



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7414

**Systematische
Untersuchungen zu den
mechanischen Eigenschaften
und dem Gefüge von
Nickel-Dispersionsschichten
mit eingelagerten
AlN-Nanopartikeln**

J. Lorenz, C. Nold, J. Konys

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

September 2008

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7414

Systematische Untersuchungen zu den
mechanischen Eigenschaften und dem Gefüge
von Nickel-Dispersionsschichten mit eingelagerten
AlN-Nanopartikeln

J. Lorenz, C. Nold, J. Konys

Institut für Materialforschung

Programm Nano- und Mikrosysteme

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2008

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:0005-074143

Zusammenfassung

Der Einbau von keramischen Nanopartikeln in eine metallische Matrix ist mit einer Veränderung der Eigenschaften der gewonnenen Composit-Schichten verbunden. AlN-Nanopartikel in einer Nickelmatrix weisen veränderte mechanische Eigenschaften im Vergleich zu reinen Nickelschichten auf. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Ermittlung der Zugfestigkeit bzw. der Bruchdehnung speziell angefertigter Mikrozugproben sowie der Härte der Schichten vor und nach erfolgter Wärmebehandlung bei 500 bzw. 700°C. Der Einbau der AlN-Partikel wird mit Hilfe des REMs beschrieben und bewertet, wobei die eingebaute Menge sowie deren Verteilung in der Nickelmatrix von den Galvanikparametern abhängen. Die metallographischen Untersuchungen dienen dabei der Gefügecharakterisierung der erzeugten Schichten.

Investigations on the Mechanical Properties and the Micro Structure of Nickel with Incorporated AlN Nanodispersoids

Abstract

The incorporation of ceramic nanosized particles in a metal matrix causes a distinct change of the composite layer's properties. This report gives an overview of the mechanical properties of composite layers, modified by nanosized AlN particles in comparison to pure nickel. The characterization of tensile strength and hardness before and after heat treatment at 500 and 700°C is presented. The SEM investigation shows the incorporation of AlN in the nickel matrix, whereas the amount and the distribution depend on the parameters of the electroplating process. The metallographic investigation clarifies the micro structure of nickel and the AlN-nickel composites.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung.....	1
2	Mechanische Untersuchungen der Nickelschichten mit eingelagerten AlN-Nanopartikeln im Vergleich zu reinem Nickel.....	2
2.1	Beschreibung des AlN-Pulvers, des verwendeten Elektrolyten sowie der Geräte und Meßeinrichtungen.....	2
2.2	Härte der Schichten in Abhängigkeit von der erfolgten Behandlung der Proben.....	3
2.3	Zugfestigkeit und Dehnung der Proben vor und nach erfolgter Wärmebehandlung.....	7
2.3.1	Neues Probendesign der Zugproben.....	7
2.3.2	Charakterisierung des Partikeleinbaus im Stegbereich der Zugprobe.....	8
2.3.3	Wärmebehandlung der Zugproben.....	13
3	REM-Untersuchungen an AlN-haltigen Nickeldispersionsschichten.....	18
3.1	Qualitative Charakterisierung anhand von polierten Querschliffen unter Berücksichtigung unterschiedlicher Pulver-Konzentrationen im Elektrolyten.....	18
4	Metallographische Untersuchungen an Nickel bzw. AlN-haltigen Nickelschichten.....	23
4.1	Gefügeausbildung reiner Nickelschichten in Abhängigkeit von der Stromdichte vor und nach erfolgter Wärmebehandlung.....	23
4.2	Gefügeausbildung AlN-haltiger Nickelschichten in Abhängigkeit von der Stromdichte vor und nach erfolgter Wärmebehandlung.....	27
5	Zusammenfassende Diskussion der Arbeiten mit AlN-Nanopartikeln im galvanischen Nickelsulfamat-Elektrolyten.....	35
6	Danksagung.....	37
7	Literatur.....	38

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 2-1	Härte von Nickelschichten, die bei unterschiedlichen Stromdichten abgeschieden wurden (gemessen im Querschliff nach Abscheidung)	3
Abb. 2-2	Härte der reinen Nickel- bzw. der Nickeldispersionsschichten unterschiedlicher Zusammensetzung (gemessen am Querschliff nach der Abscheidung)	4
Abb. 2-3	Härtevergleich der AlN-haltigen Schichten bei unterschiedlicher AlN-Konzentration im Elektrolyten unbehandelt bzw. nach erfolgter Wärmebehandlung (1 h bei 500 bzw. 700°C)	5
Abb. 2-4	Grafische Darstellung der Härte AlN-haltiger Schichten bei unterschiedlicher AlN-Konzentration im Elektrolyten unbehandelt bzw. nach erfolgter Wärmebehandlung (1 h bei 500 bzw. 700°C) im Vergleich zu reinen Nickelschichten	6
Abb. 2-5	Design und Abmessungen der Zugprobe	7
Abb. 2-6	Photographie der verwendeten Zugprobe (aus einem Blech hergestellt)	8
Abb. 2-7	Probe Schichtbereich (AlN-Konzentration im Elektrolyten betrug 0,5 g/l, Anodenbeutel um die Anode)	11
Abb. 2-8	Partikeleinbau im Stegbereich der Zugprobe bei unterschiedlichen Vergrößerungen (AlN-Konzentration im Elektrolyten betrug 0,5 g/l, Anodenbeutel um die Anode)	12
Abb. 2-9	Partikeleinbau im Stegbereich der Zugprobe bei unterschiedlichen Vergrößerungen (AlN-Konzentration im Elektrolyten betrug 0,5 g/l, Metallnetz um die Anode)	12
Abb. 3-1	Dispersionsschicht mit 0,5 g/l AlN im Elektrolyten vor und nach erfolgter Wärmebehandlung	19
Abb. 3-2	Dispersionsschicht mit 0,5 g/l AlN im Elektrolyten vor und nach erfolgter Wärmebehandlung	20
Abb. 3-3	Dispersionsschicht mit 1 g/l AlN im Elektrolyten vor und nach erfolgter Wärmebehandlung	21
Abb. 3-4	Dispersionsschicht mit 2 g/l AlN im Elektrolyten vor und nach erfolgter Wärmebehandlung	22
Abb. 4-1	Gefüge einer Ni-Schicht ($i = 2 \text{ A/dm}^2$) vor und nach erfolgter Wärmebehandlung, geätzt in mod. Schüller-Lösung	24
Abb. 4-2	Gefüge einer Ni-Schicht ($i = 3 \text{ A/dm}^2$) vor und nach erfolgter Wärmebehandlung, geätzt in mod. Schüller-Lösung	25
Abb. 4-3	Gefüge einer Ni-Schicht ($i = 5 \text{ A/dm}^2$) vor und nach erfolgter Wärmebehandlung, geätzt in mod. Schüller-Lösung	26
Abb. 4-4	Gefüge einer Ni + AlN-Schicht (0,5 g/l AlN im Elektrolyten, $i = 2 \text{ A/dm}^2$) vor erfolgter Wärmebehandlung, mit OPA poliert	28
Abb. 4-5	Gefüge einer Ni + AlN-Schicht (1 g/l AlN im Elektrolyten, $i = 2 \text{ A/dm}^2$) vor erfolgter Wärmebehandlung, mit OPA poliert	28
Abb. 4-6	Gefüge einer Ni + AlN-Schicht (0,5 g/l AlN im Elektrolyten, $i = 2 \text{ A/dm}^2$) nach erfolgter Wärmebehandlung bei 500°C, mit OPA poliert	29
Abb. 4-7	Gefüge einer Ni + AlN-Schicht (0,5 g/l AlN im Elektrolyten, $i = 2 \text{ A/dm}^2$) nach erfolgter Wärmebehandlung bei 500°C, mit mod. Schüller-Lsg. geätzt	29

Abb. 4-8	Gefüge einer Ni + AlN-Schicht (1 g/l AlN im Elektrolyten, $i = 2 \text{ A/dm}^2$) nach erfolgter Wärmebehandlung bei 500°C , mit mod. Schüller-Lsg. geätzt	30
Abb. 4-9	Gefüge einer Ni + AlN-Schicht (0,5 g/l AlN im Elektrolyten, $i = 2 \text{ A/dm}^2$) nach erfolgter Wärmebehandlung bei 700°C , mit mod. Schüller-Lsg. geätzt	31
Abb. 4-10	Gefüge einer Ni + AlN-Schicht (0,5 g/l AlN im Elektrolyten, $i = 2 \text{ A/dm}^2$) nach erfolgter Wärmebehandlung bei 700°C , mit mod. Schüller-Lsg. geätzt, vergrößerte Darstellung	31
Abb. 4-11	(a, b): Gefüge einer Ni + AlN-Schicht (1 g/l AlN im Elektrolyten, $i = 2 \text{ A/dm}^2$) nach erfolgter Wärmebehandlung bei 700°C , mit OPA poliert	32
Abb. 4-12	Gefüge einer Ni + AlN-Schicht (1 g/l AlN im Elektrolyten, $i = 2 \text{ A/dm}^2$) nach erfolgter Wärmebehandlung bei 700°C , mit OPA poliert. Perlschnurförmiges Anreihen einzelner Partikel ist deutlich zu sehen.	33
Abb. 4-13	Gefüge einer Ni + AlN-Schicht (1 g/l AlN im Elektrolyten, $i = 2 \text{ A/dm}^2$) nach erfolgter Wärmebehandlung bei 700°C , mit mod. Schüller-Lsg. geätzt	33
Abb. 4-14	Gefüge einer Ni + AlN-Schicht (1 g/l AlN im Elektrolyten, $i = 2 \text{ A/dm}^2$) nach erfolgter Wärmebehandlung bei 700°C , mit mod. Schüller-Lsg. geätzt. Der Übergang ist deutlich zu sehen.	34
Abb. 4-15	Gefüge einer Ni+AlN-Schicht (2 g/l AlN im Elektrolyten, $i = 2 \text{ A/dm}^2$) nach erfolgter Wärmebehandlung bei 700°C , mit OPA poliert.	34

1 Einleitung

Die in der Vergangenheit durchgeführten Arbeiten zur Dispersionsabscheidung von AlN-Nanopulver in einer Nickelmatrix, abgeschieden aus einem Nickelsulfamat-Elektrolyten, wiesen auf Zusammenhänge zwischen dem Einbau der Nanopartikel und den mechanischen Eigenschaften der Proben hin. Unter anderem existieren Hinweise auf eine Verbesserung der Warmfestigkeit von Nickel-Schichten mit eingelagerten AlN-Nanopartikeln gegenüber Proben aus reinem Nickel. In weiteren Untersuchungen sollten die vielschichtigen Einflussfaktoren ermittelt werden.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Ergebnisse aus systematischen mechanischen Untersuchungen der Proben mittels Härte- und Zugprüfung. Mit REM - Aufnahmen wurde die Oberfläche der Proben unterschiedlicher Herstellung und Zusammensetzung untersucht. Die metallographische Charakterisierung des Gefüges reiner Nickel- bzw. Nickeldispersions-schichten soll dem Verständnis des Stabilisierungseffektes der Nanopartikel auf Nickel bei höheren Temperaturen nach erfolgter Wärmebehandlung dienen.

2 Mechanische Untersuchungen der Nickelschichten mit eingelagerten AlN-Nanopartikeln im Vergleich zu reinem Nickel

2.1 Beschreibung des AlN-Pulvers, des verwendeten Elektrolyten sowie der Geräte und Meßeinrichtungen

- AlN: 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 < 0,03; Na < 0,03; Fe < 0,1;

Cu < 0,4; W < 0,2

Röntgen-Analyse: AlN ca. 96% hexagonale Struktur mit Gitterparametern:

a = 3,114 Å,

c = 4,986 Å;

Al (freies Metall) < 3,5%

- 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

- Verwendete Geräte

Dispergierstab Fa. Micra, Umdrehungsgeschwindigkeit: 8500-34000 U/min

Mikrosonde Camebax Microbeam, Fa. Cameca

REM (Jeol JSM 6400)

Ofen Fa. Carbolite

2.2 Härte der Schichten in Abhängigkeit von der erfolgten Behandlung der Proben

Die Mikrohärtigkeit der Proben wurde im Querschliff bei einer Belastung von 50 p ermittelt. Bei den nachfolgenden Härtewerten handelt es sich um Mittelwerte aus 5-10 Messungen je nach der Streuung der Einzelwerte.

Die Härte der Nickel-Proben wurde in Abhängigkeit von der Stromdichte gemessen.

Die AlN-haltigen Schichten wurden bei Stromdichten von 2 und 3 A/dm² abgeschieden, um den Einfluss der Stromdichte auf die Schichtstruktur sowie auf die Inkorporation der Nanopartikel festzustellen.

Wie in der Abbildung 2-1 dargestellt, ist bei reinem Nickel nur eine geringe Veränderung der Härte in Abhängigkeit von der Stromdichte zu verzeichnen. Bei niedrigen Stromdichten ist die Härte etwas höher, was mit der Ausbildung eines feineren Kornes zu erklären ist.

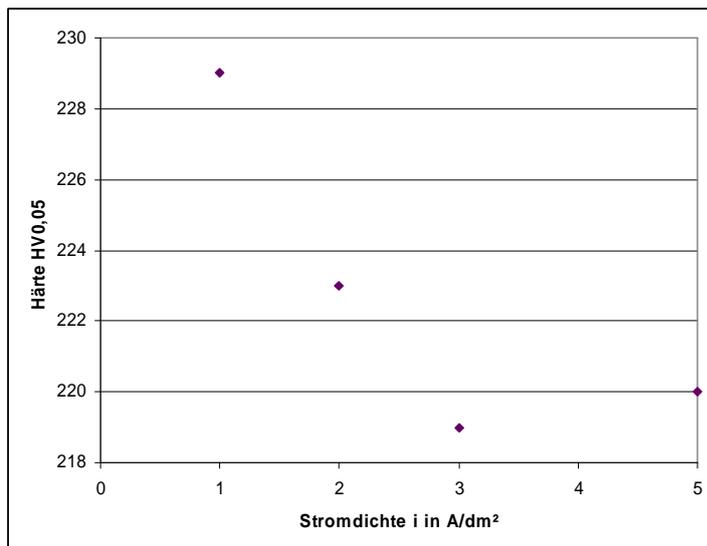


Abb. 2-1 Härte von Nickelschichten, die bei unterschiedlichen Stromdichten abgeschieden wurden (gemessen im Querschliff nach Abscheidung)

Ein differenzierteres Bild ergeben die Härtewerte der Nickelschichten mit eingelagerten AlN-Nanopartikeln im Ausgangszustand. (Dieser Zustand ohne nachfolgende Wärmebehandlung wird im Bericht mit „unbehandelt“ bezeichnet). Die Grafik 2-2 veranschaulicht die bei der Stromdichte von 2 A/dm² festgestellte Zunahme der Härte der Proben mit steigender Pulverkonzentration im Elektrolyten, ein Maximum im Härteniveau für die Schicht mit 1 g/l AlN und eine Abnahme der Härte mit höherer Konzentration im Elektrolyten. Bei der erhöhten Stromdichte von 3 A/dm² wird für die AlN-Konzentration von 0,5 g/l eine deutlich höhere Härte als bei 2 A/dm² erzielt.

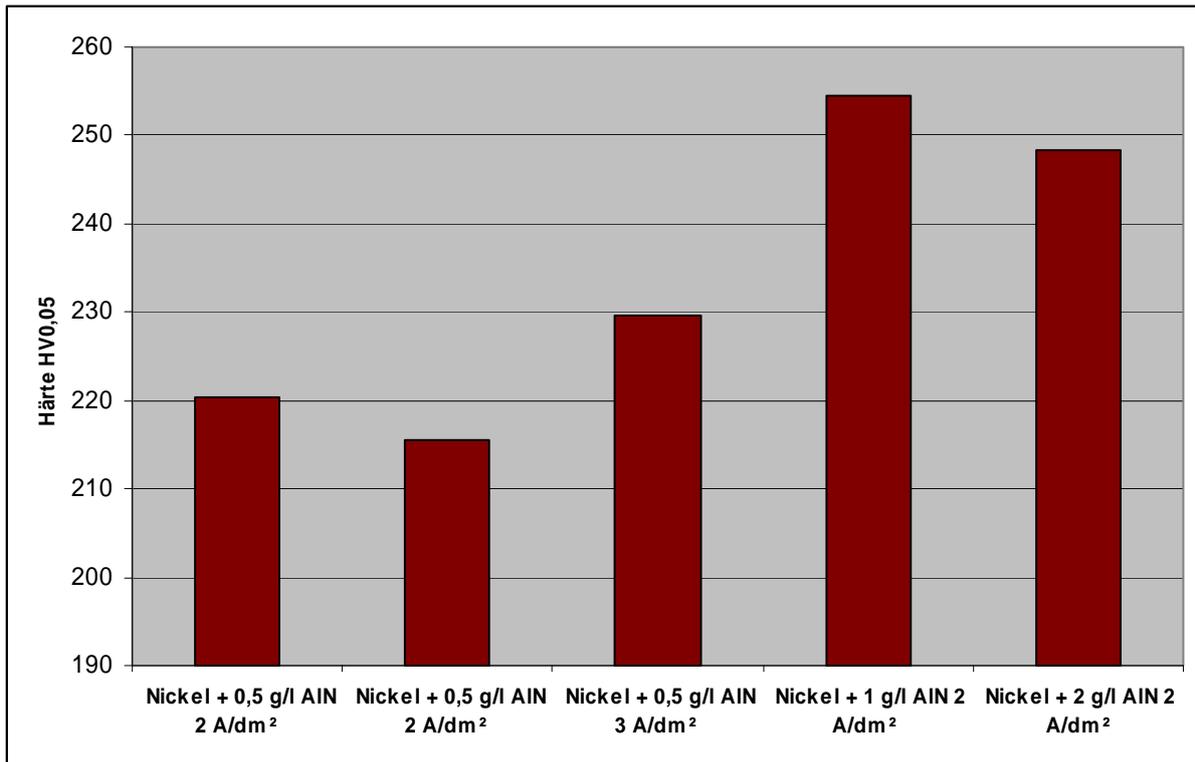


Abb. 2-2 Härte der reinen Nickel- bzw. der Nickeldispersionschichten unterschiedlicher Zusammensetzung (gemessen am Querschliff nach der Abscheidung)

Wird hingegen das Härteniveau der partikelhaltigen Schichten nach erfolgter Wärmebehandlung (500 bzw. 700°C jeweils 1 Stunde unter Vakuum, siehe Kapitel 2.2.3) betrachtet, so ist der stabilisierende Effekt der eingelagerten Partikel nur bei einer Konzentration von 0,5 g/l im Elektrolyten deutlich ausgeprägt. Die anschließenden Abb. 2-3 und 2-4 und die Tabelle 2.1 veranschaulichen die gewonnenen Ergebnisse.

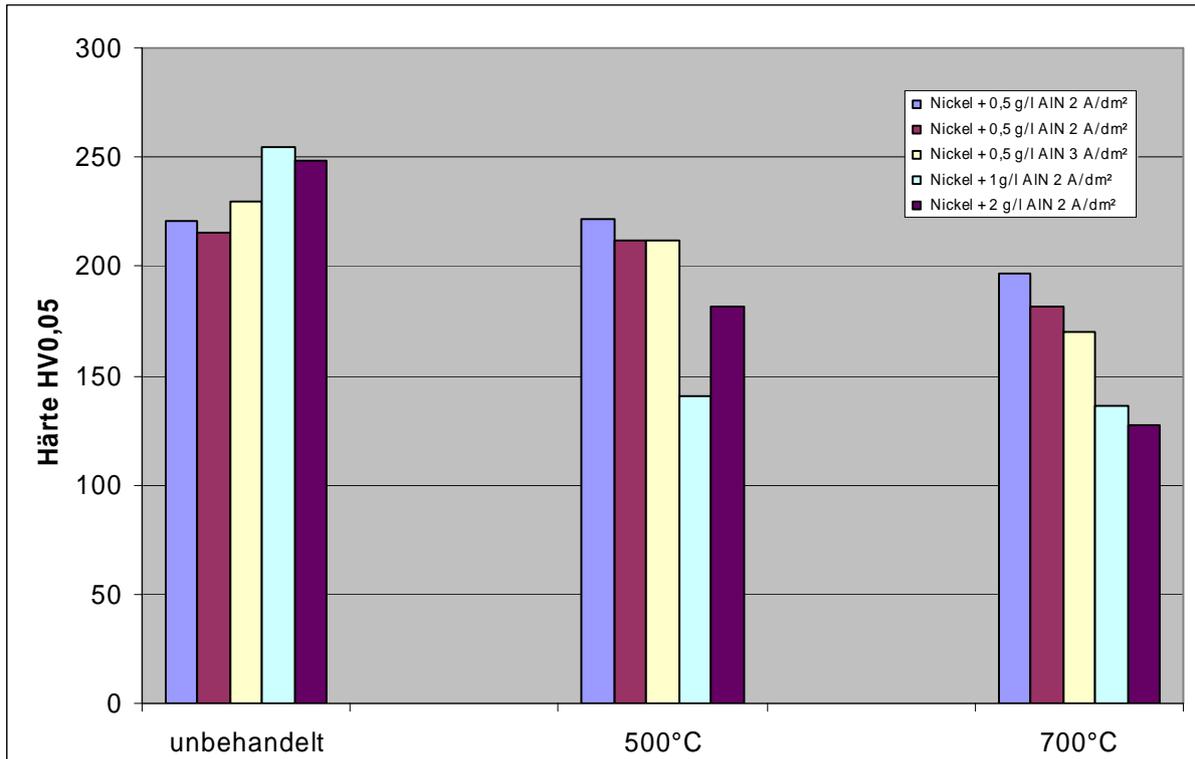


Abb. 2-3 Härtevergleich der AlN-haltigen Schichten bei unterschiedlicher AlN-Konzentration im Elektrolyten unbehandelt bzw. nach erfolgter Wärmebehandlung (1 h bei 500 bzw. 700°C)

Tabelle 2.1: Übersicht über die Höhe der Härte AlN-haltiger Schichten bei unterschiedlicher AlN-Konzentration im Elektrolyten unbehandelt bzw. nach erfolgter Wärmebehandlung (1 h bei 500 bzw. 700°C) im Vergleich zu reinen Nickelschichten

Probenbezeichnung	unbehandelt	500°C	700°C
Nickel + 0,5 g/l AlN 2 A/dm²	220,41	221,56	196,75
Nickel + 0,5 g/l AlN 2 A/dm²	215,62	211,87	182,02
Nickel + 0,5 g/l AlN 3 A/dm²	229,66	211,74	170,08
Nickel + 1 g/l AlN 2 A/dm²	254,49	140,96	136,11
Nickel + 2 g/l AlN 2 A/dm²	248,26	181,87	127,24
reines Nickel 2 A/dm²	223,48	146,72	111,03
reines Nickel 3 A/dm²	218,98	119,18	115,14

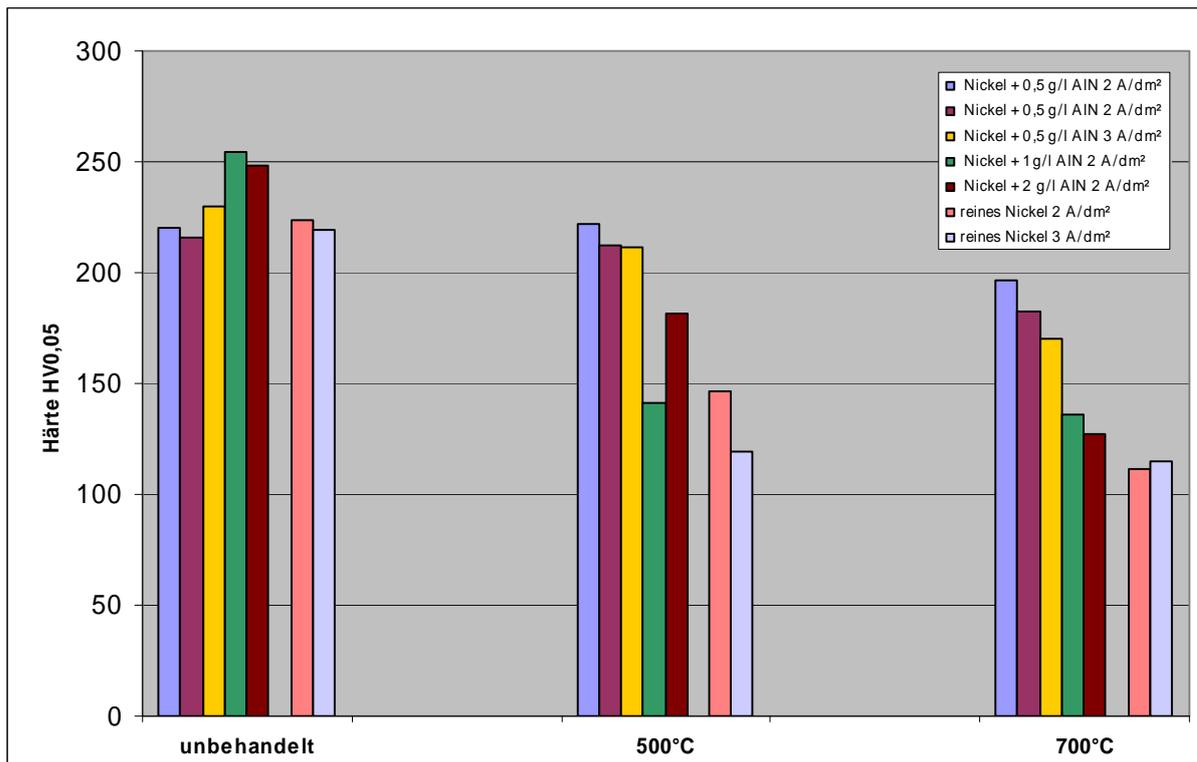


Abb. 2-4 Grafische Darstellung der Härte AlN-haltiger Schichten bei unterschiedlicher AlN-Konzentration im Elektrolyten unbehandelt bzw. nach erfolgter Wärmebehandlung (1 h bei 500 bzw. 700°C) im Vergleich zu reinen Nickelschichten

Beim Betrachten der Proben mit einer Pulverkonzentration von 0,5 g/l im Elektrolyten ist die Stabilität des Härteniveaus nach den Wärmebehandlungen bei höheren Temperaturen auffällig. Bei 500°C ist für den Fall $i = 2 \text{ A/dm}^2$ kaum ein Härteverlust im Vergleich zur nicht wärmebehandelten Probe festzustellen, bei $i = 3 \text{ A/dm}^2$ ein Verlust von nur ca. $18 \text{ HV}_{0,05}$. Für die Glüh Temperatur 700°C betragen die Härteunterschiede ca. $20\text{-}30 \text{ HV}_{0,05}$ bei $i = 2 \text{ A/dm}^2$ und ca. $59 \text{ HV}_{0,05}$ bei 3 A/dm^2 .

Aus den weiteren vorhandenen Ergebnissen ist jedoch ersichtlich, dass im Falle einer Konzentrationszunahme des Pulvers im Elektrolyten und somit einem erhöhten Partikeleinbau in die Schicht (wie die REM-Aufnahmen zeigen) nicht zwingend auf eine verbesserte Warmfestigkeit der Schichten bei höheren Temperaturen geschlossen werden kann. Die wesentlichste Verbesserung der Warmfestigkeit im Vergleich zu Nickel tritt bei einer Konzentration von 0,5 g/l auf, während sich diese mit einer Konzentrationssteigerung wieder mehr oder minder stark abschwächt. Bei einer Konzentration von 1 g/l im Elektrolyten beträgt die Differenz zur unbehandelten Probe ca. 114 bzw. $118 \text{ HV}_{0,05}$ bei 500 bzw. 700°C. Im Fall von 2 g/l fällt die Abnahme bei 500°C mit ca. $67 \text{ HV}_{0,05}$ noch etwas geringer aus, dafür beläuft sich dieser Unterschied bei 700°C bereits auf ca. $120 \text{ HV}_{0,05}$ (Vergleiche Werte bei 1 g/l AlN), was auf eine weitgehende Entfestigung hindeutet.

Die reinen Nickelvergleichsproben liegen im ungeglühten Zustand im Härtebereich der Ni + AlN-Proben bei 0,5 g/l Pulverkonzentration im Elektrolyten, und sind damit diesen nicht unterlegen. Ihre Härte nimmt nach der erfolgten Wärmebehandlung hingegen um ca. ein Drittel bis um die Hälfte ab.

2.3 Zugfestigkeit und Dehnung der Proben vor und nach erfolgter Wärmebehandlung

2.3.1 Neues Probendesign der Zugproben

Um eine einwandfreie Prüfung der Proben zu gewährleisten ist es notwendig, das Probendesign und die Einspannung der Proben während der Zugbeanspruchung korrekt auf einander abzustimmen. Bei dem alten Probendesign (siehe hierzu [1]) betrug der Bohrungsdurchmesser 1,4 mm, was beim Prüfen der Probe zum vorzeitigen Versagen der Schrauben vor dem Bruch der eigentlichen Zugprobe führen konnte. Aus diesem Grund musste der Kopf der Zugprobe vergrößert werden, um durch Verwendung von Schrauben größeren Durchmessers einen Form- und Kraftschluss während der Zugbeanspruchung zu ermöglichen. Die Abb. 2-5 – 2-6 veranschaulichen das neue Design der Zugprobe. Bei den neuen Proben beträgt die Steglänge 4 mm im Vergleich zu 7 mm bei der alten Probenform.

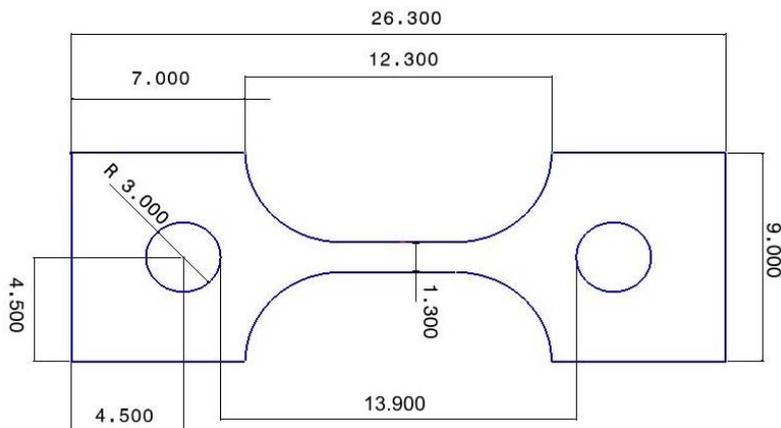


Abb. 2-5 Design und Abmessungen der Zugprobe

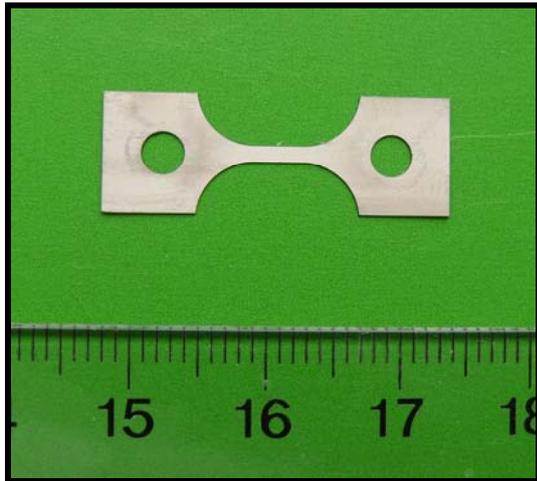


Abb. 2-6 Photographie der verwendeten Zugprobe (aus einem Blech hergestellt)

2.3.2 Charakterisierung des Partikeleinbaus im Stegbereich der Zugprobe

Um eine korrekte Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften des Materials der Zugproben zu ermöglichen, muss ein Partikeleinbau in der schmalsten Stelle der Probe, dem Steg, gewährleistet werden. Da die Proben aus einem Blechmaterial mittels Laser herausgeschnitten worden sind, kann davon ausgegangen werden, dass auch im Stegbereich Partikel vorkommen müssen. Um den Einbau zu bestätigen, wurden Zugproben im Stegbereich und im Vergleich dazu ein Segment aus der Blechprobe im REM untersucht. Die Abscheidungen erfolgten dabei aus dem gleichen Elektrolyten, allerdings zum einen unter Einsatz eines Anodenbeutels um die lösliche Anode und zum anderen mit einem feinmaschigen Siebgewebe als Anodenbeutelersatz (Abb. 2-7 – 2-8).

Die Tendenz der suspendierten Partikel zur Agglomeration während der Abscheidung muss berücksichtigt werden. Die Anlagerung von Agglomeraten an ein Metallgewebe fällt geringer aus als an einen Anodenbeutel, allerdings kann es beim Einsatz des Siebgewebes zu geringfügiger Rostbildung kommen. Da ein Anodenbeutel eine große Anzahl an Partikeln anlagern kann, könnte es im Extremfall zur Passivierung der Anode kommen. Außerdem musste nachgewiesen werden, dass trotz der Adhäsion der Nanopartikel an den Anodenbeutel genügend Partikel für die Mitabscheidung zur Verfügung stehen. Eine Anzahl an agglomerierten Nanopartikeln wird durch die regelmäßige Dispergierung zwar wieder dem Elektrolyten zugeführt, und doch fehlte der Beweis wie viel an AlN tatsächlich in die Schicht eingelagert wird.

Die mittels Mikrosonde in den unterschiedlichen Probenbereichen gemessenen AlN-Konzentrationen zeigen eindeutig, dass die Konzentration in der abgeschiedenen Schicht sowie im Stegbereich der tatsächlichen Zugprobe vergleichbar ist (siehe Tabelle 2.2).

In der Tabelle 2.3 sind Ergebnisse der Mikrosondenmessungen zusammengefasst, die den Einfluss des Hüllmaterials, mit dem der Anodenkorb umgeben ist, veranschaulichen. Demnach ist dieser Einfluss unwesentlich. Um die unerwünschte Eisenmitabscheidung (eventuel-ler Angriff des Metallnetzes) zu vermeiden, wurde daher der Anodenbeutel bevorzugt.

Tabelle 2.2: AlN-Konzentration der Proben in unterschiedlichen Probenbereichen (AlN-Konzentration im Elektrolyten 0,5 g/l, $i = 2 \text{ A/dm}^2$, $t = 10 \text{ h}$, lösliche Anode mit Metallnetz bzw. Anodenbeutel um den Anodenkorb)

Probenbezeichnung	AlN-Konzentration in Gew.-%
Ni + 0,5 g/l AlN Metallnetz Schicht	0,05 (unterer Probenbereich) 0,06 (mittlerer Probenbereich)
Ni + 0,5 g/l AlN Metallnetz Steg	0,04 einzelne Ergebnisse: 0,03 0,03 0,03 0,06 0,05 0,04 0,04 0,03 0,05 0,04
Ni + 0,5 g/l AlN Anodenbeutel Schicht Ni + 0,5 g/l AlN Anodenbeutel Steg	0,05 0,09 einzelne Ergebnisse: 0,10 0,12 0,11 0,12 0,13 0,09 0,09 0,05 0,07 0,05

Tabelle 2.3: AlN-Konzentration der Schichten vor und nach erfolgter Wärmebehandlung der Proben (AlN-Konzentration im Elektrolyten 0,5 g/l, $i = 2 \text{ A/dm}^2$, $t = 10 \text{ h}$, lösliche Anode mit Metallnetz bzw. Anodenbeutel um den Anodenkorb)

Probenbezeichnung	AlN-Konzentration in Gew.-%		
	Raumtemperatur	500°C	700°C
Ni + 0,5 g/l AlN Anodenbeutel Schicht 1	0,05 einzelne Ergebnisse: 0,05 0,06 0,07 0,05 0,03 0,05 0,04 0,05 0,05 0,07	0,11 einzelne Ergebnisse: 0,08 0,18 0,06 0,07 0,09 0,17 0,13 0,13 0,12 0,06	0,08 einzelne Ergebnisse: 0,06 0,09 0,07 0,08 0,09 0,07 0,07 0,09 0,07 0,11
Ni + 0,5 g/l AlN Anodenbeutel Schicht 2	0,04 einzelne Ergebnisse: 0,06 0,03 0,03 0,04 0,06 0,03 0,06 0,05 0,12 0,03	0,06 einzelne Ergebnisse: 0,08 0,04 0,05 0,04 0,03 0,08 0,14 0,05 0,05 0,07	0,14 einzelne Ergebnisse: 0,14 0,11 0,22 0,15 0,09 0,07 0,20 0,09 0,18 0,12
Ni + 0,5 g/l AlN Metallnetz Schicht	0,05 einzelne Ergebnisse: 0,05 0,05 0,06 0,05 0,05 0,06 0,05 0,04 0,05 0,05	0,07 einzelne Ergebnisse: 0,05 0,08 0,09 0,06 0,07 0,08 0,07 0,05 0,06 0,07	0,09 einzelne Ergebnisse: 0,08 0,07 0,11 0,12 0,08 0,07 0,08 0,08 0,11 0,16

Die an den Proben erfolgten REM-Aufnahmen im Querschliff veranschaulichen die AlN-Inkorporation in die Nickel-Matrix. Dabei fällt der doch recht große Abstand (10-50 μm) zwischen den einzelnen Agglomeraten auf. Die Partikelansammlungen sind im Allgemeinen nicht größer als 5 μm , wobei zwischen den einzelnen Teilchen ein geringer Abstand vorhanden ist, und die Partikel zum Großteil mit Nickel umgeben sind.

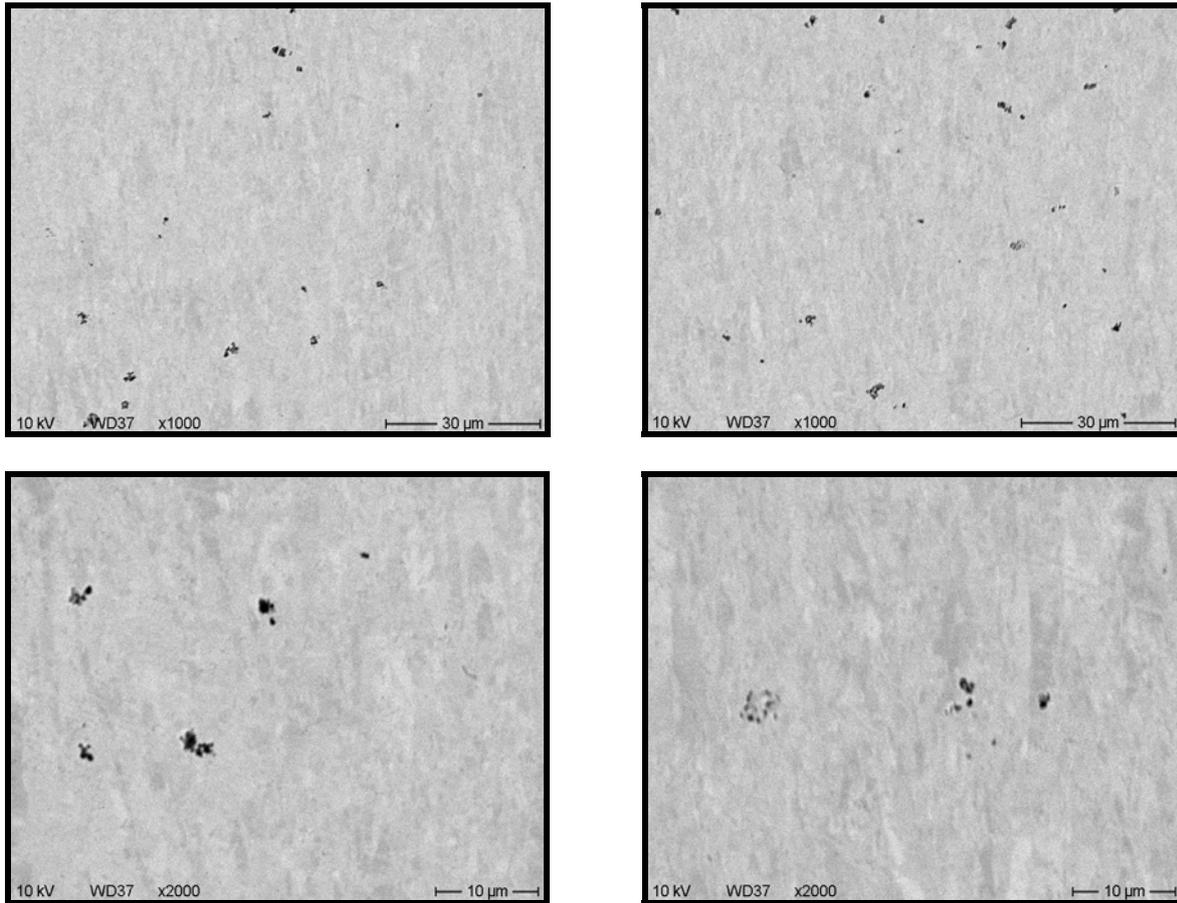
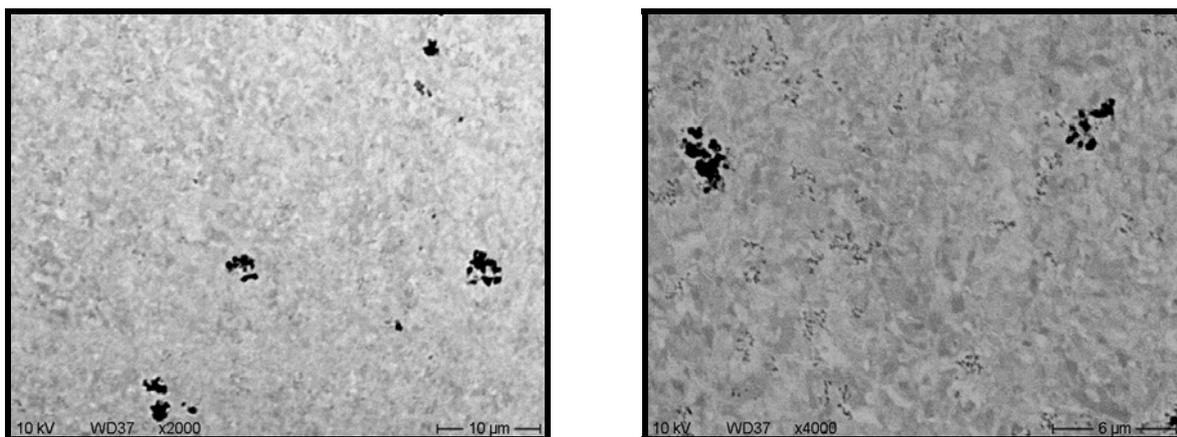


Abb. 2-7 Probe Schichtbereich (AlN-Konzentration im Elektrolyten betrug 0,5 g/l, Anodenbeutel um die Anode)



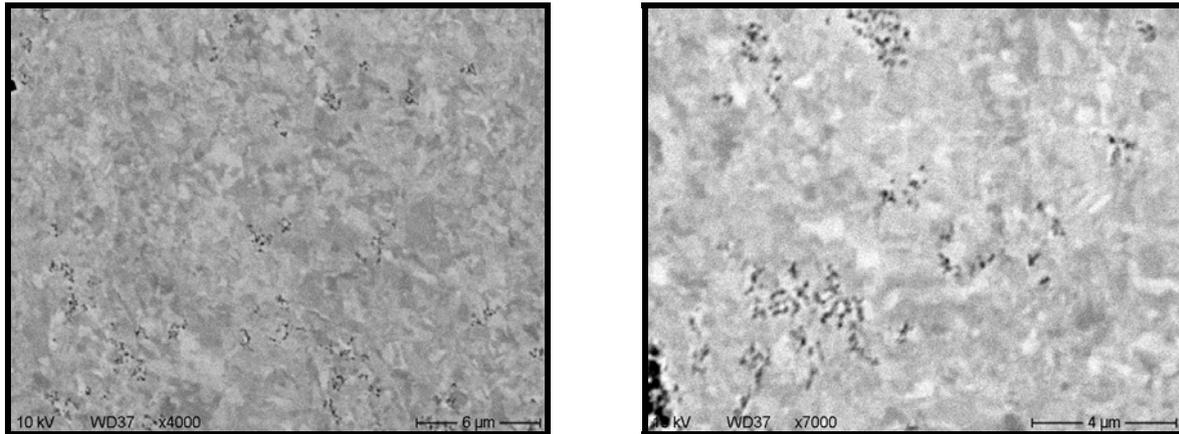


Abb. 2-8 Partikeleinbau im Stegbereich der Zugprobe bei unterschiedlichen Vergrößerungen (AlN-Konzentration im Elektrolyten betrug 0,5 g/l, Anodenbeutel um die Anode)

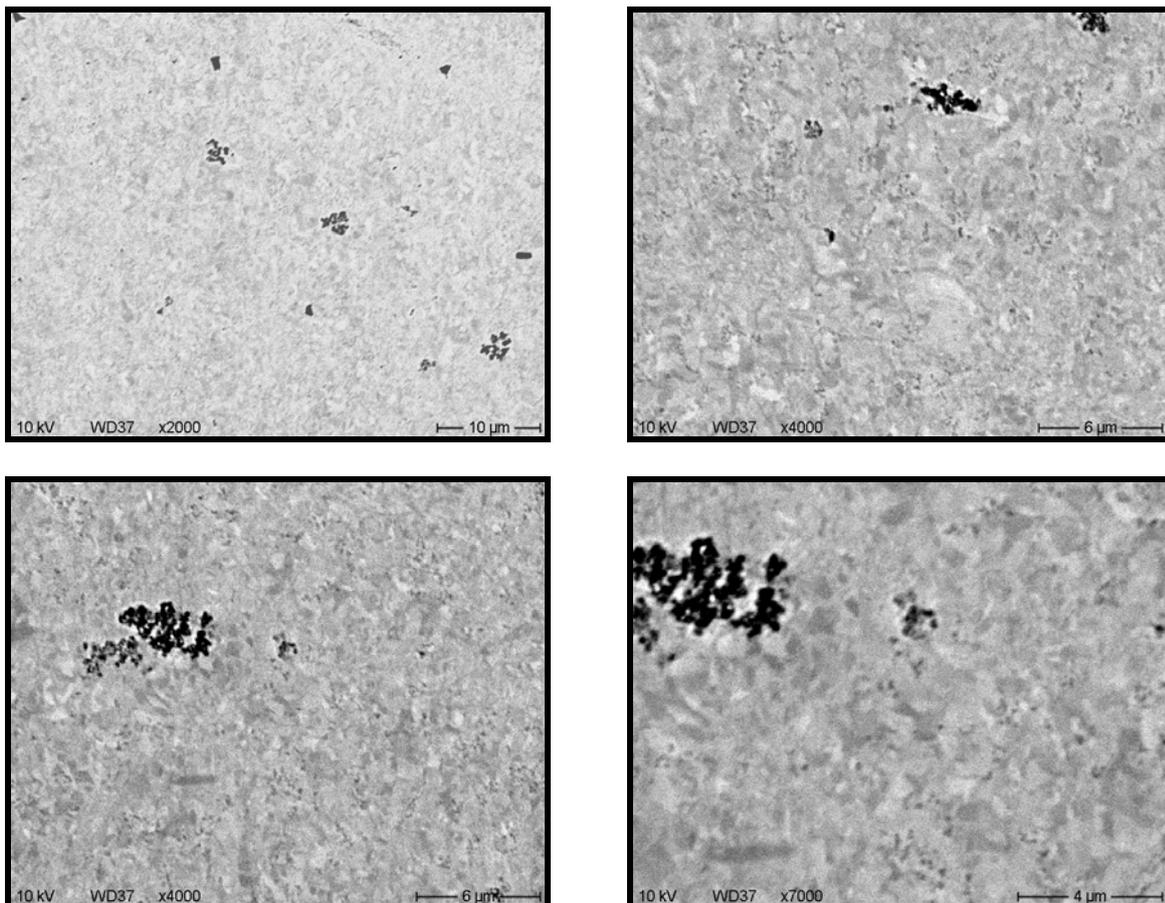


Abb. 2-9 Partikeleinbau im Stegbereich der Zugprobe bei unterschiedlichen Vergrößerungen (AlN-Konzentration im Elektrolyten betrug 0,5 g/l, Metallnetz um die Anode)

2.3.3 Wärmebehandlung der Zugproben

Die zugeschnittenen Zugproben wurden bei 500 sowie bei 700°C im Vakuum jeweils 1 Stunde lang geglüht. Dabei war die tatsächliche Verbleibdauer der Proben im Ofen etwas länger, da die Aufheizzeit mitberücksichtigt werden sollte. Das Abkühlen der Probe erfolgte unter Vakuum außerhalb des Ofens. Erst nach dem Abkühlen wurde das Quarzrohr belüftet und die Proben entnommen.

Die Proben aus reinem Nickel sind nach der Wärmebehandlung sehr duktil und können leicht verbogen werden, im Gegensatz dazu sind die AlN-haltigen Zugproben steif. Bei Konzentrationen ab 1 g/l im Elektrolyten treten an Proben merkliche innere Spannungen auf, die sich durch Wölben der Zugprobe auswirken. Die Zugproben aus dem Elektrolyten mit 2 g/l AlN sind regelrecht versprödet und konnten aus diesem Grund nicht gezogen werden. Die Härtemessung und die anschließende metallographische Untersuchung an Schichten waren trotz Verbiegung möglich.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2.3 und 2.4. zusammengefasst.

Tabelle 2.3: Übersicht über die Zugfestigkeits- bzw. Bruchdehnungswerte der Proben in Abhängigkeit von der Zusammensetzung vor und nach erfolgter Wärmebehandlung

Probenbezeichnung	unbehandelt		500°C		700°C	
	R _m in MPa	A in %	R _m in MPa	A in %	R _m in MPa	A in %
reines Nickel i = 2 A/dm²	686	20	484	51,25	338	52,25
	617	20,5	451	55	341	67
	653	15,75	497	51,25	355	60,25
	653	15,5	524	53,25	351	51,5
	666	19,75	477	53,75		
	661	19,75				
reines Nickel i = 3 A/dm²	569	14,75	384	68,5	364	59,25
	554	17,75	365	57,5	359	78
	561	14,75	391	64	359	70,5
	645	20,25	375	72,5	358	66,65
	648	18,75	378	73	362	66,5
	617	18,25	386	70,75	361	61
					365	64,45
reines Nickel i = 5 A/dm²	527	18	381	65,25	385	77
	502	20,5	386	67	349	48,75
	542	22,25	391	65,5	381	72,75
	546	19,5	388	65	363	67,75
	563	22,25	378	61,75	367	75,25
	539	19,75	383	52,75	359	56,25
	544	19	381	61		
Nickel + 0,5 g/l ALN i = 3 A/dm	613	15,5	456	14,75	374	12,5
	562	15,25	456	17	333	8
	566	17	431	11,5	365	13,25
			429	7	334	8,25
			455	18,75	334	5,25
Nickel + 0,5 g/l ALN i = 2 A/dm	649	10	381	12,25	475	21,75
	621	12,25	509	17,5	498	27,25
	653	12,5	520	16,25	470	23,75
			467	13	462	22
			437	24,75	436	18,5
Nickel + 1 g/l ALN i = 2 A/dm	691	8,75	245	7	282	9,5
	726	6,5	301	5	259	8,25
	670	6,5	322	6,25	259	4,75
	755	9	270	4,25	266	2,5
	707	8,5	289	3	262	4
	714	9,5	110	1,25	195	5,5
			287	2,75	273	8,25
Nickel + 2 g/l ALN i = 2 A/dm	663	6	-	-	-	-
	583	1,25				
	718	6,25				
	633	6,75				
	546	1,5				
	720	4,25				
	568	0				

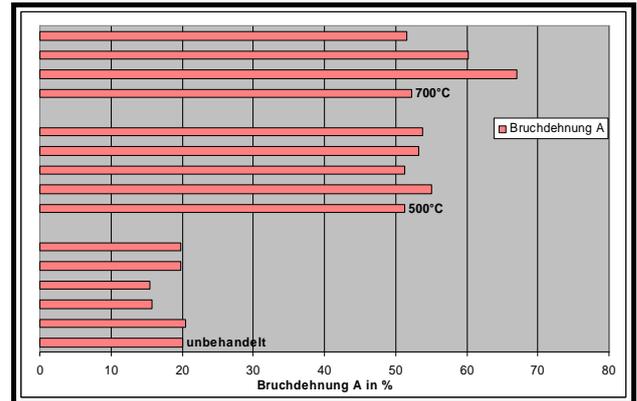
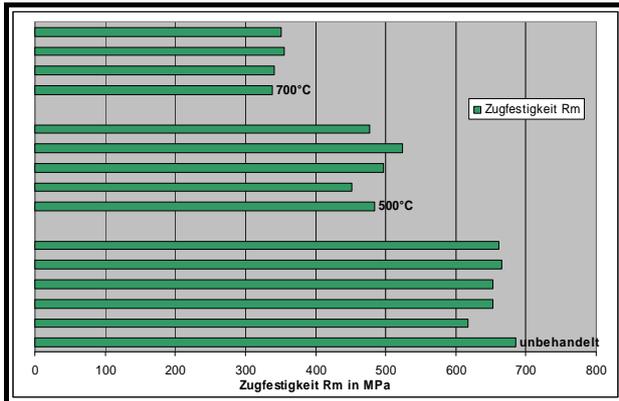
Tabelle 2.4: Grafische Darstellung der Zugfestigkeits- sowie Bruchdehnungswerte reiner Nickel bzw. AlN-haltiger Nickelschichten in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung vor und nach erfolgter Wärmebehandlung

Zugfestigkeit Rm in MPa

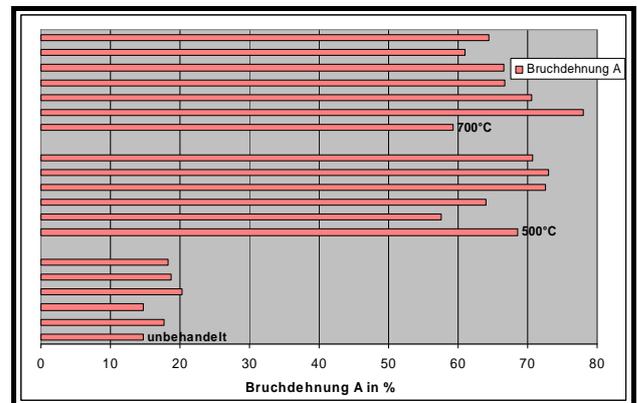
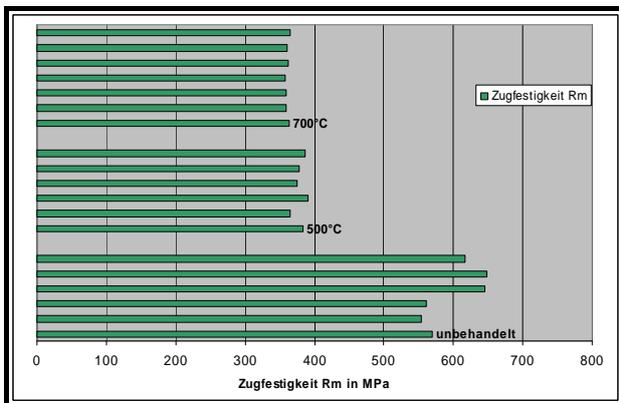
Bruchdehnung A in %

Probenbezeichnung

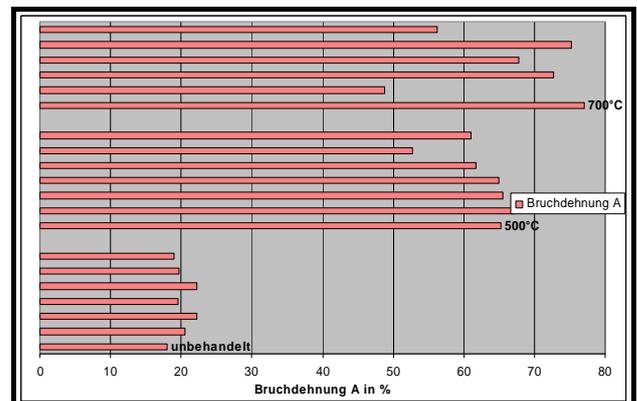
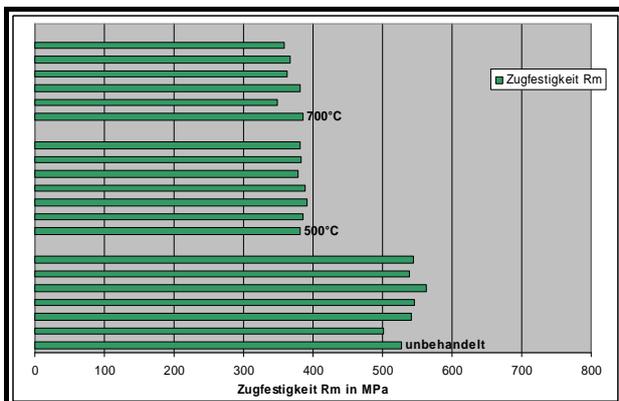
reines Nickel, $i = 2 \text{ A/dm}^2$



reines Nickel, $i = 3 \text{ A/dm}^2$

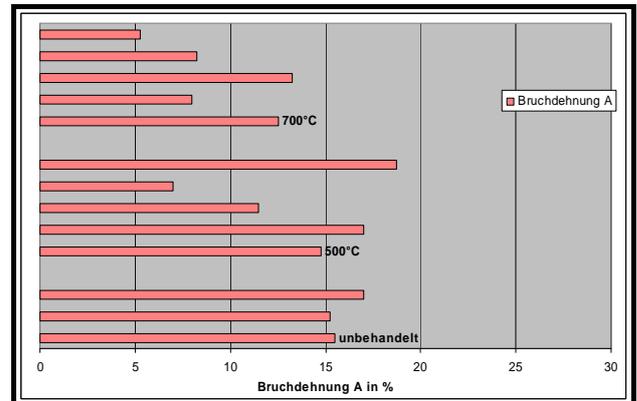
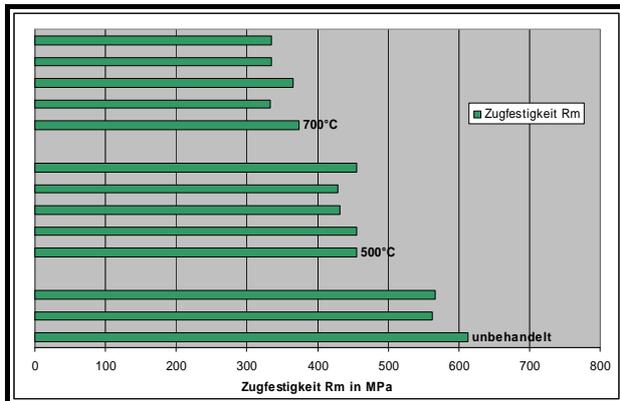


reines Nickel, $i = 5 \text{ A/dm}^2$

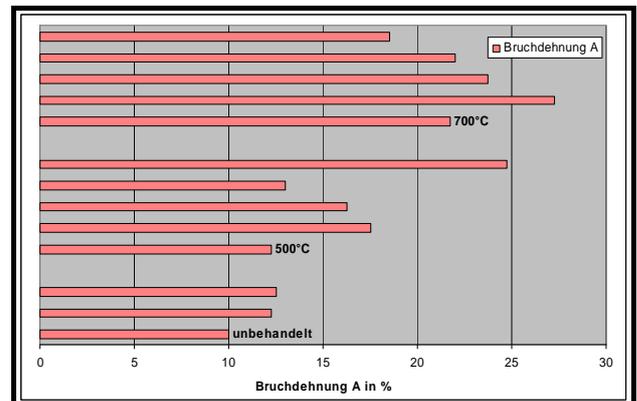
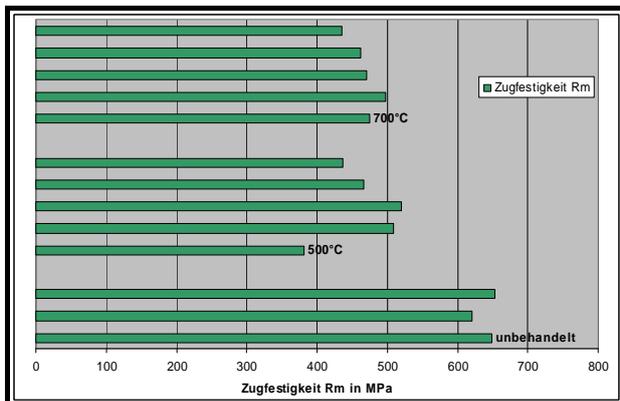


Mechanische Untersuchungen der Nickelschichten mit eingelagerten AlN-Nanopartikeln im Vergleich zu reinem Nickel

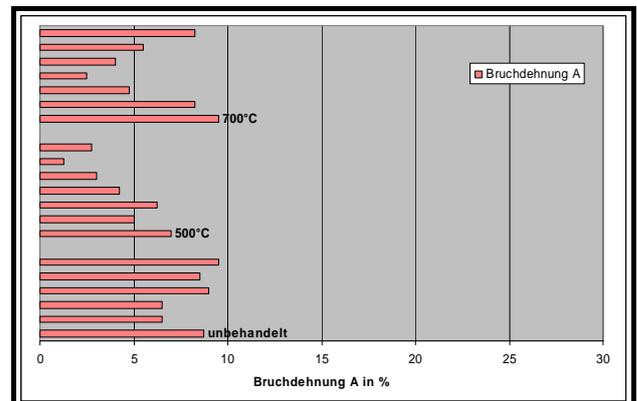
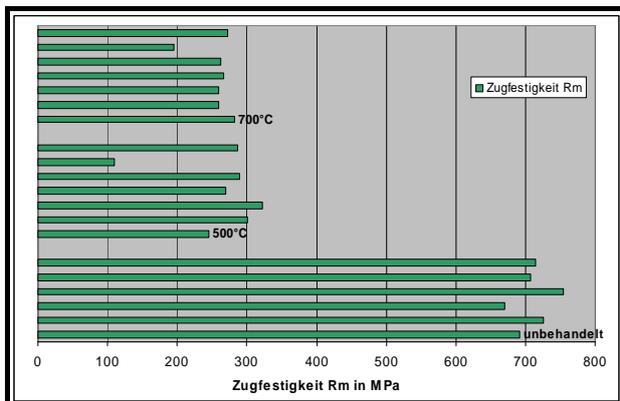
Nickel + 0,5 g/l AlN,
 $i = 3 \text{ A/dm}^2$



Nickel + 0,5 g/l AlN,
 $i = 2 \text{ A/dm}^2$



Nickel + 1 g/l AlN,
 $i = 2 \text{ A/dm}^2$



Die zusammenfassende Beurteilung der Ergebnisse aus den Zugversuchen soll mit der Diskussion des Vergleichsmaterials begonnen werden. Für das reine Nickel im nicht geglühten Zustand ergibt sich die Abnahme der Zugfestigkeit (bei nahezu gleich bleibender Bruchdehnung) mit steigender Stromdichte. Die Wärmebehandlungen bei höheren Temperaturen bewirken einen rasanten Anstieg der Bruchdehnung auf Werte über 50%. Die Zugfestigkeit nimmt um bis zur Hälfte ab, was bei 3 bzw. 5 A/dm² schon ab 500°C geschieht. Bei einer Stromdichte von 2 A/dm² ist noch ein merklicher Unterschied in der Zugfestigkeit bei 500°C (durchschnittlich 487 MPa) und 700°C (durchschnittlich 346 MPa) festzustellen.

Bei den AlN-haltigen Schichten mit 0,5 g/l im Abscheidungszustand vermindert die Stromdichte von 3 A/dm² im Vergleich zu 2 A/dm² die Zugfestigkeit leicht. Die Bruchdehnung beider Probengruppen ist bei Raumtemperatur gut und lässt sich mit Nickel vergleichen. Nach Wärmebehandlung liegt die Festigkeit der Proben bei 3 A/dm² und 500°C höher als diejenige der Nickel-Vergleichsproben. Bei 700°C ist ein Vorteil der Härtewerte für 0,5 g/l AlN, 2 A/dm² im Vergleich zu 3 A/dm² und insbesondere zu Nickel bemerkenswert. Bei den Dehnungswerten ist eine deutliche Abnahme im Vergleich zu Nickel zu verzeichnen, jedoch nimmt die Dehnung mit steigender Temperatur zu. Die Zugfestigkeit der Proben nimmt im Vergleich zum Ausgangszustand um ca. 170 MPa ab, verbleibt aber auch bei 700°C auf nahezu gleich hohem Niveau wie bei 500°C. Es kann betont werden, dass mit diesen Kennwerten der Zugfestigkeit und Bruchdehnung eine zuverlässige Nutzbarkeit der nachgewiesenen Warmfestigkeit gewährleistet ist. Nachteilig ist dafür allerdings die eng begrenzte Spezifikation der einzuhaltenden Bedingungen der Herstellung des Dispersions-Werkstoffs.

Bei einer Konzentration von 1 g/l AlN im Elektrolyten ist die Zugfestigkeit im Abscheidungs-zustand mit durchschnittlich 711 MPa hoch, was mit einer relativ geringen Dehnung verbunden ist. Bei 500 bzw. 700°C geht der Vorteil der hohen Festigkeit verloren, und die Bruchdehnung geht weiter zurück.

Bei 2 g/l AlN im galvanischen Bad ist die Zugfestigkeit bei Raumtemperatur mit derjenigen bei 0,5 g/l vergleichbar, die Dehnung ist jedoch gering und uneinheitlich. Bei Wärmebehandlung verspröden die Zugproben, so dass eine sinnvolle Prüfung nicht mehr möglich ist.

3 REM-Untersuchungen an AlN-haltigen Nickeldispersionsschichten

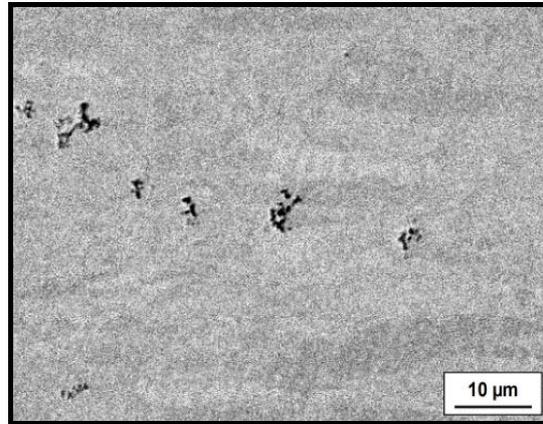
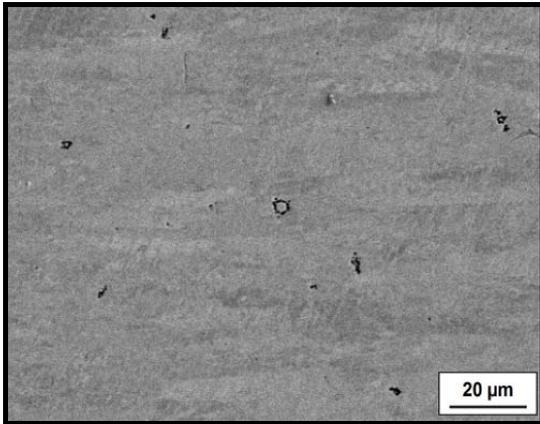
3.1 Qualitative Charakterisierung anhand von polierten Querschliffen unter Berücksichtigung unterschiedlicher Pulver-Konzentrationen im Elektrolyten

Die REM-Untersuchungen der Proben im Querschliff sollen Aufschluss über die Partikelverteilung in der Nickelmatrix vor und nach der Wärmebehandlung geben.

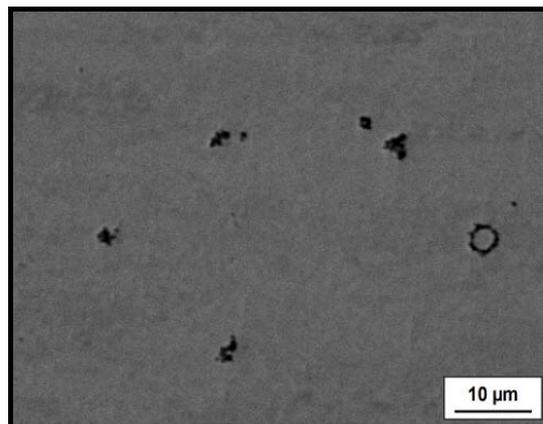
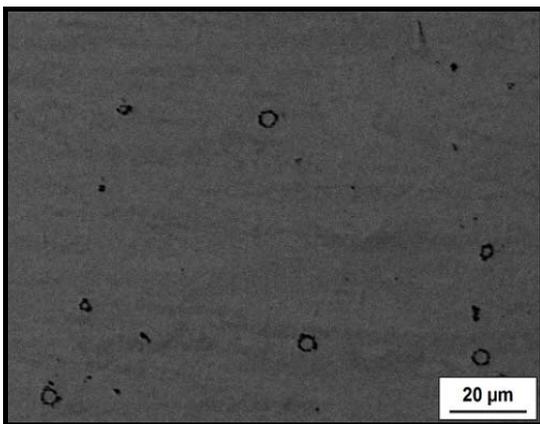
Dazu wurden Blechsegmente herausgetrennt und mit den Zugproben wärmebehandelt. Die anschließende spezielle metallographische Behandlung der Proben ermöglichte deren Betrachtung im Rasterelektronenmikroskop. Die Proben wurden bei zwei Vergrößerungen aufgenommen. Die kleinere Vergrößerung gibt ein Übersichtsbild über die Verteilung der AlN-Agglomerate in der Probe. Beim eingehenden Betrachten der Bilder gibt es keinen eindeutigen Hinweis auf eine zunehmende Partikelansammlung entlang der Korngrenzen infolge einer Wärmebehandlung. Bei niedriger Pulvereinwaage von 0,5 g/l im Elektrolyten (Abb. 3-1 – 3-2) werden „ringförmige“ Partikelansammlungen beobachtet, im Übrigen liegen die Nanoteilchen in Form von Agglomerathaufen vor. Die höhere Stromdichte von 3 A/dm² scheint den Partikeleinbau nicht zu begünstigen. Die an Proben durchgeführte Wärmebehandlung lieferte im Vergleich zu unbehandelten Proben kein abweichendes Bild der Partikelansammlungen in der Nickelmatrix. Die Abstände zwischen den Agglomeraten betragen 30-50 µm, allerdings gibt es deutliche Hinweise auf vereinzelte AlN-Nanopartikel gerade im Fall nach erfolgter Wärmebehandlung (siehe Abbildung 3-3 und 3-4). Hier sind die Abstände wesentlich kürzer und liegen im Bereich von 5-10 µm. Bei höheren Pulverkonzentrationen, vor allem bei 2 g/l, treten größere Poren auf.

- Nickel + 0,5 g/l AlN, $i = 2 \text{ A/dm}^2$

Vor der Wärmebehandlung



Nach 1h Wärmebehandlung bei 500°C



Nach 1h Wärmebehandlung bei 700°C

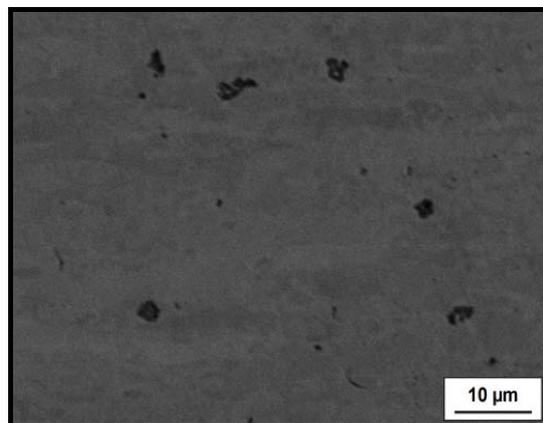
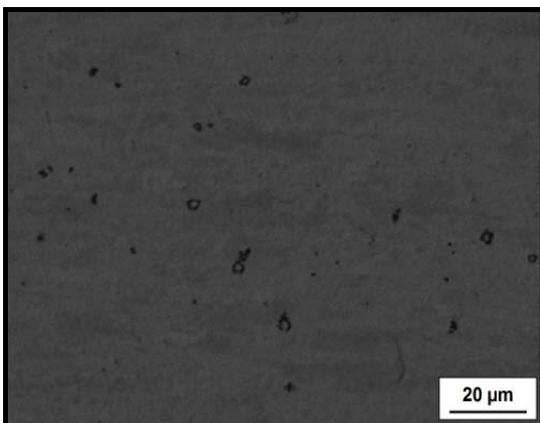
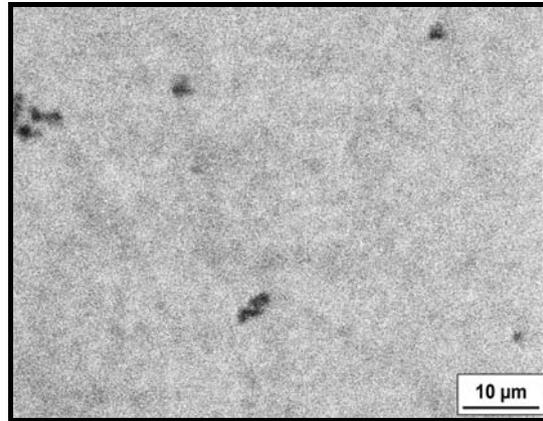
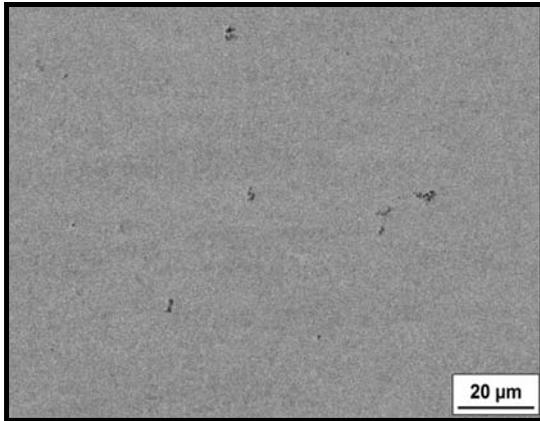


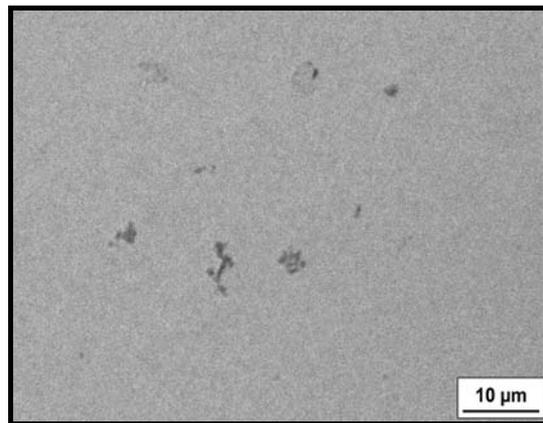
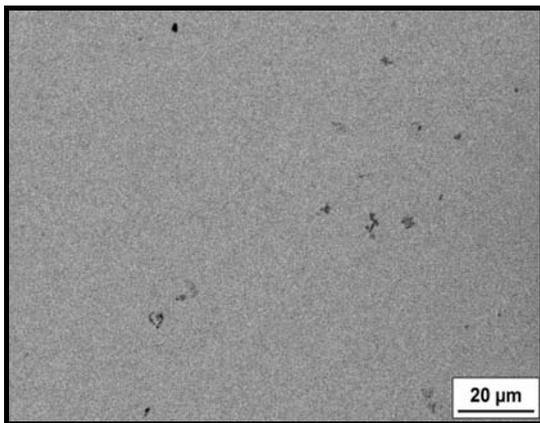
Abb. 3-1 Dispersionsschicht mit 0,5 g/l AlN im Elektrolyten vor und nach erfolgter Wärmebehandlung

- **Nickel + 0,5 g/l AlN, $i = 3 \text{ A/dm}^2$**

Vor der Wärmebehandlung



Nach 1h Wärmebehandlung bei 500°C



Nach 1h Wärmebehandlung bei 700°C

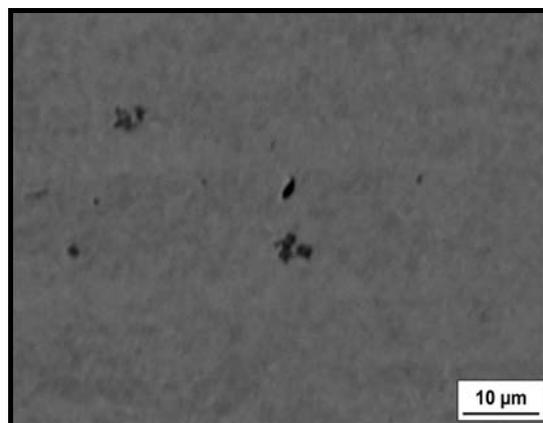
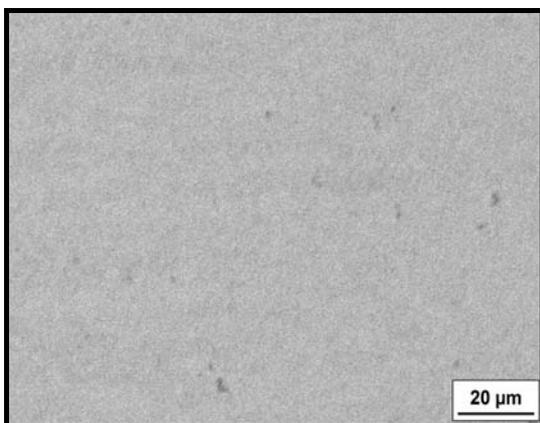
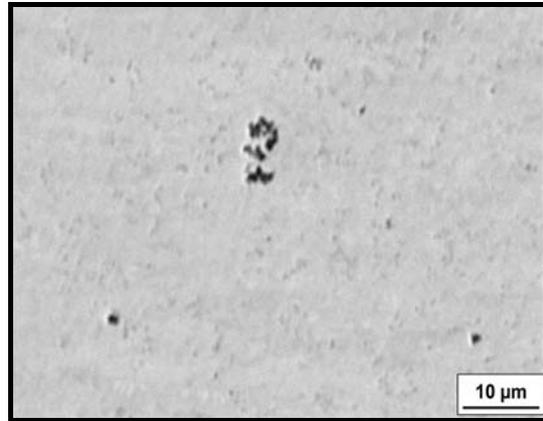
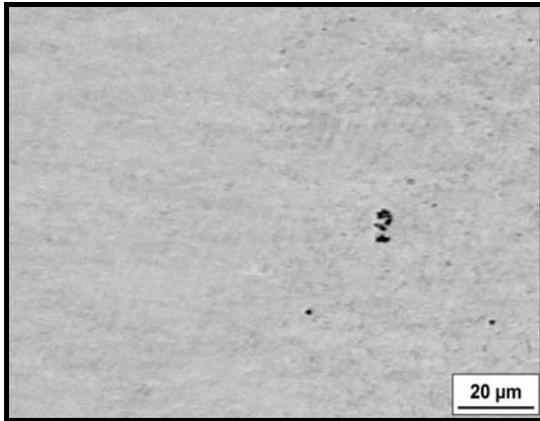


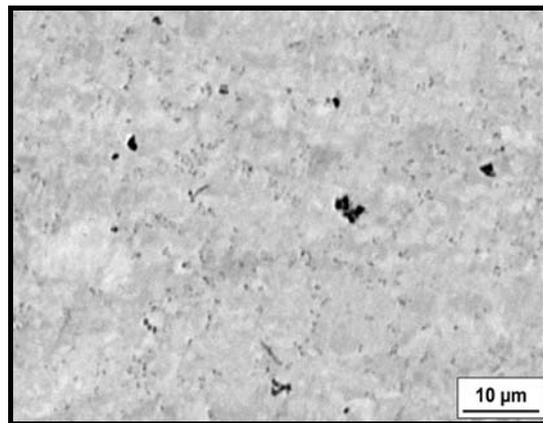
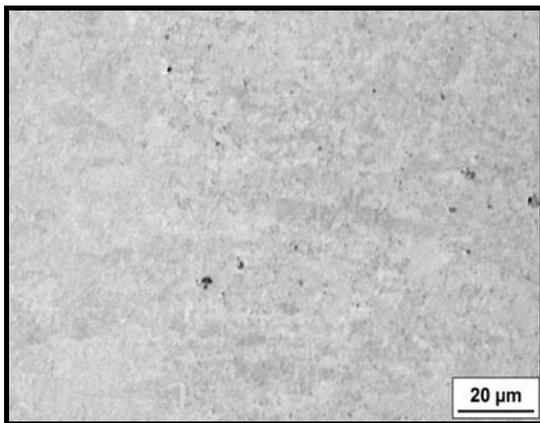
Abb. 3-2 Dispersionsschicht mit 0,5 g/l AlN im Elektrolyten vor und nach erfolgter Wärmebehandlung

- Nickel + 1 g/l AlN, $i = 2 \text{ A/dm}^2$

Vor der Wärmebehandlung



Nach 1h Wärmebehandlung bei 500°C



Nach 1h Wärmebehandlung bei 700°C

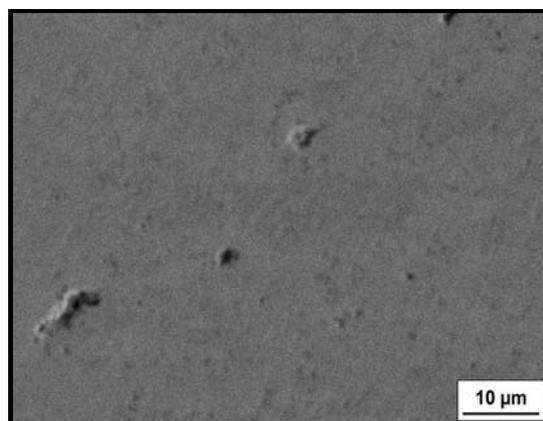
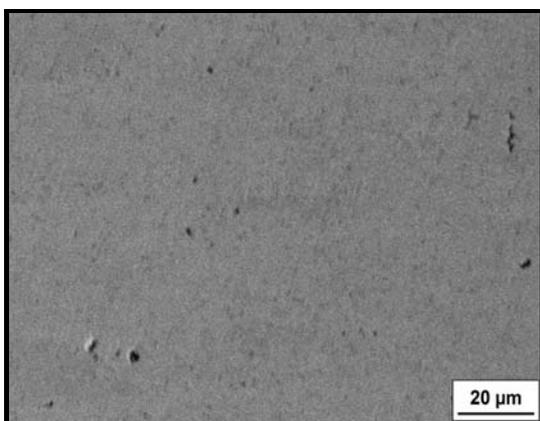
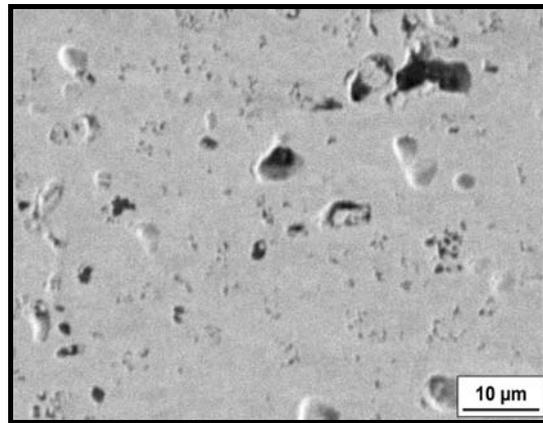
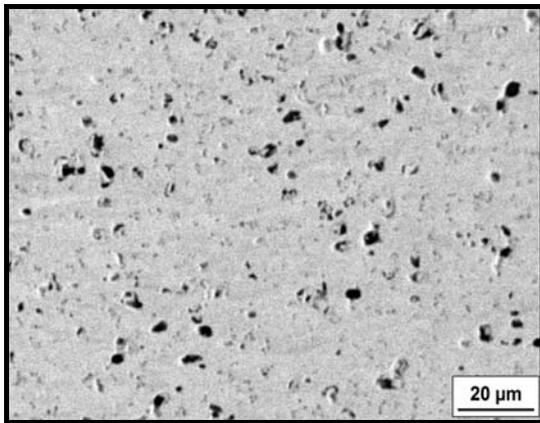


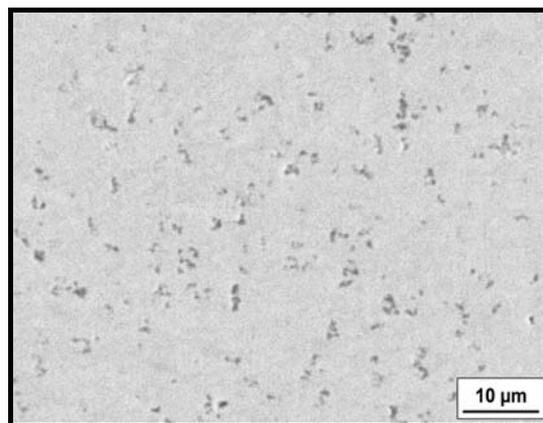
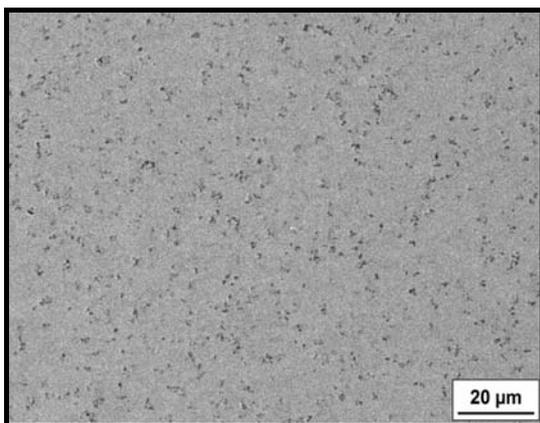
Abb. 3-3 Dispersionsschicht mit 1 g/l AlN im Elektrolyten vor und nach erfolgter Wärmebehandlung

- **Nickel + 2 g/l AlN, $i = 2 \text{ A/dm}^2$**

Vor der Wärmebehandlung



Nach 1h Wärmebehandlung bei 500°C



Nach 1h Wärmebehandlung bei 700°C

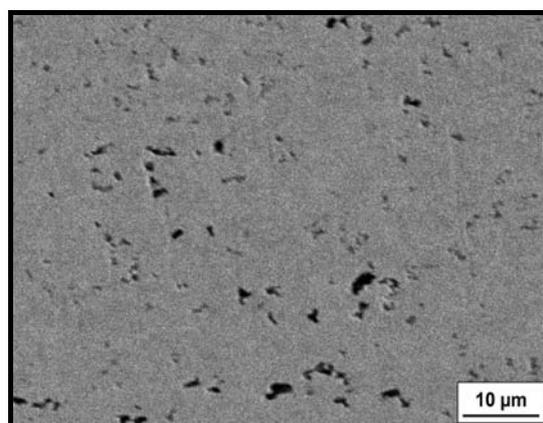
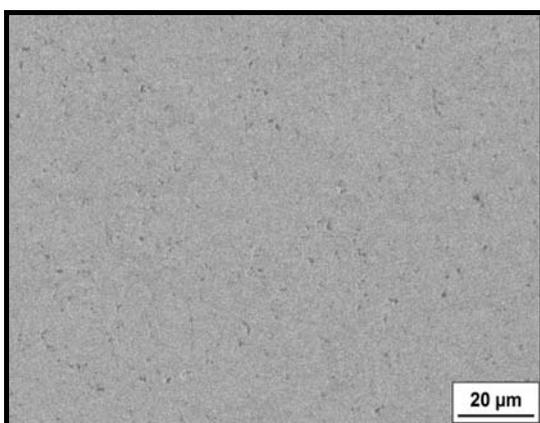


Abb. 3-4 Dispersionsschicht mit 2 g/l AlN im Elektrolyten vor und nach erfolgter Wärmebehandlung

4 Metallgraphische Untersuchungen an Nickel bzw. AlN-haltigen Nickelschichten

Die metallgraphischen Untersuchungen geben Aufschluss über den inneren Aufbau der mittels galvanischer Abscheidung gewonnenen Materialien. Da elektrolytisch abgeschiedenes Nickel über eine sehr hohe Reinheit verfügt, gestaltet sich die metallgraphische Ätzung sehr schwierig. Nach mehreren durchgeführten Ätzversuchen wurde die modifizierte Schüler-Lösung folgender Zusammensetzung ausgewählt und verwendet:

40 ml Salzsäure (32%-ig)

2 ml Salpetersäure konz.

0,5 g Kupferdichlorid

10-20 ml Ethanol zum Entschärfen der Lösung.

Die Ätzdauer betrug 1-2 min.

Vor dem Ätzen der Proben erfolgte ein mehrstufiger Schleif- und Polierprozess.

Der letzte Schritt einer Politur mit OPS (kolloidale Siliciumoxid-Politur) ist für einen erfolgreichen Ätzangriff unentbehrlich.

Nach dem Ätzen wurden die Proben im Interferenzkontrast des Mikroskops bei 500- und 1000fachen Vergrößerungen betrachtet.

4.1 Gefügeausbildung reiner Nickelschichten in Abhängigkeit von der Stromdichte vor und nach erfolgter Wärmebehandlung

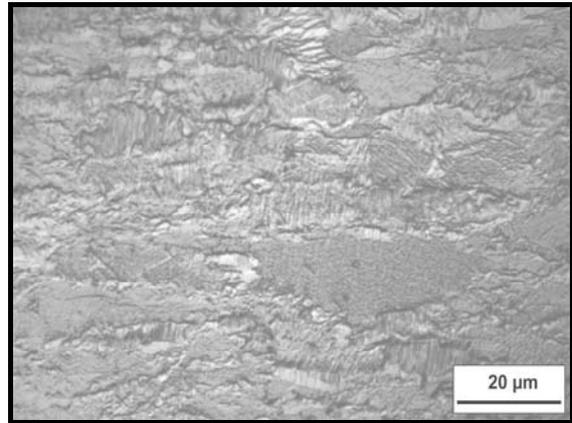
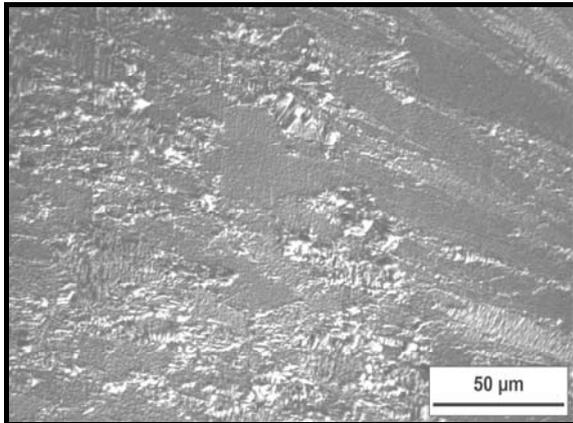
Die mikroskopischen Untersuchungen an Nickelproben (Abb. 4-1 – 4-3) gaben Aufschluss über das sich einstellende Gefüge vor sowie nach der erfolgten Wärmebehandlung der Proben. Dabei fallen bei Nickel Unterschiede in der Gefügeausbildung der Proben sofort nach der Abscheidung in Abhängigkeit von der eingestellten Stromdichte auf.

Bei einer Stromdichte von 3 A/dm² fällt ein stängeliges Kristallwachstum mit Vorzugsorientierung auf, das bei 2 bzw. 5 A/dm² weniger ausgeprägt ist. Bei $i = 5$ A/dm² ist das Korn größer als bei niedrigeren Stromdichten, was auch zu erwarten war.

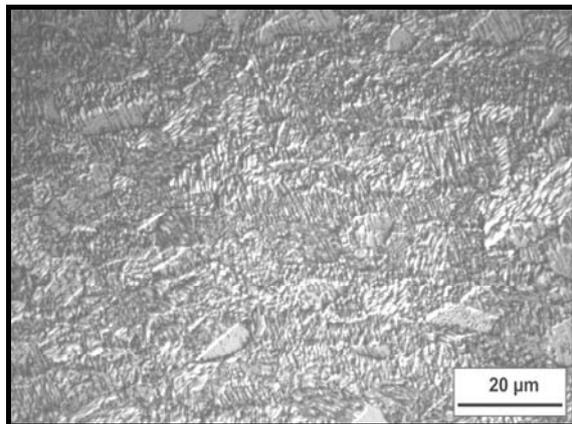
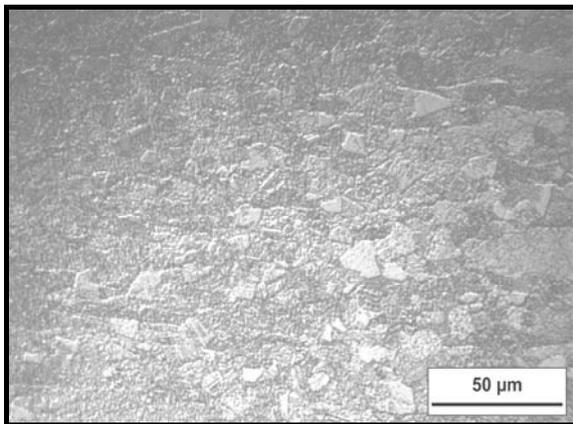
Nach erfolgter Wärmebehandlung der Proben bei 500°C tritt in allen Fällen eine deutliche Erholung und beginnende Rekristallisation auf. Bei 700°C kann von einer weitgehenden Korneubildung mit Kristallitwachstum gesprochen werden.

▪ **Reines Nickel, $i = 2 \text{ A/dm}^2$**

Vor der Wärmebehandlung



Nach 1h Wärmebehandlung bei 500°C



Nach 1h Wärmebehandlung bei 700°C

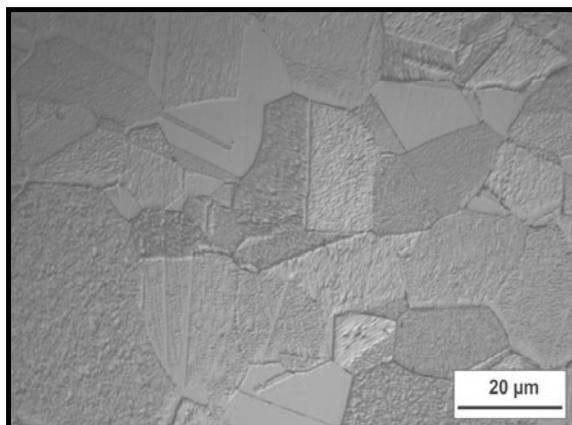
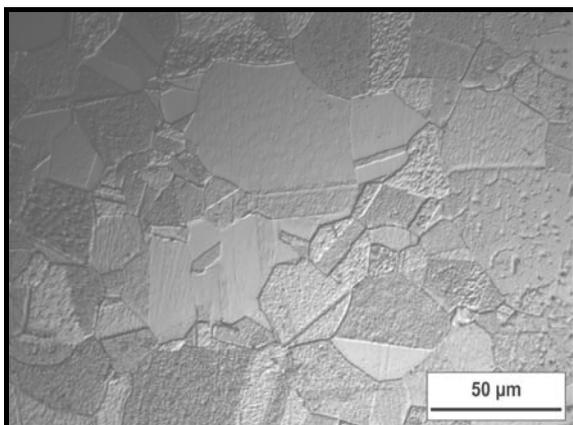
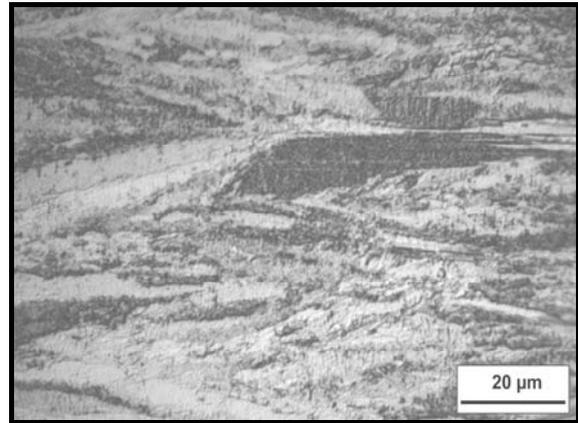
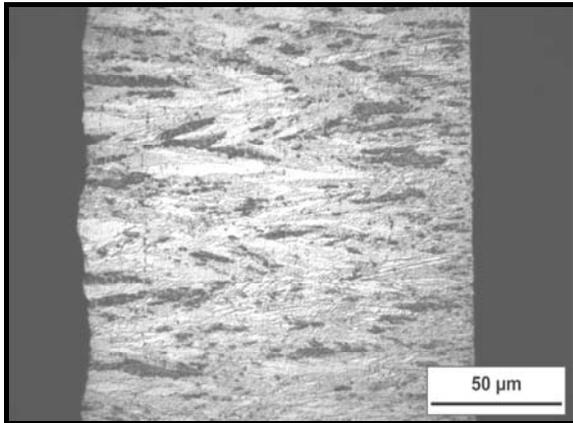


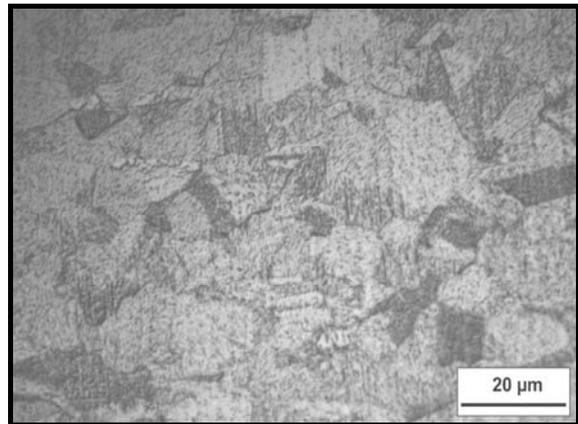
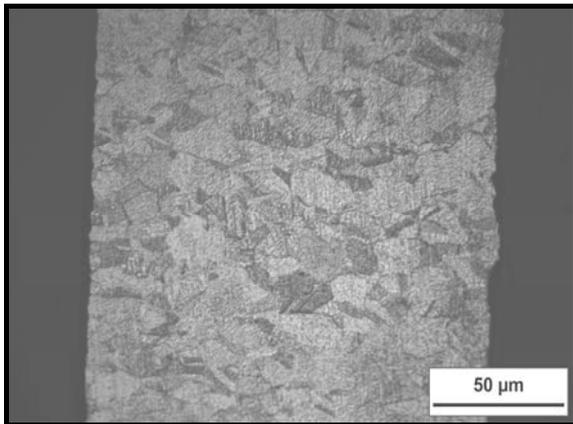
Abb. 4-1 Gefüge einer Ni-Schicht ($i = 2 \text{ A/dm}^2$) vor und nach erfolgter Wärmebehandlung, geätzt in mod. Schüller-Lösung

▪ **Reines Nickel, $i = 3 \text{ A/dm}^2$**

Vor der Wärmebehandlung



Nach 1h Wärmebehandlung bei 500°C



Nach 1h Wärmebehandlung bei 700°C

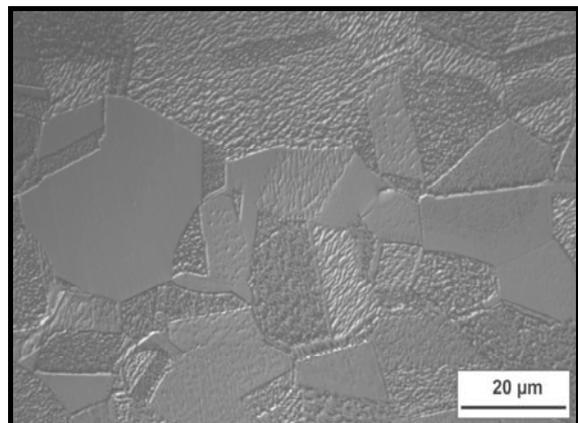
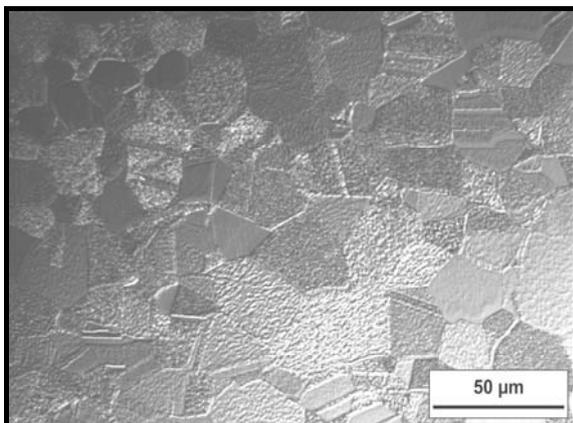
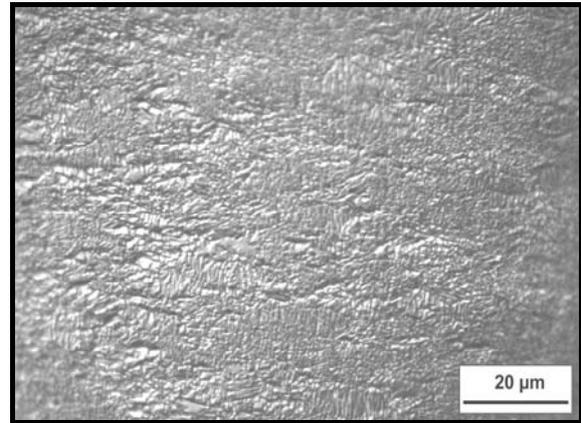
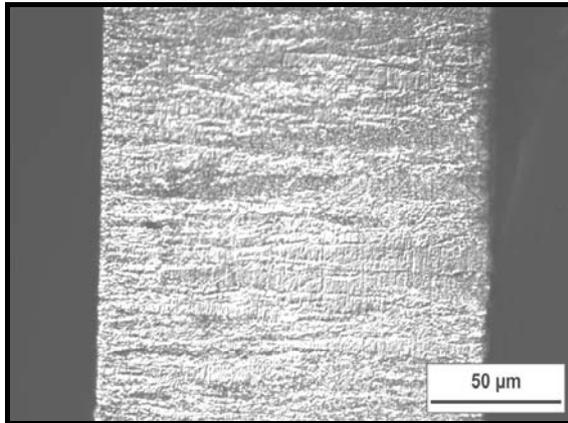


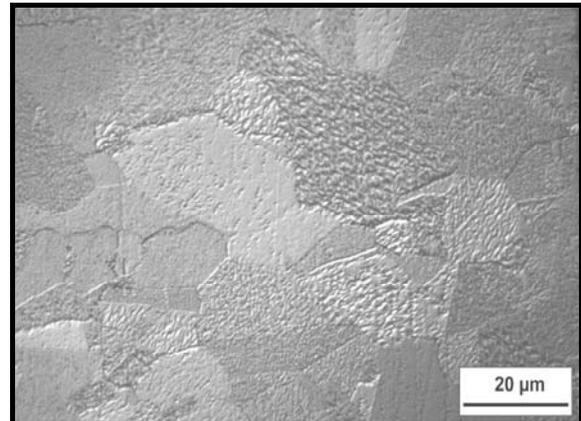
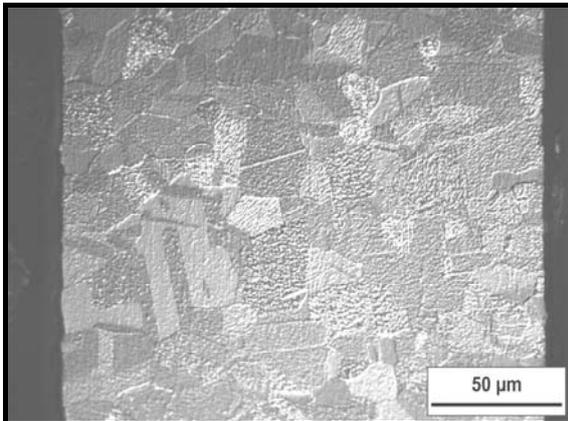
Abb. 4-2 Gefüge einer Ni-Schicht ($i = 3 \text{ A/dm}^2$) vor und nach erfolgter Wärmebehandlung, geätzt in mod. Schüller-Lösung

▪ **Reines Nickel, $i = 5 \text{ A/dm}^2$**

Vor der Wärmebehandlung



Nach 1h Wärmebehandlung bei 500°C



Nach 1h Wärmebehandlung bei 700°C

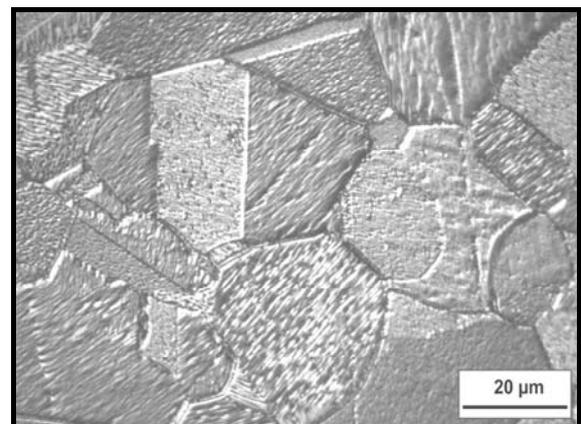
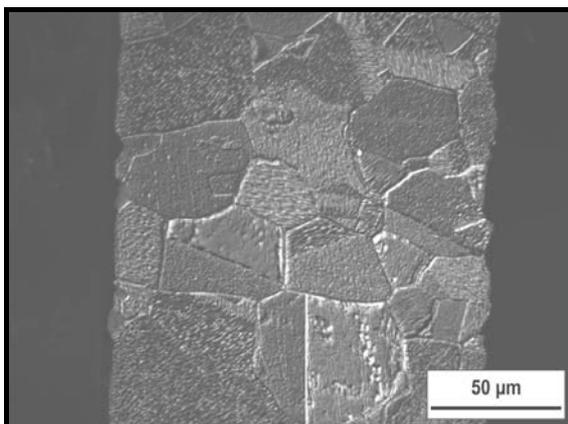


Abb. 4-3 Gefüge einer Ni-Schicht ($i = 5 \text{ A/dm}^2$) vor und nach erfolgter Wärmebehandlung, geätzt in mod. Schüller-Lösung

4.2 Gefügeausbildung AlN-haltiger Nickelschichten in Abhängigkeit von der Stromdichte vor und nach erfolgter Wärmebehandlung

Die metallographischen Untersuchungen an AlN-haltigen Schichten sollten zunächst Aufschluss über die Anordnung der Nanopartikel bzw. -agglomerate in der Nickelmatrix geben. Darüber hinaus sollten eventuelle Einflüsse der Partikel auf das Gefüge und dessen thermische Stabilität nachgewiesen werden.

Im Gegensatz zu reinem Nickel erfolgte bei AlN-haltigen Schichten unter gleichen Ätzbedingungen mittels modifizierter Schüller-Lösung kein Oberflächenangriff, der eine zuverlässige Gefügebeurteilung ermöglicht hätte. Aus diesem Grund stellte die Entwicklung der Ätzmethode eine spezielle Herausforderung dar. Um doch die Körner der Schicht sichtbar zu machen, wurden mehrere Ätzlösungen bzw. Ätzverfahren erprobt. Zum einen handelte es sich um kochende Phosphorsäure. Dabei kam es zu keinem Angriff der AlN-haltigen Schicht. Jedoch wurde das Aluminiumoxid, das zur Härtesteigerung des Aralditharzes verwendet wurde, chemisch angegriffen. Ätzversuche mit einem Säuregemisch aus Eisessig und Salpetersäure, die eine Korngrenzenätzung ermöglichen sollten, führten ebenfalls zu keinem Erfolg. Es fand ein Oberflächenangriff statt, der aber wesentlich von der entstandenen Verformungsschicht bestimmt wurde [2]. Auch ein Überpolieren des Schliffes und ein anschließendes erneutes Ätzen lieferte kein zufrieden stellendes Gefügebild. Die Zugabe von HCl zur Lösung war ebenfalls erfolglos. Der vorgelegte Bericht lässt offen, unter welchen Bedingungen die nachgewiesene Korrosionsbeständigkeit des Dispersionsmaterials technisch vorteilhaft wäre.

Zur Abtragung der Verformungsschicht wurde ein länger andauerndes Polieren mittels einer Aluminiumoxid-Suspension eingeführt. Das Polieren musste mindestens 10-20 Minuten lang bei einer Geschwindigkeit von 100 Umdrehungen/min durchgeführt werden. Generell war das erzeugte Polierrelief ausreichend, um bereits im polierten Zustand mittels Interferenzkontrast die einzelnen Körner sichtbar zu machen. In manchen Fällen, gerade bei Schliffen von Schichten, die keine Wärmebehandlung erfahren hatten, war dieser Interferenzkontrast allerdings schwach. Nach dem Polieren wurden die Proben einem Ätzangriff in modifizierter Schüller-Lösung unterworfen. Überwiegend fand ein geeigneter Angriff statt und die Körner konnten sichtbar gemacht werden. Die Ätzung in modifizierter Schüller-Lösung lieferte einen insgesamt nicht voll zufrieden stellenden Angriff der Schichten, da trotz Entschärfung der Lösung mit Ethanol teilweise Muldenkorrosion auftrat.

Die anschließenden Bilder veranschaulichen die Gefügeausbildung der Schichten mit 0,5 bzw. 1 g/l AlN im Elektrolyten (Abb. 4-4 – 4-5). Dabei handelt es sich zum Teil um Bilder polierter Schliffe, zum anderen Teil um geätzte Schliffe, je nach Erfolg des stattgefundenen Ätzangriffes. Das Polieren von Schichten aus einem Elektrolyten mit 0,5 g/l AlN konnte eine weit größere Partikelanzahl freilegen als die Untersuchung der Proben im REM zunächst lieferte. Die Partikel scheinen nicht bevorzugt an Korngrenzen eingebaut zu werden. Vielmehr erfolgt ihr Einbau unregelmäßig, was ein Streifen der Oberfläche und das sofortige Umwachsen der Nanopartikel mit Nickel vermuten lässt.

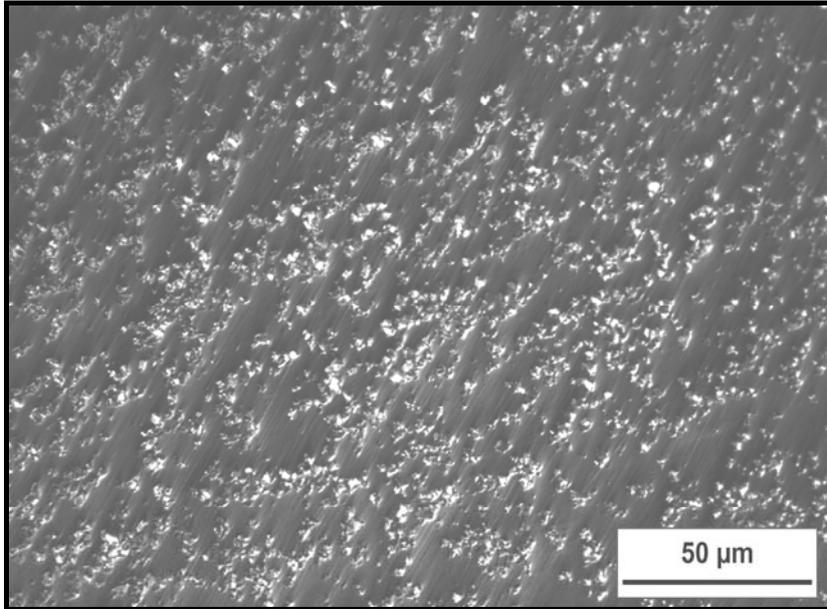


Abb. 4-4 Gefüge einer Ni + AlN-Schicht (0,5 g/l AlN im Elektrolyten, $i = 2 \text{ A/dm}^2$) vor erfolgter Wärmebehandlung, mit OPA poliert

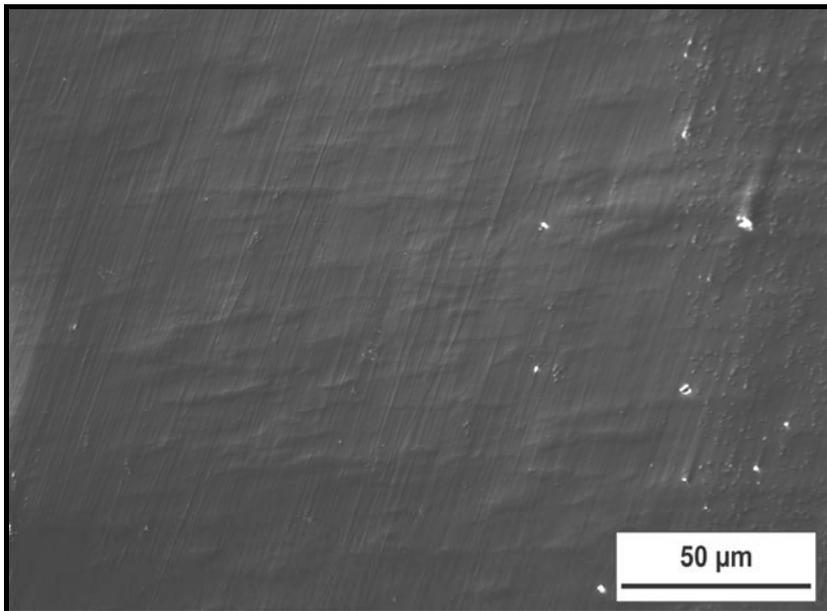


Abb. 4-5 Gefüge einer Ni + AlN-Schicht (1 g/l AlN im Elektrolyten, $i = 2 \text{ A/dm}^2$) vor erfolgter Wärmebehandlung, mit OPA poliert

Werden die Schichten nach erfolgter Wärmebehandlung mit reinen Nickelschichten verglichen, so fällt ein deutlich kleineres Korn auf. Während der Glühbehandlung bei 500°C kann der Einfluss der dispergierten Partikel als Behinderung der Korn-Neubildung im Erholungsgefüge gedeutet werden, die allerdings nicht wirksam unterdrückt wird (Abb. 4-6 – 4-8).

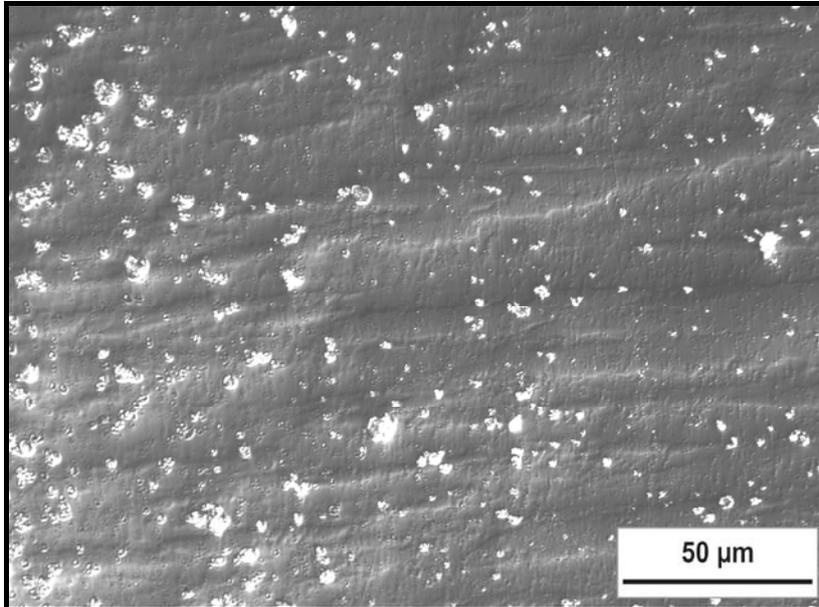


Abb. 4-6 Gefüge einer Ni + AlN-Schicht (0,5 g/l AlN im Elektrolyten, $i = 2 \text{ A/dm}^2$) nach erfolgter Wärmebehandlung bei 500°C, mit OPA poliert

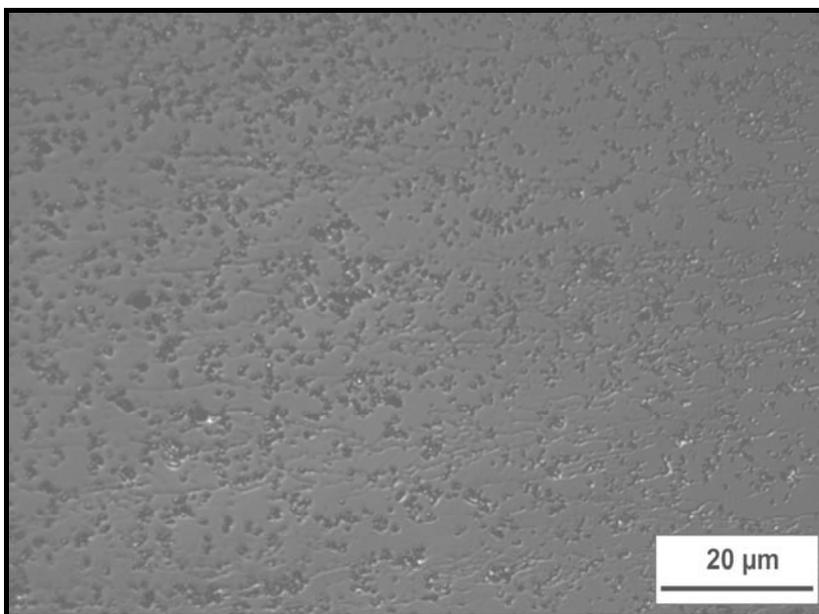


Abb. 4-7 Gefüge einer Ni + AlN-Schicht (0,5 g/l AlN im Elektrolyten, $i = 2 \text{ A/dm}^2$) nach erfolgter Wärmebehandlung bei 500°C, mit mod. Schüller-Lsg. geätzt

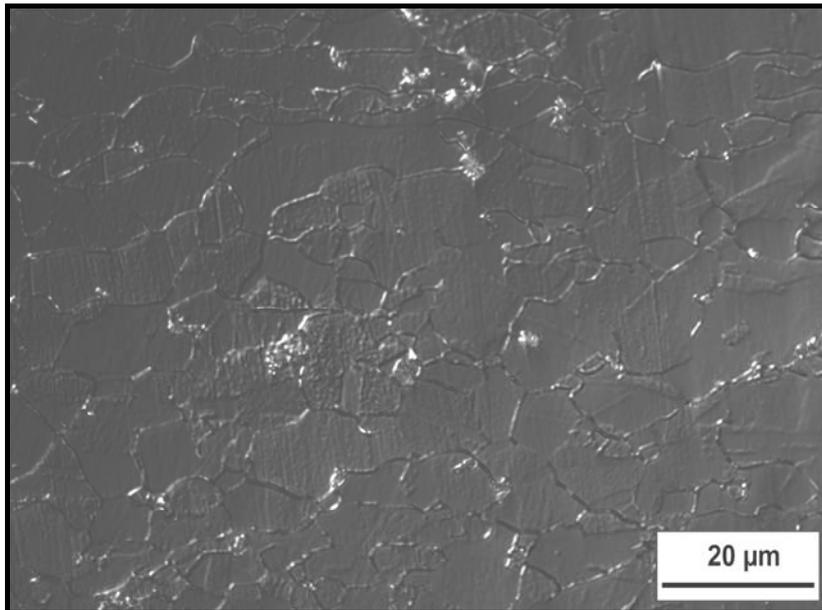


Abb. 4-8 Gefüge einer Ni + AlN-Schicht (1 g/l AlN im Elektrolyten, $i = 2 \text{ A/dm}^2$) nach erfolgter Wärmebehandlung bei 500°C , mit mod. Schüller-Lsg. geätzt

Bei 700°C kann offensichtlich die Kornvergrößerung durch die AlN-Partikel zum Teil verhindert werden (Abb. 4-9 – 4-10). Ein großer Teil der Partikel findet sich im Innern der neu gebildeten Körner, so dass anzunehmen ist, dass ursprünglich eventuell vorhandene Grenzflächendefekte abgebaut worden sind. Die an Korngrenzen und Zwillingsgrenzen oft perl-schnurförmig aufgereihten Einzelpartikel können eine mechanische Stabilisierung bewirken. Diese Anordnung ist kaum ohne eine gewisse Partikelbewegung durch Umlösung über kurze Wege erklärbar. Eine nachweisbare Partikelvergrößerung findet aber offenbar nicht statt. Folglich sind mit der Verteilung und der thermischen Stabilität der Partikel notwendige Bedingungen für eine technisch nutzbare Dispersionshärtung erfüllt. Dem stehen das empfindliche Verfahren der Erzeugung der Schichten und die Leistungsgrenzen des Systems Ni/AlN gegenüber, die mit alternativen Systemen verglichen werden sollten.

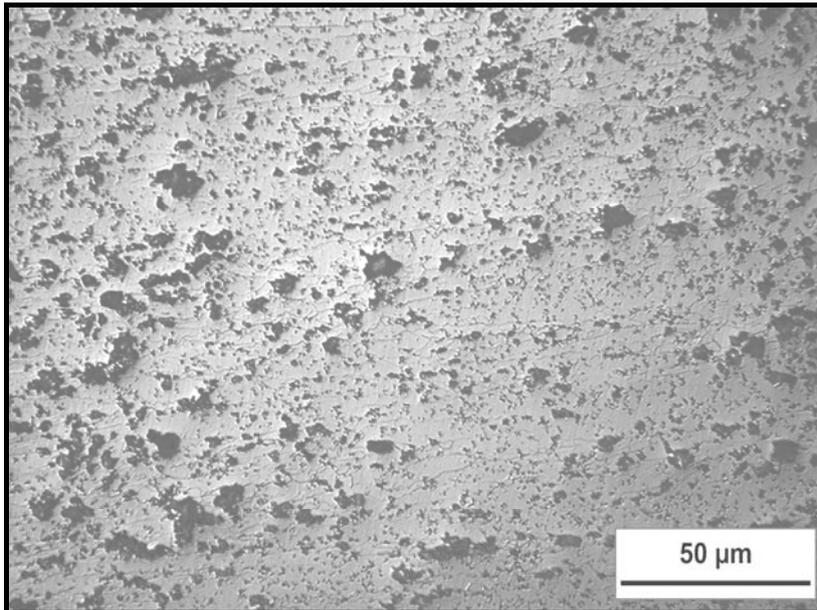


Abb. 4-9 Gefüge einer Ni + AlN-Schicht (0,5 g/l AlN im Elektrolyten, $i = 2 \text{ A/dm}^2$) nach erfolgter Wärmebehandlung bei 700°C , mit mod. Schüller-Lsg. geätzt

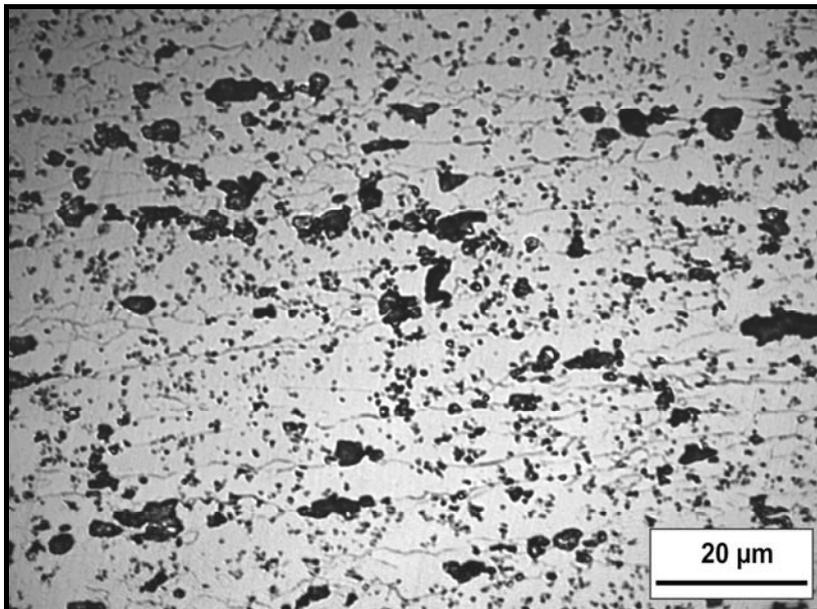
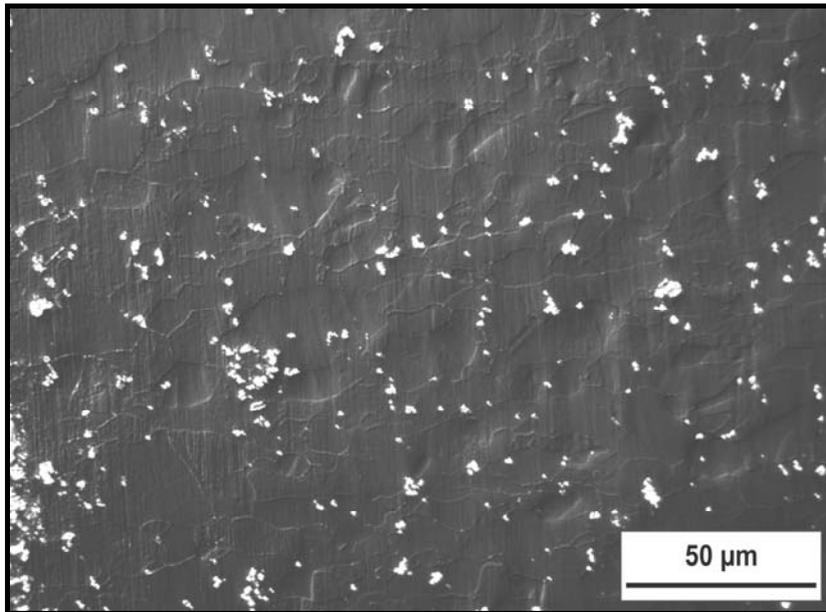
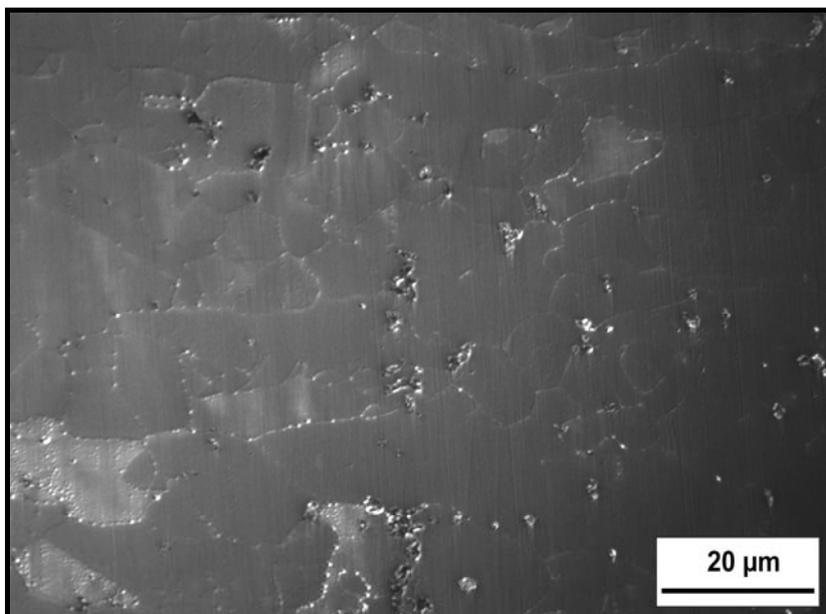


Abb. 4-10 Gefüge einer Ni + AlN-Schicht (0,5 g/l AlN im Elektrolyten, $i = 2 \text{ A/dm}^2$) nach erfolgter Wärmebehandlung bei 700°C , mit mod. Schüller-Lsg. geätzt, vergrößerte Darstellung



a



b

Abb. 4-11 (a, b): Gefüge einer Ni + AlN-Schicht (1 g/l AlN im Elektrolyten, $i = 2 \text{ A/dm}^2$) nach erfolgter Wärmebehandlung bei 700°C , mit OPA poliert

Die abgeschiedenen AlN-haltigen Schichten mit 1 g/l AlN im galvanischen Elektrolyten müssen mit Vorsicht beurteilt werden (Abb. 4-11 – 4-14). Hier bildete sich zuerst eine Dispersionschicht aus, die im Aussehen derjenigen mit 0,5 g/l ähnelt. Dann nahm offenbar im Laufe der Abscheidung der Partikeleinbau in die Nickelmatrix zu. Da dieser Einbau mit mehreren Faktoren wie z. B. dem Tensidgehalt des Elektrolyten, der geringen Verschiebung des pH-Wertes, der wiederum von der Aktivität der löslichen Anode abhängig ist, zusammenhängen könnte, müssen noch weitere Experimente zur Bestätigung durchgeführt werden.

Es könnte sich hier um einen labilen Grenzfall handeln, da die früher durchgeführten Experimente eine Abnahme der Partikelkonzentration in der Ni-Schicht bei 1 g/l AlN im Elektrolyten im Vergleich zu 0,5 g/l verzeichneten.

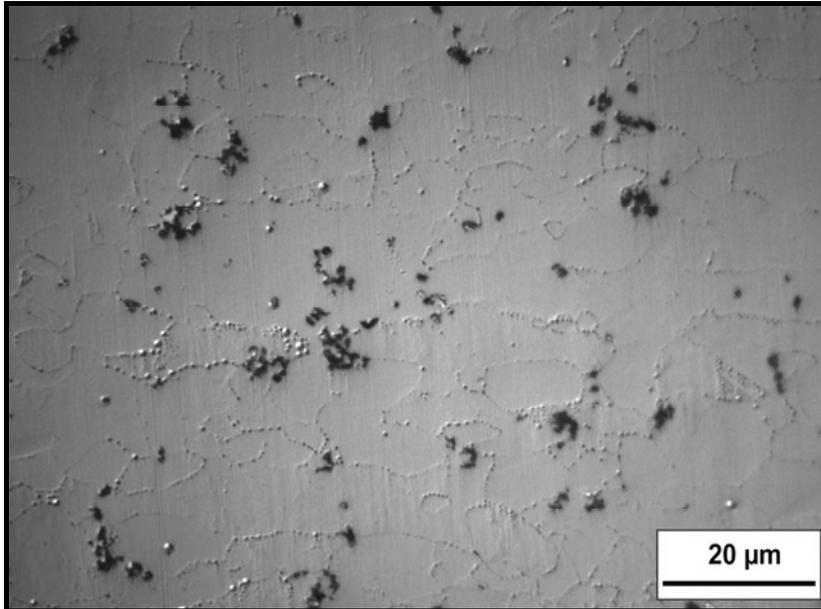


Abb. 4-12 Gefüge einer Ni + AlN-Schicht (1 g/l AlN im Elektrolyten, $i = 2 \text{ A/dm}^2$) nach erfolgter Wärmebehandlung bei 700°C , mit OPA poliert. Perlschnurförmiges Anreihen einzelner Partikel ist deutlich zu sehen.

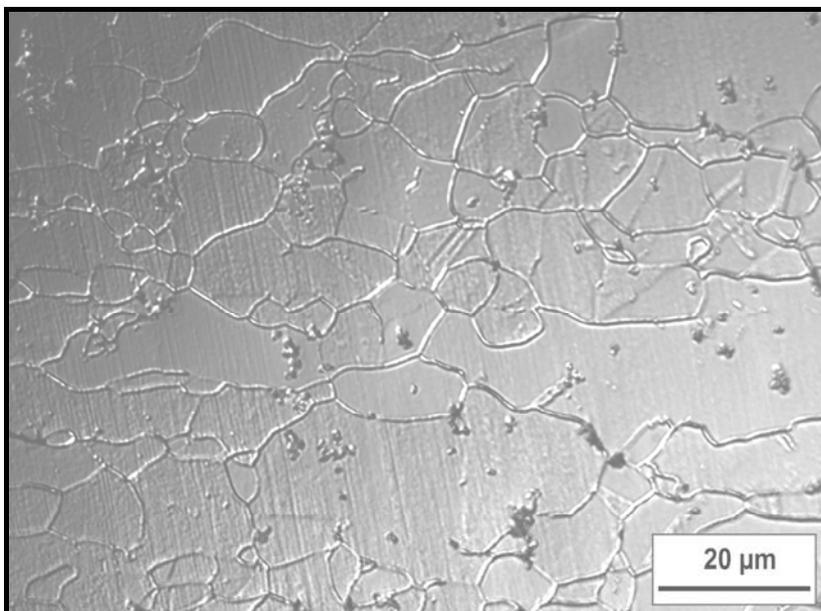


Abb. 4-13 Gefüge einer Ni + AlN-Schicht (1 g/l AlN im Elektrolyten, $i = 2 \text{ A/dm}^2$) nach erfolgter Wärmebehandlung bei 700°C , mit mod. Schüller-Lsg. geätzt

Schichten, die bei einer Einwaage von 1 g/l hergestellt wurden, konnten etwas besser metallographisch präpariert werden (siehe Abb. 4-13).

Allerdings wurden die zwei Schichtbereiche mit höherem bzw. niedrigerem AlN-Gehalt unterschiedlich angeätzt. Auch deren Körnung ist von unterschiedlicher Größe.

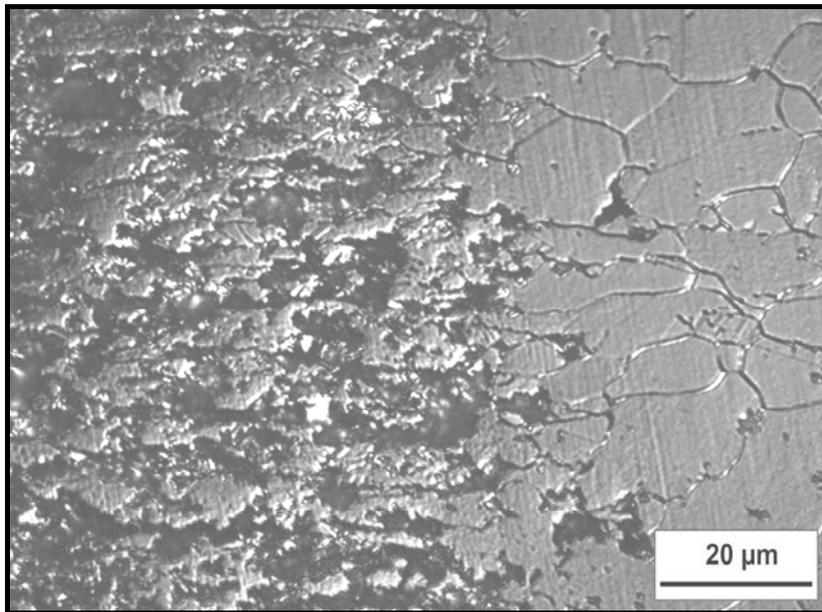


Abb. 4-14 Gefüge einer Ni + AlN-Schicht (1 g/l AlN im Elektrolyten, $i = 2 \text{ A/dm}^2$) nach erfolgter Wärmebehandlung bei 700°C , mit mod. Schüller-Lsg. geätzt. Der Übergang ist deutlich zu sehen.

Die Abb. 4-15 zeigt das Gefüge einer mit 2 g/l AlN hergestellten Schicht nach erfolgter Wärmebehandlung bei 700°C . Hier liegen die Partikel in geringen Abständen voneinander. Es sind keine Poren zu sehen, und doch traten bei den Zugproben enorme innere Spannungen auf, die die Prüfung der Zugfestigkeit verhinderten.

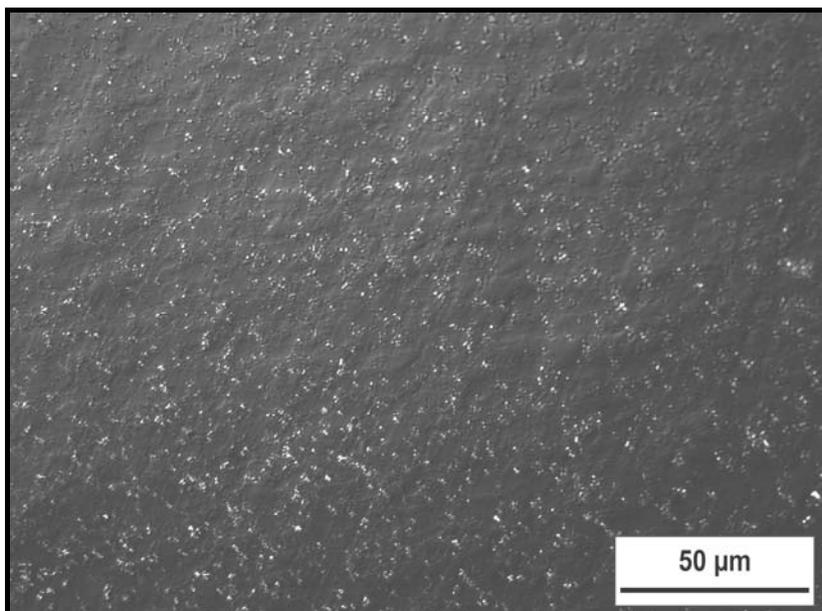


Abb. 4-15 Gefüge einer Ni+AlN-Schicht (2 g/l AlN im Elektrolyten, $i = 2 \text{ A/dm}^2$) nach erfolgter Wärmebehandlung bei 700°C , mit OPA poliert.

5 Zusammenfassende Diskussion der Arbeiten mit AlN-Nanopartikeln im galvanischen Nickelsulfamat-Elektrolyten

Die in diesem Bericht erläuterten Arbeiten zum Einbau von AlN in eine Nickelmatrix dienten einer umfangreicheren Ermittlung der mechanischen Eigenschaften wie Härte, Zugfestigkeit bzw. Bruchdehnung sowie der Charakterisierung der Gefügeausbildung im Vergleich zu reinen galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten aus einem Nickelsulfamat-Elektrolyten. Die Vergleichsmessungen waren notwendig, um den Effekt der Inkorporation der AlN-Nanopartikel in die Nickelmatrix hervorheben zu können. Dazu wird ein nahezu gleichmäßiger Einbau der AlN-Nanopartikel in die Nickelmatrix vorausgesetzt. Dass dieser in genügendem Maße erfolgt ist, zeigten die REM-Aufnahmen der Schichten wie auch der Zugproben an der engsten Stelle, dem Stegbereich. Die Ni-Vergleichsschichten wurden bei Stromdichten von 2, 3 und 5 A/dm² abgeschieden. Bei den partikelhaltigen Schichten handelt es sich um Schichten, die bei Pulvereinwaagen von 0,5 g/l, 1 g/l und 2 g/l hergestellt wurden. Die Variation des Partikelgehaltes im Elektrolyten sollte den AlN-Einbau in die Nickelmatrix begünstigen. Alle gewonnenen Materialien wurden gleichen mechanischen Untersuchungen unterzogen. Auf diese Weise können die Ergebnisse untereinander verglichen werden. So wiesen z. B. die partikelhaltigen Schichten im Vergleich zu reinen Nickelschichten im Zustand nach Abscheidung keine bzw. nur eine geringe Härtesteigerung von ca. 10-30 HV_{0,05} auf. Nach erfolgter Wärmebehandlung bei 500 bzw. 700°C fällt aber eine weit größere Härte­differenz auf. Die reinen Nickelschichten verlieren bei 700°C bis zur Hälfte ihrer ursprünglichen Härte. Hingegen zeigen die partikelhaltigen Schichten eine Abhängigkeit von der AlN-Konzentration im Elektrolyten. Bei Schichten mit 0,5 g/l AlN und einer Stromdichte von 2 A/dm² bleibt die Härte mit Werten von 220 (unbehandelt) – 197 (700°C) HV_{0,05} nahezu stabil. Bei einer Stromdichte von 3 A/dm² und gleicher Einwaage nimmt die Härte um ca. 20 - 50 HV_{0,05} ab. Bei höheren Pulver-Konzentrationen im Elektrolyten steigt zwar die Härte, nimmt allerdings nach erfolgter Wärmebehandlung extremer ab (siehe Tabelle 2.1). Aber auch in diesem Fall liegen die Härte­werte um ca. 16-25 HV_{0,05} höher als diejenigen der reinen Nickelschicht. Bei einer Einwaage von 0,5 g/l beträgt der Unterschied zu reiner Nickelschicht 59 – 85 HV_{0,05}.

Das Verhalten der Proben, die aus abgeschiedenen Schichten mittels Laserschneidens gewonnen wurden, unter Zugbeanspruchung liefert einen weiteren interessanten Beitrag zu den mechanischen Eigenschaften der galvanisch hergestellten Nickel- bzw. Ni + AlN-Werkstoffe, der für Nickel auch in der Literatur Erwähnung findet [3]. Die Proben wurden im Zustand nach Abscheidung sowie nach erfolgten Wärmebehandlungen bei 500 bzw. 700°C gezogen. Dabei fällt bei reinem Nickel eine Abhängigkeit der Werte von der eingestellten Stromdichte ab. Die R_m-Werte der Proben nach Abscheidung sind bei 2 A/dm² abgeschiedenen Schichten höher als diejenigen bei 3 bzw. 5 A/dm².

Dieser Effekt geht bei höheren Temperaturen nahezu verloren. Bei 700°C zeigen die bei 5 A/dm² abgeschiedenen Zugproben höhere Werte. Da es sich bei Nickel um einen duktilen Werkstoff handelt, liegen hier die Werte für die Bruchdehnung mit 15 - 22% hoch und steigen infolge der Wärmebehandlung auf ca. 51 - 78%.

Bei unbehandelten AlN-haltigen Zugproben mit 0,5 g/l AlN im Elektrolyten vermindert die Stromdichte von 3 A/dm² im Gegensatz zu $i = 2$ A/dm² die Zugfestigkeit leicht. Die Bruchdehnung beider Probengruppen ist mit Bruchdehnungen reiner Nickelschichten vergleichbar. Unterzieht man die Zugproben einer Glühbehandlung führt dies zu höheren Zugfestigkeiten der bei 2 A/dm² und 0,5 g/l Pulvereinwaage hergestellten Proben. Hier betragen die Werte bei 700°C 472 MPa im Vergleich zu 346 MPa der Nickelproben. Die Bruchdehnung der Proben liegt bei ca. 22% (700°C).

Mit zunehmendem Gehalt an Pulver im Elektrolyten steigt zwar die Zugfestigkeit im unbehandelten Zustand auf über 700 MPa, nimmt allerdings nach der Wärmebehandlung extrem ab und fällt sogar unter das Niveau reiner Nickelschichten. Bei 2 g/l AlN im Elektrolyten verspröden die Proben nach Wärmebehandlung dermaßen, dass eine Prüfung der Zugfestigkeit unmöglich wird. Dieses Phänomen ist eventuell auf eine Entfestigung infolge von vorhandenen Poren bzw. dem zunehmenden keramischen Charakter der Komposite zurückzuführen.

Um über den inneren Aufbau der Werkstoffe Aufschluss zu bekommen, waren metallographische Untersuchungen unentbehrlich. Allerdings gestaltet sich die Ätzung des Nickels aufgrund der hohen Reinheit des Materials sehr schwierig. Es mussten verschiedene Ätzverfahren getestet werden, um eine zufrieden stellende Gefügebetrachtung erreichen zu können. Die modifizierte Schüller-Lösung ermöglichte einen Ätzangriff und legte die Körner frei. Das Gefüge der reinen Nickelschichten besteht im abgeschiedenen Zustand aus groben Nadeln, die zum Teil plattenartig erscheinen. Bei 500°C beginnt eine Kornumwandlung, die bei 700°C vollständig erfolgt ist und zur Vergrößerung des Gefüges führt. Es kommt zur Bildung neuer Kristallite von einer Größe bis zu 100 µm.

Die AlN-haltigen Schichten ließen sich mit der Schüller-Lösung nicht zufrieden stellend anätzen, was mit einer signifikant verbesserten Korrosionsbeständigkeit des Materials zusammenhängen könnte. Um doch noch ein Gefügebild zu erhalten, wurden die Proben mittels einer Aluminiumoxid-Suspension über einen längeren Zeitraum poliert. Diese Politur ermöglichte eine Betrachtung des Gefüges im Interferenzkontrast des Mikroskops. Das Gefüge vor der Wärmebehandlung ist ebenfalls nadelig. Die Politur erreichte ein Freilegen der AlN-Partikel im größeren Maße als es vorerst die REM-Aufnahmen zeigten. Die Partikel werden in die gesamte Nickelmatrix eingebaut und nicht bevorzugt im Bereich der Korngrenzen eingelagert. Die wärmebehandelten Proben weisen im Vergleich zu reinem Nickel ein kleineres Korn auf, was auf einen stabilisierenden Effekt der AlN-Nanopartikel zurückzuführen ist.

Die Gefügebilder der wärmebehandelten Proben zeigen, dass die temperaturbeständigen AlN-Partikel in der Nickelmatrix verbleiben und keinerlei Umwandlung erfahren. Die an Korngrenzen und Zwillingsgrenzen perl schnurförmigen Einzelpartikel können somit eine mechanische Stabilisierung bei höheren Temperaturen bewirken. Dieser Befund scheint speziell nur für eine Konzentration von 0,5 g/l im Elektrolyten, die auch zu einer geringeren Zahl an eingebauten Nanopartikeln in die Nickelmatrix führt, zu gelten. Höhere Pulverkonzentrationen führen zu einer Korngrenzensprödigkeit bei steigenden Temperaturen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die in diesem Bericht erwähnten Arbeiten zu AlN-Nanopulver in galvanischen Nickelschichten mitabgeschieden aus einem Nickelsulfamat-Elektrolyten Aufschluss über die Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften durch inkorporierte AlN-Teilchen geben. Es existiert eine Möglichkeit der Verbesserung und Stabilisierung der Warmfestigkeit der Nickelschichten durch Einbau von Nanopartikeln in geeigneten Konzentrationen. Den in der Literatur [4-5] erwähnten positiven Beiträgen der Nanopartikel zur Verbesserung des Korrosionsverhaltens müsste noch nachgegangen werden, da die Ätzexperimente mit AlN-haltigen Schichten eindeutige Hinweise auf ein verändertes Korrosionsverhalten der Proben lieferten.

6 Danksagung

Unser Dank gilt Frau M. Torge (IMF I) für die Durchführung der Zugexperimente sowie Frau U. Gerhards (IMF I) für die Mikrosondenmessungen. Ebenfalls möchten wir uns bei Herrn G. Schanz für das Korrekturlesen und die produktiven Beiträge zum Entstehen dieses Berichtes bedanken.

7 Literatur

- [1] J. Lorenz, G. Schanz, C. Nold, J. Konys, Galvanische Abscheidung von Dispersions-schichten und Mikrostrukturen aus Nickel mit AlN-Nanopartikeln zur Verbesserung der me-chanischen Eigenschaften, Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte, FZKA-7275, Dezember 2006
- [2] M. Beckert, H. Klemm: Handbuch der metallographischen Ätzverfahren
- [3] R.A.F. Hammond: Galvanisches Vernickeln in Sulfamatbädern, Metalloberfläche Ang. Elektrochemie 26 (1972) Heft 8, S. 291-298
- [4] B. Wielage, S. Steinhäuser, Th. Lampke, U. Hofmann, Chemnitz, Ch. Jakob, Ilmenau: Kleine Teilchen mit großer Wirkung – Korrosionsverhalten von Dispersionsschichten mit Na-noteilchen, Galvanotechnik Jahrg. 57 (2003) Nr.12, S. 25-28
- [5] B. Szczygiel, M. Kolodziej: Composite Ni/Al₂O₃ coatings and their corrosion resistance, Electrochim. Acta 50 (2005) pp. 4188-4195