

**Gefüge- und Strukturausbildung
bei der elektrolytischen Abscheidung
funktionaler Legierungsschichten
der Systeme Kupfer-Blei, Silber-Blei und Gold-Blei**

Der Fakultät für Werkstoffwissenschaften und
Werkstofftechnologie

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

eingereichte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

(Dr.-Ing.)

vorgelegt

von Diplom-Ingenieur Thomas Barthel

geboren am 27.11.1965 in Dresden

Freiberg, den 21. Oktober 2002

Danksagung

Hiermit möchte ich allen danken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit auf die unterschiedlichste Weise unterstützt haben.

Ganz besonderer Dank gilt dabei meinem Doktorvater, Prof. Dr.-Ing. Klimanek, der durch seinen sehr persönlichen Einsatz den Hauptteil am Gelingen der Arbeit trägt – im speziellen auch dafür, daß er trotz zum Teil längerer Verzögerungen immer wieder seine Unterstützung anbot und damit sowohl meine wissenschaftliche als auch persönliche Entwicklung positiv beeinflusste.

Ein ganz spezieller Dank geht an meine Eltern und meine Geschwister, denen es mit zum Teil recht spöttischen Anmerkungen immer wieder gelang, meinen Ehrgeiz anzustacheln bzw. aktiv zu halten.

Ein großer Dank auch an meine Partnerin Claudia, die mir gerade in den letzten Monaten der Fertigstellung mit viel Verständnis und Unterstützung zur Seite stand.

Den Mitarbeitern des Forschungsinstitutes für Edelmetalle und Metallchemie in Schwäbisch/Gmünd, allen voran Prof. Dr. rer. nat. Raub, sowie Dr.-Ing. Zielonka, Dipl.-Ing. Baumgärtner und Dipl.-Ing. Funk möchte ich für die umfassende Unterstützung bei der Erzeugung der galvanischen Schichten und die hilfreichen Diskussionen danken.

Für die Herstellung der metallografischen Schliffe und Aufnahmen möchte ich den Mitarbeiterinnen der Metallographie des Institutes für Metallkunde, im speziellen Frau Dipl.-Ing. Müller sehr danken, die mir bei der Bewältigung dieser komplizierten Aufgabe mit Rat und Tat zur Seite standen.

Für die Hilfe bei den vielseitigen röntgenografischen Messungen und Auswertungen möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Röntgen-Labors, Dipl.-Phys. Schreiber und Frau Franzke, bedanken.

Den Gruppen der Elektronenmikroskopie um Dr. rer. nat. Baum und Dr.-Ing. Klemm gebührt mein Dank für ihre Unterstützung bei der Erstellung der REM- und TEM-Aufnahmen.

Meinen mehr direkten Kolleginnen und Kollegen, Ilka, Steffi, Gudrun, Simone, Heike, Randolf und Ingmar möchte ich dafür danken, daß sie einerseits immer für eine fachliche Diskussion und Hilfestellung zu haben waren und sich andererseits auch für die vielen Dinge, die neben der Arbeit wichtig sind, einen offenen Geist bewahrten.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meinem derzeitigen Management der Applied Materials GmbH, hier im speziellen den Herren Schönleber, König und Wilke, die mir mit ihrer Unterstützung den Freiraum gewährten, der für eine erfolgreiche Beendigung der Arbeit notwendig war.

Am Ende noch alle Freunde aufzuzählen, die mir über die Jahre viel moralische Unterstützung zukommen ließen, würde mit Sicherheit den Rahmen sprengen. Deshalb an alle meinen herzlichsten Dank.

Inhaltsverzeichnis

1 Motivation	1
2 Literaturlauswertung / Aufgabenstellung	4
2.1 Elektrolytische Legierungsabscheidung	4
2.2 Legierungssystem Kupfer-Blei	6
2.3 Legierungssystem Silber-Blei	10
2.4 Legierungssystem Gold-Blei	14
2.5 Zusammenfassung	16
2.6 Aufgabenstellung	18
3 Experimentelle Methodik	20
3.1 Versuchsbedingungen	20
3.1.1 Schichtherstellung	20
3.1.2 Wärmebehandlung	22
3.1.3 Innere Oxydation	22
3.2 Untersuchungsmethoden	23
3.2.1 Bestimmung der Bleigehalte / Phasenanalyse	23
3.2.2 Röntgenografische Profilanalyse	34
3.2.3 Texturanalyse	40
3.2.4 Härtebestimmung	48
3.2.5 Verwendete Gerätetechnik	50
4 Ergebnisse / Schlußfolgerungen	51
4.1 Legierungssystem Kupfer-Blei	51
4.1.1 Reproduzierbarkeit	51
4.1.1.1 Elektrolyt I	51
4.1.1.2 Elektrolyt II	52
4.1.1.3 Zusammenfassung	52
4.1.2 Stromdichteabhängigkeit	54
4.1.2.1 Gefüge	54
4.1.2.2 Bleigehalte / Phasenausbildung	56
4.1.2.3 Texturentwicklung	58
4.1.2.4 Defektstruktur	59
4.1.2.5 Mikrohärte	62
4.1.2.6 Zusammenfassung	63
4.1.3 Auslagerung bei Raumtemperatur	65
4.1.4 Glühverhalten	66
4.1.4.1 Gefüge	66
4.1.4.2 Bleigehalte / Phasenausbildung	67
4.1.4.3 Texturentwicklung	68
4.1.4.4 Defektstruktur	69
4.1.4.5 Mikrohärte	71
4.1.4.6 Zusammenfassung	72
4.1.5 Innere Oxydation	73
4.1.5.1 Gefüge	73
4.1.5.2 Bleigehalte / Phasenausbildung	73
4.1.5.3 Texturentwicklung	75

4.1.5.4 Defektstruktur	76
4.1.5.5 Mikrohärte	78
4.1.5.6 Zusammenfassung	79
4.2 Legierungssystem Silber-Blei	80
4.2.1 Reproduzierbarkeit	80
4.2.1.1 Elektrolyt I	80
4.2.1.2 Elektrolyt II	81
4.2.1.3 Zusammenfassung	82
4.2.2 Stromdichteabhängigkeit	83
4.2.2.1 Gefüge	83
4.2.2.2 Bleigehalte / Phasenausbildung	84
4.2.2.3 Texturentwicklung	88
4.2.2.4 Defektstruktur	89
4.2.2.5 Mikrohärte	92
4.2.2.6 Zusammenfassung	94
4.2.3 Schichtdickenabhängigkeit	96
4.2.3.1 Gefüge	96
4.2.3.2 Bleigehalte	97
4.2.3.3 Defektstruktur	97
4.2.3.4 Zusammenfassung	98
4.2.4 Auslagerung bei Raumtemperatur	99
4.2.5 Glühverhalten	100
4.2.5.1 Gefüge	100
4.2.5.2 Bleigehalte / Phasenausbildung	101
4.2.5.3 Texturentwicklung	103
4.2.5.4 Defektstruktur	104
4.2.5.5 Mikrohärte	106
4.2.5.6 Zusammenfassung	108
4.2.6 Innere Oxydation	109
4.2.6.1 Gefüge	109
4.2.6.2 Bleigehalte / Phasenausbildung	110
4.2.6.3 Texturentwicklung	111
4.2.6.4 Defektstruktur	112
4.2.6.5 Mikrohärte	114
4.2.6.6 Zusammenfassung	116
4.2.7 Reines Silber	117
4.2.7.1 Gefüge	117
4.2.7.2 Defektstruktur	117
4.2.7.3 Textur	119
4.2.7.4 Zusammenfassung	119
4.3 Legierungssystem Gold-Blei	121
4.3.1 Reproduzierbarkeit	121
4.3.1.1 Elektrolyt I	121
4.3.1.2 Elektrolyt II	121
4.3.1.3 Zusammenfassung	122
5 Auswertung und Diskussion	124
5.1 Legierungssystem Kupfer-Blei	125
5.1.1 Vergleich mit Literaturergebnissen	125
5.1.2 Innere Widerspruchsfreiheit / Weiterführende Schlußfolgerungen	125
5.1.2.1 Elektrokristallisation	125

5.1.2.2 Auslagerung bei Raumtemperatur / Anlaßverhalten bei 100°C	129
5.1.2.3 Anlaßverhalten bei 170°C/225°C	129
5.1.3 Innere Oxydation	132
5.2 Legierungssystem Silber-Blei	135
5.2.1 Vergleich mit Literaturergebnissen	135
5.2.2 Innere Widerspruchsfreiheit / Weiterführende Schlußfolgerungen	136
5.2.2.1 Elektrokristallisation	136
5.2.2.2 Auslagerung bei Raumtemperatur / Anlaßverhalten bei 100°C	140
5.2.2.3 Anlaßverhalten bei 180°C	140
5.2.3 Innere Oxydation	143
5.3 Systemabhängigkeiten / Schlußfolgerungen	146
5.3.1 Elektrokristallisation	146
5.3.2 Wärmebehandlung unter Schutzgas	147
5.3.3 Wärmebehandlung unter Sauerstoffatmosphäre	149
6 Zusammenfassung	150
6.1 Reproduktion der Legierungsschichten	150
6.2 Quantifizierung der Legierungsbildung	150
6.3 Quantifizierung der Struktur- und Gefügeparameter	150
6.4 Quantifizierung der Härte	151
6.5 Korrelationen zwischen...	151
6.5.1 ...Bleigehalten und Abscheidebedingungen	151
6.5.2 ...Strukturparametern und Abscheidebedingungen	152
6.5.3 ...Härte und Abscheidebedingungen bzw. Bleigehalten	153
6.6 Verhalten bei Anlaßversuchen	153
6.7 Verhalten bei Wärmebehandlung unter Sauerstoffatmosphäre (Innere Oxydation)	154
6.8 Zusammenfassende Betrachtungen mit Bezug auf die Motivation	155
Literaturverzeichnis	157
Abbildungsverzeichnis	161
Tabellenverzeichnis	164

1 Motivation

*“Der Irrtum ist leichter zu erkennen, als die Wahrheit zu finden;
jener liegt auf der Oberfläche, damit läßt sich wohl fertig werden;
diese ruht in der Tiefe, danach zu forschen ist nicht jedermannes Sache.”*

Goethe

Mit der elektrolytischen Abscheidung von Metallen hat sich die Werkstoffkunde eine Methode erschlossen, die es ermöglicht, eine Vielzahl von Problemen zu lösen. Die Anwendungsmöglichkeiten so erzeugter Schichten liegen in den Gebieten der Oberflächenveredelung, des Korrosionsschutzes, der dekorativen Gestaltung und der Modifikation von Werkstoffeigenschaften durch die Herstellung sogenannter Funktionsschichten. Dabei sind die letztgenannten durch eine Reihe von Vorteilen ausgezeichnet:

- A Durch gezielte Prozeßführung mittels Modifizierung einzelner Parameter ist ein sehr endmaßgenaues Arbeiten möglich, das keine weiteren Folgebehandlungen erfordert.
- B Auch komplizierte Formen können mit einem Minimum an Aufwand mit homogenen Schichten gleichbleibender Eigenschaften versehen werden.
- C Durch die funktionale Veredelung der beanspruchten Oberflächen können bei Verwendung eines weniger edlen Trägermaterials Materialeinsparungen in Größenordnungen realisiert werden.
- D Aufgrund der Vielfalt der zur Verfügung stehenden Werkstoffkombinationen kann ein großer Bereich unterschiedlichster Eigenschaften abgedeckt werden.

Betrachtet man den zuletzt genannten Vorteil etwas genauer, sind unterschiedliche Wege der Kombination zu erkennen. Einerseits kann die Funktionalität durch die Kombination von Einzelschichten erreicht werden, so z.B. durch die Verbindung einer gut haftenden Zwischenschicht mit einer oberflächenveredelnden Hartstoffschicht.

Auf der anderen Seite sind durch Legierungsabscheidungen Zusammensetzungen möglich, die sich zumindest in den Konzentrationsbereichen von denen der Gleichgewichtsphasen unterscheiden und damit zu neuen Eigenschaften führen.

Ziel und Aufgabe der vorliegenden Arbeit sollte in der Untersuchung des Gefüges und der Mikrostruktur in Relation zu den Abscheidungsbedingungen und den zu erwartenden Eigenschaften derartiger funktionaler Legierungsschichten bestehen.

Erste Vorbetrachtungen und die Auswertung der vorhandenen Literatur führten dabei zur Wahl der Elemente der Edelmetallgruppe – Kupfer / Silber / Gold. Diese sollten als mögliche Hauptlegierungselemente Verwendung finden.

Als Nebenlegierungselemente wurden diesen Kobalt, Zinn und Blei gegenübergestellt, so daß sich die folgende Matrix zu betrachtender Systeme ergab:

Cu-Co	Cu-Sn	Cu-Pb
Ag-Co	Ag-Sn	Ag-Pb
Au-Co	Au-Sn	Au-Pb

Eine vertiefende Literaturbetrachtung führte letztendlich zur Auswahl der bleihaltigen Legierungen. Ausschlaggebende Punkte waren dabei, daß:

1. die Realisierbarkeit der elektrolytischen Legierungsabscheidung bei diesen Legierungen bereits nachgewiesen worden war,
2. die Systeme durch eine gemeinsame Eigenschaft gekennzeichnet sind. Deren schmelzmetallurgischen Legierungen sind durch eine sehr geringe Löslichkeit des Bleis im Matrixelement gekennzeichnet. Galvanisch konnten Legierungen abgeschieden werden, die durch wesentlich höhere Bleigehalte ausgezeichnet waren. Literaturangaben haben dabei Gehalte an gelöstem Blei beschrieben, die ebenfalls die bekannten schmelzmetallurgischen Werte übersteigen.
3. Blei bei der elektrolytischen Legierungsabscheidung als Feinkornbildner wirkt.

Mehr als 50 Jahre zurückliegende Untersuchungen der Systeme Silber-Blei und Kupfer-Blei setzten sich mit der Verwendbarkeit solcher Schichten als Gleitlagerwerkstoff auseinander. Anwendung fanden diese Schichten einerseits im Motorenbau oder als Hochtemperaturgleitlagerwerkstoff für spezielle Anwendungen. Die dabei erzeugten Schichten waren durch folgende für den Anwendungszweck vorteilhafte Eigenschaften gekennzeichnet:

- E Eine Mitabscheidung von Blei in den betrachteten Legierungssystemen resultiert in der Ausbildung sehr feinkörniger Schichten, die eine hohe Härte und damit eine verbesserte Verschleißfestigkeit aufweisen.
- F Durch die mechanischen Eigenschaften des reinen Bleis sind verbesserte Notlaufeigenschaften zu beobachten. Bei Erwärmung ist mit einer Ausscheidung des Bleis zu rechnen, das bei weiterer Belastung als Schmierstoff im Gleitlager fungiert.

Diese frühen Untersuchungen waren dabei auf zwei Hauptprobleme ausgerichtet:

1. Galvanische Untersuchungen beschäftigten sich mit der Möglichkeit der Herstellung gleichmäßig ausgebildeter, gut haftender Schichten spezifischer Zusammensetzung. Dabei wurden die unterschiedlichen Elektrolytsysteme betrachtet, die eine gleichzeitige Abscheidung zweier Metalle gewährleisten.
2. Erste werkstoffkundliche Untersuchungen beschäftigten sich bereits mit dem Zusammenhang zwischen den Abscheidebedingungen und den Eigenschaften der Schichten. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Härte der abgeschiedenen Legierungen gelegt. In Bezug auf die speziellen praktischen Anwendungen ist diese als die dominierende Eigenschaft der Schichten zu betrachten.

Spätere Untersuchungen setzten die Arbeiten mit neu entwickelten Elektrolytsystemen fort. Dabei wurde erstmals der Einfluß der Abscheidebedingungen auf Struktur- und Gefügemerkmale betrachtet. Ziel war es, mögliche Korrelationen zu den Eigenschaften (im speziellen noch beschränkt auf die Härte) der Schichten aufzustellen. Der damalige Stand der Untersuchungsmethoden der Struktur- und Gefügeanalyse führte dazu, daß in diesen Arbeiten erste Abschätzungen der Korrelationen beschrieben werden. Eine genauere Quantifizierung war zu diesem Zeitpunkt nicht möglich.

Zusammenfassend betrachtet, sind in diesen Arbeiten bereits wesentliche Erkenntnisse zur Abscheidung von Legierungen aus den ausgewählten Systemen erreicht worden. Bezüglich der werkstoffwissenschaftlichen Durchdringung der Zusammenhänge mit relevanten Schichteigenschaften sind die Ergebnisse nicht befriedigend. Diese gehen in den meisten Fällen über Vermutungen und Hypothesen nicht hinaus.

Die aus der beschriebenen Situation resultierende **Zielstellung** der vorliegenden Arbeit kann dabei unter den folgenden Punkten zusammengefaßt werden:

1. Reproduktion und Vertiefung der Literaturergebnisse

Reproduktion der Legierungsabscheidung aus unterschiedlichen Elektrolytsystemen
Im Rahmen dieser Versuche sollen ausgewählte Struktur- und Gefügeparameter quantitativ untersucht werden und in einen Zusammenhang mit den Abscheidebedingungen gestellt werden. Desweiteren soll der Einfluß der Abscheidebedingungen, respektive der bestimmten Parameter, auf die Schichteigenschaften betrachtet werden.

2. Untersuchung der Stabilität der Schichten

Beim Einsatz der untersuchten Legierungen als Gleitlagerwerkstoff ist aufgrund der gegebenen technischen Bedingungen mit einer erhöhten Arbeitstemperatur zu rechnen. Von anwendungstechnischer Relevanz ist somit die Stabilität der Schichten bei veränderten Temperaturen. Eine Betrachtung der Veränderung der untersuchten Struktur- und Gefügeparameter bei Auslagerung und der Einfluß dieser Veränderungen auf die Schichteigenschaften kann dabei als Grundlage für Anwendungsempfehlungen dienen.

3. Betrachtung der Möglichkeiten einer Inneren Oxydation

Gesondert betrachtet werden soll das Verhalten der Schichten bei erhöhten Temperaturen unter Sauerstoffatmosphäre. Im speziellen die Fragen, ob es bei diesen Bedingungen zu einer Oxydation des vorhandenen Bleis kommt und wie diese Oxide die Schichteigenschaften beeinflussen, sollen untersucht werden. Der technische Hintergrund zu diesen Untersuchungen ist die Möglichkeit, durch eine durch die Oxydation hervorgerufene Dispersionshärtung die Eigenschaften der Schichten im Laufe der Anwendung positiv zu beeinflussen. Über die Einstellung spezifischer Betriebsbedingungen wäre somit eine Verlängerung der Lebenszeit von z.B. Gleitlagern, hergestellt aus diesen Legierungen, möglich.

Die **Motivation zur Arbeit** kann folgendermaßen zusammengefaßt werden:

Die Zusammenhänge zwischen Abscheidebedingungen, Struktur/Gefüge und Eigenschaften der galvanischen Schichten einzelner Legierungssysteme sollen auf werkstoffwissenschaftlicher Grundlage quantifiziert werden.

Diese Aussagen und die erweiternden Untersuchungen zur Stabilität der Schichten bei erhöhten Temperaturen in verschiedenen Atmosphären stellen wiederum die Grundlage dar, auf der Empfehlungen zur technischen Anwendung der Schichten gemacht werden können.

Dazu sollen im speziellen die qualitativ und quantitativ aussagekräftigen Methoden der Röntgendiffraktometrie und verschiedene Methoden der Mikroskopie herangezogen werden. Mit dieser Auswahl kann einerseits eine sehr hohe Genauigkeit quantitativer Aussagen erreicht und andererseits eine gute Vergleichbarkeit mit bisher erhaltenen Ergebnissen gewährleistet werden.

2 Literaturlauswertung / Aufgabenstellung

2.1 Elektrolytische Legierungsabscheidung

Die gleichzeitige Abscheidung zweier Metalle ist prinzipiell genauso unkompliziert wie die Abscheidung eines einzelnen Metalls [2,3]. Entscheidend ist das Verhältnis der Abscheidopotentiale, die ihrerseits eine Funktion der Stromdichte und der verwendeten Elektrolytzusammensetzung sind. Es sind Bedingungen einzustellen, die ein negatives Abscheidopotential des weniger edlen Metalls garantieren.

Betrachtet man die Abscheidopotentiale zweier Metalle im Vergleich, so ergeben sich in Abhängigkeit von den Metallpaarungen und verwendeten Elektrolytsystemen drei verschiedene Fälle (siehe Abb. 2.1.1):

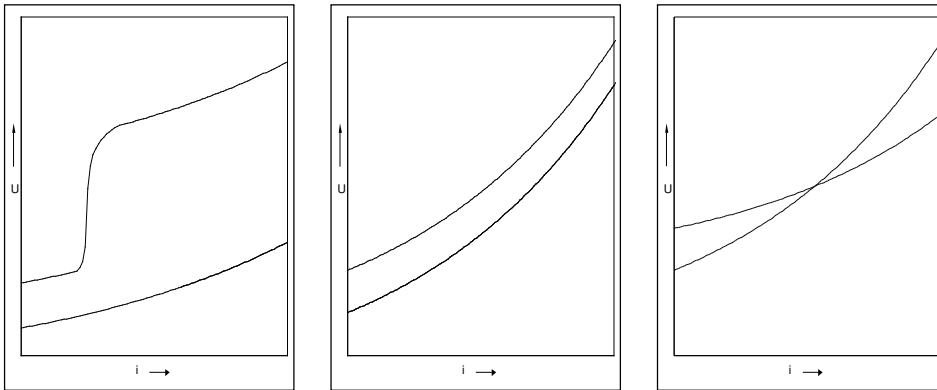


Abb. 2.1.1: Kathodenpotential-Stromdichte-Kurven für die Abscheidung zweier Metalle [2]

Im ersten Fall (links) zeigen die Abscheidopotentiale als Funktion der Stromdichte einen ähnlichen Verlauf. Dabei ist die Differenz zwischen den Potentialen der Einzelmetalle in jedem Punkt so groß, daß es nicht möglich ist, bei einer Stromdichte diese zu überbrücken und somit eine gleichzeitige Abscheidung beider Metalle zu erreichen. Liegen die Potentiale zweier spezifischer Metalle näher beieinander (Fall 2, Mitte), so ist es möglich, bei einer definierten Stromdichte beide Metalle gleichzeitig abzuscheiden. Der dritte Fall stellt einen Sonderfall dar, bei dem es zu einem Schnittpunkt der beiden Potentialverläufe kommt. Dieser ist identisch mit der idealen Abscheidestromdichte für eine Legierungsabscheidung [2].

Beim Vorliegen der Metallionen in einer Lösung der einfachen Salze ist in der Regel Fall 1 zu beobachten. Fall 2 tritt nur für wenige spezifische Metallkombinationen auf, die dann allerdings relativ leicht gleichzeitig abzuscheiden sind.

Bei den meisten Metallpaarungen ist es somit nicht möglich, ohne Beeinflussung der Abscheidopotentiale eine gleichzeitige Abscheidung zu realisieren, oder es muß bei so hohen Stromdichten gearbeitet werden, daß es nur zur Ausbildung von losen, spröden und schlecht haftenden Schichten kommt, die durch eine Vielzahl von Einschlüssen gekennzeichnet sind [3]. Diese sind im praktischen Sinne nicht interessant.

Um dichte, gut haftende Legierungsschichten zu erhalten, müssen die Abscheidopotentiale der Einzelkomponenten soweit angenähert werden, daß es zu einer gleichzeitigen Abscheidung bei vertretbaren Stromdichten kommt. Dazu gibt es unterschiedliche Lösungsansätze:

- A Die Erniedrigung der Konzentration des edleren Metalls im Bad verursacht eine Annäherung der Potentiale. Der Effekt der Erniedrigung ist dabei sehr gering, so daß zur Realisierung signifikanter Legierungszusammensetzungen Konzen-

trationen im Bad realisiert werden müßten, die so klein sind, daß bei der Abscheidung einer relevanten Schichtdicke aufgrund der Verarmung des Elektrolyten an Ionen des edleren Metalls infolge der Abscheidung ein starker Gradient in der Schichtzusammensetzung erzeugt werden würde [3].

- B Das Arbeiten mit Lösungen, in denen die Salze der beteiligten Metalle als Komplexverbindungen vorliegen, führt zu einer stärkeren Annäherung der Abscheidopotentiale der Einzelkomponenten. Aus diesen Lösungen ist es möglich, bereits bei niedrigen Stromdichten feinkörnige, glatte und glänzende Legierungsschichten herzustellen [2].

Die Nutzung von Komplexverbindungen ist die bedeutendere Methode zur Annäherung der Abscheidopotentiale von Metallen und wurde auch in der vorliegenden Arbeit favorisiert. Die Literaturlauswertung bezieht sich deshalb vorrangig auf Lösungen von Komplexverbindungen der Legierungspartner.

Die bei der elektrolytischen Abscheidung entstehenden Legierungen können wie auch schmelzmetallurgisch erzeugte als Mischkristalle, intermetallische Verbindungen oder Phasengemenge vorliegen [6-8].

Zieht man in Betracht, daß bei der elektrolytischen Abscheidung gewöhnlicherweise in Temperaturbereichen gearbeitet wird, die nahe der Raumtemperatur liegen, sollte man beim Vergleich mit schmelzmetallurgischen Legierungen deren gleichgewichtsnahen Phasenzustand ebenfalls bei Raumtemperatur heranziehen. Bei der Untersuchung zur elektrolytischen Abscheidung einer Reihe von Legierungssystemen wurden widersprüchliche Ergebnisse erzielt. So wurden Phasenzusammensetzungen beobachtet (bzw. angenommen) [6-18], die schmelzmetallurgischen Phasen bei weit höheren Temperaturen entsprechen.

RAUB und Mitarbeiter stellten zwar fest, daß elektrolytisch keine anderen Phasen zu realisieren sind, als sie bereits aus den Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Schaubildern (ZTU) der schmelzmetallurgischen Prozesse bekannt waren [6,7,10], schlußfolgerten aber gleichzeitig aus den Ergebnissen von Strukturanalysen auf eine Veränderung der Ausdehnung der Existenzbereiche dieser Phasen. Im speziellen kamen sie zu der Schlußfolgerung, daß sich Phasengebiete im Vergleich zwischen elektrolytischen und schmelzmetallurgischen Zuständen über aufgeweitete oder eingeschränkte Bereiche erstreckten. Diese Wirkung konnte ihrer Meinung nach so stark sein, daß einzelne Phasen nicht mehr zu beobachten waren [10].

Die zitierten Arbeiten wiesen nach, daß bei der elektrolytischen Abscheidung bei Raumtemperatur Phasenzusammensetzungen zu realisieren sind, die schmelzmetallurgisch nur bei sehr hohen Temperaturen thermodynamisch stabil vorliegen [10].

Die Entstehung von solchen thermodynamisch sehr instabilen Zuständen bei der elektrolytischen Legierungsabscheidung kann nur über die Betrachtung der spezifischen Vorgänge der Elektrokristallisation und der dabei ablaufenden Phasenbildung erklärt werden.

Die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen und die dabei erzielten Ergebnisse sollen im folgenden für die betrachteten Legierungssysteme einzeln aufgeführt werden. Dabei konzentrieren sich die Betrachtungen auf die bleiarmeren Seiten der Systeme.

Hierbei muß unterstrichen werden, daß aufgrund der gewählten Untersuchungsmethoden die aufgeführten Bleigehalte in der Mehrzahl der Fälle dem Gesamtbleigehalt der Schichten entsprechen.

2.2 Legierungssystem Kupfer-Blei

Schmelzmetallurgisch hergestellte Cu-Pb-Legierungen sind durch eine große Mischungslücke im festen Zustand gekennzeichnet (siehe Abb. 2.2.1). Kupfer weist bei Raumtemperatur eine maximale Löslichkeit von 0,01 at-% Blei auf [1]. Die so erhaltenen Legierungen besitzen eine Härte von etwa 40 kg/mm² [1].

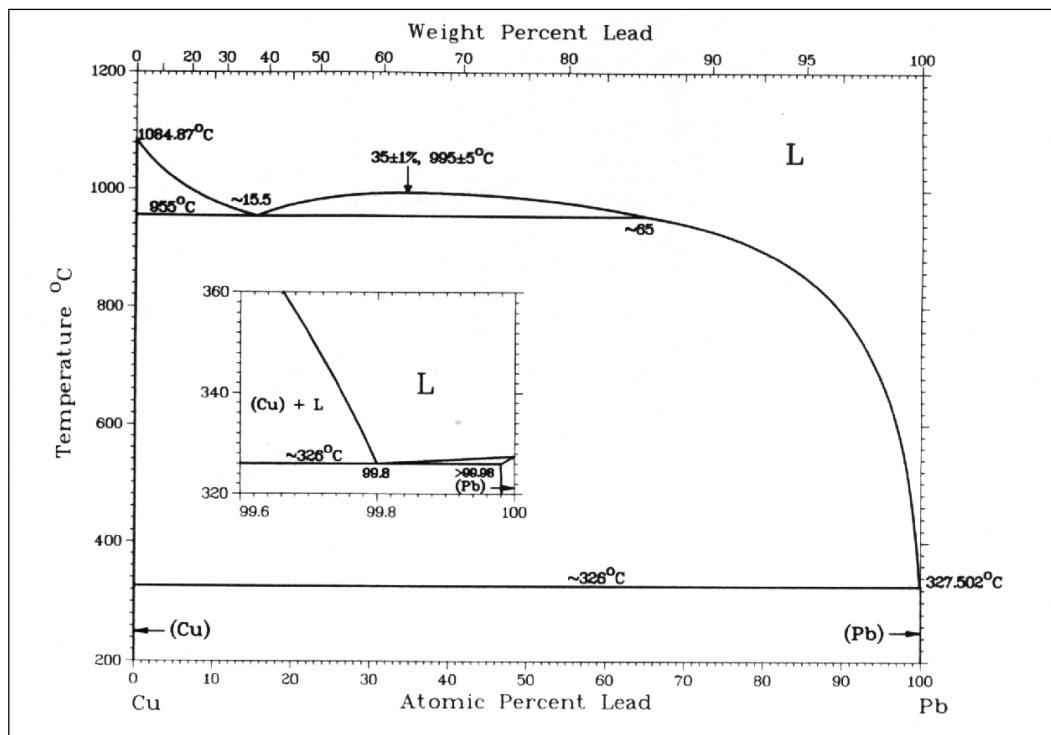


Abb. 2.2.1: Phasengleichgewichtsdiagramm des Systems Kupfer-Blei, nach [1]

FERGUSON und HOVEY legten in [24] eine zusammenfassende Übersicht der bis 1951 veröffentlichten Arbeiten über Elektrolytssysteme für das System Kupfer-Blei vor. Die darin festgehaltenen Ergebnisse zu den einzelnen Elektrolyttypen werden im folgenden verkürzt dargestellt.

Dabei ist voranzustellen, daß der Begriff der 'Qualität' der Schichten in den zitierten Literaturstellen nicht genauer definiert wird. Angenommen werden kann, daß es sich bei 'Schichten schlechter Qualität' um solche handelt, die durch hohe Porosität und/oder geringe Haftfestigkeiten ausgezeichnet sind und nur im Bezug auf die Abscheidbarkeit des Materials aber nicht in Bezug auf die Ausbildung funktionaler Schichten betrachtet wurden.

Fluorborat-Bad (nach BAGLEY [24])

- Potentialdifferenz etwa 0,5 V
- gemeinsame Abscheidung bei hoher Blei- und niedriger Kupferkonzentration im Elektrolyten
- Schichten mit schlechter Qualität

Perchlorat-Bad [24]

- Potentialdifferenz etwa 0,4 V
- Schichten in Zusammensetzung und Qualität vergleichbar den Fluorborat-Bad-Schichten

Azetat-Bad [24]

- Potentialdifferenz etwa 0,5 V
- gemeinsame Abscheidung von Kupfer und Blei möglich
- Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung von den Abscheidebedingungen nicht kontrollierbar
- mittelmäßige Qualität der Schichten

Zyanid-Bad [24]

- Teilpotentiale praktisch gleich groß
- Polarisation des Kupfer so groß, daß nur Schichten mit hohem Bleigehalt zu beobachten sind

Tartrat-Bad [24]

- Potentialdifferenz etwa 0,4 V
- Legierungsschichten mit schlechter Qualität

Zitrat-Tartrat-Bad (nach BEERWALD/DÖHLER/BOLLENRATH/SIEDENBURG [20-22])

- Potentialdifferenz etwa 0,2 V
- glatte und glänzende Schichten
- Tendenz zur Reißbildung bei Schichtdicken größer als 25 µm

Zyanid-Tartrat-Bad [24]

- Potentialdifferenz $\leq 0,3$ V
- gut haftende, sehr feinkörnige Legierungsschichten

Die beiden letztgenannten Bäder zeigten die beste Schichtentwicklung und wurden in einer Reihe von Arbeiten detailliert untersucht.

Zyanid-Tartrat-Elektrolyt

FERGUSON, HOVEY und KROHN [25] untersuchten den zuletzt aufgeführten Zyanid-Tartrat-Elektrolyten in Hinblick auf Schichtmorphologie, -zusammensetzung und Elektrolytalterung. Aus diesem Elektrolyten war es möglich, gut haftende, glatte und glänzende Schichten herzustellen, deren Bleigehalt in Abhängigkeit von der Badzusammensetzung und den Abscheidebedingungen zwischen 0 und 100 at-% variiert werden konnte. Die Schichten waren bei kleineren Bleigehalten sehr feinkörnig, hart und spröde [19,25]. Die so erhaltenen Schichten wurden in der Arbeit nur nach dem äußeren Erscheinungsbild charakterisiert. Untersuchungen zu Gefüge, Struktur oder Eigenschaften wurden nicht durchgeführt.

Zitrat-Tartrat-Elektrolyt

Der Zitrat-Tartrat-Elektrolyt wurde erstmals von BEERWALD und DÖHLER [20,23] untersucht. Die Autoren führten eine Reihe elektrochemischer Potentialmessungen durch. Dabei wurden unterschiedliche Gehalte der den sogenannten Grundelektrolyten bestimmenden Salze untersucht. Neben der Badzusammensetzung wurden die Einflüsse von Abscheidetemperatur und Badbewegung auf Schichtmorphologie und -zusammensetzung betrachtet.

In Abhängigkeit von der Stromdichte konnten gleichmäßig ausgebildete Legierungsschichten mit einem Bleigehalt von bis zu 9 at-% abgeschieden werden [22].

Da die Schichten bei hohen Stromdichten von feinen Haarrissen durchzogen waren, wurde eine Stromdichte bis maximal 0,8 A/dm² zur Schichtherstellung empfohlen.

Eine Rührung des Elektrolyten führte zur Abnahme des Bleigehaltes der Schicht, ebenso wie die Verringerung der Bleikonzentration im Bad [22].

Am Querschliff durchgeführte Gefügeuntersuchungen zeigten einen geschichteten Aufbau mit einem sehr feinkörnigen Gefüge [21].

Die Vickers-Härte wurde mit 200 kg/mm^2 angegeben, was einer vier- bis fünffachen Steigerung gegenüber gegossenen Bleibronzen entspricht. U.a. dadurch bedingt waren die Legierungen sehr spröde.

Bei einer nicht näher beschriebenen Wärmebehandlung wurde ein Sinken der Härte beobachtet [22].

BOLLENRATH und SIEDENBURG nutzten das von BEERWALD/DÖHLER vorgeschlagene Elektrolytsystem und führten an den so erhaltenen Legierungsschichten nähere Untersuchungen zu Gefügeausbildung und Anlaßverhalten durch [20,21].

Sie betrachteten Schichten mit einem Bleigehalt von 2,5 bis 4,0 at-%, die bei Raumtemperatur und $0,7 \text{ A/dm}^2$ gewonnen wurden.

Es wurden ebenfalls sehr spröde Schichten beobachtet, die eine Anzahl von feinen Haarrissen aufwiesen.

Im Querschliff zeigten die Legierungen eine zur Substratoberfläche parallele schichtige Charakteristik. BOLLENRATH [21] schrieb den schichtigen Aufbau Konzentrationschwankungen in der Legierungszusammensetzung zu, konnte dies aber nicht quantitativ nachweisen.

Innerhalb der Schichten war eine stengelförmige Ausrichtung der Körner senkrecht zur Substratoberfläche zu beobachten. Die Korngröße lag hierbei unterhalb des Auflösungsvermögens des Lichtmikroskops.

Die Vickers-Härte lag im Bereich von 170 bis 300 kg/mm^2 .

Bei Anlaßversuchen konnte bis zu 320°C nur eine geringfügige Änderung der Härte beobachtet werden, während bei Temperaturen größer 350°C (Schmelztemperatur des Bleis: $327,5^\circ\text{C}$) das Blei gleichmäßig verteilte feine Teilchen bildete und die Härte sprunghaft sank [20].

Erste elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten ein heterogenes Gefüge, bei dem angenommen wurde, daß es sich bei den einzelnen Bestandteilen um Kupfer-Blei-Mischkristalle, Kupfer- und sehr kleine Bleiteilchen handelt. Die Abmessungen der Bleiauscheidungen wurde dabei mit 100 bis 1000 Atomabständen abgeschätzt [21].

RAUB und ENGEL [23] führten an Proben, die aus dem Elektrolyt nach BEERWALD/DÖHLER [22] sowie aus einem sauren Kupfer-Blei-Bad erhalten wurden, erste röntgenografische Messungen durch.

Die Auswertung der Debye-Aufnahmen wurde dabei durch eine starke Verbreiterung der Reflexe erschwert, was zu hohen Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Gitteraufweitung führte. Die Verbreiterungen der Interferenzringe waren durch die ebenfalls beobachtete extreme Feinkörnigkeit und vorliegende Gitterstörungen bedingt und erlaubten somit mehr qualitative Aussagen über die Aufweitung des Kupfergitters.

Eine solche wurde bei Proben mit einem Gesamtbleigehalt von bis zu 3,3 at-% festgestellt [23]. Gekoppelt mit den Ergebnissen der Phasenanalyse, die bei diesen Proben keine reine Bleiphase nachweisen konnte, schlußfolgerten RAUB und ENGEL, daß der maximal zu realisierende Wert der Löslichkeit von Blei in Kupfer für die elektrolytische Legierungsabscheidung in dieser Größenordnung liegen müsse.

Diese Schlußfolgerung muß dabei aufgrund der unzuverlässigen Gitterkonstantenbestimmungen als wenig gesichert betrachtet werden.

Zeitgleich durchgeführte Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes der Proben wurden genutzt, um wiederum Rückschlüsse auf die Löslichkeit des Bleis zu ziehen. Dabei wurden Werte im Bereich von 4,0 at-% bestimmt. Hierbei muß beachtet werden, daß diese Korrelationen ohne Beachtung des Einflusses der Gitterstörungen bzw. der extremen Feinkörnigkeit auf die elektrischen Eigenschaften vorgenommen

wurden. Die somit bestimmten Löslichkeitswerte müssen dementsprechend kritisch betrachtet werden.

Vergleiche der bestimmten Gitterkonstantenaufweitung des Kupfer-Blei-Mischkristalls zeigten, daß diese durch wesentlich geringere Werte gekennzeichnet ist, wenn in der Phasenanalyse reines Blei nachgewiesen werden konnte. Daraus schlußfolgerten sie, daß nur dann größere Mengen Blei in den Mischkristall eingebaut werden, wenn nicht gleichzeitig eine Bleiphase mitabgeschieden wird [23].

Im Rahmen der Arbeiten wurden Anlaßversuche bei 150°C und 200°C durchgeführt.

Bei diesen wurden die an den verbreiterten Interferenzringen bestimmten 'oberen und unteren Grenzwerte' der Gitteraufweitung in Abhängigkeit von der Zeit betrachtet. Die dabei festgestellte Abnahme der mittleren Werte wurde von den Autoren als Effekt der Ausscheidung des Bleis interpretiert. Die Härte war ebenfalls durch eine Abnahme mit steigender Behandlungszeit gekennzeichnet. Dieser fiel relativ gering aus und die Schichten waren nach vollständiger Entmischung immer noch durch eine Härte gekennzeichnet, die den Wert schmelzmetallurgischer Legierungen um ein Vielfaches überschritt. Daraus schlußfolgerten sie, daß kein Zusammenhang zwischen der hohen Härte der elektrolytischen Legierungsschichten und der Bildung übersättigter Mischkristalle besteht.

Zwar wurde als Ursache für die Härtesteigerung die aus den stark verbreiterten Röntgenreflexen zu schlußfolgernden großen Gitterstörungen gesehen [23], es wurden aber keine Betrachtungen zum Zusammenhang zwischen Übersättigung, Gitterstörung und Härte angestellt.

weitere Elektrolytsysteme

In Arbeiten jüngerer Datums beschäftigten sich UDUPA, NARASIMHAM und GOMATHI [28] sowie GALA, BUDNIOK und KOPIEC [26,29] mit der Möglichkeit der Legierungsabscheidung aus anderen zyanidfreien Elektrolyten.

UDUPA/ NARASIM-HAM/GOMATHI untersuchten die Abscheidung von Kupfer-Blei-Legierungen aus einem Nitrat-Elektrolyten und führten neben elektrochemischen Potentialmessungen Betrachtungen zur Morphologie der Schichten und der Abhängigkeit der Zusammensetzung von den Abscheidebedingungen durch [28].

Es gelang demnach, Schichten mit einem Bleigehalt von bis zu 84 at-% herzustellen. Bei steigender Stromdichte, sinkender Temperatur und einem steigenden Verhältnis von Blei- zu Kupferionen im Elektrolyten waren die Schichten durch einen höheren Bleigehalt gekennzeichnet.

Die morphologischen Untersuchungen der Schichtoberfläche zeigten eine große Feinkörnigkeit, die mit zunehmender Stromdichte anstieg [28].

Zu gleichen Ergebnissen in bezug auf die Abhängigkeit des Bleigehaltes der Schichten von den Abscheidebedingungen kamen GALA/BUDNIOK/KOPIEC bei der Untersuchung eines Tartrat-Äthylendiamin-Elektrolyten. Die Schichten waren durch Bleigehalte bis zu 17 at-% gekennzeichnet [29].

Untersuchungen der Gitterkonstantenaufweitung zeigten eine Abhängigkeit des Anteils an gelöstem Blei vom Abscheidepotential. Mit abnehmenden Potential konnte eine gleichzeitige Zunahme des Gesamtbleigehaltes und des Gehaltes an gelöstem Blei beobachtet werden. Nach dem Erreichen eines Grenzpotential von -550mV blieb der Anteil an gelöstem Blei bei gleichzeitig weiter steigendem Gesamtgehalt konstant bei 1,6 at-% [26].

Weitere Untersuchungen zur Gefüge- und Strukturausbildung, der Härteentwicklung oder zum Anlaßverhalten wurden in diesen Arbeiten nicht durchgeführt.

2.3 Legierungssystem Silber-Blei

Für schmelzmetallurgisch hergestellte Silber-Blei-Legierungen liegt die Gleichgewichtslöslichkeit bei Raumtemperatur bei 0,1 at-% Blei im Silber (siehe Abb. 2.3.1) [1]. Diese Legierungen sind durch eine Härte von 40 bis 50 kg/mm² gekennzeichnet [34].

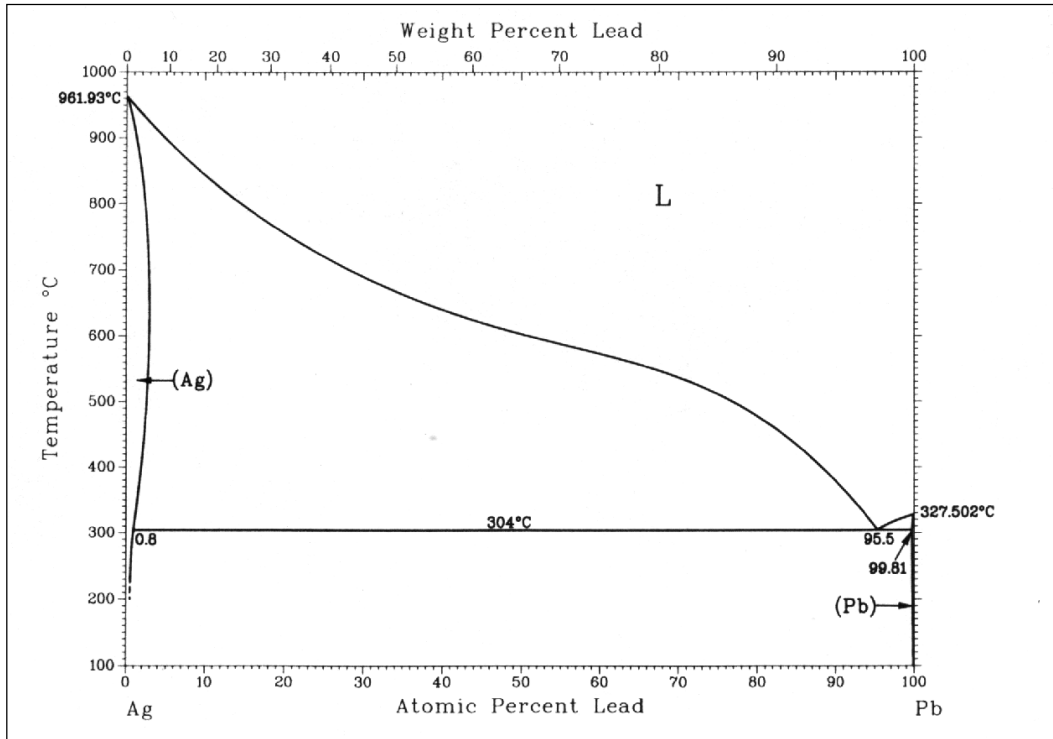


Abb. 2.3.1: Phasengleichgewichtsdiagramm des Systems Silber-Blei, nach [1]

Grundlegende Untersuchungen zur elektrolytischen Abscheidung von Silber-Blei-Legierungen wurden parallel von FAUST/THOMAS [36] und MATHERS/JOHNSON [35] durchgeführt. Dabei wurden u.a. Elektrolytsysteme untersucht, die in ihrer Grundzusammensetzung den Kupfer-Blei-Bädern ähnlich waren.

MATHERS und JOHNSON untersuchten die Möglichkeiten der Legierungsabscheidung aus Fluorsilikat-, Nitrat-Tartrat- und Zyanid-Plumbat-Elektrolyten und faßten ihrer Ergebnisse folgendermaßen zusammen [35]:

Fluorsilikat-Bad

- Bleigehalt bis zu 47 at-%
- Ausbildung pulvriger, dünner Schichten
- steigender Bleigehalt der Schichten bei steigender Abscheidestromdichte und steigender Bleikonzentration im Bad
- kein Einfluß der Temperatur auf die Schichtzusammensetzung

Nitrat-Tartrat-Bad

- sehr gute Qualität der Schichten
- glatte, feinkörnige, harte und spröde Schichten
- Bleigehalt bis zu 0,3 at-%
- keine Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung von den Abscheidungsbedingungen und der Badzusammensetzung

Zyanid-Plumbat-Bad

- feinkörnige, glatte, gut haftende Schichten
- Bleigehalt bis zu 57 at-%
- keine Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung von den Abscheidungsbedingungen

Weitere Untersuchungen zur Gefüge- und Strukturausbildung sowie den Eigenschaften der Legierungen wurden in diesem Zusammenhang nicht durchgeführt, so daß hieraus keine Aussagen zu auftretenden Löslichkeiten des Bleis in einem eventuell auftretenden Mischkristall zu treffen waren.

Die von FAUST und THOMAS an einer Reihe zyanidischer Elektrolyte erhaltenen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen [36]:

Zyanid-Plumbat-Bad

- qualitativ gute Schichten
- Bleigehalt 2,7 bis 10,0 at-%
- kompliziertes Elektrolytsystem
 - unregelmäßige Schichtzusammensetzung bei gleichbleibenden Abscheidungsbedingungen
 - schlechte Reproduzierbarkeit
 - starke Elektrolytalterung (mit zunehmendem Elektrolytalter stieg der Bleigehalt der Schichten)

Zyanid-Tartrat-Bad (angesetzt mit Natrium-Salzen)

- harte Schichten
- stengelförmige Gefügemerkmale
- Bleigehalt bis 2,7 at-%
- keine Elektrolytalterung

Zyanid-Tartrat-Bad (angesetzt mit Kalium-Salzen)

An Schichten dieses Elektrolytsystems führten FAUST/THOMAS detaillierte Untersuchungen zur Legierungsabscheidung durch.

Es konnten Silber-Blei-Legierungen mit einem maximalen Gesamtgehalt von bis zu 4 at-% Blei hergestellt werden. Die Schichten waren durch eine glatte und glänzende Oberfläche gekennzeichnet. Die ermittelten Härtewerte von bis zu 206 kg/mm² lagen dabei um ein Vielfaches über den an schmelzmetallurgischen Legierungen bestimmten Werten.

Eine Erhöhung der Temperatur und/oder der Abscheidestromdichte führten zu einer vermehrten Mitabscheidung des Bleis bis zum beschriebenen Maximalgehalt.

Erste Anlaßversuche bei 288°C zeigten eine geringfügige Abnahme der Härte bei gleichbleibender Feinkörnigkeit der Gefüge [36].

BEERWALD und DÖRNICKEL führten mit dem von FAUST/THOMAS vorgeschlagenen Elektrolyten eine Reihe von elektrochemischen Potentialmessungen durch. Dabei untersuchten sie im speziellen den Einfluß unterschiedlicher Konzentrationen einzelner Elektrolytbestandteile auf das Abscheidepotential [32].

Der maximale Bleigehalt der erzeugten Schichten betrug 3 at-%. Es konnte eine Abhängigkeit des Bleigehaltes der Schichten von der Abscheidestromdichte ermittelt werden. Mit steigender Stromdichte stieg der durchschnittliche Bleigehalt und erreichte bei 1,2 A/dm² einen Wert von 2,4 at-%. Eine weitere Steigerung der Stromdichte auf Werte von bis zu 1,5 A/dm² ergab keine weitere signifikante Änderung der Schichtzusammensetzung [32].

Die so erhaltenen Schichten waren durch ein sehr feinkörniges Gefüge gekennzeichnet. Mit der Methode der Lichtmikroskopie konnten die einzelnen Gefügebestandteile nicht aufgelöst werden [30,31].

Röntgenografische Untersuchungen zeigten ein merklich aufgeweitetes Silber-Gitter, was zur Schlußfolgerung führte, daß ein Teil des Bleis in Folge einer Mischkristallbildung in das Silber-Gitter eingebaut wird. Dabei wurde auf eine Quantifizierung dieses Effektes verzichtet.

Eine gleichzeitig beobachtete starke Verbreiterung der Röntgenreflexe verdeutlichte das Vorhandensein von Gitterstörungen [32]. Es wurden jedoch keine quantitativen Aussagen zu den Strukturmerkmalen getroffen.

Anlaßversuche von BEERWALD/DÖRNICKEL [32], die die Arbeiten von FAUST/THOMAS [34] weiterführten, zeigten für eine Schicht mit 3,5 at-% Gesamtgehalt nach 4 Stunden Glühdauer bei 288°C ein rekristallisiertes Gefüge, das mit einer durchschnittlichen Korngröße von 5 µm immer noch sehr feinkörnig war. Eine Phasenanalyse wurde im Rahmen dieser Arbeiten nicht durchgeführt.

RAUB und ENGEL arbeiteten mit der von BEERWALD/DÖRNICKEL [32] vorgeschlagenen Elektrolytzusammensetzung und untersuchten Schichten, die einen Bleigehalt von bis zu 7 at-% aufwiesen [33,34].

Die Schichten waren ebenfalls sehr feinkörnig, wobei es lichtmikroskopisch nicht gelang, Aussagen über auftretende Phasen zu treffen. Im Querschliff war eine den Kupfer-Blei-Schichten vergleichbare Schichtigkeit der Legierungen zu erkennen, die (vergleichbar den Kupfer-Blei-Schichten) wiederum als Folge von Konzentrationschwankungen interpretiert wurde [33].

Röntgenografisch ermittelte Interferenzringe waren, bedingt durch die hohe Feinkörnigkeit (und den Einfluß weiterer Gitterstörungen), durch stark verbreiterte Interferenzen gekennzeichnet. Die an den Kanten der Reflexe bestimmten Gitterkonstanten wurden für die Bestimmung einer Gitteraufweitung genutzt. Diese zeigte eine deutliche Abhängigkeit vom Gesamtbleigehalt der Schichten. Die gute Übereinstimmung der ermittelten Gitterkonstanten mit einer früher bestimmten Eichkurve für rekristallisierte Silber-Blei-Mischkristalle ließ RAUB/ ENGEL schlußfolgern, daß bis zu einem Bleigehalt von 4 at-% das gesamte Blei im Mischkristall eingebaut vorliegt [33]. Unterstützt wurde diese These dadurch, daß keine Blei- oder bleireiche Phase nachgewiesen werden konnte [34].

Die bei der Härtemessung bestimmten Werte von 150 bis 180 kg/mm² lagen in der bereits von FAUST/THOMAS und BEERWALD/DÖRNICKEL beschriebenen Größenordnung [34]. Hierbei schrieben RAUB/ENGEL dem Einbau des Bleis in den Mischkristall nur einen geringen Anteil an der Härte zu, da keine Abhängigkeit der Härte von der Schichtzusammensetzung zu beobachten war [33]. Es wurde davon ausgegangen, daß die hohen Härtewerte durch das außerordentlich feine Korn begründet sind.

Anlaßversuche bei 140°C und 200°C ergaben einen schnelleren Beginn der Ausscheidung als beim System Kupfer-Blei. Anhand von Widerstandsmessungen und Gitterkonstantenbestimmungen wurde ein sofortiger Beginn der Ausscheidung bei beiden Temperaturen nachgewiesen.

Die gleichzeitig gemessene Härte zeigte eine geringe Abnahme mit der Behandlungszeit. Die Werte lagen dabei auch nach längerer Behandlung immer noch höher als Vergleichswerte rekristallisierter Legierungen. In dieser Abnahme der Härte und den auch nach vollständiger Ausscheidung des Bleis noch vorliegenden hohen Absolutwerten sahen die Autoren ebenfalls ihre These bestätigt, daß die Mischkristallbildung nur einen geringen Einfluß auf die Gesamthärte der Schichten besitzt [33].

Arbeiten jüngerer Datums von KRASTEVA et.al. beschäftigten sich mit Silber-Blei-Legierungen, die aus einem Zyanid-Tartrat-Elektrolyten ähnlicher Zusammensetzung gewonnen wurden [37,38].

Aus diesem Elektrolytsystem wurden Proben mit mehr als 26 at-% Blei hergestellt.

Die Schichten zeigten einen schwammigen, nicht zusammenhängenden und Dendriten aufweisenden Aufbau.

Es wurde eine Abhängigkeit des Bleigehaltes von der Abscheidestromdichte beobachtet, die bei höheren Stromdichten durch ein Maximum und eine folgende geringe Abnahme gekennzeichnet war [37].

Die röntgenografische Phasenanalyse zeigte an Legierungen mit bis zu 18 at-% Blei nur die Merkmale eines Silber-Blei-Mischkristalls. Daraus schlußfolgerten die Autoren, daß bis zu diesem Gehalt das gesamte Blei im Silber-Blei-Mischkristall gelöst vorliegt.

Dem widerspricht eine in derselben Arbeit dokumentierte Gitterkonstantenänderung des Silber-Blei-Mischkristalls. Nach der VEGARD'schen Regel entspricht die dabei erzielte maximale Gitteraufweitung einem gelösten Bleigehalt von maximal 4 at-%.

Eine Klärung dieses Widerspruches wurde im Zusammenhang mit den Untersuchungen nicht angeboten. Das Fehlen einer bleireichen Phase wurde hierbei auf die nicht mehr einheitliche und zusammenhängende Schichtausbildung zurückgeführt [38].

2.4 Legierungssystem Gold-Blei

Im System Gold-Blei treten im Unterschied zu den einfachen eutektischen Systemen Kupfer-Blei und Silber-Blei eine Reihe von intermetallischen Phasen auf, die sich peritektisch bilden. Es existieren die Ordnungsphasen Au_2Pb , AuPb_2 und AuPb_3 (siehe Abb. 2.4.1). Die schmelzmetallurgisch erzeugten Legierungen sind bei Raumtemperatur durch eine maximale Löslichkeit von 0,1 at-% Blei im Gold gekennzeichnet [1].

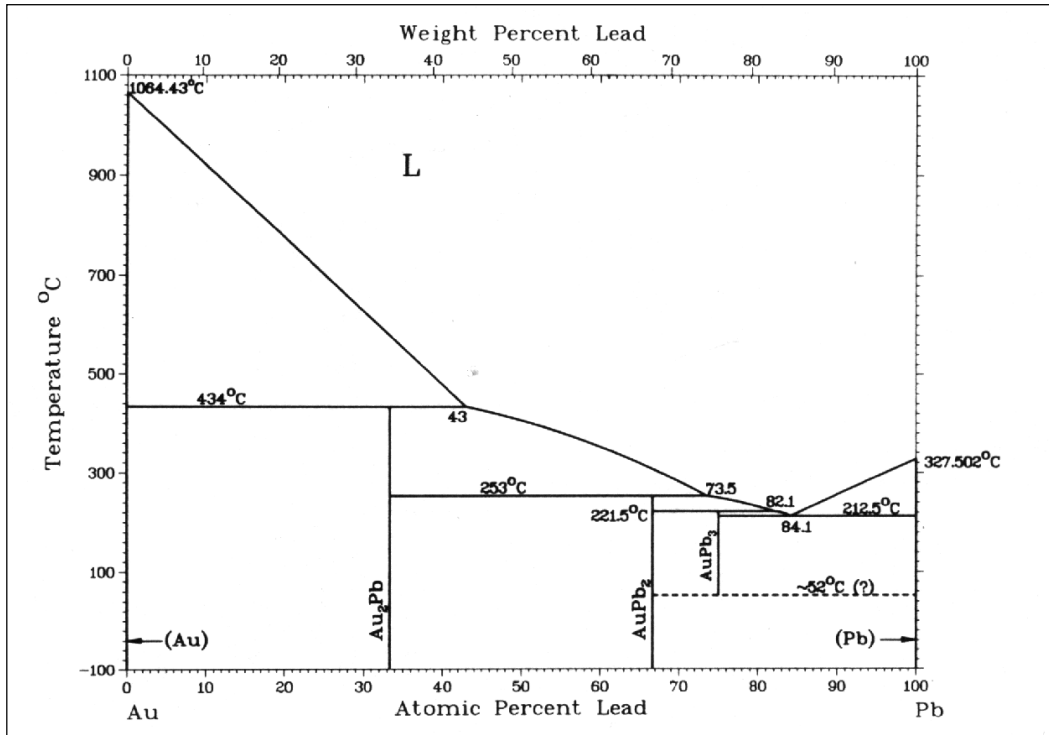


Abb. 2.4.1: Phasengleichgewichtsdiagramm des Systems Gold-Blei, nach [1]

BRENNER [3] nennt im Zusammenhang mit der elektrolytischen Abscheidung von Gold-Legierungen zwei zyanidische Gold-Blei-Bäder, die von RINKER und OLDAM für die Herstellung farbiger Gold-Schichten entwickelt wurden.

Das einzige bei diesen Untersuchungen betrachtete Schichtmerkmal war hierbei die Farbe der Goldschichten. Metallkundliche Untersuchungen in bezug auf Struktur/Gefüge oder andere Eigenschaften fanden nicht statt.

RAUB und DISAM führten Untersuchungen an einem Zyanid-Tartrat-Elektrolyten durch, der in seiner Grundzusammensetzung dem in 2.3 beschriebenen Silber-Blei-Elektrolyten entspricht [41-43].

Aus diesem Elektrolytsystem konnten Legierungsschichten hergestellt werden, die durch einen Bleigehalt von bis zu 74 at-% gekennzeichnet waren. Dabei bewirkte eine Steigerung der Bleikonzentration im Bad und eine Erniedrigung der Abscheidestromdichte jeweils ein Ansteigen des Bleigehaltes der Schicht [42].

Röntgenografische Untersuchungen bezogen sich auf die Phasenausbildung und eine Mischkristallbildung auf der goldreichen Seite. Bei allen betrachteten Legierungsschichten wurde dabei ein Phasengemenge beobachtet. Dieses bestand je nach der Schichtzusammensetzung aus reinem Gold bzw. reinem Blei und mindestens einer der intermetallischen Phasen [41].

Eine Mischkristallbildung auf der Goldseite konnte nicht nachgewiesen werden. Röntgenografisch ermittelte Gitterkonstanten lagen bei den Untersuchungen geringfügig über dem Wert des reinen Golds. Der bestimmte Maximalwert entsprach dabei einem gelösten Gehalt von 0,6 at-%. Die Autoren gehen aber von einer mehrfachen Über-

bestimmung des Wertes aus. Die fehlende Mischkristallbildung wird durch die gleichzeitige Bildung einer intermetallischen Phase begründet. Diese wird für die Aufnahme des gesamten in der Schicht vorhandenen Bleis verantwortlich gemacht [41].

Die röntgenografischen Untersuchungen der Schichten wurden des weiteren durch Besonderheiten bei der Schichtbildung erschwert. Die Schichten waren durch eine mißfarbige, als 'sandig' bzw. 'grieselig' bezeichnete Abscheidungsform gekennzeichnet. In dieser wiederum wurden kristallisierte Reste der Elektrolytsalze vermutet, die somit zusätzliche Interferenzlinien erzeugen konnten, was die Auswertung der Röntgenaufnahmen weiterhin erschwerte [41].

2.5 Zusammenfassung

Die bisher veröffentlichten Ergebnisse und sich daraus ergebende offene Fragen in den Untersuchungen können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

- A Es existiert eine Reihe unterschiedlicher Elektrolytsysteme, die eine elektrolytische Legierungsabscheidung bei den betrachteten Systemen ermöglichen. Die qualitativ besten Legierungsschichten wurden mit Elektrolyten erzeugt, die ähnliche Zusammensetzungen aufweisen. Dabei handelt es sich um Zyanid-Tartrat- bzw. Zitrat-Tartrat-Elektrolyte, aus denen Funktionsschichten mit guten Eigenschaften hergestellt werden können.
- B Die so erhaltenen Schichten sind gekennzeichnet durch:
- Legierungsbildung durch Koabscheidung
Dabei sind nach der Literatur in Abhängigkeit vom Elektrolytsystem und den Abscheidebedingungen unterschiedlich große Bleigehalte der Schichten einstellbar.
 - Mischkristallbildung
Arbeiten, die durch die Betrachtung von Gitterkonstantenänderungen die Mischkristallbildung näher untersuchten, waren in den quantitativen Aussagen durch die großen Bereiche der Mischkristallbildung gekennzeichnet. Eine Phasencharakterisierung wurde bisher nicht erfolgreich durchgeführt, so daß keine Aussagen über den Zustand des ungelösten Bleis gemacht werden konnten. Das liegt darin begründet, daß die Lichtmikroskopie keine Auflösung der einzelnen Gefügebestandteile ermöglichte und mittels röntgenografischer Phasenanalyse keine aussagekräftigen Ergebnisse erzielt wurden.
Aus denselben Gründen sind die Aussagen zu bestimmten Löslichkeiten des Bleis und der Vergleich dieser mit den Gesamtbleigehalten der Schichten nur von qualitativen Wert.
 - geschichteter Aufbau
Als Ursache für diesen werden Schwankungen der Zusammensetzung der Schichten über den Querschnitt gesehen, die aber im Detail nicht nachgewiesen werden konnten.
 - große Feinkörnigkeit
Die Korngrößen lagen unterhalb der Grenze des Auflösungsvermögens der Lichtmikroskopie und konnten so bisher nicht quantifiziert werden.
 - Stengelkornwachstum
Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Gefügecharakterisierung konnte kein eindeutiger Zusammenhang zwischen diesen Wachstumsstrukturen und dem Gefüge hergestellt werden.
 - gestörtes Gitter
Aus bei röntgenografischen Untersuchungen beobachteten Verbreiterungen der Reflexe wurde auf eine gestörte Struktur geschlossen. Dazu waren, bedingt durch den Entwicklungsstand der Analysemethoden, nur qualitative Aussagen möglich.

- hohe Härte / hohe Sprödigkeit
Die ermittelten Härtewerte lagen um ein Vielfaches höher als die an schmelzmetallurgische Legierungen gleicher Zusammensetzung bestimmten.
- Ausscheidung und Härteabnahme beim Anlassen.
Anlaßversuche bei erhöhten Temperaturen führten zu einer Entmischung der Mischkristalle und zu unterschiedlich starken Änderungen der Härte, wobei die Endhärte immer noch über der schmelzmetallurgischer Legierungen lag.

2.6 Aufgabenstellung

Aus den unter 2.5 aufgezeigten Ergebnissen und sich daraus ergebenden offenen Fragen werden die Aufgaben für die vorliegende Arbeit wie folgt spezifiziert:

A Reproduktion der Abscheidungsergebnisse für ausgewählte Elektrolyte:

Dabei soll die Abhängigkeit der Bleigehalte von einzelnen Parametern, die die Abscheidung beeinflussen, untersucht werden. Zu variierender Parameter ist in erster Linie die Abscheidestromdichte. Weiterhin soll in einzelnen Fällen der Einfluß von Elektrolytzusammensetzung, Elektrolytbewegung und Temperatur beobachtet werden.

B Gefüge- und Strukturanalyse / Eigenschaften

Für die qualitative und quantitative Charakterisierung der Gefüge- und Strukturausbildung sowie der Eigenschaften der Schichten sollen folgende Parameter untersucht werden:

- 1 Gefügeparameter
Korngröße / einzelne Gefügebestandteile / Phasen
- 2 Gesamtbleigehalt der Schichten
Gesamtbleigehalt der Schichten aus einem größeren Probenvolumen
- 3 Löslichkeitsgrenzen des Bleis im jeweiligen Matrixelement
Gitterkonstantenaufweitungen / mittels VEGARD'scher Regel: Bestimmung der Zusammensetzungen entstandener Mischkristalle und Löslichkeitsgrenzen der einzelnen Legierungssysteme
- 4 Phasenausbildung
auftretende Phasen / Volumenanteile
- 5 Defektstruktur
Gitterstörungen, z.B. Teilchengröße / Versetzungen
- 6 Kristallitorientierung
Vorzugsorientierungen / Orientierungsdichte
- 7 Härte

Durch die Betrachtung von Querkorrelationen innerhalb der Systeme und zwischen den Legierungssystemen sind die die Eigenschaften bestimmenden Parameter zu erkennen und in ihrer Wirkung zu begründen.

C Schichtverhalten bei Auslagerung bei Raumtemperatur / erhöhter Temperatur

Durch Betrachtung der Gefüge- und Strukturparameter sowie der Härte bei Auslagerung über einen längeren Zeitraum sollen Aussagen zur Stabilität der Legierungsschichten bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen unter Schutzgasatmosphäre gewonnen werden.

D Innere Oxydation

Eine anwendungsorientierte Betrachtung in bezug auf die Verwendung als Gleitlagerwerkstoff läßt das Verhalten der Legierungen bei höheren Temperaturen unter Luft- bzw. Sauerstoffatmosphäre als interessant erscheinen.

Besondere Aufmerksamkeit soll dabei auf einer möglichen Änderung der Phasenzusammensetzung aufgrund innerer Oxydation und dem Einfluß der Behandlung auf Struktur und Gefüge sowie Härte gelegt werden.

3 Experimentelle Methodik

3.1 Versuchsbedingungen

3.1.1 Schichtherstellung

Alle untersuchten Schichten wurden unter Laborbedingungen gewonnen. Dabei kam die in Abb. 3.1.1 im Prinzip dargestellte Versuchszelle zum Einsatz.

Ein Großteil der Proben wurde am Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie/Schwäbisch Gmünd hergestellt. Dort waren einerseits die sicherheitstechnisch notwendigen Einrichtungen für ein Arbeiten mit zyanidischen Elektrolyten gegeben. Andererseits waren der reichhaltige Erfahrungsschatz beim Erzeugen galvanischer Schichten sowie die unterschiedlichen Zusatzeinrichtungen bei der Probenherstellung unter verschiedenen Bedingungen sehr hilfreich.

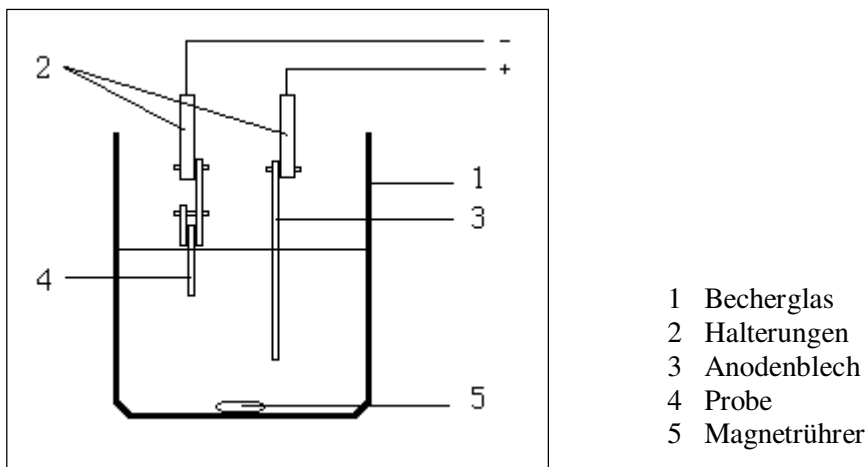


Abb. 3.1.1: Versuchsanordnung

Die Abscheidebedingungen wurden dabei so gewählt, daß für die einzelnen untersuchten Probenserien jeweils nur ein Parameter geändert wurde. Dadurch konnte eine bessere d.h. eindeutigere Vergleichbarkeit der Entwicklung der Schichteigenschaften gewährleistet werden.

Als veränderliche Abscheidebedingungen wurden dabei die im folgenden genannten gewählt. Für die Realisierung der Konstanz der anderen Bedingungen waren zum Teil Zusatzeinrichtungen notwendig, die ebenfalls mit aufgeführt werden:

- Abscheidestromdichte

Bei der Abscheidung wurde mit Gleichstrom gearbeitet, der mit Hilfe eines regelbaren Gleichrichters über die Abscheidedauer konstant gehalten wurde. Die Abscheidestromdichte ergab sich damit aus dem Quotienten des verwendeten Gleichstromes und der Probenoberfläche. Um eine Verfälschung derselben durch Abscheidung auf der der Anode abgewandten Probenrückseite auszuschließen, wurde die Rückseite mit chemisch resistenten Lack abgedeckt.

Für das System Kupfer-Blei wurde die Abscheidestromdichte in $0,05 \text{ A/dm}^2$ -Schritten in einem Bereich von $0,05$ bis $0,5 \text{ A/dm}^2$ verändert.

Beim System Silber-Blei wurde aufgrund der höheren erreichbaren Maximalstromdichte im Bereich von 0,1 bis 1,4 A/dm² mit einer Schrittweite von 0,1 A/dm² gearbeitet.

Die Maximalstromdichte wurde dabei als der Wert definiert, bei dem die Schichtmorphologie so verändert war, daß eine Funktionalität der Schichten nicht mehr gewährleistet war. Diese Schichten waren durch einen schwammigen, stark porösen Aufbau sowie eine schlechte Haftung auf dem Substratmaterial gekennzeichnet.

- Temperatur

Als Raumtemperatur wurde für die Versuche ein konstanter Wert von 20°C gewählt. Um diesen auch bei veränderten äußeren Bedingungen konstant zu halten, wurde das zur Abscheidung verwendete Becherglas (siehe Abb. 3.1.1) in einen Thermostaten eingestellt. Dieselbe Anordnung kam bei den Versuchen zur Abscheidung bei erhöhter Temperatur zum Einsatz.

- Elektrolytbewegung

Um eine gleichmäßige Durchrührung des Elektrolyten zu realisieren, wurde ein Magnetrührer verwendet, der als integrierte Option im Thermostaten vorhanden war. Die Geschwindigkeit des Rührers konnte stufenlos geregelt werden, so daß die Abscheidung störende Verwirbelungen an der Probenoberfläche (hervorgerufen durch eine zu starke Bewegung des Elektrolyten) vermieden werden konnten.

- Probenbewegung

Der Einfluß einer Bewegung der Probe bezogen auf die Anode wurde durch eine am FEM vorhandene Zusatzeinrichtung realisiert, die eine gleichmäßige Horizontalbewegung der Probe bewirkt.

Eine Veränderung der Schichteigenschaften aufgrund dieser Bewegung konnte in keinem der untersuchten Fälle beobachtet werden. Deshalb wurde auf eine detaillierte Beschreibung der Ergebnisse in den entsprechenden Abschnitten der vorliegenden Arbeit verzichtet.

3.1.2 Wärmebehandlung

Die Versuche zum Anlaßverhalten der Schichten bei erhöhten Temperaturen wurden in Abhängigkeit vom Temperaturbereich unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt.

$T \leq 180^\circ\text{C}$

Für die Behandlungen bis zu einer Temperatur von 180°C wurde mit einem Ölbad gearbeitet. Dieses wurde in einem Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten. Die maximal erreichte Temperatur von 180°C war dabei durch das verwendete Öl vorgeschrieben.

$T > 180^\circ\text{C}$

Für Untersuchungen bei Temperaturen größer 180°C mußte aufgrund der Begrenzung der Verwendbarkeit des Öls auf einen Muffelofen zurückgegriffen werden. Dieser war mit einer Argon-Schutzgasatmosphäre ausgerüstet und ermöglichte somit eine Behandlung unter Ausschluß von Sauerstoff.

Durch die Wahl der Wärmequellen und der umgebenden Medien konnte eine Beeinflussung der Schichten durch reaktive Gase unterbunden werden.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Schichteigenschaften von der Behandlungszeit wurden die ausgewählten Proben einer bestimmten Behandlungsdauer unterworfen. Der jeweilige Glühzustand wurde für die sich anschließenden Struktur- und Gefügeuntersuchungen sowie die Härtemessung durch Abschrecken in Wasser 'eingefroren'. Nach erfolgter Untersuchung konnte dieselbe Probe weiterverwendet werden. Die Gesamtdauer der Behandlung ergab sich dabei aus der Summe der Einzelbehandlungen.

3.1.3 Innere Oxydation

Bei den Versuchen zur Wärmebehandlung unter Sauerstoffatmosphäre wurden die Proben im Umluftofen behandelt.

Aufgrund der untersuchten Probenvolumina war der Sauerstoffgehalt der miteingeschlossenen Luft ausreichend für eine vollständige Oxydation des in den Schichten vorhandenen Bleis, so daß auf eine zusätzliche Zufuhr von Sauerstoff verzichtet werden konnte.

Hierbei wurde ein zur Behandlung unter Sauerstoffausschluß vergleichbares Zeitregime gefahren. Durch Abschrecken in Wasser war wiederum gewährleistet, daß die sich anschließenden Untersuchungen den jeweiligen Glühzustand erfaßten.

3.2 Untersuchungsmethoden

3.2.1 Bestimmung der Bleigehalte / Phasenanalyse

Gesamtbleigehalt

Für die Bestimmung des Gesamtbleigehaltes wurde die Methode der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) verwendet. Diese liegt als Option bei den Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskop vor und bietet die Möglichkeit, eine Analyse der Zusammensetzung über ein größeres Volumenelement durchzuführen.

Grundlage der EDX-Analyse ist die durch Tiefenionisation der Atome der Probe erzeugte charakteristische Röntgenstrahlung [70]. Jedes Atom besitzt nur eine bestimmte Anzahl von Energieniveaus, zwischen denen nur bestimmte Übergänge möglich sind, so daß die charakteristische Röntgenstrahlung ein diskretes Linienspektrum liefert. Nach dem Gesetz von MOSELEY (1) besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Energie der Linien und der Ordnungszahl des emittierenden Atoms [71].

$$\sqrt{\frac{\nu_{mn}}{R}} = a \cdot (Z - \sigma) \quad (1)$$

mit R - RYDBERG-Konstante
Z - Ordnungszahl des emittierenden Atoms
 σ - Abschirmkonstante

$$\text{Dabei ist } \nu_{mn} = \frac{E_m - E_n}{h} \quad (2)$$

die Frequenz der charakteristischen Röntgenstrahlung beim Übergang von Energieniveau N auf Energieniveau M [71].

Die Analyse unterteilt sich in zwei Teilschritte - die qualitative Analyse zur Bestimmung der Anzahl und der Art der in einer Probe vorhandenen Elemente und die quantitative Analyse zur Ermittlung der Konzentrationen der bei der qualitativen Analyse registrierten Elemente [70].

Qualitative Analyse

Das bei der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe emittierte Röntgenspektrum wird mittels energiedispersivem Spektrometers registriert. Dieses liefert ein Spektrum der Intensität der emittierten Röntgenstrahlung in Abhängigkeit von der Quantenenergie. Unter Anwendung des Gesetzes von MOSELEY können die dieses Spektrum erzeugenden Elemente direkt bestimmt werden [55].

Quantitative Analyse

Die Grundlage der quantitativen Analyse besteht darin, daß die gemessene Intensität der emittierten charakteristischen Röntgenstrahlung ein Maß für die Konzentration des Elementes in der Probe darstellt. Unter Verwendung eines an einem Standard (meist dem reinen Element) unter identischen experimentellen Bedingungen aufgenommenem Spektrums kann die Konzentration durch die Bildung des Intensitätsverhältnisses bestimmt werden. Die so erhaltene erste Näherung ist stark fehlerbehaftet, so daß das

Ergebnis des Intensitätsverhältnisses noch in Hinsicht auf folgende Effekte korrigiert werden muß [55]:

- Unterschiede im Abbremsverlauf der einfallenden Elektronen und im Rückstreuungskoeffizienten für Probe und Standard
- Unterschiedliche Absorption der angeregten charakteristischen Strahlung in Probe und Standard
- Sekundärfluoreszenzanregung der charakteristischen Röntgenstrahlung des interessierenden Elementes durch die charakteristischen Strahlungen anderer im angeregten Probenvolumen vorhandener Elemente bzw. durch den kontinuierlichen Untergrund der Bremsstrahlung.

Nach diesen Korrekturen erhält man Werte der Konzentrationen, die mit einem relativen Fehler von ca. 3 % behaftet sein können.

Gelöster Bleigehalt

Die Ermittlung des im jeweiligen Mischkristall gelösten Bleigehaltes erfolgt in der vorliegenden Arbeit durch die Kombination der röntgenografischen Präzisionsgitterkonstantenbestimmung und der auf der VEGARD'schen Regel basierenden Berechnung des Gehaltes aus den ermittelten Gitterkonstantenaufweitungen.

Dabei ist die Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung letztendlich entscheidend für die exakte Bestimmung der Gitteraufweitungen [47]. Ausgehend von der Grundgleichung der kinematischen Interferenztheorie (BRAGG'sche Gleichung) kommt man durch Differentiation und Division dieser mit sich selbst zur folgenden, die auftretenden Fehler beschreibende Formel [50,51]:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} - \cot \vartheta \cdot \Delta \vartheta \quad (3)$$

- mit λ - Wellenlänge der verwendeten Strahlung
 d - Netzebenenabstand
 ϑ - zugehöriger Glanzwinkel

Diese erlaubt folgende prinzipielle Feststellungen

1. Für $\Delta \vartheta = 0$ bleibt ein Restfehler, der durch die Genauigkeit der Wellenlängenbestimmung gegeben ist und für übliche Anodenelemente bei 10^{-5} liegt. Dieser Fehler hat bei der vergleichenden Betrachtung von Gitterkonstantenänderungen unter Verwendung gleicher Strahlungsquellen keinen Einfluß.
2. Der verbleibende relative Fehler geht, wie aus Formel (1) ersichtlich, für $\vartheta = 90^\circ$ gegen Null. Aus diesem Grund sollten Präzisionsgitterkonstantenbestimmungen an Interferenzen mit großen Glanzwinkeln ϑ durchgeführt werden. Der relative Fehler hat bei der vergleichenden Betrachtung von Gitterkonstantenänderungen dann keinen Einfluß, wenn einerseits die Interferenzdiagramme unter denselben Versuchsbedingungen gemessen werden und desweiteren zur Bestimmung Interferenzen gleichen Glanzwinkels herangezogen werden.

Bei der Untersuchung von Vielkristallen ist der Auswertung von Interferenzen nahe $\vartheta=90^\circ$ (die einen nahezu fehlerfreien Wert der Gitterkonstante ergeben würde) schon dadurch eine Grenze gesetzt, daß sich auf Grund der Strahlengeometrie des Diffraktometers in der Regel Glanzwinkel $\vartheta > 75^\circ$ nicht mehr erfassen lassen [70].

Weitere Verfahren, die bei der Verwendung eines Diffraktometers zur Bestimmung der Gitterkonstanten herangezogen werden können, sind die Extrapolationsmethode oder die Parameterschätzung (basierend auf der Methode der kleinsten Fehlerquadrate).

Die Anwendung dieser Verfahren bedarf einer vorhergehenden analytischen Betrachtung der möglichen systematischen Fehler $\Delta\vartheta$, die auf Grund einer Reihe von experimentellen Gegebenheiten für das verwendete Verfahren der Vielkristalldiffraktometrie bei der Glanzwinkelbestimmung auftreten.

Bei der Verwendung eines Diffraktometers mit Bragg-Brentano-Fokussierung erhält man für den Fehler des Linienschwerpunktes der Interferenzen den folgenden Ausdruck [58,70,72,73]:

$$\Delta\vartheta = \Delta\vartheta_0 + \frac{s}{R} \cos \vartheta + \frac{\sin 2\vartheta}{4\mu R} + \left\{ \frac{\alpha^2}{3} + q \frac{\beta^2}{2} (1 - \tan^2 \vartheta) \right\} \cot \vartheta \quad (4)$$

Die Ursachen für die Einzelfehler sind dabei folgendermaßen zu sehen:

- $\Delta\vartheta_0$ - Ungenauigkeit der Nullpunktjustierung
- s - Abweichung von der Diffraktometerachse
- μ - linearer Schwächungskoeffizient (Einfluß der Eindringtiefe der Röntgenstrahlung)
- 2α - Horizontaldivergenz der Strahlung
- 2β - Vertikaldivergenz der Strahlung
- R - Diffraktometerradius
- $q \leq 1$ - Faktor, abhängig von der Geometrie des Blendensystem

Für den relativen Fehler eines Netzebenenabstandes ergibt sich daraus:

$$\frac{\Delta d}{d} = q \cdot \frac{\beta^2}{2} - \left\{ \Delta\vartheta_0 + \left(\frac{s}{R} + \frac{\sin \vartheta}{2\mu R} + \frac{2\alpha^2 + 3q\beta^2}{6 \sin^2 \vartheta} \right) \cos \vartheta \right\} \cot \vartheta \quad (5)$$

Daran wird ersichtlich, daß der Einfluß der Vertikaldivergenz der Strahlung auch bei Annäherung an $\vartheta=90^\circ$ nicht verschwindet. Der Einsatz von Sollerblenden, die zu einer Reduzierung der vertikalen Strahldivergenz führen, kann dabei zur Minimierung dieses Fehlers herangezogen werden [47].

Eine Eliminierung des Einflusses systematischer Fehler kann mit unterschiedlichen Methoden erreicht werden:

- Verwendung von Eichsubstanzen
Experimentelle Ermittlung der systematischen Glanzwinkelfehler durch Verwendung einer Eichsubstanz mit hinreichend genau bekannter Gitterkonstante
- Extrapolationsmethode
Extrapolation der an einer Reihe von Interferenzen bestimmten Gitterkonstanten auf $\vartheta=90^\circ$ (für kubische Substanzen)

- Parameterschätzung

Schätzung der Gitterparameter mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (anwendbar für alle Gittersysteme)

Die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Gitterkonstanten wurden ausnahmslos mit der Methode der Parameterschätzung bestimmt, auf die deshalb in folgenden detaillierter eingegangen werden soll.

Der mathematische Ansatz kann folgendermaßen formuliert werden [47]:

$$R^2 = \sum_i w_i (\vartheta_i - \hat{\vartheta}_i)^2 = \text{Min} \quad (6)$$

mit: ϑ_i - gemessene Glanzwinkel
 $\hat{\vartheta}_i$ - Schätzwert des Glanzwinkels
 w_i - Wichtungsfaktor

Die $\hat{\vartheta}_i$ setzen sich dabei aus den von systematischen Fehlern freien Glanzwinkeln $\hat{\vartheta}_{0i}$ und den systematischen Fehlern $\Delta\hat{\vartheta}_i$ zusammen:

$$\hat{\vartheta}_i = \hat{\vartheta}_{0i} + \Delta\hat{\vartheta}_i \quad (7)$$

Damit ergibt sich aus (6):

$$R^2 = \sum_i w_i \left[\vartheta_i - (\hat{\vartheta}_{0i} + \Delta\hat{\vartheta}_i) \right]^2 = \text{Min} \quad (8)$$

Aufgrund der komplizierten Zusammenhänge zwischen den $\hat{\vartheta}_{0i}$ und den Gitterparametern ist (8) für eine Gitterparameterschätzung nicht geeignet. Zweckmäßig ist es, statt dessen die $\sin^2\vartheta$ -Werte zu verwenden (Ansatz nach COHEN, 1935, [70]) oder die Berechnung mit Hilfe des reziproken Gitters zu führen.

Der zweite vorgeschlagene Weg findet im in der Arbeit verwendeten Programmpaket 'APX63 / POWDER' der Firma Freiburger Präzisionsmechanik GmbH Anwendung [74]. Ausgangspunkt bildet dabei die quadratische Form, die den Zusammenhang zwischen dem Netzebenenabstand d, den LAUE'schen Indizes h, k, l und den Vektoren a^* , b^* , c^* des reziproken Gitters herstellt [74]:

$$q = \frac{1}{d^2} = r_1 h^2 + r_2 k^2 + r_3 l^2 + 2r_4 kl + 2r_5 hl + 2r_6 hk \quad (9)$$

wobei für die sogenannten Pulverkonstanten gilt:

$$\begin{aligned} r_1 &= |a^*|^2 & r_2 &= |b^*|^2 & r_3 &= |c^*|^2 \\ r_4 &= |b^*| |c^*| \cos \alpha^* & r_5 &= |a^*| |c^*| \cos \beta^* & r_6 &= |a^*| |b^*| \cos \gamma^* \end{aligned}$$

Wird d in (9) nach der BRAGG'schen Reflexionsgleichung ersetzt:

$$q = \frac{1}{d^2} = \frac{4}{\lambda^2} \cdot \sin^2 \vartheta \quad (10)$$

so erhält man eine Beziehung zwischen dem Beugungswinkel 2ϑ , den Reflexindizes und den Pulverkonstanten. Sind hierbei die Indizes den Beugungswinkeln zugeordnet, können somit aus diesen die Pulverkonstanten bestimmt werden, aus denen wiederum über die Beziehung zwischen reziprokem und direktem Gitter die Gitterkonstanten ermittelt werden können. Das verwendete Programmpaket nutzt dabei die Formeln von VISSER [75].

Zur Korrektur der aufgrund der systematischen Abweichungen fehlerhaft bestimmten Gitterkonstanten bietet das Programm zwei Varianten:

- Korrektur der 2ϑ -Werte mit Hilfe eines inneren oder äußeren Standards
- Korrektur der q -Werte gemeinsam mit der Bestimmung der Pulverkonstanten.

In der vorliegenden Arbeit wurde die zweite Variante gewählt, die sich dabei auf die folgende Formel stützt [74]:

$$q' = q + \frac{2}{\lambda^2} \sin 2\vartheta \cdot \sum_s (p_j \cdot f_j(2\vartheta)) \quad (11)$$

mit: q' - korrigierter q -Wert
 s - Anzahl der Korrekturfunktionen
 p_j - j -ter Korrekturparameter
 f_j - j -te Korrekturfunktion

Die Korrekturfunktion soll dabei in ihren unbekanntem Parametern linear sein. Sie wurden einheitlich für 2ϑ -Werte abgeleitet und sind in der Beschreibung des Programmpaketes im Detail aufgeführt [75].

Die Pulverkonstanten werden nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt, wobei die für das jeweilige Kristallsystem bestehenden Nebenbedingungen berücksichtigt werden. Da es sich bei den untersuchten Legierungssystemen Cu-Pb, Ag-Pb und Au-Pb ausschließlich um kubische handelt, sollen hier nur die für kubische Kristallsysteme geltenden genannt werden:

Gitterkonstanten	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Pulverkonstanten	$r_1 = r_2 = r_3$	$r_4 = r_5 = r_6 = 0$

Die Lösung des entsprechenden Gleichungssystems erfolgt im Programm mit dem GAUSS'schen Austauschverfahren [75], auf das im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht detaillierter eingegangen werden soll.

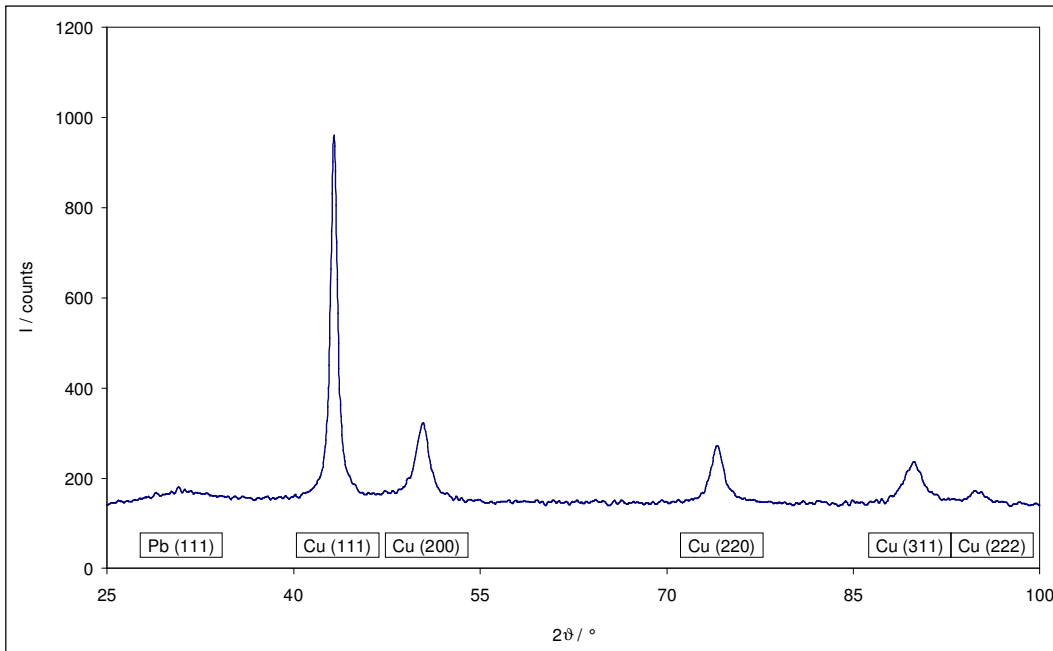
Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden Röntgeninterferenzdiagramme herangezogen, die durch die unten aufgeführten Parameter gekennzeichnet sind (siehe Abb. 3.2.1 und 3.2.2).

Diese wurden untergrundkorrigiert und mittels Rachinger-Trennung in die entsprechenden $K_{\alpha 1}$ - und $K_{\alpha 2}$ -Diagramme aufgespalten. An den $K_{\alpha 1}$ -Interferenzen wurden die Beugungswinkel für die ebenfalls aufgeführten Reflexe ermittelt, die für die weitere Bestimmung der Gitterkonstanten verwendet wurden.

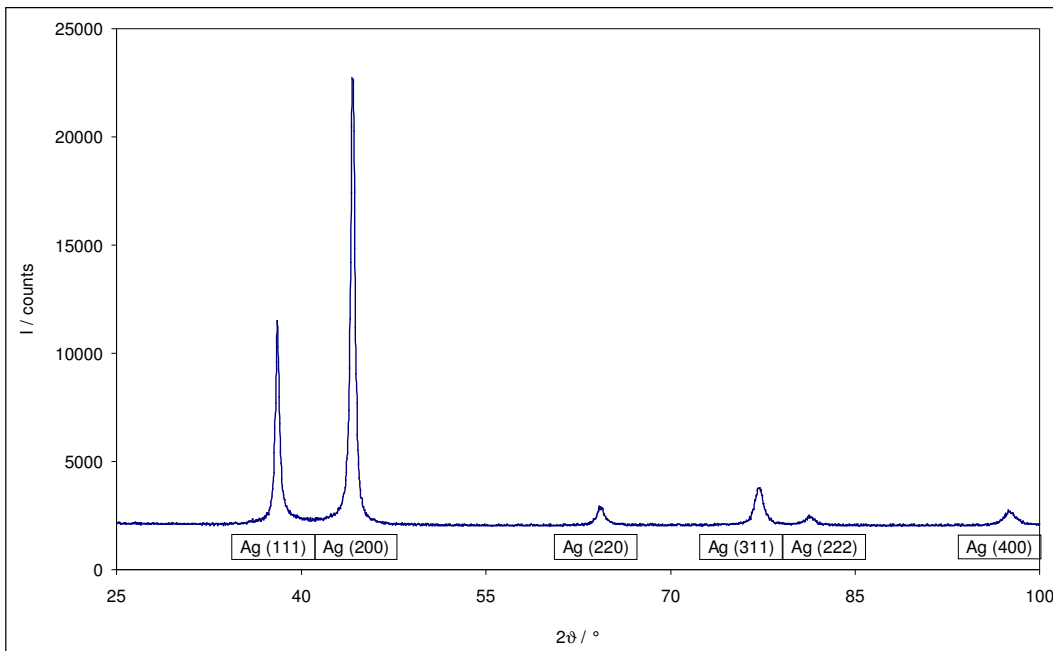
Die Fehler der so bestimmten Gitterkonstanten werden im Rahmen der Auswertung mittels APX63 mit angegeben und liegen in einem Bereich von $\Delta a < 0,0001\text{nm}$.

System Kupfer-BleiCu- K_{α} -Strahlung $2\theta = 25 \dots 100^{\circ}$

Reflexe: (111) / (200) / (220) / (311) / (222)

Abb. 3.2.1: Röntgeninterferenzdiagramm zur Gitterkonstantenbestimmung, Cu-Pb, $0,35 \text{ A/dm}^2$ **System Silber-Blei**Cu- K_{α} -Strahlung $2\theta = 25 \dots 100^{\circ}$

Reflexe: (111) / (200) / (220) / (311) / (222) / (400)

Abb. 3.2.2: Röntgeninterferenzdiagramm zur Gitterkonstantenbestimmung, Ag-Pb, $1,3 \text{ A/dm}^2$

Die so ermittelten Gitterkonstanten können wiederum genutzt werden, um über die Gitteraufweitungen den Gehalt des im jeweiligen Mischkristall gelösten Bleis abzuschätzen. Anwendung findet dabei die VEGARD'sche Regel, die einen linearen Zusammenhang zwischen der Gitterkonstantenänderung des Matrixgitters und dem gelösten Bleigehalt in der folgenden Form darstellt [70]:

$$c_{\text{Pb, gel}} = \frac{a_{0, \text{Messung}} - a_{0, \text{Matrixelement}}}{a_{0, \text{Blei}} - a_{0, \text{Matrixelement}}} \quad (12)$$

Hierbei haben verschiedene Arbeiten [70] nachgewiesen, daß diese Abschätzung im Bereich kleiner Konzentrationen eine hohe Genauigkeit besitzt [76,77]. Bei höheren gelösten Gehalten sind dagegen größere Abweichungen zu erwarten.

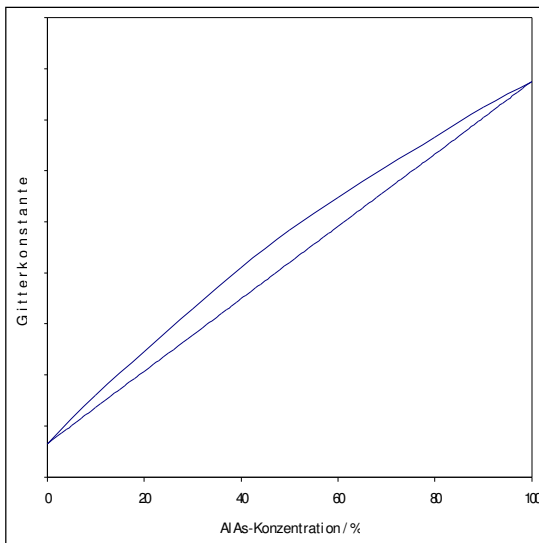


Abb. 3.2.3: Abweichung der Gitterkonstantenänderung von der VEGARD'schen Geraden

In [77] konnte anhand der Untersuchung von Einkristallen des pseudobinären Systems GaAs-AlAs ein Zusammenhang festgestellt werden, der prinzipiell in Abb. 3.2.3 dargestellt ist. Für größere Gehalte ist dabei eine deutliche Abweichung von der VEGARD'schen Geraden zu erkennen.

Betrachtet man allerdings die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Legierungen, so findet man gelöste Bleigehalte, die einen Maximalwert von 2,2 at-% nicht übersteigen.

In den so betrachteten Bereichen nahe der Gitterkonstante des reinen Matrixelementes kann die VEGARD'sche Regel mit einer guten Näherung zur Bestimmung der gelösten Bleigehalte genutzt werden.

Eine weitere gesonderte Betrachtung muß dem Einfluß von Eigenspannungen der Schichten gewidmet werden.

Die in der Arbeit verwendeten Gitterkonstanten wurden jeweils an Netzebenen bestimmt, die parallel zur Probenoberfläche liegen. Betrachtet werden soll der allgemeine Fall eines dreiaxigen Deformationszustandes mit den Hauptdehnungen ε_1 , ε_2 und ε_3 , die im Fall elastischer Isotropie mit den Richtungen der Hauptspannungen σ_1 , σ_2 und σ_3 zusammenfallen (siehe Abb. 3.2.4).

Für diese gilt das verallgemeinerte HOOKE'sche Gesetz, darstellbar in der Form [47]:

$$\varepsilon_1 = \frac{\sigma_1}{E} - \frac{\nu}{E}(\sigma_2 + \sigma_3) \quad (13)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\sigma_2}{E} - \frac{\nu}{E}(\sigma_1 + \sigma_3) \quad (14)$$

$$\varepsilon_3 = \frac{\sigma_3}{E} - \frac{\nu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2) \quad (15)$$

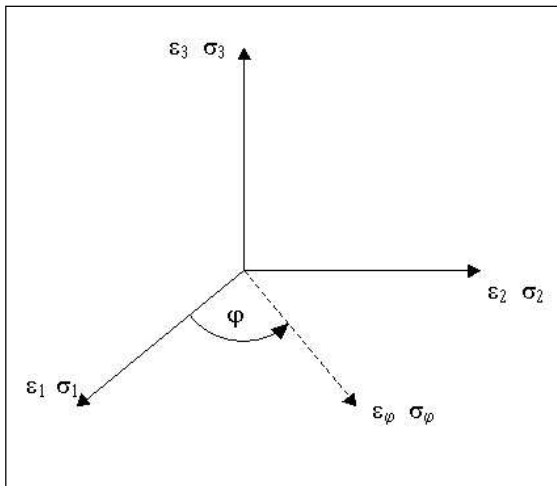


Abb. 3.2.4: Definition von Hauptspannungs- und Hauptdehnungsachsen

Auf Grund der geringen Eindringtiefe der Röntgenstrahlen kann davon ausgegangen werden, daß man mit dieser nur einen zweiachsigen, ebenen Spannungszustand erfaßt, d.h. $\sigma_3 = 0$ [78].

Damit vereinfacht sich Gleichung (15) zu:

$$\epsilon_3 = -\frac{\nu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2) \quad (16)$$

Zieht man gleichzeitig in Betracht, daß die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Gitterkonstantenänderungen an Netzebenenscharen bestimmt werden, die parallel zur Probenoberfläche liegen, ist klar ersichtlich, daß die Hauptdehnung ϵ_3 einen deutlichen Einfluß auf die ermittelten Änderungen mit dem folgenden Inhalt besitzt:

$$\epsilon_3 = \frac{\Delta d}{d_0} = -\frac{\nu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2) = -\frac{\nu}{E} \cdot 2\sigma_\varphi \quad (17)$$

Unabhängig davon, ob die Schichten durch Zug- oder Druckspannungen gekennzeichnet sind, kommt es somit zu einer deutlichen Verfälschung der bestimmten Gitterkonstantenänderung sowie des daraus abgeschätzten Gehaltes an gelöstem Blei.

In der vorliegenden Arbeit wurden keine Untersuchungen zu den Eigenspannungen der Schichten durchgeführt. Um dennoch eine Vorstellung der Größenordnung des Einflusses von Eigenspannungen bei der Bestimmung des gelösten Bleigehaltes zu erhalten, sollen im folgenden Abschätzungen durchgeführt werden, die sich auf Ergebnisse beziehen, die bei Untersuchungen an elektrolytisch erzeugten Schichten erhalten wurden.

Dazu werden die in [79] beschriebenen Ergebnisse von Eigenspannungsuntersuchungen an reinen Kupfer-Schichten herangezogen. Hier wurden für reine Kupferschichten, die aus unterschiedlichen Elektrolytsystemen erzeugt wurden, Eigenspannungen in Abhängigkeit von der Schichtdicke untersucht. Bei Schichtdicken $d \geq 20\mu\text{m}$ wurden dabei Zugspannungen zwischen 10 und 60 MPa bestimmt [79].

Tabelle 3.2.1 stellt die Ergebnisse der Abschätzung der Gitterkonstantenänderung lt. Gleichung (17) sowie die damit erhaltenen Änderungen des gelösten Bleigehaltes für das System Kupfer-Blei dar:

Eigenspannung σ_φ / MPa	Gitterkonstantenänderung Δd / nm	Änderung gelöster Bleigehalt $\Delta c_{\text{Pb, gel}}$ / at-%
10	$- 2,0 \cdot 10^{-5}$	- 0,02
20	$- 4,1 \cdot 10^{-5}$	- 0,03
60	$- 1,2 \cdot 10^{-4}$	- 0,09
200 (Streckgrenze) [80]	$- 4,1 \cdot 10^{-4}$	- 0,30

Tab. 3.2.1: Einfluß der Eigenspannung auf Gitterkonstanten- und Bleigehaltsänderung – Kupfer-Blei

Zu erkennen ist, daß die in elektrolytischen Schichten beobachteten Zugspannungen zu einer Unterbestimmung der Gitterkonstante und somit zu einer Unterbestimmung des Gehaltes an gelöstem Blei führen. Die Größenordnung der dadurch hervorgerufenen Fehler muß bei der Diskussion der Ergebnisse in den folgenden Abschnitten in Betracht gezogen werden.

Vergleichbare Werte für elektrolytisch erzeugte Silberschichten konnten nicht in der Literatur gefunden werden. Für eine Abschätzung sollen deshalb die für Kupfer verwendeten Spannungswerte herangezogen werden (siehe Tab. 3.2.2). Aufgrund eines ähnlichen mechanischen Verhaltens beider Werkstoffe erscheint es als vertretbar, diese Werte für eine Abschätzung zu nutzen.

Eigenspannung σ_{ϕ} / MPa	Gitterkonstantenänderung Δd / nm	Änderung gelöster Bleigehalt $\Delta c_{\text{Pb, gel}}$ / at-%
10	$- 8,8 \cdot 10^{-5}$	- 0,10
20	$- 1,8 \cdot 10^{-4}$	- 0,20
60	$- 5,2 \cdot 10^{-4}$	- 0,60
150 (Streckgrenze) [81]	$- 1,3 \cdot 10^{-3}$	- 1,50

Tab. 3.2.2: Einfluß der Eigenspannung auf Gitterkonstanten- und Bleigehaltsänderung – Silber-Blei

Hierbei ist zu erkennen, daß für Silber ein stärkerer Einfluß der Eigenspannungen zu registrieren ist. Die ermittelten möglichen Änderungen des gelösten Bleigehaltes müssen bei der Diskussion der Ergebnisse besondere Beachtung finden.

Ungelöster Bleigehalt / Phasenanalyse

Der Gehalt an ungelöst vorliegendem Blei läßt sich auf unterschiedlichen Wegen bestimmen.

Die einfachste Methode ist dabei die Differenzenbildung. Diese setzt voraus, daß einerseits der Gesamtbleigehalt sowie der Gehalt an gelöst vorliegendem Blei bestimmt werden kann. Wie in den vorhergehenden Abschnitten beschrieben, ist dies in der vorliegenden Arbeit der Fall.

Der Anteil an ungelöstem Blei ergibt sich somit nach der Gleichung:

$$c_{\text{Pb, ungelöst}} = c_{\text{Pb, gesamt}} - c_{\text{Pb, gelöst}} \quad (18)$$

Ein weiterer Weg zur Bestimmung des Anteils an ungelöstem Blei ist in Form der röntgenografischen Phasenanalyse gegeben, auf deren Prinzipien und die Besonderheiten für die betrachteten Fälle im folgenden kurz eingegangen werden soll.

Der Grundgedanke des Verfahrens ist dabei:

Jeder homogene kristalline Stoff liefert für sein spezielles Raumgitter ein charakteristisches System von Röntgenbeugungsreflexen [70]. Die Streuphänomene eines heterogenen Kristallithaufwerks, bestehend aus einem Gemenge unterschiedlicher Phasen, entstehen somit durch die gewichtete additive Überlagerung der Interferenzen der Bestandteile und lassen sich mathematisch folgendermaßen beschreiben [47]:

$$i(\vartheta) = k \cdot \sum_j v_j \cdot i_j(\vartheta) \quad (19)$$

mit	$i(\vartheta)$	radiale Intensitätsverteilung des Gemenges
	$i_j(\vartheta)$	radiale Intensitätsverteilung der reinen Phase j
	v_j	Volumenanteil der reinen Phase j
	k	Konstante

Die tatsächlich an der Probe vorgenommene Messung liefert das experimentelle Beugungsdiagramm $i_{\text{ex}}(\vartheta)$, das sich aufgrund der experimentellen Bedingungen sowie der Realstruktur der untersuchten Probe deutlich von $i(\vartheta)$ unterscheidet.

Das Verfahren der Phasenanalyse stellt somit die optimale Anpassung der experimentell ermittelten Funktion $i_{\text{ex}}(\vartheta)$ durch die Summe bekannter $i(\vartheta)$, gewichtet entsprechend den Volumenanteilen v_j , dar [47]:

$$\int \left[i_{\text{ex}}(\vartheta) - k \cdot \sum_j v_j \cdot i_j(\vartheta) \right]^2 d\vartheta = \text{Min} \quad (20)$$

Dieses Optimierungsproblem unterteilt sich in zwei wesentliche Schritte:

1. Ermittlung der $i_j(\vartheta)$, die zum gemessenen Beugungsdiagramm beitragen
 - qualitative Analyse
2. Berechnung der v_j unter Ausnutzung des Zusammenhanges zwischen Integralintensität und Kristallvolumen
 - quantitative Analyse

Das Prinzip der qualitativen Analyse ist, daß für jeden gemessenen Reflex der Netzebenenabstand d_h der streuenden Gitterebenen und die Integralintensität I_h bestimmt werden können [82]. Der Vergleich der so erhaltenen Wertepaare mit den in Standarddatensammlungen (z.B. JCPDS) der Beugungsdaten bekannter kristalliner Substanzen erfaßten Größen führt letztendlich zur Identifizierung der beteiligten Phasen.

Die Grenzen des Verfahrens sind dabei dadurch gegeben, daß

- die Unterscheidung isomorpher Strukturen mit nahezu gleichen Gitterparametern nicht möglich ist, da eine Überlagerung der Interferenzmaxima dieser Phasen nicht ohne weiteres getrennt werden kann
- nur solche Phasen bestimmt werden können, deren Volumen- bzw. Massenanteil einen bestimmten Mindestwert übersteigt, und
- der Realbau der untersuchten Phasengemenge zur Verfälschung der theoretischen Netzebenenabstände bzw. Integralintensitäten führen kann [70].

Aus diesen Gründen ist es notwendig, weitere über das untersuchte Phasengemenge vorhandene Ergebnisse in die Analyse mit einzubeziehen. Im vorliegenden Fall war aufgrund der Ergebnisse der EDX-Analyse bekannt, daß die Zusammensetzung der untersuchten Schichten ausschließlich Kupfer und Blei bzw. Silber und Blei aufweist. Diese Zusatzinformation grenzt die Anzahl der möglichen vorhandenen Phasen sehr stark ein und vereinfacht somit die qualitative Analyse.

Ergänzend muß auf die Nachweisbarkeit für die untersuchten Phasenkombinationen eingegangen werden.

Nach [70] besteht folgender Zusammenhang zwischen den Reflexintensitäten, den Schwächungskoeffizienten und dem entsprechenden Massenanteil:

$$I_j = I_{j,0} \cdot \frac{\mu_j^*}{\langle \mu^* \rangle} \cdot m_j \quad (21)$$

Dabei ist $I_{j,0}$ die Reflexintensität der homogenen Phase mit dem Massenschwächungskoeffizienten μ^* und I_j die Reflexintensität der gleichen Phase bei einem Massenanteil m_j als Bestandteil eines Gemenges mit dem Massenschwächungskoeffizienten $\langle \mu^* \rangle$.

Für die in den untersuchten Schichten vorhandenen Elemente ergeben sich damit die folgenden Betrachtungen und Schlußfolgerungen:

Massenschwächungskoeffizienten:	Kupfer	49 cm ² g
	Silber	225 cm ² g
	Blei	230 cm ² g [84]

Unter Beachtung des geringen Gesamtbleigehaltes der Schichten von wenigen Prozent kann vereinfachend davon ausgegangen werden, daß die Massenschwächungskoeffizienten der Schichten nur geringfügig von denen der Matrixelemente Kupfer und Silber abweichen. Aufgrund der größeren Differenz der Koeffizienten für Kupfer und Blei (im Vergleich zum System Silber-Blei) kann davon ausgegangen werden, daß die Intensitäten der Bleireflexe für dieses System deutlicher in den Beugungsdiagrammen nachzuweisen sind. Ein Nachweis dafür findet man, wenn man die Beispiele der Beugungsdiagramme vergleichend betrachtet (siehe Abb. 3.2.1 und 3.2.2). Während für das System Kupfer-Blei die (111)-Reflexe des Bleis eindeutig nachzuweisen sind, können diese im System Silber-Blei nicht vom Untergrund getrennt werden.

Betrachtet man die Bleireflexe in Bezug auf die Ausbildung, ist ebenfalls zu erkennen, daß es sich um sehr stark verbreiterte Reflexe handelt, die durch eine geringe Maximalintensität ausgezeichnet sind. Ursache für die Linienverbreiterung ist die in Kapitel 4 näher charakterisierte Realstruktur der Bleiteilchen.

Der weiter oben aufgeführte zweite Teilschritt der quantitativen Phasenanalyse hat den Zusammenhang zwischen Intensität und Volumenanteil der jeweiligen Phase als Grundlage. Die Bestimmung der Integralintensität für die Bleireflexe ist im vorliegenden Fall der sehr starken Linienverbreiterungen auf Grund des Einflusses der Linienausläufer durch einen großen Fehler gekennzeichnet. Dieser wiederum führt zu einer ungenauen Bestimmung der Volumenanteile der Bleiphase.

Aus diesem Grund kam in der vorliegenden Arbeit der quantitative Teil der röntgenografischen Phasenanalyse nicht zur Anwendung. Auf eine detaillierte Betrachtung dieser Methode soll deshalb verzichtet werden.

3.2.2 Röntgenografische Profilanalyse

Gitterfehlordnung 2. Art (wie z.B. Versetzungen, Stapelfehler, Zwillingsgrenzen oder spannungsaktive Ausscheidungen) sind die Ursache für physikalische Linienverbreiterungen und Peakverschiebungen der Vielkristall-Röntgenreflexe. Die Methoden, die zur Messung, Auswertung und Interpretation dieser Effekte herangezogen werden, werden in ihrer Gesamtheit unter dem Begriff der röntgenografischen Profilanalyse zusammengefaßt.

Die am Vielkristall experimentell ermittelten radialen Intensitätsverteilungen $I(2\vartheta)$ sind durch die Linienform $F(x)$ gekennzeichnet, die wiederum aus der Faltung zweier Teilprofile $g(u)$ und $f(x)$ [58,73,85]:

$$F(x) = \int g(u)f(x - u)du \quad (22)$$

resultiert. Dabei beschreibt:

- $g(u)$ die von den nichtidealen Versuchsbedingungen der Messung hervorgerufene instrumentelle Linienverbreiterung und
- $f(x)$ die durch Gitterfehlordnung 2. Art bedingte physikalische Linienverbreiterung.

Unter den in der vorliegenden Arbeit verwendeten experimentellen Bedingungen ergaben sich für die Profilanalyse somit die bekannten Teilschritte [50]:

1. Experimentelle Bestimmung und quantitative Beschreibung der Profile $F(x)$ und $g(u)$.
2. Eliminierung der instrumentellen Linienverbreiterung durch Umkehrung der Faltungsfunktion (auf Grundlage der Fourier-Transformation)
3. Identifizierung, Trennung und quantitative Charakterisierung der Einzelkomponenten der physikalischen Linienverbreiterung (auf Grundlage bekannter Realstrukturmodelle).

Zur Lösung von Teilschritt 2 wird dabei auf die Verwendung einer Standardprobe zurückgegriffen [86]. Setzt man voraus, daß diese Standardprobe ohne signifikanten Einfluß von Gitterfehlordnung 2. Art vorliegt, kann das an dieser Probe bestimmte Profil dem instrumentellen Linienprofil $g(u)$ gleichgesetzt werden. Voraussetzung ist dabei ebenfalls, daß alle experimentellen Bestimmungen unter gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt werden [50].

Die sich anschließende Ermittlung von $f(x)$ wird dabei in der Regel durch Umkehrung der Faltung (Gleichung (22)) auf der Grundlage der Fourier-Transformation vorgenommen - STOKES-Korrektur [87-99].

Eine Vielzahl von Arbeiten [100-111] haben dabei nachgewiesen, daß eine wesentlich bessere Erfassung der Linienausläufer und somit die Bestimmung von Fourierkoeffizienten höherer Ordnung möglich ist, wenn die Berechnung der Fouriertransformierten auf der Grundlage eines Profilfittings durchgeführt wird. Unter Verwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate werden die Parameter einer ausgewählten analytischen Funktion so bestimmt, daß die Abweichungen zum gemessenen Profil minimiert werden. Von Vorteil ist dabei, wenn von der analytischen Funktion die Fouriertransformierte bekannt ist und die im Fitprozeß bestimmten Parameter der Funktion in ihre Fouriertransformierte eingesetzt werden können. Der gesamte Infor-

mationsgehalt des Profils wird auf diese Weise in den wenigen Parametern komprimiert gespeichert.

Für die somit formale Beschreibung der Reflexprofile steht eine Reihe von analytischen Funktionen zur Verfügung (siehe Tab. 3.2.3). Für detaillierte Informationen sollten die Arbeiten [100] bis [111] hinzugezogen werden.

Funktion	Gleichung $f(x) =$	Fouriertransformierte $\Phi(t) =$
Cauchy (C)	$(1 + k^2x^2)^{-1}$	$\exp\{-t/k\}$
Cauchy ² (C ²)	$(1 + k^2x^2)^{-2}$	$(1 + t/k) \exp\{-t/k\}$
Gauß (G)	$\exp\{-k^2x^2\}$	$\exp\{-t^2/k^2\}$
Pseudo-Voigt	$w G(x) + (1-w) C(x)$	
Voigt	$\int G(y) C(x-y) dy$	
Pearson VII	$(1 + [k/n^2]x^2)^{-n}$	

Tab. 3.2.3: Analytische Funktionen für das Profilfitting

Die Bestimmung der physikalischen Linienverbreiterung basiert im folgenden auf der Aussage der kinematischen Interferenztheorie, daß das physikalische Linienprofil $f(x)$ in der Regel ebenfalls aus der Faltung von Teilprofilen resultiert. Diese wiederum sind der Wirkung verschiedener, statistisch voneinander unabhängiger Typen der Gitterfehlordnung 2.Art zuzuschreiben [50].

Unter Ausnutzung von Voraussagen der Interferenztheorie über die Eigenschaften der physikalischen Linienverbreiterung lassen sich die einzelnen Profilkomponenten ebenso auf der Grundlage der Fouriertransformation trennen wie die Abspaltung des instrumentellen Effektes. Da es sich hierbei allerdings um die integrale Widerspiegelung des Einflusses der Gitterfehlordnung auf die Linienverbreiterung der Reflexe handelt, müssen für die Interpretation gewisse Annahmen über den Probenzustand vorausgesetzt werden. Für die Lösung dieses Problems haben sich dabei zwei Betrachtungsweisen herausgebildet, die nach Klimanek [50] unter den Bezeichnungen WARREN-AVERBACH- bzw. KRIVOGLAZ-WILKENS-Methode zusammengefaßt werden können.

WARREN-AVERBACH-Analyse [89-93]

Das zugrundeliegende Modell beschreibt die Gitterfehlordnung 2.Art phänomenologisch als modifizierte Mosaikstruktur. Das untersuchte Probenvolumen wird als System von kohärent streuenden Gitterbereichen betrachtet, in denen Gitterverzerrungen und Lagefehlordnung auftreten.

Der Vorteil der Methode ist darin zu sehen, daß mit sehr allgemeinen Voraussetzungen für den Störungszustand des Kristallgitters gearbeitet werden kann.

Ein wesentlicher Nachteil ist, daß die Mosaikstruktur nur in Ausnahmefällen ein physikalisch realistisches Realstrukturmodell darstellt. Somit erfordert die Interpretation der bestimmten Subgefügeparameter – das mittlere Verzerrungsquadrat $\langle \epsilon^2(hkl) \rangle$ und die Teilchengröße D – in bezug auf konkrete Gitterdefekte zusätzliche Kenntnis über das analysierte Probenmaterial.

An galvanischen Kupferschichten konnte mittels vergleichender TEM-Untersuchungen festgestellt werden, daß die ermittelten Teilchengrößen eine Größenordnung kleiner als

die tatsächlichen Korngrößen der Schichten waren [64]. Gleichzeitig wurden sehr hohe Zwillingsdichten bestimmt. Eine Schlußfolgerung daraus war, daß die dabei bestimmte Teilchengröße ein Maß für die Zwillingsdichte ist [52].

KRIVOGLAZ-WILKENS-Analyse [112-129]

Bei dieser vornehmlich am Institut für Metallkunde der TU Bergakademie Freiberg entwickelten Herangehensweise wird davon ausgegangen, daß in der Probe definierte Gitterfehler – Versetzungen, Stapelfehler, Subkorn Grenzen – vorliegen. Die zu beobachtende Linienverbreiterung kann dabei direkt in Abhängigkeit von Art, Dichte und räumlicher Verteilung dieser Defekte beschrieben werden.

Ein Nachteil der Methode muß darin gesehen werden, daß die bestimmte Auswahl eines Fehlerrangmodells vorausgesetzt werden muß, was in der Regel Informationen über den Realbau des Probenobjektes erfordert. Zieht man allerdings in Betracht, daß metallkundliche Untersuchungen üblicherweise aus einer Kombination verschiedener Methoden bestehen, kann man davon ausgehen, daß die notwendigen Zusatzinformationen ohne weiteren Aufwand zu erhalten sind.

Die folgenden Erscheinungen der Gitterfehlerrang 2. Art können dabei als die Hauptursachen der physikalischen Linienverbreiterung betrachtet werden [50]:

- äußere Kristallitbegrenzung
- Subkorn Grenzen- bzw. Versetzungswände
- Versetzungsanordnungen mit weitreichenden Verzerrungsfeldern
- Stapelfehler und/oder Zwillingsgrenzen
- spannungsaktive Ausscheidungen
- Gitterverzerrungen infolge von langwelligen Eigenspannungszuständen

Im einzelnen sollen die Einflüsse der Kristallitgröße, der Verzerrung und der Versetzungsanordnung diskutiert werden.

Kristallitgrößeneffekt / $A_T(L)$

- Ursache für diesen Effekt ist die Kohärenzbegrenzung durch äußere (z.B. Korn Grenzen in nanokristallinen Materialien) oder innere Oberflächen (z.B. Subkorn Grenzen, Stapelfehler, Zwillingsgrenzen) [130-133].

Verzerrungseffekt / $A_g(L)$

- hervorgerufen durch Eigenspannungen 2. Art, die innerhalb eines Kornes oder Subkornes konstant sind [52]

Versetzungseffekt / $A_V(L)$

- hervorgerufen durch die Versetzungsstruktur (d.h. den Charakter), die Dichte und die räumliche Anordnung der Versetzungen [122,123]

Die kinematische Interferenztheorie liefert dabei für die entsprechenden Fourierkoeffizienten der Teilprofile die folgenden Ausdrücke [50]:

$$A_T(L, h) = \exp\left\{-\frac{L}{L^*(h)}\right\} \quad (23)$$

mit $L^*(h)$ – Mittel der Sehnenlängen der reflektierenden Kristallite senkrecht zu den streuenden Gitterebenen, die wiederum im Zusammenhang mit der mittleren Kristallitausdehnung $D(h)$ oder anderen inneren Oberflächen (wie z.B. Zwillingsgrenzen) stehen können [50]

$$A_\varepsilon(L) = \exp\left\{-K \cdot \langle \varepsilon^2(L) \rangle \cdot L^2\right\} \quad (24)$$

$$\text{mit } K = 4\pi \cdot \left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)^2 \quad (25)$$

$$A_{VL} = \exp\left\{-B \cdot L^2 \cdot \ln \frac{L_0}{L}\right\} \quad (26)$$

$$\text{mit } B = \frac{\pi}{2} \cdot (h \cdot b)^2 \cdot \chi_h \cdot N_V \quad (27)$$

Hier sind:

- D – mittlere Teilchengröße
- L_0 – mittlere Reichweite des Verzerrungsfeldes der Versetzungen
- N_V – mittlere totale Versetzungsdichte
- b – Betrag des Burgers-Vektors
- χ_h – Orientierungsfaktor

Betrachtet man die an den Proben bestimmten und bereits korrigierten physikalischen Profile als Faltung der Einzelprofile der beschriebenen Effekte, ergibt sich somit für die Fourierkoeffizienten der folgende Zusammenhang [50]:

$$A(L) = A_T(L) * A_\varepsilon(L) * A_V(L) \quad (28)$$

Der wiederum wird unter Einbeziehung der Ausdrücke (12), (13) und (15) zum Ansatz [52]:

$$A(L) = \exp\left\{-\frac{L}{D}\right\} * \exp\left\{-K \cdot \langle \varepsilon^2 \rangle \cdot L^2\right\} * \exp\left\{-B \cdot L^2 \cdot \ln \frac{L_0}{L}\right\} \quad (29)$$

bzw.

$$-\ln A(L) = \frac{L}{D} + \left(K \cdot \langle \varepsilon^2 \rangle + B \cdot \ln \frac{L_0}{L}\right) \cdot L^2 \quad (30)$$

Unter den Voraussetzungen der bereits beschriebenen Realstrukturmodelle [51,134-136] ergeben sich daraus die folgenden Gleichungen und die resultierenden in Abbildung 3.2.5 dargestellten Plots. Als Beispiel wurden dabei die für eine untersuchte Probe des Systems Silber-Blei ermittelten Plots in Abbildung 3.2.5 verwendet.

$$\Phi(L) = -\frac{\ln A(L)}{L} = \frac{1}{D} + K \cdot \langle \varepsilon^2 \rangle \cdot L \quad (31)$$

Warren-Averbach-Plot

$$\Psi(L) = -\frac{\ln A(L)}{L^2} = \frac{1}{D \cdot L} + K \cdot \langle \varepsilon^2 \rangle + B \cdot \ln L_0 - B \cdot \ln L \quad (32)$$

Krivoglaz-Wilkens-Plot

Aus dem Anstieg des Warren-Averbach-Plots ($\Phi(L)$) erhält man das mittlere effektive Verzerrungsquadrat $\langle \varepsilon^2 \rangle$, das durch Spannungen 2. Art und Versetzungen verursacht wird.

Aus dem Schnittpunkt mit der Abszisse kann dabei die reziproke Teilchengröße $1/D$ ermittelt werden [50].

Der Einfluß der Versetzungen führt mit zunehmendem L zu Abweichungen der Funktion von der Geraden.

Der Anstieg des linearen Astes des Krivoglaz-Wilkens-Plots ($\Psi(L)$) bei höheren L liefert aus dem Faktor B unmittelbar die Versetzungsdichte.

Aus dem Schnittpunkt mit der Abszisse kann der Abschneideradius der Versetzungen L_0 bestimmt werden [50].

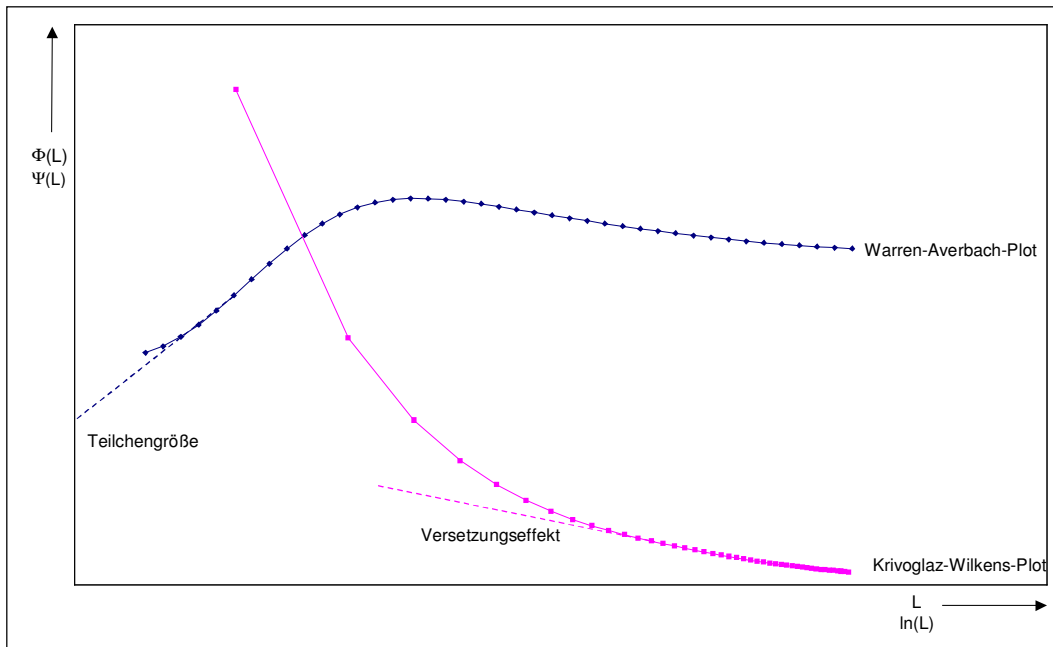


Abb. 3.2.5: Warren-Averbach- und Krivoglaz-Wilkens-Plot, Silber-Blei

Auf eine Besonderheit beim bereits beschriebenen Profilfitting unter Zuhilfenahme analytischer Funktionen soll hier noch im speziellen hingewiesen werden.

Probleme können auftreten, wenn durch die Überlagerung von Reflexen im Maxima bzw. den Ausläufern höhere Intensitäten bestimmt werden. Dieser Effekt kann ebenfalls beobachtet werden, wenn Reflexe aufgrund eines sehr geringen Volumenanteils der betrachteten Phase schwer vom Untergrund zu trennen sind und es damit ebenfalls zu einer möglicherweise unbemerkten Überlagerung der Reflexe kommt. Die dadurch verursachten Fehler resultieren in höheren Intensitäten bzw. einem zu hoch bestimmten Untergrund und werden allgemein als Hook-Effekt bezeichnet [65,66].

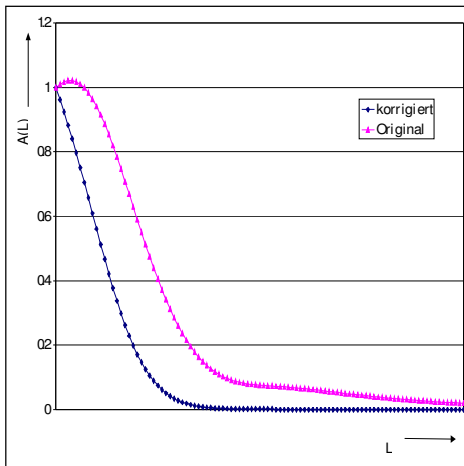


Abb. 3.2.6: Auswirkung des Hook-Effektes auf die Fourierkoeffizienten

Diese Fehler pflanzen sich bis in das physikalische Profil fort und können zu einer Überbestimmung der Fourierkoeffizienten führen (siehe Abb. 3.2.6 / 'Original').

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Korrekturmethode bedient sich dabei der empirischen Variation des Auswertintervalls sowie der Dichte der Punkte, über die die Approximation durchgeführt wurde. Es war damit möglich, die Auswirkungen des Hook-Effektes zu eliminieren (siehe Abb. 3.2.6 / 'korrigiert').

Auf eine weitere Besonderheit bei der Interpretation der bestimmten Versetzungsdichten wird in [137] hingewiesen.

Bei den darin beschriebenen Untersuchungen wurde festgestellt, daß die für elastisch isotropes Verhalten berechneten Versetzungsdichten für die (111)- und (200)-Reflexe einer betrachteten Cu-Komponente durch signifikante Unterschiede gekennzeichnet sind.

Bereits in den Arbeiten von Wilkens [68] und Kschidock [69] konnte gezeigt werden, daß die Vernachlässigung der elastischen Anisotropie insbesondere am (200)-Reflex zu einer Überbestimmung der Versetzungsdichten führen kann, die unter Umständen bis zu 50% betragen kann.

Zur Berücksichtigung der Anisotropie bei der Berechnung der Versetzungsdichten wurden die elastischen Konstanten für Kupfer zugrunde gelegt und mit den in einer Arbeit von Kschidock [69] berechneten Orientierungsfaktoren gearbeitet (siehe Tab. 3.2.4).

Reflex	Elastisch isotrop [68]				elastisch anisotrop [69]			
	χ_{Stufe}	χ_{Schraube}	χ_{Gesamt}	B_0	χ_{Stufe}	χ_{Schraube}	χ_{Gesamt}	B_0
(111)	0,179	0,111	0,145	0,341	0,137	0,063	0,100	0,235
(200)	0,180	0,167	0,1735	0,545	0,308	0,295	0,3015	0,947

Tab. 3.2.4: Orientierungsfaktoren für die Berechnung der Versetzungsdichten

In der Literatur waren keine vergleichbaren Werte für Silber zu finden. Zur Abschätzung des Einflusses des elastisch anisotropen Verhaltens auf die untersuchten Silber-Blei-Schichten wurden die oben aufgeführten Orientierungsfaktoren für Kupfer verwendet. Diese Vorgehensweise ist dabei insoweit gerechtfertigt, da beide Werkstoffe durch ein annähernd gleiches anisotropes Verhalten gekennzeichnet sind.

3.2.3 Texturanalyse

Die Textur beschreibt die Gesamtheit der Kristallorientierungen in einem vielkristallinen Objekt [138]. Verallgemeinert versteht man jedoch unter der Textur die Ausbildung von Vorzugsorientierungen bzw. die Abweichung von der regellosen Orientierungsverteilung der Kristallite, die für einen texturfreien Zustand des Vielkristalls kennzeichnend ist [53]. Eine Unterteilung der Texturen kann dabei nach dem texturbestimmenden Bildungsprozeß (Umformung, Wachstum, Umwandlung) oder nach den auftretenden Symmetrieeigenschaften vorgenommen werden [61].

Zur Beschreibung der Textur bedient man sich zweier kristallografischer Koordinatensysteme:

- das Probenkoordinatensystem K_P , das der (makroskopischen) Symmetrie der untersuchten Probe entspricht,
- das Kristallkoordinatensystem K_K , das sich auf die Kristallsymmetrie der Probe bezieht (siehe Abb. 3.2.7)

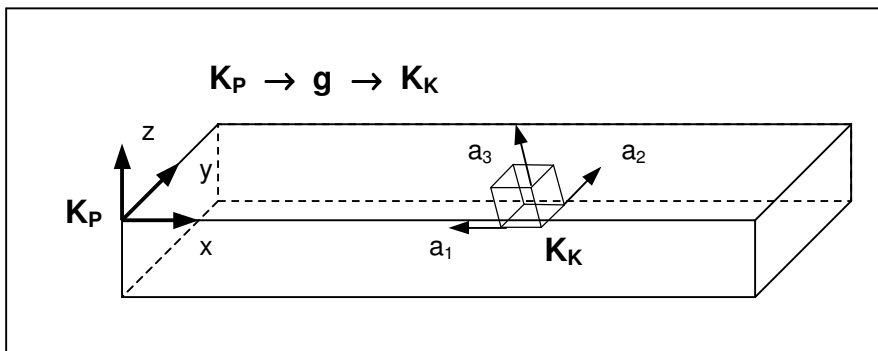


Abb. 3.2.7: Orientierungsbeziehung zwischen probenfestem (K_P) und kristallfestem (K_K) Koordinatensystem [53]

Die Orientierung g beschreibt dabei die Beziehung zwischen den beiden Koordinatensystemen.

Betrachtet man die Texturen hinsichtlich ihrer Symmetrie, können diese entweder den Fasertexturen oder den höhersymmetrischen Blechtexturen zugeordnet werden. Die in der vorliegenden Arbeit beobachteten Schichten sind ausschließlich durch Fasertexturen gekennzeichnet. Aus diesem Grund soll auch nur dieser Texturtyp näher betrachtet werden.

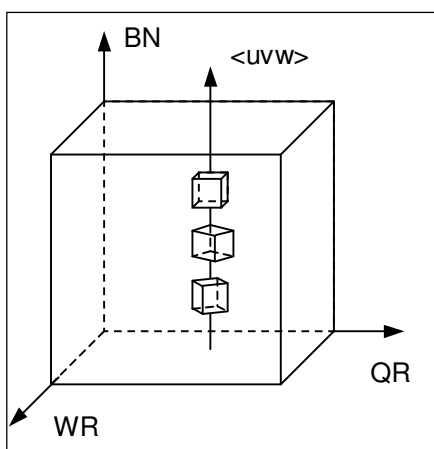


Abb. 3.2.8: Orientierungsbeziehung der Fasertextur – Bsp. einer $\langle 001 \rangle$ -FT

Zur Beschreibung der Fasertexturen werden zwei Symmetrieelemente verwendet:

- eine äußere probenfeste Vorzugsrichtung (z.B. Blechnormale BN)
- eine kristallfeste Richtung $\langle uvw \rangle$ (Faserachse).

Dabei sind die Fasertexturen durch eine Rotationssymmetrie sowohl um die probenfeste Richtung als auch um die Kristallrichtung gekennzeichnet [53]. Zur Beschreibung der Textur wird die Kristallrichtung $\langle uvw \rangle$ angegeben, die parallel zur äußeren Vorzugsrichtung (Blechnormale) liegt (Abb. 3.2.8).

Durch die bei der galvanischen Abscheidung vorherrschenden Bedingungen (im speziellen die annähernd senkrecht zur Probenoberfläche ausgebildeten Feldlinien) sind die so erzeugten Schichten vorwiegend durch einfache Fasertexturen ausgezeichnet [61].

Reale Texturen weisen dabei immer eine mehr oder weniger große Streuung um die auch als Ideallage $\langle uvw \rangle$ bezeichnete Faserachse auf. Unter Streuung versteht man dabei Abweichungen in der Ausrichtung der Kristallite von der idealen Orientierung [53].

Beschreibung der Textur

Zur quantitativen Beschreibung einer Textur, d.h. zur Beschreibung der Gesamtheit der Orientierungsverteilungen der Kristallite einer betrachteten Probe, wird die dreidimensionale Orientierungsverteilungsfunktion (OVF) $f(g)$ herangezogen:

$$f(g) = \frac{dV(g)/V}{dg} \quad (33)$$

Die OVF beschreibt somit den Volumenanteil dV eines untersuchten Gesamtvolumens V , der durch eine bestimmten Orientierung g innerhalb einer Orientierungsbereiches dg charakterisiert ist [63].

Die dreidimensionale Orientierungsverteilungsfunktion kann nicht direkt bestimmt werden. Dafür stehen die folgenden Verfahren zur Verfügung [138]:

- Einzelorientierungsmessungen und Bestimmung von g_i und V_i (z.B. mittels Elektronenmikroskopie)
- indirekte Bestimmung aus anisotropen physikalischen Eigenschaften (z.B. Elastizität, optisches Verhalten)
- Polfigurinversion

Das Verfahren der Polfigurinversion stellt dabei das am häufigsten verwendete Verfahren dar, da die anderen genannten Methoden aufgrund verschiedener Abhängigkeiten im Vergleich dazu zu ungenauen Ergebnissen führen [53].

Polfigurinversion

Beim Modell der Polfigur geht man von einer die Probe umspannenden Polkugel aus (siehe Abb. 3.2.9, linkes Teilbild). Die Polfigur $P_h(\alpha, \beta)$ (Abb. 3.2.9, rechtes Teilbild) entspricht dabei der stereografischen Projektion der Durchstoßpunkte der Netzebenennormalen auf die Äquatorebene.

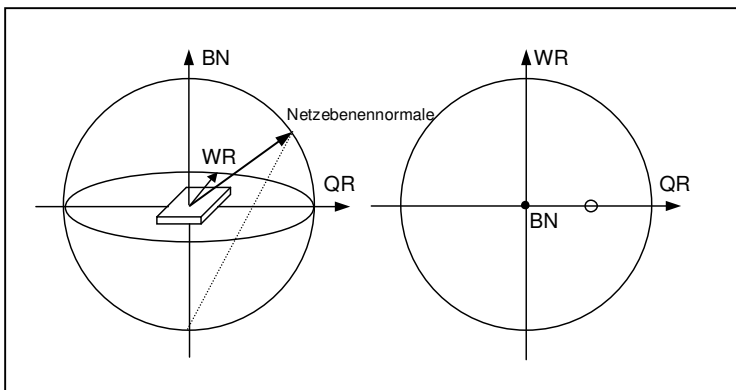


Abb. 3.2.9: Polkugel und stereografische Projektion [53]

Die Polfigur beschreibt damit die Häufigkeitsverteilung einer bestimmten Kristallrichtung h in Bezug auf das probenfeste Koordinatensystem.

$$\frac{dV}{V} = P_h(\alpha, \beta) d\Omega \quad (34)$$

Dabei ist dV/V der Volumenanteil der Kristallite, die mit einer Kristallrichtung h (beschrieben durch die Koordinaten (α, β)) innerhalb eines Winkelbereiches $d\Omega$ liegen [138].

Die Polfiguren können experimentell unter Ausnutzung der Beugung einer beliebigen Strahlung am Kristallgitter bestimmt werden. Dabei muß die Voraussetzung erfüllt werden, daß die verwendete Wellenlänge vergleichbar oder geringer als die Gitterkonstante des untersuchten Materials ist [61]. Für die Bestimmung der Textur an galvanischen Schichten empfiehlt sich hierbei die Verwendung von Röntgenstrahlen, da diese im Vergleich zur ebenfalls anwendbaren Neutronenstrahlung durch einen geringeren präparativen Aufwand gekennzeichnet ist. Desweiteren ist die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen im Vergleich zu Neutronen geringer. Das wiederum führt zu einer Mittelung der Ergebnisse über ein Volumen von einigen μm^3 [53]. Die untersuchten galvanischen Schichten liegen im betrachteten Fall mit einer Schichtdicke im Bereich von $20\mu\text{m}$ vor. Durch die wesentlich geringere Eindringtiefe der Röntgenstrahlung kann auf die Korrektur des Substrateinflusses verzichtet werden.

Für die experimentelle Bestimmung der Polfiguren wurde in der vorliegenden Arbeit die Methode mit konstant gehaltenen Beugungsvektor unter Ausnutzung eines Vier-Kreis-Diffraktometers angewendet. Die dabei realisierten Bewegungen der Probe um drei unabhängige Achsen (χ, φ, ω) sowie die Bewegung des Detektors um eine Achse (2ϑ) - zur Einstellung der Reflexionsbedingungen - ermöglichen es, die Polfigur abzutasten, indem sukzessive jede Probenrichtung in die Richtung des Beugungsvektors gebracht wird (siehe Abb. 3.2.10).

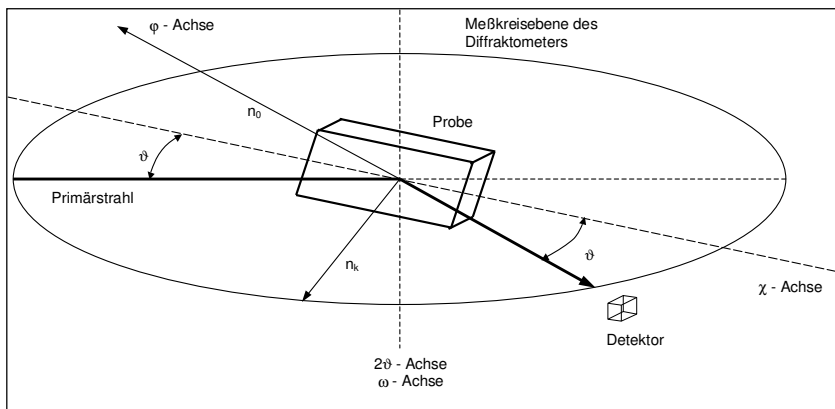


Abb. 3.2.10: Reflexionsverfahren nach SCHULZ [61]

Für die Bestimmung der Polfiguren mittels Röntgenstrahlung verwendet man üblicherweise ein Diffraktometer unter Einstellung der Reflexionsbedingungen nach SCHULZ [61]. Dabei wird für eine bestimmte Netzebenenschar (hkl) bei konstantem Bragg-Winkel ϑ_{hkl} die Polfigur über definierte Probenbewegungen (Kippung χ und Drehung φ) abgetastet (siehe Abb. 3.2.11). Aus der dabei gemessenen Intensitätsverteilung kann über eine Reihe von Korrekturen die Poldichteverteilung bestimmt werden [67].

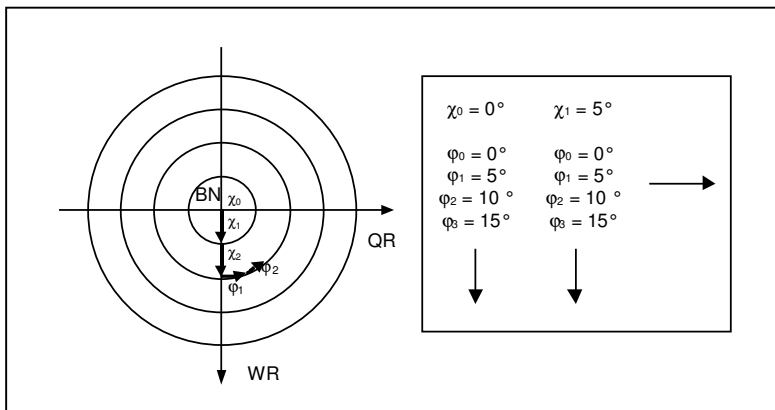


Abb. 3.2.11: Polfigurabstastung [53]

Statistik

Das untersuchte Probenvolumen muß eine hinreichend große Anzahl von Körnern beinhalten, die in der Orientungsverteilung im statistischen Mittel als repräsentativ für das gesamte Probenvolumen betrachtet werden können. Der Einfluß dieser Kornstatistik kann z.B. durch eine Probenbewegung parallel zur Probenoberfläche und der damit verbundenen Erhöhung des bestrahlten Probenvolumens verbessert werden [53].

Diese Option der Probenbewegung ist bei dem für die Untersuchungen verwendeten Texturzusatz TZ6 der Firma Freiburger Präzisionsmechanik GmbH vorhanden.

Defokussierung

Das Reflexionsverfahren nach SCHULZ führt zu einer Reduzierung der Intensität infolge Defokussierung, die durch eine wachsende Reflexverbreiterung während der Kippung der Probe verursacht wird. Aufgrund der endlichen Breite der Detektorblende erreicht nicht mehr die gesamte abgebeugte Intensität den Detektor. Die Korrektur dieser Verluste erfolgte im vorliegenden Fall mittels einer analytischen Funktion [139,140] und wurde mit einer am Institut für Metallkunde der TU Bergakademie Freiberg entwickelten Software durchgeführt.

Weitere Korrekturen, auf die in [53] im Detail eingegangen wird, beziehen sich auf die Untersuchung dünner Schichten und konnten aufgrund der vorliegenden Schichtdicken von 20µm vernachlässigt werden.

Die Darstellung der so bestimmten Polfiguren erfolgt mit Hilfe von sogenannten Iso-Linien, die Punkte gleicher Poldichte miteinander verbinden (siehe Abb. 3.2.14 und 3.2.17). Aufgrund der experimentellen Geometrie des Reflexionsverfahrens können die äußeren Bereiche der Polfiguren (Kippung $\alpha \geq 75^\circ$) nicht bestimmt werden.

Bestimmung der dreidimensionalen Orientungsverteilungsfunktion

Aus mehreren so bestimmten und korrigierten Polfiguren kann die OVF näherungsweise rechnerisch ermittelt werden. Aus den für die Polfigurinversion vorliegenden möglichen Verfahren (siehe [53]) wurde das der Reihenentwicklungsmethode nach BUNGE/ROE [63] verwendet. Die dabei erhaltene OVF beschreibt die Verteilung der Einzelorientierungen g_i und gibt für diese die Orientierungsdichte als Vielfaches der regellosen Verteilung an.

Dazu werden sowohl die gemessenen Polfiguren $P_h(y)$ als auch die gesuchte Verteilungsfunktion $f(g)$ in Reihen nach verallgemeinerten Kugelfunktionen entwickelt [53]:

$$P_{hkl}(\alpha\beta) = \sum_{l=0}^L \sum_{v=1}^{N(l)} F_l^v(hkl) k_l^v(\alpha\beta) \quad (35)$$

$$f(\mathbf{g}) = \sum_{l=0}^L \sum_{\mu=0}^{M(l)N(l)} C_l^{\mu\nu} T_l^{\mu\nu}(\mathbf{g}) \quad (36)$$

Man erhält ein lineares Gleichungssystem für die Reihenentwicklungskoeffizienten C und F :

$$F_l^v(hkl) = \sum_{\mu=1}^{M(l)} C_l^{\mu\nu} k_l^{*\mu}(\theta_{hkl} \gamma_{hkl}) \quad (37)$$

das nach C aufgelöst werden kann. Mit Hilfe von Gleichung (37) erhält man die Werte von $f(\mathbf{g})$ an jeder beliebigen Stelle im Orientierungsraum [141].

Die Orientierung kann über eine Transformationsmatrix, die Angabe der Ideallage sowie über Winkel, z.B. die Euler-Winkel beschrieben werden:

$$\mathbf{g} = \begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{vmatrix} = (hkl) \langle uvw \rangle = [\varphi_1, \Phi, \varphi_2] \quad (38)$$

Die Euler-Winkel $[\varphi_1, \Phi, \varphi_2]$ sind dabei definierte Drehoperationen zur Überführung des probenfesten in das kristallfeste Koordinatensystem. Die dazu notwendigen unabhängigen Drehbewegungen werden in der folgenden Reihenfolge durchgeführt:

- φ_1 als Drehung um die z-Achse
- Φ um die so neu entstandene x-Achse und
- φ_2 um die aus den ersten beiden Drehungen hervorgegangene z-Achse.

Eine Darstellung der Euler-Winkel in kartesischen Koordinaten spannt den sogenannten Euler-Raum auf. Jeder Orientierung g_i können definierte Koordinaten $[\varphi_{1i}, \Phi_i, \varphi_{2i}]$ und somit ein bestimmter Ort im Orientierungsraum zugeordnet werden (siehe Abb. 3.2.12).

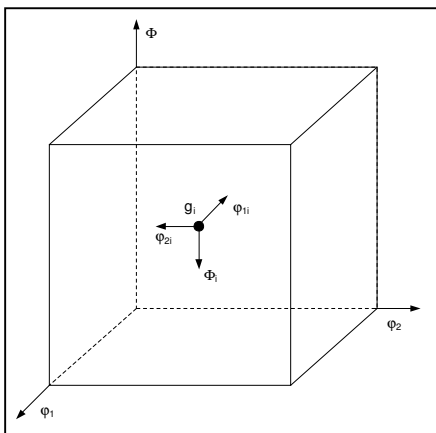


Abb. 3.2.12: Orientierungsraum

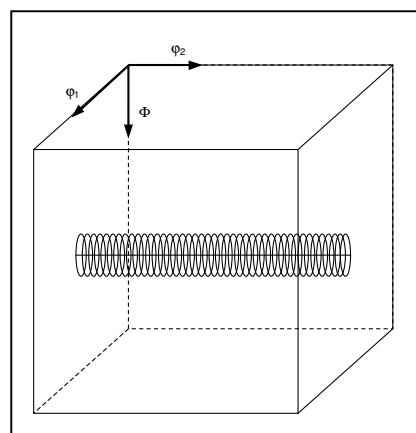


Abb. 3.2.13: OVF einer Fasertextur

Die OVF $f(\mathbf{g})$ beschreibt die Verteilung der Orientierungen g_i und gibt die Orientierungsdichte als Vielfaches der regellosen Verteilung, d.h. als Vielfaches von 1 an. Die Streuung um die Orientierung \mathbf{g} wird wiederum durch äquipotentiale Linien konstanter Orien-

tierungsdichte dargestellt [53]. Abb. 3.2.13 zeigt die Orientierungsverteilung im Raum für den Fall einer Fasertextur.

Im Gegenschluß bestimmen die Maxima der Orientierungsdichte im Orientierungsraum Ideallagen, die wiederum über die Verknüpfung mit den Euler-Winkeln mit den Indizes (hkl)[uvw] beschrieben werden können [53]. Dazu stellt man den Orientierungsraum üblicherweise in 5°-Schritten von φ_2 dar (siehe Abb. 3.2.16 und 3.2.19) und bestimmt die Euler-Winkel der maximalen Orientierungsdichte. Über Gleichung (38) kann somit die entsprechende Indizierung der Ideallage bestimmt werden.

Ein weiterer Vorteil der quantitativen Texturanalyse ist, daß über die Kenntnis der C-Koeffizienten die Berechnung vollständiger Polfiguren (bis 90° Kippung, siehe Abb. 3.2.15 und 3.2.18) sowie die Bestimmung nicht gemessener oder nicht meßbarer Polfiguren möglich ist [53]. Der Vergleich von experimentellen und rückgerechneten Polfiguren erlaubt dabei die Abschätzung von Fehlern, die sowohl durch das Experiment als auch durch Reihenabbrucheffekte hervorgerufen werden können [62]. Idealerweise unterscheiden sich diese nicht voneinander.

In den folgenden Abbildungen sind die experimentellen Polfiguren (Abb. 3.2.14) den rückgerechneten (Abb. 3.2.15) für ein Beispiel des Systems Kupfer-Blei gegenübergestellt. Des weiteren sind die φ_2 -Schnitte des Orientierungsraumes dargestellt (Abb. 3.2.16). Hierbei handelt es sich um eine Probe, die durch eine schwach ausgeprägte <110>-Fasertextur gekennzeichnet ist.

Die in den Ergebnissen (siehe Abs. 4.1) ebenfalls angegebenen Orientierungsdichten der <100>- und <111>-Komponenten wurden dabei den Datenfiles entnommen, die den Schnittdarstellungen des Orientierungsraumes zugrunde liegen.

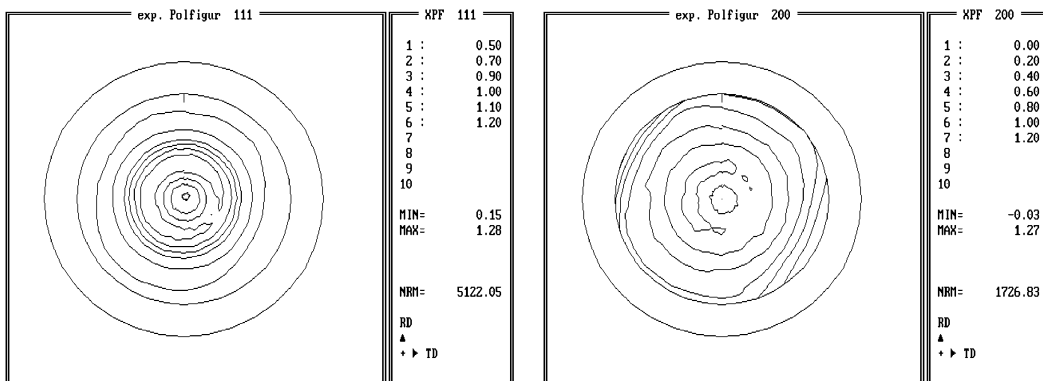


Abb. 3.2.14: Experimentelle Polfiguren, Kupfer-Blei, 0,1 A/dm², Kippwinkel: 0°-75°

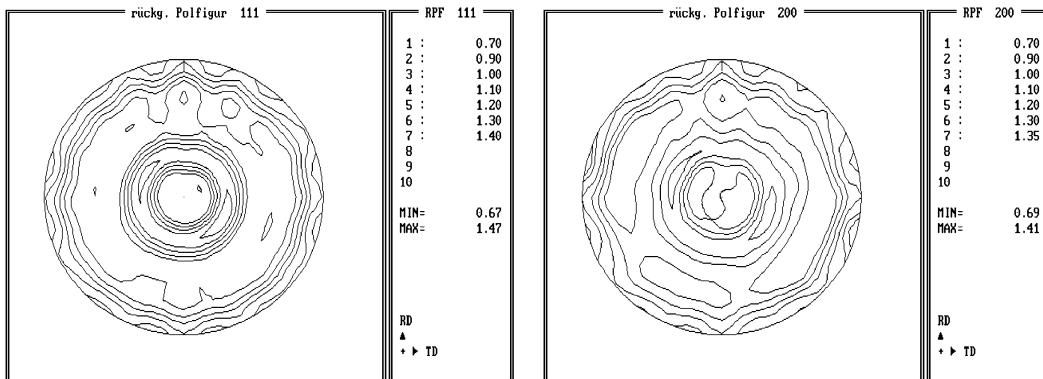


Abb. 3.2.15: Rückgerechnete Polfiguren, Kupfer-Blei, 0,1 A/dm², Kippwinkel: 0°-90°

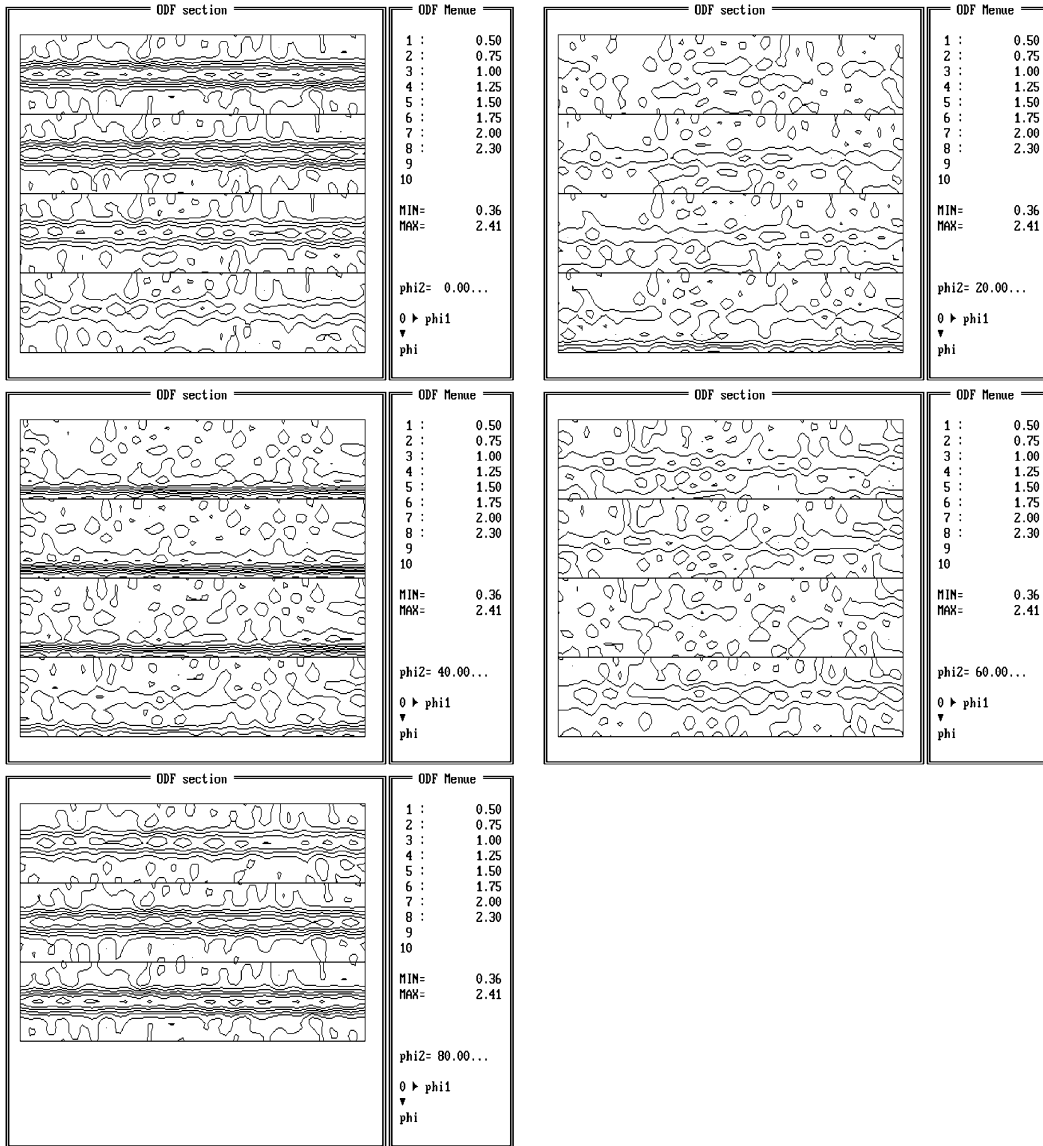


Abb. 3.2.16: Orientierungsverteilungsfunktion, ϕ_2 -Schnitte, Kupfer-Blei, 0,1 A/dm²

Die Abbildungen 3.2.17 bis 3.2.19 zeigen die experimentellen Polfiguren (Abb. 3.2.17), die rückgerechneten Polfiguren (Abb. 3.2.18) sowie die ϕ_2 -Schnitte des Orientierungsraumes (Abb. 3.2.19) für eine Beispielprobe des Systems Silber-Blei. Diese ist durch eine stark ausgeprägte $\langle 100 \rangle$ -Fasertextur gekennzeichnet. Deutlich sichtbar sind die dadurch bedingten Unterschiede zur Probe des Systems Kupfer-Blei.

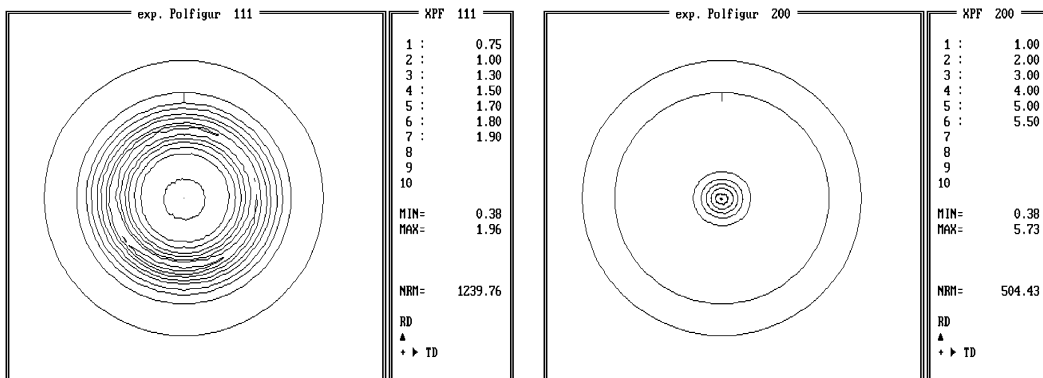


Abb. 3.2.17: Experimentelle Polfiguren, Silber-Blei, 1,2 A/dm², Kippwinkel: 0°-75°

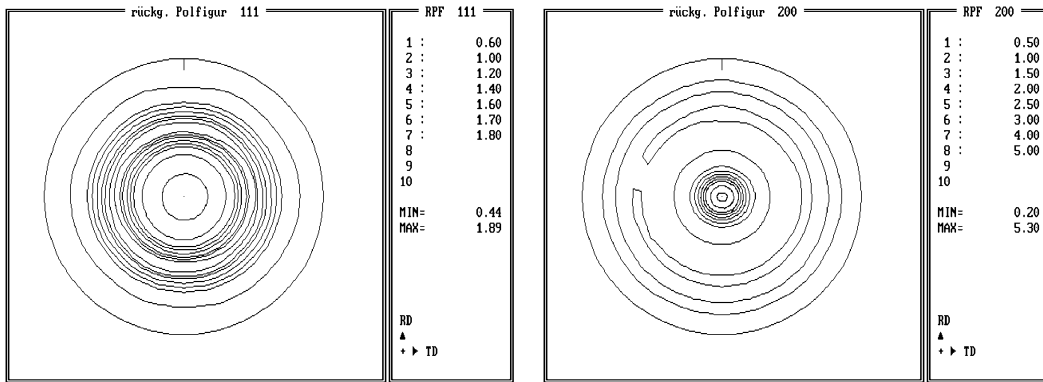


Abb. 3.2.18: Rückgerechnete Polfiguren, Silber-Blei, 1,2 A/dm², Kippwinkel: 0°-90°

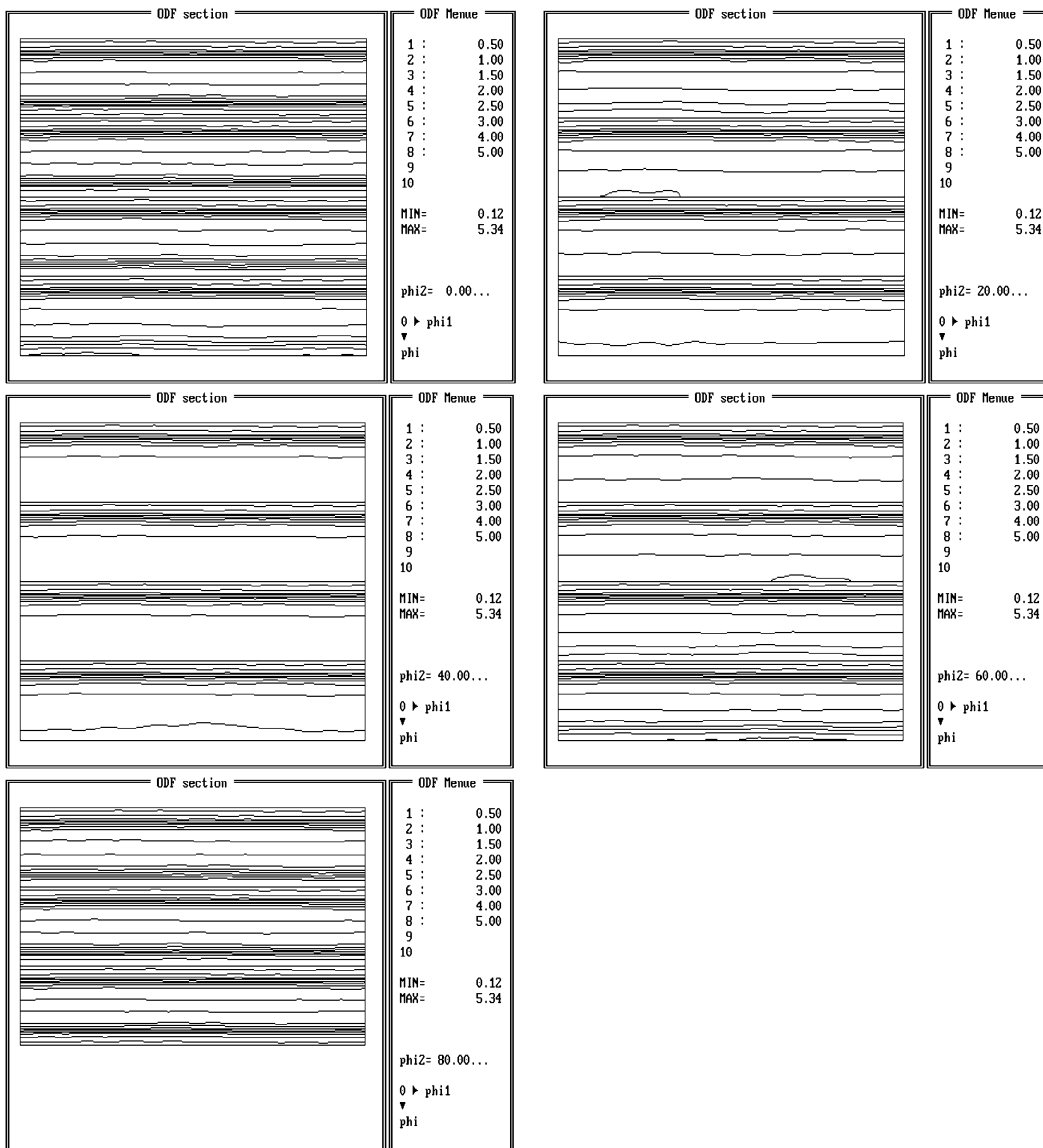


Abb. 3.2.19: Orientierungsverteilungsfunktion, ϕ_2 -Schnitte, Silber-Blei, 1,2 A/dm²

3.2.4 Härtebestimmung

Als Härte versteht man nach Martens den Widerstand eines Körpers gegen das Eindringen eines anderen, härteren Körpers (Indenter) [142]. Dabei wird davon ausgegangen, daß sich der Indenter höchstens elastisch verformt.

Zur Bestimmung der Härte gibt es eine Reihe von praktikablen Methoden, die sich im Grunde in der Art des Indenter, der aufgewendeten Last und der Art der geometrischen Charakterisierung der erzeugten Eindrücke unterscheiden.

Als Eindringkörper haben sich dabei aufgrund der charakteristischen hohen Härte pyramidenförmige Diamanten durchgesetzt, die sich für verschiedene Verfahren im speziellen in der Form unterscheiden [142].

Bei dem zur Anwendung gekommenen Vickers-Verfahren findet eine regelmäßige vierseitige Diamantpyramide mit einem Flächenöffnungswinkel von 136° als Eindringkörper Verwendung. Die Vickershärte ist dabei als der Quotient aus der aufgewendeten Prüfkraft F und der Oberfläche des bleibenden pyramidenförmigen Eindrucks definiert [57]. Die Oberfläche des Eindruckes wird beim Vickers-Verfahren aus der Länge d der Eindrucksdiagonalen bestimmt:

$$HV = 1,854 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (39)$$

Aus historischen Gründen wird die Kraft F in kp und d in mm angegeben, womit sich die Härtezahl mit der Dimension kp/mm^2 nicht in das übliche internationale Maßsystem (SI) einfügt [142].

Die besonderen Bedingungen der Härtemessung an relativ dünnen Schichten lege die Verwendung einer Mikrohärtebestimmung nahe.

Diese folgt dem Prinzip eines konventionellen statischen Prüfverfahrens. Dabei wird ein Eindringkörper definierter geometrischer Gestalt mit einer bestimmten Prüfkraft langsam und stetig in den zu untersuchenden Werkstoff eingedrückt. Der so entstehende bleibende Eindruck bzw. die Eindringtiefe des Prüfkörpers bilden ein verfahrensabhängiges Maß für die Härte des untersuchten Werkstoffes [57].

Soll die Härte der Schicht allein bestimmt werden, müssen die Prüfbedingungen so gewählt werden, daß die durch den Indenter beeinflusste Zone nur innerhalb der Schicht liegt. Die Bereiche der plastischen Deformation können dabei auf den Schichtbereich begrenzt werden. Diese Bedingung ist näherungsweise erfüllt, wenn die in der Bückle-Regel (siehe Gleichung 40) vorgegebene Eindringtiefe t nicht überschritten wird [142].

$$t \leq \frac{1}{10} d_s \quad (40)$$

mit d_s = Schichtdicke

Unter Beachtung dessen ergibt sich aus der konventionellen Härtemessung eine reine Schichtinformation.

Tabelle 3.2.5 zeigt die für charakteristische Schichten der vorliegenden Arbeit bestimmten Längen der Eindrucksdiagonalen und sich daraus ergebende Eindringtiefen.

Legierungssystem	HV _{0,01} kp/mm ²	Diagonal d μm	Eindringtiefe t μm
Cu-Pb	300	7,8	1,6
	350	7,3	1,5
	380	7,0	1,4
Ag-Pb	120	12,5	2,5
	180	10,0	2,0
	250	8,6	1,7

Tab. 3.2.5: Eindrucksdiagonalen und Eindringtiefen für charakteristische Härtewerte

Die untersuchten Schichten waren sämtlich durch eine Schichtdicke von mindestens 20 μm ausgezeichnet. Aus den Werten der Tabelle 3.2.5 ist demzufolge zu erkennen, daß für Härtewerte größer 180 kp/mm² die Bückle-Regel erfüllt wird.

Bei Werten, die kleiner als 180 kp/mm² liegen, muß davon ausgegangen werden, daß die ermittelte Härte als Mischhärte unter Einfluß der Substrathärte vorliegt. Diese Werte sind in den Absolutwerten deshalb unter Berücksichtigung dieses Umstandes zu betrachten.

Um den Einfluß des Substrates zu eliminieren, könnten die Härtewerte an Querschliffen der untersuchten Proben bestimmt werden. Damit wäre ein Einfluß der Substrathärte weitestgehend auszuschließen. Gleichzeitig stellt diese Methode einen erhöhten präparativen Aufwand dar. Gerade bei den Untersuchungen bei fortlaufender Wärmebehandlung sollte dieser in einem angemessenen Rahmen gehalten werden. Im Vorfeld wurden deshalb Untersuchungen durchgeführt, die sich mit den Verhältnissen der Härte am Querschliff und der an der Probenoberfläche gemessenen beschäftigen.

In Tabelle 3.2.6 sind die Ergebnisse zusammengefaßt dargestellt. Es handelt sich dabei um die Einzelmeßwert sowie die daraus bestimmten Mittelwerte:

- des V2A-Substrates
- einer Ag-Pb-Probe
 - im Querschliff (Last von 0,010 kp für 10s)
 - an der Probenoberfläche (0,010 kp / 10s)
 - an der Probenoberfläche (0,025 kp / 10s)

	V2A-Substrat HV _{0,01} / kp/mm ²	Ag-Pb Querschliff HV _{0,01} / kp/mm ²	Ag-Pb Proben-OF HV _{0,01} / kp/mm ²	Ag-Pb Proben-OF HV _{0,025} / kp/mm ²
Meßpunkt 1	496	166	170	174
Meßpunkt 2	553	169	179	173
Meßpunkt 3	493	180	188	175
Meßpunkt 4	527	186	209	185
Meßpunkt 5	496	176	187	177
Meßpunkt 6	482	173	178	176
Mittelwert	508	175	185	177

Tab. 3.2.6: Härtemessung unterschiedlicher Proben mit verschiedenen Bedingungen / Einzelmeßwerte und Mittelwerte

Der Vergleich der Messungen im Querschliff und an der Probenoberfläche zeigt, daß hierbei nur Unterschiede auftreten, die im Bereich der Schwankungen der Einzelmessungen liegen. Man kann davon ausgehen, daß die an der Probenoberfläche bestimmten Werte als für den jeweiligen Probenzustand repräsentativ angesehen werden können.

Diesen Ergebnissen folgend wurden die Härtemessungen für alle in Kapitel 4.1 und 4.2 aufgeführten Ergebnisse mit 0,01 kp Last / 10s Belastungszeit an der Probenoberfläche durchgeführt.

3.2.5 Verwendete Gerätetechnik

In Tabelle 3.2.7 sind die während der Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden sowie die dabei genutzten Geräte in einer Übersicht zusammengestellt:

Untersuchungsmethode / Parameter	Gerätetechnik
Metallografie Querschliffaufnahmen	Neophot 30 Fa. Zeiss Jena
Rasterelektronenmikroskopie Bleigehalt Oberflächenaufnahmen	REM DSM 960 Fa. Zeiss
Röntgenografische Profilanalyse Teilchengröße Versetzungsdichte	HZG4 ⁽¹⁾ Fa. Freiburger Präzisionsmechanik
Röntgenografische Texturanalyse Vorzugsorientierungen Orientierungsdichte	HZG4 mit Texturzusatz TZ6 ⁽²⁾ Fa. Freiburger Präzisionsmechanik
Mikrohärte Vickershärte HV _{0,01}	Mikrohärtemesser M400 PC3 ⁽³⁾ Fa. Leco

Tab. 3.2.7: Untersuchungsmethoden und verwendete Geräte

- (1) Kupfer-Strahlung / 40kV / 30mA
Primärstrahlblenden:
 Horizontaldivergenzblende: 6 mm
 Vertikaldivergenzblende: 1,75 mm
Sekundärstrahlblende:
 Zählrohrblende: 0,52 mm
Step-Scan-Betrieb / Schrittweite: 0,05°
Meßzeit: 10 – 20 s pro Schritt
Standards:
 Kupfer: gewalzt / rekristallisierend
 geglüht
 Silber: elektrolytisch abgeschieden /
 zyanidisch / 1,4 A/dm²
- (2) Kupfer-Strahlung
Primärstrahlblenden:
 Horizontaldivergenzblende: 1,75 mm
 Vertikaldivergenzblende: 0,4 mm
Sekundärstrahlblenden:
 Horizontaldivergenzblende: 8,65 mm
 Vertikaldivergenzblende: 6,0 mm
Probenbewegung (Polfigur)
 Kippung: 0 – 75° / 5°-Schritte
 Drehung: 0 – 360° / 5°-Schritte
 Integration: ±2 mm
Probenbewegung (Untergrund)
 Kippung: 0 – 75° / 5°-Schritte
 Integration: ±2 mm
Meßzeit: 10 – 30 s (pro Schritt)
Korrekturen: Untergrundkorrektur / Defokus-
sierungskorrektur
- (3) Prüflast: 0,010 kp
Belastungsdauer: 10 s

4 Ergebnisse / Schlußfolgerungen

4.1 Legierungssystem Kupfer-Blei

4.1.1 Reproduzierbarkeit

Bei Versuchen zur Reproduktion der Legierungsabscheidung aus den unter Punkt 2.5 genannten ausgewählten Elektrolyten wurden folgende Ergebnisse erzielt:

4.1.1.1 Elektrolyt I

Zitrat-Tartrat-Elektrolyt nach BEERWALD/DÖHLER [22]

14,0 g/l Kupfer-(II)-hydroxid ($\text{Cu}(\text{OH})_2$)
56,0 g/l Kaliumtartrat ($\text{C}_4\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_6$)
58,0 g/l Bleiazetat ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$)
180,0 g/l Kaliumzitrat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7$)
30,0 g/l Kaliumhydroxid (KOH)

Abscheidung bei Raumtemperatur

Die elektrolytische Abscheidung bei Raumtemperatur ergibt im Stromdichtebereich von 0,05 bis 0,5 A/dm² Schichten mit guter Qualität. Dabei wurden durch Variation der Abscheidezeiten Schichten erzeugt, die eine durchschnittliche Schichtdicke von 20 µm aufweisen. Bei dieser Dicke sind die Schichten durch eine dichte Ausbildung sowie eine ebene Oberfläche gekennzeichnet.

Eine Erhöhung der Stromdichte auf Werte größer als 0,5 A/dm² resultiert in einer verstärkten Gasbildung (Wasserstoff) an der Probenoberfläche. Infolgedessen wird der Abscheideprozeß gestört und es kommt zur Ausbildung von Schichten verminderter Qualität. Diese sind durch ungleichmäßige, stark poröse Oberflächen gekennzeichnet. Aufgrund der somit eingeschränkten Funktionalität der Schichten wurde im folgenden auf eine weitere Untersuchung verzichtet. Die Stromdichte, ab der der beschriebene gestörte Schichtaufbau zu beobachten ist, wird in den weiteren Ausführungen als Grenzstromdichte bezeichnet.

Versuche mit unterschiedlichen Substratmaterialien zeigen eine gute Haftfestigkeit auf V2A-Stahl und Kupfer, während die Abscheidung auf amorphem Glaskarbon eine ebenfalls gut ausgebildete Schicht erbringt, die sich aber bei geringster mechanischer Beanspruchung vom Substrat ablöst.

Sämtliche Proben sind durch feinste Haarrisse in den Randbereichen ausgezeichnet. Diese werden auf Spannungen in den Randzonen zurückgeführt, da in der Probenmitte eine rißfreie Ausbildung der Schichten zu beobachten ist.

Die Elektrolytalterung wurde durch Messung der Schichtzusammensetzung einer Serie von Proben untersucht, die unter identischen Abscheidebedingungen aus einem Elektrolytansatz gewonnen wurden. Erst nach großen Arbeitsleistungen des Elektrolyten und einer damit verbundenen starken Verarmung an Bleiionen kann eine leichte Abnahme im Bleigehalt der Schichten beobachtet werden.

Abscheidung bei veränderter Temperatur

Die Veränderung der Abscheidetemperatur auf 5°C bzw. 60°C führt zu einer deutlichen Verschlechterung der Schichtqualität. Bei beiden Temperaturen wird ein Absinken der Grenzstromdichte verzeichnet, so daß bei 5°C ab 0,3 A/dm² und bei 60°C ab 0,2 A/dm² bereits Anbrennungen auf der gesamten Probenoberfläche auftreten. Weiterhin sind die Schichten durch schlechte Haftfestigkeit, große Porosität und eine Zunahme der Anzahl der Haarrisse und deren Verteilung über die gesamte Probenoberfläche gekennzeichnet und daher für weitere Untersuchungen ungeeignet.

4.1.1.2 Elektrolyt II

Zyanid-Tartrat-Elektrolyt nach FERGUSON/HOVEY [24]

151,0 g/l Kupfercyanid (CuCN)
 76,0 g/l Bleiazetat (Pb(CH₃COOH)₂)
 40,0 g/l Natriumhydroxid (NaOH)
 147,0 g/l Natriumcyanid (NaCN)
 212,0 g/l Rochelle-Salz

Die für eine Legierungsschichtherstellung optimalen Abscheidebedingungen sind nach Literaturangaben bei einer Badtemperatur von 40°C und Abscheidestromdichten im Bereich von 0,5 bis 5,0 A/dm² eingestellt. Es wurden Versuche bei diesen Bedingungen unter Variation des Substratmaterials (V2A-Stahl, Kupfer) und der Elektrolytbewegung (unbewegt, gerührt) durchgeführt.

Bei den untersuchten Kombinationen der Abscheidebedingungen kommt es stets zu einer ungleichmäßigen Schichtausbildung. Die Schichten sind sehr porös, z.T. durch einen pulvrigen Aufbau und durch sehr schlechte Haftfestigkeit gekennzeichnet. Alle hergestellten und charakterisierten Proben sind durch Anbrennungen der Schichten ausgezeichnet.

4.1.1.3 Zusammenfassung

Dem Elektrolytssystem I kann eine gute Reproduzierbarkeit der Literaturergebnisse attestiert werden. Die erreichten Grenzstromdichten von 0,5 A/dm² bei Raumtemperaturabscheidung liegen wenig unter den Literaturangaben (0,7-0,8 A/dm²). Die Schichtausbildung ist kompakt und der Einfluß einer Elektrolytalterung vernachlässigbar gering.

Demgegenüber konnten die Abscheideergebnisse für den Elektrolyten II unter den beschriebenen Bedingungen nicht reproduziert werden. Unter den in der Literatur aufgezeigten optimalen Abscheidebedingungen ist keine befriedigende Schichtausbildung zu beobachten. Alle realisierten Schichten sind durch einen pulvrigen Aufbau charakterisiert, der praktische Anwendungsmöglichkeiten und eine gesicherte Strukturcharakterisierung ausschließt.

Da in der vorliegenden Arbeit Untersuchungen zur Gefüge- und Strukturcharakterisierung von Funktionsschichten im Vordergrund stehen, ist eine der Hauptanforderungen an die Schichten eine praxisrelevante Funktionalität. Diese ist für Schichten, hergestellt mit Elektrolyt II (nach FERGUSON/HOVEY), nicht gegeben.

Aus diesem Grund konzentrieren sich die im folgenden beschriebenen Experimente auf Schichten, die aus dem Elektrolytssystem I nach BEERWALD/DÖHLER abgeschieden wurden, da diese durch ihren kompakten und gleichmäßigen Aufbau im Vergleich zu den erhaltenen pulvrigen Schichten des Elektrolytsystems II eher den Anforderungen einer praktischen Anwendung entsprechen.

4.1.2 Stromdichteabhängigkeit

Die Proben zur Stromdichteabhängigkeit wurden den in 4.1.1 beschriebenen Ergebnissen folgend zwischen 0,05 und 0,5 A/dm² bei Raumtemperatur abgeschieden.

4.1.2.1 Gefüge

Lichtmikroskopie

Bei lichtmikroskopischen Betrachtungen der Querschliffe war es nicht möglich, einzelne Gefügebestandteile der Schichten aufzulösen. Es konnte davon ausgegangen werden, daß die Korngrößen unterhalb 1 µm lagen. Dabei waren die Schichten über den gesamten Querschnitt durch eine gleichmäßige Ausbildung ausgezeichnet. Es wurden keine Bereiche beobachtet, die durch größere Körner oder andere Gefügeinhomogenitäten gekennzeichnet waren.

Zur Charakterisierung von Gefügen mit sehr kleinen Korngrößen wurden für die Bestimmung der Gefügeparameter die Methoden der Elektronenmikroskopie herangezogen. Diese realisieren ein höheres Auflösungsvermögen an kleineren Probenbereichen, die aufgrund der beobachteten Gleichmäßigkeit als charakteristisch für das gesamte Probenvolumen angesehen werden konnten.

Rasterelektronenmikroskopie

Die Abb. 4.1.1 und 4.1.2 zeigen rasterelektronenmikroskopische Oberflächenaufnahmen einer Schicht (abgeschieden bei 0,35 A/dm²) bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Deutlich zu erkennen sind in Abb. 4.1.1 linsenförmige Wachstumsstrukturen an der Schichtoberfläche. Diese besitzen keine direkte Beziehung zur Korngröße.

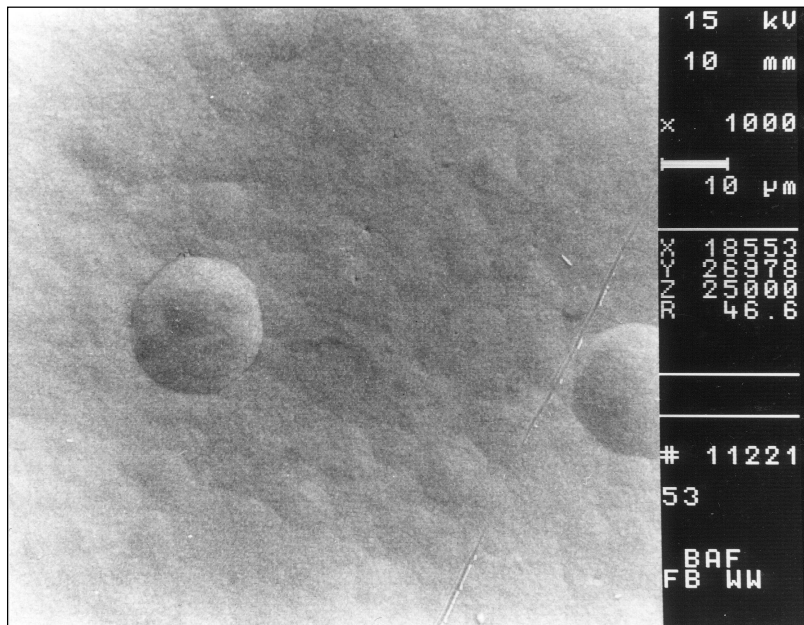


Abb. 4.1.1: REM-Oberflächenaufnahme, V=1.000

Abb. 4.1.2 zeigt die 5.000-fache Vergrößerung einer solchen Wachstumsstruktur, bei der eine Unterteilung in Einzelkörner zu beobachten ist. Eine erste Abschätzung der Größe der einzelnen Körner ergibt Werte, die deutlich unter 0,5 µm liegen.

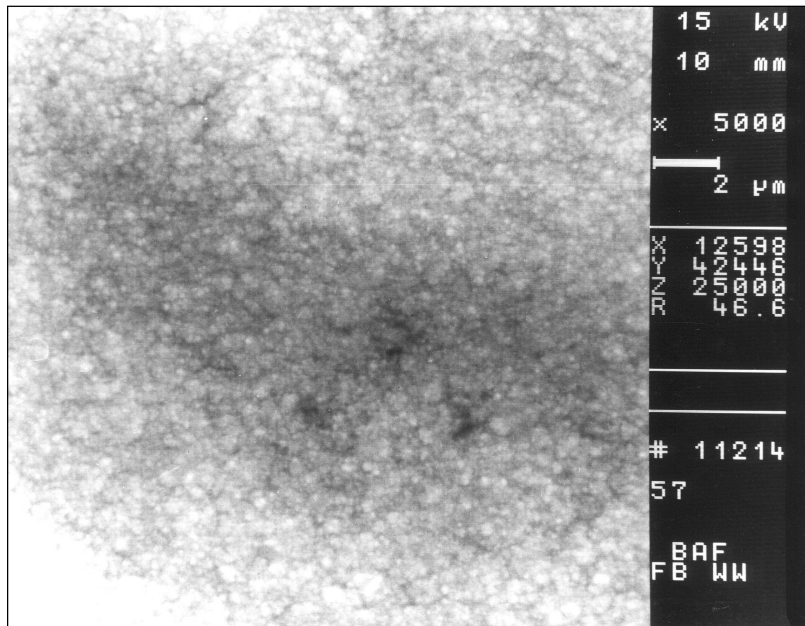


Abb. 4.1.2: REM-Oberflächenaufnahme, V=5.000

Eine Abhängigkeit der Gefügeausbildung von der Abscheidestromdichte konnte anhand der REM-Bilder nicht nachgewiesen werden. Alle Schichten zeigen die linsenförmigen Wachstumsstrukturen und sind durch Korngrößen gekennzeichnet, die auch bei 5.000-facher Vergrößerung noch nicht eindeutig aufzulösen sind.

Transmissionselektronenmikroskopie

Für eine Quantifizierung der Gefügeparameter der Legierungsschichten mußte demzufolge die Methode der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie hinzugezogen werden.

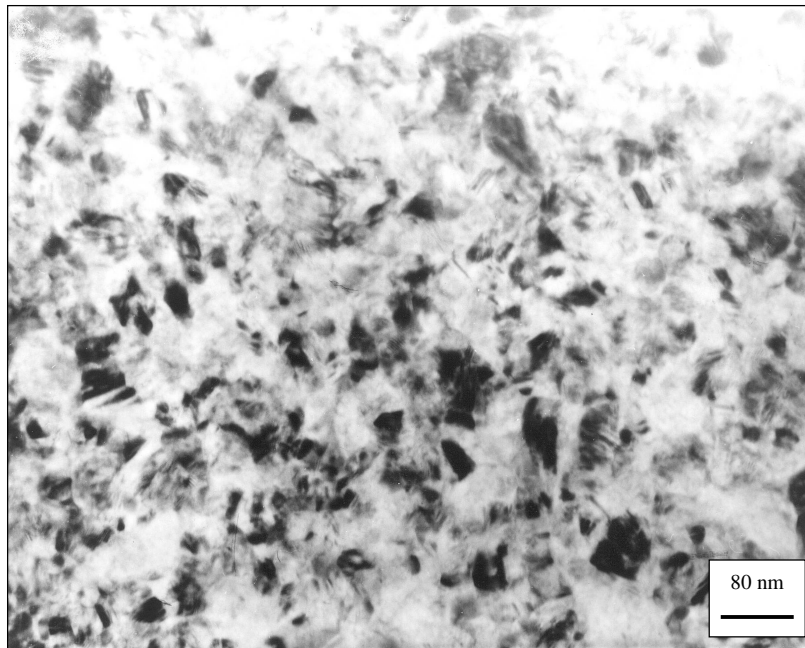


Abb. 4.1.3: TEM-Hellfeldaufnahme, V=120.000

Die Aufnahmen wurden an Proben hergestellt, die bei $0,3 \text{ A/dm}^2$ abgeschieden wurden. Abb. 4.1.3 zeigt die TEM-Hellfeldaufnahme bei einer Vergrößerung von 120.000.

Zu erkennen sind einerseits Körner, für die eine mittlere Korngröße von 40-50 nm bestimmt werden konnte. Man kann somit die bei der hier beschriebenen elektrolytischen Abscheidung entstehenden Gefüge den nanokristallinen zuordnen.

Desweiteren sind die TEM-Aufnahmen durch das Auftreten von Zwillingskontrasten gekennzeichnet. Die Bildung von Zwillingen wurde ebenfalls in Arbeiten beschrieben, die sich mit der galvanischen Abscheidung von reinem Kupfer beschäftigen [67].

Aufgrund der in den LIM- bzw. REM-Bildern gefundenen Gleichmäßigkeit der Schichtausbildung über den gesamten Querschnitt der Schichten kann davon ausgegangen werden, daß die in den TEM-Aufnahmen ermittelten Korngrößen charakteristisch für die betrachteten Probenzustände sind.

Eine systematische Untersuchung der Abhängigkeit der Korngröße von der Abscheidestromdichte erfolgte aufgrund des sehr hohen präparativen Aufwandes nicht.

4.1.2.2 Bleigehalt / Phasenausbildung

Gesamtleigehalt

Der mittels EDX-Analyse bestimmte Gesamtleigehalt der Schichten nimmt mit steigender Abscheidestromdichte zu (siehe Abb. 4.1.4).

Bis zu Werten von 0,15 - 0,2 A/dm² ist eine starke Zunahme auf Werte größer 3,0 at-% zu verzeichnen. Bei weiter steigender Stromdichte ist noch ein geringer Anstieg zu erkennen, bis bei 0,5 A/dm² die Grenzstromdichte und ein maximaler Gesamtleigehalt von ca. 3,9 at-% erreicht wird.

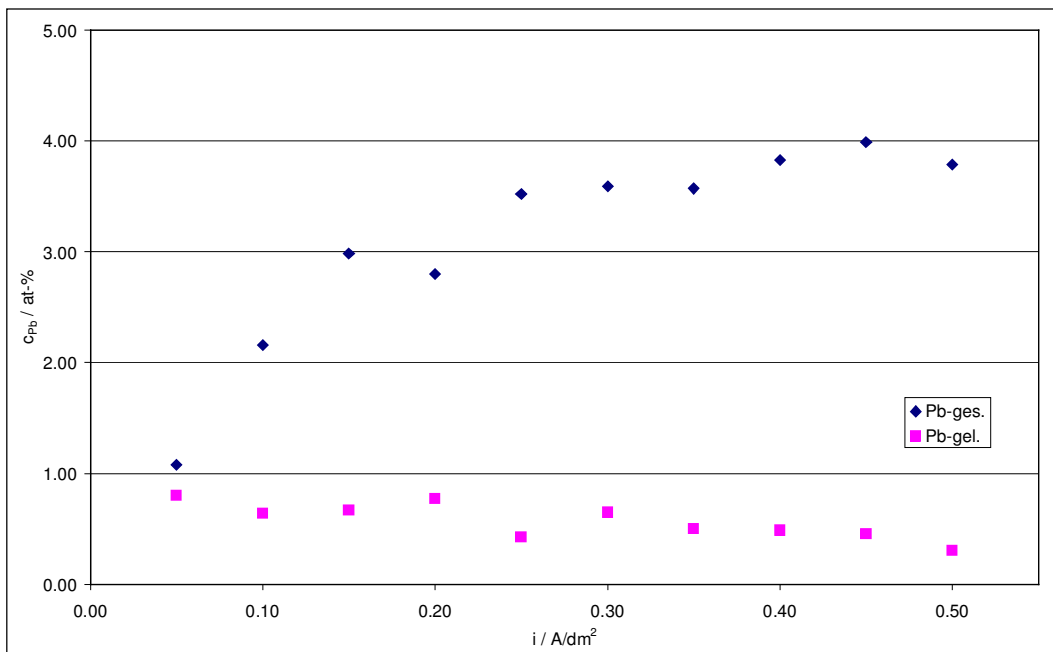


Abb. 4.1.4: Bleigehalte in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte

Gelöster Bleigehalt

Die röntgenografische Präzisionsgitterkonstantenbestimmung ergab Werte, die eine Aufweitung des Gitters des reinen Kupfers (0,36148 nm) kennzeichnen. Die Änderungen

liegen im Bereich von 0,0003 bis 0,0013 nm und weisen auf eine Kupfer-Blei-Mischkristallbildung hin.

Nach der VEGARD'schen Regel entsprechen die Aufweitungen einem gelösten Bleigehalt von 0,3 bis 0,8 at-%. Der maximal erreichte Wert von ca. 0,8 at-% entspricht dabei im Vergleich mit schmelzmetallurgischen Löslichkeiten bei Raumtemperatur (0,01at-%) einer Übersättigung um den Faktor 80.

Die dargestellten Angaben sind Mittelwerte aus einer Anzahl von Versuchsreihen, die im Zusammenhang mit der Stromdichteabhängigkeit der Bleigehalte durchgeführt wurden. Die Fehler der Gitterkonstantenbestimmung liegen im Bereich von 0,0001 bis 0,0002 nm. Die dadurch bestimmte Unsicherheit der gelösten Bleigehalte liegt im Bereich von 0,08 bis 0,15 at-%.

In Abhängigkeit von den Abscheidebedingungen ist eine Abnahme des gelösten Bleigehaltes bei steigender Stromdichte zu beobachten (siehe Abb. 4.1.4).

Dieser Trend muß im Zusammenhang mit den Ergebnissen der röntgenografischen Profilanalyse (siehe Abs. 4.1.2.4) sowie den Gesetzmäßigkeiten der Bildung von Mischkristallen betrachtet werden.

Die Atomradiendifferenz zwischen Kupfer (0,128 nm) und Blei (0,174 nm) liegt in der Größenordnung von 26%. Die einfache Bildung eines Einlagerungsmischkristalls ist somit nicht möglich. Die hier vorliegende Löslichkeit des Bleis im Kupfer muß demzufolge durch andere Mechanismen gekennzeichnet sein.

Gleichzeitig kann eine Abnahme der röntgenografisch bestimmten Teilchengrößen mit steigender Stromdichte beobachtet werden (siehe Abb. 4.1.7). Die Schichten sind demzufolge bei steigender Stromdichte durch eine Vergrößerung der spezifischen Grenzflächen gekennzeichnet, in denen die Bleiatome eine größere Beweglichkeit besitzen.

Behinderter Einbau des Bleis in das Kupfermatrixgitter aufgrund hoher Atomradiendifferenz und gleichzeitige Vergrößerung der Grenzflächen in den Schichten lassen die Schlußfolgerung zu, daß sich das Blei bei steigender Stromdichte verstärkt in den Grenzflächen ablagert und somit der Gehalt an gelöstem Blei sinkt.

Phasenausbildung

Röntgenografische Phasenanalyse

Betrachtet man die Röntgeninterferenzdiagramme der Schichten in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte (siehe Abb. 4.1.5), so sind folgende Aussagen möglich:

- A Es sind zwei Arten von Röntgenreflexen zu beobachten:
1. (111)-, (200)-, (220)-, (311)- und (222)-Reflexe des Kupfer-Blei-Mischkristalls
 2. oberhalb einer Stromdichte von 0,05 A/dm² der stark verbreiterte, intensitätsschwache (111)-Reflex des reinen Bleis.
- B Mit steigender Stromdichte tritt der Bleireflex deutlicher und schärfer aus dem Untergrund hervor. Diese Zunahme der Schärfe ist durch das Ansteigen der Intensität des Reflexes charakterisiert.

Es kann also festgestellt werden, daß die Schichten oberhalb 0,05 A/dm² ein Phasengemenge aus Kupfer-Blei-Mischkristall und einer bleireichen Phase darstellten. Der Anteil dieser Phase wächst mit zunehmender Stromdichte. Auf diesen Trend hatten bereits die sich entgegengesetzt verhaltenden Bleigehalte hingewiesen.

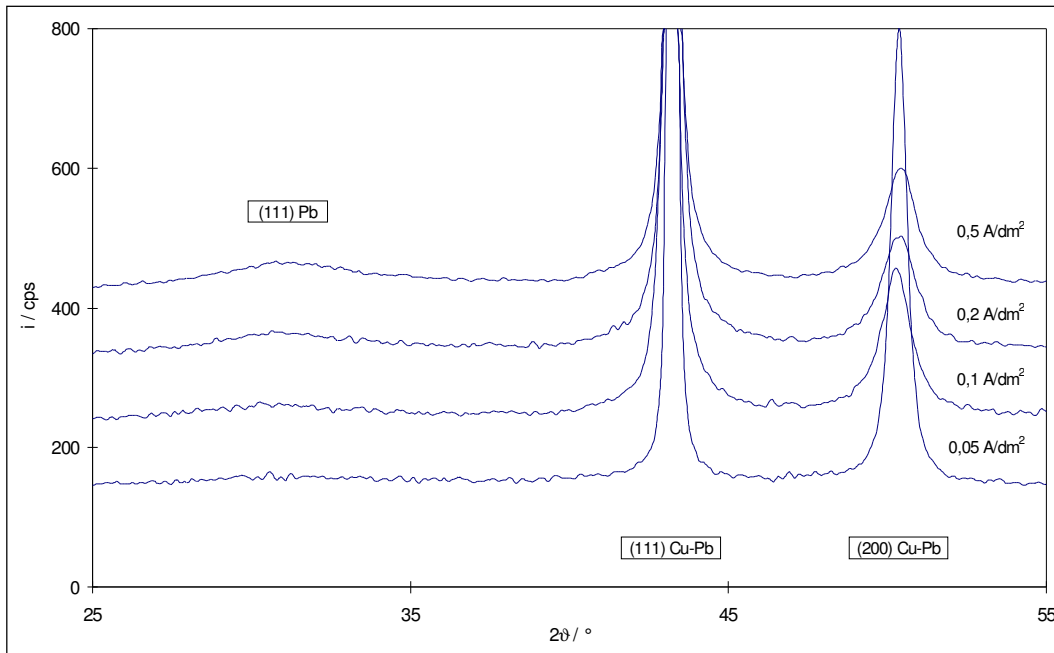


Abb. 4.1.5: Interferenzdiagramme in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte (Ausschnitt)

Eine quantitative Phasenanalyse unter Zuhilfenahme des (111)-Bleireflexes war im vorliegenden Fall wenig aussagekräftig. Bei der quantitativen röntgenografischen Phasenanalyse werden (vereinfacht dargestellt) die Volumenanteile einer Phase aus den Integralintensitäten der Reflexe dieser Phase bestimmt. Treten die Reflexe wie im vorliegenden Fall als sehr stark verbreiterte intensitätsschwache Peaks auf, so ist die Festlegung der Integralgrenzen durch die schwierige Unterscheidung der Ausläufer vom zu trennenden Untergrund sehr stark fehlerbehaftet. Dadurch wird ein zu kleiner Volumenanteil der Phase und damit ein zu kleiner Gehalt an ungelöstem Blei bestimmt. Aus diesen Gründen wurde auf eine Quantifizierung des Anteils der Bleiphase verzichtet.

Transmissionselektronenmikroskopie

In den Gefügaufnahmen (siehe Abb. 4.1.3) war keine Auflösung einer Mehrphasigkeit der Schichten festzustellen.

Der Nachweis einer bleireichen Phase in den Röntgenphasendiagrammen dagegen unterstützt die These der Feinverteilung kleinster bleireicher Ausscheidungen.

Aus der Verbreiterung des zu beobachtenden Röntgenreflexes konnte abgeschätzt werden, daß die Teilchen dieser Ausscheidung in einer Größenordnung von 1,7 bis 2,1 nm vorliegen.

Das nicht im Kupfer gelöste Blei bildet demzufolge Cluster dieser Größenordnung in den Grenzflächen zwischen den Körnern des Mischkristalls. Eine bildhafte Darstellung dieser Ausscheidungen war nicht möglich.

4.1.2.3 Texturentwicklung

Alle untersuchten Schichten sind durch eine Fasertextur gekennzeichnet. In Abb. 4.1.6 sind die aus der Orientierungsverteilungsfunktion bestimmten Orientierungsdichten der $\langle 111 \rangle$ -, $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Komponenten dieser Textur in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte dargestellt.

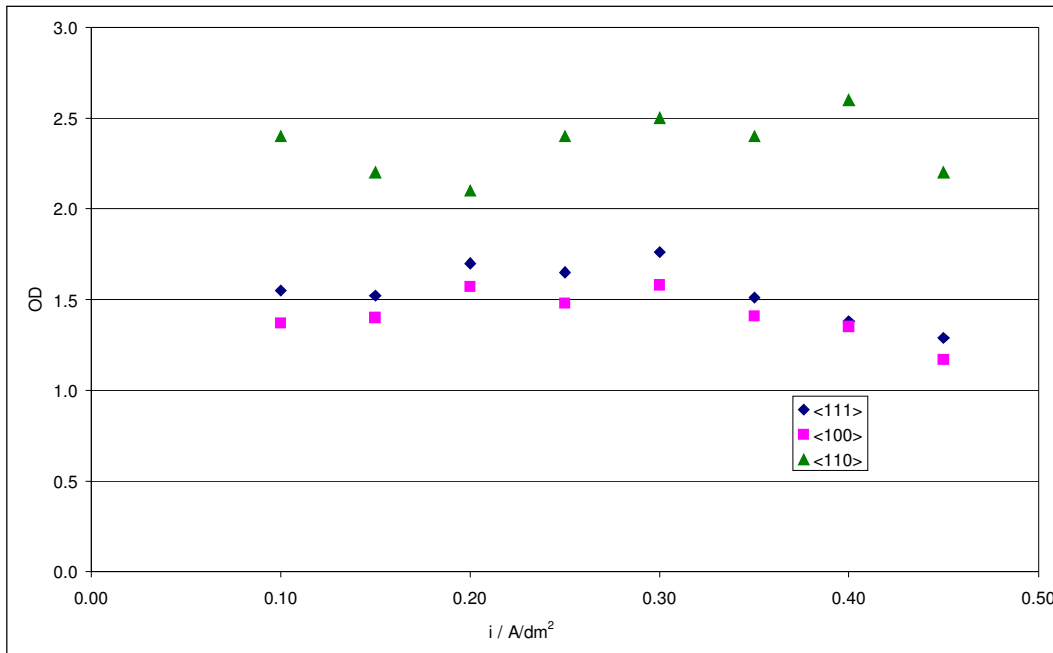


Abb. 4.1.6: Orientierungsdichten der FT-Komponenten in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte

Die <110>-Komponente ist mit Orientierungsdichten zwischen 2,1 und 2,6 am stärksten von den drei betrachteten ausgebildet. Mit Werten zwischen 1,2 und 1,7 liegen die Komponenten <100> und <111> in einer Größenordnung und sind als schwach ausgeprägte Vorzugsorientierungen charakterisiert.

Eine Abhängigkeit der Vorzugsorientierung oder der Schärfe der Texturkomponenten von den Abscheidebedingungen kann dabei nicht festgestellt werden. Aufgrund der relativen Konstanz konnte auf eine Betrachtung im Zusammenhang mit dem gelösten Bleigehalt verzichtet werden.

4.1.2.4 Defektstruktur

Die Profilanalyse zur Charakterisierung der Defektstruktur der Schichten wurde an den (111)- und (200)-Reflexen des Kupfer-Blei-Mischkristalls durchgeführt.

Teilchengröße

Abb. 4.1.7 zeigt die Abhängigkeit der an den Einzelreflexen bestimmten Teilchengröße von der Abscheidestromdichte.

Verglichen mit den anhand von TEM-Aufnahmen bestimmten Korngrößen (40-50 nm) zeigen die Teilchengrößen beider Reflexe Werte, die wesentlich kleiner sind. Da die röntgenografisch bestimmte Teilchengröße die Größe kohärent streuender Bereiche in den Schichten beschreibt, kann man daraus schlußfolgern, daß die Einzelkörner in kleinere Bereiche unterteilt sind, was wiederum eine Bestätigung der Beobachtung der Zwillingskontraste in den TEM-Aufnahmen darstellt.

Zu erkennen ist eine Abnahme der Teilchengröße mit steigender Stromdichte. Für die Einzelreflexe konnten dabei unterschiedliche Grenzstromdichten bestimmt werden. Während die am (200)-Reflex bestimmte Größe bereits bei 0,1 A/dm² einen konstanten Wert von ca. 30Å annimmt, wird für den (111)-Reflex ein konstanter Wert von ca. 70Å erst ab einer Stromdichte von 0,3 A/dm² erreicht

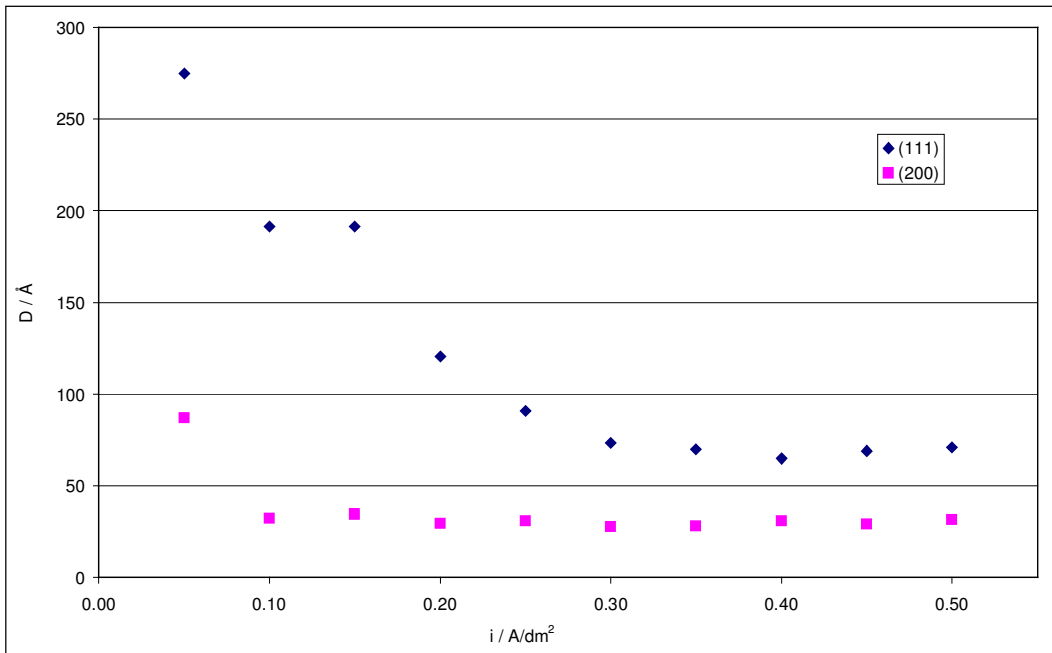


Abb. 4.1.7: Teilchengrößen in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte

Betrachtet man in diesem Zusammenhang die Texturausbildung (siehe Abb. 4.1.6) ist zu erkennen, daß die <111>-Komponente durch höhere Orientierungsdichten gegenüber der <100>-Komponente gekennzeichnet ist. Über den gesamten Stromdichtebereich werden Körner der <111>-Orientierung bevorzugt gebildet (im Vergleich mit Körnern der <100>-Ausrichtung). Das wiederum widerspiegelt sich in den für diese Körner bestimmten höheren Teilchengröße.

Versetzungsdichte

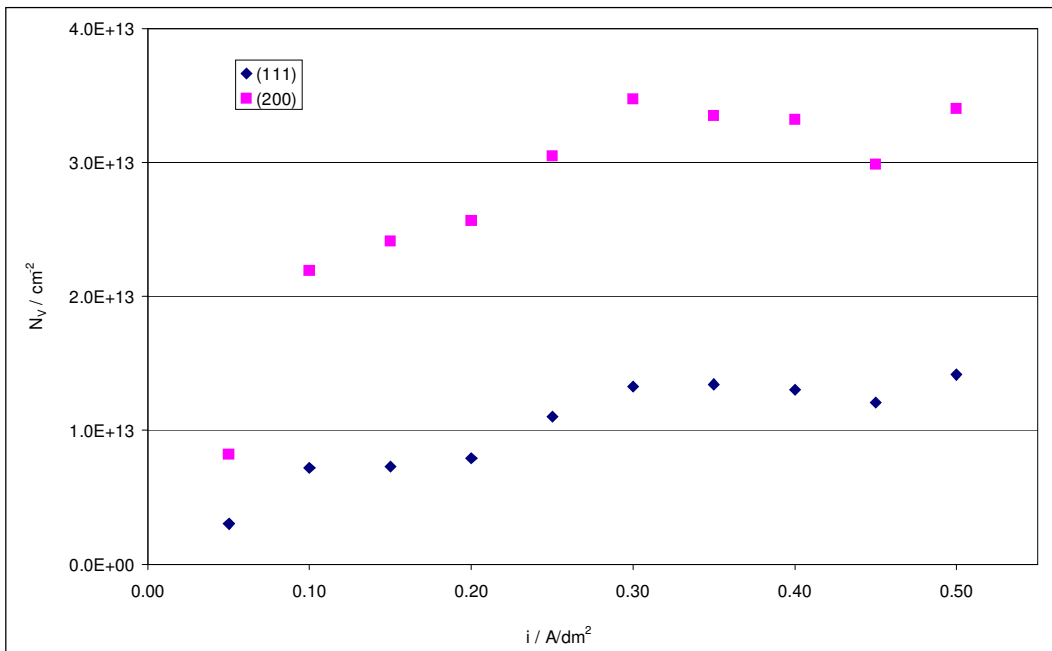


Abb. 4.1.8: Versetzungsdichten in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte (isotrop)

Abb. 4.1.8 zeigt die Abhängigkeit der mittleren totalen Versetzungsdichte von der Abscheidestromdichte. Deutlich zu erkennen ist hierbei ein Unterschied in den Absolut-

werten für die Einzelreflexe. Gemeinsam ist beiden Verläufen, daß ab einer Stromdichte von $0,3 \text{ A/dm}^2$ die Annäherung an einen konstanten Wert beobachtet werden konnte.

Die Unterschiede in den Absolutwerten der Versetzungsdichten sind im elastisch anisotropen Verhalten der untersuchten Proben begründet.

In Arbeiten von WILKENS [68] und KSCHIDOCK [69] wird gezeigt, daß die Vernachlässigung der elastischen Anisotropie zu einer Überbestimmung der Versetzungsdichten insbesondere beim (200)-Reflex führen kann.

Aus diesem Grund wurden die Versetzungsdichten unter Berücksichtigung der elastischen Anisotropie berechnet (Abb. 4.1.9). Verwendung fanden dabei die von KSCHIDOCK [69] für Kupfer bestimmten anisotropen Orientierungsfaktoren.

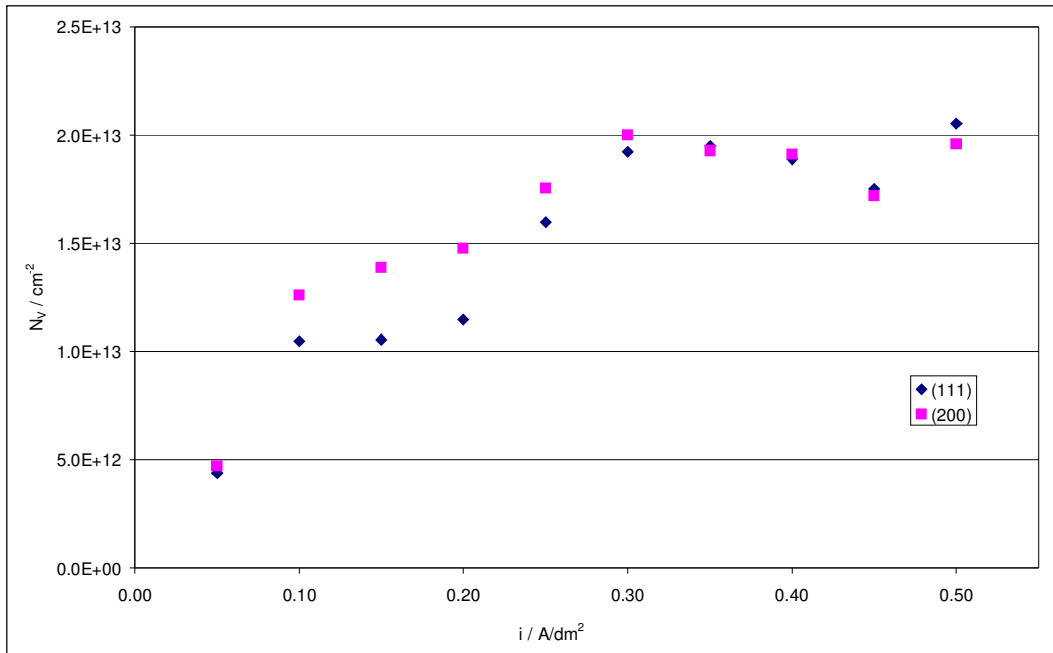


Abb. 4.1.9: Versetzungsdichten in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte (anisotrop)

Deutlich zu erkennen ist, daß die so korrigierten Versetzungsdichten für beide betrachteten Reflexe in derselben Größenordnung liegen. Die am (111)-Reflex bestimmten Versetzungsdichten sind bis zu einer Stromdichte von $0,3 \text{ A/dm}^2$ durch geringfügig kleinere Werte gekennzeichnet. Das kann wiederum mit der in 4.1.2.3 bestimmten höheren Orientierungsdichte der $\langle 111 \rangle$ -Fasertexturkomponente begründet werden. Das bevorzugte Wachstum der (111)-Körner widerspiegelt sich sowohl in einer höheren Teilchengröße als auch in einer geringeren Versetzungsdichte.

Eine weitere Betrachtungsweise beschäftigt sich mit dem Zusammenhang zwischen Versetzungsdichte und gelöstem Bleigehalt. Dabei soll die Frage untersucht werden, ob der Prozeß des Einbaus von Blei in das Kupfermatrixgitter einen Einfluß auf die entstehende Defektstruktur hat.

Aus diesem Grund sind in Abb. 4.1.10 die Versetzungsdichten in Abhängigkeit vom gelösten Bleigehalt dargestellt. Ein darin möglicherweise zu erkennender Trend der Abnahme der Versetzungsdichten beider Reflexe mit steigendem gelösten Bleigehalt muß als nicht gesichert betrachtet werden.

Eine Regressionsanalyse ergibt die im Diagramm dargestellten linearen Zusammenhänge, deren R^2 -Werte von 0,50 bzw. 0,63 dieselben als statistisch nicht bestimmt kennzeichnen.

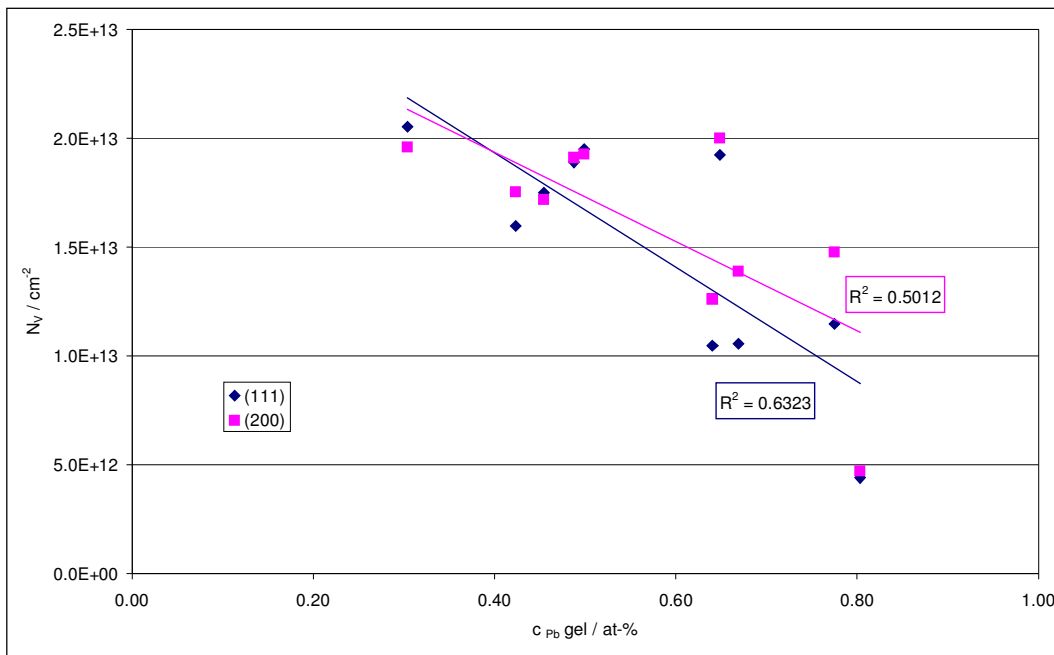


Abb. 4.1.10: Versetzungsdichten in Abhängigkeit vom gelösten Bleigehalt (anisotrop)

Ein Zusammenhang zwischen der Defektstruktur der Schichten und dem gelösten Bleigehalt kann aus diesem Grund nicht hergestellt werden. Die Menge des in das Kupfermatrixgitter eingebaute Blei hat keinen Einfluß auf den Störungszustand der Schichtstruktur.

Demgegenüber zeigt der deutliche Zusammenhang zwischen der Abscheidestromdichte und den Versetzungsdichten, daß die Prozesse der Elektrokristallisation für die Defektstruktur dominierend sind.

4.1.2.5 Mikrohärtete

Die an den Schichten bestimmte Mikrohärtete liegt im Bereich von 300 bis 330 kp/mm². Im Vergleich zu an schmelzmetallurgischen Legierungen bestimmten Härtewerten ist damit eine Steigerung um 500 bis 600 % zu verzeichnen (siehe Abs. 2.1).

Bei einer Betrachtung der Zusammenhänge zwischen den Härtewerten und den Abscheidebedingungen bzw. den unterschiedlichen Bleigehalten der Schichten ist keine Abhängigkeit zu erkennen. Die Mikrohärtete ist für die unterschiedlichen betrachteten Probenzustände konstant (siehe Abb. 4.1.11).

Betrachtet man in diesem Zusammenhang die bekannten Verfestigungsmechanismen können die folgenden Einzelaussagen getroffen werden.

- Mischkristallhärtung
Aufgrund der Bildung von Kupfer-Blei-Mischkristallen ist mit einem Einfluß der Mischkristallhärtung zu rechnen. Allerdings ist der Beitrag dieses Mechanismus aufgrund des geringen Gehaltes an gelöstem Blei gering. Bedingt durch den über den betrachteten Bereich relativ konstanten Gehalt ist außerdem keine Veränderung der Härte zu erwarten.
- Versetzungshärtung
Die für die Schichten bestimmten sehr hohen Versetzungsdichten haben einen Anteil an der beobachteten hohen Härte. Eine Abhängigkeit konnte ebenfalls nicht festgestellt werden.

- Teilchenhärtung
Die im Gefüge vorhandenen sehr kleinen Teilchen der bleireichen Phase werden ebenfalls einen Beitrag zur ermittelten Härte leisten.
- Korngrößeneffekt (Hall-Petch)
Die Schichten sind durch sehr kleine Korngrößen gekennzeichnet (siehe Abs. 4.1.2.1), die die Schichten dem Bereich der nanokristallinen Substanzen zuordnen. Es kann davon ausgegangen werden, daß der Einfluß der Korngröße der dominierende Effekt ist und somit maßgebende Ursache für die Gesamthärte der Schichten.

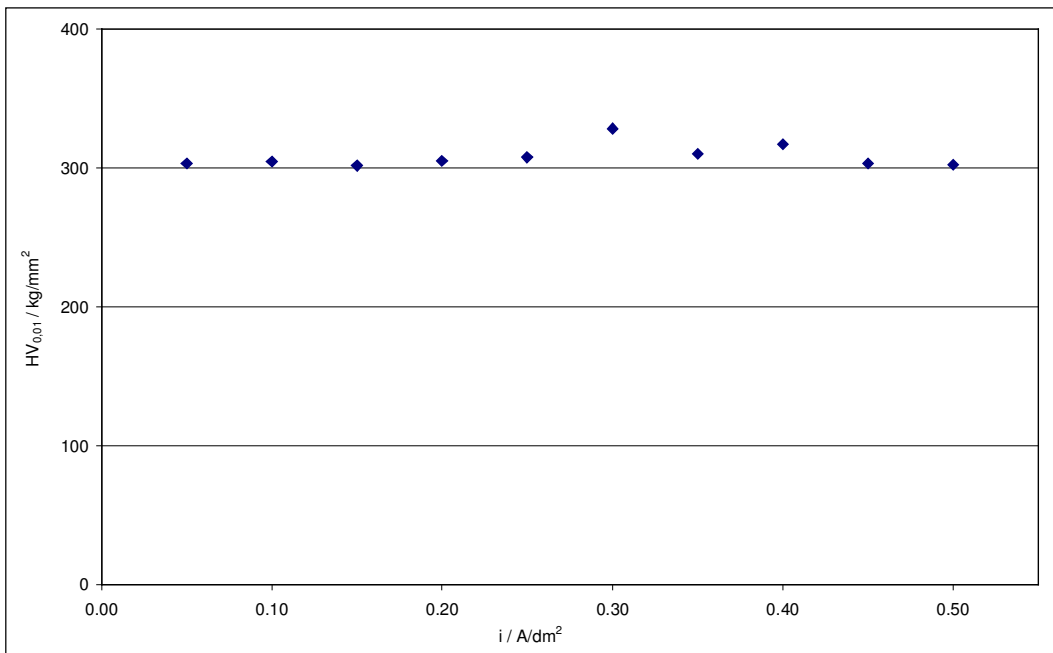


Abb. 4.1.11: Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte

Der Korngrößeneffekt ist in seiner Wirkung so stark, daß mögliche Abhängigkeiten der Härte von Veränderungen anderer Mechanismen überlagert werden und somit nicht im Härteverlauf zu verfolgen sind.

4.1.2.6 Zusammenfassung

Die bei der galvanischen Abscheidung erzeugten Schichten liegen als ein Gemenge, bestehend aus einer Kupfer-Blei-Mischkristallphase und einer bleireichen Phase, vor.

Die dabei ermittelten Bleigehalte sind abhängig vom Parameter der Abscheidestromdichte. Hierbei sind unterschiedliche Tendenzen zu erkennen:

- Der Gesamtbleigehalt nimmt mit steigender Stromdichte bis zum Erreichen eines konstanten Wertes zu.
- Der gelöste Bleigehalt zeigt eine stetige Abnahme.

Daraus resultierend ist das Phasengemenge durch einen wachsenden Anteil an bleireicher Phase gekennzeichnet.

Die Defektstruktur kennzeichnende Parameter zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte. Es ist eine Abnahme der Teilchengröße und gleichzeitig eine Zunahme der Versetzungsdichte mit steigender Stromdichte zu verzeichnen.

Demgegenüber sind die Komponenten der die Schichten charakterisierenden Fasertextur nicht von den Abscheidebedingungen abhängig.

Die Mikrohärtigkeit dagegen ist durch die komplexe Wechselwirkung von Einzelmechanismen gekennzeichnet, die wiederum verschiedene Tendenzen aufweisen. Überlagert werden diese Tendenzen durch den die Härteausbildung dominierenden Effekt der sehr geringen Korngrößen.

Die Schichten sind sämtlich durch (im Vergleich mit schmelzmetallurgischen Legierungen) sehr hohe Härtewerte gekennzeichnet, die keine Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte aufweisen.

4.1.3 Auslagerung bei Raumtemperatur

Das Verhalten der Schichten bei Auslagerung bei Raumtemperatur wurde durch zyklische Messungen über einen Zeitraum von zwei Jahren untersucht. Es wurden dabei Proben verwendet, die bei Stromdichten von 0,2 bis 0,4 A/dm² unter Mitabscheidung von 3,0 bis 4,0 at-% Blei hergestellt wurden.

Bei keinem dieser Zustände konnten signifikante Änderungen in der Phasenzusammensetzung, dem gelösten Bleigehalt, der Versetzungsstruktur und der Textur über den untersuchten Zeitraum festgestellt werden.

Die Schichten sind bei Raumtemperatur über den betrachteten langen Zeitraum stabil.

4.1.4 Glühverhalten

Als Ausgangszustände wurden jeweils Proben gewählt, die bei einer Stromdichte von $0,3 \text{ A/dm}^2$ abgeschieden wurden. Diese sind gekennzeichnet durch Gesamtbleigehalte von 3,0 at-% sowie einen gelösten Bleigehalt von 0,5 at-%. Hierbei richtete sich die Auswahl nach einer möglichst optimalen Kombination aus hohen Gesamtbleigehalten und einer gleichmäßig ausgebildeten dichten Schicht.

Versuche zum Anlaßverhalten der Schichten wurden bei 100°C und 170°C im Ölbad und bei 225°C im Ofen unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Es wurden Behandlungszeiten bis zu 60 min realisiert.

Bei 100°C konnten keine Veränderungen in der Gefüge- und Strukturcharakteristik der Schichten beobachtet werden. Bleigehalte, Versetzungsdichten, Texturkomponenten sowie die Mikrohärtigkeit blieben über den gesamten Behandlungszeitraum konstant.

Die Versuche bei 170°C und 225°C zeigten im Gegensatz dazu Veränderungen einzelner Parameter, die im folgenden detaillierter betrachtet werden sollen. Da zwischen den beiden Probenreihen keine signifikanten Unterschiede zu erkennen waren, werden hier stellvertretend die Ergebnisse der Versuche bei 225°C wiedergegeben.

4.1.4.1 Gefüge

Lichtmikroskopie

An lichtmikroskopische Aufnahmen, die von den Endzuständen der behandelten Proben gemacht wurden, konnten keine einzelnen Gefügebestandteile aufgelöst werden. Es ist davon auszugehen, daß nach der Behandlung immer noch Korngrößen vorliegen, die wesentlich kleiner als $1 \mu\text{m}$ sind und damit unterhalb des Auflösungsvermögens des Lichtmikroskops liegen. Gefügeinhomogenitäten sind über den gesamten Querschnitt der Proben nicht zu erkennen.

Elektronenmikroskopie

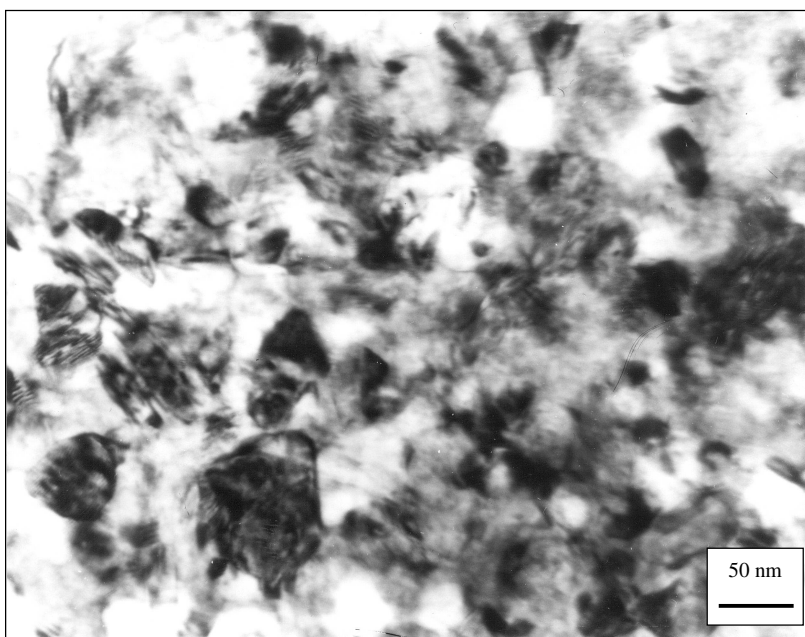


Abb. 4.1.12: TEM-Hellfeldaufnahme, Glühung bei 225°C / 60 min, $V=200.000$

Die aus diesem Grunde angesetzten Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop zeigen für die Schichten nach 60 min Glühbehandlung das in Abbildung 4.1.12 dargestellte Gefüge.

Im Vergleich zum Ausgangszustand kann ein Anstieg der Korngröße festgestellt werden. Die dabei bestimmte mittlere Korngröße von 70 nm charakterisiert das Gefüge ebenfalls als sehr feinkörnig. Die Proben sind nach einer Glühbehandlung von 60 min bei 225°C immer noch den nanokristallinen Stoffen zuzurechnen.

4.1.4.2 Bleigehalte / Phasenausbildung

Gelöster Bleigehalt

Bei den Anlaßbehandlungen wurde eine Abnahme der Gitterkonstante des Kupfer-Blei-Mischkristalls beobachtet. So wurden nach 60 min Behandlung bei 225°C Werte im Bereich der Gitterkonstante des reinen Kupfers ermittelt. Abbildung 4.1.13 zeigt die entsprechend berechneten Gehalte an gelöstem Blei in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer.

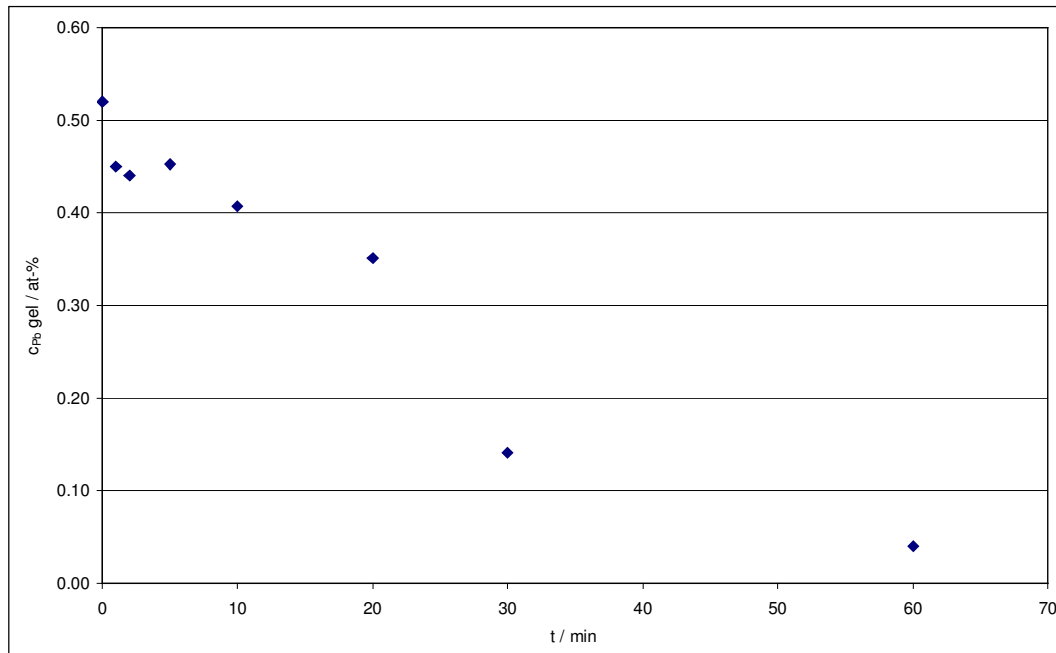


Abb. 4.1.13: Gelöster Bleigehalt in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 225°C

Es kann davon ausgegangen werden, daß zu diesem Zeitpunkt ein Phasengemenge aus reinem Blei und reinem Kupfer vorliegt.

Phasenausbildung

Die Beobachtungen bezüglich des gelösten Bleigehaltes lassen sich mit der röntgenografischen Phasenanalyse bestätigen (siehe Abb. 4.1.14).

Die Änderung der Lage der Mischkristallreflexe ist kennzeichnend für die Änderung der Gitterkonstante des Kupfer-Blei-Mischkristalls. Eine solche Änderung wiederum kann durch die Ausscheidung des Bleis aus dem Mischkristall begründet sein.

Desweiteren sind die Interferenzdiagramme durch die Verschärfung des (111)-Blei-reflexes (Zunahme der Maximalintensität und Verringerung der Linienverbreiterung)

sowie die Ausbildung höher indizierter Bleireflexe charakterisiert. Es können dabei zusätzlich die (200)-, (220)- und (311)-Reflexe registriert werden. Diese treten bereits nach 5 min Glühbehandlung auf und zeigen die ebenfalls am (111)-Peak zu beobachtende Peakverschärfung. Die Veränderungen in den Maximalintensitäten und der Linienbreite ist nach 30 min Glühbehandlung abgeschlossen.

Die Zunahme der Intensität ist Zeichen dafür, daß das Volumen der beugenden Phase zunimmt, was durch die Ausscheidung des Bleis wiederum zu erwarten ist. Die gleichzeitige Abnahme der Linienbreiten läßt die Schlußfolgerung zu, daß das ausgeschiedene Blei durch Koagulation größere Teilchen formt. Durch die damit begründete Abnahme der Störungen in den Bleiteilchen kommt es zu beobachteten Abnahme der Linienbreiten.

Eine Abschätzung der Teilchengröße aus den Linienverbreiterungen ergibt eine Größe der Bleiteilchen (nach Abschluß der Glühbehandlung) von 20 nm. Das stellt im Vergleich zur abgeschätzten Größe nach der Abscheidung (ca. 2 nm) eine deutliche Vergrößerung dar. Trotzdem ist eine eindeutige Trennung der Phasen in den TEM-Aufnahmen nicht möglich (siehe Abb. 4.1.12).

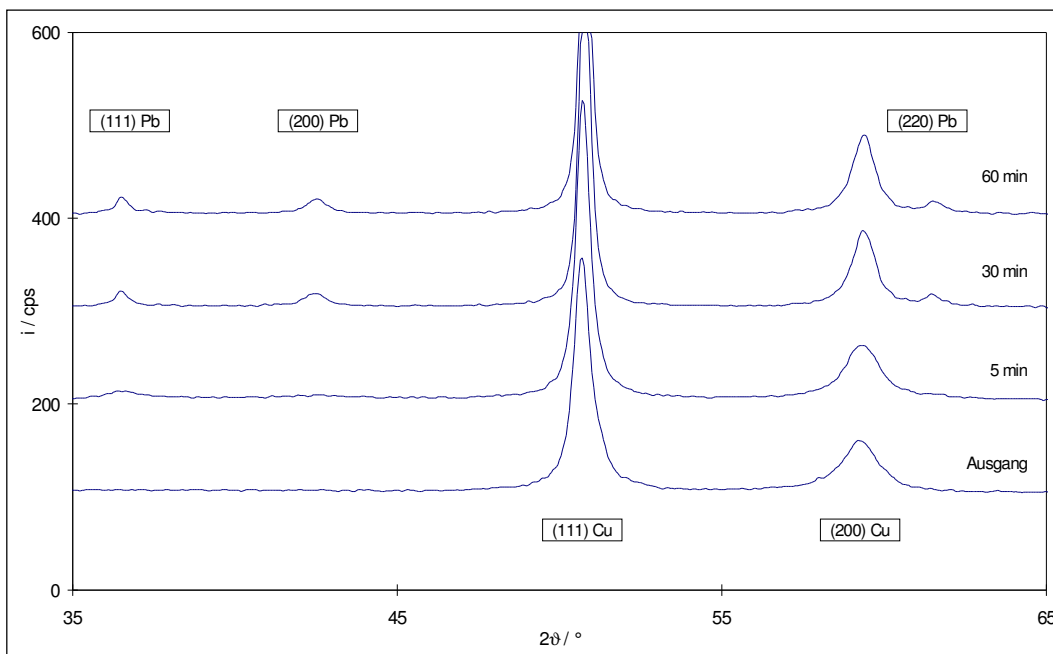


Abb. 4.1.14: Interferenzdiagramme in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 225°C

4.1.4.3 Texturentwicklung

Die am Ausgangszustand betrachteten Fasertexturkomponenten sind durch eine Abnahme der Orientierungsdichte d.h. der Schärfe gekennzeichnet (siehe Abb. 4.1.15). Die $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 100 \rangle$ -Komponente erreichen bereits nach 5 min Behandlung Werte der Orientierungsdichte von 1, was dem regellosen Zustand entspricht. Die Vorzugsorientierung $\langle 110 \rangle$ ist ebenfalls durch die Abnahme der Schärfe der Ausbildung gekennzeichnet. Hier wurden nach 5 min Behandlung Orientierungsdichten von 1,5 ermittelt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die bereits schwache Textur des Ausgangszustandes durch eine weitere Abnahme der Schärfe der Textur gekennzeichnet ist. Zusätzlich auftretende neue Komponenten konnten nicht festgestellt werden. Der Prozeß der Texturänderung ist nach 5 min Behandlung bei 225°C abgeschlossen.

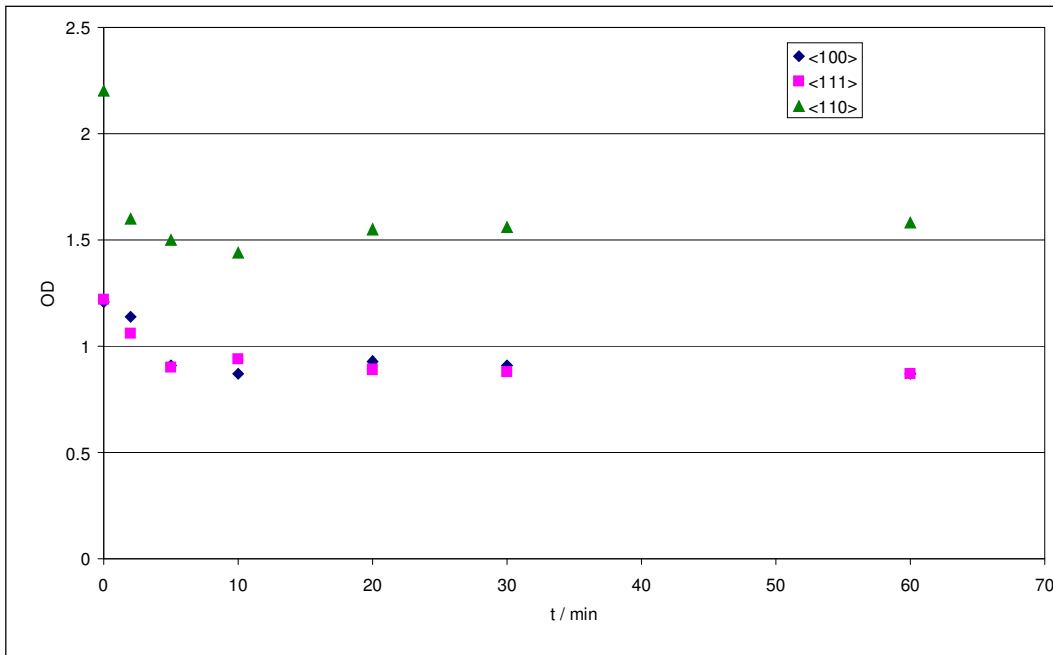


Abb. 4.1.15: Orientierungsdichten der FT-Komponenten in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 225°C

4.1.4.4 Defektstruktur

In Bezug auf die Defektstruktur ist eine Veränderung der an den (111)- und (200)-Reflexen ermittelten Parameter im Laufe der Glühbehandlung zu verzeichnen.

Teilchengröße

Die Teilchengrößen zeigen eine leichte Zunahme mit der Behandlungsdauer. Dabei werden nach 60 min Werte in der Größenordnung von 150 Å ((111)-Reflex) bzw. 70 Å ((200)-Reflex) erreicht (siehe Abb. 4.1.16).

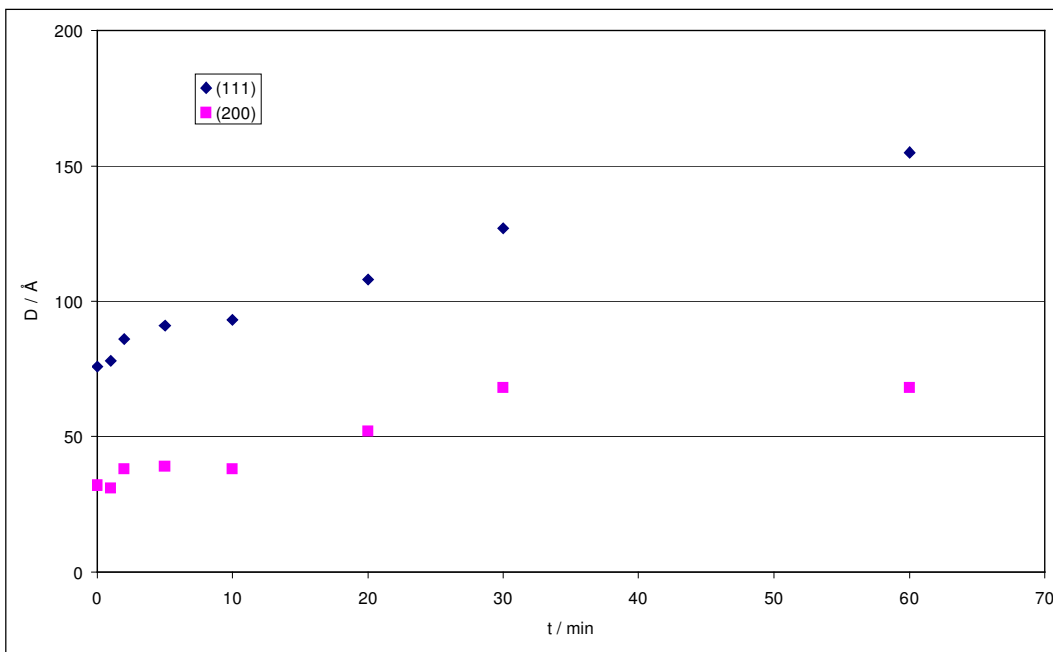


Abb. 4.1.16: Teilchengröße in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 225°C

Im Zusammenhang mit dem beobachteten Kornwachstum ist dabei folgendes festzustellen.

- Die Korngröße ist durch eine Erhöhung um ca. 40% gekennzeichnet.
- Die Teilchengröße der kohärent streuenden Bereiche steigt dagegen um 100% an.

Diesem Unterschied kann zugrunde liegen, daß es aufgrund der Bewegung von Korngrenzen (gekennzeichnet durch die beobachtete Kornvergrößerung) zu einer Zwillingsausheilung kommt, die sich wiederum in der prozentual größeren Zunahme der Größe kohärent streuender Teilchen niederschlägt.

Der sich in Abbildung 4.1.16 abzeichnende lineare Zusammenhang sollte dabei als nicht gesichert betrachtet werden. Es kann davon ausgegangen werden, daß bei Fortführung der Behandlung eine logarithmische Abhängigkeit zu beobachten ist.

Versetzungsdichte

Die an den Einzelreflexen bestimmten Versetzungsdichten zeigen eine deutlichere nicht-lineare Beziehung zur Behandlungsdauer (siehe Abb. 4.1.15). Die in bezug auf die elastische Anisotropie korrigierten Werte zeigen für beide Reflexe eine gleichmäßige Abnahme. Nach 30 min Glühbehandlung wird dabei ein Zustand erreicht, der durch keine weitere Veränderung charakterisiert ist.

Die Absolutwerte der Versetzungsdichten liegen dabei weiterhin sehr hoch.

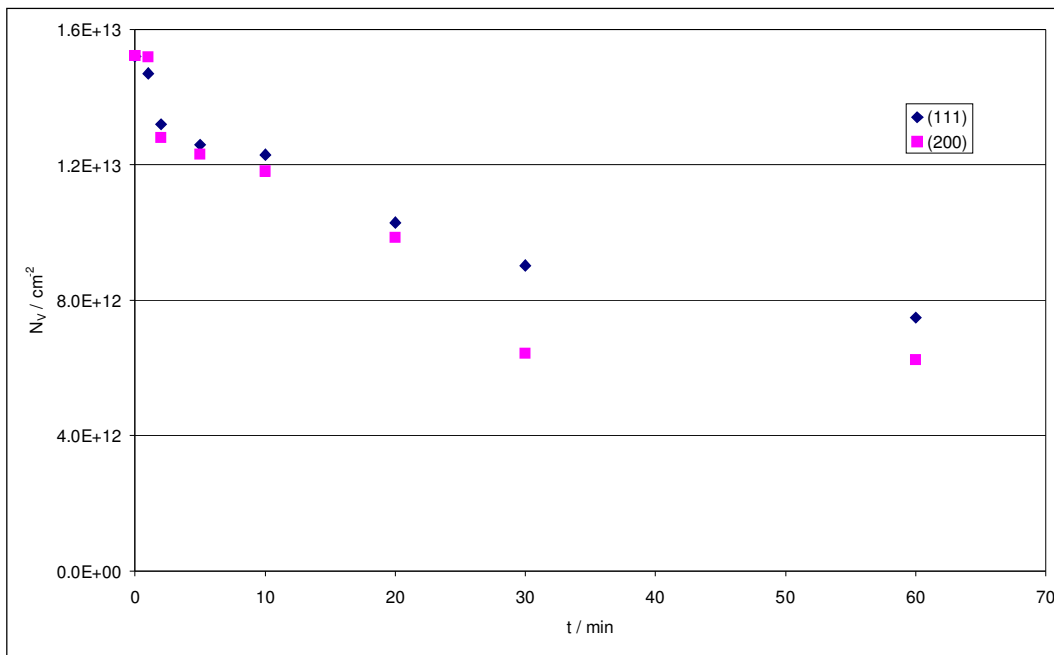


Abb. 4.1.17: Versetzungsdichten in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 225°C

Betrachtet man die Änderung der Versetzungsdichte in Abhängigkeit vom gelösten Bleigehalt (siehe Abb. 4.1.18), ist ein linearer Zusammenhang zu erkennen. Im Vergleich zu derselben Betrachtung im Zusammenhang mit der Abscheidestromdichte (siehe Abb. 4.1.10) sind die R²-Werte der entsprechenden linearen Regressionen durch Werte gekennzeichnet, die einer guten statistischen Sicherheit entsprechen. Die Abnahme der Versetzungsdichten kann somit in direkten Zusammenhang mit der Ausscheidung des Bleis gebracht werden.

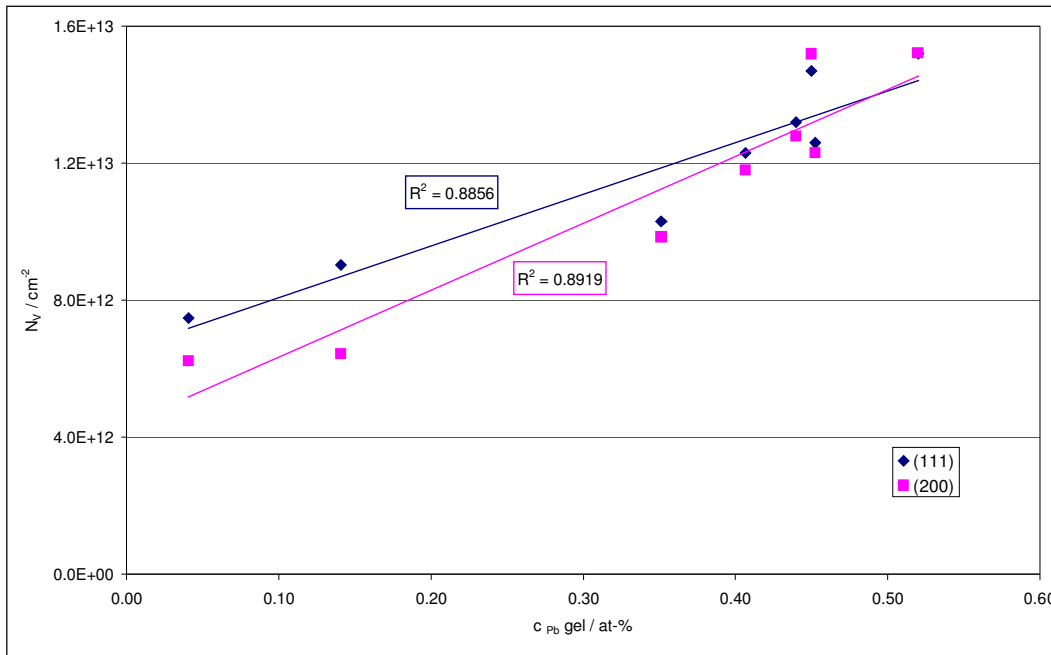


Abb. 4.1.18: Versetzungsdichten in Abhängigkeit vom gelösten Bleigehalt, Glühung bei 225°C

Gleichzeitig muß beachtet werden, daß die beobachtete Kornvergrößerung und die anhand der Entwicklung der Teilchengröße festgestellte Zwillingsausheilung ebenfalls einen Anteil an der Abnahme der Versetzungsdichten tragen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Kupfer-Blei-Schichten bei einer Glühbehandlung bei 225°C durch zwei Prozesse gekennzeichnet sind:

1. Ausscheidung des Bleis aus dem Kupfer-Blei-Mischkristall und Bildung größerer Bleiteilchen durch Koagulation.
2. Erholung des Matrixgitters, gekennzeichnet durch Kornvergrößerung, Versetzungsdichte- und Teilchengrößenabnahme und Zwillingsausheilung.

Aufgrund der nach Behandlungsende vorliegenden Absolutwerte der sehr kleinen Korngröße und der sehr hohen Versetzungsdichten sowie der geringfügigen Veränderung der Textur kann davon ausgegangen werden, daß bei dieser Behandlung noch keine Vorgänge der Rekristallisation zu beobachten sind.

4.1.4.5 Mikrohärt

Die Proben sind im Ausgangszustand durch eine Mikrohärt im Bereich von 350 kp/mm² gekennzeichnet.

Die Änderung der Mikrohärt über der Behandlungszeit zeigt ebenfalls einen exponentiellen Zusammenhang (siehe Abb. 4.1.19). Dabei ist die Abnahme der Mikrohärt relativ geringfügig, so daß die nach 30 min Behandlung eingestellten konstanten Werte von 330 kp/mm² immer noch um ein Vielfaches höher liegen als die Werte vergleichbarer schmelzmetallurgischer Legierungen.

Im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Phasen- und der Defektstrukturanalyse kann davon ausgegangen werden, daß es sich bei der Abnahme der Härte um eine Kombinationswirkung mehrerer Einzelmechanismen handelt.

Die Ausscheidung des Bleis aus dem Kupfer-Blei-Mischkristall wird aufgrund der damit einhergehenden Verringerung des Effektes der Mischkristallhärtung ebenso zu einer Abnahme beitragen wie die Verringerung der Versetzungshärtung aufgrund der Abnahme der Versetzungsdichte. Der Effekt der Teilchenverfestigung wird, bedingt durch die Abnahme der Anzahl an Bleiteilchen sowie durch die Zunahme deren Größe ebenfalls in einer Verringerung der Gesamthärte resultieren.

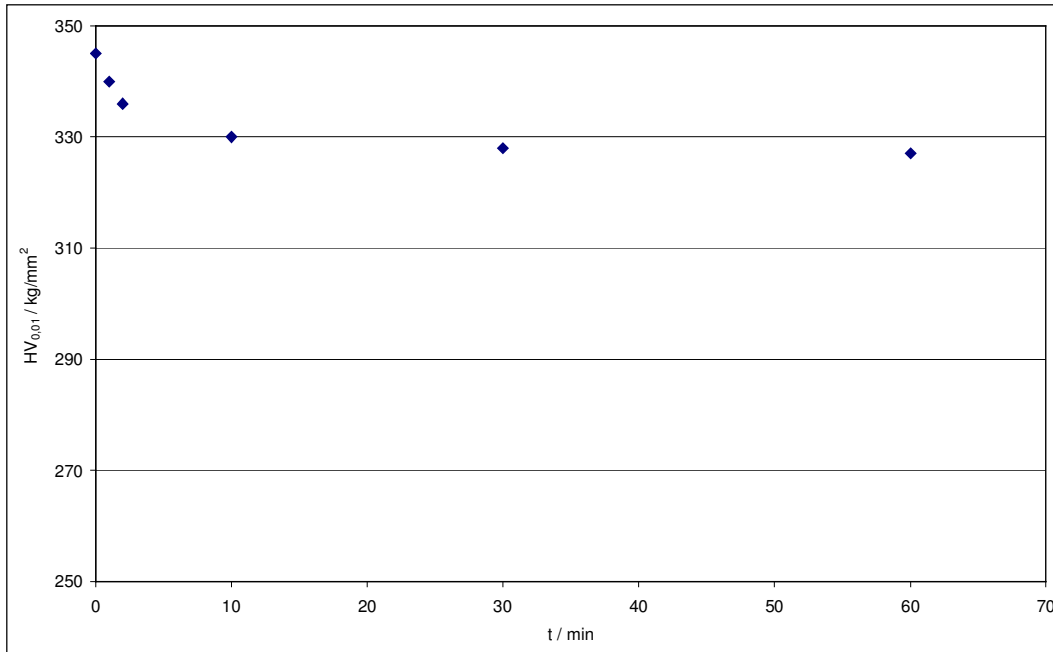


Abb. 4.1.19: Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 225°C

Die Wirkung der beschriebenen Effektes wird allerdings weiterhin überlagert durch den Einfluß der Korngröße. Diese ist mit ca. 70 nm immer noch sehr gering und damit ausschlaggebend für die zu beobachtenden sehr hohen Härtewerte nach 60 min Glühbehandlung. Die anfängliche Abnahme der Härte ist auf die Vergrößerung der Körner im Vergleich zum Ausgangszustand zurückzuführen. Ein Zusammenhang zwischen der Korngröße und dem Verlauf der Härte kann aufgrund fehlender Daten zur Korngröße nicht quantifiziert werden.

4.1.4.6 Zusammenfassung

Die Glühbehandlung bei 225°C resultiert in der vollständigen Ausscheidung des gelösten Bleis. Nach 60 min Behandlung kann davon ausgegangen werden, daß ein Phasengemenge bestehend aus reinem Kupfer und einer bleireichen bzw. reinen Bleiphase vorliegt.

Gleichzeitig sind aufgrund von Erholungsvorgängen und den Ausscheidungsprozessen Veränderungen in der Defektstruktur zu beobachten. Diese ist gekennzeichnet durch eine geringfügige Zunahme der Teilchengröße bei gleichzeitiger Abnahme der Versetzungsdichte. Die Größenordnung der Veränderungen sowie die beobachtete geringfügige Änderung der Textur der Schichten lassen die Schlußfolgerung zu, daß unter den gegebenen Glühbedingungen noch keine Rekristallisation initialisiert wurde.

Die Mikrohärtigkeit der Schichten ist durch eine leichte Abnahme gekennzeichnet, wobei die nach Beendigung der Behandlung registrierten Werte mit 330 kp/mm² immer noch sehr hoch sind. Die geringe Korngröße kann weiterhin als der die Härte dominierende Parameter betrachtet werden.

4.1.5 Innere Oxydation

Für die Versuche zur Inneren Oxydation wurden Proben verwendet, die bei $0,2 \text{ A/dm}^2$ unter Mitabscheidung von $3,0 \text{ at-}\%$ und Einbau von $0,7 \text{ at-}\%$ Blei hergestellt wurden. Die Schichten waren durch eine Härte von 345 kp/mm^2 gekennzeichnet.

Die Versuche wurden unter Luftatmosphäre in einem Umluftofen bei 200°C durchgeführt. Die vorhandene Atmosphäre sollte für eine eventuell ablaufende Oxydation der Schichtbestandteile genutzt werden. Die Gesamtbehandlungsdauer betrug 3000 min .

4.1.5.1 Gefüge

Lichtmikroskopie

Nach der beschriebenen Behandlung ist es mit lichtmikroskopischen Untersuchungen an Querschliffen der Schichten nicht möglich, einzelne Gefügebestandteile aufzulösen. Gleichzeitig sind keine Inhomogenitäten des Gefüges zu erkennen. Es kann davon ausgegangen werden, daß die vorliegenden Korn- und Teilchengrößen kleiner als $1 \mu\text{m}$ sind.

Transmissionselektronenmikroskopie

Die sich aus den Ergebnissen der Untersuchungen mittels Lichtmikroskop ergebenden Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop zeigen eine Kornvergrößerung auf mittlere Werte von 80 nm (siehe Abb. 4.1.20). Das Gefüge ist somit auch nach einer Wärmebehandlung von 3000 min bei 200°C noch sehr feinkörnig.

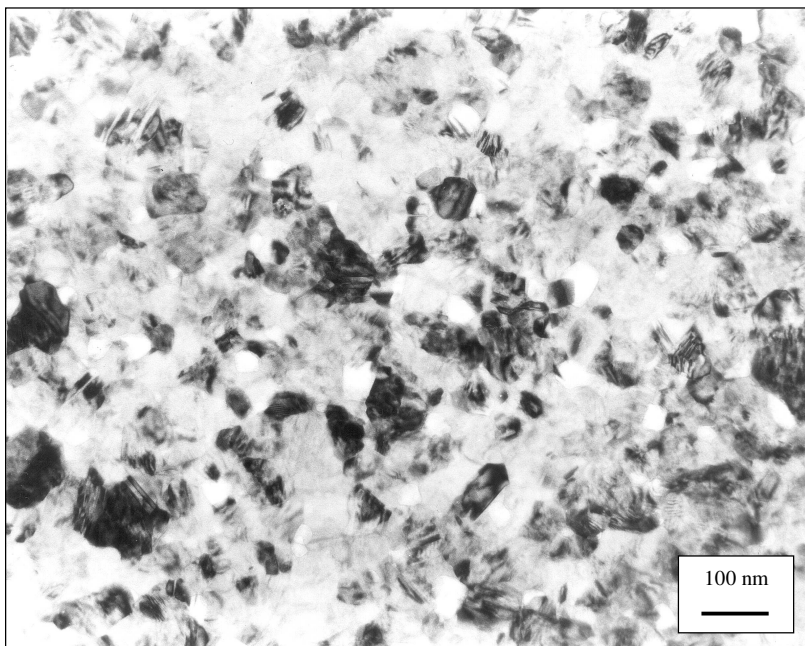


Abb. 4.1.20: TEM-Hellfeldaufnahme, Glühung bei 200°C / 3000 min / Luft, $V=89.000$

4.1.5.2 Bleigehalte / Phasenausbildung

Gelöster Bleigehalt

Die Schichten sind bei der beschriebenen Behandlung durch eine Abnahme der Gitterkonstante des Kupfer-Blei-Mischkristalls gekennzeichnet. Nach 3000 min Glühung unter

Luftatmosphäre liegt die Gitterkonstante im Bereich des Wertes des reinen Kupfers. In Abbildung 4.1.21 sind die sich daraus ergebenden Gehalte an gelöstem Blei dargestellt. Es kann wie bei den Anlaßversuchen davon ausgegangen werden, daß das Blei aus dem Mischkristall ausgeschieden wird und nach der Behandlung als bleireiche Phase oder reines Blei bzw. Bleioxid vorliegt.

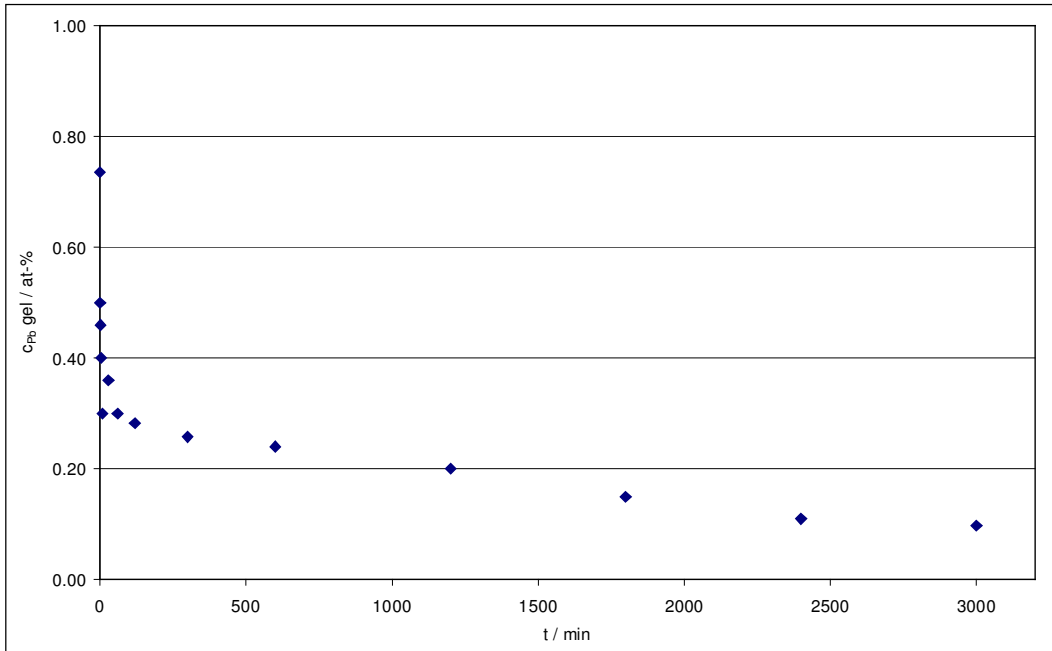


Abb. 4.1.21: Gelöster Bleigehalt in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 200°C / Luft

Röntgenografische Phasenanalyse

Die röntgenografische Phasenanalyse ergibt eine Veränderung der Phasenzusammensetzung der Schichten in Abhängigkeit von der Behandlungszeit (siehe Abb. 4.1.22)

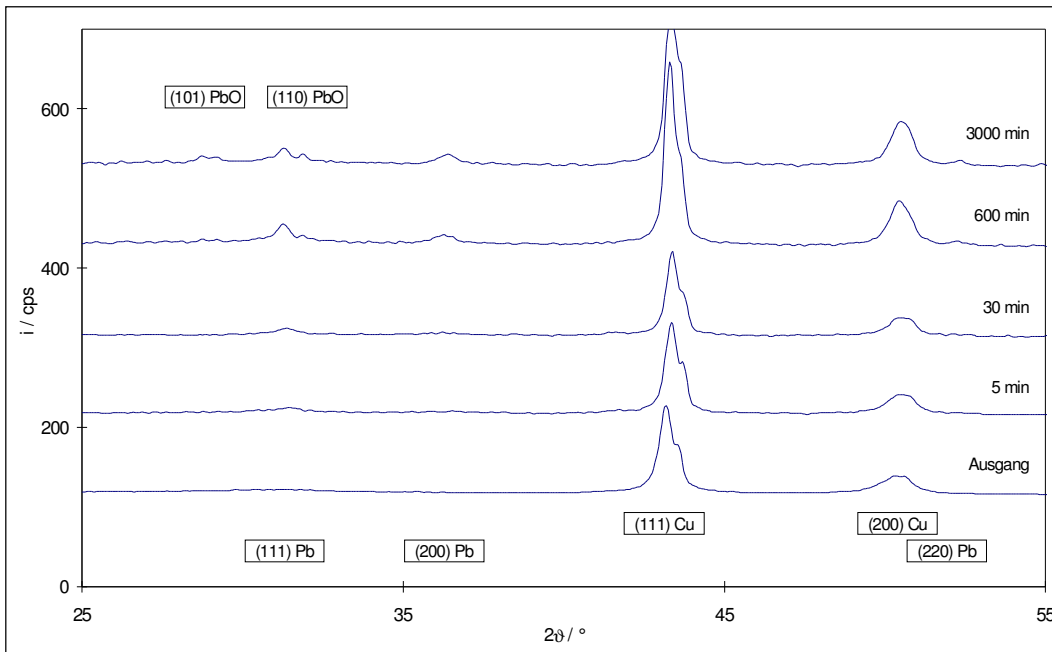


Abb. 4.1.22: Röntgeninterferenzdiagramme in Abhängigkeit von der Behandlungszeit, Glühung bei 200°C/Luft (Ausschnitt)

Dabei sind drei Entwicklungstendenzen zu erkennen:

1. Die Reflexe des Kupfer-Blei-Mischkristalls sind aufgrund der bereits beschriebenen Ausscheidung des gelösten Bleis durch eine Verschiebung der Lage gekennzeichnet.
2. Nach 5 min ist eine beginnende Verschärfung des (111)-Reflexes des Bleis, gekennzeichnet durch eine Erhöhung der Maximalintensität und eine Verringerung der Linienverbreiterung, zu verzeichnen. Nach 30 min treten neben dem (111)-Reflex weitere Bleireflexe höherer Indizierung auf, die im weiteren Verlauf der Behandlung ebenfalls durch eine Verschärfung gekennzeichnet sind. Nach 300 min Behandlung sind keine weiteren Änderungen mehr zu verzeichnen. Die Verschärfung der Bleireflexe ist ein deutlicher Hinweis einerseits auf die Ausscheidung des Bleis (Erhöhung des Volumenanteils und damit Erhöhung der Integralintensität der Reflexe) sowie auf die Bildung größerer Bleiteilchen durch Koagulation (Verringerung der Linienverbreiterung durch Abbau von Störungen im Bleigitter).
3. Zeitgleich kommt es zur Ausbildung von Reflexen des tetragonalen Bleioxids. Diese Bleioxidreflexe sind ebenfalls durch eine Zunahme der Maximalintensität ausgezeichnet, die nach 1800 min beendet ist.

Bei längeranhaltenden Behandlungen (bis 3000 min) sind die Schichten durch keine weiteren Veränderungen in der Phasenzusammensetzung charakterisiert. Es liegt am Ende der Versuche zur Inneren Oxydation ein Phasengemenge vor, das aus reinem Kupfer, reinem Blei und Bleioxid besteht.

Transmissionselektronenmikroskop

Bedingt durch die auch nach 3000 min Behandlung noch extreme Feinkörnigkeit des Gefüges war eine Auflösung verschiedener Phasen in den TEM-Aufnahmen nicht möglich (siehe Abb. 4.1.20).

4.1.5.3. Texturentwicklung

Die für die Versuche zur inneren Oxydation verwendeten Proben waren durch eine für die Methoden der Röntgendiffraktometrie zu geringe Schichtdicke gekennzeichnet.

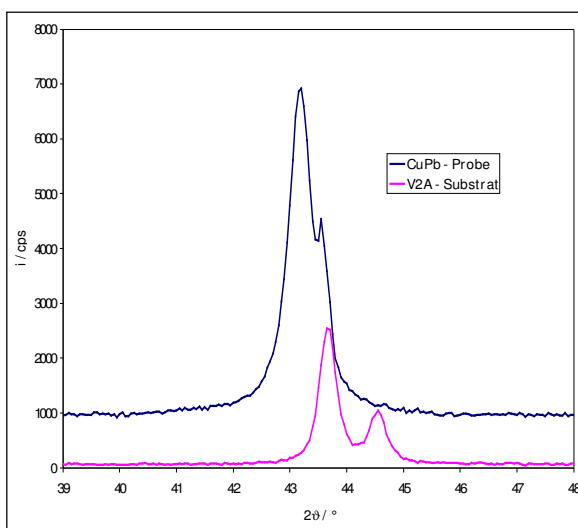


Abb. 4.1.23: Interferenzdiagramme CuPb-Probe und V2A-Substrat (Ausschnitt)

Aus diesem Grund kommt es bei der Betrachtung des (111)-Reflexes des Kupfer-Blei-Mischkristalls zu einer Überlagerung desselben mit einem Reflex des verwendeten V2A-Substratmaterials (siehe Abb. 4.1.23).

Die somit am (111)-Reflex ermittelten Polfiguren und Profile sind deshalb fehlerhaft und können unkorrigiert nicht zur Auswertung genutzt werden.

In diesem Zusammenhang muß auf die Untersuchungen der Glühbehandlung unter Schutzgasatmosphäre hingewiesen werden. Diese wurden sowohl bei 170°C als auch bei 225°C durchgeführt. Aufgrund der für beide Temperaturen übereinstimmenden Ergebnisse wurde in der vorliegenden Arbeit nur auf die Untersuchungen bei 225°C im Detail eingegangen.

Die Versuche zur Inneren Oxydation dagegen wurden bei einer Temperatur von 200°C durchgeführt und liegen somit im Temperaturintervall der Versuche unter Schutzgasatmosphäre. Die ebenfalls in Betracht gezogenen Ergebnisse der Profilanalyse an den ungestörten (200)-Reflexen (siehe Abs. 4.1.5.4) zeigen zusätzlich eine sehr gute Übereinstimmung mit der Ergebnissen der Behandlung bei 225°C.

Darauf basierend kann davon ausgegangen werden, daß die Struktur der Schichten nicht durch das Vorhandensein von Sauerstoff beeinflusst wird. Die Unterschiede in der Phasenausbildung sind von der beschriebenen Peaküberlagerung nicht betroffen und stellen den entscheidenden Unterschied der Glühbehandlungen dar.

Aus diesen Gründen wurde auf eine Wiederholung oder die sehr aufwendige Trennung der gemessenen Summenpolfiguren bzw. Summenprofile verzichtet.

Für die Textur der Schichten kann davon ausgegangen werden, daß diese ein zu den unter 4.1.4.3 beschriebenen Ergebnissen vergleichbares Verhalten zeigt.

4.1.5.4 Defektstruktur

Aus den genannten Gründen werden im folgenden nur die Ergebnisse dargestellt, die an den ungestörten (200)-Reflexen der Proben erhalten wurden.

Teilchengröße

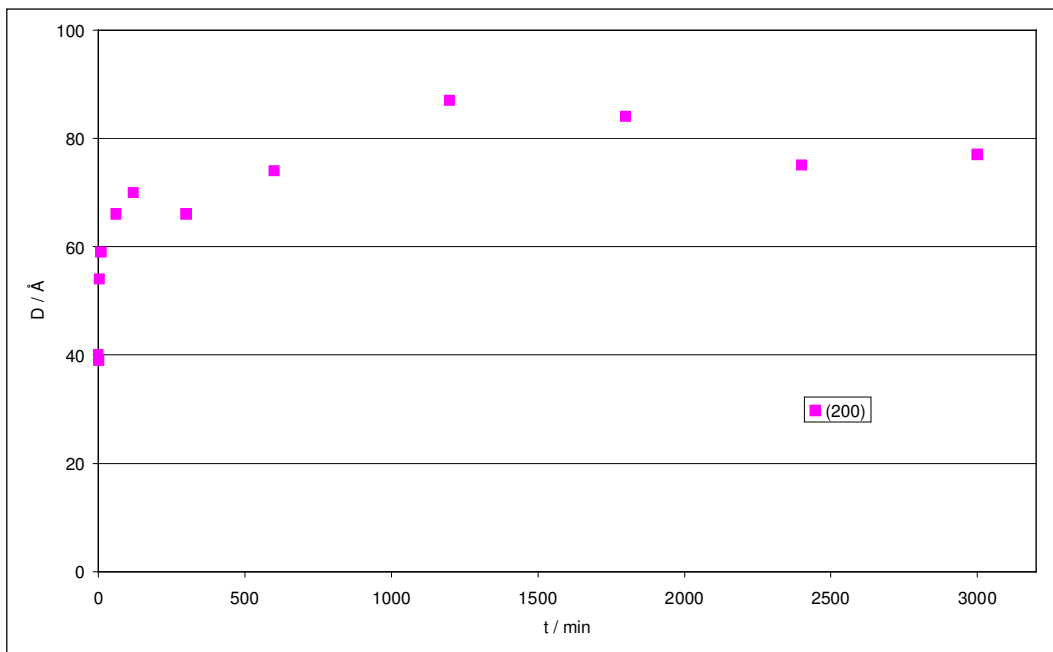


Abb. 4.1.24: Teilchengröße in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 200°C / Luft

Die Teilchengröße zeigt eine Zunahme mit steigender Behandlungsdauer (siehe Abb. 4.1.24). Der nach ca. 500 min eingestellte konstante Wert liegt bei 80 Å und damit in einer Größenordnung mit den Ergebnissen der Glühbehandlung bei 225°C (siehe Abb. 4.1.16). Deutlich zu erkennen ist, daß bei längerandauernder Behandlung die Abweichung vom bereits in 4.1.4.4 in Zweifel gestellten linearen Zusammenhang auftritt.

Versetzungsdichte

Die Abhängigkeit der Versetzungsdichte von der Behandlungsdauer konnte ebenfalls bestätigt werden.

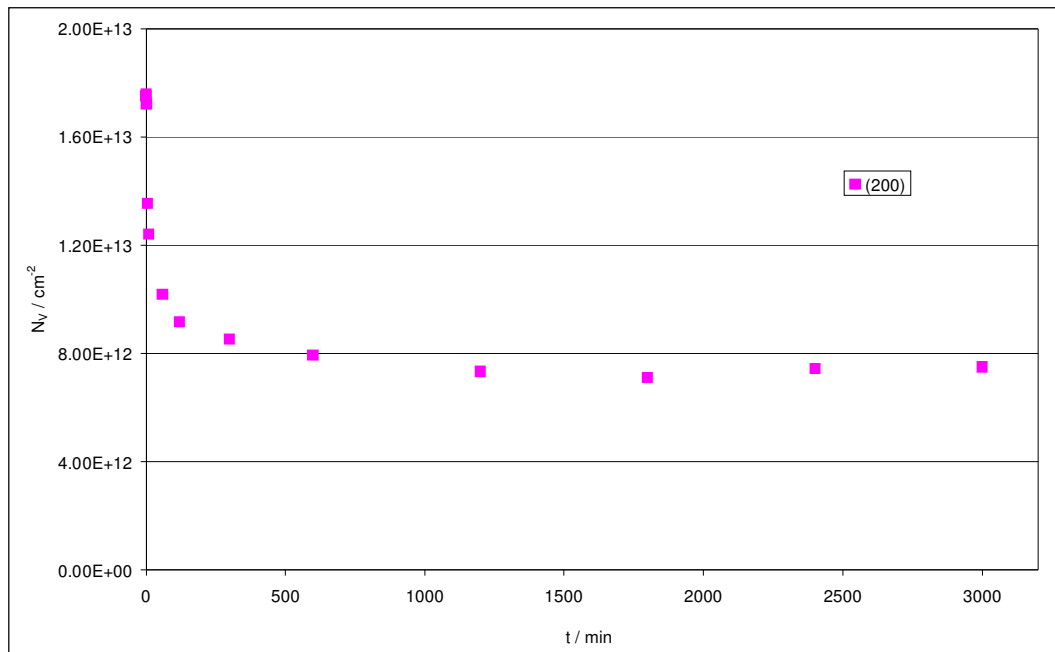


Abb. 4.1.25: Versetzungsdichte in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 200°C / Luft

Diese ist durch eine Abnahme mit steigender Behandlungsdauer und das Erreichen eines konstanten Wertes nach ca. 500 min gekennzeichnet (siehe Abb. 4.1.25). Der nach Abschluß der Behandlung erreichte Wert von $7,0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Glühbehandlung bei 225°C.

Betrachtet man die Versetzungsdichte in bezug auf den gelösten Bleigehalt, ist hier ebenfalls ein linearer Zusammenhang zu erkennen (siehe Abb. 4.1.26, im Vergleich zu Abb. 4.1.18).

Es kann davon ausgegangen werden, daß die Behandlung unter Sauerstoffatmosphäre keine Veränderung im Erholungsverhalten der Schichten bewirkt. Die Schichten sind ebenfalls dadurch gekennzeichnet, daß aufgrund der Ausscheidung des Bleis eine Verringerung der Versetzungsdichte und bewirkt durch die Erholungsvorgänge Veränderungen der Teilchengröße und der Versetzungsdichte auftreten.

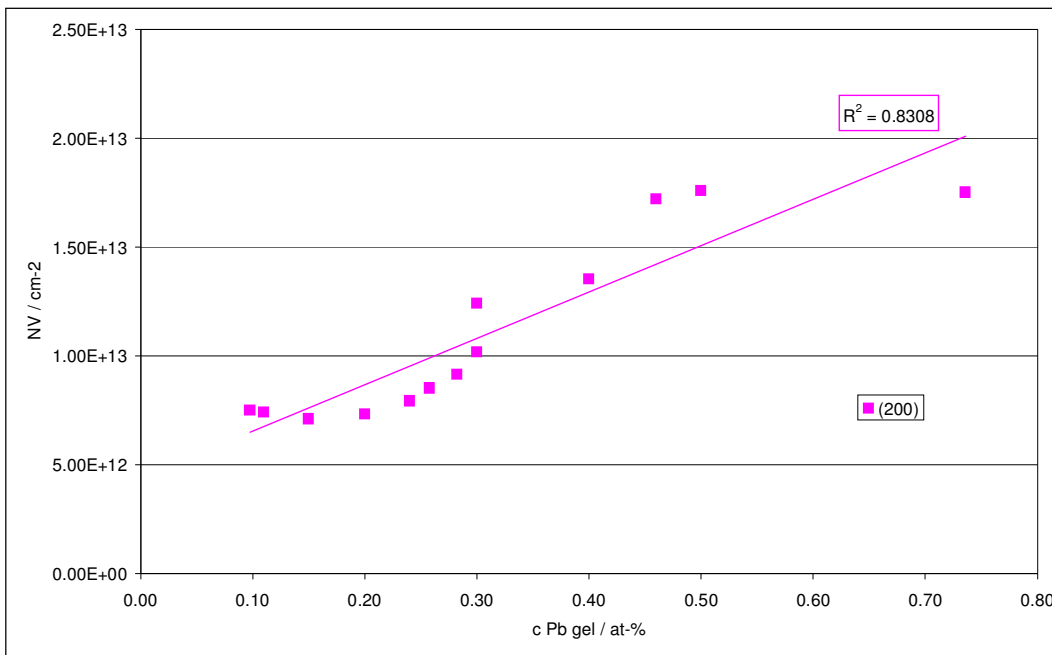


Abb. 4.1.26: Versetzungsdichte in Abhängigkeit vom gelösten Bleigehalt, Glühung bei 200°C / Luft

4.1.5.5 Mikrohärt

Der Ausgangszustand der Proben war durch eine Härte von 350 kp/mm² gekennzeichnet. Nach einem anfänglichen Abfall auf ca. 340 kp/mm² ist nach 5 min Behandlung eine Umkehr des Prozesses zu beobachten (siehe Abb. 4.1.27, Ausschnitt). Die anschließende Zunahme ist nach ca. 120 min abgeschlossen und durch eine Endhärte der Schichten im Bereich von 380 kp/mm² ausgezeichnet (siehe Abb. 4.1.27).

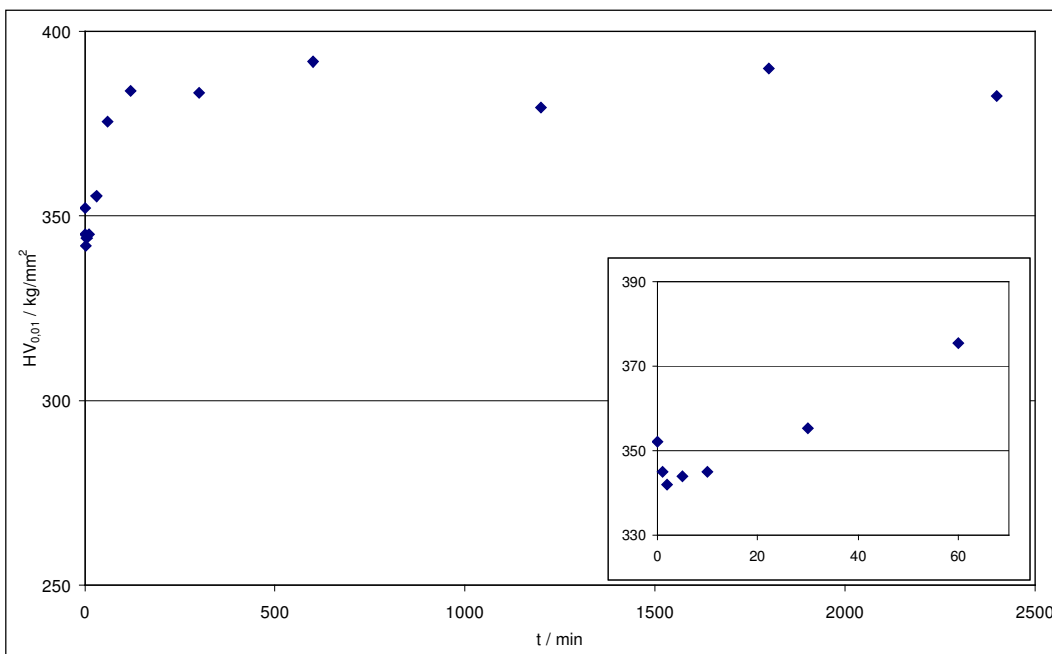


Abb. 4.1.27: Mikrohärt in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 200°C / Luft

Diese Entwicklung steht im Gegensatz zur Härteveränderung, beobachtet bei der Glühung unter Schutzgasatmosphäre.

Zur Erklärung des vorliegenden Härteverlaufes muß auf zwei grundsätzliche Prozesse eingegangen werden.

1. Die Entwicklungstendenzen der Korngröße, der Ausscheidung des Bleis, der Teilchengröße der Bleiausscheidungen sowie der Versetzungsdichte sind vergleichbar den Tendenzen, die bei der Glühbehandlungen unter Schutzgasatmosphäre beobachtet wurden. Dem folgend ist am Anfang der Behandlung eine Abnahme der Härte zu erkennen (siehe im Vergleich Abs. 4.1.4.5).
2. Dem entgegen wirkt die Bildung von Bleioxid, die offensichtlich nach 5 min beginnt. Durch Oxydation des aus dem Kornvolumen ausgeschiedenen Bleis sowie des in den Korngrenzen bereits ausgeschieden vorliegenden Bleis werden kleine gleichmäßig verteilte Bleioxidteilchen gebildet, die im Sinne einer Dispersionshärtung zum Anwachsen der Gesamthärte der Schichten führen. Der Anteil der dadurch hervorgerufenen Härtesteigerung läßt sich aus dem Vergleich mit den Ergebnissen der Glühbehandlung unter Schutzgas abschätzen. Er liegt bei 50 kp/mm².

4.1.5.6 Zusammenfassung

Die Glühbehandlung unter Luftatmosphäre zur Realisierung einer inneren Oxydation einzelner Schichtbestandteile ist im wesentlichen durch Veränderungen in den Gefüge- und Strukturparametern gekennzeichnet, wie sie bereits bei der Glühbehandlung unter Schutzgasatmosphäre zu beobachten sind.

Es findet eine vollständige Ausscheidung des Bleis aus dem Kupfer-Blei-Mischkristall statt.

Der grundlegende Unterschied zu Behandlung unter Schutzgas besteht in der Bildung von tetragonalem Bleioxid. Am Ende der Versuche liegt ein Phasengemenge aus reinem Kupfer, reinem Blei und Bleioxid vor.

Die Defektstruktur ist durch die Kennzeichen einer Erholung, wie Versetzungsdichterniedrigung und Teilchenvergrößerung charakterisiert.

Die Unterschiede in der Phasenentwicklung zwischen der Behandlung unter Schutzgas und unter Sauerstoffatmosphäre bewirken eine deutliche Veränderung in der Härteentwicklung.

Nach einer anfänglichen Abnahme der Härte (in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Schutzgasbehandlung) kommt es aufgrund der Bildung kleiner gleichmäßig verteilter Bleioxidteilchen im Kornvolumen der Kupferphase zu einem zusätzlichen Prozeß der Teilchenhärtung. Dieser ist in seiner Wirkung so groß, daß letztendlich eine Steigerung der Härte um ca. 15% des Ausgangswertes beobachtet werden kann.

4.2 Legierungssystem Silber-Blei

4.2.1 Reproduzierbarkeit

Die Versuche zur Reproduzierbarkeit der Legierungsabscheidung führten für die unter Punkt 2.5 ausgewählten Elektrolyten zu den folgenden Ergebnisse:

4.2.1.1 Elektrolyt I

Zyanid-Tartrat-Elektrolyt nach RAUB [33]

40,0 g/l Silbercyanid (AgCN)
 44,0 g/l Kaliumcyanid (KCN)
 2,0 g/l basisches Bleiazetat ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{Pb}(\text{OH})_2$)
 86,0 g/l Kaliumtartrat ($\text{C}_4\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_6 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$)
 60,0 g/l Kaliumhydroxid (KOH)

Abscheidung bei Raumtemperatur

Ohne Badbewegung können bis zu einer Grenzstromdichte von $1,4 \text{ A/dm}^2$ Schichten erzeugt werden, die eine gute Qualität ausweisen. Diese sind durch eine glatte, gleichmäßig ausgebildete Oberfläche gekennzeichnet. Porosität wurde nicht beobachtet.

In Abhängigkeit vom untersuchten Substratmaterial sind unterschiedliche Haftfestigkeiten zu beobachten. Während bei Kupfer eine gut haftende Verbindung zwischen Schicht und Substrat registriert werden kann, werden die Schichten auf V2A-Stahl nur durch ein Umwachsen der Probenkanten gehalten.

Eine Veränderung der Schichteigenschaften in Abhängigkeit vom Elektrolytalter kann nur im Zusammenhang mit dem Gesamtbleigehalt beobachtet werden. Erst bei größerer Abscheideleistung des einzelnen Bades und einer damit einhergehenden stärkeren Verarmung an Bleiionen kommt es zu einer geringen Abnahme im Gesamtbleigehalt der Schichten (bei vergleichbarer Abscheidestromdichte).

Die Bewegung des Bades durch Rühren sowie die Erhöhung der Bleiionenkonzentration im Elektrolyten resultiert in einer Abnahme der Grenzstromdichte auf Werte von $1,2 \text{ A/dm}^2$ bzw. $1,0 \text{ A/dm}^2$. Die unterhalb dieser Stromdichten abgeschiedenen Schichten sind ebenfalls durch eine gleichmäßige Ausbildung ausgezeichnet.

Bei Abscheidestromdichten oberhalb der beschriebenen Grenzstromdichten kommt es zu Anbrennungen. Die so erzeugten Schichten zeigen eine ungleichmäßige Ausbildung, sehr geringe Haftfestigkeit und hohe Porosität.

Abscheidung bei höherer Temperatur

Mit Erhöhung der Temperatur auf 50°C ist eine Zunahme der Maximalstromdichte auf Werte von bis zu $5,0 \text{ A/dm}^2$ zu verzeichnen. Die so erzeugten Schichten sind ungleichmäßig ausgebildete, sehr porös und zeigen einen pulvrigen, schlecht haftenden Aufbau. Zeitgleich ist ein Absinken des erreichbaren Gesamtbleigehaltes auf 50% der Werte der Abscheidung bei Raumtemperatur zu beobachten.

4.2.1.2 Elektrolyt II

Zyanid-Elektrolyt nach MATHERS / JOHNSON [35]

- Mischung aus: A 46,3 g/l Kaliumcyanid (KCN)
 26,3 g/l Silbercyanid (AgCN)
 37,5 g/l Kaliumcarbonat (K₂CO₃)
- B 25,0 g/l Bleinitrat (Pb(NO₃)₂)
 10,0 g/l Kaliumcyanid (KCN)
 250,0 g/l Kaliumhydroxid (KOH)

Die Versuche zur Schichtabscheidung wurden für Elektrolyt II unter Variation der folgenden Parameter durchgeführt. Dabei orientieren sich die grundlegenden Größenordnungen an den in der Literatur aufgeführten Werten.

- Mischungsverhältnis A:B: 1:1 / 1:3
- Abscheidetemperatur: 30°C / 50°C
- Abscheidestromdichte: 0,3 - 2,2 A/dm²
(in Abhängigkeit von der Temperatur)
- Elektrolytbewegung: unbewegt / gerührt
- Substratmaterial: V2A-Stahl / Kupfer

Bei allen untersuchten Varianten konnten nur sehr raue bis schwammige Schichten erzeugt werden, die durch hohe Porosität, einen z.T. pulverigen Aufbau und sehr schlechte Haftfestigkeit auf dem Substrat gekennzeichnet sind.

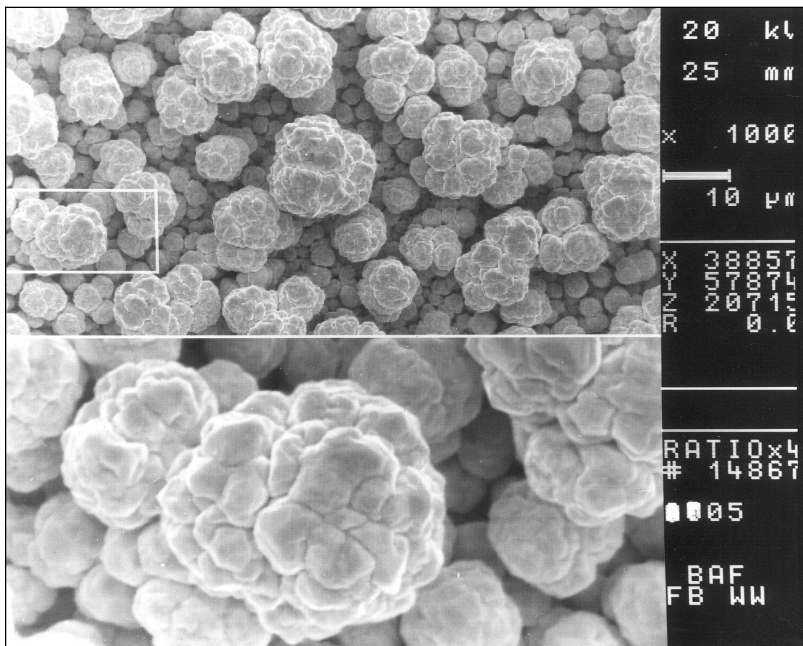


Abb. 4.2.1: REM-Oberflächenaufnahme, V_{oben}=1.000, V_{unten}=4.000

Das REM-Bild zeigt einzelstehende, knospenförmige Strukturen, die aufgrund eines eingeschränkten lateralen Wachstums keine dichten Schichten bilden (siehe Abb. 4.2.1).

4.2.1.3 Zusammenfassung

Während aus dem Zyanid-Tartrat-Elektrolyten nach RAUB Schichten mit einer guten Qualität zu erhalten sind, konnten aus dem Zyanid-Elektrolyten nach MATHERS/JOHNSON nur Schichten mit einer unbefriedigenden Oberflächenqualität abgeschieden werden, die sich dadurch für praxisbezogene Anwendungen als nicht geeignet erwiesen.

Daraus resultierend wurden die weiteren Untersuchungen an Schichten durchgeführt, die unter den Bedingungen einer Raumtemperaturabscheidung aus dem Zyanid-Tartrat-Elektrolyten nach RAUB erzeugt wurden, da diese durch eine ebene Oberfläche und einen kompakten Aufbau eine bessere Praxisrelevanz besitzen.

4.2.2 Stromdichteabhängigkeit

Die Untersuchungen zur Stromdichteabhängigkeit wurden an Proben durchgeführt, die zwischen 0,1 und 1,4 A/dm² bei Raumtemperatur erzeugt wurden.

4.2.2.1 Gefüge

Lichtmikroskopie

In den lichtmikroskopischen Abbildungen konnten keine einzelnen Gefügebestandteile aufgelöst werden. Es ist deshalb davon auszugehen, daß das Gefüge durch Korngrößen kleiner als 1 µm gekennzeichnet ist. In Abb. 4.2.2 ist das Querschliffbild für Probe AG224 (abgeschieden bei 1,0 A/dm²) zu sehen, das als repräsentative Darstellung für alle hergestellten Zustände betrachtet werden kann.

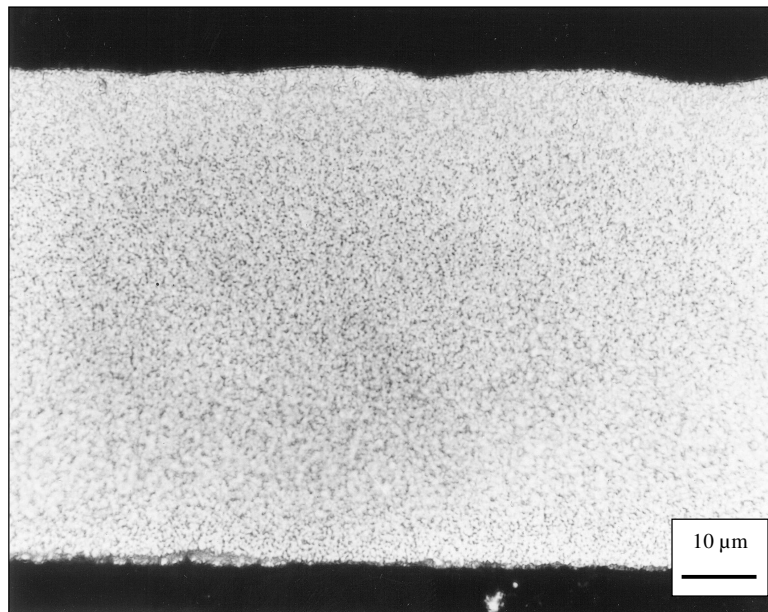


Abb. 4.2.2: Querschliff, 1,0 A/dm², V=1.000

Es ist ebenfalls eine gleichmäßige Ausbildung der Schichten über den gesamten Querschnitt zu registrieren, so daß davon ausgegangen werden kann, daß sich anschließende elektronenmikroskopische Untersuchungen reale Gefügeparameter beschreiben.

Die in den Aufnahmen zu erkennenden Kontraste sind dabei Ätzeffekte, die in keinem direkten Zusammenhang mit dem vorliegenden Gefüge stehen.

Elektronenmikroskopie

Die aufgrund der sehr geringen Korngröße herangezogene Elektronenmikroskopie zeigt bei rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Schichtoberfläche linsenförmige Wachstumsstrukturen ähnlich zu den Strukturen, die bei Kupfer-Blei-Schichten beobachtet werden (siehe Abb. 4.2.3, oben). Diese weisen eine laterale Ausdehnung in der Größenordnung von 10 µm auf.

Bei größerer Vergrößerung betrachtet, zeigt sich, daß kein direkter Zusammenhang zwischen diesen Wachstumsstrukturen und der Korngröße besteht. In Abb. 4.2.3 (unten) ist bei einer 4.000-fachen Vergrößerung bereits eine Unterteilung in einzelne Körner zu erkennen. Nach einer ersten Abschätzung ist mit Korngrößen kleiner 400 nm zu rechnen.

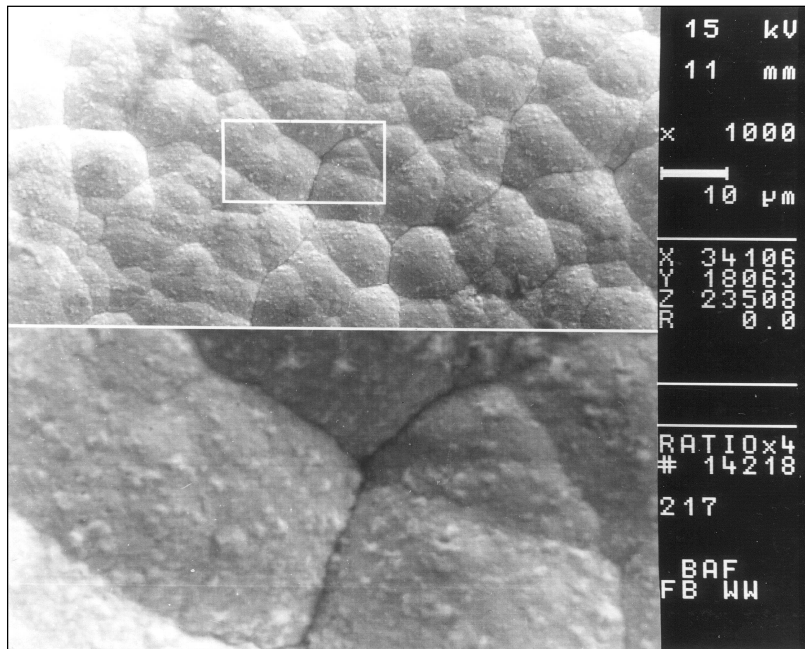


Abb. 4.2.3: REM-Oberflächenaufnahme, $V_{\text{oben}}=1.000$, $V_{\text{unten}}=4.000$

Die aus Gründen der höheren Auflösung herangezogenen transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen ein Gefüge mit einer Korngröße im Bereich von 50 bis 200 nm (siehe Abb. 4.2.4).

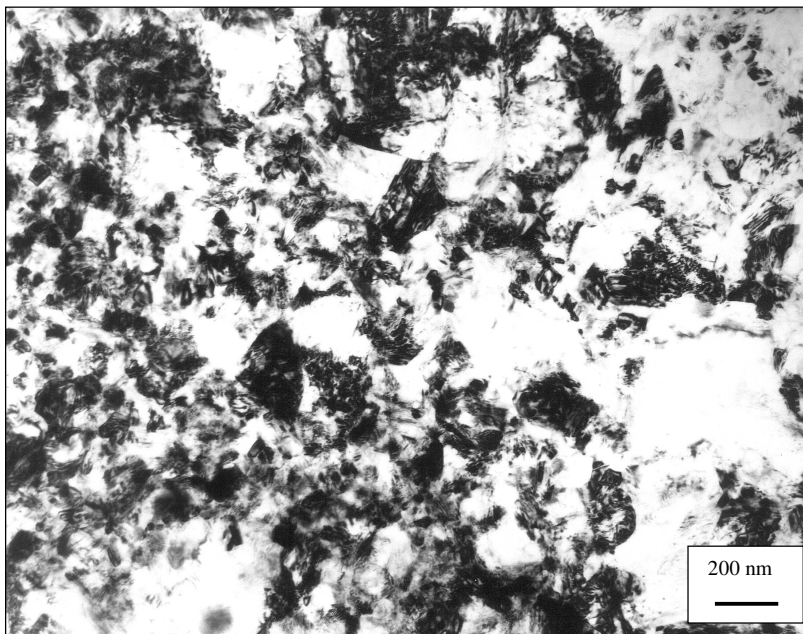


Abb. 4.2.4: TEM-Hellfeldaufnahme, $V=42.000$

4.2.2.2 Bleigehalte / Phasenausbildung

Gesamtbleigehalt

Die mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelten Werte des Gesamtbleigehaltes der Schichten liegen im Bereich von 0,3 bis 2,1 at-%.

Dieser zeigt in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte einen annähernd linearen Zusammenhang für den Bereich von 0,1 bis 1,0 A/dm². Bei Proben, die bei höheren

Stromdichten erzeugt wurden, nähert sich der Gesamtgehalt einem konstanten Maximalwert von 2,1 at-% an (siehe Abb. 4.2.5).

Schichten, die bei Stromdichten größer als 1,4 A/dm² erzeugt wurden, sind aufgrund der unter 4.2.1 beschriebenen stark ungleichmäßigen Ausbildung nicht weiter untersucht worden.

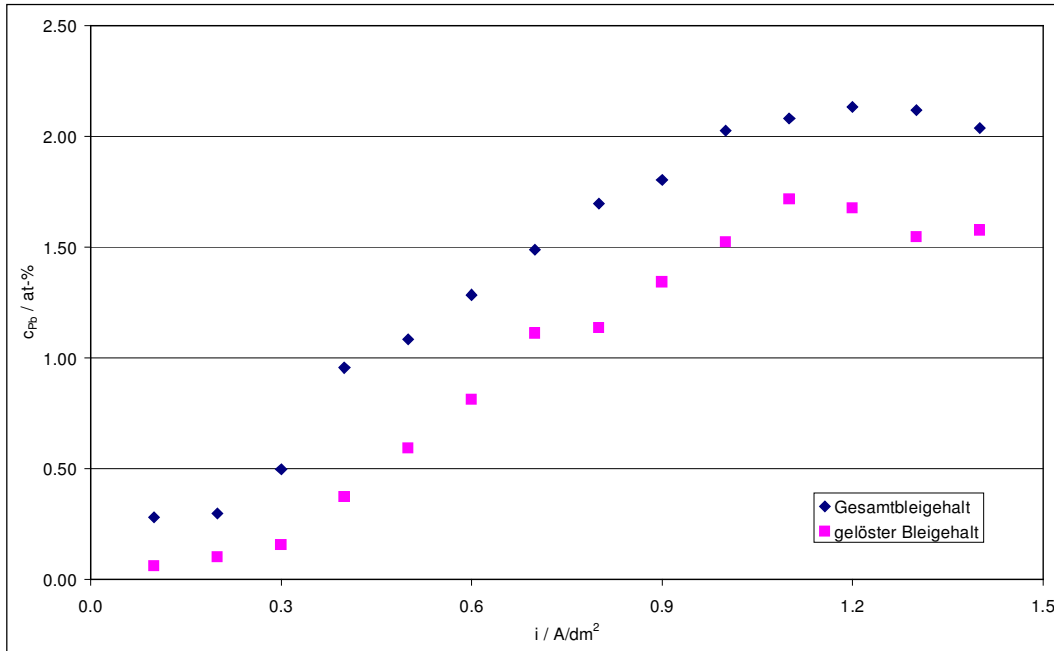


Abb. 4.2.5: Bleigehalte in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte

Die Bewegung des Elektrolyten durch Rühren verschiebt bei vergleichbarer Stromdichte den Gesamtbleigehalt der Schichten gegenüber der Abscheidung aus unbewegtem Elektrolyten zu geringeren Werten (siehe Abb.4.2.6). Schichten mit guter Qualität können nur bis zu einer Grenzstromdichte von 1,2 A/dm² erzeugt werden. Diese weisen einen Gesamtbleigehalt von maximal 1,6 at-% auf.

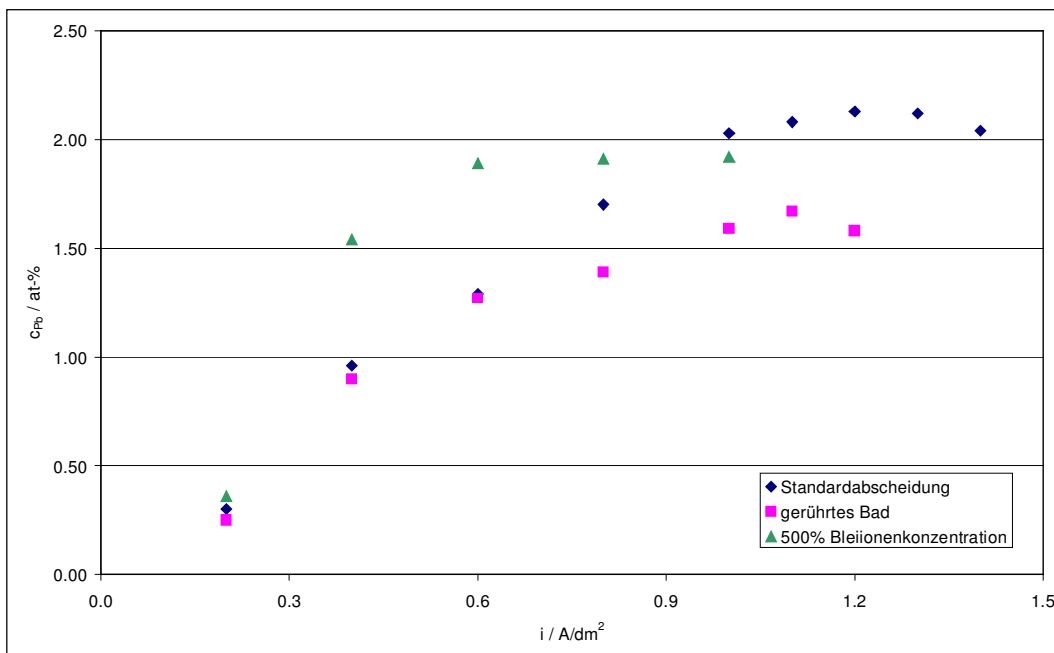


Abb. 4.2.6: Gesamtbleigehalte in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte für unterschiedliche Abscheidebedingungen

Eine Erhöhung der Bleiionenkonzentration im Elektrolyten auf 500% (durch Zugabe der fünffachen Menge an basischem Bleiazetat (10 g/l) zum Elektrolytansatz) resultiert in einer Erniedrigung der Grenzstromdichte auf $1,0 \text{ A/dm}^2$.

Abscheidungen bei höheren Werten führen zu den unter 4.2.1 bereits beschriebenen Anbrennungen.

Gleichzeitig ist im Vergleich zu den Versuchen mit Originalzusammensetzung eine Erhöhung des Gesamtbleigehaltes bei gleichen Stromdichten zu registrieren. Der den Gleichgewichtszustand charakterisierende konstante Bleigehalt von ca. 1,9 at-% wird dabei bereits ab einer Stromdichte von $0,5 \text{ A/dm}^2$ beobachtet (siehe Abb. 4.2.6).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Variation der Abscheidebedingungen nicht zu einer Erhöhung des erreichbaren Gesamtbleigehaltes führt. Die maximalen Gehalte werden bei der Abscheidung aus unbewegten Elektrolyten mit Originalzusammensetzung nach RAUB realisiert.

Im Hinblick auf die der Arbeit zugrundeliegenden Aufgabenstellung der Untersuchung galvanischer Legierungsschichten mit einer möglichst hohen Übersättigung wird deutlich, daß Schichten mit einem maximal möglichen Bleigehalt zur Untersuchung herangezogen werden sollten. Aus diesem Grund beschäftigen sich die weiteren Untersuchungen zur Gefüge- und Strukturausbildung mit Schichten, die aus einem Elektrolyten mit Originalzusammensetzung ohne Badbewegung gewonnen wurden.

Gelöster Bleigehalt

Die Bestimmung der Gitterkonstanten ergibt für alle untersuchten Schichten eine Aufweitung des Silbergitters. In Abhängigkeit von der Stromdichte können Gitterkonstantenänderungen von $0,00005$ bis $0,0015 \text{ nm}$ beobachtet werden.

Als Ursache für diese Aufweitung des Silbergitters wird der Einbau von Bleiatomen ins Matrixgitter unter Bildung von Silber-Blei-Mischkristallen gesehen.

Unter Anwendung der VEGARD'schen Regel können für die entsprechenden Gitteraufweitungen Gehalte an gelöstem Blei von $0,06$ bis $1,7 \text{ at-%}$ bestimmt werden (siehe Abb. 4.2.5).

Betrachtet man die Abhängigkeiten des gelösten Bleigehaltes von der Abscheidestromdichte und dem Gesamtbleigehalt der Schichten (siehe Abb. 4.2.5), so ist zu erkennen, daß der gelöste Bleigehalt denselben Trend wie der Gesamtbleigehalt aufweist.

Der maximal erreichbare gelöste Bleigehalt liegt in der Größenordnung von $1,7 \text{ at-%}$ und wird bei Stromdichten größer $1,1 \text{ A/dm}^2$ eingestellt. Für Abscheidungen bei höheren Stromdichten wird keine weitere Veränderung beobachtet.

Unter Einbeziehung des unter 3.2.1 betrachteten Einflusses von Eigenspannungen auf die Präzisionsgitterkonstantenbestimmung ist davon auszugehen, daß der ermittelte Gehalt an gelöstem Blei unterbestimmt ist. Verallgemeinernd kann gesagt werden, daß nahezu das gesamte in den Schichten vorhandene Blei gelöst vorliegt. Aussagen über den ungelösten Bleigehalt können im folgenden beschriebenen Schritt der Phasenanalyse getroffen werden.

Im Vergleich zu schmelzmetallurgisch erreichten Gleichgewichtslöslichkeiten bei Raumtemperatur ($0,1 \text{ at-%}$, siehe Abs. 2.3) entspricht der unkorrigierte Bleigehalt einer Übersättigung um den Faktor 17.

Phasenausbildung

In den Interferenzdiagrammen der röntgenografischen Phasenanalyse wurden nur die Reflexe des Silber-Blei-Mischkristalls registriert. Das Auftreten einer bleireichen oder reinen Bleiphase ist auch bei höheren Gesamtbleigehalten nicht nachzuweisen (siehe Abb. 4.2.7).

Die Ursachen für die Nichtnachweisbarkeit einer bleireichen Phase im System Silber-Blei sind dabei bereits in 3.2.1 näher betrachtet worden. Diese liegen begründet in den sehr geringen Volumenanteilen an bleireicher Phase in Kombination mit nahezu gleichen Massenschwächungskoeffizienten der Elemente Silber und Blei.

Aus diesem Grund ist eine quantitative Bestimmung der ungelösten Bleigehalte mit dieser Analysemethode nicht möglich.

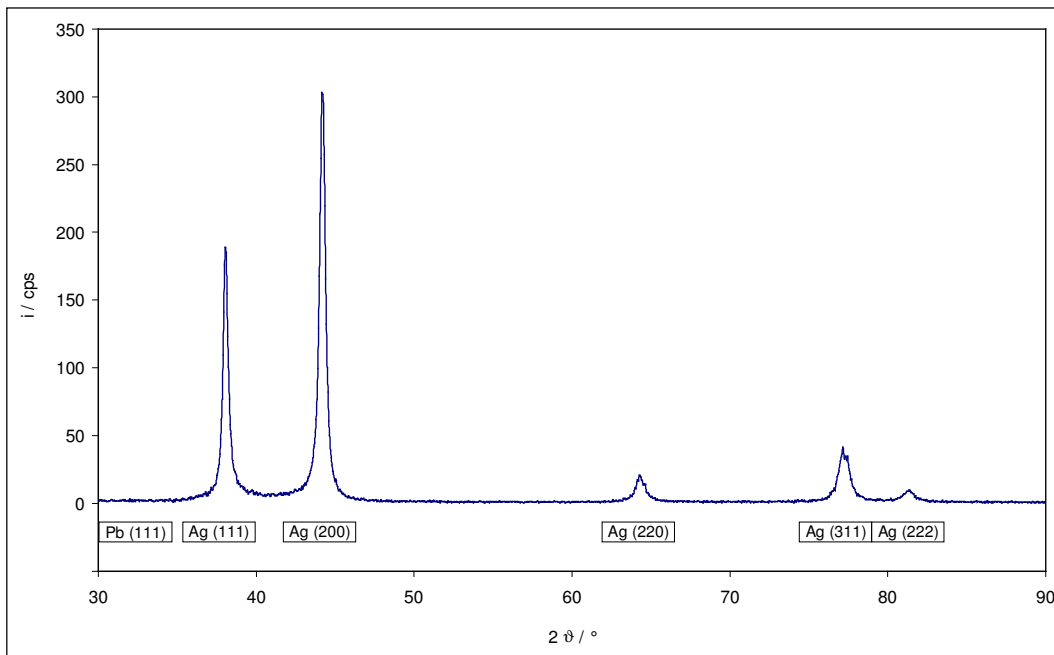


Abb. 4.2.7: Röntgenografisches Phasendiagramm, Abscheidung bei 1,0 A/dm², Gesamtbleigehalt 2,0 at-%

Im Gegensatz dazu sind bei der Auswertung der TEM-Beugungsbilder neben den Ringen der Reflexe des Silber-Blei-Mischkristalls schwache Ringe der Bleireflexe zu registrieren, die das Vorhandensein einer bleireichen Phase bzw. des reinen Bleis nachweisen (siehe Abb. 4.2.8).

In den TEM-Gefügaufnahmen (siehe Abb. 4.2.4) kann dagegen keine Mehrphasigkeit festgestellt werden. Erst Vergrößerungen von 200.000 zeigen im Kornvolumen Verzerrungsfelder von 5 nm Ausdehnung, die einen Hinweis auf noch kleinere Teilchen im Kornvolumen geben. Bei denen könnte es sich um Bleiausscheidungen handeln, die aber nicht genauer aufzulösen sind.

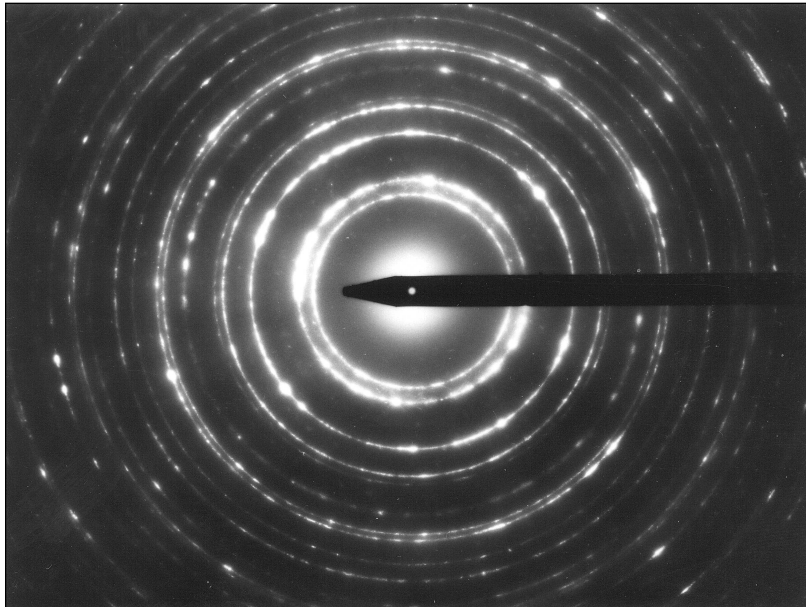


Abb. 4.2.8: TEM-Beugungsbild, Abscheidung bei 1,4 A/dm²

4.2.2.3 Texturentwicklung

Die Schichten sind durch eine Fasertextur gekennzeichnet, die sich aus einer <100>- und einer <111>-Komponente zusammensetzt.

In Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte sind für die einzelnen Komponenten unterschiedliche Entwicklungen zu beobachten (siehe Abb. 4.2.9).

Während die <111>-Komponente durch eine geringe Abnahme der Schärfe mit steigender Stromdichte gekennzeichnet ist, kann für die <100>-Komponente ein deutlicher Anstieg der Orientierungsdichte verzeichnet werden.

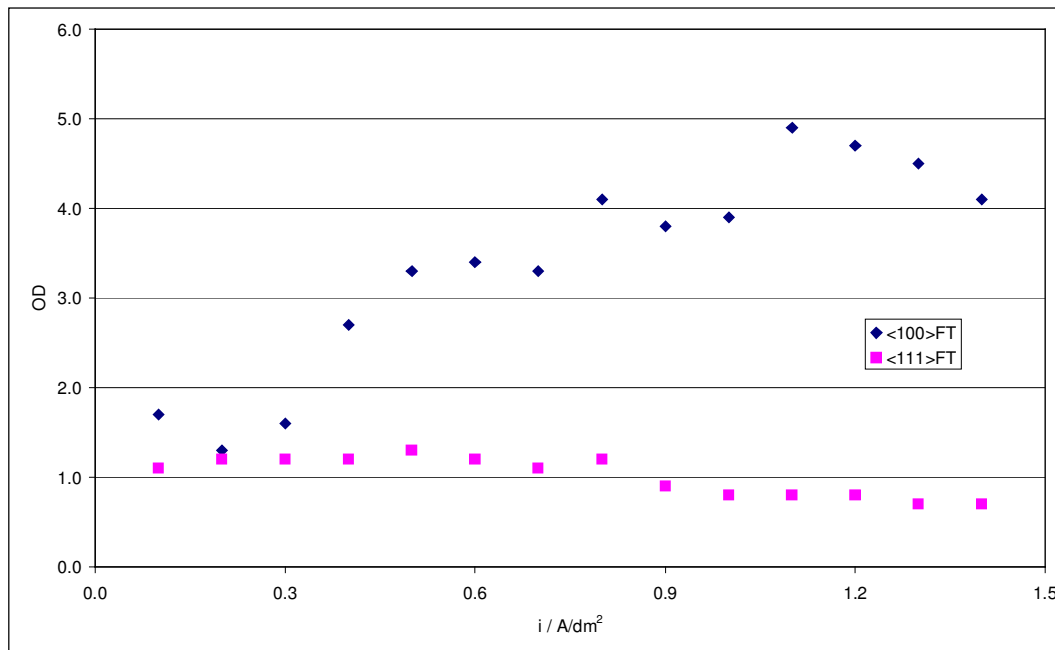


Abb. 4.2.9: Orientierungsdichten in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte

Die Orientierungsdichten in der Größenordnung von 1,0 kennzeichnen dabei die <111>-Komponente als statistisch regellos, d.h. keine Vorzugsorientierung.

Dagegen kann die $\langle 100 \rangle$ -Komponente gerade bei höheren Stromdichten mit Werten von 4,0 als stark ausgeprägte Fasertextur bezeichnet werden. Das stellt dabei eine gute Übereinstimmung mit der Texturentwicklung an reinen Silberschichten dar, die in einem späteren Abschnitt detaillierter betrachtet wird (siehe Abs. 4.2.7). Bei den reinen Silberschichten ist keine Abhängigkeit der Texturentwicklung von der Abscheidestromdichte zu verzeichnen.

Aus diesem Grund empfiehlt sich eine Betrachtung der Texturentwicklung in Abhängigkeit vom gelösten Bleigehalt (siehe Abb. 4.2.10).

Hierbei ist ein linearer Zusammenhang zwischen der Orientierungsdichte der $\langle 100 \rangle$ -Fasertexturkomponente und dem Bleigehalt zu erkennen. Es kann demzufolge davon ausgegangen werden, daß der Einbau des Bleis die Bildung von (100) -orientierten Körnern unterstützt und somit zu einer Verschärfung der entsprechenden Texturkomponente führt.

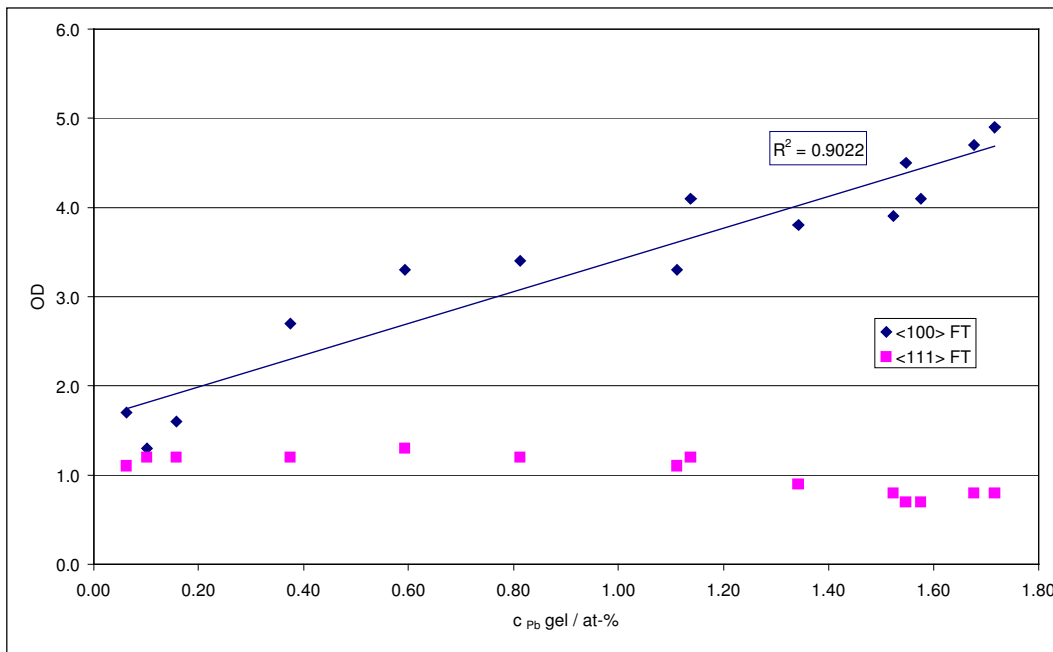


Abb. 4.2.10: Orientierungsdichten in Abhängigkeit vom gelösten Bleigehalt

4.2.2.4 Defektstruktur

Die Charakterisierung der Defektstruktur der Schichten wurde an den (111) - und (200) -Reflexen des Silber-Blei-Mischkristalls mittels röntgenografischer Profilanalyse durchgeführt.

Teilchengröße

Die aus den Peaks der einzelnen Reflexe bestimmten Teilchengrößen zeigen eine logarithmische Abnahme mit steigender Stromdichte (siehe Abb. 4.2.11). Bei Stromdichten größer als $1,0 \text{ A/dm}^2$ ist keine weitere Abnahme der Teilchengröße zu verzeichnen. Das wiederum korreliert sehr gut mit der für die Bleigehalte bestimmten Grenzstromdichte, nach deren Erreichen keine signifikanten Änderungen in den einzelnen Gehalten zu beobachten sind.

Die für die Einzelreflexe bestimmten Werte stimmen bei vergleichbaren Stromdichten praktisch überein.

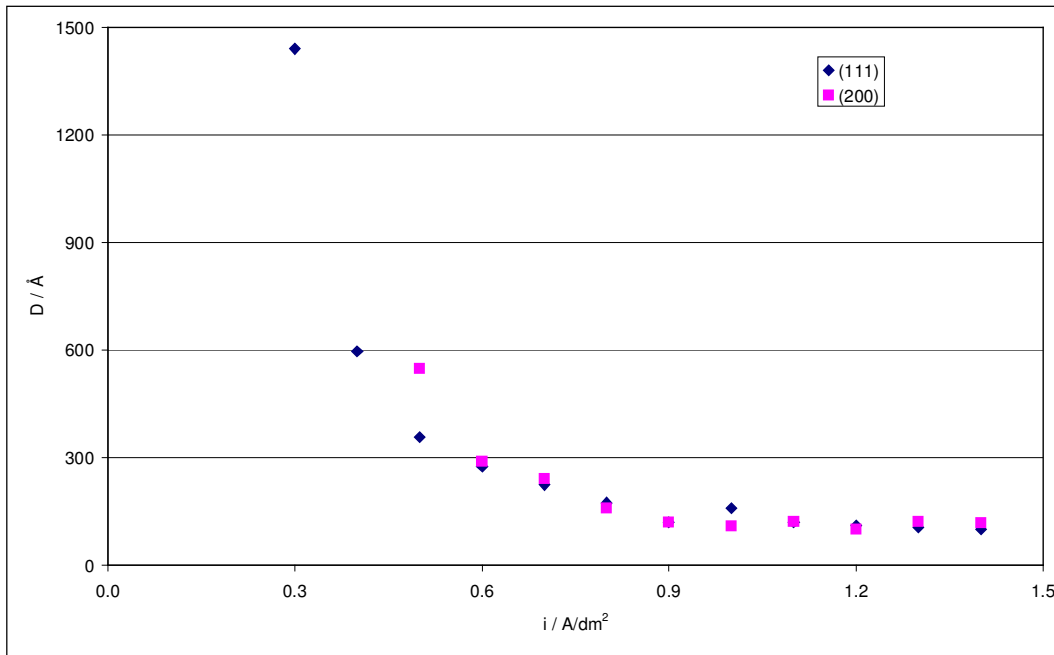


Abb. 4.2.11: Teilchengröße in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte

Verglichen mit den an TEM-Aufnahmen bestimmten mittleren Korngrößen (50 - 200 nm) ist zu erkennen, daß diese wesentlich größer sind als die röntgenografisch bestimmten Teilchengrößen. Es ist davon auszugehen, daß die Einzelkörner wiederum in Bereiche kohärenter Streuung untergliedert sind.

Aufgetragen über die entsprechenden gelösten Bleigehalte ist eine vergleichbare logarithmische Abhängigkeit zu beobachten (siehe Abb. 4.2.12).

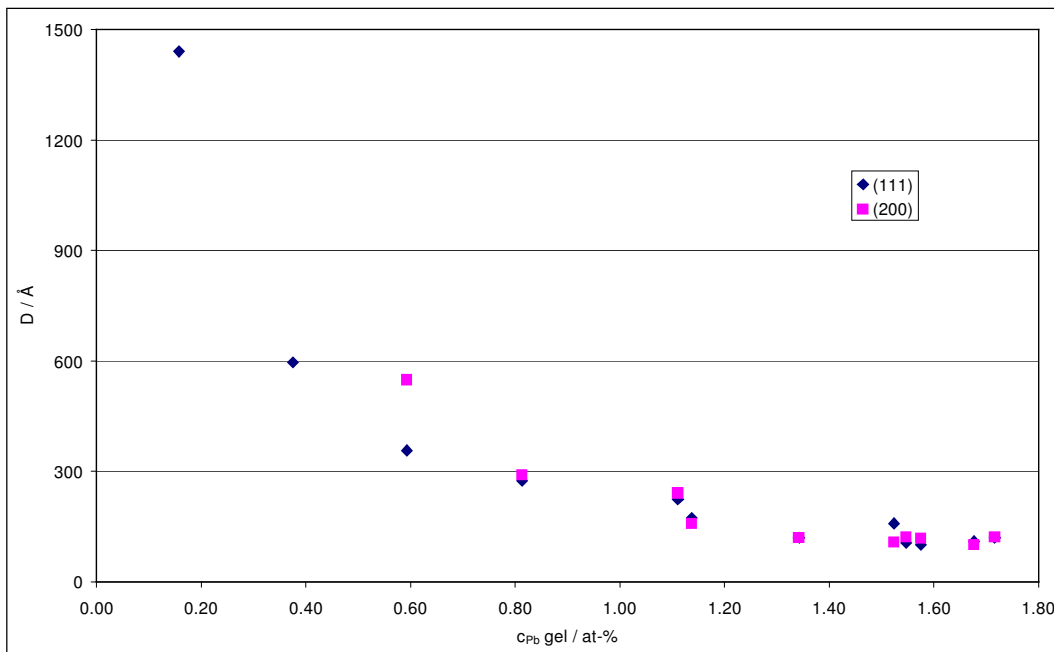


Abb. 4.2.12: Teilchengröße in Abhängigkeit vom gelösten Bleigehalt

Eine eindeutige Trennung, welcher der betrachteten Parameter die Teilchengröße primär beeinflusst, ist aus diesem Grund nicht möglich. Einerseits ist zu vermuten, daß die mit steigender Stromdichte ansteigende Abscheidengeschwindigkeit das laterale Wachstum der Körner verringert und somit zur Ausbildung kleinerer Körner führt. Andererseits

kann der verstärkte Einbau von Blei in das Silbermatrixgitter dafür verantwortlich sein, daß sich kleinere Bereiche kohärenter Streuung ausbilden.

Versetzungsdichte

Die für die verschiedenen Reflexe bestimmten Versetzungsdichten zeigen (für elastisch isotropes Verhalten) bei vergleichbarer Stromdichte einen Unterschied in den Absolutwerten der an den Einzelreflexen bestimmten Versetzungsdichten (siehe Abb. 4.2.13).

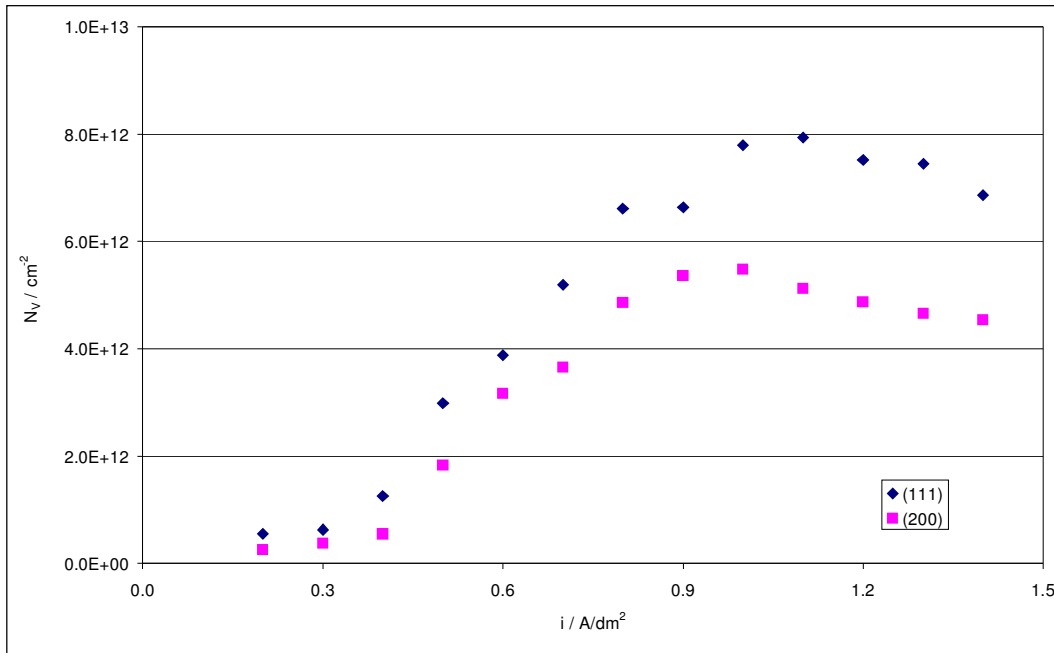


Abb. 4.2.13: Versetzungsdichten in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte (isotrop)

Wie die Untersuchungen am System Kupfer-Blei gezeigt haben, ist diese Betrachtungsweise aufgrund des elastisch anisotropen Verhaltens der Materialien verfälscht. Aus diesem Grund wurden die Versetzungsdichten mittels der für Kupfer bestimmten Orientierungsfaktoren (siehe Abs. 3.2.2, Tab. 3.2.4) korrigiert (siehe Abb. 4.2.14).

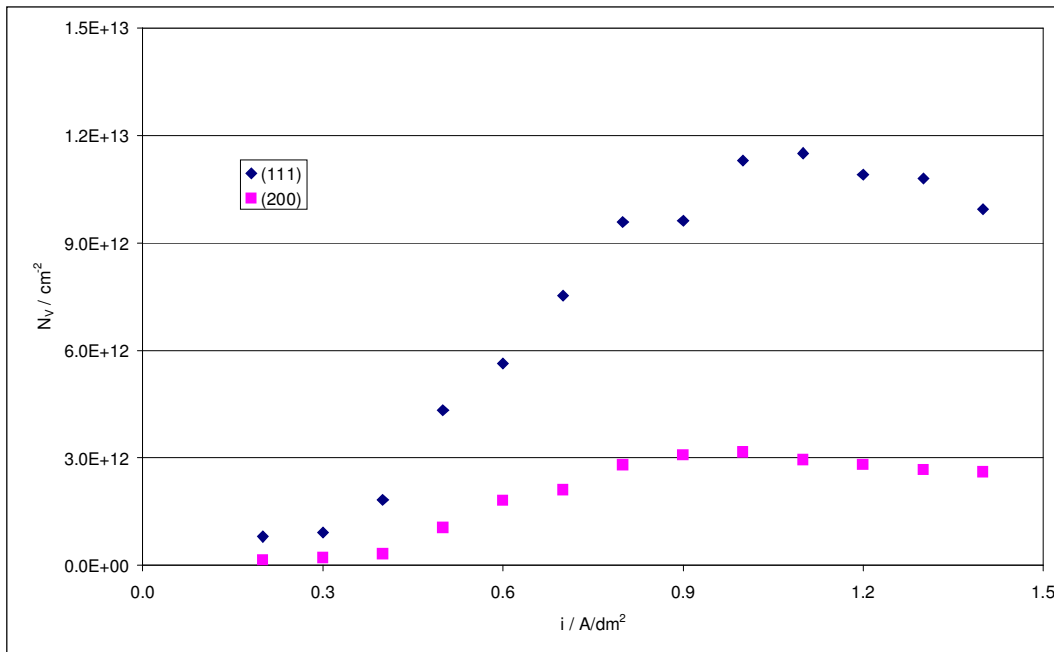


Abb. 4.2.14: Versetzungsdichten in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte (anisotrop)

Zu erkennen ist, daß der Unterschied in den Absolutwerten durch die Korrektur weiter verstärkt wird. Die an den (200)-Reflexen bestimmten Versetzungsdichten zeigen deutlich niedrigere Werte als die an den (111)-Reflexen bestimmten. Hierbei müssen die Ergebnisse der Texturanalyse zur Diskussion herangezogen werden.

Die schärfere <100>-FT-Komponente zeigt, daß Körner dieser Orientierung bevorzugt gebildet werden. Dies wiederum schlägt sich in einem weniger gestörten Aufbau dieser nieder, was sich letztendlich in den geringeren Absolutwerten der Versetzungsdichte widerspiegelt.

Überlagert ist dieser Effekt, der den Unterschied in den Absolutwerten erklärt, durch den Einfluß des Einbaus des Blei in das Silbermatrixgitter auf die Ausbildung der Versetzungsstruktur. Abb. 4.2.15 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Gehalt an gelöstem Blei und der Versetzungsdichte.

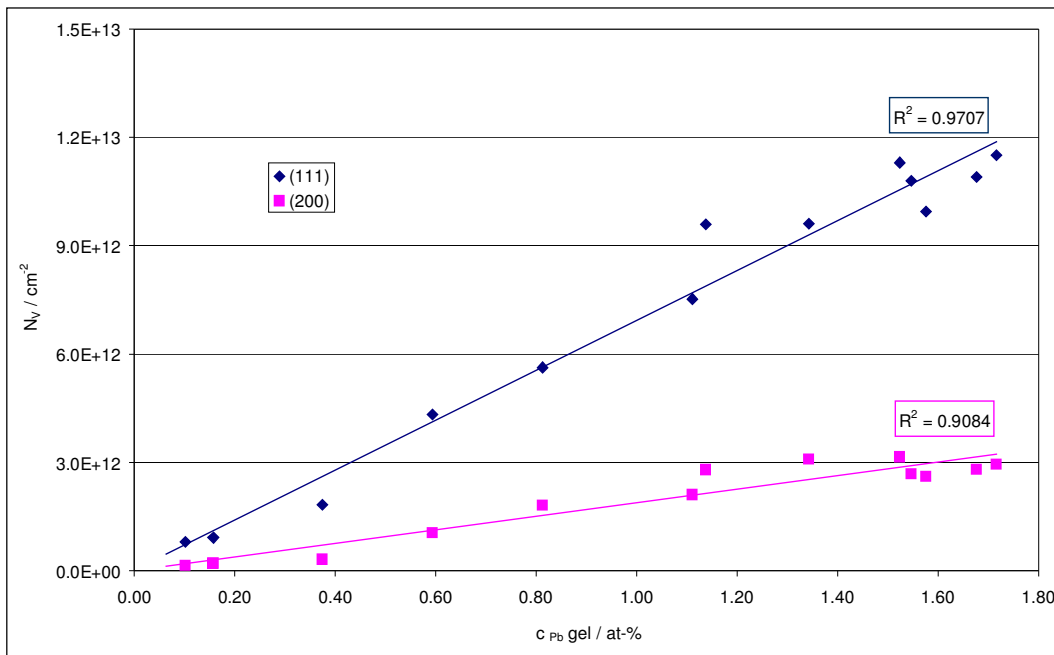


Abb. 4.2.15: Versetzungsdichten in Abhängigkeit vom gelösten Bleigehalt (anisotrop)

Der hierbei zu beobachtende nahezu lineare Zusammenhang ist durch eine sehr gute statistische Sicherheit gekennzeichnet.

Aufgrund der Vorgänge der Mischkristallbildung beim Einbau des Bleis kommt es mit steigender Anzahl an einzubauenden Bleiatomen zu einer stärkeren Verzerrung des Gitters, die wiederum durch die verstärkte Bildung von Ausgleichversetzungen abgebaut werden muß.

Aus der beobachteten Linearität und der statistischen Sicherheit kann dabei geschlossen werden, daß beim System Silber-Blei die Prozesse der Mischkristallbildung die primäre Ursache für die vorliegende Defektstruktur sind.

4.2.2.5 Mikrohärtte

Die an den Schichten bestimmte Mikrohärtte liegt im Bereich von 140 bis 260 kp/mm² HV_{0,01} (siehe Abb. 4.2.16) und damit um einen Faktor 3 bis 6 höher als die an schmelzmetallurgischen Legierungen bestimmten Härten (40 – 50 kp/mm² / siehe Abs. 2.3).

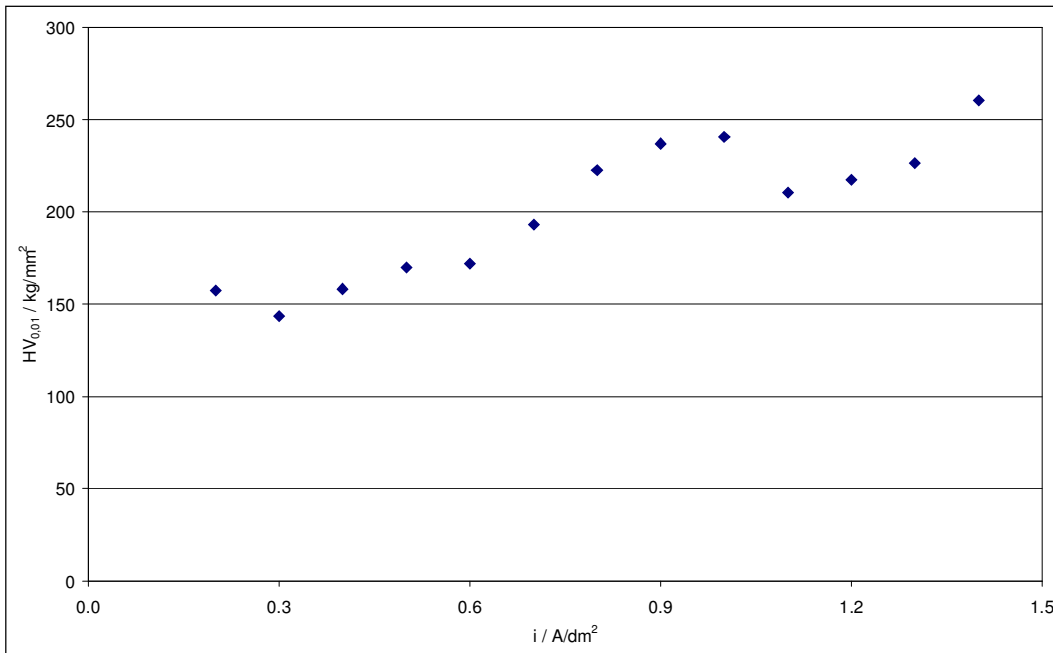


Abb. 4.2.16: Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte

Die hier dargestellte Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte muß im Zusammenhang mit den bekannten Verfestigungsmechanismen und die dabei zum Tragen kommenden Parameter betrachtet werden.

Dabei ergeben sich folgende Zusammenhänge:

- Mischkristallhärtung
 Der Einbau von Blei im Silber-Matrixgitter führt mit steigendem Gehalt an gelöstem Blei zu einer verstärkten Behinderung der Versetzungsbewegung und damit zu einer Steigerung der Härte. Die Abhängigkeit ist dabei durch einen linearen Zusammenhang gekennzeichnet (siehe Abb. 4.2.17).

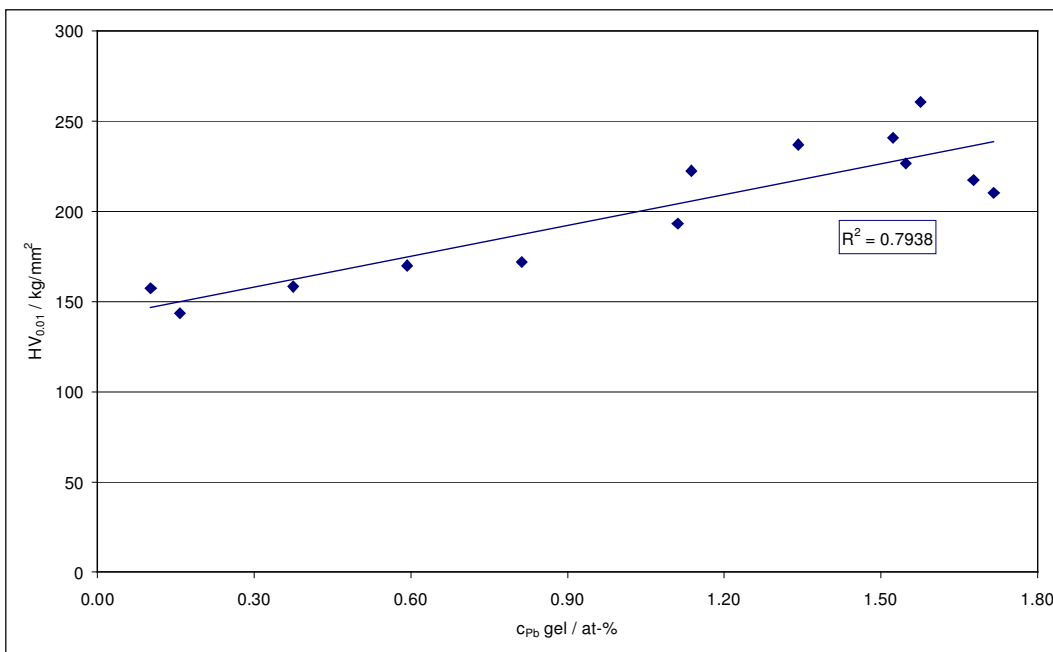


Abb. 4.2.17: Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit vom gelöstem Bleigehalt

- **Versetzungshärtung**
Die sehr hohen Versetzungsdichten führen zu einer weiteren Behinderung der Versetzungsbeweglichkeit und damit zu einer Härtesteigerung. Dabei konnte ebenfalls ein linearer Zusammenhang zum diesen Mechanismus bestimmenden Parameter $\sqrt{N_V}$ festgestellt werden (siehe Abb. 4.2.18).

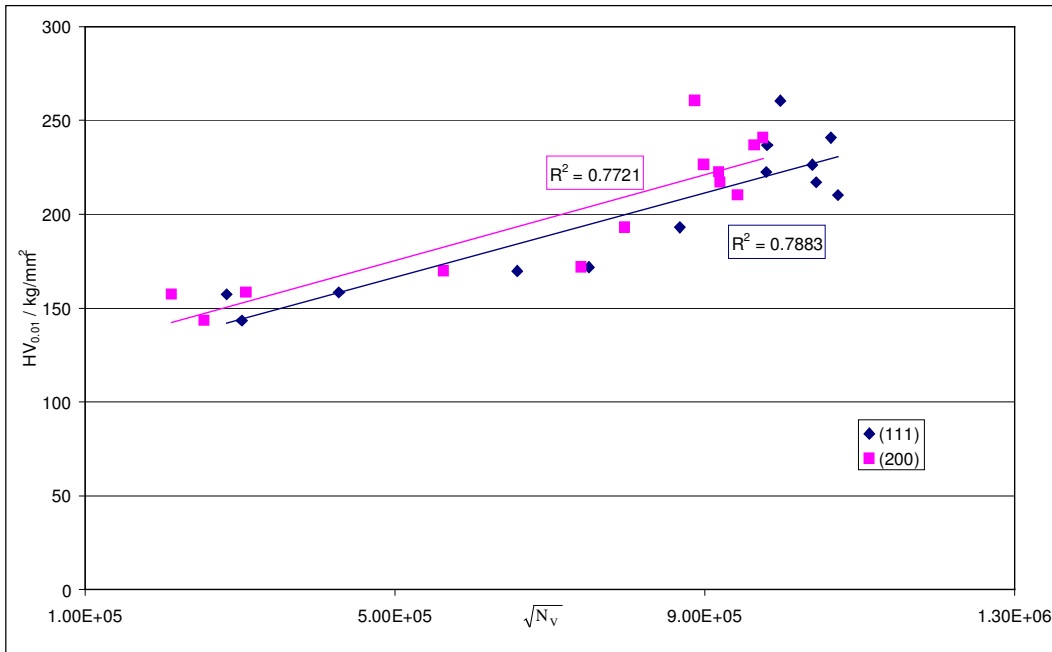


Abb. 4.2.18: Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit von der Wurzel der Versetzungsdichte

- **Teilchenhärtung**
Die im Gefüge vorliegenden Teilchen der bleireichen Phase tragen ebenfalls zur Härtesteigerung bei. Eine Quantifizierung bzw. Abhängigkeiten können für diesen Parameter aufgrund fehlender Daten nicht betrachtet werden.
- **Korngrößeneffekt (Hall-Petch)**
Die bestimmten sehr kleinen Korngrößen stellen mit der damit verbundenen Erhöhung der spezifischen Grenzflächen ebenfalls eine Behinderung der Versetzungsbewegung dar und tragen somit zur Steigerung der Härte bei. Eine Abhängigkeit konnte aufgrund des sehr hohen präparativen Aufwandes der Korngrößenbestimmung nicht betrachtet werden.

Eine Dominanz eines der betrachteten Parameter kann ebensowenig festgestellt werden, wie es möglich ist, die Anteile der einzelnen Härtesteigerungseffekte quantitativ voneinander zu trennen.

Qualitativ kann geschlußfolgert werden, daß die zu beobachtende Steigerung der Härte (sowie der Unterschied zum schmelzmetallurgischen Zustand) als eine Kombination der oben genannten Mechanismen betrachtet werden muß.

4.2.2.6 Zusammenfassung

Die bei der galvanischen Abscheidung erhaltenen Schichten stellen sich als ein Phasengemenge aus Silber-Blei-Mischkristallen und einer bleireichen Phase dar.

Die Zusammensetzung der Mischkristalle ist dabei abhängig von der Stromdichte der Abscheidung. Nach Erreichen einer Grenzstromdichte von $1,0 \text{ A/dm}^2$ sind keine weiteren Veränderungen im Gesamtbleigehalt oder im Gehalt an gelöstem Blei zu erkennen. Unter Berücksichtigung bestimmter Nebenbedingungen (z.B. Eigenspannungen) kann davon ausgegangen werden, daß nahezu das gesamte in der Schicht vorhandene Blei im Mischkristall gelöst vorliegt.

Bei der Betrachtung der Struktur- und Gefügeparameter lassen sich unterschiedliche Zusammenhänge erkennen.

- Zum einen sind die Bleigehalte und die Teilchengröße direkt abhängig von der Abscheidestromdichte.
- Andererseits sind deutliche Korrelationen zwischen der Defektstruktur und dem gelösten Bleigehalt zu erkennen.
- Eine dritte Gruppe der Schichteigenschaften, wie Texturausbildung und Mikrohärte sind durch eine kombinierte Wirkung der Abscheidestromdichte und des gelösten Bleigehaltes gekennzeichnet.

4.2.3 Schichtdickenabhängigkeit

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Schicht- und Strukturausbildung von der Schichtdicke wurden unter konstanten Abscheidebedingungen (Raumtemperatur, $1,4 \text{ A/dm}^2$) durch Veränderung der Abscheidezeit Schichten mit 1, 2, 5, 10, 20 und $50 \mu\text{m}$ Dicke hergestellt. Gleichzeitig sollte durch Verwendung von V2A-Stahl- und Kupfersubstraten der Einfluß des Substratmaterials auf die Schichtausbildung betrachtet werden.

4.2.3.1 Gefüge

Die Abb. 4.2.19 bis 4.2.24 zeigen vergleichend die Schichtmorphologie in Abhängigkeit von Schichtdicke und Substratmaterial.

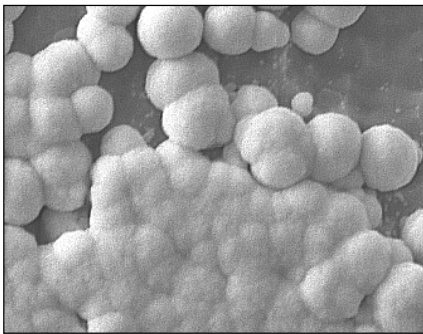


Abb. 4.2.19: REM-Aufnahme, V2A-Substrat, $1 \mu\text{m}$, $V=5.000$

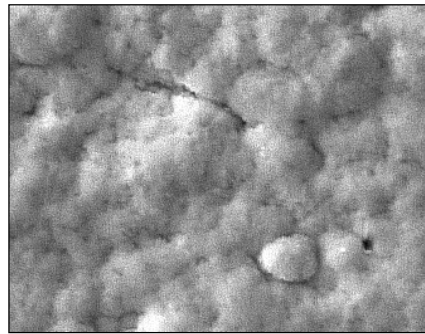


Abb. 4.2.20: REM-Aufnahme, Cu-Substrat, $1 \mu\text{m}$, $V=5.000$

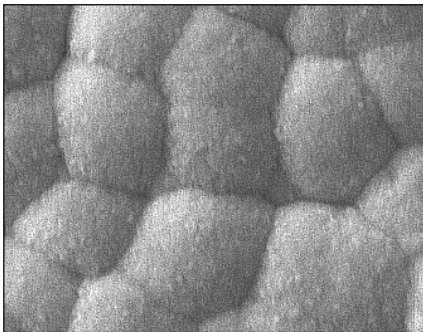


Abb. 4.2.21: REM-Aufnahme, V2A-Substrat, $5 \mu\text{m}$, $V=5.000$

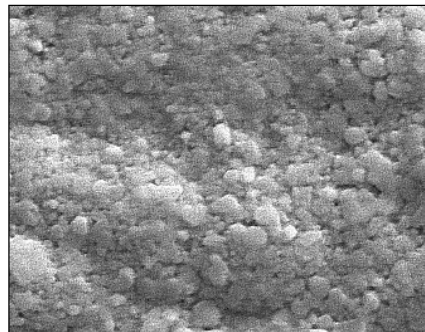


Abb. 4.2.22: REM-Aufnahme, Cu-Substrat, $5 \mu\text{m}$, $V=5.000$

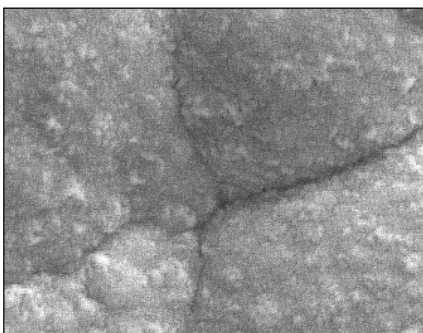


Abb. 4.2.23: REM-Aufnahme, V2A-Substrat, $50 \mu\text{m}$, $V=5.000$

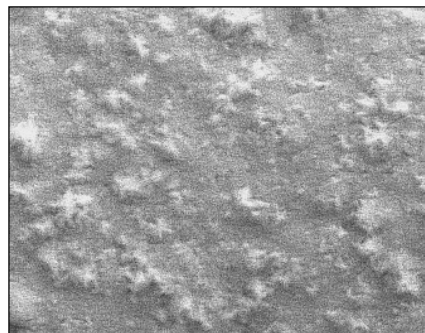


Abb. 4.2.24: REM-Aufnahme, Cu-Substrat, $50 \mu\text{m}$, $V=5.000$

Deutlich sichtbar ist ein Unterschied im Kristallisationsverhalten auf den verschiedenen Substratmaterialien. Während auf V2A-Stahl die Schichtbildung durch laterales Wachstum einzelner Bereiche ausgezeichnet ist, die erst eine dichte Schicht bilden, wenn es zum Zusammenwachsen dieser Bereiche kommt, zeigen die Schichten auf Kupfersubstrat bei allen Schichtdicken ein geschlossenes Erscheinungsbild.

4.2.3.2 Bleigehalte

Abb. 4.2.25 zeigt die Abhängigkeit des Gehaltes an gelöstem Blei von der Schichtdicke. Mit zunehmender Schichtdicke ist eine geringfügige Abnahme des gelösten Bleigehaltes zu erkennen.

Ein Einfluß des Substratmaterials ist hierbei nicht festzustellen.

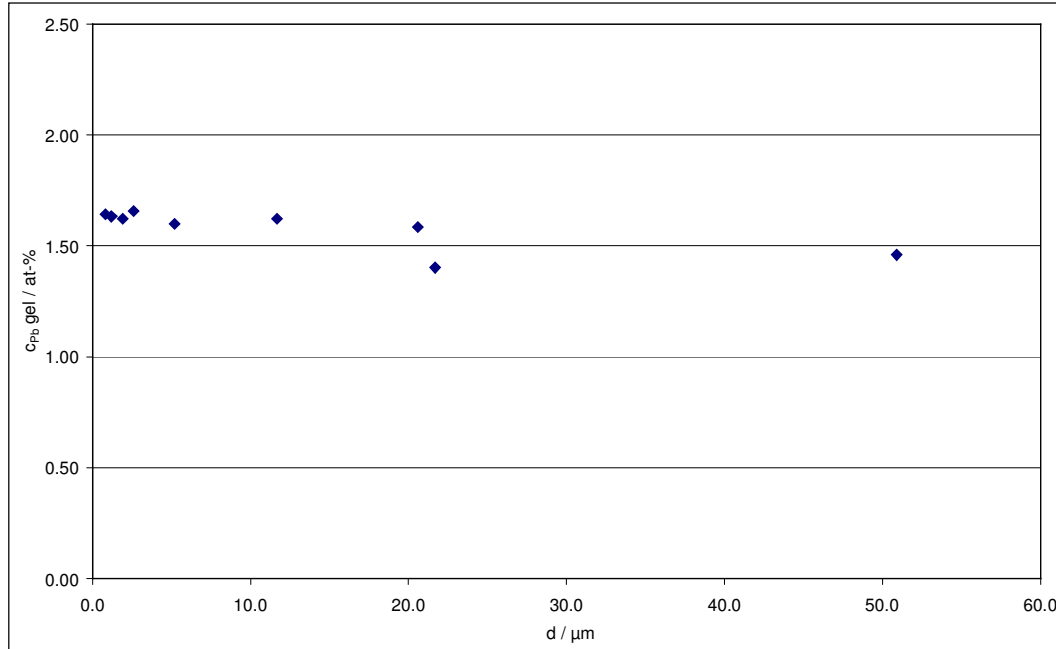


Abb. 4.2.25: Gelöster Bleigehalt in Abhängigkeit von der Schichtdicke

4.2.3.3 Defektstruktur

Die Versetzungsdichten nehmen mit zunehmender Schichtdicke ab. Nach der Bildung einer 5 μm dicken Schicht kann keine weitere Veränderung mehr beobachtet werden (siehe Abb. 4.2.26).

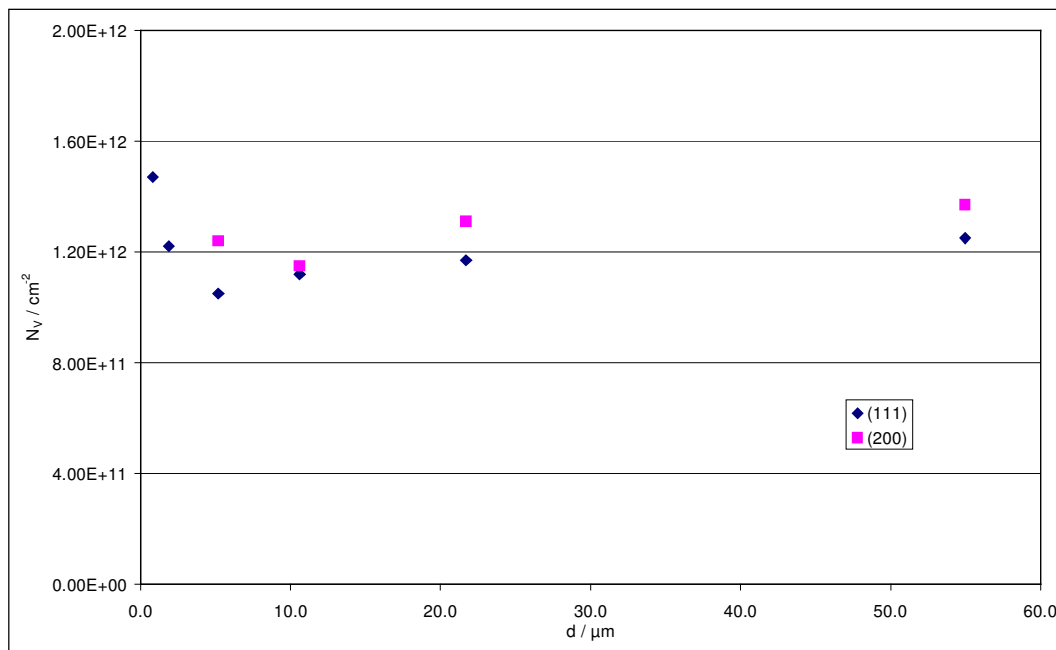


Abb. 4.2.26: Abhängigkeit der Versetzungsdichten von der Schichtdicke

Die Ursache dafür muß in der Anpassung der Schicht an die Struktur (resp. das Gefüge) des Substratmaterials gesehen werden. In der Nähe der Grenzfläche Substrat/Schicht sind dabei höhere Versetzungsdichten notwendig, um die auftretenden Unterschiede auszugleichen.

Erst bei Schichtdicken größer 10 µm sind diese Anpassungsprozesse abgeschlossen und es kommt zur Ausbildung einer für die eigentliche galvanische Legierungsschicht typischen Defektstruktur.

Diese Beobachtungen beschränken sich dabei auf Versetzungsdichten, die an den (111)-Reflexen ermittelt wurden. Für die (200)-Reflexe kommt es bei niedrigeren Schichtdicken zu einer Überlagerung der Reflexe der Schicht mit Reflexen des Substratmaterials, die bei den verwendeten Auswertungsmethoden zu einer Verfälschung der Ergebnisse führt.

Als Schlußfolgerung aus der Beobachtung dieser Anpassungszone wurden alle in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen an Schichten durchgeführt, die durch eine Mindestdicke von 20 µm gekennzeichnet sind.

4.2.3.4 Zusammenfassung

In Abhängigkeit vom Substratmaterial können unterschiedliche Prozesse der Schichtbildung beobachtet werden. Diese haben keinen Einfluß auf die Strukturparameter von Schichten vergleichbarer Zusammensetzung.

Die Schichtzusammensetzung ist mit zunehmender Schichtdicke durch eine geringfügige Abnahme des gelösten Bleigehaltes gekennzeichnet.

Die Versetzungsstruktur ist anfänglich von einer Anpassung der Schicht an das Substratmaterial abhängig und durch eine Abnahme mit steigender Schichtdicke gekennzeichnet. Nach dem Erreichen einer Schichtdicke von 10 µm kann davon ausgegangen werden, daß der für eine unbeeinflusste galvanische Schicht typische Zustand eingestellt wird.

4.2.4 Auslagerung bei Raumtemperatur

Das Auslagerungsverhalten der Schichten bei Raumtemperatur wurde durch wiederholte Messungen über einen Zeitraum von zwei Jahren untersucht.

Dabei wurden Proben verwendet, die bei Stromdichten größer $1,0 \text{ A/dm}^2$ abgeschieden wurden und somit neben hohen Gesamtbleigehalten einen möglichst großen gelösten Bleigehalt von 1,5 at-% sowie hohe Versetzungsdichten realisierten.

Zu keiner Zeit konnten Änderungen bei den Gefüge- und Strukturparametern festgestellt werden.

Die Schichten sind bei Raumtemperatur über den betrachteten langen Zeitraum stabil.

4.2.5 Glühverhalten

Das Verhalten der Schichten unter den Bedingungen einer Anlaßbehandlung wurde bei 100°C und 180°C untersucht.

Dazu wurden die Proben in einem Ölbad wärmebehandelt, um mögliche Reaktionen der Schichtmaterialien auszuschließen (im speziellen die Oxydation mittels Luftsauerstoff).

Als Ausgangszustände wurden Proben verwendet, die jeweils bei 1,3 A/dm² abgeschieden wurden. Die Gesamtleigehalte lagen bei ca. 2,5 at-% und die gelösten Bleigehalte zwischen 1,2 und 1,5 at-%. Mit den somit vorliegenden Proben wurde eine optimale Kombination aus Schichtqualität und möglichst hohem Bleigehalt realisiert.

Bei 100°C konnten bis zu Behandlungszeiten von 60 min keine Veränderungen in der Gefüge- oder Strukturcharakteristik beobachtet werden. Die Bleigehalte, Phasenzusammensetzungen, Versetzungsdichten, Texturen und Mikrohärtungen blieben konstant.

Die im weiteren beschriebenen Ergebnisse beziehen sich deshalb auf Versuche, die bei einer Glüh Temperatur von 180°C durchgeführt wurden. Bei dieser Behandlungstemperatur zeigen sich im Vergleich zur Behandlung bei 100°C deutliche Veränderungen der Struktur- und Gefügemerkmale in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer.

4.2.5.1 Gefüge

Lichtmikroskopie

Abb. 4.2.27 zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme des Querschliffs nach einer Behandlungsdauer von 2400 Minuten.

In dieser Darstellung ist im Vergleich zum Ausgangszustand (siehe Abb. 4.2.2) keine Veränderung zu beobachten. Das Gefüge ist weiterhin durch eine Korngröße gekennzeichnet, die unterhalb des Auflösungsvermögens des Lichtmikroskops liegt.

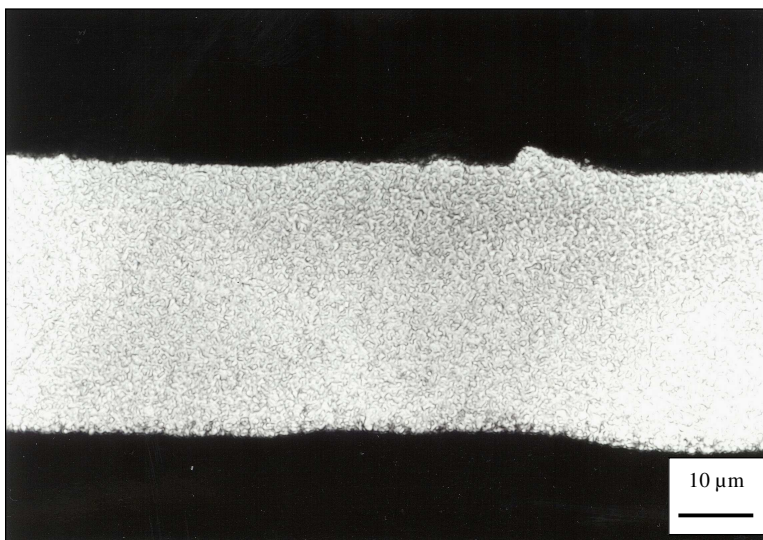


Abb. 4.2.27: Querschliff, Glühung bei 180°C / 2400 min, V=1.000

Elektronenmikroskopie

Deshalb herangezogene Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop zeigen eine deutliche Kornvergrößerung im Vergleich zum Ausgangszustand (siehe Abb.

4.2.28). Die Korngrößen liegen am Ende der Anlaßbehandlung in einem Größenordnungsbereich von 300 nm bis 1 µm.

Im Volumen der Körner treten Verzerrungsfelder auf, die auf das Vorhandensein kleinster feinverteilter Teilchen hinweisen.

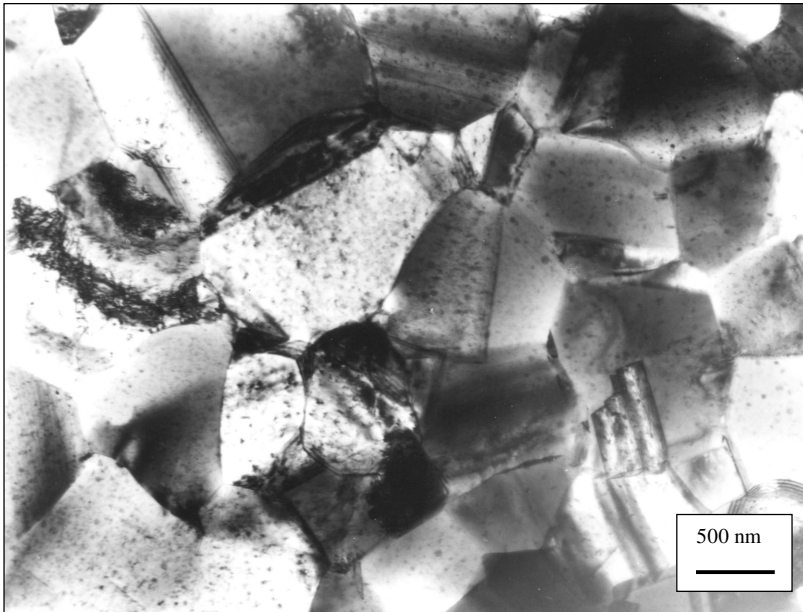


Abb. 4.2.28: TEM-Hellfeldaufnahme, Glühung bei 180°C / 2400 min, V=21.000

4.2.5.2 Bleigehalte / Phasenausbildung

Gelöster Bleigehalt

Bereits nach 1 min Glühbehandlung ist eine Abnahme des gelösten Bleigehalts zu verzeichnen (siehe Vergrößerung in Abb. 4.2.29). Diese Abnahme ist nach ca. 300 min abgeschlossen.

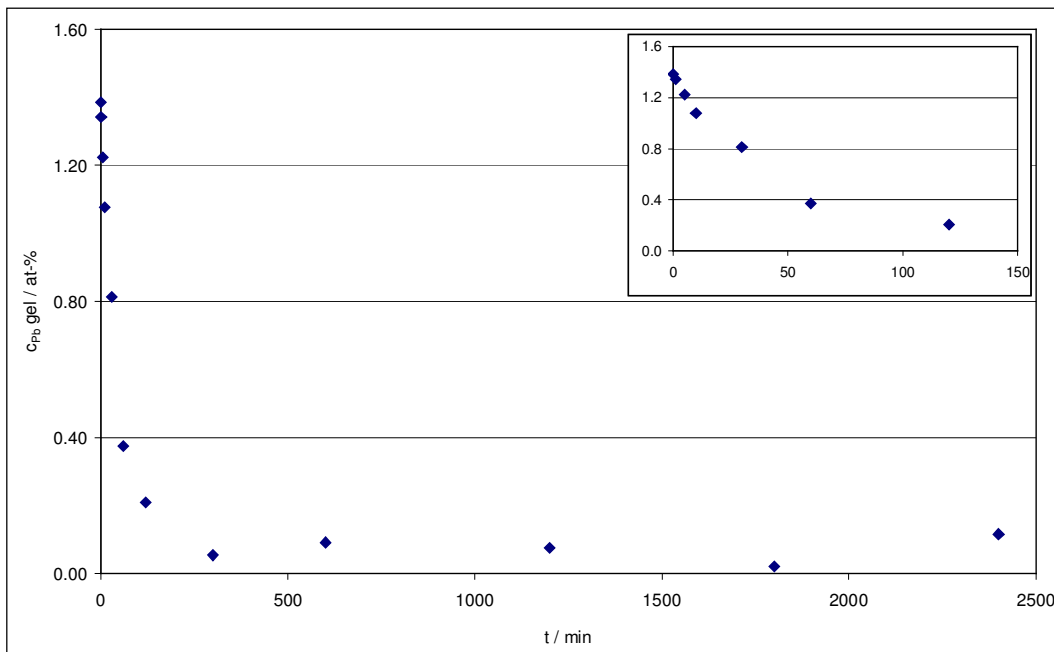


Abb. 4.2.29: Gelöster Bleigehalt in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 180°C

Der zu diesem Zeitpunkt eingestellte konstante Wert liegt in der Größenordnung von 0,1 at-% und somit im Bereich der statistischen Abweichungen der Bestimmung des Bleigehaltes aus der Gitterkonstantenaufweitung.

Es kann davon ausgegangen werden, daß ab diesem Zeitpunkt ein Phasengemisch aus reinem Silber und reinem Blei vorliegt.

Phasenausbildung

In den röntgenografischen Interferenzdiagrammen sind nach 300 min Glühung die ersten (111)-Reflexe des reinen Bleis zu erkennen.

Die weitere Behandlung führt zu einer Verschärfung dieses Reflexes – charakterisiert durch die Zunahme der Maximalintensität, die nach 1800 min einen konstanten Wert annimmt. Längere Glühungen resultieren nicht in einer weiteren Verschärfung des Bleireflexes (siehe Abb. 4.2.30). Bleireflexe höherer Indizierung konnten zu keinem Zeitpunkt der Behandlung beobachtet werden.

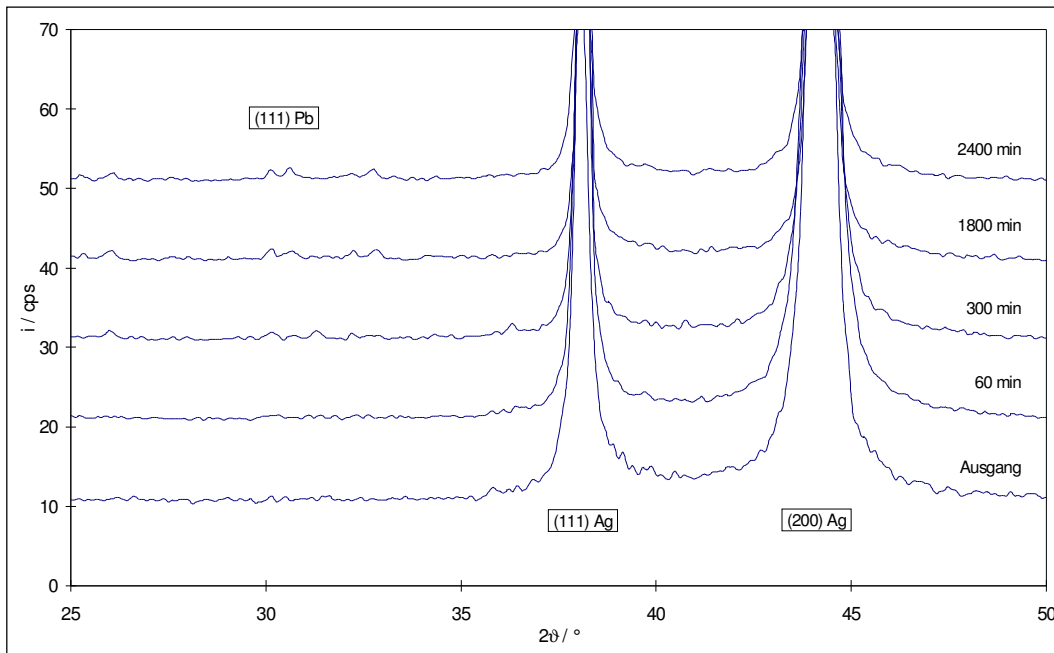


Abb. 4.2.30: Interferenzdiagramme in Abhängigkeit von der Behandlungszeit, Glühung bei 180°C (Ausschnitt)

Für die im Vergleich zum System Kupfer-Blei weniger deutliche Ausbildung der Reflexe der bleireichen Phase muß wiederum auf den geringen Unterschied in dem Massenschwächungskoeffizienten hingewiesen werden (siehe Abs. 3.2.1 und 4.2.2.2).

Die gleichzeitig zu beobachtende Veränderung der Lage der Reflexe des Silber-Blei-Mischkristalls ist kennzeichnend für die Veränderung der Gitterkonstante des Mischkristalls aufgrund ablaufender Ausscheidungsvorgänge. Eine gleichzeitige Verschärfung der Reflexe weist auf Veränderungen in der Struktur der silberreichen Phase hin, die später näher betrachtet werden.

Das TEM-Beugungsbild (siehe Abb. 4.2.31) zeigt aufgrund der angewachsenen Korngröße keine geschlossenen Beugungsringe, sondern ist durch ringförmig angeordnete Einzelreflexe gekennzeichnet. Dabei können die Einzelreflexe eindeutig reinem Silber und reinem Blei zugeordnet werden.

Dem widersprechend ist in den TEM-Gefügeaufnahmen (siehe Abb. 4.2.28) keine Mehrphasigkeit des Gefüges zu beobachten. Kleine feinverteilte Verzerrungseffekte im Kornvolumen konnten nicht eindeutig identifiziert werden, bieten aber die Möglichkeit der Deutung als kleinste Bleiausscheidungen in den Körnern.

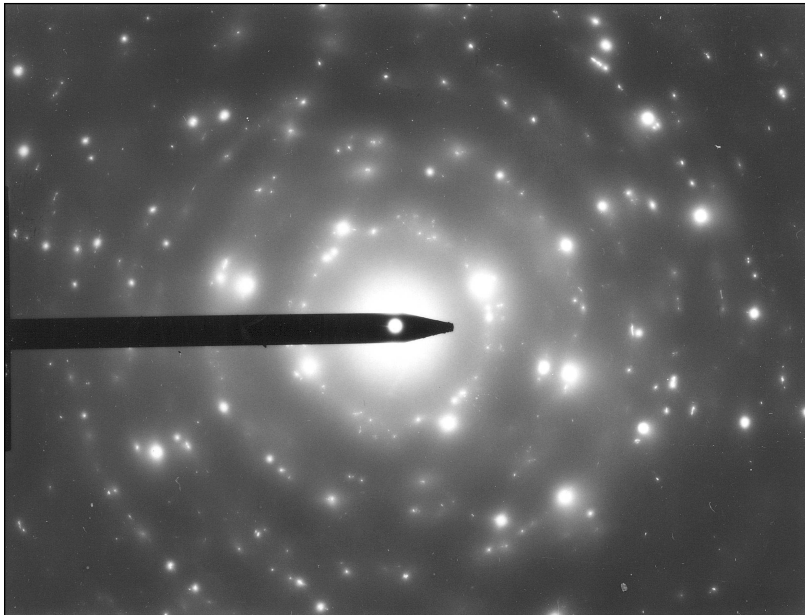


Abb. 4.2.31: TEM-Beugungsbild, Glühbehandlung bei 180°C, 2400 min

4.2.5.3 Texturentwicklung

Der Ausgangszustand der Proben ist durch eine Fasertextur gekennzeichnet, die sich aus einer starken $\langle 100 \rangle$ - und einer schwach ausgeprägten $\langle 111 \rangle$ -Komponente zusammensetzt.

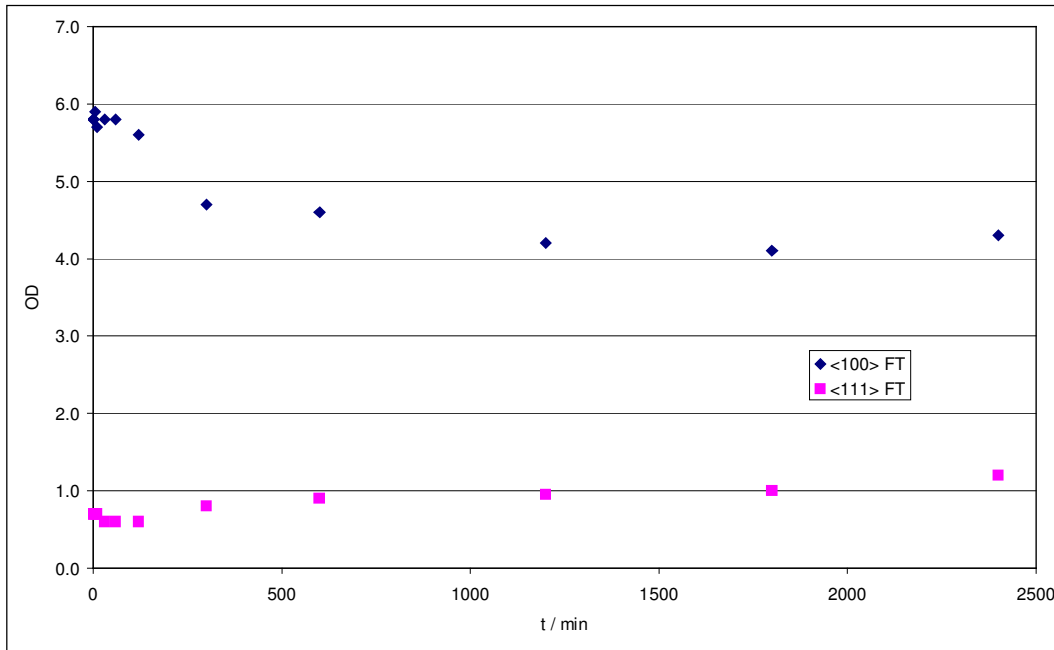


Abb. 4.2.32: Orientierungsdichte der FT-Komponenten in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer Glühung bei 180°C

Mit zunehmender Glühbehandlungsdauer nimmt die $\langle 100 \rangle$ -Komponente in der Schärfe der Ausbildung ab. Die Orientierungsdichte sinkt von anfänglich 5,8 auf einen

konstanten Wert von ca. 4,0. Dieser stabile Zustand wird nach einer Behandlungsdauer von 500 min erreicht. Gleichzeitig kann eine leichte Erhöhung der Orientierungsdichte der <111>-Komponente von 0,7 auf 1,2 beobachtet werden (siehe Abb. 4.2.32).

Die Abschwächung der <100>-Komponente muß im Zusammenhang mit den im folgenden Punkt beschriebenen Ergebnissen der Profilanalyse gesehen werden.

4.2.5.4 Defektstruktur

Teilchengröße

Die an den Einzelreflexen bestimmten Teilchengrößen zeigen ein unterschiedliches Verhalten.

Während die für den (111)-Reflex bestimmte Teilchengröße bereits nach 300 min Werte größer 3000Å annimmt (siehe Vergrößerung in Abb. 4.2.33), nähert sich die für den (200)-Reflex bestimmte Teilchengröße nach einer Behandlungsdauer von 500 min einem konstanten Werte von ca. 800 Å an.

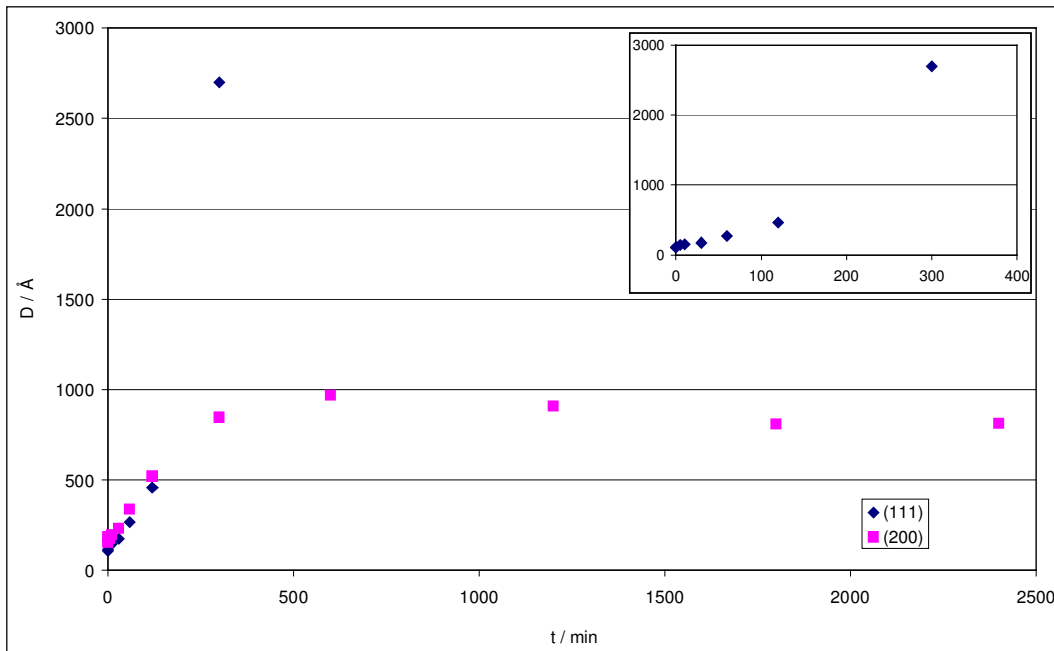


Abb. 4.2.33: Teilchengrößen in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 180°C

Im Vergleich mit den Ergebnissen der Gefügebestimmung ist dabei zu erkennen, daß die am (111)-Reflex bestimmte Teilchengrößen bereits im Bereich der ermittelten Korngröße liegt, während die an den (200)-Reflexen bestimmten noch wesentlich kleiner sind.

Versetzungsdichte

Betrachtet man die anisotrop korrigierten Werte der Versetzungsdichten ist in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer folgendes zu beobachten (siehe Abb. 4.2.34):

- Die an den (111)-Reflexen bestimmten Versetzungsdichten nehmen im Vergleich mit den an den (200)-Reflexen bestimmten wesentlich stärker ab.
- Nach ca. 500 min Behandlung nähern sich beide Versetzungsdichten einem gleichen konstanten Wert.

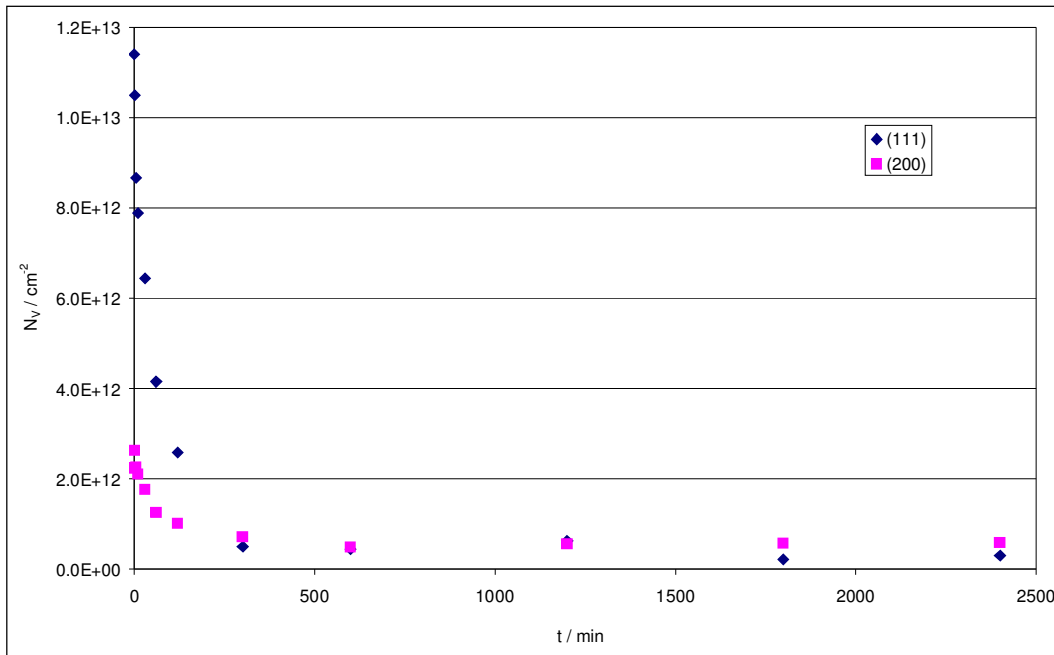


Abb. 4.2.34: Versetzungsdichten in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 180°C (anisotrop)

Betrachtet man ergänzend die Abhängigkeit der Versetzungsdichten vom gelösten Bleigehalt, ist dabei ein linearer Zusammenhang für beide Reflexe zu erkennen (siehe Abb. 4.2.35).

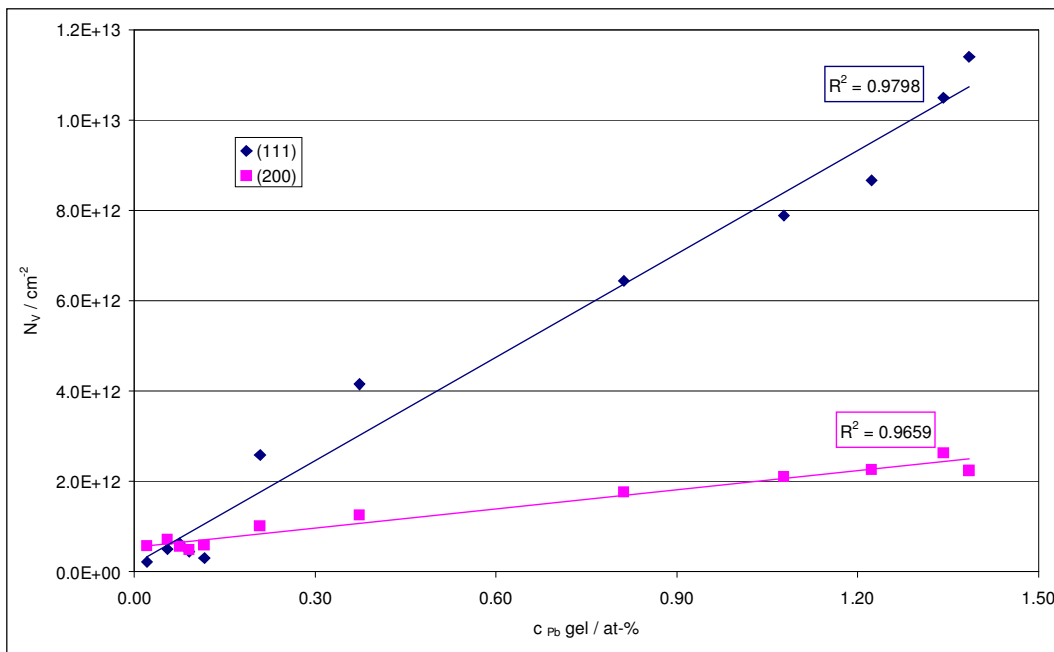


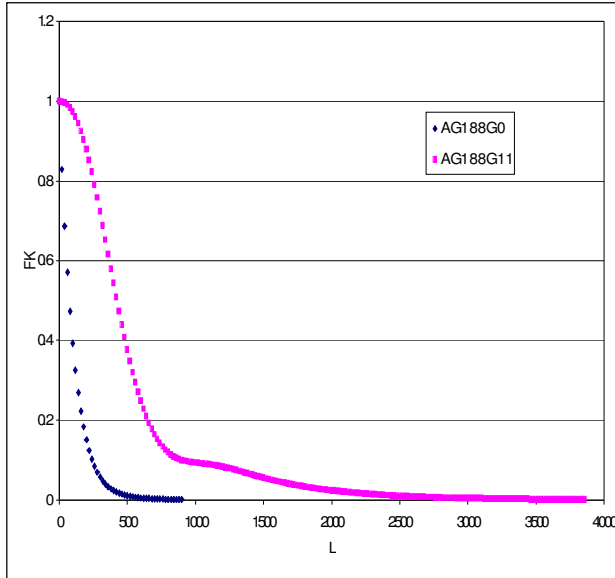
Abb. 4.2.35: Versetzungsdichten in Abhängigkeit vom gelösten Bleigehalt, Glühung bei 180°C (anisotrop)

Diese unterschiedlichen Verläufe sowie der Teilchengrößen als auch der Versetzungsdichten lassen unter Beachtung der Änderung der Textur folgende Schlußfolgerung zu:

Die Silber-Blei-Mischkristalle sind im Laufe der Glühbehandlung bei 180°C durch eine partielle Rekristallisation gekennzeichnet. Bei dieser wachsen die (111)-orientierten Kristallite auf Kosten der (200)-Kristallite. Das nach der Behandlung vorliegende Gefüge besteht z.T. aus großen (111)-orientierten Körnern, die durch eine geringe Versetzungsdichte und große Bereiche kohärenter Streuung (Teilchengröße) gekennzeichnet

sind. Dem überlagert ist ein Abbau der Versetzungsdichte in allen Körnern durch sowohl die vollständig ablaufende Ausscheidung des Bleis aus dem Mischkristall als auch Erholungsvorgänge. Dadurch sind ebenfalls die (200)-orientierten Körner durch eine Abnahme der Versetzungsdichte gekennzeichnet (siehe Abb. 4.2.34 und 4.2.35).

Unterstützt wird diese Aussage ebenfalls durch den Verlauf der Fourierkoeffizienten (siehe Abb. 4.2.36).



Während der Ausgangszustand (AG188G0) durch einen stetigen Verlauf gekennzeichnet ist, kann nach 2400 min Behandlung (AG188G11) eine Diskontinuität beobachtet werden. Diese weist darauf hin, daß es sich hierbei um ein Summenprofil handelt, das sich aus den Einzelprofilen der Fraktionen zusammensetzt.

Dabei handelt es sich einerseits um den rekristallisierten Anteil und andererseits um einen Anteil der (111)-Kristallite, der durch Erholungsvorgänge gekennzeichnet ist.

Abb. 4.2.36: Fourierkoeffizienten in Abhängigkeit der Laufzahl L, (111)-Reflex, Glühung bei 180°C

Eine Trennung dieser beiden Teilprofile könnte zur Bestimmung des rekristallisierten Anteils herangezogen werden, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit allerdings nicht vollzogen.

4.2.5.5 Mikrohärtete

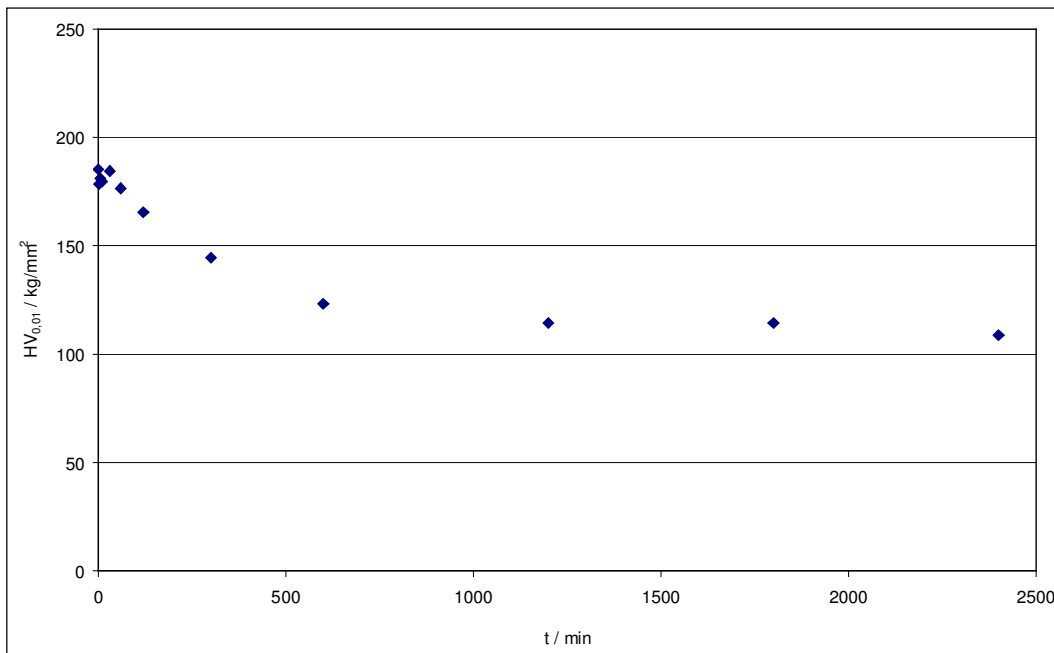


Abb. 4.2.37: Mikrohärtete in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 180°C

Die Mikrohärtigkeit der Schichten ist durch Abnahme mit zunehmender Behandlungsdauer gekennzeichnet. Dabei wird nach ca. 500 min ein stabiler Zustand eingestellt, der einen konstanten Wert von ca. 120 kp/mm² aufweist (siehe Abb. 4.2.37).

Ein, wie bei der Stromdichteabhängigkeit zu beobachtender, linearer Zusammenhang kann nur zwischen der Härte und den Versetzungsdichten beobachtet werden (siehe Abb. 4.2.38).

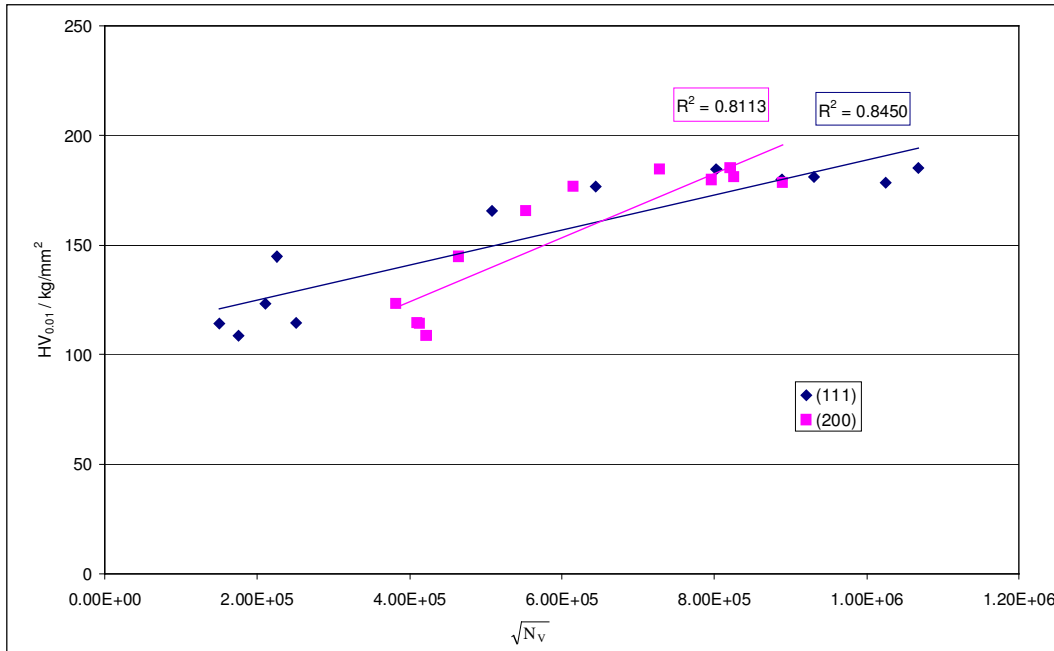


Abb. 4.2.38: Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit von der Versetzungsdichte, Glühung bei 180°C

Ein vergleichbarer Zusammenhang zwischen Härte und gelöstem Bleigehalt muß als statistisch nicht gesichert betrachtet werden (siehe Abb. 4.2.39).

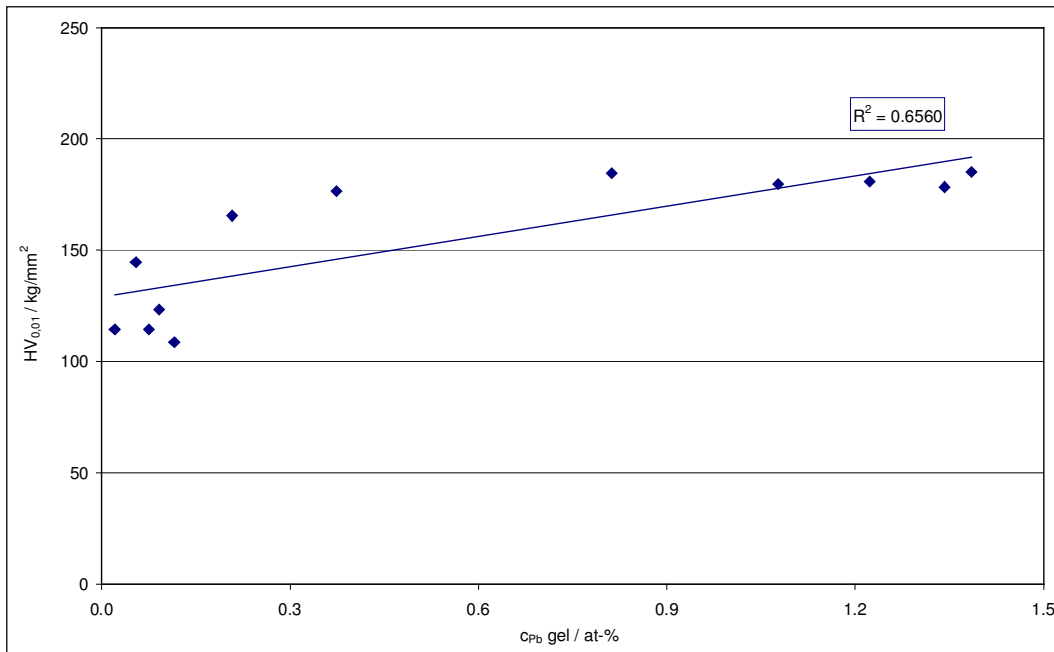


Abb. 4.2.39: Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit vom gelösten Bleigehalt, Glühung bei 180°C

Es kann davon ausgegangen werden, daß der Anteil der Mischkristallhärtung nicht die dominierende Rolle bei der Ausbildung der Schicht härten spielt.

Vergleicht man den zeitlichen Verlauf der Härteänderung mit dem der die partielle Rekristallisation beschreibenden Parameteränderungen, so ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen. Die Härteänderung endet nach ca. 500 min Behandlung. Am Verlauf der Versetzungsdichten, der Teilchengrößen sowie der Texturänderung ist zu erkennen, daß sich zu diesem Zeitpunkt die Abläufe der partiellen Rekristallisation ebenfalls einem Gleichgewichtszustand annähern.

Die Änderung der Mikrohärtigkeit der Schichten im Verlauf der Anlaßbehandlung bei 180°C wird durch Beeinflussung der folgenden Mechanismen dominiert:

- Versetzungshärtung
Die starke Abnahme der Versetzungsdichten führt zu einer Härtesenkung.
- Korngrößeneffekt
Die Zunahme der Korngröße der Schichten hat einen wesentlichen Anteil an der beobachteten Härteabnahme.

Sekundären Einfluß haben dagegen die beiden Mechanismen der:

- Teilchenhärtung
Durch die Ausscheidung und Koagulation des Bleis sinkt der Anteil an Teilchenhärtung.
- Mischkristallhärtung
Aufgrund der beobachteten vollständigen Ausscheidung des Bleis aus dem Silber-Blei-Mischkristall kann davon ausgegangen werden, daß dieser Mechanismus keinen weiteren Einfluß auf die Endhärte der Schichten besitzt.

4.2.5.6 Zusammenfassung

Die Glühbehandlung der Schichten bei 180°C im Ölbad ist gekennzeichnet durch die vollständige Ausscheidung des Bleis aus dem Silber-Blei-Mischkristall sowie eine Koagulation der sich bildenden Bleiteilchen.

Nach 300 min kann vom Vorliegen eines Phasengemenges, bestehend aus reinem Silber und reinem Blei, ausgegangen werden.

Dabei ist die Silberphase durch eine partielle Rekristallisation der (111)-Kristallite auf Kosten der (200)-Kristallite gekennzeichnet. Deutlich wird dies in den Änderungen der Teilchengröße, der Versetzungsdichten sowie der Texturwicklung im Laufe der Behandlung.

Die Mikrohärtigkeit der Schichten sinkt mit zunehmender Glühbehandlung. Die mit der partiellen Rekristallisation einhergehenden Veränderungen der Struktur- und Gefügeparameter (Versetzungsdichte und Korngröße) sind dabei die die Änderung wesentlich bestimmenden Größen.

Die Schichten weisen auch nach 2400 min Glühung noch eine höhere Härte als die in schmelzmetallurgischen Versuchen ermittelten Werte auf.

4.2.6 Innere Oxydation

Das Verhalten der Schichten unter den Bedingungen einer Wärmebehandlung unter oxydierender Atmosphäre wurde bei 200°C untersucht.

Die Behandlung wurde in einem Umluftofen durchgeführt, so daß der Luftsauerstoff für eine Oxydation der Schichtmaterialien zur Verfügung stand. Die Gesamtbehandlungsdauer betrug 2400 min.

Als Ausgangszustand wurden Proben verwendet, die bei 1,3 A/dm² abgeschieden wurden. Diese waren durch einen Gesamtbleigehalt von ca. 2,5 at-% und einen gelösten Bleigehalt von ca. 1,6 at-% gekennzeichnet. Die Mikrohärtigkeit des Ausgangszustandes betrug 190 kp/mm².

4.2.6.1 Gefüge

Lichtmikroskopie

Nach einer Behandlung von 2400 min ist das Gefüge der Schichten durch eine Vergrößerung der Körner gekennzeichnet (Abb. 4.2.40). Dabei liegen die kleinsten Körner nahe der Grenze des Auflösungsvermögens des Lichtmikroskops. Es läßt sich eine mittlere Korngröße von 1 bis 2 µm abschätzen.

Eine zweite Phase ist in diesen Darstellungen nicht zu identifizieren.

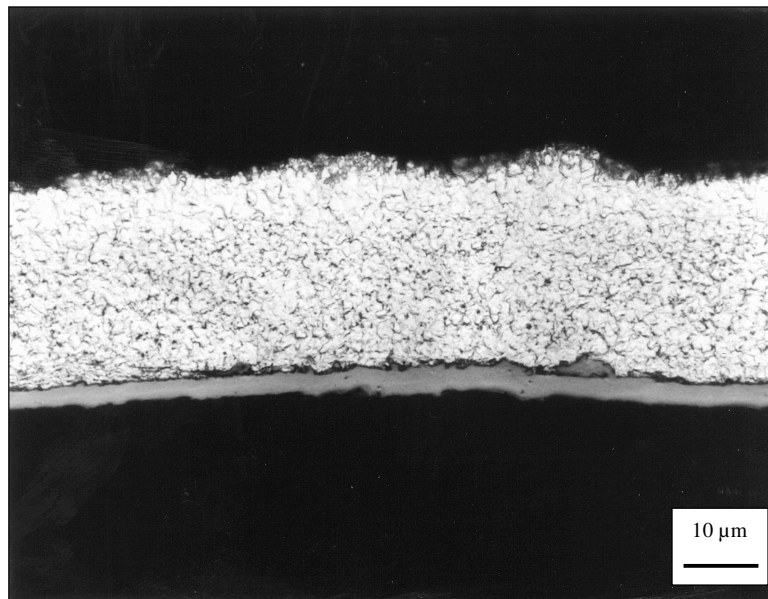


Abb. 4.2.40: Querschliff, Glühung bei 200°C / 2400 min / Luft, V=1.000

Transmissionselektronenmikroskopie

Abb. 4.2.41 zeigt die 52.000-fache Vergrößerung des Probenzustandes nach Beendigung der Behandlung (2400 min). Im Vergleich zum Ausgangszustand (siehe Abb. 4.2.2) ist deutlich ein stark vergrößertes Korn mit einer Korngröße im Bereich von 400 nm bis größer 1 µm zu erkennen.

In den Korngrenztripeln können Ausscheidungen mit einer mittleren Größe von bis zu 100 nm beobachtet werden. Gleichzeitig sind im Kornvolumen Verzerrungsfelder zu erkennen, die auf feinste, gleichmäßig verteilte Teilchen hinweisen.

Bei diesen Ausscheidungen handelt es sich um PbO, das in der Phasenanalyse nachgewiesen werden konnte.

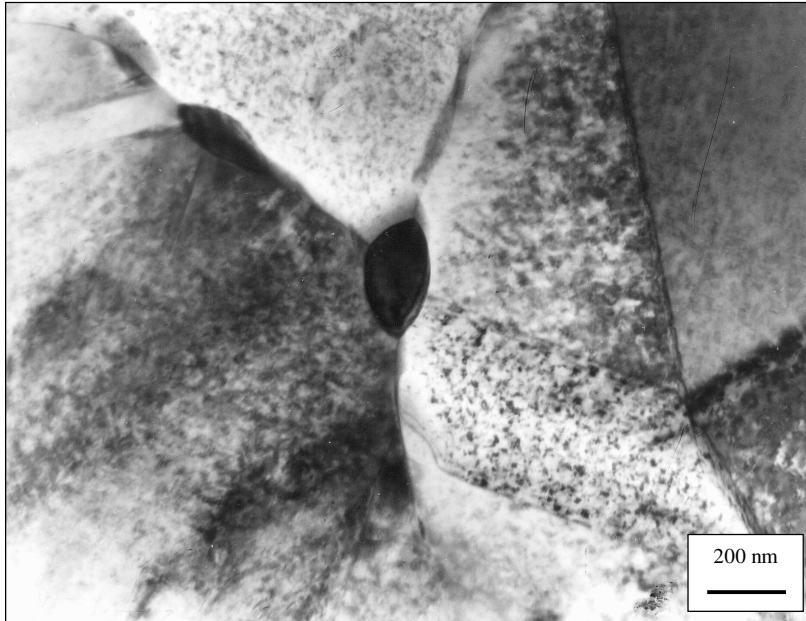


Abb. 4.2.41: TEM-Hellfeldaufnahme, Glühung bei 200°C / Luft / 2400 min, V=52.000

4.2.6.2 Bleigehalte / Phasenausbildung

Gelöster Bleigehalt

Betrachtet man den gelösten Bleigehalt in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, ist zu erkennen, daß bereits nach 1 min Glühung die Ausscheidung des Bleis aus dem Silber-Blei-Mischkristall beginnt (siehe Abb. 4.2.42, Vergrößerung).

Dieser Ausscheidungsprozeß ist nach 500 min abgeschlossen. Danach liegt ein Phasengemisch aus reinem Silber und einer näher zu charakterisierenden Bleiphase vor.

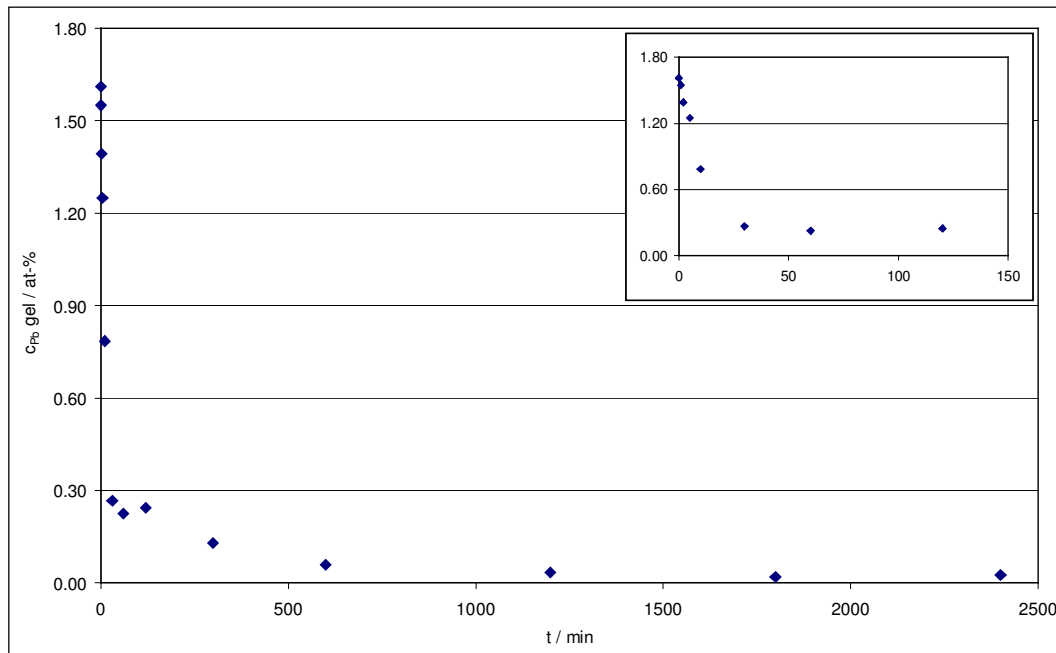


Abb. 4.2.42: Gelöster Bleigehalt in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 200°C / Luft

Phasenausbildung

Das röntgenografische Phasendiagramm zeigt nach 30 min Behandlung die deutliche Ausbildung einer Reihe zusätzlicher Reflexe (siehe Abb. 4.2.43). Die aus den Glanzwinkeln dieser Reflexe bestimmte Gitterkonstante identifiziert die entstandene zweite Phase als tetragonales Bleioxid (PbO). Die charakteristischen Reflexe nehmen mit zunehmender Behandlungsdauer an Schärfe zu, was wiederum durch die zu beobachtende Zunahme der Maximalintensität sowie die Abnahme der Linienverbreiterungen gekennzeichnet ist.

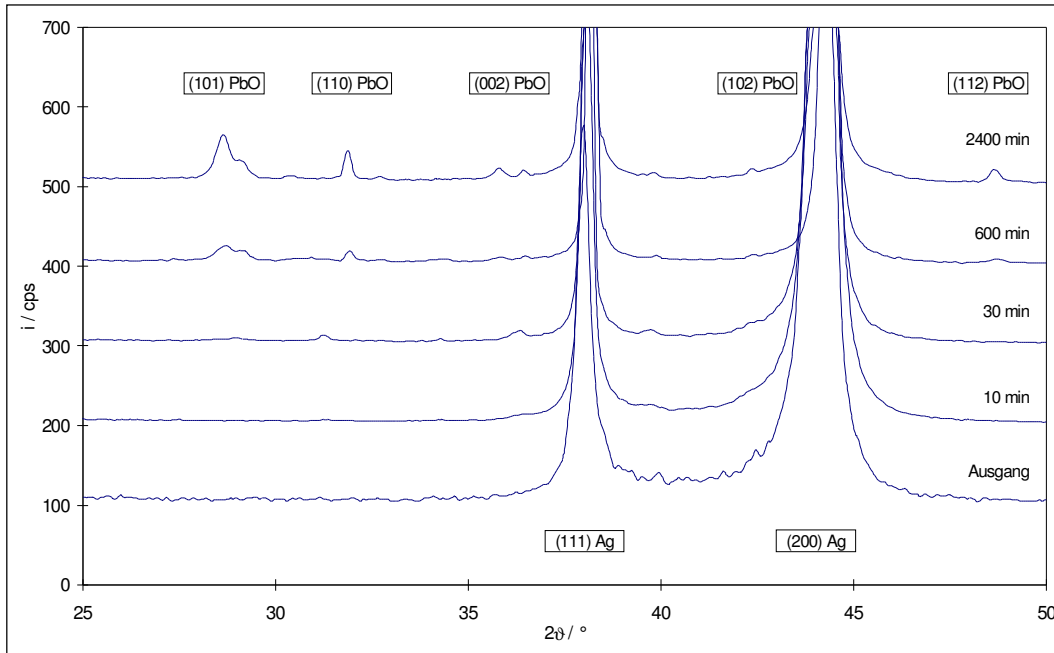


Abb. 4.2.43: Interferenzdiagramme in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 200°C / Luft

Eine Abschätzung der Größe der Bleiteilchen ergibt für das Ende der Glühbehandlung Teilchen in der Größenordnung 50 bis 100 nm. Aus der guten Übereinstimmung mit den Beobachtungen der Elektronenmikroskopie kann daraus geschlossen werden, daß die beobachteten Ausscheidungen in den Korngrenztripeln (siehe Abb. 4.2.41) aus PbO bestehen.

Ein weiterer Nachweis der Ausscheidung des Bleis aus dem Mischkristall kann in den röntgenografischen Interferenzdiagrammen in der Verschiebung der Lage der Reflexe des Silber-Blei-Mischkristalls gesehen werden.

4.2.6.3 Texturentwicklung

Die den Ausgangszustand charakterisierende Fasertextur mit <100>- und <111>-Komponenten zeigt die bereits für die Glühbehandlung bei 180°C festgestellten Veränderungen (siehe Abb. 4.2.44).

Unterschiede sind dabei vor allem im zeitlichen Verlauf zu verzeichnen.

Die Orientierungsdichte der <100>-Komponente verringert sich von anfänglich 7,0 auf einen konstanten Wert von 4,0, der bereits nach 200 min eingestellt wird.

In Gegensatz dazu ist die <111>-Komponente im selben Zeitraum durch eine leichte Zunahme der Orientierungsdichte auf Werte von 1,2 gekennzeichnet.

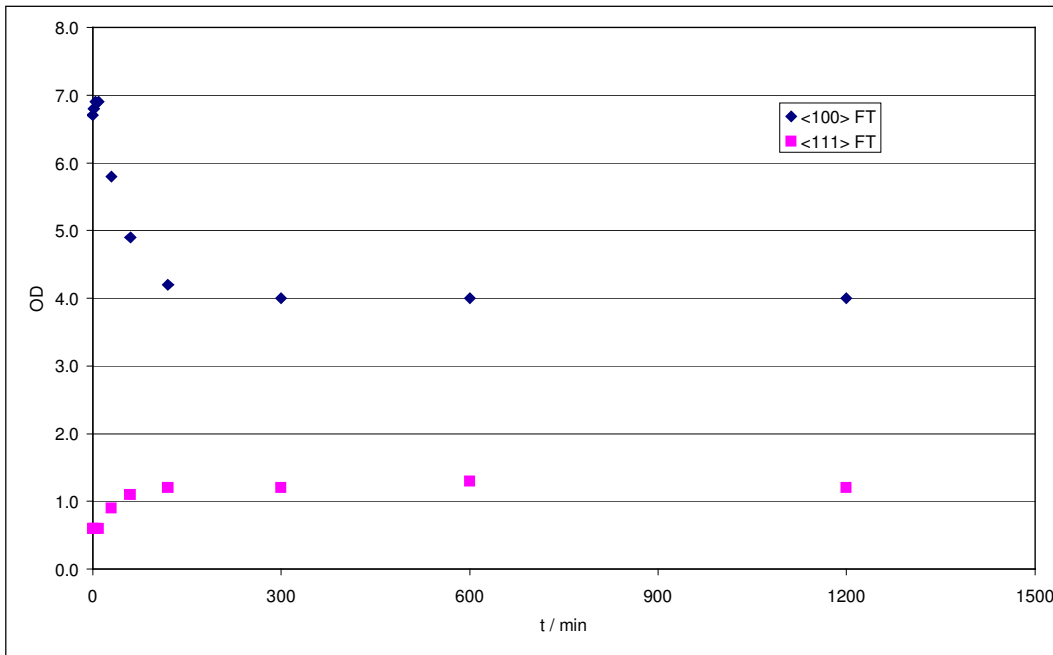


Abb. 4.2.44: Orientierungsdichten der FT-Komponenten in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 200°C / Luft

Diese Veränderungen der Textur sind wieder im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Profilanalyse zu betrachten und führen letztendlich zu Aussagen, die mit denen einer Behandlung bei 180°C unter Schutzgasatmosphäre übereinstimmen.

4.2.6.4 Defektstruktur

Die Ergebnisse der Profilanalyse bestätigen die bereits für eine Glühbehandlung bei 180°C beschriebenen Zusammenhänge. Die Erhöhung der Behandlungstemperatur um 20 K bewirkt dabei hauptsächlich eine Beschleunigung der beobachteten Prozesse.

Teilchengröße

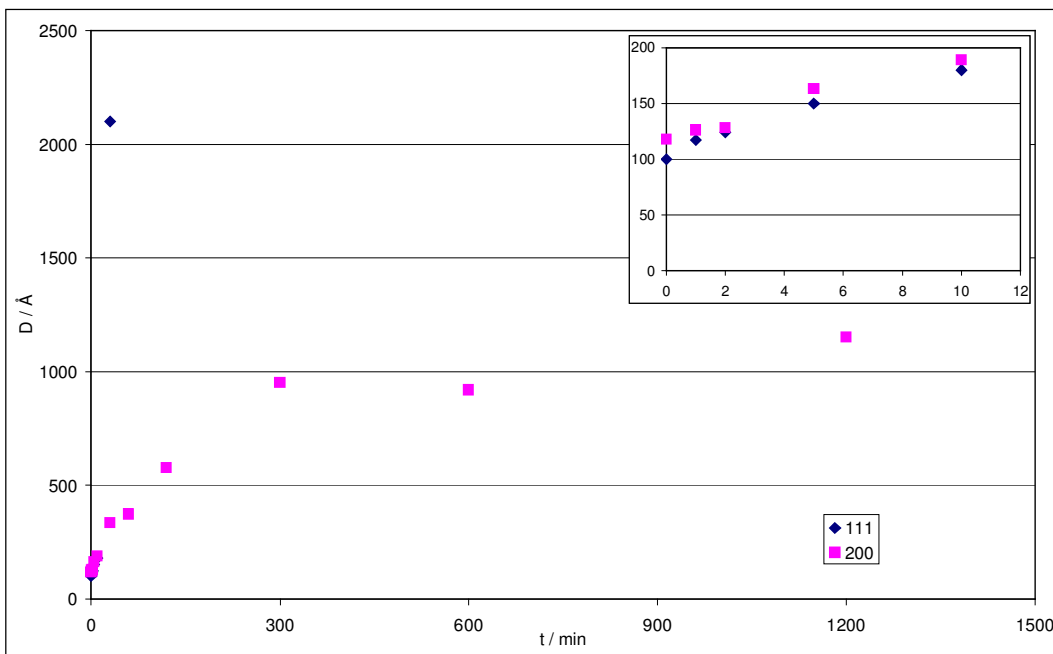


Abb. 4.2.45: Teilchengrößen in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 200°C / Luft

Die in Abb. 4.2.45 dargestellte Abhängigkeit der Teilchengröße von der Behandlungsdauer bestätigt das unterschiedliche Verhalten für die an den Einzelreflexen bestimmten Größen.

Während die für den (111)-Reflex bestimmten Teilchengrößen bereits nach 30 min Werte größer 2500 Å erreichen, nähern sich die am (200)-Reflex bestimmten Größen einem konstanten Wert von ca. 1000 Å an, der nach 300 min erreicht wird.

Versetzungsdichte

Die wiederum anisotrop korrigierten Werte der Versetzungsdichten zeigen unter Luftatmosphäre ebenfalls unterschiedlich starke Abnahmen mit der Behandlungszeit (siehe Abb. 4.2.46). Auffällig ist dabei die sehr starke Abnahme der am (111)-Reflex bestimmten Versetzungsdichten im Vergleich zu den am (200)-Reflex bestimmten. Nach ca. 200 min Behandlung wird von beiden Größen der gleiche konstante Wert erreicht, der auch bei weiter andauernder Behandlung keine Änderung mehr aufweist.

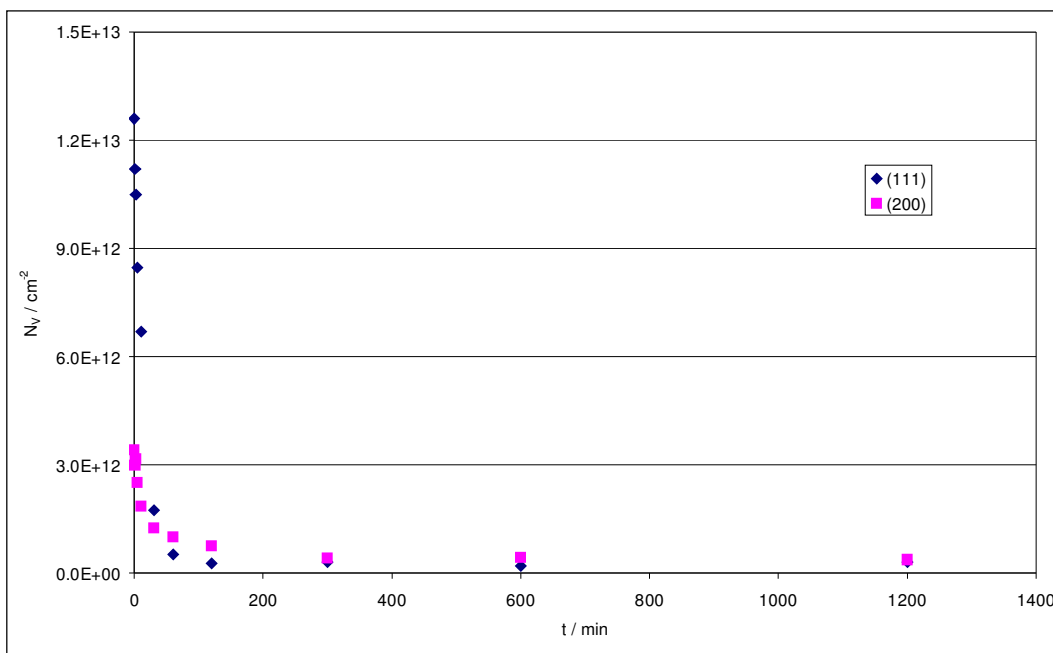


Abb. 4.2.46: Versetzungsdichten in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 200°C / Luft (anisotrop)

Hierbei bietet sich wiederum die Betrachtung der Abhängigkeit zwischen Versetzungsdichten und gelöstem Bleigehalt an (siehe Abb. 4.2.47). Diese zeigt die gleichen Zusammenhänge wie bei einer Behandlung bei 180°C unter Schutzgasatmosphäre (siehe Abb. 4.2.35).

Erneut kann aus den beschriebenen Veränderungen der Schichttextur sowie der Defektstruktur der Schichten geschlußfolgert werden, daß beim System Silber-Blei bei einer Glühbehandlung bei 200°C Vorgänge der partiellen Rekristallisation ablaufen.

Die Bildung von tetragonalem Bleioxid durch innere Oxydation des ausgeschiedenen Bleis zeigt dabei keinen Einfluß auf diese Prozesse.

Die Erhöhung der Behandlungstemperatur um 20 K bewirkt einzig eine Beschleunigung der Abläufe.

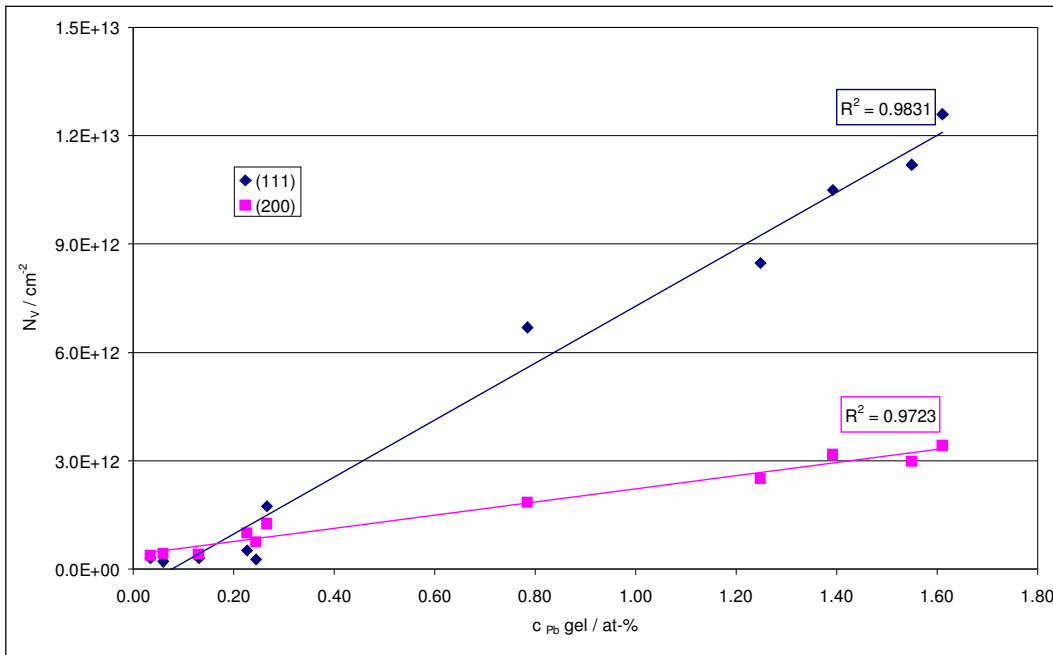


Abb. 4.2.47: Versetzungsdichten in Abhängigkeit vom gelösten Bleigehalt, Glühung bei 200°C / Luft (anisotrop)

4.2.6.5 Mikrohärt

Mit steigender Glühdauer ist wiederum eine Abnahme der Mikrohärt zu beobachten (siehe Abb. 4.2.48).

Die nach 200 min eingestellten konstanten Werte liegen hier im Bereich von 100 kp/mm² und damit geringfügig niedriger als die bei einer Glühung bei 180°C eingestellten Werte.

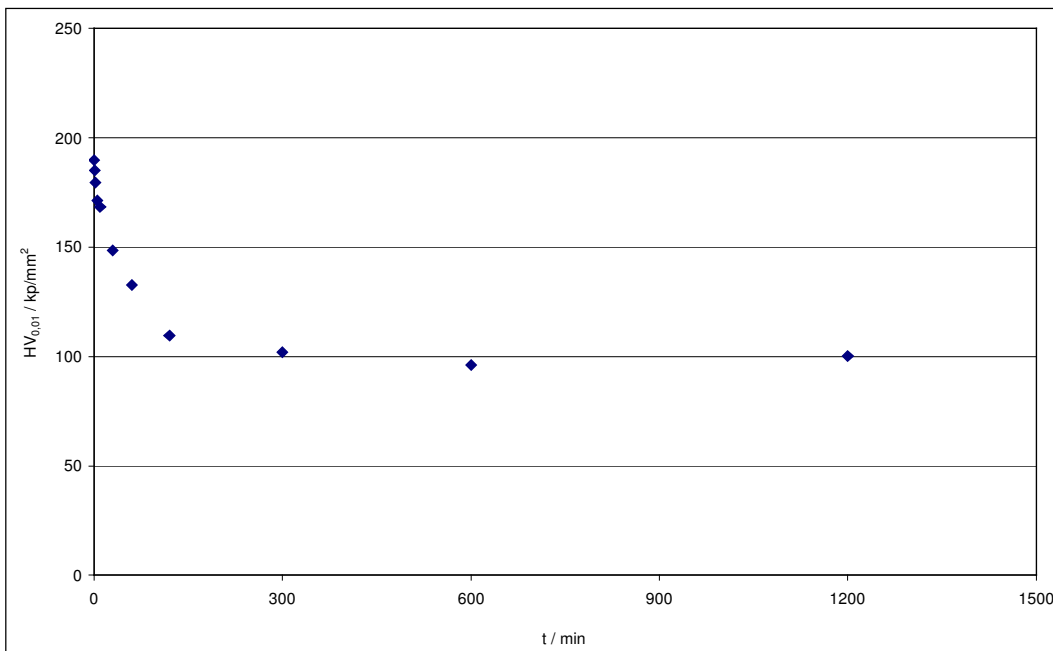


Abb. 4.2.48: Mikrohärt in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 200°C / Luft

Zieht man die unter 4.2.5.5 beschriebenen Mechanismen der Härtung und deren Einfluß in Betracht, so ergeben sich folgende Schlußfolgerungen:

- Korngrößeneffekt
Aufgrund der, im Vergleich zur 180°C-Behandlung, erreichten höheren Korngrößen ist mit einem verringerten Einfluß derselben auf die Schicht-
härte zu rechnen, was sich in einer Erniedrigung niederschlägt.
- Versetzungshärtung
Die ebenfalls sehr großen Änderungen in den Versetzungsdichten lassen die
Schlußfolgerung zu, daß der Effekt der Versetzungshärtung in vergleich-
barer Größenordnung Einfluß auf die Härte nimmt. Das widerspiegelt sich
dabei in den in Abb. 4.2.49 dargestellten Zusammenhängen zwischen den
Versetzungsdichten und der Härte der Schichten.

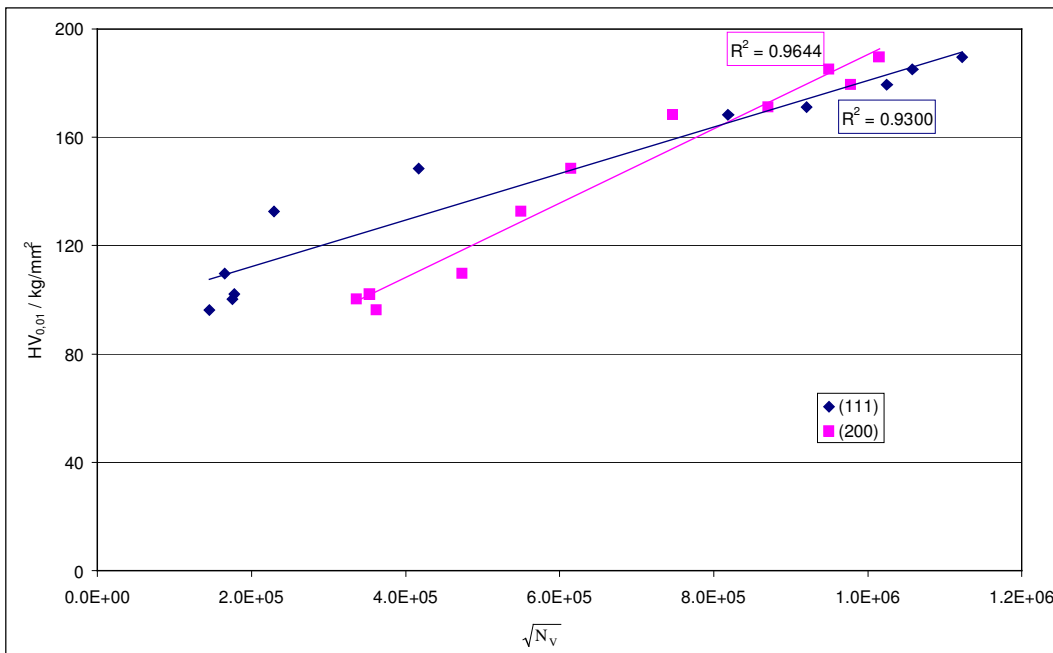


Abb. 4.2.49: Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit von der Versetzungsdichte, Glühung bei 200°C / Luft

Für die unter 4.2.5.5 beschriebenen Mechanismen mit sekundärem Einfluß lassen sich folgende Aussagen treffen:

- Mischkristallhärtung
Beide Versuchsreihen (bei 180°C und bei 200°C) sind durch die vollständige Ausscheidung des Bleis aus dem Silber-Blei-Mischkristall gekennzeichnet. Ein Einfluß der Mischkristallhärtung auf die Endhärten der Schichten nach Beendigung der Glühbehandlung kann damit ausgeschlossen werden.
- Teilchenhärtung
In diesem Zusammenhang müssen für die Glühbehandlung unter Sauerstoffatmosphäre andere Prozesse betrachtet werden. Das ausgeschiedene Blei wird während der Behandlung zum großen Teil oxydiert und bildet tetragonales Bleioxid, welches an sich durch eine höhere Härte gekennzeichnet ist. Gleichzeitig ist eine starke Koagulation dieser Teilchen zu beobachten, die am Ende Ausscheidungen in der Größenordnung von 50 bis 100 nm bilden. Im Vergleich zu den Versuchen bei 180°C unter Schutzgasatmosphäre liegt hier also eine geringere Anzahl größerer Teilchen vor. Mit dieser relativen Verringerung der Anzahl und der gleichzeitigen Vergrößerung wird der Einfluß der Teilchenhärtung auf die Härte der Schichten geringer, was sich wiederum in einer verringerten Endhärte widerspiegelt.

4.2.6.6 Zusammenfassung

Die Glühbehandlung der Schichten bei 200°C unter Luftatmosphäre unterscheidet sich von der bei 180°C im Salzbad im wesentlichen in drei Punkten:

- Bildung von tetragonalem Bleioxid
- Erreichen eines stabilen Zustandes bereits nach 200 min
- Absolutwerte des stabilen Zustandes auf niedrigerem Niveau.

Die Bildung des Bleioxides führt im Zusammenhang mit den betrachteten Strukturparametern zu keiner Veränderung.

Die Schichten sind, wie bereits bei 180°C beobachtet, durch die Prozesse einer partiellen Rekristallisation der Silberphase gekennzeichnet. Die Erhöhung der Temperatur um 20 K zeigt dabei keinen Einfluß auf prinzipielle Zusammenhänge, bewirkt aber eine Beschleunigung der Abläufe.

Eine durch die höhere Härte des gebildeten Bleioxids hervorgerufenen Veränderung der Schichteigenschaften könnte im Zusammenhang mit den Verschleißigenschaften erwartet werden, wurde aber in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht.

4.2.7 Reines Silber

Aus Vergleichsgründen wurden elektrolytisch Schichten ohne Bleianteil hergestellt. Dazu wurde die Zusammensetzung des Elektrolyten I bis auf die Zugabe des Bleiazetat-salzes beibehalten. Es wurden Schichtdicken von ca. 20 μm unter Variation der Abscheidestromdichte erzeugt und anschließend mit den Methoden der Struktur- und Gefügeanalyse untersucht.

4.2.7.1 Gefüge

In Abb. 4.2.50 ist die lichtmikroskopische Darstellung des Gefüges bei einer Abscheidestromdichte von 1,0 A/dm^2 zu sehen. Deutlich erkennbar ist eine Unterteilung in unterschiedliche Zonen. Während der Grenzbereich über der Substratoberfläche (untere Kante im Bild) bis zu einer Schichtdicke von ca. 10 μm durch ein sehr kleines Korn gekennzeichnet ist, sind in weiter oben gelegenen Bereichen der Schicht deutlich größere Körner zu erkennen.

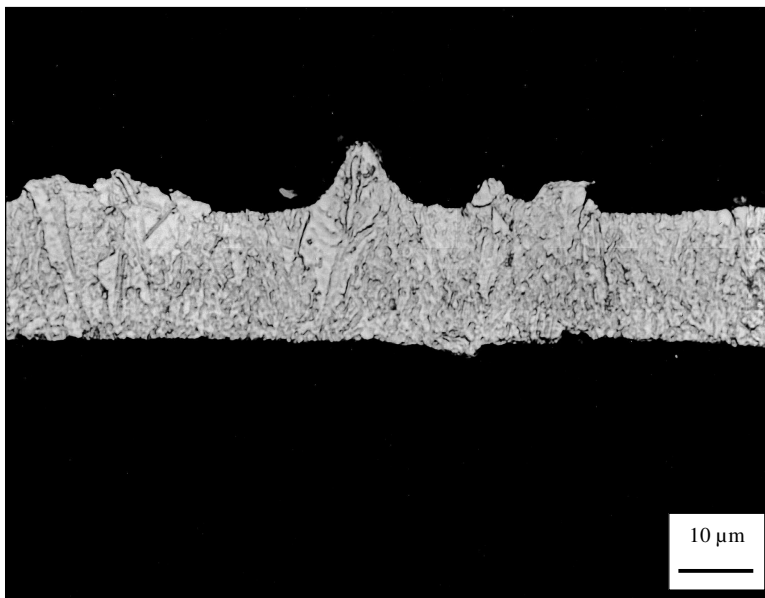


Abb. 4.2.50: Querschliff, 1,0 A/dm^2 , $V=1.000$

Diese Beobachtungen stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Untersuchungen an Legierungsschichten unterschiedlicher Schichtdicke (siehe Abs. 4.2.3). In Schichten bis 10 μm Dicke laufen offensichtlich Anpassungsprozesse zwischen Substratmaterial und Schichtmaterial ab. Oberhalb dieser Zone sind die Schichten durch eine für die galvanische Abscheidung des Schichtmaterials charakteristische Struktur gekennzeichnet.

4.2.7.2 Defektstruktur

Die an den Schichten ermittelten und anisotrop korrigierten Versetzungsdichten zeigen bis zu einer Stromdichte von 1,0 A/dm^2 eine Zunahme mit der Stromdichte. Die dabei ermittelten Absolutwerte liegen eine Größenordnung niedriger als die für die Legierungsschichten charakteristischen (vergleiche Abb. 4.2.14).

Bei Stromdichten größer als $1,0 \text{ A/dm}^2$ ist eine Umkehrung der Versetzungsausbildung zu beobachten. Mit zunehmender Stromdichte zeigen die Schichten Werte, die im Größenbereich der sehr kleinen Stromdichten liegen (siehe Abb. 4.2.51).

Einen direkten Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der beobachteten Versetzungsdichte sollte hierbei allerdings nicht in Betracht gezogen werden.

Ergebnisse, die bei der Untersuchung am Institut für Metallkunde der TU Bergakademie Freiberg an galvanisch erzeugten reinen Kupfer- und Nickelschichten erhalten wurden, zeigen, daß diese Schichten bei einer hohen Ausgangsversetzungsdichte durch Rekristallisationsvorgänge gekennzeichnet sein können, die bereits bei Raumtemperatur in kurzen Zeiträumen nach der Abscheidung ablaufen.

Vorausgesetzt, die Versetzungsdichte der hier erzeugten reinen Silberschichten folgt dem bis zu $1,0 \text{ A/dm}^2$ erkennbaren Trend der Zunahme, kann daraus geschlußfolgert werden, daß die Schichten bei höheren Stromdichten durch deutlich höhere Werte der Versetzungsdichte gekennzeichnet sind. Damit könnte die Voraussetzung für eine Rekristallisation bei Raumtemperatur ebenfalls erfüllt sein.

Durch den technisch bedingten Ablauf der Versuche an Silber-Blei-Schichten – Herstellung im FEM Schwäbisch/Gmünd (notwendig aufgrund von Sicherheitsvoraussetzungen, die bei der Arbeit mit zyanidischen Elektrolyten erfüllt werden müssen) und anschließender Messung am Institut für Metallkunde/TU Bergakademie Freiberg – war ein größerer Zeitabstand zwischen Abscheidung und Messung vorgegeben, der zwischen 2 und 5 Wochen betragen konnte. Diese zum Teil beträchtliche Zeitspanne könnte ausreichend sein, um an den reinen Silberschichten ebenfalls eine Rekristallisation zu realisieren, was als Erklärung der abnehmenden Versetzungsdichte betrachtet werden kann.

Aufgrund der beschriebenen technischen Bedingungen sowie in Betracht ziehend, daß das Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit auf der Analyse von Legierungsschichten lag, wurde auf eine weitere Untersuchung dieses Phänomens verzichtet.

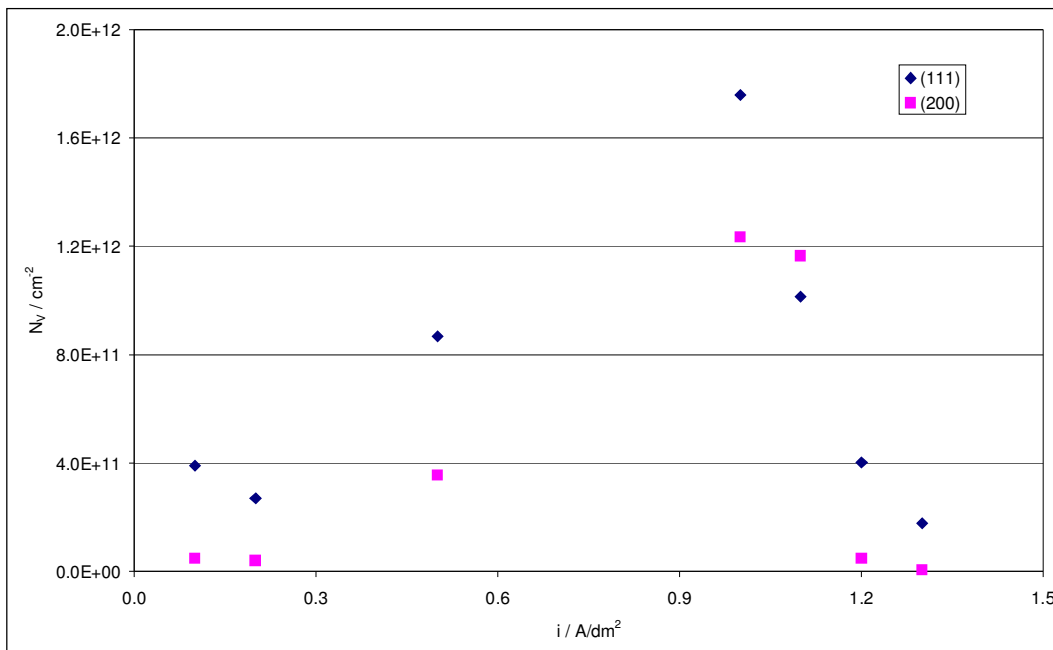


Abb. 4.2.51: Versetzungsdichten in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte, Elektrolyt ohne Bleizusatz

4.2.7.3 Textur

In der Entwicklung der Textur der reinen Silberschichten konnte ebenfalls ein Hinweis auf ablaufende Rekristallisationsvorgänge gesehen werden.

Sämtliche reinen Silberschichten sind durch eine Fasertextur gekennzeichnet, die sich aus einer $\langle 100 \rangle$ - und einer $\langle 110 \rangle$ -Komponente zusammensetzt.

Bis zum Erreichen der Abscheidestromdichte von $1,0 \text{ A/dm}^2$ zeigen diese Komponenten annähernd konstante Werte der Orientierungsdichte. Nach dem Erreichen des Grenzwertes der Stromdichte ist eine Veränderung der Schärfe der Texturkomponenten zu verzeichnen. Während die $\langle 110 \rangle$ -Komponente in der Orientierungsdichte zunimmt, ist gleichzeitig eine Abnahme der Schärfe des $\langle 100 \rangle$ -Anteils zu verzeichnen (siehe Abb. 4.2.52).

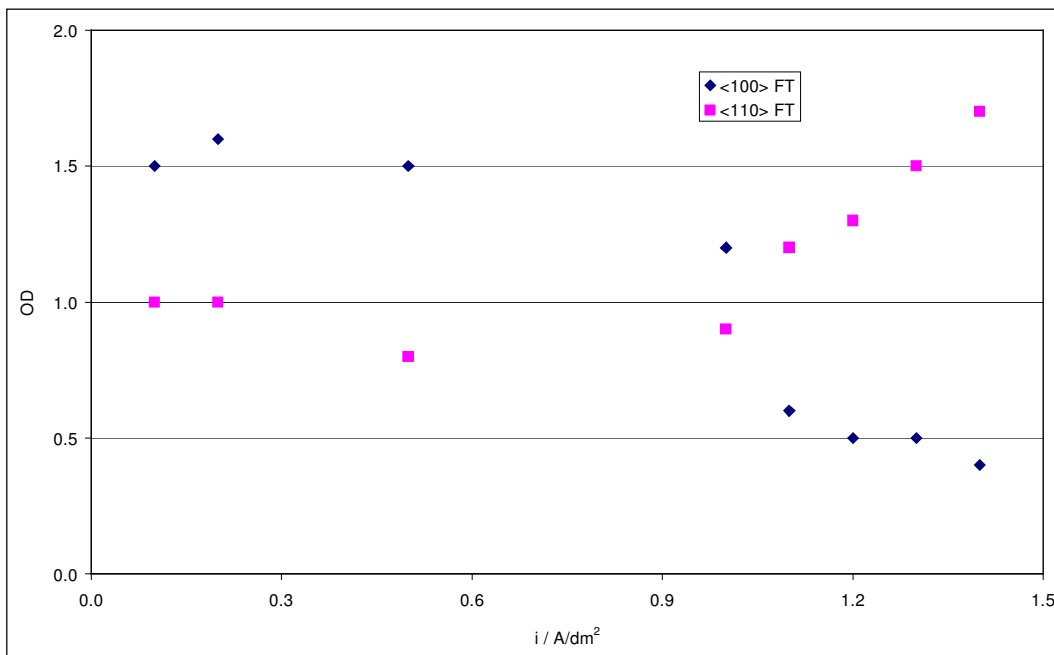


Abb. 4.2.52: Orientierungsdichten in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte, Elektrolyt ohne Bleizusatz

Das wiederum kann als Indiz für eine Rekristallisation der $\langle 110 \rangle$ -Kristallite auf Kosten der $\langle 100 \rangle$ - Kristallite gesehen werden.

4.2.7.4 Zusammenfassung

Reine Silberschichten, hergestellt aus Elektrolyt I ohne Zusatz von Bleiazetat-Salz, können in einem Bereich der Abscheidestromdichte hergestellt werden, der dem der Legierungsabscheidung entspricht.

Die so erzeugten Schichten sind durch eine Versetzungsstruktur gekennzeichnet, die mit steigender Stromdichte höhere Werte der Versetzungsdichten aufweist.

Die Textur der Schichten setzt sich aus relativ schwach ausgeprägten $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Fasertexturkomponenten zusammen. Die Schärfe der Einzelkomponenten bleibt, in Abhängigkeit von der Stromdichte betrachtet, annähernd konstant.

Die beobachteten Trends konnten bis zu einer Stromdichte von $1,0 \text{ A/dm}^2$ deutlich verfolgt werden. Bei höheren Stromdichten kommt es zu einer Umkehrung der Abhängigkeiten.

Die Ursache dafür wird in einer bereits abgelaufenen Rekristallisation der Schichten bei Raumtemperatur gesehen. Ähnliche Prozesse konnten in Arbeiten an galvanisch erzeugten reinen Kupfer- und Nickelschichten nachgewiesen werden.

Ein vergleichbares Verhalten der hier erzeugten reinen Silberschichten erscheint daher möglich, wurde allerdings in der vorliegenden Arbeit nicht als Hauptaufgabe betrachtet und deshalb nicht weiter untersucht.

4.3 Legierungssystem Gold-Blei

4.3.1 Reproduzierbarkeit

4.3.1.1 Elektrolyt I

Für die Versuche zur Reproduzierbarkeit der Legierungsabscheidung beim System Gold-Blei wurde der unter 2.5 ausgewählte Elektrolyt mit folgender Zusammensetzung verwendet:

Zyanid-Tartrat-Elektrolyt nach RAUB / DISAM [41]

- 3,0 g/l Kaliumcyonaurat ($\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$)
- 8,0 g/l Kaliumcyanid (KCN)
- 2,5 g/l Bleikarbonat (PbCO_3)
- 30,0 g/l Kaliumtartrat ($\text{C}_4\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_6 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$)
- 8,0 g/l Kaliumhydroxid (KOH)

Die Bereiche der Abscheidparameter orientieren sich an den der Literatur entnommenen Werten und wurden im Laufe der Arbeiten in den folgenden Grenzen variiert:

Abscheidetemperatur:	20°C / 60°C
Abscheidestromdichte:	0,1 - 2,0 A/dm ²
Substratmaterial:	Kupfer
Elektrolytbewegung:	unbewegt / gerührt
Kathodenbewegung:	unbewegt / bewegt
Bleiionengehalt im Bad:	10% / 100% der Originalzusammensetzung

Bei allen untersuchten Variationen der Abscheidebedingungen wird eine sehr ungleichmäßige Ausbildung der Schichten beobachtet. Diese sind durch ein graues bis schwarzes Erscheinungsbild, große Porosität aufgrund flächiger Anbrennungen und eine unbefriedigende Haftfestigkeit ausgezeichnet. Bei einer Vielzahl der Versuche ist die Schichtbildung durch intensive Wasserstoffentwicklung an der Kathode gekennzeichnet.

Die Zusammensetzung der Schichten weist eine Mitabscheidung geringer Bleimengen nach. Aufgrund der ungleichmäßigen Schichtausbildung war der Bleigehalt nicht zu quantifizieren.

Mit Bezug auf die bereits unter 4.1 und 4.2 beschriebene geforderte Funktionalität der zu untersuchenden Schichten wurden an den so erhaltenen Proben keine Untersuchungen zur Gefüge- und Strukturausbildung durchgeführt.

4.3.1.2 Elektrolyt II

Weitere Arbeiten beschäftigten sich im Zusammenhang mit dem System Gold-Blei mit einem kommerziellen Goldelektrolyten der Firma HAFNER. Es handelte sich dabei um einen basischen Elektrolyten unbekannter Zusammensetzung, der bei einer Elektrolyttemperatur von 58°C, einer Abscheidestromdichte von 0,5 A/dm² unter Bewegung der Kathode gleichmäßig ausgebildete, glänzende Goldschichten ergab. Dabei wurde mit vernickelten Kupfersubstraten gearbeitet.

Durch eine schrittweise Zugabe von Bleiazetat ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$) sollte die Möglichkeit untersucht werden, Gold-Blei-Legierungsschichten abzuscheiden. Eine gleichzeitig

realisierte Variation der Abscheidestromdichte im Bereich von 0,5 bis 1,5 A/dm² sollte zur Charakterisierung des Einflusses der Stromdichte auf Zusammensetzung sowie Gefüge- und Strukturmerkmale der Schichten herangezogen werden.

Unter den vom Hersteller vorgeschriebenen Bedingungen war es bis zu einer Stromdichte von 1,0 A/dm² möglich, gleichmäßig ausgebildete, goldglänzende, dichte Schichten herzustellen. Eine weitere Erhöhung der Stromdichte führte zu einer Veränderung im Erscheinungsbild der Proben. Unter diesen Bedingungen bildeten sich matte, bräunliche, pulvrige Niederschläge, die keine kompakte Schichten formen.

Keine der insgesamt erhaltenen Schichten ist durch einen nachweisbaren Bleigehalt gekennzeichnet. Die untersuchten Abscheidestromdichten reichen offensichtlich nicht aus, um den Potentialunterschied zwischen der Gold- und der Bleiabscheidung zu überbrücken. Eine gleichzeitige Abscheidung der Elemente ist somit nicht möglich.

Um diese Differenz auszugleichen, mußte ein Weg gefunden werden, der die Anwendung höherer Stromdichten gewährleistet. Gleichzeitig sollte eine möglichst kompakte Schichtausbildung realisiert werden.

Diese beiden Forderungen werden gut durch die Anwendung des Verfahrens der Abscheidung mit gepulstem Strom erfüllt. Dabei wird mit einer Pulssequenz gearbeitet, bei der ein kurzzeitiges Arbeiten mit höheren Stromdichten möglich ist. Zwischen den kurzen Strompulsen hoher Stromdichte werden längere stromlose Pausen eingefügt, um eine Wiederherstellung des Gleichgewichtes im Elektrolytssystem zu gewährleisten. Dadurch ist ein Arbeiten mit insgesamt erhöhten Abscheidestromdichten möglich, ohne daß die Schichten in der Schichtausbildung durch Anbrennungen beeinträchtigt werden.

Die Versuche mit gepulster Abscheidung wurden mit Stromdichten von bis zu 5,0 A/dm² bei einer Pulsdauer von 0,1 bis 0,5 s und einer Pausendauer von 2 bis 4,5 s durchgeführt. Dabei kam wiederum der kommerzielle HAFNER-Elektrolyt unter Zugabe von unterschiedlichen Mengen an Bleiazetat zum Einsatz.

Mit der gepulsten Abscheidung werden gleichmäßige, bräunliche Schichten erhalten, die unter dem Rasterelektronenmikroskop eine ähnliche Morphologie wie die in Abb. 4.2.1 gezeigten Silber-Blei-Schichten aufweisen. Es sind einzelne Wachstumsbereiche zu unterscheiden, die durch ein eingeschränktes laterales Wachstum gekennzeichnet sind und somit keine kompakten Schichten bilden.

Auch die unter der Bedingung einer erhöhten Abscheidestromdichte erzeugten Proben sind nicht durch eine Legierungsbildung gekennzeichnet. Bei allen untersuchten Proben ist kein signifikanter Gehalt an Blei nachzuweisen.

4.3.1.3 Zusammenfassung

Keine der für das System Gold-Blei durchgeführten Probenserien ergab Schichten, die gleichzeitig durch eine für die Funktionalität geforderte gleichmäßige, kompakte Schichtausbildung und einen nachweisbaren Bleigehalt ausgezeichnet sind.

Da im selben Augenblick das Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit auf der Untersuchung der Korrelation *Elektrolytische Legierungsbildung - Gefüge- und Strukturausbildung - Eigenschaften* und nicht auf der Untersuchung der prinzipiellen Möglichkeit einer Legierungsabscheidung bei den ausgewählten Systemen lag, wurden die Arbeiten zum System Gold-Blei bei diesem Erkenntnisstand beendet.

Weiterführende Untersuchungen könnten sich mit dem Problem der elektrolytischen Legierungsabscheidung beim System Gold-Blei beschäftigen.

Nach der experimentellen Lösung der gemeinsamen Abscheidung von Gold und Blei sollten die so erhaltenen Schichten Grundlage für vergleichbare Untersuchungen zur Gefüge- und Strukturausbildung sein. Eine vergleichende Darstellung der dabei erhaltenen Ergebnisse mit den in der vorliegenden Arbeit für die Systemen Kupfer-Blei und Silber-Blei beschriebenen kann zu einer weiteren Vertiefung des Verständnisses der galvanischen Legierungsbildung führen.

5 Auswertung und Diskussion

Eine erste Betrachtung der in Kapitel 4 beschriebenen Ergebnisse in ihrer Gesamtheit macht deutlich, daß die Diskussion unter mehreren Gesichtspunkten zu führen ist.

- A Vergleich mit den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen
- B Betrachtung der Ergebnisse für die einzelnen Legierungssysteme in bezug auf eine innere Widerspruchsfreiheit und weiterreichende Schlußfolgerungen.
D.h. im speziellen sollen Abhängigkeiten der Parameter untereinander auf Gleichlauf und Widerspruch betrachtet werden. Gleichzeitig sollen weiterreichende Schlußfolgerungen aus den Ergebnissen der verschiedenen Untersuchungen gezogen werden. Eine Untergliederung erfolgt dabei in die Vorgänge der Elektrokristallisation und die Vorgänge bei Auslagerungs- und Anlaßbehandlungen.
- C Vorgänge bei der Wärmebehandlung zur inneren Oxydation
Hier sollen die gleichzeitig ablaufenden Prozesse der Entfestigung durch Wärmebehandlung und einer möglichen Verfestigung durch Dispersionshärtung (bewirkt durch die Bildung von Bleioxid-Teilchen höherer Festigkeit) untersucht und in Zusammenhang zu den unter Punkt B beschriebenen Abhängigkeiten der Härte von einzelnen Gefüge- und Strukturparametern gebracht werden.
- D Vergleichende Betrachtung zwischen den Systemen
Unterschiede und Gemeinsamkeiten der unter den Punkten B und C aufgezeigten Korrelationen sollen ebenfalls in Abhängigkeit von den Matrixelementen betrachtet werden.

5.1 Legierungssystem Kupfer-Blei

5.1.1 Vergleich mit Literaturergebnissen

Die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse (siehe Kapitel 2.1) konnten prinzipiell bestätigt werden.

Die erhaltenen Schichten zeigen ebenfalls eine große Feinkörnigkeit, hohe Härtewerte und feine Haarrisse. Der maximal erreichte Gesamtbleigehalt liegt mit 4,0 at-% niedriger als der von BEERWALD/DÖHLER realisierte (9,0 at-% bei einer Maximalstromdichte von 0,8 A/dm²). In den eigenen Versuchen konnten funktionale Schichten nur bis zu einer Maximalstromdichte von 0,5 A/dm² erzeugt werden, was wiederum als Grund für die niedrigeren Bleigehalte gesehen werden kann.

Die von RAUB/ENGEL konstatierte Gitteraufweitung konnte ebenfalls nachgewiesen werden. Der von RAUB/ENGEL bestimmte gelöste Bleigehalt, der mit steigender Abscheidestromdichte bis zu einem Maximalwert von 4,0 at-% anstieg, konnte dagegen nicht bestätigt werden. Die in der vorliegenden Arbeit mittels Berechnung der Gitterkonstantenaufweitung bestimmte Mischkristallbildung ist durch ein Maximum von 0,8 at-% an gelöstem Blei und eine leichte Abnahme bei steigender Stromdichte gekennzeichnet.

Es kann davon ausgegangen werden, daß dieser Unterschied in der Wahl der Analysemethoden zu sehen ist. RAUB/ENGEL leiteten die Löslichkeitswerte aus der Betrachtung sekundärer Effekte, wie z.B. der Veränderung des spezifischen elektrischen Widerstandes, ab. Dabei wurden nur einfache Zusammenhänge zwischen diesen Effekten und der Löslichkeit betrachtet. Eine mögliche Überlagerung mehrerer Effekte und damit die Verfälschung der Ergebnisse wurde nicht gesondert beachtet.

Anlaßversuche bei 170°C und 225°C bestätigen die geringfügige Härteabnahme, die von BOHLENRATH/SIEDENBURG bei 320°C beobachtet wurde. Im Gegensatz zu diesen Arbeiten konnte bereits bei den niedrigeren Temperaturen die Ausscheidung des Bleis aus dem Mischkristall nachgewiesen werden, die BOLLENRATH/SIEDENBURG aufgrund der gewählten Untersuchungsmethode erst bei 350°C feststellten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Literaturergebnisse qualitativ bestätigt werden konnten, während sich die auf die Bleigehalte und die Härte beschränkenden quantitativen Vergleiche nur in gewissen Grenzen Übereinstimmung zeigten. Ein deutlicher Unterschied ist bei den bestimmten gelösten Bleigehalten zu erkennen, der auf die jeweils verwendeten Analysemethoden zurückzuführen ist.

5.1.2 Innere Widerspruchsfreiheit / Weiterführende Schlußfolgerungen

5.1.2.1 Elektrokristallisation

Bleigehalte - Phasenausbildung

Betrachtet man die Bleigehalte in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte und im Zusammenhang mit den Ergebnissen der röntgenografischen Phasenanalyse, so werden folgende Korrelationen sichtbar:

- A Mit steigender Abscheidestromdichte geht ein steigender Gesamtbleigehalt einher, der oberhalb der Grenzstromdichte von 0,2 A/dm² einen konstanten Wert annimmt.

Bei einer Abscheidestromdichte von $0,05 \text{ A/dm}^2$ liegt nahezu der gesamte Bleigehalt der Schichten im Kupfer-Blei-Mischkristall gelöst vor. In Übereinstimmung damit ist im Interferenzdiagramm kein Bleireflex zu beobachten.

Bereits eine Erhöhung der Abscheidestromdichte auf Werte von $0,1 \text{ A/dm}^2$ führt zu einem deutlichen Unterschied zwischen Gesamtbleigehalt und gelöstem Bleigehalt. Der somit gestiegene Anteil an ungelöst vorliegendem Blei resultiert im Interferenzdiagramm im Auftreten des (111)-Bleireflexes. Dieser ist durch eine geringe Maximalintensität sowie eine starke Verbreiterung gekennzeichnet.

Eine weitere Erhöhung der Abscheidestromdichte führt gleichzeitig zur Zunahme des Gesamtbleigehaltes und zur Abnahme des Anteiles an gelöstem Blei. Ebenfalls charakteristisch für diese Zustände ist die Verschärfung des (111)-Bleireflexes, gekennzeichnet durch Zunahme der Maximalintensität bei gleichzeitiger Abnahme der Linienverbreiterung. Aus dem Zusammenhang zwischen der gebeugten Intensität einer Phase und deren Volumenanteil kann darin der Nachweis gesehen werden, daß mit steigender Abscheidestromdichte der Volumenanteil des ungelöst vorliegenden Bleis, d.h. der Gehalt der den (111)-Reflex bewirkenden Phase, in der Schicht wächst.

Betrachtet man die Trends der Gehalte - steigender Gesamtbleigehalt bei abnehmendem gelöstem Bleigehalt - ist die beobachtete Zunahme des Volumenanteils der Bleiphase logisch schlüssig.

- B Aus den Versuchen, das zu erwartende heterogene Gefüge aus Kupfer-Blei-Mischkristall und ausgeschiedenem Blei mit den Methoden der Mikroskopie nachzuweisen, ergeben sich dabei Aussagen zur Phasenausbildung.

Selbst mit der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie ist es nicht möglich, die Bleiausscheidungen sichtbar zu machen. Es kann davon ausgegangen werden, daß diese in einer Größe vorliegen, die noch unterhalb des Auflösungsvermögens der angewandten Methoden liegt.

Die Abschätzung der Teilchengröße aus den Linienverbreiterungen der (111)-Reflexe ergibt gleichzeitig eine Teilchengröße in der Größenordnung von 2 nm. Eine Nachweisbarkeit mit den verwendeten Methoden ist in diesem Größenordnungsbereich äußerst kompliziert.

Damit kann eine logische Schlüssigkeit zwischen den mit verschiedenen Methoden bestimmten Bleigehalten und den Ergebnissen der röntgenografischen Phasenanalyse hergestellt werden.

Gefüge

Die mit dem Transmissionselektronenmikroskop bestimmten Korngrößen der Legierungsschichten in der Größenordnung von 40 - 50 nm bestätigen hier die Ergebnisse der Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskop und Lichtmikroskop.

Mit diesen sehr kleinen Korngrößen liegt das Gefüge weit unterhalb des Auflösungsvermögens des Lichtmikroskops und im Grenzbereich der Auflösung beim Rasterelektronenmikroskop.

Defektstruktur - Textur

Bei den mittels röntgenografischer Profilanalyse ermittelten Versetzungsdichten der (111)- und (200)-Reflexe ist eine deutliche Zunahme mit steigender Abscheiderstromdichte zu erkennen. Diese muß als Kombination der Wirkung unterschiedlicher Effekte betrachtet werden.

A Einfluß der Elektrokristallisation

Mit zunehmender Stromdichte ist die Elektrokristallisation durch eine Erhöhung der Abscheiderate gekennzeichnet. Die damit verbundene zeitliche Begrenzung des einzelnen Einbauprozesses eines Atoms in den Schichtverbund führt zu einer stärkeren Störung des Gitteraufbaus. Diese anwachsende Störung wiederum kann nur durch die Entstehung von Versetzungen abgebaut werden. Die beobachtete Zunahme der Versetzungsdichten mit steigender Stromdichte ist damit die zu erwartende Tendenz.

Bei Stromdichten größer $0,35 \text{ A/dm}^2$ ist keine weitere Zunahme der Versetzungsdichten zu beobachten. Bei dieser Größe stellt sich im verwendeten Elektrolytssystem offensichtlich ein Gleichgewichtszustand in den Prozessen der Elektrokristallisation ein. Dieser ist u.a. dadurch gekennzeichnet, daß keine weitere Steigerung der Abscheiderate mehr zu verzeichnen ist, was sich gleichzeitig in einer Stabilisierung der zeitlichen Begrenzung des Einzelprozesses niederschlägt. Nach Erreichen dieses Zustandes ist demzufolge keine weitere Steigerung der Störung des Gitters zu erwarten, was sich in der relativen Konstanz der Versetzungsdichten widerspiegelt.

B Einfluß des Bleieinbaus ins Kupfermatrixgitter

Die Schichtzusammensetzung ist bei allen untersuchten Abscheidezuständen dadurch gekennzeichnet, daß im Vergleich zum schmelzmetallurgischen Gleichgewichtszustand ein deutlich höherer Anteil von Blei im Kupfermatrixgitter gelöst wird. Um die dadurch hervorgerufenen Gitterverzerrungen abzubauen zu können, müssen wiederum Versetzungen ins Gitter eingebaut werden.

Da sich hierbei die Größenordnung der Verzerrung direkt am Anteil an gelöstem Blei orientiert, wäre mit sinkendem gelöstem Bleigehalt mit einer Abnahme der Versetzungsdichte zu rechnen. Ein solcher Trend ist nicht zu erkennen.

Eine Betrachtung des Zusammenhanges zwischen Versetzungsdichte und gelöstem Bleigehalt macht ebenfalls deutlich, daß die Vorgänge des Einbaus nicht dominierend auf die Versetzungsstruktur der Kupfer-Blei-Schichten einwirken.

C Bei Abscheiderstromdichten größer $0,1 \text{ A/dm}^2$ ist ein Unterschied zwischen den Absolutwerten der Versetzungsdichten der untersuchten Reflexe zu erkennen.

Bezieht man allerdings die elastische Anisotropie des Matrixmaterials Kupfer in die Berechnung der Versetzungsdichten ein, ist eine deutliche Annäherung der an den Einzelreflexen bestimmten Werte zu erkennen.

Geringfügige Unterschiede bis zu Stromdichten von $0,3 \text{ A/dm}^2$ können dabei in den ebenfalls zu beobachtenden Unterschieden in der Schärfe der einzelnen Texturkomponenten gesehen werden. Die $\langle 111 \rangle$ -Fasertexturkomponente ist dabei etwas schärfer ausgebildet als die $\langle 100 \rangle$ -Komponente, was wiederum zu

der Schlußfolgerung führen kann, daß ein bevorzugtes Wachstum in geringeren Versetzungsdichten resultiert.

Zusammenfassend kann den Ergebnissen der Profilanalyse eine in sich geschlossene Logik bestätigt werden, die allerdings erst deutlich wird, wenn man beachtet, daß es sich hierbei um die Überlagerung einer Reihe von Effekten handelt.

Im einzelnen sind dies:

1. Abhängigkeit der Gitterstörung von den Vorgängen der Elektrokristallisation (als der die Versetzungsstruktur dominierende Effekt)
2. Abhängigkeit der Gitterstörung vom Einbau des Bleis in den Mischkristall
3. Einfluß der elastischen Anisotropie und der Texturausbildung auf die Absolutwerte der Versetzungsdichten der untersuchten Reflexe.

Härte

Die an den Schichten ermittelte Härte als Charakteristika der Verfestigung ist im Vergleich zu schmelzmetallurgischen Legierungen gleicher Zusammensetzung sehr hoch. Es ist eine Steigerung um den Faktor 5 bis 6 zu beobachten.

Es sind für die metallischen Werkstoffe vier Grundmechanismen bekannt, die direkten Einfluß auf die Härte nehmen:

- Korngrenzeneffekt (Hall-Petch)
Bei kleinen Korngrößen ist die spezifische Korngrenzenfläche sehr hoch. Die Verfestigung ist dabei durch die Wirkung der Korngrenze als Hindernis für die Versetzungsbewegung begründet.
- Versetzungshärtung
Als Versetzungseinfluß betrachtet man die gegenseitige Behinderung der Bewegung der Versetzungen durch Verzerrungsfelder. Hohe Versetzungsdichten bewirken eine große Härtesteigerung.
- Mischkristallhärtung
Durch den Einbau von Fremdatomen in ein Matrixgitter kommt es zur Wechselwirkung der dadurch hervorgerufenen Spannungsfelder und des Spannungsfeldes einer sich bewegenden Versetzung, wodurch wiederum eine Behinderung der Bewegung der Versetzungen bewirkt wird. Die Wirkung erhöht sich mit steigendem Anteil an eingebauten Fremdatomen.
- Teilchenverhärtung
Feindispers in das Gefüge eingelagerte Ausscheidungen treten der Bewegung von Versetzungen als Hindernisse entgegen, die durch Schneiden oder Umgehen überwunden werden müssen. Die dazu erforderlichen höheren Spannungen führen zu einer weiteren Härtesteigerung.

Betrachtet man die für eine Härtesteigerung verantwortlichen Parameter für das System Kupfer-Blei kommt man zu den folgenden Aussagen:

Die Schichten sind gekennzeichnet durch:

- Feinkörnigkeit (Korngrenzeneffekt)
- sehr hohe Versetzungsdichten (Versetzungshärtung)
- eine starke Übersättigung des gebildeten Mischkristalls (Mischkristallhärtung) und
- feindisperse Bleiausscheidungen (Teilchenhärtung)

Die hohen Härtewerte sind folglich Ergebnis der Überlagerung aller oben beschriebenen Verfestigungsmechanismen.

Betrachtet man die Wirkung der Einzelmechanismen im Zusammenhang mit den Abscheidebedingungen, im speziellen der Abscheidestromdichte, können folgende Korrelationen festgestellt werden:

- Der Anteil der Mischkristalleffektes wird mit steigender Stromdichte abnehmen, da die Schichten hierbei durch eine Abnahme des gelösten Bleigehaltes gekennzeichnet sind.
- Dem entgegenlaufend wird sich der Einfluß der Versetzungs- und der Teilchenhärtung verhalten. Hierbei sind mit steigender Stromdichte zunehmende Versetzungsdichten sowie ein Ansteigen des Gehaltes an ausgeschiedenem Blei für eine Härtesteigerung verantwortlich.
- Der Einfluß der Korngrenzenhärtung ist aufgrund fehlender Daten zum Zusammenhang Abscheidestromdichte - Korngröße nicht ableitbar.

Den beschriebenen unterschiedlichen Trends steht die relative Konstanz der Härte in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte gegenüber. Daraus ergibt sich die Schlußfolgerung, daß der Korngrößeneffekt der die Härte dominierende Mechanismus ist. Aufgrund der sehr kleinen (nanokristallinen) Körner der Schichten, die an allen betrachteten Proben festgestellt werden konnten, ist der Effekt der dadurch sehr hohen spezifischen Korngrenzenfläche so groß, daß alle anderen Zusammenhänge davon überdeckt werden.

5.1.2.2 Auslagerung bei Raumtemperatur / Anlaßverhalten bei 100°C

Die Versuche zur Auslagerung bei Raumtemperatur und die Anlaßversuche bei 100°C ergeben keine Veränderungen des Gefüges, der Struktur bzw. der Härte der Schichten. Es sind somit keine erweiternden Aussagen zu strukturellen Abhängigkeiten bzw. zu Korrelationen zwischen Struktur und Härte möglich.

Einzige Schlußfolgerung ist hierbei, daß die elektrolytischen Kupfer-Blei-Legierungsschichten unter diesen Bedingungen über einen langen Zeitraum stabil sind.

5.1.2.3 Anlaßverhalten bei 170°C / 225°C

Bleigehalte - Phasenausbildung

Beim Anlassen bei erhöhten Temperaturen laufen Ausscheidungsvorgänge ab, die durch die Abnahme des gelösten Bleigehaltes gekennzeichnet sind. Es werden Zustände eingestellt, die dadurch ausgezeichnet sind, daß letztendlich das gesamte gelöste Blei ausgeschieden wird.

Betrachtet man die Interferenzdiagramme der röntgenografischen Phasenanalyse, sind zwei gleichzeitig ablaufende Prozesse zu erkennen:

- A Einerseits verschieben sich die Reflexe des Kupfer-Blei-Mischkristalls durch die Abnahme der Gitteraufweitung aufgrund der Entmischung. Sie erreichen am Ende der Behandlung die Lagen für reines Kupfer. Gleichzeitig steigt die Schärfe der Reflexe, gekennzeichnet durch die Erhöhung der Maximalintensität bei gleichzeitiger Verringerung der Linienverbreiterung, was wiederum Rückschlüsse auf die Struktur der Mischkristalle bzw. ablaufende Erholungsvorgänge zuläßt.
- B Andererseits ist der (111)-Reflex des reinen Bleis ebenfalls durch eine Zunahme der Schärfe gekennzeichnet. Desweiteren treten bei fortschreitender Behandlung Bleireflexe höherer Indizierung aus dem Untergrund hervor.

Hierbei muß man beachten, daß diese Effekte durch zwei parallel ablaufende Prozesse hervorgerufen werden:

- Durch die Ausscheidung des Bleis aus dem Mischkristall erhöht sich der Volumenanteil der Bleiphase. Die dadurch bewirkte Erhöhung der Integralintensität führt einerseits zur Steigerung der Maximalintensität des (111)-Reflexes und auf der anderen Seite zum Hervortreten weiterer Reflexe aus dem Untergrund.
- Die gleichzeitig zu beobachtende Abnahme der Linienverbreiterung der Bleireflexe weist darauf hin, daß ebenfalls Veränderungen bezüglich Größe und Struktur des beugenden Bleivolumens ablaufen. Diese Beobachtung führt zu der Schlußfolgerung, daß neben der Ausscheidung des Bleis aus dem Kupfer-Blei-Mischkristall auch eine Koagulation sowie eine Ausheilung der ausgeschiedenen Bleiteilchen abläuft. Diese Koagulation führt z.B. zu einer Abnahme der gestörten Grenzflächen und somit zu einer Abnahme der Störung der beugenden Bleibereiche. Durch eine Abnahme der Linienverbreiterung wird aufgrund der Konstanz der Integralintensität bei gleichbleibendem beugenden Volumen eine Erhöhung der Maximalintensität des (111)-Reflexes sowie das Auftreten höher indizierter Reflexe hervorgerufen.

Gefüge

Die bei der Gefügeuntersuchung festgestellte Kornvergrößerung auf Werte von 70 nm zeigt, daß die Schichten bei diesen Anlaßbehandlungen noch nicht durch ein starkes Kornwachstum gekennzeichnet sind.

Rekristallisationsprozesse an den Schichtbestandteilen können somit für die untersuchten Glühbedingungen ausgeschlossen werden.

Die Beobachtungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop zeigen, daß, trotz Bleiausscheidung und der durch die registrierte Linienbreitenabnahme gekennzeichneten Koagulation, die Bleiteilchen noch in einer Größenordnung vorliegen müssen, die unterhalb des Auflösungsvermögens liegen. Eine Abschätzung der Teilchengröße aus der Linienverbreiterung ergibt Bleiausscheidungen in der Größenordnung von 20 nm. In dieser Größenordnung ist eine Trennung der einzelnen Phasen in den TEM-Bildern äußerst kompliziert.

Defektstruktur - Textur

Mit zunehmender Behandlungszeit sind die Versetzungsdichten durch eine geringe Abnahme und bei längerer Behandlung durch das Einstellen eines konstanten Wertes gekennzeichnet. Die Abnahme liegt dabei für die betrachteten Versetzungsdichten der Reflexe in der gleichen Größe. Auch nach Ende der Behandlung sind diese gleichgroß. In Übereinstimmung damit sind die Orientierungsdichten der $\langle 111 \rangle$ - und der $\langle 100 \rangle$ -Fasertexturkomponente durch Änderungen der gleichen Stärke gekennzeichnet.

Die erreichten Endwerte der Versetzungsdichten sind auch am Ende der Behandlung noch sehr hoch.

Gleichzeitig sind die Teilchengrößen durch eine deutliche Zunahme gekennzeichnet. Die dabei bestimmten Werte liegen allerdings immer noch unterhalb der mikroskopisch bestimmten Korngrößen, wobei, prozentual betrachtet, die Zunahme der Teilchengröße stärker ausfällt. Das wiederum ist ein Hinweis darauf, daß die Kristallite aufgrund einer Zwillingausheilung durch die Bildung größerer kohärent streuender Bereiche gekennzeichnet sind.

Die Ergebnisse der Gefügebetrachtung lassen ebenfalls darauf schließen, daß an den Schichten noch keine Rekristallisationsvorgänge zu beobachten sind.

Ein weiterer Hinweis dafür ist die geringfügige Veränderung der Schichttextur.

Aus der Kombination der beschriebenen Beobachtungen läßt sich schlußfolgern, daß die Schichten während der Glühbehandlung bei Temperaturen bis zu 225°C nur durch Erholungsvorgänge gekennzeichnet sind.

Härte

Die Härteabnahme während des Anlassens ist verhältnismäßig gering. Die eingestellten konstanten Werte liegen immer noch um den Faktor 5 höher als die Härte vergleichbarer schmelzmetallurgischer Legierungen.

Betrachtet man die weiter oben beschriebenen, für die Verfestigung verantwortlichen Parameter über den Behandlungszeitraum, ist festzustellen, daß alle durch Veränderungen gekennzeichnet sind:

- Durch die Zunahme der Korngröße wird eine Erniedrigung der spezifischen Korngrenzenfläche hervorgerufen, die wiederum einen Entfestigungsbeitrag leistet. Die auch nach Beendigung der Behandlung vorliegenden sehr kleinen Körner können immer noch als das die hohe Härte bestimmende Kennzeichen betrachtet werden.
- Ebenso führt die Abnahme der Versetzungsdichte zu einer Senkung der Härte.
- Durch die vollständige Ausscheidung des Bleis aus dem Mischkristall kann festgestellt werden, daß der Beitrag der Mischkristallhärtung am Ende der Anlaßbehandlung gleich Null ist.
- Die durch die Bleiausscheidung zu erwartende Härtesteigerung aufgrund des Teilcheneffektes muß hier im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Profilanalyse betrachtet werden.
Einerseits wäre eine solche Steigerung durch die Zunahme des Gehaltes an ungelöst vorliegendem Blei zu erwarten. Andererseits werden durch die beobachtete Koagulation die Bleiausscheidungen größer und folglich ihre

Anzahl geringer. Damit verbunden ist eine Entfestigung, deren Anteil nicht abzuschätzen ist, da keine Informationen über Größe und Verteilung der Bleiteilchen zu erhalten waren.

Zusammenfassend kann festgestellt werden:

- Aufgrund der unterschiedlich starken Veränderung aller die Härte beeinflussender Parameter ist keine Quantifizierung der Anteile der verschiedenen Verfestigungsmechanismen möglich.
- Am Ende der Anlaßbehandlung ist der Effekt der Mischkristallhärtung aufgrund der vollständigen Bleiausscheidung nicht mehr für die noch sehr hohen Härtewerte mitverantwortlich.
Aufgrund der Abnahme der Härte um weniger als 10% kann davon ausgegangen werden, daß der Anteil der Mischkristallverfestigung an der Gesamtverfestigung noch unterhalb dieses Wertes liegt.
Daraus ist erneut zu schlußfolgern, daß dies nicht der dominierende Mechanismus bei der Bildung elektrolytischer Kupfer-Blei-Legierungen ist.

5.1.3 Innere Oxydation

Bei der Betrachtung der Vorgänge einer Wärmebehandlung unter Sauerstoffatmosphäre liegt es nahe, vergleichende Betrachtungen zu den Ergebnissen der Anlaßversuche unter Schutzgas anzustellen.

Die dabei auftretenden Hauptunterschiede sind:

- die Bildung von tetragonalem Bleioxid durch Oxydation und
- die am Ende der Behandlung zu beobachtende Steigerung der Härte auf einen höheren Endwert.

Bleigehalte - Phasenausbildung

Wie bei den Behandlungen zur Untersuchung des Anlaßverhaltens der Schichten unter Schutzgas ist eine vollständige Ausscheidung des Bleis aus dem Mischkristall aufgrund der Abnahme der Gitterkonstante des Kupfer-Blei-Mischkristalls auf die Werte des reinen Kupfers zu erkennen. Durch das Vorhandensein des Sauerstoffes kommt es zu einer teilweisen Oxydation des ausgeschiedenen Bleis unter Bildung von tetragonalem Bleioxid. Eine Oxydation des Kupfers wird aufgrund der gewählten Bedingungen nicht beobachtet.

Die in den Interferenzdiagrammen zu erkennenden Reflexe des reinen Bleis sind dabei durch eine, im Vergleich zu den Behandlungen unter Schutzgasatmosphäre geringere Verschärfung gekennzeichnet. Das liegt darin begründet, daß ein Teil des Bleis oxydiert und somit nicht mehr zur Ausbildung der Reflexe beiträgt. Diese Verringerung des Volumenanteils des reinen Bleis führt über den Zusammenhang zur Integralintensität zur Ausbildung weniger scharf ausgeprägter Reflexe. Gleichzeitig sind Reflexe des tetragonalen Bleioxids zu erkennen.

Gefüge

Ein Einfluß der Sauerstoffatmosphäre und der Oxydation auf die Veränderungen des Gefüges ist nicht zu beobachten. Es kommt unter diesen Bedingungen ebenfalls zu einer geringfügigen Kornvergrößerung.

Ein Hinweis darauf, wo die Bleioxidteilchen bevorzugt entstehen, konnte bei den elektronenmikroskopischen Aufnahmen nicht gefunden werden. Die beobachteten Verzerrungsfelder legen allerdings die Vermutung nahe, daß es zu einer Bleiausscheidung aus dem Kornvolumen und anschließender teilweiser Oxydation kommt.

Defektstruktur - Textur

Die Abhängigkeit dieser Strukturparameter des Kupfer-Blei-Mischkristalls respektive des reinen Kupfers wird durch die Oxydation ebenfalls nicht beeinflusst. Die Veränderungen der Orientierungsdichten der Einzelkomponenten liegen ebenso wie die Versetzungsdichten in der Größenordnung der Behandlung unter Schutzgasatmosphäre.

Härte

Der Einfluß der inneren Oxydation auf die Härte stellt bei den Untersuchungen am System Kupfer-Blei den interessantesten Zusammenhang dar.

Aufgrund gleichgroßer Veränderungen der Korngröße, der Versetzungsdichten und des gelösten Bleigehaltes im Vergleich zur Wärmebehandlung unter Schutzgasatmosphäre kann davon ausgegangen werden, daß die dadurch begründeten Veränderungen der Korngrenzen-, der Verformungs- und der Mischkristallhärtung in ihrer Gesamtheit letztendlich zu einer Abnahme der Härte in der beobachteten Größenordnung führen.

Die dagegen zu beobachtende Härtesteigerung um 30 kp/mm^2 ist demzufolge nur durch Beeinflussung des Mechanismus der Teilchenhärtung zu begründen.

Eine Steigerung der Härte durch diesen Mechanismus ist wiederum nur durch die Erhöhung der Anzahl der Teilchen im Kornvolumen sowie deren Eigenhärte möglich. Als einziger gravierender Unterschied zur Schutzgasbehandlung ist hier die Bildung von Bleioxidteilchen im Kornvolumen zu erkennen.

Der Einfluß der Oxydation auf Anzahl und/oder Größe der in der Schicht entstehenden Teilchen kann im folgenden Zusammenhang gesehen werden:

- Bei der Behandlung unter Schutzgas wird davon ausgegangen, daß der Prozeß der Bleiausscheidung zwar zu einem größeren Volumenanteil an ausgeschiedenem Blei führt, dieses aber aufgrund einer ablaufenden Koagulation in einer geringeren Anzahl größerer Teilchen vorliegt und damit die Wirkung der Teilchenverfestigung abnimmt.
- Nimmt man nun an, daß diese Koagulation durch die Bildung von Bleioxid behindert wird, kommt es aufgrund der Bleiausscheidung zur Bildung neuer Teilchen und somit zu einer Erhöhung der Anzahl der im Gefüge vorliegenden feinen Teilchen. Das wiederum erhöht den Einfluß der Teilchenhärtung und somit die Endhärte der Schichten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Wärmebehandlung unter Sauerstoffatmosphäre bei 200°C letztendlich durch eine verstärkte Teilchenhärtung zu einer Härtesteigerung führt.

Die Wirkung der Bleioxidteilchen auf eine die Abriebeigenschaften beeinflussende Dispersionshärtung wurde hierbei nicht näher betrachtet. Eine Untersuchung dieses Zusammenhanges empfiehlt sich bei weiterführenden Untersuchungen der Kupfer-Blei-Legierungsschichten in Hinblick auf eine technische Anwendung.

5.2 Legierungssystem Silber-Blei

5.2.1 Vergleich mit Literaturergebnissen

Für das Legierungssystem Silber-Blei konnten die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse qualitativ und zum Teil quantitativ bestätigt werden.

Die erzeugten Schichten sind ebenfalls glatt, dicht, besitzen eine große Feinkörnigkeit und eine im Vergleich zu schmelzmetallurgischen Legierungen hohe Härte.

Der maximal erreichte Bleigehalt der Schichten beträgt 2,1 at-% und liegt damit im Größenordnungsbereich der Literaturangaben, in denen Werte von 2,4 bis 7,0 at-% dokumentiert sind. Ähnlich korrespondieren auch die Werte der ermittelten Grenzstromdichte sowie die qualitativ zu sehenden Angaben zu Abhängigkeiten des Gesamtbleigehaltes von den Abscheidebedingungen.

Die von verschiedenen Arbeiten konstatierte Gitteraufweitung und deren Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte konnte ebenfalls nachgewiesen werden. Die dabei von RAUB/ENGEL aufgrund sekundärer Effekte aufgestellte Vermutung, daß der maximal erreichte Wert des gelösten Bleigehaltes in der Größenordnung von 4 at-% liegt, konnte nicht bestätigt werden. Die Mischkristallbildung ist in der vorliegenden Arbeit durch eine deutliche Zunahme mit der Abscheidestromdichte und einen eingestellten Maximalwert von 1,7 at-% gekennzeichnet. Die Ursachen für diesen Unterschied liegen ähnlich der Problemstellung beim System Kupfer-Blei in der Wahl und der Verbesserung der Analysemethoden.

Gemeinsam ist allen Arbeiten, die sich mittels röntgenografischer Phasenanalyse mit den Schichten beschäftigten, daß mit dieser Methode bei keiner der untersuchten Schichtzusammensetzungen eine bleireiche Phase oder reines Blei nachzuweisen ist.

Die an den Reflexen des Silber-Blei-Mischkristalls beobachtete Linienverbreiterung aufgrund einer anzunehmenden Störung des Gitters konnte ebenfalls bestätigt werden. Diese Untersuchungen ergeben durch eine verbesserte quantitative Analyse eine deutliche Abhängigkeit der Versetzungsdichten von der verwendeten Abscheidestromdichte, respektive den mitabgeschiedenen bzw. gelösten Bleigehalten sowie der Textur.

Die Härtewerte liegen mit guter Übereinstimmung in einem Größenbereich von 100 bis 300 kp/mm², wobei hier im Gegensatz zu den Arbeiten von RAUB/ENGEL eine Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte bzw. den Bleigehalten festgestellt wurde.

Anlaßversuche wurden bei niedrigeren Temperaturen (180°C) als in den Arbeiten der Literatur (288°C) durchgeführt. Es konnte bereits bei diesen Temperaturen nachgewiesen werden, daß die Schichten durch Kornvergrößerung, die Ausscheidung des Bleis aus dem Mischkristall und die Abnahme der Härte gekennzeichnet sind. Dabei ist die Ausscheidung nach längerer Behandlung vollständig. Die Härte liegt nach Erreichen eines konstanten Wertes immer noch in Größenordnungen vor, die größer als die an schmelzmetallurgischen Legierungen bestimmten liegen. Zusätzlich können Indizien für das Ablaufen einer partiellen Rekristallisation gefunden werden.

Ein Vergleich der Ergebnisse der Phasenanalyse und der Entwicklung der Defektstruktur ist aufgrund fehlender Literaturangaben nicht möglich.

Die Ergebnisse der Arbeiten von KRASTEVA et.al. wurden nicht in den Vergleich einbezogen, da die darin beschriebenen Schichten aufgrund der nicht einheitlichen,

unzusammenhängenden und schwammigen Ausbildung nicht die geforderten funktionalen Eigenschaften der zu untersuchenden Zustände gewährleisten. Bemerkenswert sind in diesem Zusammenhang die Ergebnisse der röntgenografischen Phasenanalyse, die selbst bei Schichten mit 18 at-% Gesamtbleigehalt und einem gelösten Bleigehalt von ca. 4 at-% noch keine Reflexe einer Bleiphase zeigten.

5.2.2 Innere Widerspruchsfreiheit / Weiterführende Schlußfolgerungen

5.2.2.1 Elektrokristallisation

Bleigehalte - Phasenausbildung

Der Gesamtbleigehalt der Schichten zeigt bis zum Erreichen der Grenzstromdichte ($1,0 \text{ A/dm}^2$) einen linearen Anstieg bis auf mittlere Maximalwerte von 2,1 at-%. Bei weiterer Steigerung der Abscheidestromdichte bis hin zum Maximalwert von $1,4 \text{ A/dm}^2$ bleibt der Gesamtbleigehalt annähernd konstant in der Größenordnung von 2,1 at-%. Der über die Gitterkonstantenänderung bestimmte Anteil an gelöstem Blei folgt mit kleineren Werten dem linearen Zusammenhang bis $1,0 \text{ A/dm}^2$ und einem maximalen Wert an gelöstem Blei von ca. 1,7 at-%. Bei weiter steigender Abscheidestromdichte ist eine Konstanz dieses Wertes zu beobachten.

Dazu lassen sich im Zusammenhang mit den Ergebnissen der röntgenografischen Phasenanalyse und den Untersuchungen am Transmissionselektronenmikroskop die folgenden Aussagen treffen:

- A Unter Beachtung der Fehlergrenzen der für die einzelnen Bleigehalte verwendeten Analysemethoden und weiterer Einflußgrößen (z.B. die Eigenspannungen) kann davon ausgegangen werden, daß über den gesamten betrachteten Stromdichtebereich nahezu das gesamte mitabgeschiedene Blei im Mischkristall gelöst vorliegt.

Der unkorrigiert bestimmte Anteil an ungelöst vorliegendem Blei steigt mit zunehmender Stromdichte von 0,2 auf 0,4 at-%.

- B Die röntgenografische Phasenanalyse zeigt im Zusammenhang damit folgendes:

In den Interferenzdiagrammen sind keine Reflexe des reinen Bleis oder einer bleireichen Phase nachzuweisen, was wiederum die Annahme der nahezu vollständigen Lösung des Bleis unterstützt. Diese Reflexe konnten auch bei dem bei höheren Stromdichten wachsenden Anteil an ungelöstem Blei nicht beobachtet werden.

Hierbei müssen die bereits unter 3.2.1 beschriebenen Abhängigkeiten der gebeugten Intensität vom Massenanteil sowie Untersuchungen von KLUG/ALEXANDER in die Diskussion miteinbezogen werden. Diese unterscheiden drei Fälle der Abhängigkeit der Intensität gebeugter Röntgenstrahlen von der Absorption und dem Verhältnis der Absorptionskoeffizienten bei Phasengemischen [58]. Danach verhalten sich die Intensitäten für ein System, das durch geringe Unterschiede der Schwächungskoeffizienten gekennzeichnet ist (wie im vorliegenden Fall Silber-Blei), proportional zum Volumenanteil der betrachteten Phase.

Bei Anteilen von 0,2 bis 0,4 at-% an ungelöstem Blei und der nur geringen Differenz der Gitterkonstanten von Silber und Blei kann davon ausgegangen werden, daß der Volumenanteil des Bleis im Vergleich zum Silber-Blei-Mischkristall sehr gering ist. Die sich somit ergebenden geringen Intensitäten der Bleireflexe sind deshalb nicht vom Untergrund des Interferenzdiagramms zu trennen.

Unterstützt wird dieser Effekt noch durch eine indirekt mittels Transmissionselektronenmikroskop nachgewiesene extreme Feinverteilung der Bleiauscheidungen (siehe unten, Punkt C), die zu einer starken Verbreiterung der Bleireflexe führt. Dadurch wird eine Abnahme der Maximalintensität der Reflexe und eine zusätzlich erschwerte Abtrennung vom Untergrund hervorgerufen.

C Die mittels Transmissionselektronenmikroskop durchgeführten Untersuchungen zeigen folgendes:

- Im Gegensatz zu den Ergebnissen der röntgenografischen Phasenanalyse an Proben, die bei höheren Stromdichten abgeschieden wurden und somit einen größeren Anteil an ungelöst vorliegendem Blei aufweisen, sind bei der Elektronenbeugung Reflexe des reinen Bleis zu beobachten. Die Existenz von ungelöstem Blei kann somit auf diesem Wege nachgewiesen werden.
- Ein deshalb zu vermutendes heterogenes Gefüge ist aufgrund einer extremen Feinverteilung der Bleiauscheidungen nicht sichtbar zu machen. Aus beobachteten kleinsten Verzerrungseffekten kann geschlußfolgert werden, daß das ungelöste Blei als im Kornvolumen ausgeschiedene Teilchen mit einer Größe wesentlich kleiner als 5 nm vorliegt und somit noch unterhalb des Auflösungsvermögens der verwendeten Untersuchungsmethoden liegt.

Die Ergebnisse der Bestimmung der verschiedenen Bleigehalte und der Phasenanalyse zeigen eine gute Übereinstimmung.

Gefüge

Die zu beobachtenden mittleren Korngrößen von 50 bis 200 nm liegen deutlich unterhalb des Auflösungsvermögens des Lichtmikroskops und konnten aus diesem Grund mit dieser Methode nicht sichtbar gemacht werden.

Die höheren Vergrößerungen des Rasterelektronenmikroskops zeigen bereits erste Gefügemerkmale, die letztendlich erst mit den Methoden der Transmissionselektronenmikroskopie und der damit möglichen höheren Auflösung zu quantifizieren sind.

Defektstruktur - Texturanalyse

Die an den (111)- und (200)-Reflexen des Silber-Blei-Mischkristalls bestimmten Versetzungsdichten zeigen gleiche Tendenzen und liegen, anisotrop korrigiert, mit einem Unterschied im Größenordnungsbereich vor. Bei der Abhängigkeit der Versetzungsdichten von der Abscheidestromdichte ist eine Überlagerung verschiedener Effekte zu beobachten:

A Einfluß der Elektrokristallisation

Betrachtet man die Abhängigkeit der Versetzungsdichte der aus dem Elektrolyt-system abgeschiedenen reinen Silberschichten von der Stromdichte, ist bis zu einem Wert von $1,0 \text{ A/dm}^2$ eine Zunahme zu erkennen. (Für größere Stromdichten ist dieser Effekt in der vorliegenden Arbeit durch die Wirkung einer anzunehmenden Rekristallisation bei Raumtemperatur überlagert. Es kann davon ausgegangen werden, daß mit weiter steigender Stromdichte auch eine Erhöhung der Versetzungsdichte aufgrund der Vorgänge der Elektrokristallisation zu beobachten ist.)

Die bei der Abscheidung des reinen Silbers ermittelten Absolutwerte für die Versetzungsdichten liegen allerdings um den Faktor 5 niedriger als die entsprechenden Werte einer Schichtenstehung mit Bleiabscheidung.

Die Vorgänge der Elektrokristallisation können demzufolge nicht als die für die Defektstruktur dominierenden betrachtet werden.

B Einfluß der Mischkristallbildung

In Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte ist eine lineare Abhängigkeit der Versetzungsdichten bis zu Werten von $1,0 \text{ A/dm}^2$ zu beobachten. Danach stellt sich ein relativ konstanter Wert ein. Vergleicht man diese Abhängigkeit mit den Tendenzen der verschiedenen Bleigehalte, so ist eine gute Übereinstimmung zum gelöstem Bleigehalt zu erkennen. Eine Auftragung der Versetzungsdichten über diesen Gehalt resultiert in einer statistisch gut bestimmten Linearität.

Es kann daraus geschlußfolgert werden, daß die Defektstruktur in direkter Korrelation zum Prozeß des Einbaus des Bleis in das Silbergitter steht. Je mehr Bleiatome in die Zwischengitterlücken des Matrixgitters eingepaßt werden müssen, umso größer ist die Verzerrung dieses Gitters und damit die Anzahl der für den Spannungsabbau notwendigen Anpassungsversetzungen.

Zieht man hierbei ergänzend in Betracht, daß die im Vergleich zum schmelzmetallurgischen Gleichgewicht erreichte Übersättigung des Mischkristalls beim Faktor 16 liegt, kann davon ausgegangen werden, daß der Prozeß des Einbaus des Bleis der die Defektstruktur dominierende ist.

C Einfluß der Textur

Ein Zusammenhang zwischen der Texturausbildung und den an den Einzelreflexen bestimmten Versetzungsdichten ergibt sich erst nach der Korrektur der elastischen Anisotropie.

Hierbei ist zu sehen, daß $\langle 100 \rangle$ -orientierte Körner bevorzugt wachsen (Orientierungsdichte bis 5,0). Gleichzeitig sind diese durch geringere Versetzungsdichten gekennzeichnet. Demgegenüber sind $\langle 111 \rangle$ -Körner durch geringere Orientierungsdichten charakterisiert und weisen höhere Versetzungsdichten auf. Es kann hierbei davon ausgegangen werden, daß eine bevorzugte Kristallisation von Körnern mit einer $\langle 100 \rangle$ -Orientierung zu einem weniger gestörten Aufbau dieser im Vergleich zu Körnern anderer Orientierung führt. D.h. die an den (200)-Reflexen bestimmten Versetzungsdichten liegen in den Absolutwerten niedriger als die an anderen Reflexen bestimmten.

D Einfluß der Schichtdicke

Bei geringeren Schichtdicken (bis zu 5 μm) sind höhere Versetzungsdichten bestimmt worden. Diese sind begründet durch die Anpassung der abgeschiedenen Legierungsschicht an das jeweilige Substratmaterial.

Die für die beschriebenen Untersuchungen verwendeten Proben sind ausschließlich durch Schichtdicken in der Größenordnung von 20 μm gekennzeichnet. Bei diesen Dicken kann ein Einfluß der Substratstruktur ausgeschlossen werden. Eine Berücksichtigung dieses Einflusses ist deshalb nicht notwendig.

Die Defektstruktur der Silber-Blei-Legierungsschichten ist durch die beschriebenen Effekte der Elektrokristallisation, des Bleieinbaus und der Texturentwicklung bestimmt. Dabei ist festzustellen, daß der Einbau der Legierungsatome in das Matrixgitter und die Ausbildung einer Vorzugsorientierung in Kombination die für die Versetzungsdichte entscheidenden Parameter sind. Die Wirkung der Elektrokristallisation ist dabei durch die Effekte der Mischkristallbildung und die Texturentwicklung überlagert.

Härte

Betrachtet man die Härte in Zusammenhang mit den die Verfestigungsmechanismen bestimmenden Gefüge- und Strukturparametern, so sind unterschiedliche Einflüsse zu erkennen.

- Korngrenzeneffekt

Die bestimmten sehr kleinen Korngrößen sind über die damit verbundene hohe spezifische Korngrenzenfläche eine Ursache für die hohen Härten der Schichten. Eine Abhängigkeit dieses Parameters ist aufgrund der nicht untersuchten Korrelation zur Abscheidestromdichte nicht näher zu bestimmen.

- Mischkristallhärtung / Versetzungshärtung

Bis zu einer Abscheidestromdichte von 0,9 A/dm^2 ist ein annähernd linearer Anstieg der Härte zu beobachten. Bei höheren Werten ist die Härte durch eine relative Konstanz gekennzeichnet.

Diese Tendenz steht in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Abhängigkeiten des gelösten Bleigehaltes und der Versetzungsdichte. Die hier zu beobachtende Härtesteigerung stellt sich somit als eine Überlagerung der Effekte des Einbaus des Bleis in den Mischkristall und der stärkeren Behinderung der Versetzungsbewegung durch eine wachsende Anzahl an Versetzungen dar.

- Teilchenhärtung

Im Zusammenhang mit dem Mechanismus der Teilchenverfestigung müssen zwei unterschiedliche Trends betrachtet werden.

- Die aus den TEM-Darstellungen vermuteten feindispersen Bleiauscheidungen im Kornvolumen bewirken einen Anteil an Verfestigung der bei allen Stromdichten zu beobachten ist. Aufgrund fehlender Daten

zum Zusammenhang Ausscheidungen - Stromdichte läßt sich dieser Teil nicht quantifizieren bzw. in seiner Entwicklung näher beschreiben.

- Mit steigender Stromdichte ist eine geringfügige Zunahme des Anteils an ungelöstem Blei zu beobachten. Die dadurch bedingte größere Menge an Bleiausscheidungen sollte ebenfalls zu einer Härtesteigerung führen. Aufgrund der nicht zu beobachtenden signifikanten Änderung der Härte bei höheren Stromdichten kann davon ausgegangen werden, daß die Wirkung dieses Effektes nicht von entscheidender Bedeutung ist.

Die Härte der Silber-Blei-Legierungsschichten ist eindeutig durch

- den veränderlichen Gehalt an eingebautem Blei (Mischkristallhärtung)
- die dadurch bedingte Erhöhung der Versetzungsdichte (Versetzungshärtung)
- den Anteil an ungelöstem Blei (Teilchenhärtung) sowie
- die Feinkörnigkeit des Gefüges (Korngrößeneffekt)

bestimmt.

5.2.2.2 Auslagerung bei Raumtemperatur / Anlaßverhalten bei 100°C

Versuche zur Auslagerung bei Raumtemperatur und zum Anlaßverhalten bei 100°C ergeben keine Veränderungen der Gefüge- und Strukturcharakteristika sowie der Härte der Schichten. Erweiternde Aussagen zu den betrachteten Korrelationen sind aus diesem Grund nicht möglich.

Einzig mögliche Feststellung ist in diesem Zusammenhang, daß sich die elektrolytischen Silber-Blei-Legierungsschichten unter den betrachteten Bedingungen über lange Zeiträume stabil verhalten.

5.2.2.3 Anlaßverhalten bei 180°C

Bleigehalte - Phasenausbildung

Betrachtet man die Interferenzdiagramme der röntgenografischen Phasenanalyse in Abhängigkeit von der Behandlungszeit, sind zwei gleichzeitig ablaufende Prozesse zu registrieren:

- Durch die Verschiebung der Reflexe des Silber-Blei-Mischkristalls ist eine Abnahme der Gitterkonstantenaufweitung gekennzeichnet.
- Nach einer bestimmten Behandlungszeit sind erste Anzeichen des (111)-Reflexes des reinen Bleis zu erkennen.

Beide Effekte weisen eine Ausscheidung des Bleis während der Anlaßversuche bei 180°C nach.

- Verschiebung der Mischkristallreflexe
Die Ausscheidung bewirkt eine Abnahme des im Mischkristall gelösten Bleis und der dadurch hervorgerufenen Gitteraufweitung. Dabei ist durch Erreichen der Gitterkonstante des reinen Silbers die Vollständigkeit dieses Vorganges gekennzeichnet.

- (111)-Bleireflexe
Gleichzeitig wächst durch die Zunahme des ungelöst vorliegenden Bleis der Volumenanteil des reinen Bleis in der Schicht. Die damit verbundene Erhöhung der Intensität der am Blei gebeugten Röntgenstrahlung (siehe 5.2.2.1) führt zum Auftreten des (111)-Reflexes.
Aufgrund des nur geringen Gesamtbleigehaltes der Schichten ist der Volumenanteil immer noch sehr gering. Deshalb kommt es nicht zu einer deutlichen Trennung von Bleireflexen höherer Indizierung vom Untergrund. Eine Koagulation der Bleiteilchen ist anzunehmen, aber aus den genannten Gründen nur schwer nachweisbar.

Ein weiterer Nachweis des durch Ausscheidung gebildeten heterogenen Gefüges liefert die am Transmissionselektronenmikroskop durchgeführte Elektronenbeugung, in deren Darstellung deutlich die Reflexe des reinen Silbers und des reinen Bleis zu trennen sind.

Gefüge

Das durch die deutlich gestiegene Korngröße gekennzeichnete Kornwachstum läßt auf Vorgänge der Rekristallisation schließen. Um diese näher zu charakterisieren, sind Betrachtungen der Defektstruktur und der Texturentwicklung notwendig.

Trotz der aus der röntgenografischen Phasenanalyse zu schlußfolgernden Bleiauscheidung und -koagulation ist es nicht möglich, diese Bleiteilchen in den mikroskopischen Aufnahmen sichtbar zu machen. Diese liegen demzufolge noch unterhalb des Auflösungsvermögens und können Ursache für die in den TEM-Aufnahmen beobachteten Verzerrungsfelder sein.

Defektstruktur - Textur

Die Versetzungsdichten der untersuchten Reflexe sind durch unterschiedliches Verhalten gekennzeichnet. Das ist im direkten Zusammenhang zu den bereits genannten Vorgängen der Erholung und Rekristallisation zu sehen.

In am Institut für Metallkunde der TU Bergakademie Freiberg durchgeführten vergleichbaren Untersuchungen an den Elementen Nickel und Kupfer wurde folgender Zusammenhang zwischen Textur und Defektstruktur in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung beobachtet [52]. Aufgrund günstiger Orientierungsunterschiede zwischen (100)- und (111)-orientierten Körnern kommt es bei der Rekristallisation zu einem Umschlag in der Textur. Gleichzeitig ist eine starke Abnahme der Versetzungsdichten der Proben zu beobachten.

Betrachtet man nun die Texturentwicklung der Silber-Blei-Schichten, ist neben der unter 4.2.5.4 beschriebenen Abnahme der Orientierungsdichte der <100>-Fasertexturkomponente ein leichter Anstieg in der Orientierungsdichte der <111>-Komponente zu beobachten. Bringt man diese Texturentwicklung in Zusammenhang mit den Versetzungsdichten der Einzelreflexe lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

A Es kommt zur partiellen Rekristallisation eines Teils des Gefüges.

Bei diesen Vorgängen wachsen die <111>-orientierten Körner auf Kosten der <100>-orientierten. Dadurch kommt es zur Abnahme der Anzahl der <100>-orientierten Körner bei gleichzeitiger Zunahme des Anteils an <111>-orientierten, was sich in der Veränderung der für die Texturkomponenten

- bestimmten Orientierungsdichten verdeutlicht. Da die Vorgänge der Rekristallisation durch ein hohes Maß an Ausheilung der Defektstruktur des Ausgangszustandes charakterisiert sind, kommt es zu der zu beobachtenden stärkeren Abnahme der an den (111)-Reflexen bestimmten Versetzungsdichte (im Vergleich zur Änderung der an den (200)-Reflexen bestimmten Versetzungsdichten).
- B Ein weiterer Hinweis auf Vorgänge der Rekristallisation ist in der Veränderung der Teilchengröße zu sehen. Die an den (111)-Reflexen bestimmten Teilchengrößen sind durch eine deutliche Zunahme gekennzeichnet und widerspiegeln am Ende der Behandlung die für das Gefüge charakteristischen Korngrößen. Es kommt also offensichtlich zur Ausheilung des Subgefüges dieser Körner. Diese Ausheilung wiederum ist Kennzeichen einer ablaufenden Rekristallisation.
- C Unabhängig davon sind die $\langle 100 \rangle$ -orientierten Körner des Ausgangszustandes durch Erholungsvorgänge gekennzeichnet, die sich in der relativ geringen Abnahme der an der (200)-Reflexen bestimmten Versetzungsdichte widerspiegelt.

Unter Beachtung einer partiellen Rekristallisation der Schichten ist die unterschiedlich starke Ausheilung der Defektstruktur widerspruchsfrei zu erklären. Die Wirkung der unterschiedlichen Effekte führt am Ende der Behandlung zu Versetzungsdichten, die für die betrachteten Reflexe in der gleichen Größenordnung liegen.

Härte

Die einzelnen die hohe Härte bewirkenden Verfestigungsmechanismen sind während der Anlaßbehandlung durch unterschiedliche Veränderungen gekennzeichnet.

- **Krongrenzeneffekt**
Dessen Anteil ist aufgrund der Zunahme der mittleren Korngröße durch eine verringerte Wirkung ausgezeichnet. Er bleibt aber aufgrund des immer noch sehr feinkörnigen Gefüges der Schichten an der im Vergleich zu schmelzmetallurgischen Legierungen hohen Härte mit einem nicht zu quantifizierenden hohen Anteil beteiligt.
- **Versetzungshärtung**
Die Abnahme der betrachteten Versetzungsdichten auf annähernd gleiche Niveaus lassen die Schlußfolgerung zu, daß der Einfluß der unterschiedlich orientierten Körner ebenfalls in einer Größenordnung liegt. Gleichzeitig muß beachtet werden, daß die letztendlich eingestellten geringen Versetzungsdichten nur noch einen geringen Anteil zu der Schichthärte beitragen werden.
Insgesamt muß man davon ausgehen, daß der Anteil der Versetzungshärtung nach der Anlaßbehandlung geringer ist als bei den Ausgangszuständen.
- **Mischkristallhärtung**
Durch die beobachtete vollständige Ausscheidung des Bleis aus dem Silber-Blei-Mischkristall ist eine Wirkung der Mischkristallhärtung auf die Härte der Endzustände auszuschließen. Dies wird in erster Linie Ursache für das Absinken der Härte während der Behandlung sein.
- **Teilchenhärtung**
Der Einfluß der Teilchenhärtung ist hier durch zwei gegenläufige Prozesse ausgezeichnet. Auf der einen Seite wächst durch die Ausscheidung des Bleis

der Anteil an ungelöst vorliegendem Blei und somit rein formal die Anzahl der Bleiteilchen im Gefüge. Andererseits ist durch die während der Phasenanalyse beobachtete Verschärfung der Bleireflexe eine Koagulation der Bleiteilchen nachgewiesen worden. Somit liegen am Ende weniger und größere Bleiteilchen vor, die aufgrund der Abnahme der Anzahl zu einer Abnahme der Wirkung der Teilchenhärtung führen.

Da aufgrund der Schwierigkeiten beim Nachweis der Bleiteilchen keine quantitativen Informationen über Größe, Anzahl und Verteilung der Teilchen in Ausgangs- und Endzustand zu erhalten waren, sind keine gesicherten Aussagen zu den jeweiligen Anteilen an Härtesteigerung möglich. Die Wirkungen können demzufolge nur qualitativ diskutiert werden.

Zusammenfassend können folgende Feststellungen getroffen werden:

- Die nach der Anlaßbehandlung zu beobachtende Härte von 50% des Ausgangswertes ist durch die Feinkörnigkeit des Gefüges und die im Gefüge vorliegenden Bleiausscheidungen begründet. Dabei ist dem Korngrößeneffekt der dominierende Anteil zuzurechnen.
- Aufgrund der gleichzeitig ablaufenden, unterschiedlichen Änderungen der die hohe Härte bewirkenden Parameter sind keine quantitativ gesicherten Aussagen zu den Anteilen der jeweiligen Verfestigungsmechanismen möglich.
- Eine Abschätzung des Anteils des Effektes der Mischkristallverfestigung wie beim System Kupfer-Blei ist hier nicht möglich. Andere die Verfestigung beeinflussenden Parameter zeigen z.T. deutliche Änderungen (siehe Versetzungsdichte) und besitzen somit ebenfalls einen großen Einfluß auf die Härteabnahme.

5.2.3 Innere Oxydation

Die Betrachtungen zum Verhalten der Legierungsschichten bei einer Wärmebehandlung unter Sauerstoffatmosphäre sollen im Vergleich zu den Änderungen der Struktur- und Gefügeparameter beim Anlassen bei 180°C im sauerstofffreien Medium durchgeführt werden.

Hauptunterschiede sind dabei:

- Bildung von tetragonalem Bleioxid (Dabei wird das gesamte in der Schicht vorhandene Blei umgewandelt.)
- Beschleunigung der Veränderungen der Struktur- und Gefügeparameter aufgrund der höheren Behandlungstemperatur von 200°C.

Die quantitativen Veränderungen der Einzelparameter liegen dabei in der Größenordnung der Veränderungen bei einer Wärmebehandlung bei 180°C.

Im Detail betrachtet ergeben sich für die einzelnen Struktur- und Gefügeparameter die folgenden Zusammenhänge und Schlußfolgerungen.

Bleigehalte - Phasenausbildung

Ähnlich dem Verhalten bei Anlaßversuchen kommt es zur vollständigen Ausscheidung des Bleis aus dem Mischkristall.

Dabei wird aufgrund des in der Atmosphäre vorhandenen Sauerstoffes sowohl das ungelöst vorliegende als auch das während der Behandlung ausgeschiedene Blei unmittelbar in tetragonales Bleioxid umgewandelt. Ein Nachweis von reinem Blei konnte mit keinem der Anwendung findenden Analyseverfahren geführt werden.

Das gebildete Oxid ist ebenfalls durch die Koagulation der Teilchen gekennzeichnet, was zu einer Verschärfung der Reflexe im Phasendiagramm mit fortlaufender Behandlung führt.

Der Prozeß der Ausscheidung verläuft durch die höheren Temperaturen schneller als beim Anlassen bei 180°C. Das Matrixelement Silber wird aufgrund der gewählten Bedingungen nicht oxydiert.

Gefüge

Der Einfluß der Sauerstoffatmosphäre auf das Gefüge ist im Zusammenhang mit den höheren Temperaturen darin zu sehen, daß Bleioxid in sichtbar zu machenden Ausscheidungen in den Korngrenztripeln vorliegt.

Neben diesen Bleioxidteilchen sind im Transmissionselektronenmikroskop noch Verzerrungseffekte im Kornvolumen zu erkennen, die darauf schließen lassen, daß nicht das gesamte Bleioxid in den Korngrenztripeln zusammenwächst. Es liegen noch feinste Teilchen im Kornvolumen vor.

Defektstruktur - Textur

Bei der Behandlung zur inneren Oxydation ist prinzipiell die gleiche Entwicklung der Textur wie bei den Anlaßversuchen zu erkennen. Die Schärfe der $\langle 111 \rangle$ -Komponente ist nach Abschluß der Behandlung zur inneren Oxydation geringfügig größer. Es wird hier eine Orientierungsdichte von 1,2 erreicht, was darauf hinweist, daß die partielle Rekristallisation stärker ausgebildet ist.

Die Änderung der Versetzungsdichten ist ebenfalls durch eine unterschiedlich starke Abnahme gekennzeichnet. Dabei liegen die erreichten konstanten Werte in der Größenordnung geringfügig unter den Werten der Versuche unter Schutzgasatmosphäre.

Härte

Die Härteabnahme bei den Versuchen zur inneren Oxydation wird ausschlaggebend durch die verstärkten Vorgänge der partiellen Rekristallisation bestimmt.

Die Parameter, die die Korngrenzen-, Versetzungs- und Mischkristallhärtung kennzeichnen, sind stärker verändert als bei den Anlaßversuchen bei 180°C. Demzufolge ist offenbar eine stärkere Abnahme der Härte zu erwarten.

Die Ergebnisse zeigen jedoch Endhärten im gleichen Bereich wie bei den Anlaßversuchen.

Eine Begründung dafür ist einzig im Mechanismus der Teilchenverfestigung zu suchen. Neben dem als große Teilchen in den Korngrenztripeln vorliegenden Bleioxid sind noch feinste im Kornvolumen verteilte Teilchen zu registrieren (zu deren Größe allerdings keine gesicherten Angaben möglich sind).

Als Ausgangspunkt der Betrachtung soll wieder die bei den Kupfer-Blei-Schichten angenommene behinderte Koagulation der Teilchen im Kornvolumen dienen. Durch die Ausbildung der in den Korngrenztripeln beobachteten großen Bleioxidteilchen ist der Volumenanteil des Bleioxids im Kornvolumen kleiner als der des ausgeschiedenen Bleis nach der Anlaßbehandlung.

Gleichzeitig sind diese Teilchen durch die behinderte Koagulation kleiner als die Bleiteilchen. Dadurch kann eine Anzahl an Bleioxidteilchen im Kornvolumen begründet sein, die in der Größenordnung noch über der der Bleiteilchen liegt. Somit ist die Wirkung der Teilchenverfestigung in diesem Fall größer als bei der Anlaßbehandlung.

Diese gesteigerte Wirkung der Teilchenverfestigung gleicht die stärkere Abnahme der Härte aufgrund der starken Beeinflussung der anderen Verfestigungsmechanismen aus und es kommt zur Ausbildung gleichgroßer Endhärten.

5.3 Systemabhängigkeiten / Schlußfolgerungen

Betrachtet man die in den vorhergehenden Kapiteln 5.1 und 5.2 aufgezeigten Korrelationen in Abhängigkeit von den Matrixelementen, so können die im folgenden zusammengefaßten verallgemeinernden Aussagen zur Elektrokristallisation und dem Verhalten der Legierungsschichten bei Wärmebehandlung getroffen werden.

5.3.1 Elektrokristallisation

Bleigehalte

Nach den Gesetzmäßigkeiten der Elektrokristallisation aus Elektrolytsystemen mit mehreren Metallen ist bekannt, daß eine Erhöhung der Abscheidestromdichte zur verstärkten Abscheidung des unedleren Metalls führt. In beiden betrachteten Systemen ist das Blei der unedlere Partner, dessen verstärkte Abscheidung in den Gesamtgehalten der Schichten nachgewiesen werden konnte. Offensichtlich ist beiden Systemen gleich, daß der Gesamtbleigehalt bis zum Erreichen eines Gleichgewichtszustandes im System der elektrolytischen Abscheidung ansteigt und danach durch annähernd konstante Werte gekennzeichnet ist.

Unterschiede sind bei den erreichten Maximalwerten zu sehen. Die Kupfer-Blei-Schichten sind im Maximum durch einen Gesamtbleigehalt gekennzeichnet, der doppelt so hoch liegt wie der Gehalt der Silber-Blei-Schichten.

Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten kann in der Verwendung unterschiedlicher Elektrolytsysteme liegen. Während die Kupfer-Blei-Schichten aus einem Elektrolyt auf der Basis von Zitrat-Tartrat abgeschieden wurden, handelt es sich beim Silber-Blei um einen zyanidischen Elektrolyt. Nähere Untersuchungen zu dieser Abhängigkeit sind im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt worden.

Beim Einbau des Bleis in den jeweiligen Mischkristall sind ebenfalls unterschiedliche Abhängigkeiten zu beobachten.

Im System Silber-Blei ist bis zum Erreichen der Grenzstromdichte eine nahezu lineare Zunahme des gelösten Bleigehaltes zu erkennen. Bei Erhöhung der Stromdichte über diesen Wert hinaus ist keine weitere Steigerung zu beobachten. Offensichtlich folgt der Einbau des Bleis der schon für den Gesamtgehalt beobachteten Gleichgewichtseinstellung.

Im Gegensatz dazu ist das System Kupfer-Blei durch einen maximalen Wert des gelösten Bleigehaltes bei geringer Stromdichte und eine Abnahme mit steigender Stromdichte gekennzeichnet.

Dabei sind wiederum deutliche Unterschiede in den für die Systeme erreichten Maximalwerten an gelöstem Blei zu sehen.

Ein Grund für die unterschiedlichen erreichten Maximalwerte der Löslichkeit ist einerseits im Verhältnis der Atomradien sowie andererseits in den Eigenschaften des kristallinen Aufbaus der Matrixelemente zu sehen.

Das Atomradienverhältnis beträgt:

$$- \text{ für Kupfer-Blei } \frac{1,28}{1,74} = 0,736$$

$$\text{- für Silber-Blei } \frac{1,44}{1,74} = 0,828$$

und verdeutlicht die größere Diskrepanz für das System Kupfer-Blei. Gleichzeitig besitzt Kupfer mit 0,3615 nm die im Vergleich zum Silber (0,4086 nm) kleinere Gitterkonstante. Dem folgend sind aufgrund des für beide Systeme gleichen Gittertyps auch die für die Bildung eines Einlagerungsmischkristalls benötigten Gitterlücken beim Kupfer kleiner.

Geht man von anfänglichen vergleichbaren Einbauraten des Bleis in den jeweiligen Mischkristall aus, so ist zu erkennen, daß beim Kupfer ein größerer Teil an Anpassungsverzerrungen und eine damit einhergehende stärkere Gesamtverzerrung des Gitters notwendig ist. Deshalb ist in diesem System viel früher als beim Silber zu beobachten, daß das Matrixgitter keine weiteren Bleiatome mehr aufnehmen kann und dieses folgerichtig ungelöst als Bleiausscheidungen in der Schicht vorliegen.

Gleichzeitig ist das Gefüge beim System Kupfer-Blei durch deutlich niedrigere Korngrößen charakterisiert. Diese wiederum führen zu einer Erhöhung der spezifischen Grenzflächen. Zieht man in Betracht, daß die Beweglichkeit der Bleiatome in diesen Grenzflächen deutlich größer ist als im Kornvolumen, liegt der Schluß nahe, daß aufgrund dieser erhöhten Beweglichkeit die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Bleiausscheidungen mit Erhöhung der Grenzfläche wächst. Im Gegensatz dazu ist beim System Silber-Blei einerseits die spezifische Grenzfläche aufgrund der höheren Korngröße geringer. Andererseits ist wegen der weiter oben beschriebenen kristallsymmetrischen Bedingungen eine Lösung des Bleis im Silbergitter im Vergleich zum Kupfer vereinfacht, was letztendlich in dem beobachteten höheren Gehalt an gelöstem Blei resultiert.

Phasenanalyse

Die unterschiedlichen Ergebnisse der Nachweisbarkeit des reinen Bleis bei der röntgenografische Phasenanalyse finden in den folgenden zwei Punkten ihre Begründung:

- Im System Kupfer-Blei liegt das reine Blei mit einem Volumenanteil vor, der in jedem Fall größer als der bei Silber-Blei zu findende ist.
- Gleichzeitig sind Kupfer und Blei durch einen größeren Unterschied der Schwächungskoeffizienten gekennzeichnet, was bei vergleichbaren Volumenanteilen zum deutlicheren Hervortreten der Bleireflexe aus dem Untergrund der Messung führt.

Diese beiden Bedingungen bewirken eine relativ gesehen höhere Intensität der am Blei gebeugten Strahlung und führen somit zur eindeutigeren Charakterisierung dieser Phase im System Kupfer-Blei.

Gefüge

Im System Kupfer-Blei liegt bei allen untersuchten Abscheideparametern ein Gemenge aus zwei Phasen vor. Dabei ist der Volumenanteil der reinen Bleiphase deutlich höher als im System Silber-Blei. Die somit in einer größeren Anzahl vorliegenden Körner dieser Phase stellen Behinderungen des lateralen Wachstums des Mischkristalls dar und führen somit zu kleineren Korngrößen. Hervorgerufen dadurch sind bei vergleichbaren Abscheidebedingungen die Kupfer-Blei-Schichten durch signifikant kleinere Korngrößen gekennzeichnet.

Defektstruktur

Für beide Systeme ist zu erkennen, daß die die Defektstruktur des Mischkristalls charakterisierenden Versetzungsdichten im Zusammenhang mit den Vorgängen der Elektrokristallisation, des Einbaus von Blei in das jeweilige Matrixgitter sowie der Ausbildung schichtspezifischer Texturen stehen.

Unterschiedlich ist dabei die Stärke des Einflusses der Einzeleffekte für die beiden Systeme zu bewerten.

Während für Kupfer-Blei die Vorgänge der Elektrokristallisation als die dominierenden zu betrachten sind, zeigt das System Silber-Blei einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Einbaurate an Blei, der entstehenden Textur und den die Schichten kennzeichnenden Versetzungsdichten. Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten kann einerseits wiederum in der Verwendung unterschiedlicher Elektrolytsysteme sowie in den Unterschieden bei der Ausbildung schichtgener Texturen gesehen werden.

Im System Silber-Blei führt die Ausbildung einer scharfen $\langle 100 \rangle$ -Fasertexturkomponente neben einer schwach ausgeprägten $\langle 111 \rangle$ -Komponente zu deutlichen Unterschieden in den an den korrespondierenden Reflexen bestimmten Versetzungsdichten.

Härte

Verallgemeinernd kann gesagt werden, daß die im Vergleich zu schmelzmetallurgisch erzeugten Legierungen sehr hohen Härten der Schichten als eine Kombination der Einzelmechanismen:

- Versetzungshärtung
- Mischkristallhärtung
- Teilchenverhärtung und
- Korngrenzeneffekt (Hall-Petch)

gesehen werden müssen.

Für das System Silber-Blei ist dabei ein eindeutiger Zusammenhang zum Einbau des Bleis in den Mischkristall zu erkennen. Dieser führt gleichzeitig mit steigendem Anteil zu einer Erhöhung der Versetzungsdichten und somit zu einem steigenden Einfluß dieses Parameters auf die Härteausbildung. Bei höheren Abscheidestromdichten ist desweiteren eine Zunahme an ungelöst vorliegenden Bleiausscheidungen zu beobachten, die wiederum zu einer Härtesteigerung beitragen. Die Abhängigkeit von einer eventuellen Korngrößenänderung mit sich ändernder Abscheidestromdichte konnte aufgrund fehlender Daten nicht nachgewiesen werden.

Im Gegensatz dazu konnte für das System Kupfer-Blei die Dominanz der sehr kleinen Korngrößen nachgewiesen werden. Diese überlagert alle weiteren ebenfalls an der Härtesteigerung beteiligten Effekte, wie z.B. Mischkristallhärtung durch Bildung von Kupfer-Blei-Mischkristallen, Teilchenhärtung durch Bildung kleiner Bleiausscheidungen sowie Versetzungshärtung durch hohe Versetzungsdichten.

5.3.2 Wärmebehandlung unter Schutzgasatmosphäre

Bei einer Wärmebehandlung unter Schutzgas ist der Hauptunterschied zwischen den Legierungssystemen bei vergleichbaren Temperaturen darin zu sehen, daß beim System Kupfer-Blei Erholungsvorgänge zu beobachten sind, während die Silber-Blei-Schichten

durch die Kombination der Prozesse der Erholung und der das Verhalten dominierenden partiellen Rekristallisation gekennzeichnet sind.

Dementsprechend gehen die Veränderungen der Struktur- und Gefügeparameter bei beiden Systemen in die gleiche Richtung, sind aber durch unterschiedliche Quantitäten geprägt. Am deutlichsten zeichnet sich dies in der Steigerung der Korngröße, der Abnahme der Versetzungsdichten und der Teilchengrößen sowie in der prozentual unterschiedlich starken Abnahme der Härte ab.

5.3.3 Wärmebehandlung unter Sauerstoffatmosphäre

Bei diesen Versuchen zur inneren Oxydation zeigen die Schichten Gemeinsamkeiten, die aus dem Vorhandensein von Blei resultieren und Unterschiede, die wiederum mit dem bereits unter Schutzgas beobachteten verschiedenem Wärmebehandlungsverhalten der Systeme zusammenhängen.

In beiden Systemen wird durch Oxydation tetragonales Bleioxid gebildet. Unterschiedlich ist hierbei, daß dieses beim Kupfer weiterhin feinverteilt im Kornvolumen vorliegt, während beim Silber ein großer Teil davon Abscheidungen in den Korngrenztripeln bildet. Diese Oxidbildung besitzt außerdem die Eigenschaft, eine Koagulation der bleihaltigen Phase im Kornvolumen zu behindern und somit zu einer Verstärkung der Teilchenverfestigung bei beiden Systemen zu führen.

Unterschiedlich sind bei den Systemen wiederum die Parameteränderungen aufgrund der Wärmebehandlung, wobei diese Unterschiede die gleichen wie bei einer Wärmebehandlung unter Schutzgas sind (siehe 5.3.2). Ein Einfluß der Oxydation des Bleis auf die Struktur- und Gefügeparameter konnte dabei nicht festgestellt werden.

In Verbindung mit der Wirkung der Wärmebehandlung und der Behinderung der Koagulation durch Oxidbildung auf die Härteausbildung sind unterschiedliche Zusammenhänge zu beobachten.

Beim Kupfer-Blei führt diese Behinderung zu einer deutlichen Steigerung der Härte aufgrund der Verstärkung des Effektes der Teilchenhärtung.

Im Gegensatz dazu wird im System Silber-Blei der zu erwartende Effekt der Härtesteigerung durch eine teilweise Koagulation der Bleioxidteilchen verringert. Gleichzeitig sind die weiteren die Härte bestimmenden Parameter durch stärkere Änderungen als im System Kupfer-Blei gekennzeichnet. Die damit verbundene stärkere Abnahme der Härte überlagert die Wirkung der Behinderung der Koagulation im Kornvolumen.

Eine Verbesserung der Abriebeigenschaften aufgrund der Bildung der durch eine höhere Härte gekennzeichneten Bleioxidteilchen wurde in diesem Zusammenhang nicht betrachtet und sollte Teil folgender Arbeiten sein, die sich mit Anwendungsmöglichkeiten dieser Schichten beschäftigen könnten.

6 Zusammenfassung

Bezugnehmend auf die Abschnitte der ‘Motivation’ (siehe Kapitel 1) und der detaillierten ‘Aufgabenstellung’ (siehe Kapitel 2.5) sollen in diesem Kapitel die durchgeführten Untersuchungen und die dabei erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt dargestellt werden.

6.1 Reproduktion der Legierungsschichten

Für die Systeme Kupfer-Blei und Silber-Blei konnten mit ausgewählten, der in Kapitel 2 aufgeführten Elektrolytsystemen die Ergebnisse der elektrolytischen Abscheidung von Legierungsschichten realisiert werden.

Für das System **Kupfer-Blei** ergibt dabei der Zitrat-Tartrat-Elektrolyt nach BEER-WALD/DÖHLER in einem Bereich der Abscheidestromdichte von 0,05 bis 0,5 A/dm² funktionale Schichten guter Qualität.

Der Zyanid-Tartrat-Elektrolyt nach RAUB für die Abscheidung von **Silber-Blei**-Schichten arbeitet in einem Stromdichtebereich von 0,1 bis 1,4 A/dm² und erbringt dabei ebenfalls funktionale Schichten guter Qualität.

Die Versuche zum Legierungssystem **Gold-Blei** wurden an einer Reihe verschiedener Elektrolytsysteme durchgeführt, erbrachten aber bei keiner der untersuchten Abscheidungen ein befriedigendes Ergebnis. Aufgrund der schlechten Qualität der erhaltenen Schichten wurden keine weiteren Untersuchungen zu den ausgewählten Struktur- und Gefügeparametern bzw. der Härte durchgeführt und dieses Legierungssystem letztendlich aus dem Versuchsprogramm herausgenommen.

6.2 Quantifizierung der Legierungsbildung

Mit verschiedenen Analysemethoden konnten die interessierenden Gehalte des Bleis bestimmt und in Zusammenhang mit den Abscheidebedingungen gebracht werden.

Für das System **Kupfer-Blei** können im beschriebenen Stromdichtebereich Gesamtbleigehalte bis zu 3,9 at-% realisiert werden. Der dabei erreichte Gehalt an im Mischkristall gelöstem Blei liegt zwischen 0,3 und 0,8 at-% und entspricht im Vergleich zu schmelzmetallurgisch Gleichgewichtslöslichkeiten von 0,01 at-% einer maximalen Übersättigung bis zum Faktor 80.

Beim System **Silber-Blei** liegt der Gesamtbleigehalt im Bereich von 0,3 bis 2,1 at-% und der Gehalt an im Mischkristall gelöstem Blei zwischen 0,06 und 1,7 at-%. Die bei der elektrolytischen Legierungsbildung zu erreichende Übersättigung liegt somit für dieses System bei einem Faktor von 17, da schmelzmetallurgisch Löslichkeiten von bis zu 0,1 at-% erreicht werden.

6.3 Quantifizierung der Struktur- und Gefügeparameter

Eine Quantifizierung der Gefügeparameter, im speziellen der Korngröße, in Abhängigkeit von den Abscheidebedingungen wurde aufgrund der auftretenden sehr hohen experimentellen und präparativen Aufwendungen nicht durchgeführt. Der Grund dafür

liegt in der sehr hohen Feinkörnigkeit des Gefüges der Schichten. Es konnte festgestellt werden, daß bei vergleichbaren Abscheidebedingungen die Silber-Blei-Schichten durch größere Körner (50-200 nm) als die Kupfer-Blei-Schichten (40-50 nm) gekennzeichnet sind. Die Schichten können damit bereits den nanokristallinen Materialien zugerechnet werden.

Dagegen können die für eine Charakterisierung der Struktur der Schichten ausgewählten Parameter (Versetzungsdichte/Teilchengröße/Textur) gut bestimmt und in Korrelation zu den Abscheidebedingungen gebracht werden.

6.4 Quantifizierung der Härte

Die Härte der Schichten wurde mit der Methode der Bestimmung der Mikrohärtة ermittelt und ergibt im Vergleich zu den Härten von schmelzmetallurgischen Legierungen gleicher Zusammensetzung sehr hohe Werte.

Diese liegen für die Kupfer-Blei-Schichten im Bereich von 300 bis 350 kp/mm² und somit um den Faktor 5 bis 6 höher als die Vergleichswerte schmelzmetallurgischer Legierungen.

Beim System Silber-Blei können Höchstwerte von 230 bis 240 kp/mm² und somit Steigerungen um den Faktor 4 bis 5 erreicht werden.

Hierbei werden die Werte in Korrelation zu den bekannten Mechanismen der Härtesteigerung betrachtet, die wiederum im engen Zusammenhang mit den Abscheidebedingungen und den bestimmten Struktur- und Gefügeparametern stehen.

6.5 Korrelationen zwischen...

6.5.1 ...Bleigehalten und Abscheidebedingungen

Für den **Gesamtbleigehalt** der Schichten konnte der nach den Gesetzmäßigkeiten der Elektrokristallisation zu erwartende Zusammenhang nachgewiesen werden, daß dieser mit Erhöhung der Abscheidestromdichte ansteigt. Dabei kommt zum Tragen, daß eine Erhöhung der Stromdichte zu einer verstärkten Abscheidung des unedleren Metalls, in den vorliegenden Fällen das Blei, führt.

Der **Gehalt an gelöstem Blei** als Kennzeichen der Mischkristallbildung zeigt für die Systeme ein unterschiedliches Verhalten.

Für **Kupfer-Blei** sind die bei niedrigen Stromdichten (0,05 A/dm²) abgeschiedenen Schichten durch die maximal erreichbare Löslichkeit gekennzeichnet. Mit steigender Stromdichte ist eine geringfügige Abnahme des gelösten Bleigehaltes zu beobachten.

Im Gegensatz dazu steigt für **Silber-Blei** der gelöste Bleigehalt bis zu einer Grenzkonzentration und ist danach bei weiter steigender Stromdichte durch eine relative Konstanz gekennzeichnet.

Im Vergleich der Systeme ergab sich eine Abhängigkeit der erreichbaren Maximalkonzentration vom jeweiligen Matrixelement.

Die Erklärung dafür ist in der Bildung von Einlagerungsmischkristallen und den das Gitter kennzeichnenden Parametern (wie Atomradiendifferenz und Gitterkonstante) zu

sehen. Aufgrund gleichen Gittertyps (kubisch-flächenzentriert) sind durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten die bei der Bildung von Einlagerungsmischkristallen benötigten Gitterlücken unterschiedlich groß.

Der Einbau der Bleiatome führt deshalb beim Kupfer wegen der größeren Atomradiendifferenz und den kleineren Gitterlücken bei vergleichbaren Gehalten an gelöstem Blei zu größeren Verzerrungsfeldern im Kristallgitter und zu einer stärkeren Behinderung des Einbaus, was sich wiederum in kleineren Maximalgehalten niederschlägt.

Aus der zu beobachtenden Differenz zwischen den Gesamtbleigehalten und den zugehörigen Gehalten an gelöstem Blei kann auf das Vorhandensein von Bleiausscheidungen geschlossen werden.

Der sichtbare Nachweis dieser im Gefüge ist auch bei Verwendung hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie nicht möglich. Lediglich durch die Beobachtung von Verzerrungsfeldern im Kornvolumen kann auf das Auftreten von feinsten Bleiausscheidungen geschlossen werden.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der mikroskopischen Untersuchungen ist es möglich, das Blei mit den Methoden der röntgenografischen Phasenanalyse bzw. der Elektronenbeugung nachzuweisen.

Dabei ergeben die Ergebnisse der röntgenografischen Phasenanalyse für das System **Kupfer-Blei** den qualitativen Nachweis des ansteigenden Gehaltes an ungelöst vorliegendem Blei durch das Auftreten von Bleireflexen in den Interferenzdiagrammen und eine Verschärfung derselben mit steigender Abscheidestromdichte.

Aufgrund der Absorptionsverhältnisse und des geringeren Volumenanteils konnte das ungelöst vorliegende Blei beim System **Silber-Blei** mit der röntgenografischen Phasenanalyse nicht nachgewiesen werden. Hier erbringen nur die Ergebnisse der Elektronenbeugung den qualitativen Nachweis der Bleiausscheidungen.

Es ist bei beiden System außer mit den Ergebnissen der Differenzenbildung nicht möglich, eine Korrelation des Gehaltes an ungelöstem Blei mit den Abscheidebedingungen herzustellen.

6.5.2 ...Strukturparametern und Abscheidebedingungen

Bei beiden Systemen kann die Ausbildung der für eine elektrolytische Abscheidung charakteristischen **Fasertextur** nachgewiesen werden.

Dabei ist die Texturausbildung in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte jedoch systemspezifisch.

Die **Kupfer-Blei**-Schichten sind über den gesamten Stromdichtebereich durch die Ausbildung einer $\langle 110 \rangle$ -Fasertextur gekennzeichnet. Hierbei ist keine Abhängigkeit der Orientierungsdichte von der Abscheidestromdichte zu erkennen. Die Orientierungsdichten liegen in Größenordnungen, die die Texturen als schwach ausgeprägt ausweisen. Die ebenfalls betrachteten $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Fasertexturkomponenten sind mit Orientierungsdichten in der Größenordnung von 1,0 als regellos gekennzeichnet.

Demgegenüber kommt es bei den **Silber-Blei**-Schichten unter allen Abscheidebedingungen zur Ausbildung einer Fasertextur, die sich aus einer stark ausgeprägten $\langle 100 \rangle$ -Komponente und einer schwachen $\langle 111 \rangle$ -Komponente zusammensetzt.

Dabei ist die $\langle 100 \rangle$ -Komponente durch eine Zunahme der Orientierungsdichte mit steigender Abscheidestromdichte gekennzeichnet, während der Anteil der $\langle 111 \rangle$ -Fasertextur eine geringfügige Abnahme der Orientierungsdichte im Bereich der regellosen Orientierung aufweist.

Zur Charakterisierung der **Defektstruktur** der Schichten wurden die an unterschiedlichen Einzelreflexen bestimmten Versetzungsdichten herangezogen. Betrachtet man die bestimmten Versetzungsdichten im Zusammenhang mit den Abscheidebedingungen bzw. den zugehörigen Bleigehalten, so läßt sich verallgemeinernd feststellen, daß die Vorgänge der Elektrokristallisation, der Einbau des Bleis in das jeweilige Matrixgitter sowie weitere Strukturänderungen die gebildete Defektstruktur prägen. Betrachtet man die Einzelsysteme in bezug auf dominierende Effekte, lassen sich unterschiedliche Korrelationen herstellen. Dabei werden jeweils die elastisch anisotrop korrigierten Werte der Versetzungsdichten zur Auswertung herangezogen.

Für das System **Kupfer-Blei** sind eindeutig die Vorgänge während der Elektrokristallisation die ausschlaggebenden Prozesse. Der Einfluß des Einbaus des Bleis konnte aufgrund der geringfügigen Änderung des gelösten Gehaltes nicht genauer verifiziert werden.

Der für das System **Silber-Blei** ebenfalls zu beobachtende Zusammenhang zwischen Abscheidestromdichte und Versetzungsdichte muß dabei als sekundär betrachtet werden. Die unterschiedlichen Darstellungen haben gezeigt, daß hier ein direkter Zusammenhang sowohl zwischen dem Gehalt an gelöstem Blei als auch der Texturteilung und der Entwicklung der Defektstruktur besteht.

6.5.3 ...Härte und Abscheidebedingungen bzw. Bleigehalten

Der Zusammenhang zwischen Abscheidestromdichte und der für die Schichten ermittelten sehr hohen **Härte** muß über die Zusammenhänge zwischen der Abscheidung und den die Verfestigung bestimmenden Parametern hergestellt werden.

Es stellt sich die Härte bei beiden Systemen als eine Kombination der für Legierungen bekannten Einzelmechanismen dar.

Für das System **Kupfer-Blei** ist dabei der Anteil des Korngrößeneffektes der bestimmende. Weitere Anteile der Versetzungs-, Teilchen- und Mischkristallhärtung tragen mit unterschiedlichen Abhängigkeiten zur Härtesteigerung bei, konnten aufgrund der Dominanz des Korngrößeneinflusses aber weder qualitativ noch quantitativ nachgewiesen werden.

Im Gegensatz dazu haben die signifikante Steigerung des Gehaltes an gelöstem Blei und die hohen Versetzungsdichten im System **Silber-Blei** einen deutlich nachweisbaren Einfluß auf die Härteausbildung.

6.6 Verhalten bei Anlaßversuchen

Für beide Legierungssysteme konnte bei Behandlungen bis zu **100°C** über einen längeren Zeitraum keine Veränderung der betrachteten Struktur- und Gefügeparameter sowie der Härte festgestellt werden.

Bei Wärmebehandlung bei höheren Temperaturen - **Cu: 225°C / Ag: 180°C** - ist den Schichten beider Systeme die Ausscheidung des im Mischkristall gelösten Bleis gemeinsam. Dabei wird bei längeranhaltender Behandlung das gesamte in der Schicht vorhandene Blei ausgeschieden und liegt am Ende der Wärmebehandlung als reines Blei in der Schicht vor.

Eine weitere Gemeinsamkeit ist die Abnahme der Härte während der Versuche. Dabei werden Endwerte eingestellt, die immer noch höher liegen als die Vergleichswerte schmelzmetallurgischer Legierungen.

Unterschiede können in der Beeinflussung der Struktur- und Gefügeparameter durch die Wärmebehandlung festgestellt werden.

So sind die **Kupfer-Blei**-Schichten durch Erholungsvorgänge charakterisiert, die mit einer geringeren Abnahme der Härte verbunden sind.

Demgegenüber kennzeichnen die **Silber-Blei**-Schichten die gleichzeitig ablaufenden Prozesse der Erholung und einer partiellen Rekristallisation. Dieser Unterschied resultiert in einer prozentual größeren Härteabnahme.

In Verbindung mit den Ergebnissen der Härteausbildung während der Elektrokristallisation läßt sich daraus die folgende Schlußfolgerung für die Härte der in dieser Arbeit untersuchten elektrolytischen Legierungsschichten ziehen:

Die Kombination aus **Elektrokristallisation – Bildung übersättigter Mischkristalle – daraus resultierende Änderungen der Struktur- und Gefügeausbildung** ist Ursache für die die Legierungsschichten kennzeichnende hohe Härte.

6.7 Verhalten bei Wärmebehandlung unter Sauerstoffatmosphäre (Innere Oxydation)

Erwartungsgemäß tritt bei der Wärmebehandlung unter Sauerstoffatmosphäre neben der Bleiausscheidung aus dem Mischkristall eine **Oxydation** desselben zu tetragonalem Bleioxid auf.

Dabei liegt bei einer Behandlung bei **200°C** ein systemabhängiger Unterschied darin vor, daß bei den **Silber-Blei**-Schichten ein Großteil des Bleioxids größere Ausscheidungen in den Korngrenztripeln bildet, während bei den **Kupfer-Blei**-Schichten eine Feinverteilung des Bleioxids im Kornvolumen erhalten bleibt.

Eine dadurch hervorgerufene Steigerung der Härte der **Kupfer-Blei**-Schichten zeigt den für diese Behandlung dominierenden Effekt der Teilchenverfestigung.

Demgegenüber sind die **Silber-Blei**-Schichten durch eine Abnahme der Härte gekennzeichnet, begründet in der gegensätzlichen Veränderung der Wirkung der Verfestigungsmechanismen. Es ist bei diesem System zwar ein Einfluß, nicht aber die Dominanz der Teilchenverfestigung festzustellen. Die vorherrschenden Prozesse sind Erholung und partielle Rekristallisation, die neben der Ausscheidung der größeren Bleioxidteilchen an den Korngrenztripeln durch die gravierende Änderung der Strukturparameter Einfluß auf die Endhärte der Schichten nehmen.

6.8 Zusammenfassende Betrachtungen mit Bezug auf die Motivation

In Kapitel 1 der vorliegenden Arbeit wurde die Motivation folgendermaßen dargestellt:

„Die Zusammenhänge zwischen Abscheidebedingungen, Struktur/Gefüge und Eigenschaften der galvanischen Schichten einzelner Legierungssysteme sollen auf werkstoffwissenschaftlicher Grundlage quantifiziert werden.

Diese Aussagen und die erweiternden Untersuchungen zur Stabilität der Schichten bei erhöhten Temperaturen in verschiedenen Atmosphären stellen wiederum die Grundlage dar, auf der Empfehlungen zur technischen Anwendung der Schichten gemacht werden können.“

In Bezug darauf lassen sich die Ergebnisse der Arbeit in den folgenden Punkten zusammenfassen:

- A Es werden Zusammenhänge zwischen dem Schichtaufbau und den Abscheidebedingungen für die untersuchten Elektrolytsysteme beschrieben. Dabei konnten direkte Zusammenhänge zwischen der Abscheidestromdichte und den folgenden spezifischen Schichtcharakteristika dargestellt werden:
- Gesamtbleigehalt der Schichten
 - gelöster Bleigehalt in den jeweiligen Mischkristallen
 - Gefügemerkmale (Korngröße / Phasenzusammensetzung)
 - Strukturmerkmale (Teilchengröße / Versetzungsdichte / Textur)
 - Schichteigenschaften (Härte)

Mit Kenntnis dieser Zusammenhänge ist es möglich, unterschiedliche Zustände der Schichtmaterialien unter den Bedingungen einer elektrolytischen Abscheidung herzustellen. Der Vorteil des endmaßnahen Arbeitens kann somit direkt mit den besonderen Eigenschaften der Schichtmaterialien verknüpft werden. Besonders hervorgehoben werden muß hierbei die für alle Zustände charakteristische hohe Härte der Legierungen.

- B Das Verhalten der Legierungen bei erhöhter Temperatur unter Schutzgasatmosphäre wird im Detail beschrieben. Hierbei ist ein wesentlicher Unterschied im Verhalten der unterschiedlichen Legierungssysteme zu erkennen, der in Zusammenhang mit verschiedenen Prozessen der Gefüge- und Strukturänderung gebracht werden kann. Besonders auffällig ist dabei, daß die Schichten des Systems Kupfer-Blei auch bei langanhaltender Behandlung immer noch durch Härten gekennzeichnet sind, die deutlich über der an schmelzmetallurgischen Legierungen bestimmten Vergleichshärte liegen.

Das unterschiedliche Anlaßverhalten der Legierungen kann als Auswahlkriterium verwendet werden. So empfehlen sich die Kupfer-Blei-Legierungsschichten im besonderen für Anwendungen, die durch höhere Temperaturen gekennzeichnet sind und unter diesen Bedingungen nur eine geringfügige Änderung der Schichteigenschaften (wie z.B. der Härte) zulassen.

- C Das Verhalten der Schichten bei erhöhten Temperaturen unter Sauerstoffatmosphäre wird ebenfalls im Detail beschrieben. Neben den bereits unter Schutzgasatmosphäre beobachteten Veränderungen sind die Legierungen dabei durch die Bildung von tetragonalem Bleioxid gekennzeichnet. Unterschiedlich ist die Wirkung dieser Inneren Oxydation auf die Härte der Schichten. Während die Silber-Blei-Legierungen dem Trend der Schutzgasuntersuchungen folgen, sind die Kupfer-Blei-Schichten durch eine signifikante Steigerung der Härte gekennzeichnet.

Eine Wärmebehandlung unter Sauerstoffatmosphäre führt bei beiden untersuchten Legierungssystemen zur Oxydation des mitabgeschiedenen Bleis. Diese Oxidbildung zeigt für die Systeme unterschiedliche Auswirkungen. Besonders hervorgehoben werden muß dabei die deutliche Härtesteigerung für Schichten des Systems Kupfer-Blei.

Die in diesem Zusammenhang praktisch interessierenden Einflüsse auf die Verschleiß- und/oder Notlaufeigenschaften (als Bsp. für die bekannte Anwendung als Gleitlagerwerkstoff) konnten nicht Teil der Untersuchungen sein. In einer ersten Annahme kann allerdings aufgrund der spezifischen Eigenschaften des Bleioxids von einer Verbesserung ausgegangen werden. Es würde sich hier anbieten, die Beeinflussung dieser Eigenschaften gesondert zu untersuchen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können als Grundlage für Einsatz- bzw. Herstellungsempfehlungen dienen, in denen die Besonderheiten eines möglichen Einsatzgebietes mit den Eigenschaften der Legierungen abgeglichen oder die Eigenschaften bereits durch den Herstellungsprozeß (z.B. definierte Glühung unter spezifischer Sauerstoffatmosphäre) optimiert werden.

In der Arbeit konnten die interessierenden Zusammenhänge zwischen den Bedingungen der elektrolytischen Erzeugung von Legierungsschichten und den diese Schichten kennzeichnenden Gefüge- und Strukturmerkmalen detailliert dargestellt werden. Das ebenfalls betrachtete Verhalten der Legierungen bei erhöhten Temperaturen unter unterschiedlichen Atmosphären stellt die Grundlage für weiterreichende Untersuchungen und mögliche Empfehlungen für technische Anwendungen dar.

Literaturverzeichnis

- [1] Massalski, T.B.: Binary Alloy Phase Diagrams, 1990, ASM International, USA
- [2] Fischer, H.: Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen, 1954, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg
- [3] Brenner, A.: Electrodeposition of Alloys, 1963, Academic Press, New York and London
- [4] Dettner, H.W., Elze, J.: Handbuch der Galvanotechnik, 1963, Carl-Hanser Verlag, München
- [5] Jehn, H.A.: Galvanische Schichten, 1993, Eugen G. Leuze Verlag, Saugau
- [6] Raub, E.: Zeitschrift für Elektrochemie 55 (1951) 2, 146
- [7] Raub, E.: Metalloberfläche 7 (1953) 2, A17
- [8] Raub, E.: Blech 5 (1958) 2, 57
- [9] Polukarow, J.M., Gorbuonova, K.M., Bondar, W.W.: Electrochimica Acta (1959) 1, 358
- [10] Raub, E.: Galvanotechnik 71 (1980) 4, 326
- [11] Sadana, Y.N.: Metal Finishing (1985) 8, 55
- [12] Paatsch, W.: Galvanotechnik 81 (1990) 8, 2773
- [13] Knödler, A.: Jahrbuch Oberflächentechnik 42 (1986), Metall-Verlag GmbH, Berlin/Heidelberg, 134
- [14] Raub, E., Loebich, O.: Metalloberfläche 16 (1962) 1, 1
- [15] Raub, E.: Metalloberfläche 5 (1953) 2, B17
- [16] Abyaneh, M.Y.: Electrochimica Acta 36 (1991) 3/4, 727
- [17] Pauling, H.J., Omar, I.H., Jüttner, K.: Metalloberfläche 47 (1993) 2, 66
- [18] Burkhardt, W.: Galvanotechnik 74 (1983) 9, 1022
- [19] Meyer, W.R., Phillips, A.: Transactions of the Electrochemical Society 73 (1938), 377
- [20] Bollenrath, F., Siedenburg, W.: Luftfahrtforschung 20 (1943) 10, 269
- [21] Bollenrath, F.: Luftfahrtforschung 20 (1943) 10, 284
- [22] Beerwald, A., Döhler, L.: Archiv für Metallkunde 1 (1947) 9, 412
- [23] Raub, E., Engel, A.: Zeitschrift für Metallkunde 41 (1950), 485
- [24] Ferguson, A.L., Hovey, N.W.: Journal of the Electrochemical Society 98 (1951) 4, 146
- [25] Hovey, N.W., Krohn, A., Ferguson, A.L.: Journal of the Electrochemical Society 98 (1951) 4, 155
- [26] Lagiewka, E., Budniok, A.: Thin Solid Films 84 (1983), 237
- [27] Young, C.B.F., Struyk, C.: Metal Finishing 47 (1949) 7, 49
- [28] Udupa, H.V.K., Narasimham, K.C., Gomathi, P.S.: Plating and Surface Finishing 62 (1975) 12, 1150
- [29] Gala, J., Budniok, A., Kopiec, R.: Metall 35 (1981) 9, 882
- [30] Raub, E., Wullhorst, B.: Archiv für Metallkunde 3 (1949) 9, 323
- [31] Freudenberger, R.: Jahrbuch Oberflächentechnik 52 (1996), Metall-Verlag Heidelberg, 1
- [32] Beerwald, A., Dörnichel, L.: Zeitschrift für Elektrochemie 48 (1942) 5, 255
- [33] Raub, E., Engel, A.: Zeitschrift für Elektrochemie 49 (1943) 2, 89
- [34] Raub, E.: Zeitschrift für Metallkunde 40 (1949) , 167
- [35] Mathers, F.C., Johnson, A.D.: Transactions of the Electrochemical Society 74 (1938), 229
- [36] Faust, C.L., Thomas, B.: Transactions of the Electrochemical Society 75(1939), 185
- [37] Krastev, I.: Metalloberfläche 48 (1994) 5, 319
- [38] Krastev, I., Baumgärtner, M.E., Raub, Ch.J.: Galvanotechnik 86 (1995) 3, 731
- [39] Benninghoff, H.: Galvanotechnik 63 (1972) 3, 236

- [40] Wullhorst, B.: Metalloberfläche 7 (1953) 4, A49
- [41] Raub, E., Disam, A.: Metalloberfläche 16 (1962) 10, B145
- [42] Raub, E.: Metall 21 (1967) 7, 709
- [43] Raub, E., Pahlke, S., Wiehl, H.P.: Metall 25 (1971) 7, 735
- [44] Inglot, B., Socha, J., Daroszewska, M.: Galvanotechnik 74 (1983) 11, 1291
- [45] Schumann, .: Metallographie, 1990, VEB Grundstoffverlag Leipzig
- [46] Kleber, W.: Einführung in die Kristallographie, 1983, VEB Verlag Technik Berlin
- [47] Oettel, H.: Struktur- und Gefügeanalyse, Lehrbriefe für das Hochschulfernstudium 5, 1983, TU Bergakademie Freiberg
- [48] Hunger, H.-J.: Ausgewählte Untersuchungsverfahren in der Metallkunde, 1987, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- [49] Warren, B.E.: X-Ray Diffraction, 1969, Addison-Wesley, Reading (Mass.)
- [50] Klimanek, P.: Habilitationsschrift, Fakultät für Technische Wissenschaften der TU Bergakademie Freiberg, 1992
- [51] Klimanek, P.: Freiburger Forschungsheft, B 265 (1988)
- [52] Handreg, I., Klimanek, P., Lange, G.: Jahrbuch Oberflächentechnik, 52 (1996), Metall Verlag, Heidelberg
- [53] Handreg, I., Klimanek, P.: Jahrbuch Oberflächentechnik 51 (1995), Metall Verlag, Heidelberg
- [54] Zimmerman, U.: Dissertationsschrift, Universität Stuttgart, 1992
- [55] Hunger, H.-J.: Werkstoffanalytische Verfahren, 1995, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig - Stuttgart
- [56] Hunger, H.-J.: Ausgewählte Untersuchungsverfahren in der Metallkunde, 1987, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- [57] Reinbold, H., Geschke, D., Seifert, H.: Stähle und ihre Wärmebehandlung, 1979, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- [58] Klug, H.P., Alexander L.E.: X-Ray Diffraction Procedures, 1954, John Wiley & Sons, New York/Chichester/Brisbane/Toronto/Singapore
- [59] Klimanek, P.: Freiburger Forschungsheft, B 132, TU Bergakademie Freiberg
- [60] Wilkens, M.: Physica Status Solidi 104 (1987), K1
- [61] Wassermann, G., Grewen, J.: Texturen metallischer Werkstoffe, 2.Auflage 1962, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg
- [62] Bunge, H.-J.: Theoretical Methods of Texture Analysis, 1.Auflage 1987, DGM Informationsgesellschaft, Oberurselm
- [63] Bunge, H.-J.: Mathematische Methoden der Texturanalyse, 1969, Akademie-Verlag, Berlin
- [64] Schläfer, S., Handreg, I., Heinzl, G., Klimanek, P.: EPDIC AV (1995) Chester/England, Transtec Publications Ltd, Zürich/Switzerland
- [65] Valvoda, V., Voland, U.: Intensities of overlapping peaks in x-ray powder diffraction, Crystal research and Technology 16 (1981) 10
- [66] Ritsche, S.: Beitrag zur Methodik der röntgenografischen Profilanalyse realer Vielkristalle, Diplomarbeit (1989), TU Bergakademie Freiberg
- [67] Handreg, I.: Freiburger Forschungsheft, B285, TU Bergakademie Freiberg
- [68] Wilkens, M.: Phys. Stat. Sol. (A), 2, 1970
- [69] Kschidock, T., Klimanek, P., Kuzel, R.: J. Appl. Cryst., in Vorbereitung
- [70] Brümmer, O. (Hrsg.): Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen, 1980, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin
- [71] Jaworski, B.M., Detlaf, A.A.: Physik griffbereit, 1972, Akademie-Verlag, Berlin
- [72] Neff, H.: Grundlagen und Anwendungen der Röntgen-Feinstruktur-Analyse, 1962, R. Oldenborg, München
- [73] Wilson, A.J.C.: Mathematical Theory of X-Ray Powder Diffractometry, 1963, Philips Technical Library, Eindhoven
- [74] Programmpaket APX63/POWDER, Teil 6: Lattice Constants, 1992, Freiburger Präzisionsmechanik GmbH,

- [75] Visser, J.W.: *J. Appl. Cryst.* 2, 1969
- [76] Oettel, H.: Dissertation A, 1971, Bergakademie Freiberg
- [77] Bublik, V.T.: *Naučnye trudy MISIS* No. 83, 1974, Moskau
- [78] Handreg, I., Klimanek, P., Lange, G., Schneider, M.: *Material Science Forum*, Vol. 228-231, 1996
- [79] Lange, G., Handreg, I., Klimanek, P.: *Metalloberfläche* 51 (2), 1997
- [80] Pintat, T.: *Werkstofftabellen der Metalle*, 2000, Alfred-Kröner-Verlag, Stuttgart
- [81] *Edelmetall-Taschenbuch* (Degussa-AG Frankfurt), 1995, Hüthig-Verlag, Heidelberg
- [82] Hanawalt, J.D., Rinn, H., Frevel, L.K.: *Ind. Eng. Chem.* 10, 1938
- [83] Alexander, L.E., Klug, H.P.: *Anal. Chem.* 20, 1948
- [84] Mende, D., Simon, G.: *Physik - Gleichungen und Tabellen*, 1988, VEB Fachbuchverlag Leipzig
- [85] Taylor, A.: *X-Ray Metallography*, 1961, JohnWiley & Sons, New York
- [86] Jones, F.W.: *Proc. Royal Soc A*166, 1938, London
- [87] Stokes, A.R.: *Proc. Phys. Soc.* 61, 1948, London
- [88] Bertraut, F.: *C.R. Acad. Sci.* 228, 1949, Paris
- [89] Averbach, B.L., Warren, B.E.: *J. Appl. Phys.* 20, 1949
- [90] Warren, B.E., Averbach, B.L.: *J. Appl. Phys.* 21, 1950 und 23, 1952
- [91] Warren, B.E., Averbach, B.L.: *Modern Research Techniques in Physical Metallurgy*, 1953, ASM Cleveland/Ohio
- [92] Warren, B.E.: *Acta Cryst.* 8, 1955
- [93] Warren, B.E.: *Progr. Metal Phys.* 8, 1959
- [94] Kochendörfer, A., Wolfstieg, U.: *Z. Elektrochemie* 61, 1957
- [95] Wagner, C.N.J.: *Local Atomic Arrangements Studied by X-Ray Diffraction*, 1966, Gordon & Breach Sci. Publ. New York
- [96] Klimanek, P.: *Freiberger Forschungsheft B* 132, 1968
- [97] Hosemann, R., Lange, A., Hentschel, M.P.: *Acta Cryst. A* 41, 1985
- [98] Delhez, R., De Keijser, Th.H., Mittemeijer, E.J.: *Accuracy in Powder Diffraction*, 1980, NSB Spec. Publ. Washington
- [99] Delhez, R., De Keijser, Th.H., Mittemeijer, E.J.: *Fresenius Z. Analyt. Chemie* 312, 1982
- [100] Wertheim, G.K., Butler, M.A., West, K.W., Buchanan, D.N.E.: *Rev. Sci. Instrum.* 45, 1974
- [101] Melcher, H., Gerth, E.: *Exp. Techn. Physik* 25, 1977
- [102] Suortti, P., Ahtee, M., Unonius, L.: *J. Appl. Cryst.* 12, 1979
- [103] Suortti, P.: *Accuracy in Powder Diffraction*, 1980, NSB Spec. Publ. Eashington
- [104] David, W.I.F.: *J. Appl. Cryst.* 19, 1986
- [105] Young, R.A., Wiles, D.B.: *Adv. X-Ray Anal.* 24, 1981
- [106] Young, R.A., Wiles, D.B.: *J. Appl. Cryst.* 15, 1982
- [107] Hall, M.M., Veeraraghavan, V.G., Rubin, H., Winchell, P.G.: *J. Appl. Cryst.* 10, 1979
- [108] Pyrros, N.P., Hubbard, C.R.: *J. Appl. Cryst.* 16, 1983
- [109] Brown, A., Linde, S.: *Adv. X-Ray Anal.* 30, 1987
- [110] Howard, S.A., Snyder, R.L.: *Adv. X-Ray Anal.* 26, 1983
- [111] Rao, S., Houska, C.R.: *J. Acta. Cryst.* A42, 1986
- [112] Krivoglaz, M.A.: *Teorija rassejanija rentgenovskich lucej I teplevych netronjov realnymi kristallami*, 1967, Nauka Moskwa
- [113] Krivoglyz, M.A.: *Metally-Elektrony-Resetka*, 1975, Naukova Dumka Kiev
- [114] Krivoglaz, M.A.: *Difrakcija rentgenovskich lucej I netronov v neidealnych kristallach*, 1983, Naukova Dumky Kiev
- [115] Krivoglaz, M.A.: *Freiberger Forschungsheft B* 265, 1988
- [116] Wilkens, M.: *Acta Metall.* 15, 1967 und 17, 1969
- [117] Wilkens, M.: *Fundamental Aspects of Dislocation Theory*, 1970, NSB Spec. Publ. Washington

- [118] Wilkens, M.: Phys. Stat. Sol. 2, 1970
- [119] Wilkens, M.: Kristall & Technik 11, 1976
- [120] Wilkens, M.: J. Appl. Cryst. 12, 1979
- [121] Wilkens, M.: Proc. 5th RISO Int. Symp. on Metallurgy and Materials Science, 1984, RISO Nat. Lab. Roskilde/Denmark
- [122] Rjabosapka, K.P., Tichonov, L.V.: Fizika Metallov Metalloved. 11, 1961
- [123] Krivoglaz, M.A., Rjabosapka, K.P.: Fizika Metallov Metalloved. 15, 1963
- [124] Rjabosapka, K.P.: Issledovanie nesoversenstv kristalliceckogo stroenija, 1965, Naukova Dunka Kiev
- [125] Levitin, V.V., Pincuk, V.P.: Kristallografija 15, 1970
- [126] Klimanek, P., Kuzel jr, R.: Proc. XIIth Hung. Diffraction Conference, 1985, Sopron/Hungary
- [127] Klimanek, P., Kuzel jr., R.: J. Appl. Cryst. 21, 1988
- [128] Groma, I., Ungar, T., Wilkens, M.: J. Appl. Cryst. 21, 1988
- [129] Ungar, T., Groma, I., Wilkens, M.: J. Appl. Cryst. 22, 1989
- [130] Scherre, P.: Nachr. Ges. Wiss., 1918, Göttingen
- [131] Brill, R., Renninger, M.: Ergebnisse der technischen Röntgenkunde VI, 1938, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig
- [132] v. Laue, M.: Z. Kristallographie 64, 1926
- [133] Stokes, A.R., Wilson, A.J.C.: Proc. Cambridge Phil. Soc. 38, 1942
- [134] Klimanek, P.: Plenar- und Hauptvorträge der 5. Tagung "Festkörperanalytik", 1988, Technische Universität Karl-Marx-Stadt
- [135] Klimanek, P.: X-Ray and Neutron Structure Analysis in Materials Science, 1989, Plenum Press New York
- [136] Klimanek, P.: Röntgenbeugung Wiss. Beiträge MLU Halle-Wittenberg, 1989, Halle/Saale
- [137] Weidner, A.: Freiburger Forschungsheft B300, TU Bergakademie Freiberg
- [138] Bunge, H.-J.: Experimental Techniques of Texturanalysis, 1. Auflage, 1986, DGM Informationsgesellschaft Oberursel
- [139] Tenckhoff, E.: J. of Appl. Physics 41, 1970
- [140] Humbert, M.: Oberflächen und Plattieren von Metallen 1. Auflage, 1979, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig
- [141] Bunge, H.-J.: Z. Metallkunde, 1965
- [142] Wiedemann, R., Schulz-Kroenert, T., Oettel, H.: Prakt. Metallogr. 34, 1997

Abbildungsverzeichnis

- Abb. 2.1.1: Kathodenpotential-Stromdichte-Kurven für die Abscheidung zweier Metalle [2]
- Abb. 2.2.1: Phasengleichgewichtsdiagramm des Systems Kupfer-Blei, nach [1]
- Abb. 2.3.1: Phasengleichgewichtsdiagramm des Systems Silber-Blei, nach [1]
- Abb. 2.4.1: Phasengleichgewichtsdiagramm des Systems Gold-Blei, nach [1]
-
- Abb. 3.1.1: Versuchsanordnung
- Abb. 3.2.1: Röntgeninterferenzdiagramm zur Gitterkonstantenbestimmung, Cu-Pb, 0,35 A/dm²
- Abb. 3.2.2: Röntgeninterferenzdiagramm zur Gitterkonstantenbestimmung, Ag-Pb, 1,3 A/dm²
- Abb. 3.2.3: Abweichung der Gitterkonstantenänderung von der VEGARD'schen Geraden
- Abb. 3.2.4: Definition von Hauptspannungs- und Hauptdehnungsachsen
- Abb. 3.2.5: Warren-Averbach- und Krivoglaz-Wilkens-Plot, Silber-Blei
- Abb. 3.2.6: Auswirkung des Hook-Effekts auf die Fourierkoeffizienten
- Abb. 3.2.7: Orientierungsbeziehung zwischen probenfestem (K_p) und kristallfestem (K_K) Koordinatensystem [53]
- Abb. 3.2.8: Orientierungsbeziehung der Fasertextur – Bsp. einer $\langle 001 \rangle$ -FT
- Abb. 3.2.9: Polkugel und stereografische Projektion [53]
- Abb. 3.2.10: Reflexionsverfahren nach SCHULZ [61]
- Abb. 3.2.11: Polfigurabtastung [53]
- Abb. 3.2.12: Orientierungsraum
- Abb. 3.2.13: OVF einer Fasertextur
- Abb. 3.2.14: Experimentelle Polfiguren, Kupfer-Blei, 0,1 A/dm², Kippwinkel: 0°-75°
- Abb. 3.2.15: Rückgerechnete Polfiguren, Kupfer-Blei, 0,1 A/dm², Kippwinkel: 0°-90°
- Abb. 3.2.16: Orientierungsverteilungsfunktion, φ_2 -Schnitte, Kupfer-Blei, 0,1 A/dm²
- Abb. 3.2.17: Experimentelle Polfiguren, Silber-Blei, 1,2 A/dm², Kippwinkel: 0°-75°
- Abb. 3.2.18: Rückgerechnete Polfiguren, Silber-Blei, 1,2 A/dm², Kippwinkel: 0°-90°
- Abb. 3.2.19: Orientierungsverteilungsfunktion, φ_2 -Schnitte, Silber-Blei, 1,2 A/dm²
-
- Abb. 4.1.1: REM-Oberflächenaufnahme, V=1.000
- Abb. 4.1.2: REM-Oberflächenaufnahme, V=5.000
- Abb. 4.1.3: TEM-Hellfeldaufnahme, V=120.000
- Abb. 4.1.4: Bleigehalte in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte
- Abb. 4.1.5: Interferenzdiagramme in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte (Ausschnitt)
- Abb. 4.1.6: Orientierungsdichten der FT-Komponenten in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte
- Abb. 4.1.7: Teilchengrößen in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte
- Abb. 4.1.8: Versetzungsdichten in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte (isotrop)
- Abb. 4.1.9: Versetzungsdichten in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte (anisotrop)
- Abb. 4.1.10: Versetzungsdichten in Abhängigkeit vom gelösten Bleigehalt (anisotrop)
- Abb. 4.1.11: Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte
- Abb. 4.1.12: TEM-Hellfeldaufnahme, Glühung bei 225°C / 60 min, V=200.000
- Abb. 4.1.13: Gelöster Bleigehalt in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 225°C
- Abb. 4.1.14: Interferenzdiagramme in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 225°C

- Abb. 4.1.15: Orientierungsdichten der FT-Komponenten in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 225°C
- Abb. 4.1.16: Teilchengröße in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 225°C
- Abb. 4.1.17: Versetzungsdichten in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 225°C
- Abb. 4.1.18: Versetzungsdichten in Abhängigkeit vom gelösten Bleigehalt, Glühung bei 225°C
- Abb. 4.1.19: Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 225°C
- Abb. 4.1.20: TEM-Hellfeldaufnahme, Glühung bei 200°C / 3000 min / Luft, $V=89.000$
- Abb. 4.1.21: Gelöster Bleigehalt in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 200°C / Luft
- Abb. 4.1.22: Röntgeninterferenzdiagramme in Abhängigkeit von der Behandlungszeit, Glühung bei 200°C/Luft (Ausschnitt)
- Abb. 4.1.23: Interferenzdiagramme CuPb-Probe und V2A-Substrat (Ausschnitt)
- Abb. 4.1.24: Teilchengröße in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 200°C / Luft
- Abb. 4.1.25: Versetzungsdichte in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 200°C / Luft
- Abb. 4.1.26: Versetzungsdichte in Abhängigkeit vom gelösten Bleigehalt, Glühung bei 200°C / Luft
- Abb. 4.1.27: Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 200°C / Luft
-
- Abb. 4.2.1: REM-Oberflächenaufnahme, $V_{\text{oben}}=1.000$, $V_{\text{unten}}=4.000$
- Abb. 4.2.2: Querschliff, 1,0 A/dm², $V=1.000$
- Abb. 4.2.3: REM-Oberflächenaufnahme, $V_{\text{oben}}=1.000$, $V_{\text{unten}}=4.000$
- Abb. 4.2.4: TEM-Hellfeldaufnahme, $V=42.000$
- Abb. 4.2.5: Bleigehalte in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte
- Abb. 4.2.6: Gesamtbleigehalte in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte für unterschiedliche Abscheidebedingungen
- Abb. 4.2.7: Röntgenografisches Phasendiagramm, Abscheidung bei 1,0 A/dm², Gesamtbleigehalt 2,0 at-%
- Abb. 4.2.8: TEM-Beugungsbild, Abscheidung bei 1,4 A/dm²
- Abb. 4.2.9: Orientierungsdichten in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte
- Abb. 4.2.10: Orientierungsdichten in Abhängigkeit vom gelösten Bleigehalt
- Abb. 4.2.11: Teilchengröße in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte
- Abb. 4.2.12: Teilchengröße in Abhängigkeit vom gelösten Bleigehalt
- Abb. 4.2.13: Versetzungsdichten in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte (isotrop)
- Abb. 4.2.14: Versetzungsdichten in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte (anisotrop)
- Abb. 4.2.15: Versetzungsdichten in Abhängigkeit vom gelösten Bleigehalt (anisotrop)
- Abb. 4.2.16: Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte
- Abb. 4.2.17: Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit vom gelöstem Bleigehalt
- Abb. 4.2.18: Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit von der Wurzel der Versetzungsdichte
- Abb. 4.2.19: REM-Aufnahme, V2A-Substrat, 1 µm, $V=5.000$
- Abb. 4.2.20: REM-Aufnahme, Cu-Substrat, 1 µm, $V=5.000$
- Abb. 4.2.21: REM-Aufnahme, V2A-Substrat, 5 µm, $V=5.000$
- Abb. 4.2.22: REM-Aufnahme, Cu-Substrat, 5 µm, $V=5.000$
- Abb. 4.2.23: REM-Aufnahme, V2A-Substrat, 50 µm, $V=5.000$
- Abb. 4.2.24: REM-Aufnahme, Cu-Substrat, 50µm, $V=5.000$
- Abb. 4.2.25: Gelöster Bleigehalt in Abhängigkeit von der Schichtdicke
- Abb. 4.2.26: Abhängigkeit der Versetzungsdichten von der Schichtdicke

- Abb. 4.2.27: Querschliff, Glühung bei 180°C / 2400 min, V=1.000
- Abb. 4.2.28: TEM-Hellfeldaufnahme, Glühung bei 180°C / 2400 min, V=21.000
- Abb. 4.2.29: Gelöster Bleigehalt in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 180°C
- Abb. 4.2.30: Interferenzdiagramme in Abhängigkeit von der Behandlungszeit, Glühung bei 180°C (Ausschnitt)
- Abb. 4.2.31: TEM-Beugungsbild, Glühbehandlung bei 180°C, 2400 min
- Abb. 4.2.32: Orientierungsdichte der FT-Komponenten in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 180°C
- Abb. 4.2.33: Teilchengrößen in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 180°C
- Abb. 4.2.34: Versetzungsdichten in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 180°C (anisotrop)
- Abb. 4.2.35: Versetzungsdichten in Abhängigkeit vom gelösten Bleigehalt, Glühung bei 180°C (anisotrop)
- Abb. 4.2.36: Fourierkoeffizienten in Abhängigkeit der Laufzahl L, (111)-Reflex, Glühung bei 180°C
- Abb. 4.2.37: Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 180°C
- Abb. 4.2.38: Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit von der Versetzungsdichte, Glühung bei 180°C
- Abb. 4.2.39: Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit vom gelösten Bleigehalt, Glühung bei 180°C
- Abb. 4.2.40: Querschliff, Glühung bei 200°C / 2400 min / Luft, V=1.000
- Abb. 4.2.41: TEM-Hellfeldaufnahme, Glühung bei 200°C / Luft / 2400 min, V=52.000
- Abb. 4.2.42: Gelöster Bleigehalt in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 200°C / Luft
- Abb. 4.2.43: Interferenzdiagramme in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 200°C / Luft
- Abb. 4.2.44: Orientierungsdichten der FT-Komponenten in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 200°C / Luft
- Abb. 4.2.45: Teilchengrößen in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 200°C / Luft
- Abb. 4.2.46: Versetzungsdichten in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 200°C / Luft, (anisotrop)
- Abb. 4.2.47: Versetzungsdichten in Abhängigkeit vom gelösten Bleigehalt, Glühung bei 200°C / Luft, (anisotrop)
- Abb. 4.2.48: Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, Glühung bei 200°C / Luft
- Abb. 4.2.49: Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit von der Versetzungsdichte, Glühung bei 200°C / Luft
- Abb. 4.2.50: Querschliff, 1,0 A/dm², V=1.000
- Abb. 4.2.51: Versetzungsdichten in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte, Elektrolyt ohne Bleizusatz
- Abb. 4.2.52: Orientierungsdichten in Abhängigkeit von der Abscheidestromdichte, Elektrolyt ohne Bleizusatz

Tabellenverzeichnis

- Tab. 3.2.1: Einfluß der Eigenspannung auf Gitterkonstanten- und Bleigehaltänderung – Kupfer-Blei
- Tab. 3.2.2: Einfluß der Eigenspannung auf Gitterkonstanten- und Bleigehaltänderung – Silber-Blei
- Tab. 3.2.3: Analytische Funktionen für das Profilfitting
- Tab. 3.2.4: Orientierungsfaktoren für die Berechnung der Versetzungsdichten
- Tab. 3.2.5: Eindrucksdiagonalen und Eindringtiefen für charakteristische Härtewerte
- Tab. 3.2.6: Härtemessung unterschiedlicher Proben mit verschiedenen Bedingungen / Einzelmeßwerte und Mittelwerte
- Tab. 3.2.7: Untersuchungsmethoden und verwendete Geräte