

**Galvanoformen**  
**von**  
**nano-Nickel und nano-Invar**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften (Dr.rer.nat)**

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III

Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

**Dr.-Ing. Dipl.-Chem. Anne Jung**

Saarbrücken

2012

Tag des Kolloquiums: 22.02.2013

|                    |                                 |
|--------------------|---------------------------------|
| Dekan:             | Prof. Dr. Volkhard Helms        |
| Berichterstatter:  | Prof. Dr. Rolf Hempelmann       |
|                    | Prof. Dr. Wilhelm F. Maier      |
| Vorsitz:           | Prof. Dr. Kaspar Hegetschweiler |
| Akad. Mitarbeiter: | Dr.-Ing. Joachim Schmitt        |

## Abstract

Today's high-tech world has an increasing demand on new, resource-efficient materials. For the rapid mass production of high-end components there is the need for precise moulding tools. A common method for the production of such moulds is galvanofforming. Galvanofforming is very popular for highly accurate moulding tools for imitation leather skins in automotive industry and laminating moulds for fiber-reinforced plastics in aerospace industries. Automotive industry needs higher quantities and more complex shapes. The aerospace industry set high standards on contour accuracy and hence is highly interested in moulds built of invar. Invar is a iron-nickel alloy with a very low coefficient of thermal expansion (CTE) that is in the range of the CTE of components made of CFK.

The present work aims for the development of new materials for galvanofformed slush moulds with an increasing durability and materials for galvanofformed moulding tools with a CTE matched to fiber-reinforced plastics. First, there is the investigation of pulsed electrodeposition techniques and both organic and inorganic grain refiner on the strengthening of nanocrystalline nickel. Additionally a new galvanic method for the synthesis of long fiber-reinforced metal matrix composites will be developed. The second part of this work deals with the advancement of the galvanic synthesis of bulky invar and the development of further methods for the reduction of the CTE of galvanofformed moulds.

## Zusammenfassung

Die heutige hochtechnisierte Welt hat einen gesteigerten Bedarf an neuen, ressourceneffizienten Materialien. Zur schnellen Massenproduktion hochwertiger Bauteile werden präzise Formwerkzeuge benötigt. Eine weitverbreitete Methode zur Herstellung solcher Formwerkzeuge ist die Galvanoformung, die für hochpräzise Abformmatrizen für Lederimitathäute in der Automobilindustrie oder Laminier Vorrichtungen für faserverstärkte Kunststoffbauteile in der Luftfahrtindustrie angewendet wird. In der Automobilindustrie treten sehr hohe Stückzahlen und komplexe Formen auf. Die Luftfahrtindustrie stellt dagegen viel höhere Anforderungen an die Konturtreue der Formen und zeigt daher ein großes Interesse an Formen aus Invar, einer Eisen-Nickellegierung mit einem an CFK-Bauteile angepasstem thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Die vorliegende Arbeit zielt auf die Entwicklung neuer Materialien für galvanogeformte Slush-Werkzeuge mit höherer Lebensdauer und Materialien für galvanogeformte Werkzeugschalen mit angepasstem Wäremausdehnungskoeffizienten zur Herstellung von Faserverbundkunststoffen. Zunächst werden sowohl Pulsstromverfahren als auch organische und anorganische Kornverfeinerer zur Festigkeitssteigerung von nano-Nickel untersucht. Daneben wird ein neues galvanotechnisches Verfahren zur Herstellung langfaserverstärkter Metall-Matrix-Komposite ausgearbeitet. Im zweiten Teil der Arbeit wird die galvanotechnische Herstellung von Invar vorangetrieben und weitere Methoden zur Senkung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Galvanoformen entwickelt.

---

# Inhaltsverzeichnis

---

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1      | Einleitung und Motivation . . . . .                         | 1         |
| 1.2      | Zielsetzung und Aufbau der Arbeit . . . . .                 | 2         |
| 1.3      | Stand der Technik . . . . .                                 | 4         |
| 1.3.1    | Das Slush-Verfahren . . . . .                               | 5         |
| 1.3.2    | Das Laminierverfahren . . . . .                             | 6         |
| 1.4      | Problemstellung . . . . .                                   | 7         |
| <b>2</b> | <b>Nano- und Verbundwerkstoffe</b>                          | <b>15</b> |
| 2.1      | Nanowerkstoffe und ihre Eigenschaften . . . . .             | 15        |
| 2.1.1    | Struktur und Synthese von Nanowerkstoffen . . . . .         | 16        |
| 2.1.2    | Eigenschaften von Nanowerkstoffen . . . . .                 | 17        |
| 2.2      | Verbundwerkstoffe und ihre Eigenschaften . . . . .          | 19        |
| 2.2.1    | Struktur und Eigenschaften von Verbundwerkstoffen . . . . . | 19        |
| 2.2.2    | Verstärkungsmechanismen . . . . .                           | 22        |
| 2.2.3    | Herstellungsverfahren für Langfaserverbunde . . . . .       | 24        |

---

|   |           |
|---|-----------|
| <b>3 Eisen-Nickel-Legierungen</b>   | <b>25</b> |
| 3.1 Eisen-Nickel-Legierungen mit wirtschaftlicher Bedeutung . . .                           | 25        |
| 3.2 Der Invar-Effekt . . . . .  | 27        |
| <b>4 Theoretische Grundlagen der Galvanotechnik</b>   | <b>31</b> |
| 4.1 Die kathodische Metallabscheidung . . . . .   | 32        |
| 4.2 Metallabscheidung bei unterschiedlichen Strom-Zeit-Verläufen                            | 33        |
| 4.2.1 Gepulste und Gleichstromabscheidung . . . . .   | 34        |
| 4.2.2 Pulse Reverse Plating . . . . .   | 38        |
| 4.3 Elektrokristallisation und Inhibition . . . . .   | 40        |
| 4.3.1 Inhibierung und Elektrokristallisation von Nickel . . .                               | 42        |
| 4.3.2 Einfluss organischer Additive bzw. Inhibitoren auf die<br>Nickelabscheidung . . . . . | 44        |
| 4.3.3 Einfluss anorganischer Additive auf die Metall-<br>abscheidung von Nickel . . . . .   | 46        |
| 4.3.4 Einfluss von Prozessparametern auf das Gefüge . . . .                                 | 47        |
| 4.4 Galvanische Legierungsabscheidung . . . . .   | 48        |
| 4.4.1 Legierungssysteme nach Brenner . . . . .  | 51        |
| 4.4.2 Legierungsbildung nach der Mischpotentialtheorie . . .                                | 53        |
| 4.4.3 Anormale Legierungsabscheidung von Eisen-Nickel . . .                                 | 55        |
| 4.5 Galvanoformen . . . . .   | 59        |
| 4.5.1 Definition und Allgemeines . . . . .  | 60        |
| 4.5.2 Probleme und spezielle Anforderungen . . . . .  | 63        |
| 4.5.3 Nickelelektrolyte zur Galvanoformung . . . . .  | 72        |
| 4.5.4 Vom Belederungsmodell zum Instrumententafelgalvano                                    | 74        |

---

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| <b>5</b> | <b>Instrumentelle Ausstattung und experimenteller Aufbau</b>                                 | <b>77</b>  |
| 5.1      | Instrumentelle Ausstattung und experimenteller Aufbau . . . .                                | 77         |
| 5.2      | Bau von Badmodellen . . . . .  | 80         |
| <b>6</b> | <b>Badanalytik, -überwachung und Probencharakterisierung</b>                                 | <b>81</b>  |
| 6.1      | Reinigung des Elektrolyten . . . . .   | 81         |
| 6.2      | pH-Wertmessung . . . . .   | 82         |
| 6.3      | Blasendrucktensiometrie . . . . .  | 83         |
| 6.4      | HPLC – Additivbestimmung . . . . .   | 87         |
| 6.5      | Metallgehaltsbestimmung . . . . .  | 89         |
| 6.5.1    | UV-VIS-Spektroskopie . . . . .   | 90         |
| 6.5.2    | Raman-Spektroskopie . . . . .  | 91         |
| 6.5.3    | Optische Emissionsspektroskopie . . . . .  | 95         |
| 6.6      | Die Biegestreifenmethode . . . . .   | 97         |
| 6.7      | Röntgenbeugung . . . . .   | 98         |
| 6.8      | Diskussion Badanalytik und -überwachung . . . . .  | 100        |
| <b>7</b> | <b>Neue Materialien für galvanogeformte Slush-Werkzeuge</b>                                  | <b>101</b> |
| 7.1      | Galvanoformen von nano-Nickel – additivfreie Elektrolyte . . .                               | 102        |
| 7.1.1    | Die Grundelektrolyte . . . . .   | 102        |
| 7.1.2    | Screening der Abscheideparameter von Sulfamat 1 . . .  | 104        |
| 7.2      | Einfluss organischer Additive . . . . .  | 108        |
| 7.2.1    | Textur, Korngröße, Härte, Mikrostruktur und innere<br>Spannungen bei Additivzugabe . . . . . | 108        |

---

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 7.2.2 | Der Watts-Elektrolyt unter Saccharinzugabe . . . . .                               | 113 |
| 7.2.3 | Sulfamat-Elektrolyte unter Saccharinzugabe . . . . .                               | 119 |
| 7.2.4 | Konzentrationsabhängigkeit des Saccharineinbaus und<br>der Vickershärten . . . . . | 121 |
| 7.3   | Einfluss anorganischer Additive . . . . .  | 123 |
| 7.4   | Mikrostruktur und Härte . . . . .  | 142 |
| 7.4.1 | Einfluss der Saccharinkonzentration . . . . .                                      | 143 |
| 7.4.2 | Einfluss der Badalterung . . . . .   | 144 |
| 7.4.3 | Einfluss der Pulsparameter . . . . .   | 145 |
| 7.4.4 | Einfluss der Mangankonzentration . . . . .   | 146 |
| 7.5   | Galvanoformen mit Fasermaterialien . . . . .                                       | 149 |
| 7.6   | Galvanoformen in Nutbereichen . . . . .  | 164 |
| 7.6.1 | Galvanoformen mit Magneten . . . . .   | 165 |
| 7.6.2 | Einsatz von Pumpen . . . . .   | 169 |
| 7.6.3 | Nutverstärkung durch Fasermaterialien . . . . .                                    | 170 |
| 7.7   | Thermische Ausdehnung und Übertragung auf 3D-Teilgalvanos                          | 175 |
| 7.7.1 | Einfluss auf thermischen Ausdehnungskoeffizienten . .                              | 176 |
| 7.7.2 | Upscaling der entwickelten Konzepte . . . . .                                      | 178 |
| 7.8   | Diskussion der Entwicklung neuer, verbesserter Materialien . .                     | 181 |

---

|  |            |
|--|------------|
| <b>8 Materialien mit angepasstem Wärmeausdehnungskoeffizienten</b>             | <b>187</b> |
| 8.1 Galvanoformen von nano-Invar . . . . .                                     | 188        |
| 8.1.1 Kleinversuche mit Elektrolytscreening . . . . .                          | 188        |
| 8.1.2 Upscaling der FeNi-Abscheidung auf Größe des Standardlaborbads . . . . . | 198        |
| 8.1.3 FeNi-Abscheidung mit getrennten Fe- und Ni-Stromkreisen . . . . .        | 212        |
| 8.2 Diskussion der Ergebnisse . . . . .  | 220        |
| <b>9 Elektrodeposition auf und mit CFK-Materialien</b>                         | <b>223</b> |
| 9.1 Elektrodeposition von n-Nickel . . . . .                                   | 224        |
| 9.2 Elektrodeposition und Anbindung von CFK an Nickel . . . . .                | 227        |
| 9.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse . . . . .                    | 230        |
| <b>10 Zusammenfassung und Ausblick</b>   | <b>233</b> |
| 10.1 Darstellung der erzielten Ergebnisse . . . . .                            | 233        |
| 10.2 Ausblick auf zukünftige Arbeiten . . . . .                                | 239        |
| <b>Literaturverzeichnis</b>  | <b>241</b> |
| <b>Anhang</b>  | <b>257</b> |
| A Projektrelevante Publikationen . . . . .                                     | 257        |
| A.1 Veröffentlichungen . . . . .   | 257        |
| A.2 Vorträge . . . . .   | 258        |
| A.3 Posterbeiträge . . . . .   | 259        |

|     |                                  |     |
|-----|----------------------------------|-----|
| B   | sonstige Publikationen . . . . . | 260 |
| B.1 | Veröffentlichungen . . . . .     | 260 |
| B.2 | Vorträge . . . . .               | 261 |
| B.3 | Posterbeiträge . . . . .         | 263 |
| B.4 | Patente . . . . .                | 264 |

# 1

---

## Galvanoformen von nano-Nickel und nano-Invar

---

### 1.1 Einleitung und Motivation

Die ständig wachsende Weltbevölkerung und der damit verbundene stark gestiegene Konsum stellen die Materialforschung zunehmend vor Herausforderungen. Zum einen werden die Rohstoffressourcen immer knapper, zum anderen müssen Materialien immer höhere Anforderungen bezüglich ihrem mechanischen Verhalten erfüllen. Oftmals müssen sie auch unter hohen Qualitätsanforderungen mittels Massenproduktionsverfahren herstellbar sein. Zur massenhaften Reproduktion von Bauteilen werden stabile, hochpräzise Formwerkzeuge benötigt. Die Galvanoformung ist ein auf der galvanischen Metallabscheidung basierendes Verfahren, das die direkte Herstellung integraler, komplexer, dreidimensionaler Abformwerkzeuge erlaubt. Aufgrund der exzellenten Kontur- und Oberflächentreue gilt die Galvanoformung als Schlüsselverfahren zur Formwerkzeugherstellung. Galvanoformen wird sowohl für Formwerkzeuge zur Herstellung hochpräziser Geometrien für Sonnenkollektoren oder Fresnellinsen als auch durch Abformung einer feinstrukturierten Ledernarbung zur Produktion von Lederimitathäuten nach dem sogenannten Slush-Verfahren für Instrumententafeln und Innenverkleidungen in der Automobilindustrie eingesetzt. Auch im Luftfahrtbereich kom-

men Galvanoformen seit Jahrzehnten zum Einsatz. Hier dienen sie nach dem Stand der Technik zur Herstellung präziser Leichtbaukomponenten aus faserverstärkten Kunststoffen. Automobil- und Luftfahrtindustrie unterscheiden sich dabei in ihren Fertigungsverfahren sehr stark. In der Automobilindustrie treten viel komplexere Formen und größere Stückzahlen auf. In der Luftfahrtindustrie werden dagegen höhere Anforderungen an die Konturtreue gestellt. Durch die immer weitere Substitution von metallischen Werkstoffen durch faserverstärkte Kunststoffe und die massenhafte Produktion von Kunststoffteilen im Automobilbereich steigt der Bedarf an hochwertigen Formwerkzeugen. Vor allem aus Gründen der Ressourcenschonung und der Minimierung des Energieverbrauchs sowie der Standzeitverlängerung müssen neue, verbesserte Materialien zur Herstellung solcher Galvanoformen entwickelt werden. Hier bietet die Nanotechnologie mit der galvanischen Abscheidung nanokristalliner Metalle einen vielversprechenden Ansatzpunkt, um bisherige Galvanoformen durch eine Steigerung der Festigkeit zu verstärken. Durch eine Übertragung der elektrochemischen Herstellung von Nanomaterialien auf große Bauteile der Galvanoformung könnten diese dünner hergestellt werden. Dadurch verringern sich nicht nur die Herstellungszeiten der Formen sondern gleichzeitig kann Energie sowohl bei der Herstellung der Formen als auch durch die geringere aufzuheizende Masse im Produktionsprozess von Slush-Häuten und CFK-Bauteilen eingespart werden. Die galvanische Synthese neuer Materialien kommt meist nicht ohne die Entwicklung neuer Elektrolyte aus. Dies verläuft auch in der heutigen Zeit größtenteils nach dem Trial-and-Error-Prinzip. Die Übertragung der Elektrodeposition nanokristalliner Materialien stellt ebenso wie die Substitution bisher in der Galvanoformung verwendeter Materialien eine nicht zu vernachlässigende Herausforderung dar. Ursache hierfür sind die bei der Abscheidung dicker Schichten auftretenden besonderen Schwierigkeiten wie lange Abscheidezeiten, Eigenspannungen sowie die, sich aus komplexen Geometrien ergebenden, Gefügeveränderungen und Abscheidefehler wie Knospen- oder Porenbildung. Gelingt es, diese Schwierigkeiten zu meistern, können enorme Verbesserungen der Standzeiten von Galvanoformen erzielt werden. Dies ist gleichzusetzen mit einer Effizienzsteigerung sowie einer Reduktion benötigter Material- und Energieressourcen.

## 1.2 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des von der Bayerischen Forschungsförderung geförderten Projektes „Galvanoformen 21 – Nanomaterialien für anwendungsoptimierte Galvanoformen“ in Kooperation mit Partnern aus der Galvano-, Automobil- und Luftfahrtindustrie sowie dem Lehrstuhl Allgemeine Werkstoffwissenschaften der Universität Erlangen-Nürnberg angefertigt

und ist in zwei Teilprojekte untergliedert:

1. Neue Materialien für galvanogeformte Slush-Werkzeuge mit höherer Lebensdauer
2. Neue Materialien für galvanogeformte Werkzeugschalen mit angepasstem Wärmeausdehnungskoeffizienten zur Herstellung von Faserverbundkunststoffen

Die gezielte Optimierung der bisherigen Galvanoformen aus Sulfamatnickel setzt eine ausführliche Schadensanalyse zur Untersuchung der Ursache des Materialversagens und die umfangreiche materialwissenschaftliche Untersuchung neuer Materialentwicklungen voraus. Dieses Themengebiet wird in der laufenden Dissertation von Frau Dipl.-Ing. M. Prell behandelt. Das Hauptaugenmerk der hier vorliegenden Arbeit liegt auf der Entwicklung neuer Prozesse und Verfahren sowie der eigentlichen Herstellung der „Neuen Materialien“. Zur Charakterisierung der Eigenschaften und damit als Grundlage zur gezielten verfahrenstechnischen Optimierung der Materialien, dienen Härtemessungen, Zugversuche und Gefügeaufnahmen, die größtenteils von der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt wurden. Für die Untersuchung und Entwicklung neuer Prozesse ist daher eine enge Kooperation beider Universitäten ausschlaggebend.

Durch die Zweiteilung des Projektes in die Themengebiete Galvanoformung im Bereich der Automobilindustrie und im Bereich der Luftfahrtindustrie ergibt sich auch eine Zweiteilung in der Zielsetzung.

Ziel des Teilprojektes 1 ist die Lebensdauer bzw. Standzeit von galvanogeformten Slush-Werkzeugen wesentlich zu erhöhen und den Energieaufwand des Slush-Verfahrens abzusenken. Dazu sollen verbesserte Abscheideprozesse und neue Materialien mit höherer Belastbarkeit, insbesondere unter thermomechanischer Wechselbelastung, entwickelt werden. Als Ausgangspunkt und Referenzmaterial dient Sulfamatnickel, wie es bisher zur Herstellung der Galvanoformen für Slush-Werkzeuge zum Einsatz kommt. Durch die Wahl von Stromparametern und/oder Additiven soll ausgehend vom Sulfamatelektrolyt eine deutliche Erhöhung der Standzeit der Galvanoformen erzielt werden. Aus ökonomischen Gründen ist es einfacher und kostengünstiger den bisherigen, industriellen Prozess zu modifizieren und dabei auf die langjährigen Erfahrungen im Umgang mit dem bisherigen Elektrolyten zurückzugreifen. Die Eisen-Nickel-Legierung Invar ( $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ ) besitzt einen sehr niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der annähernd dem von CFK entspricht. Ziel des Teilprojektes 2 ist die Entwicklung eines galvanischen Prozesses zur Herstellung von Invar mit Schichtdicken von 3 mm, um Laminiervorrichtungen mit einem an CFK-Bauteile angepassten Ausdehnungskoeffizienten herzustellen. Dabei soll das Galvanoinvar vakuumdicht und korrosionsbeständig sein, vergleichbare Härtewerte wie Sulfamatnickel aufweisen sowie durch Fräsen, Schleifen, Polieren und Schweißen nachbehandelt bzw. repariert werden können. Zusätzlich soll sich aus ökonomischen Gründen

die Herstellungszeit solcher Galvanoformen gegenüber der Herstellungszeit bisheriger Sulfamatnickelgalvanos nicht verlängern. Aufgrund des aus dieser Zielsetzung resultierenden großen Risikos kann als Alternative auch die Beschichtung einer CFK-Form zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit und Vakuumdichtigkeit vorangetrieben werden.

Die hier vorliegende Arbeit ist in zehn Kapitel unterteilt. In der Fortsetzung von Kapitel 1 wird zunächst im Stand der Technik auf die beiden Verfahren, den Slush-Prozess und das Laminierverfahren sowie deren spezifische Anforderungen an Galvanoformen eingegangen. Anschließend wird der Stand der Technik bei der Herstellung von Galvanoformen wiedergegeben und die bisherigen Probleme des Verfahrens der Galvanoformung von Instrumententafelgalvanos bzw. Laminiervorrichtungen aufgezeigt. Die Kapitel 2 bis 4 geben einen Überblick über die für diese Arbeit relevanten theoretischen Grundlagen. In Kapitel 2 werden Verbundwerkstoffe und Nanomaterialien definiert sowie deren Herstellung und spezielle Eigenschaften erläutert. Kapitel 3 ist Eisen-Nickel-Legierungen und der bei ihnen auftretenden Besonderheit, dem Invar-Effekt sowie dessen Entstehung gewidmet. Das Kapitel 4 schließt mit den theoretischen Grundlagen zur kathodischen Metallabscheidung und im Speziellen mit den Grundlagen der Galvanoformung den Theorieteil ab.

Der experimentelle Aufbau und die instrumentelle Ausstattung sowie grundlegende Verfahrensschritte sind Thema von Kapitel 5. Das Kapitel 6 beschäftigt sich mit den in dieser Arbeit routinemäßig verwendeten Analysemethoden und Verfahren zur Gewährleistung eines ordnungsgemäß ablaufenden Abscheideprozesses. Die Forschung nach „Neuen Materialien für galvanogeformte Slush-Werkzeuge mit höherer Lebensdauer“ ist Kernpunkt von Kapitel 7. Das zweite große Themengebiet, die Herstellung von „Materialien für galvanogeformte Werkzeugschalen mit angepasstem Wärmeausdehnungskoeffizienten“, wird in Kapitel 8 behandelt. Kapitel 9 behandelt Alternativverfahren zur Galvanoformung von Invar.

Im abschließenden Kapitel 10 werden die erhaltenen Ergebnisse sowie die in dieser Arbeit entwickelten Verfahren und entdeckten Neuheiten nochmals zusammengefasst. Die Erreichung der gesetzten Ziele wird überprüft und ein Ausblick auf weitere mögliche Einsatzbereiche gegeben. Desweiteren wird auf neue interessante Forschungsthemen, welche in Zusammenhang mit den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen stehen und zu einem tieferen Verständnis des Materialverhaltens beitragen, hingewiesen.

### 1.3 Stand der Technik

Galvanoschalen finden sowohl als Abformwerkzeuge bei der Herstellung von Slushhäuten für Instrumententafeln als auch für Laminiervorrichtungen bei der Herstellung von CFK-Bauteilen in der Luftfahrtindustrie Verwendung.

Beide Verfahren stellen allerdings unterschiedliche Anforderungen an die Galvanoschalen. Im folgenden werden beide Verfahren kurz erklärt.

### 1.3.1 Das Slush-Verfahren

Das Slush-Verfahren wird auch als Powder-Slush-Prozess oder Pulverrotationssinterverfahren bezeichnet. Es handelt sich dabei um ein weit verbreitetes Verfahren zum Urformen von Kunststoffteilen und wird nicht nur zur Herstellung offener Hohlkörpern wie Gummistiefeln, Spielzeug und Puppen eingesetzt, sondern ist ein in der Automobilindustrie vielfach verwendetes Verfahren. So werden beispielsweise PVC-Häute zur Herstellung von Instrumententafeln, Armlehnen, Kopfstützen und Airbagabdeckungen nach diesem Verfahren hergestellt. Die Außenkontur und Oberflächenbeschaffenheit der Produkte wird durch das Abformwerkzeug, die Galvanoform, bestimmt. Das Slushverfahren nutzt dabei die perfekte Abformung von Mikrostrukturen durch das Galvanikverfahren zur Reproduktion von Ledernarbungen in Form von mikrostrukturierten Kunststoffoberflächen, den sogenannten Slushhäuten. Die Verfahrensschritte sind dabei [107]:

1. Aufheizen der Galvanoform durch Beaufschlagung mit Sand
2. Verspannung des Galvanos mit dem mit Kunststoffpulver gefüllten Pulverkasten
3. Drehen des Galvanos mit dem Pulverkasten für optimale Pulververteilung und gleichmäßige Dicke der Slushhaut
4. Trennen des Galvanos von dem Pulverkasten
5. Gelifizierung der Rückseite der Slushhaut
6. Sprühkühlung und anschließende Schwallkühlung des Galvanos
7. Entnahme der fertigen Slushhaut

Das dafür benötigte Temperaturprogramm ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Innerhalb des nur ca. 300 Sekunden dauernden Slushprozesses treten durch die Aufheiz- und Abkühlvorgänge im Galvano Temperaturunterschiede von bis zu 200 °C auf. Neben den dadurch erzeugten Wärmespannungen werden die Galvanos bei der Rotation auch rein mechanisch auf Biegung und Torsion belastet. Desweiteren entweichen aus dem heißen PVC hoch korrosive Salzsäuredämpfe. Die inneren Spannungen als auch die mechanischen Verformungen und die chemische Korrosion treten bei jedem Produktionszyklus erneut auf. Sie führen zur Rissbildung im Galvano und verringern dadurch drastisch die Lebenszeit.

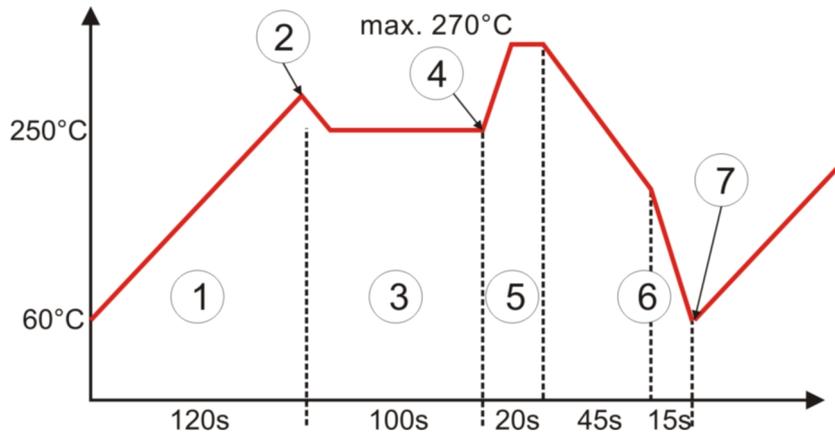


Abbildung 1.1: Temperaturprogramm beim Slush-Verfahren [107].

### 1.3.2 Das Laminierverfahren

Hochfeste Leichtbauwerkstoffe aus glas- oder kohlefaserverstärkten Kunststoffen (GFK bzw. CFK) ersetzen in weiten Bereichen der Luft- und Raumfahrt immer mehr bisher metallische Strukturbauteile. Moderne Flugzeuge wie der Airbus A380 weisen einen Faserverbundwerkstoffanteil an der Strukturmasse von ca. 30% auf. Heutige Militärhubschrauber wie der Tiger oder der NH90 von Eurocopter weisen sogar einen Faserverbundwerkstoffanteil von 80 - 90% auf [107]. Der Trend ist weiter steigend. Die Vorteile dieser faserverstärkten Kunststoffteile liegen v. a. in ihrer hohen Festigkeit und Steifigkeit bei gleichzeitig geringem Gewicht, der guten Ermüdungsfestigkeit und der geringen Korrosionsneigung. Die Herstellung solcher Bauteile findet heute meist nach dem Handlaminierverfahren statt. Dabei werden sogenannte Prepregs (preimpregnated fibres, vorimpregnierte Fasern), Halbzeuge, bestehend aus Endlosfasern und einer ungehärteten, duroplastischen Kunststoffmatrix, verwendet. Galvanogeformte Laminiervorrichtungen dienen analog zu dem Slushverfahren als formgebende Werkzeuge. Vorkonfektionierte Prepregs werden, auf mittels eines Laserpositioniersystems markierten Positionen, in die Laminiervorrichtung eingelegt. Wenn alle Lagen passgenau eingelegt sind, wird ein Vakuumsack über das Laminat gelegt. Durch Anlegen eines Vakuums von der Unterseite der Laminiervorrichtung werden die einzelnen Lagen zu einem porenfreien Gelege verdichtet, das anschließend unter Druck bei Temperaturen von bis zu 180 °C im Autoklaven ausgehärtet wird. Um wirtschaftliche Prozesszeiten bei gleichzeitig geringem Energieeinsatz zu realisieren, müssen die Laminiervorrichtungen möglichst dünne Wandstärken besitzen, so dass nicht zu große Massen aufgeheizt werden müssen und die Abkühlung an der Luft im offenen Autoklaven schneller von statten geht. Vor allem bei großen und komplexen Bauteilen spielt die thermische Wärme-dehnung der Laminiervorrichtung eine große Rolle. Zur Gewährleistung der hohen Anforderungen an die Maßhaltigkeit der Bauteile müssen für komple-

xe oder sehr große Bauteile Laminiervorrichtungen mit sehr niedrigen, den faserverstärkten Kunststoffen angepassten thermischen Expansionskoeffizienten (CTE, coefficient of thermal expansion) verwendet werden. Ansonsten kann es zu Problemen bei der Entformung und zu Verzügen in den Bauteilen kommen.

## 1.4 Problemstellung

In der Galvanoformung von Slushwerkzeugen und Laminiervorrichtungen wird üblicherweise ein Nickelsulfamatelektrolyt verwendet, da diese Art von Elektrolyt besonders niedrige innere Spannungen aufweist und durch die geringen Verzüge einen hohen Grad an Abformgenauigkeit gewährleistet. Das Gefüge der Abscheidungen ist jedoch sehr inhomogen und grobkörnig. In Wachstumsrichtung existieren Bereiche mit homogener Mikrostruktur mit Korngrößen von 2 - 3  $\mu\text{m}$  und Bereiche mit sehr großen Körnern von 20-60  $\mu\text{m}$  (vgl. Abb. 1.2). Desweiteren zeigt sich parallel zur Wachstumsrichtung ein kolumnares Wachstum, mit sehr langgezogenen Körnern von einigen Mikrometern bis zu einigen hundert Mikrometern. Diese Gefügestruktur ist typisch für wachstumskontrollierte Abscheidungen. Bedingt durch die grobkörnige Mikrostruktur werden bisher lediglich Zugfestigkeiten von 400 - 600 MPa und Härtewerte von HV20 180 erzielt. Durch thermische Belastungen kommt es zu weiterem Kornwachstum, wodurch die Festigkeiten und Härten weiter abnehmen (vgl. Abb. 1.3 und 1.4).

Nanokristallines Nickel, wie es am Transferzentrum für Nanoelektrochemie (TNE) der Universität des Saarlandes hergestellt wird (hier: Watts-Nickel mit 3,54 g/L Saccharin, gepulste Abscheidung), besitzt bei Raumtemperatur eine wesentlich feinkörnigere und homogenere Mikrostruktur mit Körnern um die 50 nm. Es werden Zugfestigkeiten von 1600 MPa und Härten von ca. HV20 500 erreicht. Zwar tritt auch hier bei hohen Temperaturen ein Kornwachstum auf, doch stellt sich mit der Zeit ein stabiles, homogenes Gefüge mit einer Korngröße  $\leq 1 \mu\text{m}$  ein (vgl. Abb. 1.3). Auch hier nehmen die Festigkeiten und Härten ab. Mit 700 - 800 MPa werden auch nach der Auslagerung Festigkeiten erreicht, die über den 400 - 600 MPa von konventionellem Sulfamatnickel vor einer Auslagerung liegen. In einer Auslagerung bei 250 °C, einer Temperatur wie sie beim Slush-Verfahren eingesetzt wird, nimmt die Härte zwar auf HV 310 ab, dies entspricht aber immer noch einem Härtegewinn für n-Nickel von ca. 200% gegenüber dem konventionellen Sulfamatnickel. Tabelle 1.1 zeigt die Abnahme im Nanokristallinitätsgrad von 100% im Ausgangszustand bis zu 0% nach einer Auslagerung von 240 Stunden. Nanokristallines Nickel zeigt damit ein deutlich besseres Verhalten als das Standardmaterial der Galvanoformen. Gerade zur Verlängerung der Lebensdauer wird das große Potential von n-Nickel sichtbar. Die Übertragung des Verfahrens und der Prozesspa-

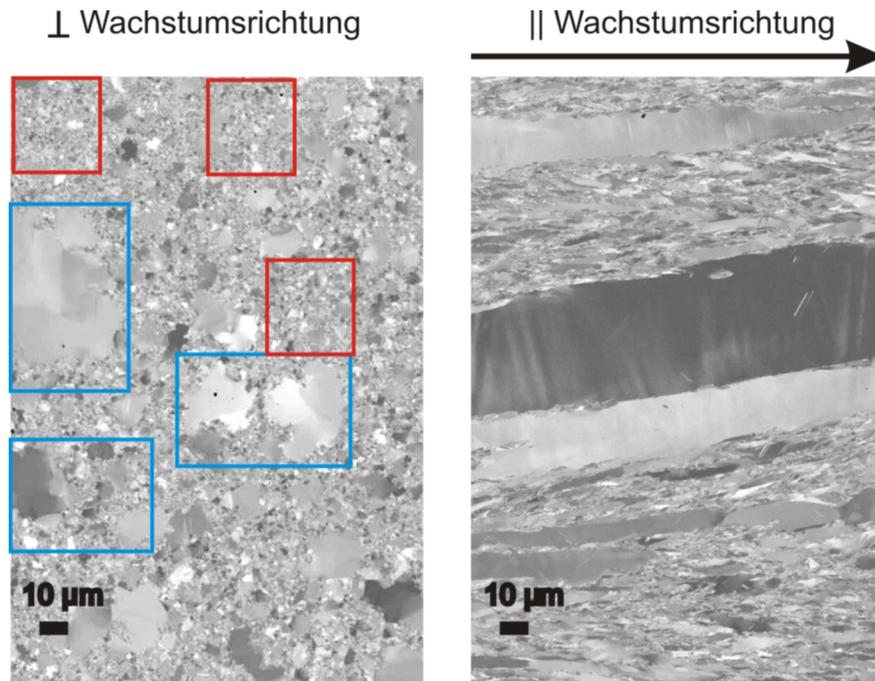


Abbildung 1.2: REM-Gefügeabbildungen von Sulfamatnickel senkrecht und parallel zur Wachstumsrichtung. rot: homogene Mikrostruktur, ca. 2 - 3  $\mu\text{m}$ ; blau: große Körner, ca. 20 - 60  $\mu\text{m}$ .<sup>1</sup>

Tabelle 1.1: Kristalliner Gefügeanteil nach Auslagerung bei 250 °C.

| Auslagerung bei 250 °C / h        | 0   | 1  | 3  | 6  | 11 | 240 |
|-----------------------------------|-----|----|----|----|----|-----|
| Nanokristalliner Gefügeanteil / % | 100 | 57 | 42 | 25 | 7  | 0   |

parameter auf die Galvanoformung sowie die Weiterentwicklung für komplexe, dreidimensionale, freitragende Galvanoschalen ist noch Neuland, weshalb es ebenso aussichtsreich wie auch risikoreich ist.

Neben der teils schlechten Standzeit durch Materialversagen aufgrund geringerer Festigkeiten tritt bei der Galvanoformung ein zweites Problem auf. Dies betrifft die sogenannte Kanten- oder Winkelschwäche (vgl. Kap. 4.5.2), die dazu führt, dass es in Innenwinkeln zu einer Trennschicht zwischen den zusammenstoßenden Körnern kommt. Das Gefüge wächst nicht oder nicht fest zusammen, sondern es bildet sich eine gut ausgebildete Trennschicht entlang der Winkelhalbierenden aus. Innenwinkel stellen damit eine Schwachstelle in Galvanoformen dar. Nuten, wie sie in Instrumententafelgalvanos vielfältig v.a. in Form sogenannter Farbtrennnuten, als reines Designelement vorkommen, sind eine noch erheblich größere Schwachstelle.

<sup>1</sup>Bilder zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell, Universität Erlangen-Nürnberg

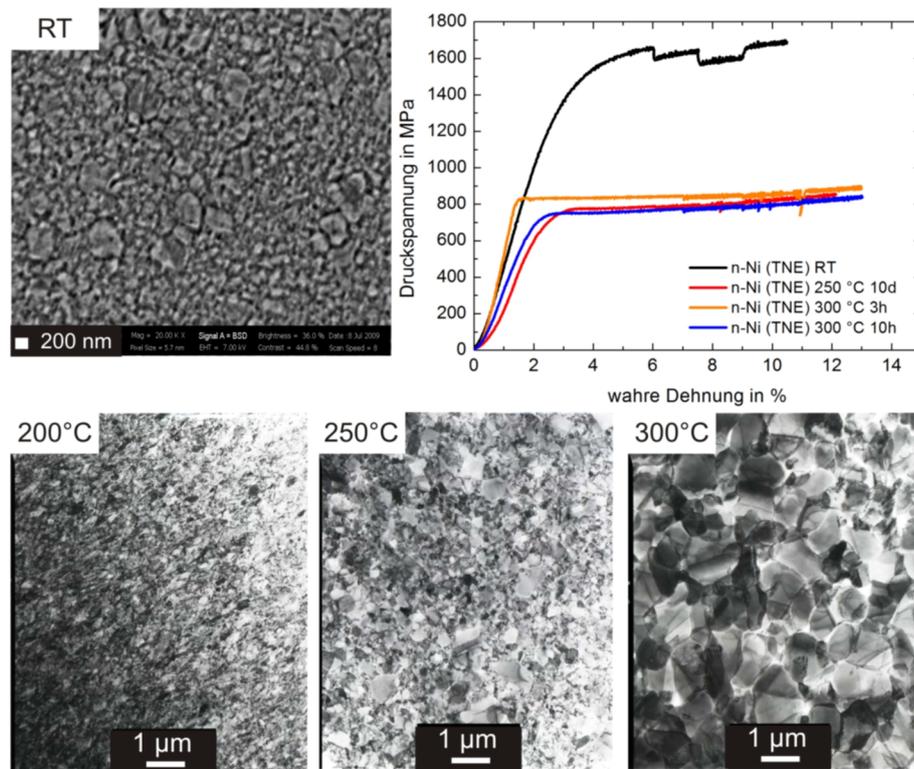


Abbildung 1.3: REM- und TEM-Gefügeabbildungen von n-Nickel (TNE) bei unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen und zugehöriges Spannungs-Verzerrungs-Diagramm.<sup>2</sup>

Nuten besitzen gleich zwei Innenwinkel im Nutgrund, bei denen sich die Winkelschwäche bemerkbar macht. Desweiteren besitzen sie auch zwei Außenwinkel. Aufgrund der dort herrschenden Stromspitzen wächst die Nut an der Oberfläche unter Ausbildung einer Kerbe zusammen bevor sie komplett gefüllt ist. Tatsächlich beträgt die Wandstärke in der Nut gerade mal 200 - 500  $\mu\text{m}$ , bei ansonsten einer Plattendicke von bis zu 8 mm. An der Oberseite wächst das Nickelgefüge nicht einfach zusammen, sondern bildet eine teils makroskopisch sichtbare Nahtstelle. Die Nahtstelle setzt sich zumindest mikroskopisch in Form von Poren und Rissen über die gesamte Probendicke fort. Die Problematik der Schwachstelle Nut lässt sich in vier Probleme unterteilen:

- Winkelschwäche der Innenwinkel im Nutgrund
- keine Füllung der Nut  $\Rightarrow$  geringe Wandstärke
- unterbrochene Mikrostruktur (Nahtstelle) über der Nut
- Ausbildung einer Kerbe über der Nut

<sup>2</sup>Bilder zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell, Universität Erlangen-Nürnberg

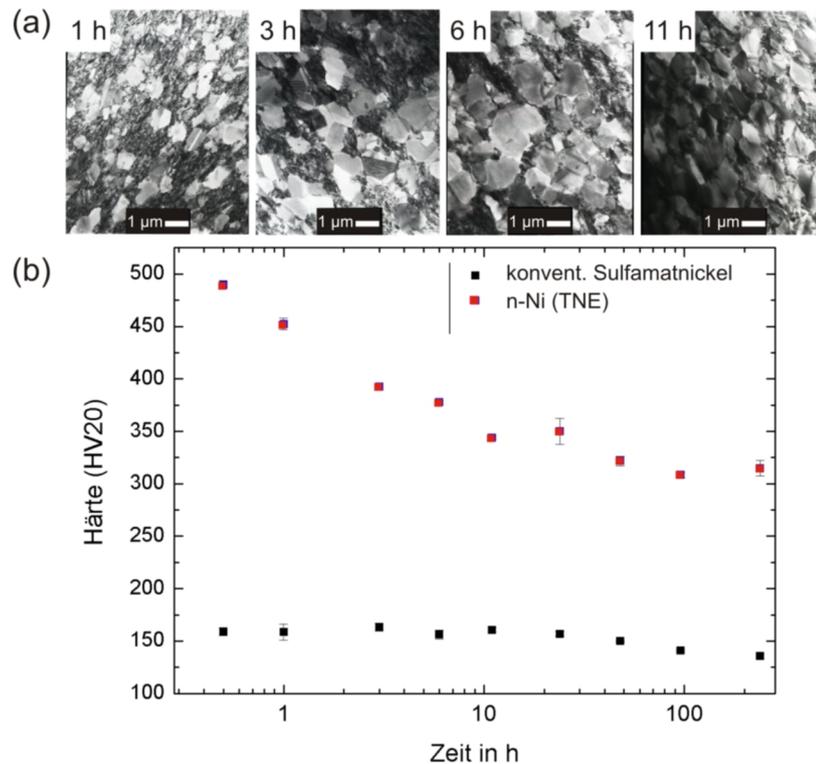


Abbildung 1.4: TEM-Gefügeabbildungen von n-Nickel (TNE) nach Auslagerung bei 250 °C für unterschiedliche Auslagerungsdauern (a) und Härtewerte nach Auslagerung von n-Nickel (TNE) und konventionellem Sulfamatnickel (b).<sup>3</sup>

In Abbildung 1.5 sind alle Problemstellen der Nut zusammengefasst. Durch die beiden unterschiedlichen Anwendungsgebiete – Slushwerkzeuge für Instrumententafeln und Laminiervorrichtungen für CFK-Bauteile – werden unterschiedliche Anforderungen an die Galvanos gestellt. Das Slushverfahren ist ein Hochtemperaturprozess mit Maximaltemperaturen von 270 °C. Die Galvanoformen sind im Vergleich zu den Laminierformen sehr komplexe dreidimensionale Gebilde mit mehrfachen Hinterschneidungen (vgl. Abb. 1.6). Desweiteren erfahren die Galvanoformen beim Slushverfahren sehr hohe Zyklenzahlen von bis zu 10 000 Zyklen. Beim Laminierverfahren werden zur Aushärtung der CFK-Bauteile lediglich Temperaturen von maximal 180 °C benötigt. Aufgrund der geringeren Stückzahlen im Luftfahrtbereich werden nur geringe Zyklenzahlen von einer Laminierform durchlaufen, wodurch vergleichsweise hohe Standzeiten erreicht werden. Gleichzeitig entfallen durch die längeren Abkühlzeiten die extremen Temperaturunterschiede. Die Luftfahrtindustrie stellt allerdings hohe Anforderungen an die Geometrietreue der CFK-Bauteile und benötigt demnach Galvanoformen mit einer geringen thermischen Ausdehnung. Desweiteren müssen die Laminiervorrichtungen vakuumdicht sein.

In der Luftfahrtindustrie kommen daher bei komplexen Bauteilen sehr teure

<sup>3</sup>Bilder zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell, Universität Erlangen-Nürnberg

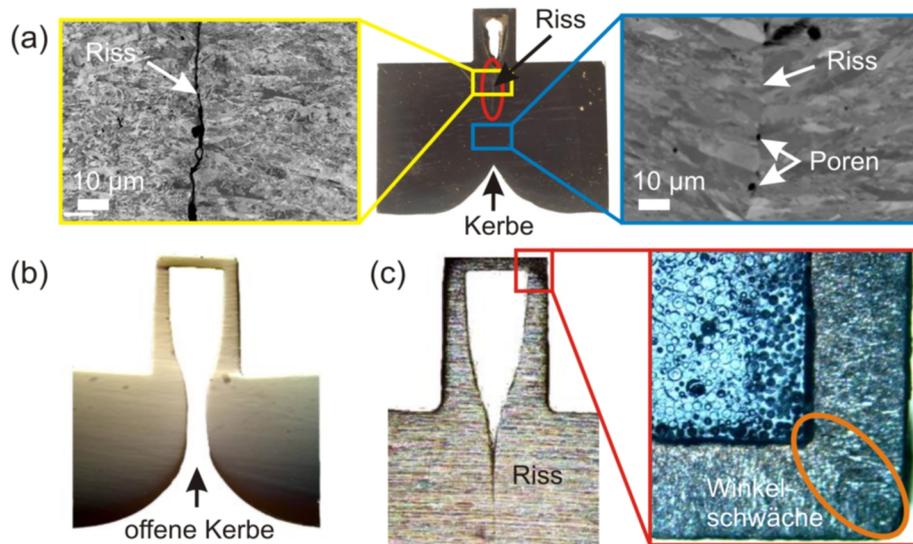


Abbildung 1.5: REM-Gefügeabbildungen und Foto von Nut mit makroskopischem (links) und mikroskopischem Riss (rechts) (a), Foto Nutprobe mit geöffneter Kerbe (b) und Nutprobe mit Riss (links) und Lichtmikroskopieaufnahme der Winkelschwäche im Nutgrund (rechts) (c)<sup>4</sup>

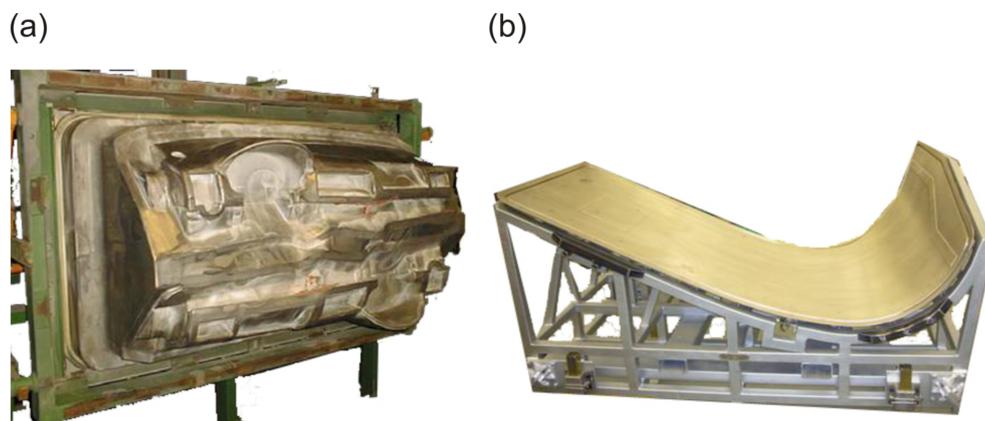


Abbildung 1.6: Instrumententafelgalvano für Slushverfahren (a) und Lamiervorrichtung zur CFK-Bauteilherstellung (b) [107].

Formen, welche aus Invarvollmaterial gefräst werden, zum Einsatz, da der hohe Ausdehnungskoeffizient von Sulfamatnickel zu großen Verzügen der CFK-Bauteile führen würde. Invar ist eine Eisen-Nickel-Legierung ( $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ ) mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten nahe dem von CFK-Bauteilen und verhindert dadurch, dass es während der Aushärtung von CFK-Bauteilen im Autoklaven auf der Lamiervorrichtung zu Verzügen durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten von Lamiervorrichtung und CFK-Bauteil kommt. Durch die hohen Materialpreise von Invar und die sehr großen Zer-

<sup>4</sup>Bilder zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell, Universität Erlangen-Nürnberg

spanungsgrade zur Herstellung einer bis zu mehrere Meter großen Laminier-  
vorrichtung sind solche Invarformen mit enormen Kosten verbunden. Für  
Anwendungen in der Luftfahrtindustrie ist daher die Herstellung von Gal-  
vanoformen aus Invar wünschenswert, da durch das Urformen aus dem ioni-  
schen Zustand ein wesentlich geringerer Materialverbrauch verbunden ist.  
Nach dem heutigen Stand der Technik ist es trotz massiver Anstrengun-  
gen nicht möglich dickere Invarschichten als 1,3 mm auf galvanischem We-  
ge herzustellen [69]. Übliche Schichtdicken bewegen sich sogar nur im Be-  
reich von 10 - 100  $\mu\text{m}$  [8, 26, 54, 83, 125], da es bisher noch nicht gelun-  
gen ist, gegen Oxidation des Eisens langzeitstabile Elektrolyte zu entwickeln  
und die Abscheidungen erhebliche innere Spannungen aufweisen sowie durch  
den Einbau von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  sehr spröde sind. Umfassende Untersuchungen in  
den 80er-Jahren zeigten, „dass die Herstellung dickwandiger Strukturen mit  
den gewünschten Invar-Eigenschaften durch Galvanoformung möglich ist“  
die verfügbaren Verfahren „jedoch bisher nur im Labormaßstab eingesetzt  
und erprobt“ wurden. „Zur Übertragung der Verfahrenstechnik in den Fer-  
tigungsmaßstab sind noch weitere Entwicklungsarbeiten erforderlich.“[155].  
An dieser Situation hat sich auch bis heute noch nichts geändert. Abschei-  
dungen unter Laborbedingungen in Kleinmaßstäben zur Herstellung von Teil-  
en für die Mikrosystemtechnik existieren und können erfolgreich betrieben  
werden. Großindustrielle Prozesse in Bädern von mehreren Hundert oder  
Tausend Litern Elektrolyt konnten noch nicht realisiert werden. Das Vor-  
haben komplexe, dreidimensionale Galvanoformen aus Invar mit mindestens  
3 mm Wandstärke herzustellen birgt deshalb ein enormes Risiko zu scheitern,  
da bereits seit den 60er Jahren Generationen von Wissenschaftlern an dem  
Thema verzweifelten.

Aufgrund der anormalen Legierungsbildung (vgl. Kap. 4.4) des Systems Fe-  
Ni stellen Nিকেlelektrolyte den Ausgangspunkt für die Abscheidung von In-  
var dar. Für die Invar-Abscheidung treffen zunächst die gleichen Heraus-  
forderungen wie für andere Legierungen zu:

- Abscheidung der Legierung im gewünschten Konzentrationsverhältnis  
(wird durch die Badzusammensetzung und die angelegten Stromdichten  
beeinflusst)
- Gewährleistung eines konstanten Konzentrationsverhältnisses der Me-  
tallionen im Elektrolyten über die gesamte Abscheidendauer
- Gewährleistung einer konstanten Legierungszusammensetzung auch bei  
komplexen Bauteilen  
(wird durch die unterschiedlichen Stromdichtebereiche an dreidimen-  
sionalen Bauteilen beeinflusst)

Zusätzlich zu diesen Herausforderungen müssen für die Galvanoformung von  
Invalgaltanos weitere spezielle, aus dem System Fe/Ni kommenden Heraus-  
forderungen gemeistert werden. Hieran sind bisherige Forschungen geschei-  
tert:

- Der Invar-Effekt tritt nur in einem sehr engen Zusammensetzungsbereich der Legierung auf. Aus diesem Grund muss die Legierungszusammensetzung bei der Galvanoformung sehr genau eingehalten werden. Dies ist problematisch, da sich die Legierungszusammensetzung mit der Stromdichte ändert [17, 26] und sich auf dreidimensionalen Bauteilen unterschiedliche Stromdichtebereiche ausbilden.
- Auch die Konstanzhaltung der Badzusammensetzung stellt eine Herausforderung dar. Durch die gegenüber der kathodischen bis zu dreimal so hohen anodischen Stromausbeute reichert sich Nickel im Elektrolyten an. Desweiteren ändern sich, bedingt durch die anormale Legierungsabscheidung, die Konzentrationen von Eisen und Nickel unabhängig voneinander. Eisen muss entweder auch durch Opferanoden, die wiederum andere Anodenlöslichkeiten als Nickel besitzen, oder durch Salzzugabe nachdosiert werden.
- Ein großes Problem stellt die Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  im Elektrolyten dar. Sie führt zur Ausfällung von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und dessen Einbau in die wachsende Legierungsschicht. Der Einbau bewirkt eine Versprödung der Abscheidung, die durch eine thermische Behandlung wie beim Aushärten der CFK-Bauteile im Autoklaven weiter zunimmt. Abhilfe kann nur durch eine verstärkte Filtration zur Beseitigung von gebildetem  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und durch Zugabe organischer Reduktionsmittel bzw. durch Einblasen von Stickstoff in den Elektrolyten oder Überdecken des Bades mit einem Stickstoffschleier geschaffen werden. Die beiden letzteren Methoden sind zwar die effektivsten, großtechnisch jedoch nicht zu realisieren.
- Der Einbau von Wasserstoff und die Abscheidung von Eisen erzeugen große innere Zugspannungen, die bei einer Entformung eines CFK-Bauteils zur Zerstörung der Galvanoform führen können. Aus diesem Grund müssen die Elektrolyte spannungsvermindernde Zusätze enthalten, die ihrerseits bei höheren Temperaturen wiederum zu einer Versprödung beitragen.
- Auch ohne die Versprödung durch Einbau von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und Wasserstoff besitzen Invarschichten eine niedrige Duktilität und hohe Sprödigkeit. Die Ursache dafür ist, dass sich gerade im Bereich der Invarzusammensetzung das Minimum des E-Moduls der FeNi-Legierungen befindet. Mikrorisse sind daher fast schon unvermeidbar.

In Kapitel 8.1 wird versucht diese Herausforderungen anzunehmen und Lösungen durch verfahrenstechnische Methoden und spezielle Elektrolytzusammensetzungen zu finden.



# 2

---

## Nano- und Verbundwerkstoffe

---

### 2.1 Nanowerkstoffe und ihre Eigenschaften

„Nanotechnologie“ ist ein heute fast allgegenwärtiges Schlagwort, das in beinahe allen Bereichen der Wissenschaft und Technik Einzug gefunden hat. Sie ist stark interdisziplinär und gilt als die Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts. Als Begründer der Nanotechnologie gilt der amerikanische Physiker Richard Phillips Feynman. Er erkannte 1959 als einer der Ersten: „There’s plenty of room at the bottom“ [38]. In seinem gleichnamigen Vortrag bezog er sich auf immer kleinere Strukturen und Partikel sowie deren hohes Technologiepotential. Die künstliche Herstellung solcher Nanomaterialien gelang erst 18 Jahre später über das Verfahren der Edelgaskondensation [51]. Für die Materialwissenschaften sind Nanomaterialien von besonderem Interesse, da sie im Vergleich zu Materialien mit mikrokristallinem Gefüge über ein verändertes Deformationsverhalten und dadurch bedingt beispielsweise gesteigerte Festigkeiten, und Härten besitzen [47, 95]. Die Ursache hierfür ist in ihrer Zwischenstellung zwischen Atomen/Molekülen und kondensierter Materie zu suchen.

### 2.1.1 Struktur und Synthese von Nanowerkstoffen

Nanomaterialien sind Stoffe, die aufgrund ihrer Dimension oder der ihrer Baueinheiten als Brücke zwischen Atomen bzw. Molekülen und den aus mehreren Millionen Atomen bestehenden Festkörpern gelten. Gleiter [49] gab folgende Definition für nanostrukturierte Materialien:

„Nanostrukturierte Materialien sind Festkörper, die aus Strukturelementen – meist Kristalliten – bestehen mit einer charakteristischen Größe (in mindestens einer Richtung) von wenigen Nanometern.“ [49]

Als Nanomaßstab gilt heute der Bereich zwischen 1–100 nm. Nanomaterialien sind Stoffe, bei denen mindestens eine Dimension in diesem Bereich ist. Die Eigenschaften von Nanomaterialien können aufgrund der geringen Größe entweder durch die Quantenphysik oder durch die Festkörperphysik erklärt werden [91]. Alle nanostrukturierten Materialien besitzen zwei Gemeinsamkeiten [15]:

- (1) Die atomaren Bereiche (Körner oder Phasen) sind in ihrer Größe zu submikrometer großen Domänen verkleinert.
- (2) Ein großer Anteil der Atome befindet sich in Grenzflächen.

Im Folgenden wird nur noch auf nanokristalline Materialien eingegangen, d. h. Materialien, deren Korngefüge im Nanomaßstab liegt. Diese polykristallinen Materialien besitzen eine atomare Mischstruktur zwischen den langreichweitigen Wechselwirkungen perfekter Kristalle und der kurzreichweitigen Wechselwirkung in Glas. Abbildung 2.1 zeigt schematisch das Gefüge eines nanokristallinen Materials und die Einordnung von Werkstoffen anhand ihrer Korngröße. Das nanokristalline Gefüge zeichnet sich durch einen gegenüber ultrafeinkörnigen (UFG) Materialien stark gestiegenen Anteil an Korngrenzen und kristallographischen Defekten am Gesamtvolumen aus. Die Korngrenzen trennen kohärente Körner mit unterschiedlicher kristallographischer Orientierung. Der Abstand der Körner entspricht der Dicke der Korngrenze und beträgt etwa 1 nm [115]. In den Korngrenzen besteht eine schlechte atomare Passung zwischen den einzelnen Körnern. Durch diesen hohen Anteil an interkristallinem Volumen werden die Korngrenzen auch als amorphe Glasphase bezeichnet [24]. Die Dichte der Glasphase beträgt lediglich nur ca. 70% der Dichte der ungestörten Körner [47, 48].

Es gibt zwei grundlegend verschiedene Syntheserouten für nanostrukturierte Materialien: „Top-down-Methoden“ und „Bottom-up-Methoden“. Unter dem Begriff der „Top-down-Methoden“ werden alle Verfahren zusammengefasst, bei denen ein mikrokristallines Gefüge durch mechanische, thermische oder optische Verfahren bis zur gewünschten Korngröße verkleinert wird. Zu diesen Verfahren zählen Kugelmahlen [20, 44], schwere plastische Deformation [3, 144] und Explosionsverfahren [95]. „Bottom-up-Methoden“ stellen nano-

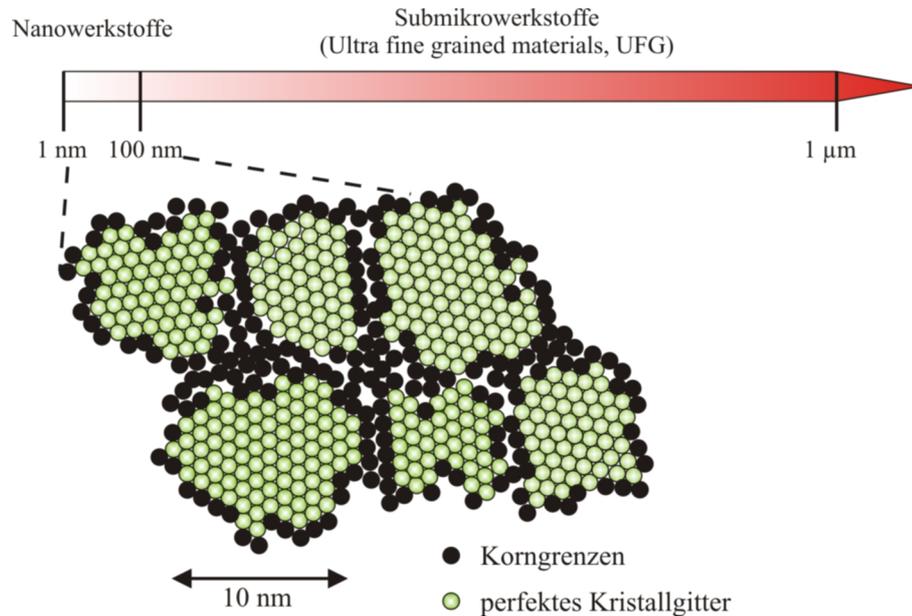


Abbildung 2.1: Einordnung der Werkstoffe nach der Korngröße und schematisches Nanogefüge.

strukturierte Materialien durch Urformen aus dem atomaren Zustand her. Die Edalgaskondensation ist das Verfahren mit dem Granqvist und Buhrman [51] sowie Gleiter [47] die ersten nanokristallinen Materialien herstellten. Sie gehört wie die Sol-Gel-Methode, Gasphasenabscheidungen (CVD, PVD) und die Elektrodeposition (vgl. Kap. 4.3.4) zu den „Bottom-up-Methoden“. Da es sich bei diesen Methoden um Synthesen aus dem gasförmigen oder flüssigen Zustand handelt, sind die Partikelgröße, -morphologie und die Partikelgrößenverteilung gut zu steuern.

### 2.1.2 Eigenschaften von Nanowerkstoffen

Nanokristalline Materialien zeigen gegenüber UFG- und anderen polykristallinen Materialien signifikante Abweichungen in ihren physikalischen, chemischen, mechanischen und optischen Eigenschaften. Die Gründe für die veränderten Eigenschaften liegen v. a. in ihrer besonderen Gefügestruktur:

- großer Anteil an Glasphase am Gesamtvolumen, wodurch sich der Dichteunterschied zwischen Glasphase (Korngrenzen) und kohärenten Körnern stärker auswirkt [47, 48, 49]
- starke Zunahme des Verhältnisses von Oberflächen- zu Volumenatomen [91]
- Defektstruktur in den Korngrenzen und Triple Junctions [122, 123]

Als „Triple Junctions“ werden die Gefügebereiche bezeichnet, in denen mehrere Körner (meist drei) unterschiedlicher kristallographischer Orientierung aufeinander treffen. Der Anteil der amorphen Korngrenzen steigt mit abnehmender Korngröße von 0,3% bei einer Korngröße von 1  $\mu\text{m}$  über 40% bei 20 nm bis auf 50% für Korngrößen kleiner 5 nm an [48]. Kornfeinung ist daher eine Möglichkeit die Eigenschaften eines polykristallinen Materials gezielt einzustellen. Eigenschaften, die eine starke Korngrößenabhängigkeit zeigen, sind die Fließgrenze, Härte, Duktilität, Abriebfestigkeit, die Koerzitivfeldstärke und die thermische Stabilität [80, 95]. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick, wie die mechanischen Eigenschaften von Nickel von der Korngröße abhängen.

Tabelle 2.1: Mechanische Eigenschaften von polykristallinem und nanokristallinem Nickel [156].

| Mechanische Eigenschaft bei 25 °C | poly-kristallin<br>10 $\mu\text{m}$ | nano-kristallin<br>100 nm | nano-kristallin<br>10 nm |
|-----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Zugfestigkeit [MPa]               | 403                                 | 1100                      | > 2000                   |
| Bruchdehnung [%]                  | 50                                  | > 15                      | 1                        |
| E-Modul [GPa]                     | 207                                 | 214                       | 204                      |
| Vickers-Härte                     | 140                                 | 300                       | 650                      |

Die Tabelle zeigt, dass Kornfeinung eine Möglichkeit zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Metallen ist. Von Hall [61] und Petch [126] wurde ein allgemeiner Zusammenhang zwischen der Fließgrenze, Härte und Verschleißfestigkeit in Abhängigkeit der Korngröße aufgestellt. Die betrachtete mechanische Eigenschaft, in diesem Fall die Fließgrenze  $\sigma$ , geht linear mit der Inversen der Wurzel der Korngröße  $d$ .

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (2.1)$$

$\sigma_0$  bezeichnet die Fließgrenze für ein unendlich großes, fehlerbehaftetes Korn und  $k$  ist die Hall-Petch-Konstante, die die Korngrenzstruktur beschreibt. Die Hall-Petch-Beziehung verliert für sehr kleine Körner ( $\leq 10$  nm) ihre Gültigkeit. Hier kommt es zum sogenannten inversen Hall-Petch-Verhalten. Durch den stark gestiegenen Anteil an Triple Junctions nimmt die Fließgrenze bei weiterer Verringerung der Korngröße wieder ab [21, 122, 131].

Der reguläre Hall-Petch-Effekt basiert auf der Behinderung der Versetzungsbewegung an den Korngrenzen. Durch die unterschiedliche kristallographische Orientierung benachbarter Körner kann eine Versetzung nicht ungehindert über die Korngrenze hinaus in ein benachbartes Korn eindringen, sodass sich die Versetzungen an Korngrenzen aufstauen. Um die Korngren-

zen dennoch zu überwinden, ist ein erhöhter Spannungsbetrag erforderlich. Mit abnehmender Korngröße steigt der Volumenanteil der Korngrenzen an. In gleichem Maße wächst der Widerstand gegen die Versetzungsbewegung. Nachteilig an nanokristallinen Materialien sind die stark verminderte Duktilität und die hohen inneren Spannungen. Wie die Härte steigen auch die inneren Spannungen bei einer Abnahme der Korngröße an. Ein weiterer Nachteil ist die geringe thermische Stabilität nanostrukturierter Materialien. Die geringe Korngröße und der hohe Volumenanteil an Großwinkelkorngrenzen und Triple Junctions führen dazu, dass sich Nanomaterialien in einem thermodynamisch instabilen Nicht-Gleichgewichtszustand befinden. In nanokristallinen Materialien existieren dadurch starke, treibende Kräfte zum Kornwachstum. Die Untergrenze des thermischen Kornwachstums bestimmt die maximale Betriebstemperatur des Materials [71]. Die Nanostruktur kann durch Hinzulegieren von metallischen (Fe) oder nichtmetallischen Fremdatomen (O, H, P, S) stabilisiert werden. Die Stabilisierung erfolgt durch Verminderung der Festkörperdiffusion in den Korngrenzen, Reduktion der Korngrenzenergie durch Segregationen und durch den Zener-Schlepp-Effekt, der mit der Bildung von Nanoausscheidungen verbunden ist [121, 169].

## 2.2 Verbundwerkstoffe und ihre Eigenschaften

Durch ständige Entwicklung in der Technik werden heutzutage immer größere Anforderungen an die Werkstoffe gestellt, so dass diese meist nicht mehr von einem homogenen Werkstoff alleine erfüllt werden können. Verbundwerkstoffe oder Komposite sind Kombinationen von zwei oder mehr Werkstoffen, die alleine ein stark unterschiedliches Verhalten zeigen. Ziel der Kombination von Werkstoffen ist eine Verbesserung ihrer mechanischen Eigenschaften, um so homogenen Werkstoffen überlegen zu sein.

### 2.2.1 Struktur und Eigenschaften von Verbundwerkstoffen

Verbundwerkstoffe bestehen aus einer kontinuierlichen, in Masse, Volumen oder Dicke überwiegenden Matrix-Phase und einer verstärkenden zweiten Phase, die bestimmte Eigenschaften der Matrix-Phase verbessert oder erst hervorruft [179]. Beide Phasen können sowohl metallisch, organisch als auch anorganisch sein. Verbundwerkstoffe werden nach mehreren Gesichtspunkten eingeteilt. Die Einteilung erfolgt zum einen nach der Art der Bindung der Matrix-Phase in Metall-Matrix-Komposite (MMC, Metal Matrix Composite), Polymer-Matrix-Komposite (PMC, Polymer Matrix Composite) und

Keramik-Matrix-Komposite (CMC, Ceramic Matrix Composite). Zum anderen werden Verbundwerkstoffe nach ihrem strukturellen Aufbau unterteilt. Dabei wird zwischen Schichtverbunden, Faserverbunden, Teilchenverbunden und Durchdringungsverbunden unterschieden (vgl. Abb. 2.2).

Im Folgenden wird nur noch auf die Gruppe der Faserverbundwerkstoffe näher eingegangen. Kurzfasern sind Faser mit einer Länge von 0,1 - 1 mm Länge. Langfasern sind 1 - 50 mm lang und Endlosfasern sind länger als 50 mm [135]. Entsprechend dieser Unterteilung werden im weiteren Teil dieser

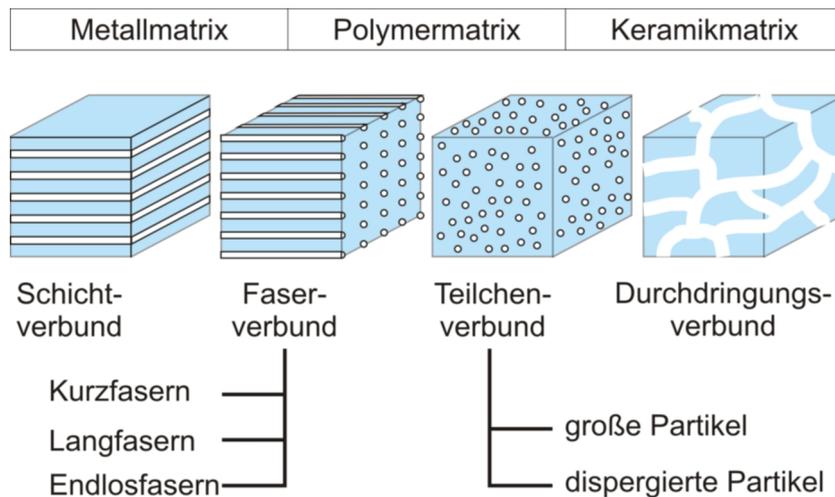


Abbildung 2.2: Einteilung von Kompositen nach Matrix und Struktur der verstärkenden Phase.

Arbeit nur noch Langfasern und Endlosfasern betrachtet. Neben der Klassifizierung aufgrund der Faserlänge wird anhand der Faseranzahl in Monofilamente und Multifilamente (sog. Rovings) unterteilt. Je nach der Orientierung der Fasern wird bei Fasergelegen zwischen unidirektional (UD), bidirektional (BD) und multidirektional (MD) unterschieden. Bei unidirektionalen Gelegen liegen die Fasern möglichst exakt parallel. BD-verstärkte Werkstoffe sind Komposite, in denen die Fasern unter  $90^\circ$  zueinander liegen [179].

Der E-Modul eines Faserverbundwerkstoffes kann durch die Volumenanteile  $\phi$  und E-Module  $E$  der beiden Phasen näherungsweise über mikromechanische Federelemente mittels eines rheologischen Modells beschrieben werden. Voraussetzung sind das Hookesche Gesetz, das einen Zusammenhang zwischen der wirkenden Spannung  $\sigma$  und der aufgetragenen Verzerrung  $\epsilon$  herstellt (Gl. 2.2), und die Randbedingung für die Volumenanteile (Gl. 2.3):

$$\sigma = E \epsilon \quad (2.2)$$

Für die Volumenanteile  $\phi_1$  und  $\phi_2$  der Phasen 1 und 2 gilt:

$$1 = \phi_1 + \phi_2 \quad (2.3)$$

Je nach der Faserorientierung in Abhängigkeit der Belastungsrichtung werden bei UD-Kompositen unterschiedliche Werte für den E-Modul erhalten. Erfolgt die Belastung des Komposites parallel zur Faserrichtung, kann es mikromechanisch als Parallelschaltung zweier Federn mit unterschiedlicher Federkonstante angesehen werden. Unter Belastung erfahren beide Phasen die gleichen Verzerrungen  $\epsilon$ , es wirken jedoch unterschiedlich große Spannungen auf Matrix und Fasern, die sich zur Gesamtspannung  $\sigma$  addieren. Wird das Komposit senkrecht zur Faserrichtung belastet, handelt es sich um eine Reihenschaltung zweier Federn unterschiedlicher Steifigkeit. Die Spannungen in beiden Federelementen sind gleich, während sich die Verzerrungen der Federelemente addieren. Da es sich nicht nur um ein Federelement jeder Phase handelt, müssen die additiven Terme im Falle der Parallel- und Reihenschaltung noch mit den Volumenanteilen der Phasen gewichtet werden. Nach der Mischungstheorie ergeben sich unter Berücksichtigung dieser Randbedingungen die E-Module in Gleichung 2.4 und 2.5.

$$E = \phi_1 E_1 + \phi_2 E_2 \quad (2.4)$$

$$E = \frac{E_1 E_2}{\phi_1 E_2 + \phi_2 E_1} \quad (2.5)$$

Abbildung 2.3 zeigt die obere (Parallelschaltung) und untere Grenze (Reihenschaltung) des E-Moduls des Komposites als Funktion des Volumenanteils der verstärkenden Phase. In diesem Fall ist die Phase 1 die mit der höheren Bruchdehnung. Wird die Mischungstheorie beispielsweise auf den Fall der Belastung parallel zur Faserorientierung angewandt, ergibt sich für die Spannung:

$$\sigma = \phi_1 \sigma_1 + \phi_2 \sigma_2 \quad (2.6)$$

Das Versagen des Komposites beginnt, wenn die Spannung in der Phase 1 oder der Phase 2 die Fließgrenze oder die Bruchspannung erreicht hat. Aufgrund der gleichen Dehnung der beiden Phasen durch die Parallelschaltung wird der Werkstoff mit der geringsten Bruchdehnung zuerst versagen. Besitzt die Matrix die höhere Bruchdehnung, brechen die Fasern bevor die Matrix versagt. Dies trifft meist auf MMCs und PMCs zu und ist in Abbildung 2.3 (rechts) dargestellt. Zunächst verformen sich Matrix (Phase 2) und Fasern (Phase 1) elastisch (gelb hinterlegt). Die Matrix beginnt zu fließen bevor die Bruchspannung  $\sigma_{F1}$  der Faser erreicht wird (rot hinterlegt). Dies führt zu einem verminderten Spannungsanstieg bei weiterer Verzerrung und einer stärkeren Verteilung der Belastung auf die Fasern bis es schließlich zum Brechen der Fasern bei einer Verzerrung  $\epsilon_1$  kommt. Die Matrix bleibt intakt, bis bei einer Verzerrung von  $\epsilon_2$  der Bruch der Matrix eintritt.

Ist der Faseranteil des Komposites so groß, dass die Matrix nach Faserbruch

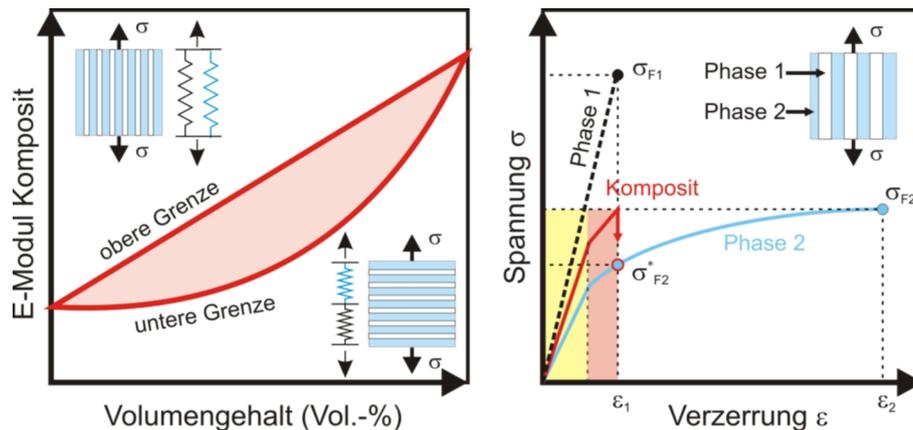


Abbildung 2.3: E-Modul in Abhängigkeit des Volumenanteils der verstärkenden Phase für unterschiedliche Faserorientierungen (links) und Spannungs-Verzerrungs-Diagramm für die Verformung eines zweiphasigen Komposites und dessen Einzelphasen (rechts).

die anliegende Spannung nicht mehr alleine ertragen kann, errechnet sich die Versagensspannung des Komposites mittels der Mischungstheorie über Gleichung 2.6, wobei für  $\sigma_1$  die Bruchspannung  $\sigma_{F1}$  der Fasern und für  $\sigma_2$  die Spannung  $\sigma_{F2}^*$  in der Matrix bei der Versagensdehnung  $\epsilon_1$  der Fasern eingesetzt werden muss. Ist der Volumenanteil der Fasern dagegen gering, dass die Matrix die angelegte Spannung nach Faserbruch noch alleine ertragen kann, entspricht die Versagensspannung des Komposites der mit dem Volumenanteil der Matrix  $\phi_2$  gewichteten Bruchspannung  $\sigma_{F2}$  der Matrix. Die Versagensspannung des Komposites liegt in diesem Fall unterhalb der des reinen Matrix-Werkstoffes.

## 2.2.2 Verstärkungsmechanismen

Neben der Faserorientierung und dem Volumenanteil der Fasern beeinflussen weitere Faktoren wie die Faserlänge, der Faserdurchmesser und die Haftung die Festigkeit faserverstärkter Verbundwerkstoffe. Die Festigkeit der Komposite steigt mit zunehmender Faserlänge, abnehmendem Faserdurchmesser, zunehmendem Volumenanteil und zunehmender Haftung zwischen Faser und Matrix an. Der Verstärkungseffekt der Komposite beruht auf der Lastübertragung von der Matrix auf die Faser [179].

Neben der Lastübertragung zur Verbesserung der Festigkeit und Steifigkeit kann bei Verbundwerkstoffen die Rissausbreitung in der Matrix vermindert werden. Wichtig in diesem Zusammenhang ist die Haftung der Fasern an der Matrix. Zur Erhöhung der Bruchfestigkeit durch Fasereinbau darf die

Faser bei Ausbreitung eines Risses nicht spröde brechen. Stattdessen tritt bei schwacher Faserhaftung eine lokale Ablösung, sogenanntes Debonding, der Faser von der Matrix auf (vgl. schwarze Kennzeichnung in Abb. 2.4). Die dabei neu geschaffene Grenzfläche ist senkrecht zum Riss und damit parallel zur anliegenden Zugspannung ausgerichtet. Alle mit der Faserablösung verbundenen Mechanismen entziehen durch die Schaffung der neuen Grenzfläche dem Riss Energie und behindern seine weitere Ausbreitung [136]. Bei stärkerer Rissöffnung brechen einzelne Fasern. Bei weiterer Belastung wird die Faser aus der Matrix herausgezogen. Durch diesen sogenannten Pull-Out kommt es durch Reibung zu einem Verbrauch zusätzlicher Energie, wodurch von Faser zu Faser die Rissausbreitung weiter vermindert wird.

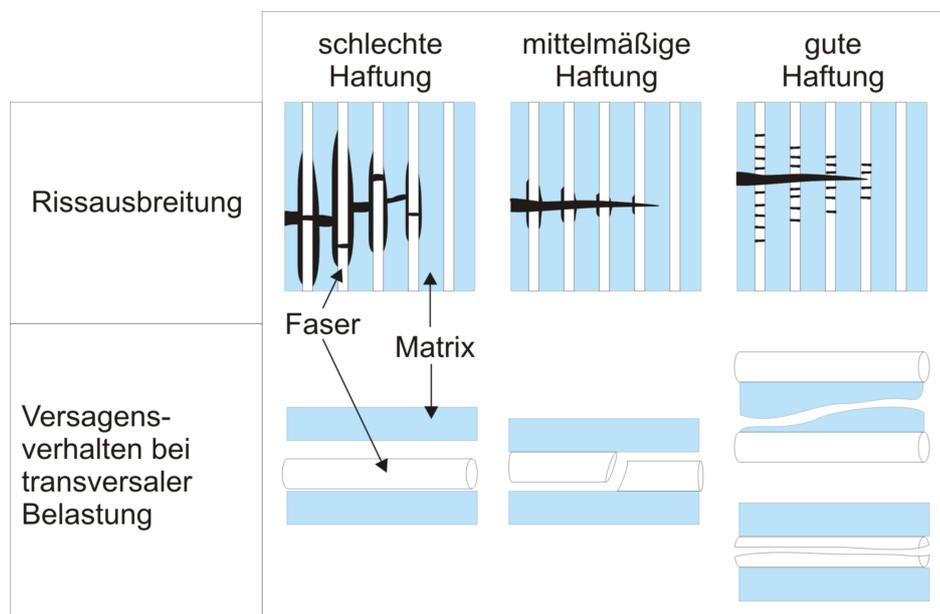


Abbildung 2.4: Rissausbreitung quer zur Faserrichtung und Versagensverhalten bei transversaler/senkrechter Belastung [41, 64].

Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wie Festigkeit und Steifigkeit ist eine mittelmäßige bis gute Haftung der Faser an der Matrix Voraussetzung, da nur so die Fasern bis zu ihrer Bruchdehnung belastet werden und nur untergeordnet Debonding auftritt. Bei guter Haftung kommt es nach dem Bruch bei weiterer Verformung der Matrix zu mehreren Brüchen der Faser. Analog dem E-Modul ist auch das Versagens- bzw. Bruchverhalten richtungsabhängig. Auch hier ist die Haftung zwischen Faser und Matrix von großer Bedeutung. Bei schlechter Haftung wird die Matrix von der Faser abgelöst, d. h. die Faser wirkt analog eingeschlossener Poren nicht als Rissstopper, sondern begünstigt die Rissbildung. Die Festigkeit solcher Komposite liegt unter der des Matrixwerkstoffes. Bei mittelmäßiger Haftung reißt die Faser schräg zur Belastungsrichtung in der Nähe der Grenzfläche Faser/Matrix. Bei guter Haftung tritt je nachdem, ob die Bruchfestigkeit der Faser oder der Matrix höher ist, ein Bruch in der Matrix oder ein Aufspleißen der Faser senkrecht zur Belastungsrichtung auf.

### 2.2.3 Herstellungsverfahren für Langfaserverbunde

Am verbreitetsten sind Polymermatrix-Faserwerkstoffe. Sie werden v. a. zur Herstellung steifer und gleichzeitig leichter Bauteile in der Luft- und Raumfahrt eingesetzt. Nachteilig an der Polymermatrix ist die niedrige Temperaturbeständigkeit. Als Fasern kommen vorwiegend Glas-, Kohle- und Aramidfasern zum Einsatz. Die Steifigkeit der Fasern ist meist hundertfach größer als die der Matrix, wodurch die Eigenschaften hauptsächlich durch die Fasern bestimmt sind. Eines der gebräuchlichsten Verfahren ist das Handlaminieren, wie es auch für Bauteile in der Helikopter- und Flugzeugindustrie angewendet wird. Zur Formung eines Bauteils werden unorientierte Fasermatten und -gelege zurechtgeschnitten und auf vordefinierte Positionen in einer Formschale aufgelegt. Anschließend werden die Fasermatten mit einem Harzgemisch getränkt. Nachdem alle Fasern aufgelegt wurden, werden die Bauteile meist unter Druck bei Temperaturen von bis zu 180 °C im Autoklaven ausgehärtet.

Faserverstärkte MMCs besitzen eine hohe Duktilität der Matrix und höhere Temperaturbeständigkeiten. Ein weiterer Vorteil ist der bessere Kraftübertrag zwischen der Matrix und den Fasern aufgrund der höheren Bruchdehnung der Matrix gegenüber den Fasern, sowie die Härtebarkeit der Matrix. Als Fasern können, bedingt durch die Herstellungsverfahren, nur Fasern mit einem hohen Schmelzpunkt verwendet werden. Langfaserverstärkte MMCs besitzen die höchsten Festigkeiten, sind jedoch auch sehr teuer in der Herstellung [135]. Als Langfasern kommen Bor-, SiC-, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Kohlefasern in der Luft- und Raumfahrt sowie dem Motorenbau zum Einsatz. Die wichtigsten Herstellungsverfahren für langfaserverstärkte MMCs werden nachfolgend erläutert. Beim Dispersionsverbinden werden die vororientierten Verstärkungsfasern mit der verflüssigten Metallmatrix besprüht. Die so verfestigten Fasern werden bei hohen Temperaturen zum fertigen Bauteil gepresst. Unter den Infiltrationsverfahren gibt es zwei Varianten. Entweder werden die Fasermatten in eine Form gelegt und mit dem Matrixmetall vergossen oder die Fasern werden durch die schmelzflüssige Matrix gezogen. Schwierigkeiten bereitet die Anbindung des Metalls an die Fasern aufgrund einer meist schlechten Benetzung der geschmolzenen Metalle [135]. Bei pulvermetallurgischen Verfahren werden Faservliese im pulverförmigen Matrixmetall eingebettet und durch Sintern zum kompakten Bauteil verdichtet.

# 3

---

## Eisen-Nickel-Legierungen

---

### 3.1 Eisen-Nickel-Legierungen mit wirtschaftlicher Bedeutung

Zu den wichtigsten FeNi-Legierungen zählen Permalloy, Permenorm und Invar. Permalloy ist eine nickelreiche Legierung mit 80 Gew.-% Nickel und 20 Gew.-% Eisen, die aufgrund ihrer weichmagnetischen Eigenschaften und des Fehlens von Magnetostriktionseffekten (vgl. Abb. 3.2) v. a. für magnetische Speichermedien und Sensoren/Aktoren in der Mikroelektronik von besonderem Interesse ist [139]. Permenorm besteht aus 50 Gew.-% Nickel und 50 Gew.-% Eisen und wird für magnetisch gesteuerte Abhebkontakte und Schaltrelais verwendet. Die dritte Legierung mit herausragender Bedeutung ist Invar, eine eisenreiche Legierung mit 64 Gew.-% Eisen und 36 Gew.-% Nickel. Invar besitzt für ein Metall einen außergewöhnlich niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  von  $1,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ . Damit ist der Ausdehnungskoeffizient eine Größenordnung kleiner als der der reinen Legierungsbestandteile Nickel und Eisen ( $\alpha_{Fe} = 12,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ,  $\alpha_{Ni} = 13,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ). Aufgrund dieses niedrigen Ausdehnungskoeffizienten wird Invar überall dort eingesetzt, wo es auf eine Dimensionsstabilität trotz Temperaturschwankungen ankommt. Historische Anwendungen sind billige Massen- und Längenstandards und Präzisionspendeluhren [54]. Heute werden Invarlegierungen für Lasergehäuse, präzise Messinstrumente, integrierte Schaltkreise, Lochmasken für Bildröhren und Einschmelzlegierun-

gen für Glas-Metall-Übergänge eingesetzt [54, 184]. Ein weiterer Einsatzbereich sind Laminierwerkzeuge zur Herstellung großer integraler CFK-Bauteile ( $\alpha_{CFK} = 2 - 3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) in der Luft- und Raumfahrt. Durch den geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten kommt es auch bei starken thermischen Belastungen, wie beim Abkühlen der CFK-Bauteile nach dem Aushärten im Autoklaven kaum zu mechanischen Spannungen.

Abbildung 3.1 zeigt das Phasendiagramm für Eisen-Nickel. Reines Eisen besitzt bei Raumtemperatur eine kubisch raumzentrierte (krz) Struktur mit einer Gitterkonstante von  $2,866 \text{ \AA}$ , und hat einen Atomradius von  $128 \text{ pm}$  und einen Schmelzpunkt von  $1535^\circ\text{C}$ . Bei  $906^\circ\text{C}$  geht es durch eine sogenannte polymorphe Phasenumwandlung in ein kubisch flächenzentriertes (kfz) Gitter über. Nickel dagegen kristallisiert bis zum Schmelzpunkt von  $1455^\circ\text{C}$  in einer kubisch flächenzentrierten Struktur und besitzt eine Gitterkonstante von  $3,524 \text{ \AA}$ , bei einem Atomradius von  $125 \text{ pm}$ . Bei den FeNi-Legierungen kommt es deshalb in einem Bereich zwischen 25 - 35 Gew-% Nickel zu einem Strukturwechsel von krz nach kfz bzw. von einer  $\alpha$ - zu einer  $\gamma$ -Phase. Dieser Strukturwechsel lässt sich ebenso wie die Substitutionsmischkristallbildung röntgenographisch verfolgen (vgl. Kap. 6.7). Obwohl reines  $\gamma$ -Eisen nur bei Temperaturen über  $906^\circ\text{C}$  stabil ist, können durch die Wechselwirkungen bei der Mischkristallbildung FeNi-Legierungen mit krz Struktur bei Raumtemperatur gebildet werden.

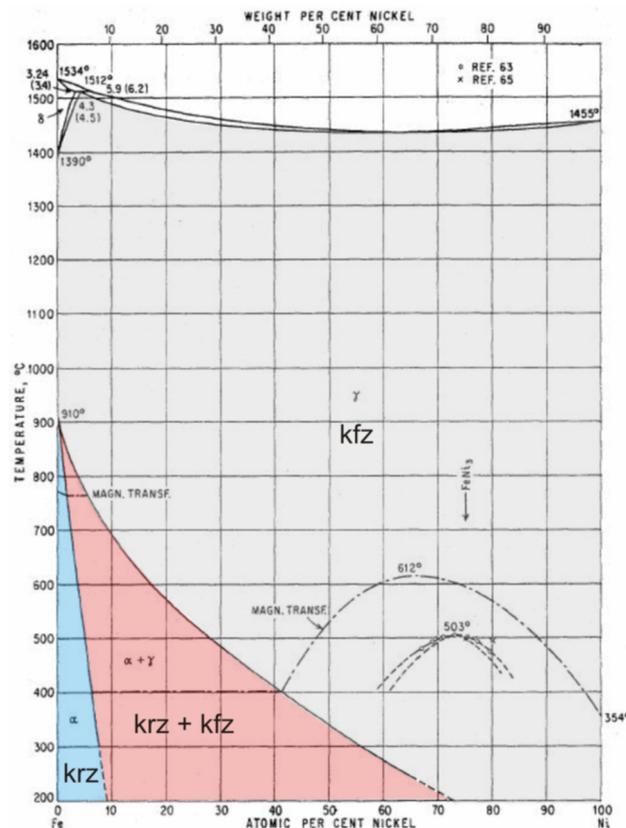


Abbildung 3.1: Phasendiagramm von Eisen-Nickel [63].

## 3.2 Der Invar-Effekt

Die Entdeckung von Invar geht auf den Schweizer Physiker C. E. Guillaume im Jahre 1897 zurück [57, 58, 59]. Auf der Suche nach einem billigeren Material für Längenstandards stieß er auf die niedrige thermische Ausdehnung bei der kubisch flächenzentrierten Legierung  $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ , die der Zusammensetzung des heutigen Invar recht nahe kam. Den Namen Invar leitete er von der annähernden Invarianz der Wärmedehnung ab. Da nicht nur die Legierung  $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ , sondern auch andere ferro- oder auch antiferromagnetische Legierungen dieses Phänomen zeigen, wird auch bei diesen vom sogenannten Invar-Effekt bzw. von Invar-Materialien gesprochen.

Die thermische Ausdehnung ist definiert als die durch Temperaturänderungen bedingte Änderung des Volumens eines Körpers und wird durch den thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  charakterisiert [138]. Im Allgemeinen steigt der thermische Ausdehnungskoeffizient mit der Temperatur linear an. Bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt fällt er stark ab und nimmt am absoluten Nullpunkt den Wert Null an [138]. Die thermische Ausdehnung ist auf die Anregung der Gitterschwingungen im anharmonischen Gitterpotential und den dadurch wachsenden Atom-Atom-Abstand zurückzuführen. Je größer die Bindungskräfte in einem Material sind, desto niedriger ist der thermische Ausdehnungskoeffizient. Nach der Grüneisenschen Regel ist der thermische Ausdehnungskoeffizient von Metallen mit hohem Schmelzpunkt wesentlich kleiner als bei Metallen mit niedrigem Schmelzpunkt [138].

Alle Materialien, die einen Invar-Effekt zeigen, sind magnetisch. Die Ursache des Effektes ist deshalb auch mit dem Magnetismus verbunden. Daher tritt der Invar-Effekt nur bei Temperaturen unterhalb der Curie-Temperatur  $T_C$  auf. Der Invar-Effekt beruht auf der negativen Volumenmagnetostriktion. Unter Magnetostriktion versteht man die relative Längenänderung eines Körpers durch die Änderung seines magnetischen Zustandes. Dies geschieht im Allgemeinen durch Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes, in dem sich die Weißschen Bezirke des Körpers entlang des Magnetfeldes ausrichten (vgl. Abb. 3.2). Im Gegensatz zu dieser erzwungenen Magnetostriktion, beschreibt die spontane Magnetostriktion die Änderung des magnetischen Zustandes beispielsweise durch die Temperatur. Bei Invar stoßen sich die geordneten magnetischen Momente ab und blähen das Kristallgitter auf. Mit zunehmender Temperatur nehmen die magnetischen Momente und damit die spontane Volumenmagnetostriktion  $\omega = \Delta V/V$  ab und der Gitterabstand schrumpft. Beim Invar-Effekt wird die normale, thermische Ausdehnung durch einen negativen, magnetischen Beitrag von der spontanen Volumenmagnetostriktion kompensiert. Beide Effekte verhalten sich bei Temperaturanstieg gegenläufig. Mit Annäherung an die Curie-Temperatur wird die magnetische Kopplung durch die thermische Bewegung der Atome aufgehoben und der magnetische Beitrag verschwindet. Der thermische Ausdehnungskoeffizient steigt ab der Curie-Temperatur linear mit der Temperatur an.

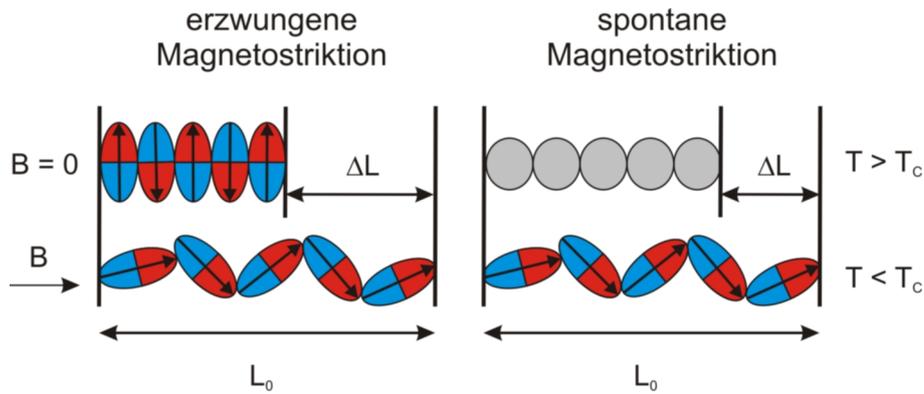


Abbildung 3.2: Magnetostraktion.

Abbildung 3.3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der experimentell gemessenen, relativen Volumenänderung  $\omega_{exp}$  und des Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{exp}$  für  $Fe_{65}Ni_{35}$ . Die mit  $nm$  gekennzeichneten Terme entsprechen den Werten einer theoretischen nichtmagnetischen Referenz. Diese zeigt eine lineare Abhängigkeit der relativen Volumenänderung mit der Temperatur analog der zunehmenden Gitterschwingung. Die Differenz der experimentell gemessenen Volumenänderung  $\omega_{exp}$  und der durch Gitterschwingungen bedingten Volumenänderung  $\omega_{nm}$  entspricht dem magnetischen Beitrag, der spontanen Volumenmagnetostraktion  $\omega_s$ . Der Invar-Effekt kann zusammenfassend durch eine Kompensation der thermischen Ausdehnung des nichtmagnetischen Git-

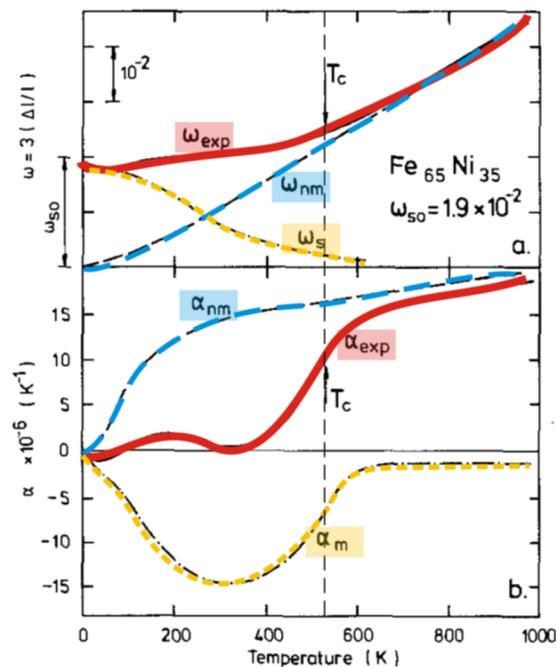


Abbildung 3.3:  $Fe_{65}Ni_{35}$ : Schematische Darstellung der gemessenen Volumenmagnetostraktion  $\omega_{exp}$  (a) und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{exp}$  (a) als Funktion der Temperatur [184].

ters durch die mit zunehmender Temperatur auftretende Entmagnetisierung und damit verbundene Kontraktion des magnetischen Gitters ( $T < T_C$ ) beschrieben werden. Der Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_{exp}$  ändert sich im Bereich von 200 - 400 K fast nicht. Oberhalb der Curie-Temperatur nähert sich der experimentell bestimmte Ausdehnungskoeffizient dem einer theoretischen nichtmagnetischen Referenz an und der Beitrag des magnetischen Gitters  $\alpha_m$  verschwindet.

Abbildung 3.4 zeigt den thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei Raumtemperatur und die spontane Volumenmagnetostraktion bei  $T = 0$  K in Abhängigkeit der Nickelkonzentration. Der minimale Ausdehnungskoeffizient fällt mit dem Maximum der spontanen Volumenmagnetostraktion zusammen. Beide konzentrieren sich im Bereich des strukturellen martensitischen Phasenübergangs  $\alpha$  (krz) –  $\gamma$  (kfz) bei ca. 35 Atom-% (36 Gew.-%) Nickel. Der Einfluss der Volumenmagnetostraktion gegenüber der thermischen Ausdehnung ist im Allgemeinen gering. Lediglich ferro- oder antiferromagnetische Legierungen, die im Phasendiagramm im Bereich eines strukturell martensitischen krz – kfz-Phasenübergangs liegen, besitzen eine große spontane Volumenmagnetostraktion und zeigen den Invar-Effekt [138].

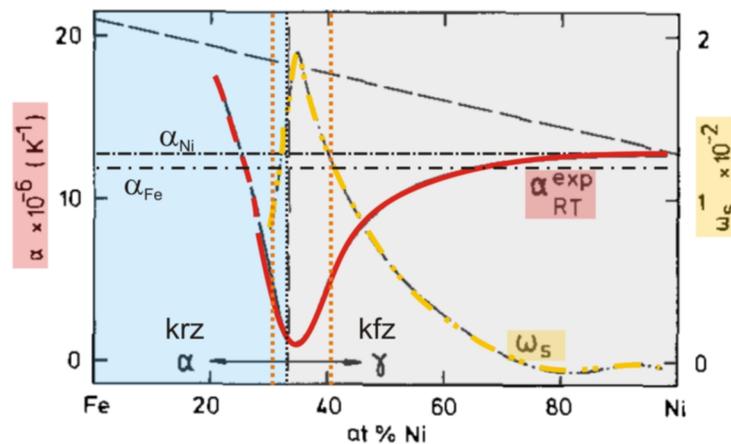


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der spontanen Volumenmagnetostraktion und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten für das System FeNi [184].

Um die Ursachen des Invar-Effekts zu erklären, wurden mehrere Modelle entwickelt, die den Effekt auf die magnetische und elektronische Struktur zurückführen. Der genaue Mechanismus ist bis heute noch nicht geklärt. Im folgenden werden die beiden meist akzeptierten Modelle, das  $2\gamma$ -Modell nach Weiss [181] und ein auf Bandstrukturechnungen beruhendes Modell nach Van Schilfgaarde [166] vorgestellt. Nach dem  $2\gamma$ -Modell kann kfz Eisen in zwei verschiedenen Konfigurationen vorliegen. Die ferromagnetische Konfiguration  $\gamma_2$  stellt den Grundzustand dar und besitzt mit einer Gitterkonstanten  $a$  von  $3,64 \text{ \AA}$  das größere Volumen. Durch thermische Anregung werden Atome in die antiferromagnetische Konfiguration des  $\gamma_1$ -Eisens, die ein kleineres

Volumen besitzt ( $a = 3,54 \text{ \AA}$ ), angehoben und die Ausdehnung wird durch diese thermische Anregung kompensiert.

Moderne ab-initio Bandstrukturberechnungen verbessern das Verständnis des  $2\gamma$ -Modells und scheinen seine Grundidee zu bestätigen. Tatsächlich existieren für  $\gamma$ -Fe,  $\text{Fe}_3\text{Ni}$  und kfz FeNi-Legierungen bei  $T = 0 \text{ K}$  zwei unterschiedliche Zustände [166]. Dabei handelt es sich allerdings um einen high-Spin-Zustand (HS) mit großem Volumen und einen low-Spin-Zustand (LS) mit kleinerem Volumen. Der HS-Zustand stellt den Grundzustand dar. Beim Atomvolumen  $V_0$  besitzt er ein großes magnetisches Moment von  $\mu \approx 2,2 \mu_B$ . Wird das Volumen ausgehend von  $V_0$  verkleinert, kommt es bei dem kritischen Volumen  $V_c$  zu einer sprunghaften Änderung des magnetischen Momentes und das Invar-System geht in den angeregten LS-Zustand mit  $\mu \approx 0$  über (vgl. Abb. 3.5) [1].

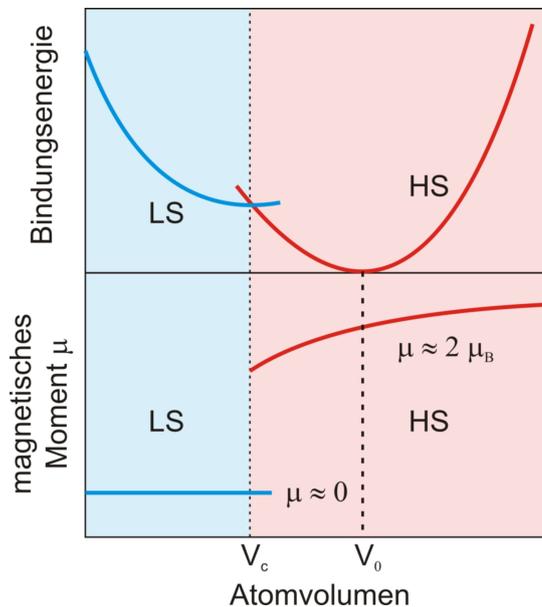


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Gesamtenergie und des magnetischen Moments in Abhängigkeit des Atomvolumens [1].

Diese sogenannte Moment-Volumen-Instabilität existiert nicht nur für Eisen, sondern auch für Cobalt und Mangan [184]. Durch die Existenz eines HS- und eines LS-Zustandes entsteht in der Potentialkurve für die Bindungsenergie bei  $V < V_0$  eine zusätzliche Anharmonizität, aufgrund derer sich die Atome im Vergleich zu regulären Metallen noch weiter annähern können [1]. Der Erfolg des  $2\gamma$ -Modells ist nur auf die Existenz der beiden Bereiche und die geringe Energiedifferenz zwischen den Minima des LS- und des HS-Zustandes zurückzuführen. Durch thermische Anregung wird der LS-Zustand mit dem kleineren Volumen zunehmend besetzt und kompensiert dadurch die reguläre thermische Ausdehnung durch Phononen.

# 4

---

## Theoretische Grundlagen der Galvanotechnik

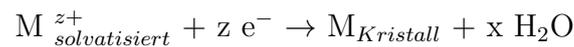
---

Die moderne Galvanotechnik hat eine Schlüsselrolle unter den Beschichtungsverfahren eingenommen. Grund dafür sind die ständig steigenden Anforderungen, die an die Beschaffenheit der Oberflächen von Werkstoffen gestellt werden. Die Elektrodeposition, d. h. die kathodische Metallabscheidung, besitzt den Vorteil, dass auf recht einfachem Weg durch Wahl der Prozessparameter Schichten mit definierten technologischen Eigenschaften hergestellt werden können. Desweiteren ist sie kostengünstig und auch auf komplex geformte Bauteile anwendbar. Nach der Gütegemeinschaft Galvanotechnik e. V. [60] wird die moderne Galvanotechnik und ihre Aufgaben wie folgt definiert: „Unter Galvanotechnik sind alle Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen und Nichtmetallen zu verstehen, die zur Herstellung metallischer Überzüge aus Elektrolytlösungen und Salzschnmelzen unter Ausnutzung eines Transportes von Ionen und Elektronen dienen. Die Schichteigenschaften werden dabei durch Vorbehandlung, Galvanisieren und Nachbehandlung definiert eingestellt.“

Die galvanische Metallabscheidung wird im Allgemeinen in drei Bereiche unterteilt [139]: dekorative Galvanotechnik, funktionelle Galvanotechnik und Galvanoformen/Elektroformung (vgl. Kap. 4.5). Die theoretische, methodische Grundlage für alle drei Bereiche bildet die kathodische Metallabscheidung, deren Anfänge bereits zu Beginn des 19. Jahrhunderts begründet wurden [14]. Die für die Elektrodeposition benötigten theoretischen Grundlagen und Gleichungen werden im folgenden Kapitel näher erläutert.

## 4.1 Die kathodische Metallabscheidung

Die Elektrodeposition bzw. kathodische Metallabscheidung stellt den Vorgang dar, bei dem eine metallische Schicht durch Elektrokristallisation solvatisierter Metall-Kationen aufgebaut wird.



Die solvatisierten Metall-Kationen wandern im Elektrolyten, getrieben durch Konvektion und Diffusion, zur Kathode. Dort werden sie durch Elektronenaufnahme an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt entladen und als elementarer Metallfilm auf der Kathode abgeschieden. Der exakte Mechanismus der Elektrokristallisation kann in sieben nacheinander ablaufende Schritte unterteilt werden [52]:

- (a) Diffusion solvatisierten Metallionen vom Bulk elektrolyten zur Kathode
- (b) Elektronentransfer
- (c) partielles oder totales Abstreifen der Solvathülle und Adatome-Bildung
- (d) Oberflächendiffusion der Adatome auf der Kathode
- (e) Nukleation und Bildung des kritischen Keims (Cluster)
- (f) Einbau weiterer Adatome ins Metallgitter
- (g) Ausbildung kristallographischer und morphologischer Eigenschaften der Metallschicht

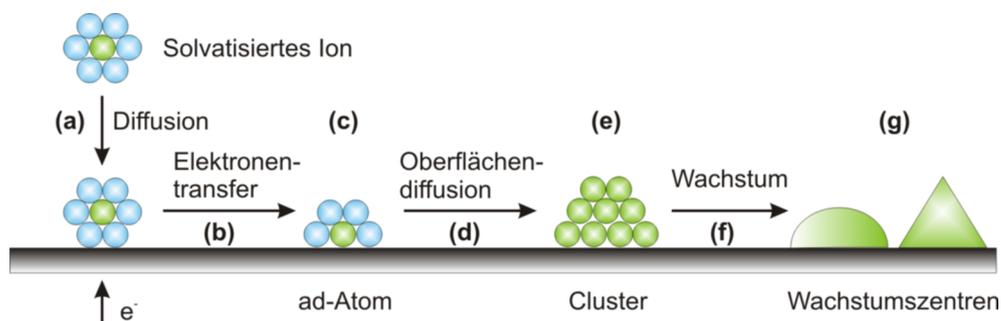


Abbildung 4.1: Teilschritte der kathodischen Metallabscheidung auf Fremdsubstraten [52].

Die Keimbildung kann entweder als zweidimensionale Keimbildung unter Ausbildung einer neuen Netzebene auf der Oberfläche eines Einkristalls oder

durch ein spiralförmiges Ausbreiten um den Durchstoßpunkt einer Stufenversetzung erfolgen [62]. Für das Keimwachstum, bei dem ein Metallion direkt aus dem Elektrolyten heraus an einer Wachstumsfront angelagert wird, kommen ebenfalls zwei Möglichkeiten in Betracht [62]. Entweder wird das Metallion an der äußeren Helmholtz-Schicht zu einem Adatom entladen und gelangt durch Oberflächendiffusion mittels „random walk“ zu einer Kante oder Stufe und wird in das Metallgitter eingebaut oder es wird direkt an einer Wachstumskante in das Metallgitter eingebaut, so dass der Schritt der Oberflächendiffusion entfällt.

Die in Abbildung 4.1 beschriebenen Teilschritte zeigen deutlich, dass die Abscheidengeschwindigkeit, die Keimbildung und das Keimwachstum die wichtigsten Schritte sind, die einen Einfluss auf die Kristallitgröße besitzen. Zur Erzeugung nanokristalliner Gefüge muss die Keimneubildung gegenüber dem Keimwachstum überwiegen. Zum einen trifft dies zu, wenn die Anzahl gebildeter Adatome weit größer als die Zahl der Wachstumskanten ist und Adatome daher eher auf andere Adatome als auf Wachstumskante treffen. Zum anderen führt auch eine verlangsamte oder durch Fremdatome (Inhibitoren) behinderte Oberflächendiffusion durch die stark verminderte Wahrscheinlichkeit zum Erreichen einer Wachstumskante, zu einer keimbildungsdominierten und damit feinkristallinen Abscheidung.

Damit es thermodynamisch zur Keimbildung kommt, muss der notwendige Energiebetrag in Form der Kristallisationsüberspannung  $\eta_K$  aufgebracht werden. Die Keimbildungsgeschwindigkeit  $v$  zeigt folgende Abhängigkeit von der Gesamtüberspannung  $|\eta|$  des Systems [62, 129, 167]:

$$v = k_1 \exp\left(-\frac{k_2}{|\eta|}\right) \quad (4.1)$$

$k_1$  ist eine Proportionalitätskonstante und  $k_2$  eine systemspezifische Konstante. Ein Anstieg der Gesamtüberspannung bewirkt eine Zunahme in der Keimbildungsgeschwindigkeit und führt somit zur Bildung vieler neuer Keime, wodurch ein sehr feinkristallines, im Idealfall nanokristallines Gefüge in der abgeschiedenen Metallschicht erzeugt wird.

## 4.2 Metallabscheidung bei unterschiedlichen Strom-Zeit-Verläufen

Elektrodeposition kann mit unterschiedlichen Strom-Zeit-Verläufen (Strom-Transienten) durchgeführt werden. Die Variation des Stroms bei der Abscheidung hat nicht nur Auswirkungen auf die Abscheidezeit und den apparativen

Aufwand, sondern beeinflusst meist maßgeblich das Gefüge sowie mechanische und physikalische Eigenschaften der Metalle. Abbildung 4.2 zeigt exemplarisch Strom-Transienten für die gebräuchteste Pulsform, den Rechteckpuls. Weitere Pulsformen sind beispielsweise Sinus- oder Dreieckpuls.

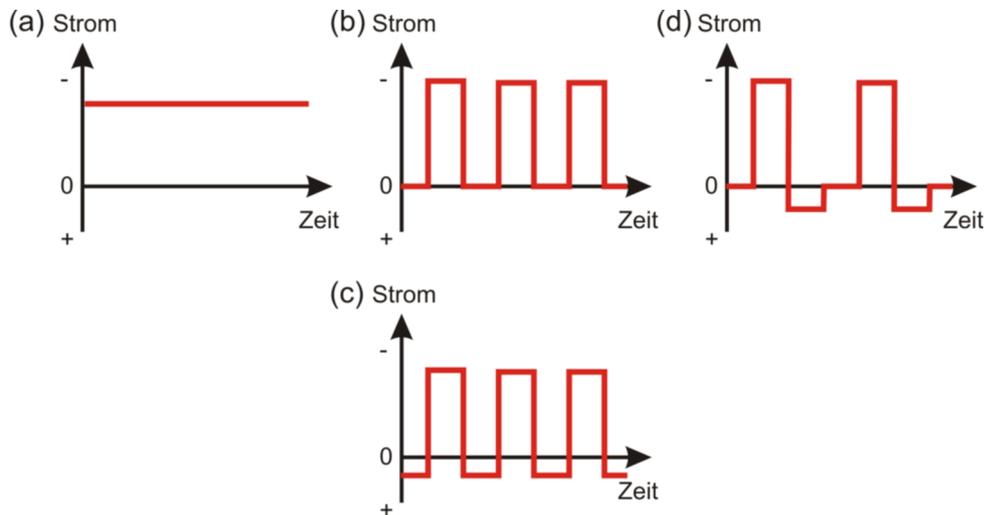


Abbildung 4.2: Strom-Transienten für Gleichstrom (a), Pulsstrom ohne Offset (b), Pulsstrom mit anodischem Offset (c), Umkehrpuls mit Kombination von Strompause und anodischem Offset (d).

### 4.2.1 Gepulste und Gleichstromabscheidung

Das am weitesten verbreitete Verfahren in der Galvanotechnik ist das Gleichstromverfahren (DC, direct current). Dabei liegt über die gesamte Abscheidedauer ein konstanter Strom an den Elektroden an. Das Verfahren bietet die geringsten Variationsmöglichkeiten in den Prozessparametern, da neben der Stromstärke nur noch Parameter, die den Elektrolyten betreffen variiert werden können. Dazu zählen die Elektrolytzusammensetzung, die Temperatur, der pH-Wert und die Badbewegung. Zur Herstellung nanokristalliner Metalle ist das Verfahren im Allgemeinen nicht anwendbar. Die dazu benötigte hohe kathodische Überspannung in Form der Konzentrationspolarisation (vgl. Gl. 4.1), kann nur über sehr hohe Stromstärken erreicht werden. Dies führt bei wässrigen Elektrolyten zu deren Zersetzung. Um mittels Gleichstromverfahren dennoch nanokristalline Metalle herzustellen, müssen dem Elektrolyten Inhibitoren oder Komplexbildner zugesetzt werden, die die Oberflächendiffusion der Adatome behindern oder durch Komplexbildung die Konzentration der zur Reduktion zur Verfügung stehenden Metallionen verringern und dadurch eine Konzentrationspolarisation bewirken [46, 120]. Ein weiteres Verfahren, mit dem es möglich ist aus additiv- und kom-

plexbildnerfreien Elektrolyten nanokristalline Elektrodeposite herzustellen, ist die Beschichtung offenporiger Metallschäume [86, 87]. Hier wird die Konzentrationsüberspannung durch die dreidimensionale Abscheidung in den Poren der Metallschäume erreicht.

Bei der gepulsten Elektrodeposition (PED, pulsed electrodeposition) wird der Strom zeitlich periodisch während der Abscheidung moduliert. Das Verfahren geht auf De la Rive [133] zurück, der bereits 1837 erkannte, dass so hergestellte Metalle besondere Eigenschaften gegenüber Gleichstromdepositen aufwiesen. Am gebräuchlichsten ist der in Abbildung 4.3 skizzierte Stromverlauf eines periodischen Rechteckpulses. Die charakteristischen Größen sind die Pulsdauer  $t_{on}$ , die Pulspause  $t_{off}$ , die Amplitudenstromstärke  $I_P$  und die mittlere Stromstärke  $I_m$ . Weitere von diesen Größen abhängige Größen sind die Periodendauer ( $t_p = t_{on} + t_{off}$ ) und die Pulsfrequenz  $f$  ( $f = 1/t_p$ ). Die mittlere Stromstärke (vgl. Gl. 4.2) ist ein Maß für

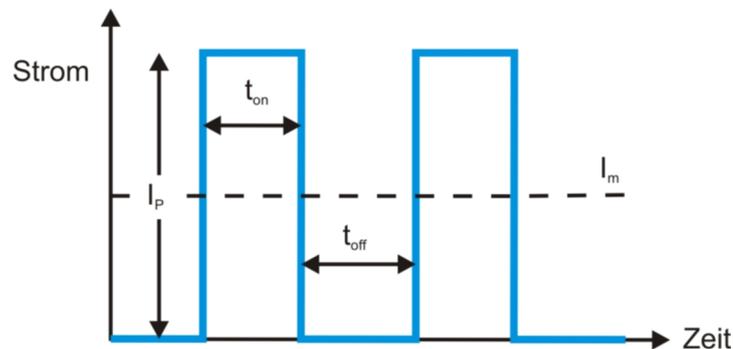


Abbildung 4.3: Definition der Pulsparameter von Rechteckpulsen.

die Abscheidengeschwindigkeit. Bei der mittleren Stromstärke fließt während der Abscheidung die gleiche Ladung wie bei einer Gleichstromabscheidung. Der Tastgrad ist der Proportionalitätsfaktor zwischen mittlerer und Pulsstromstärke und entspricht dem Verhältnis der Pulsdauer zur Periodendauer.

$$I_m = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} I_P \quad (4.2)$$

Zur Bestimmung der Masse  $m$  einer galvanisch abgeschiedenen Metallschicht wird das Faradaysche Gesetz benutzt ( $M$ : Molmasse,  $t$ : Abscheidezeit,  $I_m$ : geflossener Strom,  $z$ : Anzahl der bei der Elektrolyse übertragenen Elektronen,  $F$ : Faraday-Konstante).

$$m = \frac{M I_m t}{z F} \quad (4.3)$$

Da aufgrund von kathodischen Nebenreaktionen, wie der Wasserstoffentwicklung, in der Regel nicht der gesamte Strom zur Metallreduktion genutzt wird, ist die tatsächlich abgeschiedene Metallmenge immer geringer als die theoretisch über das Faradaysche Gesetz berechnete Masse. Das Verhältnis aus der tatsächlich abgeschiedenen Metallmenge  $m_{real}$  zur theoretisch abgeschiedenen Metallmenge  $m_{theo}$  wird als kathodische Stromausbeute  $A$  bezeichnet.

Ein weiterer Faktor, der sich negativ auf die kathodische Stromausbeute auswirkt ist die Stofftransportlimitierung. Durch den elektrochemischen Umsatz bei der Elektrodeposition verarmt der Elektrolyt in einem dünnen Film direkt vor der Kathode stark an Metallionen. Als Reaktion auf diesen limitierten Stofftransport bilden sich im Falle des Gleichstromverfahrens eine und beim Pulsstromverfahren zwei Diffusionsschichten aus (vgl. Abb. 4.4).

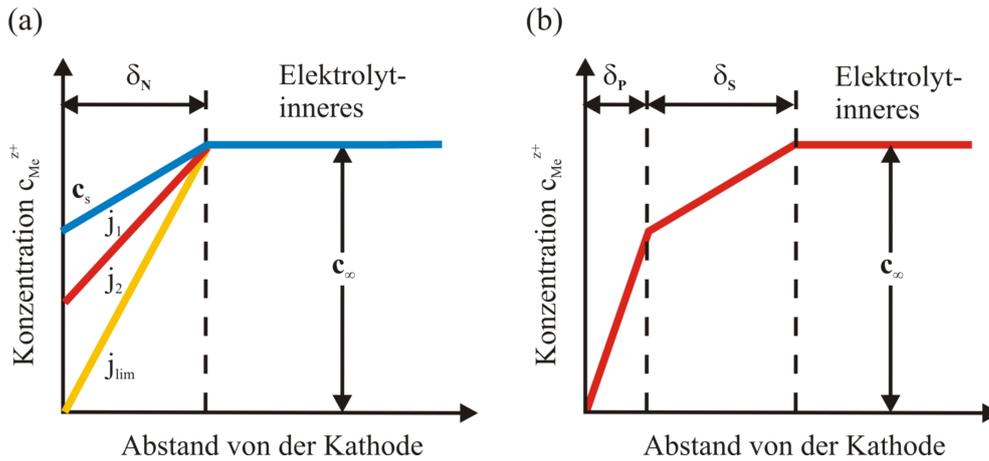


Abbildung 4.4: Ausbildung der kathodischen Diffusionsschicht einer DC-Abscheidung und stationäres Konzentrationsprofil für unterschiedliche Stromdichten ( $j_1 < j_2$ ;  $j_{lim}$  = Grenzstromdichte) (a) sowie Diffusionsschicht einer PED-Abscheidung (b).

Zur Aufrechterhaltung der Abscheidung müssen Metallionen durch Konvektion, Diffusion und Migration aus dem Innern des Elektrolyten, wo die konstante Konzentration  $c_\infty$  vorliegt, zur stationären Diffusionsschicht  $\delta_S$  vor der Kathode transportiert werden. Die stationäre Diffusionsschicht bildet sich beim Pulsstromverfahren analog zur Nernstschen Diffusionsschicht  $\delta_N$  des Gleichstromverfahrens durch Reduktion der Metallionen an der Kathode aus. Bei fortschreitender Abscheidung breitet sich die stationäre Diffusionsschicht in das Elektrolytinnere aus, bis die Verarmung durch den elektrochemischen Umsatz und die Nachlieferung der Metallionen im Gleichgewicht stehen. Beim Pulsstromverfahren kommt es an der Grenzfläche zur Kathode zusätzlich zur Bildung einer pulsierenden Diffusionsschicht  $\delta_P$ , in der die Konzentration mit der Pulsfrequenz pulsiert und zur Kathode hin stark abfällt. Die treibende Kraft für den Transport der Metallionen aus dem Innern des Elektrolyten zur Kathode ist der Konzentrationsgradient. Das Konzentrationsprofil in der stationären Diffusionsschicht  $\delta_S$  bzw. Nernstschen Diffusionsschicht  $\delta_N$  wird durch das 1. Ficksche Gesetz mit der Nernstschen Approximation als lineares Konzentrationsprofil angenähert [62, 75, 162].

$$N = D \frac{dc}{dx} = D \frac{c_\infty - c_s}{\delta_N} = k(c_\infty - c_s) \quad (4.4)$$

$N$  steht dabei für den Diffusionsfluss,  $D$  ist der Diffusionskoeffizient und  $k$  der Stoffübergangskoeffizient. Die Stromdichte  $j$  ist unter der Annahme einer Stromausbeute von 100% proportional zum Diffusionsfluss.

$$j = nFN \quad (4.5)$$

Hierin entspricht  $n$  der Wertigkeit der Metallkationen. Durch Einsetzen von Gleichung 4.4 in das Ficksche Gesetz (Gl. 4.5) ergibt sich für die Stromdichte:

$$j = \frac{nFD(c_\infty - c_s)}{\delta_N} \quad (4.6)$$

Der Strom ist proportional zur Steigung der Konzentrationslinie  $(c_\infty - c_s)/\delta_N$  in Abbildung 4.4 (a). Die Dicke der Diffusionsschicht ist abhängig von der Elektrolysedauer und den Diffusionskoeffizienten. Die angelegte Stromdichte hat keinen Einfluss auf die Dicke der Diffusionsschicht, mit zunehmender Stromdichte fällt aber das Konzentrationsprofil der Metallionen in der Diffusionsschicht immer steiler ab, bis bei der Diffusionsgrenzstromdichte  $j_{lim}$  die Konzentration  $c_s$  der Metallionen an der Kathodenoberfläche gerade null wird (vgl. Abb. 4.4). Der Diffusionsgrenzstrom stellt die maximale Abscheidegeschwindigkeit eines Metallions aus einem gegebenen Elektrolyten bei konstanten hydrodynamischen Bedingungen dar. Er errechnet sich durch den Grenzwert für  $c_s \rightarrow 0$  aus Gleichung 4.6:

$$j_{lim} = \frac{nFDc_\infty}{\delta_N} \quad (4.7)$$

Durch die Möglichkeit drei Stromparameter frei zu wählen (vgl. Tab. 4.1) ergeben sich bei der Pulsstromabscheidung mehr Möglichkeiten das Gefüge der Abscheidung zu beeinflussen. Bei Wahl kurzer  $t_{on}$ -Zeiten können sehr hohe Amplitudenstromdichten verwendet werden, ohne dass es zu einer Zersetzung des Elektrolyten und der damit verbundenen Wasserstoffentwicklung kommt [15]. Es können bis zu 10 000 mal höhere Stromdichten als bei der Gleichstromabscheidung verwendet werden [120]. Die hohen Amplitudenströme führen bei moderaten mittleren Stromdichten zu einem starken Anstieg der Adatomkonzentration und dadurch der Keimbildungsgeschwindigkeit. Neben der stark gestiegenen Keimbildungsgeschwindigkeit ist eine niedrige Keimwachstumsgeschwindigkeit Voraussetzung für die Abscheidung nanokristalliner Materialien [128, 129, 130]. Die Inhibition des Keimwachstums kann durch den Zusatz organischer Additive erfolgen [117, 118]. Bei geeigneter Wahl des Stromprofils kann deren Zugabe minimiert werden. Die Haupteinflussparameter auf die Kristallitgröße bei der gepulsten Elektrodeposition sind die Pulsstromdichte und die Pulsdauer.

## 4.2.2 Pulse Reverse Plating

Das Pulse Reverse Plating (PRP) oder Umkehrpulsverfahren ist eine bipolare Abwandlung des Pulsstromverfahrens, so dass neben kathodischen auch anodische Strompulse angewendet werden. Ein typisches Stromprofil ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Ein Umkehrpuls besteht aus einem kathodischen und einem anodischen Puls sowie meist noch aus einer Pulspause  $t_{off}$ .  $I_{P,K}$  und  $I_{P,A}$  stehen für die kathodische bzw. anodische Pulsstromstärke,  $t_{on,K}$  und  $t_{on,A}$  für die kathodische und anodische Stromdauer und  $C_K$  bzw.  $C_A$  für die während des kathodischen bzw. anodischen Pulses geflossene Ladung.

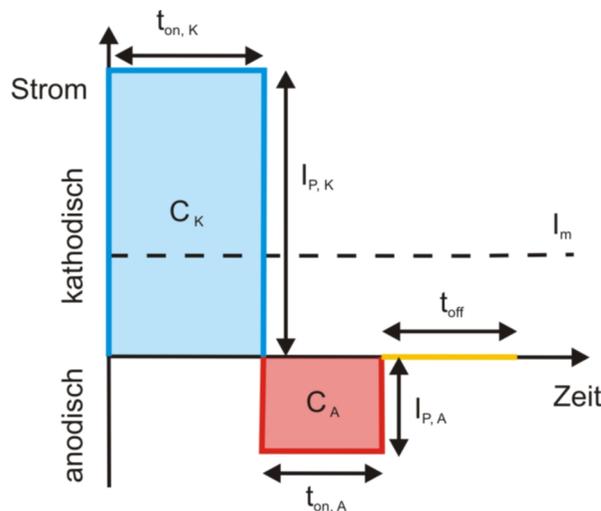


Abbildung 4.5: Definition der Pulsparameter von Umkehrpulsen.

Analog zum PED-Verfahren kommt es beim PRP-Verfahren zur Ausbildung einer stationären und einer pulsierenden Diffusionsschicht (vgl. Abb. 4.4 (b)). Da während des Umkehrpulses ein Teil des bereits an der Kathode abgeschiedenen Metalls wieder aufgelöst wird, reduziert sich beim PRP-Verfahren die Dicke der Diffusionsschicht.

Vorteile des Umkehrpulsverfahrens sind eine verminderte Wasserstoffverprödung, die Verringerung von Oberflächenunebenheiten und die thermische Stabilisierung der Nanostruktur. Die Mitabscheidung von Wasserstoff kann durch Anwendung eines kurzen, hohen, anodischen Strompulses im Anschluss an einen kathodischen Puls reduziert werden. Durch den anodischen Puls wird der abgeschiedene Wasserstoff wieder oxidiert, bevor er in das Metallgitter eingebaut wird. Bereits im Metall gelöster Wasserstoff wird während des anodischen Pulses zur Kathodenoberfläche gezogen und desorbiert in den Elektrolyten.

Das PRP-Verfahren kann auch genutzt werden, um das an Spitzen, Ecken und Kanten auftretende verstärkte Wachstum (vgl. Abb. 4.19) zu nivellieren. Die aufgrund der Stromspitzen im kathodischen Puls gebildeten Knos-

pen und Dentrite werden bei anodisch oxidierbaren Metallen wie Kupfer und Nickel durch die anodischen Stromspitzen des Umkehrpulses wieder abgetragen, während an den ebenen Flächen und v. a. in den Senken nur geringe Auflösegeschwindigkeiten vorliegen.

Nachteilig an Nanowerkstoffen ist ihre meist geringe thermische Stabilität (vgl. Kap. 2.1.2). Mit Hilfe des Umkehrpulsverfahrens können gezielt Oxide in den Korngrenzen erzeugt werden, die zu einer thermischen Stabilisierung der Nanostruktur führen [119]. Der zugrundeliegende Mechanismus ist in Abbildung 4.6 am Beispiel des PRP-Verfahrens von Nickel dargestellt.

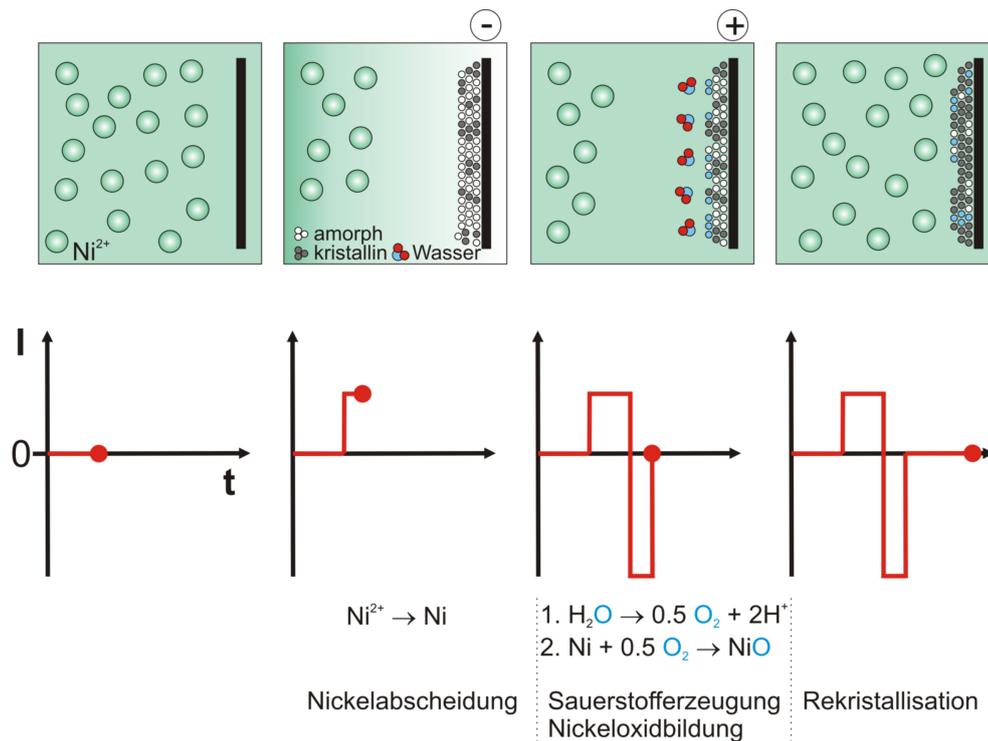


Abbildung 4.6: Teilschritte der thermischen Stabilisierung mittels Umkehrpuls an Beispiel der Elektrodeposition von Nickel [119].

Während der Pulspause diffundieren die Nickelionen zur Kathode. Bei Anschalten des kathodischen Pulses scheidet sich das Metall nanokristallin, d. h. mit einem hohen Anteil an amorpher Phase, auf der Kathode ab und der Elektrolyt verarmt an Metallionen vor der Kathode. Bei der Umkehr des Pulses in den stark anodischen Bereich wird das im Elektrolyt befindliche Wasser vor der nun als Anode gepolten Elektrode zu elementarem Sauerstoff oxidiert. Dieser reagiert mit dem bereits abgeschiedenen, amorphen Nickel der Korngrenzen zu Nickeloxid. In der anschließenden Pulspause rekristallisiert das Gefüge und Metallionen aus dem Bulk-Elektrolyten diffundieren zur Kathode bevor erneut ein kathodischer Puls angelegt wird. Ein unerwünschter Nebeneffekt der thermischen Stabilisierung der Korngrenzen durch den Einbau von Oxiden ist die Versprödung der Materialien.

Unter „Grain Boundary Engineering“ (GBE) versteht man die gezielte Einstellung physikalischer, chemischer und mechanischer Eigenschaften von

Tabelle 4.1: Frei wählbare Parameter und mittlere Stromstärke für unterschiedliche Stromformen [88].

| Stromform                 | wählbare Parameter | mittlere Stromstärke  |
|---------------------------|--------------------|---|
| Gleichstrom               | 1                  | $I_m = I_{DC}$  |
| Rechteckpulse             | 3                  | $I_m = I_P \frac{t_{on}}{t_{on}+t_{off}}$   |
| überlagerte Rechteckpulse | 4                  | $I_m = I_P \frac{t_{on}}{t_{on}+t_{off}} + I_{DC}$                                    |
| Umkehrpulse               | 5                  | $I_m = I_P \frac{I_{P,K} t_{on,K} - I_{P,A} t_{on,A}}{t_{on,K} + t_{on,A} + t_{off}}$ |

Bulkmaterialien durch die gezielte Manipulation der Korngrenzen [123]. Da durch geeignete Wahl der Pulsparameter die Korngröße von Elektrodepositen eingestellt werden kann, sind auch das PED- und das PRP-Verfahren, Methoden des GBE.

Das PRP-Verfahren stellt das Elektrodepositionsverfahren mit der breitesten Palette frei wählbarer Stromparameter dar und zeigt daher die größten Auswirkungen auf die Eigenschaften so hergestellter Materialien. Tabelle 4.1 fasst die Verfahren nach der Stromform, die Anzahl der frei wählbaren Stromparameter und die sich ergebende mittlere Stromstärke nochmals zusammen.

### 4.3 Elektrokristallisation und Inhibition

Die Elektrokristallisation beschreibt den Aufbau einer metallischen Schicht aus dem ionischen Zustand. Der exakte Verlauf ist meist nicht so einfach wie er in Abbildung 4.1 dargestellt ist. Tatsächlich verläuft die Elektrokristallisation über drei Teilschritte: (1) Stofftransport im Elektrolyten, (2) Durchtritt durch die Phasengrenze und (3) Einordnung in das Gitter (vgl. Tabelle 4.2). Eingriffe in einen oder mehrere dieser drei Teilschritte bewirken eine Gefügeveränderung im abzuscheidenden Metall und führen somit zu veränderten mechanischen Eigenschaften. Inhibition beschreibt die Verringerung der Geschwindigkeit der Teilschritte der Elektrokristallisation durch stoffliche Eingriffe [40]. Kommt es beispielsweise durch Kolloide, Suspensionen oder diaphragmenartige Barrieren zu einer Inhibition des Stofftransportes im elektrodennahen Elektrolytfilm, d. h. in der Nernstschen Diffusionsschicht, wird von Elektrolytfilminhibition gesprochen. Tritt eine sorptive Belegung der Elektrodenoberfläche auf, spricht man von Oberflächeninhibition. Ohne wirksame Oberflächeninhibitoren wachsen die Körner bei geringen Überspannungen, ohne dass es zur Keimneubildung kommt. Die Adatome lagern sich durch Oberflächendiffusion an den Wachstumskanten an. Eine zunehmende Bedeckung der Oberfläche mit Inhibitormolekülen bewirkt einen

Tabelle 4.2: Teilschritte der Elektrokristallisation [40].

|                              | Stofftransport<br>im Elektrolyten                                   | Durchtritt durch die<br>Phasengrenze                | Einordnung in<br>das Gitter              |
|------------------------------|---|---|--|
| Teilschritte                 | $M_{aq}^{z+} \rightleftharpoons M_{aq(x-0)}^{z+}$                   | $M_{aq(x-0)}^{z+} + ze^- \rightleftharpoons M_{aq}$ | $M_{aq} \rightleftharpoons M_{Gitter}$   |
| Stationen                    | Elektrolytinneres<br>↓↑<br>Diffusionsschicht<br>↓↑<br>Doppelschicht | Doppelschicht<br>↓↑<br>Metalloberfläche             | Metalloberfläche<br>↓↑<br>Metallkristall |
| Inhibierungs-<br>möglichkeit | Elektrolytfilm-<br>inhibition                                       | Oberflächen-<br>inhibition                          | Oberflächen-<br>inhibition               |

zunehmenden Anstieg der Überspannung, so dass nach Gleichung 4.1 die zur Keimbildung benötigte Überspannung bei weitem überschritten wird. Dabei tritt durch die starke Belegung der Oberfläche mit Inhibitoren eine Verlangsamung der Oberflächendiffusion auf. Eine inhibierende Wirkung tritt nur auf, wenn die Reduktion der Metallionen und nicht die Chemie- oder Physisorption der Inhibitoren der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Primäre Inhibitoren sind Hemmstoffe, die unverändert in ihrer ursprünglichen chemischen Zusammensetzung auf die Teilschritte der Elektrokristallisation einwirken. Sekundäre Inhibitoren entstehen erst während der Abscheidung beispielsweise durch Reduktion, Oxidation oder durch eine pH-Änderung in der Diffusionsschicht. Eine große Bedeutung als sekundäre Inhibitoren besitzen Metallhydroxide, die durch Hydrolyse in der Diffusionsschicht gebildet werden.

Neben Fischers [40] Einteilung der Inhibition in Oberflächeninhibition und Elektrolytfilminhibition, unterscheidet Franklin [43] zwischen neun unterschiedlichen Mechanismen, wie sich Additive auf die Eigenschaften und das Gefüge von Metallabscheidungen auswirken können:

1. Dreck-Mechanismus (Blockieren der Oberfläche)
2. Änderung im Helmholtz-Potential
3. Komplexbildung und induzierte Adsorption oder beschleunigter Ladungsaustausch durch Bildung von Ionenbrücken
4. Ionenpaarung

5. Änderung der Grenzflächenspannung & Filmbildung auf der Elektrode
6. Wasserstoffentwicklungseffekte
7. Wasserstoffabsorption
8. anormale Codeposition
9. Einwirkung auf Intermediate

Dies verdeutlicht, die oftmals komplexe Wirkung von Additiven auf die unterschiedlichsten Eigenschaften der Metallabscheidungen und zeigt, warum die Elektrolytentwicklung bei der Verwendung von Additiven auch heute noch rein empirisch nach der „trial-and-error“-Methode erfolgt.

### 4.3.1 Inhibierung und Elektrokristallisation von Nickel

Bei Nickel kommt es meist zu einer sekundären Inhibition über eine Reduktion mit einer chemischen Änderung der reduzierten Komponente (vgl. Abb. 4.7) [39]. Der redoxaktive Inhibitor  $S_{1,solv.}$  wird zur Phasengrenze transportiert und desolvatisiert. Gleichzeitig verdrängt er schwächere Adsorptive und nimmt eine Partiaalladung  $\lambda_1 e^-$  auf. Das gebildete Zwischenprodukt  $S_{1,ad.}^*$  wird über kovalente Kräfte an die Nickeloberfläche gebunden und reagiert mit der Substanz  $S_x$ , bei der es sich beispielsweise um Hydronium- oder Hydroxid-Ionen handeln kann. Durch die Aufnahme der Partiaalladung  $\lambda_2 e^-$  wird  $S_{1,ad.}^*$  in den aktivierten sekundären Inhibitor  $S_{2,ad.}^*$  überführt. Nach Aufnahme einer dritten Partiaalladung  $\lambda_3 e^-$  wandelt sich  $S_{2,ad.}^*$  in den reinen sekundären Inhibitor  $S_2$  um. Dieser wird entweder in die wachsende Metallschicht miteingebaut oder desorbiert von der Grenzfläche, wird solvatisiert und geht in den Elektrolyten über. Die aktivierten, adsorbierten Intermediate  $S_{1,ad.}^*$  und  $S_{2,ad.}^*$  können ebenfalls in das Metallgitter eingebaut werden. Amblard zeigte, dass Inhibition bei der Elektrokristallisation von Nickel eine entscheidende Rolle für die Ausbildung einer Textur spielt [4, 6, 7].

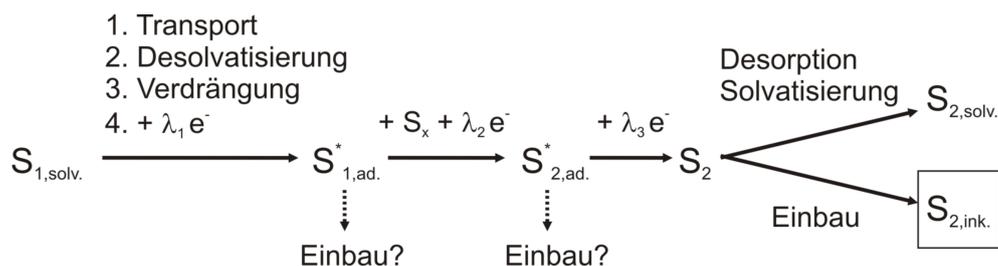


Abbildung 4.7: Oberflächeninhibition im Falle von Nickel [39].

Nach Amblard tritt die Inhibierung durch an der Kathode, aufgrund der Mitabscheidung von Wasserstoff, gebildete Spezies auf, die selektiv auf bestimmte Wachstumsrichtungen wirken. Die hohe Oberflächenenergie von Nickel ist dafür verantwortlich, dass fast jegliche Art chemischer Spezies, die sich in der Nähe der Grenzfläche Elektrolyt/Kathode befinden, adsorbieren. Mögliche chemisorbierbare Spezies sind:  $H^+$ ,  $OH^-$ , adsorbierte Metallionen, Anionen, Additive, usw. So kommt es selbst in additivfreien Elektrolyten durch Variation des pH-Wertes und des Potentials bzw. der Stromdichte zu Inhibitionseffekten, die zur Ausbildung einer bevorzugten Textur führen. Nach Amblard kommt es zur Ausbildung von fünf Texturbereichen (vgl. Abb. 4.8). Der freie, nicht inhibierte Wachstumsmodus führt zu einer (100)-Textur. Verantwortlich für die anderen Vorzugsorientierungen sind zum einen das aufgrund der Reduktion von Wasser im Elektrolytfilm der Diffusionsschicht

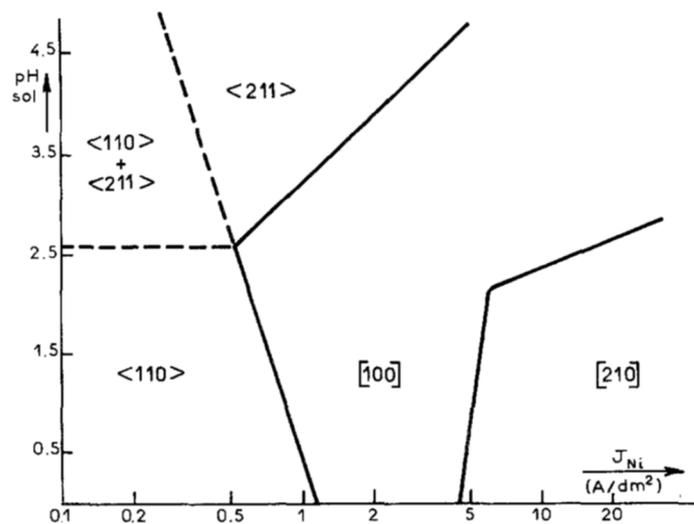


Abbildung 4.8: Stabilität unterschiedlicher Fasertexturen von Watts-Nickel in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Stromdichte [4].

gebildete  $Ni(OH)_2$ , das bei pH-Werten größer 5 immer stärker die (211)-Richtung begünstigt und zum andern die bei niedrigen pH-Werten verstärkt auftretende Wasserstoffmitabscheidung. Der adsorbierte Wasserstoff stabilisiert die (110)-Orientierung, gasförmiger Wasserstoff die (210)-Orientierung und behindert die (100)-Orientierung.

Einen starken Einfluss auf die Elektrokristallisation üben Additive aus. Sie können das Metallwachstum während des Abscheidungsprozesses als auch die Struktur bzw. Textur der Metallniederschläge beeinflussen. Potentielle Vorteile bei der Verwendung von Additiven sind: Glanzbildung, Kornfeinung, verminderte Knospenbildung, Vergrößerung des Stromdichtebereichs, Einbnung, Porenverhütung, Spannungsverminderung, Änderung der mechanischen und physikalischen Eigenschaften. Additive wirken meist durch Adsorption an Flächen mit hoher Oberflächenenergie. Ihre genaue Funktion und der genaue Mechanismus ist bis heute nicht geklärt. Die Wirkung auf

die Abscheidung muss, in Versuchen nach der „trial-and-error“-Methode erforscht werden. Additive sind jedoch meist unverzichtbar für die erfolgreiche Elektrodeposition. Zur Gruppe der Additive zählen organische, metallische, ionische, nichtionische Verbindungen und Kolloide.

### 4.3.2 Einfluss organischer Additive bzw. Inhibitoren auf die Nickelabscheidung

Der Wirkmechanismus organischer Additive wird oft durch deren bevorzugte Adsorption auf aktiven Oberflächen der Nickelkristalle beschrieben. Tatsächlich wirken Additive bei der Nickelabscheidung meist nicht direkt auf die Nickelabscheidung, sondern beeinflussen die Konkurrenz zwischen der Reduktion von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{H}^+$  [4, 5, 6]. Langsam reagierende Additive wie Sulfonate behindern die Wasserstoffmitabscheidung stärker als die Reduktion der Nickelionen. Analog zur Inhibition in additivfreien Elektrolyten wird eine (100)-Vorzugsorientierung bei niedrigen inneren Spannungen erhalten. Schnell reagierende Additive begünstigen die Reduktion der Protonen und damit die Bildung von  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  im Elektrolytfilm.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  stabilisiert wie zuvor die (211)- und (111)-Textur und bedingt starke innere Spannungen. Die meist verwendeten Additive bei der Elektrodeposition von Nickel sind Butindiol und die Natriumsalze von Saccharin bzw. Naphthalintrisulfonsäure. Butindiol ist ein Einebner. Mit zunehmender Konzentration wird die (211)-

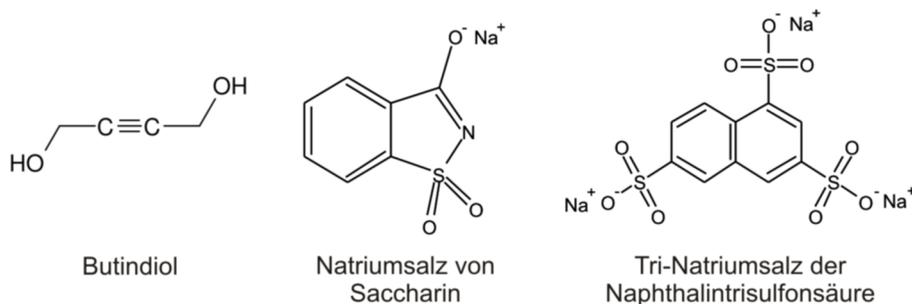


Abbildung 4.9: Strukturformeln der meist verwendeten Additive der elektrochemischen Vernickelung.

Vorzugsorientierung durch eine (111)-Textur ersetzt. Bedingt durch die katalytische Hydrierung der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung verschiebt Butindiol die Abscheidung zu Gunsten der Wasserstoffentwicklung, wodurch es zu einem starken pH-Anstieg kommt. Die Vorzugsorientierung resultiert daher durch den diol-induzierten erhöhten Wasserstoffumsatz an der Kathode und die  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Bildung im elektrodennahen Elektrolytfilm. Butindiol erzeugt starke Zugspannungen.

Saccharin stabilisiert die (100)-Richtung bzw. bei hohen Konzentrationen und hohen Stromdichten die (111)-Orientierung. Nach der Adsorption von

Saccharin an der Kathode wird die C-S-Bindung durch Hydrogenolyse gespalten [18]. Es folgt die Desorption des aromatischen Rings und Einbau von Schwefel entlang der (111)-Richtung [90]. Dieser langsam verlaufende Mechanismus unterdrückt die Mitabscheidung von Wasserstoff, da mit Saccharin bedeckte Kristallflächen nicht mehr für die Reduktion von Protonen zur Verfügung stehen. Der pH-Wert steigt nur noch langsam an. Durch den verstärkten Verbrauch an kathodischem Wasserstoff wird die (211)-Textur zu Gunsten einer (111)-Vorzugsorientierung abgebaut [4]. Saccharin erzeugt Druckspannungen.

Die wichtigsten Zersetzungsprodukte von Saccharin sind o-Toluolsulfonamid und Benzamid. Abbildung 4.10 zeigt, wie mit zunehmender Abscheidung Saccharin verbraucht wird und die Konzentration der Zersetzungsprodukte ansteigt. Mit dem Anstieg der Zersetzungsprodukte nehmen die Zugspannungen aufgrund der Abnahme der Saccharinkonzentration und der Spannungserzeugung durch die Zersetzungsprodukte immer stärker zu. Die

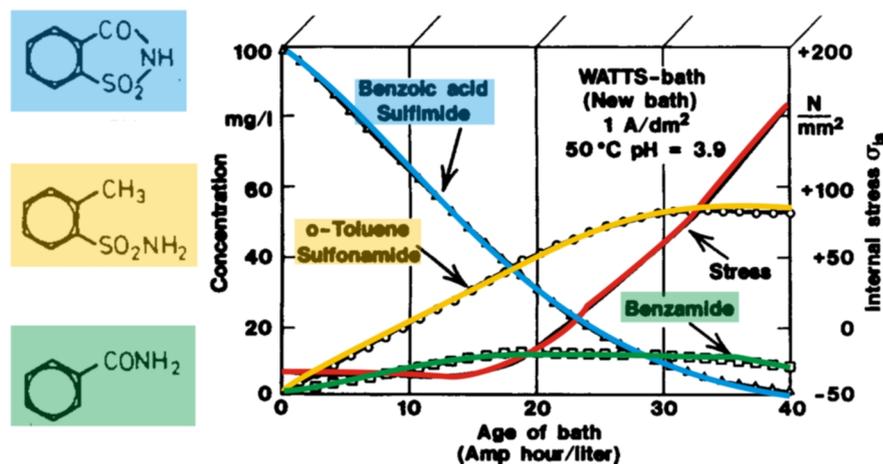


Abbildung 4.10: Zersetzung von Benzoessäuresulfimid (Saccharin) bei der Elektrodeposition und Einfluss auf die inneren Spannungen [30].

Wirkung von Naphthalintrisulfonsäure ist analog zu der von Saccharin. Ein großes Problem bei der Verwendung von Additiven ist neben deren Zersetzung der teilweise Einbau in den Metallniederschlag. Die Stromdichte spielt eine entscheidende Rolle. Bei niedrigen Stromdichten können viele organische Moleküle an der Nickeloberfläche adsorbieren, so dass auch viel Organik in die Abscheidung eingebaut wird. Bei höheren Stromdichten dominiert die Neubildung an reaktiver Nickeloberfläche und es kommt immer wieder zur dynamischen Freisetzung adsorbierter Moleküle. Bei sehr hohen Stromdichten verläuft die Dehydratation im Vergleich zur Metallabscheidung langsam und der Einbau der Zersetzungsprodukte in die Abscheidung steigt. Der Gehalt an Schwefel bzw. Kohlenstoff in der Abscheidung als Funktion des Gehalts im Elektrolyten folgt einer Adsorptionsisotherme und beträgt etwa 0,006 – 0,2% für Schwefel und 0,02 – 0,1% für Kohlenstoff, d. h., ist die maximale Konzentration erreicht, führt eine weitere Zunahme der Additiv-

konzentration im Elektrolyten nicht zu weiterem Einbau von Schwefel in die Abscheidung [19]. Ein Problem, das sich durch den Schwefeleinbau ergibt, ist die Versprödung v. a. bei Temperaturen über 200 °C [174]. Der Schwefel reagiert mit Nickel unter Verbindungsbildung (NiS, Ni<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>). Diese Verbindungen segregieren auf den Korngrenzen und verringern die Kohäsion der Körner untereinander [19, 139]. Für Hochtemperaturanwendungen können schwefelhaltige Additive daher nicht verwendet werden. Desweiteren bedingt der Einbau von Schwefel einen Wechsel im Vorzeichen der inneren Spannungen. Die für Nickel typischen Zugspannungen werden immer mehr abgebaut und es kommt zur Entstehung von Druckspannungen. Die Ursache hierfür ist der Einbau von Sulfid und anderer Anionen, die größer als das Nickelatom sind und aufgrund ihres größeren Platzbedarfes den Netzebenenabstand zwischen den sie umgebenden Nickelatomen im Metallgitter verringern.

Durch die Verwendung von Additiven können die Elektrolyte nicht mehr kontinuierlich verwendet werden. Bedingt durch die Anreicherung von Zersetzungsprodukten und den Einbau der Additive in die wachsende Metallschicht werden immer größere Additivmengen zur Aufrechterhaltung der mechanischen Eigenschaften benötigt. Da sich die Zersetzungsprodukte meist ebenfalls auf die Eigenschaften auswirken, müssen sie diskontinuierlich durch eine Aktivkohlefiltration entfernt werden, nach der alle Badadditive erneut zugegeben werden müssen, da auch sie durch die Aktivkohlefiltration komplett entfernt werden. Die Eigenschaften der Nickelniederschläge variieren durch die intervallmäßige Zugabe der Additive sägezahnartig über den Querschnitt [174]. Der einzige Vorteil organischer Additive ist ihre große Wirkung auf die Korngröße bei vergleichsweise geringen Konzentrationen. Die Verwendung organischer Additive birgt jedoch zahlreiche Nachteile:

- Versprödung der Niederschläge bei Temperaturen über 200 °C
- aufwendige analytische Bestimmung; für unterschiedliche Additive müssen jeweils eigene Analyseverfahren angewendet werden
- Zersetzungsprodukte wirken sich ebenfalls auf die Abscheidung aus

### **4.3.3 Einfluss anorganischer Additive auf die Metallabscheidung von Nickel**

Anorganische Additive sind Metallsalze. Diese können sich entweder auf den eigentlichen Abscheidungsprozess auswirken und so die Eigenschaften der metallischen Abscheidung beeinflussen oder durch Legierungsbildung sich direkt auf die Eigenschaften auswirken. Der Fall der Legierungsbildung wird in Kapitel 4.4 behandelt.

Anorganische Additive besitzen eine Vielzahl an Vorteilen gegenüber organischen Additiven:

- einfache Überwachung der Metallgehalte mit einer einzigen Analyse-methode (vgl. ICP-OES, Kap. 6.2)
- bilden keine Zersetzungsprodukte
- keine Versprödung bei höheren Temperaturen

Nachteilig sind die geringe Auswirkung auf die Korngröße, Auswirkungen auf die Abscheidopotentiale und den pH-Wert sowie eine Legierungsbildung. Die Legierungsbildung wird als Nachteil angesehen, da sie eine extreme Kontrolle der Abscheidebedingungen und eine sehr aufwendige Prozessentwicklung bedingt. Auf komplexen Geometrien ist aufgrund unterschiedlicher Strom-dichten meist eine homogene Zusammensetzung auch nicht erreichbar.

Anorganische Additive, die zu keiner Legierungsbildung führen, sind Leitsalze wie  $\text{MgCl}_2$  und Salze anderer Metalle, die nicht aus wässrigen Lösungen abgeschieden werden können. In der Literatur ist nur wenig über solche Additive bekannt. Im folgenden wird der Einfluss von  $\text{MgCl}_2$  auf die Abscheidung von Nickel erklärt. Allgemein sind die Eigenschaften von Elektrolytnickel von der Natur und der Konzentration der Leitsalze abhängig. Leitsalze erhöhen die Leitfähigkeit des Elektrolyten, verbessern dadurch die Streufähigkeit und verringern Knospenbildung sowie Rauigkeiten. Nach Makar'eva [108] erhöht die Zugabe von  $\text{MgCl}_2$  zusätzlich die Härte und den Glanz der Abscheidung. Der Effekt macht sich erst bei relativ hohen Konzentrationen von 4 mol/L bemerkbar und ist unabhängig von der Wahl des Gegenions. Die Zugabe von Magnesium erniedrigt, ohne dass es zur Codeposition von Magnesium mit Nickel kommt, die kathodische Stromausbeute und vermindert die kathodische Polarisation, so dass das Abscheidopotential von Nickel edler (positiver) und die Abscheidung erleichtert wird. Magnesium wirkt als Elektrolytfilminhibitor. Es erhöht nicht nur die Dichte und die Viskosität des Elektrolyten, sondern wirkt sich durch Bildung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in der Diffusionsschicht auf die Antransportgeschwindigkeiten der Protonen und Nickelionen aus [45]. Der gleiche Wirkmechanismus muss auch für andere metallische Additive gelten, die aktiv in die Elektrokristallisation eingreifen.

#### 4.3.4 Einfluss von Prozessparametern auf das Gefüge

Nicht nur durch Inhibitoren, sondern auch durch Änderung der Prozessparameter wie der Stromdichte kann aktiv in die Teilschritte der Elektrokristallisation eingegriffen werden. Dies führt zu starken Veränderungen der Gefügestruktur, speziell der Korngröße. Abbildung 4.11 zeigt das Gefüge

bei DC- und bei PED-Abscheidung. Die DC-Abscheidung zeigt einen Strukturübergang von einer feinkörnigen, epitaktischen zu einer grobkörnigeren, kolumnaren Struktur. Dies ist durch einen Wechsel von einer keimbildungsdominierten zu einer wachstumsdominierten Abscheidung zu erklären. Im Falle der PED-Abscheidung wird über den gesamten Querschnitt ein nanokristallines Gefüge erhalten. Die Elektrokristallisation bleibt von Beginn an keimbildungsdominiert. Verantwortlich hierfür ist, wie bei der Inhibition, die Überspannung. Niedrige Überspannungen und hohe Oberflächendiffusionsraten der Adatome begünstigen das Kornwachstum. Analog zu Gleichung 4.1 begünstigen hohe Überspannungen bei gleichzeitig niedriger Tendenz zur Oberflächendiffusion die Keimneubildung und somit die Ausbildung eines nanokristallinen Gefüges. Beim PED-Verfahren werden die hohen Überspannungen dadurch erreicht, dass viel höhere Pulsströme verwendet werden können als mittlere Ströme bei der DC-Abscheidung.

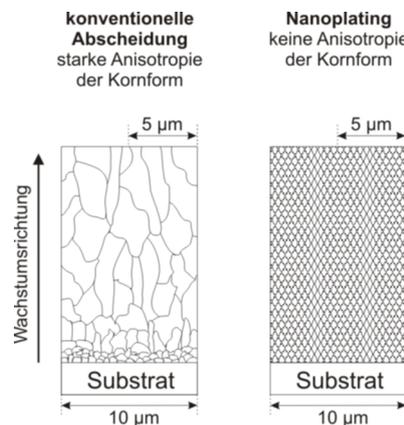


Abbildung 4.11: Schematische Querschnitte der Gefügestruktur von Abscheidungen mittels DC (links) und PED (rechts) [95].

## 4.4 Galvanische Legierungsabscheidung

Reinmetalle sind nicht immer in der Lage die an sie gestellten Materialanforderungen zu erfüllen. Neben der Herstellung von Verbundwerkstoffen, durch Beschichtung von Vollmaterialien kann auch durch die Verwendung von Legierungen dem Anforderungsprofil Rechnung getragen werden. Abgesehen von den schmelz- und pulvermetallurgischen Verfahren ist es auch auf elektrochemischem Wege möglich, Legierungen herzustellen. Die galvanische Legierungsabscheidung, auch Codeposition genannt, bietet den Vorteil, dass bei den relativ moderaten Abscheidetemperaturen Legierungen erzeugt werden können, die schmelzmetallurgisch nicht oder nur mit erheblichem Aufwand zugänglich sind.

Für die Codeposition mehrerer Metalle gelten die gleichen Prinzipien und die analogen Teilschritte wie bei der kathodischen Abscheidung eines einzelnen Metalls. Grundvoraussetzung für die Legierungsabscheidung ist, dass die abzuscheidenden Metalle gleiche oder nah beisammenliegende Abscheidepotentiale bzw. Stromdichte-Potential-Kurven besitzen. Für Metalle mit einem niedrigeren Potential als Wasserstoff muss auch die Wasserstoffbildung als „Legierungsbildung“ berücksichtigt werden. Abbildung 4.12 zeigt die theoretische potentiostatische Legierungsbildung am Beispiel von Eisen und Nickel entsprechend ihrer Standardpotentiale. Für  $E > E_{H_2}$  kommt es zu keiner

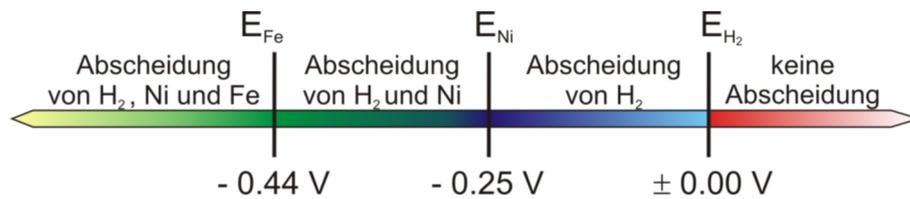


Abbildung 4.12: Potentiostatische Abscheidung von FeNi-Legierungen.

Abscheidung. Im Falls, dass  $E_{Ni} < E < E_{H_2}$  kommt es lediglich zur Bildung von Wasserstoff. Sobald  $E < E_{Ni} < E_{H_2}$  werden sowohl Nickel als auch Wasserstoff abgeschieden. Erst wenn  $E < E_{Fe} < E_{Ni} < E_{H_2}$  gilt, kommt es zur Legierungsbildung der beiden Metalle, wobei gleichzeitig noch die Wasserstoffentwicklung zu berücksichtigen ist. Das Abscheidepotential der Metalle wird nicht nur durch das Standardpotential des jeweiligen Metalls, sondern auch durch dessen Konzentrationsabhängigkeit und auftretende Polarisierungseffekte bestimmt. Damit es zur Legierungsbildung zwischen einem edleren Metall 1 und einem unedleren Metall 2 kommt, muss folgende Voraussetzung erfüllt sein:

$$(E_{Me1}^0 - E_{Me2}^0) + (RT/zF) \ln(a_{Me1}^{Me1+} / a_{Me2}^{Me2+}) - (RT/zF) \ln(a_{Me1} / a_{Me2}) - (\eta_{Me1} - \eta_{Me2}) = 0 \quad (4.8)$$

Der erste Term ist durch die Differenz der Standardpotentiale fest definiert. Der zweite und dritte Term werden durch die Aktivitäten der Metalle im Elektrolyten ( $a_{Me1}^{Me1+}$ ,  $a_{Me2}^{Me2+}$ ) und in der Legierung ( $a_{Me1}$ ,  $a_{Me}$ ) bestimmt.  $R$ ,  $T$ ,  $z$  und  $F$  entsprechen der allgemeinen Gaskonstante, der absoluten Temperatur, der Wertigkeit der beiden Metalle und der Faradaykonstanten. Der vierte Ausdruck gibt die Differenz der Überspannungen beider Metalle bei der Abscheidung wider. Während die Standardpotentiale konstant sind, ändern sich die drei letzten Terme je nach Badzusammensetzung und Abscheidebedingungen. So können auch Metalle, deren Standardpotentiale weiter auseinander liegen, durch unterschiedliche Elektrolytkonzentrationen, Komplexbildner oder die Polarisierung beeinflussende Maßnahmen elektrochemisch miteinander legiert werden, wenn Gleichung 4.8 erfüllt wird.

Das Abscheidepotential der Legierung wird v. a. durch die Konzentrationsverhältnisse der Metallionen in der kathodischen Diffusionsschicht bestimmt. Abbildung 4.13 zeigt den Verlauf der kathodischen Polarisationskurven für ein edleres Metall 1 und ein unedleres Metall 2 sowie deren Legierung. Die Stromdichte-Potential-Kurve der Legierung liegt für gewöhnlich zwischen denen der Einzelmetalle, wobei sie meist mehr in Richtung des edleren Metalls verschoben ist, d. h. die Legierungsabscheidung wird für gewöhnlich von der edleren Komponente dominiert. Bei der potentiostatischen Legierungsabscheidung beim Potential  $E_3$ , setzt sich der Gesamtstrom aus dem Teilstrom der Abscheidung des Metalls 1 und des Teilstroms des Metalls 2 zusammen. Die beiden Teilströme entsprechen den beiden Strecken a und b in Abbildung 4.13.

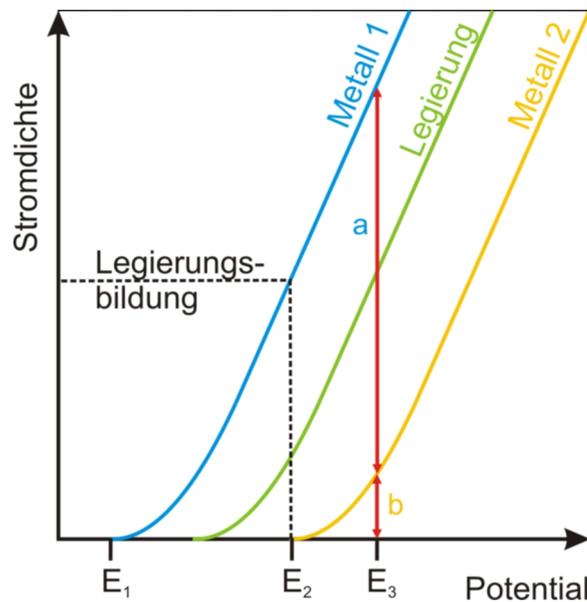


Abbildung 4.13: Stromdichte-Potential-Kurven zweier Metalle und ihrer Legierung.

Zur Gewährleistung einer konstanten Legierungszusammensetzung muss die Badkonzentration über die gesamte Abscheidedauer konstant gehalten werden. Durch die unterschiedlichen Abscheideraten der Metalle stellt dies ein großes Problem dar. Elektrolyte zur gleichzeitigen Abscheidung mehrerer Metalle müssen deshalb sehr oft ausgetauscht werden. Weitere Faktoren die die Legierungszusammensetzung neben dem Konzentrationsverhältnis der Metalle im Elektrolyten beeinflussen, sind der Gesamtmetallgehalt, Komplexbildner, Additive, Leitsalze, der pH-Wert, Stromdichte, Badtemperatur, Rührung, Stromführung, das Substrat, das Größenverhältnis Anode/Kathode sowie die Schichtdicke der Abscheidung.

### 4.4.1 Legierungssysteme nach Brenner

Zur Beschreibung der elektrochemischen Legierungsabscheidung wurden mehrere Theorien entwickelt. Am weitesten verbreitet ist die Einteilung der Legierungsabscheidung in zwei Gruppen mit fünf Legierungssystemen nach Brenner [17]. Die Einteilung basiert im Wesentlichen auf thermodynamischen Überlegungen und beschreibt unterschiedliche experimentelle Beobachtungen bei der Legierungsabscheidung. Brenner unterscheidet zunächst zwischen normaler und unnormaler Legierungsabscheidung. Bei der **normalen Legierungsabscheidung** ist das Verhältnis der Metalle in der Legierung proportional dem Verhältnis der Metalle im Elektrolyten bzw. wie es entsprechend den Gleichgewichtspotentialen zu erwarten ist. Die normale Legierungsabscheidung ist in drei Legierungssysteme unterteilt:

- reguläre Legierungsabscheidung
- irreguläre Legierungsabscheidung
- Gleichgewichtsabscheidung

Sowohl bei der regulären als auch der irregulären Legierungsabscheidung wird das edlere Metall bevorzugt abgeschieden. Die **reguläre Legierungsabscheidung** verläuft unter Diffusionskontrolle mindestens eines der Metalle und ist meist typisch für Metalle, deren Potentiale weit auseinander liegen. Der Gehalt des edleren Metalls wird durch Abscheideparameter erhöht, die zu einer Steigerung der Metallionenkonzentration in der kathodischen Metallschicht führen.

Die **irreguläre Legierungsabscheidung** verläuft nicht unter Diffusionskontrolle, sondern wird als aktivierungskontrolliert charakterisiert und ist weitgehend unabhängig von den Abscheideparametern. Sie wird hauptsächlich durch die individuellen Abscheidepotentiale beeinflusst und tritt v. a. bei Elektrolyten mit Komplexbildnern auf. Aus diesem Grund ist die irreguläre Legierungsabscheidung stark vom pH-Wert der Lösung abhängig.

Bei der **Gleichgewichts-Legierungsabscheidung** ist der Metallgehalt der Legierung identisch mit dem Gehalt der Metalle im Elektrolyten. Voraussetzung dafür sind niedrige Stromdichten und ähnliche Potentiale der Metalle. Die Gruppe der **unnormalen Legierungsabscheidung** ist dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung der Legierung nicht der aufgrund der Potentiale der Metalle erwarteten Zusammensetzung entspricht. Brenner unterscheidet hierbei zwischen der anormalen und der induzierten Legierungsabscheidung.

Scheidet sich das unedlere Metall bevorzugt gegenüber dem edleren Metall

ab, und ist dessen Gehalt in der Legierung auch noch größer als im Elektrolyten, wird von **anormaler Legierungsabscheidung** gesprochen. Dieser Typ ist sehr selten, tritt aber bevorzugt bei Legierungen, die ein oder mehr Metalle der Eisengruppe (Fe, Co, Ni) enthalten, auf. Für diese Erscheinung gibt es bisher keine allgemeingültige Erklärung. Es gilt allerdings als sicher, dass Polarisation eine große Rolle spielt. Da die Abscheidung von Invar in diese Gruppe fällt, wird die anormale Legierungsabscheidung im folgenden Abschnitt genauer betrachtet.

Die **induzierte Legierungsabscheidung** bezeichnet die Abscheidung von Legierungen mit Metallen, die aufgrund ihrer Standardpotentiale nicht alleine aus wässrigen Elektrolyten abgeschieden werden können. Zu diesen Metallen gehören beispielsweise Molybdän, Wolfram und Germanium, die zusammen mit Metallen der Eisengruppe als Legierung abgeschieden werden können. Die Eisengruppenmetalle werden in diesem Zusammenhang als induzierende Metalle bezeichnet. Eine allgemeingültige Aussage wie sich Abscheideparameter auf die Legierungszusammensetzung auswirken kann aufgrund der Komplexität der Abscheidung nicht getroffen werden.

Abbildung 4.14 zeigt, wie sich die unterschiedlichen Legierungssysteme bei vorgegebener Elektrolytzusammensetzung auf die Zusammensetzung der Legierung auswirken.

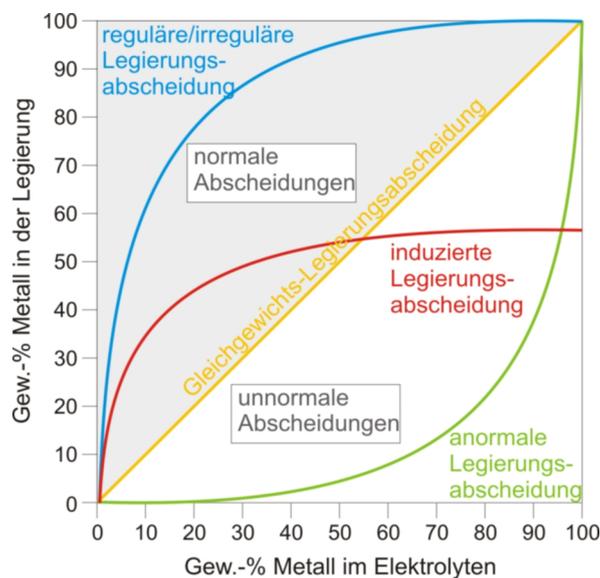


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung der Zusammensetzung der Legierung in Abhängigkeit der Elektrolytzusammensetzung für die fünf Legierungssysteme nach Brenner. Bei dem Metall handelt es sich um das edlere Metall der Legierung bzw. im Fall der induzierten Abscheidung um das sich allein nicht abscheidende Metall.

### 4.4.2 Legierungsbildung nach der Mischpotentialtheorie

Die Mischpotentialtheorie [168] wird üblicherweise zur Beschreibung von Korrosionsvorgängen angewendet. Da sie auch die Ladungsaustauschkinetik und den Stofftransport berücksichtigt, ist die Mischungstheorie nach Landolt [102] besser zum Verständnis der bei der Legierungsabscheidung auftretenden Phänomene geeignet als die rein thermodynamisch basierte Theorie nach Brenner. Die Hauptaussage ist, dass sich der messbare Gesamtstrom  $I$  aus der Summe der anodischen  $I_{anod,i}$  und kathodischen Teilströme  $I_{kathod,i}$  aller beteiligten Teilreaktionen zusammensetzt.

$$I = \sum I_{anod,i} + \sum I_{kathod,i} \quad (4.9)$$

Durch diese kinetische Betrachtungsweise, die alle Teilschritte der kathodischen Metallabscheidung (vgl. Abb. 4.1) wie Diffusion, Ad-/Desorption, chemische Reaktionen vor der Elektrode und die Kinetik des Ladungsaustausches berücksichtigt, ist es verständlich, dass die Zusammensetzung einer Legierung meist von der Zusammensetzung des Elektrolyten abweicht. Die anormale Legierungsbildung, bei der sich das thermodynamisch unedlere Metall bevorzugt abscheidet, kann auf besondere kinetische Verhaltensweisen der Legierungskomponenten zurückgeführt werden. Dies kann am Beispiel der sogenannten Evans-Diagramme ( $\ln|I| \rightarrow E$ ) bzw. Tafelplots in Abbildung 4.15 gezeigt werden. Die Diagramme zeigen vier kinetisch bedingte Situationen, durch die anormale Legierungsbildung eintritt. Der Potentialbereich, in dem es zu dieser Anomalie kommt, ist grau hinterlegt. In (a) und (b) sind beide Teilreaktionen analog des tafelschen Verhaltens rein durchtrittskontrolliert. In den Diagrammen (c) und (d) unterliegt jeweils eine der beiden Komponenten einer Stofftransportlimitierung. Die unterschiedliche Steigung und damit die Leichtigkeit des Ladungsaustauschs bzw. der Durchtrittsfaktor  $\alpha$  an der Elektrode sind für die anormale, bevorzugte Abscheidung des unedleren Metalls A in (a) und (b) verantwortlich. Ist die Austauschstromdichte des unedleren Metalls niedriger als die des edleren Metalls B (vgl. Abb. 4.15 (a) und (d)), kommt es nur für Potentiale, die negativer als der Schnittpunkt der beiden Teilstromdichtekurven sind, zur anormalen Legierungsbildung.

Eine Gleichgewichtsabscheidung tritt auf, wenn beide Metalle die gleiche Tafelgerade besitzen und die beiden Teilreaktionen nicht stofftransportkontrolliert verlaufen. (vgl. Abb. 4.16 (a)) In diesem Fall wird die Legierungszusammensetzung durch thermodynamische und kinetische Parameter bestimmt, ist aber unabhängig vom angelegten Potential. Verlaufen beide Teilreaktionen unter Stofftransportlimitierung, kommt es ebenfalls zur Gleichgewichtsabscheidung (vgl. Abb. 4.16 (b)).

Aufgrund von Wechselwirkungen der Teilreaktionen untereinander sind die Abscheideverhältnisse meist nicht so einfach wie gerade geschildert. Landolt

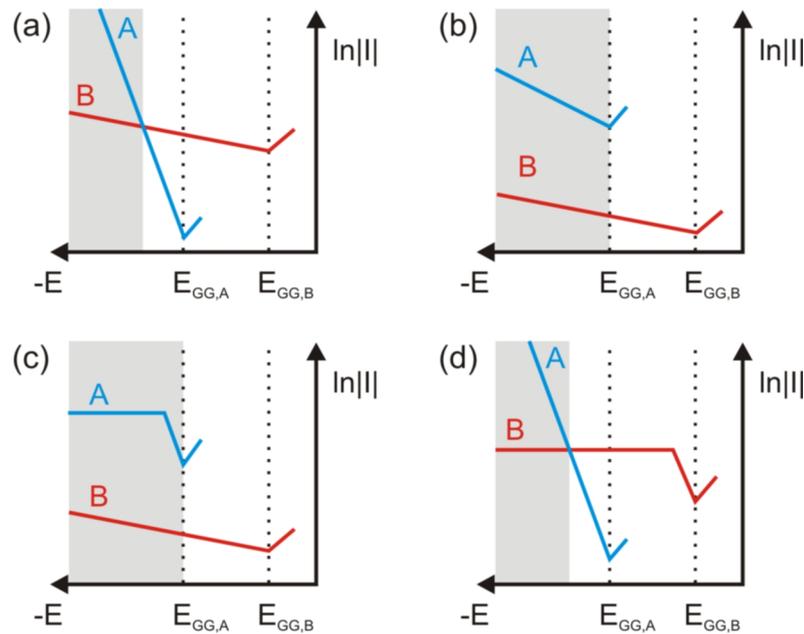


Abbildung 4.15: Evans-Diagramme: Teilströme der Legierungskomponenten A und B bei anormaler Legierungsabscheidung (grau) der binären Legierung AB.  $E_{GG,A}$  und  $E_{GG,B}$ : Gleichgewichtspotentiale der beiden Komponenten; (a) und (b): beide Teilreaktionen ladungstransferkontrolliert; (c) und (d) je eine Komponente stofftransportkontrolliert [102].

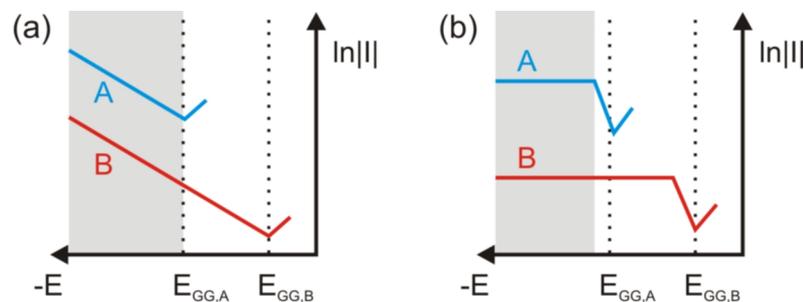


Abbildung 4.16: Evans-Diagramme: Gleichgewichts-Legierungsabscheidung. (a) Tafel-Kinetik mit gleicher Steigung, (b) stofftransportkontrollierte Abscheidung beider Komponenten beim Diffusionsgrenzstrom [102].

[102] teilt das Abscheideverhalten von Legierungen deshalb in drei Gruppen: Bei der **nicht-wechselwirkenden Legierungsabscheidung** sind die Teilströme voneinander unabhängig und die Legierungszusammensetzung ist aus der Kinetik der Reinmetalle vorhersagbar. Bei der **Legierungsabscheidung mit gekoppeltem Ladungsaustausch** sind die Teilströme voneinander abhängig und unterscheiden sich von denen der Reinmetalle. Zu dieser Gruppe gehören die inhibierende Abscheidung, die gleichbedeutend mit einer anormalen Legierungsabscheidung ist und die katalysierte Abscheidung, die einer

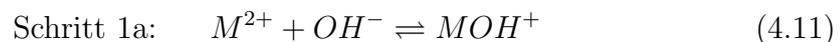
induzierten Legierungsabscheidung entspricht. Zur dritten Gruppe gehört die **Legierungsabscheidung mit gekoppeltem Stofftransport**, bei der der Teilstrom eines Metalls vom Transport von an der Kathode gebildeten oder verbrauchten anderen Komponenten abhängt.

### 4.4.3 Anormale Legierungsabscheidung von Eisen-Nickel

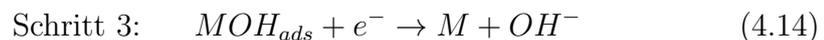
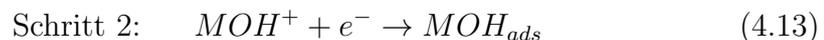
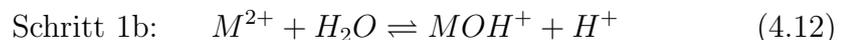
Zur Beschreibung der Ursache der anormalen Legierungsabscheidung von FeNi-Legierungen wurden unterschiedliche Theorien entwickelt. Der genaue Mechanismus bleibt jedoch bis heute ungeklärt. Die wichtigsten dieser Theorien werden im folgenden vorgestellt. Gemeinsame Grundlage ist der Bockris-Mechanismus [16]. Nach Bockris verläuft die Reduktion der Metalle der Eisengruppe (Fe, Co und Ni) im Wässrigen nicht einfach nach dem Reaktionsmechanismus in Gleichung 4.10.



Bockris postulierte einen dreistufigen Mechanismus über adsorbierte Intermediate. Bei den Intermediaten handelt es sich um die Metallmonohydroxidionen  $MOH^{+}$ . Diese werden im ersten Schritt durch eine rein chemische Reaktion gebildet. Der zweite Schritt ist ein Elektrosorptionsschritt, bei dem es zur ersten Elektronenübertragung und Bildung der adsorbierten Spezies  $MOH_{ads}$  kommt. Im letzten Schritt wird diese Spezies zum elementaren Metall entladen:



oder



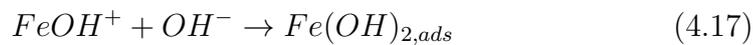
Die Elektrosorption (Schritt 2) ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und das Monohydroxid  $MOH^{+}$  die wichtigste Spezies bei der Reduktion der Metalle.

Die älteste aber immer noch wichtigste Theorie ist die **Hypothese von Dahms und Croll** [26]. Nach ihnen kommt es durch den starken lokalen pH-Anstieg an der Elektrode, der von pH = 2 im Elektrolytinnern bis zu pH = 7 an der Kathodenoberfläche betragen kann, zur Anomalie in der Abscheidung von FeNi-Legierungen. Für den pH-Anstieg kommen die Wasserstoffbildung (vgl. Gl. 4.15) aufgrund der Wasserdissoziation und der Wasserreduktion

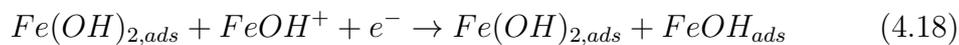
(vgl. Gl. 4.16) in Frage. Die Hauptreaktion stellt die Wasserreduktion dar.



Sobald der Diffusionsgrenzstrom für die Wasserstoffcodeposition erreicht ist, können Metallhydroxide gebildet werden. Im ersten Schritt bilden sich vor der Kathode die Monohydroxide  $FeOH^+$  und  $NiOH^+$  analog Gleichung 4.11 des Bockrismechanismus. Der zweite Schritt des Mechanismus nach Dahms und Croll ist die Bildung eines Kathodenfilms aus festem  $Fe(OH)_2$ :



Dadurch wird ein Teil der Kathodenoberfläche bereits durch  $Fe(OH)_2$  mit einem Bedeckungsgrad  $\Theta_{Fe(OH)_2}$ , welcher gegen eins geht, belegt. An den noch freien Stellen  $(1 - \Theta)$  erfolgt die Reduktion beider Metallmonohydroxide bis zum elementaren Metall analog dem Bockrismechanismus (vgl. Gl. 4.13 und 4.14). An den durch  $Fe(OH)_2$  bedeckten Stellen kommt es ausschließlich zur Abscheidung von Eisen. Der Eisen(II)-Hydroxidfilm wirkt als selektive Membran für die Eisenabscheidung, wobei der feste Hydroxidfilm die Bildung der aktiven Oberflächenspezies ( $FeOH_{ads}$ ) noch katalysiert.



Desweiteren kommt es durch sukzessive Elektronenaufnahme zur Abscheidung von Eisen aus dem Hydroxidfilm, wodurch die Konzentration des Eisens im Elektrolyten nur einen geringen Einfluss auf die Abscheidung hat.

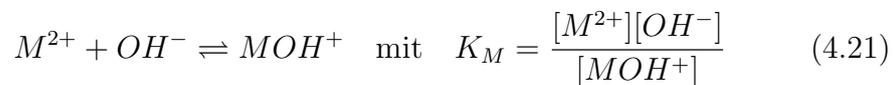


Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, die Bildung der adsorbierten Metallmonohydroxide  $MOH_{ads}$ , wird bei Eisen kaum durch die Bildung des Eisen(II)-Hydroxidfilms beeinflusst. Die Bildung der Nickel-Spezies wird dagegen stark gehemmt. Da sowohl Eisen- als auch Nickel-Hydroxide gebildet werden und bei der Abscheidung der Reinmetalle keine Inhibierung der Nickelabscheidung resultiert, liegt die Ursache für die anormale Legierungsabscheidung nach Dahms und Croll in der bevorzugten Adsorption von  $Fe(OH)_2$  an der Kathode.

Nach **Romankiw** [9, 8] steigt der pH-Wert an der Kathode nicht so stark an, so dass es weder zur Ausfällung von  $Fe(OH)_2$  ( $K_L = 1,8 \cdot 10^{-15} \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$ ) noch von  $Ni(OH)_2$  ( $K_L = 1,6 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$ ) kommt. Selbst unter günstigen Bedingungen ist die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) im Elektrolyten unvermeidbar. Nach Romankiw reichen bereits Spuren von

Fe(III)-Ionen im Elektrolyten aus, dass es zur Ausfällung von  $Fe(OH)_3$  ( $K_L = 6 \cdot 10^{-38} \text{ mol}^4 \cdot \text{L}^{-4}$ ) kommt. Romankiw modifizierte die Annahmen von Dahms und Croll derart, dass nicht der Fe(II)-Hydroxidfilm, sondern ein Fe(III)-Hydroxidfilm an der Kathode für die selektive Reduktion von Eisen und Nickel verantwortlich ist.

Eine weitere Hypothese ist das **Modell von Hessami und Tobias** [70]. Während bei Dahms und Croll die Metallhydrolyse an der Kathodenoberfläche für die Anomalie verantwortlich ist, ist es bei Hessami und Tobias die Metallhydrolyse in der Lösung, ohne dass sich ein  $Fe(OH)_2$ -Film an der Kathode ausbildet. Die Bildung der beiden Metallhydroxide in der elektrodennahen Diffusionsschicht erfolgt mit der Gleichgewichtskonstanten  $K_M$  nach:



Beide Metallmonohydroxid-Ionen  $FeOH^+$  und  $NiOH^+$  adsorbieren an der Elektrodenoberfläche. Der Bedeckungsgrad für  $FeOH^+$  ist:

$$\Theta_{FeOH^+} = \frac{c^s(FeOH^+)}{c^s(FeOH^+) + c^s(NiOH^+)} \quad (4.22)$$

Die Bedeckung der Kathodenoberfläche ist somit von der Oberflächenkonzentration  $c_s$  der beteiligten Ionen abhängig. Die Abscheidung von Eisen und Nickel findet nach Hessami und Tobias durch einen einstufigen Zweielektronentransfer aus dem Monohydroxid oder dem freien Metallion statt:



Die Abscheidung aus dem Metallmonohydroxid erfolgt proportional zum Bedeckungsgrad  $\Theta_{MOH^+}$ . Da die Gleichgewichtskonstante für Nickel ( $K_{Ni} = 8,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) viel größer als die für Eisen ( $K_{Fe} = 5,78 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) ist, unterscheiden sich auch die Bedeckungsgrade auf der Kathode sehr stark. Die Anomalie in der Legierungsabscheidung resultiert nach Hessami und Tobias aus den unterschiedlichen Gleichgewichtskonstanten. Da es bei ihnen zu keiner Bildung eines festen Hydroxidfilms kommt, spielen die Löslichkeitsprodukte und die pH-Erhöhung nur eine untergeordnete Rolle.

Das neueste unter den etablierten Modellen, ist das **Modell von Matlosz** [111], das auf einer kompetitiven Adsorption der  $MOH^+$ -Intermediate auf der Kathode beruht und sich dadurch auf die Abscheideraten und die Legierungszusammensetzung auswirkt. Im Gegensatz zu Hessami und Tobias geht auch Matlosz vom zweistufigen Mechanismus der Reduktion der Metalle der Eisengruppe über das Metallmonohydroxid  $MOH^+$  aus. Im ersten Schritt erfolgt die Adsorption von  $MOH^+$  unter Elektronenaufnahme an der freien

Kathodenoberfläche. Im zweiten Schritt wird die an der Kathode adsorbierte Spezies durch die Aufnahme eines zweiten Elektrons weiter reduziert:



Für die Reaktionsgeschwindigkeiten  $r_{i,M}$  der beiden Reaktionen gilt:

$$r_{1,M} = k_{1,M} c_{MOH} \Theta_O \quad (4.27)$$

$$r_{2,M} = k_{2,M} \Theta_M \quad (4.28)$$

$$\text{mit } \Theta_O = 1 - \Theta_{Ni} - \Theta_{Fe}$$

Dabei sind  $k_{i,M}$  die Geschwindigkeitskonstanten,  $c_{MOH}$  die Konzentration der Metallmonohydroxidionen und  $\Theta_O$  die freie Oberfläche.  $\Theta_M$  sind die Bedeckungsgrade der adsorbierten Intermediate der beiden Metalle und werden durch den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, die Elektrosorption (vgl. Gl. 4.25), bestimmt. Die Folge ist eine kompetitive Adsorption auf der Kathode durch die Intermediate von Eisen und Nickel. Die Anomalie in der Legierungsabscheidung beruht darauf, dass die Elektrosorption für Eisen wesentlich schneller als für Nickel erfolgt, so dass bei der Nickelabscheidung die Elektrodenoberfläche bereits von den Intermediaten des Eisens bedeckt ist. Die Nickelabscheidung ist im Vergleich zur Abscheidung des Reinmetalls gehemmt, während die Eisenabscheidung weitgehend unbeeinflusst bleibt. Nach Matlosz spielen demnach die pH-Werterhöhung durch die Codeposition von Wasserstoff, die Hydrolyse der Metallionen und die unterschiedlichen Löslichkeitsprodukte der Hydroxide nur eine untergeordnete Rolle.

Komplexbildner, die an der Kathode adsorbieren und starke Komplexe mit Nickel aber nicht mit Eisen bilden und nach dem Verbrückungsmechanismus zwischen Elektrode und Metallion wirken, können in die Elektrosorption eingreifen, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit zugunsten der Reaktion von Nickel verschoben wird.

Die Hemmung der Nickelabscheidung während der Legierungsabscheidung im Vergleich zur Abscheidung des Reinmetalls ist in Abbildung 4.17 deutlich zu sehen. Während die Eisenabscheidung nur geringfügig durch die Legierungsabscheidung beeinflusst wird und zu edleren Potentialen verschoben wird, wird die Nickelabscheidung bei niedrigen Stromdichten nur gering beeinflusst. Für negativere Potentiale wird die Nickelabscheidung allerdings stark bei der Legierungsabscheidung unterdrückt. Nach der zuvor angesprochenen Mischpotentialtheorie gehört die anormale Legierungsabscheidung von FeNi-Legierungen nach Matlosz zur Legierungsabscheidung mit gekoppeltem Ladungsaustausch und nach der Theorie von Dahms und Croll zur Codeposition mit gekoppeltem Stofftransport und ist analog Abbildung 4.15 (d) auf die Stofftransportlimitierung der Nickelabscheidung bei kinetischer Kontrolle der Eisenabscheidung zurückzuführen.

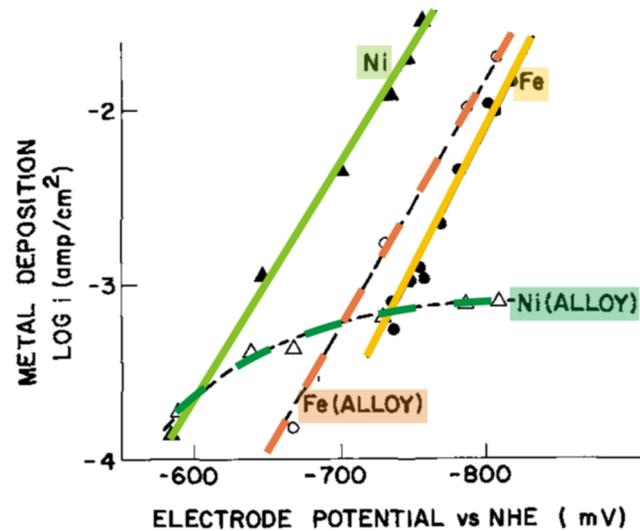


Abbildung 4.17: Tafelplots der Eisen- und Nickelabscheidung der Reinelemente und als Legierung [26].

## 4.5 Galvanoformen

Bei der dekorativen und funktionellen Galvanotechnik werden die mechanischen Eigenschaften eines Grundwerkstoffs mit den Eigenschaften einer dünnen Beschichtung zu einem Verbundwerkstoff kombiniert. Die Abscheidung dicker Schichten wird in zwei Bereiche unterteilt. Unter Galvanoplastik wird die Herstellung dicker Schichten mittels kathodischer Metallabscheidung ganz analog zur dekorativen und funktionellen Galvanotechnik verstanden. Aufgrund der Schichtdicke ergeben sich verfahrenstechnische Probleme analog zu denen bei der sogenannten Galvanoformung. Die Galvanoformung grenzt sich deutlich von der dekorativen und funktionellen Galvanotechnik ab. Beim Galvanoformen handelt es sich um Urformen aus dem ionischen Zustand [25] und dient zur Herstellung und Reproduktion ganzer freistehender Gegenstände auf galvanotechnischem Weg. Die Form, das sogenannte Badmodell, wird nach dem Galvanoformen chemisch oder mechanisch entfernt. Die Galvanoform ist ein autarkes Bauteil und ein exaktes Negativduplikat des Badmodells. Das Verfahren wurde 1837 von B.S. Jacobi von der Akademie der Wissenschaften in St. Petersburg entdeckt [68, 76, 98]. Jacobi benutzte eine gravierte Druckplatte aus Kupfer als Kathode und schied darauf Kupfer aus einer Kupfersulfatlösung ab. Beim Trennen des Kupferniederschlags von der Druckplatte stellte er fest, dass der Niederschlag selbst feinste Details der Druckplatte mit größter Genauigkeit wiedergab. Ab diesem Zeitpunkt wurde Galvanoformen zur Reproduktion von Kunstgegenständen und gravierten Druckplatten verwendet. Die Galvanoformung ist ein stark multidisziplinäres Verfahren, welches ideenreiche Produktentwürfe, Ingenieurwesen, Elektrochemie und Materialwissenschaften umfasst.

### 4.5.1 Definition und Allgemeines

Die American Society for Testing and Materials (ASTM) definiert die moderne Galvanoformung als „die Produktion oder Reproduktion durch Elektrodeposition eines Körpers auf einem Dorn oder einer Form, die anschließend vom Metallniederschlag getrennt werden“ [149]. Einfach kann man es auch als „die Kunst Teile wachsen zu lassen“ ausdrücken [66]. Der Prozess gliedert sich in folgende Teilschritte [25]:

1. Herstellung der Form, des sogenannten Badmodells (Negativ des gewünschten Teils)
2. Galvanische Abscheidung einer ausreichend dicken Metallschicht auf dem Badmodell (Kathode)
3. Trennen des galvanogeformten Teils vom Badmodell und Nachbearbeiten des Teils

In Analogie zur kathodischen Metallabscheidung werden die Metallionen im Elektrolyten durch die Oberfläche des negativ geladenen Badmodells angezogen und werden an der Oberfläche unter Bildung eines metallischen Niederschlags auf dem Badmodell reduziert. Der galvanogeformte Niederschlag ist dabei ein exaktes Duplikat der Mikrogeometrie der Oberfläche des Badmodells. Abbildung 4.18 zeigt schematisch das Prinzip der Galvanoformung. Auch wenn das Basiskonzept, die kathodische Metallabscheidung, bei der galvanischen Beschichtung und der Galvanoformung gleich ist, gibt es drei grundlegende Unterschiede in den Verfahren. Dies ist zum einen die bereits erwähnte unterschiedliche Schichtdicke. Während Beschichtungen meist eine Dicke von 7 - 50  $\mu\text{m}$  besitzen, sind Galvanoformen mehrere Millimeter dick. Der zweite grundlegende Unterschied liegt in den unterschiedlichen Anforderungen an die Adhäsion zwischen Grundwerkstoff und Beschichtung bzw. zwischen Galvanoform und Badmodell. Da die Beschichtung dem Grundwerkstoff durch Bildung eines Komposites neue Eigenschaften verleihen soll, ist eine sehr starke Adhäsion zwischen Grundwerkstoff und Beschichtung ausschlaggebend für die Funktion des Bauteils. Bei der Galvanoformung sind die Anforderungen komplett verschieden. Die Galvanoform muss vom Badmodell wieder gelöst werden. Die Adhäsion zwischen Metallniederschlag und Badmodell darf daher nicht zu hoch sein. Gleichzeitig muss die Adhäsion stark genug sein, dass sich der Niederschlag nicht schon während dem Abscheidungsprozess durch innere Spannungen (vgl. Kap. 4.5.2) vom Badmodell trennt [66].

Aufgrund den guten mechanischen Eigenschaften von Elektrolytnickel, wie Festigkeit, Duktilität, Härte, Korrosions- und Verschleißfestigkeit wird in der Galvanoformung v. a. Nickel verwendet. Durch Änderung der Abscheidungsparameter, Legieren mit anderen Metallen und durch Einbau von Partikeln

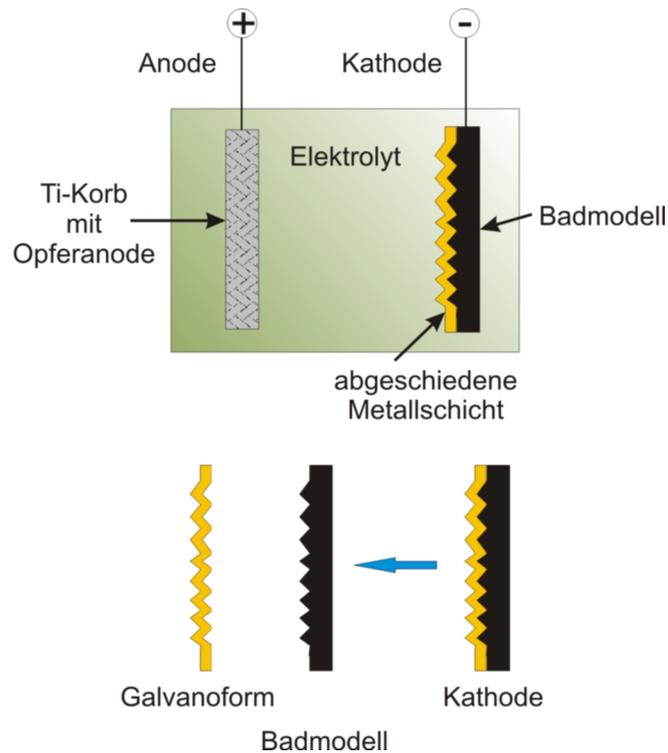


Abbildung 4.18: Prinzip der Galvanoformung.

oder Fasern können die mechanischen Eigenschaften von Nickel in relativ weiten Bereichen variiert werden [34]. Desweiteren sind für die Nickelabscheidung sehr gut untersuchte und kontrollierbare Elektrolyte und Abscheidungsprozesse vorhanden. Die Eigenschaften entsprechender konventionell hergestellter, tiefgezogener oder geschmiedeter Teile können nicht in so weiten Bereichen variiert werden. Galvanoformen birgt eine Vielzahl weiterer Vorteile gegenüber diesen konventionellen spanenden und gießtechnischen Produktionsverfahren oder Umformverfahren im Maschinenbau:

- sehr genaue Reproduktion von Oberflächendetails, typischerweise  $0,01 \mu\text{m}$  (Bsp. Holzmaserung, Ledernarbung, ...)
- Produktion komplex geformter Bauteile in einem einzigen Produktionsschritt (ansonsten pressen, drehen, zerspanen, entgraten, schmieden, walzen, ...)
- Hinterschneidungen im Bauteil sind möglich
- sehr hohe Dimensionsgenauigkeit auch bei Massenproduktion
- Reproduktion komplexer Oberflächeneigenschaften, wie glänzende, halbgänzende, matte, ebene, gebürstete oder rauhe Oberflächen oder auch Kombinationen davon, ohne dass es einer Nachbearbeitung nach der Trennung vom Badmodell bedarf

- keine Beschränkung in der Größe des herzustellenden Bauteils
- Herstellung nahtloser Teile
- Produktion dünnwandiger Teile (v. a. nahtlose, dünnwandige Zylinder)
- Herstellung von Kompositmaterialien, aus mehreren Lagen unterschiedlicher Metalle
- hohe Wirtschaftlichkeit im Vergleich zu spanender Werkzeugherstellung

Die Galvanoformung eignet sich v. a. zur Produktion hunderter identischer Teile und bietet dabei dennoch die Möglichkeit kleinere Änderungen am Badmodell vorzunehmen, ohne den kompletten Badmodellprozess vom Beladungsmodell zum Muttermodell erneut zu durchlaufen (vgl. Kap. 4.5.4). Trotz dieser Vielzahl an Vorteilen, sollte die Galvanoformung nicht uneingeschränkt eingesetzt werden. Die Kosten für ein galvanogeformtes Bauteil sind beispielsweise relativ hoch, wenn das gleiche Teil durch ein konventionelles Verfahren hergestellt werden kann. Die Hauptnachteile des Verfahrens sind hohe Entwicklungskosten, lange Abscheidezeiten eine schwierige Trennung von Galvanoform und Badmodell und nicht-einheitliche Schichtdicken, die den Einsatz von Blenden und Hilfsanoden bedingen [149, 173]. Desweiteren sind nur bestimmte Metalle und ihre Legierungen aufgrund von Sprödigkeit, Oxidation und innerer Spannungen, welche zu Verzügen und Abplatzungen führen, für die Galvanoformung geeignet. Wearmouth [175, 176, 177] postuliert deshalb acht Punkte, die eine Entscheidungshilfe geben, wann die Galvanoformung zur Bauteilherstellung anderen Verfahren vorzuziehen ist und wann besser auf konventionelle Verfahren des Maschinenbaus zurückgegriffen werden sollte. Die Galvanoformung ist das Verfahren der Wahl, wenn eine extrem genaue Wiedergabe der Form, die Reproduktion spezieller Oberflächengüten oder die mehrfache Abformung komplizierter Konstruktionen gefordert ist. Desweiteren sollte sie verwendet werden, wenn zwei oder mehrere identische Formen hergestellt werden sollen oder die Darstellung eines positiven Modells einfacher als das Ausarbeiten aus Vollmaterial ist. Die Galvanoformung ist ebenfalls vorteilhaft zur Vermeidung von Gratbildung an kurven- und wellenförmig verlaufenden Trennlinien und um hohe Abriebbeständigkeiten bei langen Produktionseinsätzen sowie eine Beständigkeit gegen korrosive Gase zu gewährleisten.

Das Anwendungsfeld der Galvanoformung ist sehr breit gefächert und reicht von der Luft- und Raumfahrt mit der Herstellung von Raketenbrennkammern, Düsentteilen und Erosionsschutzkappen für Rotorblätter, über die Automobil- und Waffenindustrie bis zur Produktion von Gussformen und Folien. Das Hauptanwendungsgebiet stellen allerdings Werkzeuge dar. Dies umfasst Slush-, Gieß-, Druck- sowie Presswerkzeuge und Siebe. Eines der ersten Anwendungsgebiete war die Herstellung von Schallplattenmatrizen.

## 4.5.2 Probleme und spezielle Anforderungen

Aufgrund der im Vergleich zu einfachen Beschichtungsprozessen komplexen, dreidimensionalen Formen und den großen Schichtdicken können Erfahrungen und Prozessparameter von galvanischen Beschichtungsprozessen nicht 1:1 auf die Galvanoformung übertragen werden. Durch die längeren Abscheidezeiten machen sich Effekte bemerkbar, die bei dünneren Schichtdicken nur eine untergeordnete Rolle spielen. Zu diesen Effekten gehören rauhe Oberflächen, die durch die erhöhten Stromdichten an den Spitzen zu Knospenbildung und zusätzlichen Rauigkeiten führen, Eigenspannungen im Substratmaterial, die sich auf den Metallniederschlag epitaktisch übertragen, als auch innere Spannungen in der wachsenden Metallschicht, die zum Abplatzen oder zur Blasenbildung führen können. Desweiteren tritt Kanten- oder Winkelschwäche und Lamellenbildung auf. Was unter den beschriebenen Effekten zu verstehen ist wird im Folgenden näher erläutert werden. Allgemein erfordern diese unerwünschten Effekte spezielle Arbeitsbedingungen, handwerkliche Maßnahmen und besondere Vorschriften bezüglich der Badführung.

### Strom- und Schichtdickenverteilung

Während die auf ein planares Bauteil wirkende Stromdichte annähernd konstant ist, trifft dies für komplexe, dreidimensionale Bauteile nicht mehr zu. Aufgrund des geringeren Abstands zwischen Anode und Kathode und des dadurch geringeren Elektrolytwiderstands ist an hervorstehenden Ecken und Kanten die lokale Stromdichte wesentlich höher als in Senken und Hinterschneidungen (vgl. Abb. 4.19). Da die Stromdichte die Geschwindigkeit der

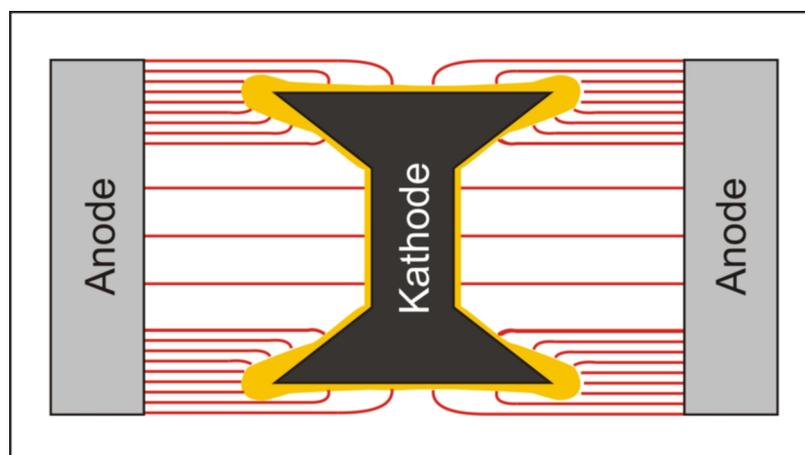


Abbildung 4.19: Stromdichte- und Metallverteilung an Ecken und Kanten.

Metallabscheidung und die Masse bzw. die Schichtdicke des abgeschiedenen Metalls bestimmt (vgl. Gl. 4.3), folgt aus der unterschiedlichen Stromdichteverteilung auch eine unterschiedliche Schichtdickenverteilung. An Ecken, Kanten und Erhebungen wird mehr abgeschieden als in Senken.

Die Streufähigkeit beschreibt die sich bei der Abscheidung ergebende Schichtdickenverteilung. Je besser die Streufähigkeit eines Elektrolyten ist, desto gleichmäßiger ist die Schichtdicken- und Stromdichteverteilung selbst auf komplexen Geometrien. Bei der Stromdichteverteilung wird zwischen der primären und der sekundären Stromdichteverteilung unterschieden. Die primäre Stromdichteverteilung folgt dem Ohmschen Gesetz und wird durch geometrische Faktoren, wie die Gestalt der Kathode, die Form des Elektrolytbehälters sowie die Anordnung, Form und den Abstand der Anode und Kathode bestimmt. Ursache hierfür ist das sich durch die Geometrie ändernde elektrische Feld. Die primäre Stromdichteverteilung ist für die unterschiedlichen Stromdichten an Ecken und Kanten im Vergleich zu Nuten, Rillen und Hinterschneidungen verantwortlich. Unterschiedliche Kathodenformen und die Auswirkung der unterschiedlichen primären Stromdichteverteilungen auf die Dicke der Niederschläge sind in Abbildung 4.20 aufgezeigt.

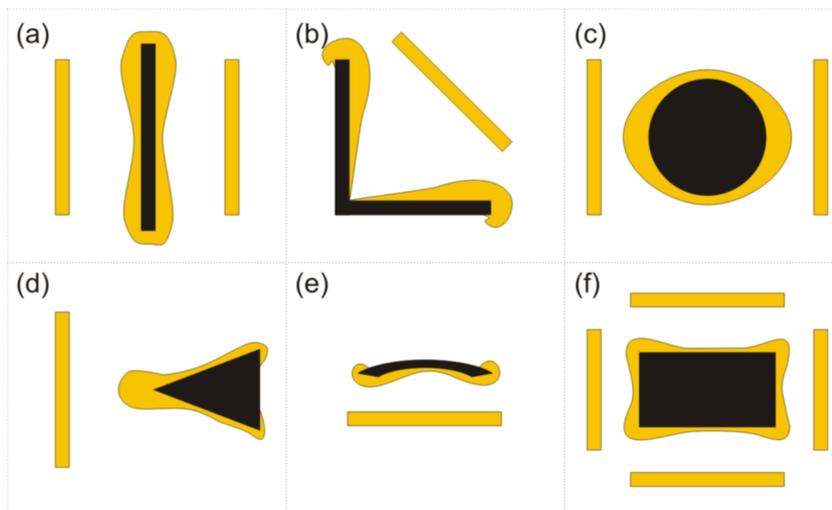


Abbildung 4.20: Metallverteilung auf unterschiedlich geformten Kathoden.

- (a) Verdickung an den Kanten flacher Teile
- (b) Bei rechtwinkligen Formen ist der Niederschlag an den Kanten dicker, in den Ecken dünner
- (c) Ovalförmiger Niederschlag auf einem runden Querschnitt
- (d) Verdickung des Niederschlages an der Spitze
- (e) Dünner Niederschlag in der Mitte konkaver Querschnitte
- (f) Verdickung an den Kanten rechteckiger Querschnitte

Die sekundäre Stromdichteverteilung ist durch kathodische Überspannungen und Polarisationsphänomene, d. h. Faktoren, die die kathodische Metallabscheidung behindern, gekennzeichnet. Je höher die Überspannung bzw. Polarisation, desto gleichmäßiger ist die Stromdichteverteilung [88]. Auf die Streufähigkeit eines Elektrolyten kann über die Abhängigkeit seiner Stromausbeute von der Stromdichte geschlossen werden. Eine schlechte Streufähigkeit liegt vor, wenn die Stromausbeute mit zunehmender Stromdichte zunimmt und bei hohen Stromdichten nahezu konstant bleibt. Sinkt dagegen die Stromausbeute bei steigender Stromdichte, so besitzt der Elektrolyt eine gute Streufähigkeit. Treten noch Nebenreaktionen, wie die Wasserstoffentwicklung auf, ist die Schichtdickenverteilung nicht mehr proportional zur Stromdichteverteilung. Mit zunehmender Stromdichte wird mehr Strom zur Reduktion der Protonen verwendet, so dass immer weniger Metall abgeschieden wird. An stark exponierten Stellen trägt die steigende Wasserstoffentwicklung so zu einer homogenen Schichtdickenverteilung bei [78]. Parameter, die die Streufähigkeit beeinflussen, sind demnach die Geometrie, die Stromausbeute, die Leitfähigkeit des Elektrolyten und die Polarisation. Die Streufähigkeit und dadurch die Homogenität der Schichtdickenverteilung auf dreidimensionalen Geometrien kann durch eine Reduktion der Stromdichte, eine Vergrößerung des Abstandes zwischen Anode und Kathode, durch steigenden pH-Wert, eine Temperaturerhöhung sowie durch einen zunehmenden Metallgehalt im Elektrolyten gesteigert werden [139].

Ein weiterer Effekt ist die Kanten- bzw. Winkelschwäche. Treffen die an den beiden Schenkeln eines Innenwinkels aufwachsenden Metallschichten an der Winkelhalbierenden zusammen, wachsen die Schichten nicht oder nicht fest zusammen. Dies nennt man Winkelschwäche. Wird eine Galvanoform mechanisch, v. a. unter Druck belastet, reißt sie meist genau entlang der Winkelhalbierenden des Innenwinkels. Kolumnare Niederschläge zeigen bevorzugt das Phänomen der Winkelschwäche. Bei lamellaren Niederschlägen tritt sie eher selten auf. Die Winkelschwäche hat nichts mit einer schlechten Streufähigkeit zu tun, sondern beruht auf den bei der Einebnung auftretenden Effekten [19, 101]. Organische Zusätze, sogenannte Einebner wirken zwar der Winkelschwäche entgegen, führen jedoch zu einer Versprödung und erhöhen die inneren Spannungen. Die dann notwendige Zugabe von Spannungsverminderern erzeugt Zersetzungsprodukte, die weiter zur Versprödung beitragen. Die Winkelschwäche ist die Hauptschwachstelle bei Nuten neben der sowieso geringeren Schichtdicke aufgrund der schlechten Streufähigkeit. Tiefe Nuten und Rillen mit gleichzeitig geringer Breite lassen sich galvanotechnisch nur schwer bzw. unzureichend mit Metall füllen. Es liegt ein limitierendes Breite-zu-Tiefenverhältnis für Nuten vor, so dass zur Gewährleistung ausreichender Auffüllung bzw. ausreichender Festigkeiten die Tiefe einer Nut nicht mehr als 30 - 40% der Nutbreite betragen sollte. Aus designtechnischen Gründen kann dieses Verhältnis nicht immer gewährleistet werden. Eine bessere Alternative als die Zugabe von Einebner ist die Anpassung des Winkels bzw. die Einführung eines größtmöglichen Radius (vgl. Abb. 4.21) [101]. Die Einebnung und die Winkelschwäche können nur durch organische

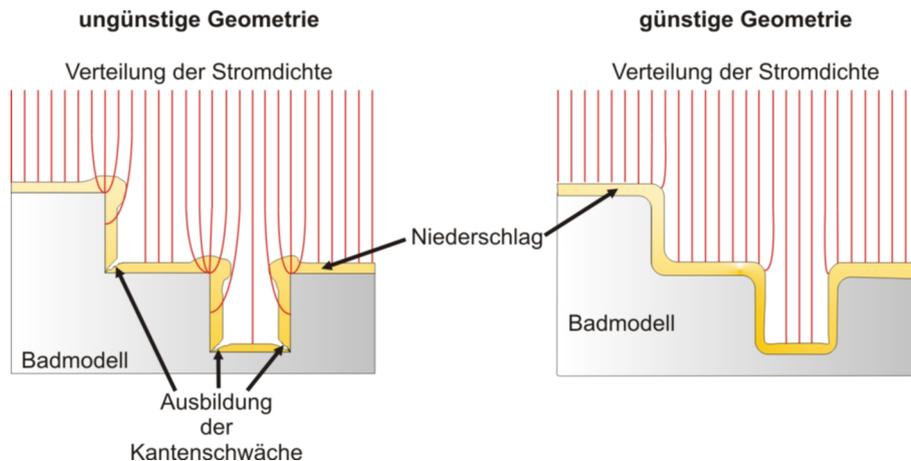


Abbildung 4.21: Metallverteilung an Ecken, Kanten und in einer Nut.

Additive oder entsprechende Gestaltung der Nuten mit großzügigen Radien verbessert werden. Um die, durch die Stromdichteverteilung hervorgerufene uneinheitliche Schichtdickenverteilung homogener zu gestalten, werden zum einen speziell geformte, zusätzliche Hilfsanoden und zum anderen Blenden verwendet.

### Innere Spannungen – Entstehung und Messung

Innerhalb galvanisch abgeschiedener Schichten existieren prinzipiell drei Arten von Spannungen: Gitter-Fehlpassungsspannungen, bedingt durch unterschiedliche Gitterparameter, thermische Spannungen aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten zwischen Beschichtung und Substrat sowie sogenannte innere oder Eigenspannungen [35]. Bei der Galvanoformung auf Badmodellen aus Kunststoff können die beiden ersten Spannungsarten vernachlässigt werden. Innere Spannungen bilden sich entweder als Zug- oder Druckspannungen in galvanisch abgeschiedenen Schichten aus und können die Eigenschaften dieser Schichten sehr stark beeinflussen. Sie entstehen als Ergebnis des Elektrokristallisationsprozesses oder durch den Einbau von Verunreinigungen wie Schwefel, Wasserstoff und organischen Verbindungen. Die Auswirkungen von Zug- und Druckspannungen sind in Abbildung 4.22 schematisch dargestellt. Die Galvanoform kann gedanklich mit einer Feder verglichen werden. Treten keine Spannungen auf wird eine unverzerrte Galvanoform mit den realen Winkeln, wie sie auch im Badmodell vorliegen nach der Entformung vom Badmodell erhalten. Kommt es zur Ausbildung von Druckspannungen (Dilatationsspannungen, negatives Vorzeichen) versucht sich die abgeschiedene Metallschicht analog einer gestauchten Feder auszudehnen. Nach dem Entformen verzieht sich die Galvanoform so, dass stumpfere Winkel erhalten werden. Treten Zugspannungen (Kontraktionsspannungen, positives Vorzeichen) in der

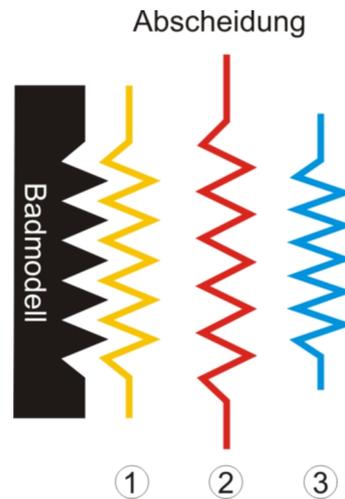


Abbildung 4.22: Auswirkungen innerer Spannungen: (1) Null-Spannungen, (2) Druckspannungen, (3) Zugspannungen [151].

Galvanoform auf, will sich die Galvanoform analog einer gespannten Feder zusammenziehen und es treten spitzere Winkel als im Badmodell auf [151]. In der Galvanoformung sind innere Spannungen deshalb nicht zu vernachlässigen. Bei dünnen Beschichtungen kommt es durch die geringen Kräfte in der Schicht nicht zu einer Verformung des Substrats, sondern lediglich zur Riss- oder Blasenbildung. Bei der Galvanoformung treten in den dicken Schichten viel größere Kräfte auf. Diese können zum einen bewirken, dass die eigentliche Galvanoform nicht mehr vom Badmodell gelöst werden kann, sich verfrüht während des Abscheideprozesses vom Badmodell löst, Blasen oder Risse entstehen oder sich die Galvanoform nach dem Entformen verzieht und die hohe Maßhaltigkeit nicht mehr gewährleistet ist. Gerade bei der Galvanoformung ist es deshalb sehr wichtig die inneren Spannung auf ein Minimum zu reduzieren. Geringe Zugspannungen sind zur besseren Entformung vom Badmodell erwünscht.

Von der Arbeitsgemeinschaft für Wärmebehandlung und Werkstofftechnik e. V. wurde folgende Definition bezüglich Eigenspannungen gegeben [13]:

„Eigenspannungen sind mechanische Spannungen, die in einem Festkörper (abgeschlossenen System) vorliegen, der frei von Temperaturgradienten ist, ohne dass hierfür äußere Kräfte und/oder Momente verantwortlich sind. Die mit den Eigenspannungen verbundenen inneren Kräfte und/oder Momente stehen dabei im Gleichgewicht. Eigenspannungen entstehen, wenn ein Bauteil inhomogenen elastisch-plastischen oder bleibenden elastischen Formänderungen unterworfen wird, wie dies bei nahezu allen technisch relevanten Herstellungs-, Bearbeitungs- und Fügeverfahren der Fall ist.“

Nach Macherauch [106] werden drei Arten innerer Spannungen nach ihrem Wirkungsfeld unterschieden (vgl. Abb. 4.23). Die Spannungen I. Art werden als Makrospannungen bezeichnet. Sie wirken homogen über mehrere Körner hinweg und werden als mittlere Spannung über ein betrachtetes Probe-

volumen ermittelt. Durch Riss- und Blasenbildung sowie makroskopisch messbare Verzüge beeinflussen sie die Stabilität des Bauteils.

Spannungen II. Art werden als Mikrospannungen bezeichnet und wirken nur auf das Volumen eines einzelnen Kornes. Sie sind für Kaltverfestigung und den Bauschinger Effekt verantwortlich.

Spannungen III. Art sind Mikrospannungen, die nur auf die atomare Ebene beschränkt sind und werden deshalb oft auch als Nanospannungen bezeichnet. Sie wirken sich auf die Festigkeit eines Werkstoffes aus.

Die inneren Spannungen einer Schicht setzen sich immer durch Überlagerung aller drei Arten zusammen ( $\sigma = \sigma^I + \sigma^{II} + \sigma^{III}$ ). Makroskopisch messbar sind nur die Spannungen I. Art. Im Folgenden wird deshalb nur noch von inneren Spannungen oder Eigenspannungen gesprochen, wobei Spannungen I. Art gemeint sind.

- Spannungen I. Art  $\sigma^I$ : Makrospannungen
- Spannungen II. Art  $\sigma^{II}$ : Mikrospannungen
- Spannungen III. Art  $\sigma^{III}$ : Nanospannungen

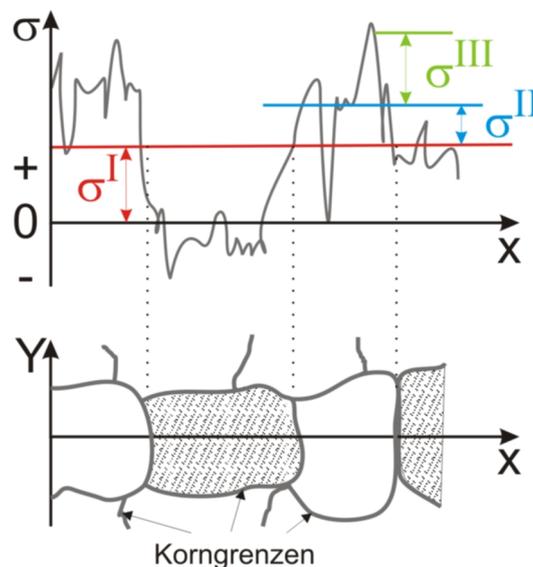


Abbildung 4.23: Korngefüge mit Überlagerung von Eigenspannungen, I., II. und III. Art [93].

Eine universelle Theorie, mit der die Entstehung aller Phänomene innerer Spannungen erklärt werden kann, ist bis heute nicht bekannt. Stattdessen gibt es eine Vielzahl an Theorien, die mehr oder weniger gut einzelne Sachverhalte erklären können, sich teils aber auch widersprechen. Ein Überblick über die wichtigsten Theorien wird bei Dennis et al. gegeben [27]. Tabelle 4.3 fasst die wichtigsten Theorien zusammen.

Tabelle 4.3: Theorien zur Entstehung innerer Spannungen.

| Theorie   | Entstehung von Eigenspannungen   |
|---|--|
| Koaleszenztheorie                               | bei 3D-Keimbildung, dadurch, dass sich die Keime gegenseitig anziehen und unter Verminderung der Oberflächenenergie zusammenwachsen; kann weder Druckspannungen noch Einfluss von Additiven erklären   |
| Wasserstofftheorie                              | durch Einbau von Wasserstoff als Hydrid oder Hydroxid ins Metallgitter; bei Zersetzung benötigt verbleibendes elementares Metall weniger Platz → Zugspannungen<br>Diffusion von gebundenem Wasserstoff zu bevorzugten Gitterstellen; Rekombination zu elementarem Wasserstoff unter Bildung von Gasblasen → Druckspannungen  |
| Theorie zur Änderung in der Co-Deposition [180] | Co-Deposition von Fremdstoffen mit dem eigentlichen Metall; Volumenänderung durch unterschiedliche Form, Orientierung und chem. Zusammensetzung der eingebauten Fremdstoffe; Volumenzunahme → Druckspannungen, Volumenabnahme → Zugspannungen  |
| Kushner-Theorie [100]                           | Hydrathülle der Metallionen wird bei Entladung nicht vollständig abgestreift und in Metallgitter mit eingebaut; Diffusion der Wassermoleküle im Gitter → Zugspannungen; Bildung von Oxiden/Hydroxiden durch eingeschlossenes Wasser mit Metall → Druckspannungen durch Gitteraufweitung  |
| Versetzungsmodele                               | basieren auf der Versetzungstheorie [72]<br>(a) Versetzungs-Misfit-Modell [37, 42, 183] epitaktisches Aufwachsen der Metallschicht; innere Spannungen bei unterschiedlichen Gitterkonstanten von Substrat und abzuschneidendem Metall<br>(b) Modell der intrinsischen Spannungen [73] Dominanz von Stufenversetzungen mit pos. oder neg. Vorzeichen; Einbau zusätzlicher Atomreihe → Druckspannungen; Abschluss von Atomreihen durch Stufenversetzungen mit entgegengesetztem Vorzeichen → Zugspannungen |
| Thermodynamische Theorie [124]                  | auf Substrat gewachsene Kristallite besitzen andere Gleichgewichtsform als freie; je nach bevorzugter Wachstumsrichtung kommt es zu erhöhter Oberflächenenergie im Vergleich zur Gleichgewichtsform; Bestreben zur Verkürzung des Kristallites in der bevorzugten Wachstumsrichtung zur Minimierung der Oberflächenenergie wird durch Einspannung am Substrat verhindert; bevorzugt axiales Wachstum → Druckspannungen; bevorzugt laterales Wachstum → Zugspannungen                                     |

Da bei der Abscheidung aus Eisenelektrolyten die Wasserstoffentwicklung und Wasserstoffversprödung eine große Rolle spielen und der Einfluss von Additiven untersucht wird, werden im Weiteren in dieser Arbeit nur noch die Wasserstofftheorie, die Theorie zur Änderung der Co-Deposition und die thermodynamische Theorie herangezogen.

Nach Stein [151] sind die Haupteinflussparameter auf Eigenspannungen bei der galvanischen Metallabscheidung die Stromdichte, die Badzusammensetzung (Metallsalze, Leitsalze, Puffer, Tenside, ...), organische und anorganische Additive chemische oder partikuläre Verunreinigungen, die Badtemperatur und Badbewegung sowie der pH-Wert. Zu den weiteren Einflussfaktoren zählen die Geometrie der Abscheidenzelle, die Zusammensetzung und Art der Anode, das Flächenverhältnis Anode/Kathode, die Art und der Zustand des Substrats sowie die Art der Gleichstromführung (DC, PED, PRP). Bezüglich des abzuscheidenden Metalls gibt es einen interessanten Zusammenhang zwischen dem Schmelzpunkt und den inneren Spannungen. Je höher der Schmelzpunkt, desto höher sind auch die Zugspannungen in elektrochemisch abgeschiedenen Schichten [100]. Tabelle 4.4 zeigt diesen Einfluss exemplarisch für wichtige Metalle in der Galvanotechnik.

Tabelle 4.4: Schmelzpunkte und innerer Spannungen ausgewählter Elektrodeposite [23, 100].

| Metall | Schmelzpunkt / °C | innere Spannungen / MPa |
|--------|-------------------|-------------------------|
| Zink   | 420               | -3,4 bis -20,7          |
| Kupfer | 1083              | 13,8                    |
| Nickel | 1453              | 68,9                    |
| Eisen  | 1537              | 276                     |
| Chrom  | 1875              | 413                     |

Zur Minimierung der inneren Spannungen einer Abscheidung kommen die folgenden Maßnahmen in Frage:

- Wahl eines geeigneten Substrates
- Wahl eines geeigneten Elektrolyten
- Verwendung von Additiven
- Verwendung höherer Abscheidetemperaturen

Innere Spannungen, hervorgerufen durch das Substrat, entstehen aufgrund von Fehlpassungen in der Gitterstruktur zwischen Substrat und Beschichtung. Diese sind nur vermeidbar, wenn beide gleiche Gitterparameter aufweisen. Mit zunehmendem Abstand vom Substrat nehmen diese Spannungen bis zu einem stationären Zustand ab. Die Abnahme geschieht auf feinkörnigen

Substraten schneller als auf grobkörnigen [30]. Bezüglich der Elektrolytzusammensetzung hat das Anion große Auswirkungen auf die inneren Spannungen. So werden für Nickelelektrolyte die niedrigsten Zugspannungen mit ca. 59 MPa aus Sulfamatbädern erhalten. Bromidbäder besitzen bereits 78 MPa, Sulfatbäder 159 MPa und Chloridbäder sogar 228 MPa [100]. Dies ist der Grund, warum reine Chloridbäder nicht für die Galvanoformung verwendet werden. Eine Vielzahl organischer und anorganischer Additive wirken sich ebenfalls auf die inneren Spannungen aus. Meist sind es die gleichen Substanzen, die auch zu einer Reduktion der Kristallitgröße beitragen. Detaillierte Angaben zur Wirkung der Additive werden im experimentellen Teil für die dort verwendeten Additive gegeben. Einen sehr starken Einfluss übt die Temperatur aus. So besitzt beispielsweise eine Abscheidung aus einem Sulfamatnickelelektrolyten bei 40 °C Zugspannungen von nur 17 MPa wodurch verzugsfreie Abscheidungen erhalten werden. Bei ansonsten gleichen Badparametern aber einer Temperatur von 15 °C ist die Abscheidung aufgrund starken Zugspannungen von fast 130 MPa mehrfach verbogen und weist Risse auf [99, 165].

Neben der Kenntnis der Ursache innerer Spannungen ist zur wirksamen Minimierung eine geeignete Methode zur Quantifizierung der Spannungen erforderlich. Es existiert eine Vielzahl an Methoden zur Messung innerer Spannungen. Eine Übersicht der Verfahren und ihrer Prinzipien wird bei Romanikiewicz [134] oder Dini [30] gegeben. Die gebräuchlichsten Verfahren sind die röntgenographische Eigenspannungsanalyse, die eine direkte und sehr lokale Messung der Eigenspannungen auch in dicken Schichten ermöglicht und die Methode des biegsamen Streifens, bei der sehr schnell, in-situ während der Abscheidung die Spannung durch die Verformung des Systems Substrat/Schicht bestimmt wird [134]. Da in dieser Arbeit die Methode des biegsamen Streifens verwendet wurde, wird diese Methode näher erläutert.

Die Methode basiert auf der Balkentheorie der Mechanik [56]. Ein schmaler, langer Kupferstreifen, der auf der Rückseite isoliert ist, wird auf der leitfähigen Seite beschichtet, während der Streifen am oberen Ende eingespannt ist. Das andere Ende ist frei und kann sich während der Abscheidung durch die sich in der Schicht ausbildenden inneren Spannungen verbiegen. Bei Zugspannungen biegt sich der Streifen in Richtung der Anode, bei Druckspannungen von ihr weg. Der Grad der Verbiegung stellt ein quantitatives Maß für die inneren Spannungen dar. Zur Auswertung innerer Spannungen  $\sigma$  wird die Formel von Sykes und Rothwell benutzt [158].

$$\sigma = \frac{4F L}{3W T t} \quad (4.29)$$

Darin stehen  $F$  für die auf den Streifen wirkende Kraft,  $L$ ,  $B$  und  $T$  für die Länge, Breite und Dicke des Streifens und  $t$  für die Dicke der abgeschiedenen Schicht.

### 4.5.3 Nickelelektrolyte zur Galvanoformung

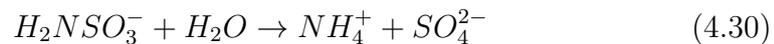
Nickel gehört zu den bedeutendsten Metallen in der Galvanotechnik und kann sowohl matt als auch glänzend in beliebigen Schichtdicken abgeschieden werden. Das erste brauchbare Verfahren zur galvanischen Vernickelung wurde 1842/43 von Rudolf C. Böttger entwickelt [19]. Zur Vernickelung kommen v. a. saure Nickelelektrolyte zum Einsatz. Tabelle 4.5 gibt einen Überblick über die wichtigsten Nickelelektrolyte, ihre Zusammensetzung und Eigenschaften:

Tabelle 4.5: Nickelelektrolyte und deren Eigenschaften [19, 29, 78].

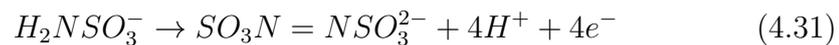
| Elektrolyt  | Bestandteile<br>nach Gehalt  | pH      | $\theta$<br>°C | Härte<br>HV | $\sigma_F$<br>MPa | $\sigma_{Eigen}$<br>MPa |
|-------------|--|---------|----------------|-------------|-------------------|-------------------------|
| Sulfamat    | Ni(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O<br>NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> | 3,5–5,0 | 30–60          | 170–230     | 415–610           | 0–50                    |
| Watts       | NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                 | 2–4,5   | 40–70          | 130–200     | 345 – 435         | 125–185                 |
| Hochchlorid | NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                 | 1,5–2,5 | 40–55          | 150–280     | 480–720           | 210–280                 |
| Wesley      | NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>   | 1–4     | 50–70          | 230–260     | 620–930           | 275–340                 |

Unter den Nickelelektrolyten gibt es keinen, der ohne den Zusatz von Nickelchlorid auskommt. Nickelchlorid hat die Aufgabe, die Leitfähigkeit und damit die Verfügbarkeit der Nickelionen vor der Kathode zu verbessern und sorgt gleichzeitig für eine bessere Löslichkeit der Anoden, wodurch geringere Überspannungen notwendig sind. Reine Chloridbäder wirken stark korrodierend und weisen sehr große innere Spannungen auf. Gemischte Sulfat-Chlorid-Bäder wie der Wattssche Elektrolyt sind in diesen Punkten von Vorteil. Desweiteren ist Nickelsulfat auch aus rein ökonomischen Gründen vorteilhaft, da es wesentlich billiger als Nickelchlorid ist. Vorteile der Chloridbäder sind ihre hohe Streufähigkeit und die höhere Leitfähigkeit. Während Sulfat-, Chlorid- und die gemischten Elektrolyte bei kathodischen Stromdichten von 10 - 120 mA/cm<sup>2</sup> verwendet werden können, sind Sulfamatelektrolyte sowohl bei niedrigeren als auch weit höheren Stromdichten von 5 - 500 mA/cm<sup>2</sup> anwendbar. Der Grund für die höheren Abscheideraten bei Sulfamatelektrolyten liegt in der höheren Löslichkeit von Nickelsulfamat, so dass diese Elektrolyte einen weit höheren Nickelgehalt besitzen und daher mehr Nickelionen bei der Abscheidung vor der Kathode verfügbar sind. Der Elektrolyt ist der Schlüssel für einen effektiven Galvanoformungsprozess. Er muss niedrige

innere Spannungen aufweisen sowie möglichst hohe Härten bei ausreichender Duktilität und guter Makrostreufähigkeit besitzen. Für die Galvanoformung wird deshalb v. a. der Sulfamatelektrolyt verwendet. Neben seinen vorteilhaften Eigenschaften, die ihn für die Galvanoformung favorisieren, besitzt der Sulfamatelektrolyt auch einige nicht zu vernachlässigende Nachteile, wie die hohen Kosten für Sulfamat, die Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen und demzufolge großen Ansprüche an die Elektrolytspflege. Desweiteren zersetzt er sich bei Temperaturen über 50 °C und pH-Werten unter 2,5 zu  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , was einen negativen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften ausübt.

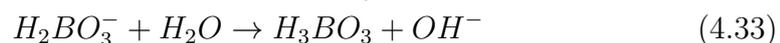
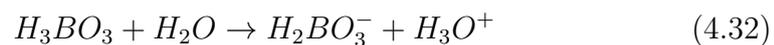


Polarisierende oder unlösliche Anoden führen zur Bildung von Azodisulfonat [53, 92, 94], das als Glanzbildner wirkt, den Schwefelgehalt der Abscheidungen erhöht und zu Druckspannungen beiträgt.



Um die Bildung von Azodisulfonat zu verhindern, ist die Verwendung sogenannter schwefelaktivierter Nickelkugeln und der Zusatz von Nickelchlorid notwendig. Beide tragen zu einer verbesserten Anodenlöslichkeit und dem Ausschluss von Polarisationserscheinungen bei.

Ein weiterer wichtiger Bestandteil nicht nur des Sulfamatelektrolyten, sondern fast aller Nickelelektrolyte ist die Borsäure. Bei reinen Nickelelektrolyten steigt durch die Nebenreaktion der Wasserstoffbildung der pH-Wert im Kathodenraum während der Abscheidung ständig an. Borsäure ist die wichtigste Puffersubstanz in Verbindung mit Nickelelektrolyten. Indem sie den pH-Anstieg abfängt, verhindert sie die Bildung von Hydroxiden und basischen Salzen, die sich verspröden auf den Nickelniederschlag auswirken würden. Temperaturen unter 29 °C führen ebenfalls zur Versprödung. Aufgrund der mangelnden Löslichkeit der Borsäure kristallisiert sie bei diesen Temperaturen aus und wird, wie Nickelhydroxid, in die Nickelschicht mit eingebaut. Die Pufferwirkung der Borsäure beruht auf den nachfolgenden Dissoziationsgleichungen:



Wirksam ist ein Borsäurepuffer bei pH-Werten von 4 - 6. Da im Kathodenfilm direkt vor der Kathode höhere pH-Werte als im Bulkelektrolyten vorherrschen, wirkt Borsäure auch bei Elektrolyten mit pH-Werten unter 4 als Puffer. Der Pufferbereich eines pH-Puffers liegt bei  $\text{pK}_S \pm 1$ . Der Pufferbereich der Borsäure liegt daher bei  $9,23 \pm 1$ . Saubestre [137] und

Tilak [161] erklärten den Fakt, dass Borsäure auch eine Pufferwirkung in dem Bereich von  $\text{pH} = 4 - 6$  zeigt, durch die Bildung eines schwach gebundenen Komplexes zwischen Borsäure und dem Nickelion, der ebenfalls als Puffer wirkt. Weitere wichtige Bestandteile von Nিকেlelektrolyten sind Porenverhütungs- bzw. Netzmittel. Dabei handelt es sich um oberflächenaktive Substanzen, die die Oberflächenspannung des Elektrolyten herabsetzen. Dadurch wird das Anhaften von an der Kathode gebildetem Wasserstoff vermindert, das Ausgasen aus dem Elektrolyten erleichtert und die Porosität der gebildeten Abscheidungen verringert.

Für die ordnungsgemäße Funktion eines Galvanoformungselektrolyten sind eine Vielzahl an Elektrolytbestandteilen und Abscheideparametern verantwortlich. Diese gilt es daher in regelmäßigen Abständen während der Abscheidung zu überwachen, nachzudosieren und nachzuregeln. Nach welchen Methoden dies in der vorliegenden Arbeit erfolgte wird in Kapitel 6 näher erläutert.

#### **4.5.4 Vom Belederungsmodell zum Instrumententafelgalvano**

Zur Herstellung von Galvanoformen werden als Kathode sogenannte Badmodelle verwendet. Im Folgenden wird am Beispiel einer Instrumententafel für das Slushverfahren die Herstellung des als Kathode dienenden Badmodells erklärt. Die Herstellung der Badmodelle geschieht durch einen komplexen, mehrstufigen Reproduktionsprozess von einer realen Instrumententafel. Ein Schwundmaßmodell der gewünschten Instrumententafel wird mit Leder bezogen. Von diesem Belederungsmodell wird ein Silikonabguss hergestellt. Von diesem ersten Silikonabguss wird ein Muttermodell bzw. Badmodell für Prototypen aus Epoxidharz abgegossen. An dem Muttermodell erfolgen Gravierarbeiten und Korrekturen. Das Muttermodell ist das wichtigste Modell bei der Fertigung einer Galvanoform, da es als Vorlage zur Herstellung der Galvanoschalen für eine komplette Produktionsserie eines Autotyps dient. Vom Muttermodell wird ein zweiter Silikonabguss hergestellt. Dieser dient zur Herstellung von mehreren Badmodellen aus Epoxidharz. Nach einigen Abformungen sind die hohen Anforderungen an die Oberflächenqualität der Badmodelle bezüglich der Abformung der Narbung nicht mehr gegeben. Sobald dies der Fall ist, muss ein neuer Silikonabguss vom Muttermodell angefertigt werden. Meist werden zur Steigerung der Produktionsleistung des Slushverfahren Doppelgalvanos, d.h. eine Galvanoform zur gleichzeitigen Herstellung von zwei Slushhäuten verwendet. Dazu müssen je zwei einzelne Badmodelle zu einem Doppelbadmodell zusammengesetzt werden. Bevor überhaupt mit dem eigentlichen Galvanikprozess begonnen werden kann, nimmt die Herstellung eines Badmodells bereits 18 bis 20 Kalender-

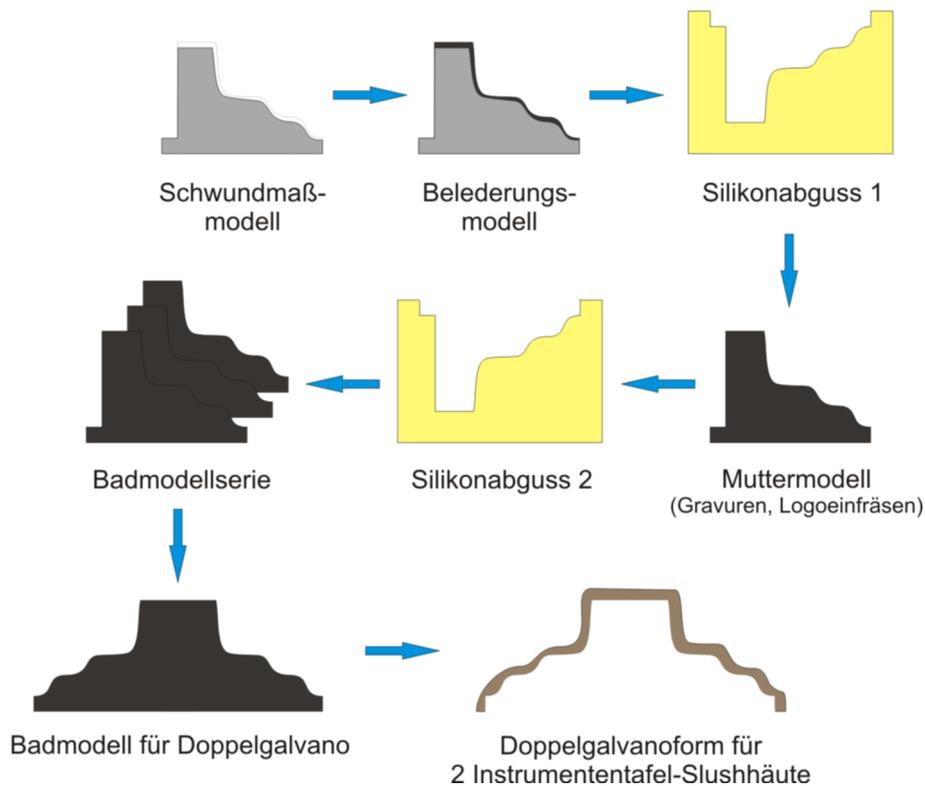


Abbildung 4.24: Modellkette zur Herstellung einer Galvanoform.

wochen in Anspruch. Damit auf einem Badmodell eine Galvanoform elektrochemisch abgeschieden werden kann, muss es mit Silberleitlack leitfähig gemacht werden. Desweiteren wird das Badmodell in ein Galvanisiergestell eingebaut, Stromzuleitungen am Badmodell befestigt, mit der Silberschicht elektrisch leitend verbunden und die Hilfsanoden angebracht. Erst jetzt wird das Badmodell in das Galvanikbad eingefahren. Die Gesamtbadzeit bis zur Fertigstellung des Galvanos beträgt je nach Schichtdicke (2 - 5 mm) vier bis sechs Kalenderwochen. Aufgrund der unterschiedlichen Stromstärkeverteilung auf den komplexen, dreidimensionalen Geometrien, erreichen hervorstehende Ecken und Kanten diese Schichtdicke früher als die übrigen Bereiche des Galvanos. Um dennoch eine annähernd gleichmäßige Schichtdicke mit einer Toleranz von  $\pm 0,5$  mm zu erhalten, wird das Badmodell alle paar Tage aus dem Galvanikbad genommen und Bereiche, die bereits die entgültige Schichtdicke erreicht haben, werden verblendet. Haben alle Bereiche die geforderte Schichtdicke erreicht, wird das Badmodell mit dem aufgewachsenen Galvano aus dem Bad genommen und die Galvanoform vom Badmodell getrennt. Die Gutseite der Galvanoschale ist die direkt an der Silberleitlack-schicht anliegende Seite. Sie bildet exakt feinste Strukturen, wie die Narbung ab. Die Unebenheiten auf der Rückseite der Galvanoschale spielen für den späteren Slushprozess keine Rolle. Grobe Unebenheiten werden entfernt bevor ein Hinterbau zum Händeln der Galvanoschalen im Slushprozess angebracht wird.



# 5

---

## **Instrumentelle Ausstattung, experimenteller Aufbau und Badmodelle**

---

### **5.1 Instrumentelle Ausstattung und experimenteller Aufbau**

Für das Projekt Galvanoformen 21 wurde ein komplettes Glavaniklabor von Grund auf für die Belange des Projektes neu aufgebaut. Insgesamt wurden sechs, zeitweilig sogar acht, 4,5 Liter Elektrolyt fassende Bäder für die Abscheidung von 100 cm<sup>2</sup> großen, planaren Proben betrieben (vgl. Abb. 5.1). Die Bäder bestehen aus quaderförmigen Glaskästen (200 x 200 x 150 mm<sup>3</sup>). Zur Temperierung des Elektrolyten werden Minikleinbadwärmer EDIG Q der Fa. Nüga GmbH (Georgensgmünd) eingesetzt. Die Anode besteht aus einem selbstgebauten Korb aus Titanstreckmetall (120 x 140 x 140 x 20 mm<sup>3</sup>), der mit S-depolarisierten Nickelkugeln (Fa. Ampere GmbH, Dietzenbach) als Opferanode gefüllt wird. Die Kathode besteht aus leitfähig gemachten Badmodellen (vgl. Kapitel 5.2). Zur Minimierung der Badverunreinigung durch den bei der Abscheidung anfallenden Anodenschlamm, befindet sich der Anoden-korb in einem Anodenbeutel aus Polypropylen. Neben der Verminderung der Badbeschmutzung muss das Bad ständig filtriert werden, um das Bad von trotzdem auftretenden, unvermeidbaren Verschmutzungen zu reinigen. Zur Filtration wird das gesamte Elektrolytvolumen ca. 5 mal pro

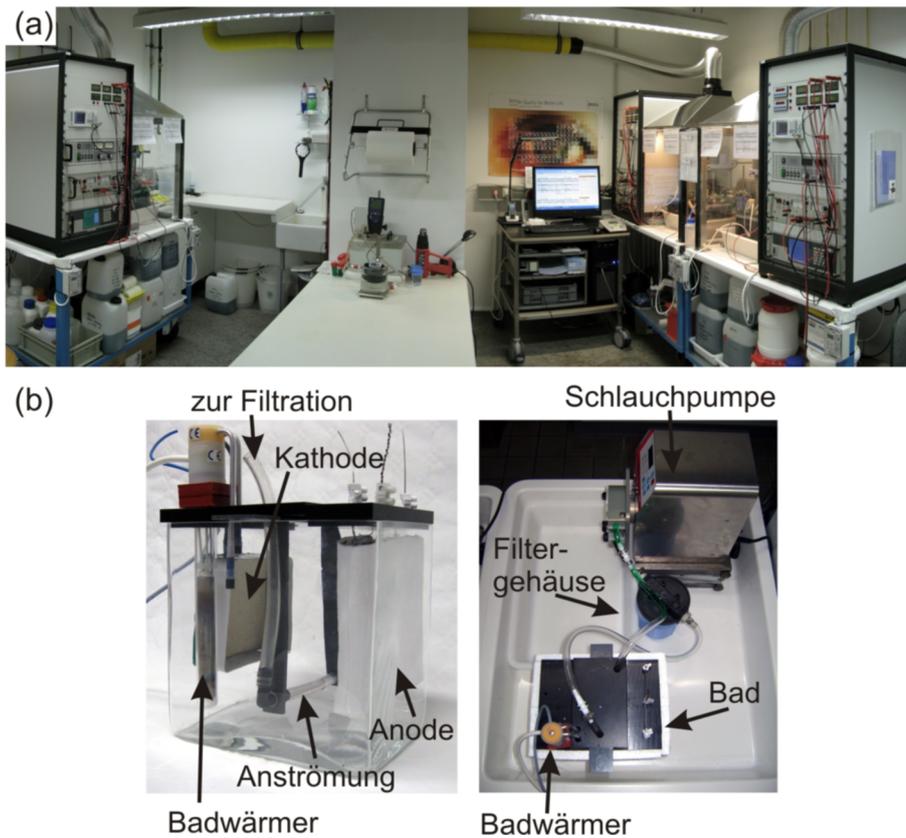


Abbildung 5.1: Panorama des neuen Galvaniklabors (a) und Bestandteile eines Laborbades (b).

Stunde mittels einer Schlauchpumpe (Ismatec IP65) über eine Tiefenfiltration umgewälzt. Die Tiefenfiltration erfolgt über 4 Zoll hohe Garnwickelfilterkerzen aus Polypropylen mit einer Feinheit von  $10\ \mu\text{m}$  im Unterdruckarm der Schlauchpumpe. Neben der Elektrolytbewegung durch Blattrührer mit zwei gekreuzt übereinander angeordneten, gelochten Rührblättern kann eine zusätzliche Anströmung des Badmodells durch die in Abbildung 5.1 gezeigte Anströmvorrichtung über die Schlauchpumpe erfolgen. Die für die Herstellung von FeNi-Legierungen besonderen Maßnahmen und Vorrichtungen werden in Kapitel 8.1 näher erläutert.

Zur Abscheidung stehen insgesamt acht Galvanostaten, die auf drei 19 Zoll-Racks verteilt wurden, zur Verfügung: zwei Gleichstrom-Galvanostaten EA-PS-9036-80 der Fa. Elektroautomatik, vier Galvanostaten BOP 20-20 und zwei BOP 20-50 MG der Fa. Kepco Power Supplies Inc. sowie drei Einkanal-funktionsgeneratoren Tabor WW5061 der Fa. Tabor Electronics Ltd. Zur Überwachung des angelegten Stroms und der Spannungen wurden in jedem Rack neun digitale Einbaumessinstrumente (DPM961-R Digitalmultimeter, Fa. TDE Instruments) für die Strom- und Spannungsmessung integriert. Da für die Abscheidung von FeNi-Legierungen auch getrennte Stromkreise für beide Metalle verwendet werden sollen, wurden desweiteren speziell für

die Legierungsabscheidung zwei Amperstundenmesser CC 2000 der Fa. SER GmbH (Möhnesee) verwendet, mit denen die für getrennte Anoden unterschiedlichen, geflossenen Strommengen überwacht werden können. Gegen Ende der Projektlaufzeit geschah der Übergang von planaren zu dreidimensionalen Badmodellgeometrien. Dazu wurden drei Großbäder mit einem Fassungsvermögen von 35 Litern Elektrolyt aufgebaut. Für die Abscheidung auf dreidimensionalen Geometrien ist ein größeres Badvolumen erforderlich, damit ein größerer Abstand von Anode und Kathode und damit eine homogenere primäre Stromdichteverteilung realisiert werden kann. Gleichzeitig muss die Anodenpositionierung flexibler gestaltet und die Elektrolytbewegung und -reinigung verstärkt werden. Das Großbad besteht aus einem runden Elektrolytbehälter aus Polypropylen mit einem Durchmesser von 460 mm und einer Höhe von 270 mm. Entsprechend Abbildung 5.2 werden zwei Opferanoden analog dem vorherigen Aufbau allerdings mit einer Größe von  $140 \times 140 \times 30 \text{ mm}^3$ , die jeweils in zwei Anodenbeutel eingenäht wurden, verwendet. Über einen Schiebemechanismus sind die Anoden in horizontaler Richtung um 40 mm verschiebbar. Die Eintauchtiefe kann über Lüsterklemmen auf der Oberseite des vierteiligen Deckels reguliert werden. Der gegenseitige Abstand beträgt 200 mm. Aufgrund des größeren Badvolumens werden zwei Rührer und zur Bewerkstelligung der erforderlichen Filtration, zwei Filterkerzen parallel verwendet. Das dreidimensionale Badmo-

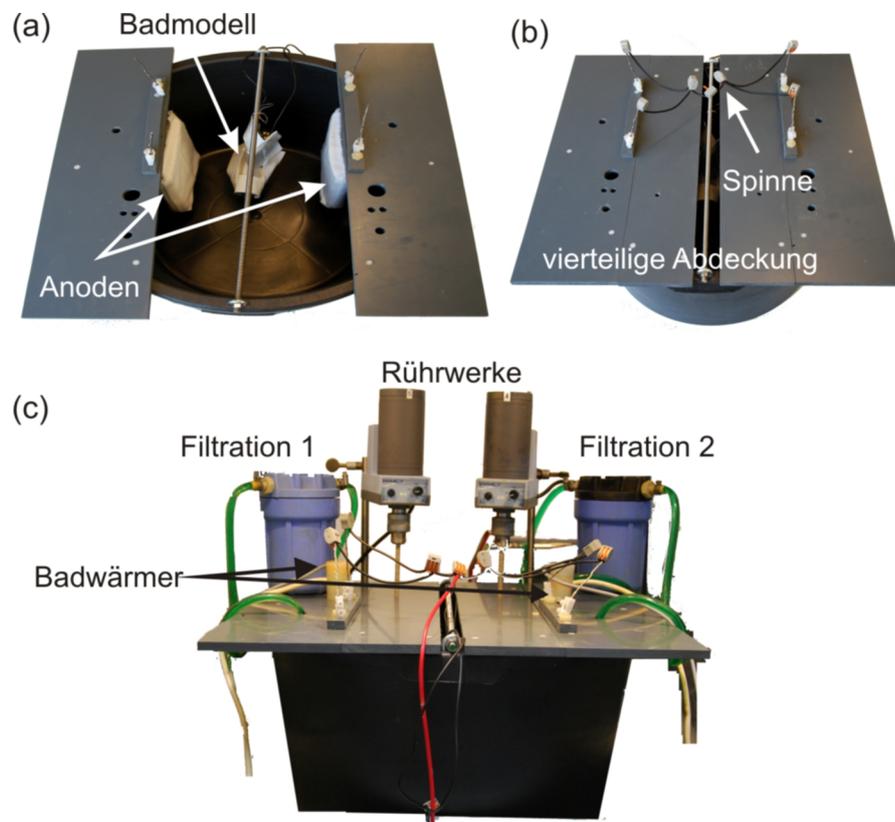


Abbildung 5.2: Galvanisches Großbad: Draufsicht (a) und (b), Seitenansicht eines betriebsbereiten Bads (c).

dell wird an einem mittig über dem Bad montierten Gewindestab in den Elektrolyten gehängt und zwischen den beiden Anoden ausgerichtet.

## 5.2 Bau von Badmodellen

Planare Badmodelle ( $100 \times 100 \text{ mm}^2$ ) mit und ohne Ledernarbung wurden vom Projektpartner zur Verfügung gestellt. Die Badmodelle wurden aus Kunststoff gefertigt und mittels Silberleitlack auf der Oberfläche leitfähig gemacht. Zur Abscheidung auf diesen Badmodellen muss zunächst eine Kontaktierung angebracht werden. Auf den Rändern des Badmodells wird mittels doppelseitigem Klebeband eine 40 mm breite PVC-Blende angebracht.

Neben diesen planaren Badmodellen, wurden Abscheidungen auf dreidimensionalen Badmodellen durchgeführt. Dabei handelte es sich um Problemstellen mit Nut im Originalinstrumententafelgalvano des Audi Q7. Diese Badmodelle werden ausgehend von der vom Projektpartner zur Verfügung gestellten Silikonform selbst hergestellt. Zur Herstellung eines Badmodells werden 4 g eines schwarzen Harzes (Fa. Ebalta) mit 1 g des Härters (Fa. Ebalta) gemischt und auf die Silikonform mit Nut und Ledernarbung aufgetragen. Dieser Schritt wird nach einer dreistündigen Trocknungszeit nochmals wiederholt. Nach weiteren drei Stunden wird nochmals eine dünne Schicht dieser Mischung aufgetragen und 30 g Glasfasern (60 Gew.-%) in 50 g Harz und 12,5 g Härter eingerührt. Diese Masse wird gleichmäßig auf den bisherigen Harzlagen verteilt. Nach einer eintägigen Trocknungsphase kann das Badmodell aus der Silikonform genommen werden. Das Badmodell muss nun an den Stellen, an denen eine Abscheidung stattfinden soll, mittels Airbrush-Technik mit Silberleitlack besprüht werden. Analog zu den planaren Badmodellen muss auch hier eine PVC-Blende befestigt werden. Während der Abscheidung müssen gegebenenfalls Stellen an denen die gewünschte Dicke der Metallschicht bereits erreicht wurde nachträglich verblendet werden.

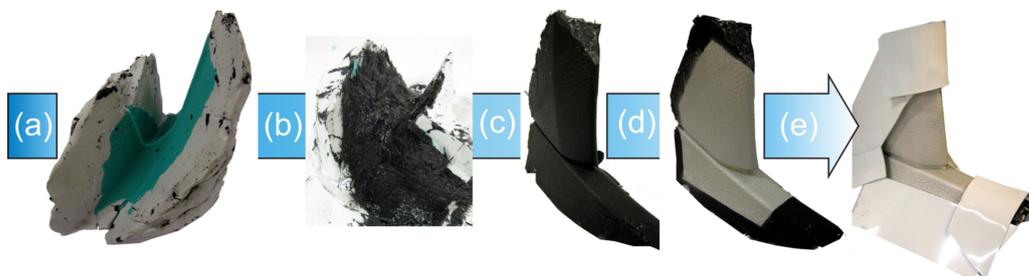


Abbildung 5.3: Bau von Teilbadmodellen des Original-Q7-Armaturenbretts: Silikonform (a), Auskleiden mit Harz-Glasfaser-Gemisch (b), GFK-Badmodell (c), leitfähiges Badmodell (d), Anbringen der Verblendung (e).

# 6

---

## **Badpflege, Badanalytik, -überwachung und Probencharakterisierung**

---

Zur Gewährleistung eines gleichbleibenden Abscheideergebnisses und konstanter Eigenschaften der Deposite ist eine umfangreiche Pflege der Elektrolyte und Überwachung der aller Badparameter und Inhaltsstoffe unverzichtbar. Vor allem Sulfamatelektrolyte bedingen einer sorgfältigen Pflege und exakten Einhaltung der pH- und Temperaturgrenzwerte.

### **6.1 Reinigung des Elektrolyten**

Die Sauberkeit des Elektrolyten ist wesentliche Voraussetzung für die Gewährleistung glatter, knospenfreier Niederschläge mit gleichbleibendem Eigenschaftsprofil. Aus diesem Grund wird der Elektrolyt neben der permanenten, kontinuierlichen Filtration in periodischen Abständen bzw. je nach Bedarf einer Aktivkohlefiltration und/oder einer Selektivblechreinigung unterzogen. Während der Aktivkohlefiltration werden neben organischen Verunreinigungen auch das Netzmittel und zugesetzte Additive entfernt, die anschließend nochmals neu zudosiert werden müssen. Unter der Selektivblechreinigung versteht man die Abscheidung von Verunreinigungen aus dem Elektrolyten bei unterschiedlichen Stromdichten. Dazu wird ein stark gewelltes Kupferblech als Kathode bei einem Strom von 4 A ins Bad eingehängt.

Durch die Winkel im Blech entstehen auf der Oberfläche des Bleches gleichzeitig Bereiche mit stark unterschiedlichen Stromdichten, von sehr hohen Werten an den Spitzen und sehr niedrigen Werten in den Tälern. Dadurch können die unterschiedlichsten Verunreinigungen wie Fremdmetalle und organische Substanzen in den selektiven Strombereichen entfernt werden, wobei die Abscheidung der Organik v. a. in den Niederstrombereichen stattfindet.

## 6.2 pH-Wertmessung

Die Regulierung des pH-Werts des Elektrolyten ist nicht nur zur Verhinderung der Bildung von  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  bei pH-Werten größer 5,0 wichtig, sondern auch bei niedrigeren pH-Werten, da er maßgeblich die Eigenschaften der Abscheidung bestimmen kann. Mit sinkendem pH-Wert nimmt die Wasserstoffabscheidung zu und die Stromausbeute ab. Bei Sulfamatelektrolyten zersetzt sich Sulfamat durch Hydrolyse zu Ammoniumsulfat.

Die routinemäßige, diskontinuierliche pH-Wertmessung erfolgt täglich mittels eines pH-Meters SevenGo bzw. SevenMulti der Fa. Mettler Toledo (Gießen) bei ausgeschaltetem Galvanostaten. Da die pH-Messung auf einer Potentialmessung beruht wird diese durch das elektrische Feld zwischen den Elektroden gestört. Der pH-Wert für Sulfamatelektrolyte wird mittels einer gesättigten Sulfaminsäurelösung und für Watts-Elektrolyte mittels konzentrierter Schwefelsäure auf den jeweiligen Sollwert des Elektrolyten eingestellt. Für die Abscheidung von FeNi-Legierungen ist eine kontinuierliche pH-Wertmessung bzw. -aufzeichnung erforderlich. Dazu wird das pH-Meter SevenMulti mit RS232-Schnittstelle verwendet. Zur pH-Messung während der Abscheidung kann nicht direkt im Bad gemessen werden. Es muss eine galvanische Trennung zwischen dem Elektrolyten im Bad erfolgen (vgl. Abb. 6.2). Dazu wird in den Filtrationskreislauf ein Gefäß eingebaut, in das der Elektrolyt über eine Sprüheinrichtung gepumpt wird. Dabei muss ein Strömungs-

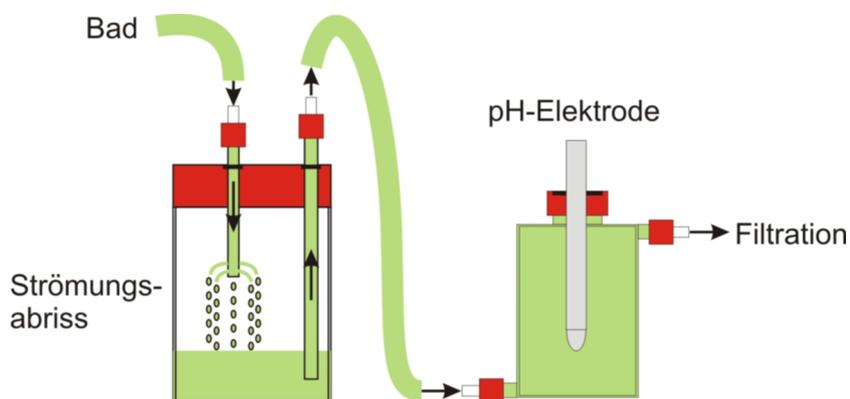


Abbildung 6.1: Galvanische Trennung im Elektrolyten.

abriss zwischen dem einströmendem Elektrolyten und dem im Reservoir bereits vorhandenen Elektrolyten gewährleistet sein. Anschließend wird der Elektrolyt über eine Messkammer abgepumpt, in der die eigentliche pH-Messung erfolgt. Der Elektrolyt wird weiter über den Filter und zurück ins Bad geleitet. Die pH-Werte werden über eine selbstgeschriebene LabVIEW-Auswertesoftware alle 10 Minuten erfasst.

## 6.3 Blasendrucktensiometrie

Tenside bzw. Netzmittel haben in galvanischen Bädern viele Bedeutungen. Sie sorgen für eine gute Benetzbarkeit des zu galvanisierenden Objektes und verhindern die Porenbildung durch die Mitabscheidung von Wasserstoff. Durch eine Senkung der Grenzflächenspannung zwischen Kathode und Elektrolyt, können an der Elektrodenoberfläche anhaftende Gasblasen leichter entfernt werden, wodurch es zu einer geringeren Porenbildung kommt [141]. Tenside umschließen Luftblasen und Schmutz, wodurch diese von der Elektrodenoberfläche entfernt werden und mehr Zeit verbleibt, um diese durch Filtration aus dem Bad zu entfernen. Durch Verschleppung und Zersetzung sinkt der Tensidgehalt mit der Zeit ab. Desweiteren können Tenside die Schichteigenschaften wie Duktilität, Löt- und Schweißbarkeit bei Überdosierung und durch ihre Zersetzungsprodukte sowie verstärkten Einbau auch negativ beeinflussen. Aus diesen Gründen ist es für eine Verfahrens- und Qualitätssicherung notwendig die Tensidkonzentration im Elektrolyten zu überwachen und durch Nachdosierung konstant zu halten ohne, dass es zu einer Überdosierung kommt.

Quantitative Methoden zur Bestimmung des Tensidgehalts sind beispielsweise Titration, HPLC (vgl. Kap. 6.4) und IR-Spektroskopie. Diese liefern gute Analyseergebnisse, sind allerdings sowohl zeit- als auch kostenintensiv. Ein besser für Routineuntersuchungen geeignetes Verfahren ist die Tensiometrie. Bei der Tensiometrie wird die Konzentrationsmessung des Tensids auf eine Bestimmung der Oberflächenspannung des wässrigen Elektrolyten zurückgeführt. Hierbei wird ausgenutzt, dass Tenside die Oberflächenspannung konzentrationsabhängig reduzieren. Die Oberflächenspannung gibt an, welche Arbeit verrichtet werden muss, um eine Oberfläche an der Grenzfläche flüssig/gasförmig zu vergrößern [140]. Innerhalb der Tensiometrie wird zwischen statischen und dynamischen Methoden unterschieden. Bei den statischen Verfahren bleibt im Verlauf der Messung die Grenzfläche unverändert, während bei den dynamischen Verfahren eine neue Ober- bzw. Grenzfläche geschaffen wird, an die sich die Netzmittelmoleküle während der Messung anlagern [146]. Statische Methoden, wie die Ringmethode oder die Wilhelmy-Platten-Methode sind sehr zeit- und reinigungsaufwendig und eignen sich

aufgrund ihrer Bestimmung der Oberflächenspannung direkt auf der Flüssigkeitsoberfläche nur für Netzmittelkonzentrationen unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC, critical micelle concentration). Ab dieser Konzentration ist die Oberfläche mit Tensidmolekülen gesättigt und es beginnt die Bildung von Mizellen im Innern der Flüssigkeit (vgl. Abb. 6.2).

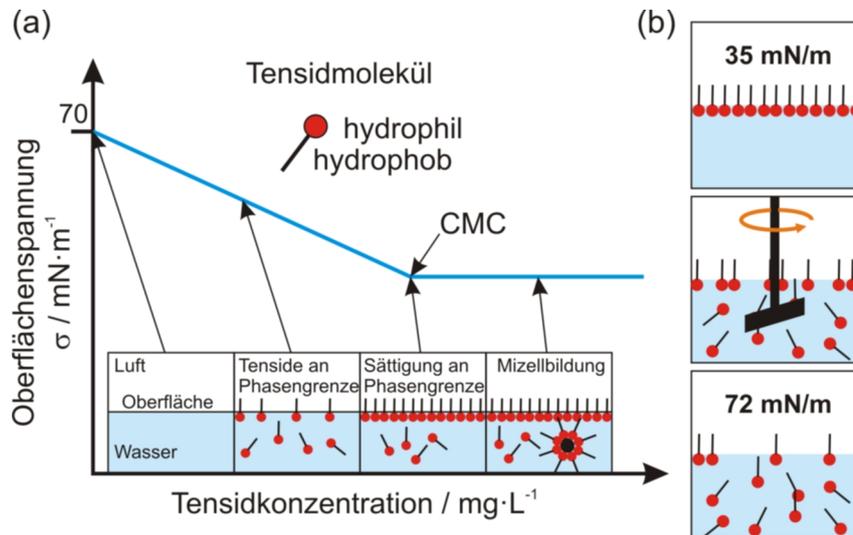


Abbildung 6.2: statische Oberflächenspannung (a) und Vortäuschung ausreichender Tensidkonzentration (b) [182]

Desweiteren kann bei diesen Verfahren eine ausreichend hohe Netzmittelkonzentration vorgetäuscht werden, indem sich die Tensidmoleküle im statischen Zustand an der Phasengrenze ansammeln. Wird die Flüssigkeit gerührt, verteilen sich die Tensidmoleküle wieder im gesamten Flüssigkeitsvolumen, wodurch die tatsächliche Oberflächenspannung weit größer als die statisch ermittelte ist.

Die Blasendrucktensiometrie bestimmt dagegen die dynamische Oberflächenspannung. Das Messprinzip ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Wird eine Kapillare in eine Flüssigkeit getaucht und durch die Kapillare ein Gasstrom, meist Luft, geleitet, bildet sich am unteren Ende der Kapillare eine Gasblase aus. Der Innendruck der Blase ist minimal. Mit zunehmendem Gasstrom steigt der Innendruck und die Gasblase wird an der Kapillare ausgewölbt. Dadurch verringert sich der Radius der Gasblase  $r_B$ , bis er schließlich gleich dem Kapillarradius  $r_{Kap}$  ist. Hierbei wird der Maximaldruck  $p_{max}$  erreicht. Wird weiter Gas in die Blase geleitet, platzt die Blase auf und durch weitere Volumenexpansion sinkt der Druck rasch ab. Durch weiter einströmendes Gas wird die Blase weiter aufgeblasen und reißt schließlich von der Kapillare ab. Hierbei wird erneut das Druckminimum  $p_{min}$  erreicht und der Vorgang kann von Neuem beginnen. Die Zeit vom Druckminimum bis zum Erreichen des Druckmaximums wird als Blasenlebensdauer  $t_{life}$  bezeichnet und gibt das Alter der Oberfläche an. Mit steigender Blasenlebensdauer können sich zunehmend Tensidmoleküle an die neu gebildete Oberfläche anlagern.

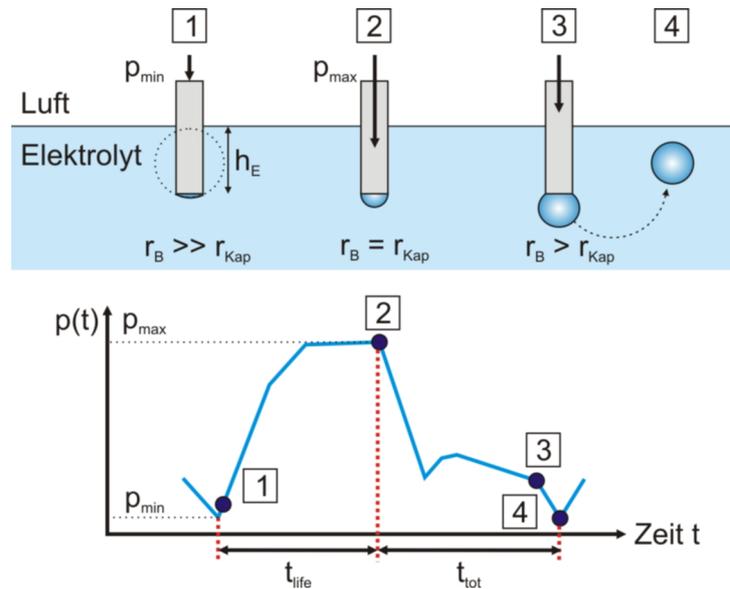


Abbildung 6.3: Prinzip der Blasendrucktensiometrie.

Daher ist die gemessene Oberflächenspannung von der Blasenlebensdauer abhängig. Die Zeit vom Druckmaximum bis zum Abreißen der Blase wird als Totzeit  $t_{tot}$  bezeichnet. Die Oberflächenspannung  $\sigma$  kann mit Hilfe der Laplace-Gleichung aus dem Maximaldruck und dem auf die Blase wirkenden hydrostatischen Druck, welcher von der Eintauchtiefe  $h_E$ , der Erdbeschleunigung  $g$  und der Dichte der Flüssigkeit  $\rho$  abhängt, bestimmt werden.

$$\sigma = \frac{r_{Kap}}{2}(p_{max} - \rho g h_E) \quad (6.1)$$

$$\sigma = \frac{r_{Kap}}{2} \Delta p \quad (6.2)$$

Der Einfluss des hydrostatischen Drucks und damit der Eintauchtiefe der Kapillare kann durch eine Relativmessung des Drucks  $\Delta p = p_{max} - p_{min}$  eliminiert werden, da der hydrostatische Druck sowohl auf den minimalen als auch auf den maximalen Blaseninnendruck wirkt [146, 140].

Die Blasendrucktensiometrie ist ein schnelles und zuverlässiges Verfahren, das zur routinemäßigen Bestimmung der Netzmittelkonzentration eingesetzt werden kann. Mit dem Verfahren wird ausnahmslos die Konzentration an aktivem Netzmittel bestimmt, d. h. bereits emulgiertes oder adsorbiertes Netzmittel, das bei der Titration oder der Ringmethode mitbestimmt wird, aber nicht mehr zur Oberflächenspannung der Flüssigkeit beiträgt, wird nicht erfasst.

Zur routinemäßigen Bestimmung der Tensidkonzentration wurde das Handblasendrucktensiometer SITA DynoTester der Fa. SITA Messtechnik GmbH

(Dresden) verwendet. Es muss zunächst die Oberflächenspannung für unterschiedliche Konzentrationen als Funktion der Blasenlebensdauern bestimmt werden. Es wird die optimale Blasenlebensdauer gesucht, bei der die Messpunkte für die unterschiedlichen Konzentrationen den größten Abstand aufweisen und damit später die größte Genauigkeit liefern. Anschließend wird eine Kalibrierkurve bei der optimalen Blasenlebensdauer mit unterschiedlich konzentrierten Tensidlösungen aufgenommen. Anhand dieser Kalibrierkurve kann während des laufenden Galvanikprozesses die unbekannt Tensidkonzentration aus der gemessenen Oberflächenspannung bestimmt und die benötigte Tensidmenge nachdosiert werden.

Es wurden die optimalen Blasenlebensdauern und die Kalibrierkurven sowohl für den Watts-Elektrolyten mit SDS (Natriumdodecylsulfat) als Tensid und die beiden Sulfamatelektrolyten von Enthone und Candorchemie als auch für die verwendeten FeNi-Elektrolyte bestimmt. Im Folgenden wird das Verfahren am Beispiel des Watts-Elektrolyten mit SDS erläutert.

Zur Bestimmung der optimalen Blasenlebensdauer wurden je 100 ml des Watts-Elektrolyten mit 0,1, 0,2 bzw. 0,25 g/L SDS versetzt und die Oberflächenspannung dieser Kalibrierlösungen bei jeweils neun Blasenlebensdauern (50, 75, 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1500 ms) bestimmt. Jede Messung wurde zur Gewährleistung einer ausreichenden Statistik fünfmal durchgeführt. Abbildung 6.4 zeigt die Auftragung der Oberflächenspannung gegen die Blasenlebensdauer für die drei unterschiedlichen Konzentrationen. Die

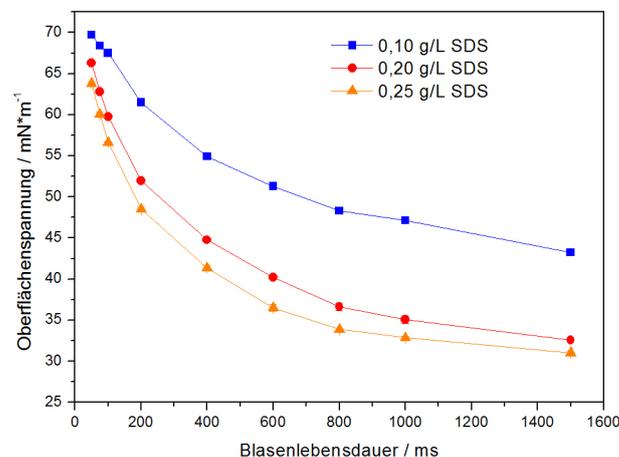


Abbildung 6.4: Bestimmung der optimalen Blasenlebensdauer.

Blasenlebensdauer ist optimal, bei der die Kurven für die unterschiedlichen Tensidkonzentrationen weit auseinander liegen. Je größer der Abstand der Kurven, desto genauer kann später die Tensidkonzentration aus der Oberflächenspannung bestimmt werden. Dementsprechend wurde für den Watts-Elektrolyten eine optimale Blasenlebensdauer von 800 ms bestimmt.

Zur detaillierteren Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit wurde der

Watts-Elektrolyt mit den folgenden Tensidkonzentrationen (0, 0.075, 0.1, 0.15, 0.175, 0.2, 0.225, 0.25 g/L) an SDS versetzt und die Oberflächenspannung wieder je fünfmal bestimmt. Abbildung 6.5 zeigt die erhaltene Kalibrierkurve. Durch Messung der Oberflächenspannung des Elektrolyten kann

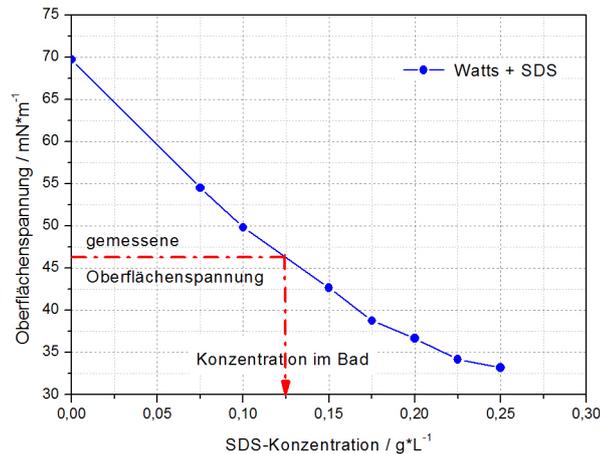


Abbildung 6.5: Kalibrierkurve zur Bestimmung der SDS-Konzentration in Watts-Elektrolyten.

anhand der Kalibrierkurve die SDS-Konzentration im Elektrolyten genau bestimmt und das verbrauchte SDS nachdosiert werden. Die Überwachung der Tensidkonzentration erfolgte je nach der angelegten Stromdichte wöchentlich oder vierzehntägig.

## 6.4 HPLC – Additivbestimmung

Nicht nur der pH-Wert und die Netzmittelkonzentration müssen überwacht und nachgeregelt werden, sondern auch die Konzentration zugesetzter organischer Additive. Die meisten organischen Stoffe können mittels der Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC, high performance liquide chromatography) bestimmt werden. Die HPLC ist ein Verfahren, mit dem Stoffgemische in ihre Bestandteile aufgetrennt werden können. Dabei können nicht nur die Bestandteile identifiziert, sondern nach Kalibrierung auch deren Konzentration bestimmt werden [147, 143]. Die Trennung bei der Chromatographie beruht auf der unterschiedlichen Verteilung verschiedener Substanzen zwischen zwei Phasen, der mobilen und der stationären Phase. Bei der Flüssigchromatographie wird die zu untersuchende Probe in einem Laufmittel, dem sogenannten Eluenten, der die mobile Phase bildet, gelöst und durch

die Trennsäule, welche die stationäre Phase darstellt, gepumpt. Durch unterschiedliche Wechselwirkungen der Bestandteile der Probe mit der stationären Phase wird das Stoffgemisch der Probe aufgetrennt. Die Substanzen verweilen unterschiedlich lange auf der stationären Phase und eluieren daher bei vollständiger Trennung nacheinander von der Trennsäule. Die Zeit, die ein Stoff innerhalb der Trennsäule verbringt wird als Retentionszeit bezeichnet. Je stärker die Wechselwirkung mit der stationären Phase ist, desto länger ist die Retentionszeit. Am Ende der Trennsäule werden die Stoffe mit einem geeigneten Detektor detektiert. Die gebräuchlichen Detektoren sind der Brechungsindexdetektor und der UV-Detektor. Die Trennung auf der Säule basiert je nach Säulenmaterial auf Adsorptions-, Sieb- oder Ionenaustauschereffekten, selektiver Bindung oder Verteilung der Moleküle in der stationären Phase und unterschiedlicher Löslichkeit in der mobilen Phase.

Während einer Abscheidung zersetzen sich Kornverfeinerer wie Saccharin oder NTS, bzw. bauen sich in die Schichten mit ein. Wird der Kornverfeinerer nicht nachdosiert, entstehen so Abscheidungen mit einem Gradienten in der Korngröße und somit auch in den mechanischen Eigenschaften. Es werden in regelmäßigen Abständen Proben aus den Bädern entnommen und auf ihren Saccharin-Gehalt bzw. auf den Gehalt seiner beiden Abbauprodukte, Benzamid und Toluolsulfonamid (TSA) hin untersucht. Anhand dieser Daten soll der Ein- bzw. Abbau des Saccharins bezogen auf die geflossene Ladung bestimmt werden, so dass anhand der Ladung mittels einer Kalibrierkurve der Saccharin-Gehalt in einem bestimmten Bereich konstant gehalten werden kann, ohne auf eine ständige HPLC-Analyse angewiesen zu sein.

Die Bestimmung der Natriumsalze von Saccharin und seinen Zersetzungsprodukten TSA und Benzamid sowie die Bestimmung des Trinatriumsalzes von NTS erfolgte am Institut für Bioanalytische Chemie der Universität des Saarlandes nach der IC Application Note No. U-25 der Fa. Metrohm. Saccharin und seine Derivate wurden mittels Umkehrphasen-Chromatographie mit UV-Detektion bestimmt. Als Säule wurde ProntoSIL 120-5-C18AQ 125·4,6 mm verwendet. Für den Eluenten wurden 2,722 g Kaliumdihydrogenphosphat Monohydrat auf 1000 ml mit MilliQ-Wasser aufgefüllt und ein pH = 3 mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> eingestellt. 700 g davon wurden mit 237 g Methanol gemischt und entgast. 20 µl des Kalibrierstandards bzw. der zu untersuchenden Probe wurden injiziert und mit einem Fluss von 1 ml/min über die Trennsäule geleitet. Die Trennung fand bei einer Temperatur von 20 °C statt (vgl. Abb. 6.6). Zur Aufnahme von Kalibriergeraden wurden folgende Stammlösungen im jeweiligen Elektrolyten angesetzt und mit Elektrolyt auf 100 ml aufgefüllt: Saccharin 98,971 mg, Benzamid 99,787 mg, TSA 99,436 mg. Mit den Stammlösungen wurden die folgenden Verdünnungen hergestellt: 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100 und 250 ppm. Für alle weiteren Elektrolyte wurde analog verfahren. Die lineare Abhängigkeit der UV-Absorption nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz gilt nur bis 100 ppm, so dass nur der Bereich bis 100 ppm ausgewertet wurde. Es ergeben sich die folgenden Kalibriergeraden:

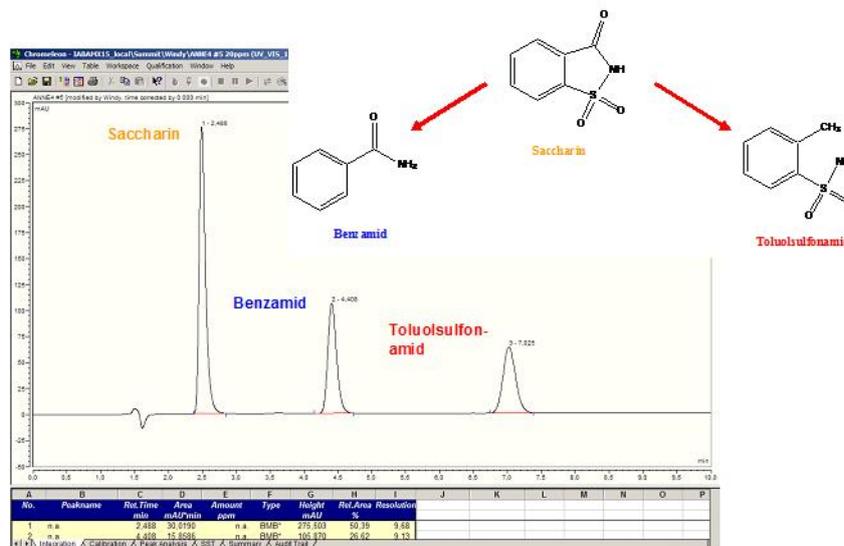


Abbildung 6.6: Chromatogramm der Trennung von Saccharin und seinen Zersetzungsprodukten.

- Saccharin Gehalt in ppm =  $\frac{\text{Fläche in } mAU \cdot \text{min} - 1,2535 mAU \cdot \text{min}}{1,3999 mAU \cdot \text{min} \cdot \text{ppm}^{-1}}$
- Benzamid Gehalt in ppm =  $\frac{\text{Fläche in } mAU \cdot \text{min} - 0,7162 mAU \cdot \text{min}}{0,707 mAU \cdot \text{min} \cdot \text{ppm}^{-1}}$
- Toluolsulfonamid Gehalt in ppm =  $\frac{\text{Fläche in } mAU \cdot \text{min} - 0,0432 mAU \cdot \text{min}}{0,6637 mAU \cdot \text{min} \cdot \text{ppm}^{-1}}$

Zur Bestimmung der Gehalte in den Elektrolyten wurde bis zu zweimal täglich eine Probe aus dem Bad gezogen, 1:100 verdünnt und 20  $\mu\text{m}$  in die Säule injiziert.

Zur Bestimmung von NTS muss ein anderes Verfahren angewendet werden. Es wird eine Säule aus EU Material 5  $\mu\text{m}$  150 $\cdot$ 4mm und als Eluent 5 mmol Tetrabutylammoniumhydrogensulfat das mit einem Gemisch aus  $\text{NH}_3/\text{MeOH}$  (60:40) auf pH = 3 eingestellt und auf 1000 ml mit MilliQ-Wasser aufgefüllt wird, verwendet. Ansonsten wird analog zur Saccharinbestimmung verfahren.

## 6.5 Metallgehaltsbestimmung

Die Bestimmung der Metallgehalte im Elektrolyten ist für die galvanische Abscheidung von Legierungen unverzichtbar, da sich der Metallgehalt im Elektrolyten auf die Legierungszusammensetzung auswirkt. Es müssen sowohl die Konzentration an Nickel als auch an Eisen im Elektrolyten bestimmt

werden. Zur Metallgehaltsbestimmung kommen unterschiedliche spektroskopische Methoden in Betracht. Im Folgenden wird die UV-VIS-Spektroskopie, die Raman-Spektroskopie und die Emissionsspektroskopie mittels ICP-OES verwendet. Da es sich bei allen drei Methoden um keine Absolutmethoden handelt, kann eine Gehaltsbestimmung nur nach vorheriger Aufnahme einer Kalibriergeraden erfolgen.

### 6.5.1 UV-VIS-Spektroskopie

Bei der photometrischen Bestimmung mittels UV-VIS-Spektroskopie handelt es sich um eine molekülspektroskopische Analysemethode. Durch die Absorption von UV- oder sichtbarem Licht werden in organischen Molekülen die  $\pi$ -Elektronen von Zwei- oder Dreifachbindungen und nichtbindende Elektronenpaare von Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatomen zu Schwingungen angeregt. Durch die Anregung wird der einfallende Lichtstrahl je nach der Konzentration der zu untersuchenden Lösung entsprechend dem Lambert-Beerschen-Gesetz in seiner Intensität abgeschwächt.

Zur photometrischen Nickel-Bestimmung wurde das UV-VIS-Spektralphotometer Cary 50 der Fa. Varian verwendet. Die Nickelbestimmung wurde mittels eines Schnelltests der Fa. Merck durchgeführt. Der Test basiert auf der Bildung eines schwerlöslichen Niederschlages von Nickel-dimethylglyoxim (DMG). Es ist der Nachweis von oxidiertem Nickel im alkalischen Medium mit DMG nach Feigl. Der Test dient zur Bestimmung von Nickel in einem Konzentrationsbereich von 0,1 - 10 mg/L (ppm). In diesem Konzentrationsbereich liegt Ni-DGO als wasserlöslicher Komplex vor. Zur Aufnahme einer Kalibriergeraden wurden Standardlösungen aus Nickelsulfat mit folgenden Nickel-Konzentrationen angesetzt: 0, 25, 50, 75, 100 und 125 g/L. Die Standards wurden 1:25 000 verdünnt und die Absorption der Proben bei einer Wellenlänge von 445 nm bestimmt. Es ergab sich nach dem Lambert-Beerschen Gesetz die nachfolgende Kalibriergerade mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,9987.

$$c(Ni) = \frac{\text{Absorption} - 0,0755}{0,008} \text{ g/L} \quad (6.3)$$

Untersuchungen an realen Nickelelektrolyten bekannter Nickelkonzentration ergaben Fehler von 5 - 10%. Dieser inakzeptable Fehler ist vermutlich auf Komplexbildung zurückzuführen. Ein Problem der photometrischen Bestimmung ist, dass komplexierte Metallionen mit den Tests nicht erfasst werden bzw. falls möglich, die Komplexe vor der Bestimmung durch starke Oxidationsmittel zerstört werden müssen. Ansonsten erhält man eine niedrigere Metallsalzkonzentration als tatsächlich im Elektrolyten vorhanden. Da die photometrische Bestimmung bereits bei dem vergleichsweise einfachen Fall

von Nickel versagte, wurde auf die photometrische Eisenbestimmung verzichtet. Hier müsste zusätzlich die zweite Oxidationstufe von Eisen berücksichtigt werden, d.h. alles Eisen müsste durch Oxidation oder Reduktion quantitativ entweder in dreiwertiges oder zweiwertiges Eisen überführt werden. Hier besteht weiter das Problem, dass die Eisen- bzw. Nickelbestimmung als Störquelle für die photometrische Bestimmung des jeweiligen anderen Metalls bekannt sind. Eine synchrone Bestimmung beider Metalle ist photometrisch nicht möglich. Aufgrund des hohen präparativen Aufwands zur Probenvorbereitung, dem hohen Zeitaufwand und den trotzdem sehr schlechten Analyseergebnissen wurde auf eine Metallgehaltsbestimmung mittels UV-VIS-Spektroskopie verzichtet.

### 6.5.2 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie basiert nicht wie die UV-VIS-Spektroskopie auf der Absorption elektromagnetischer Strahlung, sondern ist eine spektroskopische Methode, die auf der inelastischen Streuung von monochromatischem Licht an Molekülen oder Festkörpern beruht. Obgleich bei beiden Verfahren eine unterschiedliche Anregung vorliegt, liefern beide Aussagen über die Schwingungs- und Rotationszustände der Probe. Nur diejenigen Schwingungen, die zu einer Änderung der Polarisierbarkeit der Elektronenhülle führen sind Raman-aktiv. Da es sich um eine Streumethode handelt ist die Intensität der detektierten Streustrahlung proportional zur Zahl der Streuzentren und nahezu unabhängig von der Wellenlänge des zur Anregung verwendeten monochromatischen Lichts.

Die Metallgehaltsbestimmung mittels Raman-Spektroskopie ist nur möglich, wenn die Metalle im Elektrolyten Komplexe bilden, die zu Schwingungen angeregt werden können. Da die Raman-Spektroskopie wesentlich unempfindlicher als die UV-VIS-Spektroskopie ist, kann auf eine starke Verdünnung der Proben verzichtet werden.

Zur Durchführung der Raman-Messungen wurde das FT-Raman-Spektrometer Multiramsystem Nummer 4 der Fa. Bruker Optics mit einem polarisierten, monochromatischen Licht der Wellenlänge 1064 nm bei einer Laserleistung von 1000 mW verwendet. Zur Aufnahme einer Kalibriergeraden wurden zunächst die im Verhältnis 1:2 mit deionisiertem Wasser verdünnten Standardlösungen aus der photometrischen Gehaltsbestimmung (s.o.) vermessen. Zur Aufnahme einer Kalibriergeraden für Nickelsulfamatelektrolyte wurde das Konzentrat der Fa. Enthone von 185 g/L auf die Konzentrationen 110, 92.5 und 55 g/L verdünnt. Abbildung 6.7 zeigt den charakteristischen Peak nach Untergrundkorrektur im Ramanspektrum der Nickelsulfatlösungen und die beiden charakteristischen Peaks des Watts-Elektrolyten. Die Spektren der Nickelsulfatlösungen zeigen einen charakteristischen Peak bei der Wellenzahl von  $980\text{ cm}^{-1}$ . Der Watts-Elektrolyt besteht aus Nickelsulfat und Nickelchlorid. Der Peak bei der Wellenzahl von  $877\text{ cm}^{-1}$  entspricht daher dem charakteristischen Peak von Nickelchlorid.

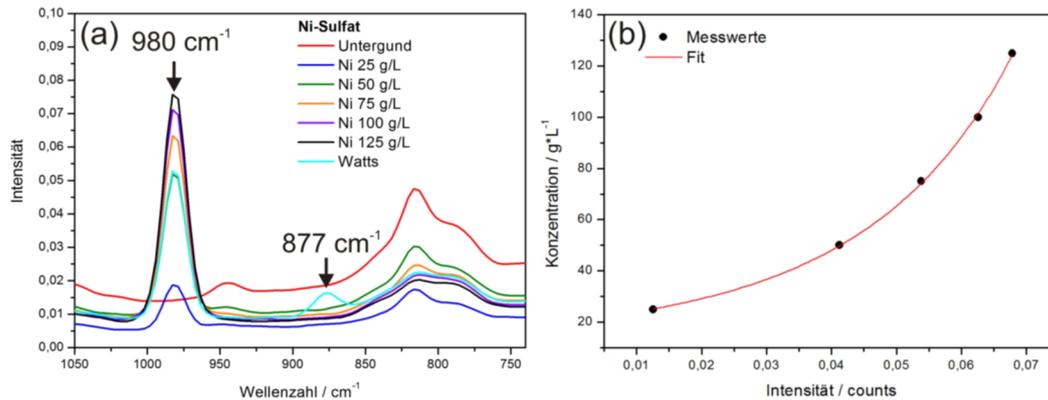


Abbildung 6.7: Raman-Spektren von Nickelsulfat und des Watts-Elektrolyten (a) und Kalibrierkurve für Nickelsulfat (b).

Der Gesamtgehalt an Nickel errechnet sich für gemischte Elektrolyte aus der Summe der verschiedenen Spezies.

Aus den Peakmaxima der Nickelsulfat-Kalibrierlösungen wurde die nachfolgende Kalibrierkurve mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,9988 erhalten.

$$c(\text{Ni}) = \exp(3,026 + 13,504 \cdot \text{Int} + 191,389 \cdot \text{Int}^2) \text{g/L} \quad (6.4)$$

Abbildung 6.8 zeigt die Raman-Spektren der Nickelsulfamatkalibrierlösungen sowie des Elektrolyten von Candorchemie, der einen Nickelgehalt von 76 g/L besitzt und die aus den Peakmaxima aufgenommene Kalibrierkurve. Nickelsulfamat weist einen charakteristischen Sulfamatpeak bei einer Wellenzahl von  $1050 \text{ cm}^{-1}$  auf. Für die Kalibrierkurve ergibt sich:

$$c(\text{Ni}) = \exp(2,724 + 15,831 \cdot \text{Int} + 105,104 \cdot \text{Int}^2) \text{g/L} \quad (6.5)$$

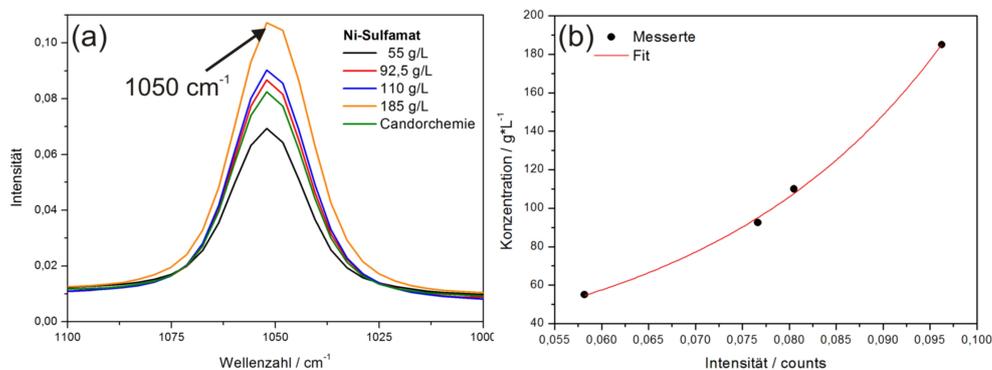


Abbildung 6.8: Raman-Spektren von Nickelsulfamat (a) und Kalibrierkurve (b).

Anhand der Kalibrierkurve wurde für den Elektrolyten von Candorchemie eine Konzentration von 76,8 g/L Nickel erhalten. Dies entspricht einem Fehler von lediglich 1,1 %. Der aus einem Galvanikbad stammende Elektrolyt besitzt entsprechend dem Raman-Spektrum in Abbildung 6.9 etwa den gleichen Gehalt an Nickelchlorid bei einem geringeren Gehalt an Nickelsulfamat. Dies erklärt auch die mittels dem Deposit Stress Analyser erhaltenen größeren inneren Spannungen im Vergleich zum Enthone-Elektrolyten.

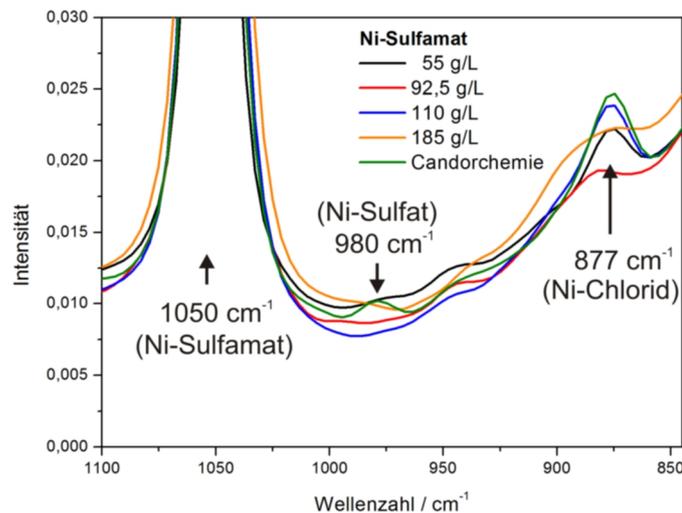


Abbildung 6.9: Ramanspektren der Sulfamatelektrolyten von Enthone und Candorchemie im Vergleich.

Neben Nickel wurde auch Eisen mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Dazu wurden Lösungen aus Eisen(II)-Chlorid und Eisen(III)-Chlorid mit Konzentrationen von 14 bzw. 24 g/L Eisen vermessen. Abbildung 6.10 zeigt den Vergleich der Eisenkomplexe mit Nickelsulfamat. Für Eisen werden viel niedrigere Intensitäten erhalten, da auch niedrigere Konzentrationen in den FeNi-Elektrolyten eingesetzt werden. Unabhängig von der Wertigkeit des Eisens bilden sich gegenüber dem Spektrum von Nickelsulfamat (Enthone) zwei charakteristische Peaks in den Ramanspektren aus, einer bei 1455 cm<sup>-1</sup> und ein zweiter bei 944 cm<sup>-1</sup>. Vermutlich steht einer für den Eisen(II)- und der andere für den Eisen(III)-Komplex, da selbst bei frisch angesetzten Elektrolyten Eisen(II) rasch zu Eisen(III) oxidiert und somit immer beide nebeneinander vorliegen. Für Eisen liegt keine so deutliche Konzentrationsabhängigkeit der Ramanspektren wie für Nickel vor und die Eisenspeaks gehen aufgrund der geringen Konzentrationen leicht im Untergrund der Spektren unter.

Im Folgenden wurde der FeNi-Elektrolyt Invar(2) bestehend aus 76 g/L Nickel in Form von Nickelsulfamat und 14 g/L Eisen in Form von Eisenchlorid untersucht. Dabei handelte es sich sowohl um einen frisch angesetzten Elektrolyten (Invar (2) neu) als auch um einen bereits gebrauchten Elektrolyten (Invar (2) alt), der sich bereits dunkelgrün bis schwarz verfärbt hatte. Der Elektrolyt Invar (2) alt musste 1:8 verdünnt werden und mit einer

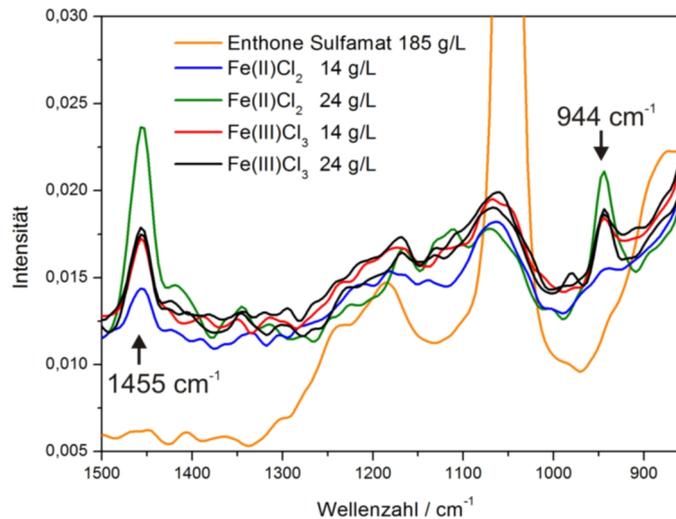


Abbildung 6.10: Ramanspektren von Eisenchlorid und Nickelsulfamat (Enthone) im Vergleich.

geringeren Laserintensität (200 mW) vermessen werden, da die Probe bei 1000 mW in der Küvette lokal an der Laserauftreffstelle siedete. Da die Invar-Elektrolyte aus dem Enthone-Sulfamatelektrolyten hergestellt wurden, zeigen sie einen Peak bei  $1050\text{ cm}^{-1}$ . Der tief, dunkelgrüne, gebrauchte Invar-Elektrolyt (Invar (2) alt) zeigt nicht nur den Peak bei  $1050\text{ cm}^{-1}$ , sondern auch einen Peak bei  $980\text{ cm}^{-1}$ . Es kam demnach zu einem Ligandenaustausch des Nickel-Komplexes von Sulfamat zu Sulfat. Da der frisch angesetzte FeNi-Elektrolyt kein Sulfat, sondern außer dem Sulfamat nur noch Chlorid enthält, muss sich der Sulfamat-Elektrolyt durch Hydrolyse (vgl. Gl. 4.30) teilweise zu Sulfat zersetzt haben. In den Invar (2)-Elektrolyten kann weiterhin bei genauer Betrachtung noch der Eisen-Peak bei  $1455\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden, wohingegen der bei  $944\text{ cm}^{-1}$  nicht zu erkennen ist (vgl. Abb. 6.11).

Mittels Ramanspektroskopie konnten für die in dieser Arbeit verwendeten FeNi-Elektrolyten die in Tabelle 6.1 aufgeführten charakteristischen Peaks der Eisen- und Nickelspezies identifiziert werden. Vorteilhaft an der Gehaltsbestimmung mittels Raman-Spektroskopie ist, dass Proben im Konzentrationsbereich von g/L und damit die Elektrolyte mit einer 1:2-Verdünnung untersucht werden können. Desweiteren können aus den Raman-Spektren zusätzliche Informationen erhalten werden, wie etwa welche Komplexe sich im Elektrolyten mit dem Metallion ausbilden und ob es zu Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten kommt. Für die Raman-Spektroskopie spricht weiter der geringe präparative Aufwand bei der Probenvorbereitung und die parallele Bestimmung von Eisen und Nickel nach vorheriger Identifikation der charakteristischen Wellenzahlen. Nachteilig an dem Verfahren ist jedoch, dass für jeden möglichen Metallkomplex eine eigene Kalibriergerade aufgenommen werden müsste und die Intensität der Eisenpeaks für eine genaue Gehaltsbestimmung nicht ausreicht. Zur Untersuchung gealterter FeNi-Elektrolyte muss sowohl eine andere Verdünnung als auch eine geringere Laserleistung

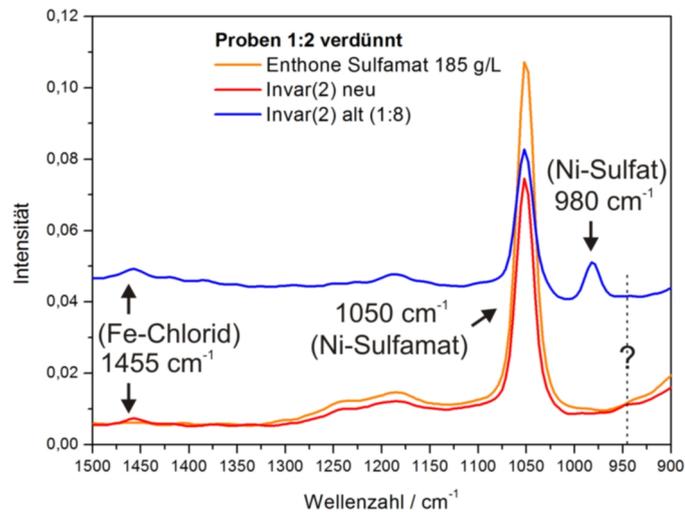


Abbildung 6.11: Ramanspektren des Elektrolyten Invar (2) und des Nickelsulfamatelektrolyten (Enthone) im Vergleich.

Tabelle 6.1: Charakteristische Wellenzahlen der Nickel- und Eisenspezies.

| Metallspezies          | Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$ |
|------------------------|-------------------------------|
| Ni-Sulfamat            | 1050                          |
| Ni-Sulfat              | 980                           |
| Ni-Chlorid             | 877                           |
| Fe(II)/Fe(III)-Chlorid | 1455 und 944                  |

verwendet werden, was eine Gehaltsbestimmung weiter erschwert. Für die gleichzeitige Gehaltsbestimmung von Nickel und Eisen in den in dieser Arbeit verwendeten Legierungselektrolyten ist sie daher nicht geeignet.

Die Raman-Methode scheint nichtdestotrotz ein hochinteressantes Verfahren für die Galvanotechnik zu sein, dem in Zukunft weitere Forschung gewidmet werden sollte. Es könnte in diesem Zusammenhang als schnelle und unkomplizierte Methode zur Überwachung der Zersetzung von den stark hydrolyseempfindlichen Nickelsulfamatelektrolyten herhalten und zur Bestimmung des Badalters beitragen.

### 6.5.3 Optische Emissionsspektroskopie

Die optische Emissionsspektroskopie mit Anregung durch ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP-OES, inductively coupled plasma optical emission spectrometry) gehört zu den atomspektroskopischen Methoden. Bei der ICP-OES wird die flüssige Probe (Analyt) mit einem Pumpensystem zu dem sogenannten Nebulizer befördert. Dabei handelt es sich um eine Venturidüse, die die Probe in der Sprühkammer fein verstäubt. Durch einen Trägergas-

Tabelle 6.2: Verwendete Emissionslinien.

| Metall  | Wellenlänge der Emissionslinie / nm |
|---------|-------------------------------------|
| Nickel  | 216,555; 221,648; 227,021; 231,604  |
| Eisen   | 238,204; 259,940; 260,709; 261,382  |
| Calcium | 315,887 und 422,673                 |
| Mangan  | 279,827 und 293,305                 |

strom wird das erhaltene Aerosol zur Plasmafackel geleitet, wo die Elemente des Analyten vom Argon-Plasma, in energiereichere Zustände angeregt werden. Kehren die Atome der einzelnen Elemente in den Grundzustand zurück, emittieren sie eine für das Element spezifische Strahlung, die mittels eines Plasma-Emissions-Detektors aufgenommen wird. So können mit ICP-OES mehrere Elemente gleichzeitig bestimmt werden. Da die Intensität der Emissionsstrahlung von der Konzentration des Elementes in der Probe abhängt, kann nach vorheriger Kalibration eine quantitative Analyse durchgeführt werden.

Zur Bestimmung der Metallgehalte wurde in dieser Arbeit das ICP-OES 720-ES der Fa. Varian mit horizontaler Fackelgeometrie verwendet. Die zu untersuchenden Elektrolytproben wurden 1:2 500 mit 1-%-iger Salpetersäure verdünnt, wobei für jede Probe eine Vierfachbestimmung durchgeführt wurde. Sowohl den Proben als auch den Kalibrierstandards wurden 10 ppm Zink als interner Standard zugesetzt. Zur Quantifizierung von Eisen und Nickel wurden jeweils vier Emissionslinien verwendet. Zur Quantifizierung von Calcium und Mangan konnten aufgrund von Störungen durch andere Elemente des Analyten nur noch zwei Emissionslinien verwendet werden. Die Metallgehalte wurden durch Mittelung der Werte für die einzelnen Emissionslinien erhalten. Die zur quantitativen Analyse benutzten Emissionslinien sind in Tabelle 6.2 aufgelistet.

Mittels ICP-OES wurden die genauesten Ergebnisse bei der Elementbestimmung erhalten. Desweiteren ist die Methode für die in dieser Arbeit untersuchten Elektrolyte universell einsetzbar und gestattet eine sowohl qualitative als auch quantitative simultane Multielementbestimmung. Ein weiterer Vorteil ist, dass der gesamte Gehalt des Elementes im Analyten bestimmt wird, egal ob das Element in komplexierter Form oder in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegt. Aus diesen Gründen wurden alle Metallgehaltsbestimmungen mittels ICP-OES durchgeführt.

Neben der Überwachung der Metallgehalte der Elektrolyte während der Abscheidung wurde ICP-OES ebenfalls zur Bestimmung der Zusammensetzung der abgeschiedenen Legierungen verwendet. Dazu wurden jeweils ca. 1 g der Probe in einem 20 ml Messkolben vorgelegt und in 12 ml frisch angesetztem Königswasser aufgeschlossen. Anschließend wurde analog zur Analyse der Elektrolyten verfahren.

## 6.6 Die Biegestreifenmethode

Zur routinemäßigen Messung innerer Spannungen wurde eine Abwandlung der Methode des biegsamen Streifens (vgl. Kap. 4.5.2), der sogenannte Deposit Stress Analyzer der Fa. Specialtytest verwendet. Der dabei verwendete Streifen besteht aus einem zweiseitenkeligen Kupferstreifen. Zu jeder der beiden parallel zum Teststreifen angebrachten Anoden hin ist jeweils nur einer der beiden Schenkel leitfähig und auf der Rückseite, zur zweiten Anode hin entsprechend isoliert. Der verwendete Aufbau ist in Abbildung 6.12 dargestellt. Die nichtisolierte Fläche begrenzt sich auf eine Vorder- und eine

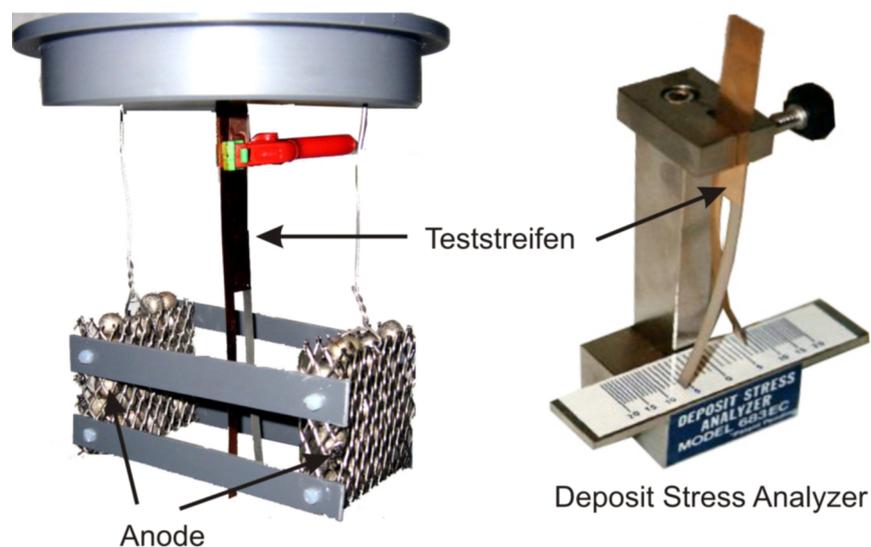


Abbildung 6.12: Versuchsaufbau und Deposit Stress Analyzer zur Messung innerer Spannungen.

Rückseite der beiden Schenkel und beträgt  $7,74 \text{ cm}^2$ . Zur Spannungsmessung wurde mit der roten Klammer in Abbildung 6.12 ein zuvor in Aceton entfetteter und in 10%-iger Schwefelsäure gebeizter Teststreifen befestigt und mit den beiden Anoden in den zu untersuchenden Elektrolyten eingetaucht. Die Anoden besaßen dabei einen konstanten Abstand von 60 mm vom Teststreifen. Da die Schichtdicke bei diesem Verfahren einen entscheidenden Einfluss auf die Größe der inneren Spannung hat, wurden jeweils gleich dicke Schichten, von  $4,5 \mu\text{m}$  abgeschieden. Je nach Abscheideparametern variierten demnach die Abscheidezeiten.

Bei Druckspannungen verbiegen sich die beiden Schenkel des Teststreifens so, dass die Beschichtung von den beiden Anoden weg zeigt, bei Zugspannungen zeigt sie zu ihnen hin. Die Größe der inneren Spannungen kann mit Hilfe der Skala des Deposit Stress Analyzers aus der Auslenkung der beiden Schenkel bestimmt werden. Da die Geometrie und die Materialparameter des Teststreifens bekannt sind, werden sie in einem Kalibrierfaktor zusammengefasst, so dass eine gegenüber der Formel 4.29 vereinfachte Formel

verwendet werden kann. Es wird neben dem Kalibrierfaktor  $K$ , der vom Hersteller der Teststreifen gegeben wird, nur noch die Auslenkung  $G$  der beiden Schenkel und die Schichtdicke  $t$  der abgeschiedenen Schicht benötigt:

$$\sigma = \frac{G}{3t} K \quad (6.6)$$

Die Schichtdicke wird durch Auswiegen des Teststreifens nach der Beschichtung über das Faradaysche Gesetz (vgl. Gl. 4.3) bestimmt.

## 6.7 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung ist eines der wichtigsten Verfahren zur Phasen- und Kristallstrukturanalyse sowie zur Bestimmung der Kristallitgröße nanokristalliner Materialien. Weiter können auftretende Texturen und Mikroverspannungen aus den Diffraktogrammen bestimmt werden. Die Methode beruht auf der Wechselwirkung der Röntgenstrahlen mit dem regelmäßigen Atomgitter der Probe. Das Atomgitter wirkt dabei als Beugungsgitter. Die Röntgenbeugung basiert auf der Braggschen Gleichung (Gleichung 6.7), die die Röntgenbeugung auf eine Reflexion der Röntgenstrahlung an einer Netzebenen-schar zurückführt. Trifft der monochromatische Primärstrahl auf eine kristalline Probe, wird er teilweise als Sekundärstrahl an der obersten Netzebene unter dem Winkel  $\Theta$  gebeugt. Ein weiterer Teil wird sukzessive an den tieferen Netzebenen gebeugt. Anhand der Braggschen Gleichung ist ersichtlich, dass es nur unter bestimmten Einfallswinkeln zur konstruktiven Interferenz zwischen den an den Netzebenen im Abstand  $d$  gebeugten Röntgenstrahlen kommt. Unter allen anderen Winkeln löschen sich die Wellen durch destruktive Interferenz aus. Zu konstruktiver Interferenz kommt es nur, wenn der Gangunterschied  $\Delta s$  der reflektierten Sekundärstrahlen benachbarter Netzebenen ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  der Wellenlänge  $\lambda$  ist und so die gebeugten Sekundärwellen phasengleich sind.

$$\Delta s = n \lambda = 2d \sin \Theta \quad (6.7)$$

Die unter den diskreten Winkeln auftretenden konstruktiven Interferenzen werden zusätzlich durch die Geräteoptik und die Realstruktur der Probe verbreitert. Aus der Peakverbreiterung der Bragg-Reflexe kann für Materialien mit einer Kristallitgröße kleiner als 1000 nm die Kristallitgröße bestimmt werden [172, 171, 170].

Zur Bestimmung der Kristallstruktur und auftretender Texturen wurde ein Röntgenpulverdiffraktometer des Typs X'Pert Pro MPD der Fa. PANalytical B.V. in  $\Theta/\Theta$ -Geometrie mit einem eindimensionalen, orts aufgelösten Detektor (X'Cellerator) verwendet.

Da Eisen und Nickel isomorphe, d. h. ähnliche Atomradien besitzen, können die Atome des einen Metalls die des anderen in seinem Gitter ersetzen. In den Legierungen finden sich Gitterkonstanten zwischen denen von reinem Eisen und Nickel, wobei es bei der Zusammensetzung der Phasenumwandlung krz nach kfz zu einem Sprung in der Gitterkonstante  $a$  kommt. Mit zunehmendem Nickelanteil nimmt die Gitterkonstante zu und der Bragg-Reflex verschiebt sich zu kleineren  $2\Theta$ -Werten. Aus der Peakposition kann die Gitterkonstante der Legierung bestimmt werden.

$$a = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \lambda}{2 \sin\Theta} \quad (6.8)$$

Hierin sind  $h, k, l$  die Millerschen Indizes und  $\lambda$  die Wellenlänge der einstrahlten Röntgenstrahlung. Nach der sogenannten Vegardschen Regel besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Gitterkonstante und der Legierungszusammensetzung. Aufgrund des Strukturwechsels gibt es im Falle von FeNi-Legierungen zwei Geraden, eine für jeden Gitterstrukturbereich. Zur Erstellung einer Kalibriergeraden wurden Proben aus reinem Eisen, reinem Nickel und FeNi-Legierungen mittels Schwebeschmelzen hergestellt. Abbildung 6.13 zeigt die Gitterkonstanten der Reinmetalle und Legierungen. Im

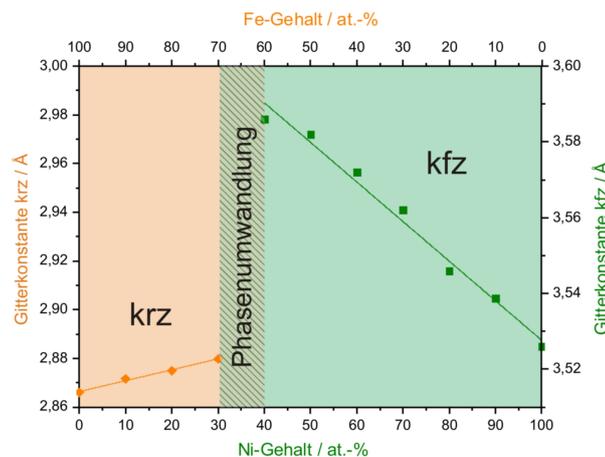


Abbildung 6.13: Kalibrierdiagramm zur röntgenographischen Bestimmung des Fe- und Ni-Gehalts.

Bereich der Invar-Zusammensetzung zwischen 60 - 70 at.-% Eisen kommt es zur Phasenumwandlung krz nach kfz. Wie Abbildung 6.14 zeigt können in diesem Bereich Mischphasen mit krz + kfz Gitter vorliegen. Eine röntgenographische Bestimmung der Legierungszusammensetzung in diesem Bereich ist daher nicht zielführend. Aufgrund der Messungenauigkeiten der Methode ist auch eine Bestimmung der Zusammensetzung in dem krz-Bereich nicht möglich.

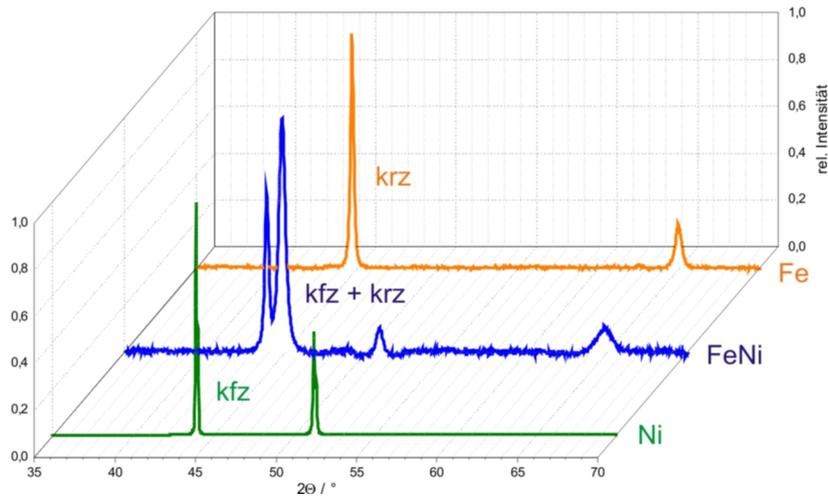


Abbildung 6.14: Röntgenographische Darstellung der Phasenumwandlung bei FeNi-Legierungen.

## 6.8 Diskussion Badanalytik und -überwachung

Im Abbildung 6.15 wird ein Überblick über die wichtigsten, wöchentlich benötigten Analysemethoden zur Gewährleistung der Stabilität und Qualität des Elektrolyten sowie zur Charakterisierung der abgeschiedenen Proben gegeben:

| Bereich        | Eigenschaften          | Methode            | Anzahl/Woche   | Verdünnung   |
|----------------|------------------------|--------------------|----------------|--------------|
| Badanalytik    | pH-Werte               | pH-Meter           | 3(Ni)/28(FeNi) | -            |
|                | Additivgehalt          | HPLC               | 3              | 1:100        |
|                | Tensidgehalt           | Blasendrucktensio. | 1              | -            |
|                | Innere Spannungen      | Biegestreifen      | nach Bedarf    | -            |
|                | Metallgehalt           | ICP-OES            | 3              | 1:625/1:2000 |
| Probenanalytik | Kristallitgröße/Textur | XRD                | nach Bedarf    | -            |

Abbildung 6.15: Eingesetzte Analytik zur routinemäßigen Badüberwachung und Probencharakterisierung.

Mit der Anwendung der Raman-Spektroskopie wurde ein unkompliziertes, neues Verfahren zur Untersuchung der Badalterung von Sulfamatelektrolyten entwickelt. Es gestattet die frühzeitige und schnelle Erkennung der Zersetzung des Elektrolyten durch Hydrolyse des Sulfamations und minimiert dadurch mögliche ökonomische Schäden durch die Herstellung schadhafter Formen.

# 7

---

## **Neue Materialien für galvanogeformte Slush-Werkzeuge mit höherer Lebensdauer**

---

Das Ziel des gleichnamigen Teilprojektes ist die Lebensdauer von galvanogeformten Slush-Werkzeugen wesentlich zu verlängern und den Energieaufwand des Slush-Verfahrens abzusenken. Dazu sollen verbesserte Abscheidungsprozesse und neue Materialien mit höherer Belastbarkeit, insbesondere unter thermomechanischer Wechselbelastung, entwickelt werden. Als Referenzmaterial dient Sulfamatnickel, wie es bisher zur Herstellung der Galvanoformen für Slush-Werkzeuge zum Einsatz kommt. Das Hauptziel ist es durch die Wahl von Stromparametern und/oder Additiven ausgehend vom bisher eingesetzten Elektrolyten eine deutliche Erhöhung der Standzeit der Galvanoformen zu erzielen. Aus ökonomischen Gründen ist es nämlich einfacher und kostengünstiger den bisherigen, industriellen Prozess zu modifizieren und dabei auf die langjährigen Erfahrungen im Umgang mit dem bisherigen Elektrolyten zurückgreifen zu können. Daneben werden trotzdem noch zwei weitere Elektrolyte untersucht. Gleichgültig, ob es sich um eine Modifikation des bisherigen Elektrolyten oder eine Neuentwicklung handelt, muss ein für die Galvanoformung komplexer dreidimensionaler Bauteile tauglicher Elektrolyt die Herstellung spannungsarmer Abscheidungen ermöglichen.

## 7.1 Galvanoformen von nano-Nickel – additivfreie Elektrolyte

### 7.1.1 Die Grundelektrolyte

Für die Galvanoformung mit Nickel wurden drei unterschiedliche Grundelektrolyte verwendet. Bei diesen handelt es sich um einen Watts-Elektrolyten und zwei unterschiedliche kommerzielle Nickelsulfamatelektrolyte. Die genaue Zusammensetzung kann der Tabelle 7.1 entnommen werden.

Zur besseren Unterscheidung der beiden Sulfamatelektrolyte wird der Elektrolyt der Fa. Candorchemie im Weiteren nur noch als Sulfamat 1 und der Elektrolyt der Fa. Enthone mit Sulfamat 2 bezeichnet. Für eine Untersuchung des Einflusses der unterschiedlichen Elektrolyte auf die Textur der Abscheidungen wurden  $100 \times 100 \times 5 \text{ mm}^3$  große Nickelplatten aus den drei Elektrolyten ohne Additive mittels Gleichstrom bei einer Stromdichte von  $20 \text{ mA/cm}^2$  hergestellt und röntgenographisch untersucht. Dabei konnte ein starker Einfluss auf die Textur der Abscheidungen festgestellt werden.

Als Referenz diente eine industriell hergestellte Probe mit Ledernarbungsstruktur aus dem Elektrolyten Sulfamat 1. Anhand dieser Probe erfolgte zunächst eine Untersuchung des Einflusses des Ortes der Probenentnahme auf die Textur der Abscheidung. Dazu wurden entsprechend Abbildung 7.1 (a) drei Proben mit einer Fläche von  $20 \times 10 \text{ mm}^2$  aus einer Ecke, einer Seitenmitte und der Probenmitte entnommen und röntgenographisch miteinander verglichen. Die Referenzreflexe und ihre Intensitäten entstam-

Tabelle 7.1: Zusammensetzung der Grundelektrolyte.

| Elektrolyt            | Bestandteil                               | Gehalt / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ |
|-----------------------|---|---------------------------------------|
| Watts                 | $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 281                                   |
|                       | $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 60                                    |
|                       | $\text{H}_3\text{BO}_3$                   | 30                                    |
|                       | SDS                                       | 0,2                                   |
| Enthone-Sulfamat      | Enthone-Sulfamatkonzentrat 185            | 926,4                                 |
|                       | $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 5                                     |
|                       | $\text{H}_3\text{BO}_3$                   | 35                                    |
|                       | SDS                                       | 0,2                                   |
| Candorchemie-Sulfamat | Sulfamatkonzentrat Barret SN              |                                       |
|                       | $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 10                                    |
|                       | $\text{H}_3\text{BO}_3$                   | 30                                    |
|                       | Netzmittel SNAP                           | 3 ml/L                                |
|                       | Additiv A                                 |                                       |

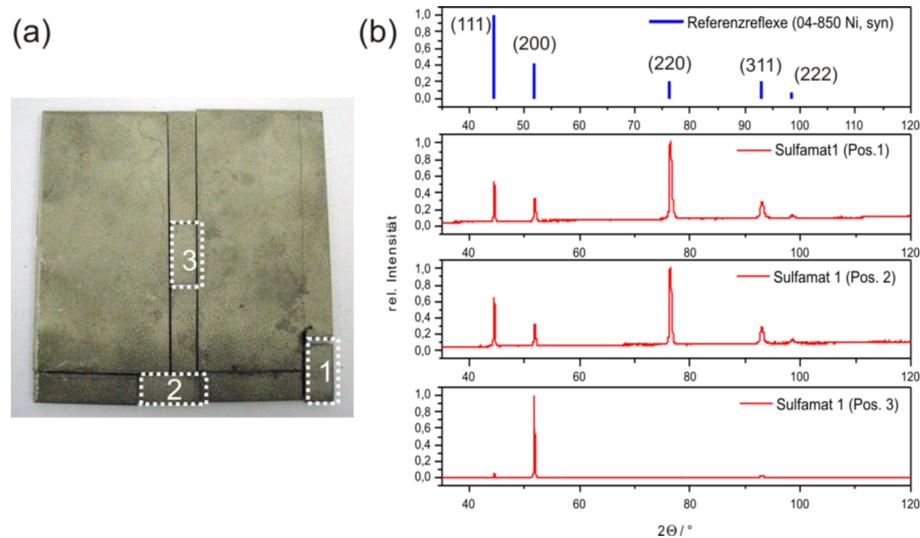


Abbildung 7.1: Probenentnahmepositionen (a) und Diffraktogramme der unterschiedlichen Positionen (Pos. 1 bis 3).

men einer texturfreien Pulverprobe von synthetisch hergestelltem Nickel (04-850 Ni, syn) aus röntgenographischen Datenbanken. Die Diffraktogramme der Ecke (Pos. 1) und der Seitenmitte (Pos. 2) unterscheiden sich nur geringfügig in den Intensitätsverhältnissen untereinander. Gegenüber den Referenzreflexen aus der Datenbank besitzen beide eine Vorzugsorientierung in (220)-Richtung. Die Probe aus der Mitte der Platte (Pos. 3) zeigt eine sehr starke Texturierung in (200)-Richtung. Diese starke Texturierung ist auf große innere Spannungen in der Probe zurückzuführen. Die Kristallitgrößen der Proben wurden nach dem Scherrer-Verfahren an dem (111)-, (200)- und (222)-Reflex durchgeführt. Während an den Positionen 1 und 2 Kristallitgrößen von jeweils 47 nm erhalten wurden, ergab sich in der Plattenmitte (Pos. 3) eine Kristallitgröße von 114 nm. Die unterschiedlichen Kristallitgrößen sind zum einen auf die unterschiedlichen Stromdichten, trotz Verblendung während der Abscheidung, und die aufgrund der Haftung auf dem Substrat entstehenden inneren Spannungen zurückzuführen. Aus den röntgenographischen Untersuchungen und den erhaltenen unterschiedlichen Vorzugsorientierungen und Kristallitgrößen ist ein starker Einfluss des Ortes der Probenentnahme ersichtlich. Im Folgenden wurden alle Proben aus der Mitte der Platten entnommen, da dort die homogensten und reproduzierbarsten Stromverhältnisse vorliegen.

Abbildung 7.2 stellt den Einfluss des verwendeten Elektrolyten auf die Vorzugsorientierung der abgeschiedenen Nickelprobe heraus. Die beiden Sulfamatelektrolyte besitzen sehr ähnliche Vorzugsorientierungen. Beide zeigen gegenüber der Referenz 04-850 Ni, syn eine starke Vorzugsorientierung in (220)-Richtung. Beim Watts-Elektrolyten fehlt der (220)-Reflex fast vollständig, ansonsten verhält er sich wie die Referenz und weist keine Vorzugsorientierung auf. Ein Vergleich der inneren Spannungen nach der Biege-

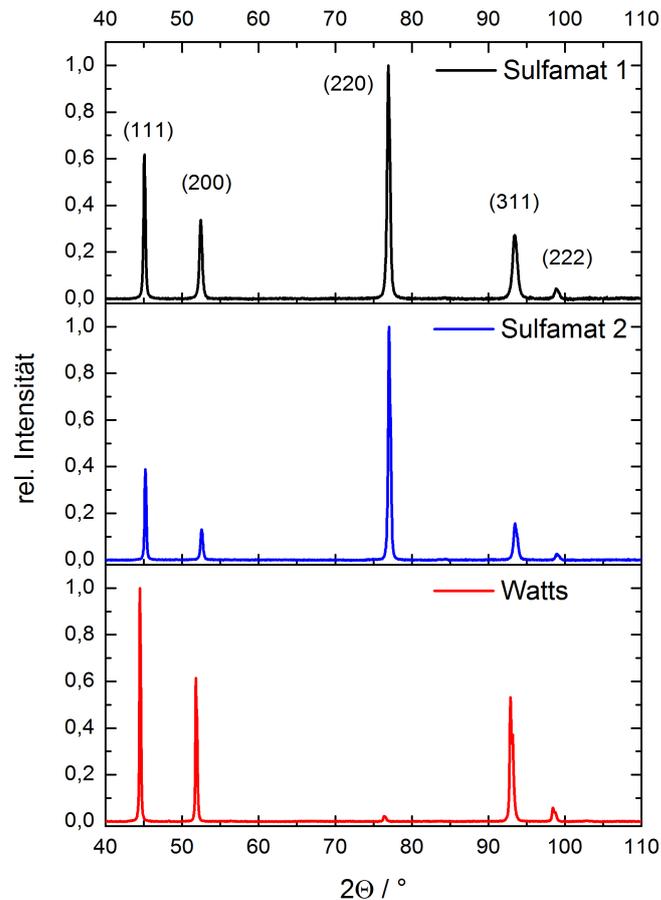


Abbildung 7.2: Einfluss des Elektrolyten auf die Textur.

streifenmethode legt dar, dass der Watts-Elektrolyt fast dreimal so große innere Zugspannungen wie die beiden Sulfamat-Elektrolyte besitzt. Im Watts-Elektrolyt betragen die inneren Spannungen ca. 93 MPa, für Sulfamat 1 ergaben sich 33 MPa und für Sulfamat 2 innere Spannungen von ca. 35 MPa. Der Watts-Elektrolyt ist daher ohne den Zusatz von Spannungsverminderern nicht für den Einsatz in der Galvanoformung geeignet, da es bei größeren Schichtdicken und/oder komplexen Geometrien zum Abplatzen der Nickelabscheidung vom Badmodell kommt.

### 7.1.2 Screening der Abscheidparameter von Sulfamat 1

Wie Abbildung 7.3 (a) zeigt, kann der Watts-Elektrolyt nicht additivfrei für die Galvanoformung eingesetzt werden. Wegen der sowohl ähnlichen Textur und inneren Spannungen beider Sulfamat-Elektrolyte, erfolgte die Untersuchung des Einflusses der Abscheidparameter und des Abscheidemodus (DC, PED, PRP) nur an dem Elektrolyten Sulfamat 1, der bisher im industriellen

Prozess zur Herstellung von Galvanoformen für den Slush-Prozess und für Laminiervorrichtungen eingesetzt wird.

Erste Versuche legen dar, dass bedingt durch die Ledernarbung der verwendeten Badmodelle keine Stromdichten über  $40 \text{ mA/cm}^2$  angewendet werden können. Aufgrund der Stromspitzen an den Erhebungen der Narbung tritt ansonsten eine starke Knospenbildung auf (vgl. Abb. 7.3 (b)). Solche Proben sind für die Galvanoformung nicht geeignet. Demzufolge wurden für das

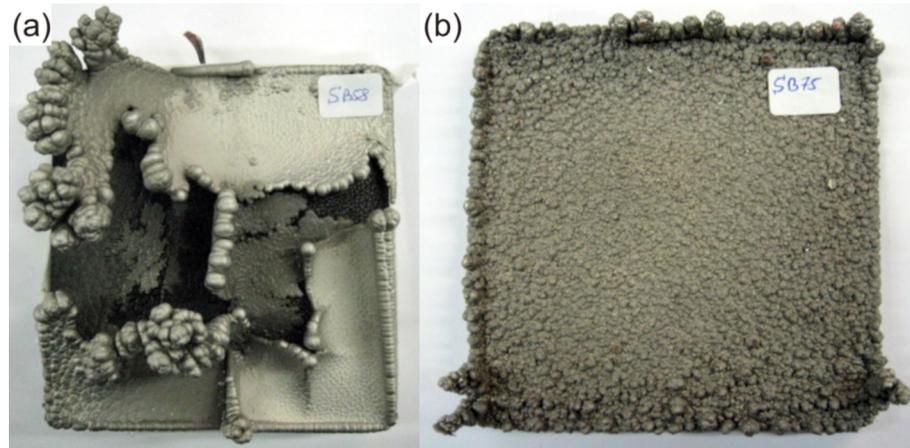


Abbildung 7.3: Nickelplatten für unterschiedliche Elektrolyte und Stromparameter: Watts-Elektrolyt DC  $20 \text{ mA/cm}^2$  (a) und Sulfamat 1 DC  $40 \text{ mA/cm}^2$  (b).

ausführliche Parameterscreening nur mittlere Stromdichten von 10, 20, 30 und  $40 \text{ mA/cm}^2$  verwendet. Bei den gepulsten Abscheidungen (PED) wurde bei einer Frequenz von 20 Hz neben der mittleren Stromdichte auch noch der Tastgrad variiert. Es kamen Tastgrade von 10, 30, 50 und 70% zur Anwendung. In den Umkehrpulsabscheidungen wurde lediglich eine mittlere kathodische Stromdichte von  $20 \text{ mA/cm}^2$ , bei einer Frequenz von 20 Hz, einem Gesamttastgrad von 50% und einer kathodischen Pulsstromdichte von  $40 \text{ mA/cm}^2$  verwendet. Das Verhältnis der anodischen und kathodischen  $t_{on}$ -Zeiten (0, 0.25, 0.5, 0.75 und 1) sowie das Verhältnis der anodischen und kathodischen Ladungen (0.3, 0.4, 0.5 und 0.5 ohne  $t_{off}$ -Zeit) wurden variiert. Bedingt durch die hohen Ströme konnten nicht alle Varianten umgesetzt werden (PED 14 von 16; PRP 16 von 20) weshalb für das Parameterscreening insgesamt 34 Proben hergestellt wurden. Als Zielgröße für das Parameterscreening diente die Vickershärte. Härtewerte können ohne großen Aufwand routinemäßig an allen Proben bestimmt werden und sind proportional zu den in Zugversuchen erhaltenen Festigkeiten. Gemäß einer Abschätzung entsprechen die Festigkeiten im Allgemeinen dem Dreifachen der Härtewerte. Nach den Angaben von Candorchemie besitzen Abscheidungen aus dem Elektrolyten Sulfamat 1 Vickershärten von HV 170 bis 230.

Abbildung 7.4 zeigt die Härtewerte für das umfassende Parameterscreening an dem Elektrolyten Sulfamat 1. Die orange schraffierten Bereiche entsprechen der Schwankungsbreite in der Härte laut Herstellerangaben. Im Ge-

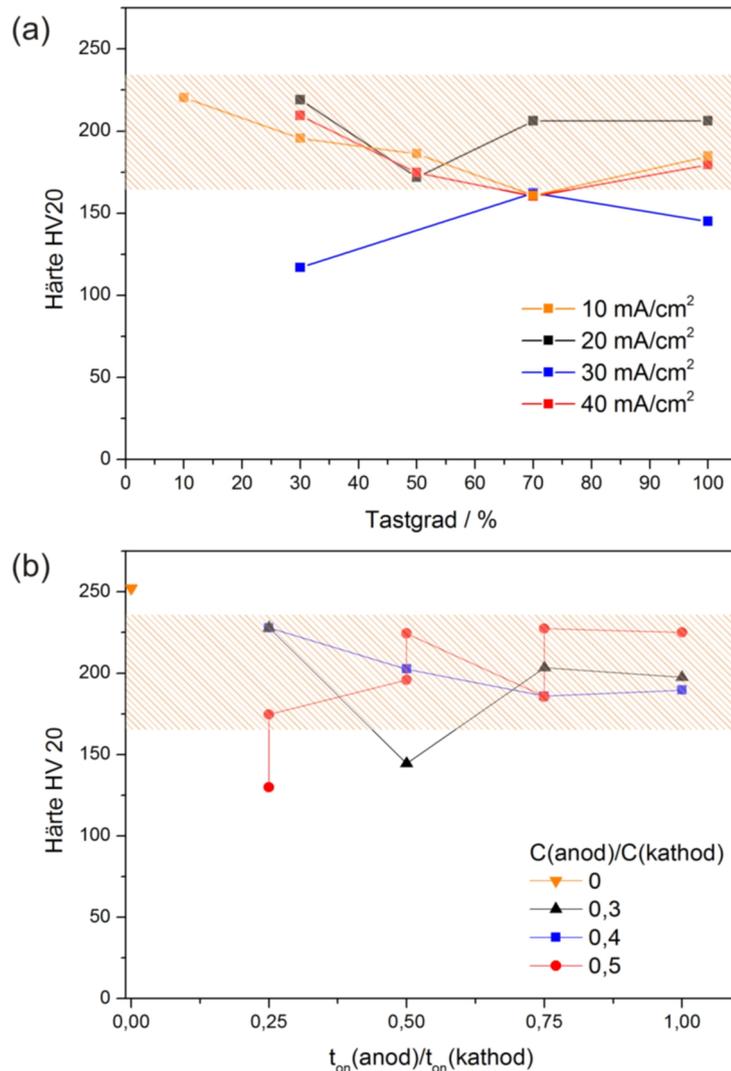


Abbildung 7.4: Härteverläufe für Gleichstrom- und Pulsstromabscheidungen (a) sowie für Umkehrpulsabscheidungen (b).<sup>1</sup>

gensatz zu dem in der Nanoelektrochemie bekannten Ansatz, eine Härtesteigerung durch eine Kornfeinung mittels Erhöhung der mittleren bzw. Pulsstromdichte zu erzielen, kann bei dem untersuchten Elektrolyten kein signifikanter Einfluss der Abscheidungsparameter auf die Härteverläufe festgestellt werden, was sich auch in den Zugversuchsdaten der Universität Erlangen-Nürnberg widerspiegelte [127]. Dies liegt unter anderem daran, dass es sich bei dem Elektrolyten um einen speziell für die Galvanoformung entwickelten Elektrolyten handelt, der gerade trotz unterschiedlicher dreidimensionaler Konturen und damit teils stark schwankender Stromdichteverteilung gleiche Materialeigenschaften im gesamten Bauteil garantieren soll. Allein durch Variation der Abscheidungsparameter kann keine Materialverbesserung erzielt werden. Je nach Wahl der Parameter kann allerdings das Abscheide-

<sup>1</sup>Härteverläufe zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell

ergebnis bezüglich Knospenbildung und Rauigkeit erheblich verschlechtert werden, so dass ein ordnungsgemäßer Galvanoformungsprozess nicht mehr gewährleistet ist. Abbildung 7.5 zeigt exemplarisch einige in DC- und PED-Abscheidungen bei einer mittleren Stromdichte von  $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$  erhaltene Platten.

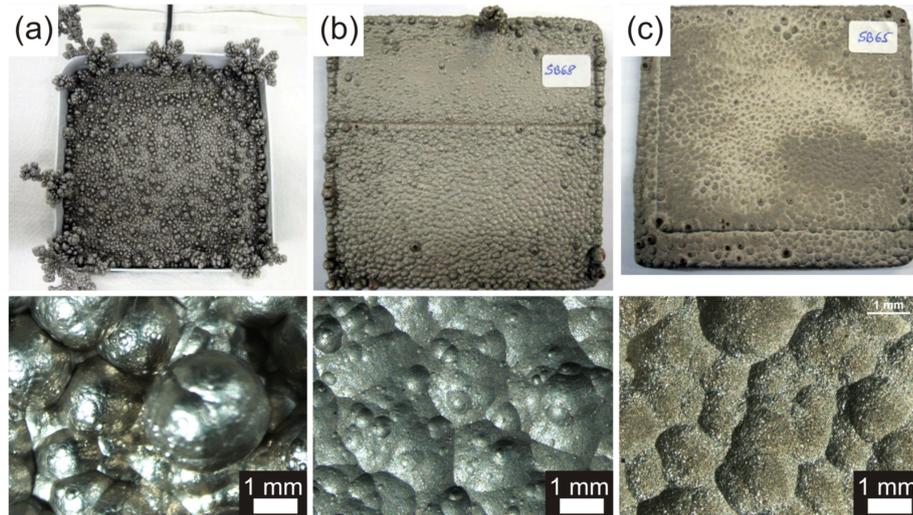


Abbildung 7.5: Oberflächenbeschaffenheit bei unterschiedlichen Abscheidungsparametern:  $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t_g = 10\%$  (a),  $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t_g = 50\%$  (b) und DC  $20 \text{ mA/cm}^2$  (c). oben: Fotos; unten: Lichtmikroskopaufnahmen.

Während bei der Gleichstromabscheidung und bei einem Tastgrad von 50% gute Oberflächenqualitäten bei guter Abformung der Ledernarbung und geringen Rauigkeiten erhalten wurden, zeigt die Abscheidung bei einem Tastgrad von 10% über die ganze Oberfläche verteilt eine inakzeptable Knospenbildung. Diese beeinflusst zwar nicht die Abformung der Ledernarbung, da die Gutseite der Galvanoform der Plattenunterseite entsprechen würde, die Knospenbildung führt jedoch zu einer Schwächung der Galvanoform. Selbst, wenn die Knospen zusammenwachsen, fungieren die Berührungspunkte als Schwachstellen für eine Rissfortpflanzung oder sogar als Angriffspunkt zur Rissinitiation. Alle Bedingungen, wie hohe mittlere Stromdichten oder niedrige Tastgrade und damit verbunden hohe Pulsstromdichten führen zu inakzeptablen Oberflächenbeschaffenheiten. Die bisherigen Erfahrungen aus der Herstellung nanokristalliner Beschichtungen können daher nicht 1:1 von Beschichtung auf die Galvanoformung übertragen werden, da keine großen Stromdichten angewendet werden können und verstärkt Knospenbildung auftritt. Dies steht in starkem Gegensatz zu den Konzepten zur Erzeugung nanokristalliner Gefüge. Da es bereits bei diesen strukturierten, planaren Geometrien zu diesen Problemen kommt, ist eine Anwendung bei dreidimensionalen Geometrien vollkommen ausgeschlossen. Zur Erzeugung feinkörniger Gefüge muss auf den Einsatz von Additiven zurückgegriffen werden.

## 7.2 Einfluss organischer Additive

Durch ein reines Parameterscreening konnte keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der aus Sulfamatelektrolyten abgeschiedenen Nickelschichten erzielt werden, deshalb wird in diesem Kapitel der Einfluss organischer Additive, sogenannter Inhibitoren, auf das Gefüge, die Härte und die in Zugversuchen ermittelten Festigkeiten untersucht. Neben den beiden Sulfamatelektrolyten wurde auch der Watts-Elektrolyt betrachtet, der aufgrund seiner hohen inneren Spannungen nur in Kombination mit Spannungsvermindernern eingesetzt werden kann.

### 7.2.1 Textur, Korngröße, Härte, Mikrostruktur und innere Spannungen bei Additivzugabe

Analog zu den additivfreien Abscheidungen wurden zunächst röntgenographische Untersuchungen an  $100 \times 100 \times 3 \text{ mm}^3$  großen Probeabscheidungen ( $\text{DC } 20 \text{ mA/cm}^2$ ) durchgeführt. Dazu wurde dem Elektrolyten Sulfamat 1 das Natriumsalz von Saccharin, das Trinatriumsalz von Naphthalintrisulfonsäure (NTS) oder 2-Butin-1,4-diol in den in Tabelle 7.2 dargestellten Mengen zugesetzt.

Tabelle 7.2: Additivkonzentrationen.

| Saccharin                    |                                 | NTS                          |                                 | Butindiol                    |                                 |
|------------------------------|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ | $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ | $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ |
| 0,10                         | 0,49                            | 0,18                         | 0,41                            | 0,02                         | 0,23                            |
| 0,40                         | 1,94                            | 0,72                         | 1,66                            | 0,06                         | 0,69                            |
| 0,70                         | 3,40                            | 1,26                         | 2,90                            | 1,00                         | 11,62                           |
| 1,00                         | 4,85                            | 1,80                         | 4,14                            | 1,40                         | 16,28                           |

Abbildung 7.6 zeigt den Einfluss der Saccharinzugabe auf die Textur des Elektrolyten Sulfamat 1. Im Gegensatz zu den Erkenntnissen aus der Literatur wird bei dem Elektrolyten Sulfamat 1 nicht mit zunehmender Konzentration die (311)-Vorzugorientierung durch eine (111)-Vorzugsorientierung ersetzt, stattdessen werden beide Orientierungen, die (111)- und die (311)-Orientierung gegenüber der bisherigen (200)-Orientierung begünstigt. Dies spricht dafür, dass Saccharin im Elektrolyten Sulfamat 1 ein schnell reagierendes Additiv ist und die Reduktion der Protonen und damit die Bildung von  $\text{NiOH}_2$  im Kathodenfilm begünstigt. Analog zu den additivfreien

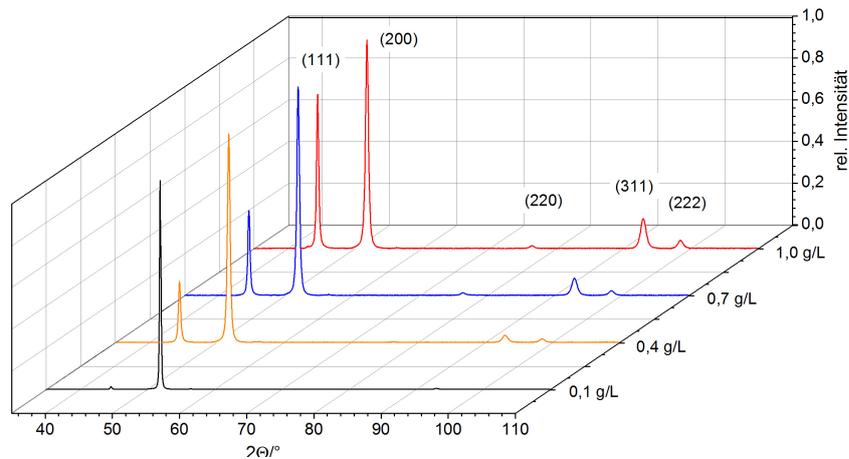


Abbildung 7.6: Einfluss von Saccharin auf die Textur von Sulfamat 1.

Elektrolyten (vgl. Kap. 4.3.1) stabilisiert dies die (111)- und die (311)-Orientierung.

Der Einfluss von NTS auf die Textur der Nickelabscheidung ist in Abbildung 7.7 dargestellt. Für NTS zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie für Saccharin. Mit zunehmender Konzentration wird die (200)-Textur in eine gemischte (111)- und (311)-Vorzugsorientierung überführt, wobei NTS bei ähnlicher molarer Konzentration zu einer stärkeren (111)-Vorzugsorientierung als Saccharin führt.

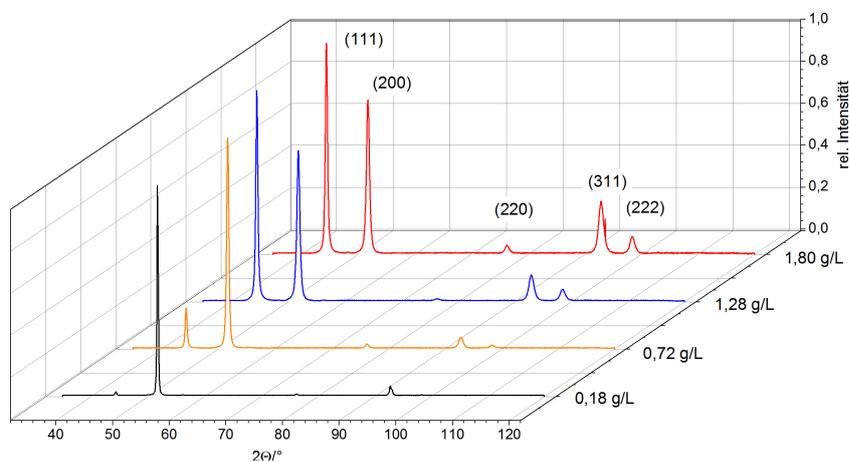


Abbildung 7.7: Einfluss von NTS auf die Textur von Sulfamat 1.

Butindiol wirkt sich erst in erheblich größeren Konzentrationen als die beiden zuvor betrachteten Additive auf die Textur der Probe aus. Nach Amblard [4, 6, 7] wird durch die Zugabe von Butindiol zu einem Watts-Elektrolyten mit zunehmender Konzentration die (311)-Vorzugsorientierung durch eine (111)-Textur ersetzt. Bedingt durch die katalytische Hydrierung der  $C\equiv C$ -Bindung verschiebt Butindiol die Abscheidung zu Gunsten der Wasserstoffentwicklung, wodurch es zu einem starken pH-Anstieg kommt. Bei dem hier

untersuchten Sulfamat-Elektrolyten führen große Konzentrationen von Butindiol zu einer Mischtextur mit (111)- und (220)-Orientierung. Mit zunehmender Konzentration wird die (220)-Textur immer stärker ausgebildet (vgl. Abb. 7.8).

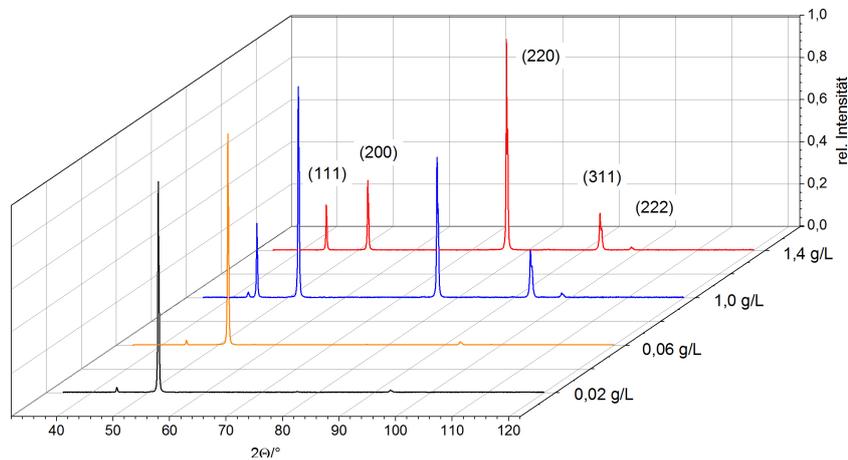


Abbildung 7.8: Einfluss von 2-Butin-1,4-diol auf die Textur von Sulfamat 1.

Um den Einfluss der Additive auf die Kornfeinung zu bestimmen, wurde die Kristallitgröße aus den Röntgendiffraktogrammen ermittelt. Tabelle 7.3 zeigt die Kristallitgrößen in Abhängigkeit der Additivkonzentration. Durch die Zugabe von Saccharin konnte die Kristallitgröße bis auf ca. 26 nm reduziert werden. NTS wirkt in etwas geringeren Konzentrationen ähnlich auf die Kristallitgröße. Auch hier werden Größen von knapp 25 nm erreicht. Sowohl bei Saccharin als auch bei NTS scheint eine weitere Zugabe die Kristallitgröße nicht weiter zu beeinflussen, da sich die Kristallitgröße bei den letzten beiden Zugaben nicht mehr signifikant verändert hat und der Unterschied in der Größenordnung des Messfehlers liegt. Butindiol wirkt sich im Falle von Sulfamat 1 nur geringfügig bzw. gar nicht auf die Kristallitgröße aus. Die Unterschiede von  $\pm 3$  nm um die Kristallitgröße von 54 nm können durch den Messfehler des Verfahren erklärt werden.

Sowohl Saccharin als auch NTS werden den Elektrolyten nicht nur als

Tabelle 7.3: Kristallitgröße  $d$  in Abhängigkeit der Additivkonzentration.

| $c(\text{Saccharin})$<br>$\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ | $d$<br>nm | $c(\text{NTS})$<br>$\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ | $d$<br>nm | $c(\text{Butindiol})$<br>$\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ | $d$<br>nm |
|--|-----------|--|-----------|--|-----------|
| 0,49   | 40        | 0,41   | 48        | 0,23   | 57        |
| 1,94   | 31        | 1,66   | 38        | 0,69   | 55        |
| 3,40   | 27        | 2,90   | 24        | 11,63  | 51        |
| 4,85   | 26        | 4,14   | 25        | 16,28  | 53        |

Kornverfeinerer, sondern auch als Spannungsverminderer zugesetzt. Additivfreie Elektrolyte, wie auch die beiden Sulfamat-Elektrolyte und der Watts-Elektrolyt weisen Zugspannungen auf (vgl. Kap. 7.1.1). Saccharin und NTS erzeugen Druckspannungen und wirken so den Zugspannungen entgegen, wodurch spannungsarme Nickelabscheidungen hergestellt werden können. Bei Überdosierung kommt es allerdings zur Ausbildung von Druckspannungen. Butindiol erzeugt keine Druck-, sondern Zugspannungen und verstärkt dadurch die intrinsischen inneren Spannungen der untersuchten Elektrolyten. Trotz vierfacher Mengen wirkt es sich nicht auf die Reduktion der Kristallitgröße aus und trägt gleichzeitig noch zu einer Verstärkung der Wasserstoffentwicklung bei, was sich in einer Reduktion der Stromausbeute von 99,4% auf 96,8% bemerkbar macht. Aus diesen Gründen ist Butindiol für die Galvanoformung spannungsarmer Nickelabscheidungen mit gleichzeitig verbesserten thermomechanischen Eigenschaften nicht geeignet und wird im Weiteren nicht mehr verwendet.

Zur Untersuchung des Einflusses der Additive auf die Elektrolyte wurden 100 x 100 mm<sup>2</sup> große Probeplatten mittels Pulsstrom bei einer mittleren Stromdichte von 6 mA/cm<sup>2</sup> und einem Tastgrad von 30% hergestellt und die Vickershärten an der Unterseite der Proben bestimmt. Die Additivmengen wurden entsprechend den n-Nickelreferenzmaterialien aus [85] gewählt. Abscheidungen mit dem additivfreien Elektrolyten Sulfamat 1 besitzen eine Härte von HV 249 ± 14. Durch die Zugabe von NTS wird eine Härte von HV 228 ± 4 und bei Zugabe von 3,54 g/L Saccharin von HV 557 ± 5 erhalten. Nickel, welches aus dem Watts-Elektrolyten mit 3,54 g/L Saccharin hergestellt wurde, besitzt eine Härte von HV 538 ± 7 [127]. Trotz der hohen Konzentration bewirkt die Zugabe von NTS keine Änderung der Härte gegenüber dem additivfreien Elektrolyten Sulfamat 1. Im Gegensatz dazu wird bei Zugabe von 3,54 g/L Saccharin zu diesem Elektrolyten die Härte mehr als verdoppelt. Der Watts-Elektrolyt weist bei Saccharinzugabe annähernd gleiche Härtewerte. Die Härtesteigerung ist damit unabhängig vom Elektrolyten allein auf die Saccharinzugabe und damit auf eine Kornfeinung zurückzuführen. Der reine Sulfamat 1-Elektrolyt besitzt ein bimodales Korngefüge aus Bereichen mit sehr groben Körnern von 10-30 µm und umgebenden sehr feinkristallinen Bereichen mit Körnern im nm-Bereich. Durch die Zugabe von Saccharin wird eine homogene sehr feinkörnige Mikrostruktur mit ca. 50 nm großen Körnern erhalten. Analoges gilt für den Watts-Elektrolyten bei Saccharinzugabe. Die Zugabe von NTS zu Sulfamat 1 bewirkt ebenfalls eine Kornfeinung und Homogenisierung der Mikrostruktur. Das erhaltene Gefüge ist allerdings grobkörniger als bei Saccharinzugabe.

Da der neu zu entwickelnde Elektrolyt nicht nur verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen, sondern auch spannungsarme Abscheidungen liefern soll, wurde der Einfluss von Saccharin bzw. NTS auf die inneren Spannungen mittels der Biegestreifenmethode untersucht (vgl. Abb. 7.9).

Der Watts-Elektrolyt weist, wie zuvor erwähnt wesentlich höhere Spannungen als der Sulfamat-Elektrolyt auf. Beide reagieren ähnlich stark auf die Zugabe

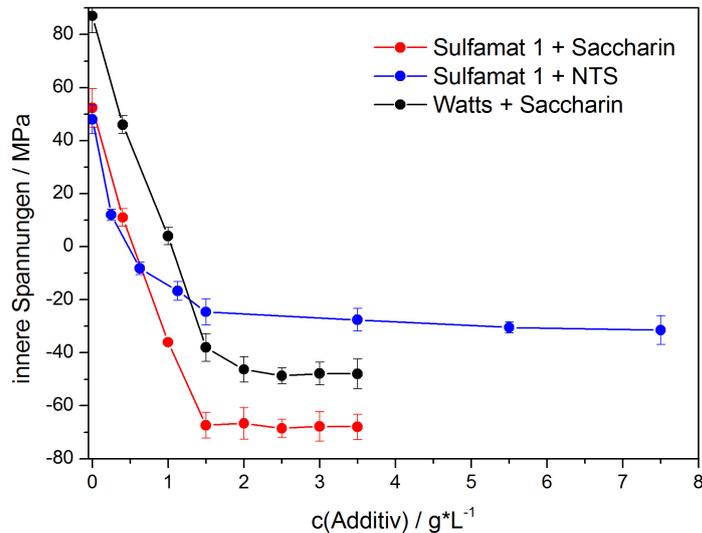


Abbildung 7.9: Innere Spannungen in Sulfamat 1 und dem Watts-Elektrolyten für unterschiedliche Additive.

von Saccharin. Geringe Mengen von 0,5 g/L führen bei Sulfamat 1 bereits zur Ausbildung von Druckspannungen. Im Falle des Watts-Elektrolyten bilden sich diese erst für Konzentrationen größer 1 g/L aus. Bei Zugabe von 1,5 bis 2 g/L Saccharin kommt es in beiden Elektrolyten zu einem Sättigungseffekt, d. h. die weitere Zugabe reduziert die inneren Spannungen nicht weiter. Die Ursache liegt in der Adsorption der Additivmoleküle an der Nickeloberfläche, die bei diesen Konzentrationen ihren maximalen Bedeckungsgrad erreicht. NTS hat keine so große spannungsvermindernde Wirkung wie Saccharin. Seine Sättigungskonzentration wird ebenfalls bei ca. 1,5 g/L erreicht und erzeugt bei Zugabe von ca. 0,5 g/L spannungsfreie Abscheidungen. Insgesamt kann es die Spannungen nicht so stark erniedrigen wie Saccharin. Dies ist auf die größeren sterischen Ausmaße von NTS zurückzuführen. Zur Bedeckung der Elektrode werden weniger NTS- als Saccharinmoleküle benötigt. Bei einer Abscheidung werden daher mehr Saccharin- als NTS-Moleküle mit eingebaut.

Bisher ist ungeklärt, warum die Zugabe von NTS sowohl zu einer Kornfeinung als auch zu einer Verminderung der inneren Zugspannungen führt, die Effekte sich jedoch nicht in den Härtewerten widerspiegeln. Desweiteren reichen Mengen von 0,72 g/L nicht aus, um eine Texturänderung herbeizuführen, sind aber dennoch ausreichend, um spannungsfreie Abscheidungen aus dem Elektrolyten Sulfamat 1 herzustellen. Auf Grund der Tatsache, dass Saccharin bereits in viel geringeren Mengen als NTS wirkt, sich sowohl auf die Kornfeinung als auch auf die Verminderung der Spannungen wesentlich stärker als NTS auswirkt und der Wirkmechanismus klarer als bei NTS ist, wird für ein weiteres Parameterscreening nur noch Saccharin als Additiv verwendet.

### 7.2.2 Der Watts-Elektrolyt unter Saccharinzugabe

Wie in Kapitel 1.4 gezeigt, konnten mit dem Watts-Elektrolyten, gegenüber dem konventionellen Sulfamatnickel überlegene Eigenschaften erzielt werden. Daher wurde zunächst ein Parameterscreening am Watts-Elektrolyten unter Zugabe von 3,54 g/L Saccharin durchgeführt. Weil Saccharin während der Abscheidung in die wachsende Nickelschicht eingebaut wird und sich auch teilweise zu Benzamid und Toluolsulfonamid zersetzt, muss es während der Abscheidung nachdosiert werden. Zur Bestimmung der benötigten Mengen wurden 100 x 100 mm<sup>2</sup> große Platten hergestellt, in regelmäßigen Abständen eine Probe des Elektrolyten entnommen und mittels HPLC (vgl. Kap. 6.4) der Saccharingehalt bestimmt. In den Gleichstromabscheidungen (vgl. Abb. 7.10) zeigte sich, dass der Saccharingehalt bei niedrigen Stromdichten stärker abnimmt als bei hohen. Die Ursache ist, dass bei niedrigen Stromdichten viel Saccharin an der Kathodenoberfläche adsorbieren kann, dementsprechend wird viel Saccharin in die Abscheidung mit eingebaut [30]. Bei hohen Stromdichten wird ständig neue Oberfläche gebildet und die Abscheidung verläuft schneller als der Adsorptionsprozess.

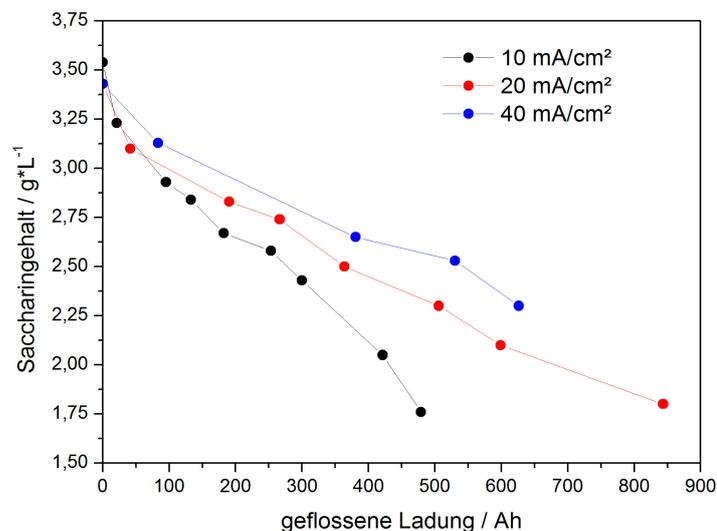


Abbildung 7.10: Saccharingehalt im Watts-Elektrolyten in Abhängigkeit der Stromdichte bei Gleichstromabscheidungen.

Abbildung 7.11 zeigt die Abnahme der Saccharinkonzentration in Abhängigkeit des Tastgrades für gepulste Abscheidungen. Im Vergleich zur Gleichstromabscheidung bewirkt ein geringerer Tastgrad eine geringere Abnahme der Saccharinkonzentration. Der Grund hierfür liegt in der  $t_{off}$ -Zeit. Die Abscheidung geschieht bei sehr großen Pulsstromdichten dementsprechend wird wenig Organik eingebaut. Während der  $t_{off}$ -Zeit kann Saccharin an der Kathode adsorbieren. Ist die Frequenz so hoch, dass der Wechsel zwischen  $t_{on}$ - und  $t_{off}$ -Zeit schneller als der Adsorptionsprozess erfolgt, wird weniger

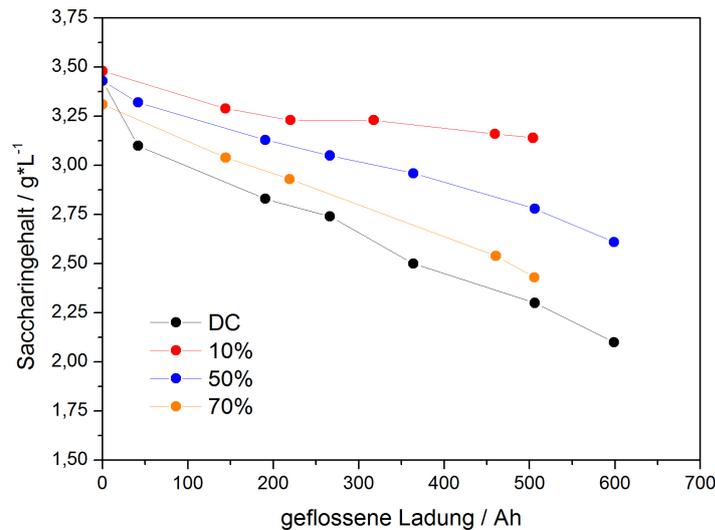


Abbildung 7.11: Saccharingehalt im Watts-Elektrolyten in Abhängigkeit des Tastgrades für eine mittlere Stromdichte von  $20 \text{ mA/cm}^2$  und eine Frequenz von  $20 \text{ Hz}$ .

Saccharin eingebaut. Ist die  $t_{off}$ -Zeit lang genug kann Saccharin auch wieder von der Kathodenoberfläche desorbieren. So bewirken die hohen Stromdichten und langen  $t_{off}$ -Zeit bei niedrigen Tastgraden den geringeren Einbau des organischen Additivs in die Nickelabscheidung.

Die beiden Abbildungen 7.10 und 7.11 sind noch kein Beweis dafür, dass die Abnahme im Saccharingehalt während der Abscheidung nur auf den Einbau in die wachsende Nickelschicht zurückzuführen ist. Durch elektrochemische Oxidations- und Reduktionsprozesse kommt es gleichzeitig auch zur Zersetzung von Saccharin. Abbildung 7.12 zeigt die Konzentrationsänderungen von Saccharin und seinen beiden Hauptzersetzungsprodukten Benzamid und Toluolsulfonamid. Bereits vor Beginn der Abscheidung gibt es Spuren von Benzamid im Elektrolyten. Die Untersuchungen zeigten, dass Saccharin sich nicht nur elektrochemisch sondern auch thermisch und durch Lichteinstrahlung zersetzt. Aus diesem Grund müssen die Proben immer zügig analysiert und vor Sonneneinstrahlung geschützt werden, da es sonst zu Verfälschungen der Messwerte kommt. Toluolsulfonamid bildet sich erst während der Abscheidung. Entsprechend den ermittelten Steigungen der Konzentrationsverläufe erfolgt die Bildung der beiden Nebenprodukte wesentlich langsamer als die Abnahme an Saccharin. Saccharin nimmt mit einer Geschwindigkeit von ca.  $1,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{Ah}^{-1}$  ab. Die Zersetzungsprodukte nehmen allerdings lediglich mit einer Geschwindigkeit von in Summe ca.  $0,39 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{Ah}^{-1}$  zu. Dieses Ergebnis bestätigt, dass die Konzentrationsabnahme an Saccharin während der Abscheidung hauptsächlich durch den Einbau in die wachsende Nickelschicht bedingt ist und demnach bei einem Elektrolytvolumen von  $4,5 \text{ L}$  ca.  $6,3 \text{ mg}\cdot\text{Ah}^{-1}$  Saccharin in die Abscheidung eingebaut werden. Der Schwefelanteil in der Abscheidung beträgt dann  $0,09\%$ .

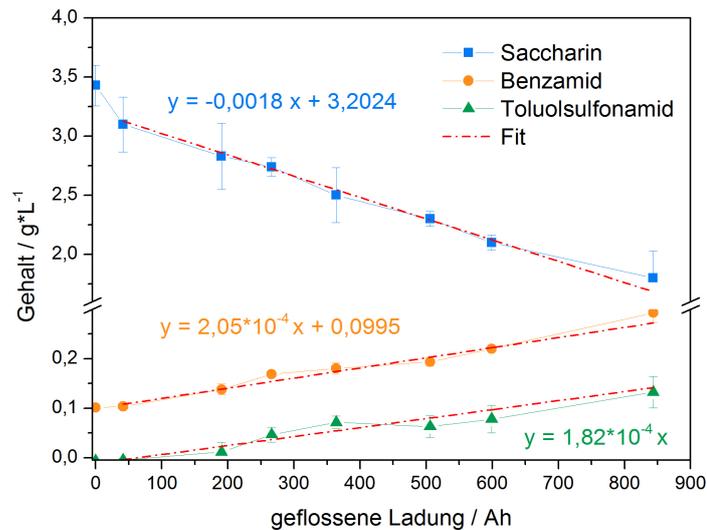


Abbildung 7.12: Konzentrationsverlauf von Saccharin und seinen Zersetzungsprodukten Benzamid und Toluolsulfonamid für einen Watts-Elektrolyten mit 3,54 g/L Saccharin (DC:  $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$ ).

Analog zum Parameterscreening des additivfreien Elektrolyten Sulfamat 1 wurde ein Parameterscreening am Watts-Elektrolyten mit 3,54 g/L Saccharin-Zusatz durchgeführt. Es kamen mittlere Stromdichten von 6, 10, 20 und 40 mA/cm<sup>2</sup> zur Anwendung. Die gepulsten Abscheidungen (PED) wurden bei einer Frequenz von 20 Hz mit einer Variation des Tastgrades von 10, 30, 50 und 70% durchgeführt. Analog zu den Abscheidungen mit Sulfamat 1 zeigte sich auch hier wieder, dass für die Galvanoformung nur Tastgrade größer 10% verwendet werden können, denn selbst bei Stromdichten von 6 mA/cm<sup>2</sup> entstehen sehr rauhe Abscheidungen mit starker Knospenbildung. Stromdichten von 40 mA/cm<sup>2</sup> sind auch bei Gleichstromabscheidung zu hoch. Hier entsteht die gleiche Problematik wie bei zu niedrigen Tastgraden (vgl. Abb. 7.13). Auch die Parameter der Probe n-Ni (TNE), die in der Einleitung (vgl. Kap. 1.4) die guten Eigenschaften gegenüber dem Sulfamatnickel zeigte, können für die Galvanoformung eines Instrumententafelgalvanos mit Ledernarbung nicht verwendet werden. Selbst bei 20 mA/cm<sup>2</sup> und einem Tastgrad von 30% werden zu schlechte Abscheideergebnisse erzielt, was sich in makroskopischer und mikroskopischer Knospenbildung äußert (vgl. Abb. 7.13). Auch wenn die Knospen teils zusammenwachsen, schwächen diese die mechanischen Eigenschaften der Probe. Ein Vergleich von Proben, welche auf glatten, unstrukturierten Badmodellen abgeschieden wurden, und Platten, die bei den identischen Abscheideparametern auf Badmodellen mit Ledernarbung abgeschieden wurden, zeigte in Zugversuchen (Universität Erlangen-Nürnberg) eine Abnahme der Bruchdehnung für die Materialien mit Ledernarbung obwohl beide Probenarten eine gute, ebene Oberflächenbeschaffenheit besaßen

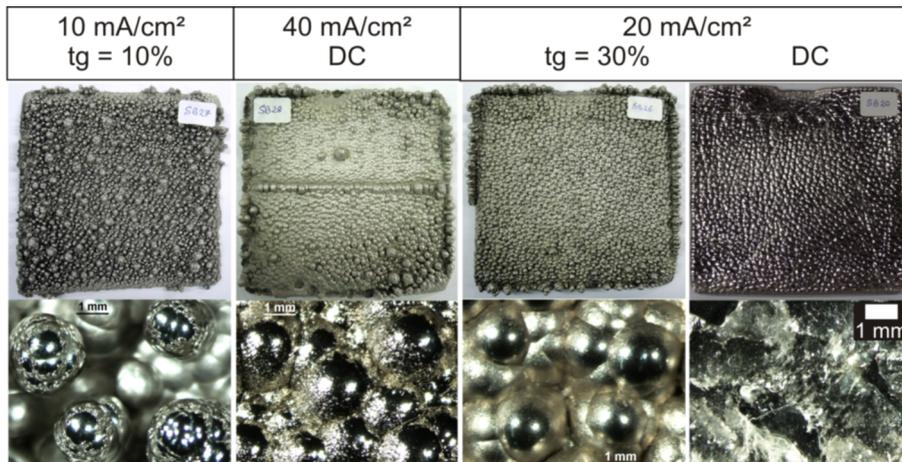


Abbildung 7.13: Oberflächenbeschaffenheit bei unterschiedlichen Abscheidparametern (oben: Fotos; unten: Lichtmikroskopaufnahmen).

[127]. Dies zeigt, dass die mechanischen Eigenschaften sehr stark von der Oberflächenbeschaffenheit der Proben abhängen und daher bereits bei den planaren Badmodellen im Weiteren nur Parameter verwendet werden sollten, die zu komplett ebenen Abscheidungen auch ohne Mikroknospenbildung (vgl. Lichtmikroskopbilder) führen.

Anhand der Oberflächenbeschaffenheit kann der Grad des Additiveinbaus bestätigt werden. Bei hohen Stromdichten und/oder niedrigen Tastgraden entstehen matte, rauhe und knospige Niederschläge, d. h. bei diesen Parametern wird wenig Saccharin in das Nickelkristallgitter eingebaut. Bei niedrigen Stromdichten und hohen Tastgraden bzw. Gleichstromabscheidungen werden sehr glatte, glänzende Abscheidungen erhalten. Aufgrund der Tatsache, dass sich mit zunehmendem Tastgrad mehr Saccharin einbaut, nehmen auch die Druckspannungen in den Nickelplatten zu. Dies zeigt sich eindrucksvoll in Abbildung 7.14. Bei einer Stromdichte von 6 mA/cm<sup>2</sup> und Tastgraden von 50% bzw. 70% wird so viel Saccharin eingebaut, dass starke Druckspannungen zu Rissen in den massiven 5 mm dicken Platten führen. Bei dem Tastgrad von 70% entstehen mehr Risse, die sich auch durch die gesamte Plattendicke fortsetzen.

Die Probeplatten aus dem Parameterscreening des Watts-Elektrolyten mit 3,54 g/L Saccharin besitzen gegenüber dem Elektrolyten Sulfamat 1 um den Faktor 2-3 gesteigerte Vickershärten (vgl. Abb. 7.15). Die Streuung der Härtewerte bei unterschiedlichen Abscheidparametern beträgt ca. HV 140 und ist damit etwa doppelt so groß wie beim Sulfamat-Elektrolyten.

Die mittels Gleichstrom bei 10 mA/cm<sup>2</sup> hergestellte Probe besitzt eine Kristallitgröße von 38 nm. Für alle anderen Proben schwankt die Kristallitgröße zwischen 7 und 15 nm. Bei einer Stromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup> tritt für die Gleichstromabscheidung und bei einem Tastgrad von 75% ein starker Härteabfall auf. Dies zeigt sich in der stark vergrößerten Kristallitgröße der

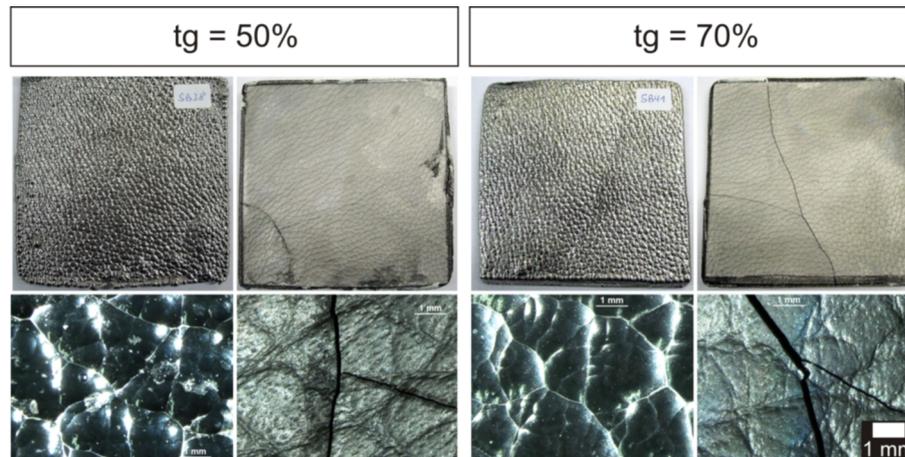


Abbildung 7.14: Oberflächenbeschaffenheit bei unterschiedlichen Tastgraden bei  $6 \text{ mA/cm}^2$  (oben: Fotos; unten: Lichtmikroskopaufnahmen).

Gleichstromabscheidung. In Diffraktogrammen wiesen beide Proben eine Veränderung der Vorzugorientierung gegenüber den übrigen Proben auf. Dies ist durch den verstärkten Einbau von Saccharin und damit verbunden auf zu große innere Spannungen zurückzuführen. Innere Spannungen bewirken eine inhomogene Peakverbreiterung und erschweren bzw. stören die Kristallitgrößenbestimmung mittels Röntgenbeugung.

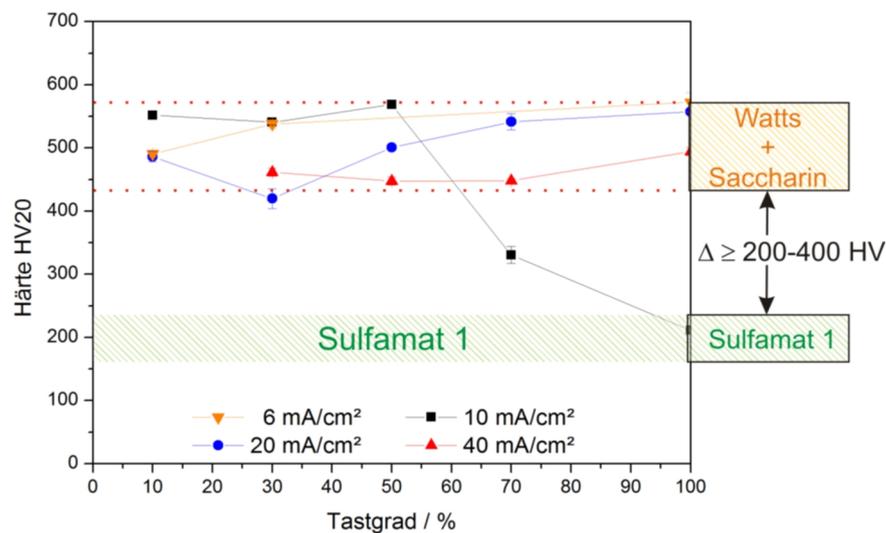


Abbildung 7.15: Härteverlauf für Gleichstrom- und Pulsstromabscheidungen aus dem Elektrolyten Watts mit  $3,54 \text{ g/L}$  Saccharin und Vergleich mit Sulfamat 1.<sup>2</sup>

Im Gegensatz zum Elektrolyten Sulfamat 1 hängen die Vickershärten der Proben aus dem Watts-Elektrolyten mit Saccharin von der mittleren

<sup>2</sup>Härteverlauf zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell

Stromdichte ab. Bei niedrigen Stromdichten werden die größten Härten erzielt. Dies korreliert mit der verstärkten Abnahme von Saccharin im Elektrolyten während der Abscheidung. Die doppelt bis dreimal so großen Härtewerte im Vergleich mit dem Elektrolyten Sulfamat 1 sind auf die Kornfeinung durch Saccharin zurückzuführen. Die Zugabe von Saccharin bewirkt dabei nicht nur die Härtesteigerung durch Kornfeinung, sondern ist auch für eine sehr homogene Kornstruktur verantwortlich. Die Abscheidung aus dem Elektrolyten Sulfamat 1 ergibt das bereits beschriebene bimodale Gefüge, welches in diesem Fall aus homogenen, feinkörnigen Bereichen mit Korngrößen von einigen hundert Nanometern bis zu wenigen Mikrometern und Bereichen mit vergleichsweise großen Körnern von bis zu 10  $\mu\text{m}$  besteht. Für den Watts-Elektrolyten wird eine homogene Gefügestruktur mit Korngrößen von 10-20 nm erhalten [127].

Neben den hohen Härten und dem homogenen Gefüge wiesen die Proben des Parameterscreenings am Watts-Elektrolyten mit Saccharin in Druckversuchen extrem hohe Festigkeiten im Ausgangszustand bei Raumtemperatur auf. Die Festigkeiten waren so groß, dass die Zugproben nicht fest genug in der Prüfmaschine eingespannt werden konnten, um einen ordnungsgemäßen Zugversuch an den Proben durchzuführen. Die Festigkeiten waren höher als die von den Spannbacken aufzubringenden Kräfte, wodurch die Proben aus den Spannbacken rutschten. Nach einer Auslagerung der Proben für 100 Stunden bei 250 °C kommt es zu einer starken Versprödung der Materialien, wie sie für Sulfamat 1 nicht zu beobachten war [127]. Versprödung ist auf den Einbau von Saccharin in den Korngrenzen des Nickels zurückzuführen. Durch thermische Auslagerung reichert sich Saccharin in Form von Nickel-sulfiden über Festkörperdiffusionsprozesse in den teilamorphen Korngrenzen weiter an. Diese Segregation von Schwefel auf den Korngrenzen verringert die Kohäsion zwischen den einzelnen Körnern und wirkt sich dadurch negativ auf die mechanischen Eigenschaften aus. Zugversuche konnten keine durchgeführt werden, da die Proben nach der Auslagerung bereits beim Einspannen in die Universalprüfmaschine brachen, ohne dass eine Belastung an den Proben stattgefunden hatte [127].

Aufgrund dieser starken Versprödung nach der Auslagerung bei hohen Saccharinkonzentrationen wurde im Folgenden der Konzentrationseinfluss von Saccharin auf die Materialeigenschaften - Härte und Sprödigkeit - untersucht. Abbildung 7.16 zeigt den Einfluss der Saccharinkonzentration auf die Härtewerte. Im untersuchten Konzentrationsbereich ist kein Einfluss der Saccharinkonzentration auf die Härte der Proben erkennbar. Analog zur Untersuchung des Einflusses einer gepulsten Abscheidung bei Watts + 3,54 g/L Saccharin schwanken die Härtewerte mit Werten von 430 bis 580 HV um  $\Delta$  150 HV recht stark. Im Vergleich dazu schwanken die Härtewerte des additivfreien Sulfamat 1-Elektrolyten nach Herstellerangaben nur um  $\Delta$  60 HV. Dies ist teilweise auch auf die diskontinuierliche Saccharinzugabe zurückzuführen, wodurch zeitliche Schwankungen in der Saccharinkonzentration des Elektrolyten resultieren.

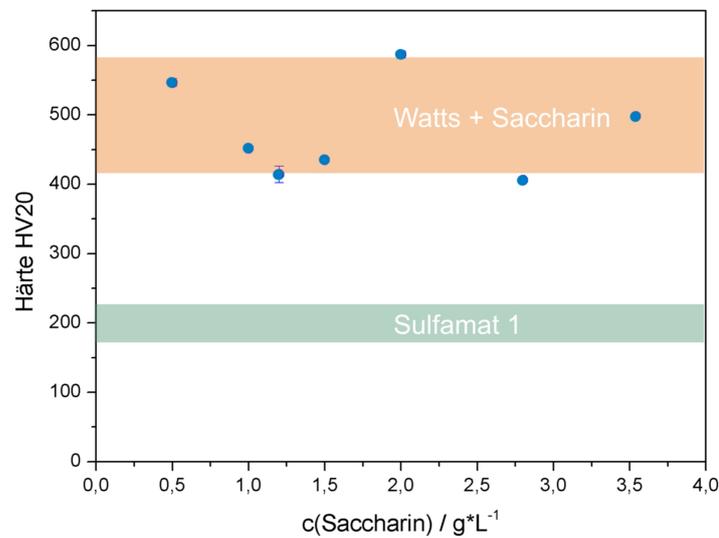


Abbildung 7.16: Härtewerte in Abhängigkeit der Saccharinkonzentration bei Verwendung des Watts-Elektrolyten.<sup>3</sup>

### 7.2.3 Sulfamat-Elektrolyte unter Saccharinzugabe

Analog zu dem Watts-Elektrolyten wurde an den Elektrolyten Sulfamat 1 und 2 mittels HPLC die zeitliche Konzentrationsänderung von Saccharin und seinen Abbauprodukten während der Abscheidung untersucht. Für Sulfamat 1 ergab sich ein ähnliches Ergebnis wie für den Watts-Elektrolyten (vgl. Abb. 7.12). In Abbildung 7.17 wurde ein Vergleich für Sulfamat 2 mit den Konzentrationsverläufen im Watts-Elektrolyten vorgenommen. Die Bildung der beiden Nebenprodukte Benzamid und Toluolsulfonamid verläuft in beiden Elektrolyten gleich schnell. Die Konzentration von Saccharin bleibt allerdings über den gesamten Zeitraum von 420 Stunden bzw. 840 Ah annähernd konstant und lag etwa bei der Hälfte der zugesetzten Saccharinkonzentration. In Sulfamat 2 löst sich laut den HPLC-Messungen nur ca. 1,6 g/L Saccharin. Der Watts-Elektrolyt und Sulfamat 1 weisen eine erheblich größere Löslichkeit für Saccharin auf. Löseversuche zeigten, dass sich selbst bei Erwärmung auf 65 °C und 20 minütiger Behandlung im Ultraschallbad nur maximal 3,0 g/L Saccharin im Sulfamat-Elektrolyten lösen. Eine Erwärmung auf diese Temperatur führt bereits zur Zersetzung von Sulfamat und kann auch während einer Abscheidung nicht einfach durchgeführt werden, da die Temperatur während der Abscheidung konstant bleiben muss, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. Bei den für den Sulfamatelektrolyten 2 üblichen 50 °C lösen sich daher lediglich 1,6 g/L

<sup>3</sup>Härtewerte zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell

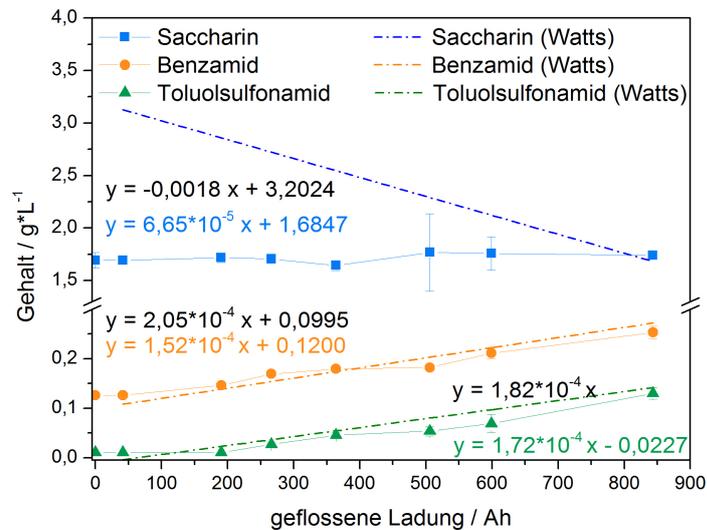


Abbildung 7.17: Konzentrationsverlauf von Saccharin und seinen Zersetzungsprodukten Benzamid und Toluolsulfonamid für den Elektrolyten Sulfamat 2 mit 3,54 g/L Saccharin (DC:  $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$ ) und Vergleich mit den linear approxiierten Konzentrationsverläufen des Watts-Elektrolyten.

Saccharin im Elektrolyten. Aufgrund der Tatsache, dass die gesamte Menge von 3,54 g/L dem Bad zugesetzt wurde, sammelte sich diese aufgrund der Filtration im Filter an und bildete dort eine Art Reservoir. Mit abnehmender Konzentration im Elektrolyten löste sich wieder Saccharin aus diesem Reservoir im Elektrolyten, wodurch die Konzentration im Elektrolyten konstant blieb, obwohl es zum Einbau in die Abscheidung und Zersetzung zu Benzamid und Toluolsulfonamid kam. Abscheidungen aus dem Elektrolyten Sulfamat 2 mit der angeblichen Menge von 3,54 g/L Saccharin besitzen annähernd die gleichen Härtewerte wie Abscheidungen aus Sulfamat 1 und dem Watts-Elektrolyten, obwohl tatsächlich nur die Hälfte an Saccharin im Elektrolyten enthalten war (vgl. Kap. 7.2.1). Dies legt die Vermutung nahe, dass bereits niedrigere Saccharinkonzentrationen ausreichen, um eine entsprechende Härtesteigerung zu erzielen. Ist dies der Fall, könnte dadurch auch die Versprödung der Nickelproben während der Auslagerung reduziert werden.

### 7.2.4 Konzentrationsabhängigkeit des Saccharineinbaus und der Härten für den Elektrolyten Sulfamat 1

Für den Elektrolyten Sulfamat 1, der den Hauptelektrolyten für die geforderte Optimierung darstellt, wurde der Konzentrationsverlauf von Saccharin in Abhängigkeit der geflossenen Ladungsmenge für unterschiedliche Anfangskonzentrationen (0,05; 0,08; 0,1 g/L sowie 1,0; 2,0 und 3,0 g/L) untersucht (DC: 20 mA/cm<sup>2</sup>) (vgl. Abb. 7.18). Für die hohen Konzentrationen von 1

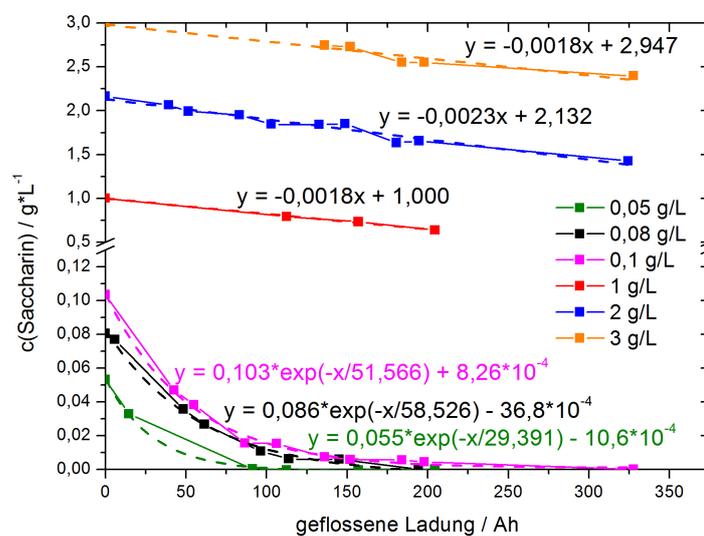


Abbildung 7.18: Abnahme der Saccharinkonzentration für unterschiedliche Anfangskonzentrationen im Elektrolyten Sulfamat 1.

- 3 g/L ergab sich eine ähnliche lineare Konzentrationsabnahme. Wie für den Watts-Elektrolyten (vgl. Abb. 7.12) wurde eine Abnahme von ca. 1,8 mg·L<sup>-1</sup>·Ah<sup>-1</sup> erhalten. Für hohe Saccharinkonzentrationen ist das Einbau- und Zersetzungsverhalten von Saccharin daher nicht nur unabhängig von der Konzentration sondern auch vom verwendeten Elektrolyten. Für die Konzentrationen von 0,05; 0,08 und 0,1 g/L Saccharin wird zunächst eine nur geringfügig niedrigere Abnahme von ca. 1,4 mg·L<sup>-1</sup>·Ah<sup>-1</sup> beobachtet. Im gesamten Verlauf wird für die niedrigen Konzentrationen mit abnehmender Konzentration immer weniger Saccharin in die Abscheidung eingebaut, so dass sich ein exponentieller Abfall für die Saccharinkonzentration ergibt. Dieser ist darauf zurückzuführen dass die Einbaurrate zwar bei allen Konzentrationen gleich ist, der Bedeckungsgrad der Kathode mit Saccharin für niedrige Saccharinkonzentrationen abnimmt und Saccharin erst wieder aus dem Bulk des Elektrolyten wieder zur Kathode diffundieren muss, bevor es eingebaut werden kann.

Es folgt eine Untersuchung der erzielten Härtewerte von Abscheidungen aus Sulfamat-Elektrolyten in Abhängigkeit der zugesetzten Saccharinkonzentra-

tion. Zunächst wurden gepulste Abscheidungen ( $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t_g = 50\%$ ) der Elektrolyte Sulfamat 1 und 2 untersucht. Wie Abbildung 7.19 zeigt sind die Härtewerte für Zugaben von 0,05 bis 3,0 g/L Saccharin zu den Elektrolyten unabhängig von der Zugabemenge und es ergeben sich für die beiden Elektrolyte Sulfamat 1 (blau) und Sulfamat 2 (rot) annähernd identische Härtewerte. Für die untersuchten Proben scheint der Bedeckungsgrad der Kathode mit Saccharin bei einer Konzentration von 0,05 g/L bereits 1 zu betragen. Trotz zunehmender Konzentration im Elektrolyten wird nicht mehr Saccharin in die Abscheidung eingebaut, weshalb für alle untersuchten Konzentrationen annähernd gleiche Härtewerte erhalten wurden.

Die Härtewerte bei gleicher Additivkonzentration unterscheiden sich lediglich bei Verwendung unterschiedlicher Abscheideparameter. In Gleichstromabscheidungen bei einer mittleren Stromdichte von ebenfalls  $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$  konnten etwas höhere Härtewerte als in den Pulsstromabscheidungen erzielt werden. Dies bestätigt die für den Watts-Elektrolyten erhaltenen Ergebnisse (vgl. Abb. 7.11), dass in Gleichstromabscheidungen mehr Saccharin in die Abscheidung eingebaut wird als bei gepulsten Abscheidungen und dadurch auch höhere Härtewerte erzielt werden. Die Schwankungsbreite in den erziel-

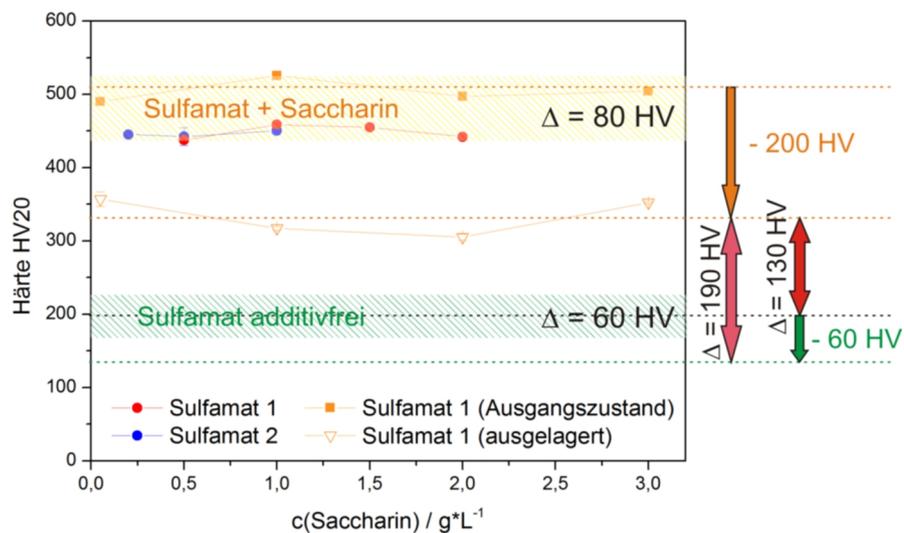


Abbildung 7.19: Härtewerte bei Verwendung der Elektrolyte Sulfamat 1 und 2 in Abhängigkeit der Saccharinkonzentration (PED:  $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t_g = 50\%$ ) und Härtewerte vor bzw. nach Auslagerung für 100 h bei  $250 \text{ °C}$  (DC:  $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$ ).<sup>4</sup>

baren Härtewerten ist mit 80 HV für die Elektrolyte mit Saccharin nur minimal größer als laut den Angaben des Elektrolytherstellers für den additivfreien Elektrolyten mit 60 HV. Durch die Zugabe von Saccharin konnten die erzielbaren Härtewerte bei gleichen Abscheidebedingungen auf das 2,5-fache von  $200 \pm 30 \text{ HV}$  auf  $500 \pm 30 \text{ HV}$  gesteigert werden. Durch Auslagerung für 100 h bei  $250 \text{ °C}$  sinkt die Härte im Mittel zwar um ca. 200 HV ab, ist mit

<sup>4</sup>Härtewerte zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell

$330 \pm 30$  HV aber immer noch mehr als 1,5-fach höher als für das bisherige Sulfamatnickel vor einer Auslagerung. Die Härteabnahme ist wiederum auf ein thermisch induziertes Kornwachstum zurückzuführen, bei dem die Körner beispielsweise im Falle für Sulfamat 1 + 2,0 g/L Saccharin von 38 nm auf ca. 1  $\mu$ m anwachsen. Im Falle einer Auslagerung sinkt für additivfreies Sulfamatnickel die Härte bis auf 140 HV ab, so dass im ausgelagerten Zustand eine um 190 HV und damit mehr als doppelt so hohe Härte bei Zugabe von Saccharin resultiert. Die in den Härtemessungen erhaltenen Ergebnisse konnten auch anhand von Druckversuchen an der Universität Erlangen-Nürnberg bestätigt werden. Aber auch bei niedrigen Saccharinkonzentrationen tritt analog zu Abscheidungen aus dem Watts-Elektrolyten nach Auslagerung Versprödung auf, die sich v. a. in Zugversuchen widerspiegelt. Da Galvanoformen aufgrund der starken Temperaturwechselbelastungen v. a. Zugspannungen unterliegen, sind organische Additive wie Saccharin nicht geeignet.

## 7.3 Einfluss anorganischer Additive

Organische Additive wie Saccharin eignen sich sehr gut, um mit geringen Konzentrationen die Härten und Festigkeiten von Nickelabscheidungen bei Temperaturen von bis zu 80 °C durch Kornfeinung zu steigern. Bei höheren Temperaturen und v. a. bei Temperaturen von 250 °C, wie sie für das Slush-Verfahren benötigt werden, zeigen solche Proben unter Druckbelastung zwar immer noch sehr gute mechanische Eigenschaften, unter Zugbelastung versagen sie, selbst bei geringen Belastungen, spröde, weshalb sich organische Additive nicht für die Galvanoformung von Bauteilen für Hochtemperaturanwendungen (HT) eignen. Ursache der Versprödung ist die Segregation von Schwefel in den Korngrenzen, die die Kohäsion der Körner herabsetzt. Weitere Nachteile bei der Verwendung organischer Kornverfeinerer sind neben dem zuvor beschriebenen Einbau ins Metall, die aufwendige Gehaltsbestimmung und die Bildung von Zersetzungsprodukten. Um die Konzentration der Additive und damit die mechanischen Eigenschaften der Proben über die Abscheidung konstant zu halten, muss eine routinemäßige Gehaltsbestimmung mindestens dreimal pro Woche erfolgen. Bei der Verwendung unterschiedlicher organischer Additive muss für jedes Additiv selbst bei gleichem Analyseverfahren eine unterschiedliche Methode entwickelt und verwendet werden, so dass die Additive nicht parallel analysiert werden können. Desweiteren reichern sich Abbauprodukte im Elektrolyten an, die sich ebenfalls auf die Abscheidung auswirken, indem sie ihrerseits auch zur Versprödung beitragen, innere Spannungen erzeugen oder das Abscheidepotential verschieben. Mit der Zeit müssen diese Abbauprodukte durch Aktivkohlefiltration entfernt werden. Da dabei auch das Netzmittel und das gewollte Additiv

Tabelle 7.4: Vor- und Nachteile organischer und anorganischer Additive.

|           | organische Additive  | anorganische Additive   |
|-----------|--|---|
| Vorteile  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• wirken in geringen Konzentrationen</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• leichte, universell einsetzbare Analysenmethode<br/>⇒ ICP-OES</li> <li>• keine thermisch induzierte Versprödung</li> </ul>   |
| Nachteile | <ul style="list-style-type: none"> <li>• thermisch induzierte Versprödung<br/>Segregation auf den Korngrenzen</li> <li>• aufwendige Gehaltsbestimmung; keine universelle Methode</li> <li>• Anreicherung von Abbauprodukten</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• geringe Beeinflussung der Korngröße<br/>wirken nur in größeren Konzentrationen</li> <li>• Legierungsbildung</li> <li>• Potential- und pH-Verschiebung möglich</li> <li>• wirken nur bei bestimmtem pH</li> </ul> |

entfernt werden, müssen diese alle wieder in ihren Anfangsdosierungen zugesetzt werden.

Aufgrund dieser umfangreichen Nachteile bei der Verwendung organischer Additive, wurde ein Screening nach anorganischen Additiven durchgeführt. Es sollten dabei nur Additive zur Anwendung kommen, die einfach dem Elektrolyten Sulfamat 1 zugesetzt werden können ohne weitere Modifikationen bei der Abscheidung vornehmen zu müssen. So ist bei Erfolg ein schneller und unkomplizierter Einsatz beim Projektpartner in der Galvanikindustrie möglich, ohne dass dieser seinen Elektrolyten (bis zu 50 000 L pro Bad) komplett austauschen muss. In Tabelle 7.4 sind die Vorteile und Nachteile solcher anorganischer Additive denen organischer Additive gegenübergestellt.

Abbildung 7.20 zeigt eine Übersicht der galvanisch abscheidbaren binären Legierungen von Nickel. Dabei muss beachtet werden, dass selbst wenn es sich nach der Abbildung um ein technisch etabliertes Verfahren handelt, dies nur für Beschichtungsverfahren oder Anwendungen in der Mikrosystemtechnik zutrifft. Von den Metallen in Abbildung 7.20, welche mit Nickel Legierungen bilden, wurden Cobalt, Mangan, Zink, Cadmium und Blei untersucht. Wolfram wurde ebenso wie Molybdän nicht verwendet, da diese Metalle nur aus basischen Elektrolyten abgeschieden werden können [2, 185]. Desweiteren ist aus der Literatur [45, 145, 163] bekannt, dass die Zugabe von Magnesiumchlorid zu Nickelelektrolyten zu einer Härte- und Festigkeitssteigerung beiträgt. Neben Magnesium wurden noch weitere anorganische Salze, die nicht zu einer elektrochemischen Legierungsbildung mit Nickel führen, untersucht.

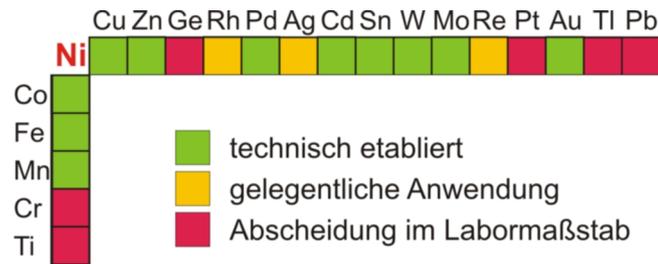


Abbildung 7.20: Übersicht über galvanisch abscheidbare binäre Nickellegierungen (Auszug aus [88])

Zur Erforschung des Effekts anorganischer Salze auf die Mikrostruktur von Nickel, wurden dem Elektrolyten Sulfamat 1 die in Tabelle 7.5 aufgeführten Salze, wenn möglich in einer Konzentration von 0,1 mol/L, zugesetzt. Bei geringer Löslichkeit oder hoher Giftigkeit wurden entsprechend geringere Konzentrationen verwendet. Aufgrund der Giftigkeit von Cadmiumchlorid, Selenchlorid und Vanadiumchlorid sowie der Tatsache, dass Magnesiumchlorid nur bei sehr großen Konzentrationen sich auf die Mikrostruktur der Abscheidung auswirkt [45], wurden diese Additive nur in Kleinversuchen in einem 3 L-Bad auf 50 x 50 mm<sup>2</sup> großen Kupferplatten durchgeführt. Mit Aluminiumsulfat, Mangansulfat und bei hohen Magnesiumchloridkonzentrationen wurden Platten mit starken inneren Spannungen erhalten. Die mit Cadmium abgeschiedene Probe zeigte sehr starke Knospenbildung auf der Oberfläche analog zu den additivfreien Abscheidungen bei sehr hohen Pulsstromdichten. Es liegt deshalb nahe, dass die Zugabe von Cadmium zu

Tabelle 7.5: Zugesetzte anorganische Additive.

| Salz   | Gehalt<br>mol/L; g/L | Bemerkung                                 |
|--|----------------------|---|
| Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> x 14H <sub>2</sub> O | 0,1; 34,2            | innere Spannungen                         |
| CaSO <sub>4</sub> x 2H <sub>2</sub> O                                | 0,05; 8              | nur 8 g/L löslich                         |
| CdCl <sub>2</sub> x 6H <sub>2</sub> O                                | 0,012; 2,2           | sehr giftig und kanzerogen                |
| Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> x 4H <sub>2</sub> O                | 0,1; 40,4            | nicht komplett löslich                    |
| CoSO <sub>4</sub> x 7H <sub>2</sub> O                                | 0,01; 2,8            | Legierungsbildung                         |
| CoSO <sub>4</sub> x 7H <sub>2</sub> O                                | 0,1; 28,1            | Legierungsbildung                         |
| MgCl <sub>2</sub> x 6H <sub>2</sub> O                                | 0,1; 20,3            | -   |
| MgCl <sub>2</sub> x 6H <sub>2</sub> O                                | 1,0; 203             | innere Spannungen                         |
| MnSO <sub>4</sub> x H <sub>2</sub> O                                 | 0,1; 16,9            | min. Legierungsbildung; innere Spannungen |
| Pb(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> x 3H <sub>2</sub> O             | 0,1; 19,0            | Elektrolyt wird basisch und fällt aus     |
| SeCl <sub>4</sub>  | 0,021; 4,6           | sehr giftig und kanzerogen                |
| Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                    | 0,1; 21,2            | Elektrolyt wird basisch und fällt aus     |
| VCl <sub>3</sub>   | 0,021; 3,3           | giftig                                    |
| Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x H <sub>2</sub> O                  | 0,1; 27,5            | Elektrolyt „verliert Leitfähigkeit“       |
| ZnCl <sub>2</sub> x 7H <sub>2</sub> O                                | 0,1; 28,8            | Legierungsbildung                         |

hohen Überspannungen während der Abscheidung führt. Durch die Zugabe von Bleiacetat und Strontiumnitrat wurde der Elektrolyt sehr stark basisch, so dass es verstärkt zur Ausfällung von Nickelhydroxid kam und keine brauchbaren Abscheidungen erhalten werden konnten. Mit Yttriumnitrat traten so große Überspannungen für Nickel auf, dass sich kein Nickel mehr abschied und es nur noch zur Wasserzersetzung kam. Auch mit diesem Additiv konnten keine brauchbaren Abscheidungen hergestellt werden. Mit Zinkchlorid wurden Platten mit einer sehr rauen, porösen Oberfläche erhalten. Abbildung 7.21 zeigt den Konzentrationsverlauf einiger verwendeter anorganischer Additive in Abhängigkeit der geflossenen Ladung. Zur Ermittlung der Konzentrationen konnte die ICP-OES mithilfe eines Multielementstandards der Fa. Merck als universelle Analysenmethode für alle Metalle eingesetzt werden. Bei den untersuchten Metallen kennzeichnet der starke Konzentrationsabfall

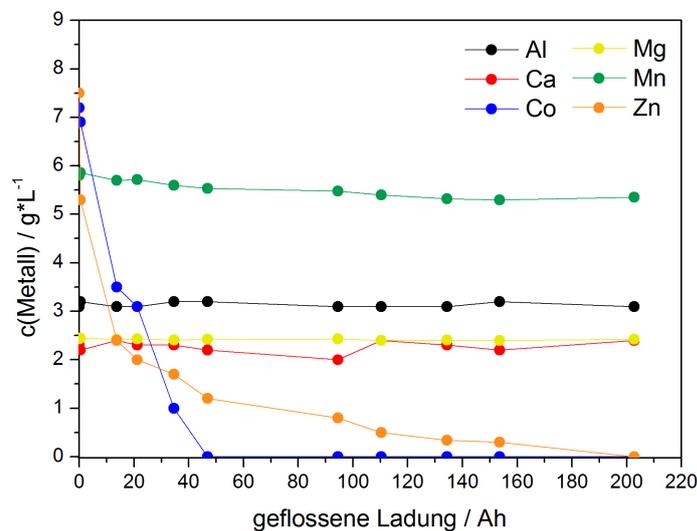


Abbildung 7.21: Konzentration der Metallionen der anorganischen Additive während der Abscheidung.

im Falle von Cobalt und Zink eine intensive Legierungsbildung von NiCo bzw. NiZn. Bei genauer Betrachtung tritt auch mit Mangan eine schwache Legierungsbildung auf. Der Mangan Gehalt nimmt von 5,8 g/L zu Beginn nach einer Woche auf 5,3 g/L ab. Aluminium, Calcium und Magnesium ändern ihre Konzentration während der gesamten Abscheidedauer nicht und bilden folglich keine Legierung mit Nickel. Wie sich die zugesetzten anorganischen Salze auf die mechanischen Eigenschaften auswirken wurde zunächst anhand der Vickershärte untersucht (vgl. Abb. 7.22). Die Gleichstromabscheidungen erfolgten bei einer Stromdichte von 20 mA/cm<sup>2</sup>, die PED-Abscheidungen ebenfalls bei einer mittleren Stromdichte von 20 mA/cm<sup>2</sup> und einem Tastgrad von 50%. In Abbildung 7.22 werden die erzielten Härtewerte der anorganischen Badzusätze mit denen bei 3,54 g/L Saccharinzusatz (oranger Streifen) und mit dem additivfreien Elektrolyten (grüner Balken) verglichen. Die Zugabe von Cer reduziert die Härte sehr stark im Vergleich zum additiv-

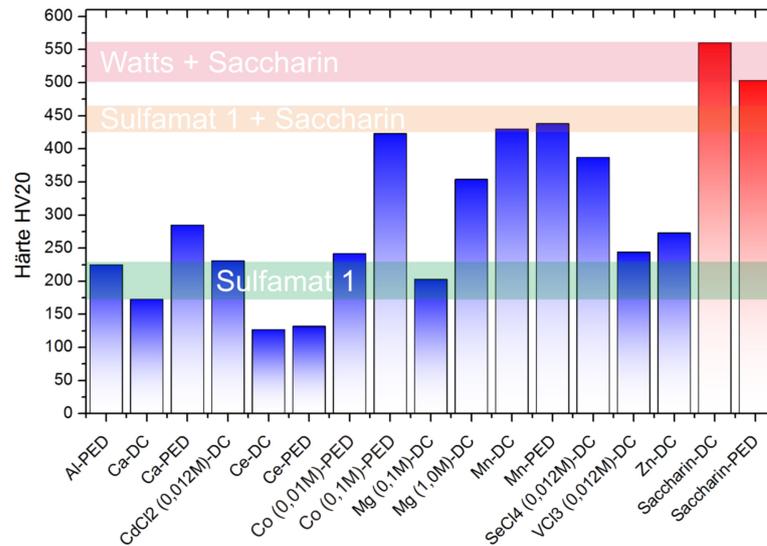


Abbildung 7.22: Härtewerte von Nickelabscheidungen mit unterschiedlichen Metallsalzzusätzen und Saccharin im Vergleich.<sup>5</sup>

freien Sulfamat-Elektrolyten. Härtesteigerungen konnten durch die Zugabe von Calcium, Cobalt, Magnesium, Mangan, Selen, Vanadium und Zink erzielt werden. Zink bildet mit Nickel sogenanntes „Schwarznickel“. Dieses ist bekannt für hohe Härten aber auch für seine Sprödigkeit. NiZn-Legierungen gehören bereits zum Stand der Technik in der Galvanoindustrie. Wegen der komplexeren Durchführung bei der Galvanoformung von Legierungen und wegen unterschiedlicher Legierungszusammensetzungen beim Auftreten großer Stromdichteunterschiede, wird Zink im folgenden nicht weiter untersucht. Aufgrund der Giftigkeit von Cadmiumchlorid und der Tatsache, dass mit Cadmium keine knospensfreien, planaren Oberflächen erzielt werden konnten, schied dieses ebenso als potentiell anorganisches Additiv für den Sulfamat-Elektrolyten aus, wie Vanadium. Zwar reichten etwa zehnmal geringere Mengen von Vanadium, um eine Härtesteigerung zu bewirken, diese ist allerdings nicht signifikant. Ein weiteres Ausschlusskriterium sind die vergleichsweise hohen Kosten von Vanadiumchlorid. Magnesiumchlorid steigert die Härte dazu zwar sehr stark, es werden dafür allerdings auch die zehnfachen Mengen wie beispielsweise für Manganzusätze benötigt. Dadurch kommt es zu einer starken Aufsalzung des Elektrolyten. So bewirken 16,7 g/L Mangansulfat einen größeren Effekt als 203 g/L Magnesiumchlorid. Desweiteren führt die große Menge an Magnesium zu einer erheblichen Steigerung der inneren Spannungen, so dass keine verzugsfreien Abscheidungen erhalten werden konnten. Enormes Potential zeigte die Zugabe von Selenchlorid. Trotz der geringen Konzentration von lediglich 0,012 M konnten Härten von über 380 HV und eine nanokristalline Mikrostruktur erzielt werden. Die Ursache hierfür ist die chemische Ähnlichkeit von Schwefel und Selen. Beide gehören

<sup>5</sup>Härtewerte zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell

sie zu den Chalkogeniden und bilden zusammen mit Tellur die Schwefelgruppe. Die Affinität von Selen zu elektronegativeren Elementen wie beispielsweise Nickel (Elektronegativität,  $EN_{Ni} = 1,91$ ,  $EN_S = 2,58$ ,  $EN_{Se} = 2,55$  [105]) ist höher als im Falle von Schwefel [103]. Eine elektrochemische Reduktion von  $Se^{4+}$  zu elementarem Selen ist im wässrigen ausgeschlossen, denkbar wäre eine Reduktion durch an der Kathode entstehenden Wasserstoff unter Bildung von äußerst giftigem Selenwasserstoff  $SeH_2$ . Analog Magnesium muss Selen, durch Adsorption an der Kathodenoberfläche und/oder durch Einbau minimaler Mengen Elektrolyt, in die Abscheidung mit eingebaut werden und dort mit Nickel analog Schwefel reagieren. Wie Schwefel wird es nach Auslagerung auf den Korngrenzen segregieren. Durch Erhöhung der inneren Druckspannungen, aufgrund des größeren Platzbedarfs von Se im Vergleich zu Nickel, wird die Härte gesteigert und die Versetzungsbewegung durch das Fremdatom im Nickelgitter erschwert. Aufgrund der noch größeren Affinität zu Nickel, des ebenfalls zur Schwefelgruppe gehörenden Tellur, sollten auch damit erhebliche Härtesteigerungen erzielt werden können. Wegen der sehr großen Giftigkeit und der chemischen Ähnlichkeit zu Schwefel und der damit verbundenen Segregation in den Korngrenzen nach einer Auslagerung wird im Folgenden der Einsatz von Selen nicht weiter untersucht.

Abbildung 7.23 zeigt Zugversuche vor (a) und nach (b) Auslagerung für 100 h bei 250 °C. Als Referenz wurde Sulfamatnickel jeweils im unausgelagerten Zustand verwendet. Abscheidungen mit Cer besitzen vor Auslagerung noch größere Festigkeiten als Sulfamatnickel. Nach Auslagerung sinkt sie bei gleichzeitigem Duktilitätsverlust ab. Die höchsten Festigkeiten werden mit ca. 1400 MPa durch Cobaltzugabe im Ausgangszustand erzielt. Nach Auslagerung sinkt die Festigkeit geringfügig auf 1200 MPa, die Duktilität wird dabei von ca. 10% Bruchdehnung auf 6% reduziert. Bemerkenswert sind die Ergebnisse bei Zugabe von Calcium bzw. Mangan. Die Festigkeiten sind nicht so groß wie bei Cobalt aber immer noch ca. doppelt so groß wie für die Referenz aus Sulfamatnickel. Mit Mangan wurde selbst bei der Gleichstromabscheidung ein nanokristallines Gefüge erhalten. Die Gleichstromabscheidung ist wesentlich duktiler als die PED-Abscheidung. Die Proben mit Calcium-DC als auch Mangan-DC zeigen trotz Kornfeinung keine Versprödung nach Auslagerung wie es bei Saccharinzugabe der Fall war. Im Gegensatz, bei beiden kommt es zu einer Zunahme der Duktilität nach der Auslagerung. Bei Calcium sinkt die Festigkeit durch Auslagerung zwar stark ab, die Duktilität steigt extrem von einer Bruchdehnung von ca. 10% auf fast 30% an und übertrifft damit sogar Sulfamatnickel, das durch Auslagerung noch an Duktilität verliert. Die größte Überraschung ist Mangan. Mangan-DC steigert bei Auslagerung nicht nur die Duktilität von ca. 6% Bruchdehnung auf 9%, sondern es findet gleichsam eine Steigerung in der Festigkeit statt. Die Festigkeit steigt von 830 auf 920 MPa an und ist damit nach Auslagerung mehr als doppelt so groß wie für Sulfamatnickel im Ausgangszustand. In der Literatur [11, 12, 89, 152, 153, 159] wurde bereits öfters der positive Einfluss der Co-deposition von Mangan auf die thermische Stabilität von Nickel beschrieben.

Dabei wurde immer nur von einer geringen Festigkeitsabnahme bzw. einer

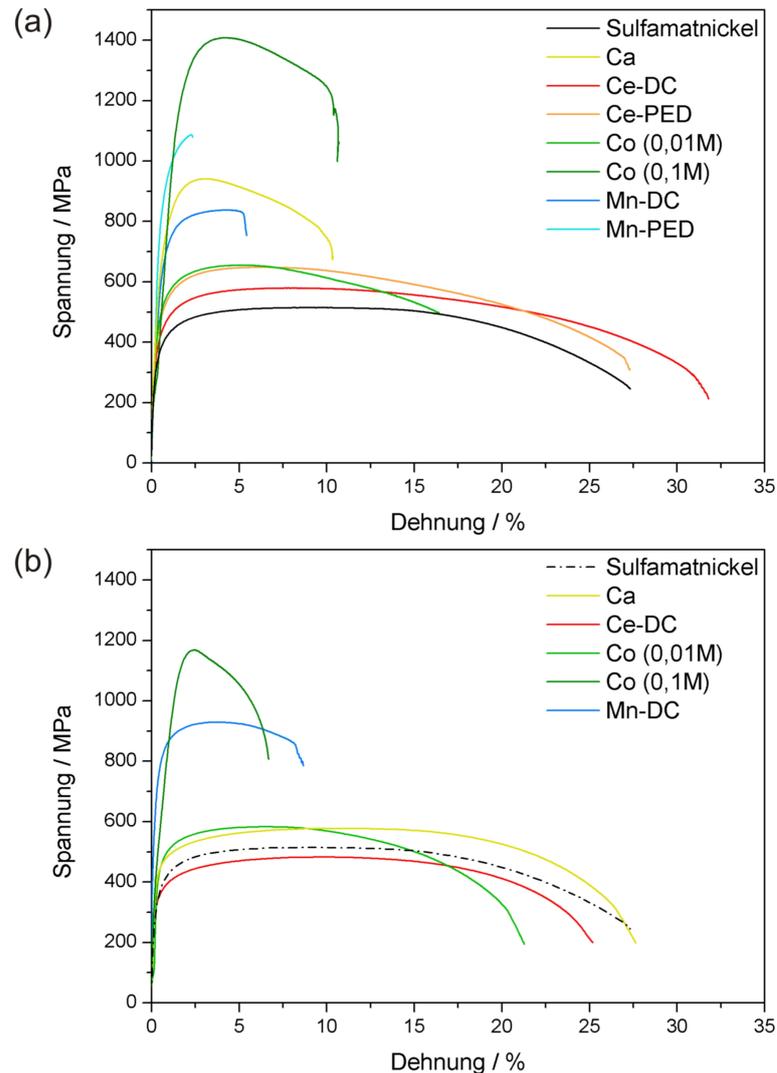


Abbildung 7.23: Zugversuche für unterschiedliche Metallsalzzusätze vor (a) und nach Auslagerung (b) (250 °C, 100 h).<sup>6</sup>

konstanten Festigkeit trotz Auslagerung berichtet. Ein Sachverhalt, wie er in dieser Arbeit auftritt, dass es nach Auslagerung zu einem Festigkeitsgewinn kommt, wurde bisher in der Literatur noch nie für Nickel beschrieben. Obwohl die kornfeinende Wirkung von Mangan bereits seit längerem bekannt ist, ist der exakte Mechanismus bis heute unklar. Nach Yang [188] beruht die Kornfeinung vermutlich auf der erhöhten Keimbildungsrate durch eine vorteilhafte Änderung der kritischen Keimgröße und/oder der gestiegenen Korngrenzmobilität.

Das größte Potential als anorganisches Additiv zeigten somit Salze von Cobalt, Calcium und Mangan. Bei der Elektrodeposition unter Zugabe von Cobaltsalzen handelt es sich um eine ausgeprägte Legierungsbildung, was sich an der raschen Abnahme der Cobaltkonzentration im Elektrolyten zeigt

<sup>6</sup>Werte zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell

(vgl. Abb. 7.21). Die Cobaltabscheidung ist ein stark stofftransportkontrollierter Prozess, weshalb die Cobaltkonzentration an der Kathode sehr rasch sinkt. Zur Nachlieferung muss entweder Cobalt in Form seiner Salze nachdosiert werden oder über die Verwendung von Opferanoden aus Cobalt und Nickel reguliert werden. Die Herstellung von NiCo-Legierungen gehört bereits zum Stand der Technik in der Galvanikindustrie und wird auch zur Galvanoformung einfacher, dreidimensionaler Geometrien eingesetzt. Industriell erfolgt die Regulierung der Cobaltkonzentration im Elektrolyten über exakt eingestellte Nickel- und Cobalt-Anoden, die jeweils über einen eigenen Stromkreis verfügen. Aufgrund mangelnden Stofftransports und stark unterschiedlicher Stromdichten kommt es in Nuten, Ecken und Hinterschneidungen zu starken Schwankungen in der Legierungszusammensetzung. Da es sich hierbei um ein bereits etabliertes Verfahren handelt, dient die Cobaltabscheidung in dieser Arbeit nur als Referenzwert zu den anderen anorganischen Additiven und wird sonst nicht weiter verfolgt. Das erste Screening nach anorganischen Additiven lässt sich damit wie folgt zusammenfassen:

Selbst nach Auslagerung trat bei mittels Manganzusatz hergestellten Proben keine Versprödung auf, und es wurden nur um 15 % geringere Festigkeiten wie unter Saccharinzugabe erzielt. Mit Calcium konnten zwar keine so großen Härte- und Festigkeitssteigerungen wie mit Mangan erreicht werden, es führt aber dennoch zu hohen Festigkeiten bei stark erhöhter Duktilität v. a. nach Auslagerung. Mangan verursacht mit 108 MPa höhere innere Zugspannungen als Calcium mit 70 MPa. Die weiteren Arbeiten konzentrieren sich somit lediglich auf Zusätze aus Calcium und Mangan.

Im Gegensatz zur Legierungsbildung mit Cobalt ist die schwache Legierungsbildung mit Mangan nicht stofftransportkontrolliert [89], da nur geringe Mengen an Mangan an der Kathode verbraucht werden und der Mangangehalt im Elektrolyten daher annähernd konstant bleibt. Im Gegensatz zu NiCo sollte NiMn daher viel besser für die Galvanoformung bei schlechten Aspektverhältnissen von Nuten, Ecken und Hinterschneidungen geeignet sein. Für die Mikrosystemtechnik konnte dieser Punkt bereits bewiesen werden [50, 89]. Abbildung 7.24 zeigt ein Elementmapping für DC-NiMn. Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) konnte im Rasterelektronenmikroskop qualitativ die Legierungsbildung von Nickel und Mangan bestätigt werden. Aufgrund der geringen Mengen von bis zu 1% Mn ist eine exakte Gehaltsanalyse nicht möglich. Laut Literatur wird dazu eine wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX) benötigt [67, 89, 150, 187, 188]. Mittels EDX wurde ein Mangangehalt von 0,5 at.-% bestimmt.

Da sich das Gegenion eines Metalls stark auf die inneren Spannungen auswirken kann, wurde der Einfluss des Gegenions verschiedener Manganzusätze auf die Härte der Abscheidungen untersucht. Als Gegenion wurden die folgenden Anionen betrachtet: Sulfat, Chlorid, Bromid, Nitrat, Hypophosphit, Acetat und Acetylacetonat ( $C_5H_7O_2^-$ , AcAc). Nicht mit allen Gegenionen konnten dichte, planare und knospenfreie Abscheidungen erhalten werden. In Abscheidungen mit  $Mn(AcAc)_2$  trat während der Abscheidung ein leicht

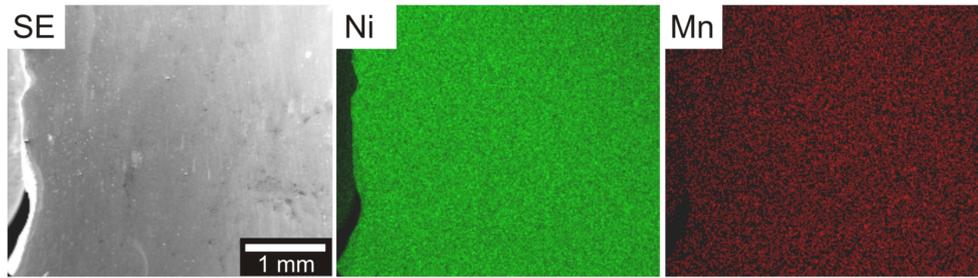


Abbildung 7.24: REM-Element-Analyse (EDX-Mapping) für Sulfamat 1 + 0,1M  $\text{MnSO}_4$ .

süßlicher Geruch auf und der Elektrolyt färbte sich bräunlich. Dies lässt sich auf eine elektrochemische Zersetzung des Acetylacetonations zurückführen. Desweiteren trat eine starke Wasserstoffentwicklung an der Kathode, verbunden mit einem starken pH-Anstieg auf. Die inneren Spannungen waren so groß, dass die Platte anfangs zunächst komplett aufgeplatzt war, im Laufe der Abscheidung aber wieder zugewachsen ist. Es wurde eine aus einzelnen dünnen Schichten aufgebaute Abscheidung erhalten, die unter geringer mechanischer Krafteinwirkung in dünnen Schichten abblätterte. Bei Mangannitrat und Manganhypophosphit trat ebenfalls eine starke Wasserstoffentwicklung und ein pH-Anstieg auf. Mit allen drei Additiven wurden stark gespannte und verzogene oder spröde, brüchige Platten mit zusätzlich schlechter Oberflächenbeschaffenheit erhalten (vgl. Abb. 7.25), weshalb sich diese Additive, nicht nur allein wegen der Zersetzung des Elektrolyten während der Abscheidung, nicht für die Galvanoformung eignen. Mit den übrigen Mangansalzen konnten annehmbare Abscheideergebnisse erzielt werden. Es wurden zum Teil allerdings starke Verzüge der Platten erhalten. In Tabelle 7.6 sind die erhaltenen inneren Spannungen bei einer Gleichstromabscheidung mit  $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$  aufgelistet. Alle Mangansalze erzeugen Zugspannungen. Nach Hearne et al. [67] entstehen die Zugspannungen in den Abscheidungen aufgrund einer Koaleszenz an den Korngrenzen. Für Schichtdicken größer 100 nm zeigen die Spannungen eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration der eingebauten Manganmenge.

Tabelle 7.6: Innere Spannungen für unterschiedliche Manganadditive bei Zugabe von 0,1 M.

| Salz                                 | innere Spannung<br>MPa |
|--------------------------------------|------------------------|
| $\text{MnSO}_4$                      | 108                    |
| $\text{MnCl}_2$                      | 99                     |
| $\text{MnBr}_2$                      | 75                     |
| $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | 96                     |

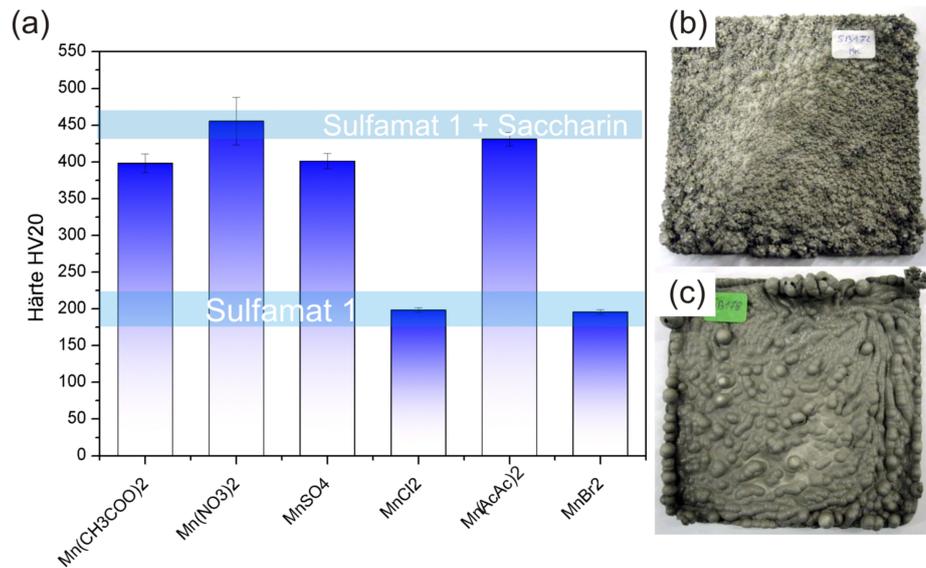


Abbildung 7.25: Härte- und Oberflächenbeschaffenheit von NiMn-Abscheidungen mit unterschiedlichen Anionen (a) und Oberflächenbeschaffenheit der Abscheidungen mit  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  (b) und  $\text{Mn}(\text{AcAc})_2$  (c).<sup>7</sup>

Der Mangengehalt und damit die inneren Spannungen steigen linear mit steigenden Stromdichten an [67, 89, 187, 188]. Die geringsten inneren Spannungen mit 75 MPa wurden im Falle von Manganbromid erhalten. Abbildung 7.25 zeigt die für die unterschiedlichen Gegenionen erhaltenen Härte- werte der NiMn-Abscheidungen.  $\text{MnBr}_2$  wäre aufgrund der vergleichsweise geringen inneren Spannungen am besten für die Galvanoformung geeignet, es zeigt jedoch im Vergleich zum additivfreien Elektrolyten Sulfamat 1 keine Härtesteigerung. Gleiches gilt für  $\text{MnCl}_2$ , das in der Literatur sehr wohl zu Härtesteigerungen von sehr dünnen Abscheidungen aus Watts- und Sulfamat-Elektrolyten für die Mikrosystemtechnik beiträgt [50, 89, 110, 186, 188]. Ursächlich für diese Diskrepanz ist die unterschiedliche Schichtdicke. Aufgrund der großen inneren Spannungen werden in der Mikrosystemtechnik keine reinen NiMn-Schichten, sondern alternierende Schichten aus reinem Nickel und NiMn abgeschieden, wodurch Multilayerkomposite mit niedrigen inneren Spannungen erhalten werden können. Die Dicken dieser Schichten betragen nur 5 nm [89]. Unterhalb einer Schichtdicke von 100 nm sind die inneren Spannungen zwar unabhängig von der Mangankonzentration, allerdings wesentlich größer [50, 89, 110, 186]. Bisher konnte gezeigt werden, dass Proben mit großen inneren Spannungen auch höhere Härten als unverspannte Proben besitzen. So macht sich bei diesen geringen Schichtdicken die Erzeugung innerer Spannungen im Falle von  $\text{MnCl}_2$  stärker bemerkbar, wodurch auch für Abscheidungen aus dem Sulfamatelektrolyten höhere Härte- werte erhalten werden.

Für alle anderen Manganzusätze wurden mit 400 bis 450 HV mehr als doppelt

<sup>7</sup>Härte- werte zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell

so hohe Härte­werte wie für den additiv­freien Elektrolyten Sulfamat 1 erzielt. Da wie oben be­schrieben, sowohl mit Nitrat als auch mit Acetylacetonat keine guten Ober­flächen erhalten werden konnten (vgl. Abb. 7.25 (b) und (c)), so­wie der Elektrolyt sich zer­setzte, sind Mangansulfat und Manganacetat trotz der hohen inneren Spannungen für die Galvanoformung die am besten ge­eigneten Manganzusätze. Aufgrund der positiven Effekte von Calcium- und Manganzusätzen, wurden im folgenden Additivmischungen aus Calcium und Mangan sowie Manganzusätze in Ab­hängigkeit der Mangankonzentration un­tersucht. Zur, für die Galvanoformung notwendigen, Reduktion der inneren Spannungen wurden geringe Mengen an Saccharin zuge­setzt. Abbildung 7.26 zeigt die Vickershärten der Proben vor und nach einer Auslagerung für 100 h bei 250 °C.

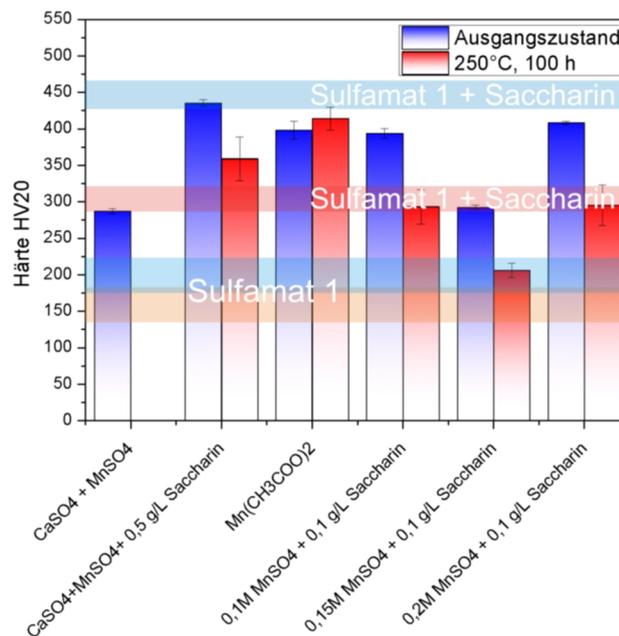


Abbildung 7.26: Härte­werte von NiMn-Abscheidungen mit und ohne Ca-Zugabe vor und nach einer Auslagerung (250 °C, 100 h; DC:  $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$ ).<sup>8</sup>

Alle untersuchten Proben besitzen die 1,5 bis 2-fache Härte gegenüber dem additiv­freien Elektrolyten. Durch die Mischung von 8 g/L Calciumsulfat mit 0,1 M (16,7 g/L) Mangansulfat konnte im Vergleich zur Abscheidung nur mit Calciumzusatz (vgl. Abb. 7.22) die Härte um weitere 100 HV gesteigert werden. Gegenüber einem reinen Manganzusatz sank die Härte um 150 HV ab. Dies deutet darauf hin, dass die Einbaurate von Mangan, durch den Zusatz von Calcium verringert wird. Durch weitere Zugabe von 0,5 g/L Saccharin werden mit 430 HV Härte­werte wie für Sulfamat 1 unter Saccharinzugabe erhalten. Nach Auslagerung liegt die Härte allerdings immer

<sup>8</sup>Härte­werte zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell

noch knapp 75 HV über der Härte bei reiner Saccharinzugabe. Die Zugabe von Manganacetat ohne weitere organische Additive ergibt die größten Härtewerte im Ausgangszustand. Durch Auslagerung tritt erneut die Anomalie der Festigkeits- bzw. Härtezunahme auf. Damit werden nach Auslagerung, mit knapp 420 HV, Werte erreicht wie sie bisher nur für Sulfamatnickel mit Saccharin vor einer Auslagerung erzielt werden konnten. Weiter wurde der Einfluss der Mangankonzentration für Mangansulfat unter Zugabe von 0,1 g/L Saccharin zur Spannungsverminderung untersucht. Für Mangankonzentrationen von 0,1 M und 0,2 M wurden sowohl vor als auch nach Auslagerung mit ca. 400 HV bzw. 290 HV ähnliche Härten erhalten. Nur bei 0,15M wurden niedrigere Härten erzielt. Wie später noch gezeigt wird, ist dies auf eine bimodale Gefügestruktur zurückzuführen, wobei sich für unterschiedliche Gefügebereiche unterschiedliche Härten ergeben.

Abbildung 7.27 zeigt Zugversuche vor und nach Auslagerung für Proben unter Mangan- bzw. Calciumzusatz im Vergleich. Die Festigkeiten korrelieren weitgehend mit den obigen Härtewerten. Im Gegensatz zu den Härtemessungen werden für die reine Calciumzugabe größere Festigkeiten als für die gemischten Calcium-Manganzusätze ohne Saccharin erhalten. Die Zugabe von Manganacetat bzw. die Kombination von Calcium- und Mangansulfat mit Saccharin bewirken mehr als eine Verdreifachung der Festigkeit gegenüber Sulfamatnickel vor und nach Auslagerung. Außer für die reine Zugabe von Calciumsulfat steigt bei allen Proben, die Mangan enthalten, die Festigkeit und die Duktilität nach der Auslagerung noch weiter an. Dieses Phänomen der Härte- bzw. Festigkeitssteigerung nach Auslagerung ist damit allein auf den Einbau von Mangan zurückzuführen. Desweiteren zeigt sich, dass wie

<sup>9</sup>Werte zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell

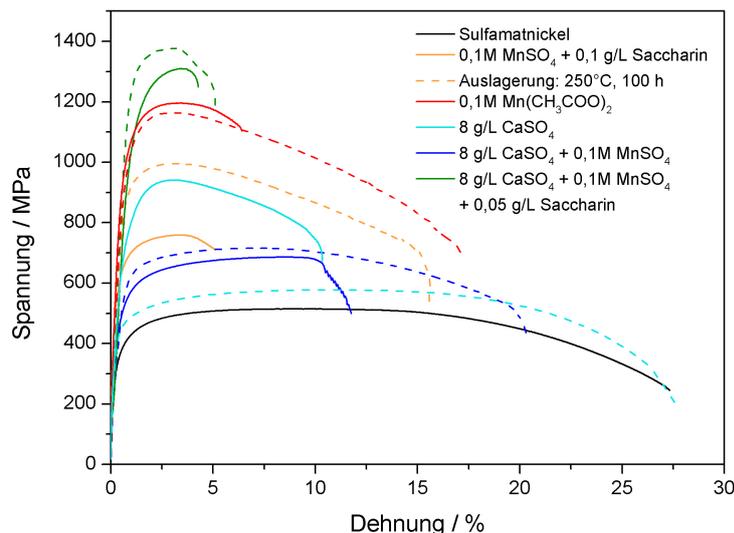


Abbildung 7.27: Zugversuche für unterschiedliche Mn- und Ca-Zusätze vor (—) und nach (- - -) Auslagerung (250 °C, 100 h; DC:  $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$ ).<sup>9</sup>

erwünscht, bei der Kombination von Calcium mit Mangan die Duktilität der Manganabscheidung vor Auslagerung verdoppelt und nach Auslagerung um 25% gegenüber der Abscheidung mit Mangan und Saccharin gesteigert werden kann. Im Falle der gemischten Kombination Ca-Mn mit Saccharin bewirkt die Saccharinzugabe zwar eine Verdopplung der Festigkeit auf ca. 1350 MPa, reduziert die Duktilität aber in erheblichem Maße. Dies impliziert, dass sich nicht nur die Zugabe von Calcium auf den Manganeinbau auswirkt, sondern beide durch Saccharin beeinflusst werden.

Gefügeaufnahmen vor und nach der Auslagerung für die Proben unter Zugabe von 0,1 MnSO<sub>4</sub> + 0,1 g/L Saccharin bzw. 8 g/L CaSO<sub>4</sub> + 0,1 M MnSO<sub>4</sub> + 0,05 g/L Saccharin zeigten, dass gegenüber dem reinen Sulfamatelektrolyten durch Mangan und Calcium eine starke Kornfeinung bewirkt wird [127]. Für Mangan ist der Effekt noch stärker ausgeprägt als in Kombination mit Calcium. Nach Auslagerung hat bei beiden ein Kornwachstum stattgefunden [127]. Diese Vergrößerung der Kornstruktur widerspricht dem beobachteten Festigkeitsanstieg. Bei reinem Manganzusatz lag eine bimodale Gefügestruktur mit Bereichen mit nanokristallinem und Bereichen mit mikrokristallinem Gefüge vor. Auch für die Kombination Ca-Mn mit Saccharin wird ein bimodales Gefüge erhalten, allerdings sind hier Körner im Mikrometer-Maßstab von feinkristallinen Bereichen umgeben [127]. Diese bimodalen Gefügestrukturen müssen für die geänderten mechanischen Eigenschaften maßgeblich verantwortlich sein. Die genaue Ursache ist bisher noch ungeklärt.

Auch wenn es bisher noch keine Erwähnungen in der Literatur über den Einfluss von Calcium auf die galvanische Abscheidung von Nickel und das Verhalten solcher Materialien unter erhöhten Temperaturen gibt, so wurde ein positiver Effekt von Verunreinigungen aus Calcium oder Mangan auf das Hochtemperaturverhalten von schmelzmetallurgisch hergestelltem Nickel nachgewiesen [11, 96].

In Abbildung 7.28 sind die Zugversuchsdaten für unterschiedliche Mangankonzentrationen vor und nach Auslagerung dargestellt. Von 0,1M bis 0,15M MnSO<sub>4</sub> nimmt die Festigkeit im Ausgangszustand um 50% zu und bleibt auch für die Konzentration von 0,2M konstant. Nach Auslagerung bleibt die Festigkeit bei 0,15M MnSO<sub>4</sub> annähernd konstant, bei den beiden anderen Proben steigt sie an. Alle Proben zeigen eine Zunahme der Duktilität, wobei die Zunahme um so größer ist, je geringer die Mangankonzentration ist [11, 12, 50, 89, 159]. Festigkeitszunahmen traten in der Literatur bisher nicht auf. Das Phänomen annähernd gleichbleibender Festigkeiten ist bereits bekannt und geklärt. Die Versprödung von Abscheidungen aus Bädern mit schwefelhaltigen, organischen Additiven nach Auslagerung resultiert daraus, dass sich die bisher homogen verteilten Elemente wie Schwefel, Kohlenstoff, Wasserstoff und andere Metalle in den Korngrenzen anreichern. Bei Zugabe von Mangan trat keine Versprödung mehr auf. In den NiMn-Legierungen wirkt Mangan als Schwefelfänger. Je nach Literatur muss ein Verhältnis von 25:1 [31] oder 5:1 [178] von Mangan zu Schwefel vorliegen, um eine Versprödung bei Auslagerung zu verhindern. Aufgrund seiner großen Affinität zu

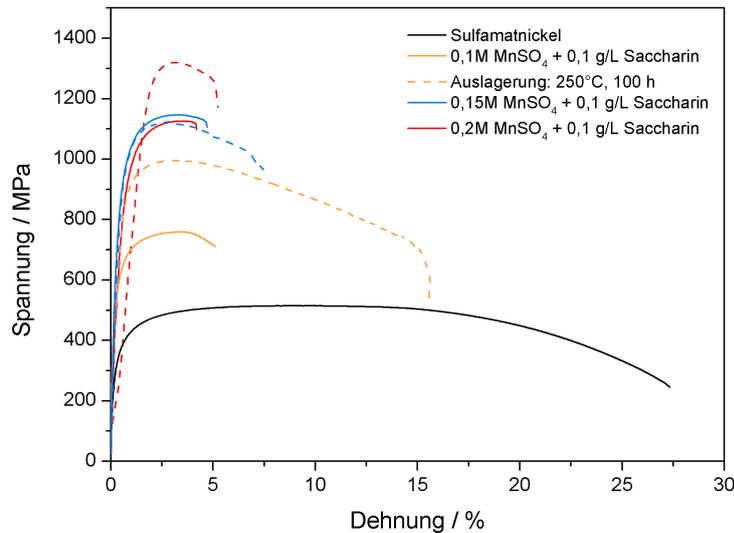


Abbildung 7.28: Zugversuche für unterschiedliche Mn-Konzentrationen vor und nach Auslagerung (250 °C, 100 h; DC:  $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$ ).<sup>10</sup>

Schwefel bildet Mangan Kugeln aus Mangansulfid MnS, die in der gesamten Abscheidung verteilt sind und verhindert so die Diffusion des Schwefels und damit dessen Segregation in den Korngrenzen [178]. Gleichzeitig behindern die Ausscheidungen von MnS ein Kornwachstum bei thermischer Belastung [12].

Für 0,1M MnSO<sub>4</sub> und 0,1 g/L Saccharin konnte mittels EDX- bzw. HPLC-Messungen ein Mangangehalt von ca. 0,5 at.-% und ein Schwefelgehalt von ca. 0,13 at.-% gemessen bzw. berechnet werden. Dies entspricht einem Verhältnis von 3,85:1 von Mangan zu Schwefel. Das Verhältnis liegt damit noch unter dem von Wearmouth et. al [178] bestimmtem Mindestverhältnis zur Vermeidung einer Versprödung durch Schwefelsegregation bei thermischer Belastung. Wie Abbildung 7.28 zeigt, ist dies für eine thermische Stabilisierung nicht nur ausreichend, sondern bewirkt sogar eine Steigerung der Festigkeit und Duktilität nach Auslagerung. Problematisch für einen Einsatz in der Galvanoformung sind die großen Zugspannungen der Proben. Deshalb ist der Einsatz von Saccharin unvermeidbar. Nach Atanassov und Mitreva [11] hängt die Konzentration von Mangan  $c_{Mn}$  in der Abscheidung aus einem Sulfamatelektrolyten unter Zugabe von Mangansulfamat wie folgt von den Konzentrationen von Wasserstoff  $c_H$  und Schwefel  $c_S$  sowie der angelegten Stromdichte  $j$  ab:

$$c_{Mn} = -0,0659 + 0,0943 j + 2,68 \cdot 10^{-6} c_H c_S \quad (7.1)$$

<sup>10</sup>Werte zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell

Die Mangankonzentration in der Abscheidung wächst mit steigender Stromdichte und nimmt mit zunehmender Wasserstoffentwicklung und zunehmender Schwefelkonzentration ab. D.h. je mehr Saccharin den Bädern zur Spannungsreduktion zugesetzt wird, desto geringer ist der Mangan-einbau. Saccharin senkt damit nicht nur durch seine den Zugspannungen von Mangan entgegenwirkenden Druckspannungen, sondern auch durch Verdrängung bzw. Verminderung des Manganeinbaus die inneren Spannungen in NiMn-Abscheidungen. Da sich Saccharin sowohl auf den Schwefeleinbau als auch auf die Codeposition von Mangan bzw. auf die Wirkung von Calcium auswirkt, muss die Saccharinmenge so klein wie möglich gehalten werden. Abbildung 7.29 zeigt die Abhängigkeit der inneren Spannungen in NiMn-Abscheidungen von der Konzentration an Mangansulfat als auch an Saccharin. Bis zu einer Konzentration von ca. 0,1M  $\text{MnSO}_4$  steigt die innere Spannung linear an, dann stellt sich ein Sättigungswert ein, d. h. höhere Mangankonzentrationen wirken sich analog zu den Härtewerten nicht weiter auf die inneren Spannungen aus. Dieses Ergebnis führt zu der Vermutung, dass analog zum Schwefeleinbau, die Mitabscheidung von Mangan über einen Adsorptionsmechanismus erfolgt und der maximale Bedeckungsgrad bei Konzentrationen von 0,1M Mangan erreicht wird. Damit würde die Reduktion von Mangan nicht, wie angenommen elektrochemisch, sondern wie von Malone [109] gezeigt, über die Reduktion mittels an der Kathode gebildeten atomaren Wasserstoffs erfolgen. Dies zeigt wiederum, dass bisher nur wenig über die Abscheidung von NiMn-Legierungen bekannt ist. Zur Reduktion der inneren Spannungen wurde sowohl einem Elektrolyten, der 0,1M Mangansulfat als auch einem der 0,15M Mangansulfat enthält, sukzessive Saccharin zugesetzt. Abbildung 7.29 zeigt, dass bereits Saccharinmengen von 0,025 bis 0,05 g/L ausreichend sind, um die inneren Spannungen auf das Niveau des

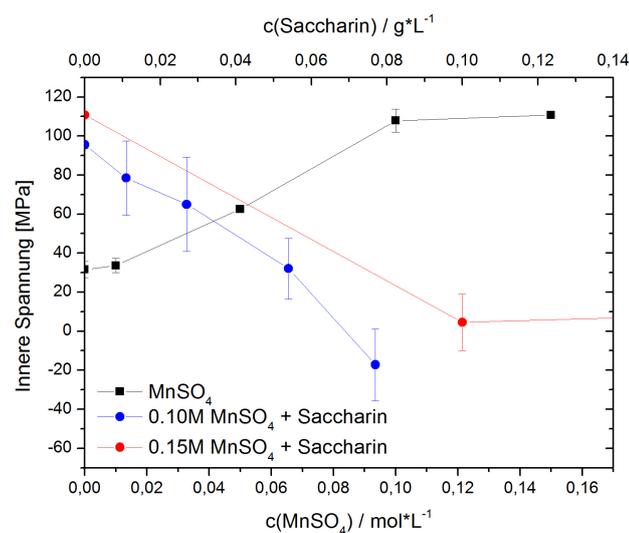


Abbildung 7.29: Innere Spannungen in Abhängigkeit der Konzentration an  $\text{MnSO}_4$  und Saccharin.

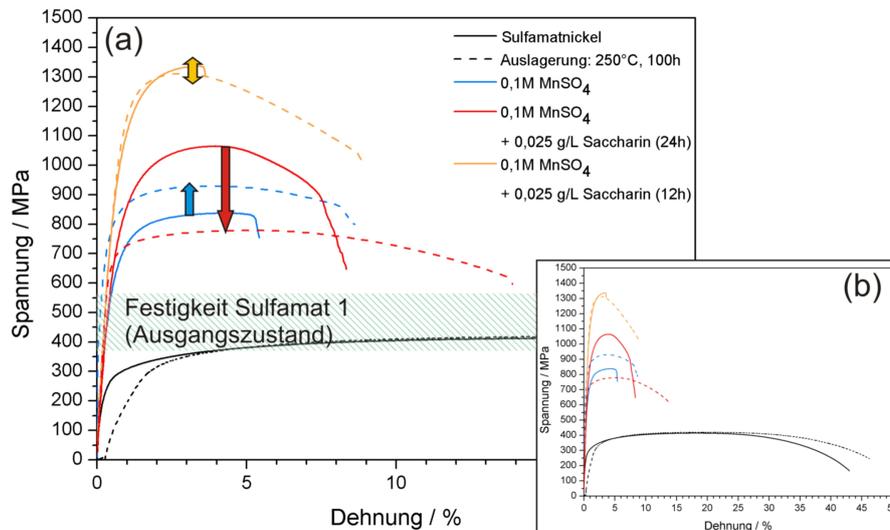


Abbildung 7.30: Zugversuche unterschiedlicher Proben unter Zugabe von  $\text{MnSO}_4$  und/oder Saccharin. Vergrößerung (a), Vollansicht (b).<sup>11</sup>

additivfreien Elektrolyten Sulfamat 1 mit inneren Spannungen je nach Badalter von ca. 33 MPa bis 50 MPa zu reduzieren.

Die Mitabscheidung von Mangan wirkt sich ausnahmslos positiv sowohl auf die Festigkeiten als auch die Duktilitäten im Vergleich zu Sulfamatnickel aus. Nach Auslagerung können drei Effekte eintreten (vgl. Abb. 7.30):

- die Festigkeit sinkt ab, bleibt aber dennoch über der von Sulfamatnickel
- die Festigkeit bleibt gleich
- die Festigkeit steigt an

Aus dem gleichen Bad nacheinander hergestellte NiMn-Platten zeigten trotz gleicher Abscheideparameter zum Teil starke Schwankungen der Festigkeiten und Duktilitäten in Zugversuchen. Ursächlich dafür ist die starke Anfälligkeit des Sulfamatelektrolyten für organische Verunreinigungen [53, 81, 92] wie Zersetzungsprodukte des Sulfamations und organischer Netzmittel, wie sie dem Elektrolyten Sulfamat 1 zugesetzt wurden [50]. Die Abscheidung dieser organischen Verunreinigungen überlagert sich mit der Codeposition von Mangan. Entsprechend Gleichung 7.1 reduziert die Konzentration schwefelhaltiger, organischer Verunreinigungen die eingebaute Manganmenge in der Abscheidung. So konnten Goods et al. [50] zeigen, dass für die Mikrosystemtechnik über das LIGA-Verfahren (steht für: Lithographie, Galvanik und Abformung) hergestellte Miniaturproben ebenfalls diese schlechte Reproduzierbarkeit aufwiesen. Bei Durchführung einer zweiten Abscheidung im

<sup>11</sup>Werte zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell

gleichen Bad sank die Zugfestigkeit um ca. 40% gegenüber der ersten Abscheidung ab und es wurde ein um 80% geringerer Mangangehalt in der Probe festgestellt. Nach einer Aktivkohlereinigung des Elektrolyten und Erneuerung des Netzmittels wurden wieder annähernd gleiche Ergebnisse wie bei der ersten Abscheidung erzielt.

Die Mitabscheidung von Mangan ist ein sehr komplexer, bisher nur wenig erforschter Prozess und erfordert eine exakte Kontrolle der Elektrolytreinheit und Überwachung der Badalterung. Nach Atanassov [12] hängt das Endgefüge von NiMn-Abscheidungen von der Kombination aus Wärmebehandlung, Struktur und Schichtzusammensetzung ab. Die Morphologie und Kristallitgröße sind nicht allein ausschlaggebend für den bei Auslagerung stattfindenden Rekristallisationsprozess. Sie sind aber verantwortlich für große Schwankungen in den Schichteigenschaften. Zur Gewährleistung reproduzierbarer Materialeigenschaften wurde deshalb für die folgenden Abscheidungen jeweils ein frisch angesetzter Elektrolyt verwendet, so dass eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gewährleistet war.

Neben der in dieser Arbeit erstmals beobachteten Festigkeitssteigerung nach Auslagerung zeigte sich nach Auslagerung ein weiteres zuvor noch nie beschriebenes Phänomen. Es tritt eine Art Selbstorganisationsprozess, wie er beispielsweise von AgIr-, AgCd-, AgBi- und CuSn-Legierungen bekannt ist, auf [32, 33, 82, 97]. Bei den vorgenannten Legierungen kommt es während der Abscheidung aus komplexhaltigen Elektrolyten auf der Oberfläche zur Bildung makroskopischer Spiralen und Kreise aus Phasen unterschiedlicher Legierungszusammensetzung. Im Fall der in dieser Arbeit hergestellten NiMn-Legierung zeigten sich des öfteren ähnliche Kreise allerdings erst nach Auslagerung für 100 h bei 250 °C (vgl. Abb. 7.31) und nur bei Mangankonzentrationen von mindestens 0,1M  $\text{MnSO}_4$  sowie Saccharinkonzentrationen von 0,1 g/L. Die Ausmaße der Kreise sind nicht im Bereich von Millimetern, wie bei den oben beschriebenen Selbstorganisationsprozessen, sondern im Bereich von Mikrometern und werden durch Bereiche mit unterschiedlicher Korngröße gebildet.

Aufgrund der geringen Mangananteile und den geringen Dimensionen der Kreise, konnte weder mittels EDX-Mapping noch über Röntgenbeugung eine Phasenanalyse durchgeführt werden. Nach Yang et al. [188] besitzen reine Nickelabscheidungen bzw. manganarme-Phasen analog zu Abbildung 1.2 kolumnare Kornstrukturen mit Körnern von 2-3  $\mu\text{m}$  Dicke und vielen Zwillingen. Manganreiche Phasen, d.h. Phasen mit Mangangehalten größer 0,2 at.-% Mangan [50, 188], weisen dagegen nadelförmige Körnern mit Dicken zwischen 200-300 nm auf. Analog dazu kann die bimodale Gefügestruktur in Abbildung 7.31 in feinkörnige, manganreiche Bereiche und grobkörnige manganarme bis reine Nickelphasen unterteilt werden. Stephen et al. [153] beschrieben für NiMn-Legierungen thermisch induzierte Unordnungs-Ordnungs-Übergänge. Diese treten normalerweise nur bei höheren Mangangehalten auf, so dass sich eine  $\text{Ni}_3\text{Mn}$ -Phase mit ca. 75 at.-% Nickel bildet. Die Kreise der in dieser Arbeit hergestellten NiMn-Legierungen sind vermutlich auf ringförmige Diffusi-

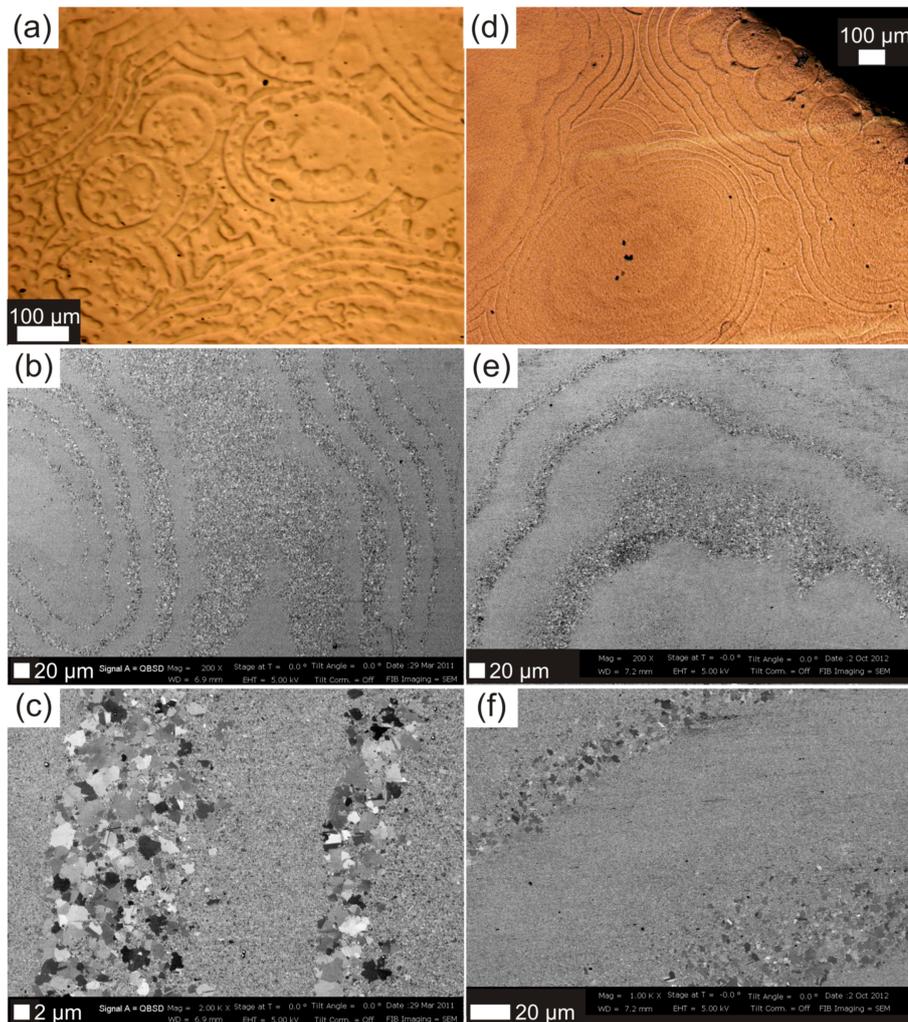


Abbildung 7.31: Lichtmikroskop- sowie REM-Aufnahmen von NiMn-Abscheidungen: 0,2M  $\text{MnSO}_4$  + 0,1 g/L Saccharin (a), (b), (c) und 0,1M  $\text{MnSO}_4$  + 0,1 g/L Saccharin (d), (e), (f); DC: 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ).<sup>12</sup>

onsprozesse während der Auslagerung zurückzuführen, wobei sich in einigen Bereichen eine manganreiche Legierung ausbilden kann, während die anderen Bereiche an Mangan verarmen. Die Bereiche, in denen sich die geordnete, manganreiche Phase bildet, sind feinkörnig und thermisch stabilisiert, die an Mangan verarmten Bereiche sind grobkörniger und zeigen das normale Kornwachstum bzw. Rekristallisation bei thermischer Belastung.

Auf Grundlage der Hypothese der Existenz unterschiedlicher manganreicher bzw. nickelreicher Phasen kann die Festigkeitszunahme trotz Duktilitätssteigerung erklärt werden. Analog den Multilayerlegierungen reduzieren die nickelreichen Phasen die inneren Spannungen und tragen zu hoher Duktilität bei. Die manganreichen Phasen besitzen gegenüber dem Ausgangszustand

<sup>12</sup>Bilder zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell

höhere Mangengehalte und damit höhere innere Spannungen und Festigkeiten. Durch eine alternierende Abfolge harter manganreicher und weicher manganarmer Phasen kommt es zu einer Festigkeitszunahme bei gleichzeitiger Zunahme der Duktilität. Nach Goods et al. [50] reduziert die Zugabe von organischen, schwefelhaltigen Additiven den Mangan einbau. Da Mangan eine hohe Affinität zu Schwefel besitzt ist der Selbstorganisationsprozess während der Auslagerung vermutlich auf einen echten Selbstorganisationsprozess des Einbaus von Schwefel während der Abscheidung zurückzuführen, der sich allerdings erst bei einer Saccharin- und damit Schwefelkonzentration von 0,1 g/L bemerkbar macht. Dies sollte in zukünftigen Arbeiten z. B. mit Hilfe von WDX-Mappings und Atomsondenmikroskopie näher untersucht werden. Neben den Ordnungs-Unordnungs-Bereichen traten bei den Abscheidungen auch oszillierende Schichten im Querschnitt auf (vgl. Abb. 7.32). Da sich diese nur im Querschnitt und nicht, wie die Selbstorganisationsphänomene, in der Schichtebene zeigen, sind diese wellenförmigen Gefügeänderungen auf Änderungen während des Abscheidungsprozesses zurückzuführen. Die makroskopischen Gefügeänderungen sind nur marginal auf die 12-stündige Zudosierung von Saccharin zurückzuführen. Bei jeder Zudosierung ändern sich die Verhältnisse in der kathodischen Diffusionsschicht und führen somit zu einer Gefügeänderung. Die unterschiedlichen Korngrößen in den Bereichen sprechen wie oben erklärt für unterschiedliche Mangengehalte in den Bereichen [188]. Die mikroskopischen Gefügeänderungen sind auf unterschiedliche Abscheidebedingungen zurückzuführen, so dass Phasen mit unterschiedlichem Mangengehalt entstehen, wobei immer noch eine Kornfeinung durch den Mangan einbau erzielt wird. Das Abscheideergebnis ähnelt dem von Multilayerlegierungen welche mit Hilfe des Einzelelektrolytverfahrens hergestellt wurden [88]. Die Legierungsabscheidung von Nickel mit Mangan gehört nach Brenner [17] zur Gruppe der regulären Legierungsabscheidungen. Mangan mit einem Standardpotential von  $E_{Mn^{2+}}^0 = -1,18 \text{ V}$  ist bis-

<sup>13</sup>Bilder zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell

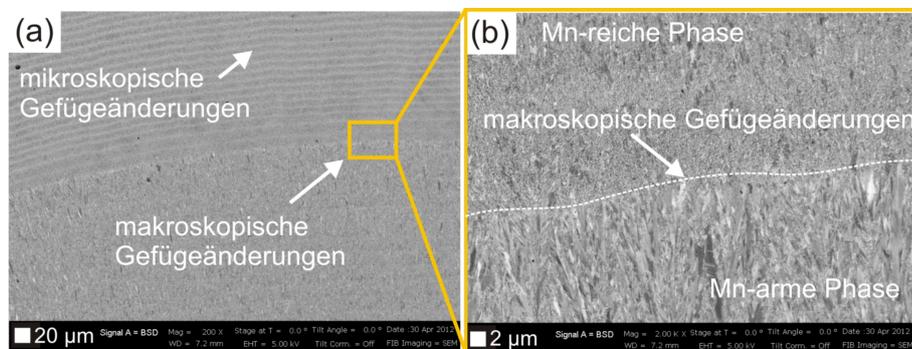


Abbildung 7.32: REM-Aufnahmen einer NiMn-Abscheidung mit oszillierenden Gefügeänderungen im Querschnitt (0,1 M  $MnSO_4$  + 0,025 g/L Saccharin; DC:  $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$ ).<sup>13</sup>

her das elektronegativste Metall, das aus wässrigen Elektrolyten elektrochemisch abgeschieden werden konnte. Titan, welches ein Standardpotential von  $E_{TiF_6^-}^0 = -1,19$  V konnte bisher noch nicht aus wässrigen Lösungen abgeschieden werden. Da die Potentiale auch nur geringfügig von der Zersetzungsspannung von Wasser mit 1,23 V entfernt sind, kann Mangan nur unter bestimmten Bedingungen im Elektrolyten abgeschieden werden. Nickel besitzt ein wesentlich positiveres Standardpotential von  $E_{Ni^{2+}}^0 = -0,25$  V und scheidet sich daher bevorzugt ab, so dass nur Legierungen mit geringen Mangangehalten erhalten werden können. Üblicherweise werden Manganhalte von bis zu 1,5 Atomprozent erhalten [11, 150]. Kommt es während der Abscheidung zu einer Änderung beispielweise der Überspannung für die Manganabscheidung, kann die Reduktion von Mangan an der Kathode vermindert werden oder ganz zum Erliegen kommen. Ändert sich die Überspannung erneut kann sich wieder mehr Mangan abscheiden. Eine solche Änderung der Überspannung kann auf die sich ständig ändernde Zusammensetzung der Kathodenoberfläche und damit auf unterschiedliche Wasserstoffüberspannungen zurückgeführt werden, da nach Atanassov und Mitreva die elektrochemische Abscheidung von Mangan trotz des negativen Standardpotentials auf eine spezifische Oberflächenreaktion auf der wasserstoffgesättigten Kathodenoberfläche zurückzuführen ist [11]. Im Falle einer wasserstoffinduzierten Manganabscheidung, wie sie bisher einzig und allein von Malone [109] favorisiert wurde, sind die Oszillationen auf oszillierende Wasserstoffüberspannungen während der Abscheidung zurückzuführen.

## 7.4 Mikrostruktur und Härte

Die wochendauernden Abscheidungen in den 4,5 L fassenden Laborbädern sind sehr anfällig für Verunreinigungen sowie Elektrolytalterung. Aufgrund unvermeidlicher, auftretender Unterbrechungen oder Spannungsspitzen der zentralen Stromversorgung, die sich teils in zeitweise Pumpen- und/oder Rührerausfällen widerspiegeln, unterliegen die Abscheidungen stärkeren Schwankungen in den Materialeigenschaften. Vor allem die Badalterung wirkt sich, wie in Kapitel 7.3 erwähnt, auf die Codeposition von Mangan mit Nickel aus. Aus diesem Grund wurde im letzten Projektjahr für jede Abscheidung ein frisch angesetzter Elektrolyt verwendet. Im industriellen Prozess mit Badvolumina von 7000 - 50 000 L spielen diese Dinge keine so große Rolle für die Reproduzierbarkeit, wobei ebenfalls auf eine ausreichende Aktivkohlefiltration zur Beseitigung organischer Verunreinigungen geachtet werden muss. Wesentlich reproduzierbarere Ergebnisse als aus den 4,5 L Bädern können in kurzzeitigen Abscheidungen, die unter permanenter Anwesenheit und Kontrolle sowie im Vergleich zur Probengröße in einem größeren Elek-

trolytvolumen durchgeführt werden, erzielt werden. Zur genaueren Untersuchung des Einflusses von Saccharin, Stromdichte und Alterungseffekten auf die Mikrostruktur und Härtewerte von Abscheidungen aus dem Watts- und dem Sulfamat 2-Elektrolyten wurden Abscheidungen auf Baustahlplatten mit einer leitfähigen Fläche von  $30 \times 60 \text{ mm}^2$  und einer davor angebrachten PVC-Blende in einem 3 L Bad durchgeführt. Dies entspricht dem 3,7-fachen Elektrolytvolumen pro  $\text{cm}^2$  der Kathode. Die Härten wurden an den Querschnitten der Proben mittels Nanoindentation bestimmt.

### 7.4.1 Einfluss der Saccharinkonzentration

Zunächst wurde der Einfluss der Saccharinkonzentration auf die Härte und die Gefügestruktur von Abscheidungen aus dem Elektrolyten Sulfamat 1 untersucht. Dazu wurde sukzessive Saccharin dem Bad bei einer Stromdichte von  $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$  zugesetzt, so dass in einer einzigen Abscheidung alle Saccharinkonzentrationen durchlaufen werden. Der Vorteil bei der Untersuchung eines solchen Gradientenwerkstoffes ist, dass sich die geometrischen und hydrodynamischen Verhältnisse während der Abscheidung nicht ändern und so die Abscheidung nicht beeinflussen. Abbildung 7.33 zeigt die Härtewerte und die Gefügestruktur in Abhängigkeit der Position und damit der Saccharinkonzentration in der Probe. Im Querschnitt sind die Zugabepunkte deutlich durch Bildung einer Grenzschicht erkennbar. Solche Grenz-

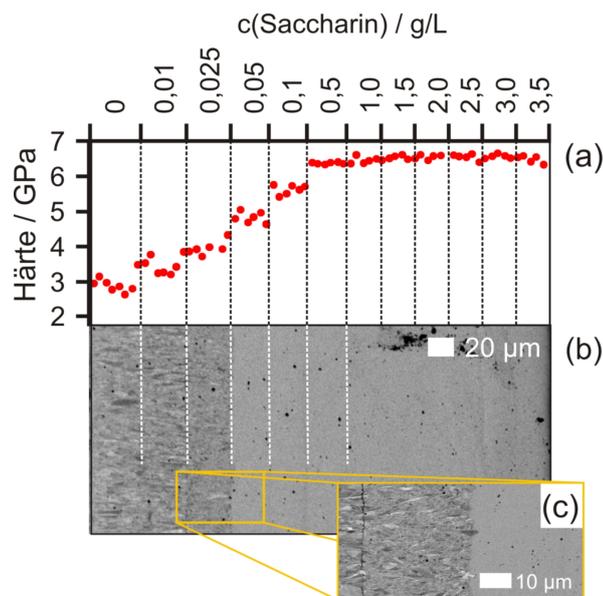


Abbildung 7.33: Härtewerte (a) und REM-Gefügebildung im Querschnitt (b) und (c) von Sulfamat 1 bei sukzessiver Zugabe von Saccharin (DC:  $20 \text{ mA/cm}^2$ ).

schichten bilden sich immer, wenn sich die Verhältnisse in der kathodischen Diffusionsschicht durch eine plötzliche Änderung in der Badzusammensetzung, der Temperatur, des pH-Wertes oder der Stromdichte ändern. Ähnliches gilt für Stromunterbrechungen oder wenn die Galvanoform zur Anbringung von weiteren Verblendungen aus dem Bad entnommen werden muss. Bei Saccharinzugabe nimmt die Korngröße zunächst langsam bis zu einer Saccharinkonzentration von 0,025 g/L ab. Bei Zugabe von 0,05 g/L tritt eine starke Kornfeinung auf. Weitere Saccharinzugabe bewirkt nur noch eine geringe Kornfeinung. Die Härte steigt dagegen von der Ausgangshärte für Sulfamat 1 mit ca. 3 GPa linear bis zu einer Härte von ca. 6,5 GPa bei Zugabe von 0,5 g/L Saccharin an. Bei weiterer Zugabe ändert sich die Härte nicht mehr und auch das Gefüge bleibt unverändert. Eine Schichtbildung durch Änderung der Verhältnisse in der kathodischen Diffusionsschicht tritt ebenfalls nicht mehr auf. D. h. nach Zugabe von 0,5 g/L ist der maximale Bedeckungsgrad der Kathodenfläche mit Saccharin erreicht. Höhere Konzentrationen wirken sich weder auf den Schwefeleinbau noch auf die Härte oder Sprödigkeit aus. Der unterschiedliche Verlauf von Härte und Korngröße ist auf den mit der Kornfeinung steigenden Anteil an amorpher Glasphase der Korngrenzen zurückzuführen. Der Härteanstieg verläuft nach der Hall-Petch-Beziehung (vgl. Gl. 2.1) nicht linear, sondern umgekehrt proportional zur Wurzel der Kristallitgröße. Damit geht die überproportionale Verringerung der Korngröße mit einem linearen Anstieg der Härte einher. Für den Watts-Elektrolyten wurde ein analoger Verlauf erhalten.

### 7.4.2 Einfluss der Badalterung

Wie bereits bei den NiMn-Abscheidungen gesehen, kann sich die Badalterung sehr stark auf die mechanischen Eigenschaften auswirken. Mit zunehmendem Badalter reichern sich organische Verunreinigungen im Elektrolyten an. Bei Sulfamatelektrolyten zersetzt sich Sulfamat zu Azodisulfonat. Azodisulfonat wirkt als badeigener Glanzbildner und erhöht den Schwefelgehalt und damit die Sprödigkeit der Abscheidung. In Kombination mit Saccharin entsteht ein System aus Glanzbildner und Glanzträger, das laut Brugger [19] zu einem Übergang von kolumnaren zu lamellaren Gefüge führt. Abbildung 7.34 zeigt einen Vergleich des Gefüges für einen neuen Elektrolyten Sulfamat 2 und einen mittels platinierter Titanelektroden bei 1,5 Ah/L für acht Stunden künstlich gealterten Elektrolyten. Für den neuen, additivfreien Elektrolyten wird die bekannte kolumnare Kornform erhalten. Saccharinzugabe bewirkt eine drastische Reduktion der Korngröße, wobei sich keine Unterschiede bei Zugabe von 0,5 oder 1,0 g/L ergeben. Der künstlich gealterte, additivfreie Elektrolyt besitzt durch das an der Anode gebildete Azodisulfonat eine feinkörnigere Gefügestruktur als der neue Elektrolyt. Bei Saccharinzugabe entsteht für jede Zugabe eine klare Grenzschicht und Gefügeänderung. Durch

den verstärkten Schwefeleinbau werden die mechanischen Eigenschaften der Abscheidungen aus gealterten Elektrolyten negativ beeinflusst.

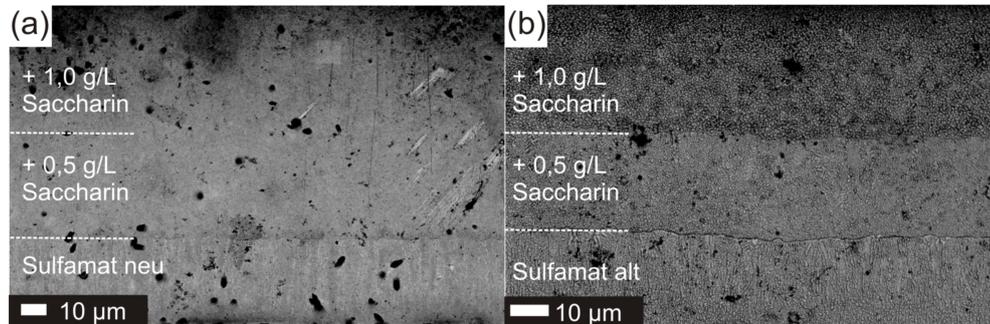


Abbildung 7.34: REM-Gefügeaufnahme im Querschnitt für einen neuen (a) und einen gealterten (b) Elektrolyten Sulfamat 1 unter Saccharinzugabe (DC:  $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$ ).<sup>14</sup>

### 7.4.3 Einfluss der Pulsparameter

Im Gegensatz zum Watts-Elektrolyten zeigte der Sulfamat-Elektrolyt keine Abhängigkeit der Härte von den Pulsparametern. Um hydrodynamische Einflüsse und Einflüsse durch die Badalterung auszuschließen wurde eine Probe unter Variation des Tastgrades von 10 bis 100% bei einer mittleren Stromdichte von  $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$  hergestellt. Abbildung 7.35 zeigt einen Vergleich der in den Nanoindentationen erhaltenen Härten und der an den  $100 \times 100 \text{ mm}^2$  großen Platten bestimmten Vickershärten. Die gestrichelten Linien geben jeweils die Mittelwerte an. Die beiden unterschiedlichen Härtewerte können nicht direkt miteinander verglichen werden. Auch in den Kleinversuchen konnte keine Abhängigkeit der Härtewerte vom Tastgrad aufgezeigt werden. Allerdings tritt bei den Nanoindentationen bedingt durch die geringen Schichtdicken mit ca. 17,1% eine doppelt so große Streuung wie bei den Mikrohärtmessungen nach Vickers auf. Die Versuche bestätigen jedoch das in den Makroversuchen beim Parameterscreening erhaltene Ergebnis, dass der Sulfamatelektrolyt nicht auf Änderungen der Stromparameter reagiert.

<sup>14</sup>Bilder zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell

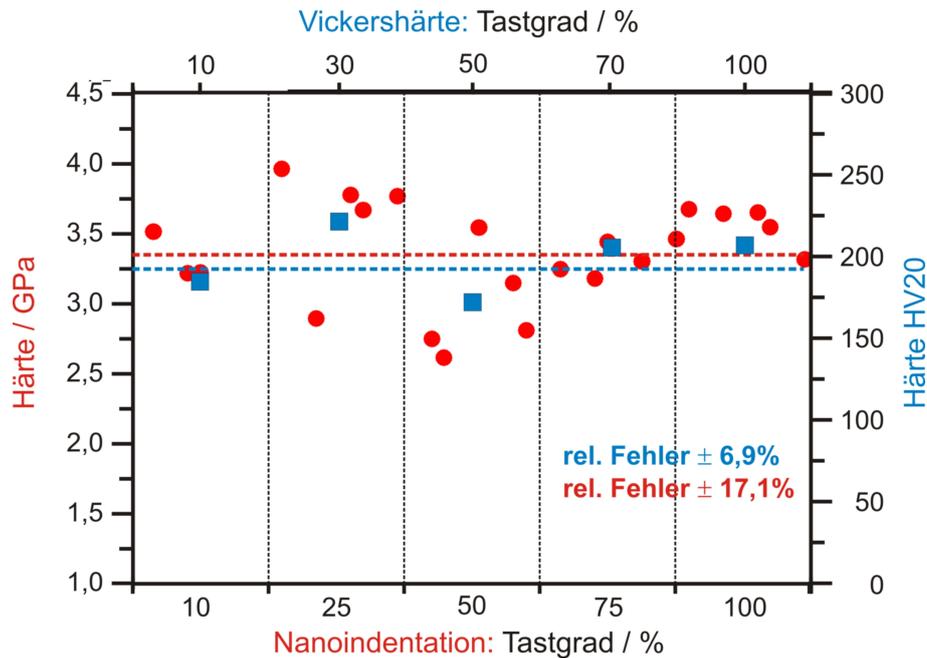


Abbildung 7.35: Härtewerte für Nanoindentation und Mikrohärteproofung nach Vickers für unterschiedliche Tastgrade ( $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$ ).<sup>15</sup>

#### 7.4.4 Einfluss der Mangankonzentration

NiMn-Legierungen besitzen eine wesentlich höhere thermische Stabilität und Festigkeit als konventionelles Sulfamatnickel. Effekte wie Badalterung und organische Additive wirken sich stark auf die Eigenschaften der Proben aus. Um den Mechanismus bei der Legierungsabscheidung von NiMn besser zu verstehen, wurde zunächst der Einfluss der Mangankonzentration auf die Härte untersucht (vgl. Abb. 7.36). Für Konzentrationen von 0,01 M Mangansulfat werden keine Härtesteigerungen erzielt. Es werden die gleichen Härtewerte, wie für den additivfreien Elektrolyten erhalten. Dies zeigt sich auch in der unveränderten, bimodalen Gefügestruktur. Bei weiterer Manganzugabe steigt die Härte linear mit der Konzentration an, wobei für die höchste untersuchte Konzentration von 0,2 M Mangansulfat Härten von maximal ca. 5 GPa gemessen werden, was einer Härtesteigerung von 66% entspricht. Bei Zugabe von 0,05 M Mangansulfat ist eine deutliche Kornfeinerung der Gefügestruktur erkennbar. Bei weiterer Zugabe bildet sich zu den Zugabezeitpunkten die bekannte Trennschicht aus. Eine weitere Kornfeinerung kann bei diesem Maßstab nicht mehr eindeutig nachgewiesen werden.

Da durch die reine Zugabe von Mangan für die Galvanoformung zu große innere Spannungen entstehen und deshalb die Zugabe von Saccharin un-

<sup>15</sup>Werte zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell

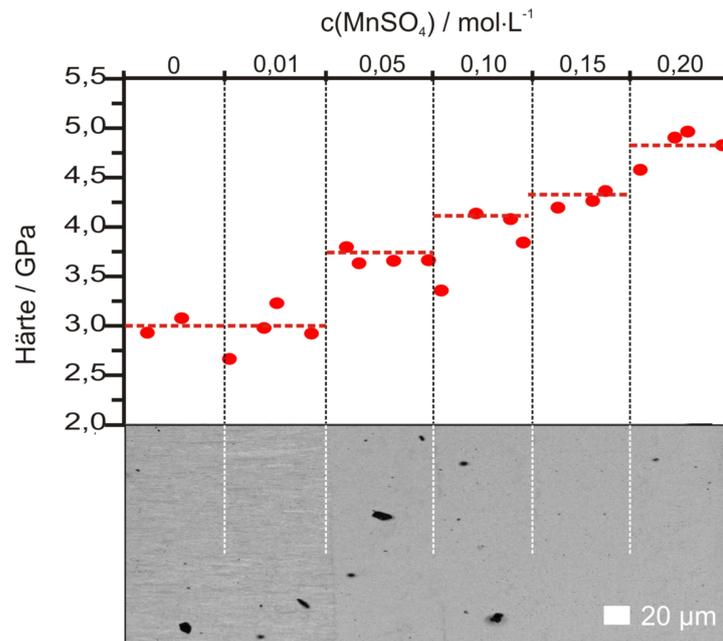


Abbildung 7.36: Härtewerte bei unterschiedlichen Mangankonzentrationen (DC:  $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$ ).

verzichtbar ist, wurde im Folgenden (vgl. Abb. 7.37) der Einfluss einer kombinierten Zugabe von Saccharin und Mangan untersucht. Dem reinen Sulfamatelektrolyten wurde zunächst 0,1 g/L Saccharin zugesetzt. Anschließend wurde die Konzentration von Mangansulfat zwischen 0,01 und 0,20 M variiert. Durch die Saccharinzugabe steigt die Härte von ca. 3,15 GPa für den

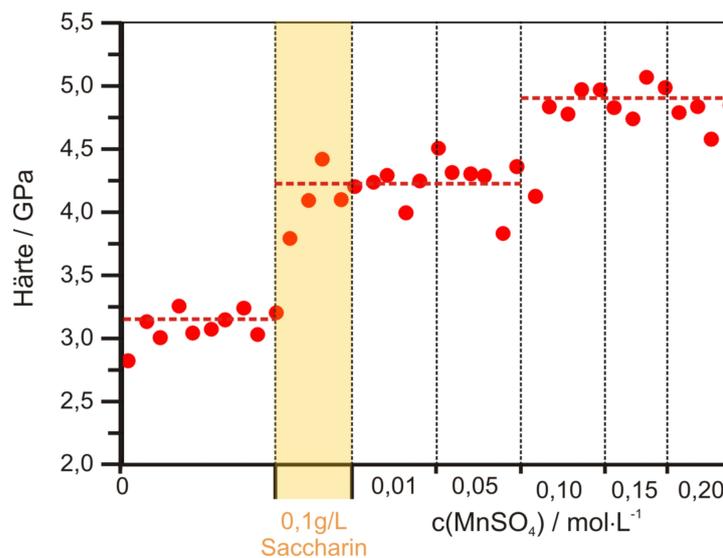


Abbildung 7.37: Härtewerte und REM-Gefügeaufnahmen bei unterschiedlichen Mangankonzentrationen nach einmaliger Saccharinzugabe (DC:  $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$ ).

additivfreien Elektrolyten auf 4,25 GPa an. Im Gegensatz zu dem saccharin-freien Elektrolyten tritt eine weitere Härtesteigerung erst bei einer Zugabe von 0,1 M Mangansulfat ein. Die Härte steigt annähernd auf 4,9 GPa an. Höhere Mangankonzentrationen bewirken keine weitere Härtesteigerung.

In Abbildung 7.38 wurde der Einfluss der Saccharinkonzentration (0,01-0,2 g/L) bei konstanter Mangankonzentration von 0,1 M Mangansulfat untersucht. Durch die Zugabe von Mangansulfat steigt die Härte von 3,0 auf 5,0 GPa an. Durch sukzessive Saccharinzugabe wird eine signifikante Härtesteigerung erst bei Konzentrationen von 0,1 g/L Saccharin erhalten. Die Härte steigt auf ca. 5,8 GPa an, was einer Härtesteigerung von ca. 94% entspricht. Die weitere Zugabe von Saccharin bewirkt keine Härtesteigerung mehr.

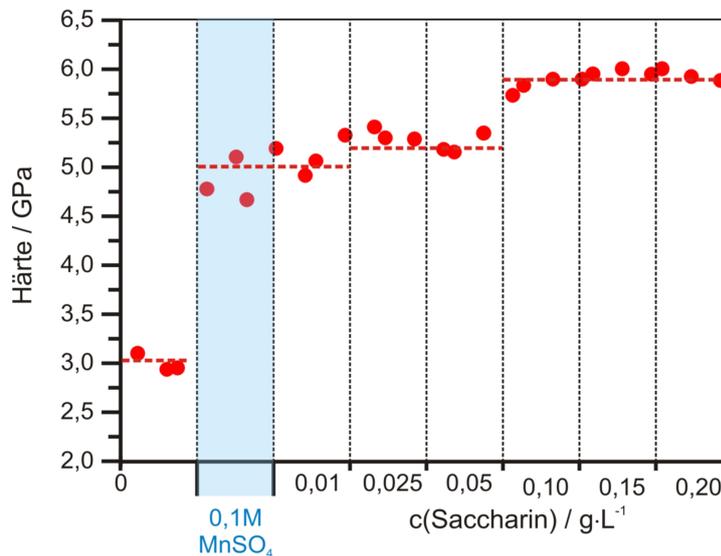


Abbildung 7.38: Härtewerte bei unterschiedlichen Saccharinkonzentrationen (DC:  $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$ ).

Für beide kombinierten Versuche stellte sich die größte erreichbare Härte bei Zugabe von 0,1 M Mangansulfat und 0,1 g/L Saccharin ein. Die mangelnde Konzentrationsabhängigkeit der Härtewerte in diesem Konzentrationsbereich trat bereits teilweise in den Makroversuchen in Abbildung 7.26 und Abbildung 7.28 auf, wobei es durch Effekte der Badalterung zu Abweichungen in der Vickershärte bei 0,15 M  $\text{MnSO}_4$  und in der Festigkeit bei 0,1 M  $\text{MnSO}_4$  kam. Die Ursache für die konstant bleibende Härte liegt in Gleichung 7.1. Eine Zunahme der Saccharin- und damit der Schwefelkonzentration reduziert die eingebaute Manganzugabe und damit die Härte, während die Härte durch den vermehrt eingebauten Schwefel gleichsam gesteigert wird. Dadurch ergibt sich ein Gleichgewicht mit konstanter Härte aber bei zunehmendem Saccharingehalt auch gesteigerter Sprödigkeit nach Temperaturbelastung.

## 7.5 Galvanoformen mit Fasermaterialien

CFK- und GFK-Materialien gehören aufgrund ihrer guten Steifigkeit und dem geringen Gewicht in der Luftfahrtindustrie mittlerweile zu den Standardmaterialien. Das Ziel solcher Faserverbundwerkstoffe ist, verschiedenartige Materialien zu einem Werkstoffverbund mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, wie Steifigkeit, Festigkeit und verminderter Rissausbreitung, zu kombinieren. CFK- und GFK-Materialien gemein ist die Verstärkung einer weichen, elastischen Matrix durch den Einbau steifer, teils spröder Fasern. In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals versucht dieses Konzept nicht nur auf Kunststoffe, sondern auch auf Metalle anzuwenden, um faserverstärktes Nickel herzustellen. Mittels galvanischer Verfahren werden bisher nur kurzmaximal langfaserverstärkte MMCs über die Verwendung von Dispersions-elektrolyten hergestellt. Hier sollen erstmals Endlosfasern analog der Herstellung von CFK- und GFK-Bauteilen zur Anwendung kommen. Das Ziel ist, durch den Fasereinbau Schwachstellen in Galvanoformen zu verstärken, die Festigkeit und Steifigkeit der Galvanoformen gezielt an diesen Stellen zu erhöhen, die Rissausbreitung zu stoppen oder zu verringern und als Zusatzeffekt den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu erniedrigen. Desweiteren ist auch Eingalvanisieren von Fasern zur Reparatur von Rissen denkbar. Zu diesem Zweck wurden Glas-, Kohle- und Aramidfasern untersucht. Tabelle 7.7 fasst die unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Fasertypen zusammen und vergleicht sie mit denen einer Stahlfaser. In Bezug auf den gewünschten Verstärkungseffekt besitzt die Kohlefaser (CF) den größten E-Modul in Faserlängsrichtung und gemeinsam mit der Glasfaser (GF) die größten Zugfestigkeiten. Die Synthesefaser (SF) Aramid übertrifft ebenfalls noch die Stahlfaser in der Zugfestigkeit und hat von allen Fasern den geringsten thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Da dieser wie bei der Kohlenfaser in Längsrichtung sogar negativ ist, d. h. sich die Faser bei Erwärmung zusammenzieht, könnte durch den Einbau von Aramid, der thermische Ausdehnungskoeffizient am stärksten erniedrigt werden.

Tabelle 7.7: Physikalische Eigenschaften der wichtigsten Fasern [132].

|   | Stahl              | E-Glas    | Aramid        | Kohlenstoff             |
|---|--------------------|-----------|---------------|-------------------------|
| Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$      | 7,8                | 2,6       | 1,45          | 1,78                    |
| Zugfestigkeit / MPa                         | 2200               | 3400      | 2900          | 3400                    |
| E-Modul $\parallel$ / GPa                   | 210                | 73        | 120           | 235                     |
| E-Modul $\perp$ / GPa                       | 210                | 73        | 5,4           | 15                      |
| Bruchdehnung / %                            | 18 bis 26          | 3,5       | 1,9           | 1,4                     |
| $\alpha \parallel$ / $10^{-6}\text{K}^{-1}$ | 11,1               | 5         | -3,5 bis -4,1 | -0,1                    |
| $\alpha \perp$ / $10^{-6}\text{K}^{-1}$     | 11,1               | 5         | 17            | 10                      |
| elektr. Widerstand / $\Omega\text{cm}$      | $7,2\cdot 10^{-1}$ | $10^{15}$ | $10^{15}$     | $10^{-3}$ bis $10^{-4}$ |

Aufgrund der guten mechanischen Eigenschaften und der elektrischen Leitfähigkeit erscheinen Kohlefasern ideal für eine Anwendung in der Galvanoformung. Um eine CF-Matte auf einem Badmodell mit Hilfe von Magneten zu fixieren, wurden  $30\ \mu\text{m}$  Nickel bei einer Stromdichte von  $50\ \text{mA}/\text{cm}^2$  auf beiden Seiten einer  $100 \times 100\ \text{mm}^2$  großen CF-Matte abgeschieden (vgl. Abb. 7.39 (b)) und zwölf Supermagnete (NdFeB) auf der Rückseite eines Badmodells eingelassen. Auf dem verblendeten Badmodell wurde eine 1 mm dicke Nickelschicht bei einer Stromdichte von  $20\ \text{mA}/\text{cm}^2$  abgeschieden. Unerwartet zeigten sich an den Positionen, hinter denen die Magnete saßen starke Oberflächenrauigkeiten, mit einer verstärkten Abscheidung an den Stellen (vgl. Abb. 7.39 (a)). Die vernickelte CF-Matte wurde dennoch auf das vorvernickelte Badmodell aufgelegt, wobei durch die im Badmodell eingelassenen Magnete eine ausreichende Fixierung erfolgte. Anschließend wurden weitere 1,5 mm Nickel abgeschieden, damit die CF-Matte in die Nickelplatte einwächst. Aufgrund der Oberflächenrauigkeiten durch die Abscheidung vor den Magneten konnte keine feste Anbindung der Matte gewährleistet werden, wodurch es zu einer Delamination kam. Die Verwendung von Magneten ist aufgrund ihres Einflusses auf die Abscheidung von Nickel nicht zur Positionierung einer Fasermatte geeignet, erscheint aber dennoch interessant für die Galvanoformung, beispielsweise für die Verstärkung der Nickelabscheidung in Schwachstellen wie einer Nut, weshalb das Thema dort wieder aufgegriffen wird (vgl. Kapitel 7.6).

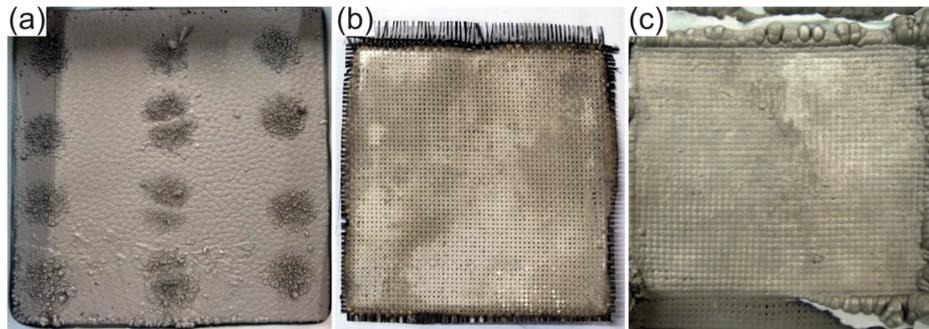


Abbildung 7.39: Badmodell mit dahinter befindlichen Magneten (a), vernickeltes CF-Gewebe (b), Probe mit ein- bzw. angalvanisiertem, vernickeltem CF-Gewebe (c).

Da die Fixierung über Magnete nicht durchführbar ist, wurde ein Rahmen entwickelt in den das Badmodell eingelassen wird (vgl. Abb. 7.40). Darüber wird ein zweiter Rahmen aufgeschraubt, der gleichzeitig als Blende für die Abscheidung fungiert. Für eine gute Anbindung der Fasern darf das Gewebe nicht direkt zuwachsen, da dadurch die Fasermatte an der Unterseite nicht weiter in die Nickelschicht einwachsen kann. Deshalb wurde jede zweite Faser in horizontaler als auch vertikaler Richtung einer CF-Matte (PD-Interglas Technologies GmbH, Typ 98150, Leinwandbindung) entfernt. Zur Gewährleistung der Stabilität des Fasergewebes wurde es mittels eines

Zweikomponenten-Epoxidharzklebers auf einem Rahmen aus Silikonkautschuk fixiert. Auf ein mit ca.  $500\ \mu\text{m}$  Nickel vorgalvanisiertes Badmodell wurde eine wie zuvor beschrieben ausgedünnte CF-Fasermatte aufgelegt und mit dem auch als Blende fungierenden Rahmen auf dem Rahmen, in den das Badmodell eingelassen wurde, gepresst. So war eine flächige Auflage der Fasern auf der bereits abgeschiedenen Nickelschicht sichergestellt. Zum Einbau der Fasern wurden weitere  $1000\ \mu\text{m}$  Nickel abgeschieden.

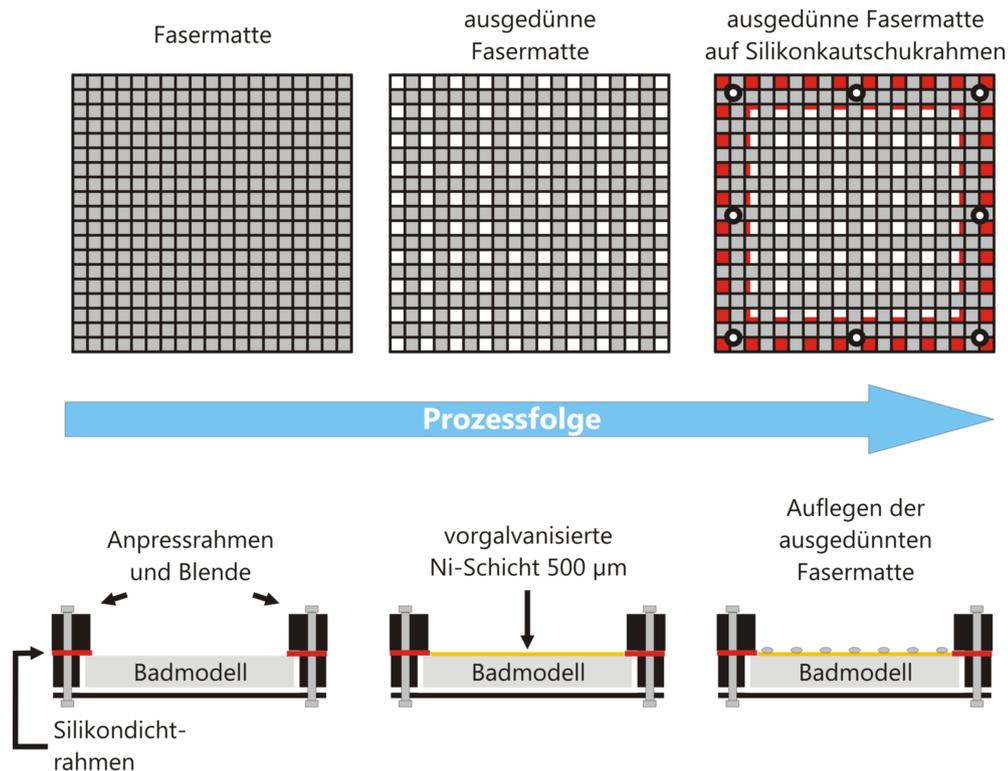


Abbildung 7.40: Prozessschritte zur Eingalvanisierung von Fasern.

Abbildung 7.41 (a) zeigt einen Querschnitt des erhaltenen Komposites. Die eingalvanisierten Faserbündel sind deutlich zu erkennen. Aus den Lichtmikroskopieaufnahmen (vgl. Abb. 7.41 (b), (c) und (d)) ist ersichtlich, dass Nickel nicht einfach um die Fasern herum wächst, sondern bedingt durch deren elektrische Leitfähigkeit auch auf den Fasern, wodurch kein homogener Einbau der Fasern gewährleistet wird. Zwischen den Fasern treten Hohlräume auf, die nicht mehr vollständig geschlossen werden können. Wie die Elektronenmikroskopieaufnahmen (vgl. Abb. 7.41 (e) und (f)) zeigen gilt dies nicht nur auf dieser makroskopischen Skala von Faserbündeln (Rovings), sondern trifft auch auf die Einzelfilamente zu. Durch die Schließung von Faserzwischenräumen bilden sich abgeschirmte Porenräume, die als Risse in der Nickelmatrix sichtbar werden, da kein weiterer Elektrolyt mehr in diese Räume gelangen kann und somit keine weitere Metallabscheidung stattfinden kann.

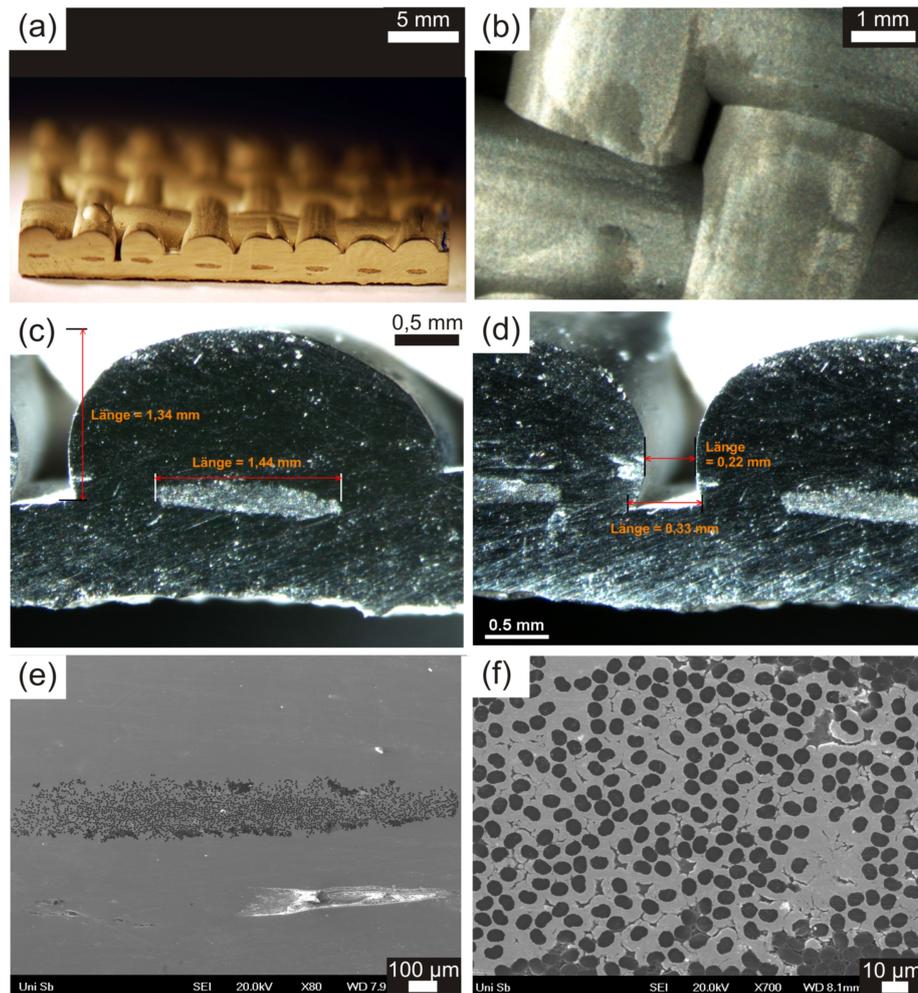


Abbildung 7.41: Ni/CF-Komposit (a), Lichtmikroskopieaufnahme Aufsicht (b), Lichtmikroskopieaufnahmen Querschnitt (c) und (d), REM-Aufnahmen (e) und (f).

Abbildung 7.42 zeigt Trennschichtbildung als ein weiteres Problem, das sich bei der Verwendung elektrisch leitfähiger Fasern ergibt. Bei der Herstellung des Komposites wurde analog des ersten Komposites verfahren. Es wurde lediglich 1 mm Nickel vorgalvanisiert und nach Fasereinbringung eine 5 mm dicke Nickelschicht abgeschieden. Dennoch konnten die Risse an der Oberseite nicht vollständig geschlossen werden. Die Fasermatte konnte nicht vollständig plan auf dem Badmodell plaziert werden, wodurch sich ein geringer Hohlraum zwischen Faser und vorgalvanisierter Nickelschicht ausbildete. Während der Hohlraum durch Elektrodeposition von Nickel geschlossen werden soll, scheidet sich gleichzeitig Nickel sowohl auf der Ober- als auch Unterseite des Fasergewebes ab. Die Maschenweite des Geleges verringert sich bis die Abscheidung unterhalb der Faser aufgrund des Faradayeffektes vollständig zum Erliegen kommt und die weitere Abscheidung nur noch an der Oberseite stattfindet. Auch hier können die

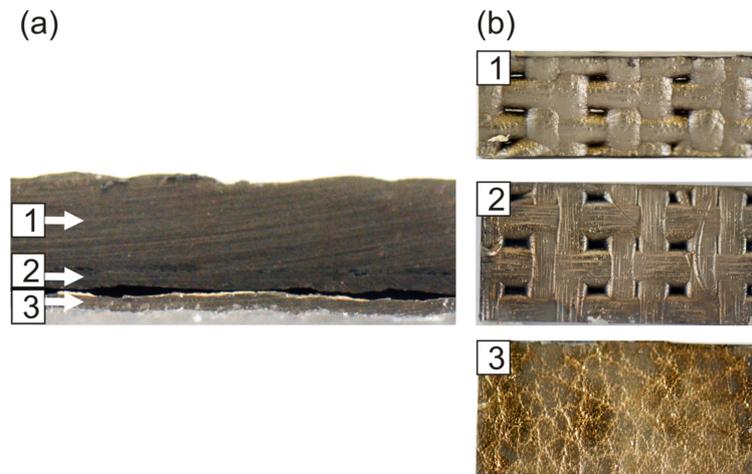


Abbildung 7.42: Probleme Ni/CF-Komposit: Querschnitt mit Trennschichtbildung an der Fasergränze (a), Delamination der Schichten (b).

Maschen selbst nach einer Nickelschichtdicke von 5 mm nicht geschlossen werden. In Abbildung 7.42 (a) ist ein Querschnitt des Komposits mit deutlicher Trennschichtbildung dargestellt. Schicht (1) ist die oberhalb der Faser aufgalvanisierte Nickelschicht. (2) kennzeichnet die an ihrer Ober- und Unterseite vernickelte CF-Matte und (3) entspricht der vorgalvanisierten Nickelschicht. Bereits geringe mechanische Kräfte, wie sie beim Schneiden der Probe auftraten waren ausreichend, um die Probe vollständig in drei Schichten zu delaminieren (vgl. Abb. 7.42 (b)). In der 5 mm dicken Nickelschicht (1) sind immer noch Löcher, die aus der Maschenweite des CF-Gewebes resultieren, erkennbar. Bei der Verwendung leitfähiger Fasern tritt daher ein Dilemma auf. Ist die Maschenweite zu gering, findet an der Unterseite keine gute Anbindung statt, da die Hohlräume unter der Faser durch den Faradayeffekt abgeschirmt werden. Sind die Maschen zu groß können die durch die Maschen entstehenden Löcher selbst nach Abscheidung dicker Schichten nicht geschlossen werden. Probleme, die sich daraus ergeben, sind eine Schwächung der Probe in horizontaler Richtung durch Delamination und in vertikaler Richtung durch die Porenkanäle. Ein weiteres Problem stellen selbst feine, abstehende Fasern dar. An ihnen kommt es, durch die an ihnen auftretenden großen Stromdichten, zu Wildwuchs, der die Oberflächenqualität der Galvanos negativ beeinflusst.

Zur Untersuchung der obigen Hypothese bezüglich der Einbauprobleme bei leitfähigen Fasermaterialien erfolgte eine analoge Untersuchung zum Einbau nichtleitfähiger Fasermaterialien. Dazu wurde ein GF-Gewebe der Fa. PD-Interglas Technologies (Typ 92140, Körperbindung 2/2) verwendet. Um eine ausreichende Elektrolytzufuhr zu gewährleisten und das vorgalvanisierte Badmodell gegen die Anode durch das GF-Gewebe nicht zu isolieren, wurde das GF-Gewebe ebenfalls ausgedünnt. Dazu wurde jede 3. und 4. Faser in

vertikaler Richtung sowie jede 2. Faser in horizontaler Richtung entfernt (vgl. Abb. 7.43 (a)). Das Badmodell wurde nicht vorgalvanisiert, sondern das GF-Gewebe in einem Abstand von ca. 1 mm über dem Badmodell angebracht. Abbildung 7.43 zeigt, dass weder mit dem Lichtmikroskop noch

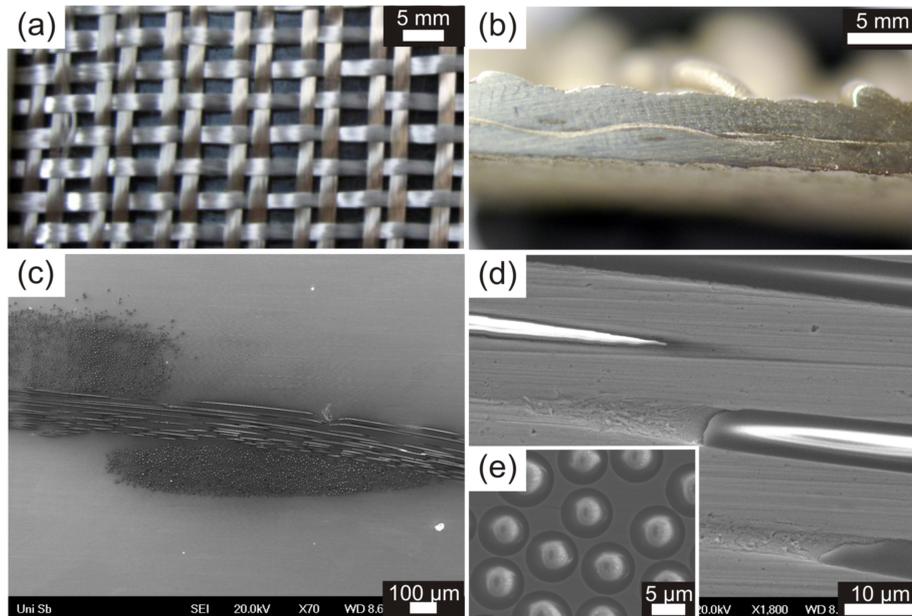


Abbildung 7.43: Ni/GF-Komposit: GF-Matte (a), Querschnitt Ni/GF-Komposit (b), REM-Aufnahmen Querschnitt (c): Fasern parallel zu Querschnitt (d), Fasern senkrecht zum Querschnitt (e).

mit dem Rasterelektronenmikroskop Risse oder Löcher zu erkennen sind. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen eine perfekte Anbindung sowohl der Faserbündel (vgl. Abb. 7.43 (c)) als auch der Einzelfilamente (vgl. Abb. 7.43 (d) und (e)). Im Gegensatz zu den Kohlefasern entsteht an abstehenden Fasern kein Wildwuchs und es wird eine wesentlich ebenere Oberfläche erhalten. Die Fasern werden komplett umschlossen, so dass keine Delamination auftreten kann.

Abbildung 7.44 fasst schematisch die Unterschiede beim Eingalvanisieren elektrisch leitfähiger und nichtleitfähiger Fasern zusammen. Von oben nach unten wird der Einbau bzw. das Umwachsen der Fasern vom Zeitpunkt der Auflage des Fasergewebes auf ein bereits vorgalvanisiertes Substrat gezeigt. Bei elektrisch leitfähigen Fasern wird Metall sowohl zwischen den Fasern als auch auf den Fasern abgeschieden. Aufgrund der Faserform wirken an der Faser höhere Stromdichten als auf das vorgalvanisierte Substrat, so dass sich das Metall v. a. um die Faser abscheidet. Dabei wird das Fasergewebe auf der Oberseite zugalvanisiert bzw. die Maschen so eng, dass das vernickelte Gewebe das vorgalvanisierte Substrat durch den auftretenden Faradayeffekt von der Anode abschirmt. Eine weitere Abscheidung findet nur noch über dem Fasergewebe statt. Zwischen den Fasern bleiben Hohlräume und das fertige Komposit neigt zur Delamination.

Im Falle elektrisch nichtleitfähiger Faser werden die Fasern sukzessive von der wachsenden Metallschicht umgeben. Da an der Faseroberfläche keine Abscheidung stattfindet, wird die unter dem Gewebe befindliche Metallschicht nicht abgeschirmt. Erst wenn die wachsende Metallschicht die Maschen soweit umwachsen hat, dass sie über die Fasern herausragt, findet nicht nur ein vertikales, sondern auch ein horizontales, flächiges Wachstum statt. Die Fasern werden dann auch an der Oberseite von der Metallschicht umschlossen.

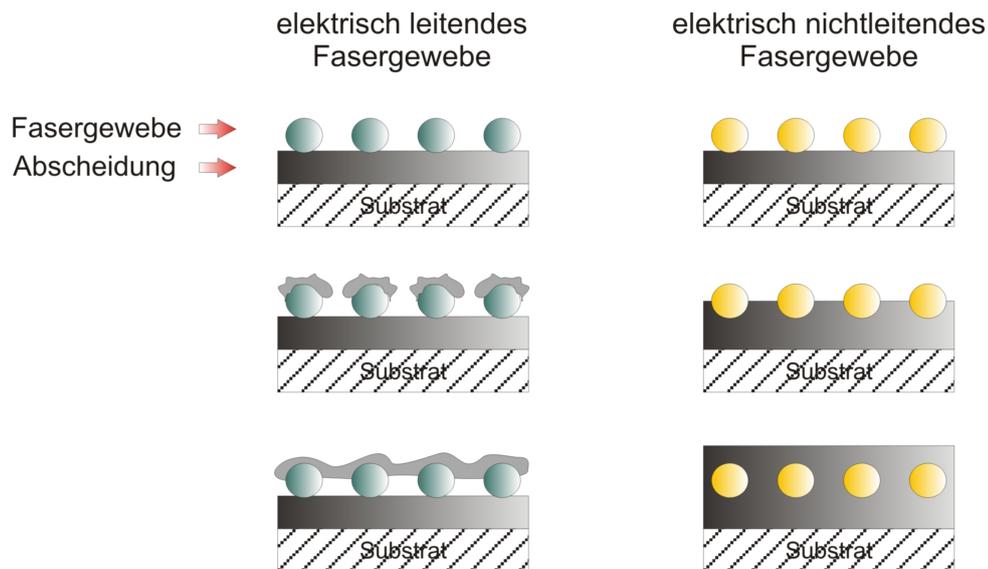
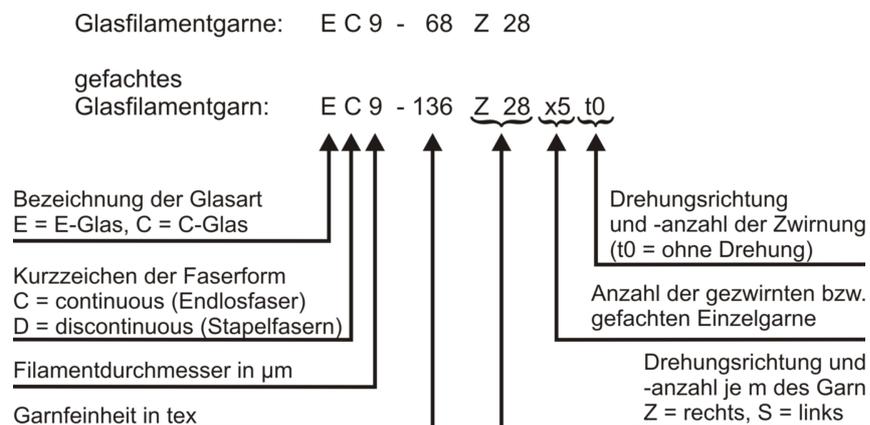


Abbildung 7.44: Schematischer Einbau von elektrisch leitfähigen und nichtleitfähigen Fasermaterialien.

Aufgrund der Nachteile wie Delamination und Porenbildung, die sich bei der Verwendung elektrisch leitfähiger Fasermaterialien ergeben, werden im Folgenden nur noch nichtleitfähige Materialien unterschiedlicher Zusammensetzung und Verarbeitungsform untersucht. Die Kennzeichnung von Faserwerkstoffen erfolgt nach DIN 60850 und ISO 2078:



E-Glas steht für Elektro-Glas, da es ursprünglich v. a. in der Elektroindustrie als Isoliermaterial verwendet wurde [132]. Die Einheit tex (1 tex = 1 g pro 1000 m) kennzeichnet die Feinheit linienförmiger, textiler Materialien wie Garne und Rovings. Unter einem Garn werden verdrehte Einzelfasern/Filamente verstanden. Werden mehrere Garne verdreht entsteht ein Zwirn bzw. ein gefachtes Garn. Rovings bestehen hingegen aus fast parallelen Einzelfasern ohne Drehung. Weitere wichtige Begriffe sind Finish, Schlichte und Bindung. Glasfasern werden bei der Herstellung immer mit einer sogenannten Schlichte als Gleit- und Schmiermittel versehen, um das Garn während Verarbeitungsprozessen in der Textilindustrie zu schützen [132]. Diese Schlichte besteht meist aus Stärke oder Wachs und wirkt daher einer guten Benetzung und Haftung der Fasern mit einem Harz, wie es zur Herstellung von GFK-Bauteilen verwendet wird, entgegen. Daher wird im Leichtbau die Textilschlichte entfernt und die Fasern mit einem silanbasierten Haftvermittler, einem sogenannten Finish, beschichtet. Einen Kompromiss bilden Silanschichten, die sowohl als Schmiermittel in der Textilindustrie als auch als Haftvermittler im Leichtbau verwendet werden können. Gewebe werden desweiteren noch nach ihrer Bindung, d. h. nach der Webart klassifiziert (vgl. Abb. 7.45). Die einfachste Bindung ist die Leinwandbindung mit der engsten Verkreuzung von Kett- und Schussfäden. Bei der Köperbindung werden 2 - 3 Fäden übersprungen, wodurch das Gewebe sehr schmiege- und drapierbar ist. Die Scheindreherbindung leitet sich von der Leinwandbindung ab.

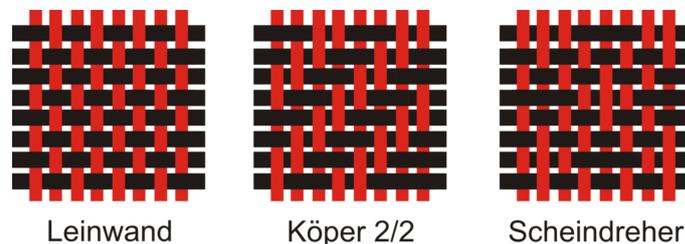


Abbildung 7.45: Bindungstypen.

Tabelle 7.8 gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Faserarten und Verarbeitungsformen. Durch das Eingalvanisieren einer Faserplatte findet eine Verstärkung lediglich in einer Ebene statt. Weitere Untersuchungen waren darauf ausgerichtet nicht nur solche zweidimensionalen, sondern auch dreidimensionalen Verstärkungen durch das Eingalvanisieren mehrerer Faserlagen zu realisieren. Dazu wurden zwei GF-Gewebe Interglas Typ 92151, bei denen zur Ausdünnung jede 4. Faser sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung entfernt wurde (vgl. Abb. 7.46 (a)) mit einem Abstand von ca. 1 mm übereinander auf dem Badmodell fixiert. Die erste GF-Lage wies ebenfalls einen Abstand von 1 mm zum Badmodell auf. Mittels Gleichstrom  $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$  wurde eine ca. 5 mm dicke Nickel/GF-Kompositplatte galvanofommt. Die beiden Pfeile in Abbildung 7.46 (b) kennzeichnen die beiden Lagen des GF-Gewebe. Hier und im Elektronenmikroskop sind mehrere Poren in der Nickelmatrix erkennbar. Die Ursache dieser Poren

Tabelle 7.8: Verwendete Fasertypen und -verarbeitungsformen.

| Form            | Hersteller          | Kennung                      | Schlichte Finish | Filament-durchmesser | Bindung      |
|-----------------|---------------------|------------------------------|------------------|----------------------|--------------|
| GF Gewebe       | Interglas Typ 92140 | EC9-68tex x5t0<br>EC9-272tex | FK144            | 9 $\mu\text{m}$      | Köper 2/2    |
| GF Gewebe       | Interglas Typ 92151 | EC9-68tex x5t0<br>EC9-272tex | FK144            | 9 $\mu\text{m}$      | Scheindreher |
| GF-Garn         | Heller              | EC9-68tex Z40                | Stärke           | 9 $\mu\text{m}$      | -            |
| GF-Garn         | Heller              | EC9-68tex Z40                | Silan            | 9 $\mu\text{m}$      | -            |
| GF Roving       | Toolcraft           | EC10-2400tex                 | Silan            | 10 $\mu\text{m}$     | -            |
| GF-Vlies (grob) | Praktiker           | Stapelfasern pulververklebt  | Silan            | 10-20 $\mu\text{m}$  | -            |
| GF-Vlies (fein) | Praktiker           | Stapelfasern pulververklebt  | Silan            | 5-10 $\mu\text{m}$   | -            |
| SF Roving       | Toolcraft           | Aramid C15-805tex            | keine            | 15 $\mu\text{m}$     | -            |

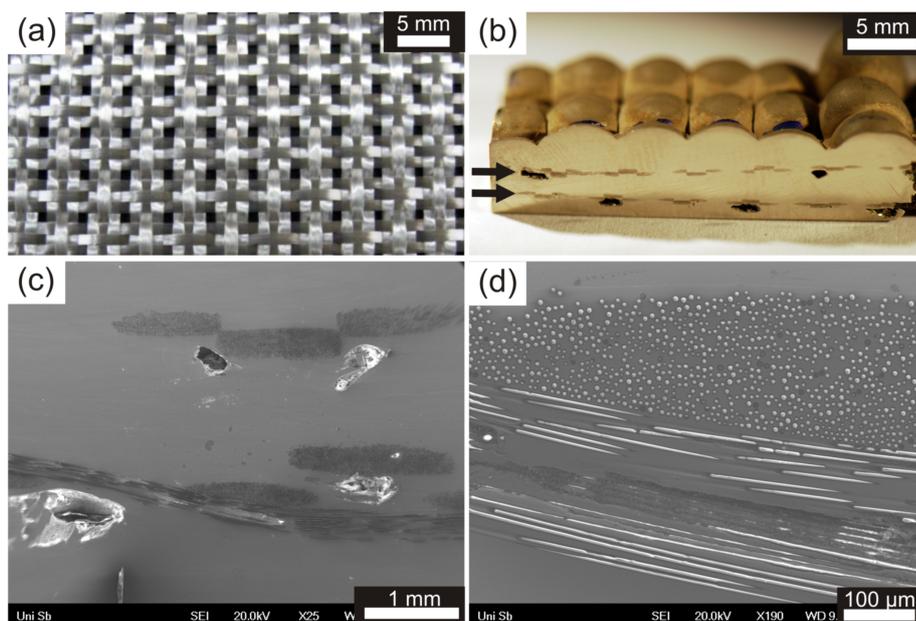


Abbildung 7.46: 2-lagiges Ni/GF-Komposit: GF-Matte (a), Querschnitt Ni/GF-Komposit (b), REM-Aufnahmen Querschnitt (c) und (d).

ist die während der Nickelabscheidung auftretende Wasserstoffentwicklung. Gebildete Gasblasen sammeln sich und können aufgrund der Faserbündel nicht mehr entweichen. Zur Herstellung dreidimensionaler Komposite ist es daher notwendig eine Lage nach der anderen aufzulegen und auch dafür zu sorgen, dass die Faserstränge nicht zu eng beisammen sind.

Für den Anwendungsfall sind Gewebe sowohl von der Aufbringung als auch

von der Handhabung und durch die isotropen Eigenschaften des Komposites besser geeignet. Für die Charakterisierung der Komposite in unidirektionalen Zugversuchen sind einzelfaserverstärkte Proben wesentlich besser geeignet. Die Glasfaser ist im Vergleich zur Nickelmatrix spröde. In einem Zugversuch könnten quer zur Zugrichtung liegende Faserbündel zu einem vorzeitigen Versagen der Proben führen, bevor die Plastizitätsgrenze der Nickelmatrix erreicht wird. Um den tatsächlichen Verstärkungseffekt durch den Fasereinbau zu bestimmen, sind daher unidirektional in Zugrichtung verstärkte Ni/GF-Kompositproben zu bevorzugen. Zur Herstellung solcher Zugproben musste ein neuer Abscheiderahmen entwickelt werden, mit dem Einzelfasern unidirektional eingalvanisiert werden können. Der Rahmen basiert auf dem zuvor bereits für die Gewebe verwendeten Abscheiderahmen. Das Badmodell wird wieder in einen unteren Rahmen eingelassen. Darüber befindet sich ein Anpress- und Dichtrahmen aus einer Silikonflachdichtung. Der obere Rahmen, der zuvor lediglich als Blende und zum Anpressen der

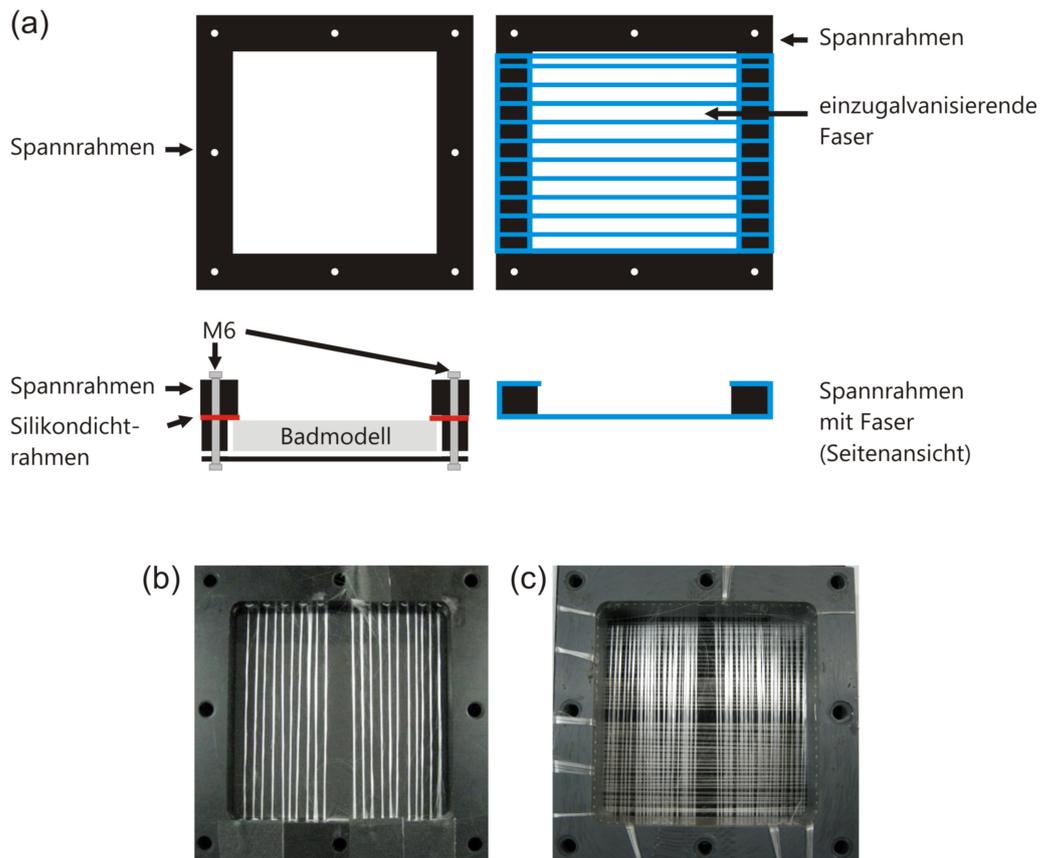


Abbildung 7.47: Zum Einbau von Fasermaterialien verwendeter Abscheiderahmen: schematischer Aufbau (a), 1D-Bespannung (b), 2D-Bespannung (c).

Gewebe diente, wird nun als Spannrahmen für die Rovings und Garne verwendet. In einem Abstand von 1 bzw. 2 mm befinden sich Löcher rund um den Rahmen. Durch diese wird analog dem Tennisschlägerprinzip ein Roving oder ein Garn auf den Rahmen gespannt (vgl. Abb. 7.47). Mit dem Rahmen sind nicht nur uni- sondern auch bidirektionale Faserverstärkungen möglich, ohne dass kommerzielle Gewebe aufwendig ausgedünnt werden müssen, da solche eher lose Gewebe bei Webereien kommerziell bisher nicht erhältlich sind. Der Spannrahmen ist für alle Fasertypen geeignet und ermöglicht des Weiteren die Aufbringung von Fasern nach einer Vorgalvanisierzeit, indem der Blendrahmen entfernt und der Spannrahmen aufgesetzt wird (vgl. Abb. 7.48).

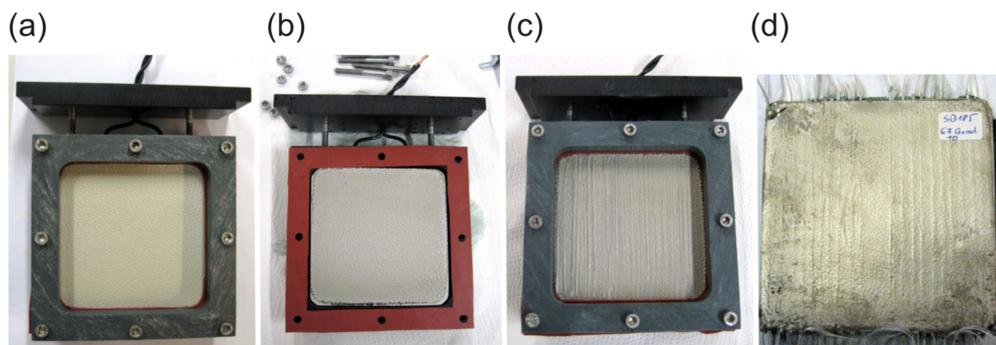


Abbildung 7.48: Verfahrensschritte beim Einalvanisieren von Fasern: Einbau des Badmodells in den Abscheiderahmen und Abscheidung einer dünnen Nickelschicht (a), Abnahme des ungespannten Rahmens (b) und Montage des mit Fasern gespannten Rahmens (c), Galvanoformen einer ca. 5 mm dicken Nickelplatte unter Fasereinbau (d).

Die Abbildung 7.49 zeigt Zugversuche für unidirektionale Faserverstärkungen mit einem GF-Roving als auch einem SF-Roving der Fa. Toolcraft, die nach einer vorgalvanisierten Schicht von  $500 \mu\text{m}$  bei  $20 \text{ mA/cm}^2$  einalvanisiert wurden. Da die Rovings in ihrer Lieferform sehr dick waren, wurden beide in zwölf Teile geteilt und somit ein GF-Roving mit einer Feinheit von ca. 200 tex und im Falle des SF-Rovings mit ca. 70 tex verwendet. Wie Abbildung 7.49 (b) zeigt, stellt die Wasserstoffentwicklung und damit die Porenbildung auch beim Einalvanisieren von Rovings und Garnen ein Problem dar. Deshalb wurden in weiteren Versuchen die Fasern vor dem Einalvanisieren in einem Netzmittel der Fa. Enthone (Wetting Agent DK) getränkt, damit der bei der galvanischen Abscheidung entstehende Wasserstoff leichter zwischen den Fasern entweicht. Durch diese Vorbehandlung der Fasern konnten porenfreie Abscheidungen erzielt werden (vgl. Abb. 7.49 (c)). Bei der GF-Verstärkung bleibt die Duktilität und die Bruchdehnung gegenüber dem Sulfamatnickel erhalten, die Festigkeit sinkt geringfügig ab. Durch die Aramidfaserverstärkung kann die Festigkeit um bis zu 50% gesteigert werden, wobei die Duktilität aufgrund der niedrigeren Bruchdehnung

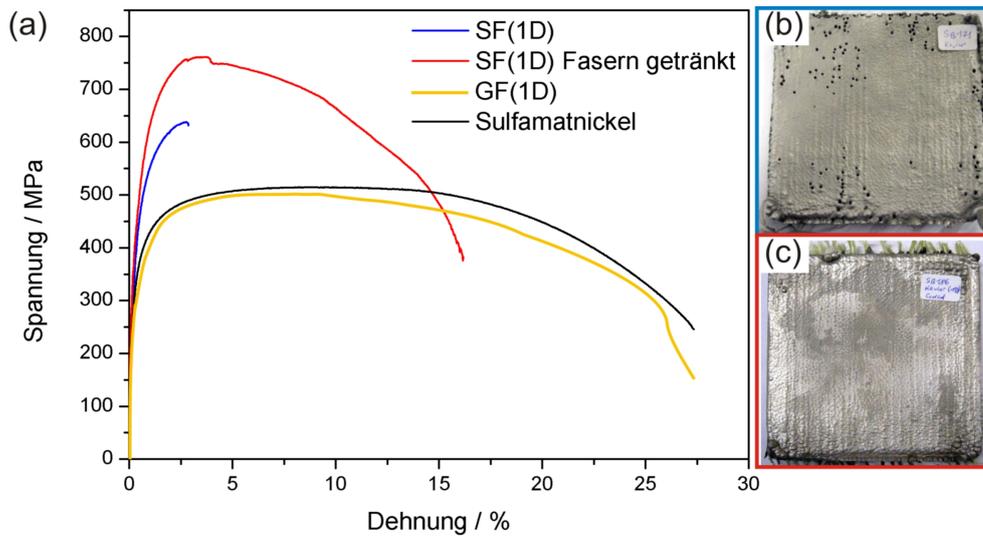


Abbildung 7.49: Zugversuche an faserverstärktem Nickel (a), Probe ohne Tränken der Faser (b), Probe mit Tränken der Faser (c).<sup>16</sup>

der Aramidfaser im Vergleich zur Nickelmatrix erheblich reduziert wird. Aus den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen kann nicht nur ein positiver Effekt der Faserverstärkung mit Aramid abgeleitet werden, sondern ebenfalls eine positive Beeinflussung durch das Tränken der Fasern vor dem Eingalvanisieren in einem Netzmittel. Dadurch wird die Porenbildung reduziert. Die Zugprobe, deren Fasern nicht durch Tränken vorbehandelt wurden, besitzt geringere Festigkeiten und v. a. auch eine viel geringere Bruchdehnung. Die schlechteren Materialeigenschaften sind dadurch bedingt, dass durch die Poren an der Faser der Kraftübertrag von der Matrix auf die Faser und umgekehrt gestört wird, wodurch der Synergieeffekt des Komposites teilweise verloren geht.

In Kerbschlagbiegeversuchen, konnten weitere positive Effekte der Faserverstärkung beobachtet werden. Bei senkrecht zur Faserorientierung gekerbten Proben wurde der Riss an den Fasern umgelenkt und verlief entlang der Fasern weiter oder wurde sogar direkt an der Faser gestoppt [127]. Teilweise wurden die Fasern auch herausgerissen. Die Ergebnisse bestätigen, dass solche mittels Galvanoformung hergestellten Metall-Faserkomposite auch als Rissstopper eingesetzt werden können und entsprechend der von faserverstärkten Kunststoffen bekannten Theorie (vgl. Abb. 2.4) die Rissausbreitung verhindern. Dies geschieht entweder durch Schaffung einer neuen Grenzfläche beim Entlanglaufen des Risses an der Faser oder beim Delaminieren und Herauslösen der Faser aus der Matrix.

In Abbildung 7.50 sind die vier untersuchten Verarbeitungsformen von Fasermaterialien und jeweils ein damit über Galvanoformung hergestelltes Komposit dargestellt. Während die unidirektionale Verstärkung durch einzelne Faserstränge (Roving oder Garn) die galvanische Metallabscheidung

<sup>16</sup>Werte zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell



Abbildung 7.50: Abscheideproblematik in Abhängigkeit der Verarbeitungsform der Fasern.

nur unwesentlich beeinflusst, wird von Geweben bis hin zu feinen Vliesen die Abscheidung zunehmend erschwert. Grund dafür ist der zunehmende Abschirmungs- bzw. Isoliereffekt durch die Fasern. Werden die Gewebe oder Vliese vollkommen plan auf die vorgalvanisierte Metallschicht aufgelegt und in dieser Position bis zu ihrem Einbau fixiert, können auch mit diesen Faserwerkstoffen sehr gute Abscheideergebnisse bezüglich des Fasereinbaus erzielt werden. Unter den Bedingungen war es sogar möglich durch sukzessives Auflegen bis zu vier grobe Vliese übereinander einzugalvanisieren, so dass ein dreidimensional faserverstärktes Komposit (vgl. Abb. 7.50 Platte unter grobes Vlies) hergestellt werden konnte. In Puncto Fixierung auf dem vorgalvanisierten Badmodell und Handhabung ergibt sich die umgekehrte Reihenfolge wie bei der Abscheideproblematik. Hier sind Vliese den anderen Formen überlegen, da sie nicht ausgedünnt werden müssen und auf jede Form zugeschnitten werden können, ohne dass sie ihre Stabilität verlieren und auseinander fallen. Unabhängig von der Verarbeitungsform (Gewebe, Roving, Vlies), werden die Fasern porenfrei von der Nickelmatrix umschlossen. Gewebe sind im Allgemeinen dicker als Vliese und tragen daher zu einer stärkeren GF-Verstärkung in der Dicke bei. Vliese wiederum besitzen den Vorteil, dass sie eine bessere Verstärkung in der Ebene bewerkstelligen und durch ihre regellos orientierten Fasern isotropere Materialeigenschaften gewährleisten. Durch die Verwendung unterschiedlicher Schichten (Silan, Stärke) oder eines Finishs (FK144) bzw. durch die Verwendung von Aramidfasern konnten keine Unterschiede in der Anbindung der Fasern an die Nickelmatrix festgestellt werden.

Eine Untersuchung der genauen Gefügestruktur faserverstärkter Komposite im Rasterelektronenmikroskop zeigte eine kornfeinende Wirkung des Fasereinbaus (vgl. Abb. 7.51). Sowohl zwischen den Fasern in Längsrichtung (Abb.

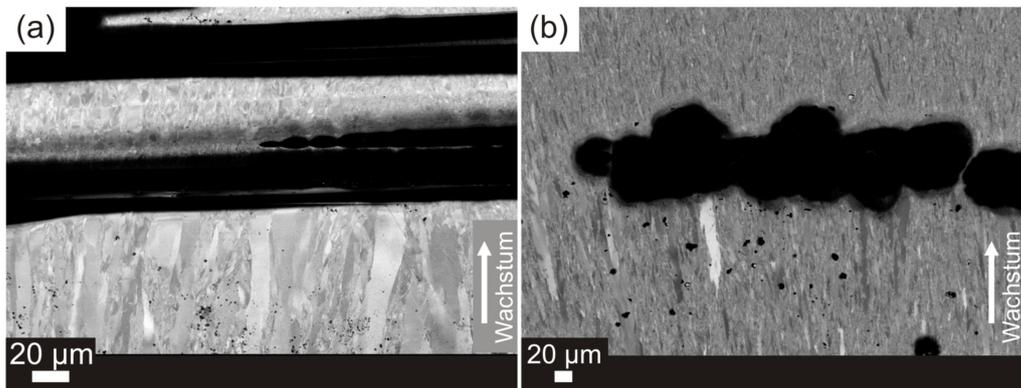


Abbildung 7.51: Kornfeinung durch Fasereinbau: Querschnitt parallel (a) und senkrecht (b) zur Faserlängsrichtung.<sup>17</sup>

7.51 (a)) als auch über den in Blickrichtung verlaufenden Fasern (Abb. 7.51 (b)) wird ein sehr feinkörniges Gefüge erhalten. Diese kornfeinende Wirkung ist unabhängig von der verwendeten Schlichte oder dem Finish. Der Effekt tritt gleichsam bei Glas- als auch bei Aramidfasern auf und je mehr Fasern vorhanden sind, desto mehr feinkörnige Bereiche können in den Proben identifiziert werden. Die Kornfeinung muss somit auf die Störung des Kornwachstums durch Einbringung einer neuen Grenzfläche zurückzuführen sein. Zur weiteren Untersuchung dieses Effektes wurden wie bei der Untersuchung des Einflusses von Mangansalzen auf die Materialeigenschaften, Abscheidungen in Kleinversuchen in dem 3 L Bad auf 40 x 40 mm<sup>2</sup> großen Kupferplatten mit PVC-Blende durchgeführt. So konnte ebenfalls der Einfluss der mit einer Lederarnung strukturierten Badmodelle auf die Gefügestruktur ausgeschlossen werden. Abbildung 7.52 zeigt die sich um eine einzelne Faser ausbildende

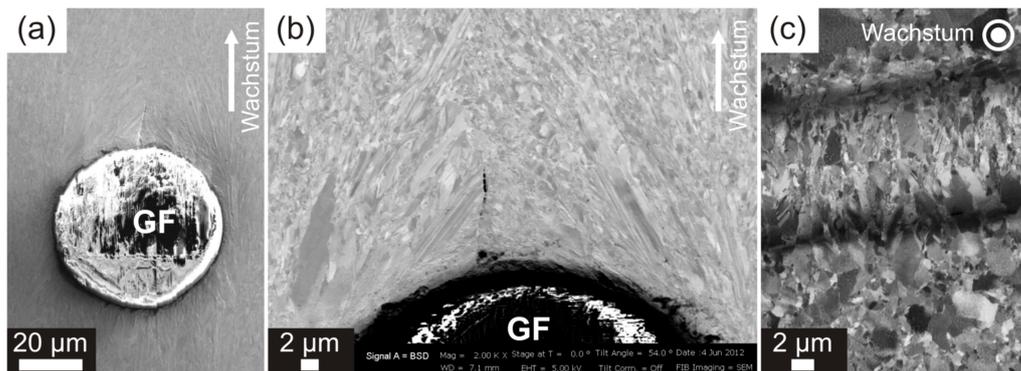


Abbildung 7.52: REM-Gefügaufnahmen der Kornstruktur beim Fasereinbau: „Umströmen“ der Faser (a) und Ausbildung einer „Dachstruktur“ senkrecht zur Faserlängsachse (b) sowie Nahtbildung über der Faser senkrecht zur Wachstumsrichtung (Faser herausgelöst) (c).<sup>18</sup>

<sup>17</sup>Bilder zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell

<sup>18</sup>Bilder zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell

Gefügestruktur. Die unter der Faser wachsenden kolumnaren Körner stellen beim Auftreffen auf die Faser ihr Wachstum nicht einfach ein, sondern wachsen um die Faser herum. In der Draufsicht ähnelt das Gefüge (vgl. Abb. 7.52 (a)), dem einer kanalförmigen Wasserströmung, in die ein zylinderförmiges Hindernis eingebracht wurde. Wie das Hindernis wird die Faser von den Körnern scheinbar umlaufen. Hinter der Faser wachsen die Körner wieder in Richtung der ursprünglichen Position zusammen. Dadurch wird eine dachähnliche Struktur über der Faser erhalten (vgl. Abb. 7.52 (b)). Die von den Seiten sich wieder zur Fasermittte orientierenden Körner besitzen die für Sulfamatnickel typische kolumnare Struktur. Über den Fasern und unterhalb der Dachstruktur entsteht ein Bereich mit sehr feinkörnigem Gefüge. Dies ist auf heterogene Keimbildung an der Grenze zwischen den Körnern der Dachstruktur und der Faser zurückzuführen. Mittig über der Faser sind einzelne Poren zu erkennen, die entstehen, wenn die von beiden Seiten der Faser kommenden Körner mittig über der Faser zusammenwachsen, da nicht wie bei Kohlefasern, ein Wachstum auf der Faser selbst ausgeschlossen ist. Dieser Riss bzw. der Kollisionspunkt ist in Abbildung 7.52 (c) in der Gefügestruktur über einer herausgelösten Faser deutlich erkennbar.

Zur Untermauerung der Hypothese, der um die Faser herumwachsenden und über der Faser wieder zusammenstoßenden Körner, wurden EBSD-Aufnahmen (Electron Backscatter Diffraction) zur Visualisierung der unterschiedlichen Kornorientierungen der Gefügestruktur ober- und unterhalb einer bereits herausgelösten Faser gemacht. Es konnten eindeutig Körner, die um die Faser herumgewachsen, identifiziert werden.

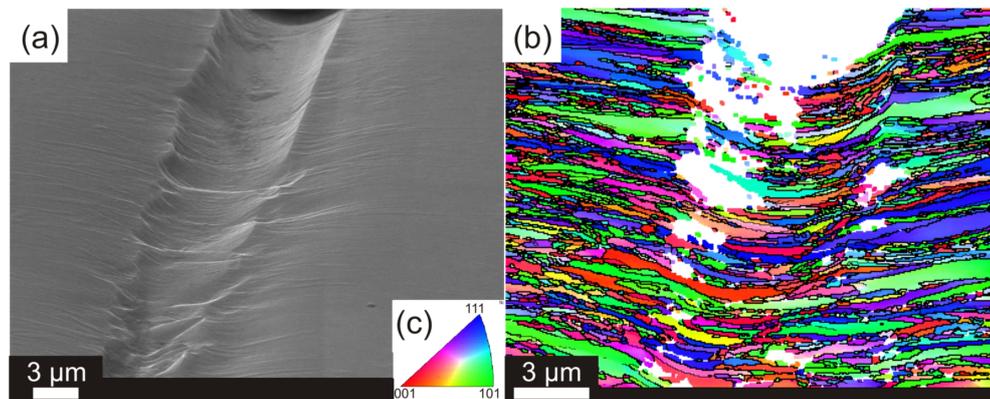


Abbildung 7.53: REM-Aufnahme (a), Kornorientierung (EBSD) (b) und stereographisches Dreieck (c).<sup>19</sup>

Abbildung 7.54 fasst schematisch nochmals die Ausbildung der unterschiedlichen Gefügebereiche beim Eingalvanisieren von Fasern zusammen. Unterhalb der Fasern liegt das für Sulfamatnickel typische bimodale Gefüge aus kolumnaren Körnern und einzelnen inselartigen, feinkörnigen Bereichen vor. Trifft ein solches kolumnares Korn beim Wachstum auf eine Faser wächst es um

<sup>19</sup>Bilder zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell

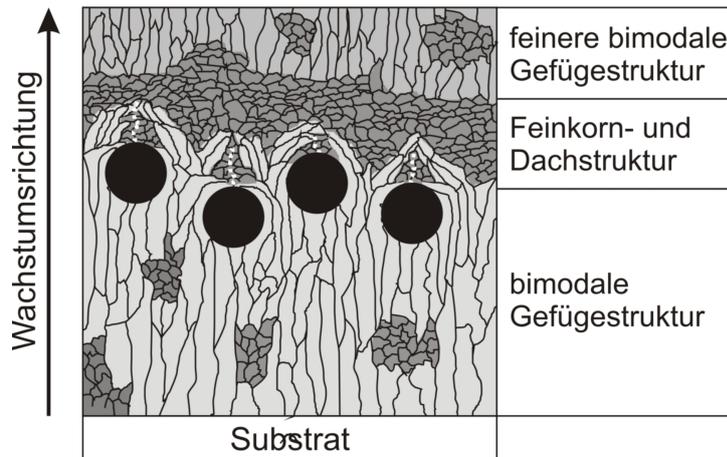


Abbildung 7.54: Schemaskizze der Gefügeausbildung beim Eingalvanisieren von Fasermaterialien.

diese herum. Hinter der Faser bilden die herumlaufenden Körner eine dachartige Struktur aus, unter der sich durch heterogene Keimbildung feinkörnige Bereiche in der Kollisionszone der Körner bilden. Nach Weißbach [179] können Fasern während des Herstellungsprozesses entstehende Korngrenzen verankern und so die Korngröße reduzieren. Desweiteren ist diese Kollisionszone durch einen Riss bzw. vereinzelte Poren gekennzeichnet. Über der Dachstruktur bildet sich ein breiter feinkörniger Bereich. Die Ausbildung des Feinkornbereiches ist auf die abgeflachte Dachstruktur zurückzuführen. Die zusammenstoßenden Körner werden in ihrem Wachstum gestoppt, so dass die Metallabscheidung nur durch Keimneubildung fortgesetzt werden kann. Nach einiger Zeit geht die Abscheidung von der keimbildungsdominierten zur wachstumsdominierten Abscheidung über (vgl. Kap. 4.3.4), so dass sich über dem Feinkornbereich die typische bimodale Gefügestruktur ausbildet, die anfangs jedoch feinkörniger als das bimodale Gefüge unterhalb der Faser ist.

## 7.6 Galvanoformen in Nutbereichen

Wie in Kapitel 1.4, Abbildung 1.5 dargelegt, stellt die Nut eine sehr große Schwachstelle in Instrumententafelgalvanos dar. Dies ist v. a. auf die Winkelschwäche, die verminderte Schichtdicke im Nutgrund und den mangelnden sowohl makroskopischen als auch mikroskopischen Nutschluss zurückzuführen. Solche, eigentlich nur aus Designgründen integrierte, Nuten stellen dadurch eine Art Sollbruchstelle im Galvano dar und zeigen gleichzeitig die Grenzen der Galvanoformung auf.

Zur Untersuchung der Nutproblematik wurden im Projekt Galvanoformen 21 zwei Nutgeometrien verwendet. Als Standardnut diente eine Rechtecknut

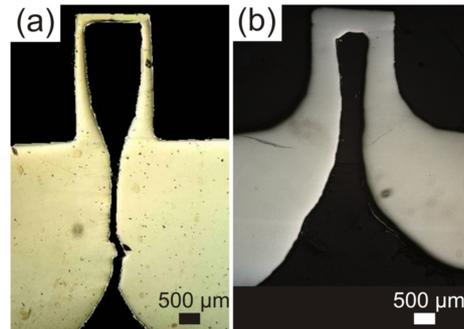


Abbildung 7.55: Standardnut mit Rechteckquerschnitt (a), reale Nut mit Radien (b) zur besseren Nutfüllung [127].

mit einer Breite von 2 mm und einer Tiefe von 3 mm. Durch die rechteckige Form und die geringe Breite im Vergleich zur Tiefe ist die Nut schwer zu füllen, wächst aber schneller zu als die reale Nut. An der Kollisionsstelle beider Nutufer entsteht meist makroskopisch oder zumindest mikroskopisch ein Riss, der sich über die gesamte Probendicke fortsetzt. Als zweite Nutgeometrie wurde eine reale Nut eines Audi Q7 Galvanos mit großen Radien beim Übergang von Nut zur Fläche untersucht. Die reale Nut ist durch die starken Radien wesentlich leichter zu füllen, wächst aber fast nicht zu und kann deshalb leicht aufgebogen werden. Der Großteil der Untersuchungen beschäftigte sich mit der Rechtecknut, da Ziel des Projektes eine verbesserte Nutauffüllung war und sich dieses Phänomen an der Rechtecknut leichter beurteilen lässt. Abbildung 7.55 zeigt die Probleme beider Nutgeometrien bei der Galvanoformung. Bei der Untersuchung zur Verstärkung von Galvanonickel im vorherigen Kapitel konnten zwei interessante Konzepte entwickelt werden, die ebenfalls vorteilhaft auf die Nutproblematik angewendet werden könnten. Dabei handelt es sich zum einen um eine verstärkte Nickelabscheidung unter Magneteeinfluss und zum anderen um die Verstärkung von Bulknickel durch das Eingalvanisieren von Fasermaterialien. Diese Konzepte werden im Folgenden näher untersucht.

### 7.6.1 Galvanoformen mit Magneten

In Kapitel 7.5 (vgl. Abb. 7.39) zeigte sich eine verstärkte Nickelabscheidung an den Stellen, an denen hinter dem Badmodell Permanentmagnete angebracht wurden. Zur Untersuchung dieses Effektes wurden zunächst hinter einer Kupferplatte fünf Supermagnete (NdFeB) angebracht und eine ca. 4 mm dicke Nickelschicht mittels Gleichstrom bei einer Stromdichte von  $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$  abgeschieden. In Abbildung 7.56 sind die Magnetpositionen deutlich durch die verstärkte Nickelabscheidung zu erkennen. Der Effekt ist in der Literatur bereits bei Galvanoformungen in der Mikrosystemtech-



Abbildung 7.56: Einfluss von Permanentmagneten auf die Abscheidung von Nickel.

nologie und beim LIGA-Verfahren bekannt, wurde bisher aber noch nie auf makroskopische Probleme angewandt oder an solchen untersucht.

Hinter einer Nut wurde ein Stapel aus 20 Rundmagneten mit einer Dicke von je 2 mm entsprechend Abbildung 7.57 (b) angebracht. Die Platte wurde an den mit 1 bis 4 gekennzeichneten Positionen senkrecht zur Nut aufgeschnitten. Abbildung 7.57 (c) zeigt die Nutfüllung an den entsprechenden

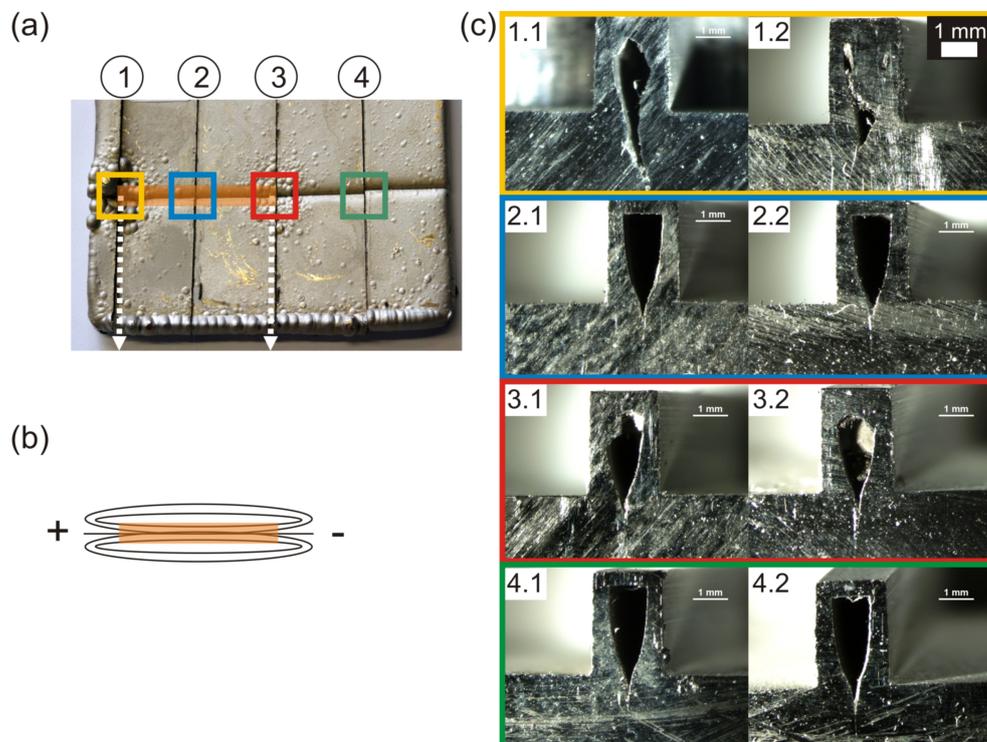


Abbildung 7.57: Einfluss von Permanentmagneten auf die Nutfüllung: Probe mit Kennzeichnung der Magnetpositionen (a), resultierendes Magnetfeld (b) und Querschnitte der Nut (c) an vier ausgewählten Positionen (vgl. (a)).

Schnitten, die zweite Zahl kennzeichnet das linke (1) bzw. das rechte (2) Schnittufer. Schnitt 4 dient als Referenz für eine ohne Magneteeinfluss abgeschiedene Nut. An den Schnitten (1) und (3) zeigt sich eine wesentliche Verbesserung der Nutauffüllung im Vergleich zur Referenz (Schnitt (4)) mit Wandstärken von 500 - 700  $\mu\text{m}$ . Ohne Magneteeinfluss werden Wandstärken von maximal 200 - 400  $\mu\text{m}$  erreicht. Der Nutschluss wird durch den Magneteeinfluss etwas verschlechtert. Am Schnitt (3) konnte kein positiver Einfluss, durch die hinter der Nut angebrachten Magnete, festgestellt werden. Der Magneteeinfluss scheint sich nur bei einem starken Streufeld bzw. bei parallel zur Wachstumsrichtung verlaufenden Magnetfeldlinien auf die Abscheidung auszuwirken.

Zur Untersuchung dieser Hypothese wurden 4 mm dicke Rundmagnete abwechselnd mit gleichdicken Silikonscheiben gestapelt, um möglichst viele und große Streufelder parallel zur Abscheiderichtung zu erzeugen. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.58 (b) zu sehen. Durch diese Magnetkonfiguration konnte ein starker Effekt auf die Magnetabscheidung über der Nut erzielt werden. Der starke Wildwuchs ist für die industrielle Galvanoformung nicht wünschenswert, so dass es noch weiterer Forschungen zur Optimierung bedarf.

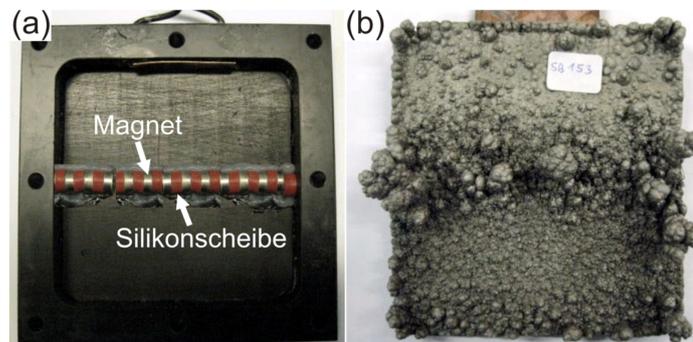


Abbildung 7.58: Einfluss von Permanentmagneten auf die Nutfüllung: Magnetpositionierung (a), Abscheideergebnis (b).

Der Einfluss von Magnetfeldern auf die elektrochemische Abscheidung wurde erstmals 1974 von Mohanta [114] entdeckt und führte zu einem neuen Gebiet der Elektrochemie, der sogenannten Magnetochemie. Seit Mohanta wurden zahlreiche Grundlagenforschungen auf diesem Gebiet betrieben. Eine Beeinflussung der Abscheidung tritt nur bei stofftransportlimitierten Reaktionen auf. Der Ladungsdurchtritt wird nicht durch ein überlagertes Magnetfeld beeinflusst [28]. Als Ursache für den Einfluss von Magnetfeldern auf elektrochemische Abscheidungen werden v. a. zwei Kräfte genannt, die Lorentzkraft und die magnetische Feldgradientkraft. Bewegte Ladungen in einem Magnetfeld erzeugen eine Kraft, die sogenannte Lorentzkraft. Die Lorentzkraft wirkt sowohl bei homogenen als auch heterogenen Magnetfeldern [114] und ist maximal, wenn das magnetische Feld und der angelegte Strom senkrecht zueinander ausgerichtet sind. Sind beide parallel zueinander

ausgerichtet verschwindet die Lorentzkraft. Der magnetohydrodynamische Effekt (MHD) beschreibt eine durch die Lorentzkraft induzierte Konvektion des Elektrolyten, die zu einer verstärkten Abscheiderate bei einer Elektrodeposition führt [10, 112, 113]. Der MHD sorgt im Elektrolyten lokal für eine mikroskopische Rührung und global für eine zusätzliche makroskopische Rührung und konzentriert dadurch Nickelionen an den Magnetpositionen. Die magnetische Feldgradientkraft wirkt nur, wenn die Ladungsträger im Elektrolyten über ein magnetisches Moment verfügen und keine homogenen Magnetfelder vorliegen, sondern inhomogene Magnetfelder mit einem Gradienten in der magnetischen Feldstärke. Dadurch konnten verstärkte Schichtdicken elektrochemisch abgeschiedener paramagnetischer Ionen beobachtet werden [22, 157]. Für stark stofftransportlimitierte Reaktionen wird die durch die magnetische Feldgradientkraft induzierte Konvektion maximal [116, 164]. In der ersten Anordnung (vgl. Abb. 7.57) ist der Hauptteil des Magnetfeldes senkrecht zum Strom ausgerichtet und bildet ein homogenes Feld, außer an den Polen des Magnetstapels, aus. Ein positiver Effekt des Magnetfeldes kann nur an den Enden des Magnetstapels festgestellt werden. Demnach spielt die Lorentzkraft und der MHD für die Nutauffüllung nur eine untergeordnete Rolle, stattdessen bildet die magnetische Feldgradientkraft die Hauptursache der beobachteten verstärkten Nutauffüllung. Diese findet nämlich nur dort statt, wo ein inhomogenes Magnetfeld vorliegt, bzw. das Magnetfeld parallel zum Strom ausgerichtet ist. Durch die alternierende Stapelung von Permanentmagneten mit Silikonscheiben werden große Streufelder und starke Gradienten im Magnetfeld erzeugt. Je mehr Magnete und Silikonscheiben hinter einer bestimmten Nutlänge angebracht werden konnten, desto größer war der Magneteinfluss auf die Abscheidung (vgl. Abb. 7.58). Durch die magnetische Feldgradientkraft kann ebenfalls die verstärkte Abscheidung in Abbildung 7.56 erklärt werden. Die parallel zur Oberfläche angebrachten Permanentmagnete verfügen über ein homogenes, parallel zum Strom ausgerichtetes Magnetfeld, so dass weder die Lorentzkraft noch die magnetische Feldgradientkraft wirken sollten. Das Badmodell besteht jedoch aus einem Epoxidharz mit fein verteilten Eisenpartikeln. Dadurch, dass sich magnetische Eisenpartikel und nichtmagnetische Matrix abwechseln entsteht ein inhomogenes Magnetfeld mit einem starken Gradienten um die einzelnen Eisenpartikel.

Die Versuche zeigten, dass durch das Anbringen von Magneten und die Erzeugung inhomogener Magnetfelder mit großem Gradienten hinter der Nut die Nutauffüllung wesentlich verbessert werden kann. Der Haupteinflussfaktor ist die magnetische Feldgradientkraft. In dieser Arbeit wurden die aus der Grundlagenforschung bekannten Erkenntnisse der Magnetoэлектроchemie erstmals auf makroskopische Abscheidungen übertragen. Für eine gezielte Anwendung sind jedoch noch zahlreiche Versuche zur Untersuchung der genauen Einflussfaktoren notwendig. Dies stellt das Forschungsgebiet zukünftiger Arbeiten dar.

## 7.6.2 Einsatz von Pumpen

Die Füllung der Nut bei der Galvanoformung ist ein stark stofftransportlimitierter Prozess und wird zusätzlich von Effekten durch inhomogene Stromverteilungen an Kanten und Ecken sowie dem, bei Nutschluss auftretenden, Faradayeffekt bestimmt. Da weder der Faradayeffekt noch die inhomogene Stromverteilung, bedingt durch die vorgegebene Nutgeometrie, eliminiert werden können, wurde mittels Durchpumpen des Elektrolyten durch die Nut versucht die Stofftransportlimitierung zu reduzieren. Dazu wurde an beiden Stirnseiten eines Badmodells mit Nut ein dünner Teflonschlauch in der Nut angebracht. An einem Ende wurde im Unterdruckverfahren mittels einer Dosierpumpe der im Bad befindliche Elektrolyt kontinuierlich durch die Nut gepumpt. Zur Untersuchung der Wandstärke in der Nut wurden drei Abscheidungen mittels Gleichstrom bei einer Stromdichte von  $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$  durchgeführt, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten (nach 3, 6 und 12 Tagen) beendet wurden. Abbildung 7.59 zeigt die Nutquerschnitte (oben) und den Nutschluss (unten) in der Draufsicht. Durch die Pumpenströmung bleibt die Nut längere Zeit offen und die Wülste an den beiden zusammenwachsenden Nutufern sind weniger stark ausgeprägt. Nach 3 Tagen wurde eine theoretische Schichtdicke von ca. 1,8 mm Nickel abgeschieden. In der Nut selbst beträgt die Wandstärke lediglich 300-500  $\mu\text{m}$ . Ohne das Durchpumpen wäre die Nut nach 3 Tagen bereits mehr geschlossen. Nach 6 Tagen (ca. 3,6 mm)

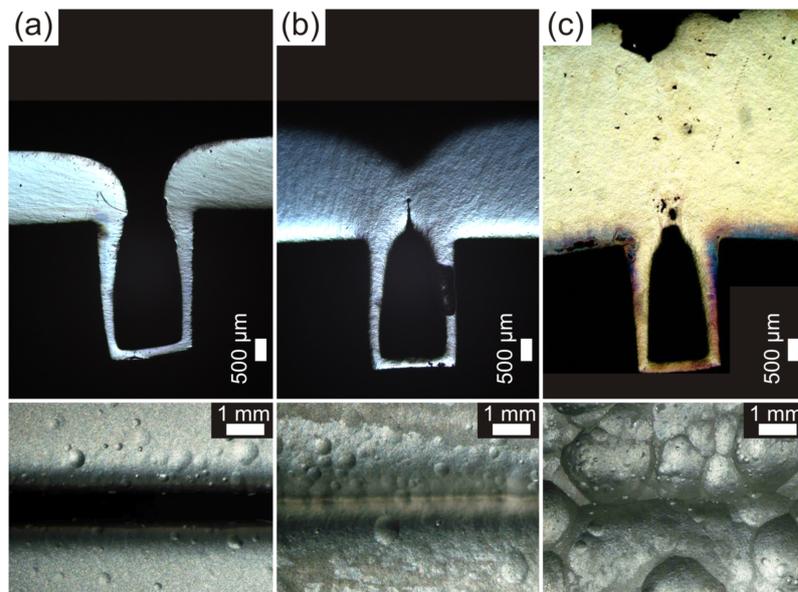


Abbildung 7.59: Nutfüllung für unterschiedliche Abscheidedauern unter Durchpumpen des Elektrolyten durch die Nut (Lichtmikroskopie): 3 Tage (a), 6 Tage (b), 12 Tage (c) (oben: Querschnitt, unten: Draufsicht)

hat sich die Nut geschlossen. Die Wandstärke in der Nut hat sich nicht mehr signifikant verändert. Ein Riss bleibt oberhalb der Nut bestehen. Nach 12 Tagen (ca. 7,2 mm) hat sich der Riss in der Nut geschlossen, die Wandstärke bleibt unverändert. Zusammenfassend wird durch die verstärkte Diffusion mittels des Durchpumpens des Elektrolyten durch die Nut sowohl eine etwas dickere Wandstärke als auch ein besserer Nutschluss gegenüber der konventionellen Abscheidung (vgl. Abb. 7.55) erzielt.

Am Nutgrund und in den ebenen Bereichen über der Nut wurden unterschiedliche Härtewerte mittels Nanoindentation bestimmt. In der Nut wurden um bis zu 20% höhere Werte als im Bulknickel erhalten [127]. Dieser Sachverhalt kann auf unterschiedliche Keimbildungs- und Wachstumsprozesse in der Nut und auf den Flächen links und rechts der Nut zurückgeführt werden. Auf den planaren Flächen findet eine instantane Keimbildung statt, d. h. die Keime bilden sich alle gleichzeitig und anschließend findet hauptsächlich nur noch Keimwachstum statt. Daraus resultiert das kolumnare Gefüge mit annähernd gleichen Korngrößen. In der Nut selbst existieren drei Flächen an denen es zur Keimbildung kommen kann, am Nutgrund und den Flanken. Hier tritt eine starke Stofftransportlimitierung auf, durch die es zu progressiver Keimbildung in der Nut kommt, d. h. das Wachstum ist keimbildungsdominiert, Keime bilden sich während der gesamten Abscheidung immer wieder neu, da es energetisch günstiger ist einen neuen Keim zu bilden als bis zu einer weit entfernten Wachstumskante zu diffundieren. Daraus resultiert eine feinkörnigere Gefügestruktur im Nutgrund als im Bulkmaterial über der Nut.

### 7.6.3 Nutverstärkung durch Fasermaterialien

In Kapitel 7.5 wurde die verstärkende Wirkung von eingalvanisierten Fasern herausgestellt. Da der schlechte Nutschluss eines der Hauptprobleme der Nut ist, wurde versucht, den über der Nut entstehenden Riss durch das Eingalvanisieren von Fasermaterialien zu stabilisieren. Industriellen Einsatz findet ein ähnliches Verfahren, bei dem die Nut durch das Eingalvanisieren eines Nickelnetzes als Brückenstruktur über der Nut verstärkt werden soll [69]. Dieses Verfahren besitzt die gleichen Nachteile, die beim Eingalvanisieren leitfähiger Fasern auftraten. Auf der Brückenstruktur selbst wächst Nickel auf, wodurch sich die Struktur schnell schließt und die Wandstärke in der Nut weiter reduziert wird. In dieser Arbeit wurde versucht die Nut mittels Glasfasern zu überbrücken und zu stabilisieren, d. h. eine Art Gradientenkomposit herzustellen, das nur an der Schwachstelle eine Verstärkung besitzt. Dazu wurde ein ausgedünntes GF-Gewebe (Interglas Typ 92140, jede 2. Faser entfernt, vgl. Tab. 7.8) ohne das Badmodell vorzugalvanisieren auf ein Badmodell mit Rechtecknut aufgespannt und mittels Gleichstrom ca. 5 mm Sulfamatnickel bei einer Stromdichte von 20 mA/cm<sup>2</sup> abgeschieden.

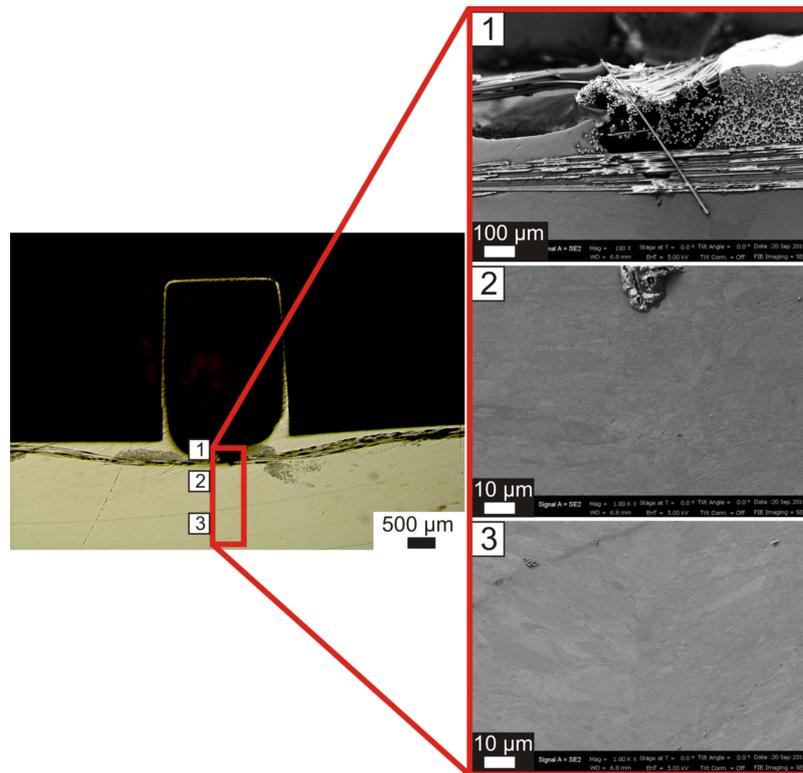


Abbildung 7.60: Nutschluss durch Faserverstärkung.<sup>20</sup>

Abbildung 7.60 zeigt licht- und elektronenmikroskopische Aufnahmen des Querschnittes. Durch die frühe Fasereinbringung wird die Wandstärke am Nutgrund weiter reduziert, so dass Wandstärken unter  $90\ \mu\text{m}$  resultieren. Der Fasereinbau zeigt dennoch einen sehr positiven Effekt, da die Faser nicht nur für eine Verstärkung der Nut durch Überbrückung sorgt, sondern sogar einen vollständigen Nutschluss bewirkt. Wie in Abbildung 7.60 zu sehen ist, kann weder unter dem Lichtmikroskop noch unter dem Elektronenmikroskop (vgl. Positionen [1] bis [3]) der für das Zusammenwachsen des linken und rechten Nutufers typische Riss ausgemacht werden (vgl. Abb. 1.5). Die Fasern werden wie zuvor gut an die Nickelmatrix angebunden. Um den Vorteil des vollständigen Nutschlusses ausnutzen zu können, muss die Wandstärke in der Nut verbessert werden. Zu diesem Zweck wurde die Wandstärke in Abhängigkeit der Verarbeitungsform der Faser und dem Zeitpunkt ihrer Einbringung in die Nickelmatrix untersucht. In Abbildung 7.61 sind die Querschnitte der GF-verstärkten Nuten dargestellt.

Mittels Geweben kann ein deutlich besserer Nutschluss als durch die Verwendung von eindimensionalen Faserrovings erzielt werden (vgl. Abb. 7.61 (a) und (c)). Der Grund dafür ist der bei Geweben über die Nutlänge verlaufende Faserstrang. Fehlt dieser, so wird auch unter Verwendung von Geweben kein oder nur ein unzureichender Nutschluss erzielt (vgl. Abb. 7.61 (e)). Bei zu später Einbringung des Fasergewebes in die Abscheidung (Abb. 7.61 (d)) wird der Nutschluss ebenfalls verhindert.

<sup>20</sup>Bilder zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell

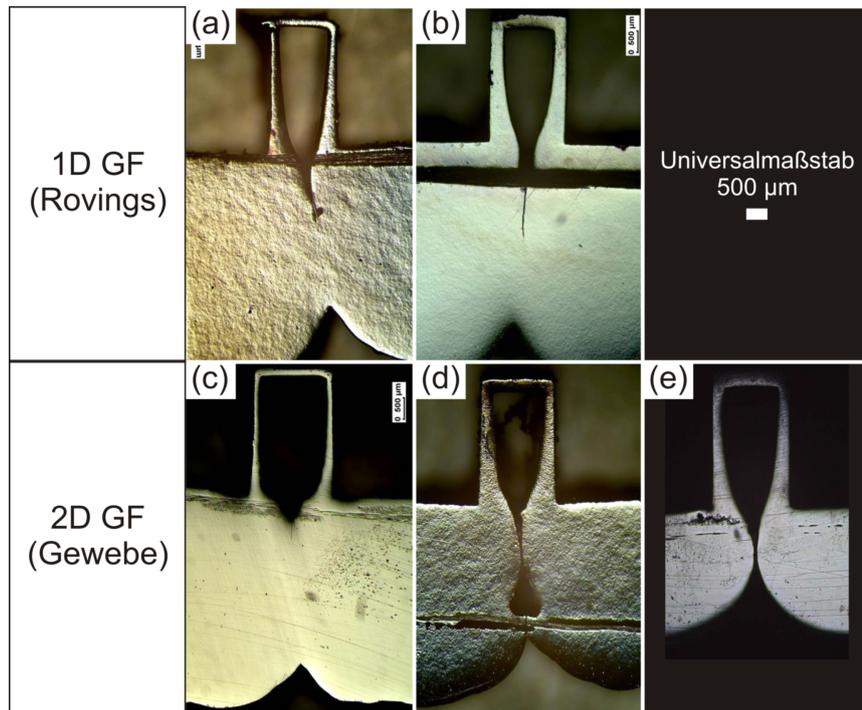


Abbildung 7.61: Nutfüllung und Nutschluss unter Verwendung einzelner Faserrövinge (oben) und unter Verwendung von Fasergeweben (unten) bei unterschiedlichen Einbringungszeiten: (a) und (c) Fasern direkt bei  $0 \mu\text{m}$  aufgelegt, (b) und (d) Fasern, die zu einem späteren Zeitpunkt (nach  $500 \mu\text{m}$  bzw.  $2,5 \text{ mm}$ ) eingalvanisiert wurden und Nut, bei der keine Faser direkt über der Nut lag (e).<sup>21</sup>

Aus Abbildung 7.59 und Abbildung 7.61 kann die folgende Schemaskizze für die unterschiedlichen Phasen der Nutfüllung der Rechtecknut ohne und mit Fasereinbau abgeleitet werden. In der ersten Phase bis zu einer Abscheidendicke im Flachstück über der Nut von ca.  $300 \mu\text{m}$  bildet sich eine annähernd konforme Abscheidung mit gleichmäßiger Schichtdicke aus. Bei einer Schichtdicke von ca.  $500 \mu\text{m}$  entstehen aufgrund der erhöhten Stromdichte an den beiden Nutufern Wülste, die die Nut zu überbrücken beginnen, so dass der Stofftransport in die Nut weiter verschlechtert wird und die Wandstärke in der Nut nicht mehr signifikant zunimmt (Phase 2). Ab einer Schichtdicke von ca.  $1,5 \text{ mm}$  stoßen in der 3. Phase die immer schneller wachsenden Wülste beider Nutufer zusammen und verschließen die Nut zumindest soweit, dass kein Schichtwachstum in der Nut mehr stattfindet. Gegenüber Phase 2 hat sich die Wandstärke auch nur marginal verbessert. Bei der Kollision der beiden Nutufer bildet sich der für die Nut typische Riss. Wird das Fasergewebe zum Ende der 1. Phase aufgelegt, hat die Nut fast ihre vollständige Wandstärke erreicht. Da sich die Wülste an den Nutufern noch nicht signifikant ausgebil-

<sup>21</sup>Bilder zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell

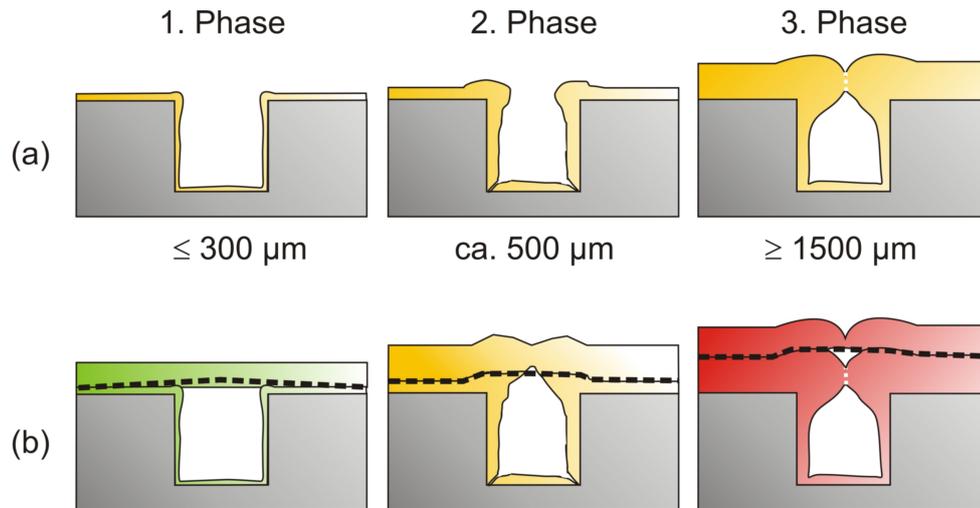


Abbildung 7.62: Schemaskizze der unterschiedlichen Phasen der Nutfüllung (a) und des Nutschlusses bei Fasereinbau (b).

det haben, kann durch den Fasereinbau ein vollständiger Nutschluss erfolgen. Wird das Gewebe erst während der 2. Phase zur Überbrückung der Nut aufgelegt, wird in der Nut eine etwas bessere Wandstärke erzielt. Durch die bereits stark ausgebildeten Wülste der beiden Nutufer, kann kein vollständiger Nutschluss mehr erzielt werden. Der Nutschluss ist allerdings noch erheblich besser als ohne die Faserverstärkung. Wird das Fasergewebe erst in der 3. Phase der Nutfüllung eingebracht, haben die Wülste der beiden Nutufer die Nut bereits verschlossen und der Riss hat sich bereits komplett ausgebildet. Der Fasereinbau führt lediglich über der Faser zu einem besseren Schluss des Spalts. Die Schwachstelle unter der Faser bleibt erhalten.

Um einen maximalen Effekt durch den Fasereinbau zu erzielen, muss ein Kompromiss zwischen der Wandstärke in der Nut und dem Nutschluss gefunden werden. Da die eigentliche Nut einer Galvanoform eher weniger belastet ist, sondern der Nutschluss die große Schwachstelle darstellt, ist der ideale Punkt zur Einbringung der Phase bei einer Schichtdicke von ca.  $300 \mu\text{m}$ . Zur Verbesserung der Wandstärke sind auch Zeitpunkte zwischen  $300$  und  $400 \mu\text{m}$  auch in Bezug auf den Nutschluss noch vorteilhaft. Es muss lediglich darauf geachtet werden, dass sich die Wülste an den beiden Nutufern noch nicht signifikant ausgebildet haben. Da desweiteren ein Faserbündel längs über der Nut für einen Nutschluss Voraussetzung ist, können durch die Verwendung von Vliesen weitere Verbesserungen erzielt werden. Im Falle der realen Nut mit den Radien ist ein Vorgalvanisieren von ca.  $500 \mu\text{m}$  als optimal anzusehen, da sich keine so ausgeprägten Wülste bilden und höhere Wandstärken in der Nut erhalten werden. Der Nutschluss stellt jedoch ein größeres Problem als bei der Rechtecknut dar. Weshalb die Verstärkung der Nut mittels Fasereinbau im Falle der realen Nut noch größere Vorteile als bei der Rechtecknut bringt. Abbildung 7.63 zeigt einen Vergleich des Nutschlusses mit und ohne Vlieseinbau bei einer realen Nut. Durch das Eingalvanisieren eines

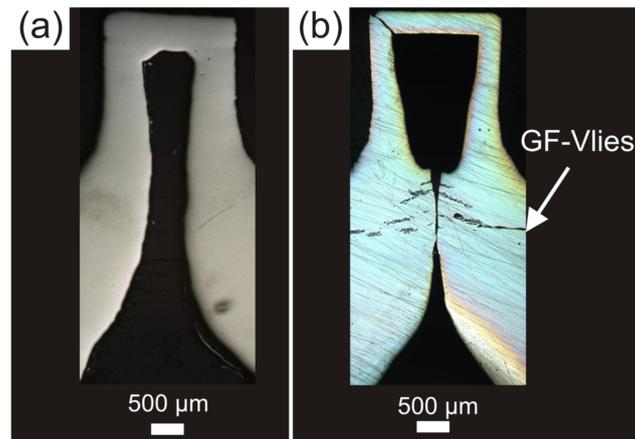


Abbildung 7.63: Nutfüllung und Nutschluss einer realen Nut mit Radien ohne (a) und mit Eingalvanisieren eines GF-Vlieses (b).

groben GF-Vlieses (vgl. Abb. 7.50) wird der Nutschluss entsprechend den Erwartungen erheblich verbessert. Die Nut kann fast vollständig geschlossen werden. Eine solche Nut ist weniger stark gegen ein Aufbiegen gefährdet als die unverstärkte Nut. Über das Einbringen eines zweiten Vlieses direkt nach dem das erste eingalvanisiert ist, könnte der Nutschluss weiter verbessert werden. Durch die Verbesserung des Nutschlusses wird die Wandstärke an der dünnsten Stelle in der Nut jedoch von  $590\ \mu\text{m}$  ohne GF-Vlies auf  $350\ \mu\text{m}$  mit GF-Vlies reduziert. Da die Nut selbst nach der ausführlichen Schadensanalyse (vgl. [127]) bei solchen Schichtdicken noch ausreichend stabil ist und der fehlende Nutschluss die Hauptursache im Schadensfall eines Galvanos ist, kann durch das Eingalvanisieren von GF-Vliesen in Nutbereichen eine deutliche Verbesserung der Lebensdauer von Galvanoformen erzielt werden.

In Abbildung 7.64 wurde das Konzept des Pumpens mit dem der Faserverstärkung kombiniert. Der Sulfamatelektrolyt wurde während der gesamten Abscheidung durch die Nut gepumpt. Nachdem eine theoretische Schichtdicke von ca.  $400\ \mu\text{m}$  Nickel abgeschieden wurde, erfolgte über der Nut die Platzierung des groben GF-Vlieses aus Tabelle 7.8. Da wegen des Durchpumpens des Elektrolyten der Abscheiderahmen nicht benutzt werden konnte, hatte sich das Vlies während der Abscheidung leicht verschoben bzw. über der Nut gehoben, was auch auf die Elektrolytströmung in der Nut zurückzuführen war. Dennoch konnte unter der Nut ein vollständiger mikroskopischer Nutschluss ohne Poren erzielt werden (vgl. Abb. 7.64 (b)) und gleichzeitig wurde eine ausreichende Wandstärke in der Nut durch das Durchpumpen des Elektrolyten gewährleistet. Wie bei Verwendung von Geweben tritt ebenfalls eine Kornfeinung des Gefüges auf (vgl. Abb. 7.64 (c) und (c)). Wo immer möglich sind für eine Verstärkung von Nickel und zur Gewährleistung eines Nutschlusses Faservliese zu favorisieren.

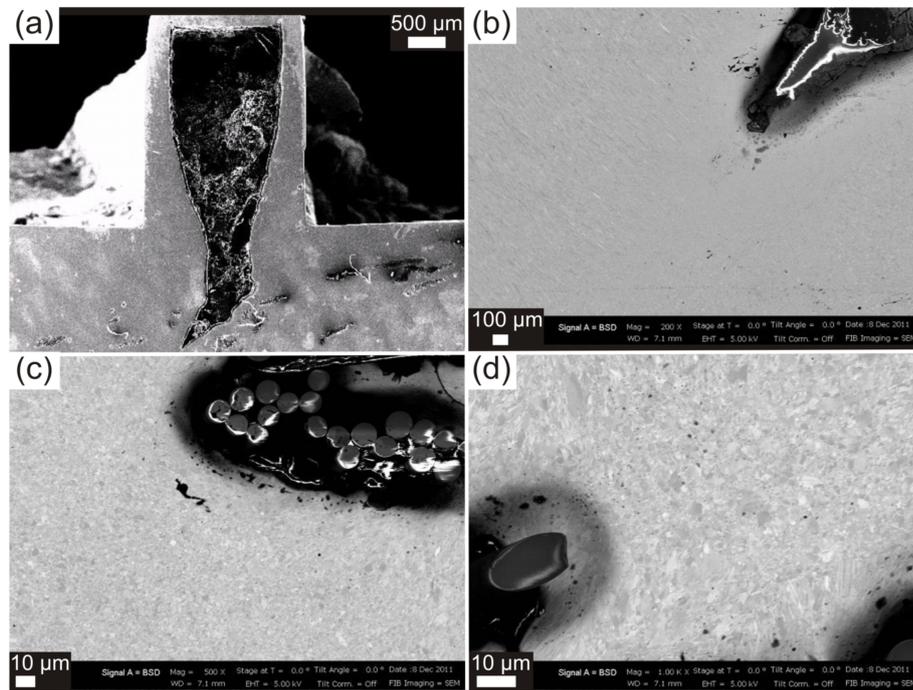


Abbildung 7.64: Nutfüllung und Gefügestruktur einer mittels Elektrolytdurchpumpen und GF-Vlies verstärkten Nut: Übersicht (a), Riss über der Nut (b), Kornfeinung des Gefüges in Fasernähe (c) und (d).<sup>22</sup>

## 7.7 Thermische Ausdehnung und Übertragung der Konzepte auf 3D-Teilgalvanos

Ziel war es neue Materialien mit höherer Belastbarkeit, insbesondere unter thermomechanischer Wechselbelastung zu entwickeln, die die Lebensdauer von galvanogeformten Slush-Werkzeugen wesentlich verlängern und den Energieaufwand abzusenken. Vorteilhaft dabei wäre ebenfalls ein niedriger thermischer Ausdehnungskoeffizient, der die Entstehung von Verzügen vermindert und die thermomechanische Belastung reduziert. Dazu wurden in dieser Arbeit einige vielversprechende Konzepte entwickelt:

<sup>22</sup>Bilder zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell

- NiMn-Legierung zur Verbesserung der thermomechanischen Belastbarkeit durch Steigerung der Festigkeit und Duktilität
- Faserverstärkung galvanogeformter Materialien
- Nutschluss durch Überbrückung mit Fasermaterialien und Elektrolytdurchpumpen

### 7.7.1 Einfluss auf thermischen Ausdehnungskoeffizienten

Die beiden ersten Konzepte wurden zunächst in Dilatometermessungen bezüglich ihrer Auswirkungen auf den linearen, thermischen Ausdehnungskoeffizienten untersucht. Nicht nur FeNi- sondern auch NiMn-Legierungen weisen einen Invareffekt auf [184]. Die Zusammensetzung, bei der der Invareffekt auftritt, liegt zwischen 78-90 Atomprozent Nickel und entspricht damit dem Zusammensetzungsbereich der Ni<sub>3</sub>Mn-Phase, bei deren Auftreten es zu Ordnungs-Unordnungs-Übergängen kommt [153]. Eine weitere Möglichkeit zur Reduktion des thermischen Ausdehnungskoeffizienten stellen die GF-verstärkten Komposite dar. Glasfasern besitzen einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Der beträgt damit nur 38% des Ausdehnungskoeffizienten von Nickel (vgl. Tab. 7.9).

Tabelle 7.9: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient ausgewählter Werkstoffe bei 25 °C.

(Für Fasern: Faserlängsrichtung/Quer zur Faser).

| Material          | $\alpha_{25} / 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ |
|-------------------|--|
| Aramidfaser       | -3,5/17                                |
| Kohlefaser        | -0,1/10                                |
| Invar, metallurg. | 1,8                                    |
| Invar, galvan.    | 3,6                                    |
| CFK               | 2-3                                    |
| Glasfaser         | 5,0                                    |
| Eisen             | 12,2                                   |
| Nickel            | 13,0                                   |
| GFK               | 11-16                                  |
| Mangan            | 21,7                                   |
| Epoxidharz        | 60-70                                  |

Für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Kompositen kann eine lineare Mischungstheorie angesetzt werden, wonach sich der Ausdehnungskoeffizient des Komposites aus den mit den Volumenanteilen gewichteten Ausdehnungskoeffizienten der Einzelmaterialien ergibt. So kann der Ausdehnungskoeffizient von CFG- und GFK-Kompositen bei ausreichendem Faseranteil erheblich gegenüber dem hohen Ausdehnungskoeffizienten des Epoxidharzes von ca.  $65 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  gesenkt werden. Bei dem geringen Faseranteil der Ni/GF-Komposite dürfte dieser Effekt jedoch vernachlässigbar sein. Bedingt durch die niedrigere Packungsdichte galvanisch hergestellter Materialien gegenüber schmelzmetallurgisch erzeugter Materialien, besitzt beispielsweise Galvano-Invar einen höheren Ausdehnungskoeffizienten als schmelzmetallurgisch erzeugtes Invar. Abbildung 7.65 zeigt den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Sulfamatnickel, Nanonickel (Watts-Elektrolyt), einem unidirektional, glasfaserverstärkten Sulfamatnickel und einer NiMn-Legierung sowie schematisch für einige ausgewählte Materialien.

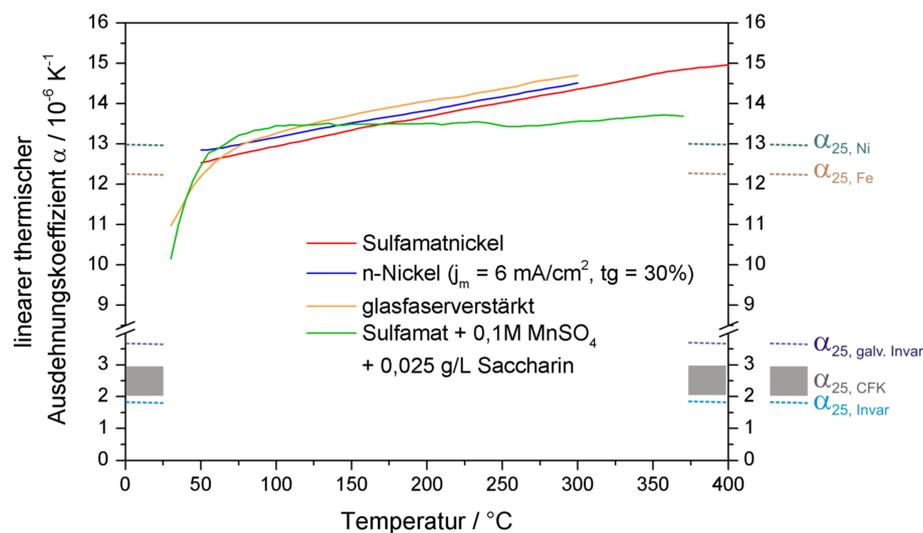


Abbildung 7.65: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient in Abhängigkeit der Temperatur.<sup>23</sup>

Für Sulfamatnickel und Nanonickel wurden ähnliche Verläufe in Abhängigkeit der Temperatur erhalten. Der thermische Ausdehnungskoeffizient steigt linear mit der Temperatur an. Bei 25 °C liegt er zwischen  $12,5$  und  $13,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  und entspricht damit dem Literaturwert. Für das glasfaserverstärkte Komposit wird bei 25 °C trotz des niedrigen Faseranteils eine Reduktion des Ausdehnungskoeffizienten um  $2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  erzielt. Mit zunehmender Temperatur nähert sich das Verhalten immer mehr dem der reinen Nickelabscheidungen an. Bei 50 °C gibt es bezüglich der thermischen Ausdehnung bereits keine positiven Effekte mehr durch die Glasfaserverstärkung. Durch den Fasereinbau und die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten

<sup>23</sup>Werte zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. M. Prell

der Glasfaser und Nickel, kann bei guter Haftung der Nickelmatrix an der Faser bzw. durch die Erzeugung thermischer Spannungen der Ausdehnungskoeffizient reduziert werden. Mit steigender Temperatur steigt die Beweglichkeit im Metallgitter der Matrix, wodurch die Faser einfach umlaufen wird und der thermische Ausdehnungskoeffizient unabhängig von der eingebauten Faser wird. Die Ergebnisse zeigen, dass bei einer Steigerung des Faseranteils eine Reduktion des thermischen Ausdehnungskoeffizienten auch für höhere Anwendungstemperaturen erzielt werden kann.

Mangan besitzt bei 25 °C einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $\alpha_{25, Mn} = 21,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [105]. Für eine NiMn-Legierung sollte der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_{25}$  ohne das Vorhandensein zusätzlicher Effekte zwischen  $13,0$  und  $21,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  liegen. Tatsächlich liegt er mit  $10,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  noch unter dem des reinen Nickels, was auf einen geringfügig vorhandenen Invareffekt zurückzuführen ist. Bei Temperaturzunahme steigt er zunächst rasch bis zu einer Temperatur von ca. 90 °C an und liegt mit  $13,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  über dem von reinem Nickel. Da der Ausdehnungskoeffizient der NiMn-Legierung dann über den kompletten Temperaturbereich bis 375 °C konstant bleibt und der von reinem Nickel linear ansteigt, besitzt die NiMn-Legierung ab einer Temperatur von 150 °C, den niedrigsten thermischen Ausdehnungskoeffizienten der untersuchten Materialien. So ergeben sich bei der Einsatztemperatur der Galvanoformen von 250 °C um ca.  $1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  niedrigere Ausdehnungen. Ebenso vermindert sich durch den konstanten Ausdehnungskoeffizienten die thermomechanische Wechselbelastung während der Aufheiz- und Abkühlprozesse auf die Galvanoform, wodurch längere Lebensdauern der Galvanoform sichergestellt werden können. Während der Dilatometermessung tritt die gleich Gefügeveränderung wie bei der Auslagerung ein. Das bimodale Gefüge und die Ausscheidung von MnS stabilisiert nicht nur das Gefüge gegen Kornwachstum, sondern auch gegen thermische Ausdehnung. Die hergestellte NiMn-Legierung zeigt aufgrund des geringen Manganinbaus zwar keinen Invareffekt wirkt sich durch die bimodale Gefügestruktur mit manganreichen und manganarmen Phasen dennoch vorteilhaft auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten aus.

## 7.7.2 Upscaling der entwickelten Konzepte

Die entwickelten Konzepte wurden bisher nur an planaren Platten getestet. Bei der Galvanoformung von Instrumententafelgalvanos treten dagegen sehr komplexe dreidimensionale Geometrien auf, weshalb an dreidimensionalen Teilgalvanos der Schwachstellen eines Instrumententafelgalvanos die Konzepte auf ihre Praxistauglichkeit getestet werden müssen. Die folgenden Abscheidungen wurden alle mittels Gleichstrom bei einer Stromdichte von  $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$  durchgeführt.

Bei der Abscheidung von NiMn-Legierungen treten hohe innere Spannungen

auf, die sich v. a. bei komplexen Geometrien schädlich auf die Abscheidung auswirken können. Durch Zusatz von 0,025 g/L Saccharin konnten im planaren Fall die Spannungen auf das Niveau des konventionellen Sulfamatelektrolyten reduziert werden. Bei einem Upscaling auf dreidimensionale Strukturen können gegenüber den 4,5 L großen Laborbädern und den planaren Geometrien zusätzliche Störfaktoren, die das Abscheideergebnis beeinflussen, auftreten. Um den Einfluss solcher Faktoren auf das Abscheideergebnis zu untersuchen, wurde die NiMn-Abscheidung im 35 L-Pilotmaßstab (vgl. Abb. 5.2) auf einem realen Teilgalvano durchgeführt. Wie Abbildung 7.66 zeigt, konnte durch Kontrolle des Saccharingehalts ein verzugsfreier Teilgalvano mit Nut ohne das Auftreten starker Knospung hergestellt werden. Im Pilotmaßstab liegen ähnliche Bedingungen wie bei der realen, industriellen Galvanoformung vor. Es konnte gezeigt werden, dass das Konzept der NiMn-Galvanoformung ohne Einschränkungen erfolgreich in den industriellen Maßstab übertragen werden kann.

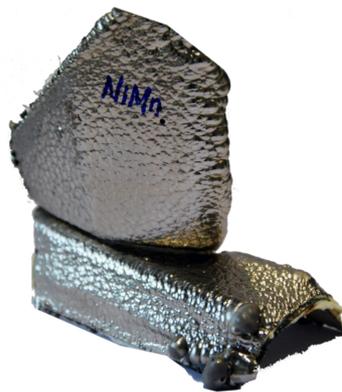


Abbildung 7.66: Teilgalvano aus der NiMn-Legierung.

Auch die beiden Konzepte der Materialverstärkung und der Überbrückung der Nut mit Hilfe von Glasfasern wurden an der realen Teilgalvano mit Nut untersucht. Es wurden drei unterschiedliche Abscheidungen durchgeführt. Als Referenz für die Nutauffüllung diente eine Abscheidung aus dem konventionellen Sulfamatelektrolyten ohne Fasern (N). Bei der zweiten Abscheidung (NF) wurde zunächst eine ca. 300  $\mu\text{m}$  dicke Nickelschicht abgeschieden. Anschließend wurde das in Abbildung 7.67 (a) gezeigte GF-Vlies mit einer 20 mm breiten Überlappung ober- und unterhalb der Nut mit Hilfe von Permanentmagneten fixiert (vgl. Abb. 7.67 (b)). Die Magnete wurden bevor sie ins Bad eingetaucht wurden mit einer dünnen Silikonschicht elektrisch isoliert und gegen Korrosion im Elektrolyten geschützt. Sobald das Vlies in der Nickelschicht angewachsen war, wurden die Magnete entfernt und die Abscheidung bis zur gewünschten Enddicke fortgesetzt. Um den Nutschluss und die Nutfüllung zu verbessern wurde eine dritte Abscheidung (NFS) in der Art durchgeführt, dass zunächst eine ca. 300  $\mu\text{m}$  dicke Nickelschicht abgeschieden wurde. Dann wurde die Nut mit einem ca. 3 mm breiten Strei-

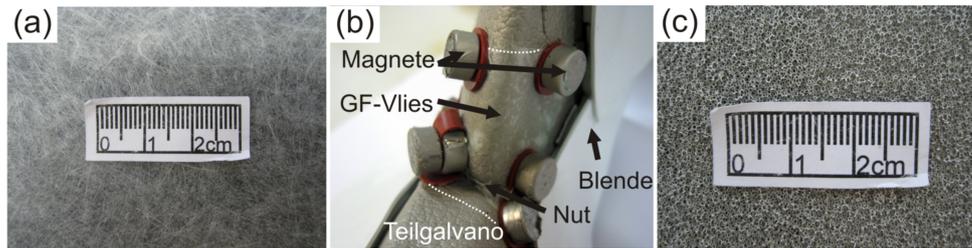


Abbildung 7.67: Verwendetes GF-Vlies (a), Fixierung des Vlies auf dem Teilgalvano (b), verwendeter Nickelschaum (c).

fen, des in Abbildung 7.67 (c) gezeigten Nickelschaums gefüllt und anschließend das GF-Vlies analog zur zweiten Abscheidung (NF) angebracht. Die drei erhaltenen Teilgalvanos sind in Abbildung 7.68 (a) zu sehen. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Positionen der Schnitte in Abbildung 7.68, wobei die Schnitte (4) und (5) gegenüber von (2) bzw. (1) lagen. Entlang dieser Schnitte wurden lichtmikroskopische Aufnahmen zur Bestimmung der

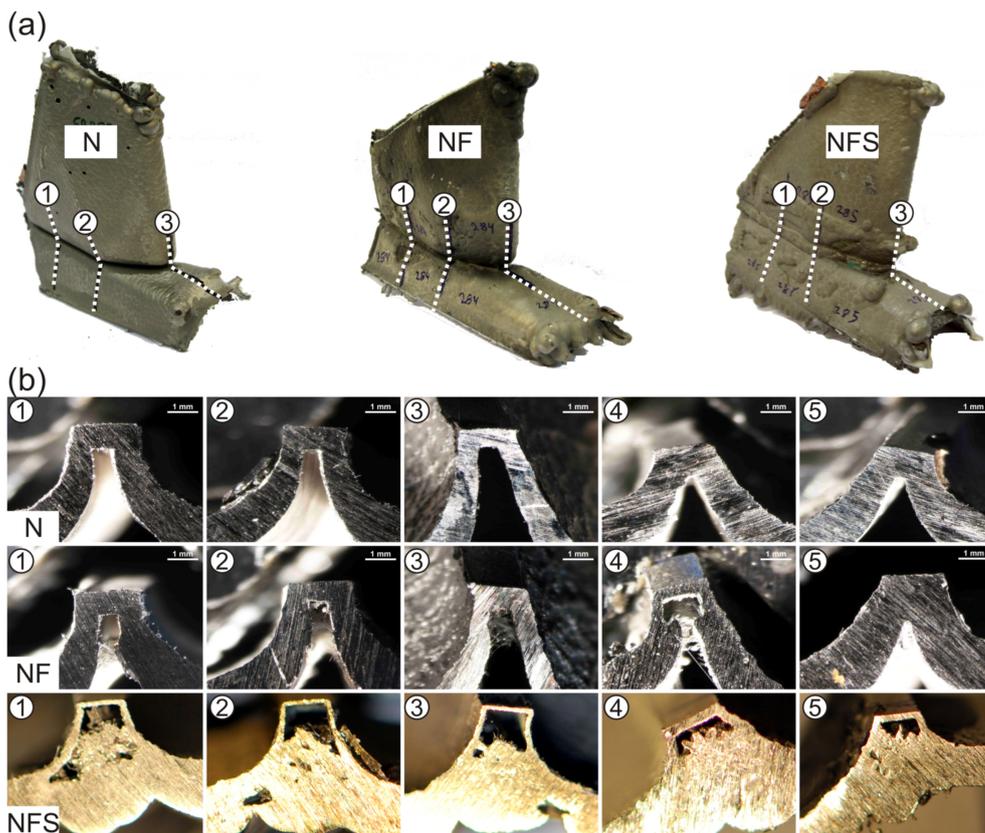


Abbildung 7.68: Teilgalvanos für unterschiedliche Nutverstärkungskonzepte (a). N: Referenz/Sulfamatnickel, NF: mit GF-Gewebe, NFS: mit GF-Gewebe und Ni-Schaum. Querschnitte der Nut (b) entlang der Schnittlinien aus (a). Die Schnitte (4) und (5) liegen gegenüber von (2) und (1).

Nutfüllung und des Nutschlusses aufgenommen (vgl. Abb. 7.68 (b)). Für den reinen Nickelgalvano zeigt sich an allen fünf Schnitten eine weit geöffnete Nut. Die Wandstärke am Nutgrund ist gegenüber den Rändern um bis zu 50% reduziert. Bei Einbringen des reinen GF-Vlieses wird an den Querschnitten (1), (2) und (4) eine geringere Nutöffnung erhalten. Die Nut bleibt aber bei allen fünf Querschnitten weiterhin offen. Durch den großen Öffnungswinkel der Nut ist eine einfache Überbrückung wie bei der bisher betrachteten Standardnutgeometrie einer Rechtecknut nicht mehr ohne weiteres möglich. Bei dem mit Nickelschaum und GF-Vlies abgeschiedenen Teilgalvano zeigen sich an der äußeren Oberfläche einige Wölbungen und Rauigkeiten, die auf die Magnetfixierung und das Einwachsen des GF-Vlieses zurückzuführen sind. Diese stellen keine Beeinträchtigungen für die mechanischen Eigenschaften dar. Die Nut ist in allen fünf Schnitten komplett geschlossen. Die Wandstärke am Nutgrund ist jedoch geringer als bei den vorherigen Teilgalvanos. Durch eine bessere Verkeilung des Nickelschaums in der Nut sollte eine annähernd vollständig geschlossene Nutfüllung bzw. -stabilisierung erreicht werden. Da die Schwachstelle der Nut weniger die geringe Wandstärke als vielmehr der mangelnde Nutschluss ist, bringt Konzept 3, die Kombination der Verstärkung der Nut durch einen Metallschaum und gleichzeitigen Nutschluss durch Metallschaum und GF-Vlies, eine enorme Verbesserung gegenüber der konventionellen Galvanoformung. Der Metallschaum stabilisiert dabei nicht nur den Hohlraum der Nut, sondern dient gleichzeitig als Auflage für das GF-Vlies, so dass das Vlies auch direkt über der Nut an dem leitfähigen Nickelschaum in die wachsende Nickelmatrix eingebaut werden kann und der Nutschluss nicht erst durch Zusammenwachsen vom rechten und linken Nutufer über das GF-Vlies erfolgen muss.

Die Ergebnisse zeigen, dass alle drei an planaren Platten entwickelten Konzepte zur Steigerung der Lebensdauer von Galvanoformen auch auf komplexen, dreidimensionalen Geometrien im Pilotmaßstab anwendbar sind und erhebliche Verbesserungen gegenüber der konventionellen Galvanoformung erzielt werden.

## **7.8 Diskussion der Entwicklung neuer, verbesserter Materialien**

Die beim Slush-Prozess auftretenden thermomechanischen Wechselbelastungen, rein mechanischen Belastungen und chemische Korrosion wirken sich sehr negativ auf die Lebensdauer der Galvanoformen aus. Dieses Kapitel beschäftigte sich mit der Entwicklung neuer Materialien für galvanogeformte Slush-Werkzeuge mit höherer Lebensdauer und geringerem Energieaufwand.

Dazu wurde das Materialverhalten bei Veränderung der Abscheideparameter, Gebrauch organischer und anorganischer Additive sowie unter dem Einfluss von Magneten und dem Einbau von Fasermaterialien untersucht. An dieser Stelle werden alle neuen Konzepte zur Verstärkung von Nickel, und im Speziellen von Abscheidungen in Nutbereichen, sowie die neuen Erkenntnisse nochmals kurz zusammengefasst:

- Ausgangspunkt für die Optimierung der mechanischen Eigenschaften waren ein additivfreier Watts-Elektrolyt sowie zwei kommerzielle Sulfamatelektrolyte. In röntgenographischen Untersuchungen zeigten Nickelabscheidungen aus den Sulfamatelektrolyten eine (220)-Vorzugsorientierung, die sich in einer kolumnaren Gefügestruktur (vgl. Abb. 1.2) widerspiegelt. Bei Verwendung des Watts-Elektrolyten fehlt diese Orientierung vollständig, ansonsten stellt sich keine Vorzugsorientierung ein. Der additivfreie Watts-Elektrolyt ist für die Galvanoformung nicht geeignet. Er wies so große innere Spannungen auf, dass die Proben vollständig aufrissen und teilweise vom Badmodell delaminierten. Ursächlich dafür ist der hohe Chloridgehalt des Elektrolyten. Ein ausführliches Parameterscreening bezüglich Stromdichte, Tastgrad und Pulse Reverse Plating am Sulfamatelektrolyten ergab keine Verbesserungen bezüglich Härte und Zugfestigkeit. Bereits bei Verwendung zu hoher Stromdichten oder niedriger Tastgrade kam es schnell zur Knospenbildung und schlechten Oberflächenbeschaffenheiten. Die Parameterunabhängigkeit ist auf eine sehr große Streufähigkeit des Elektrolyten zurückzuführen. Der Sulfamatelektrolyt wurde speziell dazu entwickelt, um beim Einsatz in der Galvanoformung von dreidimensionalen Bauteilen sowohl in Hoch- als auch in Niedrigstrombereichen annähernd gleiche Materialeigenschaften zu erzielen. Im Falle des Watts-Elektrolyten konnte gezeigt werden, dass die in Beschichtungsversuchen erzielten guten Ergebnisse (vgl. Kap. 1.4) nicht einfach auf die Galvanoformung übertragen werden können. Ursächlich hierfür sind die geringen anwendbaren Stromdichten und komplexen, dreidimensionalen Geometrien, die inhomogene Stromdichteverteilungen bewirken.
- Eine Untersuchung des Einflusses der organischen Additive Saccharin, Naphthalintrisulfonsäure (NTS) und Butindiol auf Abscheidungen aus dem Elektrolyten Sulfamat 1 zeigte, dass sich Butindiol nur auf die Textur nicht aber auf die Kristallitgröße auswirkt. Saccharin und NTS tragen bereits in geringen Konzentrationen zu einer Kornfeinung des Gefüges bei. Eine tatsächliche Härtesteigerung der Deposite war nur im Falle von Saccharin zu beobachten und war mit der Ausbildung einer homogenen Gefügestruktur verbunden. Sowohl Saccharin als auch NTS wirken durch die Erzeugung von Druckspannungen als Spannungsverminderer. Dabei werden durch gleiche Mengen Saccharin größere Druckspannungen als mit NTS erzeugt. Dies ist auf die größeren ste-

rischen Ausmaße von NTS zurückzuführen. Zur Bedeckung der Elektrode werden weniger NTS- als Saccharinmoleküle benötigt. Bei einer Abscheidung werden daher mehr Saccharin- als NTS-Moleküle mit eingebaut. Bei beiden Additiven stellt sich bei sukzessiver Zugabe ein konstantes Spannungsniveau ein, was durch den adsorptionskontrollierten Wirkmechanismus der Additive auf der Kathodenoberfläche zurückzuführen ist. Die Zugabe von Saccharin bewirkt bereits in geringen Mengen von weniger als 0,5 g/L eine signifikante Kornfeinung. Höhere Saccharinkonzentrationen bewirken keinen weiteren Effekt, da bereits mit 0,5 g/L der Bedeckungsgrad der Kathode gegen 1 geht. Es wird eine Verdopplung bis Verdreifachung der Härten und Festigkeiten gegenüber reinem Sulfamatnickel erzielt, wobei in den Abscheidungen ein Schwefelanteil von bis zu 0,09% erzielt wird. Während dieser Einbau zu den erwähnten Vorteilen im Ausgangszustand führt, wirkt er sich katastrophal auf die Duktilität nach einer Wärmebehandlung aus. Durch Festkörperdiffusion segregiert der Schwefel auf den Korngrenzen und führt zu einer verminderten Kohäsion der einzelnen Körner. Makroskopisch äußert sich dies in einer starken Versprödung. Für HT-Anwendungen wie dem Slush-Verfahren können solche mit organischen Additiven hergestellte Materialien nicht eingesetzt werden.

- Ein Screening nach anorganischen Kornverfeinerern ergab, dass Zusätze aus Cobalt, Mangan und Selen selbst in Gleichstromabscheidungen eine Verdopplung der Vickershärte gegenüber dem additivfreien Elektrolyten Sulfamat 1 bewirkten. Durch Calcium konnte ebenfalls eine Härtesteigerung erzielt werden. Durch die ausgeprägte Legierungsbildung wird Cobalt in größeren Mengen verbraucht, wodurch es sich nicht mehr um ein Additiv handelt. Die kornfeinende Wirkung von Selensalzen liefert bereits in zehnfach geringeren Konzentrationen (0,012 M) vergleichbare Härten wie Zusätze aus Mangan und Cobalt. Aufgrund seiner chemischen Ähnlichkeit zu Schwefel wird ein ähnlicher Wirkmechanismus wie bei Saccharin vermutet. Durch den wesentlich größeren metallischen Charakter und die größere Affinität von Selen zu Nickel ist eine Segregation bei Auslagerung auf den Korngrenzen ausgeschlossen. Die große Giftigkeit von Selensalzen schließt jedoch eine großtechnische Anwendung in der Galvanoindustrie aus. Calciumzusätze bewirken eine geringere Härtesteigerung und führen nach Auslagerung zu einem Anstieg der Duktilität ohne stark an Härte und Festigkeit zu verlieren. Sie tragen zu einer Verbesserung der HT-Beständigkeit bei. Die Wirkung zeigt sich auch in Kombination mit Manganzusätzen. Mangan erzeugt nicht nur eine Kornfeinung, sondern auch eine Stabilisierung der Gefügestruktur unter Auslagerung. Die mit Mangan auftretenden höheren Zugspannungen können bereits durch Zusatz von nur 0,025 g/L Saccharin kompensiert werden, ohne dass bei Auslagerung eine Versprödung eintritt. Durch die hohe Affinität von Mangan zu Schwefel, bindet es den Schwefel in Form von MnS und verhindert die Segre-

gation von Schwefel auf den Korngrenzen. Nach Auslagerung konnte nicht nur eine Stabilisierung, sondern eine weitere Härte-, Festigkeits- und gleichzeitig Duktilitätssteigerung beobachtet werden. Diese ist auf eine selbstorganisierte, bimodale Gefügestruktur in Form von Kreisen und Spiralen nach der Auslagerung zurückzuführen. Dabei entstehen manganreiche und manganarme Phasen. Die Härtesteigerung beruht auf der Bildung der feinkörnigen manganreichen Phasen, die Duktilitätssteigerung auf den dazwischen befindlichen manganarmen Phasen mit grobkörniger Gefügestruktur. Dieser Selbstorganisationseffekt ist auf die Kombination ausreichender Mengen an Saccharin und Mangan zurückzuführen. In den Depositen liegt ein Verhältnis von 3,85:1 für Mangan zu Schwefel vor. In Dilatometermessungen konnte weiter eine Stabilisierung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten nachgewiesen werden. Es konnten millimeterdicke Schichten mit homogenen Eigenschaften hergestellt werden. Desweiteren wurde das Konzept erfolgreich auf einen realen, dreidimensionalen Teilgalvano mit Nutgeometrie übertragen, ohne dass es zu Verzügen nach der Entformung vom Badmodell kam.

- Neben organischen und anorganischen Additiven zur Festigkeitssteigerung wurden endlosfaserverstärkte Komposite hergestellt. Nichtleitfähige Fasermaterialien wie Glas- und Aramidfasern können fast problemlos mit eingalvanisiert werden. Leitfähige Fasern werden bereits an der Oberfläche mit Nickel beschichtet, bevor sie richtig in die unter den Fasern befindliche Nickelmatrix eingalvanisiert wurden. Es kann keine feste Anbindung der Fasermaterialien gewährleistet werden wodurch es zu Delaminationseffekten kommt. Bei elektrisch nichtleitfähigen Fasern muss darauf geachtet werden, dass die Faserovings und -garne nur maximal 2 mm dick und verwendete Vliese nicht zu dicht sind, da sonst zwischen den Fasern Poren auftreten und über den Fasermaterialien die Nickelschicht aufgrund der abschirmenden Wirkung zu dichter Fasern nicht mehr zusammenwächst. Durch den Fasereinbau tritt über den Fasern aufgrund heterogener Keimbildung Kornfeinung auf. Faserverstärkte Komposite wirken daher nicht nur durch die Faserverstärkung, sondern auch durch die Kornfeinung an den Fasern. Die aramidfaserverstärkten Komposite besitzen höhere Festigkeiten und allgemein wirken die eingebauten Fasern als Rissstopper.
- Es wurden drei Konzepte zur Stärkung der Hauptschwachstelle, der Nut, entwickelt. Die Nutfüllung konnte durch den Einsatz von Permanentmagneten unter Erzeugung starker Streufelder hinter der Nut verbessert werden. Ursächlich dafür ist die magnetische Feldgradientkraft, durch die Mehr Nickelionen an Positionen mit einem starken Feldgradienten konzentriert werden. Das Durchpumpen von Elektrolyt durch die Nut und der damit verbundene verbesserte Stofftransport während der Abscheidung, tragen ebenfalls zu einer verbesserten Nutfüllung bei.

Gleichzeitig wird der Nutschluss verbessert. Als drittes Konzept wurde die zuvor beschriebene Faserverstärkung auch auf die Nut angewandt. Durch den Fasereinbau konnte beim Eingalvanisieren der Fasern nach Vorgalvanisieren von maximal 300  $\mu\text{m}$  Nickel, d. h. bevor es zur Ausbildung der Wülste an den Nutkanten kommt, ein vollständiger sowohl makroskopischer als auch mikroskopischer Nutschluss herbeigeführt werden, was v. a. bei der realen Nut wünschenswert ist. Der Nutschluss ist auf ein horizontal fortschreitendes Zuwachsen über der Faser und die dabei auftretende heterogene Keimbildung an der Faser mit Kornfeinung zurückzuführen. Durch zweidimensionale Verarbeitungsformen der Fasern, wie Gewebe und Vliese wurden die besten Ergebnisse erzielt. Bei zu früher Fasereinbringung reduziert sich die Wandstärke der Nut erheblich. Die Kombination aller drei Konzepte stellt eine deutliche Verbesserung bezüglich der Schwachstelle Nut dar. Pumpen sorgt für konformere Abscheidung und verhindert zunächst den Nutschluss, so dass dickere Wandstärken in der Nut erreicht werden. Durch GF-Vliese wird der notwendige Nutschluss erzielt. Die Konzeptkombination konnte erfolgreich auf einen realen, dreidimensionalen Teilgalvano mit Nutgeometrie übertragen werden.

In diesem Kapitel wurden mit der Abscheidung von NiMn-Legierungen, der Faserverstärkung auch in Kombination mit Magneten und dem Durchpumpen des Elektrolyten durch die Nut vier großtechnisch einsetzbare Konzepte entwickelt, die zu einer höheren Lebensdauer von Galvanoformen beitragen. Durch die Festigkeitssteigerung und die Verstärkung der Formen, können diese dünner hergestellt werden, wodurch sowohl Energie bei der Herstellung der Form als auch beim späteren Aufheizen und Abkühlen während des Slush-Prozesses eingespart wird.



# 8

---

## Materialien für galvanogeformte Werkzeugschalen mit angepasstem Wärmeausdehnungskoeffizienten

---

Das Ziel ist einen galvanischen Prozess zur Herstellung von Invar ( $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ ) mit Schichtdicken von mindestens 3 mm zu entwickeln, um Galvanoformen mit einem an CFK-Bauteile angepassten Ausdehnungskoeffizienten herzustellen. Dies ist zur Herstellung von CFK-Bauteilen mit höchsten Anforderungen an die Endmaßhaltigkeit relevant. Bei der während der Aushärtung des Bauteils im Autoklaven auftretenden thermischen Belastung, muss die Verzugsfreiheit der Bauteile sichergestellt werden. Dies kann nur durch Materialien mit einem an CFK angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten gewährleistet werden. Für die ordnungsgemäße Durchführung des Handlaminierverfahrens zur Herstellung von CFK-Bauteilen wird desweiteren die Vakuumdichtigkeit der Laminiervorrichtungen gefordert. Das galvanisch erzeugte Invar soll mit Nickel bzw. Stahl vergleichbare Härtewerte besitzen und mechanisch bearbeitbar sein, da Nachbehandlungen wie Fräsen, Schleifen und Polieren meist notwendig sind. Zudem muss der Galvano eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Aus ökonomischen Gründen muss das Verfahren so gestaltet werden, dass sich die Herstellungszeit einer Inveralvanoform nicht gegenüber der eines Sulfamatnickelgalvanos verlängert.

## 8.1 Galvanoformen von nano-Invar

Das Vorhaben, Galvanoformen für Laminiervorrichtungen aus Invar mit mindestens 3 mm Schichtdicke herzustellen, birgt ein großes Risiko. Nach dem bisherigen Stand der Technik (vgl. Kapitel 1.4) konnten maximal 1,3 mm dicke Schichten aus Invar auf galvanischem Weg hergestellt werden. Die Ursache dafür ist zum einen die Abscheideanomalie des Eisens bei der Abscheidung von FeNi-Legierungen (vgl. Kapitel 4.4), die eine genaue Einstellung der Legierungszusammensetzung erschwert sowie die Sicherstellung der Badstabilität, Verhinderung der Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  und Reduktion der Versprödungsneigung der Schichten. Das Legierungssystem Fe/Ni ist stark durch Stofftransportprozesse beeinflusst. Bei komplexen Geometrien wie bei der Galvanoformung ändern sich die Stofftransportbedingungen und Stromdichten sowohl über die Zeit als auch über die lateralen Dimensionen. Angesichts der Tatsache, dass der Invareffekt nur in einem sehr engen Konzentrationsbereich von 63-68 at-% Eisen auftritt, ist der Stofftransport entscheidend für die Galvanoformung von Invar.

Für die Herstellung von FeNi-Legierungen wurde prinzipiell der gleiche Aufbau und die gleichen Geräte wie für die Nickelgalvanoformung verwendet (vgl. Kap. 5). Bei Abscheidungen mit getrennten Stromkreisen für Eisen und Nickel wurde zusätzlich die im jeweiligen Stromkreis geflossene Ladung mit Hilfe der Amperestundenzähler kontrolliert. Im Laufe der Untersuchungen wurden Modifikationen am experimentellen Aufbau vorgenommen, die an der entsprechenden Stelle erst eingeführt werden, weil sich diese Modifikationen erst im Zuge der durchgeführten Versuche als notwendig herausstellten.

### 8.1.1 Kleinversuche mit Elektrolytscreening

Die Elektrolytstabilität stellt ein wesentliches Problem bei der Abscheidung von Eisen-Nickel- und speziell Invarlegierungen dar. Gerade zu Beginn der Untersuchungen muss der Elektrolyt sehr oft erneuert und substituiert werden. Aus diesen Grund wurden die ersten Versuche nicht in den 4,5 L Elektrolyt fassenden Laborbädern (vgl. Abb. 5.1), sondern in thermostatisierten, doppelwandigen Rundzellen mit einem Volumen von 400 ml durchgeführt. Als Opferanode diente ein Korb aus Titanstreckmetall ( $50 \times 50 \times 10 \text{ mm}^3$ ) gefüllt mit einer 1:1 Mischung aus Nickel- und Eisenstücken. Die Kathoden bestanden aus 1 mm dicken Kupferblechen ( $25 \times 25 \text{ mm}^2$ ). Zunächst wurden die beiden sulfamatbasierten Elektrolyte in Tabelle 8.1 untersucht.

Da  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen zum Ausfallen von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und zu starken inneren Spannungen in den Abscheidungen führen, wurden die Elektrolyte nach dem An-

Tabelle 8.1: Zusammensetzung der Elektrolyte FeNi1 und FeNi2.

| Elektrolyt | Bestandteil   | Gehalt / mol·L <sup>-1</sup> |
|------------|---|------------------------------|
| FeNi1      | Ni(SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>               | 1,88                         |
|            | FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O                            | 0,625                        |
|            | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                  | 0,5                          |
|            | L-Ascorbinsäure (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> ) | 0,05                         |
|            | Na-Saccharin  | 0,011                        |
| FeNi2      | Ni(SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>               | 1,29                         |
|            | FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O                            | 0,43                         |
|            | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                  | 0,5                          |
|            | L-Ascorbinsäure (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> ) | 0,086                        |
|            | Na-Saccharin  | 0,011                        |

setzen nochmals eine Stunde bei 50 °C mit einem 100 x 100 mm<sup>2</sup> großen Stück Stahlwolle gerührt. Durch die dabei stattfindende Komproportionierung des elementaren Eisens der Stahlwolle und des sich über Oxidation gebildeten Fe<sup>3+</sup> entsteht wieder das für die Abscheidung erwünschte Fe<sup>2+</sup>. Der Elektrolyt wurde klar und erhielt eine gelbgrüne Färbung. Aus Elektrolyt FeNi1 wurde eine Abscheidung mittels PED-Verfahren bei einer mittleren Stromdichte von 20 mA/cm<sup>2</sup> und einem Tastgrad von 50% durchgeführt. Aufgrund starker innerer Zugspannungen war die Schicht mit einer theoretischen Schichtdicke von 1 mm vollständig aufgeplatzt (vgl. Abb. 8.1 (a)) und der Elektrolyt verfärbte sich mit der Zeit braun. Erst durch Zentrifugation konnte die Verfärbung des Elektrolyten auf die Bildung von kolloidalem Fe(OH)<sub>3</sub> zurückgeführt werden. Der Elektrolyt FeNi2 erwies in Experimenten eine bessere Elektrolytstabilität. Zur Reduktion der inneren Spannungen wurde eine ca. 1 mm dicke Probe bei verminderter Stromdichte (10 mA/cm<sup>2</sup>) abgeschieden. Die dabei erhaltene FeNi-Schicht war aufgrund starker Zugspannungen erneut sehr stark abgeplatzt (vgl. Abb. 8.1 (b)). Bedingt durch die mangelnde Langzeitstabilität des Elektrolyten konnten keine reproduzierbaren Versuche unter Ausnutzung der Biegestreifenmethode zur Reduktion der inneren Span-

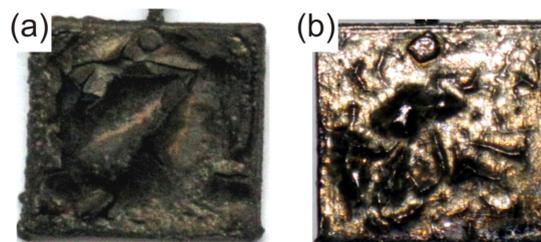


Abbildung 8.1: FeNi-Legierungsabscheidungen aus Elektrolyt FeNi1 (a) bzw. FeNi2 (b).

nungen durch sukzessive Saccharinzugabe durchgeführt werden. Der Elektrolyt verfärbte sich während den Versuchen durch die Bildung von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  braun, so dass trotz weiterer Saccharinzugabe aufgrund der Badalterung des Elektrolyten höhere innere Spannungen als bei geringeren Saccharinmengen erhalten wurden. Von diesen Experimenten konnten die folgenden allgemeinen Aussagen zur Optimierung von FeNi-Elektrolyten abgeleitet werden:

- Die Alterung des Elektrolyten wirkt sich stärker auf die inneren Spannungen aus als die Zugabe von Spannungsverminderern.
- FeNi-Elektrolyte altern bereits bei Lagerung an der Luft. Durch elektrochemische Abscheidungen wird die Alterung beschleunigt.
- Bevor ein potentieller FeNi-Elektrolyt in Bezug auf seine inneren Spannungen durch Zugabe von Spannungsverminderern optimiert werden kann, muss zur Gewährleistung reproduzierbarer Abscheidungen ein gegen Oxidation des Eisens langzeitstabiler Elektrolyt gefunden werden.

Abbildung 8.2 zeigt die Zunahme der inneren Spannungen durch Alterung während einer siebentägigen Abscheidung bei einer Stromdichte von  $10 \text{ mA/cm}^2$ . Es werden bereits zu Beginn der Abscheidung mehr als viermal so große Spannungen wie im Falle des Elektrolyten Sulfamat 1 und immer noch fast doppelt so hohe wie bei dem additivfreien Watts-Elektrolyten, der bereits nicht zur Abscheidung dicker Schichten geeignet war, erhalten (vgl. Abb. 7.3). Die FeNi-Schichten sind fast schwarz und besitzen eine marmorierte Struktur (vgl. Abb. 8.2). Mit zunehmender Abscheidedauer nehmen die inneren Spannungen weiter zu, bis sie plötzlich auf null abfallen. Dies ist

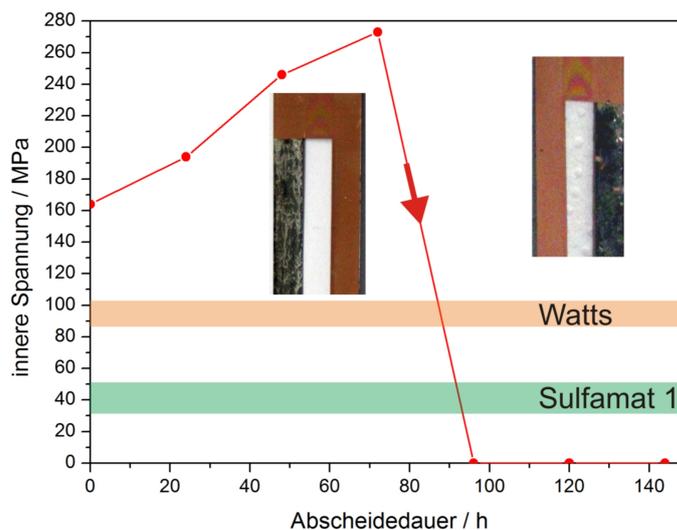


Abbildung 8.2: Innere Spannungen und Abscheideergebnisse in Abhängigkeit der Abscheidedauer für den Elektrolyten FeNi2.

darauf zurückzuführen, dass die Schichten so hohe Spannungen besitzen, dass sie rissig aufgesprungen sind und keine zusammenhängende Schicht bilden, sondern vom Kupferstreifen abblättern.

Die den Elektrolyten zugesetzte Ascorbinsäure ist ein wasserunlösliches Vitamin. Eine charakteristische Eigenschaft ist ihre leichte Oxidierbarkeit. Vor allem auf Schwermetallionen wirkt Ascorbinsäure stark reduzierend. Dabei entsteht Dehydroascorbinsäure, die ebenfalls noch eine reduzierende Wirkung besitzt [74, 154]. Dehydroascorbinsäure kann wieder zu Ascorbinsäure reduziert oder irreversibel zu Oxalsäure oxidiert werden. Zunehmende Eisenkonzentrationen führen durch Oxidation zu einer Erniedrigung der Konzentration der Säure. Hierbei wirkt Eisen viel stärker als Nickel [74, 154]. Die Ascorbinsäure übt demnach einen Oxidationsschutz für Eisenionen aus. Zur Verbesserung der Badstabilität wurden dem Elektrolyten FeNi2 unterschiedliche Ascorbinsäurekonzentrationen zugesetzt (vgl. Tab. 8.2).

Tabelle 8.2: Konzentrationsabhängigkeit des pH-Wertes von FeNi2 bei Ascorbinsäurezugabe.

| c(Ascorb.)<br>g·L <sup>-1</sup> | n(Ascorb.)<br>mol·L <sup>-1</sup> | n(FeCl <sub>2</sub> )<br>mol·L <sup>-1</sup> | pH<br>- |
|---------------------------------|-----------------------------------|--|---------|
| 1,5                             | 0,0086                            | 0,43   | 1,36    |
| 5,0                             | 0,0284                            | 0,43   | 1,21    |
| 7,5                             | 0,0426                            | 0,43   | 1,19    |
| 10,0                            | 0,0568                            | 0,43   | 1,16    |

Die zunehmende Ascorbinsäurekonzentration bewirkte eine geringfügige Reduktion des pH-Wertes. Die Elektrolyte wurden bei Raumtemperatur mehrere Tage an der Luft gerührt und die Badalterung über die Farbänderung des Elektrolyten beobachtet (vgl. Abb. 8.3). Die Farbänderung ist auf die Oxidation von Fe<sup>2+</sup> zu Fe<sup>3+</sup> und die Bildung eines kolloidalen Niederschlags aus braunem Fe(OH)<sub>3</sub> zurückzuführen. Der frisch angesetzte Elektrolyt enthält ausschließlich Fe<sup>2+</sup>, was sich an der gelbgrünen Färbung des Fe<sup>2+</sup>-Aquakomplexes zeigt. Der Aquakomplex von Fe<sup>3+</sup> besitzt eine gelbbraune Färbung. Die Oxidation des Eisens lässt sich daher durch die Verfärbung des Elektrolyten von hellgrün nach olivgrün beobachten. Bei einem Anstieg des pH-Wertes tritt schließlich durch Bildung von kolloidalem Fe(OH)<sub>3</sub> die beobachtete Braunfärbung auf. Entgegen der Annahme, dass eine zunehmende Ascorbinsäurekonzentration die Elektrolytstabilität verbessert, trat mit zunehmender Ascorbinsäurekonzentration eine schnellere Braunfärbung ein. Dies kann durch eine Zersetzung der Ascorbinsäure und einen dadurch bedingten pH-Anstieg mit verstärkter Bildung von Fe(OH)<sub>3</sub> erklärt werden. Die verstärkte Zugabe von Ascorbinsäure ist nicht zur Steigerung der Elektrolytstabilität geeignet. Die sich dabei einstellenden niedrigen pH-Werte wirken sich desweiteren durch eine verstärkte hydrolytische Zersetzung der

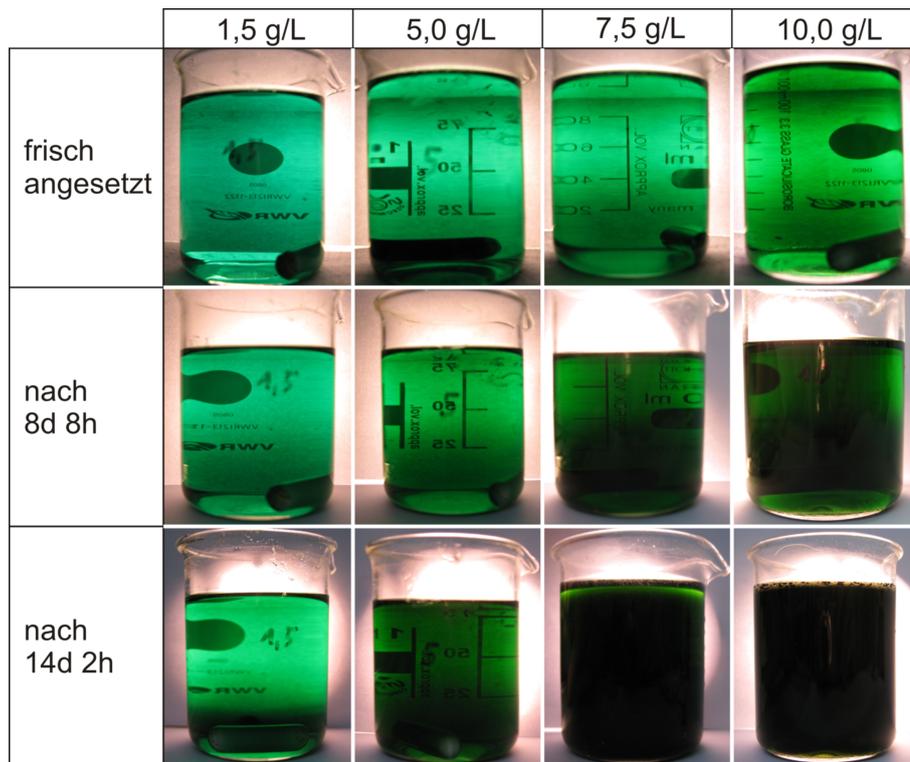


Abbildung 8.3: Elektrolytstabilität von FeNi2 in Abhängigkeit der Ascorbinsäurekonzentration.

Sulfamationen im Elektrolyten aus. Die bisherigen aus der Literatur entnommenen Elektrolyte sind nicht zur Herstellung dicker, großflächiger Schichten geeignet. Methoden zur Verbesserung der Elektrolytstabilität, die sich aus einer Änderung der Elektrolytzusammensetzung ergeben, sind die Zugabe von Citronensäure als Reduktionsmittel, die Zugabe von Komplexbildnern zur Stabilisierung von  $\text{Fe}^{2+}$  als Komplex oder die Verwendung eines Acetat- anstelle des Borsäurepuffers. Im Folgenden wurde ein Screening nach besseren Elektrolyten durchgeführt. Die dabei untersuchten Elektrolyte und ihre Zusammensetzungen sowie die Badparameter sind in Tabelle 8.3 zusammengefasst.

Die Auswahlkriterien waren:

- geringe Wasserstoffcodeposition
- Abscheidung spannungsarmer Schichten
- Langzeitstabilität des Elektrolyten

Tabelle 8.3: Zusammensetzung der Elektrolyte FeNi3 bis FeNi10.

| Elektrolyt  | Bestandteil   | mol·L <sup>-1</sup> | Puffer     | pH      | °C |
|-------------|---|---------------------|------------|---------|----|
| FeNi3 [54]  | Ni(SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>               | 0,75                | Borsäure   | 2,0     | 25 |
|             | FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O                            | 0,25                |            |         |    |
|             | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                  | 0,5                 |            |         |    |
|             | L-Ascorbinsäure (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> ) | 0,05                |            |         |    |
|             | Na-Saccharin  | 0,011               |            |         |    |
| FeNi4 [104] | Ni(SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>               | 0,2                 | Borsäure   | 3,0     | 23 |
|             | FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O                            | 0,02                |            |         |    |
|             | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                  | 0,4                 |            |         |    |
|             | L-Ascorbinsäure (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> ) | 0,0057              |            |         |    |
|             | Na-Saccharin  | 0,0073              |            |         |    |
|             | SDS   | 0,00069             |            |         |    |
| FeNi5 [83]  | Ni(SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>               | 1,22                | Borsäure   | 2,9-3,0 | 50 |
|             | Fe(SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>               | 0,26                |            |         |    |
|             | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                  | 0,4                 |            |         |    |
|             | L-Ascorbinsäure (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> ) | 0,0086              |            |         |    |
|             | NTS   | 0,014               |            |         |    |
|             | SDS   | 0,00069             |            |         |    |
| FeNi6 [84]  | Ni(SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>               | 0,36                | Essigsäure | 2,6     | 40 |
|             | FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O                            | 0,08                |            |         |    |
|             | NaCH <sub>3</sub> COO   | 0,03                |            |         |    |
| FeNi7       | Ni(SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>               | 0,31                | Essigsäure | 1,8     | 40 |
|             | FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O                            | 0,14                |            |         |    |
|             | NaCH <sub>3</sub> COO   | 0,26                |            |         |    |
| FeNi8 [125] | Ni(SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>               | 0,4                 | Borsäure   | 2,0     | 60 |
|             | FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O                            | 0,125               |            |         |    |
|             | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                  | 0,36                |            |         |    |
|             | L-Ascorbinsäure (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> ) | 0,0086              |            |         |    |
|             | Na-Saccharin  | 0,0011              |            |         |    |
|             | NaCl  | 0,55                |            |         |    |
|             | SDS   | 0,00069             |            |         |    |
| FeNi9 [36]  | NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O                            | 0,75                | Borsäure   | 2,0     | 55 |
|             | FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O                            | 0,25                |            |         |    |
|             | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                  | 0,5                 |            |         |    |
|             | L-Ascorbinsäure (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> ) | 0,05                |            |         |    |
|             | Na-Saccharin  | 0,011               |            |         |    |
|             | SDS   | 0,0017              |            |         |    |
| FeNi10 [78] | NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O                            | 1,18                | Borsäure   | 1,8     | 40 |
|             | NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O                            | 0,17                |            |         |    |
|             | FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O                            | 0,23                |            |         |    |
|             | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                  | 0,65                |            |         |    |
|             | Na-Hypophosphit   | 0,0048              |            |         |    |
|             | Citronensäure   | 0,013               |            |         |    |
|             | EDTA  | 0,0017              |            |         |    |
|             | SNAP  | 3 ml/L              |            |         |    |

Die Codeposition von Wasserstoff wirkt sich negativ auf mehrere Aspekte der Abscheidung aus. Eine verstärkte Wasserstoffabscheidung bedingt einen starken pH-Anstieg und eine gesteigerte Neigung zur Porenbildung. Gleichzeitig wird die Stromausbeute erheblich gesenkt. Die sinkende Stromausbeute geht mit einem Anstieg der Metallionenkonzentration im Elektrolyten einher, da an der Opferanode mehr Metall aufgelöst wird, als an der Kathode wieder abgeschieden wird. Im Weiteren wirkt sich der pH-Anstieg negativ auf die Langzeitstabilität des Elektrolyten aus, weil  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ab einem pH-Wert von ca. 3 - 3,5 auszufallen beginnt. Ab pH-Werten von 5,0 fällt auch  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  aus. Beide Hydroxidniederschläge verstärken die inneren Spannungen in den Schichten. Das primäre Ziel war daher einen Elektrolyten mit niedrigem pH-Anstieg während der Abscheidung zu finden.

Um genauere Kenntnisse über die Alterung der FeNi-Elektrolyte während der Abscheidung zu erhalten, wurde für das Elektrolytscreening ein miniaturisierter Versuchsaufbau mit Trennung von Anoden- und Kathodenraum entwickelt. Die Trennung der beiden Teilräume erfolgte durch Verwendung eines U-Rohrs mit Glasfritte. Als Kathode diente ein  $10 \times 20 \text{ mm}^2$  großes Kupferblech, das auf der Rückseite isoliert und mit einem Kupferdraht kontaktiert wurde. Die Anode bestand aus einem Reineisen- und einem Nickelblech mit jeweils einer Größe von  $10 \times 20 \text{ mm}^2$ , welche mittels eines Titandrahts kontaktiert wurden. Der Aufbau ist in Abbildung 8.4 dargestellt. Die beiden Schenkel des U-Rohrs wurden jeweils mit identischen Elektrolytmengen gefüllt. Je nach Geschwindigkeit des pH-Anstiegs wurden bis zu vier Tage dauernde Abscheidungen mittels Gleichstrom bei einer Stromdichte von  $20 \text{ mA/cm}^2$  durchgeführt und in diskreten Zeitabständen der pH-Wert sowohl im Kathoden- als auch im Anodenraum bestimmt. Zu Beginn einer jeden Abscheidung war in beiden Halbräumen eine Gasentwicklung zu beobachten. Nach einigen Minuten kommt die Sauerstoffentwicklung an der Anode zum Erliegen. Der Elektrolyt behält während der gesamten Abscheidedauer seine hellgrüne Färbung. An der Kathode bleibt die z. T.

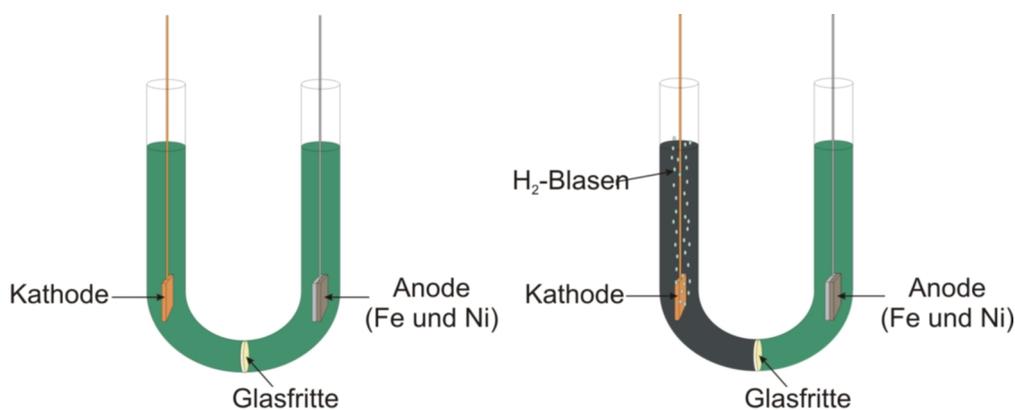


Abbildung 8.4: Aufbau zur Bestimmung des pH-Anstiegs: Geteilte Abscheidenzelle vor (links) und während einer Abscheidung (rechts).

starke Wasserstoffentwicklung über die gesamte Abscheidendauer bestehen. Entgegen den bisherigen Annahmen, dass der Übergang von hellgrün zu olivgrün und die anschließende Braunfärbung des Elektrolyten auf die anodische Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  zurückzuführen ist, trat die Braunfärbung nicht in der anodischen, sondern in der kathodischen Halbraumzelle auf. Aufgrund der Wasserstoffentwicklung wird im Kathodenhalbraum ein erheblicher pH-Anstieg durch die bei der elektrolytischen Wasserspaltung freigesetzten Hydroxidionen beobachtet. Bei den hohen pH-Werten, die direkt vor der Kathode noch um ein Vielfaches höher als im Bulkelektrolyten sein können, wird die Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  durch Luftsauerstoff zu  $\text{Fe}^{3+}$  beschleunigt [78]. Die Braunfärbung des Elektrolyten ist somit auch im kathodischen Halbraum auf die Bildung von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  zurückzuführen. Nicht nur durch die Wasserstoffentwicklung, sondern auch durch  $\text{Fe}^{3+}$  wird der Wirkungsgrad der Abscheidung reduziert, weil  $\text{Fe}^{3+}$  an der Kathode erst zu  $\text{Fe}^{2+}$  reduziert werden muss.

Die Elektrolyte FeNi3 und FeNi4 wurden nicht weiter untersucht. In Vorversuchen in der 400 ml-Zelle wiesen sie bereits sehr schlechte Elektrolytstabilitäten auf. Die Verwendung von Eisensulfamat wie in Elektrolyt FeNi5 wird oftmals als vorteilhaft beschrieben, weil durch das Sulfamat geringere innere Spannungen entstehen. Tatsächlich ist Eisensulfamat kommerziell nur sehr schwer und nur in Lösung erhältlich. Die Kosten betragen das Dreißig- bis Vierzigfache gegenüber Nickelsulfamat. Ein großtechnischer Einsatz eines solchen Elektrolyten ist aus ökonomischen Gründen ausgeschlossen, da in der Literatur bezüglich der Verwendung von FeNi-Elektrolyten in der Mikrosystemtechnik mittlere Lebensdauern von 4 - 6 Wochen genannt werden [160]. Aufgrund der Tatsache, dass die Instabilität des Elektrolyten durch das Eisenion bedingt ist, kann von Eisensulfamat keine Verbesserung bezüglich der Stabilität, sondern lediglich in Bezug auf die inneren Spannungen erwartet werden. Nachteilig ist die geringe Hydrolysestabilität.

Abbildung 8.5 zeigt die pH-Anstiegskurven der untersuchten Elektrolyte. Im Falle des Sulfamat- und des Watts-Elektrolyten war während der Abscheidendauer nur ein marginaler pH-Anstieg zu verzeichnen. Während im anodischen Halbraum bei den FeNi-Elektrolyten maximal geringfügige pH-Änderungen mit der Zeit auftraten, kam es im kathodischen Halbraum z. T. innerhalb kürzester Zeit zu erheblichen pH-Anstiegen. Um eine Verdünnung der Bäder und den Überwachungsaufwand sowie die Nachteile, die sich durch den pH-Anstieg ergeben, möglichst zu minimieren, darf es zu keiner starken pH-Änderung des Elektrolyten kommen. Der sulfamatbasierte Elektrolyt FeNi8 mit Borsäurepuffer ist mit einem pH-Anstieg von  $48 \cdot (\text{Ah})^{-1}$  der instabilste unter den betrachteten Elektrolyten. Innerhalb von weniger als zehn Stunden hatte sich der pH-Wert mehr als verdoppelt. Der Übergang sogar in den stark basischen Bereich zersetzt das Sulfamat und führt zur Ausfällung nicht nur von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , sondern auch von  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Aus diesem Elektrolyt können keine FeNi-Abscheidungen mit konstanten Materialeigenschaften und reproduzierbarer Legierungszusammensetzung hergestellt werden. Die

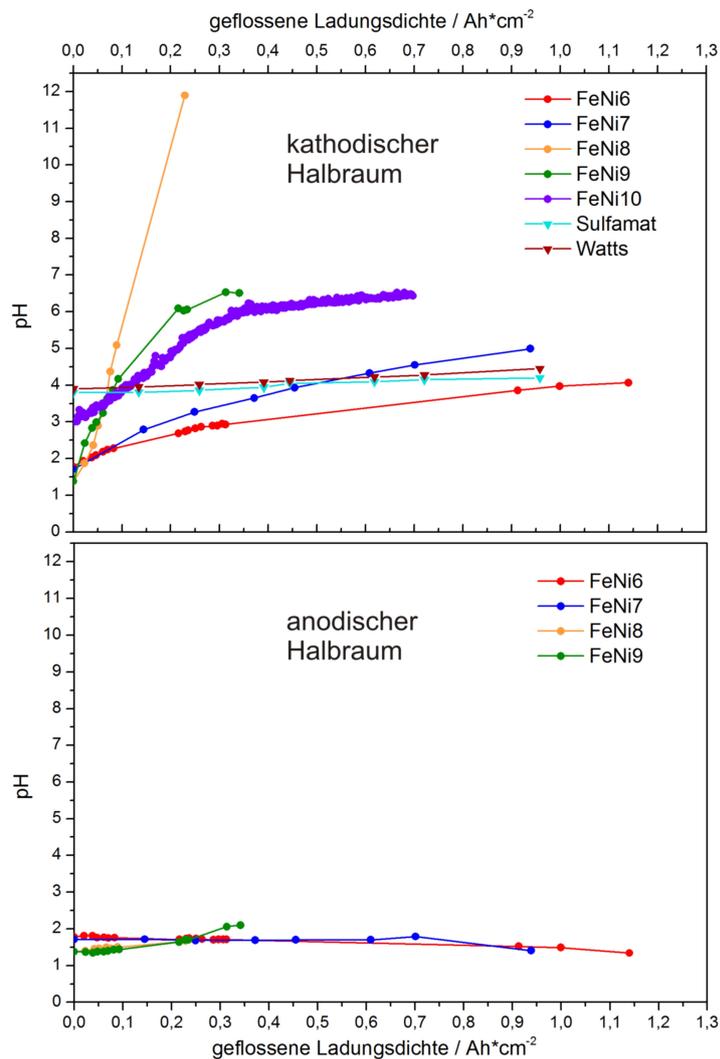


Abbildung 8.5: pH-Anstiegskurven unterschiedlicher FeNi-Elektrolyte (oben: kathodischer Halbraum, unten: anodischer Halbraum). Als Referenz dienen der Elektrolyt Sulfamat 1 und der Watts-Elektrolyt.

höchste Elektrolytstabilität wiesen die beiden sulfamatbasierten Elektrolyte FeNi6 und FeNi7 mit Acetat-Puffer auf. Während der gesamten Abscheidedauer hat sich der Kathodenraum nur schwach verfärbt. FeNi-Elektrolyte auf der Basis von Watts-Elektrolyten besitzen eine etwas geringere Stabilität (FeNi9 und FeNi10). Durch Zugabe von Komplexbildnern wie Citronensäure und EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure) kann die Stabilität geringfügig verbessert werden.

In den pH-Anstiegsversuchen hat sich der Elektrolyt FeNi6 mit Acetat-Puffer als stabilster und damit bester Elektrolyt herausgestellt. Acetat wirkt ebenfalls als Komplexbildner und stabilisiert  $\text{Fe}^{2+}$  in Form des Acetat-Komplexes. Der Elektrolyt wurde zunächst in Kleinversuchen in der 400 ml Rundzelle bei einer mittleren Stromdichte von  $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$  unter Gleichstrom und Puls-

strom ( $t_g = 50\%$ ) erprobt. Zur pH-Regulation wurde konzentrierte Salzsäure verwendet, da zu große Mengen an Essigsäure benötigt würden. Dies würde zu einer sehr starken Verdünnung des Elektrolyten führen und das Volumen der Abscheidenzelle übersteigen. Abbildung 8.6 zeigt die erhaltenen 2 - 3 mm dicken Legierungsabscheidungen. Beide Proben waren aufgrund der Wasserstoffentwicklung an der Kathode mit Poren übersät, wobei mittels PED ein besseres Abscheideergebnis erzielt wurde. Die Porenbildung wurde gegenüber der Gleichstromabscheidung reduziert. Dies ist auf die Desorption des Wasserstoffs während der Pulspause zurückzuführen.

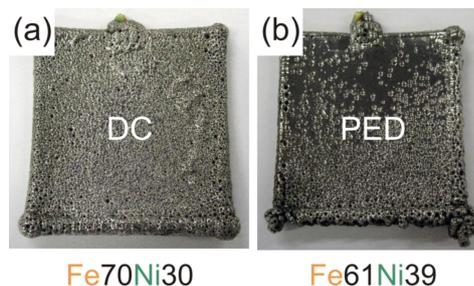


Abbildung 8.6: FeNi-Legierungsabscheidungen aus Elektrolyt FeNi6: DC (a) und PED (b).

Nach Kanani [88] kann der Wasserstoffeinbau bei Verlängerung der Pulspause deutlich reduziert werden. Dies zeigte sich ebenfalls in einer verbesserten Elektrolytstabilität bei der PED- gegenüber der DC-Abscheidung. Während der Gleichstromabscheidung verfärbte sich der Elektrolyt bereits nach drei Tagen so stark, dass die Abscheidung unterbrochen und der Elektrolyt außerhalb der Abscheidenzelle regeneriert werden musste. Zur Regeneration wurde der Elektrolyt zusammen mit einem  $100 \times 100 \text{ mm}^2$  großen Stück Stahlwolle für 45 Minuten bei  $60^\circ\text{C}$  gerührt. Die Regeneration führte wieder zu einem hellgrünen, klaren Elektrolyten, mit dem die Abscheidung fortgesetzt wurde. Entgegen den bisherigen Versuchen (vgl. Abb. 8.1) kam es durch geringere innere Spannungen während der Abscheidung nicht zum Aufreißen und Abplatzen der Abscheidungen. Die Proben wiesen jedoch eine erhebliche Sprödigkeit auf, die vermutlich aus der Wasserstoffversprödung resultiert. Die Analyse der Legierungszusammensetzung fand mittels ICP-OES statt. Beide Proben bewegten sich mit  $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$  für die DC-Abscheidung und  $\text{Fe}_{61}\text{Ni}_{39}$  für die PED-Abscheidung bereits um die Invarzusammensetzung. In den Kleinversuchen konnte mit dem Elektrolyten FeNi6 ein über längere Zeit stabiler Elektrolyt gefunden werden, der sogar bereits planare Abscheidungen mit annähernd Invarzusammensetzung liefert. Durch eine Pulsstromabscheidung konnte die Wasserstoffbildung und der Wasserstoffeinbau reduziert werden. Desweiteren kann der Elektrolyt mit Hilfe von Stahlwolle nach einer Alterung durch Komproportionierung des in der Stahlwolle enthaltenen elementaren Eisens mit  $\text{Fe}^{3+}$  wieder regeneriert werden, wobei durch ICP-OES ein Anstieg des Eisengehalts im Elektrolyten nachgewiesen werden konnte. Aufgrund der beginnenden Hydrolyse von

Sulfamat bei Temperaturen von 60 °C kann eine solche Regenerationsmethode nur auf sulfamatfreie Elektrolyte angewendet werden. Bevor auf das 4,5 L Standardlaborbad übergegangen werden konnte, wurde zur Verbesserung der Desorption des an der Kathode gebildeten Wasserstoffs die Oberflächenspannung des Elektrolyten durch Zugabe von 0,1 g/L SDS von 48 auf 38 mN·m<sup>-1</sup> gesenkt und damit der Oberflächenspannung des Elektrolyten Sulfamat 1 angepasst.

### 8.1.2 Upscaling der FeNi-Abscheidung auf Größe des Standardlaborbads

Ausgehend von den in Kleinversuchen erzielten positiven Ergebnissen wurde mit dem Elektrolyten FeNi6 auf ein 4,5 L großes Standardbad und auf Badmodelle mit Ledernarbung als Kathode übergegangen. Als Opferanode diente ein 1:1 Gemisch aus Reineisen- und Reinnickelstücken. Nach dem Ansetzen des Elektrolyten wurde er noch eine Stunde bei 60 °C mit einem Stück Stahlwolle gerührt, so dass zu Beginn Eisen ausschließlich in Form von zweiwertigem Eisen vorlag.

Verfahrenstechnische Methoden zur Verbesserung der Elektrolytstabilität bzw. zur Regeneration des Elektrolyten sind die Filtration des Elektrolyten über Stahlwolle, das Durcharbeiten des Elektrolyten analog zu Chrombädern und das Entgasen des Elektrolyten durch das Einblasen von Stickstoff [78]. Als weitere Möglichkeit wird in der Literatur die Zugabe von Hydrazin genannt [78]. Hydrazin wirkt als Depolarisator und stabilisiert Fe<sup>2+</sup> gegen eine Oxidation an der Anode. Wie die Messungen des pH-Anstiegs in den getrennten Halbräumen zeigten, kann für die Elektrolytalterung die anodische Oxidation von Fe<sup>2+</sup> vernachlässigt und damit auf einen Einsatz von giftigem Hydrazin verzichtet werden. Zur Verbesserung der Elektrolytstabilität wurde der Elektrolyt im Folgenden über Stahlwolle filtriert, um so eine kontinuierliche Regeneration des Elektrolyten zu gewährleisten bzw. den Alterungsprozess zu verlangsamen.

Analog zur gepulsten Abscheidung aus den Kleinversuchen (vgl. Abb. 8.6 (b)) wurde mit dem Elektrolyten FeNi6 bei einer mittleren Stromdichte von 20 mA/cm<sup>2</sup> und einem Tastgrad von 50% bei einer Elektrolyttemperatur von 40 °C eine Abscheidung durchgeführt. Die pH-Regulierung erfolgte täglich mit Hilfe konzentrierter Salzsäure. Die Probe war sehr spröde, komplett aufgerissen und teilweise vom Badmodell abgeplatzt (vgl. Abb. 8.8 I1). Die Zusammensetzung entspricht mit Fe<sub>31</sub>Ni<sub>69</sub> ebenfalls nicht den Ergebnissen aus den Kleinversuchen. Dadurch, dass sich die Abscheidung auf dem Badmodell nicht so gut verkrallen kann wie durch das Herumwachsen an den Rändern, der in den Kleinversuchen verwendeten Kupferplatten, spielen in-

nere Spannungen in Abscheidungen auf Badmodellen eine erheblich größere Rolle. Zu diesem Zweck fand eine Untersuchung der inneren Spannungen des Elektrolyten FeNi6 und zum Einfluss der Zugabe von Saccharin statt (vgl. Abb. 8.7). Da durch eine Reduktion der Stromstärke die inneren Spannungen in der Regel gesenkt werden können, wurden alle folgenden Abscheidungen bei einer mittleren Stromdichte von  $10 \text{ mA/cm}^2$  durchgeführt.

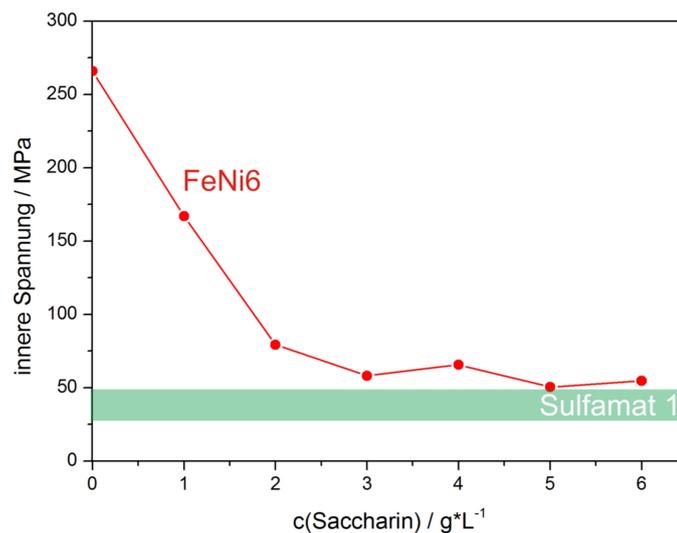


Abbildung 8.7: Innere Spannungen in FeNi6 in Abhängigkeit der zugesetzten Saccharinkonzentration (PED:  $j_m = 10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t_g = 50\%$ ,  $f = 20 \text{ Hz}$ ).

Der Elektrolyt weist mit 266 MPa im Ausgangszustand extrem hohe innere Spannungen auf. Durch Zugabe von Saccharin können die Spannungen drastisch reduziert werden. Ab einer Zugabe von ca. 3 g/L stellt sich ein Plateauwert in geringfügig höherer Größenordnung als für den Elektrolyten Sulfamat 1 ein. Die Zugabe weiterer Mengen Saccharin trägt nicht mehr signifikant zur Reduktion der inneren Spannungen bei. Der Grund dafür liegt in der Wirkungsweise von Saccharin. Es adsorbiert auf der Kathodenoberfläche. Ist der maximale Bedeckungsgrad erreicht, kann auch durch weitere Saccharinzugabe kein Effekt mehr erzielt werden.

In Kleinversuchen in der 400 ml Rundzelle wurde der Einfluss der Saccharinzugabe auf die Legierungszusammensetzung in Abhängigkeit der mittleren Stromdichte untersucht (PED:  $j_m = 10$  bzw.  $20 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t_g = 50\%$ ,  $f = 20 \text{ Hz}$ ). Es wurden ausnahmslos Proben ohne Risse oder Abplatzungen erhalten. Sie wiesen jedoch noch eine erhebliche Sprödigkeit auf. Die erhaltenen Zusammensetzungen sind in Tabelle 8.4 dargestellt. Mit zunehmender Saccharinkonzentration nimmt der Eisengehalt der Legierungsabscheidungen ab. Gerade im Bereich, in dem die inneren Spannungen den Plateauwert erreichen sinkt der Eisengehalt stark ab. Saccharin wirkt bei der Eisenabscheidung als stärkerer Inhibitor als für die Reduktion von Nickel. Aufgrund der anormalen Legierungsabscheidung im System FeNi wird die Nickelabschei-

Tabelle 8.4: Einfluss der Saccharinzugabe und der Stromdichte auf die Legierungszusammensetzung für Abscheidungen aus dem Elektrolyten FeNi6.

| c(Saccharin)<br>g·L <sup>-1</sup> | 10 mA/cm <sup>2</sup><br>Gew.-% Fe | 20 mA/cm <sup>2</sup><br>Gew.-% Fe |
|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 0                                 | 59,1                               | 61,2                               |
| 1                                 | 55,0                               | 57,1                               |
| 2                                 | 51,7                               | 53,9                               |
| 3                                 | 46,4                               | 50,5                               |
| 4                                 | 32,5                               | 35,2                               |
| 5                                 | 20,3                               | 24,6                               |

dung durch Eisen inhibiert. Nickel besitzt eine größere Affinität zu Schwefel als Eisen [79, 142]. Die verstärkte Reduktion von Nickel bei Anwesenheit von Saccharin kann auf diesen Affinitätsunterschied zurückgeführt werden, indem sich Nickel durch einen Verbrückungsmechanismus über Saccharin auf der Kathode abscheidet und den Mechanismus über die adsorbierten Monohydroxidspezies (vgl. Kap. 4.4.3) und die Inhibierung durch Eisen überwindet. Ein ähnliches Verhalten wurde von Harris et al. [65] bei Zugabe von Ethylendiamin beobachtet. Der Effekt kann jedoch auch auf einer selektiven Blockierung der Eisenabscheidung beruhen. Borsäure in hohen Konzentrationen übt einen ähnlichen Einfluss auf Eisen aus, indem es die Nickelabscheidung vollständig blockiert und die Reduktion von Eisen teilweise erlaubt und so der Eisengehalt der entsprechenden Deposite steigt [189]. In der Literatur [148] wird ein weiterer Effekt beschrieben, der sich negativ auf die galvanische Herstellung von Invar auswirkt. Mit zunehmender Saccharinkonzentration wird das Reduktionspotential von Wasserstoff reduziert, wodurch die Stromausbeute bei Saccharinzugabe herabgesetzt wird. Desweiteren nimmt der Eisengehalt mit steigender Stromdichte um 2 - 4 Gew.-% zu. Dieses Verhalten wurde bereits an anderer Stelle beobachtet [55].

Ausgehend von dem durch Zugabe von 3 bzw. 4 g/L Saccharin modifizierten Elektrolyten FeNi6 wurde wieder auf das 4,5 L Laborbad übergegangen und gepulste Abscheidungen mit einer Stromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup> und einem Tastgrad von 50% durchgeführt. Dabei trat ein pH-Anstieg von 0,8 pH-Einheiten pro Tag auf. Die Elektrolyte wurden täglich eine Stunde bei 60 °C mit Stahlwolle regeneriert. Die Stromausbeute der Abscheidungen betrug nur etwa 50%. Es konnten ausnahmslos metallisch glänzende Abscheidungen mit einer Schichtdicke von ca. 1 mm im Falle von I3 sogar von 2 mm erhalten werden, ohne dass die Abscheidungen rissig aufplatzten. Aufgrund innerer Spannungen sind sie jedoch teilweise an der Ecken des Badmodells verbogen und sehr spröde. Die Abscheideergebnisse und die Parameter sowie die Zusammensetzungen sind in Abbildung 8.8 zusammengefasst. Zur pH-

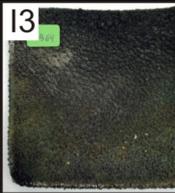
|   |   |   |  |   |
|---|---|---|--|---|
|  |  |  |  |  |
| FeNi6   | FeNi6   | FeNi6   | FeNi6  | FeNi6   |
| 0,1 g/L<br>SDS  | 0,1 g/L<br>SDS  | 0,1 g/L<br>SDS  | 0,1 g/L<br>SDS   | 0,1 g/L<br>SDS  |
| -   | 3,0 g/L<br>Saccharin  | 3,0 g/L<br>Saccharin  | 4,0 g/L<br>Saccharin   | 4,0 g/L<br>Saccharin  |
| pH = 1,7 - 2,5  | pH = 1,2 - 3,6  | pH = 1,5 - 2,5  | pH = 0,7 - 1,4   | pH = 0,7 - 1,4  |
| PED   | PED   | PED   | PED  | PED   |
| $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$  | $10 \text{ mA/cm}^2$  | $10 \text{ mA/cm}^2$  | $10 \text{ mA/cm}^2$   | $10 \text{ mA/cm}^2$  |
| <b>Fe31Ni69</b>   | <b>Fe49Ni51</b>   | <b>Fe52Ni48</b>   | <b>Fe32Ni68</b>  | <b>Fe29Ni71</b>   |

Abbildung 8.8: FeNi-Legierungsabscheidungen aus Elektrolyt FeNi6 für unterschiedliche Saccharinkonzentration und bei Variation des pH-Wertes.

Regulation von I4 und I5 mussten alle zwölf Stunden 60 ml konz. Salzsäure zugesetzt werden. Bei Zugabe von 3 g/L Saccharin wurde eine Zusammensetzung von ca.  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  erhalten, was in etwa der Zusammensetzung aus den Kleinversuchen entspricht. Zur Reduktion innerer Spannungen wurde bei I4 und I5 die Abscheidetemperatur auf  $50^\circ\text{C}$  erhöht und 4 g/L Saccharin zugegeben. Dadurch verringerte sich der Eisengehalt, so dass eine Zusammensetzung von ca.  $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70}$  erhalten wurde, was ebenfalls mit den Ergebnissen der Kleinversuche korreliert.

In röntgenographischen Untersuchungen wurden die in Abbildung 8.9 dargestellten Diffraktogramme erhalten. Die Proben I1 und I2 sind im Ausgangszustand sehr feinkristallin mit Kristallitgrößen zwischen 1 - 2 nm. Durch einstündiges Tempern bei  $300^\circ\text{C}$  konnte nicht nur die Duktilität von I2, sondern auch die Kristallinität gesteigert werden. Die Proben I4 und I5 besitzen bereits im Ausgangszustand eine größere Kristallinität. Ein niedrigerer pH-Wert und höhere Abscheidetemperaturen erhöhen die Kristallinität der Proben. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass mögliche Galvanoformen aus Invar vor dem industriellen Einsatz eine Wärmebehandlung zur Steigerung der Duktilität durch Austreiben des eingebauten Wasserstoffs und zur Steigerung der Kristallinität erfahren müssen.

Der extrem feinkristalline Charakter von I2 spiegelt sich in einer glasartigen Struktur in Elektronenmikroskopieaufnahmen wider (vgl. Abb. 8.10). Die Bruchfläche der Probe weist eine typische glasartige Bruchstruktur auf. Die Sprödigkeit der Probe resultiert v. a. aus dem mitabgeschiedenen Wasserstoff, der an der starken Porenbildung in Abbildung 8.10 (b) erkennbar ist. Mittels EDX-Mappings von I2 konnte nicht nur die Zusammensetzung von

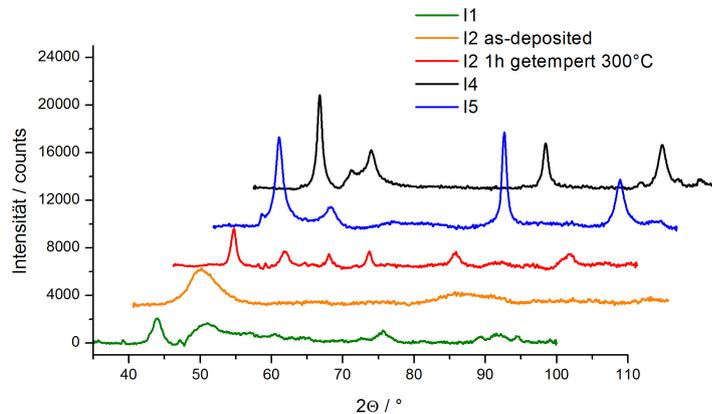


Abbildung 8.9: Diffraktogramme der aus FeNi6 abgeschiedenen FeNi-Legierungen.

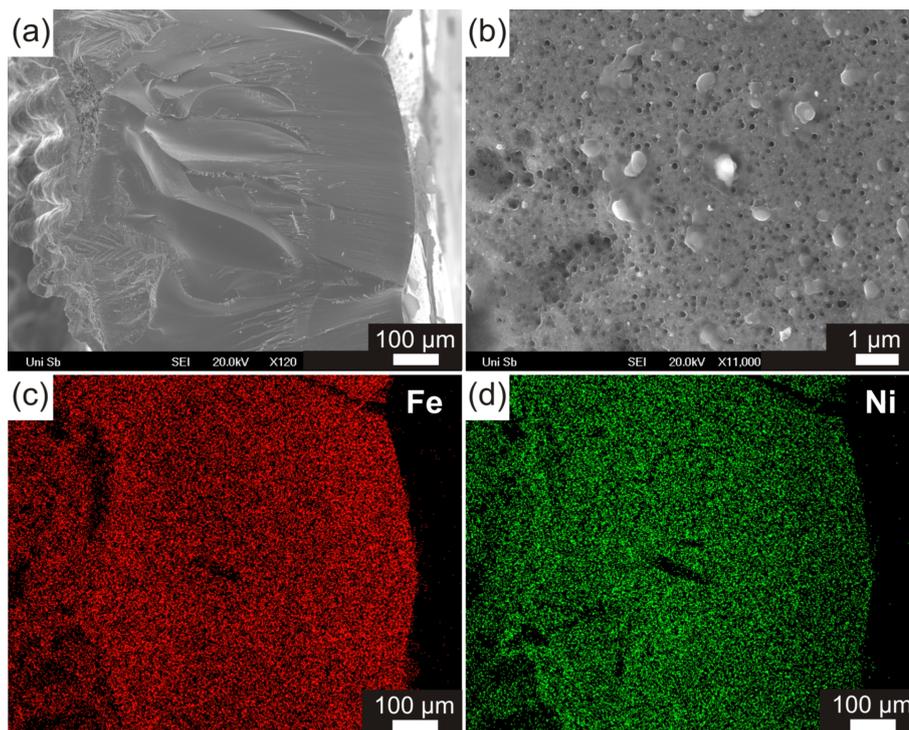


Abbildung 8.10: REM-Aufnahmen des Querschnitts von I1 (a) und (b), EDX-Mapping über den Querschnitt (c) und (d).

ca.  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  bestätigt, sondern auch eine homogene Legierungszusammensetzung über die gesamte Probendicke nachgewiesen werden. Die Ergebnisse zeigen, dass ein zu hoher pH-Wert zur Bildung eines porösen metallischen Glases führt.

Durch Saccharinzugabe konnten bei Verwendung des Elektrolyten FeNi6

FeNi-Legierungen mit einer Schichtdicke von bis zu 2 mm in der Zusammensetzung  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  erhalten werden. Aufgrund der geringen Stromausbeute von 50% werden fast doppelt so lange Abscheidedauern wie für konventionelle Sulfamatnickelabscheidungen benötigt. Zur Wahrung der Elektrolytstabilität musste der Elektrolyt alle zwei Tage entnommen werden, mit Stahlwolle unter Temperaturerhöhung regeneriert und alle zwölf Stunden der pH-Wert nachreguliert werden. Der Elektrolyt mit Acetat-Puffer zeigte bereits wesentliche Verbesserungen bezüglich der Abscheideergebnisse (Risse, Delamination, Abplatzen), der inneren Spannungen und der Legierungszusammensetzung. Er weist jedoch auch erhebliche Nachteile für eine großindustrielle Nutzung auf, wie die sehr starken Essigsäuredämpfe, die sich durch die benötigte Temperaturerhöhung zur Verringerung der inneren Spannungen noch verstärken. Desweiteren führt der, zur Aufrechterhaltung der Elektrolytstabilität und zur Kristallinitätssteigerung benötigte, niedrige pH-Wert zu einer verstärkten Wasserstoffmitabscheidung und damit zur Wasserstoffversprödung der Abscheidungen (vgl. Poren in Abb. 8.10) sowie zu einer stark reduzierten Stromausbeute.

Zur Verbesserung der Elektrolytstabilität wurde auf den wattsbasierten Elektrolyten FeNi10 mit Borsäure-Puffer übergegangen (vgl. Tab. 8.3). Dieser zeigte zwar in den pH-Anstiegsmessungen einen schnelleren pH-Anstieg, kann aber bei höheren pH-Werten betrieben werden und enthält Additive wie Citronensäure, Natriumhypophosphit und EDTA zur Stabilisierung von zweiwertigem Eisen. Problematisch an diesem Elektrolyten ist, dass theoretisch alle diese Additive in routinemäßigen Kontrollen in maximal zweitägigem Abstand bestimmt werden müssten. Bisher wird bereits ein enormer analytischer Aufwand zur Gewährleistung konstanter Badeigenschaften betrieben (vgl. Kap. 6). Die benötigte Infrastruktur zur analytischen Bestimmung aller in FeNi10 enthaltenen Additive stand während dieser Arbeit nicht zur Verfügung, da für jedes der Additive ein anderes Analyseverfahren mit entsprechender Spezialausstattung benötigt wird. Daher wurde sich darauf beschränkt den Additivverbrauch phänomenologisch durch Messung der sich durch ihren Verbrauch und die Bildung von dreiwertigem Eisen erhöhenden inneren Spannungen zu bestimmen. Zur FeNi-Abscheidung wurde die bisher durchgeführte Badanalytik mit Bestimmung von pH-Wert, Tensidgehalt, inneren Spannungen, Metallgehalt und Saccharingehalt ausgeweitet:

- Die bisher tägliche pH-Messung wurde durch eine computergesteuerte, kontinuierliche pH-Aufzeichnung in einem Bypass des Elektrolyten, wie in Kapitel 6.2 beschrieben, ersetzt. Die pH-Regulierung erfolgte in maximal 12 stündigen Abständen mittels konzentrierter Schwefelsäure.
- Der Verbrauch von Natriumhypophosphit, welches im Elektrolyten für die Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  verantwortlich ist, wurde durch tägliche Bestimmung der inneren Spannungen ermittelt und entsprechend nachdosiert, bis die inneren Spannungen im tolerierbaren Bereich lagen.

- Zur Überwachung der Metallgehalte im Elektrolyten erfolgte täglich die Entnahme einer Badprobe. Die Gehalte wurden zweimal wöchentlich mittels ICP-OES bestimmt. Da sich Nickel durch die Verwendung reiner Nickelopferanoden während der Abscheidung im Elektrolyten anreicherte und gleichzeitig der Elektrolyt durch die Legierungsabscheidung an Eisen verarmte, musste zweimal wöchentlich ein Teil des Elektrolyten abgepumpt werden, um den Elektrolyten zur Korrektur des Nickelgehalts zu verdünnen. Anschließend mussten alle Additive und Eisensulfat nachdosiert werden.

Abbildung 8.11 zeigt einen typischen Verlauf von pH-Wert und Metallgehalten während einer Abscheidung.

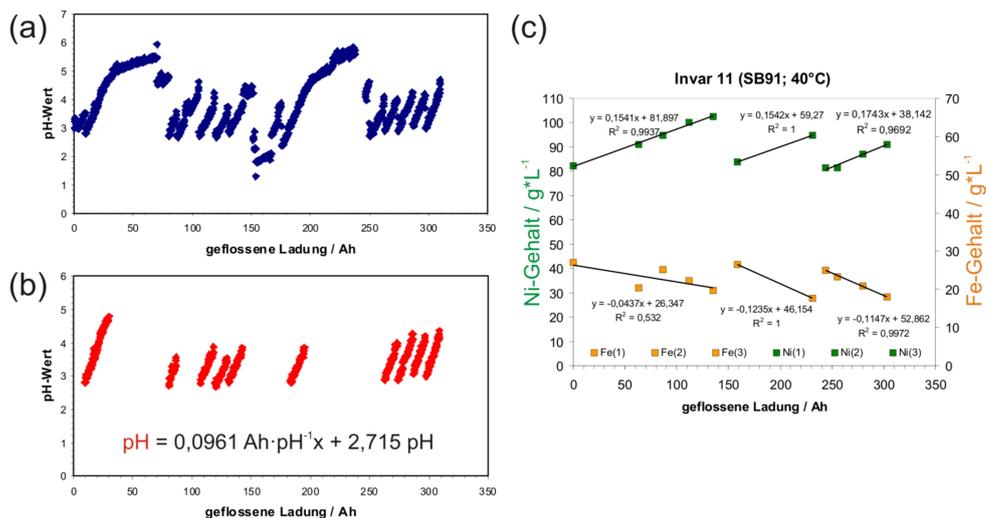


Abbildung 8.11: Überwachung des pH-Werts (a) und (b) und der Metallgehalte (c) während der Abscheidung von FeNi-Legierungen.

Während den Abscheidungen stellt sich ein konstanter pH-Anstieg ein. Dies zeigt, dass es über die gesamte Abscheidezeit hinweg keine alterungsbedingten Veränderungen im Abscheideprozess gibt. Nach Optimierung der Parameter kann die Zudosierung der Schwefelsäure daher durch eine kontinuierliche Zugabe automatisiert werden. Abweichungen von diesem linearen Verlauf treten nur bei zu später pH-Regulierung auf. In Abbildung 8.11 (c) zeigt sich der diskontinuierliche Verlauf der Metallkonzentrationen im Elektrolyten, der auf die Verwendung einer reinen Nickelanode und die notwendige Verdünnung sowie Eisenzudosierung zurückzuführen ist.

Ausgehend vom Grundelektrolyten FeNi10 wurde bei konstanter Nickelkonzentration (79  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) der Gesamtmetallgehalt des Elektrolyten durch sukzessive Steigerung der Eisenkonzentration erhöht. Es wurden sowohl bei einer Badtemperatur von 40 °C als auch 60 °C jeweils Abscheidungen bei einer

mittleren Stromdichte von  $10 \text{ mA/cm}^2$  und einem Tastgrad von 50% durchgeführt. Der pH-Wert wurde zwischen 2,0 und 3,0 durch Zugabe konzentrierter Schwefelsäure reguliert. Zur Stabilisierung von  $\text{Fe}^{2+}$  wurden alle 12 Stunden  $0,25 \text{ g/L}$  Natriumhypophosphit zugesetzt. Dabei konnten bis zu 4 mm dicke Platten erhalten werden (vgl. Abb. 8.12 und 8.13).

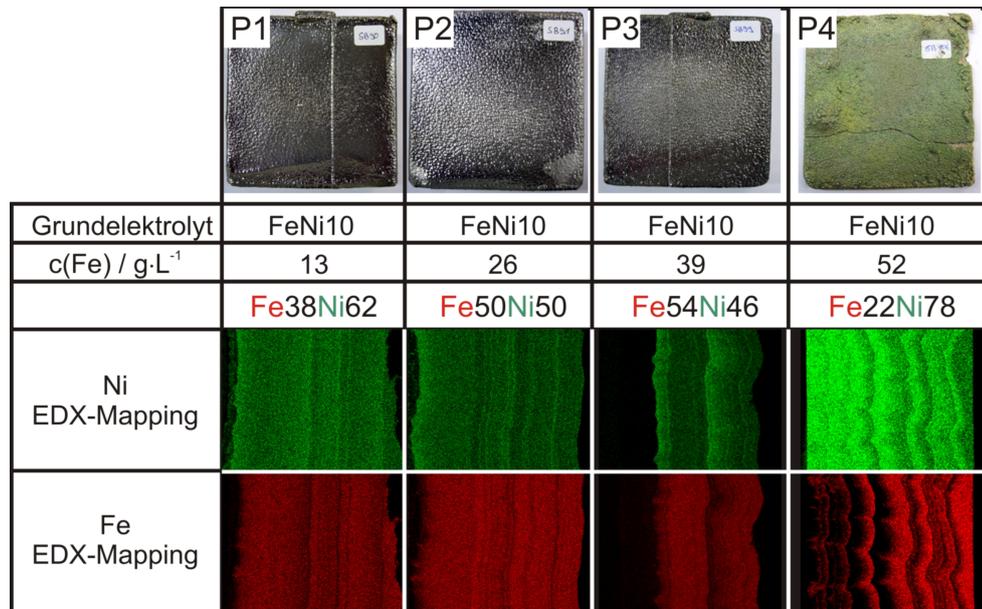


Abbildung 8.12: Abscheideergebnis, Legierungszusammensetzung und EDX-Mappings über die gesamte Probendicke bei Variation des Eisengehalts bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  wurden sehr spröde, metallisch glänzende Abscheidungen erhalten. Im Falle einer Elektrolyttemperatur von  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  wurden braune, matte Proben mit geringfügig verbesserter Duktilität hergestellt. Zu große Eisenkonzentrationen ( $52 \text{ g/L}$ ) bewirken eine starke Oxidation der Proben bereits während der Abscheidung (vgl. P4 in Abb. 8.12). Trotz der diskontinuierlichen Verdünnung der Bäder werden bei Konzentrationen unter  $39 \text{ g/L}$  Eisen sehr homogene Legierungszusammensetzungen über die Schichtdicke der Proben erhalten. Bei höheren Eisenkonzentrationen werden mehrere Trennschichten sichtbar. Abbildung 8.14 zeigt den Verlauf der Eisenkonzentration im Deposit bei Steigerung des Eisengehalts im Elektrolyten. Mit zunehmender Konzentration im Elektrolyten steigt der Gehalt in der Abscheidung an. Nur im Falle der zu hohen Konzentration, welche bereits äußerlich zu einem unansehnlichen Abscheideergebnis und zu großen inneren Spannungen führt, sinkt der Gehalt stark ab. Die Abscheidungen wurden bei dieser Konzentration wiederholt, wobei gegenüber dem Grundelektrolyten FeNi10 nicht nur der Eisengehalt, sondern der Gehalt aller Additive entsprechend erhöht wurde. Desweiteren wurden alle Additive halbtägig nachdosiert. In Abbildung 8.14 sind diese Proben mit dem Stern gekennzeichnet. Im Bereich, in dem lediglich die Eisenkonzentration im Elektrolyten variiert wurde, entspricht der Kurvenverlauf dem theoretischen Verlauf bei anormaler Legierungsbildung. Mit

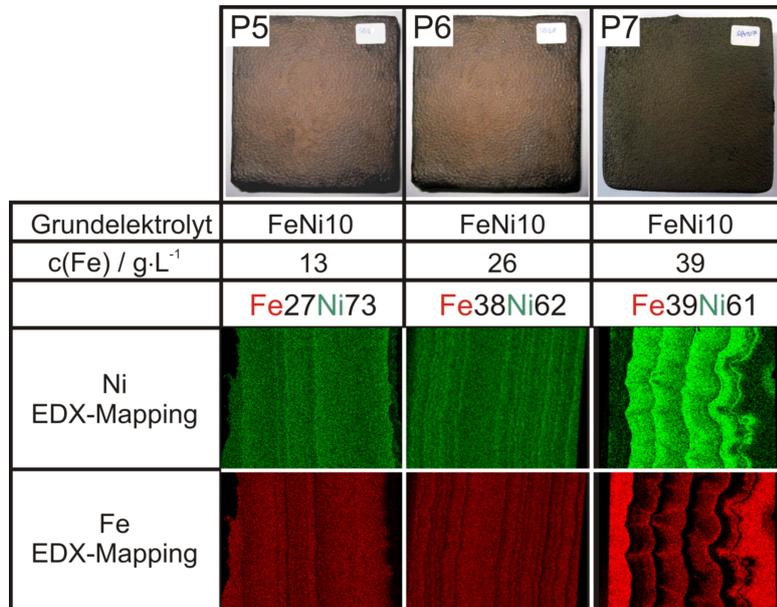


Abbildung 8.13: Abscheideergebnis, Legierungszusammensetzung und EDX-Mappings über die gesamte Probendicke bei Variation des Eisengehalts bei 60 °C.

zunehmender Konzentration der unedleren Komponente im Bad wird deren Gehaltszunahme in der Abscheidung immer geringer bis sich schließlich ein konstanter Wert einstellt.

Durch Erhöhung der Additivkonzentration wurden auch bei hohen Eisenkonzentrationen gute Abscheideergebnisse mit, gegenüber den Abscheidungen bei geringeren Konzentrationen, gesteigerten Eisengehalten in der Legie-

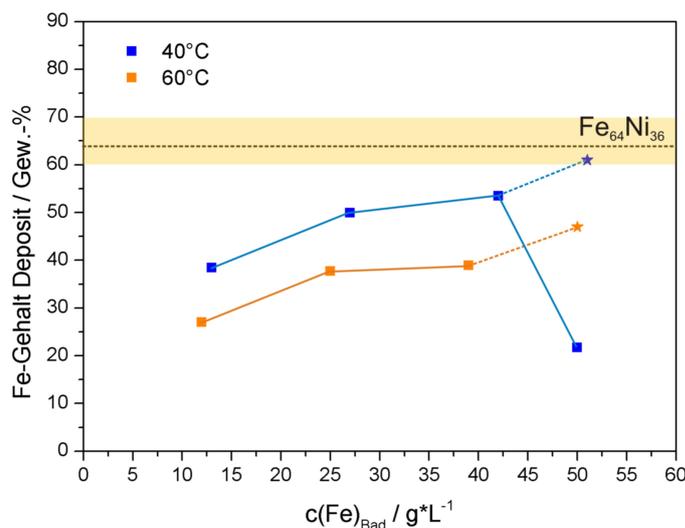


Abbildung 8.14: Legierungszusammensetzung in Abhängigkeit des Eisengehalts im Elektrolyten bei 40 °C und 60 °C.

rungszusammensetzung erhalten. Durch die Temperaturerhöhung von 40 °C auf 60 °C steigt die Duktilität der Proben geringfügig an, gleichzeitig sinkt der Eisengehalt der Legierung um ca. 12 Gew.-%. Durch äquivalente Erhöhung der Additivkonzentration mit der Eisenkonzentration (Stern) wurde bei 40 °C und 52 g/L Eisen im Elektrolyten eine 4 mm dicke Abscheidung mit einer Legierungszusammensetzung von  $\text{Fe}_{61}\text{Ni}_{39}$  im Bereich der Invarzusammensetzung erhalten. Der orange markierte Bereich kennzeichnet Zusammensetzungen, die zu einer Verringerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf 1,8 bis  $5,0 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  und damit zu mehr als einer Halbierung gegenüber reinem Nickel führen. Aufgrund der hohen Sprödigkeit konnten keine Dilatometermessungen zur Bestimmung der tatsächlichen Ausdehnungskoeffizienten durchgeführt werden.

Abbildung 8.15 zeigt Diffraktogramme der Probe P7 ( $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{61}$ ) vor und während der Auslagerung. Mit einer Härte von 550 HV im Ausgangszustand wurde die Härte gegenüber Sulfamatnickel (180-230 HV) fast verdreifacht. Auch nach Auslagerung für 24 Stunden bei 610 °C wurden bei einer homo-

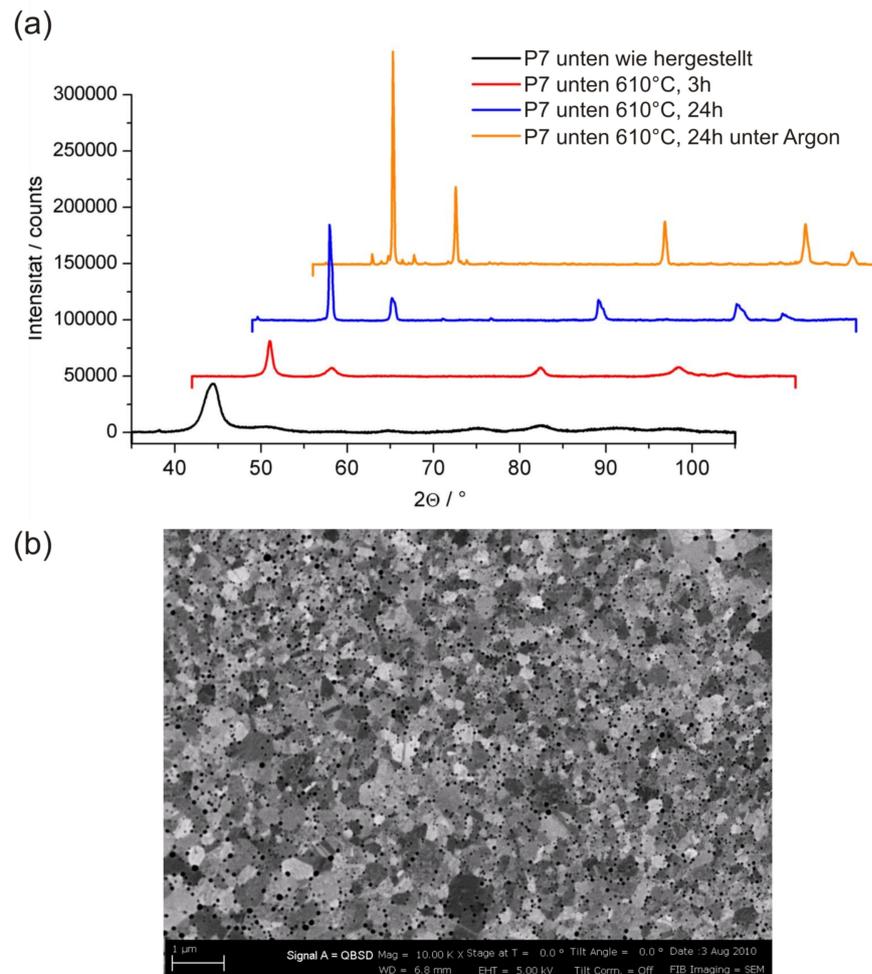


Abbildung 8.15: Diffraktogramme von P7 nach Auslagerung (a) und REM-Aufnahme (b).

genen Gefügestruktur mit einer Korngröße unter 500 nm noch Vickershärten von 410 HV erzielt [127]. Die hohe Sprödigkeit im Ausgangszustand ist wie zuvor (vgl. Abscheidungen mit FeNi6) auf eine glasartige Struktur der elektrodeponierten Probe zurückzuführen. Die geringfügig gesteigerte Duktilität durch zunehmende Auslagerungsdauer ist auf eine Zunahme in der Kristallinität zurückzuführen. Durch Auslagerung unter Argonatmosphäre wird der größte Kristallinitätsgrad erhalten. Dies ist auf den geringeren Wasserstoffpartialdruck in der Argonatmosphäre gegenüber Luft zurückzuführen, wodurch mehr Wasserstoff aus der Probe ausgetrieben wird. Abbildung 8.15 (b) zeigt eine Gefügeaufnahme der Probe. Die zahlreichen Poren resultieren aus der Mitabscheidung von Wasserstoff. Wie die geringfügig gesteigerte Duktilität nach Auslagerung zeigt, kann die Wasserstoffversprödung durch Wärmebehandlung teilweise beseitigt werden. Durch die verbleibenden Poren bleibt eine intrinsische Restsprödigkeit erhalten.

Große Eisengehalte im Elektrolyten beeinflussen nicht nur die Elektrolytstabilität, sondern erfordern auch den Einsatz größerer Mengen an Additiven, deren Zersetzungsprodukte sich im Elektrolyten anreichern und zu einer stärkeren Versprödung der Abscheidungen führen. Zur Minimierung dieser Probleme wurde in einer weiteren Versuchsreihe der Einfluss der Erhöhung des Gesamtmetallgehalts des Elektrolyten durch Reduktion des Nickelgehalts bei konstanter Eisenkonzentration untersucht. Dazu wurde eine Abwandlung des Grundelektrolyten FeNi10 mit 26 g/L Eisen und der vierfachen Menge aller Additive verwendet. Die Nickelkonzentration wurde sukzessive von 79 auf 10 g/L reduziert. Abbildung 8.16 gibt die Legierungszusammensetzung der Abscheidungen wieder. Durch eine Reduktion des Nickelgehalts steigt der Eisengehalt in den Abscheidungen an. Der Effekt ist geringer als bei Erhöhung der Eisenkonzentration, führt jedoch zu Abscheidungen mit

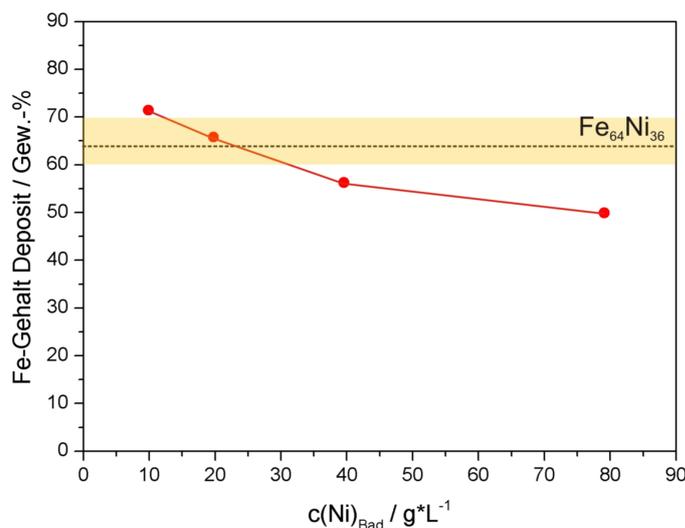


Abbildung 8.16: Legierungszusammensetzung in Abhängigkeit des Nickelgehalts im Elektrolyten bei 40 °C.

einer besseren Oberflächenbeschaffenheit als bei Abscheidungen, bei denen die gleiche Zusammensetzung durch Erhöhung der Eisenkonzentration erreicht wurde. Bei einem Nickelgehalt von 19,8 g/L und einem Eisengehalt von 26 g/L im Elektrolyten wurde mit  $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$  bei einer Probendicke von 3,7 mm annähernd die Invarzusammensetzung erzielt. Wie zuvor konnten aufgrund der großen Sprödigkeit der Proben keine Dilatometermessungen zur Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten durchgeführt werden.

Neben dem Konzentrationseinfluss wurde auch der Einfluss der Stromdichte auf die Legierungszusammensetzung untersucht. Durch Erhöhung der mittleren Stromdichte von 10 auf 15 mA/cm<sup>2</sup> bei 26 g/L Eisen und 10 g/L Nickel im Elektrolyten wurde der Eisengehalt reproduzierbar um ca. 10 Gew.-% gesteigert (vgl. Abb. 8.17 (a)). Alle bisherigen Ergebnisse sind in Abbildung 8.17 in Abhängigkeit der Eisenkonzentration im Bad zusammengefasst. Der Eisengehalt der Deposite kann durch Erhöhung des Eisengehalts im Elektrolyten, Erniedrigung des Nickelgehalts, äquivalente Erhöhung des Additivgehalts (Natriumhypophosphit, Citronensäure, EDTA) und Erhöhung der Stromdichte gesteigert werden. Die Erniedrigung des Nickelgehalts bei gesteigerter Additivkonzentration und erhöhter Stromdichte sind bezüglich der erhaltenen Abscheideergebnisse zu präferieren. Aus Abbildung 8.17 (b) ist deutlich der anormale Charakter der Legierungsbildung im System FeNi ersichtlich. Im Deposit werden höhere Gehalte des unedleren Metalls, Eisen, als im Elektrolyten erhalten.

Zur genaueren Untersuchung des Temperatureinflusses wurde der Elektrolyt FeNi10 mit einem Eisengehalt von 39 g/L und einem Nickelgehalt von 20 g/L bei einer Stromdichte von 15 mA/cm<sup>2</sup> unter schrittweiser Erhöhung der Badtemperatur von 40 °C auf 80 °C verwendet. Aus Erkenntnissen der Elektrodeposition von Eisen [78] ist bekannt, dass eine Temperaturerhöhung zur Steigerung der Duktilität der Abscheidung durch Reduktion der Codosition von Wasserstoff führt. Desweiteren muss mit zunehmender Eisenkonzentration, ansteigender Stromdichte und bei höheren Temperaturen der pH-Wert erniedrigt werden. Aus diesem Grund wurde bei der Untersuchung des Temperatureinflusses der pH-Wert gegenüber den bisherigen Untersuchungen auf ein pH-Intervall zwischen pH 1,5 und 1,8 erniedrigt. Dazu musste der pH-Wert in dreistündigem Abstand durch Zugabe konzentrierter Schwefelsäure reguliert werden. Bedingt durch diese zeitintensive pH-Überwachung wurden die Abscheidungen nach einer Dauer von 65 Stunden und einer theoretischen Schichtdicke von 1,2 mm abgebrochen. Das Ergebnis waren braun-graue Abscheidungen (vgl. Abb. 8.18). Mit zunehmender Badtemperatur nimmt die Oberflächenrauigkeit der Abscheidungen zu. Gleichzeitig steigt die Korrosionsneigung an der Luft, was sich in der zunehmend grünen Färbung äußert. Die erhaltenen Legierungszusammensetzungen sind in Abbildung 8.19 graphisch aufgetragen. Wie bereits in Abbildung 8.14 gezeigt, führt eine Temperaturerhöhung zu einer Reduktion des Eisengehalts der Abscheidungen. Zwischen 40 °C und 60 °C beträgt die Abnahme ca. 10 Gew.%. Im Intervall zwischen 60 °C und 80 °C sinkt der Eisengehalt durch Temperaturerhöhung erheblich stärker ab. Trotz der Reduktion des Eisengehalts

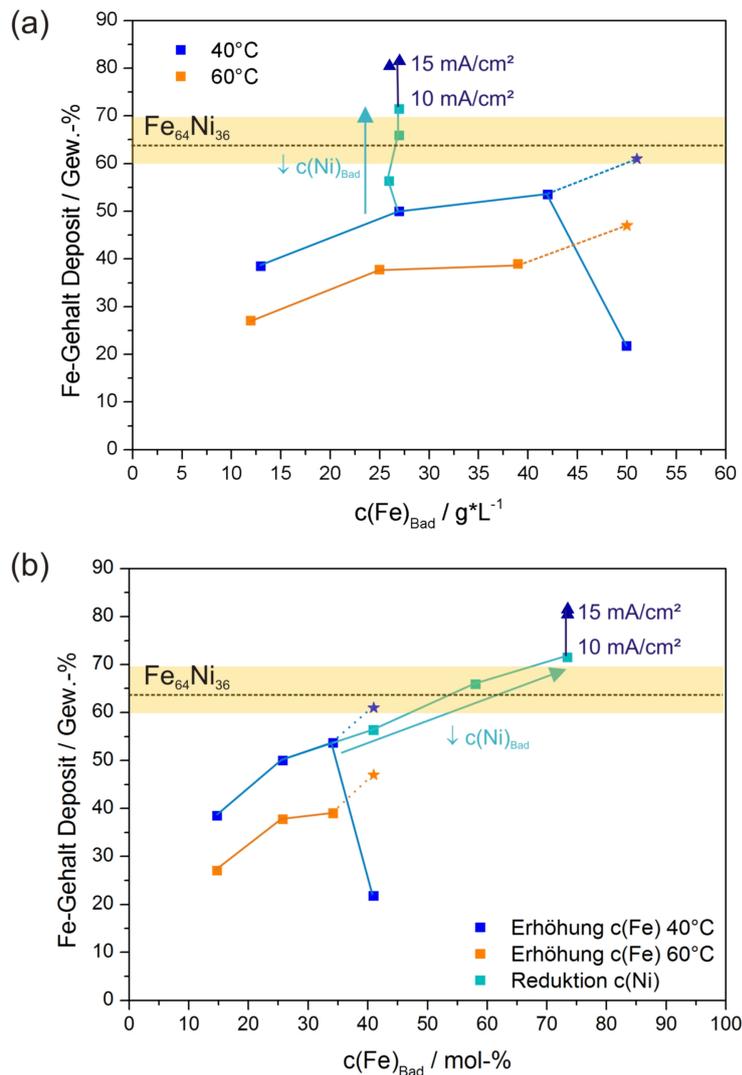


Abbildung 8.17: Legierungszusammensetzung in Abhängigkeit der Konzentrationen von Eisen und Nickel und der Stromdichte: als Funktion der absoluten Eisenkonzentration im Bad (a) und der relativen Eisenkonzentration im Bad (b). [Mit \* gekennzeichnete Werte wurden durch Erhöhung der Additivkonzentration erhalten].

werden in diesem Temperaturbereich erheblich sprödere Proben erhalten. Als Ursache für die zunehmende Sprödigkeit und den sinkenden Eisengehalt bei Temperaturen über  $60^\circ\text{C}$  konnte eine gesteigerte Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  ausfindig gemacht werden. Die reduzierte Badstabilität in diesem Temperaturbereich ist auf die, bei Temperaturanstieg, verminderte Komplexstabilität des Eisencitrat- und des Eisen-EDTA-Komplexes zurückzuführen.

Während mit dem Elektrolyten FeNi6 nur unter Zugabe von 3 g/L Saccharin maximal 2 mm dicke Schichten mit einer Zusammensetzung von  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  abgeschieden werden konnten, war es mit Modifikationen des Elektrolyten FeNi10 ohne Zugabe von Spannungsverminderern möglich, bis zu 4 mm dicke

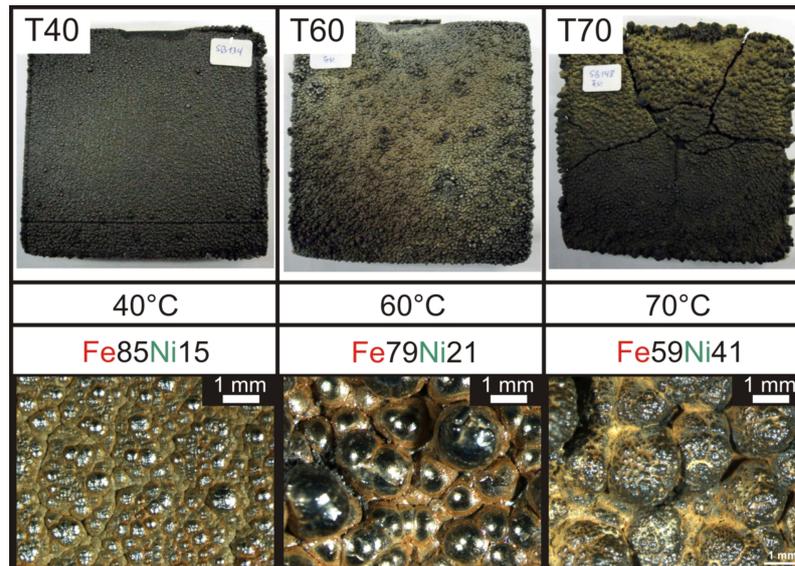


Abbildung 8.18: Abscheideergebnis (oben), Legierungszusammensetzung und Lichtmikroskopieaufnahmen (unten) bei Variation der Badtemperatur.

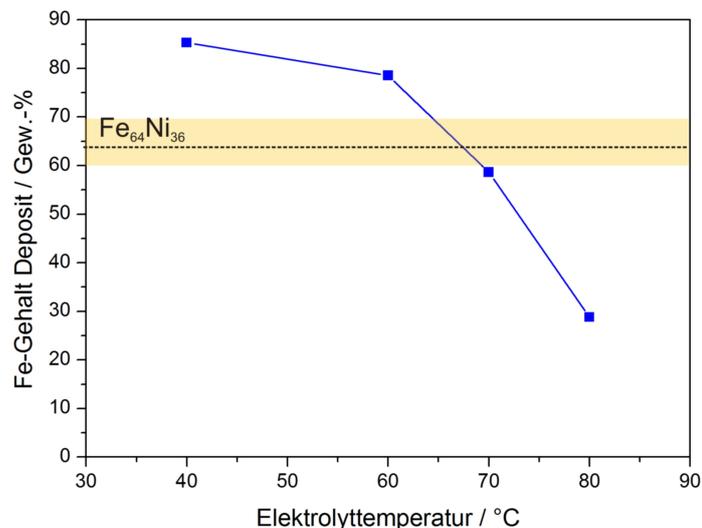


Abbildung 8.19: Legierungszusammensetzung in Abhängigkeit der Temperatur des Elektrolyten.

Schichten der Zusammensetzung  $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$  herzustellen. Es konnten auch zwei Proben mit einer Zusammensetzung im Bereich der Invarzusammensetzung hergestellt werden. Ein großes Problem stellt jedoch immer noch die Sprödigkeit der Abscheidungen dar. In Kapitel 8.1.2 hat sich die in Tabelle 8.5 gezeigte Modifikation des Elektrolyten  $\text{FeNi}_{10}$  als am besten zur Herstellung einer Invarlegierung herausgestellt. Desweiteren sollten auf Grundlage der bisherigen Versuche Temperaturen von maximal  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  und ein pH-Wert zwischen 1,5 und 2,0 verwendet werden.

Tabelle 8.5: Zusammensetzung des Elektrolyten FeNi11.

| Bestandteil                          | mol·L <sup>-1</sup> | g/L |
|--------------------------------------|---------------------|-----|
| NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O | 0,295               | 78  |
| NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O | 0,043               | 10  |
| FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O | 0,69                | 195 |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>       | 0,65                | 40  |
| Na-Hypophosphit                      | 0,0192              | 2,0 |
| Citronensäure                        | 0,052               | 10  |
| EDTA                                 | 0,0068              | 2,0 |
| SNAP                                 | 3 ml/L              | -   |

### 8.1.3 FeNi-Abscheidung mit getrennten Fe- und Ni-Stromkreisen

Die Probleme der galvanischen FeNi-Abscheidung sind hauptsächlich auf die Abscheidung des Eisens zurückzuführen. Daher wurden zunächst Kleinversuche in der 400 ml-Rundzelle auf 40 x 40 mm<sup>2</sup> großen Kupferkathoden durchgeführt. Es wurden die Strom- und Badparameter, unter denen die besten Abscheideergebnisse bezüglich innerer Spannungen und Oberflächenbeschaffenheit erhalten werden, ermittelt. Der Elektrolyt FeNi11 (vgl. Tab. 8.5) wurde ohne Zugabe der Nickelsalze zur Herstellung 500 μm dicker Schichten verwendet. Zur Optimierung von pH-Wert, Stromdichte und Tastgrad wurden zunächst Abscheidungen bei einer Temperatur von 50 °C durchgeführt. Eine Untersuchung des pH-Wertes ergab, dass der optimale pH-Bereich zwischen pH 2,0 und 2,5 liegt. Bis pH 2,9 können noch akzeptable Abscheideergebnisse erzielt werden. Bei höheren pH-Werten treten Verfärbungen der Abscheidungen auf. Da größere Stromdichten nicht nur zu höheren Eisengehalten, sondern auch zu einer kürzeren Herstellungszeit für die Galvanoformen führen, wurde die maximal anwendbare Stromdichte bestimmt. Hierbei hat sich eine Stromdichte von 15 mA/cm<sup>2</sup> als optimal herausgestellt. Im Falle höherer Stromdichten platzen bereits dünne Schichten von der Kathode ab und die Korrosionsneigung der abgeschiedenen Schichten steigt. Die Schichten sind teils schwarz verfärbt. Dies bedeutet, dass bereits höhere Stromdichten als die Grenzstromdichte von Eisen verwendet wurden [78]. In einer Untersuchung des Tastgrades bei einer Frequenz von 20 Hz lieferte ein Tastgrad von 50% die besten Ergebnisse. Bei höheren Tastgraden bis zur Gleichstromabscheidung steigt die Wasserstoffentwicklung an der Kathode an. Bei niedrigeren Tastgraden beginnt die Abscheidung während der Puls-pause zu korrodieren. Im letzten Schritt wurde die Badtemperatur zwischen 40 °C und 80 °C optimiert. Unter 60 °C traten zu große innere Spannungen

auf, so dass die Abscheidungen teilweise bereits von der Kathode abplatzten. Bei 80 °C platzte die Schicht teilweise von der Kathode ab und es traten starke Verfärbungen der Schicht auf. Ursächlich hierfür ist die bei den höheren Temperaturen erhöhte Eisenoxidation und verminderte Komplexstabilität im Elektrolyten. Zusammenfassend wird für eine reine Eisenabscheidung das optimale Abscheideergebnis bei den folgenden Strom- bzw. Badparametern erzielt:

pH: 2,0 - 2,5

Temperatur: 60 °C

$j_m = 15 \text{ mA/cm}^2$

tg = 50%

Bisher wurde die Elektrolytstabilität durch sukzessive Zugabe von Additiven wie Komplexbildnern und Reduktionsmitteln erreicht. Dabei wird der Elektrolyt aufgesalzen und die Abbauprodukte der Additive reichern sich im Elektrolyten an. Zur Stabilisierung bzw. Regeneration von Eisenelektrolyten wird das sogenannte Durcharbeiten verwendet [78, 88]. Dabei werden sehr dünne stabförmige Elektroden als Kathode in den Elektrolyten getaucht und unter Verwendung sehr hoher Stromdichten eine Abscheidung mit Eisenopferanoden durchgeführt. An der Kathode setzt eine starke Wasserstoffentwicklung ein. Durch den gebildeten Wasserstoff wird im Elektrolyten vorhandenes dreiwertiges Eisen wieder reduziert. Dem dabei auftretenden pH-Anstieg muss durch Säurezugabe entgegengewirkt werden.

Zur Verbesserung der Langzeitstabilität des Elektrolyten wurde der experimentelle Aufbau entsprechend Abbildung 8.20 modifiziert. Das bisherige Standardbad mit einem Elektrolytvolumen von 4,5 L wurde durch ein zweigeteiltes Bad mit einem Gesamtvolumen von 13 L ersetzt. In der linken Zelhälfte findet die eigentliche Abscheidung statt. Die rechte Zelle dient zur Regeneration des Elektrolyten mittels Durcharbeiten. In der Abscheidezelle wird eine zweigeteilte Opferanode mit einer Gesamtgröße von 140 x 140 x 15 mm<sup>3</sup> verwendet. Die beiden Teile wurden gegeneinander isoliert und ein Teil mit Nickelpellets der andere mit Eisenstücken gefüllt. Durch die Zweiteilung der Elektrode können über die getrennten Stromkreise die Stromdichten so eingestellt werden, dass sowohl der Eisen- als auch der Nickelgehalt ohne Abpumpen des Elektrolyten reguliert werden kann. Zur kontinuierlichen pH-Regulierung wird die Dosierpumpe STEPDOS 03 RC der Fa. KNF Neuberger verwendet, mit der selbst konzentrierte Schwefelsäure, präzise mit einer Flussrate von 0,03 - 30 ml/min, zudosiert werden kann. Sowohl in der Abscheidezelle als auch in der Regenerationszelle muss eine intensive Badbewegung durch mechanische Rührung gewährleistet werden. Der Elektrolyt wird aus der Abscheidezelle über die pH-Messzelle und einen Filter ins

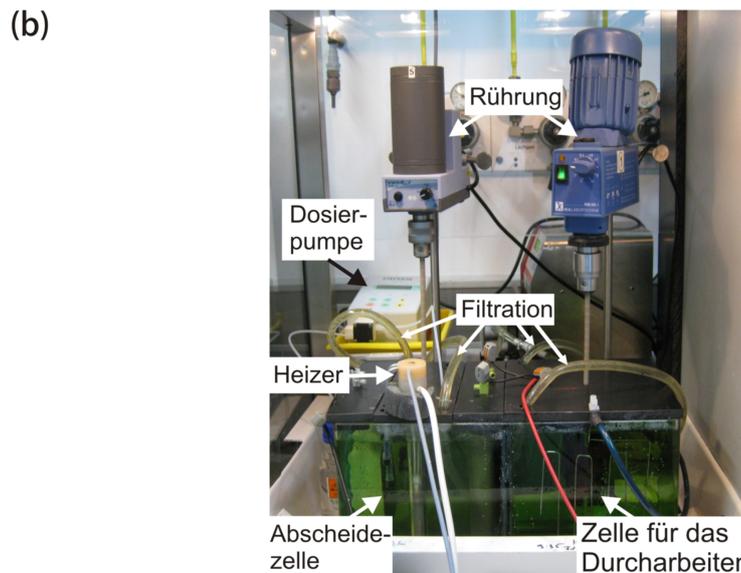
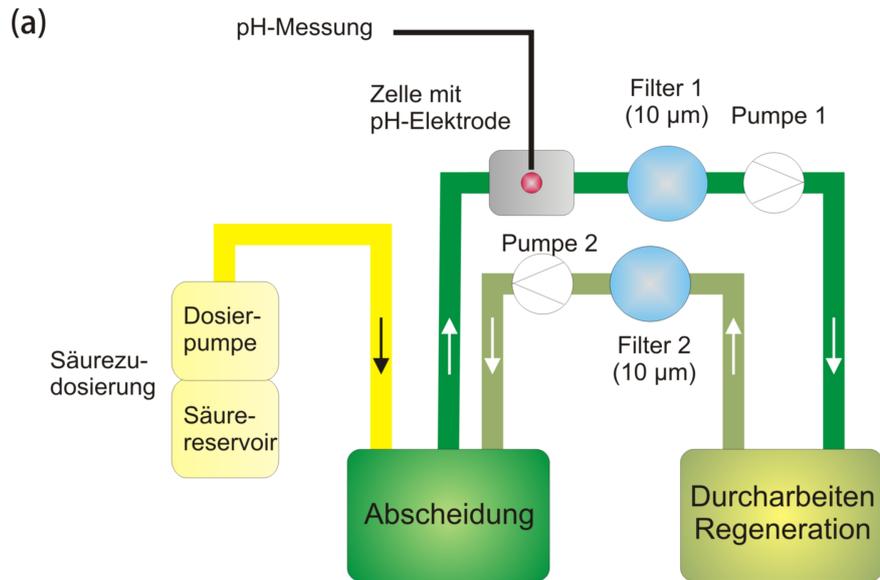


Abbildung 8.20: Modifizierter Badaufbau zur FeNi-Legierungsabscheidung. Schematischer (a) und realer (b) Aufbau.

Regenerationsbecken gepumpt. Zur Regeneration des Elektrolyten mittels Durcharbeiten wird ein  $100 \times 60 \times 20 \text{ mm}^3$  großer Korb aus Titanstreckmetall gefüllt mit Eisenstücken als Opferanode verwendet. Die Kathode besteht aus einem 1 m langen Schweißdraht mit einem Durchmesser von 3 mm, der mäanderförmig mit einer Amplitude von 120 mm gebogen wurde. Aufgrund der Tatsache, dass zum Durcharbeiten Stromstärken von 20 A bzw. über  $200 \text{ mA/cm}^2$  an der Kathode zur Anwendung kommen, müssen Zuleitungen mit einem größeren Querschnitt als für die Abscheidung verwendet werden. Nach der Regeneration wird der Elektrolyt wieder über einen Fil-

ter zurück in die Abscheidezelle gepumpt. Der Filter dient gleichzeitig als Gasblasensperre, da der Elektrolyt in der Regenerationszelle während dem Durcharbeiten vollständig mit Wasserstoffblasen durchsetzt ist.

Da sich die alterungsbedingte Farbänderung des Elektrolyten an dem reinen Eisenelektrolyten besser als an dem dunkleren Elektrolyten FeNi11 verfolgen lässt, wurden die Durcharbeitungszyklen und die zur pH-Regulation notwendige Säuremenge anhand des reinen Eisenelektrolyten optimiert. Dazu wurde bei einer mittleren Stromdichte von  $15 \text{ mA/cm}^2$ , einem Tastgrad von 50% sowie einer Badtemperatur von  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  eine Abscheidung auf einem Badmodell bei einem Anfangs-pH-Wert von pH 2,0 durchgeführt. Der während der Abscheidung auftretende pH-Anstieg betrug  $0,03 \text{ pH-Einheiten/Ah}$ . In Intervallen von 13 Ah wurde der Elektrolyt über den Tag jeweils für 45 Minuten bei 20 A durcharbeitet. Im Laufe des Durcharbeitens steigt der pH-Wert um  $0,013 \text{ pH-Einheiten/Ah}$ . Dies entspricht einem absoluten pH-Anstieg von  $0,2 \text{ pH-Einheiten}$ . Zur Kompensation des pH-Anstiegs muss konzentrierte Schwefelsäure mit einer Flussrate von  $0,125 \text{ ml/min}$  zudosiert werden. Während der gesamten Abscheidung wurde der Eisengehalt sowohl in der Abscheide- als auch der Regenerationszelle kontrolliert. Trotz der übermäßigen Eisenauflösung in der Durcharbeitungszone werden durch die gute Badbewegung durch Rühren und Pumpen in beiden Zellen identische Eisengehalte erhalten (vgl. Abb. 8.21). Über die gesamte Abscheidedauer steigt der Eisengehalt linear um  $0,136 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot(\text{Ah})^{-1}$  an. Innerhalb jedes Durcharbeitungsintervalls

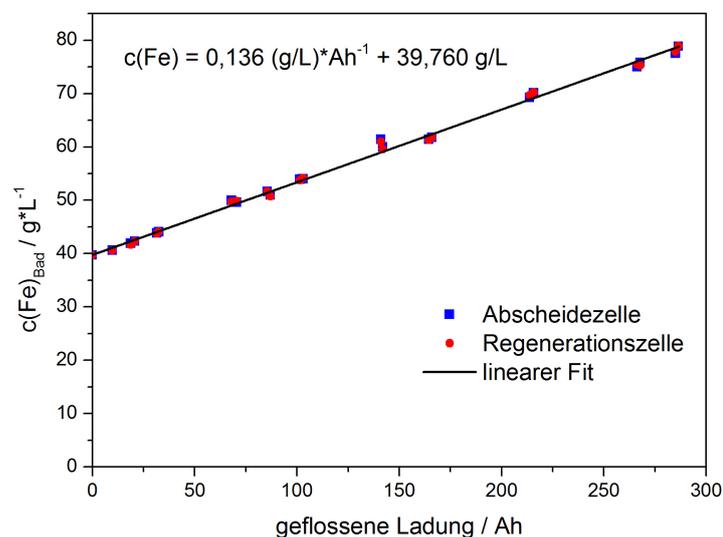


Abbildung 8.21: Zunahme des Eisengehalts in der Abscheidezelle und der Regenerationszelle.

werden  $15,78 \text{ g}$  Eisen bzw.  $1,053 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot(\text{Ah})^{-1}$  in den Elektrolyten eingebracht. An der Durcharbeitungskathode scheidet sich dendritisches Eisen ab, das sich unter Wasserstoffentwicklung bei den niedrigen pH-Werten im Elektrolyten wieder vollständig auflöst bzw. mit dreiwertigem Eisen zu zweiwertigem komproportioniert und den Elektrolyten weiter regeneriert. Der

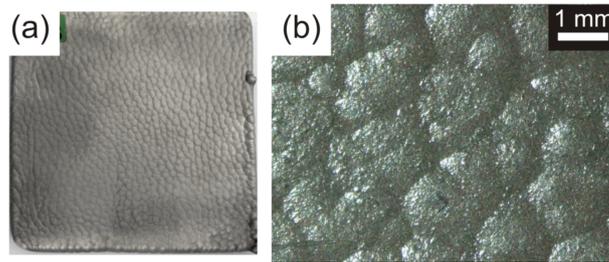


Abbildung 8.22: Abscheideergebnis (a) und Mikroskopaufnahme (b) der Eisenabscheidung.

Elektrolyt blieb über die gesamte Abscheidung klar und behielt annähernd die gleiche Färbung und damit die gleiche Konzentration an zweiwertigem Eisen. Das Ergebnis war eine massive, matte, 4 mm dicke Eisenplatte ohne Porenbildung (vgl. Abb. 8.22).

Bisher wurden in Versuchen im 4,5 L Standardlaborbad sowie in der 400 ml Rundzelle die Elektrolytzusammensetzung, die Bad- und die Stromparameter optimiert. Durch die reine Eisenabscheidung wurde das ideale Durcharbeitungsintervall sowie die notwendige Säuredosierung für eine kontinuierliche pH-Regulierung zur Gewährleistung der Langzeitstabilität des Elektrolyten bestimmt. Im Folgenden wurden FeNi-Abscheidungen mit dem Elektrolyten FeNi11 in der zweigeteilten Zelle unter Verwendung getrennter Opferanoden aus Eisen- und Nickel zur Kontrolle der Badzusammensetzung bei einer Temperatur von 60 °C, einer mittleren Gesamtstromdichte  $j_{m,(Fe+Ni)} = 15 \text{ mA/cm}^2$  und einem Tastgrad von 50% durchgeführt. Die Teilstromdichte der Eisenanode wurde bezüglich der Gesamtstromdichte wie folgt variiert:  $j_{m,Fe} = 64\%$ , 50% und 40%. Sowohl der Eisen- als auch der Nickelgehalt des Elektrolyten stiegen während der Abscheidendauer an. Es wurden ausnahmslos schlechte Abscheideergebnisse mit übermäßig starker Oberflächenrauigkeit erhalten (vgl. Abb. 8.23). Trotz ansteigender Eisen- und Nickelkonzentration zeigt sich im Querschnitt der bei  $j_{m,Fe} = 64\%$  hergestellten Probe A64 kein linearer Konzentrationsverlauf, sondern stark schwankende Legierungszusammensetzungen. Dies kann nur auf einen sich während der Abscheidung ändernden Abscheidemechanismus durch Badalterung zurückgeführt werden, obwohl der Elektrolyt während der gesamten Abscheidendauer seine klare, hellgrüne Färbung behalten hat. Durch die Verwendung getrennter Opferanoden steigt die Wasserstoffentwicklung und damit verbunden die Sprödigkeit während der Abscheidung noch weiter an. Aus diesem Grund wird die Verwendung getrennter Opferanoden nicht weiter verfolgt.

Stattdessen wird in den weiteren Untersuchungen erneut eine reine Nickelopferanode verwendet, da in Kapitel 8.1.2 damit die bisher besten Abscheideergebnisse sowohl bezüglich der Schichtqualität als auch der Legierungszusammensetzung erhalten wurden. Der Eisengehalt soll während der Abscheidung durch verstärktes Durcharbeiten reguliert werden. Als positiver Nebeneffekt wird dadurch die Langzeitstabilität des Elektrolyten weiter verbessert. In einem zweiwöchigen Langzeitversuch mit einer 100 x 100 mm<sup>2</sup> großen Kupferkathode ( $j_m = 15 \text{ mA/cm}^2$ ,  $tg = 50\%$ ) wurde die Machbar-

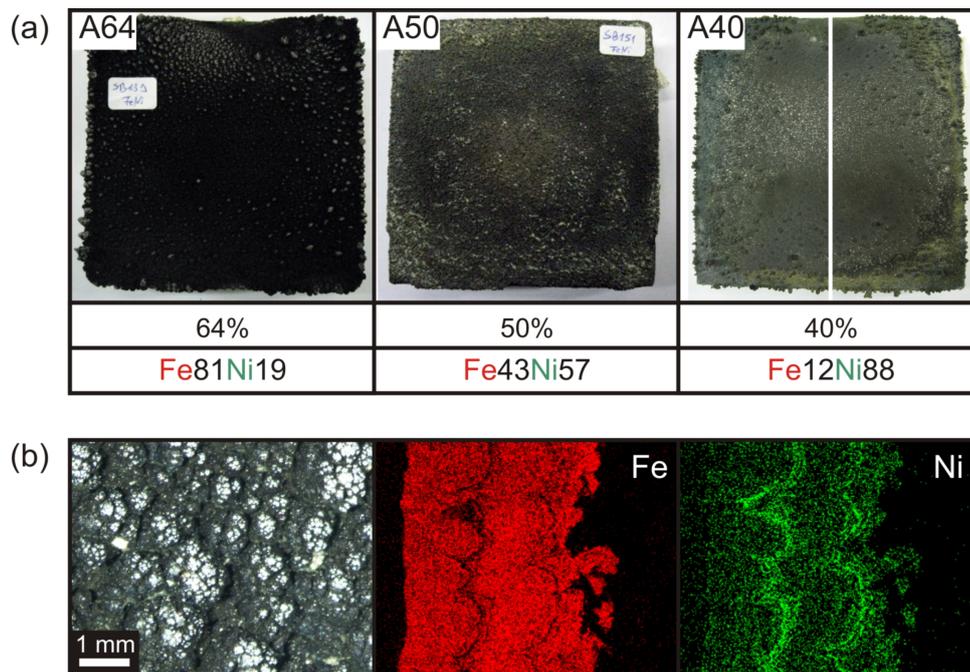


Abbildung 8.23: Ergebnisse der Abscheidungen mit getrennten Eisen- und Nickelopferanoden bei Variation der Teilstromdichte der Eisenanode (a) und Mikroskopaufnahme der Oberfläche sowie EDX-Mappings des Querschnitts von A64 (b).

keit der Regeneration eines FeNi-Elektrolyten (FeNi11) mittels Durcharbeitung und die Qualität der erhaltenen Legierungen untersucht. Dabei fand eine Langzeitüberwachung der Metallgehalte, des pH-Werts und der inneren Spannungen statt. Die entsprechenden Zeitverläufe sind in Abbildung 8.24 wiedergegeben. Abscheidungen aus dem Elektrolyten wiesen zunächst mit 198 MPa sehr starke innere Spannungen auf, die direkt zu einem Abplatzen der Schicht geführt hätten (vgl. Abb. 8.24 (a)). Ein 105 minütiges Durcharbeiten konnte die Spannungen wieder auf 83 MPa absenken. Aufgrund der Tatsache, dass dieser Wert für eine ordnungsgemäße Schichtbildung immer noch zu hoch war, wurden dem Elektrolyten 0,5 g/L Saccharin zugesetzt, wodurch die inneren Spannungen mit 50 MPa auf ein akzeptables Spannungsmaß reduziert wurden. Während der ersten 150 Ah reichte ein einmaliges Durcharbeiten von 60 Minuten, um die Spannungen auf diesem Niveau zu halten. Nach 180 Ah musste erneut 60 Minuten durchgearbeitet werden, um die inneren Spannungen von 78 MPa auf 44 MPa zu reduzieren. Bei einer Abscheidedauer von ca. 250 Ah stiegen die inneren Spannungen sehr stark auf fast 100 MPa an. Da sie mittels Durcharbeitens nicht mehr gesenkt werden konnten, wurden nochmals 0,5 g/L Saccharin zugesetzt, wodurch ebenfalls keine Reduktion erzielt werden konnte. Durch die Zugabe von 10 g/L Citronensäure sowie je 2 g/L Natriumhypophosphit und EDTA konnten die inneren Spannungen auf 40 MPa gesenkt werden. Nach 370 Ah erfolgte ein drastischer Spannungsanstieg auf über 140 MPa.

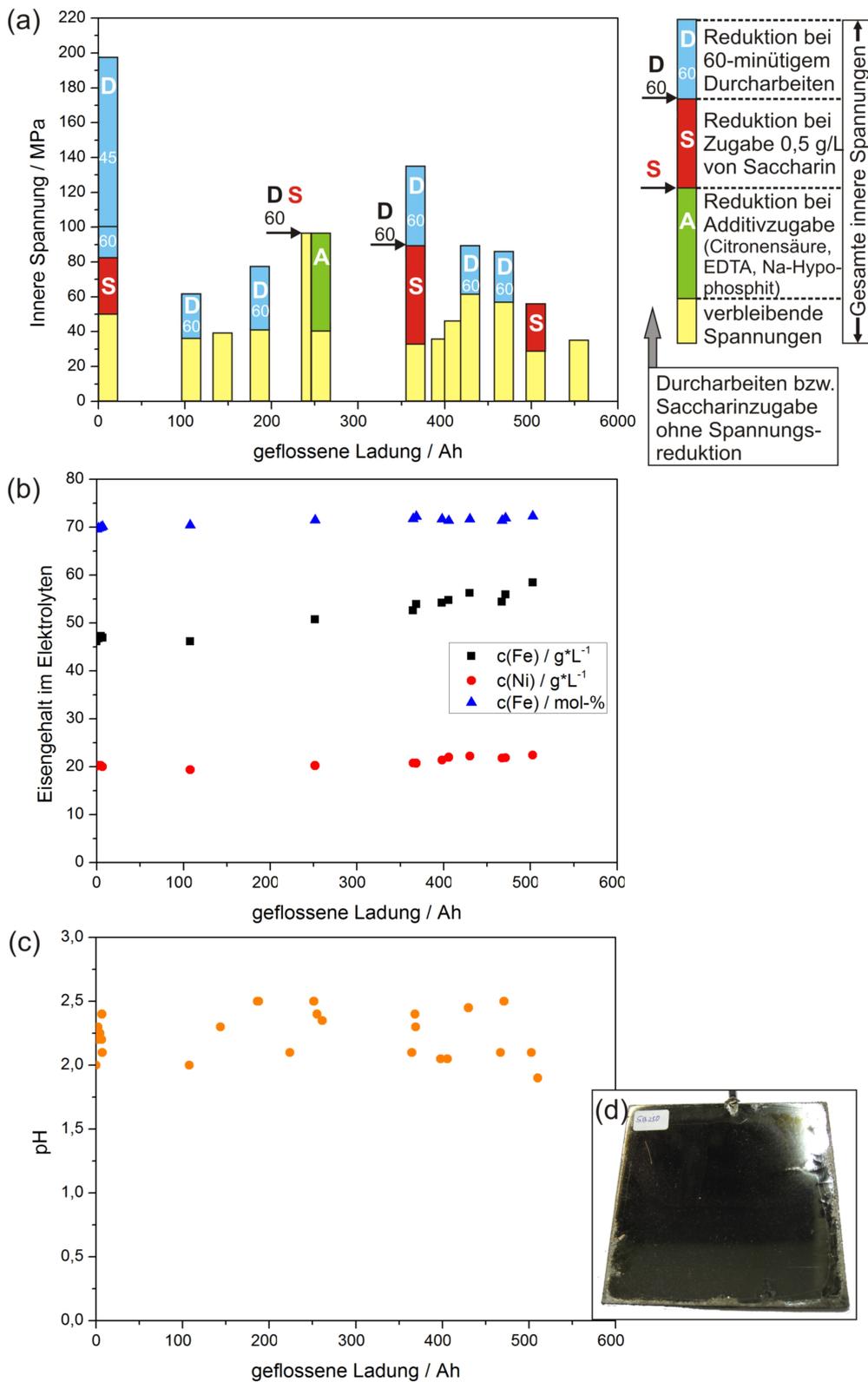


Abbildung 8.24: Langzeitversuch FeNi-Abscheidung: innere Spannungen (a), Metallgehalte im Bad (b), pH-Wert (c) und Abscheideergebnis (d).

Einstündiges Durcharbeiten senkte die Spannungen auf ca. 95 MPa. Erneutes einstündiges Durcharbeiten brachte keine Spannungsreduktion. Eine weitere Reduktion war nur durch erneute Saccharinzugabe möglich. Innerhalb der nächsten 60 Ah stiegen die Spannungen wieder bis auf ca. 90 MPa an. Durch den einstündigen Durcharbeitungszyklus wurden die Spannungen nur noch bis auf 60 MPa reduziert und stiegen abermals rasch an. Eine Reduktion auf 30 MPa konnte nur noch durch erneute Saccharinzugabe erzielt werden. Mit einer Stromausbeute von 75% wurde eine 4,8 mm dicke, glänzende Platte mit teils aufgeplatzten Rändern und einer Zusammensetzung von  $\text{Fe}_{68}\text{Ni}_{32}$  erhalten. Trotz Verwendung einer reinen Nickelanode stieg sowohl der Eisen- als auch der Nickelgehalt im Elektrolyten während der Abscheidung an. Der Anstieg des Nickelgehalts ist auf die Legierungsbildung und die geringe Stromausbeute zurückzuführen, der Anstieg des Eisengehalts auf das diskontinuierliche Durcharbeiten. Der relative Eisengehalt stieg nur geringfügig gegenüber dem Beginn der Abscheidung an, so dass eine konstante Legierungszusammensetzung über die Schichtdicke erhalten wurde. Durch die kontinuierliche Säuredosierung und eine manuelle Dosierung nach Durcharbeitungszyklen konnte der pH-Wert zwischen 2,0 und 2,5 reguliert werden.

Aus den Langzeitmessungen können folgende Schlussfolgerungen für die FeNi-Legierungsabscheidung abgeleitet werden:

- Durcharbeiten ist ein probates Mittel um innere Spannungen in einem frischen Elektrolyten drastisch zu reduzieren. Gleichzeitig kann durch das Durcharbeiten der Eiseneintrag in den Elektrolyten gesteuert werden, ohne eine gesonderte Eisenopferanode zu verwenden.
- Mit zunehmender Abscheidedauer steigen die inneren Spannungen immer schneller an und können über ansteigende Durcharbeitungszyklen alleine nicht mehr reguliert werden. Trotz Durcharbeitens kann auf die Zugabe von Saccharin nicht verzichtet werden.
- Bei weiter fortschreitender Abscheidedauer wird auch durch Saccharinzugabe keine Spannungsreduktion mehr erreicht, da der Bedeckungsgrad der Elektrode mit Saccharin maximal ist. Eine weitere Regeneration und damit Reduktion der inneren Spannungen des Elektrolyten kann nur durch erneute Zugabe von Reduktionsmitteln und Komplexbildnern erreicht werden.
- Das Abscheideergebnis wird gegenüber der Verwendung getrennter Eisen- und Nickelopferanoden drastisch verbessert und es können die aus den Versuchen mit einer reinen Nickelanode im 4,5 L Standardlaborbad gewonnenen Erkenntnisse zur Invarherstellung übertragen werden.
- Durch das Durcharbeiten entfällt das sonst bei einer reinen Nickelanode sehr aufwendige Abpumpen, Verdünnen und Eisenaufkonzentrieren des

Elektrolyten. Der Elektrolyt muss in wesentlich länger andauernden Intervallen nur bezüglich beider Metalle verdünnt werden, wie es bei anderen Legierungsabscheidungen ebenfalls der Fall ist.

Mit FeNi11 ist es gelungen, einen Elektrolyten zur Herstellung von Invar in Schichtdicken von über 4 mm zu entwickeln und die Stabilität des Elektrolyten gegen Oxidation über einen längeren Zeitraum sichzustellen.

## 8.2 Diskussion der Ergebnisse

Bei der Herstellung komplex geformter, integraler CFK-Bauteile werden Laminiervorrichtungen mit einem dem CFK angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten benötigt, da sonst nicht die geforderte hohe Maßhaltigkeit der Bauteile beim Aushärten im Autoklaven gewährleistet werden kann. Dieses Kapitel beschäftigte sich mit der Entwicklung neuer Materialien für galvanogeformte Werkzeugschalen mit einem an CFK angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Dazu wurde die Möglichkeit der Galvanoformung von Invar und die großindustrielle Anwendbarkeit eines solchen Prozesses untersucht. An dieser Stelle werden die erzielten Ergebnisse und neuen Erkenntnisse nochmals kurz zusammengefasst:

- Die größten Probleme bei der galvanischen Herstellung von FeNi-Legierungen stellen die Stabilität des Elektrolyten gegen Oxidation des zweiwertigen Eisens, der starke pH-Anstieg während der Abscheidung und die inneren Spannungen dar. Zur schnellen Untersuchung der Langzeitstabilität eines Elektrolyten bezüglich Oxidation und pH-Anstieg wurde mit der Trennung der Teilreaktionen und Aufnahme von pH-Anstiegskurven eine effiziente, neue Methode entwickelt.
- Sulfamatbasierte Elektrolyte mit Borsäure-Puffer sind nicht für die Galvanoformung geeignet. Sie zeigten den größten pH-Anstieg und die geringste Stabilität des Elektrolyten gegen Oxidation des zweiwertigen Eisens. Sulfamatbasierte Elektrolyte mit Essigsäure-Acetat-Puffer besitzen die beste Langzeitstabilität, führen während der Abscheidung zum geringsten pH-Anstieg und verfügen damit über die größten Stromausbeuten. Wattsbasierte Elektrolyte verfügen ebenfalls noch über ausreichende Elektrolytstabilität bei leicht gesteigerter Wasserstoffentwicklung.
- Aufgrund der großen inneren Spannungen können mittels des Elektrolyten FeNi6 mit Acetat-Puffer nur unter Zugabe von Spannungsverminderern wie Saccharin großflächige Abscheidungen durchgeführt werden. Die Zugabe von Saccharin bewirkt nicht nur die Reduktion

der inneren Spannungen, sondern senkt gleichzeitig den Eisengehalt der Abscheidungen. Dies ist auf einen Verbrückungsmechanismus zwischen an der Kathode adsorbiertem Saccharin und Nickel zurückzuführen. Dadurch wird die Inhibierung der Nickelabscheidung durch Eisen und damit die anormale Legierungsbildung übergangen. Eine Erhöhung der Stromdichte steigert den Eisengehalt der Abscheidungen. Zur Spannungsanpassung sind 3 g/L Saccharin erforderlich. Es können damit bis zu 2 mm dicke, spröde Schichten aus Permenorm ( $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ ) hergestellt werden. Bedingt durch die notwendige Saccharinzugabe wird die Sprödigkeit der Abscheidungen verstärkt. Röntgenographische Untersuchungen zeigten, dass sich die FeNi-Legierungen in Form sehr fein kristalliner Nanomaterialien mit hohem amorphen Anteil abscheiden. Die Ursache hierfür ist die Starke Wasserstoffentwicklung, durch die die Abscheidungen v. a. keimbildungsdominiert verlaufen.

- Bei Verwendung des wattsbasierten Elektrolyten FeNi10 konnte zunächst auf die Zugabe von Saccharin verzichtet werden. Zunehmende Eisengehalte, abnehmende Nickelgehalte und zunehmende Stromdichten steigern den Eisengehalt. Eine Temperaturerhöhung verringert die Sprödigkeit, senkt jedoch auch erheblich den Eisengehalt der Abscheidungen und erhöht die Oberflächenrauigkeit. Es konnten teils spröde, bis zu 4 mm dicke Schichten mit einer Zusammensetzung von  $\text{Fe}_{61}\text{Ni}_{39}$  hergestellt werden. Aufgrund der Sprödigkeit war eine dilatometrische Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten nicht möglich. Neben FeNi-Legierung im Bereich der Invarlegierung konnte mit diesem Elektrolyten auch Permalloy ( $\text{Fe}_{61}\text{Ni}_{39}$ ), eine für die Speicherindustrie wichtige Legierung, in Schichtdicken von bis zu 4 mm hergestellt werden.
- Die idealen Bedingungen zur Abscheidung von Invarlegierungen sind  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 2,0\text{-}2,5$  und  $j_m = 15\text{ mA/cm}^2$  bei einem Tastgrad von 50%. Bei höheren Stromdichten werden aufgrund der Abscheidung im Bereich der Diffusionsgrenzstromdichte von Eisen schwarze Abscheidungen erhalten.
- Bei Verwendung von Nickelopferanoden werden wesentlich bessere Oberflächengüten und eine geringere Wasserstoffentwicklung als unter Verwendung getrennter Eisen- und Nickelopferanoden erhalten. Die Eisenzudosierung ist über ein periodisches Durcharbeiten des Elektrolyten möglich, wobei mittels Durcharbeiten die Elektrolytstabilität sehr stark verbessert werden kann. Dadurch konnte eine ca. 5 mm dicke  $\text{Fe}_{68}\text{Ni}_{31}$ -Legierung hergestellt werden. Die unvermeidliche, intrinsische Sprödigkeit sowie der enorme analytische und verfahrenstechnische Aufwand zur Gewährleistung der Elektrolytstabilität machen einen großindustriellen Einsatz des Verfahrens unmöglich.

In diesem Kapitel wurden Verfahren zur galvanischen Herstellung der drei wichtigsten FeNi-Legierungen – Permenorm, Invar und Permalloy – mit Schichtdicken von über 4 mm und damit über dem bisherigen Stand der Technik entwickelt.

# 9

---

## Elektrodeposition auf und mit CFK-Materialien

---

Ziel war es neue Materialien für galvanogeformte Werkzeugschalen mit an CFK-angepassten Wärmeausdehnungskoeffizienten zu entwickeln. Eine Alternative zur Herstellung von Galvanoformen aus Invar ist die Beschichtung von CFK-Formen mit Nickel. Die eigentliche Form wird dabei durch die CFK-Form vorgegeben. Solche Formen werden bereits als Laminiervorrichtungen in der Luftfahrtindustrie in der Phase der Entwicklung von kleinen Vorserien eingesetzt. Diese Laminiervorrichtungen besitzen jedoch eine geringe Lebensdauer, da durch die scharfkantigen Werkzeuge beim Legen der Prepregmaterialien die Oberflächen ständig zerschnitten werden und die hohe Endmaßhaltigkeit nicht mehr gewährleistet ist. Zur Verbesserung der Verschleißfestigkeit und Gewährleistung der Vakuumdichtigkeit soll daher CFK mit einer dünnen Nickelschicht beschichtet werden. Durch diese Art Dünnschichtgalvano wird nicht nur der Energieverbrauch beim Aufheizen und Abkühlen der Formen erniedrigt, sondern gleichzeitig ein Beitrag zur Ressourcenschonung geleistet. Es wird weniger Nickel zur Herstellung einer Galvanoform benötigt und gleichzeitig können die Formen in viel geringeren Produktionszeiten hergestellt werden.

## 9.1 Elektrodeposition von n-Nickel

Damit Nickel auf CFK galvanisch abgeschieden werden kann, muss die Oberfläche elektrisch leitfähig sein. Auch wenn die verwendeten Kohlefasern eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit aufweisen, sind CFK-Materialien durch ihren Anteil an Epoxidharz Isolatoren. Aus diesem Grund muss die Oberfläche von CFK-Platten zunächst leitfähig gemacht werden. Die oberste Harzschicht wurde heruntergeschliffen, so dass die Fasern des darunter befindlichen Gewebes frei lagen. Alle folgenden Beschichtungen wurden im Elektrolyten Sulfamat 1 im Gleichstromverfahren bei  $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$  auf  $50 \times 50 \text{ mm}^2$  großen CFK-Platten durchgeführt. Dabei wurden jeweils Schichtdicken von ca.  $700 \mu\text{m}$  erzeugt. Wie Abbildung 9.1 (a) zeigt, findet zwar eine Beschichtung statt, durch die zwischen den Fasern auftretenden Zwickel ist eine flächige Leitfähigkeit jedoch nicht gegeben, so dass sich das Fasermuster in der Absecheidung abzeichnet. Durch Sandstrahlen (vgl. Abb. 9.1 (b)) wird zwar eine flächige Leitfähigkeit erreicht, wie beim Schleifen kann aber im Falle der Beschichtung mit Nickel keine planare Oberfläche erzielt werden. Da die Oberfläche der Nickelbeschichtung die Gutseite der Galvanoform darstellt, muss eine exakte Abformung der CFK-Oberfläche gewährleistet sein. Eine flächige Leitfähigkeit wurde durch Besputtern der geschliffenen CFK-Platten mit Gold erreicht. Bei Beschichtung entsteht eine ebene Oberfläche, ohne dass die Struktur der Fasermatten sichtbar wird. Um die Anbindung der Nickelschicht an der CFK-Platte zu verbessern, wurde teilweise eine Vorbehandlung durch Anodisieren der CFK-Platte vorgenommen. Dazu wurden die geschliffenen CFK-Platten 20 Minuten in einer  $40^\circ\text{C}$  warmen Lösung aus  $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  und  $0,01 \text{ M NaOH}$  bei einer Stromdichte von  $50 \text{ mA/cm}^2$  anodisch oxidiert [77]. An der Oberfläche bilden sich Carbonsäure- und Alkoholgruppen aus, die für eine verbesserte Haftfestigkeit der galvanischen Nickelschicht sorgen. Die Laminiervorrichtungen müssen im Betrieb mehrere Aufheiz- und Abkühlzyklen bei  $180^\circ\text{C}$  aushalten, ohne dass es durch die dabei auftretenden ther-

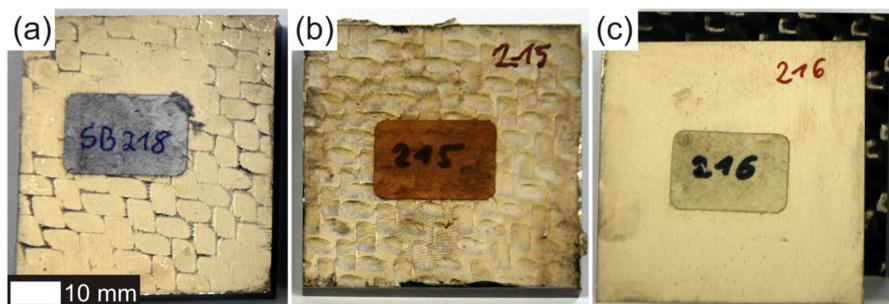


Abbildung 9.1: Galvanische Beschichtung von CFK-Platten. Unterschiedliche Vorbehandlungen: schleifen (a), sandstrahlen (b), sputtern (c).

momechanischen Belastungen und Spannungen zu einer Delamination der Nickelschicht von der CFK-Form kommt. Diese Aufheiz- und Abkühlprozesse wurden an den Platten in einem Trockenschrank bei einer Temperatur von 180 °C nachgestellt. Die beschichteten CFK-Platten wurden bei Raumtemperatur in den Trockenschrank gelegt, innerhalb einer Stunde auf die Solltemperatur von 180 °C aufgeheizt und für vier Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurden die Proben im leicht geöffneten Trockenschrank bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Vorgang wurde insgesamt zehn mal wiederholt. Abbildung 9.2 kennzeichnet, bei welchen Vorbehandlungskombinationen eine bleibende Haftung der Nickelschicht auf der CFK-Platte erzielt werden konnte. Allen Platten gemein ist eine erste Vorbehandlung durch Abschleifen der Epoxidharzschicht bis auf die erste Faserlage. Haftfeste Beschichtungen wurden nur in Kombination mit Sandstrahlen sowie bei einer Sputterdauer von 30 sec auf der geschliffenen Oberfläche erhalten. Die gesputterte Goldschicht wirkt wie eine Trennschicht zwischen der Nickelschicht und der CFK-Platte. Da im großtechnischen Einsatz nicht nur zehn sondern mehrere Hundert Temperzyklen durchlaufen werden müssen, würde es auch im Falle der geschliffenen und 30 sec mit Gold besputterten Probe zu einer Delamination der Nickelschicht kommen. Durch Sandstrahlen wird zwar eine gute Haftung der Nickelschicht erreicht, die Oberflächengüte entspricht allerdings keinesfalls den hohen Ansprüchen der Luftfahrtindustrie. Die Vorbehandlung durch Sputtern ist die einzige der untersuchten Methoden, mit der die erwünschte Oberflächengüte bei einer Abscheidung auf CFK-Materialien erzielt werden kann.

|                    | Sandstrahlen | Anodisieren | Sputtern (t / sec) |    |
|--------------------|--------------|-------------|--------------------|----|
| Sandstrahlen       |              |             | 30                 |    |
| Anodisieren        |              |             |                    |    |
| Sputtern (t / sec) | 30           |             | 30                 | 60 |

Abbildung 9.2: Haftung der Nickelschicht nach 10 Temperzyklen bei unterschiedlicher Vorbehandlung (rot: keine Haftung; grün: Haftung).

Bedingt durch die Tatsache, dass es durch die obigen Verfahren nicht möglich ist, eine gute Haftung und eine sehr gute Oberflächengüte und Abformgenauigkeit zu erzielen, muss ein anderes Verfahren zum Leitfähigmachen der CFK-Bauteile angewendet werden. Die fehlende flächige Leitfähigkeit ist auf die Isolatorwirkung des Epoxidharzes zurückzuführen. Im Folgenden wurde daher versucht ein leitfähiges Harz herzustellen. Kommerziell sind bisher keine leitfähigen Epoxidharze für Laminierverfahren bekannt. In Zusammenarbeit

mit dem Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe (LPW) der Universität des Saarlandes (UdS) wurde das Leitfähigmachen eines kommerziellen Epoxidharzes durch Einrühren leitfähiger Partikel untersucht. Damit das ausgehärtete Epoxidharz eine flächige, elektrische Leitfähigkeit besitzt, müssen die eingearbeiteten Partikel sogenannte Perkolationspfade ausbilden, d. h. benachbarte Partikel müssen sich gegenseitig berühren.

Als Epoxidharz wurde das Epoxidharzsystem Harz SR5550/Härter SD550x der Fa. Sicomin verwendet. Dabei handelt es sich um ein niedrigviskoses, klebfrei aushärtendes Allround-Epoxidharzsystem. Abbildung 9.3 zeigt die REM-Aufnahmen der untersuchten Partikel. Als leitfähige Partikel wurden Graphit, ein aus der Brennstoffzellenforschung bekanntes nanopartikuläres Ruß (Cancarb MFT-VT-UP), Eisenpulver und ein Kupferpigment verwendet. Graphit und das Kupferpigment liegen in Form kantiger Plättchen vor und sind deshalb sehr gut zur Bildung von Perkolationspfaden geeignet. Das Ruß und das Eisenpulver bestehen aus kugelförmigen Partikeln. Je 2,5 Mol der vier Partikel bzw. Plättchen wurden in 50 ml des Harzes eingerührt. Das Harz wurde mit weiteren 50 ml des Härters versetzt und im Handlaminierverfahren mit einer Lage einer Kohlenfasermatte zu CFK laminiert. Nach dem Aushärten wurde jeweils die elektrische Leitfähigkeit geprüft. Mit keinem der untersuchten, leitfähigen Füllstoffe konnte eine leitfähige Harzoberfläche erhalten werden.

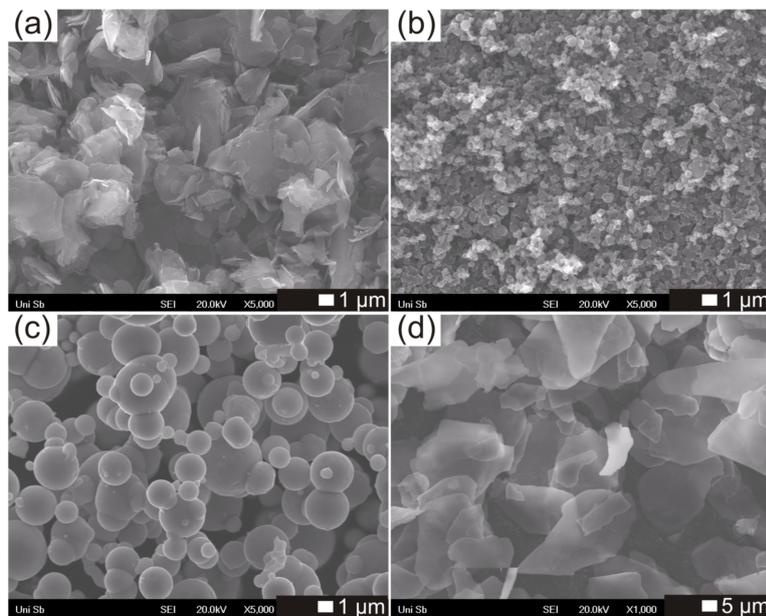


Abbildung 9.3: Potentielle Partikel zur Herstellung eines leitfähigen Harzes: Graphit (a), C-Ruß Cancarb MFT-VT-UP (b), Fe-Pulver (c) und Cu-Pigment (d).

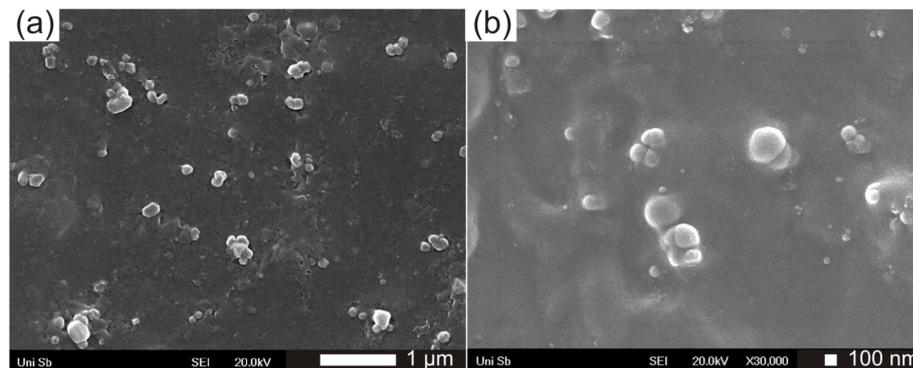


Abbildung 9.4: REM-Aufnahmen eines ausgehärteten Epoxidharzes mit einer Volumenbeladung von 25 mol/L (300 g/L) des Ruß Cancarb MFT-VT-UP x (20 000-fach (a), 30 000-fach (b)).<sup>1</sup>

Abbildung 9.4 zeigt die Partikelverteilung im Harz für das Ruß Cancarb MFT-VT-UP. Danach ist die fehlende Leitfähigkeit auf einen zu niedrigen Partikelgehalt zurückzuführen. Der Partikelgehalt muss auf ein Vielfaches gesteigert werden. Damit das Harz trotz großem Partikelgehalt noch laminiertfähig bleibt, wurde zur Verminderung der Viskosität der Verdüner Thinner EP217 der Fa. Map Yachting Print Systems in einem Verhältnis von 10:1 dem Harz zugesetzt. Mehr als 67 mol/L (800 g/L) des Ruß Cancarb MFT-VT-UP konnten nicht eingerührt werden. Trotz Verdüner, war die Viskosität so hoch, dass gerade noch ein CFK-Laminat hergestellt werden konnte. Das ausgehärtete CFK-Laminat zeigte trotz des maximal möglichen Partikelgehalts immer noch keine elektrische Leitfähigkeit. Es ist daher nicht möglich ein elektrisch leitfähiges Epoxidharz durch Einrühren leitfähiger Füllstoffe herzustellen.

## 9.2 Elektrodeposition und Anbindung von CFK an Nickel

Die Alternative zur Herstellung von Invargalvanoformen war die Beschichtung von CFK-Laminierformen mit Nickel. Da weder eine fest haftende, leitfähige CFK-Oberfläche hergestellt noch mittels Sandstrahlen und Schleifen die geforderte Oberflächengüte und Abformgenauigkeit erreicht werden kann, wurde der umgekehrte Prozess, die Anbindung von CFK an eine dünne galvanische Nickelschicht untersucht. Dazu soll analog der konventionellen Galvanoformung Nickel auf einem Badmodell abgeschieden werden. Anstatt eine komplette Galvanoform mit einer Wandstärke von 5-10 mm herzustellen, werden maximal 1 mm abgeschieden, so dass eine ausreichende mecha-

<sup>1</sup>Bilder zur Verfügung gestellt von Dipl.-Ing. J.-M. Kaiser, LPW der UdS.

nische Stabilität erreicht wird, um das Eigengewicht der Form zu tragen. Die Gutseite dieses Dünnschichtgalvanos entspricht der auf dem Badmodell aufgewachsenen Unterseite des Galvanos und gewährleistet dadurch die hohe Abformgenauigkeit und Oberflächengüte. Der Dünnschichtgalvano muss durch Anbringen eines CFK-Hinterbaus gegen Verzüge unter thermomechanischer Belastung versteift werden. Auch nach diesem Konzept wird wie bei der Beschichtung von CFK-Bauteilen eine erhebliche Materialeinsparung und Beschleunigung des Herstellungsprozesses erzielt.

Der kritische Punkt hierbei ist die Anbindung des CFK-Hinterbaus an den Dünnschichtgalvano. Es wurden vier unterschiedliche Anbindungskonzepte untersucht:

- Aufrauen der Nickeloberfläche durch Mitabscheidung von Sand
- Aufgalvanisieren eines Nickelschaums (1200 ppi, Poren pro inch)
- Aufgalvanisieren einer Nickelschaumlochmaske (1200 ppi)
- Aufgalvanisieren eines Drahtgitters

Allen Konzepten gemein ist die Aufrauung der Nickeloberfläche, so dass Verankerungspunkte ähnlich dem Druckknopfprinzip für das Epoxidharz geschaffen werden. Als Referenz diente eine Sulfamatnickelschicht mit einer Schichtdicke von  $800\ \mu\text{m}$ . Für die Aufrauung der Oberfläche durch Codeposition von Sand analog zur Herstellung von Dispersionsschichten aus Nickel mit Korund [85] wurde zunächst eine  $400\ \mu\text{m}$  dicke Sulfamatnickelschicht abgeschieden. Anschließend wurde das Badmodell aus dem Elektrolyten genommen und in einen Dispersionselektrolyten überführt, der  $50\ \text{g/L}$  Strahl-sand enthielt. Es folgte eine Abscheidung einer weiteren ca.  $500\ \mu\text{m}$  dicken Schicht mit verstärkter Oberflächenrauigkeit.

Zur Aufgalvanisierung eines Nickelschaums wurden  $400\ \mu\text{m}$  Nickel auf einem Badmodell abgeschieden. Anschließend wurde ein Nickelschaum mittels Magneten auf der Galvanonickelschicht fixiert und weitere ca.  $400\ \mu\text{m}$  Nickel abgeschieden. Da die Galvanisierung von Metallschäumen stark stofftransportkontrolliert verläuft [86], wurde die Stromdichte nach Aufbringen des Nickelschaums auf  $1\ \text{mA/cm}^2$  reduziert. Um eine bessere Anbindung des Nickelschaums an den Dünnschichtgalvano zu erzielen, wurden Löcher mit einem Durchmesser von  $10\ \text{mm}$  in regelmäßigem Muster mit konstantem Abstand ausgestochen. Zunächst wurde analog dem vorherigem Schaumverfahren. Der Schaum wurde mit einer dem Schaum analogen Lochblende aus PVCs auf dem Dünnschichtgalvano über Permanentmagnete befestigt. Die Stromdichte wurde nicht vermindert, die Abscheidung fand hauptsächlich in den Löchern statt. Durch galvanische Auffüllung der Löcher wurde der Schaum auf dem Dünnschichtgalvano befestigt. Nachdem ca.  $300\ \mu\text{m}$  Nickel in den Löchern abgeschieden wurden, wurde die PVC-Blende entfernt und

theoretisch weitere ca. 400  $\mu\text{m}$  Nickel abgeschieden. Da der Schaum nicht nur eine äußere, sondern auch eine innere Oberfläche besitzt, werden in diesem Stadium die Stege des Nickelschaums mit Sulfamatnickel verstärkt.

Bei der letzten Variante, dem Aufgalvanisieren eines feinmaschigen Drahtgitters wurden zunächst 300  $\mu\text{m}$  Nickel auf dem Badmodell abgeschieden. Anschließend wurde das Drahtgitter mit der PVC-Lochblende auf dem Galvanonickel fixiert und nur in den Löchern der PVC-Blende Nickel abgeschieden, so dass das Drahtgitter quasi punktuell auf dem Dünnschichtgalvano fixiert wurde. Danach wurde die PVC-Blende entfernt und weitere ca. 400  $\mu\text{m}$  Nickel abgeschieden. Die Dünnschichtgalvanos wurden alle auf dem Badmodell belassen. Abbildung 9.5 (oben und Mitte) zeigt Draufsichten und Querschnitte der unterschiedlichen Anbindungskonzepte. Nach dem Vakuumlaminierverfahren wurde auf allen Dünnschichtgalvanos eine 5 mm dicke CFK-Schicht auflaminiert und bei 180 °C im Autoklaven ausgehärtet. Bei der Referenz, der normalen Sulfamatnickelschicht, trat bereits während der Aushärtung der Laminatschicht eine Delamination vom Dünnschichtgalvano auf. Analoges gilt für den flächig angalvanisierten Nickelschaum (vgl. Abb. 9.5 (b)). Aufgrund der starken Stofftransportlimitierung fand die Nickelabscheidung v. a. auf der geometrischen Schaumoberfläche statt, wodurch nur eine geringe Abscheidung an der Grenzfläche Galvanonickel/Nickelschaum stattgefunden hat und damit nur eine unzureichende Anbindung des Schaums erhalten wurde. Mit den drei übrigen CFK-Dünnschichtgalvanos wurden 20 Aufheiz-

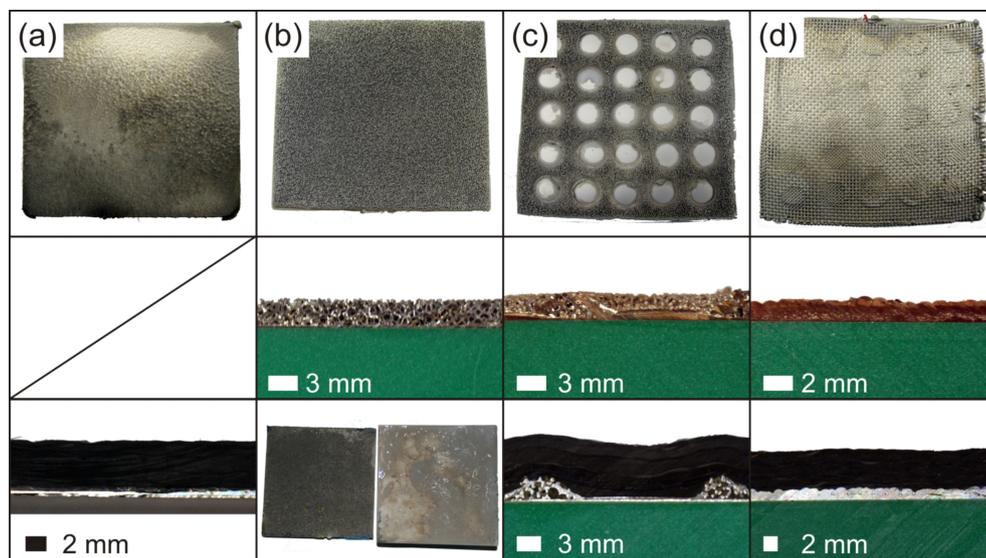


Abbildung 9.5: Versuche zur Anbindung von CFK-Materialien an Galvanonickel: Zugabe von Sand (a), Metallschaum (b), Metallschaum mit Lochmaske (c), Drahtgitter (d). Oben: Dünnschichtgalvano für die vier unterschiedlichen Anbindungskonzepte, Mitte: Querschnitte, Unten: Dünnschichtgalvano mit auflaminiertem CFK

und Abkühlzyklen analog Kapitel 9.1 simuliert. Unter der thermomechanischen Wechselbelastung kam es ebenfalls für den mit Sand hergestellten Dünnschichtgalvano zur Delamination. Damit sind sogar zwei Konzepte für die Anbindung eines CFK-Hinterbaus an einen Dünnschichtgalvano geeignet, der Metallschaum mit Lochmaske und das Drahtgitter. Um die thermomechanischen Spannungen, die sich aufgrund des unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Nickel und dem CFK-Hinterbau ausbilden, zu minimieren, muss idealerweise eine thermische Übergangsschicht zwischen Nickel und CFK geschaffen werden. Damit ist der Nickelschaum die ideale Variaten zur CFK-Anbindung. Durch die eingestanzte Lochmaske wird analog zu galvanischen Verbindungsverfahren eine feste Verbindung von Dünnschichtgalvano und Metallschaum gewährleistet. Beim Nachgalvanisieren werden die einzelnen Schaumstege weiter verstärkt, so dass kein Bruch innerhalb des Schaums auftreten kann. Die Poren des Schaums und die makroskopischen Löcher sind perfekt geeignete Verankerungspunkte für die Harzmatrix des CFK-Laminats, so dass sich nach dem Druckknopfprinzip eine feste, durchdringende Anbindung des CFK-Hinterbaus am Dünnschichtgalvano ausbildet. Aufgrund der Tatsache, dass die Epoxidharzmatrix v. a. bei Verwendung von Infusionslaminiervverfahren noch in den Nickelschaum eindringen kann, bildet sich ein Durchdringungskomposit aus Nickel und Epoxidharz. Dieses Durchdringungskomposit stellt die benötigte Übergangsschicht zwischen Nickel und CFK dar.

Für planare Geometrien ist der Metallschaum mit Lochmaske das ideale Konzept zur Anbindung eines CFK-Hinterbaus an einen Dünnschichtgalvano. Die notwendigen Verfahrensschritte für den Dünnschichtgalvano können wie folgt zusammengefasst werden:

1. Galvanoformen des Dünnschichtgalvanos mit maximal 1 mm Wandstärke
2. An galvanisieren einer Nickelschaumlochmaske
3. An laminieren des CFK-Hinterbaus

### **9.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse**

In diesem Kapitel wurden zwei neue Konzepte zur Herstellung einer Laminiervorrichtung mit einem an CFK-angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten entwickelt, zum einen die Beschichtung von CFK-Formen und zum anderen die Anbindung von CFK an einen Dünnschichtgalvano.

- Die Beschichtung von CFK-Formen ist prinzipiell möglich, aufgrund der elektrisch nichtleitfähigen Epoxidharzmatrix zwischen den Fasermatten ist die benötigte Oberflächenqualität nicht erreichbar. Durch Besputtern der CFK-Oberfläche können qualitativ hochwertige Nickelschichten galvanisch abgeschieden werden, die Sputterschicht wirkt allerdings als Trennschicht und begünstigt die Delamination der Nickelschicht unter thermomechanischer Wechselbelastung. Versuche zur Herstellung eines leitfähigen Epoxidharzes führten ebenfalls nicht zum Erfolg, da der notwendige Partikeleintrag die Verarbeitbarkeit des Harzes für Laminierverfahren unmöglich macht.
- Zur Herstellung eines Dünnschichtgalvanos durch Anbinden von CFK an eine dünne Nickelschicht wurden mehrere Methoden zur Aufrauung der Nickeloberfläche zur Gewährleistung einer guten Anbindung des CFK untersucht. Durch das Aufgalvanisieren von Lochmasken aus Metallschaum konnte auch nach 20 Zyklen einer thermomechanischen Wechselbelastung eine feste Anbindung der CFK-Phase an den Dünnschichtgalvano erzielt werden. Da in der Luftfahrtindustrie weniger komplexe Formen, als in der Automobilindustrie verwendet werden (vgl. Abb. 1.6) ist es technisch ohne weiteres möglich das obige Konzept eines Dünnschichtgalvanos in den industriellen Maßstab zu übertragen. Das Verhalten unter Belastung bzw. auf dreidimensionalen Geometrien muss für einen industriellen Einsatz jedoch zuerst noch weiter untersucht werden. Trotz mehrerer Prozessschritte ist das Verfahren einfacher, schneller und kostengünstiger als die galvanische Abscheidung einer Invalganoform. Weitere Vorteile sind die geringen inneren Spannungen in der Nickelschicht sowie die einfache Adaption der konventionellen Galvanoformung. Dadurch ist die hohe Abformgenauigkeit bei sehr geringen Toleranzen weiterhin gewährleistet. Von der Seite der Galvanoindustrie müssen keine neuen Prozesse eingeführt oder entwickelt werden. Da die gleichen Badmodelle wie zuvor verwendet werden können und lediglich um 80-90% geringere Schichtdicken benötigt werden, bringt dieses Konzept eine erhebliche Materialeinsparung. Gleichsam reduzieren sich die Herstellungszeiten sowie die Kosten, so dass solche CFK-Hybridgalvanoformen schnell einsatzbereit sind und auch schon für Vorserien angewendet werden können. Durch die geringe Wandstärke wird weniger Energie zum Aufheizen benötigt und auch das Abkühlen der Formen geht schneller von statten. Das Konzept ist damit sehr ressourcen- und energieeffizient. Der thermische Ausdehnungskoeffizient der Hybridformen wird dadurch verringert, dass die Form zu über 95 Volumenprozent aus CFK besteht.

In diesem Kapitel wurden Verfahren zur Herstellung einer Galvanoform mit einem an CFK angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten entwickelt. Auch wenn die großtechnische Herstellung von Invalganoformen

nur schwer möglich ist, konnten durch das Konzept zur Herstellung eines Dünnschichtgalvanos alle gestellten Anforderungen mit einem großtechnisch übertragbaren Verfahren zumindest teilweise erfüllt werden.

# 10

---

## Zusammenfassung und Ausblick

---

### 10.1 Darstellung der erzielten Ergebnisse

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung neuer und besserer Materialien für die Galvanoformung im Bereich der Automobil- und Luftfahrtindustrie. Durch die beiden unterschiedlichen Anwendungsgebiete wurden differenzierte Anforderungen an diese neuen Materialien gestellt. Im ersten Teil, „Neue Materialien für galvanogeformte Slush-Werkzeuge mit höherer Lebensdauer“, sollte die Lebensdauer durch die Abscheidung von Materialien mit höherer mechanischer bzw. thermomechanischer Wechselfestigkeit wesentlich verbessert und der Energieaufwand des Slush-Verfahrens abgesenkt werden. Im zweiten Teil, „Materialien für galvanogeformte Werkzeugschalen mit angepasstem Wärmeausdehnungskoeffizienten“, sollte ein möglichst großtechnisch übertragbarer, galvanischer Prozess zur Abscheidung von Invar mit einer Schichtdicke von 3 mm entwickelt werden. Aufgrund des hohen Risikos, sollten desweiteren auch Alternativverfahren zur Erzeugung von Galvanoformen mit niedrigem thermischen Ausdehnungskoeffizienten entwickelt werden. In dieser Arbeit wurden insgesamt knapp 300 Proben für beide Teilprojekte hergestellt und untersucht. Dabei wurden sowohl neue Verfahren als auch neue Materialien entwickelt. Die erhaltenen Ergebnisse werden im folgenden diskutiert und zusammengefasst:

Es konnten zwei neue für die Galvanotechnik sehr interessante Verfahren entwickelt werden.

1. Durch Anwendung der Raman-Spektroskopie konnte ein neues Verfahren zur Untersuchung der Badalterung von Sulfamatelektrolyten entwickelt werden. Damit ist es möglich sehr schnell eine Zersetzung des Elektrolyten, speziell des Sulfamations, frühzeitig zu erkennen und mögliche ökonomische Schäden durch die Herstellung schadhafter Formen zu minimieren.
2. Zum Elektrolytscreening wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem es schnell und einfach möglich ist, unterschiedliche Elektrolyte bezüglich ihrer Stromausbeute bzw. des pH-Anstiegs und der Elektrolytstabilität, wie beispielsweise gegenüber der Oxidation von zweiwertigem Eisen, zu vergleichen. Dazu werden Abscheidungen in einem U-Rohr mit Glasfritte durchgeführt und in jedem Halbraum der pH-Verlauf bestimmt. Gleichzeitig kann durch Farbveränderungen in den jeweiligen Halbräumen eine auftretende Badalterung verfolgt werden. Das Verfahren kann sowohl für Legierungsabscheidungen als auch für die galvanische Abscheidung von Reinmetallen angewendet werden.

Die durchgeführte Materialentwicklung unterteilt sich zum einen in den Bereich der Herstellung von Invar und Alternativverfahren zur Herstellung von Galvanoformen mit niedrigem thermischen Ausdehnungskoeffizienten und Verfahren zur Verbesserung der Materialeigenschaften von Galvanonickel. Material- und Verfahrensentwicklung zur Herstellung von Galvanoformen mit einem an CFK-Materialien angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten:

1. Für die Invarherstellung musste bei Verwendung eines nickelsulfamatbasierten FeNi-Elektrolyten mit Essigsäure-Acetat-Puffer zur Reduktion der inneren Spannungen Saccharin zugesetzt werden. Dadurch konnten Legierungen mit einer Dicke von maximal 2 mm und einer Zusammensetzung von maximal  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  erhalten werden, da Saccharin die Eisenabscheidung inhibiert bzw. die Nickelabscheidung induziert. Bei der Legierung mit der Zusammensetzung  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  handelt es sich um Permenorm, eine wichtige Legierung für magnetisch gesteuerte Abhebekontakte und Schaltrelais. Unter Verwendung eines wasserbasierten FeNi-Elektrolyten wurden unterschiedliche Einflussfaktoren auf die Legierungsbildung untersucht. Es konnte ein Elektrolyt entwickelt und Parameter bestimmt werden, mit denen es nicht nur möglich ist bis zu 4 mm dicke, invarähnliche Legierungen, sondern auch Permalloy  $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$  herzustellen. Der Prozess konnte erfolgreich von einer 400 ml Zelle über das 4,5 L Laborbad bis zu dem 13 L Bad unter

Gewährung einer über zweiwöchigen Elektrolytstabilität hochskaliert werden.

2. Als Alternativverfahren zur Invarherstellung konnte ein dreistufiges Verfahren zur Anbindung einer CFK-Form an einen Dünnschichtgalvano entwickelt werden. Dazu wird eine Lochmaske aus Nickelschaum auf einen maximal 1 mm dicken Dünnschichtgalvano aufgalvanisiert. Die beim Laminierverfahren mit Harz gefüllte Porenstruktur des Schaums dient gleichzeitig als thermische Ausgleichsschicht zwischen den Ausdehnungskoeffizienten des Dünnschichtgalvanos und des angebundenen CFK-Hinterbaus.

Der Hauptteil der Arbeit beschäftigte sich mit der Verbesserung Materialeigenschaften von Galvanonickel durch Parametervariation, Elektrolytzusätze und neuen Kompositmaterialien:

1. Umfangreiche Parameterstudien an den Sulfamatelektrolyten zeigten, dass durch Variation der Stromparameter keine Kornfeinung oder sonstige Materialverbesserungen mit diesen Elektrolyten erzielt werden können. Die grobkörnige, bimodale Gefügestruktur blieb unverändert. Die Zugabe von Saccharin erzeugte ein homogenes, submikrokristallines Gefüge und führte zu einer Verdopplung bis Verdreifachung der Härtewerte. Durch den Einbau von ca. 0,09% Schwefel und die damit bei hohen Temperaturen auftretende Segregation des Schwefels auf den Korngrenzen tritt eine sehr starke Versprödung auf. Die Zugabe organischer Additive ist daher für HT-Anwendungen wie das Slush-Verfahren nicht geeignet.
2. Die Forschung nach anorganischen Kornverfeinerern zeigte sehr gute Härtesteigerungen mit Salzen aus Calcium, Cobalt, Mangan und Selen. Die kornfeinende Wirkung von Selensalzen auf die Nickelabscheidung konnte in dieser Arbeit erstmals nachgewiesen werden. Mit nur 0,012 M wirkte es bereits in zehnfach geringeren Konzentrationen als Mangan und Cobalt. Aufgrund seiner chemischen Ähnlichkeit zu Schwefel wirkt es sehr wahrscheinlich ähnlich wie Saccharin. Durch den wesentlich größeren metallischen Charakter und die elektronegativitätsbedingte größere Affinität von Selen zu Nickel ist eine Segregation bei Auslagerung auf den Korngrenzen auszuschließen. Kornfeinung durch Selensalze ist ein hochinteressantes Thema für die Grundlagenforschung und könnte für Anwendungen in der Mikrosystemtechnik und Leiterbahnenindustrie, wo Selen bereits in anderer Form zum Einsatz kommt und wesentlich geringere Badvolumina als in der Galvanoformung verwendet werden, von sehr großem Interesse sein. Calciumsalze verbessern geringfügig die Härte und führen unter Auslagerung zu einer erheblichen Duktilitätssteigerung. Die Wirkung zeigt

sich auch in Kombination mit Manganzusätzen, wobei die Festigkeit gegenüber denen reiner Manganzusätze reduziert werden, da durch die Calciumzugabe der Mangan einbau reduziert wird. Durch Manganzusätze wird sowohl eine Kornfeinung als auch eine Stabilisierung der Gefügestruktur auch nach thermischer Belastung erzielt. Durch die hohe Affinität von Mangan zu Schwefel, kann durch die Zugabe von Mangan auch eine Versprödung bei zusätzlicher Verwendung organischer Additive verhindert werden. Die kornfeinende und gefügestabilisierende Wirkung von Manganzusätzen auf die Nickelabscheidung war bereits in der Literatur bekannt und wird für dünne Beschichtungen industriell eingesetzt. Erstmals in dieser Arbeit konnte nach Auslagerung nicht nur eine Stabilisierung, sondern eine weitere Härte-, Festigkeits- und gleichzeitig Duktilitätssteigerung beobachtet werden. Diese ist auf die Ausbildung einer selbstorganisierten, bimodalen Gefügestruktur in Form von Kreisen und Spiralen aus manganreichen und manganarmen Phasen nach Wärembehandlung zurückzuführen. Solche Selbstorganisationseffekte sind bisher nur von Silberlegierungen und Kupferlegierungen aus komplexhaltigen Elektrolyten bekannt. Bei Nickellegierungen konnten sie hier erstmals nachgewiesen und auf die Kombination mit ausreichenden Mengen an Saccharin und Mangan zurückgeführt werden. In Dilatometermessungen konnte weiterhin eine Stabilisierung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten nachgewiesen werden. Bei Raumtemperatur konnte der thermische Ausdehnungskoeffizient auf ca.  $10 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  gesenkt werden. Während NiMn aufgrund der hohen Zugspannungen bisher industriell nur für Mikrometerdicke Schichten in der Mikrosystemtechnik und Leiterbahnenindustrie sowie beim LIGA-Verfahren eingesetzt wird, konnten in dieser Arbeit millimeterdicke Schichten mit homogenen Eigenschaften hergestellt und das Verfahren auf einen realen, dreidimensionalen Teilgalvano mit Nutgeometrie übertragen werden.

3. In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals endlosfaserverstärkte Metall-Matrix-Komposite galvanisch hergestellt. Elektrisch nichtleitfähige Fasern zeigten das beste Einbauverhalten. Dabei dürfen Faserrovings und -garne nicht zu dick und Vliese nicht zu dicht sein, da es durch die abschirmende Wirkung sonst leicht zur Porenbildung an den Fasermaterialien kommt. Durch Vorbehandlung der Fasermaterialien in einem Tensid konnte eine porenfreie Anbindung der Fasern in der Nickelmatrix erreicht werden. Eine Verstärkung durch Aramidfasern erhöht die Festigkeit des Sulfamatnickels. Die Festigkeitssteigerung durch den Fasereinbau wird von einer Festigkeitssteigerung durch Kornfeinung an der Faser nochmals überlagert. Gleichzeitig konnte eine sehr gute Wirkung der Fasern als Rissstopper in der Nickelmatrix nachgewiesen werden.

4. Zur Verstärkung von Nuten wurden drei neue Konzepte entwickelt. Zum einen trägt die Einbringung von Magneten hinter der Nut zu einer verstärkten Nickelabscheidung aufgrund der Konzentration der Nickelionen in Bereichen mit großem Feldgradienten bei. Zum anderen kann die Auffüllung von Nutbereichen durch eine Verbesserung des Stofftransportes der Metallionen in der Nut mittels Durchpumpen des Elektrolyten durch die Nut gesteigert werden. Gleichzeitig wird der Nutschluss verbessert. Der positivste Effekt brachte eine Verstärkung der Nut durch zweidimensionale Fasermaterialien, wie Gewebe und Vliese. Dadurch kann bei rechtzeitiger Einbringung der Fasern (Schichtdicke  $< 300\mu\text{m}$ ) ein vollständiger Nutschluss erzielt werden. Durch die an den Fasern auftretende Kornfeinung wird der Bereich über der Nut weiter verstärkt. Ein Fasereinbau reduziert jedoch die Wandstärke in der Nut. Dies kann durch Pumpen verbessert werden. Bei der Realnut stellt die geringere Wandstärke, im Vergleich zu einem fehlenden Nutschluss, keine so große Schwachstelle dar, da sich ein fehlender Nutschluss als ausschlaggebend für ein frühzeitiges Versagen der Galvanoform herausgestellt hat.

Durch die Verwendung von Zusätzen aus Selen oder Mangan in Kombination mit Saccharin sowie das Eingalvanisieren von Faserwerkstoffen wurden auch verbesserte Härten und gesteigerte thermomechanische Wechselfestigkeit erreicht. Damit wurden gleich drei neue Materialien zur Herstellung von Galvanoformen mit höherer Lebensdauer entwickelt. Da die Festigkeiten so groß sind, dass die Formen bei gleicher Stabilität mit geringerer Wandstärke hergestellt werden können, muss eine geringere Masse beim Slush-Prozess aufgeheizt werden. Dadurch reduziert sich nicht nur der Energieaufwand für den eigentlichen Slush-Prozess, sondern auch der für die Herstellung der Form. Desweiteren wurden mit dem Einsatz von Magneten, dem Durchpumpen und dem Nutschluss bzw. der Kornfeinung durch Fasereinbau ebenfalls drei neue Konzepte zur Verstärkung von Nuten entwickelt, die gleichsam zu einer Steigerung der Lebensdauer der Galvanoform beitragen. Das vorgegebene Ziel des Teilprojektes 1 wurde damit übererfüllt. Langfaserverstärkte Werkstoffe besitzen die höchsten mechanischen Kennwerte (Steifigkeit, Festigkeit, ...), sind allerdings auch sehr teuer in der Herstellung [135]. Mit dem Eingalvanisieren von Fasermaterialien mit Endlosfasern wurde ein neues, preiswertes Verfahren zur Herstellung endlosfaserverstärkter MMCs entwickelt. Im Gegensatz zu den bisherigen Schmelz- und Sinterverfahren ist es über Galvanoformung möglich, auch Komposite herzustellen, bei denen die Fasern, wie beispielsweise Glasfasern, einen niedrigeren Schmelzpunkt als das Matrixmetall besitzen. Gleichzeitig können durch die Verwendung von Vliesen oder leicht drapierbaren Geweben, wie beispielsweise Gewebe mit Körper- oder Atlasbindung, Komposite mit selbst komplexer Form hergestellt werden. Durch ein sukzessives Auflegen der Fasermaterialien während der Abscheidung ist auch die Herstellung dreidimensionaler Komposite realisierbar. Die exakte

Positionierung und Fixierung kann sehr einfach über Tampongalvanisieren bewerkstelligt werden. Neben Verbesserung der mechanischen Eigenschaften können solche Komposite auch aus anderen Gründen von Interesse sein. Durch Erhöhung des Faseranteils kann der thermische Ausdehnungskoeffizient reduziert werden. Dies konnte bereits bei Raumtemperatur bei den glasfaserverstärkten Kompositen in dieser Arbeit aufgezeigt werden.

Es konnten sowohl invarähnliche Legierungszusammensetzungen als auch Permenorm und Permalloy und damit alle FeNi-Legierungen mit herausragender wirtschaftlicher Bedeutung auf galvanischem Wege mit den im Teilprojekt 2 geforderten Schichtdicken hergestellt werden. Durch die komplexe Badführung zur Wahrung der Elektrolytstabilität konnte kein großtechnisch übertragbarer galvanischer Prozess daraus entwickelt werden. Dieses Risiko war bereits bei Projektbeginn berücksichtigt worden. Aufgrund der nicht zu beseitigenden Sprödigkeit ist die galvanische Herstellung von dicken Invarschichten fraglich und zeigt, warum bisher nach dem Stand der Technik unter großem Aufwand Invar maximal mit einer Schichtdicke von 1,3 mm herstellbar ist. Da es bei der galvanischen Abscheidung von Eisen immer zu einer starken Wasserstoffmitabscheidung kommt, ist die Sicherstellung von Vakuumdichtigkeit bei solchen Materialien ebenfalls sehr fraglich.

Mit der Anbindung eines CFK-Hinterbaus über eine Metallschaumlochmaske an einen Dünnschichtgalvano wurde eine neue sehr effiziente Alternative zu Galvanoinvar geschaffen. Hierbei kann auf die konventionelle, sehr gut kontrollierbare Nickelabscheidung zurückgegriffen werden. Dadurch bleiben die gleichen guten Materialeigenschaften erhalten. Da in diesem Fall nur ein Dünnschichtgalvano hergestellt werden muss, wird zusätzlich eine Energie- und Materialeinsparung sowohl bei der Herstellung als auch durch die geringere aufzuheizende Masse beim Gebrauch der Laminiervorrichtung erzielt. Desweiteren reduzieren sich die Herstellungszeiten gegenüber reinen Sulfamatnickelformen und erst recht gegenüber möglichen Invarformen, zu deren Herstellung erheblich geringere Stromdichten verwendet werden müssten. Gegenüber dem Verfahren der Beschichtung einer CFK-Form werden wesentlich bessere Oberflächengüten und Konturgenauigkeiten erzielt, da sich die Gutseite bei dem hier vorgestellten Verfahren, wie bei der konventionellen Galvanoformung, direkt auf dem Badmodell befindet. Bei der Beschichtung eines CFK-Hinterbaus entspricht die Gutseite der am weitesten von der eigentlichen Kontur entfernten Schicht und besitzt damit die größten Abweichungen von der gewünschten Geometrie. Über die Alternativroute der Anbindung eines CFK-Hinterbaus an einen Dünnschichtgalvano konnte den im Teilprojekt 2 geforderten Eigenschaftsanforderungen vollkommen Rechnung getragen werden.

## 10.2 Ausblick auf zukünftige Arbeiten

In der hier vorliegenden Arbeit wurden mehrere interessante neue Materialien entwickelt, die es für zukünftige Anwendungen weiter zu charakterisieren und zu erforschen gilt. Die hier erstmals beschriebene kornfeinende Wirkung von Selensalzen stellt ein wissenschaftlich sehr interessantes Thema für die Grundlagenforschung und eine industrielle Anwendung in der Mikroelektronik dar, das es näher zu untersuchen gilt. Desweiteren muss der exakte Entstehungsmechanismus der ebenfalls hier erstmals beschriebenen Selbstorganisationsstrukturen der NiMn-Legierungen unter Saccharinzugabe aufgeklärt werden, da deren Erscheinen für die Festigkeitssteigerung bei gleichzeitiger Duktilitätssteigerung nach einer Wärmebehandlung ausschlaggebend ist. Die exakte Phasenzusammensetzung sollte zur Aufklärung des Mechanismus der Legierungsbildung und der während einer Wärmebehandlung ablaufenden Prozesse mittels Rastersondenmikroskopie (APM, Atomic Probe Microscopy) und im Rasterelektronenmikroskop durch ein wellenlängen-dispersives Mapping (WDX) bestimmt werden. NiMn-Legierungen sind nicht nur zur Steigerung der Härte und Festigkeit sowie der Stabilisierung der Gefügestruktur nach einer Wärmebehandlung von Interesse, sondern auch zur Reduktion des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, da sie ebenfalls einen Invareffekt zeigen [184]. In zukünftigen Arbeiten sollte der Invareffekt von NiMn-Vollmaterialien untersucht werden. Zur Herstellung von Laminiervorrichtungen mit einem an CFK thermisch angepasstem Ausdehnungskoeffizienten erscheint die Herstellung eines Dünnschichtgalvanos aus der NiMn-Legierung und Anbindung eines CFK-Hinterbaus sehr aussichtsreich. Daher stellen NiMn-Legierungen in zweierlei Hinsicht ein sehr interessantes Thema für zukünftige Forschungen dar.

Durch die neu entwickelte Methode zur Herstellung endlosfaserverstärkter Metall-Matrix-Komposite mittels Galvanoformung konnte sowohl eine Festigkeitssteigerung als auch eine rissstoppende Wirkung durch den Einbau von Glas- und Aramidfasern erzielt werden. In weiteren Arbeiten sollte der Einbau keramischer Fasern und Borfasern untersucht werden. Dadurch kann sowohl eine zusätzliche Festigkeitssteigerung als auch eine Erhöhung der Temperaturbeständigkeit und Verschleißfestigkeit erwartet werden. Das Eingalvanisieren leitfähiger Kohlefasern als Verstärkungsmaterial der Nickelmatrix ist durch die entstehende Trennschichtbildung nicht zielführend. Die Beschichtung von Kohlefasergeweben mit Nickel führt dennoch zu einem für die Industrie lukrativen Material, das z. B. zur Abschirmung elektromagnetischer Wellen genutzt werden könnte. Bei entsprechend dünner Beschichtung sind die Gewebe immer noch flexibel, können in annähernd jede Form gebogen werden und sind im Vergleich zu anderen Methoden auch sehr preiswert. Bedingt durch ihre geringe Dicke ist auch die nachträgliche Ausrüstung von Geräten oder Fahrzeugen möglich. Potentielle Anwendungen finden sich so-

wohl in der Elektronikindustrie als auch im militärischen Bereich. Deshalb sollte das Material zukünftig bezüglich seiner abschirmenden Wirkung genauer untersucht sowie verbessert werden.

Durch die geringe Badstabilität und die große Sprödigkeit der FeNi-Deposite war es bisher nicht möglich die galvanischen Invarherstellung in einen großindustriellen Prozess zur Herstellung mehrere Millimeter dicker Schichten zu überführen. In der hier vorliegenden Arbeit war es gelungen die Elektrolytstabilität so zu verbessern, dass Invar mit der gewünschten Schichtdicke hergestellt werden konnte. Den limitierenden Faktor für eine großtechnische Anwendung in der Galvanoformung stellt die immer noch vorhandene Sprödigkeit dar. In der Mikrosystemtechnik [50] wurden zur Reduktion innerer Spannungen von NiMn-Legierungen sogenannte Multilayerlegierungen aus nanometerdicken, alternierenden Schichten aus duktilem Nickel und sprödem NiMn mittels des Einzelelektrolytverfahrens hergestellt. Diesem Konzept sollten sich zukünftige Arbeiten zur Herstellung von galvanischem Invar widmen, um die Sprödigkeit der Proben zu reduzieren und ein großindustriell verwertbares Material herzustellen. Dazu muss ein geeignetes Pulsprofil entwickelt werden, mit dem es möglich ist, abwechselnd Nickel und Invar abzuscheiden.

---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] ACET, M. [2003]. ‘Ausdehnung ausgeschlossen - Die intermetallische Verbindung YbGaGe dehnt sich bei Erwärmung praktisch nicht aus.’ *Physik Journal*, **2**(12), pp. 19–20.
- [2] AHMAD, J., K. ASAMI, A. TAKEUCHI, D. LOUZGUINE & A. INOUE [2003]. ‘High strength Ni-Fe-W and Ni-Fe-W-P alloys produced by electrodeposition.’ *Mater. Trans.*, **44**(10), pp. 1942–1947.
- [3] AKHMADEEV, N. A., R. Z. VALIEV, V. I. KOPYLOV & R. R. MULYKOV [1992]. ‘Formation of submicro grain-structure in copper and nickel by extensive shear deformation.’ *Russ. Metall.*, **5**, pp. 86–91.
- [4] AMBLARD, J., I. EPELBOIN, M. FROMENT & G. MAURIN [1979]. ‘Inhibition and nickel electrocrystallization.’ *J. Appl. Electrochem.*, **9**, pp. 233–242.
- [5] AMBLARD, J., M. FROMENT, G. MAURIN, D. MERCIER & E. TREVISAN-PIKACZ [1982]. ‘The electrocrystallization of nickel on vitreous carbon a kinetic and structural study of nucleation and coalescence.’ *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **134**(2), pp. 345–352.
- [6] AMBLARD, J., M. FROMENT, G. MAURIN, N. SPYRELLIS & E. TREVISAN-SOUTEYRAND [1983]. ‘Nickel electrocrystallization - from nucleation to textures.’ *Electrochim. Acta*, **28**, pp. 909–915.
- [7] AMBLARD, J., M. FROMENT & N. SPYRELLIS [1977]. ‘Origine des textures dans les depots electrolytiques de nickel.’ *Surf. Technol.*, **5**(3), pp. 205–234.
- [8] ANDRICACOS, P. C., C. ARANA, J. TABIB, J. DUKOVIC & L. T. ROMANKIW [1989]. ‘Electrodeposition of nickel-iron alloys. I. - Effect of agitation.’ *J. Electrochem. Soc.*, **136**(5), pp. 1336–1340.

- [9] ANDRICACOS, P. C., J. TABIB & L. T. ROMANKIW [1987]. 'Striping voltammetry of NiFe Films electrodeposited on platinum using a rotating-ring electrode.' *J. Electrochem. Soc.*, **134**, pp. C442–C442.
- [10] AOGAKI, R. [2003]. 'Micro-mhd effect on electrodeposition in the vertical magnetic field.' *Magnetohydrodynamics*, **39**(4), pp. 453–461.
- [11] ATANASSOV, N. & V. MITREVA [1996]. 'Electrodeposition and properties of nickel-manganese layers.' *Surf. Coat. Tech.*, **78**(1-3), pp. 144–149.
- [12] ATANASSOV, N. & H. SCHILS [1996]. 'Deposition of Ni-based alloys with addition of manganese and sulfur.' *Plating Surf. Finish.*, **83**(7), pp. 49–53.
- [13] BARON, H.-U., H. BEHNKEN, B. EIGENMANN, J. GIBMEIER, T. HIRSCH & W. PFEIFFER [2000]. *Röntgenographische Ermittlung von Spannungen*. Arbeitsgemeinschaft Wärmebehandlung und Werkstofftechnik e.V.
- [14] BECQUEREL, A. C. & E. BECQUEREL [1862]. 'Etudes sur l'exposition des Londres.' *C.R. Acad. Sci. II C*, **55**, pp. 18.
- [15] BICELLI, L. P., B. BOZZINI, C. MELE & L. D'URZO [2008]. 'A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition.' *Int. J. Electrochem. Sci.*, **3**(4), pp. 356–408.
- [16] BOCKRIS, J. O. M., D. DRAZIC & A. R. DESPIC [1961]. 'The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron.' *Electrochim. Acta*, **4**(2-4), pp. 325–361.
- [17] BRENNER, A. [1963]. *Electrodeposition of Alloys - Principles and Practice, Volume 1 und 2*. Academic Press, New York und London.
- [18] BROWN, H. [1968]. 'Addition agents, anions and inclusions in bright nickel plating.' *Plating*, **55**(46), pp. 1047–1055.
- [19] BRUGGER, R. [1984]. *Die galvanische Vernickelung, zweite Auflage*. Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau.
- [20] CHO, Y. S. & C. C. KOCH [1993]. 'Mechanical milling of ordered intermetallic compounds - The role of defects in amorphization.' *J. Alloys Compd.*, **194**(2), pp. 287–294.
- [21] CHOO, R., J. TOGURI, A. ELSHERIK & U. ERB [1995]. 'Mass-transfer and electrocrystallization analyses of nanocrystalline nickel produced by pulse plating.' *J. Appl. Electrochem.*, **25**(4), pp. 384–403.
- [22] COEY, J. M. D. & G. HINDS [2001]. 'Magnetic electrodeposition.' *J. Alloys Compounds*, **326**(1-2), pp. 238–245.

- [23] COLLACOTT, R. [1979]. ‘Residual Stresses.’ *CME-Chartered Mechanical Engineer*, **26**(8), pp. 45–47.
- [24] CZERWINSKI, F., G. PALUMBO & J. A. SZPUNAR [1998]. ‘Textures of oxide films grown on nickel electrodeposits.’ *Scripta Mater.*, **39**(10), pp. 1359–1364.
- [25] CZICHOS, H. & M. HENNECKE, editors [2007]. *Hütte. Das Ingenieurwissen*, 32. Auflage. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York.
- [26] DAHMS, H. & I. M. CROLL [1965]. ‘Anomalous codeposition of iron-nickel alloys.’ *J. Electrochem. Soc.*, **112**(8), pp. 771–775.
- [27] DENNIS, J. K. & T. E. SUCH [1972]. *Nickel and Chromium Plating*. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, England.
- [28] DEVOS, O., O. AABOUBI, J. P. CHOPART, A. OLIVIER, C. GABRIELLI & B. TRIBOLLET [2000]. ‘Is there a magnetic field effect on electrochemical kinetics?’ *J. Phys. Chem. A*, **104**, pp. 1544–1548.
- [29] DIBARI, G. A. [2001]. ‘Nickel plating.’ *Met.Finish.*, **99**, pp. 270–288.
- [30] DINI, J. W. [1993]. *Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrats*. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA.
- [31] DINI, J. W., H. R. JOHNSON & L. A. WEST [1978]. ‘High-temperature ductility properties of electrodeposited sulfamate nickel.’ *Plating Surf. Finish.*, **65**(2), pp. 36–40.
- [32] DOBROVOLSKA, T. S., I. KRASDEV, B. M. JOVIC, V. D. JOVIC, G. BECK, U. LACNJEVAC & A. ZIELONKA [2011]. ‘Phase identification in electrodeposited Ag-Cd alloys by anodic linear sweep voltammetry and X-ray diffraction techniques.’ *Electrochim. Acta*, **56**(11), pp. 4344–4350.
- [33] DOBROVOLSKA, T. S., I. KRASDEV, P. ZABINSKI, R. KOWALIK & A. ZIELONKA [2011]. ‘Oscillations and self-organization phenomena during electrodeposition of silver-indium alloys. Experimental study.’ *Arch. Metallurg. Mater.*, **56**(3), pp. 645–657.
- [34] DURNEY, L., editor [1984]. *Electroplating Engineering Handbook, fourth edition*. Van Nostrand Reinhold Company, New York.
- [35] EL-SHERIK, A. M., J. SHIROKOFF & U. ERB [2005]. ‘Stress measurements in nanocrystalline Ni electrodeposits.’ *J. Alloys Compounds*, **389**(1-2), pp. 140–143.
- [36] ERB, U. & A. M. EL-SHERIK [1994]. ‘Nanocrystalline metals and process of producing the same, US 5,352,266.’

- [37] FEIGENBAUM, H. & R. WEIL [1979]. 'Surface-stress phenomena at the start of epitaxial electrodeposition of nickel.' *J. Electrochem. Soc.*, **126**, pp. 2085–2090.
- [38] FEYNMAN, R. P. [1960]. 'There is plenty of room at the bottom.' *Caltech Engineering and Science*, **23**, pp. 22–36.
- [39] FISCHER, H. [1973]. 'Aspects of inhibition in electrodeposition of compact metals: I. Effects of electrochemical inhibition.' *Electrodeposition Surf. Treat.*, **1**(3), pp. 239–251.
- [40] FISCHER, H. [1973]. 'Aspects of inhibition in electrodeposition of compact metals II. Effects of morphological interface inhibition.' *Electrodeposition Surf. Treat.*, **1**(4), pp. 319–337.
- [41] FITZER, E., G. JACOBSON, G. KEMPE & G. ONDRACEK [1980]. *Verbundwerkstoffe*. DGM Verlag, Oberursel.
- [42] FRANK, F. C. & J. H. VAN DER MERWE [1949]. 'One-dimensional dislocations. I. Static theory.' *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **198**, pp. 205–216.
- [43] FRANKLIN, T. [1987]. 'Some mechanisms of action of additives in electrodeposition processes.' *Surf. Coat. Tech.*, **30**(4), pp. 415 – 428.
- [44] GAFFET, E., M. ABDELLAOUI & N. MALHOUROUXGAFFET [1995]. 'Formation of nanostructural materials induced by mechanical processes.' *Mater. Trans., JIM*, **36**(2), pp. 198–209.
- [45] GENEIDY, A., W. A. KOEHLER & W. MACHU [1959]. 'The effect of magnesium salts on nickel plating baths.' *J. Electrochem. Soc.*, **106**, pp. 394–403.
- [46] GERISCHER, H. [1964]. 'Kinetik der Metallabscheidung aus Lösungen komplexgebundener Ionen.' *Chemie-Ing.-Techn.*, **36**(6), pp. 666–671.
- [47] GLEITER, H. [1989]. 'Nanocrystalline materials.' *Prog. Mater. Sci.*, **33**(4), pp. 223 – 315.
- [48] GLEITER, H. [1991]. 'Nanocrystalline solids.' *J. Appl. Crystallogr.*, **24**(2), pp. 79–90.
- [49] GLEITER, H. [1995]. 'Nanostructured materials: State of the art and perspectives.' *Nanostructured Materials*, **6**(1-4), pp. 3–14. 2nd International Conference on Nanostructured Materials, Stuttgart, Germany, Oct. 03.-07., 1994.

- [50] GOODS, S. H., J. J. KELLY & N. Y. C. YANG [2004]. ‘Electrodeposited nickel-manganese: an alloy for microsystem applications.’ *Microsystem Technologies - Micro- and Nanosystems-Information Storage and Processing Systems*, **10**(6-7), pp. 498–505. 5th International Workshop on Micro-Structure Technology, Monterey, CA, Jun, 2003.
- [51] GRANQVIST, C. G. & R. A. BUHRMAN [1976]. ‘Ultrafine metal particles.’ *J. Appl. Phys.*, **47**(5), pp. 2200–2219.
- [52] GREEF, R., R. PEAT, L. M. PEIER, D. PLETCHER & J. ROBINSON [2002]. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Woodhead Publishing, Cambridge, Großbritannien.
- [53] GREENE, A. [1968]. ‘Anodic oxidation products in nickel sulfamate solutions.’ *Plating*, **6**, pp. 594–599.
- [54] GRIMMETT, D. L., M. SCHWARTZ & K. NOBE [1990]. ‘Pulsed electrodeposition of iron-nickel alloys.’ *J. Electrochem. Soc.*, **137**(11), pp. 3414–3418.
- [55] GRIMMETT, D. L., M. SCHWARTZ & K. NOBE [1993]. ‘A comparison of DC and Pulsed Fe-Ni alloy deposits.’ *J. Electrochem. Soc.*, **140**(4), pp. 973–978.
- [56] GROSS, D., W. HAUGER, J. SCHRÖDER & W. A. WALL [2007]. *Technische Mechanik Band 2: Elastostatik, 9., vollständig neu bearbeitete Auflage*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [57] GUILLAUME, C. E. [1897]. *C.R. Acad. Sci.*, **125**, pp. 235–238.
- [58] GUILLAUME, C. E. [1897]. ‘Recherches sur le nickel et ses alliages.’ *C.R. Acad. Sci.*, **124**, pp. 176.
- [59] GUILLAUME, C. E. [1920]. *C.R. Acad. Sci.*, **170**, pp. 1433–1554.
- [60] GÜTEGEMEINSCHAFT G. [1987]. *Gütesicherung in der Galvanotechnik*. Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau.
- [61] HALL, E. [1951]. ‘The deformation and ageing of mild steel. 3. Discussion of results.’ *Proc. R. Soc. London, Ser. B*, **64**(381), pp. 747–753.
- [62] HAMANN, C. H. & W. VIELSTICH [2005]. *Elektrochemie*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [63] HANSEN, M., R. P. ELLIOTT & A. F. SHUNK [1958]. *Constitution of binary alloys*. McGraw-Hill, New York.
- [64] HANSEN, N. [1991]. *Metal Matrix Composites – Processing Microstructure and Properties*. Riso National Laboratory, Roskilde.

- [65] HARRIS, T. M., J. L. WILSON & M. BLEAKLEY [1999]. ‘Effect of ethylenediamine on the electrodeposition of Ni-Fe alloys.’ *J. Electrochem. Soc.*, **146**(4), pp. 1461–1464.
- [66] HART, A. C. [1986]. ‘Electroforming as a production process.’ *Metallurgia*, **53**(12), pp. 534–539.
- [67] HEARNE, S. J., J. A. FLORO, M. A. RODRIGUEZ, R. T. TISSOT, C. S. FRAZER, L. BREWER, P. HLAVA & S. FOILES [2006]. ‘Stress creation during Ni-Mn alloy electrodeposition.’ *J. Appl. Phys.*, **99**(5), pp. 053517.
- [68] HEINRICH, H. [1938]. ‘The discovery of galvanoplasty and electrotyping.’ *J. Chem. Edu.*, pp. 565–575.
- [69] HENTRICH, R. [2004]. ‘Durch galvanische Abscheidung hergestellte Schale und Verfahren zur Herstellung der Schale, DE 10240958B3.’
- [70] HESSAMI, S. & C. W. TOBIAS [1989]. ‘Mathematical model for anomalous codeposition of nickel-iron on a rotating disk electrode.’ *J. Electrochem. Soc.*, **136**(12), pp. 3611–3616.
- [71] HIBBARD, G. D., K. T. AUST & U. ERB [2008]. ‘On interfacial velocities during abnormal grain growth at ultra-high driving forces.’ *J. Mater. Sci.*, **43**, pp. 6441–6452.
- [72] HIRTH, J. P. & J. LOTHE [1968]. *Theory of dislocations*. McGraw-Hill, New York.
- [73] HOAR, T. P. & D. J. ARROWSMITH [1958]. ‘Stress in nickel electrodeposits.’ *Trans. IMF*, **36**, pp. 1–6.
- [74] HOLTZ, P. & W. KOECH [1942]. ‘Vom Wirkungsmechanismus der Ascorbinsäure.’ *Klinische Wochenschrift*, **21**(8), pp. 169–174.
- [75] IBL, N. [1979]. ‘Zur Kenntnis der Metallabscheidung mittels Pulselektrolyse.’ *Metalloberfläche*, **33**, pp. 51–59.
- [76] JACOBI, M. H. [1840]. *Die Galvanoplastik, oder das Verfahren cohärentes Kupfer in Platten oder nach sonst gegebenen Fomen unmittelbar aus Kupferauflösungen auf galvanischem Wege zu produciren*. Eggers und Co., St. Petersburg.
- [77] JANNAKOUDAKIS, A. D., P. D. JANNAKOUDAKIS & E. THEODORIDOU [1990]. ‘Electrochemical oxidation of carbon fibres in aqueous solutions and analysis of the surface oxides.’ *J. Appl. Electrochem.*, **20**, pp. 619–624.
- [78] JELINEK, T. [2005]. *Praktische Galvanotechnik, 6. Auflage*. Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau.

- [79] JELLINEK, K. & J. ZAKOWSKI [1924]. ‘Über die Affinität der Metalle zum Schwefel.’ *Z. Anorg. u. Allg. Chem.*, **142**, pp. 1–53.
- [80] JEONG, D. H., F. GONZALEZ, G. PALUMBO, K. T. AUST & U. ERB [2001]. ‘The effect of grain size on the wear properties of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings.’ *Scripta Mater.*, **44**(3), pp. 493–499.
- [81] JIAZHU, L., Z. HAIYAN & Z. LIANGYU [1990]. ‘Investigation of anodic decomposition products in sulfamate solutions.’ *Plating Surf. Finish.*, **77**(7), pp. 54–58.
- [82] JOANNI, E., E. R. GONZALEZ & H. VARELA [2008]. ‘Oscillatory co-electrodeposition of copper and tin.’ *Quimica Nova*, **31**(6), pp. 1444–1449.
- [83] JOSTAN, J., R. APFELBACH & W. HEMMRICH [1976]. ‘Verfahren und Elektrolyt zur galvanoplastischen Herstellung von Körpern, DT 2132664.’
- [84] JOSTAN, J. & A. FICKER [1971]. ‘Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Nickel-Eisen-Legierungen, DT 1946493.’
- [85] JUNG, A. [2007]. *Galvanische Herstellung von Metall/Hartstoff-Kompositen*. Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Institut für Physikalische Chemie.
- [86] JUNG, A. [2012]. *Offenporige, nanobeschichtete Hybrid-Metallschäume – Herstellung und mechanische Eigenschaften*. Dissertation, Universität des Saarlandes, Institut für Technische Mechanik.
- [87] JUNG, A., H. NATTER, S. DIEBELS, E. LACH & R. HEMPELMANN [2011]. ‘Nanonickel coated aluminum foam for enhanced impact energy absorption.’ *Adv. Eng. Mater.*, **13**, pp. 23–28.
- [88] KANANI, N. [2000]. *Galvanotechnik. Grundlagen, Verfahren, Praxis*. Carl Hanser Verlag, München.
- [89] KELLY, J. J., S. H. GOODS & N. Y. C. YANG [2003]. ‘High performance nanostructured Ni-Mn alloy for microsystem applications.’ *Electrochem. and Solid State Letters*, **6**(6), pp. C88–C91.
- [90] KENDRICK, R. J. [1963]. ‘The effects of aromatic sulphonic acid on the stress, structure and composition of electrodeposited nickel.’ *Trans. IMF*, **40**, pp. 19.
- [91] KLABUNDE, K. J. & R. M. RICHARDS, editors [2001]. *Nanoscale Materials in Chemistry*. Wiley-Interscience, New York.
- [92] KLINGENMAIER, O. J. [1965]. ‘The effect of anode efficiency on the stability of nickel sulfamate solutions.’ *Plating*, **52**(11), pp. 1138.

- [93] KLOOS, K. H. [1979]. 'Eigenspannungen, Definition und Entstehungsursachen.' *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, **10**(9), pp. 293–302.
- [94] KNAPP, B. B. [1971]. 'Notes on nickel plating from sulfamate solutions.' *Plating*, **58**(12), pp. 1187–1192.
- [95] KOCH, C. [2007]. *Nanostructured Materials: Processing, Properties, and Applications, second edition*. William Andrew Publishing.
- [96] KRAAI, D. A. & S. FLOREEN [1964]. 'Hot ductility of nickel.' *Trans. Metallurg. Soc. AIME*, **230**(4), pp. 833–836.
- [97] KRASDEV, I., T. VALKOVA & A. ZIELONKA [JAN 2004]. 'Structure and properties of electrodeposited silver-bismuth alloys.' *J. Appl. Electrochem.*, **34**(1), pp. 79–85.
- [98] VON KRESS, G. L. [1867]. *Die Galvanoplastik für industrielle und künstlerische Zwecke: Resultate sechsundzwanzigjähriger Erfahrungen*. Verlag der Fa. Boselli'schen Buchhandlung, Frankfurt am Main.
- [99] KUSHNER, J. B. [1958]. 'Factors affecting residual stress in electrodeposited metals - A critical evaluation.' *Met. Finish.*, **56**, pp. 46–52.
- [100] KUSHNER, J. B. [1962]. 'Stress in electroplated metals.' *Metal Progress*, **81**, pp. 88.
- [101] LAMB, V. A. & W. H. METZGER [1954]. 'Electroforming: A method for producing intricate shapes.' *Tool Engineer*, **33**, pp. 55–62.
- [102] LANDOLT, D. [1994]. 'Electrochemical and materials science aspects of alloy deposition.' *Electrochim. Acta*, **39**(8-9), pp. 1075–1090.
- [103] LATSCHA, H. P. & H. A. KLEIN [1994]. *Basiswissen Anorganische Chemie*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York.
- [104] LEITH, S. D., S. RAMLI & D. T. SCHWARTZ [1999]. 'Characterization of Ni<sub>x</sub>Fe<sub>(1-x)</sub> (0.10 < x < 0.95) electrodeposition from a family of sulfamate-chloride electrolytes.' *J. Electrochem. Soc.*, **146**(4), pp. 1431–1435.
- [105] LIDE, D. R. [2009]. *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A ready-reference book of chemical and physical data, 90. Auflage*. CRC Taylor & Francis, Boca Raton Fla.
- [106] MACHERAUCH, E., H. WOHLFAHRT & U. WOLFSTIEG [1973]. 'Zur zweckmäßigen Definition von Eigenspannungen.' *Härterei Technische Mitteilungen*, **28**, pp. 203–211.

- [107] MAGNA [Dezember 2007]. ‘Förderantrag: Galvanoformen 21 - Nanomaterialien für anwendungsoptimierte Galvanoformen.’
- [108] MAKAR’EVA, S. [1938]. *Bull. acad. sci. U.S.S.R., Classe sci. math. nat., Ser. chim.*, pp. 1211–1223.
- [109] MALONE, G. A. [1987]. ‘New developments in electroformed nickel-based structural alloys.’ *Plating Surf. Finish.*, **74**(1), pp. 50–56. cited By (since 1996) 16.
- [110] MARQUIS, E. A., A. A. TALIN, J. J. KELLY, S. H. GOODS & J. R. MICHAEL [2006]. ‘Effects of current density on the structure of Ni and Ni-Mn electrodeposits.’ *J. Appl. Electrochem.*, **36**(6), pp. 669–676.
- [111] MATLOSZ, M. [1993]. ‘Competitive adsorption effects in the electrodeposition in iron-nickel alloys.’ *J. Electrochem. Soc.*, **140**(8), pp. 2272–2279.
- [112] MATSUSHIMA, H., T. NOHIRA & Y. ITO [2004]. ‘AFM observation for iron thin films electrodeposited in magnetic fields.’ *Electrochem. and Solid State Letters*, **7**, pp. C81–C83.
- [113] MATSUSHIMA, H., T. NOHIRA, I. MOGI & Y. ITO [2004]. ‘Effects of magnetic fields on iron electrodeposition.’ *Surf. Coat. Tech.*, **179**(2-3), pp. 245 – 251.
- [114] MOHANTA, S. & T. FAHIDY [1974]. ‘Mass transfer in a magnetoelectrolytic flow cell.’ *Electrochim. Acta*, **19**(12), pp. 835–840.
- [115] MUTSCHELE, T. & R. KIRCHHEIM [1987]. ‘Hydrogen as a probe for the average thickness of a grain-boundary.’ *Scripta Metall.*, **21**(8), pp. 1101–1104.
- [116] MUTSCHKE, G., K. TSCHULIK, T. WEIER, M. UHLEMANN, A. BUND & J. FRÖHLICH [2010]. ‘On the action of magnetic gradient forces in micro-structured copper deposition.’ *Electrochim. Acta*, **55**(28), pp. 9060–9066.
- [117] NATTER, H. & R. HEMPELMANN [1996]. ‘Nanocrystalline copper by pulsed electrodeposition: The effects of organic additives, bath temperature, and pH.’ *J. Phys. Chem.*, **100**(50), pp. 19525–19532.
- [118] NATTER, H. & R. HEMPELMANN [2008]. ‘Nanocrystalline metals prepared by electrodeposition.’ *Z. phys. Chem.*, **222**, pp. 319 – 354.
- [119] NATTER, H., M. SCHMELZER & R. HEMPELMANN [1998]. ‘Nanocrystalline nickel and nickel-copper alloys: Synthesis, characterization, and thermal stability.’ *J. Mater. Res.*, **13**, pp. 1186–1197.

- [120] NATTER, K. H. [1996]. *Nanostrukturierte Metalle und Legierungen mittels gepulster Elektrolyse: Präparation, Charakterisierung und Eigenschaften*. Dissertation, Universität des Saarlandes, Institut für Physikalische Chemie.
- [121] OSMOLA, D., P. NOLAN, U. ERB, G. PALUMBO & K. T. AUST [1992]. ‘Microstructural evolution at large driving forces during grain growth of ultrafine-grained NiP.’ *Phys. Stat. Sol. A*, **131**(2), pp. 569–575.
- [122] PALUMBO, G., U. ERB & K. T. AUST [1990]. ‘Triple line dislocation effects on the mechanical-behavior of materials.’ *Scripta Metall. Mater.*, **24**(12), pp. 2347–2350.
- [123] PALUMBO, G., S. J. THORPE & K. T. AUST [1990]. ‘On the contribution of triple junctions to the structure and properties of nanocrystalline materials.’ *Scripta Metall. Mater.*, **24**(7), pp. 1347–1350.
- [124] PANGAROV, N. & R. PANGAROVA [1978]. ‘Stress in electrodeposited metals general thermodynamic theory.’ *J. Electroanal. Chem.*, **91**(2), pp. 173–188.
- [125] PARK, Y. B. [2004]. ‘Nano-Invar alloys and process of producing the same, WO 2004/094699A1.’
- [126] PETCH, N. [1953]. ‘The cleavage strength of polycrystals.’ *J. Iron. Steel Res. Int.*, **174**(1), pp. 25–28.
- [127] PRELL, M. laufende Dissertation, Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg.
- [128] PUIPPE, J. C. [1986]. ‘Pulse plating vs. DC plating.’ *J. Electrochem. Soc.*, **133**(8), pp. C321.
- [129] PUIPPE, J. C. & F. LEAMAN [1986]. *Theory and Practice of Pulse-Plating*. ASEF, Orlando.
- [130] PUIPPE, J. C., F. LEAMAN & A. KNÖDLER [1986]. *Pulse-Plating*. Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau.
- [131] RABUKHIN, V. B. [MAY 1986]. ‘Influence of ternary joints of grains on plasticity without diffusional mobility.’ *Fizika Metallov I Metall-ovedenie*, **61**(5), pp. 996–1001.
- [132] R&G, editor [2001]. *Faserverbundwerkstoffe - Neue Technologien, Neue Werkstoffe - Handbuch, 3. aktualisierte Auflage*. R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH, Waldenbuch.
- [133] DE LA RIVE, A. A. [1837]. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **4**, pp. 835.

- [134] ROMANKIEWICZ, K., K. SCHMID & M. METZNER [2007]. ‘Eigen-  
spannungen als wichtige Kenngröße in der Oberflächentechnik.’ *Galva-  
notechnik*, **10**, pp. 2366–2376.
- [135] RÖSLER, J., H. HARDERS & M. BÄKER [2006]. *Mechanisches Verhal-  
ten der Werkstoffe, 2. durchgesehene und erweiterte Auflage*. Teubner-  
Verlag, Wiesbaden.
- [136] SALMANG, H. & H. SCHOLZE [2007]. *Keramik, 7. vollständig neube-  
arbeitete und erweiterte Auflage*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [137] SAUBESTRE, E. B. [1958]. *Plating*, **45**, pp. 927.
- [138] SCHATT, W. & H. WORCH [2003]. *Werkstoffwissenschaft, 9. Auflage*.  
Wiley-VCH, Weinheim.
- [139] SCHLESINGER, M. & M. PAUNOVIC, editors [2010]. *Modern Electro-  
plating, Fifth Edition*. John Wiley & Sons.
- [140] SCHÜHMANN, D. & R. MÜNZNER [2005]. ‘Verfahren und Vorrich-  
tung zum Messen der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten, DE  
102005007870B4.’
- [141] SCHULZE, L. & V. HUBER [2004]. ‘Einfache Netzmittelkontrolle beim  
Galvanisieren.’ *Galvanotechnik*, **4**, pp. 99–101.
- [142] SCHUMANN, O. [1877]. ‘Über die Affinität des Schwefels und des Sau-  
erstoffs zu den Metallen.’ *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **187**,  
pp. 286–321.
- [143] SCHWEDT, G. [1996]. *Taschenatlas der Analytik, 2. überarbeitete und  
erweiterte Auflage*. Georg Thieme-Verlag Stuttgart New York.
- [144] SHINGU, P. H., K. N. ISHIHARA, N. YAMAMOTO & K. YASUNA  
[1993]. ‘Nano-structure formation by repeated compressive plastic-  
deformation.’ *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **18**(5-6), pp. 387–394.
- [145] SINGH, L., V. SINGH & P. TIKOO [1979]. ‘Influence of magnesium  
ions on electrodeposition of nickel and cadmium.’ *J. Electrochem. Soc.  
of India*, **28**(2), pp. 87–88.
- [146] SITA [2005]. *SITA Messtechnik GmbH; Die Blasendruckmethode zum  
Messen der dynamischen Oberflächenspannung*. Dresden.
- [147] SKOOG, D. A. & J. J. LEARY [1996]. *Instrumentelle Analytik -  
Grundlagen, Geräte, Anwendungen, 4. Auflage*. Springer-Verlag, Ber-  
lin, Heidelberg, New York.

- [148] SMITH, R. S., L. E. GODYCKI & J. C. LLOYD [1961]. ‘Effects of saccharin on the structural and magnetic properties of iron-nickel films.’ *J. Electrochem. Soc.*, **108**(10), pp. 996–998.
- [149] SOLE, M. [1994]. ‘Electroforming: Methods, materials, and merchandise.’ *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, **46**, pp. 29–35. 10.1007/BF03220715.
- [150] SRIVASTAVA, M., V. K. W. GRIPS & K. S. RAJAM [2010]. ‘Influence of cobalt on manganese incorporation in Ni-Co coatings.’ *J. Appl. Electrochem.*, **40**(4), pp. 777–782.
- [151] STEIN, B. [1996]. ‘A practical guide to understanding, measuring and controlling stress in electroformed metals.’ *AESF Electroforming Symposium, Las Vegas*.
- [152] STEPHEN, A., M. V. ANANTH, V. RAVICHANDRAN & B. R. V. NARASHIMAN [2000]. ‘Magnetic properties of electrodeposited nickel-manganese alloys: Effect of Ni/Mn bath ratio.’ *J. Appl. Electrochem.*, **30**(11), pp. 1313–1316.
- [153] STEPHEN, A., F. ROSSI, L. NASI, C. FERRARI, N. PONPANDIAN, M. V. ANANTH & V. RAVICHANDRAN [2008]. ‘Induced ordering in electrodeposited nanocrystalline Ni-Mn alloys.’ *J. Appl. Phys.*, **103**(5), pp. 053511.
- [154] STROHECKER, R. & H. SCHMIDT [1943]. ‘Die Eigenschaften der Ascorbinsäure und die Verwertung ihrer Reduktionsfähigkeit gegenüber Metallen zu ihrer quantitativen Erfassung sowie einiges über Dehydroascorbinsäure.’ *Z.f. Lebensmittel-Unters. und -Forschung*, **86**, pp. 370–393.
- [155] SUCHENTRUNK, R. [1984]. ‘Galvanische Abscheidung von Invar - Stand der Technik.’ Technical Report TN-BT23-5/84, Zentrallabor/BT23.
- [156] SUCHENTRUNK, R., editor [2004]. *Jahrbuch Oberflächentechnik, Band 60*. Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau.
- [157] SUGIYAMA, A., S. MORISAKI & R. AOGAKI [2003]. ‘Mass transfer process by magneto-convection at a solid-liquid interface in a heterogeneous vertical magnetic field.’ *Japanese J. Appl. Phys.*, **42**(8), pp. 5322–5329.
- [158] SYKES, J. M. & G. P. ROTHWELL [1971]. ‘Relaxation of internal stresses in electrodeposits during stress measurement by null-deflection methods.’ *J. Electrochem. Soc.*, **118**, pp. 91–93.

- [159] TALIN, A. A., E. A. MARQUIS, S. H. GOODS, J. J. KELLY & M. K. MILLER [2006]. ‘Thermal stability of Ni-Mn electrodeposits.’ *Acta Mater.*, **54**(7), pp. 1935–1947.
- [160] THOMMES, A., W. STARK & W. BACHER [1995]. ‘Die galvanische Abscheidung von Eisen-Nickel in LIGA-Mikrostrukturen.’ Wissenschaftliche Berichte FZKA 5586, Forschungszentrum Karlsruhe Technik und Umwelt - Institut für Mikrostrukturtechnik.
- [161] TILAK, B. V., A. S. GENDRON & M. A. MOSOIU [1977]. ‘Borate buffer equilibria in nickel refining electrolytes.’ *J. Appl. Electrochem.*, **7**(6), pp. 495–500.
- [162] TOBIAS, C. W., M. EISENBERG & C. R. WILKE [1952]. ‘Diffusion and convection in electrolysis - A theoretical review.’ *J. Electrochem. Soc.*, **99**(12), pp. C359–C365.
- [163] TRIPATHY, B., S. DAS, P. SINGH, G. HEFTER & D. MUIR [2001]. ‘Effect of  $Mg^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$  and  $K^+$  on the electrocrystallization of nickel from aqueous sulfate solutions containing boric acid.’ *J. Appl. Electrochem.*, **31**(5), pp. 573–577.
- [164] TSCHULIK, K., R. SUEPTITZ, J. KOZA, M. UHLEMANN, G. MUTSCHKE, T. WEIER, A. GEBERT & L. SCHULTZ [2010]. ‘Studies on the patterning effect of copper deposits in magnetic gradient fields.’ *Electrochim. Acta*, **56**(1), pp. 297–304.
- [165] TULSI, S. [1986]. ‘Properties of electroless nickel.’ *Trans. IMF*, **64**, pp. 73–76.
- [166] VAN SCHILFGAARDE, M., I. A. ABRIKOSOV & B. JOHANSSON [1999]. ‘Origin of the invar effect in iron-nickel alloys.’ *Nature*, **400**(6739), pp. 46–49.
- [167] VETTER, K. J. & K. J. BACHMANN [1967]. ‘Zur Kristallisationsüberspannung.’ *Z. Phys. Chem.*, **53**(1-6), pp. 9–28.
- [168] WAGNER, C. & W. TRAUD [2006]. ‘Interpretation of corrosion processes through superposition of electrochemical partial processes and on the potential of mixed electrodes.’ *Corrosion*, **62**(10), pp. 844–855.
- [169] WANG, N., Z. R. WANG, K. T. AUST & U. ERB [1997]. ‘Isokinetic analysis of nanocrystalline nickel electrodeposits upon annealing.’ *Acta Mater.*, **45**(4), pp. 1655–1669.
- [170] WARREN, B. E. [1990]. *X-ray Diffraction*. Dover, New York.
- [171] WARREN, B. E. & B. L. AVERBACH [1950]. ‘The effect of cold-work distortion on x-ray patterns.’ *J. Appl. Phys.*, **21**, pp. 595–599.

- [172] WARREN, B. E. & B. L. AVERBACH [1952]. 'The separation of cold-work distortion and particle size broadening in x-ray patterns.' *J. Appl. Phys.*, **23**, pp. 497.
- [173] WATSON, S. [1989]. 'Modern electroforming.' *Trans. Inst. Metal Finishing*, **67**(4), pp. 89–94.
- [174] WATSON, S. A. [1989]. 'Additions to sulphamate nickel solutions.' *NiDI Technical Series No. 10053*.
- [175] WEARMOUTH, W. R. [1973]. 'Principles and application of electroforming.' *Machinery and Production Engineering*, **123**(3178), pp. 531.
- [176] WEARMOUTH, W. R. [1980]. *Galvanotechnik*, **5**, pp. 468–473.
- [177] WEARMOUTH, W. R. [1980]. 'Application and development of electroforming with nickel in the tool industry.' *Galvanotechnik*, **71**(5), pp. 468–473.
- [178] WEARMOUTH, W. R. & K. C. BELT [1979]. 'Electroforming with heat-resistant, sulfur-hardened nickel.' *Plating Surf. Finish.*, **66**(10), pp. 53–57.
- [179] WEISSBACH, W. [2010]. *Werkstoffkunde - Strukturen, Eigenschaften, Prüfung, 17. überarbeitete und aktualisierte Auflage*. Vieweg-Teubner-Verlag, Wiesbaden.
- [180] WEIL, R. [1971]. 'The origin of stress in electrodeposits.' *Plating*, **58**, pp. 137–146.
- [181] WEISS, R. [1963]. 'The origin of the invar effect.' *Proc. Phys. Soc.*, **82**(2), pp. 281–288.
- [182] WERNER, C. [Juni 2008]. 'Blasendrucktensiometrie: Ermittlung aktiver Netzmittel- und Reinigerkonzentrationen.' DGO-Workshop: Aktuelle Analysenmethoden in der Galvanotechnik – Theorie und Praxis.
- [183] WIESNER, H. J. & H. A. MEERS [1956]. 'Further studies in heavy rhodium plating.' *Plating*, **43**, pp. 347.
- [184] WOHLFARTH, E. P. & K. H. J. BUSCHOW [1990]. *Handbook of Magnetic Materials, Volume 5*. Elsevier Science Publishers LTD.
- [185] WU, Y., D. CHANG, D. KIM & S.-C. KWON [2003]. 'Influence of boric acid on the electrodepositing process and structures of Ni-W alloy coating.' *Surf. Coat. Tech.*, **173**(2-3), pp. 259–264.
- [186] YANG, J. M. & D. ZHU [2009]. 'Research on Ni-Mn alloy electroforming process for revolving parts.' *Surf. Eng.*, **25**(8), pp. 597–602.

- [187] YANG, J. M., D. ZHU, N. S. QU & W. N. LEI [2004]. 'Pulse electroforming of nanocrystalline Ni-Mn alloy.' In *Advances in Grinding and Abrasive Processes*, volume 259, pp. 596–601. 12th Grinding and Machining Conference, Kunming, Peoples Republic of China, Nov. 28-30, 2003.
- [188] YANG, N. Y. C., T. J. HEADLEY, J. J. KELLY & J. M. HRUBY [2004]. 'Metallurgy of high strength ni-mn microsystems fabricated by electrodeposition.' *Scripta Mater.*, **51**(8), pp. 761–766.
- [189] YIN, K. & B. LIN [1996]. 'Effects of boric acid on the electrodeposition of iron, nickel and iron-nickel.' *Surf. Coat. Tech.*, **78**(1-3), pp. 205–210.



---

# Anhang

---

## A Projektrelevante Publikationen

### A.1 Veröffentlichungen

1. A. Jung, H. Natter, E. Lach, R. Hempelmann  
„Behaviour of nano Nickel based composites and nano nickel under high loading rate“  
Proceedings 18th DYMAT Technical Meeting - The behaviour of bulk nanomaterials and metallic glasses under dynamic loadings, 10.-12. September 2008, Bourges, Frankreich, p. 33-38
2. A. Jung H. Natter R. Hempelmann E. Lach  
„Nanocrystalline alumina dispersed in nanocrystalline nickel: enhanced mechanical properties“  
J. Mater. Sci. 44 (11), 2725-2735 (2009)
3. H. Natter, A. Jung, E. Lach, R. Hempelmann  
„Nanostructured Ni/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal matrix composites prepared by Pulsed Electrodeposition“  
ECS Transactions 25 (24), 9-18 (2010)
4. R. Hempelmann, A. Jung, H. Natter, E. Lach  
„Materialeinsparung durch Nanobeschichtung“  
Galvanotechnik 101 (9), 1972-1976 (2010)
5. M. Prell, A. Jung, H. Natter, M. Göken, K. Durst  
„Thermal stability and strain rate sensitivity of nanocrystalline particle strengthened Nickel“  
(eingereicht)
6. M. Prell, A. Jung, M. Weinmann, H. Natter, M. Göken, K. Durst  
„A concept for fiberreinforced electrodeposited Nickel“  
(eingereicht)

7. A. Jung, M. Schmitt  
„A new method for the determination of aging effects in nickel sulfamate electrolytes“  
(In Bearbeitung)

## A.2 Vorträge

1. A. Jung, H. Natter, R. Hempelmann, E. Lach  
„Nanoverbundwerkstoffe mit Nanomatrix, nanostrukturierte Metalle, Partikel“  
Seminar VS 6.07 der Carl-Cranz-Gesellschaft, Fachreihe Verteidigung und Sicherheit: Einführung in die Technologie und Anwendung der Nanowerkstoffe, 30. Juni - 3. Juli 2008, Saint-Louis, Frankreich
2. A. Jung, H. Natter, E. Lach, R. Hempelmann  
„Behaviour of nano Nickel based composites and nano nickel under high loading rate“  
18th DYMAT Technical Meeting, 10.- 12. September 2008, Bourges, Frankreich
3. A. Jung, H. Natter, R. Hempelmann, E. Lach  
„n-Ni/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal matrix composites: Electrodeposition and improved mechanical behaviour“  
Gesellschaft Deutscher Chemiker - Electrochemistry: Crossing boundaries, 6. - 8. Oktober 2008, Gießen
4. A. Jung, H. Natter, R. Hempelmann, E. Lach  
„Materialeinsparung durch Nanobeschichtung“  
31. Ulmer Gespräch - Nanomaterialien in der Oberflächentechnik - Chancen und Grenzen, der Deutschen Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik e.V., 7.-8. Mai 2009, Neu-Ulm
5. H. Natter, A. Jung, E. Lach, R. Hempelmann  
„Nanostructured Ni/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal matrix composites prepared by Pulsed Electrodeposition“  
216th Meeting of the Electrochemical Society (ESC), 4.-9. Oktober 2009, Wien, Österreich
6. E. Lach, A. Jung  
„Herstellungsverfahren und mechanische Eigenschaften von Submikro- und Nano- Werkstoffen“  
Seminar VS 6.02 der Carl-Cranz-Gesellschaft, Fachreihe Verteidigung und Sicherheit: Dynamic Testing of Materials - Experimental Methods and Numerical Simulation, 11.-14. Oktober 2010, Freiburg

7. A. Jung, H. Natter, E. Lach, R. Hempelmann  
„Nanokristalline Nickel/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Metall-Matrix-Komposite“  
Gesellschaft Deutscher Chemiker - Wissenschaftsforum Chemie 2011  
„Chemie schafft Zukunft“ 4.-7. September 2011, Bremen
8. A. Jung, H. Natter, E. Lach, R. Hempelmann  
„Nanoverbundwerkstoffe mit Nanomatrix – Grundlagen, Eigenschaften  
und Herstellung, Galvanoformen“  
Seminar VS 6.06 der Carl-Cranz-Gesellschaft, Fachreihe Verteidigung  
und Sicherheit: Werkstoffe für neue Schutztechnologien, 08.-11. Okto-  
ber 2012, Freiburg

### A.3 Posterbeiträge

1. A. Jung, H. Natter, R. Hempelmann, E. Lach  
„Nanocrystalline alumina dispersed in nanocrystalline nickel: mechani-  
cal properties“  
107. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physi-  
kalische Chemie, 1.-3. Mai 2008, Saarbrücken
2. A. Jung, H. Natter, R. Hempelmann, E. Lach  
„Improved mechanical behaviour of electrochemically deposited n-  
Ni/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal matrix composites“  
59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry  
(ISE), 7.-12. September 2008, Sevilla, Spanien
3. M. Weinmann, A. Jung, H. Natter, R. Hempelmann  
„Nanocrystalline Nickel and n-Ni/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal matrix composites for  
galvanofarming“  
8th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures, ED-  
nano8, 17.-19. März 2011, Mailand, Italien
4. M. Weinmann, A. Jung, H. Natter, R. Hempelmann,  
„Untersuchung des Magnetfeldeinflusses auf die galvanische Abschei-  
dung von Nickel“  
110. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physi-  
kalische Chemie, 2.-4. Juni 2011, Berlin
5. M. Weinmann, A. Jung, H. Natter, R. Hempelmann,  
„Electrodeposition of Nickel in magnetic fields“  
International Workshop on Electrocatalysis, 25.-27. März 2012, Saar-  
brücken

## B sonstige Publikationen

### B.1 Veröffentlichungen

1. A. Jung, H. Natter, R. Hempelmann, S. Diebels, M.R. Koblichka, U. Hartmann, E. Lach  
„Study of the magnetic flux density distribution of nickel coated aluminium foams“  
J. Phys. Conf. Series 200, 2010 (ICM) 2009  
<http://iopscience.iop.org/1742-6596/200/8/082011>
2. A. Jung, H. Natter, E. Lach, R. Hempelmann  
„Nano nickel strengthened open cell metal foams under quasistatic and dynamic loading“  
Proceedings DYMAT 9th International Conference on the Mechanical and Physical Behaviour of Materials under Dynamic Loading, 7.-11. September 2009, Brüssel, Belgien, DYMAT 2009 (2009), p. 717-723  
DOI : 10.1051/dymat/2009101
3. A. Jung, H. Natter, R. Hempelmann, S. Diebels, M.R. Koblichka, U. Hartmann, E. Lach  
„Electrodeposition of nanocrystalline metals on open cell metal foams: improved mechanical properties“  
ECS Transactions 25 (41) 165-172 (2010)
4. A. Jung, H. Natter, R. Hempelmann, S. Diebels, E. Lach  
„Improved Mechanical Properties of Nano-nickel Strengthened Open Cell Metal Foams“  
Proceedings Annual Meeting of the Society for Experimental Mechanics (SEM) 2010, 7.-10. Juni 2010, Indianapolis, USA
5. A. Jung, H. Natter, S. Diebels, E. Lach, R. Hempelmann  
„Nano-nickel coated aluminium foam for enhanced impact energy absorption“  
Adv. Eng. Mater. 13, (1-2), 23-28 (2011)  
DOI : 10.1002/adm.201000190
6. A. Jung, H. Natter, S. Diebels, E. Lach, R. Hempelmann  
„Improvement of the energy absorption capacity of open-cell aluminium foams by the electrodeposition of nanocrystalline metals“  
Proceedings Cellular Materials, Cellmat 2010, p. 383-386, 27.-29. Oktober 2010, Dresden

7. A. Jung, H. Natter, S. Diebels, E. Lach, R. Hempelmann  
„Nanocrystalline nickel/aluminium hybrid-foams for energy absorption and ballistic protection“  
Proceedings LWAG 2011 Aveiro Conference – New design concepts in light-weight armour for vehicles, 27.-28. Oktober 2011, Aveiro, Portugal
8. R. Clerigo, M. Paulino, F. Teixeira-Dias, A. Jung, R. Hempelmann, S. Diebels  
„Numerical modelling of the ballistic performance of open-cell aluminium hybrid-foam targets“  
Proceedings LWAG 2011 Aveiro Conference – New design concepts in light-weight armour for vehicles, 27.-28. Oktober 2011, Aveiro, Portugal
9. A. Jung, M. R. Koblischka, E. Lach, S. Diebels, H. Natter  
„Hybrid metal foams: mechanical testing and determination of mass flow limitations during electroplating“  
Int. J. Mater. Sci., (im Druck)

## B.2 Vorträge

1. A. Jung, H. Natter, R. Hempelmann, E. Lach  
„n-Ni/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal matrix composites: Electrodeposition and improved mechanical behaviour“  
Gesellschaft Deutscher Chemiker - Electrochemistry: Crossing boundaries, 6. - 8. Oktober 2008, Gießen
2. R. Hempelmann, A. Jung, H. Natter, M.R. Koblischka, S. Diebels, E. Lach  
„Nano-Nickel verstärkte offenporige Metallschäume“  
Gesellschaft Deutscher Chemiker - Wissenschaftsforum Chemie 2009  
„Mit Chemie sicher leben“ 30. August - 2. September 2009, Frankfurt am Main
3. A. Jung, H. Natter, E. Lach, R. Hempelmann  
„Nano nickel strengthened open cell metal foams under quasistatic and dynamic loading“  
DYMAT 9th International Conference on the Mechanical and Physical Behaviour of Materials under Dynamic Loading, 7.- 11. September 2009, Brüssel, Belgien
4. A. Jung, H. Natter, R. Hempelmann, S. Diebels, M.R. Koblischka, U. Hartmann, E. Lach  
„Electrodeposition of nanocrystalline metals on open cell metal foams: improved mechanical properties“

- 216th Meeting of the Electrochemical Society (ESC), 4.-9. Oktober 2009, Wien, Österreich
5. A. Jung, H. Natter, R. Hempelmann, E. Lach, S. Diebels  
„Electrodeposition and mechanical characterization of metal foams“  
Poröse Medien, PorMed 2010, 9.-12. März 2010, Freudenstadt-Lauterbad
  6. A. Jung, H. Natter, R. Hempelmann, S. Diebels, E. Lach  
„Improved Mechanical Properties of Nano-nickel Strengthened Open Cell Metal Foams“  
Annual Meeting of the Society for Experimental Mechanics (SEM) 2010, 7.-10. Juni 2010, Indianapolis, USA
  7. A. Jung, H. Natter, E. Lach, S. Diebels, M.R. Koblichka, U. Hartmann, R. Hempelmann  
„Electroplating of complex porous 3D materials: mass flow limitation and properties of nanocrystalline coated metal foams“  
Gesellschaft Deutscher Chemiker - Electrochemistry: From microscopic understanding to global impact, 13. - 15. September 2010, Bochum
  8. A. Jung, H. Natter, S. Diebels, E. Lach, R. Hempelmann  
„Improvement of the energy absorption capacity of open-cell aluminium foams by the electrodeposition of nanocrystalline metals“  
Kurzvortrag, Cellular Materials, Cellmat, 27.-29. Oktober 2010, Dresden
  9. A. Jung, M. Weinmann, H. Natter, S. Diebels, M.R. Koblichka, E. Lach, R. Hempelmann  
„Synthesis and mechanical properties of nano-nickel and nano-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated hybrid metal foams by electrodeposition“  
8th International Workshop on Electrodeposited Nanostructures, ED-nano8, 17.-19. März 2011, Mailand, Italien
  10. A. Jung, H. Natter, E. Lach, S. Diebels, R. Hempelmann  
„Nano-Nickel verstärkte Metallschäume zur Energieabsorption“  
F&T-Arena, Forschung & Technologie Forum, Hannover Messe 2011, 04.-08. April 2011, Hannover
  11. H. Natter, A. Jung, M.R. Koblichka  
„Beschichtung von komplexen 3D-Porenstrukturen mit nanostrukturiertem Nickel“  
Gesellschaft Deutscher Chemiker - Wissenschaftsforum Chemie 2011 „Chemie schafft Zukunft“ , 4.-7. September 2011, Bremen
  12. A. Jung, H. Natter, S. Diebels, E. Lach, R. Hempelmann  
„Nanocrystalline nickel/aluminium hybrid-foams for energy absorption and ballistic protection“

LWAG 2011 Aveiro Conference – New design concepts in light-weight armour for vehicles, 27.-28. Oktober 2011, Aveiro, Portugal

13. R. Clerigo, M. Paulino, F. Teixeira-Dias, A. Jung, R. Hempelmann, S. Diebels  
„Numerical modelling of the ballistic performance of open-cell aluminium hybrid-foam targets“  
LWAG 2011 Aveiro Conference – New design concepts in light-weight armour for vehicles, 27.-28. Oktober 2011, Aveiro, Portugal
14. A. Jung, H. Natter, E. Lach, R. Hempelmann, S. Diebels  
„Hybridmetallschäume – ein neuer, innovativer Werkstoff für die Zukunft“  
Seminar VS 6.06 der Carl-Cranz-Gesellschaft, Fachreihe Verteidigung und Sicherheit: Werkstoffe für neue Schutztechnologien, 08.-11. Oktober 2012, Freiburg
15. A. Jung, H. Natter, E. Lach, R. Hempelmann, S. Diebels  
„Hybridmetallschäume - Ein neues, innovatives Leichtbaumaterial“  
Kolloquium der Fachrichtung 8.4 – Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 06. November 2012, Saarbrücken

### B.3 Posterbeiträge

1. A. Jung, H. Natter, R. Hempelmann, S. Diebels, M.R. Koblichka, U. Hartmann, E. Lach  
„Study of the magnetic flux density distribution of nickel coated aluminium foams“  
18th International Conference on Magnetism (ICM), 26.-31. Juli 2009, Karlsruhe
2. A. Jung, H. Natter, S. Diebels, E. Lach, R. Hempelmann  
„Improvement of the energy absorption capacity of open-cell aluminium foams by the electrodeposition of nanocrystalline metals“  
Cellular Materials, Cellmat 2010, 27.-29. Oktober 2010, Dresden
3. A. Jung, H. Natter, S. Diebels, M.R. Koblichka, E. Lach, R. Hempelmann  
„Nanocrystalline nickel/aluminium hybrid-foams: Use as energyabsorber and splinter-shield“  
110. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 2.-4. Juni 2011, Berlin

## B.4 Patente

1. A. Jung, H. Natter, R. Hempelmann, E. Lach  
EP 2 261 398 Metal foams  
WO 2010/142436 Metal foams  
CA 2765279 A1 2010/12/16 Metal foams  
US 020120175534 A1 Metal foams