bestandteilen des Elektrolyten ist von großer Bedeutung, denn durch sie wird ein systematischer, kontrollierbarer Einbau von Partikeln in die entsprechende Metallmatrix bestimmt. Die Aufgabe der durchgeführten grundlegenden Untersuchungen war, in den Vorexperimenten die geeigneten Pulver-Elektrolyt-Kombinationen zu wählen, das Verhalten der Nanopartikel in entsprechenden Medien zu studieren, sowie die Beeinflussung des Agglomerationsverhaltens durch mechanische Vorbehandlung zu ermitteln. Entsprechende Informationen sind die unerlässliche Voraussetzung für die zielorientierte und anwendungsbezogene Fortführung der Arbeiten.

Grundlegende Experimente befassten sich mit dem Sedimentationsverhalten unterschiedlicher Nanopulver in Wasser bzw. in galvanischen Elektrolyten, wobei Wasser nur als Referenz für die galvanischen Elektrolyte fungiert. Das Verhalten der zuerst untersuchten oxidischen Nanopulver, über das intern ausführlich berichtet worden ist, wird hier nicht betrachtet. AIN zeigte dazu im Vergleich dazu ein besseres Verhalten im Nickelsulfamat-Bad. Vorläufige Experimente lieferten nur qualitative Ergebnisse, und somit bestand die erste Aufgabe in der Ermittlung der Agglomeratgröße im galvanischen Elektrolyten. Die Photonenkorrelationspektroskopie (PSC) ist eine gute Methode, Partikelgrößen anzugeben, allerdings besteht hier die Schwierigkeit in der Konzentration der Nanopulver im Elektrolyten. Sehr hohe Konzentrationen lassen die Trübung zunehmen und behindern somit das Durchdringen des Laser-Strahls, was zum Anzeigen von scheinbar kleineren Agglomeratgrößen führen würde. Die Reduzierung der Pulverkonzentration im galvanischen Elektrolyten zur Messung der Agglomeratgröße wurde schon zu Beginn der Experimente erwogen, da die Sedimentationsexperimente unabhängig von der Pulverkonzentration stets eine mehr oder weniger konstante Pulvermenge in der flüssigen Phase verzeichneten. Der erfolgte Wechsel zu Aluminiumnitrid-Nanopulver ermöglichte auch für die Verfahrensentwicklung auf Grund seines besseren Verhaltens im Nickelsulfamat-Elektrolyten eine Reduzierung der Pulverkonzentration bis zu 0,1 g/l. Diese Pulvermenge war ausreichend, um einen Einbau zu gewährleisten; allerdings war die Verteilung in der Metallschicht nicht optimal. Wesentlich bessere Ergebnisse konnten mit 0,5 g/l bzw. 1 g/l AIN erreicht werden.

Die zweite Aufgabe, die sich stellte, war die Stabilisierung der Nanopartikel im Elektrolyten. Dazu wurden unterschiedliche Tenside auf ihre Eignung getestet. Es war leider nicht ausreichend, nur mittels der Tenside, das Nanopulver im Elektrolyten zu stabilisieren. Es mussten zusätzliche mechanische Verfahren wie Dispergieren und Ultraschall angewendet werden, um eine Homogenisierung des Nanopulvers im galvanischen Elektrolyten zu erreichen. Eine Abscheidung ohne mechanische Vorbehandlung würde den Einbau von sehr großen Agglomeraten in die Metallschicht begünstigen. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass

mittels mechanischen Dispergierens bzw. der Ultraschallanwendung der Elektrolyt ausreichend gut homogenisiert werden kann. Die Agglomeratgröße im Elektrolyten nimmt jedoch mit der Zeit wieder zu. Die Ultraschall-Behandlung ermöglichte eine leichte Verbesserung des Deagglomerationsverhaltens. Ebenfalls bewirkte der Einsatz von Hydropalat als Dispergierhilfe eine gewisse Stabilisierung des galvanischen Ni-Elektrolyten, zumindest innerhalb einer Stunde. In diesem Zeitraum ist eine galvanische Mitabscheidung durchaus machbar, da die Gesamtdicke der abzuschheidenden Schicht selten 100 μm übersteigt. Allerdings ist selbst unter diesen Voraussetzungen ein homogener Einbau von Primärpartikeln generell schwierig zu gewährleisten, da schon das Nanopulver in reinem Wasser inhomogen verteilt ist. In Versuchen zur galvanischen Mitabscheidung nach einer mechanischen Vorbehandlung wurden eingebaute AlN-Agglomerate in der Ni-Schicht detektiert. In weiteren Nachuntersuchungen wurde deren Verteilung bestimmt. Als geeignetes Verfahren dafür erwies sich die Bestimmung mittels Mikrosonde. Die Auger-Methode ermöglichte die Sichtbarmachung einzelner Agglomerate im Querschliff, deren Al-Gehalt sowie die Ermittlung des stöchiometrischen Verhältnisses von Al zu N (siehe Anhang C).

Für die Ermittlung mechanischer Eigenschaften der Dispersionsschichten aus Nickel mit eingelagerten AlN-Nanopartikeln ist es von großer Bedeutung, die Stabilität des AlN im Elektrolyten zu gewährleisten. Hinsichtlich der Reproduzierbarkeit wurden vier Testserien mit einer AlN-Pulvervariation zwischen 0,1 und 1,0 g/l durchgeführt. Die Serien zeigten unterschiedliches Verhalten, doch ist bei einer Konzentration von 0,5 g/l AlN ein gewisses "Optimum" zu erwarten. Das Einsetzen des Dispergierstabes gewährleistet nahezu homogene Verhältnisse im Elektrolyten während der galvanischen Abscheidung unter der Voraussetzung der stündlichen Dispergierung. Die Untersuchung des Pulvereinbaus in die Schichten, die mittels REM erfolgt, veranschaulicht eine Zunahme der Inkorporation zwischen 0,4 bis 0,6 g/l AlN im Elektrolyten, wobei es auch hier zu kleinen Differenzen innerhalb der Serien kommt. Die Partikel werden in Form größerer Agglomerate eingelagert. Auffallend dabei ist, dass größere Bereiche innerhalb der Schliffbilder ohne Partikel zu sein scheinen. Die Härtewerte für die Serien weisen Schwankungen auf. Die hohe Härte bei niedriger Pulverkonzentration im entsprechenden Elektrolyten ist auf den Zusatz von Hydropalat zurückzuführen (Diese Dispergierhilfe wird im metallurgischen und weniger im galvanischen Bereich eingesetzt, erfüllt dort allerdings ähnliche Aufgaben.). Mit zunehmendem Anteil an Partikeln im Elektrolyten nimmt die Härte der Schichten ab. Dieser das Gefüge entspannende Effekt ist den AlN-Nanopartikeln zuzuschreiben. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Serienexperimente einen Einblick in die Homogenität der Schichtzusammensetzung ermöglichen, auch wenn noch bestehende Differenzen innerhalb der Serien geklärt werden müssen. Die gewonnenen Härtewerte sind erste Hinweise auf die mechanischen Schichteigenschaften und deren Beeinflussung durch die Partikel.

Der erbrachte Nachweis der zufrieden stellenden AlN-Inkorporation in die Nickelmatrix bei einer Konzentration von 0,5 g/l AlN aus dem Sulfamatelektrolyten ermöglicht eine eingehendere Untersuchung mechanischer Eigenschaften wie Härte, Verschleiß, Warmfestigkeit sowie Zugfestigkeit der Proben. Wie bereits erwähnt existiert eine Abhängigkeit der Härte von der Pulverkonzentration im Elektrolyten bzw. der Zusammensetzung des Elektrolyten. Einen weiteren Einfluss übt die Arbeitsstromdichte aus. Bei niedrigen Stromdichten wie z. B. 1 A/dm² ist die Wirkung des Hydropalats sehr ausgeprägt. Im Falle von reinem Nickel sind die Schichten hart und spröde. Der Zusatz von Partikeln zum Elektrolyten liefert bei dieser Stromdichte ebenfalls härtere Schichten. Erst bei Stromdichten von 2 A/dm² und höher

scheint die Wirkung des Hydropalats verloren zu gehen, was sich bei reinen Nickelschichten in einem höheren Härteverlust äußert.

Die Verschleißfestigkeit der Proben aus reinem bzw. partikelhaltigem Nickel ist nicht signifikant unterschiedlich. Die Reibungskoeffizienten mit 0,23-0,34 liegen für beide Proben eng beieinander. Somit wirkt sich die Anwesenheit von Nanopartikeln nicht besonders auf den Reibungskoeffizienten aus. Beide Materialien zeigen das Bild des Abrasionsverschleißes mit nicht kritischer Riefenbildung (vergleiche Kapitel 5.2).

Die Wärmebehandlung der Proben, die bei Temperaturen von 400 und 700°C erfolgte, gibt Einblicke in die Gefügestabilisierung mittels Nanopartikeln, die sich in stabileren, wenn auch niedrigeren Härtewerten gegenüber partikkelosen Schichten zeigt. Bei Temperaturen von 700°C geht der Einfluss der Stromdichte auf die Härte, der bei 400°C noch vorhanden ist, verloren (vergleiche Grafiken 5.3.2 und 5.3.3). Erfolgt der systematische Vergleich von Schichten, die bei 2 A/dm² abgeschieden und anschließend bei Temperaturen zwischen 400-700°C in einem Vakuumrohrföfen wärmebehandelt wurden, so fällt die stabilisierende Wirkung der AlN-Nanopartikel auf das Nickelgefüge bei höheren Temperaturen auf. Hier erweist sich die Dispergierhilfe Hydropalat als weniger geeignet. Dieses Additiv trägt zwar zur Härte des reinen Nickels bei, versprödet allerdings das Material. Bei partikelhaltigen Schichten beeinflusst das Hydropalat die Warmfestigkeit negativ. Die unter Zusatz von Hydropalat abgeschiedenen partikelhaltigen Schichten zeigen bei Temperaturen ab 500°C eindeutig schlechtere Härtewerte im Vergleich zu Schichten ohne den Hydropalat-Zusatz.

Das Verhalten der Proben unter Zugbeanspruchung liefert weitere interessante Aspekte zu mechanischen Eigenschaften von AlN-Dispersionsschichten. Die partikelhaltigen Schichten ohne Hydropalat zeigen mit ca. 680 – 780 N/mm² höhere Werte für Zugfestigkeit im Vergleich zu reinem Nickel, die eher zwischen 480 – 680 N/mm² liegen. Allerdings ist die Bruchdehnung im ersten Fall eindeutig schlechter (siehe Kapitel 5.4). Die AlN-haltigen Schichten, die unter Zusatz von Hydropalat zum Elektrolyten gewonnen wurden, weisen bessere Werte für die Bruchdehnung auf als gleichwertige Schichten ohne den Partikelzusatz bei vergleichbaren Zugfestigkeiten. Die AlN-Nanopartikel tragen zur Entspannung des Gefüges bei und mäßigen damit die durch das Hydropalat verursachte Verfestigung. Dieser positive Effekt könnte eventuell in Systemen genutzt werden, die nicht auf galvanische Zusätze, wie z. B. Einebnern, verzichten können und keine hohe Härte, sondern eher Duktilität benötigen. Es sollte jedoch berücksichtigt werden, inwiefern dadurch weitere Schichteigenschaften beeinflusst werden.

Ebenfalls soll an dieser Stelle die erfolgreiche Herstellung von Mikrostrukturen Erwähnung finden. Die hundeknochenähnlichen Mikrozugproben dienen zur Ermittlung der Zugfestigkeit und Bruchdehnung an Proben kleinster Dimensionen. Die Bedenken, dass eventuell schmale Stegbereiche einen Einbau von Nanopartikeln auf Grund der Agglomeratgröße nicht zulassen werden, wurden durch Experimente beseitigt. Da die Proben sehr klein sind, ist ihre Handhabung kompliziert, und schon die geringsten Fehler in der Elektrolytführung, wie z. B. ein Mangel an Tensid, können zu Defekten (z.B. Poren) innerhalb von Struktursegmenten führen. Es ist zu bemerken, dass die Mikrozugproben im Vergleich zu den Laser-geschnittenen Proben ein etwas anderes Verhalten aufweisen. Im ersten Fall zeigen die unter Hydropalat-Zusatz abgeschiedenen Nickel-Proben höhere Bruchdehnungen von ca.

8 - 14 %, die größeren Proben hingegen ergaben nur 0,2 - 1,5 %; allerdings unterscheiden sich die Zugfestigkeiten um das 1,5- bis 2-fache. Bei partikelhaltigen Proben ist dieser Unterschied weniger ausgeprägt. Die Proben haben vergleichbare Bruchdehnungen, nur die Zugfestigkeit fällt bei den Mikrozugproben etwas geringer aus.

Der vorgelegte Bericht bestätigt, dass es grundsätzlich möglich ist, durch eine galvanische Abscheidung die Einlagerung nicht leitfähiger, keramischer Nanopartikel in eine metallische Matrix zu erreichen. Die Untersuchungen zu den beiden Systemen Aluminiumoxid bzw. Aluminiumnitrid in Kombination mit Nickel zeigen jedoch auch deutlich, dass dazu die Anpassung der Verfahrenstechnik erforderlich ist. Die Pulver-Suspension im Elektrolyten (Art, Menge, Partikel- bzw. Agglomeratgröße), der Elektrolyt selbst (Hauptkomponenten, Additive, Konzentrationen) und die Arbeitsbedingungen (Stromdichte, Badbewegung, Temperatur) bestimmen insgesamt und in vielfältiger wechselseitiger Abhängigkeit den in den abgeschiedenen Schichten erreichbaren Anteil an Partikeln und deren Verteilung. Die insbesondere für das System Ni/AlN durchgeführten systematischen Untersuchungen betrafen wesentliche, teilweise empfindlich wirksame Parameter. Eine ausreichende Stabilisierung der Pulver/Elektrolyt-Suspensionen gelang durch Tensidzusatz in Kombination mit mechanisch unterstütztem Dispergieren. Ein Vorteil bestand darin, dass sich bereits für geringe eingesetzte Pulverkonzentrationen Schichten mit interessanten Eigenschaften ergaben.

Die beschriebenen systematischen Experimente zur Ermittlung geeigneter Pulverkonzentrationen hinsichtlich der Verteilung der Partikel-Agglomerate in der Schicht und zur Reproduzierbarkeit des Partikeleinbaus bildeten die Grundlage für gezielte Bestimmungen diverser mechanischer Kenngrößen. Insbesondere der in den mechanischen Untersuchungen nachgewiesene positive Beitrag der AlN-Nanopartikel zur Warmfestigkeit ist von großer theoretischer Bedeutung und verspricht eine praktische Nutzbarkeit innerhalb der verfahrenstechnischen Grenzen. Eine entsprechende Vertiefung der künftigen Arbeiten in diesem Bereich bietet sich somit an. Ebenfalls ermutigend ist der Nachweis eingebauter Partikel bzw. lockerer Agglomerate innerhalb enger Mikrostrukturen. Die Option der Herstellung mikrokristalliner Mikrostrukturen mit nanoskaligen Partikeln ist damit aufgezeigt.

Hinsichtlich der Verfahrenstechnik sind durchaus noch Verbesserungen notwendig und möglich. Im Interesse einer vereinfachten Prozessführung ist die Erprobung alternativer Dispergierhilfen bzw. Tenside und ihrer Konzentration sinnvoll, da solche Zusätze bekanntlich unerwartet wirkungsvolle und spezifische Einflüsse auf Pulver/Elektrolyt-Suspensionen ausüben können. Eine Kontrolle der Konzentration solcher Additive bzw. eine bei Verbrauch notwendige Ergänzung sollte im Rahmen der Elektrolytpflege erfolgen. Nachteilig für die Umsetzung im technischen Maß ist, dass zur Zeit die Verfolgung der Pulverkonzentration im Elektrolyten im Verlauf der Abscheidung nicht möglich ist. Eine bisher nicht angestrebte Automatisierung des Dispergierens könnte sich durch Verbesserung der Reproduzierbarkeit auszahlen und würde eine langzeitige Dispersionsabscheidung ohne Unterbrechungen erlauben.

Aufgrund der wechselseitigen Abhängigkeiten gewinnt die Optimierung der Arbeitsparameter wie Badtemperatur, pH-Wert, Stromdichte mit der Festlegung auf bestimmte Pulver und Anteile erneut an Bedeutung. Zusammen mit den oben genannten Randbedingungen wird durch diese letztlich die Verteilung der Partikel bzw. der Agglomerate in der Metallmatrix bestimmt. Auch eine Erweiterung des Fensters der erreichbaren Menge an eingebauten Partikeln kann innerhalb gegebener systemtypischer Grenzen erwartet werden, welche ebenfalls

noch nicht bekannt sind. Eine Voraussetzung für die entsprechende Ausrichtung der Untersuchung ist jedoch, die gewonnenen Dispersionsschichten eingehender als bisher zu untersuchen. Die metallographische Präparation des feinkörnigen galvanisch abgeschiedenen Nickels mit submikroskopisch kleinen Partikeln gelingt bisher noch nicht so reproduzierbar, dass eine aussagekräftige REM-Nachuntersuchung zuverlässig erfolgen kann. Verfeinerte chemische und elektrochemische Polier- und Ätzmethoden sollten dazu erarbeitet werden, da die Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) nur für die zunächst nicht vorgesehene vertiefte Gefügeuntersuchung in Frage kommt.

Mit der Konzentration auf das System Ni/AlN ist eine Kombination untersucht worden, die in der Literatur bisher nicht im Zusammenhang mit galvanischer Abscheidung bearbeitet wurde. Die nächst liegende Aufgabe besteht darin, den Einfluss der erreichten Partikelfraktionen und Verteilungen auf das mechanische Verhalten der Dispersionsschichten nach vorherigen Wärmebehandlungen bzw. auch bei erhöhten Temperaturen zu untersuchen. Erwartet werden mit zunehmender Temperatur Ergebnisse zur Stabilität der Verfestigung bzw. zur Entspannung des Gefüges, zur eventuellen Verbesserung der Partikel/Matrix-Bindung und zur Temperaturgrenze für die Partikelauflösung. Aus der Literatur der galvanischen Dispersionsabscheidung zum System Ni/SiC im Vergleich zu Ni/Al₂O₃ und zum Einfluss der Benetzung Pulver/Elektrolyt ergeben sich mechanistische Interpretationen, die auf die Mitabscheidung von Nitrid-Pulver übertragbar sein sollten. Unter dieser Voraussetzung bestünde eine Aussicht, im System Ni/AlN den Pulveranteil signifikant zu erhöhen, und damit eine Dispersionswirkung im engeren mechanischen Sinn erreichen zu können.

Wie aus der Literatur zu ersehen ist, sind in den letzten Jahren große Fortschritte im mechanistischen Verständnis der galvanischen Dispersionsabscheidung in Abhängigkeit von der Partikelgröße erreicht worden. Eine Voraussetzung dafür war die Durchführung elektrochemischer Experimente unter den definierten Strömungsbedingungen an rotierenden Scheiben- bzw. Zylinderelektroden, die wertvolle Hinweise lieferten. Eine Übertragung der Ergebnisse vom Modellversuch auf Verfahren zur technischen Nutzung wird gegenwärtig zunehmend auch für den Einbau nanoskaliger Partikel angestrebt. In den meisten Arbeiten wird dieses Ziel nicht angesprochen, bzw. nicht zufrieden stellend erreicht.

Arbeiten zu alternativen Elektrolyt/Pulver-Systemen können von Erfahrungen profitieren, jedoch nur eingeschränkt von der Übertragung der Ergebnisse aus einem anderen System. Der Einbau von Nanopartikeln in eine metallische Matrix scheint einer Gratwanderung zwischen erreichbarer Pulverbenetzung und zurückgedrängter Agglomerationstendenz zu entsprechen. Die für das System Ni/AlN typischen lockeren Agglomerate suspendierter Nanopartikel markieren -nach eigener Beurteilung- den Grenzbereich zwischen den großen, an der Brown'schen Bewegung nicht insgesamt teilnehmenden, und den kleinen, dieser Bewegung voll unterliegenden Einzelteilchen. Da sich beide Grenzfälle bekanntlich in verschiedener Hinsicht gegensätzlich verhalten, müssen gegenwärtig auch Widersprüche zwischen experimentellen Ergebnissen und dem Stand der Theorie noch hingenommen werden. Für das hier betrachtete System Ni/AlN ist der erfolgreiche Einbau von Partikeln in Schichten und sogar enge Strukturen gelungen. Die in letzter Zeit zunehmende Bedeutung des Gebietes lässt erwarten, dass solche praktischen Erfahrungen dazu beitragen werden, die Lücken im theoretischen Verständnis zu schließen und interessante Anwendungsfelder zu eröffnen.

Danksagung

Für die Hilfestellungen bei der Durchführung der Zugfestigkeitsprüfungen danken wir Frau M. Torge (IMF I), Herrn Dr. J.-T. Reszat (ehemals IMFII), sowie Herrn Dr. J. Aktaa (IMF II) für die weiterführenden Diskussionen. Ebenfalls gilt unser Dank all denjenigen, die das Zustandekommen dieser Arbeit durch ihre Unterstützung ermöglicht haben.

Literatur

- [1] J.-P. Celis und J. Fransaer: Wohin führt die elektrolytische Dispersionsabscheidung?, Galvanotechnik 88 (1997) Nr. 7, S. 2229-2235
- [2] M. Petrova, M. Küpper, H. Löwe: Galvanische Nickeldispersionschichten mit Hartstoff-Nanopartikeln für mikrotechnische Anwendungen; Galvanotechnik 92 (2001) Nr. 5, S. 1366-1371
- [3] M. Petrova: Stromlos abgeschiedene Kupfer-Dispersionsschichten auf Kunststoffen Teil II, Galvanotechnik 94 (2003) Nr. 5, S. 1103-1113
- [4] Sheng-Chang Wang, Wen-Cheng J. Wei: Electrokinetic Properties of Nanosized SiC Particles in Highly Concentrated Elektrolyte Solutions, J. Am. Ceramic. Soc., 84 (7) 1411-1414 (2001)
- [5] U. Michelsen-Mohammadein, G. Steinborn: Verbesserte tribologische Eigenschaften durch Nanodispersionsschichten, Galvanotechnik 91 (2000), Nr. 11, S.2940-2950
- [6] B. Müller, H. Ferkel: Properties of Nanocrystalline Ni/Al₂O₃ Composites, Zeitschrift für Metallkunde 90, (1999), S.868-871
- [7] S. Steinhäuser: Dispersionsschichten mit nanoskaligen Teilchen – Grundlagen und erste Ergebnisse, Galvanotechnik 92 (2001) Nr. 4, S. 940- 956
- [8] B. Wielage, H. Podlesak, S. Steinhäuser, D. Nickelmann: Galvanische Nickel- und Nickeldispersionsschichten, Metalloberfläche 52 (1998) Nr. 5, S. 386-389
- [9] C. Jakob, F. Erler, R. Nutsch, S. Steinhäuser, B. Wielage, A. Zschunke: Nickeldispersionsabscheidung mit nanoskaligen Partikeln, Metalloberfläche 54 (2000) Nr. 9, S. 50-57
- [10] C. Jakob, F. Erler, R. Nutsch, S. Steinhäuser, B. Wielage, A. Zschunke; "Electroplated Nickel-Ceramic Composite Coatings with Nanoscaled Particles for Microtechnology"; 15th Interfinish 2000 of the IUSF, Garmisch-Partenkirchen, 13.-15. 09. 2000

- [11] S. Steinhäuser, B. Wielage, A. Zschunke, C. Jakob, F. Erler, R. Nutsch: Galvanische Verbundwerkstoffe – Nickeldispersionsschichten mit nanoskaligen Partikeln, Galvanotechnik 92 (2001) Nr. 1, S. 78-84
- [12] B. Wielage, S. Steinhäuser, Th. Lampke, U. Hofmann, Chemnitz, Ch. Jakob, Ilmenau: Kleine Teilchen mit großer Wirkung – Korrosionsverhalten von Dispersionsschichten mit Nanoteilchen, Galvanotechnik Jahrg. 57 (2003) Nr. 12, S. 25-28
- [13] F. Erler, Ch. Jakob, H. Romanus, L. Spiess, B. Wielage, Th. Lampke, S. Steinhäuser: Interface Behaviour in Nickel Composite Coatings with Nano-Particles of Oxidic Ceramic, Electrochimica Acta 48 (2003) 3063-3070
- [14] G. Vidrich, J.-F. Castagnet, H. Ferkel; „Dispersion Behavior of Al₂O₃ and SiO₂ Nanoparticles in Nickel Sulfamate Plating Baths of Different Compositions”; J. Electrochem. Soc. 152 (2005) C294-C297
- [15] B. Szczygiel, M. Kolodziej; “Composite Ni/Al₂O₃ coatings and their corrosion resistance”; Electrochim. Acta 50 (2005) 4188-4195
- [16] M. Lekka, N. Kouloumbi, M. Gajo, P.L. Bonora; “Corrosion and wear resistant electrodeposited composite coatings”; Electrochim. Acta 50 (2005) 4551-4556

Anhang A

Im Folgenden wird auf Literatur zu den Arbeiten mit der rotierenden Scheiben- bzw. Zylinder-Elektrode verwiesen bzw. werden die daraus resultierenden Schlussfolgerungen zur Aufklärung des Abscheidungsmechanismus erläutert.

Arbeiten zu den Mechanismen der Partikel-Mitabscheidung

Stojak2001

Bei diesem Review-Artikel handelt es sich um eine umfangreiche Arbeit zum Thema der galvanischen Partikel-Mitabscheidung, in der als Schwerpunkt der Stand des modellmäßigen Verständnisses dargelegt wird. Ihre Bedeutung für die Orientierung aktueller Arbeiten rechtfertigt eine ausführliche Darstellung zum Inhalt des Buchartikels und der darin angesprochenen Sekundärliteratur (mit unveränderter Nummerierung der Zitate), die im Anhang B gegeben wird.

Fransaer2001

In der Einleitung der Arbeit werden als technisch eingeführte Systeme Ni/SiC hinsichtlich Verschleißminderung, stromlos abgeschiedenes Ni/PTFE für verringerte Reibung, Co-Ni/Cr₂O₃ zur Hochtemperaturanwendung genannt, während am Beispiel Zn/SiO₂ über Probleme berichtet wird, die den Einbau oxidischer Partikel generell betreffen. Hauptthema der Arbeit ist der Einfluss der Partikelgrenzflächen in Abhängigkeit von grenzflächenaktiven Badadditiven und den hydrodynamischen Bedingungen bei der Mitabscheidung auf rotierende Elektroden. Nach der Vorstellung der Autoren unterliegen auf der RDE (rotating disk electrode) haftende Partikel einer tangentialen Scherkraft und den in Normalenrichtung wirkenden Kräften aus der Adhäsion (z. B. für Cu/PS (Polystyrol) gemessen: 2-3,5 nN) und der Hydratation. Für hydrophile Partikel soll sich bereits in Elektrodennähe als Gegenwirkung zum Verlust ihrer Solvation eine abstoßende Kraft aufbauen, die art- und badspezifisch ist, aber durch Additive und die Stromdichte beeinflusst werden kann. Entsprechend werden Literaturergebnisse für den begrenzten Einbau hydrophiler Partikel interpretiert, während am Beispiel Zn/Sulfat/SiO₂ eine Pulver-Vorbehandlung erfolgreich war und eine Al/SiO₂ Dispersionschicht aus einem organischen Medium abgeschieden werden konnte. Die Mitabscheidung Cu/SiO₂ war für hydrophobes Pulver erfolgreich, allerdings nur mit einem kompatiblen Netzmittel. Daraus wird geschlossen, dass auch der Einfluss des Netzmittels auf die Metalloberfläche als Parameter mit einbezogen werden muss.

Shao2002

Die Arbeit beschreibt ein Modell für die Kinetik der Einbettung inerte Partikel in eine galvanisch abgeschiedene metallische Matrix und den Vergleich mit experimentellen Ergebnissen zum System Ni/Al₂O₃. In einem chloridhaltigen Sulfamat-Elektrolyt mit den Additiven Natriumdodecylsulfat und Cumarin wurden Al₂O₃-Nanopulver der Größen 300 bzw. 50 nm mit variierten Anteilen suspendiert. Die Abscheidung der Dispersionschichten erfolgte auf einer RDE bei unterschiedlicher Rotation und Stromdichte, die Ermittlung der Partikelanteile mit-

tels wellenlängendispersiver Röntgenmikroanalyse. Das Modell entwickelt die Partikelgeschwindigkeit (Stokes-Ansatz) unter den im betrachteten Fall (Abscheidung nach oben) einander entgegen gerichteten Reibungskräften aus Schwerkraft und Diffusionskraft im Gradienten des chemischen Potentials (Einstein-Formel, 1. Fick'sches Gesetz, Nernst'sches Diffusionsschichtmodell, Beziehung zwischen Diffusionsschichtdicke und Rotationsgeschwindigkeit für die RDE nach Levich). Die erwarteten Anteile an Partikeln in den Dispersionsschichten gemäß Partikel-Geschwindigkeit, Gehalt in Suspension, Stromdichte und Rotation werden mit den experimentell ermittelten Partikelgehalten verglichen. Für beide Pulversorten ergibt sich die erwartete Zunahme der Einbauquote mit zunehmender Rotationsrate und abnehmender Stromdichte. Die Partikel von 300 nm unterliegen einem deutlichen Einfluss der Schwerkraft, und ihr Einbau in die Schicht kann ggf. einer diffusionsbedingten Sättigung unterliegen. Die gemäß der Theorie abgeschätzten Diffusionskoeffizienten weisen auf Einflüsse einer Partikel-Agglomeration in Suspension hin, dagegen wird auch ihre gegenseitige Abstoßung bei Verbleiben an der Grenzfläche zur Erklärung der Begrenzung im Einbau herangezogen. Die Partikel von 50 nm sind keinem Einfluss der Schwerkraft unterworfen, und ihr Einbau (geringerer Volumenanteil, aber höhere Anzahldichte) wird nicht durch ihre Diffusion begrenzt.

Stappers2005

Die Arbeit betrifft den Einfluss der Turbulenz auf die Mitabscheidung von Partikeln, zu dem es bisher keine systematischen Untersuchungen gab, obwohl bei technisch eingeführten Verfahren turbulente Elektrolytbewegung gegeben ist. Zunächst werden die auf dispergierte Partikel im Gradientenfeld der Elektrolytströmung ausgeübten Scherkräfte vor einer RDE (stabil laminare Strömung bis zu hohen Drehzahlen) bzw. einer RCE (Turbulenz bereits bei geringen Drehzahlen) formuliert. (Zur Überprüfung werden an Mikroelektroden, die unter den Verhältnissen einer RDE bzw. einer RCE angeströmt werden, Messungen der Austauschstromdichte für die Redox-Reaktion des $\text{Fe}[(\text{CN})_6]$ -Komplexes durchgeführt.) Unter vergleichbaren Scherkräften an der RCE bzw. der RDE durchgeführte Versuche zur Partikel-Mitabscheidung ergaben für das System Cu/PS keinen Einfluss der turbulenten Strömung an der RCE auf die Partikelfraktion in der gebildeten Schicht. Diese Ergebnisse werden durch Versuche mittels RDE untermauert, in denen die Rotationsfrequenz in Rechteckzyklen moduliert wurde, und aus denen sich kein Einfluss dieser Variation der Strömungsbedingungen ableiten lässt. Für die RCE wird allerdings im Unterschied zur RDE ein Einfluss der Partikeldichte gefunden: Eine für das System Cu/PMMA registrierte geringere Partikel-Einbauquote im Vergleich zur RDE wird auf die Zentrifugalkraft zurückgeführt, der die PMMA-Partikel unterliegen, deren Dichte höher als die des Elektrolyten ist. Zur Untermauerung dieses Effekts wird ein System Zn/Polymer (geringe Dichte der Partikel) mit der Kombination Ni/TiO₂ (hohe Partikeldichte) verglichen, und mit zunehmender Drehzahl bestätigen sich die Zunahme bzw. Abnahme des Partikeleinbaus auf der RCE im Sinn ihrer Wirkung als Zentrifuge.

Stappers2006

In einer weiteren Arbeit werden Mechanismen untersucht, von denen die Umwachsung von Partikeln verschiedener Art abhängt, und von denen die Qualität der Einbindung in den Verbund bestimmt werden kann. Eine der experimentellen Methoden nutzt die AFM-Technik in Verbindung mit der Nickelabscheidung aus einem Watts-Bad: Ein auf den AFM-Sensor ge-

klebtes Glaskügelchen mit 42,5 µm Durchmesser wird mit etwa 50 nN auf ein Messing-Substrat gedrückt, auf dem 0,5 bzw. 2 µm Ni mit 0,5 bzw. 10 A/dm² Stromdichte abgeschieden wird. Die mit konventioneller AFM-Technik vermessenen Profile der Metallschicht belegen das „Aufreiten“ (riding) der Glaskugel, das bei Beginn der Umhüllung mit Metall zunächst auftritt und nach dem Ergebnis der Auswertung nach ca. 600-700 nm Verschiebung endet. Demnach findet zunächst auch unterhalb des benetzbaren Glaskügelchens eine Metallabscheidung mit wenig verminderter Rate statt, während der es zur Bildung eines meistens nachgewiesenen Hohlraums kommen kann.

Die andere experimentelle Methode besteht darin, auf einem Substrat liegende kugelförmige Partikel aus Glas (hydrophil), PMMA (hydrophob) und Graphit (hydrophob, leitfähig) partiell in eine abgeschiedene metallische Schicht einzubetten. Um den zeitlichen Verlauf dieser Abscheidung nachvollziehen zu können, werden aus einem Nickelsulfamatbad mit Eisenchlorid-Zusatz durch Stromdichtezyklen Mehrfachsichten erzeugt, so dass an Querschleifen die Wachstumsprofile durch Selektivätzung der eisenreichen Teilschichten sichtbar gemacht werden können. Für die Einbettung der Glaspartikel bestätigen sich die Ergebnisse der AFM-Methode hinsichtlich des „Aufreit“-Effekts und hinsichtlich der häufig gefundenen Hohlräume unter den Partikeln, deren Bildung allerdings auch durch die Wechsel in der Stromdichte beeinflusst sein kann. Für die Einbettung der PMMA-Partikel wird kein „Aufreit“-Effekt und keine Hohlraumbildung festgestellt. Offensichtlich wird unter nicht benetzten Partikeln kein Metall abgeschieden. An der seitlichen Partikelgrenze erfolgt die Abscheidung etwas schneller, und über dem Partikel wächst schließlich die senkrecht gerichtete trichterförmige Front zusammen. Im Gegensatz dazu wird ein Graphit-Partikel von Beginn der Metallabscheidung an schichtförmig überwachsen, wie wenn es ein Bestandteil der Elektrode wäre, da seine Leitfähigkeit die Entladung der Metallionen erlaubt. In der Diskussion der beschleunigten Metallabscheidung in der Grenzzone zu den verschiedenen Partikeln werden die Elektrolytkonvektion und die Elektro-Osmose ausgeschlossen, während die Diffusio-Osmose als Ursache favorisiert wird.

Arbeiten zu Ni/Al₂O₃, sowie zu Ni/TiO₂, Ni/SiO₂, NiCu/Al₂O₃ und NiCu/Ce₂O₃

Webb1994

Unter Bezug auf die zur Dispersionsabscheidung entwickelten Modelle von Guglielmi, Celis et al. und Fransaer et al. wird darauf hingewiesen, dass nicht nur die Parameter der Mitabscheidung von Partikeln, sondern auch deren Einfluss auf die Metallabscheidung verstanden werden müssen, um vorteilhafte Dispersionsschichten konzipieren und technisch anwenden zu können. Für entsprechende Untersuchungen wurde ein Nickelchlorid/Borsäure-Elektrolyt mit Saccharin- und Netzmittel-Zusatz verwendet, in dem γ-Al₂O₃ (10 nm) mit Anteilen von 2-20 g/l suspendiert wurde. Die Abscheidungsversuche erfolgten auf eine RDE in Abhängigkeit von Rotationsfrequenz und Stromdichte, die Auswertung hinsichtlich Partikelanteil und Ni-Stromausbeute. (Randbemerkung: Bei einer Schichtdicke von lediglich 1-1,5 µm Ni kann ein eventueller Einfluss des Substrats (Kapton-Cr-Au) auf das Schichtwachstum nicht ausgeschlossen werden). Mit zunehmender Frequenz wurde eine Verschiebung der registrierten Peaks der Einbauquote zu höheren Stromdichten festgestellt. Diesen Maxima entsprachen

reduzierte Werte der Stromausbeute und Anomalien in den kathodischen Verläufen der Stromdichte/Potential-Kurven. Damit wurden erstmalig systematisch Einflüsse der Partikel-Mitführung auf die Metallabscheidung nachgewiesen.

Oberle1995

Eine Arbeit zur Ni/Al₂O₃ Dispersionsabscheidung betrifft Härtemessungen (Knoop, 25 g) an Schichten, die auf einer RDE aus Cu abgeschieden wurden. Angaben zum Elektrolyt (Ni- und Borsäuregehalt, pH), zum Pulver (300 nm α -Al₂O₃, 50 nm γ -Al₂O₃, 30 g/l, „deagglomeriert“) und zur Elektrode (ω = 250-2000 rpm) erlauben es dem Leser nicht, den erreichten offensichtlich gleichmäßigen Einbau von Einzelpartikeln mit geschätztem Volumenanteil von ca. 1–2 % zu bewerten. Die Zunahme der Partikelkonzentration mit der Scheiben-Drehzahl wird auf die abnehmende Dicke der Diffusionsgrenzschicht zurückgeführt, während die beträchtliche Härtesteigerung unter Hinweis auf den Orowan-Mechanismus diskutiert wird.

Vidrine2001

Eine weitere Arbeit zum System Ni/ γ -Al₂O₃ betrifft den Einfluss verschiedener Elektrolyte und von Pulsumkehr-Bedingungen im Vergleich zur Abscheidung bei Stromkonstanz. Als Motivation wird die in einer früheren Arbeit erreichte Verbesserung der Cu/ γ -Al₂O₃ Dispersionsabscheidung durch Pulsumkehr genannt. Literaturergebnisse zum Nachweis markant verbesserter Eigenschaften von Dispersionschichten aber auch zu widersprüchlichen und ungünstigen Resultaten werden angesprochen. In den eigenen Experimenten wird Nanopulver von 32 nm Partikelgröße in einem Sulfat/Citrat- und einem Sulfamat/Chlorid-Elektrolyt in der Konzentration 25 g/l bzw. in einem Chlorid-Bad zu 10 g/l suspendiert, und die Abscheidung erfolgt auf eine rotierende Zylinderelektrode („recessed“ rotating cylinder electrode) mit Drehzahlen im turbulenten Bereich. Für den Sulfat/Citrat-Elektrolyt ergeben sich beträchtliche Anstiege der Partikel-Mitabscheidung und der Stromausbeute mit der Sulfatkonzentration, während in der Pulsumkehrphase Passivierung auftritt und keine Metallauflösung nachgewiesen wird. Für die beiden Chlorid-haltigen Elektrolyte wird über Einflüsse der Partikel bzw. des pH-Werts auf die Passivierung bei anodischer Polarisation berichtet. Die festgestellte Metallauflösung erlaubt prinzipiell die Pulsumkehr-Abscheidung, die im Vergleich untersucht wird. Für die Gleichstromabscheidung aus dem Sulfamat/Chlorid-Elektrolyten wird festgestellt, dass langsame Rotation vorteilhaft ist und dass die Partikel-Einbauquote mit abnehmender Stromdichte wächst, allerdings verbunden mit verringerter Stromausbeute. Bei günstigen Parametern der Pulsabscheidung aus diesem Elektrolyten (225 rpm, \pm 26 mA/cm²) wurde eine beträchtliche Steigerung des Partikeleinbaus bei geringer Einbuße an Stromausbeute erzielt. Der Chlorid-Elektrolyt zeigt den gegenläufigen Verlauf von Partikeleinbau und Stromausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte ebenfalls. Günstige Parameter der Pulsumkehrabscheidung (1600 rpm, 39.8 mA/cm², pH 4.5) erlauben bis nahezu dreifachen Partikeleinbau ohne Einbuße an Stromausbeute, jedoch sind diese Schichten nicht frei von Poren und Rissen.

Chan2004

Aus einem Citrat-haltigen Nickel-Kupfer Sulfatelektrolyten wurden auf einer RDE Partikel aus Al_2O_3 , solche aus Ce_2O_3 , bzw. Al_2O_3 -Fasern mit abgeschieden. Die gebildeten Dispersions-schichten erwiesen sich als gleichmäßiger und weniger rau im Vergleich zu Schichten der reinen Legierung. Eine erhebliche Erhöhung der kathodischen Teilstromdichten mit dem Partikeleinbau wurde als katalytische Begünstigung der Legierungsabscheidung interpretiert.

Arbeiten zu Ni/SiC, sowie zu Ni/WC und Ni/MoS₂

Maurin1995

Die Autoren berichten über umfangreiche Untersuchungen zur Ni/SiC Dispersionsabscheidung an einer RDE (rotating disc electrode) aus einem Bad vom Watts-Typ mit variierten Zusätzen an Pulvern verschiedener Hersteller. Der Partikeleinbau und seine radiale Verteilung über die Elektrode wird in Abhängigkeit von Rotierfrequenz, Elektrodenradius, Suspensionskonzentration und Stromdichte dargestellt. Für die Pulver-Suspensionen aus Partikeln im μm -Bereich ist eine glockenförmige Verteilung der Einbauquote auf der Elektrode typisch, die durch die strömungsbedingten Scherkräfte bewirkt wird, welche mit der Rotationsgeschwindigkeit und dem Radius ansteigend auf die Partikel einwirken. Für die feineren Pulver werden insbesondere bei geringeren Rotationsfrequenzen flachere Verteilungen über die Elektrodenposition aufgezeigt und mit den geringeren Scherkräften verknüpft. Die mittleren Einbauquoten für die feineren Partikel sind in der Tendenz geringer und weniger abhängig von der Konzentration in der Suspension, dafür stärker von der Oberflächenchemie und der Stromdichte. Auf die Verträglichkeit mit der Theorie nach Fransaer et al. wird in der Diskussion hingewiesen. Der Einfluss der Hydrodynamik wird auch aus der Wirkung eines die Viskosität des Elektrolyten erhöhenden Additivs deutlich.

Kaisheva2004

In einer weiteren Arbeit zur Ni/SiC Dispersionsabscheidung wird über einen starken Einfluss der Partikeloberfläche auf die Mitabscheidung aus einem Bad vom Typ Watts auf eine RDE berichtet: Im Vergleich zum direkten Dispergieren des Pulvers mit offensichtlich teiloxidierte Oberfläche im Zustand nach Herstellung wird nach Pulvervorbehandlung in HF- bzw. NaOH-haltigen Beizlösungen und angeschlossener Spülen, Zentrifugieren, Trocknen und Dispergieren eine wesentlich höhere Einbauquote erreicht. Im Gegensatz dazu führt eine thermische Pulver-Voroxidation zu einer Verringerung der Einbauquote. Die Arbeit beschreibt hauptsächlich eine interferometrische Methode zur Messung der Stabilität bzw. des Aufreißen dünner Elektrolytschichten auf SiC in Abhängigkeit von entsprechenden beizenden bzw. oxidierenden Behandlungen, sowie thermogravimetrische Versuche zum Umsatz von SiC in oxidierender Atmosphäre. Insgesamt wird aus diesen Untersuchungen, auf die hier nicht näher eingegangen wird, abgeleitet, dass der Oxidationszustand empfindlich die Solvation der SiC Partikel im Elektrolyten und damit ihre Mitabscheidung bestimmt.

Gyftou2005

Eine Untersuchung zum Reibverschleiß von Ni/SiC Dispersionsschichten gegen eine Korund-Kugel, zu ihren Reibkoeffizienten und ihren Ni-Texturen konzentriert sich auf die Vergleiche zwischen zwei Pulversorten (β -SiC, $1\ \mu\text{m}$ bzw. $20\ \text{nm}$) und zwischen Gleichstrom- und Pulsstrom-Abscheidung ($0,1\ \text{Hz}$ und Variation der anteiligen Stromphasen, „duty cycle“), während die Parameter der Mitabscheidung für alle Proben gleich waren (Ni-Elektrolyt des Watts-Typs, suspendierter Pulveranteil $20\ \text{g/l}$, $\text{pH}\ 4,4$, $50\ ^\circ\text{C}$, RDE mit $\omega = 200\ \text{rpm}$, $i = 5\ \text{A/dm}^2$). Für die Mitführung der Mikropartikel ergeben sich im Fall der Pulsabscheidung die höchsten Einbauquoten und mit zunehmender Stromphase ihre Abnahme auf den Gleichstromwert. Hinsichtlich des Reibkoeffizienten sind zwar ungünstige Einflüsse der Mikropartikel und der Pulsabscheidung belegt, dagegen ergeben sich optimal geringe Verschleiß-Abträge. Für die Mitabscheidung der Nanopartikel werden generell geringere Einbauquoten festgestellt. Ihr Einfluss auf den Reibkoeffizienten ist geringer, interessanterweise wird aber für die mittlere Dauer der Stromphase (duty cycle $0,5$) trotz hier geringer Einbauquote eine markante Verringerung des Verschleißabtrags registriert. Einflüsse der Partikelverteilung im Gefüge der Dispersionsschichten (Mikropartikel an Ni-Korngrenzen, Nanopartikel auch im Korn) und die Beeinflussung der Textur (Begünstigung der $[211]$ - auf Kosten der $[100]$ -Textur) werden in die Diskussion der Ergebnisse einbezogen.

Stroumbouli2005

Es wird über Versuche zur Ni/WC-Abscheidung auf eine RDE (Nickelsulfat-Elektrolyt vom Watts-Typ ohne organische Additive, $20\ \text{g/l}$ WC-Pulver der Partikelgröße $0,2\ \mu\text{m}$, $i = 7\ \text{A/dm}^2$) berichtet. Unter Gleichstrombedingungen ergaben sich insbesondere für kleine Rotationsgeschwindigkeiten für die zur Agglomeration neigenden Partikel Einbauquoten bis etwa $4,8\ \%$, eine gleichmäßige Textur der Matrix, aber eine beträchtliche Schichtporosität. Bei Pulsabscheidung (Frequenz $0,1\ \text{Hz}$, Strompause $50\ \%$) konnten bei höheren Rotationsgeschwindigkeiten bis zu etwa $8\ \%$ Partikelanteil erreicht und dichte Schichten erzeugt werden. In der Diskussion wird der nachgewiesene Einfluss der Partikel auf die Abscheidung insbesondere hinsichtlich der Wasserstoffentwicklung interpretiert und mit der Oxidationstendenz der Partikeloberflächen und ihrer davon abhängigen adsorptiven Belegung verknüpft.

Chang1998

Als Interessen am System Ni/MoS₂ werden Verschleißverhalten und elektrokatalytische Eigenschaften angegeben. Mit einer für die statistische Auswertung vorgesehenen gleichzeitigen Variation mehrerer Versuchsparameter werden aus einem Watts'schen Ni-Bad mit 10 - $50\ \text{g/l}$ an suspendierten MoS₂-Partikeln ($<2\ \mu\text{m}$) Dispersionsschichten auf einer RDE abgedeckt. Die Regressionsanalyse (response surface methodology) ergab für den abgedeckten Parameterbereich, dass die Partikel-Einbauquote kaum von der Stromdichte abhängig ist, nur wenig mit der Rotationsfrequenz aber stärker mit dem Partikelgehalt der Suspension steigt, während sie mit Zunahme von Bad-pH und Temperatur abnimmt. Auch die Parameter der über Ni definierten Stromausbeute werden entsprechend ermittelt. Für kleine Rotationsfrequenzen wird die Verträglichkeit mit der Theorie nach Guglielmi festgestellt, Abweichungen für die höheren Drehzahlen werden nicht diskutiert.

Zusammenfassung

In den Modellen von Guglielmi, Buelens, Valdes und Eng wird angenommen, dass die Reduktion von Ionen, die auf den Partikeln adsorbiert sind, bei deren Mitabscheidung eine Rolle spielen. Guglielmi postuliert dafür einen feldunterstützten Mechanismus, Valdes und Eng beziehen in Weiterentwicklungen die Wechselwirkungen zwischen Substrat, Ionen und Partikeln mit ein, während Buelens bei der Partikelabscheidung eine gewisse partielle Entladung der Adsorbat-Hülle fordert. Die Theorien liefern allerdings keine direkte Information über die Bedeutung der Einflussgrößen und deren Mechanismen, da diese nicht explizit Bestandteil der Modelle sind. Die Theorie von Fransaer geht zum Verständnis der Mitabscheidung von einer Adhäsionskraft zwischen Partikel und Substrat aus. Aber auch damit ist keine Vorhersage nach ersten Prinzipien möglich, weil die Adhäsionskräfte in Anwesenheit starker ionischer Felder nicht umfassend behandelt werden können. Tangentiale Kräfte und entsprechende statistische Wirkungen auf Partikel in Oberflächennähe, die sich aus geometrischen und physikalischen Inhomogenitäten ergeben können, spielen eventuell zusätzlich eine wesentliche Rolle. Obwohl die analytischen Methoden auf Basis von Trajektorien (für große Partikel, die nicht der Brown'schen Bewegung unterliegen) bzw. der konvektiven Diffusion (für Nanopartikel, die an der Brown'schen Bewegung teilnehmen) eine übersichtliche Konzeption aufweisen, ist die Diskussion über die Rolle intermolekularer Kräfte in Einwirkung auf Elektrode und Partikel noch nicht abgeschlossen. Kontinuums-Modelle versagen in der Behandlung von Wechselwirkungen kurzer Reichweite, unterhalb derer weniger bekannte Faktoren eine Rolle spielen können.

Bisher kann mit keinem der bekannten Modelle die elektrolytische Mitabscheidung nach ersten Prinzipien vorausgesagt werden. Unterstützung der Modellentwicklung, die insbesondere hinsichtlich der Mitabscheidung von Nanopartikeln ein hochaktuelles Thema ist, durch systematische und vollständig dokumentierte, experimentelle Arbeiten ist eine Voraussetzung für weitere Fortschritte.

Die experimentell direkt zugänglichen Parameter der Mitabscheidung sind im Allgemeinen wechselseitig von einander abhängig und wohl hauptsächlich deshalb auch noch nicht vollständig verstanden. Für den Partikelanteil in der abgeschiedenen Schicht wird meist ein proportionaler Anstieg mit der Konzentration in Suspension registriert, für konzentrierte Pulversuspensionen häufig aber auch eine Sättigung auf einem für die kleinen Partikel niedrigeren Niveau. Die oft unerwünschte Bildung von Agglomeraten kann den Partikeleinbau begünstigen. Diese wird vorwiegend für hydrophile, oxidische Pulver registriert, aber auch für an sich hydrophobe Pulverklassen, die aus dem Gewinnungsprozess bzw. im Kontakt mit dem Elektrolyten zur Oxidation an ihrer Oberfläche neigen. Zumindest für hydrophobe Pulver wird der Zusatz von Netzmitteln untersucht, allerdings stehen noch keine allgemeingültigen Aussagen zu den Einflüssen des Molekültyps, der Art der Wechselwirkung und zum wirksamen Gehalt zur Verfügung. Naturgemäß ist der Einfluss des Netzmittels auf die Schichtabscheidung selbst zu beachten, der inhibierend oder auch unterstützend sein kann. Für bestimmte Systeme scheint die Stromdichte, bei der maximaler Partikel-Einbau erfolgt, mit einer Änderung der Steigung der Stromdichte-Potential-Kurve verknüpft zu sein. Elektrochemische Untersuchungen zur Metallabscheidung aus Partikelsuspensionen und Messungen an Dispersions-schichten belegen diese Wechselwirkungen zwischen Schicht und Partikelsuspension. Insgesamt sind aus heutiger Sicht als wesentliche Einflussgrößen die Bad-Zusammensetzung,

Partikel-Kenngrößen, Partikel/Bad-Wechselwirkung, Stromdichte und andere Prozessparameter, sowie hydrodynamische Bedingungen zu nennen. Viele der aus dem Literaturvergleich abgeleiteten Widersprüche in Bezug auf den Einfluss von Prozess-Parametern sind darauf zurückzuführen, dass Parameter in engen Bereichen variiert wurden, nicht vergleichbar waren, bzw. nicht angegeben sind. Im Interesse bekannter und stationärer hydrodynamischer Bedingungen setzen viele Autoren in den neueren Arbeiten für die Abscheidung eine rotierende Scheiben- bzw. Zylinderelektrode ein, wodurch der Vergleich der Ergebnisse mit Modellen erleichtert wird.

Literaturverzeichnis

Stojak2001: J.L. Stojak, J. Fransaer, J.B. Talbot; „Review of Electrocodeposition“. In: R.C. Alkire, D.M. Kolb (Eds.); „Advances in Electrochemical Science and Engineering, Vol. 7; Wiley-VCH Verlag, 2001

Fransaer2001: J. Fransaer, J.P. Celis; “New insights into the mechanism of composite plating”; Galvanotechnik 92 (2001) 1544-1550

Shao2002: I. Shao, P.M. Vereecken, R.C. Cammarata, P.C. Searson; “Kinetics of Particle Codeposition of Nanocomposites”; J. Electrochem. Soc. 149 (2002) C610-C614

Stappers2005: L. Stappers, J. Fransaer; “The Effect of Turbulence on the Electrodeposition of Composite Coatings”; J. Electrochem. Soc. 152 (2005) C392-C398

Stappers2006: L. Stappers, J. Fransaer; “Growth of metal around particles during electrodeposition”; J. Electrochem. Soc. 153 (2006) C472-C482

Webb1994: P.R. Webb, N.L. Robertson; “Electrolytic Codeposition of Ni- γ -Al₂O₃ Thin Films”; J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 669-673

Oberle1995: R.R. Oberle, M.R. Scanlon, R.C. Cammarata, P.C. Searson; “Processing and hardness of electrodeposited Ni/Al₂O₃ nanocomposites”; Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 19-21

Vidrine2001: A.B. Vidrine, E.J. Podlaha; “Composite electrodeposition of ultrafine γ -alumina particles in nickel matrices. Part I: Citrate and chloride electrolytes”; J. Appl. Electrochem. 31 (2001) 461-468

Chan2004: K.S. Chan, E.J. Podlaha; “Ceria- and Alumina-NiCu Nanocomposites”; 205th Meeting of The Electrochemical Society, 2004, Abs. #7

Maurin1995: G. Maurin, A. Lavanant; “Electrodeposition of nickel/silicon carbide composite coatings on a rotating disc electrode”; J. Appl. Electrochem. 25 (1995) 1113-1121

Kaisheva2004: M. Kaisheva, J. Fransaer; “Influence of the Surface Properties of SiC Particles on Their Codeposition with Nickel”; J. Electrochem. Soc. 151 (2004) C89-C96

Gyftou2005: P. Gyftou, M. Stroubouli, E.A. Pavlatou, P. Asimidis, N. Spyrellis; "Tribological study of Ni matrix composite coatings containing nano and micro SiC particles"; *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4544-4550

Stroubouli2005: M. Stroubouli, P. Gyftou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis; "Codeposition of ultrafine WC particles in Ni matrix composite electrocoatings"; *Surf. & Coat. Technol.* 195 (2005) 325-332

Chang1998: Y.-C. Chang, Y.-Y. Chang, C.-I. Lin; "Process aspects of the electrolytic codeposition of molybdenum disulfide with nickel"; *Electrochim. Acta* 43 (1998) 315-324

Anhang B

Review-Artikel zum Entwicklungsstand der Theorie der galvanischen Mitabscheidung von Partikeln

J.L. Stojak, J. Fransaer, J.B. Talbot; „Review of Electrocodeposition“. In: R.C. Alkire, D.M. Kolb (Eds.); „Advances in Electrochemical Science and Engineering, Vol. 7; Wiley-VCH Verlag, 2001

Bemerkung: Die Literaturhinweise in dieser Kurzfassung beziehen sich auf die in dem Originaltext zitierten Arbeiten, die hier nicht in einer gesonderten Literaturliste erscheinen.

Modellmäßige Beschreibung des Verhaltens von Partikeln in Elektrolyten

Die Entwicklung von Verfahren zur galvanischen Dispersionsabscheidung geht auf die 60-er Jahre zurück, zunächst mit dem Ziel, die technische Anwendung der elektrophoretischen Abscheidung durch Kombination mit der Galvanotechnik zu erweitern [13]. Zuerst wird eine Analogie zu dieser angenommen, während Martin und Williams [22] stattdessen davon ausgehen, dass solche Zusammenhänge nicht bestehen und die Partikel von der metallischen Matrix lediglich umschlossen werden. Snaith und Groves [23] unterstützen diesen Vorschlag aufgrund ihrer Beobachtung, dass eine feste Bindung offenbar nicht bestehen muss. Williams [13, 1966] und Kedward [14, 1973] geben Überblicke über die ersten Arbeiten. Greco [1, 1989] betrachtet Fertigungstechnik und Nutzenanwendung, aber auch mechanistische Fragen. Übersichtsartikel jüngerer Datums berücksichtigen u. A. experimentelle Trends (Hovestad und Janssen [19, 1995]) bzw. nach wie vor bestehende Verständnislücken (Helle und Walsh [20, 1996]).

Alle Ansätze zur Modellierung der galvanischen Mitabscheidung von Partikeln stammen aus der Literatur der Bereiche Elektrochemie, Elektrophorese und Filtration. In der chronologischen Darstellung wird zunächst eine Übersicht der älteren Arbeiten zitiert [58]. Erste Hypothesen betreffen die Adsorption von Partikeln auf einer Elektrode [24, 25]. Diese werden von Guglielmi übernommen und verfeinert. Celis, Buelens, Fransaer und Roos [15-18, frühe 90-er] entwickeln verfeinerte bzw. alternative Modelle.

Modell nach Guglielmi

Das 1972 von Guglielmi [26] vorgestellte Modell beruht auf der Hypothese einer Partikeladsorption in zwei Stufen, einer schwachen physikalischen, gefolgt von einer starken elektrochemischen Adsorption. Zunächst soll ein Partikel bei noch vorhandener Umhüllung durch Moleküle und Ionen locker an die Elektrode gebunden sein. Danach soll eine elektrochemische Reduktion von Ionen, die an das Partikel gebunden sind, feldunterstützt stattfinden und seinen Einbau in die wachsende Schicht vermitteln. Für die lockere Adsorption wird eine Langmuir-Abhängigkeit zwischen Oberflächen- und Bad-Konzentration der Partikel angesetzt. Die elektrochemische Adsorption soll einem Tafel-Ansatz für die Abhängigkeit von der Überspannung folgen, in den der Partikelbedeckungsgrad aus der ersten Stufe eingeht. Der zweite Schritt wird als geschwindigkeitsbestimmend angenommen. Eine experimentelle Validierung des Modells fand statt [61]. Einwände betrafen die Notwendigkeit, weitere wichtige

Prozessparameter empirisch zu berücksichtigen, wie Typ, Größe und Vorbehandlung der Partikel, Zusammensetzung, Temperatur und pH-Wert des Bades und die Hydrodynamik.

Filtrationsmodelle

Wesentliche Fortschritte hatten sich inzwischen auf dem für die Filtration wichtigen Gebiet der Partikel-Abscheidung aus Suspensionen ergeben [70-74]. Erkenntnisse zum Stofftransport über Konvektion, Brown'sche Bewegung und Migration sind auf das hier betrachtete Gebiet anwendbar. Deterministische und stochastische Modelle zur Partikelabscheidung sind zu unterscheiden [72]. Erstere, die den Weg bis zur Senke aufgrund einwirkender Kräfte und Momente direkt verfolgen, sind für größere Partikel geeignet [74-81]. Kleinere unterliegen außerdem einer überlagerten, der Diffusion ähnlichen ungeordneten Bewegung und lassen sich besser mit Wahrscheinlichkeitsgrößen behandeln. Dazu wird die Diffusion unter Einwirkung von Kräften und überlagerter Konvektion formuliert. In Elektrodennähe sind außerdem London-van der Waals- und Doppelschicht-Wechselwirkungen zu berücksichtigen, erstere meist mit anziehender Wirkung, letztere als anziehende oder abstoßende Kräfte entsprechend den Ladungen, und beide mit unterschiedlicher Reichweite. Auf dem Gebiet der Filtration werden diese Wechselwirkungen durch die Theorie nach Derjagin-Landau-Vervey-Overbeek (DLVO) behandelt. Die Theorie wurde später durch Berücksichtigung der Born'schen Abstoßung, der hydrophoben Wechselwirkung, von strukturellen Kräften aus der Hydratation und von sterischen Hemmungen für Makromoleküle ausgeweitet. Da die vollständige Gleichung für die konvektive Diffusion nicht analytisch lösbar ist, werden z. B. der Näherungsansatz nach Smoluchowski-Levich bzw. die „surface force boundary layer approximation“ (SFBLA) benützt, um eine numerische Näherungslösung zu erzielen.

Der Ansatz nach Smoluchowski-Levich vernachlässigt hydrodynamische Wechselwirkungen mit der Grenzfläche und London-van der Waals'sche Kräfte unter der Annahme, dass diese durch die anziehenden dispersiven Kräfte aufgehoben werden. Ferner wird eine irreversible Partikelabscheidung angenommen, nachdem ein minimaler Abstand unterschritten ist („perfect sink boundary condition“). Da diese Annahmen bei Vorhandensein einer Potentialbarriere in Oberflächennähe unzulässig sind, wurde dafür die SFBLA-Methode entwickelt [83-86]. In einer dünnen Grenzschicht vor der Oberfläche wird Konvektion vernachlässigt und Diffusion von Partikeln im überlagerten Potentialfeld betrachtet, während außerhalb die unbeeinflusste konvektive Diffusion behandelt wird und beide Regime an der Grenzfläche angepasst werden. Dadurch erhalten die Vorgänge in der Grenzschicht den formalen Charakter einer chemischen Reaktion erster Ordnung. Der SFBLA-Ansatz ist sinnvoll für Energiebarrieren, die groß gegen $k \cdot T$ sind und für Grenzschichten, die wesentlich dünner als die Diffusionsgrenzschicht sind. Größere Partikel verletzen die zweite Bedingung. Dabros und Adamczyk haben für die rotierende Scheibe die allgemeine konvektive Diffusion numerisch behandelt, und der Vergleich kann Aufschluss über die Gültigkeit des SFBLA-Ansatzes geben.

Ruckenstein und Prieve [84-86] modifizierten die SFBLA-Methode durch Berücksichtigung der Born'schen Abstoßung mit kurzer Reichweite und der resultierenden reversiblen Adsorption. Eine weitere Verfeinerung nach Prieve und Lin [88] erlaubt laterale Partikelmigration unter räumlich einheitlicher äußerer Kraffteinwirkung. Die Autoren stellen einen erweiterten Anwendungsbereich der angemessen modifizierten SFBLA-Methode fest und weisen darauf hin, dass unter den für galvanische Elektrolyte zutreffenden Bedingungen die molekularen Bewegungen durch den Ansatz nach Levich richtig behandelt werden.

Das komplette Problem der konvektiven Diffusion einschließlich London-van der Waals Anziehung, Schwerkraft, Brown'scher Bewegung und der vollständigen hydrodynamischen Wechselwirkung wurde erstmalig für ein kugelförmiges Substrat numerisch gelöst [89]. Unter Berücksichtigung der Kräfte aus den Doppelschicht-Wechselwirkungen und denen nach van der Waals wurden unter Annahme der „perfect sink condition“ numerische Lösungen für weitere Substratformen erzielt [87, 90-94]. Auf die „perfect sink condition“ bezogene Verfeinerungen wurden ebenfalls erarbeitet [72, 97-99]. Um dagegen reversible Adsorption (mögliche Resuspension) zu beschreiben gingen Dahneke [95] und Barouch et al. [96] von der eindimensionalen Form der Fokker-Planck Gleichung aus, lösten diese unter den quasistatischen Bedingungen der relativ starken Haftung und erhielten diffusionsunterstützte Resuspension entsprechend einem Prozess erster Ordnung.

Die Autoren betonen, dass alle diese Modelle für das Verständnis der Phänomene wertvoll sind, jedoch bisher nicht für Voraussagen genutzt werden können, da die Theorien nicht messbare Größen enthalten. Es ist beispielsweise nicht ausreichend, das aus den wechselwirkenden Oberflächen resultierende zeta-Potential zu messen ohne seine Verteilung zu kennen. Außerdem ist die Wechselwirkung der bereits abgeschiedenen Partikel mit den benachbarten dispergierten zu berücksichtigen [100, 101], ein komplexes Vielkörper-Problem. Berechnungen zur Abscheidung auf der RDE haben ergeben, dass instationäre Bedingungen über lange Relaxationszeiten wirksam sein können [102, 103]. Fluktuationen der Energiebarriere können sich aus der Rotation nicht-sphärischer Partikel oder durch deren Parallelbewegung zur Substratfläche im Fall ihrer Rauigkeit bzw. bewirkt durch die Ladungsverteilung ergeben. Lange Fluktuationsdauer im Vergleich zur Diffusions-Relaxationszeit kann eine wesentliche Verstärkung der Partikelabscheidung verursachen [104, 105].

Die Anwendung der allgemeinen Theorie der konvektiven Diffusion auf die Abscheidung kolloidaler Partikel kann in günstigen Fällen mit Abweichungen um Faktoren von etwa zwei durch entsprechende Experimente bestätigt werden [106]. In anderen Fällen [73] trifft dies nur scheinbar zu, wenn eine unzulässige Anpassung der Hamaker-Konstante erfolgt, die inzwischen durch die moderne Theorie [107] auf 10 % genau definiert ist. Von den indirekten Methoden zur Untersuchung der Abscheidung kolloidaler Partikel auf einem Substrat („collector“) [108-110] nutzt die klassische Methode von Marshall und Kitchener [108] die mikroskopische Beobachtung des Fortschreitens der Abscheidung auf einer rotierenden Scheibe. Bei gegensinniger Partikelladung wird der Ansatz nach Levich für molekulare Teilchengrößen bestätigt, bei gleichsinniger Ladung bewirkt die Doppelschicht-bedingte Abstoßung eine um mehr als eine Größenordnung geringere Abscheidung im Vergleich zur Theorie. Ein Nachteil der Methode ist, dass die Scheibe in der Regel aus der Suspension entfernt, abgespült und getrocknet werden muss, was zu einer fehlerhaften Auswertung durch Verluste schwach anhaftender Partikel führen kann. Zur Abhilfe entwickelte direkte Methoden erlauben die mikroskopische Beobachtung von Partikeln durch das transparente Substrat hindurch während ihrer Abscheidung. Dazu kann die von Dabros und van de Ven [75] entwickelte „stagnation point flow cell“ bzw. eine flache Durchflusszelle für laminare Strömung [111] verwendet werden.

Im Vergleich zu der Fülle von Literatur zu laminaren Strömungsbedingungen gibt es praktisch keine Information zur Abscheidung aus turbulenter Strömung [114]. Die erwähnten Theorien sollten ihre Gültigkeit behalten, wenn das Trägheitsverhalten des Mediums über die Orts- und Zeit-Abhängigkeit eines Geschwindigkeitsfeldes direkt einbezogen werden kann.

Modell nach Buelens

Zur Beschreibung der Parameter (Stromdichte, Drehzahl, Badzusammensetzung) und ihrer Einflüsse auf die Mitabscheidung von Partikeln in RDE-Experimenten, die mit dem Modell von Guglielmi nicht gelungen war, entwickelte Buelens 1987 ein an die ältere Theorie anknüpfendes eigenes Modell [37, 58]. Als Möglichkeit, feldunterstützte Adsorption zu erzielen, ging die Autorin von der Hypothese aus, dass ein gewisser Anteil der auf dem Partikel adsorbierten Ionen reduziert wird, und das Partikel in der Folge von einer lockeren zu einer festen Bindung an das Substrat übergeht. Über die Formulierung der Reduktionswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von der Stromdichte, die Summation und die Einführung eines empirischen Faktors wird ein Ausdruck für die Abscheiderate erhalten. Darin wird die Bewegung des Partikels analog zu der eines Ions behandelt und dem Übergang von ladungstransfer-kontrollierter zu Massentransport-kontrollierter Abscheidung mit einem Faktor Rechnung getragen. Eine gute Beschreibung der sauber definierten experimentellen Ergebnisse an Cu/Al₂O₃ und Au/Al₂O₃ ist damit gelungen. Jedoch ist der Mechanismus der Entladung von Ionen auf nichtleitenden Partikeln zweifelhaft. Eine unzulässige Vereinfachung kann außerdem darin gesehen werden, dass eine Proportionalität der Abscheidung von Ionen und Partikeln im Ansatz vorausgesetzt wird.

Modell nach Valdes

Mit der 1987 publizierten Arbeit von Valdes zur Partikel-Mitabscheidung [47] wurde erstmalig das umfangreiche Wissen zur Abscheidung Brown'scher Partikel auf die elektrolytische Abscheidung angewandt. Außer der üblichen Behandlung der Brown'schen Bewegung und der hydrodynamischen Konvektion berücksichtigte Valdes den elektrophoretischen Transport („electromigration“) und den diffusiophoretischen Transport. Beides sind Transportmechanismen, die mit der Polarisierung der Doppelschicht zusammenhängen, die ein geladenes Teilchen umgibt. Diese wird durch Konzentrationsgradienten und elektrische Felder bewirkt. Elektrophoretischer Transport wird bestimmt durch Vorzeichen und Wert des zeta-Potentials der Partikel. Diffusiophorese treibt Partikel in Richtung höherer Elektrolytkonzentration, unabhängig vom Vorzeichen der Partikel-Oberflächenladung. Beide Beiträge sind in Filtrationsmodellen ohne Belang, weil, abgesehen von der Schwerkraft, dabei keine externen Kraftfelder auftreten.

Im Modell nach Valdes wird die konvektive Diffusionsgleichung für drei alternative Randbedingungen gelöst, den Ansatz „perfect sink“ (SINK), die Näherung „surface force boundary layer approximation“ (SFBLA) und das Modell „electrode-ion-particle electron transfer“ (EIPET). Mit SINK wird Massentransport-kontrollierte irreversible Partikelabscheidung beschrieben. Mit SFBLA werden die oben erwähnte Wechselwirkung nach der DLVO-Theorie sowie elektrophoretische und diffusiophoretische Beiträge berücksichtigt. Zwar wird eine Energiebarriere vorausgesetzt, jedoch führen die Eigenschaften konzentrierter Elektrolyte durch Kompression der Doppelschicht zu einer Aufhebung der Doppelschicht-Abstoßung durch die elektrokinetischen Phänomene (Elektrophorese, Diffusiophorese), so dass auch hier der Grenzfall einer perfekten Senke angestrebt wird. Mit der EIPET Randbedingung wird die elektrochemische Reduktion von Ionen, die auf den Partikeln adsorbiert sind, zur wesentlichen, die Partikel-Mitabscheidung vermittelnden Wechselwirkung. Bemerkenswert ist die Analogie zu dem von Buelens unabhängig entwickelten Ansatz. Wegen der Beziehung zur Ionenentladung wird für die Partikel-Abscheidung die Gültigkeit der Butler-Volmer Gleichung

angenommen, während bereits Guglielmi die Gültigkeit der Tafel-Näherung dieser Gleichung vorausgesetzt hatte.

Valdes vergleicht die Voraussagen seiner Theorie in Abhängigkeit von den Randbedingungen-Optionen mit experimentellen Ergebnissen für Cu/Polystyrol (RDE, laminarer Bereich, galvanostatische Abscheidung). Einwände gegen die Theorie betreffen die Überschätzung der Mitabscheidung und die Voraussage eines Abscheidungs-Maximums in Nähe der Grenzstromdichte, im Gegensatz zu experimentellen Befunden. Ein Widerspruch zu den SFBLA- und den EIPET-Randbedingungen ist darin zu sehen, dass aus diesen Optionen eine bevorzugte Abscheidung am Elektrodenrand folgt, die weder in der Literatur noch in den eigenen Experimenten von Valdes bestätigt wurde. In konzentrierten Elektrolyten können nur diffusio-phoretische Kräfte der London-van der Waals Anziehung entgegenwirken. Jedoch können solche Kräfte nur in binären, nicht in zusammengesetzten Elektrolyten wesentlich werden, für die die SFBLA-Kinetik in die SINK-Kinetik übergehen sollte.

Modell nach Eng

1991 wurde das Modell von Valdes durch Eng [117] auf die RCE-Elektrode (rotating cylinder electrode) angewandt und hinsichtlich einer der Randbedingungen modifiziert („modified electrode-ion-particle electron transfer“, MEIPET-Modell). Die Autorin nimmt für das eingeengte laminare Gebiet dieses Elektrodentyps an, dass der Einfluss der nicht bekannten Konvektion auf die der Brown'schen Bewegung unterliegenden Partikel vernachlässigt werden kann. Die Drehzahl soll sich jedoch entsprechend einer empirischen Beziehung auf die Dicke der Diffusionsschicht auswirken. Mit SINK-Randbedingung wird Unabhängigkeit des Partikel-Flusses von der Drehzahl ermittelt, als Folge der übereinstimmenden Drehzahl-Abhängigkeit von Metall- und Partikel-Fluss. Die SFBLA- und die MEIPET-Randbedingung führen mit wachsender Drehzahl zu abnehmenden Mitabscheidungsquoten.

Eng verglich die Voraussagen der Theorie mit Experimenten zur Cu/Polystyrol Mitabscheidung aus saurem Kupfersulfat-Bad auf eine RCE-Elektrode. Eine Erhöhung der Partikel-Abscheidung mit der Stromdichte wurde experimentell festgestellt, sowie ein Maximum dieses Einflusses bei einer Drehzahl von 615 min^{-1} . Die Theorie bestätigt die Stromdichte-Abhängigkeit, kann jedoch die Drehzahl-Abhängigkeit nicht erklären.

Modell nach Fransaer

Zur Anwendung auf größere, der Brown'schen Bewegung nicht wesentlich unterliegende Partikel entwickelte Fransaer ein Modell, das deren reale Bewegung analysiert [38, 50]. Bei überlagertem konvektivem Massentransport findet außerdem eine Oberflächenreaktion statt, die eine Partikel-Abscheidung vermittelt. Der Prozess der Partikel-Mitabscheidung wurde in zwei Teilprozesse aufgeteilt, die Reduktion der Metall-Ionen und die konkurrierende Partikel-Abscheidung. Darin folgt die Rate der Metallabscheidung der Butler-Volmer Gleichung für die konvektive Diffusion an einer rotierenden Scheibe. Der Partikel-Transport ergibt sich aus der Analyse von Trajektorien. Elemente aus Fluid-Dynamik und Kolloid-Chemie finden Anwendung. Fluidmechanische Kräfte resultieren aus der Kriechströmung um Partikel ($Re \ll 1$), als weitreichende äußere Kräfte werden Schwerkraft, elektrophoretische Kraft und Zentrifugalkraft berücksichtigt, als solche von kurzer Reichweite dispersive (aus spektralen Konstanten für Partikel und Oberfläche berechnet), sowie Doppelschicht-Wechselwirkungskräfte. Nach dem zweiten Newton'schen Gesetz folgen aus den Kräften und Momenten direkt die

Trajektorien der Partikel, ohne einen Parameter zur Anpassung zu erfordern. Es wurde gefunden, dass die Partikel-Abscheidungsrate fast vollständig von den dispersiven Kräften und von der Konvektion bestimmt wird, die durch die rotierende Scheibe vorgegeben ist. Im Vergleich dazu sind Doppelschichtwechselwirkungen und elektrophoretische Kräfte von vernachlässigbarem Einfluss.

Das Modell wurde mit RDE-Experimenten zur Mitabscheidung von Cu/Polystyrol verglichen. Die Einflüsse von Strömungsgeschwindigkeit, Partikel-Konzentration und Stromdichte auf die Rate der Partikel-Abscheidung wurden dargestellt. Das Trajektorien-Modell in Kombination mit der Annahme einer perfekten Senke beschreibt den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit, Partikel-Konzentration im Bad und der Stromdichte für kleine Partikel-Konzentrationen, sowie die Einflüsse der Temperatur und der Viskosität des Elektrolyten. Die Abhängigkeiten der Abscheiderate von der Scheibendrehzahl und der radialen Position auf der Scheibe konnten mit der Annahme erklärt werden, dass sich ein Partikel abscheidet, wenn die Adhäsionskräfte die Scherkräfte übersteigen. Da letztere nicht genau genug bekannt sind, kann lediglich im Umkehrschluss aus bekannten Scherkräften auf wirkende Adhäsionskräfte geschlossen werden. Entsprechend wurde festgestellt, dass die kolloidalen Wechselwirkungen in erster Näherung durch DLVO-Wechselwirkungen in Verbindung mit einer Abstoßung von kurzer Reichweite beschrieben werden können. Diese Abstoßung wurde versuchsweise als „Hydratationskraft“ gedeutet. Das würde erklären, weshalb stark hydrophile Stoffe wie die meisten Oxide eine geringe Tendenz zur Mitabscheidung aufweisen, während solche mit hydrophober Oberfläche wie Kunststoffe, Graphit, Nitride, PTFE und andere Fluorcarbon-Polymere leichter mitabgeschieden werden können. Außerdem wäre die Begünstigung durch einwertige Kationen des Tl, Rb und Cs und die von oberflächenaktiven Stoffen, die in kleiner Konzentration begünstigend, in höherer dagegen hemmend wirken, zu erklären. Die Hypothese der Solvatationswirkung muss gegenwärtig als heuristisch betrachtet werden. Sie drückt jedoch explizit Abhängigkeiten von Parametern aus, deren Gültigkeit experimentell überprüft werden kann.

Vergleich mit experimentellen Ergebnissen zur Dispersionsabscheidung

Im experimentellen Teil des Review-Artikels werden Literaturergebnisse zur galvanischen Mitabscheidung von Partikeln für verschiedene Systeme unter Betonung von Cu/Al₂O₃ zitiert und diskutiert. In der hier vorgelegten Zusammenfassung wird eine Gliederung nach den Einflussfaktoren angestrebt.

Stromdichte

Während für Ni/Al₂O₃ [27] kein Einfluss der Stromdichte auf die Einbauquote gefunden wurde, sind für Ni/TiO₂ bei langsamer Badbewegung ein Anstieg [51], dagegen für Ni/C (Diamant) und Ni/Cr [60] abnehmende Tendenzen mit steigender Stromdichte nachgewiesen worden. Maxima in Abhängigkeit von der Stromdichte ergaben sich für Ni/TiO₂ [52], Cu/α-Al₂O₃ [61], Cu/γ-Al₂O₃ [37], Co/SiC [63] und Cr/Al₂O₃ [62]. Verschiebung des Maximums zu höheren Stromdichten wurde durch intensivere Badbewegung für Ni/Al₂O₃ [5], Ni/TiO₂ [62] und Au/Al₂O₃ [37] bewirkt. Für Cr/Al₂O₃ [62] ist dagegen ein Minimum der Einbauquote für eine stark konzentrierte Partikelsuspension (100 g/l) festgestellt worden.

Es wurde für einige Elektrolyte beobachtet, dass die Suspension von Partikeln die Polarisationskurve beeinflussen kann. Bei hoher kathodischer Überspannung, also unter Kontrolle durch den Metallionentransport, wurde eine Erhöhung der Stromdichte registriert [19], bzw.

wurde eine entsprechende Begünstigung des Massentransports den suspendierten Partikeln zugeschrieben [64]. Bei geringer Polarisation dagegen soll die Reduktion der Metall-Ionen behindert werden, entsprechend der registrierten Abnahme der Stromdichte. Es wird für Au/Al₂O₃ [37] und Ni/Al₂O₃ [5] für Abscheidung auf einer RDE festgestellt, dass das Maximum des Partikeleinbaus mit einer Änderung der Steigung der Polarisationskurve einher geht. Zusammenhänge mit einem Minimum der Doppelschichtkapazität [50] bzw. einem Einbruch der Stromausbeute (Ni/Al₂O₃ [5]) werden außerdem diskutiert.

Zusammenfassend unterscheiden die Autoren des Review-Artikels verschiedene Bereiche: Mit steigender Stromdichte wird ein steiler Anstieg des Partikeleinbaus erreicht, ein Maximum durchlaufen, weiterhin erfolgt eine zunächst steile Abnahme, ein relativ wenig beeinflusster Bereich, und schließlich ein Bereich mit abnehmender Tendenz, die sich mit Annäherung an die Grenzstromdichte (Transportkontrolle) beschleunigt [28, 36]. In den Bereichen, in denen sich der Einfluss auf den Partikeleinbau wesentlich ändert, sollen auch die Partikelkenngrößen (Partikelgröße, Kristallstruktur, Herstellungsprozess, Charge) empfindliche Einflüsse ausüben.

Weitere Badparameter

Als weitere Badparameter spielen der Elektrolyt und die Additive, der pH-Wert, die Temperatur und der Partikelanteil in Suspension eine Rolle. Mit dem Partikelanteil wächst in der Regel auch die Einbauquote, die häufig einer adsorptionstypischen Sättigung zustrebt. Resultate zum Einfluss des pH-Werts ergeben kein übersichtliches Bild. Für Ni/Al₂O₃ ist unter pH 2 eine Abnahme des Einbaus und darüber nur ein geringer Einfluss festgestellt worden, für Cu/Al₂O₃ bzw. Cu/SiC kein Einbau unter pH 2 [27]. Für Cu/BaSO₄ wurde ein von Badzusätzen abhängiger pH-Einfluss registriert [25]. Auch die Temperatur hat, wie die meisten Prozessvariablen, eine uneinheitliche Wirkung: Eine Zunahme der Temperatur bewirkt Zunahme des Einbaus für Cu/Polystyrol, eine Abnahme für Cu/BaSO₄, ist ohne Einfluss auf Ni/Al₂O₃ zwischen 20 und 80 °C.

Partikelkenngrößen

Genannt seien Werkstoffklasse, Zusammensetzung, Größe, Form, Dichte, kristallographische Phase. Für ein gegebenes Bad kann die Art der Partikel ein wichtiger Parameter sein; z. B. wurde für Ni/TiO₂ im Vergleich zu Ni/Al₂O₃ ein dreifach höherer Partikeleinbau festgestellt [54]. Mit abnehmender Partikelgröße nahm die Einbauquote für Ni/Al₂O₃ [25], Cu/Al₂O₃ [31], Ni/SiC [65], Ni/Cr [60] und Cu/P [66] ab. Nach anderen Untersuchungen besteht ein unwesentlicher Einfluss für Ni/Al₂O₃ [67] und SnNi/SiC [48], während für Ag/Al₂O₃ [68] über eine Zunahme berichtet wird.

Über Einflüsse der kristallographischen Phase wird mehrfach berichtet: Für Aluminiumoxid (α -, γ -, θ -Al₂O₃) wird angegeben, dass die α -Modifikation in sauren Kupfer-Bädern bevorzugt eingebaut werden kann, während die γ -Al₂O₃-Phase nach Literaturangaben um eine Größenordnung weniger als α -Al₂O₃ eingebaut wird, oder eine Mitabscheidung überhaupt nicht stattfindet [2, 11, 27, 31, 33]. Zur Aufklärung wurden daher Röntgenuntersuchungen an Al₂O₃-Pulvern und zum Einfluss von Glühbehandlungen durchgeführt [31]. Mit dem Fortschreiten der partiellen bzw. mit der vollständigen γ/α -Umwandlung durch Glühung wurde eine Erhöhung der Einbauquote in Abscheidungsversuchen festgestellt. Entsprechende Analysen nach Pulver-Einbau und -Rückgewinnung bestätigten die bevorzugte Mitabscheidung

des α - Al_2O_3 nach Umwandlung bzw. aus Mischsuspension. Für das Cu/TiO_2 -System wurde bevorzugter Einbau der Modifikation Rutil im Vergleich zu Anatas festgestellt [31]. In Untersuchungen mittels RDE wurden für Al_2O_3 -Pulver eines Herstellers Unterschiede der Einbauquote über mehr als eine Größenordnung festgestellt [30, 37], Pulveranalysen wurden allerdings nicht durchgeführt. Mit den Al_2O_3 -Pulvern anderer Hersteller, die als Kombination beider Phasen charakterisiert wurden, sind mittels RCE-Methode sogar höhere Einbauquoten als für reines α - Al_2O_3 erreicht worden [28]. Da über eine inhibierende Wirkung von Cl^- für $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ berichtet worden ist [3, 32], könnte ein entsprechender Einfluss der Pulvererzeugung bestehen.

Hydrodynamik

Die Hydrodynamik bestimmt den Partikel-Antransport in die Nähe der Elektrode, die Dicke der Diffusionsschicht, sowie Rate und Richtung des Auftreffens auf der Elektrode und evtl. auch die Bilanz der auftretenden Kräfte.

Bei Anordnung der Elektroden als parallele Platten (PPE) ist die Hydrodynamik in der Regel undefiniert. Mit zunehmender Badbewegung wurde für $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und Ni/TiO_2 eine Zunahme des Partikeleinbaus [54], für Cu/SiC und Cu/CrB_2 eine Abnahme [55] und für $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [32] und $\text{Ni}/\text{Diamant}$ [56] das Überschreiten eines Maximums registriert. Letzteres könnte als Optimum zwischen Antransport und Kontaktdauer interpretiert werden.

Für eine rotierende Scheibenelektrode (RDE) ist laminare Strömung für Reynolds-Zahlen unter ca. 10^4 - 10^5 gegeben ($\text{Re}=\omega R^2/\eta$, η =kinematische Zähigkeit), Stromdichte und Scherkräfte variieren allerdings längs des Scheibenradius. Für das System $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Goldcyanid-Elektrolyt ohne Additive) wurde der Partikel-Einbau in Drehzahl-Abhängigkeit für zwei Stromdichten untersucht [30]. Ein Anstieg mit der Stromdichte ergab sich nur außerhalb eines Strömungs-Übergangsbereichs, innerhalb dessen geringe Einbauquoten gefunden wurden. Die Reproduzierbarkeit der mit < 0.1 % geringen Partikel-Massenanteile wurde nicht diskutiert. In einer anderen Untersuchung mittels rotierender Scheibenelektrode [38] wurde eine vom Zentrum zum Rand abfallende Einbauquote und damit ein hemmender Einfluss von Scherkräften festgestellt.

Eine rotierende Zylinderelektrode (RCE) hat einen erweiterten turbulenten Bereich ($\text{Re} > 100$ - 200) und den Vorteil relativ gleichmäßiger Stromdichte- und Scherkraft-Verteilung. Mit einer solchen Elektrode wurde im System $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ unter Variation der turbulenten Bedingungen (über die Drehzahl), der Stromdichte und für zwei Suspensionen der Partikel-Einbau bestimmt [36]. Die (auf den Partikelanteil in Suspension normierte) Einbauquote wurde gegen die (auf die Grenzstromdichte normierte) Stromdichte aufgetragen. Dies ergab eine bis etwa 25% relative Stromdichte ansteigende „Einbauwahrscheinlichkeit“, die nach Überschreiten eines Maximums mit weiter steigender Stromdichte fallende Tendenz zeigt. Die gefundene Abhängigkeit wurde im Zusammenhang mit der Reduktion der Metallionen diskutiert, die auf den Al_2O_3 -Partikeln adsorbiert sind und die mit weiter steigender Stromdichte schneller entladen werden sollen.

In neueren Arbeiten wurde „jet electroplating“ zur Abscheidung von $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [58] und $\text{Ni(P)}/\text{SiC}$ [59] eingesetzt. Der SiC -Volumenanteil stieg von 0 auf 30 % mit Abnahme der Spritzgeschwindigkeit von 16 auf 0.5 m/s.

Diskussion

Insgesamt wurden gemäß experimenteller Literatur bisher metallische, keramische und polymere Teilchen in Größen von sub- μm bis 100 μm mit Volumenanteilen von 1-10 % (Schwerkraft-unterstützt bis 50 %) aus Suspensionen von 2-200 g/l in Cu, Ni, Co, Cr und verschiedene Legierungen eingebracht. Als Anwendungen wurden hauptsächlich Verschleiß, Schmierung, Verstärkung und Korrosionsschutz gesehen. Unter Betonung des Systems Cu/Al₂O₃ werden die komplexen Abhängigkeiten von den Prozessvariablen aufgezeigt, für die sich im Vergleich der Literaturergebnisse häufig Widersprüche ergeben. Neben den systembedingten Unterschieden ist auch die wechselseitige Beeinflussung der Parameter in Betracht zu ziehen. Nur scheinbare Widersprüche ergeben sich aus unzulässigen Vergleichen trotz verschiedener Elektrodenanordnungen im Bad und unterschiedlicher Elektrolytbewegung (Rühren, Vibration einer perforierten Platte, Gaseinleitung, Pumpen), aufgrund der verschiedenen hydrodynamischen Bedingungen. Insbesondere wird die Unterscheidung der Bedingungen an der Kathode, parallele Platten (PPE), rotierende Scheibe (RDE) bzw. rotierender Zylinder (RCE) notwendig. Weiterhin müssen die Genauigkeit, Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der analytischen Methoden zur Bestimmung des Partikelanteils und der Verteilung im Produkt (gravimetrische und RückstandsAnalyse, Röntgenfluoreszenzanalyse, Atomabsorptions-Spektroskopie, mikroskopische Analyse mittels LM, REM bzw. TEM) kritisch hinterfragt werden.

Anhang C

Im Anhang sind die Auger-Untersuchungen an Proben mit Aluminiumnitrid-Nanopulver in einer Nickelmatrix zu betrachten.

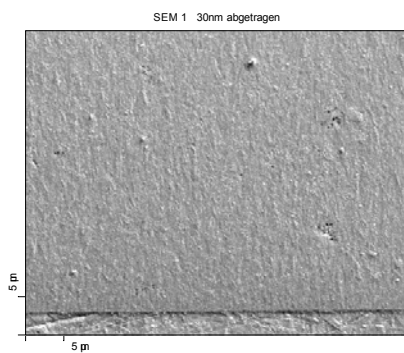
Ni-Schicht auf Messing mit 0,1 g/l AlN-Nanopulver, Abscheidungsbedingungen

2 ml/l Hydropalat, Vordispersieren 20000 U/min, 3 min; während der Abscheidung dispergieren bei 20000 U/min; $i = 5 \text{ A/dm}^2$

Gemessener Al-Einbau in Gew.-%: durchschnittl. 0,078

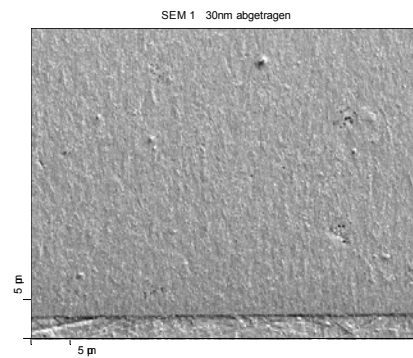
afmpro4004.sem: SEM: AFM probe 4 Querschiff ALN 0.1g/l SEM 1 30nm
04 Aug 20 20.0 keV 0 FAT
SEMFull

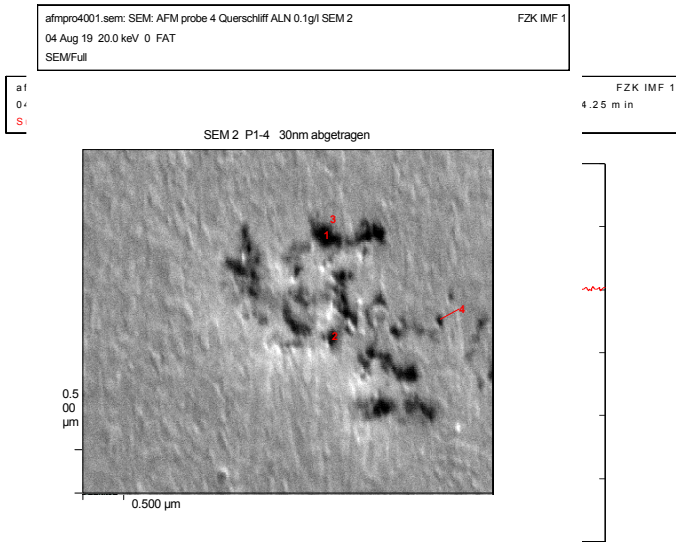
FZK IMF 1



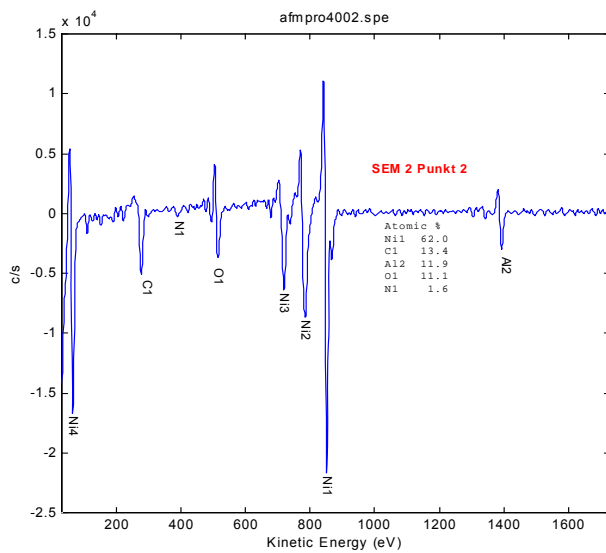
afmpro4004.sem: SEM: AFM probe 4 Querschiff ALN 0.1g/l SEM 1 30nm
04 Aug 20 20.0 keV 0 FAT
SEMFull

FZK IMF 1

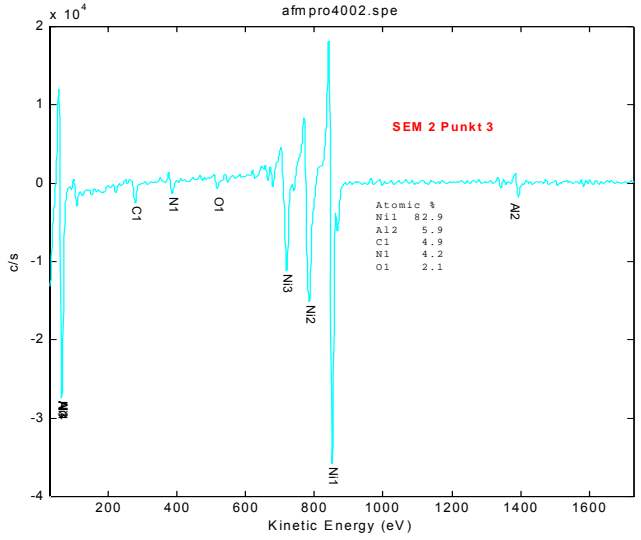




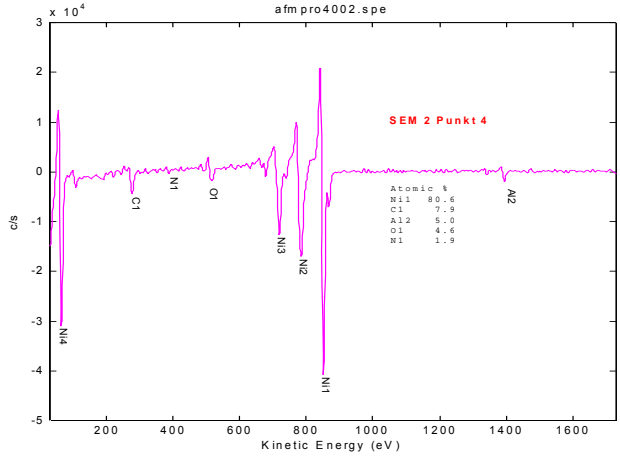
afmpro4002.spe: AFM probe 4 Querschliiff ALN 0.1g/l SEM 2 P1-4 30nm abgetragen FZK IMF 1
 04 Aug 19 20.0 keV 0 FRR 1.1105e+004 max 4.25 min
 Sur1/Area1/2 (S11D11)



afmpro4002.spe: AFM probe 4 Querschliiff ALN 0.1g/l SEM 2 P1-4 30nm abgetragen FZK IMF 1
 04 Aug 19 20.0 keV 0 FRR 1.8179e+004 max 4.25 m in
 Sur1/Area1/3 (S11D11)



afmpro4002.spe: AFM probe 4 Querschliiff ALN 0.1g/l SEM 2 P1-4 30nm abgetragen FZK IMF 1
 04 Aug 19 20.0 keV 0 FRR 2.0816e+004 max 4.25 m in
 Sur1/Area1/4 (S11D11)



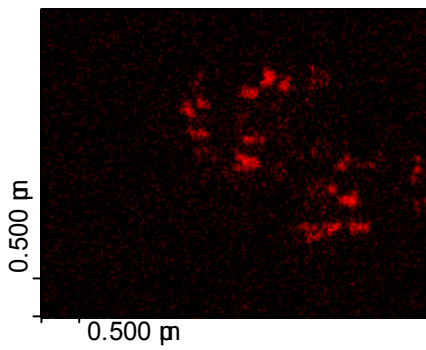
afmpro4001.sem: SEM: AFM probe 4 Querschliiff ALN 0.1g/l SEM 2

FZK IMF 1

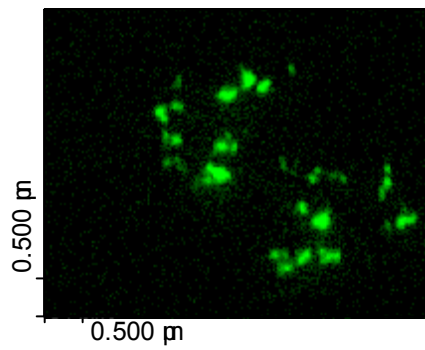
04 Aug 19 20.0 keV 0 FAT

SEM/Full

Al Map



N Map



SEM 2

