



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Dissertation

Herstellung endlosfaserverstärkter Carbonfaser- Metallmatrix Verbundwerkstoffe aus TFP- Faservorformlingen

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der technischen Wissenschaften unter der Leitung von

Ao. Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christian Edtmaier
Institut für Chemische Technologien und Analytik

eingereicht an der
Technischen Universität Wien an der

Fakultät für Technische Chemie

Dipl.-Ing. Tobias Bauernfeind BSc

Mat.Nr.: 01325569

Wien, am 19.9.2023



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Doctoral Thesis

Manufacturing of continuous carbon fiber reinforced metal matrix composites from TFP-preforms

carried out for the purpose of obtaining the academical degree of
Doctor of Technical Sciences under the supervision of

Ao. Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christian Edtmaier
Institute of Chemical Technologies und Analytics

submitted to the
TU Wien at the

Faculty for Technical Chemistry

Dipl.-Ing. Tobias Bauernfeind BSc

Mat.Nr.: 01325569

Vienna, 19.9.2023

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all den Menschen bedanken, die mich auf meinem Weg zur Fertigstellung meiner Dissertation unterstützt und begleitet haben.

An erster Stelle steht Christian Edtmaier, der das Zustandekommen des Projekts stark forciert und meine Dissertation dadurch möglich gemacht hat. Für das entgegengebrachte Vertrauen, die geduldige Betreuung und die vielen unterstützenden Ratschläge möchte ich mich herzlich bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei den Projektpartnern von „Beyond Gravity“ Martin Moser, Daniel Schwarz und Andreas Gottinger, sowie den Kollegen von „RAC“ Markus Riedmann und Werner Metzler herzlich bedanken. Der regelmäßige Austausch und die Zusammenarbeit auf Augenhöhe hat zu einer guten Entwicklung des Projektfortschritts beigetragen.

Ein besonderer Dank gilt auch dem TU Wien Space Team, insbesondere Luis Büchi, Max Gruber, Paul Höller und Markus Pinter. Die Entwicklung der Steuerungselektronik wäre ohne ihre Unterstützung nicht möglich gewesen und hat wesentlich zum Erfolg der Arbeit beigetragen. Ich möchte mich bei meinen Freunden bei Gate Space bedanken, dass wir die Infrastruktur für abschließende Tests nutzen konnten und sie uns bei der Planung sehr entgegengekommen sind.

Ein herzlicher Dank gilt auch der Forschungsgruppe von Prof. Andreas Limbeck, insbesondere Maximilian Podsednik und Maximilian Weiss, welche mich bei der chemischen Analyse des Elektrolyten unterstützt haben.

Ein großes Dankeschön möchte ich auch an meine Arbeitskollegen im Forschungsbereich der Chemischen Technologien aussprechen. Die tolle Arbeitsatmosphäre hat mich durch sämtliche Höhen und Tiefen der vergangenen 3 Jahre begleitet.

Zuletzt möchte ich mich auch bei meinen Eltern bedanken, die mich immer unterstützt und mein Studium und die Dissertation überhaupt erst möglich gemacht haben.

Abkürzungsverzeichnis

CFRP	Kohlefaserverstärkte Kunststoffe („carbonfiber reinforced polymer“)
CNT	Kohlenstoffnanoröhrchen („Carbon Nanotubes“)
CTE	Wärmeausdehnungskoeffizient („Coefficient of Thermal Expansion“)
CVD	Chem. Gasphasenabscheidung („Chemical Vapour Deposition“)
DC	Gleichstrom („Direct Current“)
DMF	Dimethylformamid
ETE	Elektrothermisches Entschlichten
FDM	Filament Extrusion („Fused Deposition Molding“)
LMB	Lösungsmittelbeständig
MMC	Metall Matrix Composite
PAN	Polyacrylnitril
PC	Pulsstrom („Pulse Current“)
PE	Polyethylen
PED	Elektrochem. Abscheidung mit Pulsstrom („Pulse ElectroDeposition“)
PES	Polyester
PETG	Polyethylenterephthalat-Glykol
PLA	Poly lactide („Polymilchsäure“)
PP	Polypropylen
PRC	Pulsstrom mit Stromumkehr („Pulse Reverse Current“)
PS	Polystyrol
PVD	Phys. Gasphasenabscheidung („Physical Vapour Deposition“)
REM	Rasterelektronenmikroskop
SiC	Siliciumcarbid (Schleifpapier)
TC	Transpiration Cooling
ZA	Zelluloseacetat

Kurzfassung

Metallmatrix Verbundwerkstoffe (MMC) sind eine innovative Klasse an Materialien, die ein breites Spektrum an mechanischen und thermischen Eigenschaften bieten, welche für die hohen Anforderungen in High-Tech-Industrien, insbesondere in der Luft- und Raumfahrt, interessant sind. Die Entwicklung und Produktion solcher Materialien stellen jedoch erhebliche Herausforderungen dar, vor Allem wenn es um die Herstellung komplexer 3D-Formen und Endlosfaserverstärkung geht.

In der vorliegenden Dissertation wurden endlosfaserverstärkte MMC durch elektrochemische Abscheidung von Nickel auf Faservorformlingen hergestellt. Dieser Herstellungsprozess zielt darauf ab, die Vorteile des "tailored fiber placement" (TFP) mit dem Galvanoformen zu kombinieren. Durch die Verwendung geeigneter Faservorformlinge und 3D-gedruckten Probenhaltern, kann eine hohe Designfreiheit für 3D-geformte MMC-Komponenten ermöglicht werden. Dies erlaubt eine endkonturnahe Herstellung von Bauteilen, erleichtert die Nachbearbeitung und führt zu einer effizienteren Nutzung der Kohlefasern.

Die Parameter für die elektrochemische Abscheidung wurden untersucht und für einen hohen Faservolumenanteil bei minimaler Porosität optimiert. Neben Verbesserungen am Versuchsaufbau und der Anwendung einer geringen Stromdichte, wurde eine intensive Elektrolytbewegung als besonders entscheidend identifiziert. Durch den unterstützenden Einsatz von Ultraschall während der Abscheidung, konnten Proben mit einem Faservolumenanteil von >40 % mit nur 4 % Porenvolumen hergestellt werden. Die Materialeigenschaften der MMCs wurden durch Impulsanregungstests und uniaxiale Zugversuche untersucht und mit Vergleichsproben verglichen. Im Vergleich zu galvanogeformten Nickelproben, die im selben Elektrolytbad ohne Faserverstärkung hergestellt wurden, konnten die spezifische maximale Zugfestigkeit und der spezifische dynamische E-Modul deutlich verbessert werden.

Um zu demonstrieren, dass die Vorteile des Herstellungsprozesses effektiv genutzt werden können, wurden Bauteile für zwei verschiedene Anwendungen hergestellt. Es wurden Strukturbauteile zur Fixierung von Hochtemperaturisolationen hergestellt und die Passgenauigkeit in der realen Einbausituation getestet. Zunächst wurde das Bauteil formgetreu nachgebaut, anschließend wurde das Design für den Herstellungsprozess adaptiert. Darüber hinaus wurden MMC-Bleche mit Kühlkanälen hergestellt, die eine Durchlässigkeit für Flüssigkeiten oder Gase aufweisen. Die Einstellung der Durchmesser der Kanäle wurde untersucht, schließlich wurden Bleche in einem Abgasstrahl eines Raketentriebwerks getestet, um einen „Transpiration Cooling“ Effekt zu demonstrieren.

Abstract

Metal matrix composites (MMC) are innovative materials that offer a wide range of mechanical and thermal properties that are suitable for high placed demands in high-tech industries, particularly in aerospace. However, the development and production of such materials pose significant challenges, especially when it comes to producing intricate 3D shapes and the utilization of continuous fiber reinforcement.

In this thesis, continuous carbon fiber reinforced nickel was produced by electrodeposition of nickel on fiber preforms. This manufacturing process aims to combine the advantages of “tailored fiber placement” (TFP) with galvanofforming to create continuous fiber reinforced MMCs. By using suitable shaped fiber preforms and 3D-printed specimen retainers, a high design freedom for MMC components can be achieved. This allows for a near net shape production of components and reduces the postprocessing, which results in a more efficient utilization of carbon fibers.

The parameters for the electrochemical deposition have been investigated and optimized for high fiber volume content and minimum porosity. Apart from improvements on the experimental setup and applying a low current density, an intensive movement of the electrolyte has been identified as particularly crucial. Specimen with a fiber volume content of >40 % and only 4 % pore volume have been achieved with the additional use of ultrasonic agitation. Material properties of the carbon fiber reinforced MMCs were investigated by impulse excitation and uniaxial tensile tests and compared to pure nickel and commercial materials. Improved specific ultimate tensile strength and specific dynamic Young's modulus were achieved compared to electroformed pure nickel samples produced in the same electrolyte bath without fiber reinforcement.

To demonstrate that the benefits of the manufacturing process can be utilized effectively, test components were produced for two different kinds of applications. Breadboard samples of structural elements for high temperature applications were manufactured and installed in the actual installation situation for testing purposes. Initially, the component was replicated in accordance with the original design, and in a subsequent step, the design was adapted for the examined manufacturing process. Furthermore, MMC sheets with cooling channels were built that show a certain permeability to liquids or gases. The adjustment of channel sizes through electroplating was investigated. Ultimately the sheets were tested in a liquid rocket engine exhaust jet to demonstrate a transpiration cooling effect.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1	<i>Prozessentwicklung und Optimierung der galvanischen Abscheidung</i>	1
1.2	<i>Mechanische Charakterisierung</i>	2
1.3	<i>Anwendungsbeispiele</i>	2
2	Theoretischer Hintergrund	5
2.1	<i>Metallmatrix Verbundwerkstoffe</i>	5
2.1.1	Herstellungsverfahren	5
2.1.2	Phasengrenzfläche und Verstärkungskonzept	6
2.1.3	Versagensmechanismen endlosfaserverstärkter Verbundwerkstoffe	7
2.2	<i>TFP-Verfahren</i>	8
2.3	<i>Elektrochemische Metallabscheidung</i>	11
2.3.1	Allgemeines	11
2.3.2	Elektrolyt und Elektrolytbestandteile	11
2.3.3	Elektroden und Elektrodenvorgänge	14
2.3.4	Überspannung und Polarisierung	14
2.3.5	Pulsstrom	15
2.3.6	Wichtige Begriffe	17
3	Stand der Technik	21
3.1	<i>Partikelverstärkte MMC - elektrophoretische Metallabscheidung [35]</i>	21
3.2	<i>Funktionelle CFRP [35]</i>	22
3.3	<i>Endlosfaserverstärkte MMC durch galvanische Abscheidung [35]</i>	22
3.3.1	Isolierende Fasern	22
3.3.2	Leitende Fasern	23
3.3.3	Schlichte auf Carbonfasern	24
3.3.4	Beispielverfahren zur Herstellung endlosfaserverstärkter MMCs	26
3.4	<i>Transpiration Cooling</i>	30
3.5	<i>Zusammenfassung</i>	32
4	Prozessentwicklung und Versuchsdurchführung	35
4.1	<i>Experimenteller Aufbau</i>	35
4.1.1	Aufbau der Galvanikanlage	35
4.1.2	Elektrolytzusammensetzung und Analyse	41
4.1.3	Prozessparameter	45
4.1.4	Probenhalter	49
4.1.5	Varianten nach Herstellungsprozess	59
4.2	<i>Faservorformlinge durch TFP</i>	60
4.3	<i>Arbeitsschritte zur Probenherstellung</i>	61
4.3.1	Workflow P1 – Optimierung der Nickelabscheidung	63

4.3.2	Workflow Z1 – Optimierung der Nickelabscheidung	70
4.3.3	Workflow Z2 – Mechanische Prüfkörper	73
4.3.4	Workflow P3 – Bracket-bulk	76
4.3.5	Workflow Z3 - Bracket-bulk	81
4.3.6	Workflow P4 - Bracket-grid	84
4.3.7	Workflow P5 - TC-sheet	87
4.4	<i>Optimierung der Abscheidung</i>	90
4.4.1	Optimierungsschritte	90
4.4.2	Optische Mikroskopie	93
4.5	<i>Stromausbeute der Pulsstromabscheidung</i>	93
4.6	<i>Herstellung von Vergleichsproben</i>	96
4.6.1	Galvanonickel	96
4.6.2	Inconel 718	98
4.6.3	Aluminium 7075	100
4.6.4	Nickel 99,96	100
4.7	<i>Dichtemessung nach Archimedes</i>	100
4.8	<i>Mechanische Charakterisierung</i>	101
4.8.1	Uniaxialer Zugversuch	101
4.8.2	Impulsanregungstest	103
4.8.3	3-Punkt Biegeversuch	104
4.9	<i>Transpiration Cooling - Testaufbau</i>	105
5	Charakterisierung und Auswertung	107
5.1	<i>Optimierung der Abscheidung</i>	107
5.1.1	Modifizierung der Kontaktfläche	107
5.1.2	Pulsstrom	108
5.1.3	Netzmittel	108
5.1.4	Ultraschall	109
5.1.5	Zusammenfassung	109
5.2	<i>Stromausbeute der Pulsstromabscheidung</i>	110
5.3	<i>Mechanische Charakterisierung</i>	113
5.3.1	Uniaxialer Zugversuch	113
5.3.2	Impulsanregungstest	118
5.3.3	Biegeversuche	120
5.4	<i>Bruchflächenanalyse der Zugproben</i>	121
5.4.1	MMC-Proben	121
5.4.2	Vergleichsproben	123
5.5	<i>Integrationstest – Brackets</i>	129
5.6	<i>Analyse der Transpiration Cooling Sheets</i>	131
5.6.1	Archimedes Dichte	131

5.6.2	Analyse der Kanäle am 3D-Mikroskop	131
5.6.3	Computertomographie-Scan	133
5.6.4	Metallographische Untersuchung	134
5.6.5	Transpiration Test	136
5.6.6	Test im Raketentriebwerk-Abgasstrahl	137
6	Zusammenfassung und Ausblick	139
7	Literaturverzeichnis	143

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die rapiden Technologiefortschritte der letzten Jahrzehnte haben hohe Anforderungen an die verwendeten Materialien gestellt. Dies betrifft die mechanischen und thermischen Eigenschaften, die Funktionalität sowie auch eine kosteneffizientere Produktion. In diesem Kontext gewinnen Metallmatrix Verbundwerkstoffe als eine vielseitige Materialklasse zunehmend an Bedeutung im Hochtechnologiebereich, insbesondere in der Luft- und Raumfahrt. Die Herstellung und Weiterentwicklung solcher Materialien stellt jedoch eine große Herausforderung dar, insbesondere in Bezug auf den hohen technologischen und finanziellen Aufwand, der oft mit der Entwicklung und Produktion verbunden ist [1, 2].

Insbesondere endlosfaserverstärkte MMCs weisen die vielversprechendsten Eigenschaften auf. Dies gilt jedoch, ähnlich wie bei Polymerverbundwerkstoffen, nur für eine Belastung in Faserrichtung. Bei einer Abweichung von der Faserorientierung fällt beispielsweise die Festigkeit stark ab, bei einem Winkel von 10° ist die relative Festigkeit bereits auf weniger als 30 % reduziert [3]. Hinzu kommt die Problematik, dass die meisten Herstellungsverfahren für faserverstärkte MMCs auf einfache Formen beschränkt sind und eine plastische Verformung in der Nachbearbeitung nur in geringem Maße möglich ist [4]. Dies führt folglich dazu, dass die Eigenschaften der Faserverstärkung nicht optimal ausgenutzt werden kann.

Ziel dieser Dissertation ist es daher, eine Herstellungsmethode zu entwickeln, welche an diesen Problemen anknüpft. Dies soll durch die Verwendung von geeigneten Faservorformlingen aus Carbonfasern gelingen, welche durch das TFP-Verfahren („tailored fiber placement“) hergestellt werden. Dieses Verfahren erlaubt durch das geführte Aufsticken von Fasersträngen auf einem Grundmaterial die Herstellung komplexer, dreidimensionaler Bauteile mit flexibler Faserorientierung für Lastpfadoptimierung [5]. Durch gezielte elektrochemische Abscheidung auf den Faservorformlingen, soll das TFP-Verfahren mit dem Galvanoformen kombiniert werden. Dies soll die Herstellung von komplexen und lastpfadoptimierten MMC Bauteilen ermöglichen, welche durch eine endkonturnahe Herstellung nicht umgeformt und nur in geringem Maße nachbearbeitet werden müssen.

Um die Ziele zu erreichen, wird gemeinsam mit einem Projektkonsortium bestehend aus „Beyond Gravity“ und „Riedmann Advanced Composites“ (RAC) an untenstehenden Arbeitspaketen gearbeitet. Zunächst stehen die Prozessentwicklung und die Optimierung der galvanischen Abscheidung im Vordergrund. Anschließend soll eine mechanische Charakterisierung durchgeführt werden und das Verfahren zuletzt an Anwendungsbeispielen getestet werden.

1.1 Prozessentwicklung und Optimierung der galvanischen Abscheidung

An erster Stelle wird eine Anlage zur elektrochemischen Nickelabscheidung benötigt, die eine hohe Flexibilität für unterschiedliche Versuchsaufbauten erlaubt. In Kapitel 4.1.1 wird der Aufbau der Galvanikanlage beschrieben, welche eigens für das Projekt entworfen und gebaut wird. Ein wichtiger Bestandteil bei der Umsetzung ist zudem eine umfangreiche elektronische

Steuerung zur Anpassung, Kontrolle und Aufzeichnung zahlreicher Prozessparameter (Strom/Spannung, Temperatur, Badbewegung, ..). Dies soll die Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit innerhalb von Versuchsreihen erhöhen.

Mithilfe des TFP-Verfahrens werden die Faservorformlinge für die Versuche in Zusammenarbeit mit RAC GmbH entworfen und getestet (Abbildung 1). Anhand der Wahl unterschiedlicher Materialien für Stickfäden und Rovings (siehe Kapitel 4.2), sowie der Anpassung der Stickparameter sollen die Verarbeitbarkeit und die Ergebnisse der Abscheidung verbessert werden. Parallel dazu werden Probenhalter entwickelt, welche für die Fixierung, Kontaktierung und Formgebung der Fasern während des Abscheidungsprozesses notwendig sind (Kapitel 4.1.4). Anschließend werden einige Prozessparameter variiert und die Ergebnisse anhand von Schlifffbildern mithilfe optischer Mikroskopie beurteilt (Kapitel 4.4).

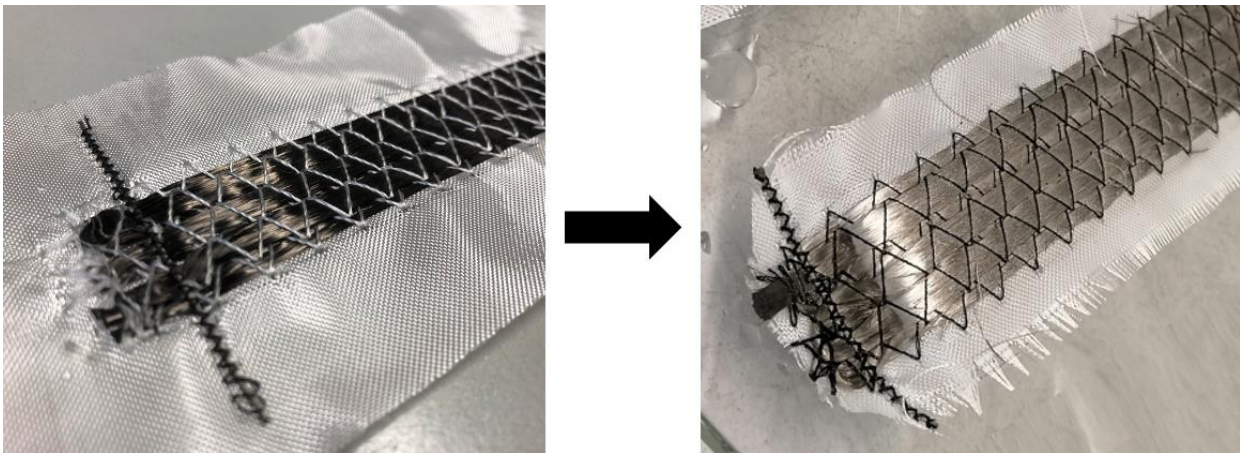


Abbildung 1: Darstellung eines Faservorformlings vor (links) und nach (rechts) der galvanischen Nickelabscheidung

1.2 Mechanische Charakterisierung

Die vielversprechendsten Ergebnisse aus der vorangegangenen Prozessentwicklung werden herangezogen, um Prüfkörper für eine mechanische Charakterisierung herzustellen (Kapitel 4.3.3). Mit den Prüfkörpern werden anschließend uniaxiale Zugversuche, 3-Punkt Biegeversuche und Impulsanregungstests durchgeführt, um die maximale Festigkeit, sowie den dynamischen E-Modul zu ermitteln. Die zerstörten Prüfkörper werden rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Zu den Zielen gehört insbesondere, eine angestrebte Verstärkungswirkung durch die Fasern nachzuweisen. Die Ergebnisse werden zudem noch mit Vergleichsproben aus reinem Nickel und kommerziell erhältlichen Materialien (Al 7075, Inconel 718) verglichen (Kapitel 4.7).

1.3 Anwendungsbeispiele

Schlussendlich wird anhand von Beispielanwendungen demonstriert, dass sich die Vorteile des Verfahrens nutzen lassen. Zunächst soll ein strukturelles Bauteil mit vorgegebenen Abmessungen formgetreu nachgebaut werden (CAD Zeichnung in Abbildung 3). Das herangezogene Bauteil („Interface Bracket“) hat seinen Einsatzzweck in der Fixierung von Hochtemperaturisolierungen und muss kurzzeitig Temperaturen bis knapp 1000 K standhalten

(Abbildung 2). Standardmäßig wird für diese Komponenten die Legierung Inconel 718 eingesetzt, welche für den Einsatz unter erhöhten Temperaturen bevorzugt angewandt wird. Die Probleme bei der Verwendung dieser Legierung sind neben den hohen Materialkosten und der hohen Dichte vor allem die aufwendige Verarbeitung. Insbesondere das Umformen (Blechbiegen) und das Ausfräsen der Langlöcher sind mit hohem Aufwand verbunden. Durch ein kohlefaserverstärktes Metall könnte sowohl die Temperaturbeständigkeit erhöht, als auch die Masse des Brackets reduziert werden.

In einem weiteren Schritt sollen die Vorteile des TFP-Verfahrens zur Herstellung der Faservorformlinge genutzt werden, um das Design des Bauteils weiterzuentwickeln. Es soll die Möglichkeit getestet werden, Designelemente hinzuzufügen, die mit konventionellen Herstellungsmethoden schwer oder gar nicht umzusetzen sind. Das „adaptierte Design“ (Abbildung 3) besitzt im Vergleich zum originalen Bauteil eine einzige Biegung mit größerem Radius und besteht aus einer Gitterstruktur anstatt von Vollmaterial. Dadurch erhofft man sich eine genauere Passform für den Einsatzzweck und eine geringere Masse (Kapitel 5.5).

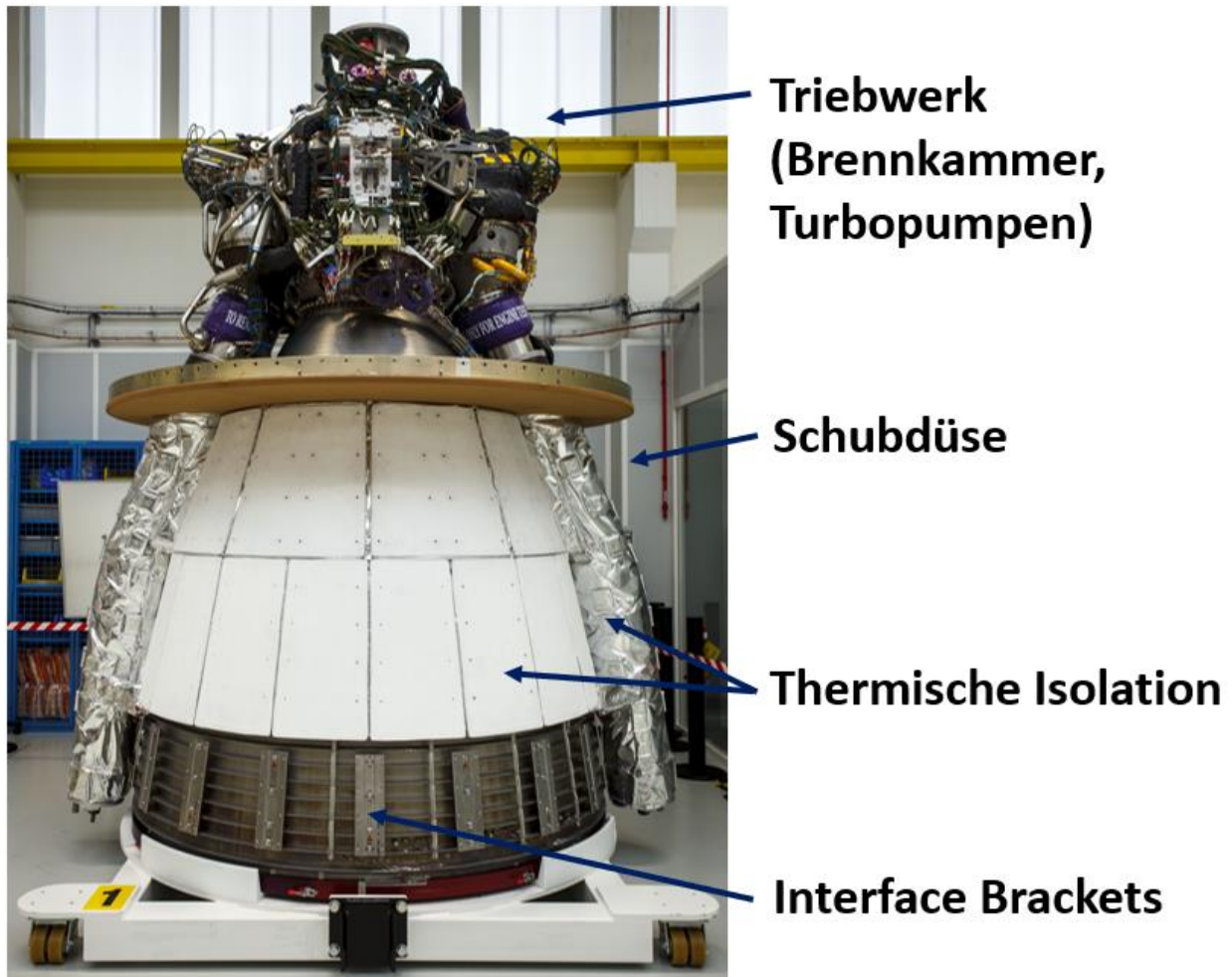
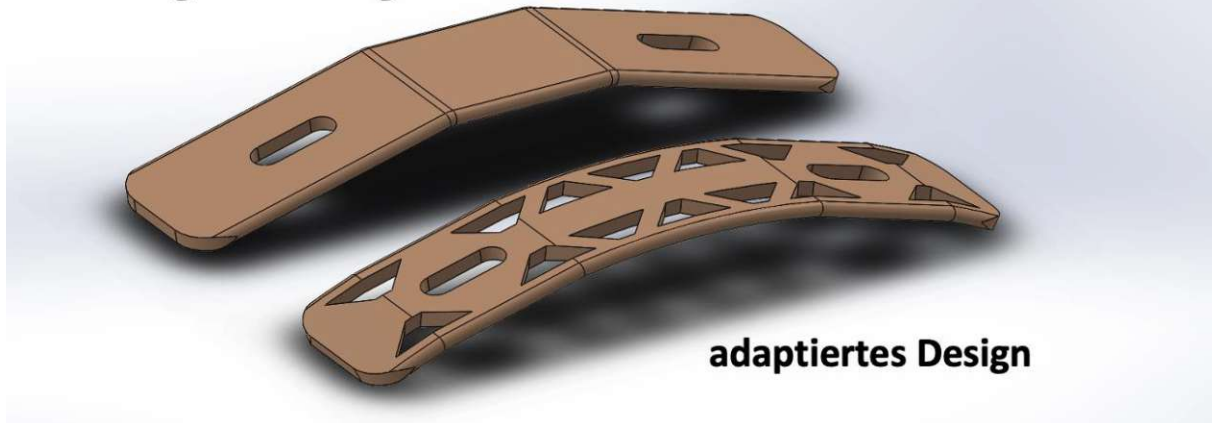


Abbildung 2: Einsatzzweck für das Anwendungsbeispiel der "Interface Brackets" von „Beyond Gravity“ beim Vulcain2.1 Triebwerk der ArianeGroup [6]

originales Design



adaptiertes Design

Abbildung 3: CAD Zeichnung des originalen und adaptierten Designs des nachzubauenden Strukturbauteils

Als weiteres Beispiel werden perforierte faserverstärkte Bleche hergestellt, welche für Anwendungen wie „Transpiration Cooling“ interessant sind. Diese Methode nutzt das langsame und kontrollierte „Transpirieren“ eines Kühlmediums durch ein poröses Material, welches durch Verdampfen eine Kühlwirkung erzeugt [7]. Das Prinzip der Herstellung aus Faservorformlingen aus dem TFP Prozess ist in Abbildung 4 zu sehen. Auf dem Vorformling (a) wird in einem initialen Abscheidungsprozess (b) eine Nickelmatrix aufgetragen. Der Stickfaden wird anschließend chemisch entfernt (c) und hinterlässt Kanäle. Diese können in einem weiteren Abscheidungsprozess (d) in ihrer Größe reduziert werden. Die Adaptierung der Durchmesser der Kanäle wird anhand von lichtmikroskopischen Untersuchungen und CT-Scans analysiert. Die Kühlwirkung wird abschließend demonstriert, indem ein Blech dem Abgasstrahl eines Raketentriebwerks ausgesetzt wird (Kapitel 5.6).

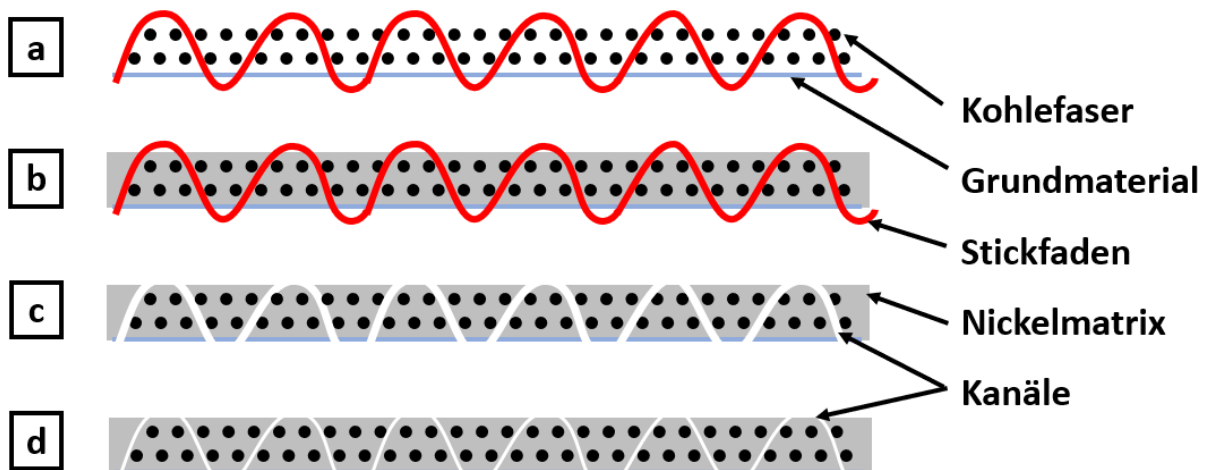


Abbildung 4: Darstellung der Herstellungsschritte für Transpiration Cooling Sheets über die galvanische Abscheidung: Faservorformling (a), initiale Abscheidung (b), Auflösung der Stickfäden (c) und Reduktion der Durchmesser der Kanäle durch weitere Abscheidung (d)

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Metallmatrix Verbundwerkstoffe

Metallmatrix Verbundwerkstoffe (MMC) sind eine innovative Klasse an Materialien, die in verschiedenen Anwendungen der Luft- und Raumfahrt, Automobilindustrie und anderen Branchen eingesetzt werden. Diese Verbundwerkstoffe bestehen aus einer Metallmatrix, in welcher eine Verstärkungsphase in Form von Partikeln, Whisker oder Fasern (kurz, lang, endlos) eingebettet sind. Ziel dieser Zweitphase ist es, die Materialeigenschaften gezielt zu verbessern. Dazu zählen neben mechanischen Eigenschaften wie der Festigkeit, Steifigkeit oder Kriechbeständigkeit auch eine Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit oder eine Verringerung der Dichte im Vergleich zum reinen Metall [8].

Die Auswahl der Verstärkungsphase für ein Metall hängt von einer Reihe an Fragestellungen ab. Zunächst muss ein Material gefunden werden, welches die gewünschten Eigenschaften hat, beispielsweise keramische Partikel bei Steigerung des E-Moduls oder Diamant bei einer Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit [9]. Dabei muss auch die Anisotropie berücksichtigt werden, die der Werkstoff vor allem bei Lang- und Endlosfaserverstärkung haben kann. Des Weiteren muss auch die chemische Verträglichkeit zwischen beiden Phasen gegeben sein. Einerseits ist eine Interaktion notwendig, um mechanische Kräfte oder Wärme weiterzuleiten. Andererseits kann eine zu starke Reaktionsfreudigkeit die Verstärkungsphase vollständig umsetzen und unter Umständen auch die Eigenschaften der metallischen Matrix beeinträchtigen. Dies spielt auch bei der Wahl der Herstellungsrouten eine entscheidende Rolle, da die Prozesstemperatur und die Verweildauer einen starken Einfluss auf die chemische Reaktivität haben. Man kann die Herstellungsrouten beispielsweise nach dem Ausgangszustand der metallischen Phase einteilen [8]. Diese Einteilung wurde in folgendem Unterkapitel zur Erläuterung der wichtigsten Herstellungsvarianten vorgenommen.

2.1.1 Herstellungsverfahren

2.1.1.1 Herstellung aus der festen Phase

Viele Herstellungsrouten für MMC gehen von festen Materialien aus, welche durch Anwendung von erhöhter Temperatur und/oder erhöhtem Druck verbunden werden. Pulvermetallurgische Verfahren werden häufig für die Produktion verwendet, wie zum Beispiel bei Hartmetallen, wo Verstärkungsphasen (WC) und eine Metallmatrix (Co) in Pulverform vermischt, gepresst und gesintert werden. Ein weiteres Beispiel ist die Verstärkung von Aluminium durch keramische Partikel wie SiC, Al₂O₃ oder TiO₂ zur Steigerung der Festigkeit und der Steifigkeit [10]. Kurzfaserverstärkte Kohlefaser-Verbundwerkstoffe können ebenfalls auf diese Weise hergestellt werden, indem die Fasern vor dem Sintern gemeinsam mit dem Matrixpulver gemahlen und vermischt werden.

Eine weitere Möglichkeit ist das „diffusion bonding“, wobei schichtweise angeordnete Metallfolien mit Fasern oder Pulver unter hohem Druck und Temperatur gepresst werden, um

eine Verbindung zwischen der Matrix und der Verstärkungsphase zu schaffen. Ein Beispiel hierfür ist die Struktur der „Space Shuttles“ aus Borfaser verstärktem Al6061 [11].

2.1.1.2 Herstellung aus der flüssigen Phase

Ausgangspunkt für diese Herstellungsrouten ist immer eine flüssige Matrix in Form einer Metallschmelze, in welcher die Verstärkungsphase eingebracht wird. Die Herausforderungen bei dieser Technik liegen zum einen im Umgang mit flüssigen Schmelzen und der Reaktivität einiger Metalle im flüssigen Zustand (wie Al und Ti) gegenüber Sauerstoff und Kohlenstoff. Zum anderen bereitet die gleichmäßige Verteilung der Verstärkungsphase oft Schwierigkeiten bedingt durch die hohe Viskosität der Suspension, einer schlechten Benetzung oder des Auftriebs aufgrund von Dichteunterschieden. Zur Lösung dieser Probleme wurden unterschiedliche Verfahren entwickelt. Beim „stir casting“ wird die Verstärkungsphase in Form von Pulver oder Fasern mit der Metallschmelze vermischt und intensiv verrührt. Besonders häufig wird diese Technik zur Herstellung von SiC partikelverstärkten Aluminiumlegierungen verwendet [12]. Die Verstärkungsphase kann auch in einer Form vorbereitet werden, in welche die Metallschmelze im Anschluss gepresst wird. Sogenanntes „squeeze casting“ oder „squeeze infiltration“ wird häufig zur Verarbeitung von sehr feinen Fasern oder Whiskern verwendet, welche stark agglomerieren und durch Rühren nicht verteilt werden können. Ein Beispiel ist die Faserverstärkung von Aluminium mit SiC Whiskern [13]. Die Flüssige Phase kann auch mithilfe von Gasdruck in die Form gepresst werden. Beispiele für die Herstellung von MMC über Gasdruck Infiltration sind carbonfaserverstärktes Aluminium [14] oder Diamantverbunde mit Al, Ag, Cu oder Mg [9].

2.1.1.3 Herstellung durch Abscheideverfahren

Schlussendlich gibt es auch Verfahren, bei denen die Matrix auf die Verstärkungsphase durch verschiedene Abscheidungsverfahren aufgebracht wird. Diese Verfahren können entweder als Vorbehandlung für die bereits genannten Techniken mit flüssiger Matrix dienen, um Grenzflächeneigenschaften wie z.B. die Benetzbarkeit zu verbessern, oder direkt über Diffusions-Bonden oder Sinterverfahren zu dem fertigen Verbundwerkstoff verarbeitet werden. Einige Beispiele für Abscheidungsverfahren sind PVD, CVD, Plasma-Spraying und die elektrochemische Metallabscheidung. Letztere Verfahren haben für diese Dissertation eine besondere Relevanz und werden im Stand der Technik (Kapitel 3) näher erläutert.

2.1.2 Phasengrenzfläche und Verstärkungskonzept

Die Grenzfläche zwischen Verstärkungsphase und Matrix spielt eine wesentliche Rolle für die resultierenden Eigenschaften eines Verbundwerkstoffs. Die Lastübertragung hängt vollständig von der Wechselwirkung zwischen beiden Phasen ab, da eine ausreichende Adhäsion notwendig ist, um verbesserte strukturelle und funktionale Eigenschaften zu erzielen. Beispiele hierfür sind Steifigkeit, Festigkeit, Bruchzähigkeit sowie elektrische und thermische Leitfähigkeit.

Es gibt verschiedene Vorbehandlungsverfahren, die die Grenzflächeneigenschaften beeinflussen können. Durch Abscheidungsverfahren können Zwischenschichten eingebracht werden, welche die Benetzung während der Herstellung fördern. Auch das Einbringen reaktiver Elemente kann eine chemische Verbindung zwischen den Phasen positiv beeinflussen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Phase oxidativ zu behandeln, zum Beispiel durch Erhitzen unter Luft- oder Sauerstoffatmosphäre. Kohlefasern und keramische Fasern werden häufig auch in oxidierenden Lösungen behandelt, wie zum Beispiel in oxidierenden Säuren (H_2SO_4 , HNO_3) oder anderen oxidierenden Elektrolyten (KNO_3 , KMnO_4 , NaOCl) [15].

2.1.3 Versagensmechanismen endlosfaserverstärkter Verbundwerkstoffe

Aufgrund der Anisotropie von Verbundwerkstoffen ist die mechanische Prüfung häufig deutlich komplexer als bei monolithischen Werkstoffen. Die Belastungsrichtung ist von entscheidender Bedeutung und auch das Versagen kann auf unterschiedliche Arten auftreten. Die verschiedenen Versagensmechanismen von Verbundwerkstoffen mit Endlosfaserverstärkung ermöglichen es, die Ursache des Versagens zu bestimmen. Die Untersuchung der Bruchflächen zerstörter Proben ermöglicht eine Bewertung der Qualität der Verbindung der Matrix mit der Verstärkungsphase. Einige wichtige Versagensmechanismen sind in Abbildung 5 dargestellt. Mechanismen wie „fiber pull-out“, „bridging“ and „matrix fracture“ sind üblicherweise unerwünscht. Ein „fiber pull-out“ tritt auf, wenn die Faser bricht und aufgrund unzureichender Haftung zwischen Faser und Matrix aus der Matrix gezogen wird. Auch beim „Bridging“ kann man durch das Abgleiten der Matrix auf eine mangelhafte Wechselwirkung an der Grenzfläche geschlossen werden. Beim „debonding“ kann man das Ablösen der Matrix von der Faser direkt beobachten, was ebenfalls unerwünscht ist. Ist der Verbundwerkstoff mehrlagig aufgebaut kann es auch auftreten, dass sich die einzelnen Schichten voneinander ablösen. In diesem Fall spricht man dann von einer Delamination.

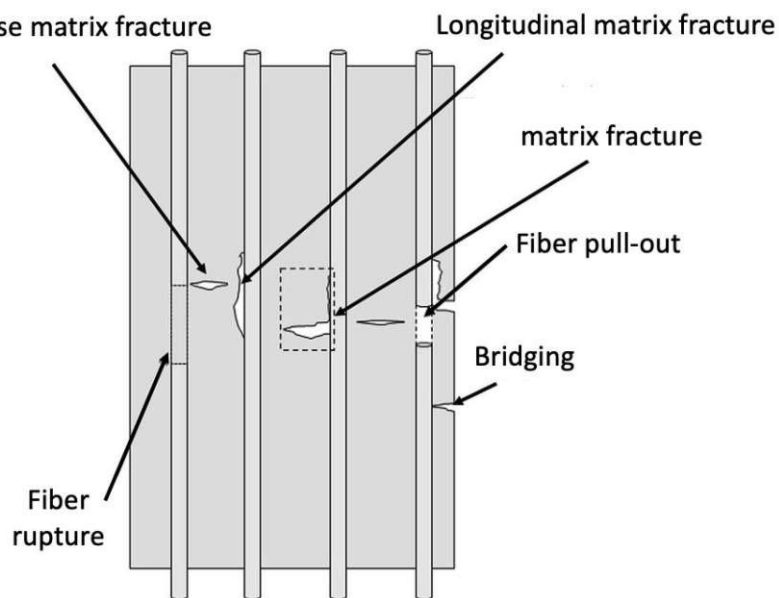


Abbildung 5: Darstellung unterschiedlicher Versagensmechanismen von endlosfaserverstärkten Verbundwerkstoffen [16]

Der erwünschte Versagensmechanismus ist üblicherweise das Brechen der Faser in der Matrix („fiber rupture“). Daraus kann geschlossen werden, dass die Kraft ausreichend von der Matrix auf die Faser übertragen wurde. Anhand der Länge der Bruchstücke kann man Rückschlüsse auf die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Materialien ziehen, da bei kürzeren Bruchstücken pro Grenzfläche mehr Kraft übertragen wurde [17].

2.2 TFP-Verfahren

Das TFP-Verfahren (tailored fiber placement) ist ein textiler Prozess zur Herstellung von Faservorformlingen für Faserverbundwerkstoffe. Im Gegensatz zu anderen Herstellungsverfahren sollen die anisotropen Eigenschaften von Faserverbundwerkstoffen durch eine flexible Faserorientierung besser für die Bauteile genutzt werden können („Lastpfadoptimierung“). Bei dem Prozess werden die zu verarbeitenden Fasern in individuellen Fasersträngen nach einem vordefinierten Muster auf einem Grundmaterial aufgestickt. Zur Herstellung von Polymer-Verbundwerkstoffen hat das Verfahren spätestens seit den 1990er Jahren Einzug erhalten [18, 19].

Das Prinzip hinter der Technologie ist in Abbildung 6 schematisch dargestellt. Die Faserstränge werden auf einem Grundmaterial aufgestickt. Durch einen steuerbaren XY-Tisch sowie einem schwenkbaren Führungselement kann der Lagenaufbau und die Faserrichtung eingestellt werden. Bei dem Verfahren werden endlose Faserstränge wie Rovings verarbeitet, somit dient es zur Herstellung von endlosfaserverstärkten Verbundwerkstoffen. Die Fasern werden trocken verarbeitet (im Gegensatz zu vorgetränkten Fasern wie z.B. Prepregs) und in einem separaten Arbeitsschritt in einer Matrix eingebettet um das fertige Bauteil zu erhalten.

Bei der Auswahl der zu verwendenden Materialien ist ein breites Spektrum vorhanden, welches an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden kann:

- Grundmaterial:
Das Grundmaterial dient vorrangig der Fixierung der Fasern und trägt üblicherweise wenig zu der Festigkeit des Bauteils bei. Hier werden Gewebe aus Kohle-, oder Glasfasern sowie auch thermoplastische Filme oder Folien aus Elastomer eingesetzt. Die Entwicklung geht auch in Richtung löslicher Fasern wie Zelluloseacetat (acetonlöslich) oder Polyvinylacetat (wasserlöslich). Die Entfernung des Grundmaterials wird vor allem dann interessant, wenn mehrlagiger Aufbau aus Faservorformlingen eingesetzt wird. Einerseits stellt das Grundmaterial dann eine nicht zu vernachlässigende Totmasse dar, andererseits kann es auch die Haftung zwischen den einzelnen Lagen beeinträchtigen [5].
- Stickfäden:
Als Stickfäden werden vorwiegend Polyester (PES) verwendet, aber auch andere Kunstfasern wie Nylon, p-phenylene terephthalamide (PPTA) oder auch hochfeste Aramidfasern. Auch hier gehen viele Entwicklungen Richtung chemisch lösliche oder schmelzbare Fäden, welche bei Temperaturen um die 85 °C herausgelöst werden

können (z.B. Grilon K85, Serafil, ..). Das Hauptinteresse liegt auch hier in der Reduktion der Masse, da die Stickfäden je nach Technik und Maschineneinstellung 1-4% des Volumenanteils im Komposit ausmachen können [5, 18].

- Verstärkungsfasern:

Bei der Wahl der zu verarbeitenden Fasern ist der Prozess sehr flexibel, prinzipiell können alle Arten von Fasern verwendet werden. Dazu zählen neben den Kohle- und Glasfasern auch Kunststoff-, Metall-, Aramid-, sowie keramische Fasern.

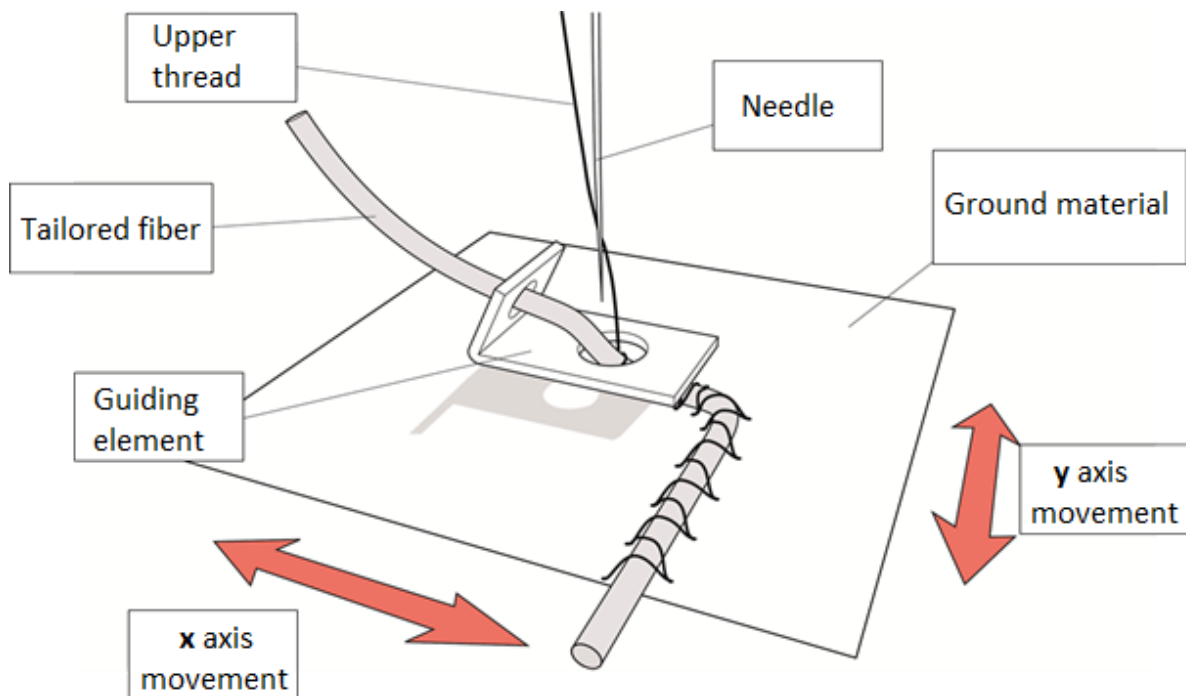


Abbildung 6: Veranschaulichung des Prinzips des TFP-Verfahrens [20]

Die Vorteile des TFP-Verfahrens liegen unter anderem in seiner Fähigkeit, maßgeschneiderte Bauteile zu produzieren, die auf die Anforderungen des jeweiligen Einsatzbereichs zugeschnitten sind. Als endkonturnahes Fertigungsverfahren kann materialsparend gearbeitet und der Aufwand der Nachbearbeitung reduziert werden. Durch die präzise Platzierung der Fasern kann eine optimale Ausrichtung erreicht werden, was eine maximale Nutzung der anisotropen Eigenschaften von CFRP ermöglicht („Lastpfadoptimierung“). Die Bedeutung dieses Vorteils kann aus Abbildung 7 herausgelesen werden, in welcher die Abnahme der relativen Festigkeit mit abweichendem Faserwinkel bei UD-CFRP Zugproben zu sehen ist. Ein weiterer Vorteil, welcher insbesondere für Verbundwerkstoffe interessant ist, liegt in der hohen Reproduzierbarkeit der Bauteile für kleine Serienfertigungen, welche durch ein hohes Maß an Automatisierung ermöglicht wird. Das TFP-Verfahren ermöglicht auch die Integration von verschiedenen Funktionen in ein Bauteil. Diese „smart structure systems“ beinhalten beispielsweise Sensoren (Temperatursensoren, optische Sensoren, usw.), Aktuatoren (Piezoaktuatoren) oder Heizelemente [5, 21, 22].

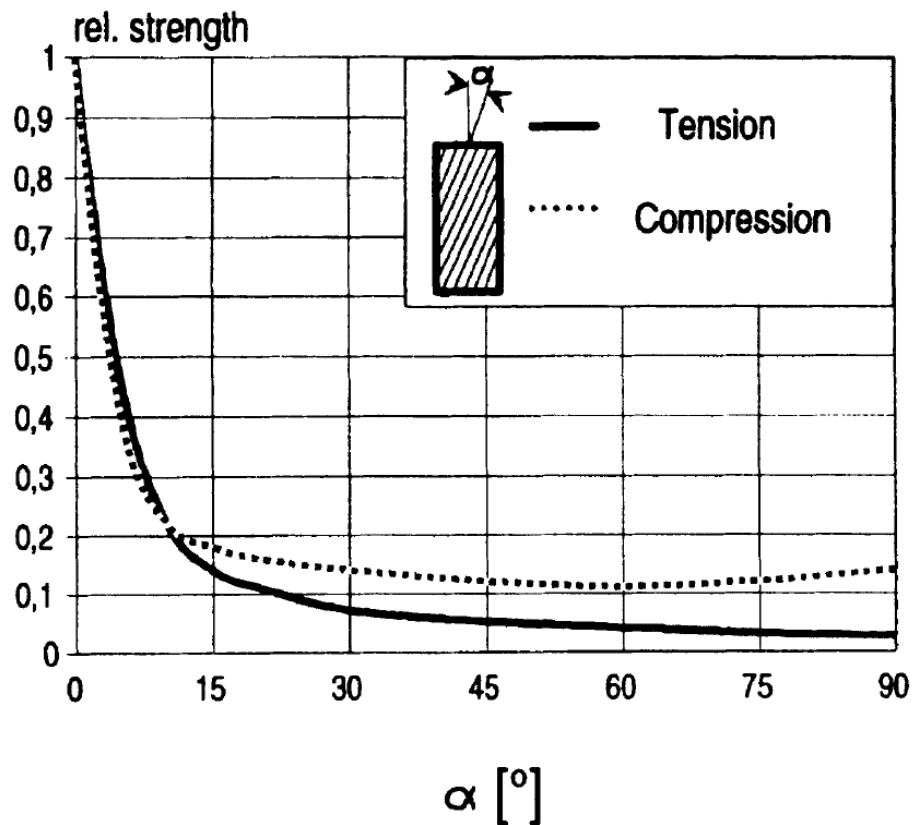


Abbildung 7: Verlauf der relativen Festigkeit von UD kohlefaserverstärkten Kunststoffen mit dem Winkel der Belastung relativ zur Faserrichtung [18]

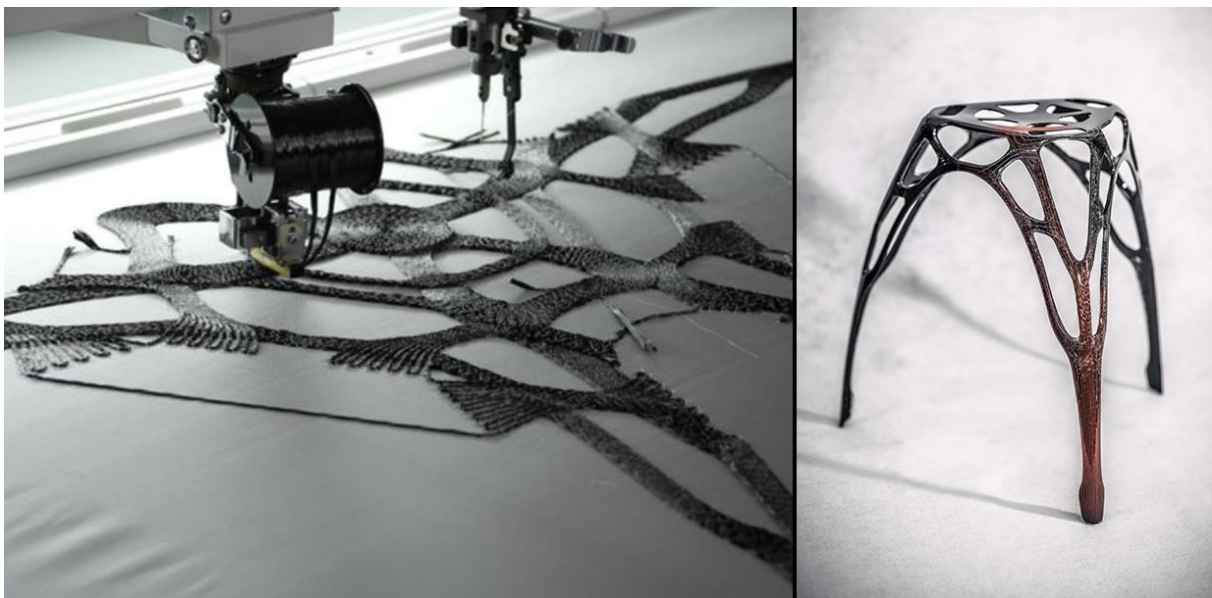


Abbildung 8: Beispiel eines komplexen dreidimensionalen Bauteils mittels TFP - Herstellung des Faservorformlings (li) und fertiges Bauteil (re) [23]

Wie die Vorteile in der Praxis angewendet werden können, lässt sich gut anhand folgenden Beispiels beschreiben (Abbildung 8). Der Lagenaufbau lässt sich auch so berechnen, dass das Bauteil in eine komplexe dreidimensionale Form überführt wird. Dies wiederum spart Material und viele Arbeitsschritte. Auf der linken Seite sieht man wie die Kohlefaser-Rovings nach

Lagenaufbau auf dem Grundmaterial aufgesteckt werden. Auf der rechten Seite sieht man das Bauteil in seiner fertigen Form.

2.3 Elektrochemische Metallabscheidung

2.3.1 Allgemeines

Die elektrochemische Abscheidung resultiert im Wesentlichen daraus, dass ein elektrischer Strom durch einen Elektrolyten zwischen zwei Elektroden fließt. Dabei fungiert die negativ geladene Elektrode als Kathode, während die positiv geladene Elektrode als Anode bezeichnet wird. Der Elektrolyt enthält geladene Teilchen, die durch das Anlegen eines elektrischen Feldes in Bewegung versetzt werden. Die Kationen bewegen sich zur Kathode, während die Anionen sich zur Anode bewegen. Bei der Wahl einer geeigneten Spannung können sich positiv geladene Metallionen an der Kathode entladen und eine metallische Abscheidung bilden. In Abbildung 9 ist eine beispielhafte Darstellung anhand eines Watt's Nickelelektrolyten zu sehen.

2.3.2 Elektrolyt und Elektrolytbestandteile

Als Elektrolyten bezeichnet man chemische Verbindungen, welche in Ionen dissoziiert und durch ein elektrisches Feld bewegt werden können. Diese können in fester und flüssiger Form vorliegen, in der Galvanotechnik arbeitet man aber fast ausschließlich mit in wässriger Lösung gelösten Ionen. Elektrolyte können auch als elektrische Leiter 2. Klasse bezeichnet werden. Im Gegensatz zu Leitern 1. Klasse (z.B. Metalle) erfahren diese eine stoffliche Veränderung (beispielsweise durch Dissoziation) während des Transportvorgangs [24].

Wenn nun geeignete Metallbleche (Elektroden) in eine wässrige Lösung getaucht werden und eine ausreichend hohe Spannung zwischen ihnen angelegt wird, fließt ein elektrischer Strom. Der Strom erzwingt an der Metalloberfläche eine chemische Redoxreaktion, welche auch als **Elektrolyse** bezeichnet wird. Im Falle von galvanischen Elektrolyten werden diese chemischen Reaktionen genutzt, um einen Materialtransport zu bewirken. Dies geschieht dadurch, dass die positiv geladenen Metallionen an der negativen Elektrode (Kathode) reduziert werden und sich abscheiden. Der dadurch entstehende Konzentrationsunterschied bewirkt den Materialtransport der Metallionen.

Die Elektrolyten für die elektrochemische Abscheidung setzen sich üblicherweise aus mehreren Bestandteilen zusammen. Üblicherweise gibt es ein Basissalz bzw. Leitsalz, welches den Hauptbestandteil des Elektrolyten ausmacht. Dieses bringt das abzuscheidende Metall in großer Menge in die Lösung und sorgt zudem für eine gute elektrische Leitfähigkeit. In häufigen Fällen enthalten die Elektrolyte noch geringere Mengen an weiteren Metallsalzen des abzuscheidenden Metalls, welche eine funktionelle Eigenschaft haben. Häufig beeinflusst das zusätzliche Anion in der Lösung die Elektrodenreaktionen, beispielsweise sorgt es für eine bessere Löslichkeit der metallischen Anoden oder beeinflusst die Eigenschaften des Überzugs an der Kathode. Da die Abscheidung meistens stark abhängig vom vorherrschenden pH-Wert ist, werden dem Elektrolyten Puffer zur Stabilisierung zugesetzt. Dies ist notwendig, da sich

der pH-Wert aufgrund von Nebenreaktionen an der Elektrodenoberfläche verändern kann. Das bedeutendste Beispiel hier ist die Bildung von molekularem Wasserstoff H_2 aus H^+ -Ionen an der Kathode als Konkurrenzreaktion zur Metallabscheidung, welche eine lokale Anhebung des pH-Werts zur Folge hat. Netzmittel sind ebenfalls häufig Bestandteil bei der Formulierung eines Elektrolyten. Dabei handelt es sich um Tenside, welche die Benetzung von weniger hydrophilen Oberflächen mit dem wässrigen Elektrolyten fördern sollen. Zudem sollen diese auch den Abtransport von Gasbläschen fördern, welche sich durch Nebenreaktionen an der Oberfläche bilden, oder durch mechanische Einwirkung in die Elektrolytlösung eingebracht werden. In manchen Fällen werden dem Elektrolyten auch Komplexbildner hinzugefügt. Diese haben die Aufgabe, möglichst selektiv unerwünschte Fremdmetallionen zu maskieren und den Elektrolyten resistenter gegen Verunreinigungen zu machen. Zuletzt gibt es noch zahlreiche organische Zusätze, welche einen Einfluss auf die Eigenschaften der metallischen Überzüge haben sollen. Meistens handelt es sich um ungesättigte Kohlenwasserstoffe, welche oberflächenaktiv sind und das Elektrodenpotential beeinflussen. Manche Zusätze sollen die Abscheidung glänzender machen (**Glanzbildner**), andere sollen eine einebnende Wirkung haben, um eine unregelmäßige Substratoberfläche auszugleichen. Schließlich gibt es auch Zusätze, welche die mechanischen Eigenschaften der Metallabscheidung verändern können, beispielsweise eine Verringerung der Eigenspannung durch **Spannungsverminderer** [25, 26].

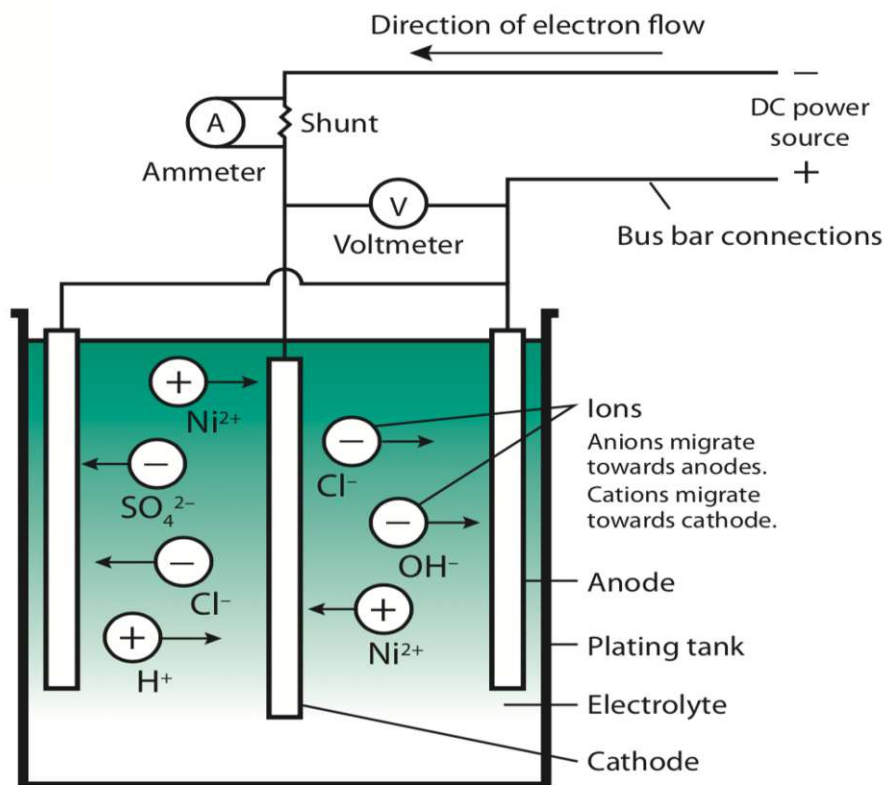


Abbildung 9: Prinzip der galvanischen Metallabscheidung anhand eines Watts Nickelelektrolyten [27]

2.3.2.1 Watts Nickel

Der Watts Nickelelektrolyt gehört zu den am häufigsten verwendeten Nickelelektrolyten, sowohl für technische Anwendungen als auch bei der Schmuckherstellung. Nickelsulfat dient

aufgrund seiner hohen Löslichkeit und der günstigen Anschaffungskosten als Basissalz. Nickelchlorid wird in geringeren Mengen zugesetzt, um die Anodenlöslichkeit zu erhöhen und die kathodische Grenzstromdichte anzuheben. Borsäure wird als Puffer genutzt, um den pH-Wert zu stabilisieren. Dies ist vor allem bei hohen Stromdichten wichtig, da die lokale Anhebung des pH-Werts ein Ausfällen von Nickelhydroxid zur Folge haben kann.

Die genaue Zusammensetzung hängt von den benötigten Eigenschaften ab, welche sich mit der Konzentration, pH-Wert und Additiven verändern. In Tabelle 1 ist ein Überblick über typische Konzentrationsbereiche der Inhaltsstoffe zu sehen [26].

Tabelle 1: Zusammensetzung typischer Watts Nickelelektrolyten (pro Liter Elektrolyt) [26]

Inhaltsstoff	Masse (g)	Funktion
Hauptbestandteile		
Nickelsulfat	200-400	Ni-Ionen Quelle
Nickelchlorid	30-60	Anodenlöslichkeit
Borsäure	30-45	Puffer
Additive		
Natriumlaurylsulfat	0,05-0,15	Netzmittel
1,4-Butandiol*	0,5-4	Glanzbildner

*optional

2.3.2.2 Nickelsulfamat Elektrolyt

Nickelsulfamatelektrolyten gehören nach den Watts Nickelelektrolyten zu den Bedeutendsten. Das Verhalten und die Eigenschaften sind diesem sehr ähnlich, lediglich die Eigenspannungen der Metallabscheidung können deutlich geringer sein. Aus diesem Grund werden diese Elektrolyten bevorzugt bei der Abscheidung von dickeren Nickelschichten (ab 0,1 bis mehrere Millimeter) eingesetzt. Außerdem gibt es die Möglichkeit mit hohen Konzentrationen („Ni-Speed“) sehr hohe Abscheidungsraten von bis zu 90 A/dm² zu erzielen. In Tabelle 2 sind die Konzentrationsbereiche für Nickelsulfamatelektrolyten zu sehen [26, 28].

Tabelle 2: Zusammensetzung typischer Nickelsulfamatelektrolyten (pro Liter Elektrolyt) [26, 28]

Inhaltsstoff	Masse (g)	Funktion
Hauptbestandteile		
Nickelsulfamat	300-650	Ni-Ionen Quelle
Nickelchlorid	5-45	Anodenlöslichkeit
Borsäure	30-45	Puffer
Additive		
Natriumlaurylsulfat	0,05-0,15	Netzmittel

2.3.2.3 Strike-Nickel

Das Strike-Nickel Verfahren dient in der Galvanotechnik der Vorbehandlung von Substraten mit einer widerstandsfähigen Passivschicht. Dazu zählen neben Nickel und Nickellegierungen vor allem Edeltähle. Aufgrund der hohen Chloridkonzentration und dem niedrigen pH-Wert werden auch starke Passivschichten aufgebrochen. Die dünne Schicht, die aus dem Bad abgeschieden wird, wird auch als „Anschlagnickel“ bezeichnet und dient als Ausgangsbasis für

eine weitere Abscheidung. Eine typische Zusammensetzung für einen solchen Elektrolyten beinhaltet 240 g/L Nickelchlorid sowie 86 mL/L konzentrierte Salzsäure [29].

2.3.3 Elektroden und Elektrodenvorgänge

Wenn ein Metall in eine Lösung seiner Ionen getaucht wird, kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen dem Metall und der Lösung. Dabei lösen sich einerseits Ionen aus dem Metall heraus, gleichzeitig setzen sich auch Ionen auf dem Metall ab. Das chemische Potential von Metall bzw. Metallionen bestimmt dabei, welche Reaktion schneller und damit bevorzugt abläuft. Da die Ionen Träger elektrischer Ladungen sind, entsteht eine elektrische Aufladung. Diese Aufladung wirkt dem chemischen Potential entgegen. Die Reaktion kommt netto zum Erliegen, sobald die elektrostatische Aufladung gleich groß dem chemischen Potential ist. Die Kombination aus elektrostatischem und chemischem Potential wird auch als elektrochemisches Potential bezeichnet. Im Gleichgewichtszustand ist das elektrochemische Potential von Metall und Metallion in der Lösung gleich groß. Die elektrostatische Potentialdifferenz im dynamischen Gleichgewicht wird als Galvanipotential bezeichnet. An der elektrisch geladenen Elektrode bildet sich eine Schicht aus Ionen mit entgegengesetzter Ladung aus, die als Helmholtz Doppelschicht bezeichnet wird. Die Nernst Gleichung (1) beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials E zwischen einem Metall und seinem Metallion in der Lösung und ist die Grundgleichung der Elektrochemie. Sie verknüpft die chemische Größe Konzentration c mit der elektrischen Größe Spannung und ist für die Beschreibung der Elektrodenvorgänge von besonderer Bedeutung. Die Gleichung enthält außerdem die Ladungszahl z , die ideale Gaskonstante R , die Faradaykonstante F und die Temperatur T [30].

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \quad (1)$$

2.3.4 Überspannung und Polarisation

Obwohl die Nernst-Gleichung die elektrochemischen Prozesse zwischen einem Metall und seinen Ionen in Lösung beschreibt, ist sie für praktische Anwendungen nicht ausreichend. Dies liegt daran, dass sie sich ausschließlich auf die Thermodynamik stützt und kinetische sowie katalytische Vorgänge außer Acht lässt. Die daraus resultierende Überspannung, die zusätzlich zur theoretisch berechneten Spannung benötigt wird, um einen elektrochemischen Prozess in Gang zu bringen, hat einen erheblichen Einfluss auf die elektrochemische Abscheidung. Der Begriff „Überspannung“ bezieht sich auf die potentialbestimmende Reaktion, gleichermaßen kann von der „Polarisation“ der Elektrode gesprochen werden, wenn man die Elektrode betrachtet.

Diese Überspannung entsteht durch kinetische Hemmungen, die sich aus verschiedenen Teilaspekten zusammensetzen. Die Durchtrittspolarisation entsteht durch die Hemmung

bedingt durch die elektrische Doppelschicht, welche von den Metallionen passiert werden muss, um zur Elektrodenoberfläche zu gelangen.

Die Diffusionspolarisation tritt auf, da die Konzentration der abzuscheidenden Ionen zur Elektrodenoberfläche hin abnimmt und die Metallionen aus dem Bulk der Flüssigkeit zur Grenzfläche diffundieren müssen. Dieser Widerstand hängt maßgeblich von der Dicke der Grenzschicht ab, in welcher sich die Ionen nur durch Diffusion fortbewegen können. Die Diffusionspolarisation kann beispielsweise durch eine starke Badbewegung verringert werden, da diese die fluiddynamische Grenzschichtdicke verringert. Auch eine hohe Metallionenkonzentration wirkt der Polarisation entgegen, da die Konzentrationsdifferenz und infolge auch die Diffusionsrate zunimmt.

Die Reaktionspolarisation hängt direkt mit der chemischen Reaktion zusammen und umfasst Hemmungen wie Hydratations-, Dehydratations-, Komplexbildungs- und Komplexzerfallsreaktionen. Durch die Zugabe von Additiven wie Komplexbildnern kann diese Polarisation beeinflusst werden.

Besonders wichtig und erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang die Wasserstoffüberspannung. Sie hängt unter anderem von der Elektrodenoberfläche, also dem verwendeten Metall ab. Die Wasserstoffüberspannung beschreibt die Hemmung zur Bildung von molekularem Wasserstoff an Metalloberflächen. Die relativ hohe benötigte Wasserstoffüberspannung auf Nickelelektroden zur Bildung von Wasserstoff führt überhaupt erst dazu, dass die Nickelabscheidung bevorzugt und mit hoher Stromausbeute von bis zu 97 % möglich ist [29].

2.3.5 Pulsstrom

Bisherige Betrachtungen bezogen sich auf die galvanische Abscheidung unter Gleichstrombedingungen (DC), doch es ist auch möglich, die Abscheidung mit Pulsstrom (PED) durchzuführen. Dabei kann man allgemein zwischen unipolaren ("Pulse Current": PC) und bipolaren ("Pulse Reverse Current": PRC) Pulsformen unterscheiden. Bei PC fließt der Strom stets in eine Richtung, bei PRC wird der Strom phasenweise auch umgekehrt. Für beide Arten gibt es eine Vielzahl von Stromprofilen die angewendet werden können [31].

Im Folgenden sind einige Beispiele hierfür gelistet, in Abbildung 10 sind die graphischen Darstellungen zu sehen [32]:

- unipolar (PC)
 - Strompulse mit stromlosen Pausen (pulse, pulsed pulse, duplex pulse)
 - modulierter DC ohne stromlosen Pausen (superimposed pulse)
 - Kombination aus beidem ("pulse-on-pulse")
- bipolar
 - Pulsstrom mit Stromumkehr (pulse reverse)
 - Pulsstrom mit Stromumkehr mit stromlosen Pausen (pulse reverse with off-time, pulsed pulse reverse)
 - Kombination aus beidem (pulse-on-pulse reverse)

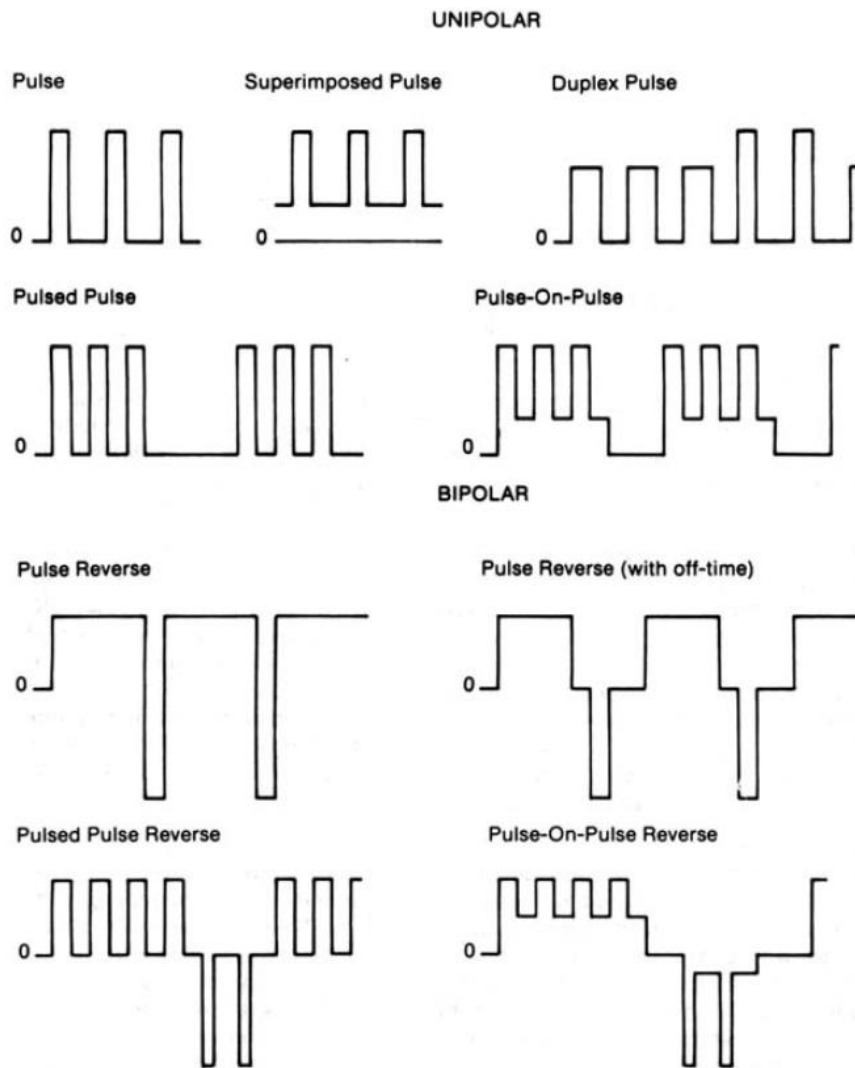


Abbildung 10: Graphische Darstellung verschiedener Arten von unipolaren und bipolaren Pulsformen bei der Pulsstromabscheidung [32]

Die Veränderung des Stromprofils beeinflusst die Elektrodenpolarisation und damit die Elektrodenvorgänge. Ein Beispiel betrifft die in Kapitel 2.3.3 erläuterte elektrische Doppelschicht, welche die Elektrode umgibt. Durch das variable Stromprofil ändert sich die Ausprägung der Doppelschicht und damit auch die Durchtrittspolarisation. Bei Stromumkehr kann diese Polarisation auch vollständig aufgehoben werden. Dies kann zu einer verbesserten Stromausbeute und Streufähigkeit führen. Zudem erlaubt die Technik auch das Erreichen höherer Stromdichten, da ein Abbau der Doppelschicht auch die Diffusion in der Grenzschicht erleichtert. Weitere Anwendungsbeispiele für Pulsstrom sind unter anderem [32, 33]:

- Beeinflussung der Kristallisation, als Alternative zu Additiven wie Glanzbildern, Einebner oder Spannungsverminderer
- Erzielung von Texturen und Porosität
- Legierungsabscheidung

Der Pulsstrom kann zusätzlich noch durch weitere Parameter definiert werden, als die oben genannten. Die Frequenz eines Zyklus, das Verhältnis von Zyklus- zu Stromfluss-Dauer, sowie

der durchschnittliche und maximale Strom können beispielsweise wichtige Parameter zur Beschreibung des Pulsstromes sein. Auch die Pulsform spielt eine Rolle, diese kann sinusförmig, rechteckig oder trapezförmig sein [31].

2.3.6 Wichtige Begriffe

2.3.6.1 Stromdichte und Grenzstromdichte

Die Stromdichte bzw. kathodische Stromdichte ist einer der fundamentalsten Parameter in der elektrochemischen Abscheidung. Sie gibt an, welche Ladungsmenge in einer bestimmten Zeit über eine Fläche des Werkstücks fließt und ist unabhängig von der Größe der Elektroden. Viele weitere Parameter sind direkt von der Stromdichte abhängig wie beispielsweise:

- die Duktilität
- die Festigkeit
- die Härte
- die Eigenspannungen
- der Glanz
- die Co-Abscheidung von Fremdmetallionen

Abbildung 11 zeigt die Abhängigkeit der Härte und der Eigenspannungen von der Stromdichte bei Nickel, welches aus einem Watts Nickelelektrolyten abgeschieden wurde.

Die Stromdichte kann bei der elektrochemischen Metallabscheidung nicht uneingeschränkt erhöht werden. Abgesehen davon, dass die Eigenschaften der Schicht bei unpassender Stromdichte darunter leiden können, gibt es auch eine physikalische Grenze für den Stofftransport zur Elektrodenoberfläche. Bei steigender kathodischer Polarisierung sinkt die Metallionenkonzentration an der Oberfläche und die Diffusionsrate nimmt zu. Geht die Konzentration auf der Oberfläche gegen null, führt eine weitere Polarisierung nicht zu einer Erhöhung der Diffusion und die Grenzstromdichte ist erreicht. Ein höherer Stromfluss kann dennoch erzielt werden, wenn die Polarisierung hoch genug ist, um eine weitere chemische Reaktion an der Kathode zu erzwingen. Daraus ergibt sich ein stufenartiges Ansteigen der Stromdichte, wenn sich die dominante chemische Reaktion verändert (Abbildung 12).

Die Grenzstromdichte lässt sich beeinflussen, indem der Diffusionslimitierung entgegengewirkt wird. Eine Erhöhung der Metallionenkonzentration führt beispielsweise zu einer Erhöhung der Konzentrationsdifferenz zwischen Elektrodenoberfläche und Elektrolyt. Dies erhöht die Triebkraft der Diffusion, steigert den Ionentransport zur Oberfläche und wirkt sich dementsprechend in der Erhöhung der Grenzstromdichte aus. Dies ist in Abbildung 12 zu sehen, die Messkurven bei 5 g/L (strichliert) erreichen bei höheren Stromdichten ein Plateau. Durch eine starke Bewegung des Elektrolyten kann ein ähnliches Ergebnis erzielt werden. Der Materialtransport ist konvektiv erheblich effizienter als durch Diffusion. An der fluiddynamischen Grenzschicht zwischen Elektrolyten und Elektrode ist der Stofftransport allerdings nur noch durch Diffusion möglich. Durch eine intensive Bewegung sinkt die

Grenzschichtdicke und es kann eine Verringerung der Diffusionsstrecke erreicht werden. Dies führt zu einem steileren Konzentrationsgradienten und erhöht abermals die Triebkraft. Dies ist ebenfalls in Abbildung 12 erkennbar. Bei den Messkurven mit bewegtem Elektrolyten (dünne Linien) erstreckt sich das Plateau hin zu größeren Stromdichten.

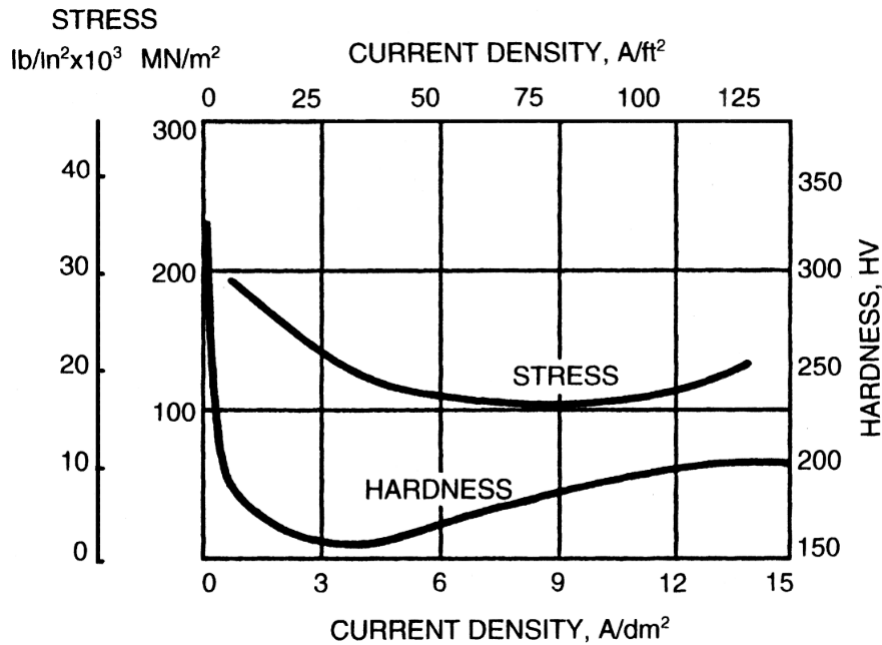


Abbildung 11: Einfluss der kathodischen Stromdichte auf die Eigenspannungen und Härte in einem Watts Nickelelektrolyten bei 55 °C und einem pH-Wert von 3 [26]

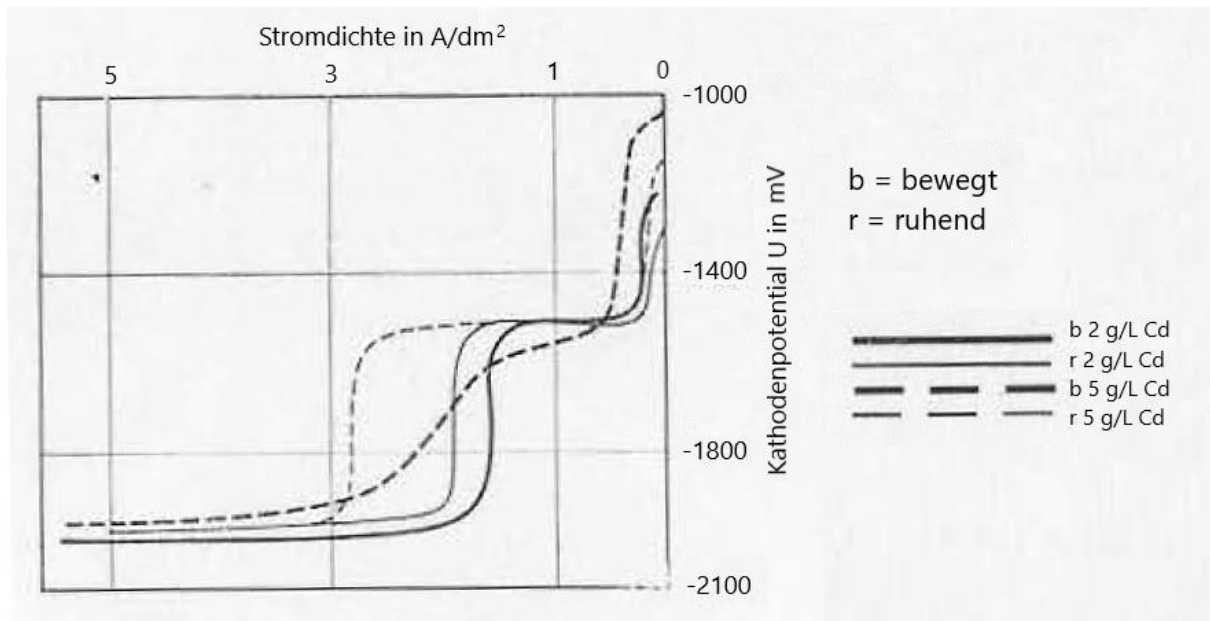


Abbildung 12: Kathodenpotential-Stromdichte-Kurven eines Zink-Kadmium-Elektrolyten bei unterschiedlicher Metallionenkonzentration und Badbewegung [29]

2.3.6.2 Stromdichteverteilung und Streufähigkeit

Die Stromdichte auf der Oberfläche eines realen Bauteils ist ungleichmäßig verteilt und nicht konstant. Die Menge an abgeschiedenem Material und auch die Eigenschaften hängen dementsprechend immer von der lokalen Stromdichte eines gegebenen Punktes auf der

Oberfläche ab. Die Verteilung der Stromdichte wird maßgeblich von folgenden Faktoren beeinflusst [34]:

- Geometrie und Anordnung der Elektroden (Bauteil und Anoden)
- Elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten und der Elektroden
- Diffusionspolarisation
- Reaktionspolarisation
- Hydrodynamik des Systems (Badbewegung)

Sind die Effekte der kathodischen Polarisation vernachlässigbar, so hängt die Stromdichteverteilung lediglich von der geometrischen Anordnung (primäre Stromdichteverteilung) und der elektrischen Leitfähigkeit der Elektroden und des Elektrolyten ab. Wie in Abbildung 13 dargestellt, sind vor allem Spitzen, Kanten und konvex gekrümmte Oberflächen begünstigt, sowie allgemein Flächen die zur Anode gewandt sind. Auf Hinterschneidungen und konkaven Flächen ist hingegen eine deutlich geringere Stromdichte zu erwarten. Je schlechter die Leitfähigkeit des Elektrolyten, desto stärker ausgeprägt ist dieser Effekt. Bei schlecht leitenden Elektroden nimmt zudem die Stromdichte ab, je weiter man sich von der Kontaktierung entfernt.

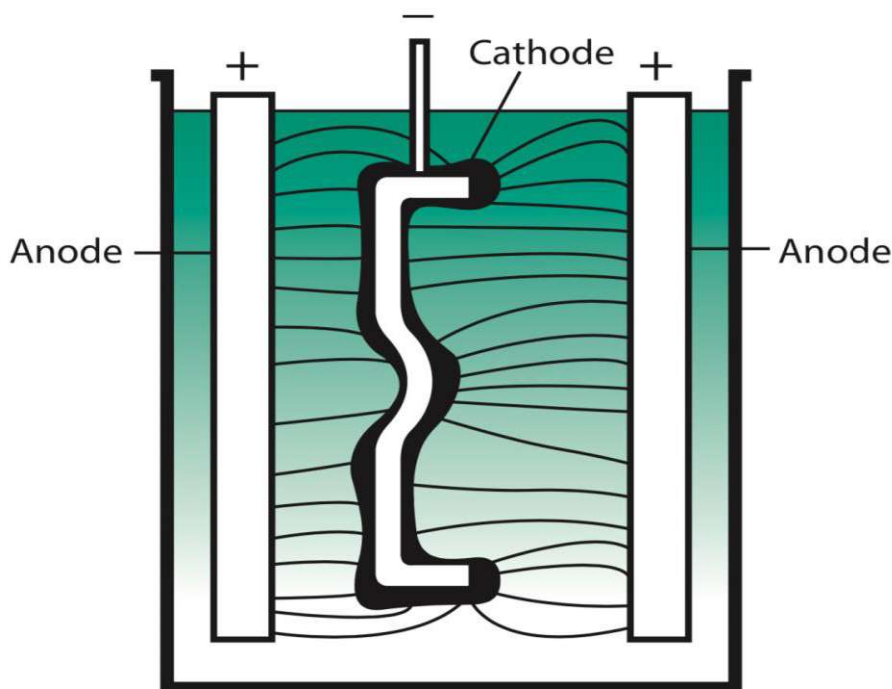


Abbildung 13: Darstellung der Stromdichteverteilung an einem komplex geformten Bauteil [27]

Wenn andere Wirkungsmechanismen, wie die Reaktions- und Diffusionspolarisationen, tragend werden, kann sich die Stromdichteverteilung verändern (sekundäre bzw. tertiäre Stromdichteverteilung). Wenn die Stromdichte beispielsweise durch Diffusion limitiert wird, hängt die Stromdichteverteilung stark von der Hydrodynamik des Systems ab. Sie wird dort hoch sein, wo die fluiddynamische Grenzschicht am Geringsten ist und ein Ionentransport

durch Fluidbewegung möglich ist. Aus diesem Grund ist eine erzwungene Bewegung (durch z.B. Rühren, Lufteinblasen, Ultraschall, ..) des Elektrolyten essentiell.

In Zusammenhang mit der Stromdichteverteilung steht die Streufähigkeit eines Elektrolyten. Sie fasst die komplexen Faktoren der kathodischen Polarisation, der kathodischen Stromausbeute und der elektrischen Leitfähigkeit des Elektrolyten in einem Term zusammen. Sie beschreibt die Neigung eines Elektrolyten bei ungleichmäßiger Stromdichteverteilung, unterschiedlich dicke Metallschichten abzuscheiden. Ein Elektrolyt mit einer hohen Streufähigkeit weist geringe, bei schlechter Streufähigkeit hohe Unterschiede in der Schichtdicke auf [27, 34].

2.3.6.3 Stromausbeute

Im Idealfall wird der gesamte Strom, der über die Kathode fließt, für die Abscheidung des gewünschten Metalls genutzt. Im realen Fall geht ein Teil des Stroms für unerwünschte Nebenreaktionen verloren. Die wichtigste Nebenreaktion bei der Nickelabscheidung ist die Bildung von molekularem Wasserstoff aus H⁺-Ionen. Die Stromausbeute beschreibt das Verhältnis zwischen der tatsächlich abgeschiedenen und der theoretisch berechneten Menge an Metall, die durch das Faraday-Gesetz (2) bestimmt wird. In die Formel fließen die molare Masse M , der elektrische Strom I , die Abscheidedauer t , die Ladungszahl der Ionen z und die Faraday Konstante F mit ein.

$$m = \frac{M * I * t}{z * F} \quad (2)$$

3 Stand der Technik

Die Dissertation hat die Herstellung von MMCs über die Galvanisierung von Faservorformlingen zum zentralen Thema. Galvanotechnische Prozessschritte sind bereits Teil unterschiedlicher Herstellungsrouten für MMCs. Der Stand der Technik und einige Beispielverfahren werden in den folgenden Kapiteln dargestellt. Manche Unterkapitel sind aufgrund der thematischen Überschneidung aus der eigenen Diplomarbeit wörtlich zitiert, dies ist anhand der Quellenangabe im Titel ersichtlich.

3.1 Partikelverstärkte MMC - elektrophoretische Metallabscheidung [35]

Die elektrolytische Abscheidung in Suspensionen (elektrophoretische Abscheidung) stellt einen flexiblen Ansatz zur Herstellung von partikelverstärkten Metallbeschichtungen dar. Bei dem sogenannten „inclusion plating“ werden feine Partikel im galvanischen Elektrolyten dispergiert, welche sich in der abgeschiedenen Metallschicht einlagern (Abbildung 14). Dieses Verfahren kann, abhängig von dem konkreten Anwendungsfall, mit anderen Technologien wie „Plasma Spraying“ oder „Magnetron Sputtering“ konkurrieren. Letztere Verfahren haben beispielsweise Probleme bei der Beschichtung von komplexen Bauteilen, da die zu beschichtenden Oberflächen nicht verdeckt sein dürfen. Des Weiteren sind die benötigten Prozesstemperaturen von mehreren hundert Grad Celsius und das Hochvakuum ungeeignet für niedrigschmelzende metallische oder organische Substrate. Die elektrolytische Abscheidung kann durch eine höhere Flexibilität in der Bauteilgeometrie und den milden Prozessbedingungen eine interessante Alternative darstellen [35].

Bereits in den 1960 er Jahren wurden einige Metall-Partikel Systeme erforscht und haben praktische Anwendungen gefunden. Verbunde aus Ni und Co welche Carbide, Nitride und Boride enthalten sind von besonderem Interesse. Das System Ni-SiC wurde bereits als Beschichtung in Motoren von BMW und Porsche eingesetzt, wo es auf den Oberflächen von Hubkolben in Kolbenmotoren oder auch auf dem Drehkörper von Wankelmotoren eingesetzt wurde. Neben keramischen Partikeln wurden auch Beschichtungen mit Graphit und PTFE hergestellt, für selbstschmierende Lager und Korrosionsschutz [36].

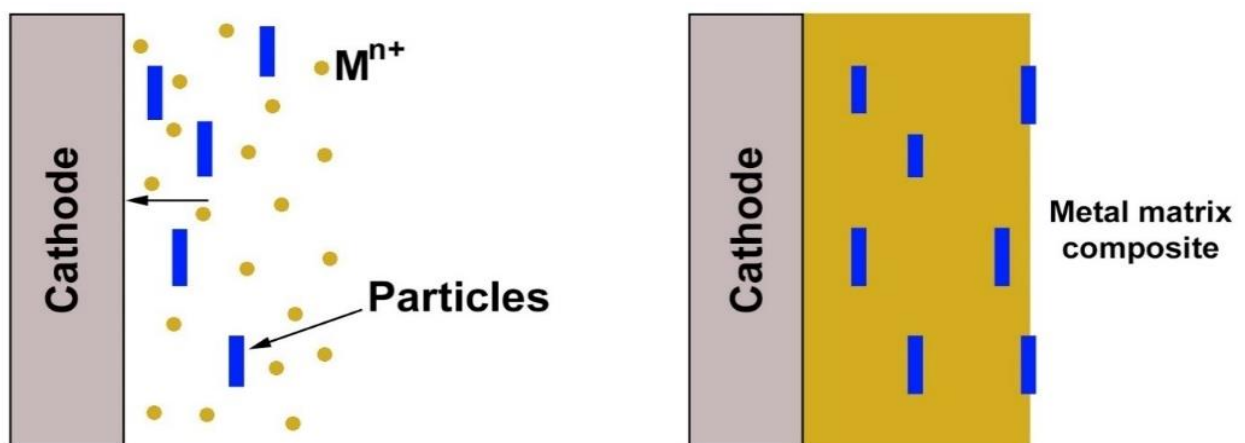


Abbildung 14: Darstellung des Prozesses der elektrophoretischen Metallabscheidung mit unlöslichen Partikeln zur Herstellung partikelverstärkter Metallschichten [37]

3.2 Funktionelle CFRP [35]

Galvanische Verfahren werden aktuell getestet um gängige CFRP zu funktionalisieren und für ein breiteres Spektrum an Anwendungen möglich zu machen. Die Nachteile von CFRP beinhalten in erster Linie die schlechte thermische und elektrische Leitfähigkeit, die Durchlässigkeit für manche Fluide und das Ausgasen bei Anwendungen im Vakuum. Die schlechte elektrische Leitfähigkeit macht vor allem in Luft- und Raumfahrtanwendungen Probleme, da sich isolierende Materialien durch Luftreibung oder geladene Teilchen aus dem All aufladen. Die unerwünschte Durchlässigkeit von Gasen macht vor allem die Herstellung von ultraleichten Typ V Druckspeicher (Vollkomposit-Druckspeicher aus CFRP ohne Innenliner) äußerst schwer, da die fehlende Dichtigkeit problematisch für Langzeitanwendungen ist. Die Integration von galvanischen Verfahrensschritten kann die Eigenschaften in solchen Fällen positiv beeinflussen. Durch oberflächliches Abtragen des Polymers und die Freilegung der Kohlefasern können diese galvanisch beschichtet und leitfähig gemacht werden. Dies wirkt sich auch positiv auf die Dichtigkeit aus und kann das Ausgasen der CFRP einschränken. Hiermit schützt man nicht nur das Bauteil selbst, sondern auch umliegende Komponenten. Optische Bauteile können im Weltraum beispielsweise durch niedergeschlagene Ausgasungen von naheliegenden CFRP Komponenten beschädigt werden [38]. Ein weiterer Ansatz beinhaltet die Metallisierung des Gewebes bevor es in die Kunststoffmatrix eingebettet wird. Durch diese Techniken soll beispielsweise auch die Verwendung von galvanisch funktionalisierten CFRP für gewichtsreduzierte kryogene Wasserstoffspeicher ermöglicht werden [39, 40]. Vernickelte Kohlefasern sind auch als Rovings kommerziell erhältlich, wobei das Auftragen von Nickel galvanisch oder über CVD erfolgen kann. Diese Fasern werden ebenfalls vorrangig für die Herstellung von CFRP verwendet, wenn eine erhöhte Leitfähigkeit notwendig ist. Dies gilt beispielsweise für die Vermeidung elektrostatischer Aufladung und elektromagnetische Abschirmung [41].

3.3 Endlosfaserverstärkte MMC durch galvanische Abscheidung [35]

Methoden zur Herstellung von endlosfaserverstärkten MMCs durch galvanische Abscheidung sind ebenfalls in der Literatur zu finden [15, 42-44]. Die Verfahren kann man grob in zwei Arten unterteilen, je nachdem ob isolierende Fasern (keramische Fasern, Glasfasern) oder leitende Fasern (Kohlefasern) verwendet werden.

3.3.1 Isolierende Fasern

Die Verfahren mit isolierenden Fasern nutzen Electroforming zur Herstellung von endlosfaserverstärkten MMCs. Für die Herstellung wird eine Form (Badmodell) benötigt, auf welcher die Abscheidung stattfindet und im Anschluss entfernt werden kann. Durch das gezielte Aufbringen von Fasern auf dem Badmodell können diese bei der elektrochemischen Abscheidung in das Metall eingebettet werden. Der Prozess wird meistens in 3 Schritten ausgeführt:

1. Die Form oder das Mandrel wird mit einer dünnen Metallschicht überzogen
2. Die Fasern werden auf die Metallschicht aufgebracht
3. Die Beschichtung wird fortgesetzt, um die Fasern einzubetten

Durch Wiederholung der Schritte 2 und 3 ist es auch möglich mehrlagige MMCs herzustellen. Um einen ausreichend hohen Matrixfüllgrad zu erreichen und die Porosität zu minimieren, werden für diesen Prozess vorwiegend Kupfer- und Nickelelektrolyten mit einer guten Streufähigkeit eingesetzt. Für diesen Prozess kommen lediglich Fasern in Frage, welche keine elektrische Leitfähigkeit aufweisen oder isolierend beschichtet sind. Leitende Fasern würden direkt beschichtet werden und die Verbindung mit dem Mandrel beeinträchtigen. Es kommen somit vorwiegend Glasfasern und keramische Fasern aus SiC und BN zum Einsatz [43, 44].

3.3.2 Leitende Fasern

Die Galvanische Abscheidung wurde ebenfalls schon bei leitenden Fasern wie Kohlefasern herangezogen, um endlosfaserverstärkte MMC herzustellen. Kupfer und Nickel zählen auch hier wieder zu den vielversprechendsten Kandidaten, da die Abscheidung dieser Metalle gut beherrschbar ist. Die Prozesse laufen im Allgemeinen in zwei Schritten ab. Zunächst werden die Fasern vorbehandelt und galvanisch eine Metallschicht auf den Fasern aufgebracht. In einem zweiten Schritt werden die Fasern in die gewünschte Form gebracht und mittels Heißpressens oder Flüssigphasenbindens („liquid phase bonding“) zu einem Bauteil verarbeitet. Der erste Schritt kann einerseits kontinuierlich erfolgen, indem Faser-Rovings durch den Elektrolyten gezogen und beschichtet werden. Andererseits besteht die Möglichkeit ein Gewebe diskontinuierlich zu galvanisieren und anschließend weiter zu verarbeiten. Nickel-Kohlefaser-Verbunde mit einem Faservolumenanteil von bis zu 50 % konnten durch diese Techniken hergestellt werden. Dabei konnten Zugfestigkeiten von uni axial verstärkten Proben von bis zu 830 MPa gemessen werden [42].

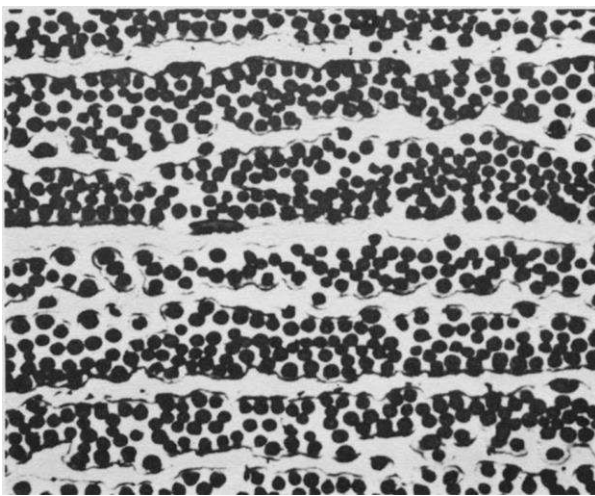


Abbildung 15: Kohlefaser-Nickel Verbundwerkstoff; galvanisch beschichtete Fasern durch Flüssigphasenbinden verbunden [15]

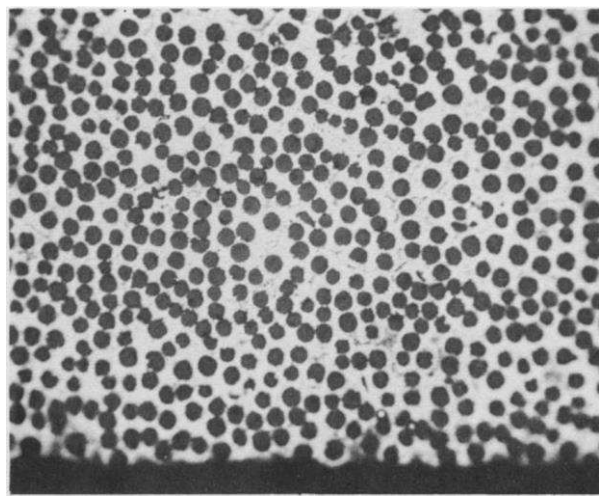


Abbildung 16: Kohlefaser-Nickel Verbundwerkstoff; galvanisch beschichtete Fasern mittels Heißpressens verbunden [15]

Ein hohes Potential wird auch Aluminium-Kohlefaser-Verbundwerkstoffen zugesprochen, was vor allem an der geringen Dichte von Aluminium liegt. Die Abscheidung von Aluminium ist aus wässrigen Lösungen allerdings nicht möglich. Die verwendeten Elektrolyten setzen sich aus Aluminiumchlorid und Aluminiumhydrid in Diethylether zusammen. Diese Bäder müssen unter Schutzgasatmosphäre betrieben werden, da sowohl Sauerstoff, Kohlendioxid und Wasser sich schädlich auf den Elektrolyten auswirken. Trotzdem wurde es bereits bewerkstelligt, Kohlefasergewebe diskontinuierlich zu beschichten und durch Heißpressen weiter zu verarbeiten. Faservolumenanteile von bis zu 50 % konnten auch hier erzielt werden [15, 42].

3.3.3 Schlichte auf Carbonfasern

3.3.3.1 Allgemeiner Zweck

Carbonfasern, die im Handel erhältlich sind, werden in der Regel mit einer dünnen Beschichtung, auch bekannt als "Schlichte", geliefert. Diese Beschichtung ist bei nahezu allen Fasertypen üblich, einschließlich keramischer, Kunststoff- und Zellulosefasern für die Textilindustrie. Die Schlichte soll sicherstellen, dass die Fasern gut verarbeitet werden können und dient bei Carbonfasern auch als Grundierung für eine spätere Polymermatrix. Die Schlichte besteht in der Regel aus organischen Verbindungen auf der Basis von Epoxidharzen oder Polyurethanen, gelegentlich werden auch thermoplastische Kunststoffe verwendet [35].

3.3.3.2 Vorbehandlung der Fasern

Die Zusatzstoffe beeinflussen sowohl die Benetzung der Fasern mit wässrigen Lösungen als auch die elektrische Leitfähigkeit negativ. Da die galvanische Beschichtung der Fasern aus wässrigen Elektrolyten im Rahmen dieser Arbeit eine zentrale Rolle spielt, muss die Schlichte daher vollständig entfernt werden. Gängige Verfahren zur Entfernung der Schlichte umfassen beispielsweise den Einsatz von organischen Lösungsmitteln wie Aceton und DMF. Der Vorteil liegt hier in der einfachen Durchführbarkeit bei Raumtemperatur und der Wiederverwendbarkeit der Lösungsmittel [45]. Oxidierende Säuren wie H_2SO_4 und HNO_3 werden ebenfalls eingesetzt, diese können zusätzlich die Faseroberfläche oxidieren und aktivieren [46]. Mit Wärmebehandlungen unter Inertgas oder in oxidierender Atmosphäre können ähnlich gute Ergebnisse erzielt werden [35].

Es wurde eine Versuchsreihe zur Vorbehandlung von Carbonfasern durchgeführt, um ein geeignetes Verfahren zur Entfernung der Schlichte zu finden. Dabei wurden unterschiedliche Vorbehandlungsmethoden angewendet und anschließend eine Abscheidung unter identen Bedingungen durchgeführt. Für die Versuche wurden 3K Rovings herangezogen, wobei eine Länge von 2 dm für 45 min mit einem Strom von 90 mA beschichtet wurde. In Abbildung 17 sind REM-Aufnahmen der Kohlefasern mit Nickelbeschichtung zu sehen, welche auf unterschiedliche Arten entschlichtet wurden. Die Vergleichsprobe (a) wurde ohne Entschlichtung hergestellt. Die Probe (b) wurde für 10 min im Acetonbad behandelt. Die Probe (c) wurde für 1 h im Ofen unter Argonatmosphäre bei 700 °C behandelt, letztere (d) wurde für

3 h im Ofen unter Luft bei 300 °C behandelt. Man erkennt im Vergleich zur unbehandelten Probe, dass eine gleichmäßige Schicht abgeschieden werden konnte [35].

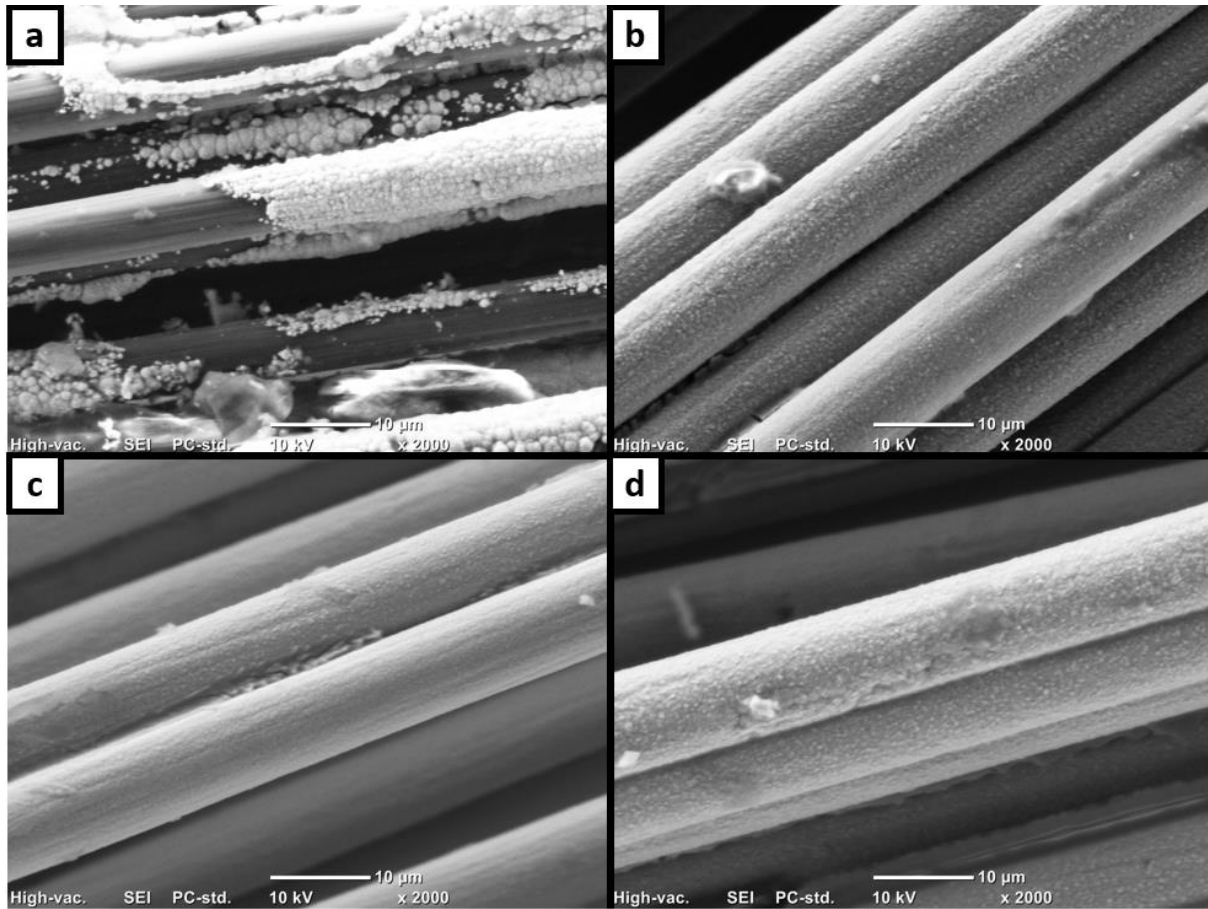


Abbildung 17: REM-Aufnahmen von Kohlefasern mit Nickelbeschichtung, welche mit unterschiedlichen Verfahren entschlichtet wurden: ohne (a), Aceton (b), thermisch in Inertgas bei 700 °C (c), thermisch oxidierend bei 300 °C [35]

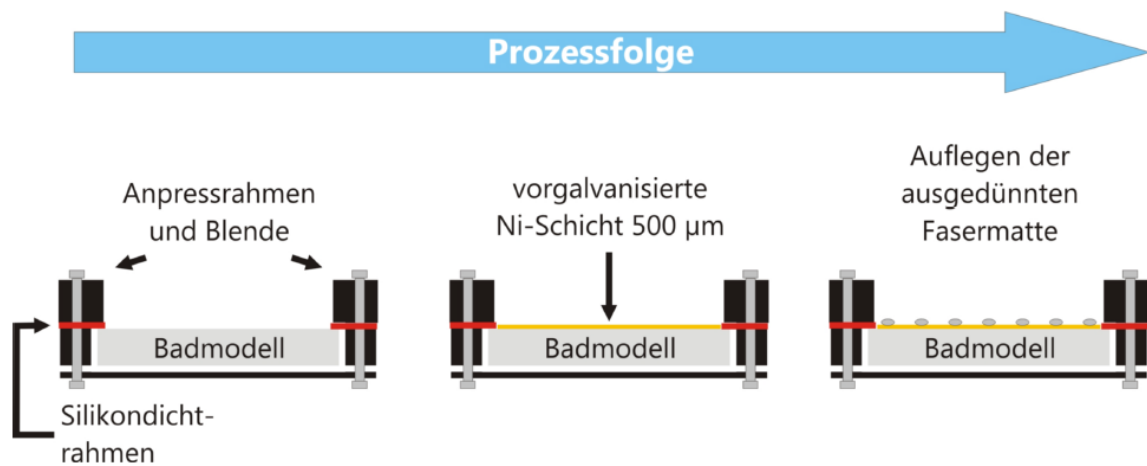


Abbildung 18: Prozessfolge und Darstellung des Badmodells [47]

3.3.4 Beispielverfahren zur Herstellung endlosfaserverstärkter MMCs

3.3.4.1 Galvanoformen mit Geweben

Das Galvanoformen mit Fasermaterialien wurde in der Dissertation „Galvanoformen von nano Nickel“ behandelt [47]. Ziel der Arbeit war es, die Festigkeit und Steifigkeit zu erhöhen, der Rissausbreitung entgegenzuwirken und gegebenenfalls den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu senken. Für die Experimente wurden Kohlefasern, Glasfasern und Aramidfasern verwendet.

Die Herstellung der Verbundwerkstoffe erfolgte ausgehend von kommerziell erhältlichen Geweben aus den jeweiligen Fasermaterialien (Kohlefaser, Glasfaser und Aramidfaser). Die Gewebe wurden für die Abscheidung über einem Badmodell eingespannt, welches schematisch in Abbildung 18 zu sehen ist. Dabei wurden folgende Arbeitsschritte durchgeführt:

- Auf dem Badmodell wurde ein Anpressrahmen mit einer Blende fixiert, welche mit einer Silikondichtung an den Rändern abgedichtet wurde.
- Es folgte ein initialer Galvanisierungsschritt auf dem Badmodell von etwa 0,5 mm Schichtdicke.
- Anschließend wurden die Fasermatten über dem vorgalvanisierten Badmodell befestigt und die Abscheidung fortgesetzt

Die hergestellten Proben werden anhand von Schliffbildern mithilfe optischer Mikroskopie und im REM untersucht. Die Ergebnisse mit elektrisch isolierenden Fasern (Glasfaser, Aramidfaser) wurden als besser beurteilt, als die Versuche mit den elektrisch leitenden Kohlefasern. Die Problematik bei Letzteren bestand darin, dass sich im Raum zwischen dem Badmodell und dem Fasergewebe Hohlräume bildeten, welche nicht mehr geschlossen wurden. In Abbildung 19 ist eine Veranschaulichung des Problems zu sehen.

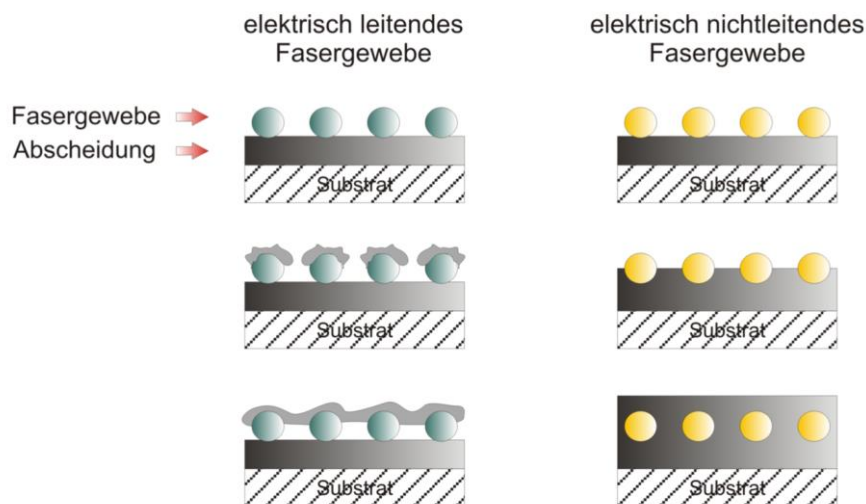


Abbildung 19: Veranschaulichung der Problematik von leitenden bzw. nichtleitenden Fasern beim eingalvanisieren über einem Badmodell [47]

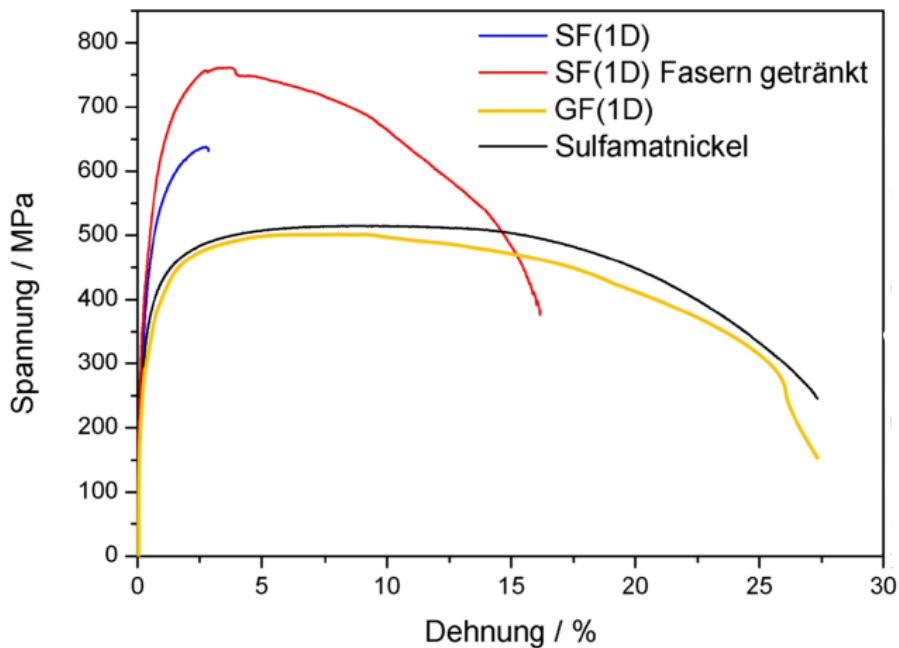


Abbildung 20: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von Zugversuchen von galvanogeformten Nickelproben ohne und mit Faserverstärkung (Glasfaser=GF, Aramidfaser=SF) [47]

Schließlich wurden noch Prüfkörper hergestellt, welche für uniaxiale Zugversuche herangezogen wurden. Für die Probenherstellung wurden Rovings unidirektional über dem Badmodell aufgespannt und diese anschließend eingalvanisiert. Aus den quadratischen Erzeugnissen wurden schließlich Proben in Längsrichtung zu den Fasern herausgeschnitten. Die Ergebnisse einiger Zugversuche sind in Abbildung 20 zu sehen und können wie folgt zusammengefasst werden:

- Die glasfaserverstärkte Probe (GF) zeigte ein sehr ähnliches Verhalten wie Prüfkörper aus reinem Sulfamatnickel mit einer maximalen Zugfestigkeit von knapp 500 MPa und einer Bruchdehnung von über 25 %. Dies lässt auf eine mangelnde Verbindung zwischen Faser und Matrix schließen.
- Die aramidfaserverstärkten Proben zeigten mit etwa 650-750 MPa höhere Werte als das reine Sulfamatnickel, bei einer Bruchdehnung von <15 %. Die höchsten Werte lieferten Fasern, welche vor der Abscheidung mit Netzmittel „getränkt“ wurden.

3.3.4.2 Elektrochemische Abscheidung auf Gewebeschläuche

Die Herstellung von kohlefaserverstärkten MMCs über elektrochemische Nickelabscheidung wurde in der Diplomarbeit 2019 behandelt [35]. Hierbei wurde ein Verfahren entwickelt, welches die Herstellung von rotationssymmetrischen Bauteilen aus Kohlefaser-Gewebeschläuchen erlaubt. Dafür kamen 3d-gedruckte Mandrels aus PLA oder PETG zum Einsatz, über welches zunächst ein Glasfaser-Gewebeschlach als „Spacer“ und schließlich ein Kohlefaser-Gewebeschlach gezogen wurde. Die Gewebeschläuche wurden an den Enden, sowie an allen Radiusänderungen mit einem dünnen Polyesterfaden fixiert. Die elektrische Kontaktierung erfolgte mithilfe eines Litzendrahts aus Kupfer. Zur Formgebung wurden die Fasern schließlich noch mit einem dünnen Nylongewebe eingewickelt, um die

Kontur des Mandrels besser abzubilden. Die primäre Abscheidung erfolgte in einem Watt's Nickelelektrolyten. Die Arbeitsschritte zur Probenpräparation sind in Abbildung 21 dargestellt.



Abbildung 21: Arbeitsschritte zur Vorbereitung von Probenkörpern aus Kohlefaser-Gewebesläuche: loses Mandrel, mit Glasfaserschlauch, mit Kohlefaserschlauch und mit Nylon Gewebe (li nach re) [35]

Nach der primären Nickelabscheidung wurde die Probe aus dem Elektrolytbecken entnommen und das Nylongewebe entfernt. Das Mandrel aus Kunststoff wurde durch vorsichtiges Aufwärmen mit einem Heißluftfön erweicht und mit einer Zange entfernt. Der Glasfaserschlauch hilft hier Beschädigungen und Verunreinigungen der Probe durch den weichen Kunststoff zu verhindern. Anschließend wird die Probe gegebenenfalls mit einer Trennmaschine zurechtgeschnitten und mit Isopropanol und Wasser gereinigt. Ein zweiter Abscheidungsschritt im selben Elektrolytbecken sorgt für eine erhöhte Stabilität und eine gleichmäßigere Oberfläche.

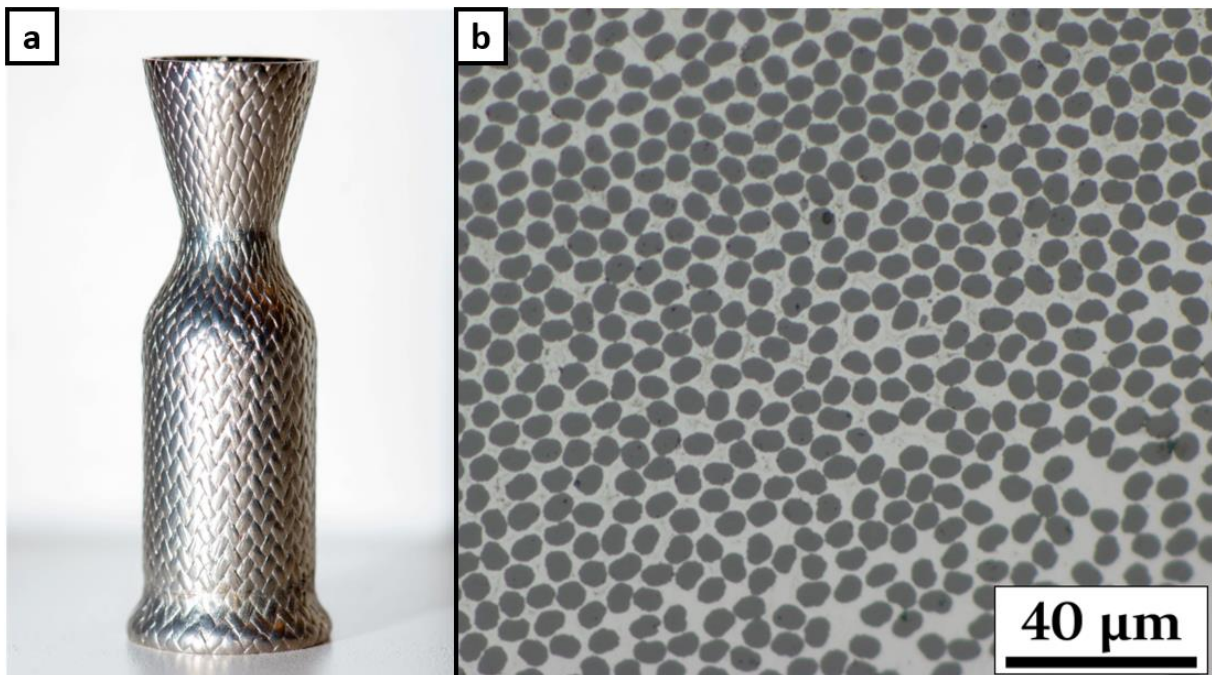


Abbildung 22: Kohlefaser-Nickel Probe ausgehend von einem Gewebeslauch (a) und Lichtmikroskopaufnahme eines metallographischen Schliffs (b) [35]

In Abbildung 22 ist eine MMC Probe mit metallographischem Schliff zu sehen, welche mit den beschriebenen Verfahrensschritten hergestellt wurde. Es war möglich stellenweise eine sehr dichte Abscheidung mit minimaler Porosität herzustellen, allerdings war die Reproduzierbarkeit über den gesamten Querschnitt ein Problem. Durch die begrenzte Drapierbarkeit der Schläuche war man in der Formgebung eingeschränkt, eine Änderung des Radius ist maximal um den Faktor 2 möglich. Des Weiteren ist man in der Wandstärke ebenfalls limitiert, da die kommerziell erhältlichen Gewebesläuche vorrangig mit dünnen Rovings (bis 3K) hergestellt sind. Bei Versuchen zur Abscheidung auf Proben mit mehreren Lagen des Gewebeslauchs konnte keine gute Verbindung der Lagen erzielt werden.

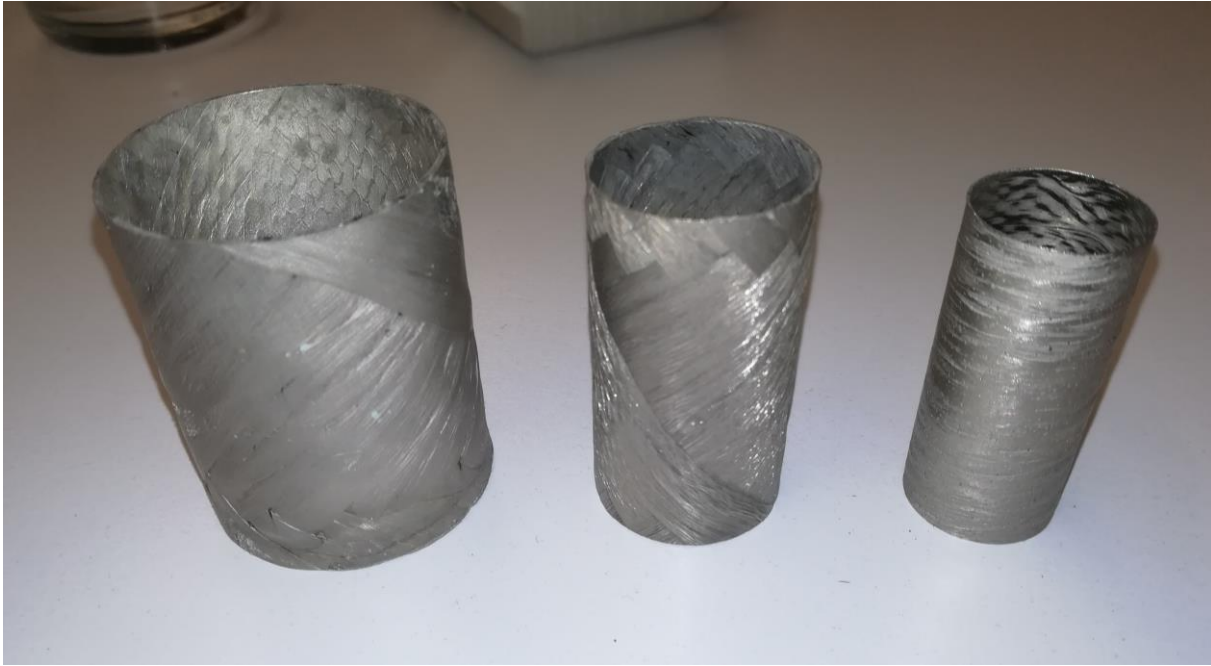
3.3.4.3 Filament Winding

Es wurden Versuche zur Herstellung von zylindrischen Probenkörpern durchgeführt, wobei der Faservorformling durch händisches Wickeln von Rovings erzeugt wurde. Der Schritt zur Entschlichtung der Kohlefasern über Filament Winding stellt hier eine etwas größere Herausforderung dar, da die Rovings nach dem Schritt schwer zu verarbeiten sind. Aus diesem Grund muss die Entschlichtung nach der Wickelung passieren, oder die Verarbeitbarkeit der schlichtefreien Kohlefasern verbessert werden.

Ausgehend von der Problematik wurden Herstellungsrouten ausprobiert, welche sich durch Art und Material des Mandrels, sowie der Entschlichtung der Fasern unterscheiden:

- Variante 1: Das Wickeln von unbehandelten Kohlefasern-Rovings auf ein Mandrel aus Polypropylen, welches acetonbeständig ist. Nach der Wickelung wurden die Fasern mit dem Mandrel im Acetonbad vorbehandelt und anschließend galvanisiert. Der Vorteil bestand darin, dass der Prozess weniger Arbeitsschritte umfasste und deshalb simpler war. Der Nachteil lag darin, dass die Herstellung des Mandrels aus Polypropylen aufwendiger und ungenauer war, da das Material sehr weich ist.
- Variante 2: Das Wickeln von Kohlefasern, welche „elektrothermisch „entschlichtet wurden. Elektrothermische Entschlichtung wurde jenes Verfahren bezeichnet, welches einen Stromfluss durch die Kohlefasern selbst nutzte, um die notwendige Hitze zur Entschlichtung zu erzeugen. Zur besseren Verarbeitung wurden die Kohlefasern anschließend direkt durch ein Bad mit Zuckerlösung geführt, was die Verarbeitbarkeit verbessert („wasserlösliche Schlichte“). Anschließend wurden die Fasern auf ein PLA Mandrel gewickelt und der Zucker im Wasserbad abgewaschen. Vorteilhaft war hier, dass mit den besser handhabbaren Mandrels gearbeitet werden konnte. Der Nachteil lag daran, dass der vorangehende Entschlichtungsprozess aufwendiger war.

In Abbildung 23 sind drei Proben zu sehen, welche über Filament Winding hergestellt wurden. Die rechte Probe wurde mit der Variante 1 hergestellt und hatte ein radiales Wickelmuster. Die anderen beiden Proben wurden mit der Variante 2 hergestellt und hatten ein polares Wickelmuster. Die Abscheidung wurde abermals in einem Watt's Nickelelektrolyten durchgeführt.



*Abbildung 23: Proben hergestellt durch Filament Winding [35]
links: polare Wicklungen auf einem lösungsmittelbeständigem Mandrel (\varnothing 40 mm)
mitte: polare Wicklungen auf einem lösungsmittelbeständigem Mandrel (\varnothing 25 mm)
rechts: radiale Wicklungen, hergestellt mit wasserlöslicher Schlichte (\varnothing 20 mm)*

3.4 Transpiration Cooling

Der "Transpiration Cooling" Effekt ist ein Kühlungsverfahren, das in der Luft- und Raumfahrt sowie in Hochtemperaturanwendungen eingesetzt wird, um Bauteile vor extremen Temperaturen zu schützen. Dieses Verfahren nutzt das Prinzip der Verdampfungskühlung, um die Oberflächentemperatur von Bauteilen zu reduzieren, die hohen Wärmebelastungen ausgesetzt sind. Der entstehende Dampf bildet zusätzlich eine isolierende Schicht, die die Wärmeübertragung von der heißen Umgebung zum Bauteil minimiert [7].

Beim „Transpiration Cooling“ wird ein poröses oder ein mit feinen Kühlkanälen versehenes Material auf die Oberfläche des zu kühlenden Bauteils aufgebracht. Dieses Material ist in der Lage ein flüssiges oder gasförmiges Kühlmittel aufzunehmen und es durch Kapillarwirkung oder Druckdifferenzen durch die Porenstruktur zu transportieren. Wenn das Kühlmittel die Oberfläche erreicht, verdampft es aufgrund des Wärmeeintrags und bildet eine dünne Schutzschicht aus Dampf um das Bauteil (Abbildung 24).

Ein wichtiges Anwendungsbeispiel dieser Kühlmethode betrifft die Kühlung von Turbinenschaufeln in Gasturbinen. Je höher die Prozesstemperatur gewählt werden kann, desto effizienter arbeitet die Turbine. Dies erfordert die Kühlung jener Schaufeln, welche den höchsten Temperaturen ausgesetzt sind. Dafür wird kühle Umgebungsluft eingesetzt, welche durch Kühlkanäle innerhalb der Schaufeln geführt wird. Neuartige Ansätze befassen sich damit, poröse Turbinenschaufeln zu verwenden. Die Umgebungsluft wird von innen durch die Schaufel gefördert und bildet somit einen kühlenden Film auf der Schaufel [48].

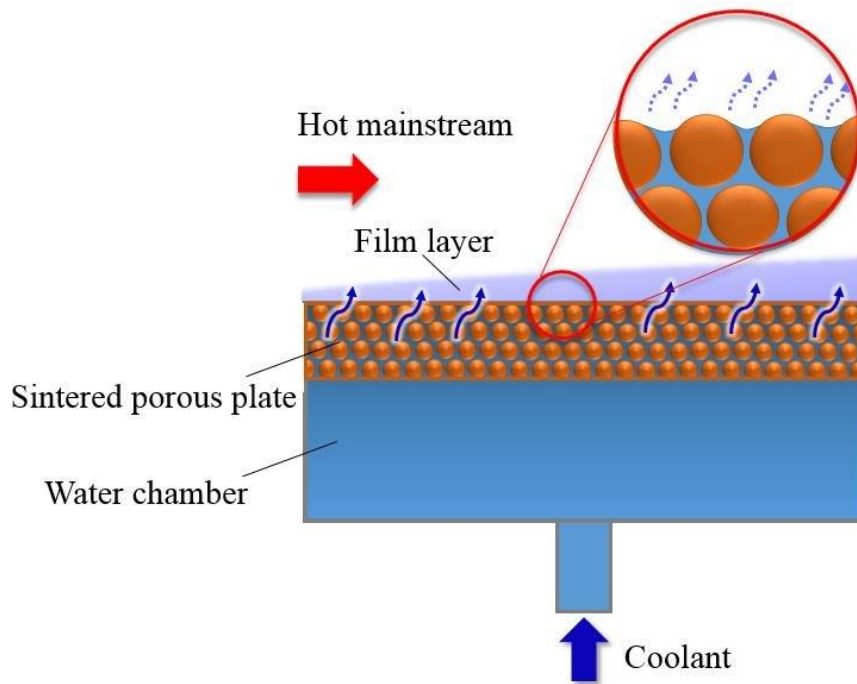


Abbildung 24: Darstellung von „Transpiration Cooling“ unter Verwendung einer porösen Platte [49]

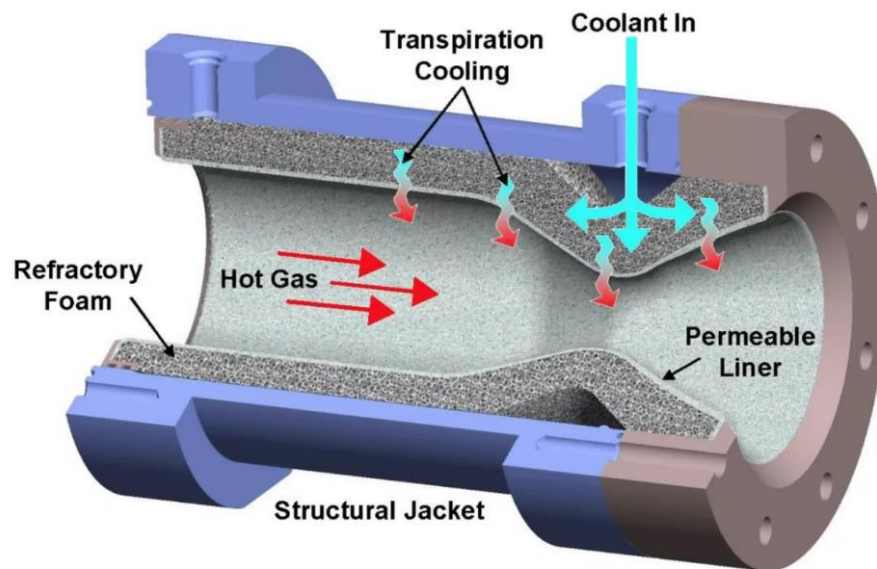


Abbildung 25: Darstellung einer durch „Transpiration Cooling“ gekühlte Brennkammer und Schubdüse eines Raketentriebwerks mithilfe eines porösen und permeablen Liners [50]

Ein weiterer Anwendungsfall betrifft die Kühlung von Brennkammern von Raketentriebwerken, die mit Flüssigtreibstoff betrieben werden. Da es kein Material gibt, welches den auftretenden Lasten bei Verbrennungstemperaturen von bis zu 3000 °C dauerhaft standhält, ist eine Kühlung essentiell. Standardmäßig wird die Brennkammer mit Kühlkanälen versehen, durch welche der Treibstoff als Kühlmittel fließt, bevor er in der Brennkammer verbrannt wird. Dadurch wird überschüssige Wärme wie in einem Wärmetauscher abtransportiert. Unter manchen Randbedingungen, beispielsweise bei sehr kleinen Triebwerken, ist diese Bauweise allerdings aufgrund einer unzureichenden Kühlwirkung nicht umsetzbar. Transpiration Cooling stellt hier

eine Alternative dar (Abbildung 25), indem Teile des Treibstoffs durch ein poröses Material in die Brennkammer gefördert werden, um diese zu kühlen [50].

Es gibt auch Konzepte zur Verwendung von „Transpiration Cooling“ bei der Kühlung von Flugkörpern im Hyperschall. Dies betrifft beispielsweise den Wiedereintritt von Raumfahrzeugen in die Erdatmosphäre. Als prominentes Beispiel gilt hier das vollständig wiederverwendbare „Starship“ des Raumfahrtunternehmens „SpaceX“. Ältere Designkonzepte sehen die Verwendung des Treibstoffs (Methan) vor, um die Außenhülle aus Edelstahl während dem Wiedereintritt zu kühlen [51].

3.5 Zusammenfassung

Die Möglichkeiten zur Nutzung der Galvanotechnik für die Herstellung von MMCs sind vielfältig, sowohl zur Partikelverstärkung als auch zur Faserverstärkung stehen zahlreiche Methoden zur Verfügung. Während die elektrophoretische Mitabscheidung von Partikeln in einigen Industriezweigen bereits angewendet wird (Elektronik, Korrosion, Tribologie, usw.), ist dies bei faserverstärkten MMCs über galvanische Routen noch in geringerem Ausmaß der Fall. Dies liegt unter anderem daran, dass die praktische Umsetzung meist mehrere und komplexere Prozessschritte enthält, während das „inclusion plating“ mit Partikeln vom Prozessablauf der klassischen Galvanotechnik ähnelt.

Für die Verarbeitung von elektrisch isolierenden Fasern wie Glasfasern oder Aramidfasern besteht die Möglichkeit des Einarbeitens von Geweben in abgeschiedene Metallschichten. Dafür wird das Gewebe über einem Badmodell platziert, worauf die Metallabscheidung stattfindet. Dieser Prozess ähnelt vom Ablauf dem klassischen Galvanoformen.

Interessant für Anwendungen im Hochtemperaturbereich ist die Verarbeitung von elektrisch leitenden Kohlefasern, welche durch direkte Abscheidung auf den Fasern funktioniert:

- Bei der kontinuierlichen Abscheidung auf Rovings folgt anschließend ein Prozessschritt zum Verdichten (z.B. Heißpressen). Ein dichtes Material wird erhalten, allerdings besteht die Gefahr der Beschädigung oder Oxidation der Kohlefasern (Kapitel 3.3.2).
- Die Verwendung von Geweben auf einem Badmodell (wie bei Glasfaser) führt zu einem porösem MMC, da die Abscheidung parallel auf den Fasern und dem Badmodell stattfindet und sich Hohlräume dazwischen bilden (Abbildung 19).
- Durch die Abscheidung auf Gewebeschläuchen über einem Mandrel lassen sich einfache, rotationssymmetrische Bauteile mit hohem Faservolumenanteil herstellen (Abbildung 22).
- Durch die vorangehende Herstellung von Faservorformlingen durch Filament Winding gewinnt man Flexibilität und Designfreiheit. Die technische Umsetzung wird durch eine höhere Anzahl an Prozessschritten jedoch komplexer.

Durch die Herstellung von Faservorformlingen mithilfe des TFP-Verfahrens (Kapitel 2.2) und anschließender galvanischer Abscheidung können viele der oben genannten Probleme umgangen werden. Durch das Ablegen individueller Faserstränge wird die Flexibilität im

Bauteildesign erhöht, die Verarbeitbarkeit der Fasern bleibt durch das Aufsticken auf einem Grundmaterial auch nach der Entschlichtung erhalten. Die Abscheidung kann direkt auf dem Faservorformling ohne Badmodell erfolgen, was die Herstellung von Bauteilen mit geringer Porosität erlaubt. Außerdem vermindert man durch die Prozessführung bei Raumtemperatur, ohne weiteren Verdichtungsschritt, die Wahrscheinlichkeit einer Beschädigung der Fasern.

4 Prozessentwicklung und Versuchsdurchführung

Da die Prozessentwicklung ein wichtiger Bestandteil der vorliegenden Arbeit ist, kann die praktische Versuchsdurchführung nur schwer von Resultaten getrennt werden. Deshalb fließen insbesondere bei der Entwicklung der Versuchsanlage und der Probenhalter, sowie bei der Beschreibung der Arbeitsschritte zur Probenherstellung bereits Zwischenergebnisse und Diskussionen mit ein.

In diesem Kapitel wird der Chronologie entsprechend zunächst die Anlage zur Durchführung der galvanischen Abscheidung beschrieben (4.1). Dazu gehören Aufbau, Betrieb und Wartung der Galvanikanlage, sowie die Herstellung und Weiterentwicklung der Probenhalter zur Erzeugung von Probenkörpern. Des Weiteren wird die Herstellung der Faservorformlinge (4.2) und die Arbeitsschritte der Verarbeitung konkret beschrieben (4.3). Im Anschluss folgen Beschreibungen der Versuchsdurchführungen zur Optimierung der Nickelabscheidung (4.4), der Messung der Stromausbeute mit Pulsstrom (4.5), der Herstellung von Vergleichsproben (4.6), der Dichtemessung nach Archimedes (4.7), der mechanischen Charakterisierung (4.8), sowie dem Testaufbau für die Transpiration Cooling Sheets (4.9).

4.1 Experimenteller Aufbau

4.1.1 Aufbau der Galvanikanlage

4.1.1.1 Subsysteme und P&ID

Für die durchgeführten Versuche der vorliegenden Arbeit wird ein neuer Versuchsaufbau für die elektrochemische Abscheidung entworfen und gebaut. Die Hardware der Galvanikanlage ist in fünf Bereiche unterteilt, in Abbildung 26 ist ein P&ID der gesamten Anlage zu sehen.

- Arbeitsbecken (Working Bath)
- Kontrollkreislauf (Control Cycle)
- Arbeitskreislauf (Working Cycle)
- Heizzyklus (Heating Cycle)
- Pumpen und Pneumatische Steuerung (Pneumatic Feed)

Arbeitsbecken

Das Arbeitsbecken besteht aus einem 25 L PP Behälter, welcher mit etwa 20-22 L Elektrolyt gefüllt ist. Das Arbeitsbecken ist mit einem Nickelsulfamatelektrolyten gefüllt, die Zusammensetzung ist in Tabelle 3 angeführt. In dem Becken befinden sich neben den Ab- und Rückführschläuchen noch Titankörbe mit Schüttanoden. Eine thermische Isolation umgibt die Gefäßwand, um die Temperatur konstant zu halten. Zwischen der Isolation und der Behälterwand sind 3 Temperatursensoren (DS18B20) verbaut, um die Temperatur des Elektrolyten zu ermitteln. Je nach Versuch können in dem Elektrolytbecken auch ein mechanischer Rührer oder eine Ultraschallsonotrode aus Titan platziert werden.

Tabelle 3: Zusammensetzung des Nickelelektrolyten

Komponente	Konzentration (g/L)
Nickelsulfamat (aus 50%iger Lösung)	375
Nickelchlorid Hexahydrat	10
Borsäure	40
Natriumlaurylsulfat	~ 0,1

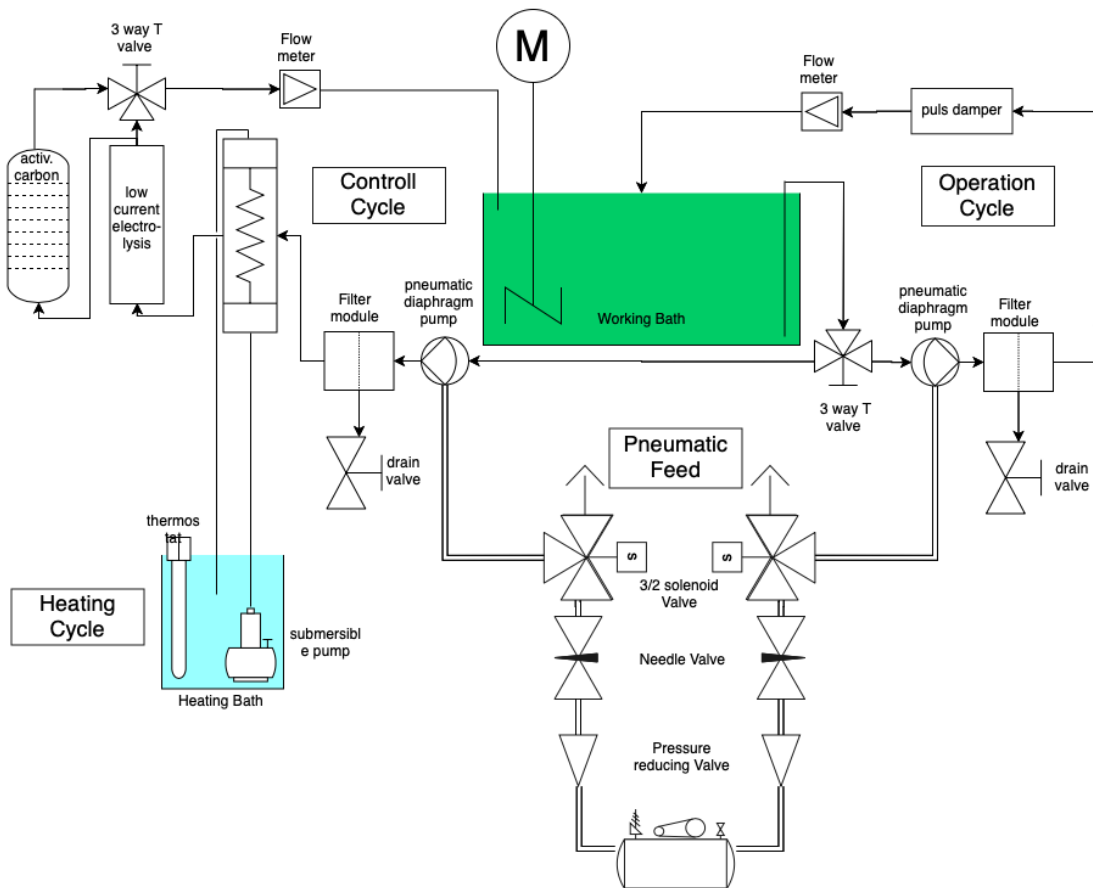


Abbildung 26: P&ID der Galvanikanlage

Kontrollkreislauf

Der Kontrollkreislauf übernimmt die Temperatureinstellung sowie die Reinigung des Elektrolytbeckens. Eine Membranpumpe entnimmt Elektrolyten aus dem Arbeitsbecken und fördert diesen durch den Zyklus. Schwebstoffe und andere feste Verunreinigungen werden von dem Filtermodul, welches mit einer Filterkerze aus HDPE mit einer Porenweite von 10 µm bestückt ist, entfernt. Als Nächstes strömt der Elektrolyt durch die Kühlspirale eines Dimrothkühlers, welcher außerhalb der Spirale mit warmem Wasser durchströmt wird und somit als Wärmetauscher fungiert. Eine Niederstrom-Elektrolysezelle erlaubt eine kontinuierliche Entfernung von Fremdmetallionen (z.B. Cu, Zn, ..). Durch ein 3-Wege Ventil kann ein Aktivkohlefilter optional zugeschaltet werden, um organische Verunreinigungen zu entfernen. Da die Aktivkohle dem Elektrolyten ebenso Netzmittel und andere organische Additive entzieht, ist der Filter im normalen Betrieb nicht zugeschaltet. Zuletzt wird die

Strömungsgeschwindigkeit gemessen, um die Umwälzung zu steuern und im Notfall Undichtigkeiten zu erkennen.

Arbeitskreislauf

Der Arbeitskreislauf stellt einen Volumenstrom für die Probenhalter zur Verfügung. Dieser wird zur Umwälzung und gezielten Durchströmung und Umströmung von Bauteilen mit Elektrolyten verwendet. Wie beim Kontrollkreislauf wird Elektrolyt mithilfe einer (baugleichen) Membranpumpe entnommen und durch ein Filtermodul gepumpt. Um die diskontinuierliche Förderung der Membranpumpe auszugleichen, kann der Elektrolyt durch einen Pulsdämpfer geschickt werden. Auch im Arbeitskreislauf besteht die Möglichkeit der Durchflussmessung.

Heizzyklus

Der Heizzyklus stellt die Wärmeenergie bereit, welche im Wärmetauscher zu Temperaturregelung benötigt wird. Der Zyklus besteht aus einem Becken mit deionisiertem Wasser, welches mit einem Thermostat mit Tauchsieder auf eine konstante Temperatur gehalten werden kann. Eine regelbare Tauchpumpe fördert das Warmwasser durch den Wärmetauscher, durch die Leistung der Pumpe und Einstellung am Thermostat kann die übertragene Wärmemenge gesteuert werden.

Pumpen und Pneumatische Steuerung

Die Förderpumpen für Kontroll- und Arbeitskreislauf sind pneumatische Membranpumpen. Diese Pumpen sind langlebig, chemikalienresistent und erlauben eine flexible Einstellung der Förderung. Der Förderdruck lässt sich durch den Luftdruck und somit durch einen Filterregler steuern. Die Förderleistung lässt sich durch die Druckluftmenge und somit durch ein einfaches Nadelventil einstellen. Das Ein- und Ausschalten der Pumpen erfolgt durch ein 3/2 Wege Magnetventil, welches beim Anlegen von Spannung öffnet und beim Entfernen der Spannung gleichzeitig schließt und die Pumpe entlüftet.

4.1.1.2 Steuerungselektronik

Die Steuerungselektronik für den Betrieb der Galvanikanlage übernimmt folgende Aufgaben:

- Aufzeichnung der Versuche (Strom, Spannung, Sensordaten, Metadaten)
- Steuerung der Versuchsabläufe
- Überwachung und Notabschaltung (Kurzschluss, Undichtigkeit, ..)
- Generierung von Pulsstrom

Die Elektronik besteht aus drei verschiedenen Komponenten. Kern der Elektronik ist ein Raspberry Pi Einplatinencomputer, auf welchem alle Informationen zusammenlaufen und welcher auch alle notwendigen Aufgaben koordiniert. Auf dem Pi befindet sich eine MySQL Datenbank, welche Informationen über alle Bauteile der Anlage enthält und die Sensordaten speichert. Der Minicomputer hostet ebenfalls einen Webserver, auf welchem sich eine grafische Benutzeroberfläche zur Überwachung der Sensordaten und zur Bedienung der Anlage befindet. Der Raspberry Pi kommuniziert über eine USB-Schnittstelle mit bis zu 4

Labornetzteilen (HM310P). Die Netzteile liefern den Strom für alle im Platingprozess beteiligten Elektroden und erlauben durch die serielle Kommunikation eine durchgehende Aufzeichnung und Live-Überwachung von Strom und Spannung. Zuletzt existiert noch eine selbstentwickelte Steuerungsplatine mit einem Mikrocontroller (STM 32). Diese bietet einerseits die Anschlüsse für alle Sensoren und sendet die ausgelesenen Sensordaten an den Raspberry Pi. Außerdem kann der Gleichstrom aus den Netzteilen durch einen Vierquadrantensteller in Pulsstrom (PC und PRC) umgewandelt werden.

4.1.1.3 Geräte und Betrieb

Die Steuerungselektronik verwaltet alle notwendigen Geräte, die für den Betrieb der Galvanikanlage notwendig sind. Dazu zählen der Betrieb des Kontroll- und Arbeitszyklus, die Einstellung von Strom und Spannung, das Ein- und Ausschalten von mechanischem Rührer und Ultraschallsonotrode, das Starten des Überwachungsmodus, das Setzen des Timers und die Aufzeichnung aller Sensordaten. In der folgenden Tabelle 4 sind alle steuerbaren Geräte gelistet und ihre Funktionen kurz beschrieben. In Abbildung 27 ist die Anlage mit eingezeichneten Geräten zu sehen.

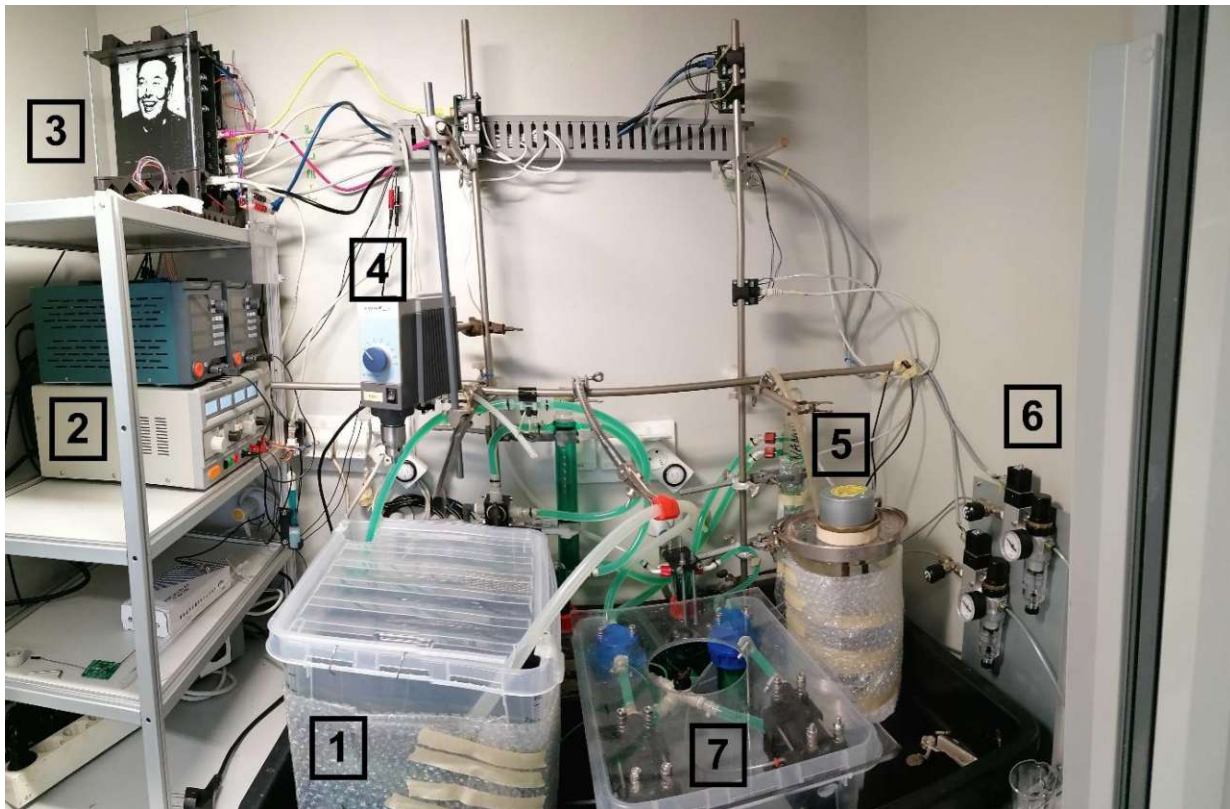


Abbildung 27: 1) Arbeitsbecken mit Isolierung und Abdeckung 2) Netzteile für die Stromversorgung 3) Steuerungselektronik und Anschlüsse für Sensoren 4) mechanischer Rührer/Ultraschallsonotrode 5) Heizbecken mit Thermostat und Tauchpumpe, dahinter Wärmetauscher 6) pneumatische Steuerung für die Membranpumpen 7) Membranpumpen und Filterboxen für Heiz- und Arbeitszyklus

Tabelle 4: Liste der ansteuerbaren Geräte der Galvanikanlage

Gerät	Funktion
Heizpumpe	Die Heizpumpe ist eine Tauchpumpe, welche sich gemeinsam mit einem Heizstab und einem Thermostat in einem mit Deionat gefüllten Behältnis befindet. Die Pumpe wird mit einem Transistor geschaltet, mit Pulsweitenmodulation (PWM) kann die Pumpenleistung gesteuert werden und somit die Heizrate und die Temperatur kontrolliert werden.
Membranpumpe 1	Die pneumatische Membranpumpe 1 fördert den Elektrolyten durch den Heizzyklus. Das Magnetventil zur Versorgung mit Druckluft wird mit einem Transistor geschaltet.
Membranpumpe 2	Die pneumatische Membranpumpe 1 fördert den Elektrolyten durch den Arbeitszyklus. Das Magnetventil zur Versorgung mit Druckluft wird mit einem Transistor geschaltet.
Mechanischer Rührer / Ultraschall-sonotrode	Mechanische Rührer oder Ultraschallsonotrode können dem Prozess wahlweise zugeschaltet werden, um zusätzliche Badbewegung in den Elektrolyten einzubringen.
Strom 1-4	Der Strom für bis zu 4 verschiedene Anoden-Stromkreise kann unabhängig eingestellt werden. Dafür werden separate Netzteile verwendet, welche über eine USB-Verbindung angesteuert werden können.
Spannung	Die Spannungsbegrenzung für die Stromkreise kann eingestellt werden, sollte das Potential an einer Anode zu stark steigen.
Puls	Für Puls Plating kann eine rechteckige Pulsform sowie die Frequenz definiert werden, der Gleichstrom der Netzteile wird dann mithilfe eines Vierquadrantenstellers in Pulsstrom umgewandelt.
Überwachungsmodus	Wird der Überwachungsmodus aktiviert, so werden die gemessenen Sensordaten überprüft, ob sie sich innerhalb eines definierten Rahmens bewegen. Bei Überschreitung der Werte wird je nach Gefahrenpotential nur eine Warnung ausgeschickt (pH-Wert) oder der Prozess abgebrochen (Undichtigkeit im System).
Timer	Für Übernachtversuche kann ein Timer aktiviert werden, welcher den Prozess nach einer definierten Zeit beendet.
Notschalter	Zur Notabschaltung des Prozesses.

4.1.1.4 Datenerfassung

Die Aufzeichnung von Daten während des Anlagenbetriebs ist essentiell. Einerseits soll der problemlose Betrieb der Anlage sichergestellt werden, andererseits soll der Prozess anhand der Daten retrospektiv interpretiert und kontrolliert werden können. In Tabelle 5 sind die Sensoren und ihre Funktionen erläutert. Die Messdaten können als CSV Datei exportiert werden, für die rasche Auswertung wurde ein Python Programm implementiert, welches die Daten grafisch darstellt. Abbildung 28 zeigt beispielhaft die grafische Darstellung der Messdatenaufzeichnung während des Abscheidungsprozesses.

Tabelle 5: Liste aller auslesbaren Sensoren der Galvanikanlage

Sensor	Funktion
Strom 1-4	Aufzeichnung des gemessenen Stroms, welcher über die individuell ansteuerbaren Anoden fließt. Die Messung erfolgt durch das Netzteil und wird sekundlich abgefragt.
Spannung 1-4	Aufzeichnung der gemessenen Spannung, welche über die individuell ansteuerbaren Anoden fließt. Die Messung erfolgt durch Netzteil und wird sekundlich abgefragt.
Temperatur 1-3	Temperatursensoren zur Überwachung der Elektrolytttemperatur. Die Sensoren befinden sich zwischen der Außenwand des PP-Beckens und der Isolierung aus Luftpolsterfolie. Die gemessenen Temperaturen werden mit einer Korrekturfunktion in die tatsächliche Elektrolytttemperatur umgerechnet und bei der Auswertung gemittelt.
Temperatur Heizzyklus	Temperatursensor zur Überwachung der Wassertemperatur im Heizbecken. Der Sensor befindet sich zwischen der Außenwand Heizbeckens und der Isolierung aus Luftpolsterfolie. Die gemessene Temperatur wird mit einer Korrekturfunktion in die tatsächliche Wassertemperatur umgerechnet.
Durchfluss 1	Durchfluss des Heizzyklus, der Hall-Sensor wird sekundlich ausgelesen.
Durchfluss 2	Durchfluss des Arbeitszyklus, der Hall-Sensor wird sekundlich ausgelesen.
Leistungsmessung	Strom und die daraus resultierende Leistungsaufnahme von mechanischem Rührer bzw. Ultraschallsonotrode
Undichtigkeit	Das Becken inkl. Pumpen, Filter und Heizzyklus befindet sich in einem großen Auffangbecken. In dem Auffangbecken befinden sich Sensoren, welche bei Berührung mit Elektrolyten kurzschließen und die Anlage notabschalten.

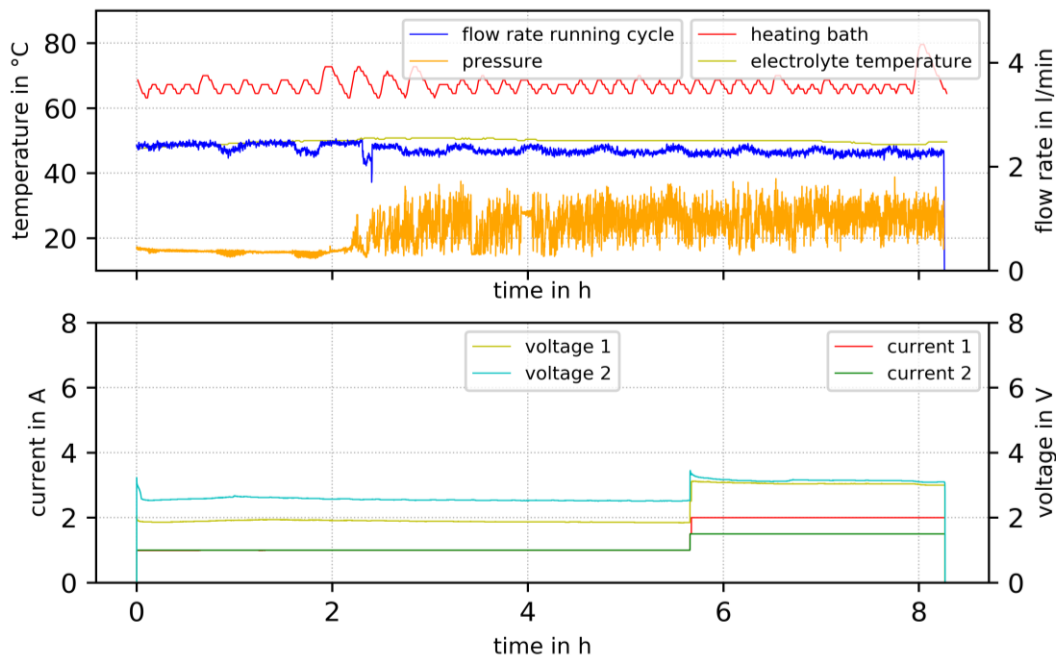


Abbildung 28: Beispielhafte Abbildung der grafischen Darstellung der Messdatenaufzeichnung während eines Versuchs

4.1.2 Elektrolytzusammensetzung und Analyse

Die Überwachung der Elektrolytzusammensetzung durch unterschiedliche Analysemethoden wird in folgendem Unterkapitel näher beschrieben. Nur durch konstante Badparameter kann die Vergleichbarkeit von Versuchen gewährleistet werden. Die Metallionenkonzentrationen werden mittels optischer Emissionsspektroskopie (ICP-OES), die Oberflächenspannung mittels Stalagmometer und der pH-Wert mit einer Glaselektrode gemessen.

4.1.2.1 Metallionen (ICP-OES)

Die regelmäßige Messung der Metallionenkonzentrationen im Elektrolyten hat zwei Ziele. Einerseits soll sichergestellt werden, dass die Konzentrationen der Hauptbestandteile Nickel(-sulfamat) und Bor(-säure) über längere Versuchszeiträume annähernd konstant bleiben. Andererseits sollen Verunreinigungen in Form von Fremdmetallionen detektiert werden, die die elektrochemische Nickelabscheidung beeinflussen könnten. Die Messung der Metallionenkonzentrationen im Elektrolyten wird mittels optischer Emissionsspektroskopie im Abstand von 2-3 Monaten durchgeführt (ICP-OES). In Tabelle 6 sind alle im Elektrolyten gesuchten Elemente aufgelistet, sowie die Emissionslinien die für die Quantifizierung bei erfolgreichem Nachweis verwendet werden.

Tabelle 6: Liste der gescreenten Metalle in der ICP-OES Analyse und die verwendeten Emissionslinien

Element	Wellenlänge der Emissionslinie (nm)			
Ni	221,647	231,604	341,476	352,454
B	249,773	249,678	208,959	208,959
Ca	393,366	396,847	317,933	
Mg	279,553	280,270		
Na	589,592			
Mn	257,610	259,373		
Co	238,892	237,862		
Fe	259,940	238,204		
Cu	-			
Zn	-			
Pb	-			

Die Berechnung der Metallionenkonzentration erfolgt durch die Kalibration mittels Standardreihe. Als Standard wird die ICP-Mehrelementstandardlösung VIII („Multi8“) verwendet, woraus durch entsprechende Verdünnung mit 1%iger Salpetersäure eine Stammlösung mit 10 ppm hergestellt wird. Aus dieser Stammlösung werden die Verdünnungen für die Standardreihe hergestellt. Der Elektrolyt selbst wird zur Herstellung von unterschiedlich konzentrierten Messlösungen ebenfalls mit 1%iger Salpetersäure zu verdünnt. Die Messlösungen mit einem geringen Verdünnungsfaktor ($\leq 1:100$) werden zur Ermittlung von Verunreinigungen verwendet, die stark verdünnten Messlösungen werden zur Messung der Hauptbestandteile herangezogen. Die unterschiedlichen Verdünnungen des Elektrolyten sind notwendig, da die Konzentrationen in den Messlösungen innerhalb der Standardreihe (50-

10.000 ppb) liegen müssen. Zusätzlich werden Spike-Lösungen zur internen Kalibration hergestellt, um eine Redundanz durch zwei verschiedene Berechnungsmethoden zu erhalten. Als interner Standard zur Sicherstellung eines problemlosen Messverfahrens wird Indium gewählt. In Tabelle 7 sind alle hergestellten Lösungen angeführt.

Tabelle 7: Messlösungen und Standardreihe für die ICP-OES Analyse des Elektrolyten

Standardreihe	Elektrolytverdünnungen	Spikelösungen
50 ppb	1:5	1:10
100 ppb	1:20	1:10 + 500 ppb
500 ppb	1:100	1:10 + 2.000 ppb
1.000 ppb	1:10.000	
2.000 ppb		
10.000 ppb		

Die Ergebnisse der regelmäßigen Messungen sind in Abbildung 29 zu sehen. Im Graphen a) sind die Hauptbestandteile Nickel und Bor zu sehen, welche über den gesamten Zeitraum ungefähr konstant sein sollten. Die Schwankungen können auf 4 Effekte zurückgeführt werden:

- Unregelmäßiges Elektrolytvolumen zwischen 20-22 L durch Verdampfen und Nachfüllen mit Deionat
- Elektrolytentnahme und Rückführung durch das Arbeiten mit dem Probenhalter und Waschvorgängen
- Elektrolyt bei Probennahme nicht ausreichend durchmischt (überdurchschnittliche Abweichung durch ausgefallenes Bor bei der 1. Messung)
- Ungenauigkeiten beim Erstellen der Verdünnungen und der Messung selbst

Tabelle 8: Toleranzgrenzen und maximale Grenzen von Fremdmetallionen im Elektrolyten [52]

Metall	Toleranzgrenze (mg/L)	Max. Konz. (mg/L)
Ca	1000	70
Mg	100	8,8
Na	3000	85
Mn	200	0,8
Co	125	5,1
Fe	200	-
Cu	200	-
Zn	150	-
Pb	10	-

Im Graphen b) sind die Ergebnisse der Elemente Ca, Mg und Na aufgetragen. Die Konzentrationen steigen mit fortwährendem Betrieb an. Dies kann dadurch erklärt werden, dass das deionisierte Wasser, welches zum Auffüllen des Elektrolyten verwendet wird, noch eine geringe Konzentration an diesen Elementen enthält. Die Na Konzentration steigt zudem etwas schneller an, da das verwendete Netzmittel Natriumlaurylsulfat zusätzliche Na-Ionen in

den Elektrolyten bringt. Alkali- und Erdalkalimetallionen beeinflussen die elektrochemische Abscheidung kaum und sind in geringen Konzentrationen tolerierbar.

Des Weiteren wird bei der Messung nach Metallen wie Co, Cu, Fe, Mn, Pb und Zn gescreent. Hier werden bei vereinzelt Messungen Spuren von Co (max. 5 mg/L) und Mn (max 0,8 mg/L) nachgewiesen. Diese Konzentrationen aller gemessenen Fremdmetallionen befinden sich deutlich unterhalb der Toleranzgrenzen (siehe Tabelle 8).

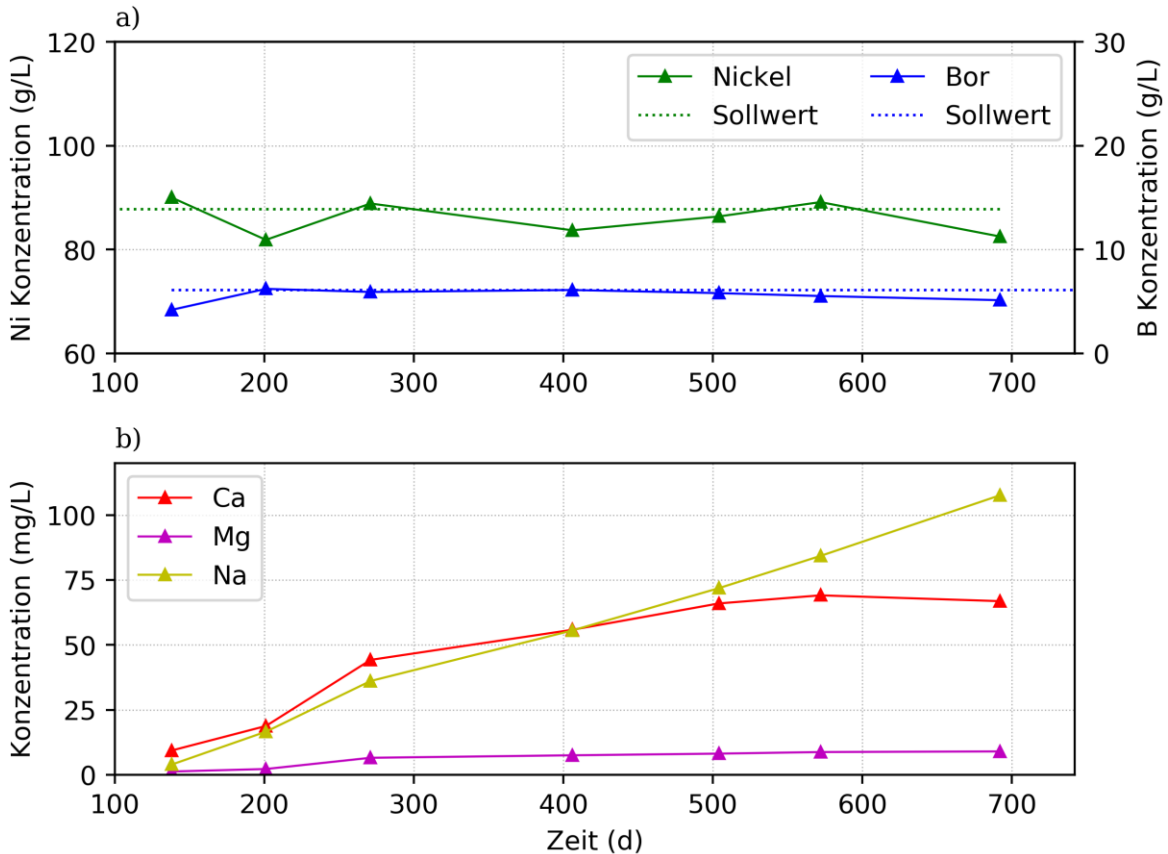


Abbildung 29: Ergebnisse der ICP-OES Analysen über die Dauer des Betriebs a) Hauptbestandteile b) Verunreinigungen

4.1.2.2 Oberflächenspannung

Zur besseren Benetzung des Bauteils werden galvanischen Elektrolyten Netzmittel zur Senkung der Oberflächenspannung hinzugefügt. Als Netzmittel wird zum überwiegenden Teil Natriumlaurylsulfat (SDS) verwendet. Die Tenside können beispielsweise durch Reaktionen an den Elektrodenoberflächen zersetzt werden und verbrauchen sich somit über längere Zeiträume. Aus diesem Grund muss die Netzmittelkonzentration regelmäßig überprüft und gegebenenfalls Netzmittel hinzugefügt werden.

Die Netzmittelkonzentration wird mittels Stalagmometer (6,3 mL) bestimmt. Für die Kalibration wird eine Standardreihe hergestellt, wobei dem Elektrolyten unterschiedliche Netzmittelkonzentrationen hinzugefügt werden. Anschließend wird die Menge an Tropfen für jede Lösung bestimmt und eine Kalibrationsgerade erstellt. In Abbildung 30 kann man die

Mittelwerte und Standardabweichungen der einzelnen Lösungen, sowie die Kalibrationsgerade erkennen.

Die Grenzbereiche der Netzmittelkonzentration werden zwischen 100 bis 150 mg/L SDS gesetzt. Da die Netzmittelkonzentration mit fortlaufendem Betrieb sinkt, wird bei Unterschreitung der Untergrenze Netzmittel hinzugefügt. Für die Zugabe wird eine Stammlösung von 100 g/L verwendet.

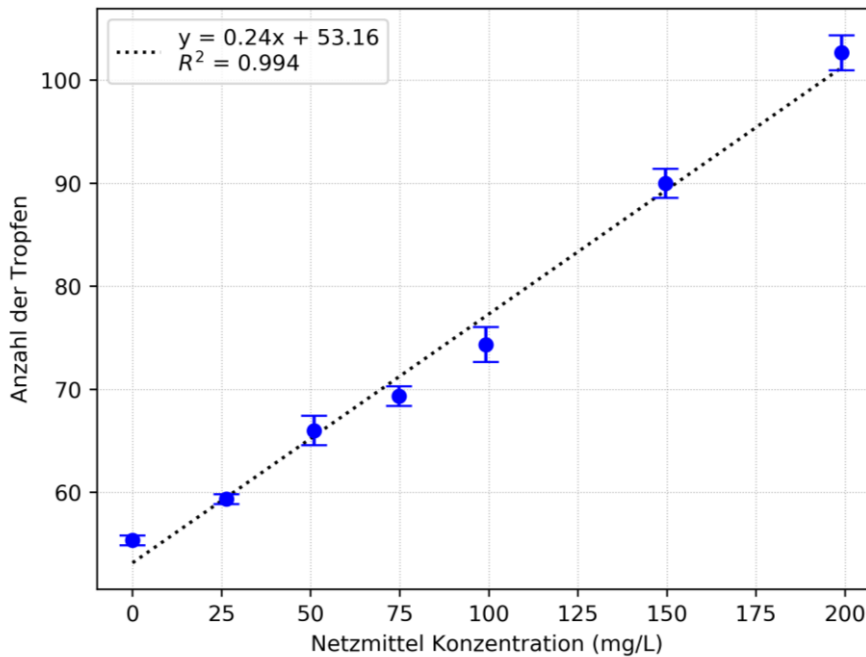


Abbildung 30: Kalibrationsgerade zur Bestimmung der Netzmittelkonzentration im Elektrolyten mithilfe eines 6,3 mL Stalagmometers

4.1.2.3 pH-Wert

Die kontinuierliche pH-Wert Messung ist im Elektrolyten nicht ohne zusätzlichen apparativen Aufwand möglich. Die meisten Methoden zur pH-Wert Messung basieren auf der Messung einer Potentialdifferenz wie z.B. bei Glaselektroden. Jede externe Spannungsquelle, wie beispielsweise die galvanischen Elektroden, beeinflusst diese Messung. Aus diesem Grund wird die Messung des pH-Werts diskontinuierlich durchgeführt, in dem eine kleine Menge Elektrolyt aus dem Arbeitsbecken entnommen und in einem Becherglas mit einer pH-Elektrode (inoLab pH/ISE Level 3) gemessen wird.

Der zulässige pH-Bereich wird zwischen 4 und 5 definiert [26, 52]. Der pH-Wert steigt mit fortlaufendem Betrieb langsam an, da die kathodische Stromausbeute kleiner 100 % ist. Die häufigste Konkurrenzreaktion ist die Bildung von molekularem Wasserstoff, was wiederum Protonen aus dem Elektrolyten entfernt (nähere Beschreibung siehe Kapitel 2.3.4). Beim Überschreiten der Obergrenze ab einem pH-Wert von 5, wird dem Elektrolyten zur Senkung 15%ige Sulfaminsäure hinzugefügt.

4.1.2.4 Wartung

Die Wartung der Anlage erfolgte, sofern nicht konkrete Verunreinigungen im Elektrolyten oder anhand der abgeschiedenen Schichten erkennbar sind, im Abstand von etwa 1-2 Monaten. Bei

der Durchführung wird der Elektrolyt mit Aktivkohle und Niederstromelektrolyse gereinigt und anschließend die Filterkerzen im Heiz- und Arbeitszyklus gewechselt. Dabei werden folgende Schritte durchgeführt:

- Aktivierung Heizzyklus bis auf Betriebstemperatur 40-45 °C
- Hinzufügen von ca. 20 mL 30%ige H₂O₂
- Platzierung eines 1-2 dm² großen Wellblech aus Kupfer
- Umschalten auf den Kreislauf mit Aktivkohle
- Platzierung des mechanischen Rührers
- Niederstromelektrolyse für etwa 12-24 h bei etwa 0,2-0,4 A/dm² unter starkem mechanischem Rühren
- Wechsel der Filterkerzen (Reinigung in einer Lösung aus HCl und H₂O₂)
- Einstellung der Oberflächenspannung mit einer 100 g/L Natriumlaurylsulfat Lösung
- Einstellung des pH-Werts mit 15%iger Sulfaminsäure

4.1.3 Prozessparameter

Auf die Nickelabscheidung kann durch Veränderung von Prozessparametern Einfluss genommen werden. Die Auswirkungen der einzelnen Parameter werden im folgenden Unterkapitel näher beschrieben. Bei der Versuchsreihe zur Prozessoptimierung (Kapitel 4.4) werden die Versuche auf dieser Basis geplant und durchgeführt.

4.1.3.1 Stromdichte

Die kathodische Stromdichte gehört zu den grundlegendsten Prozessparametern bei der galvanischen Abscheidung. Viele Abscheidungseigenschaften wie die Härte oder Eigenspannung hängen direkt von ihr ab. Des Weiteren hat sie auch Einfluss auf die Streufähigkeit und Stromausbeute bei der Abscheidung (nähere Beschreibung siehe Kapitel 2.3.6.1)

4.1.3.2 Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung des Elektrolyten spielt eine große Rolle, da eine vollständige Benetzung des Werkstücks unerlässlich für die galvanische Abscheidung ist. Die Herabsetzung der Oberflächenspannung wird durch die Zugabe von Netzmitteln erzielt, wobei das am häufigsten eingesetzte Netzmittel Natriumlaurylsulfat (SDS) ist. Dieses organische Netzmittel fördert die Benetzung des Elektrolyten mit der Elektrode und sorgt dafür, dass Luft- oder Wasserstoffbläschen weniger leicht an der Oberfläche haften können. Eine unzureichende Netzmittelkonzentration hat üblicherweise Grübchenbildung („Pitting“) zur Folge, welches durch anhaftende Bläschen an der Elektrodenoberfläche hervorgerufen wird. Bei der elektrochemischen Nickelabscheidung auf feinstrukturierten Oberflächen, die ein Carbonfaser-Roving näherungsweise darstellt, hat die Netzmittelkonzentration ebenfalls eine sehr hohe Bedeutung. Feinstrukturierte Oberflächen verändern den scheinbaren Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Oberfläche und haben einen Einfluss auf dessen Hydrophobie [53].

Die Einstellung der Oberflächenspannung im Zuge der Prozessentwicklung verfolgt zwei Ziele. Einerseits muss die Netzmittelkonzentration regelmäßig überprüft werden, um eine Vergleichbarkeit der Versuche zu gewährleisten. Die Netzmittelkonzentration ändert sich im Laufe der Versuchsdauer, da unter anderem Nebenreaktionen an den Elektrodenoberflächen zu einer Zersetzung führen können. Andererseits sollen Versuche mit besonders hoher Netzmittelkonzentration durchgeführt werden, um herauszufinden, ob dies eine signifikante Verbesserung zur Folge hat. Bei der Herstellung von galvanogeformten Verbundwerkstoffen aus elektrisch nichtleitenden Fasern wie Glasfasern oder Aramidfasern konnte eine Verbesserung der Ergebnisse erzielt werden, wenn die Fasern vor dem Versuch im Netzmittel getränkt wurden [47].

4.1.3.3 Badbewegung - Pumpe

Die Bewegung des Elektrolyten während der elektrochemischen Nickelabscheidung ist essenziell für eine kontrollierte Abscheidung und erfüllt mehrere Ziele. Ganz allgemein sorgt die Umwälzung dafür, dass alle Elektrolytparameter (Temperatur, pH-Wert, Konzentration, ..) überall homogen sind und die kontinuierliche Filtration des Elektrolyten effizient funktionieren kann. Bezogen auf die Elektrodenoberflächen sorgt eine starke Badbewegung unter anderem dafür, dass durch Nebenreaktionen gebildete Gasbläschen möglichst rasch wegtransportiert werden. Anhaftende Gasblasen, wie sie auch bei zu geringer Netzmittelkonzentrationen auftreten können, verhindern die lokale Abscheidung und führen zu einer rauen und ungleichmäßigen Abscheidung. Dies ist bei der galvanischen Nickelabscheidung besonders wichtig, da die maximale Stromausbeute nur ca. 98 % beträgt und immer eine geringfügige Wasserstoffbildung eintritt [26]. Weiters sorgt die Bewegung des Elektrolyten dafür, dass die Grenzschicht an der Elektrode verkleinert und die Diffusionspolarisation minimiert wird. Die Diffusionspolarisation kommt dadurch zustande, dass der Transport von Nickelionen in der Grenzschicht nahe der Elektrode durch die Diffusion begrenzt wird (siehe auch Kapitel 2.3.4). Anders als im freien Elektrolyten kann der Transport nahe der Elektrodenoberfläche nicht mehr durch die deutlich effizientere Konvektion geschehen. Die Folge ist ein erhöhter Widerstand, welcher eine stärkere Polarisation der Elektrode zur Folge hat. Dies führt in weiterer Folge zu einer Beeinflussung der Abscheidungseigenschaften und im extremen Fall zur Erreichung der Grenzstromdichte, an welcher kein Metall mehr abgeschieden werden kann.

Zur Erzeugung der notwendigen Badbewegung gibt es mehrere technische Umsetzungen, welche jeweils Vor- und Nachteile besitzen:

- Die am häufigsten angewandte Methode zur Bewegung der Elektrolytlösung ist die **mechanische Bewegung**. Hier wird der Elektrolyt entweder durch leistungsstarke Pumpen umgewälzt, oder mechanisch durch Schaufelrad- oder Propellerrührwerke umgerührt.
- Häufig wird die Flüssigkeitsumwälzung auch durch den Einsatz von **Druckluft** durchgeführt. Hier wird mithilfe eines Verdichters und geeigneten Düsen Druckluft am

Boden des Elektrolytbehälters eingeblasen. Die aufsteigenden Luftblasen sorgen für die gewünschte Umwälzung. Wichtig ist hier die Wahl geeigneter Netzmittel, da es sonst zu einer starken Aufschäumung kommen kann.

- In speziellen Anwendungsfällen wird die Badbewegung auch mithilfe von **Ultraschall** durchgeführt. Diese Variante ist technisch aufwendiger und komplexer, erlaubt aber eine gezielte Bewegung an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt.

Im Falle der Abscheidung von Nickel auf Carbonfasern gewinnt die Badbewegung noch an höherer Bedeutung, da die Strömung durch einen Carbonfaser-Roving langsamer und komplexer ist. Da die Carbonfaser-Rovings aus bis zu 50.000 einzelnen, nahe beieinanderliegenden Fasern bestehen, ist eine äußerst große Grenzfläche vorhanden, wobei zwischen den Fasern ein geringes Elektrolytvolumen vorhanden ist. Dies erhöht die Anforderungen an die Umwälzung enorm, um ein Verarmen des Elektrolyten an Metallionen zu verhindern und Gasblasen aus den Rovings zu transportieren. Aus diesem Grund wird für die Beschichtung der Kohlefaser-Gewebe die formgebenden Probenhalter so konzipiert, dass Elektrolyt mit erhöhtem Druck durch das Gewebe gepresst werden kann. Zur Förderung des Elektrolyten werden Druckluftmembranpumpen eingesetzt, da diese einen im Vergleich zu Kreiselpumpen hohen Förderdruck bei geringem Fördervolumen erlaubt. Der Förderdruck lässt sich zudem weitgehend unabhängig vom Fördervolumen über den Druckluft Druckminderer einstellen. Die eingesetzten Druckluftmembranpumpen von Jessberger (JP-810.8) erlauben die Wahl des Förderdrucks zwischen 2-7 bar.

Neben der kontinuierlichen Durchströmung der Faserprobe mit Elektrolyten, werden auch Versuche mit diskontinuierlicher Durchströmung durchgeführt. Dabei wurde die Pumpe über die elektronische Steuerung in regelmäßigen Abständen an- und ausgeschaltet. Die Hypothese zu diesen Versuchen lautete, dass sich bei einer kontinuierlichen, gleichförmigen Durchströmung bevorzugte Kanäle ausbilden können, die zu einer ungleichmäßigen Abscheidung führen können. Die diskontinuierliche Durchströmung soll die Ausbildung bevorzugter Kanäle verhindern und zu einer gleichmäßigeren Abscheidung führen.

4.1.3.4 Badbewegung - Ultraschall

Als zweite Methode zur Bewegung des Elektrolyten während der Abscheidung auf Kohlefasern wurde eine Ultraschallsonotrode eingesetzt. Die elektrochemische Abscheidung im Ultraschallfeld kann einen starken Einfluss auf die abgeschiedene Schicht haben. Das Ultraschallfeld im Elektrolyten kann zwar formal beschrieben werden, es ist allerdings häufig schwer bis teilweise unmöglich die Effekte in definierten Versuchsaufbauten genau zu erfassen oder vorherzusagen. Aus diesem Grund sind praktische Versuche im Zusammenhang mit der Abscheidung auf Kohlefasern unerlässlich, da es kaum Publikationen zur elektrochemischen Abscheidung von Nickel auf Carbonfasern unter Ultraschalleinwirkung gibt [25].

Das Ultraschallfeld ausgehend von einer schwingenden, kreisförmigen Stirnfläche kann anhand folgender Formel 3 beschrieben werden. Dabei ist A die Amplitude der schwingenden

Stirnfläche, ω die Kreisfrequenz, ρ die Dichte und v die Schallgeschwindigkeit im Elektrolyten. Bei hohen Frequenzen ist die Abstrahlung des Ultraschallfeldes stark gebündelt. Der halbe Öffnungswinkel φ lässt sich durch Formel 4 berechnen, wobei die Wellenlänge λ und der Radius r der abstrahlenden Stirnfläche die bestimmenden Größen sind [25].

$$J = \frac{1}{2} * A^2 * \omega^2 * \rho * v \quad (3)$$

$$\sin \varphi = \frac{\lambda}{r} * 0,61 \quad (4)$$

Für die Durchführung der Versuche wurde ein Ultraschallgerät von Hielscher verwendet, welches eine Arbeitsfrequenz von 24 kHz aufweist. (UPS400). Die zylindrische Sonotrode aus Titan mit einem Durchmesser von 22 mm erlaubt bei maximaler Leistung eine Schallintensität von 85 W/cm³. Das Gerät erlaubt die Einstellung der Amplitude in Prozent von der maximalen Leistung. Des Weiteren ist ein gepulster Betrieb möglich, wobei die Einschaltdauer in Prozent vom Gesamtzyklus eingestellt werden kann, welcher etwa 1 Sekunde entspricht. Obwohl die Bündelung bei 24 kHz eher gering ausfällt, wurde bei der Platzierung der Sonotrode darauf geachtet, dass die Stirnfläche möglichst zentral über den Probenkörpern angebracht wurde.

4.1.3.5 Pulsstrom

Die kathodische Metallabscheidung wird üblicherweise mit Gleichstrom durchgeführt. Durch die Verwendung von Pulsstrom lässt sich die Abscheidung und auch die Eigenschaften der metallischen Schichten beeinflussen. Bei der Verwendung von Pulsstrom unterscheidet man üblicherweise zwischen „pulse current“ (PC) und „pulse reverse current“ (PRC), wobei PC nur kathodische Pulse beinhaltet, während PRC auch anodische Pulse in die Gegenrichtung nutzt. Für die genaue Wahl der Pulsformen gibt es für PC und PRC zahlreiche Möglichkeiten (siehe Kapitel 2.3.5)

Durch die Verwendung von Pulsstrom können die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten beeinflusst werden. Neben den mechanischen Eigenschaften und dem Glanz können durch die Wahl geeigneter Pulse auch die Streufähigkeit verbessert und der Bereich der anwendbaren Stromdichte erweitert werden [31].

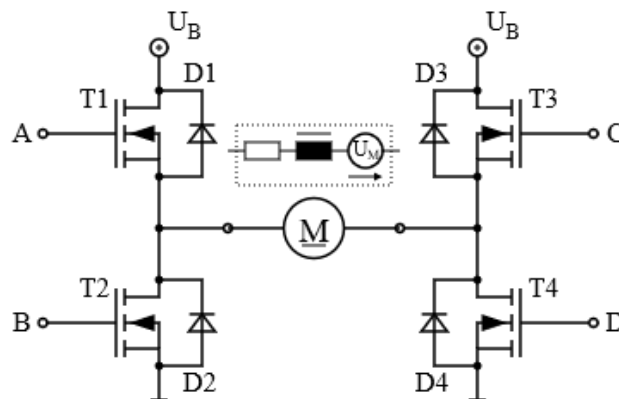


Abbildung 31: Schematische Darstellung eines Vierquadrantenstellers wie sie auch für die Steuerung von Gleichstrommotoren verwendet werden

Zur Realisierung des Pulsstroms wird ein Vierquadrantensteller eingesetzt, wie er auch zur Steuerung von Gleichstrommotoren verwendet wird (Abbildung 31). Durch die Ansteuerung von vier Transistoren T1 bis T4 kann der Strom in beide Richtungen durch den Verbraucher geschickt werden. Die Frequenz kann dabei variabel eingestellt werden. Der Verbraucher M ist im Fall der Galvanotechnik die galvanische Zelle, bestehend aus den Elektroden und dem Elektrolyten.

Zur Untersuchung werden drei verschiedene Pulsformen herangezogen, welche in Abbildung 32 zu sehen sind. Durch Variation verschiedener Pulsformen und Frequenzen soll vor allem die Streufähigkeit der elektrochemischen Abscheidung erhöht werden.

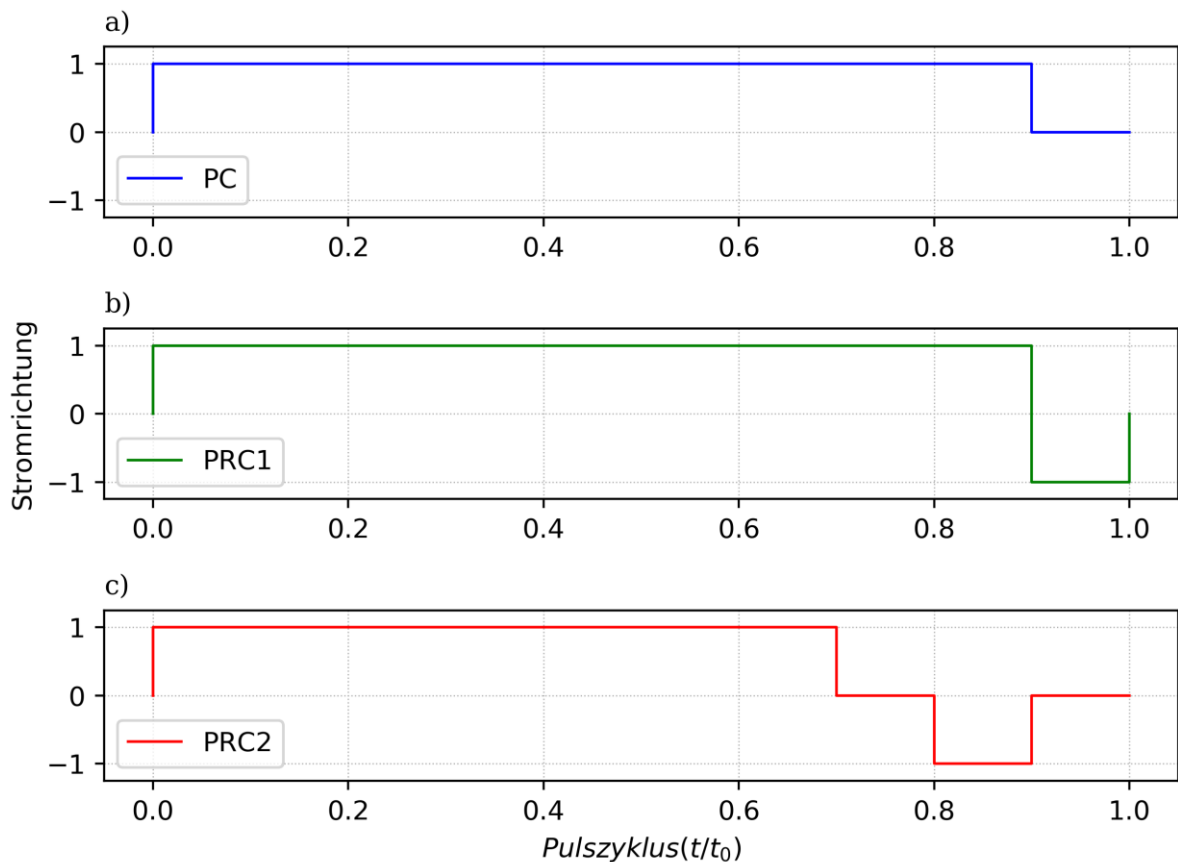


Abbildung 32: Grafische Darstellung der verwendeten Pulsformen a) Gleichstrompuls b) Umkehrstrompuls c) Umkehrstrompuls mit kurzer Sperrzeit

4.1.4 Probenhalter

4.1.4.1 Funktion und Design

Die hergestellten Faservorformlinge aus dem TFP-Verfahren (siehe Kapitel 4.1.5) werden für die elektrochemische Abscheidung in Probenhaltern fixiert. Die Probenhalter müssen mehrere Aufgaben erfüllen:

- Fixierung der Faservorformlinge in die gewünschte Form
- Platzierung der Anoden für eine gleichmäßige Nickelabscheidung

- Ermöglichung eines kontinuierlichen Elektrolytaustausch und ausreichende Bewegung durch Durchströmung der Kohlefasern
- Elektrische Kontaktierung der Faservorformlinge (Kathode) und der Gegenelektroden (Anode)
- Praktische Handhabung in der Integration und stabile Befestigung in der Galvanikanlage

Der entworfene Probenhalter für Streifenproben besteht aus vier Hauptbestandteilen: Das Formgitter, der Fixierungsrahmen, die Anodenbox und der Schlauchanschluss. Zusammen bilden die Teile eine Box mit einem zweiteiligen Deckel, in welchem die Vorformlinge eingespannt werden, mit einem entsprechenden Schlauchanschluss für die Elektrolytförderung. Die Teile werden mit Kunststoffschrauben aus Polyamid miteinander verbunden. Explosionsdarstellungen der CAD-Zeichnung des gesamten Aufbaus sind in Abbildung 33 zu sehen.

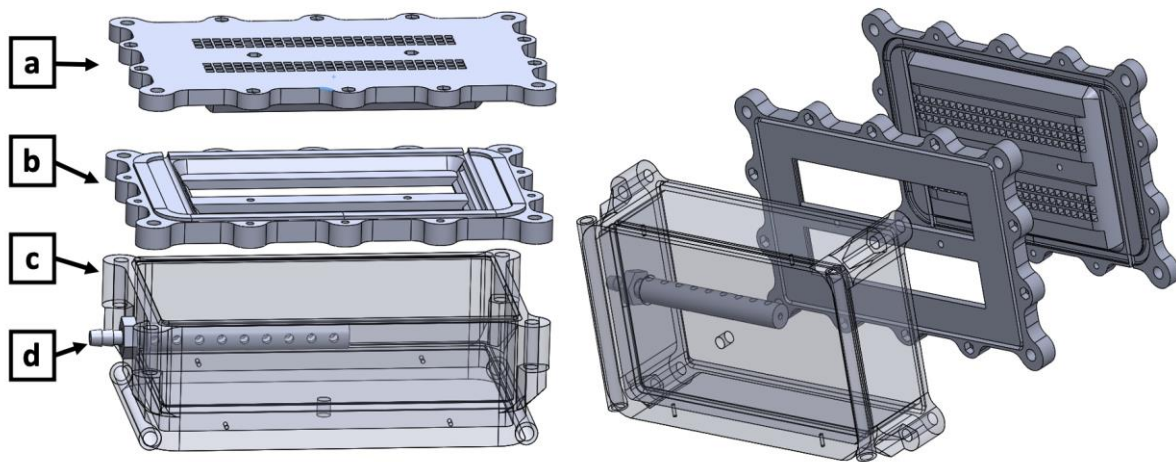


Abbildung 33: CAD-Modell der vier Hauptkomponenten des Probenhalters: Formgitter (a), Fixierungsrahmen (b), Anodenbox (c) und Schlauchanschluss (d)

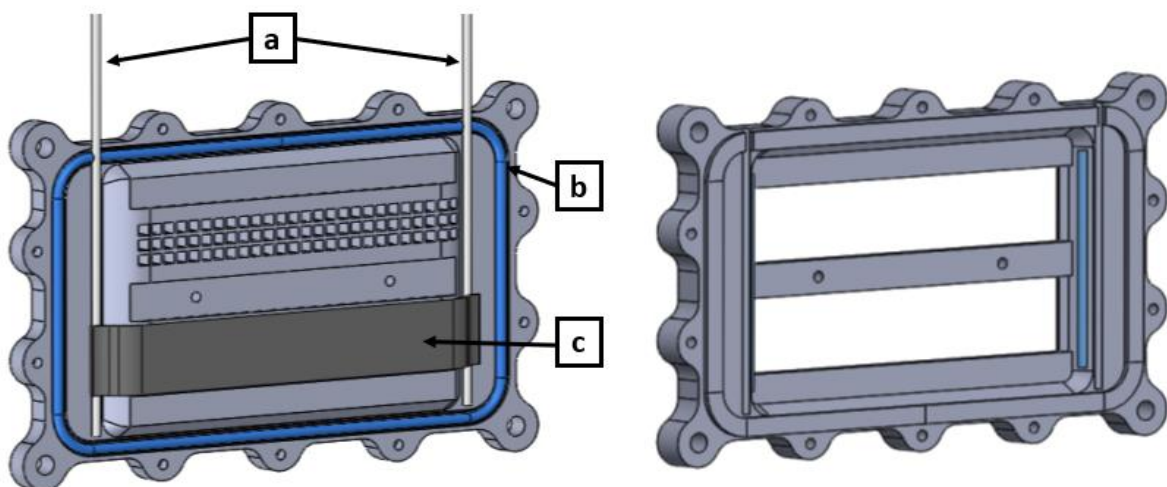


Abbildung 34: CAD-Modelle des Fixierungsrahmens (rechts) des Formgitters (links) mit eingelegten Titanstäben (a), Dichtungen (b) und Kohlefaserprobe (c)

Das Formgitter und der Fixierungsrahmen bilden eine Einheit und dienen der Formgebung und Kontaktierung der Stickereien. Diese werden auf dem Formgitter platziert, welches an den aufliegenden Flächen eine löchrige Gitterstruktur besitzt, um die Durchströmung mit Elektrolyten zu gewährleisten. Die elektrische Kontaktierung der Carbonfasern findet beidseitig an den überstehenden Enden der Proben durch einen 3 mm Titanstab statt, welcher durch den Fixierungsrahmen auf die Fasern gepresst wird. Durch den Fixierungsrahmen wird das Gewebe leicht gespannt und das Verschieben verhindert. Eine Dichtung zwischen den beiden Komponenten sorgt dafür, dass der Elektrolyt bevorzugt durch die Fasern und nicht durch den Spalt zwischen Gitter und Rahmen fließt. In Abbildung 34 sind Zeichnungen vom Formgitter mit Dichtschnur, Titanstab und eingelegter Kohlefaserprobe (rechts), sowie der Fixierungsrahmen zu sehen (links).

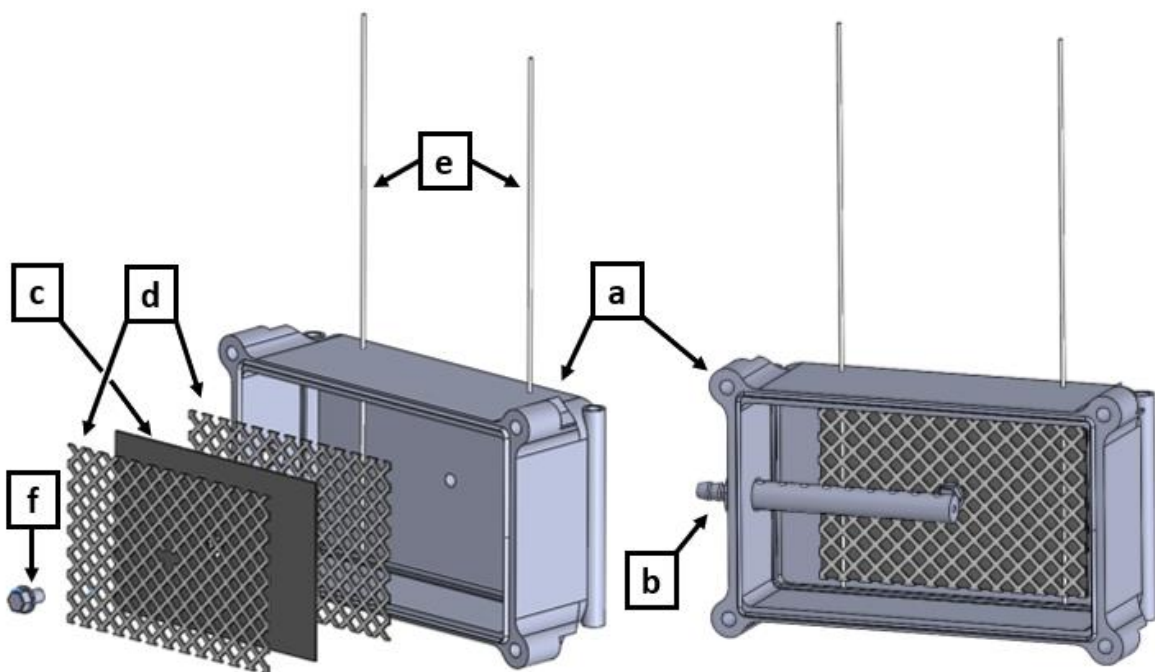


Abbildung 35: CAD-Modell der Anodenbox (a) mit Schlauchanschluss (b), Nickelanode (c), Titangitter (d), Titanstäbe (e) und Schraube (f)

Durch die Verwendung der Anodenbox kann einerseits eine Gegenelektrode (Innenanode) platziert und andererseits die Möglichkeit geschaffen werden, Elektrolyt durch die Kohlefaser-Gewebe zu pumpen. Die Anode, ein hochreines Nickelblech (b), wird mit jeweils einem Titangitter an Vorder- und Rückseite an den Boden der Anodenbox geschraubt. Die Titangitter erlauben eine bessere Kontaktierung des Anodenblechs, welches im Laufe des Betriebs brüchig wird. Durch das Einklemmen von 1,5 mm Titandrähten kann die Anode kontaktiert werden. Durch den einschraubbaren Schlauchanschluss kann Elektrolyt in die Box gefördert werden, welcher durch die Kohlefasern und das Formgitter entweicht. Um zu verhindern, dass der Elektrolyt sich ungleichmäßig in der Box verteilt und die Vorformlinge ungleichförmig durchströmt, ist im Schlauchanschluss ein Verteiler integriert. Eine Zeichnung der Anodenbox mit Schlauchanschluss und Innenanode ist in Abbildung 35 zu sehen.

4.1.4.2 Material und Herstellung

Das genaue Design und die Herstellung haben sehr großen Einfluss auf den Ablauf des Prozesses. Da das richtige Design im Laufe des Projekts erarbeitet und viel iteriert werden musste, eignet sich der 3D-Druck besonders gut für die Fertigung. Mit einem Prusa MK3S (Filament Extrusion) können Kunststoffteile flexibel, schnell, kostengünstig, in unterschiedlichen Materialien und nahezu ohne Einschränkungen hergestellt werden. Die Materialwahl fiel dabei auf PETG, in Tabelle 9 werden die Vor- und Nachteile der gängigsten 3D-Druck Kunststoffe aufgelistet.

Die wichtigsten Anforderungen an das verwendete Material waren:

- Gute Verarbeitbarkeit mit herkömmlichen 3D-Druckern
- Formstabilität bei den Temperaturen im galvanischen Bad (ca. 60 °C)
- Ausreichende Steifigkeit
- Keine Verunreinigung durch Migration von Stoffen in den galvanischen Elektrolyten.

Tabelle 9: Vergleich von 3D-Druck Materialien

Material	Vorteil	Nachteile
PLA	gute Druckbarkeit preiswert	Erweichung ab ca. 60 °C
PETG	gute Druckbarkeit preiswert Erweichung > 80 °C	
ABS	preiswert Erweichung > 80 °C	schlechtere Druckqualität
Nylon	preiswert gute Druckbarkeit	zu flexibel empfindlich gegen Feuchtigkeit
PEEK	hochfest temperaturresistent	preisintensiv spezielle Drucker benötigt

Die Migration von Inhaltsstoffen durch die Verwendung von unterschiedlichen 3D-Druck Materialien wurde von der „Danish Environmental Protection Agency“ untersucht [54]. Dies ist für die Anwendung in wässrigen Elektrolyten ebenfalls wichtig, da eine hohe Migration v.a. von Fremdmetallionen den Elektrolyten verunreinigen und die Abscheidung beeinträchtigen könnten. In einer ausführlichen Studie wird jedoch gezeigt, dass die Migration von störenden Fremdmetallen (z.B. Pb, Co, Cu, Mn, Cd, Zn, Al, Sn, Cr, ..) aus unterschiedlich gefärbtem PLA und ABS jeweils unter der Auflösungsgrenze des Messinstruments lag. Diese befand sich je nach Metall unterschiedlich zwischen 1 (Cd) und 50 (Mn) mg/kg Lösungsmittel (Wasser). Es ist davon auszugehen, dass die Auswirkungen auf die galvanische Abscheidung zu vernachlässigen sind, trotzdem werden nach Möglichkeit nur ungefärbte Kunststoffe verwendet.

4.1.4.3 Prozessvariationen

Die Entwicklung des Probenhalters für die Nickelabscheidung auf den Faservorformlingen war ein kontinuierlicher und iterativer Prozess. Ziel war es, sowohl den Abscheidungsprozess selbst zu optimieren, als auch die allgemeine Handhabbarkeit und den Workflow effizienter zu gestalten. Die genaue Ausführung des Probenhalters hat einen großen Einfluss auf das Ergebnis, aber die Effekte sind nur sehr schwer auf einzelne konkrete Veränderungen zurückführbar. Da die Entwicklung aber einen großen Teil der Arbeitszeit in Anspruch genommen hat, werden die wichtigsten Evolutionsschritte in diesem Kapitel dargestellt. Die wichtigsten Veränderungen wurden dabei an folgenden Teilen des Probenhalters durchgeführt:

- Elektrische Kontaktierung der Probenkörper
- Fixierung und elektrische Kontaktierung der Anodenbleche
- Dichtungen zwischen Formgitter und Rahmen

4.1.4.4 Kontaktierung der Probenkörper – Modifizierung am Probenhalter

Die elektrische Kontaktierung der Faservorformlinge ist einer der wichtigsten Aufgaben des Probenhalters, da ohne eine funktionierende Kontaktierung keine galvanische Abscheidung durchgeführt werden kann. Dies wurde im Allgemeinen so durchgeführt, dass Titandrähte normal zur Faserrichtung auf die Vorformlinge gepresst wurden. Titan als Werkstoff wird in der Galvanik häufig angewendet, unter anderem zum Bau von Anodenkörben für Schüttnoden. Dies liegt daran, dass sich das Metall im Nickelelektrolyten sehr inert verhält und somit keine Verunreinigungen verursachen kann. Des Weiteren haften galvanische Schichten auf der Titanoberfläche aufgrund der Oxidschicht nur sehr schlecht und sind leicht zu entfernen. Das ist bei der Kontaktierung der Fasern relevant, da auch auf der Kontaktfläche von Kohlefaser und Nickeldraht eine unerwünschte Nickelabscheidung erfolgt. Ein entsprechendes Design ist notwendig, um eine gute und gleichmäßige Kontaktierung zu gewährleisten, ohne jedoch eine starke Nickelabscheidung an den Kontaktstellen auf dem Titandraht zu riskieren.

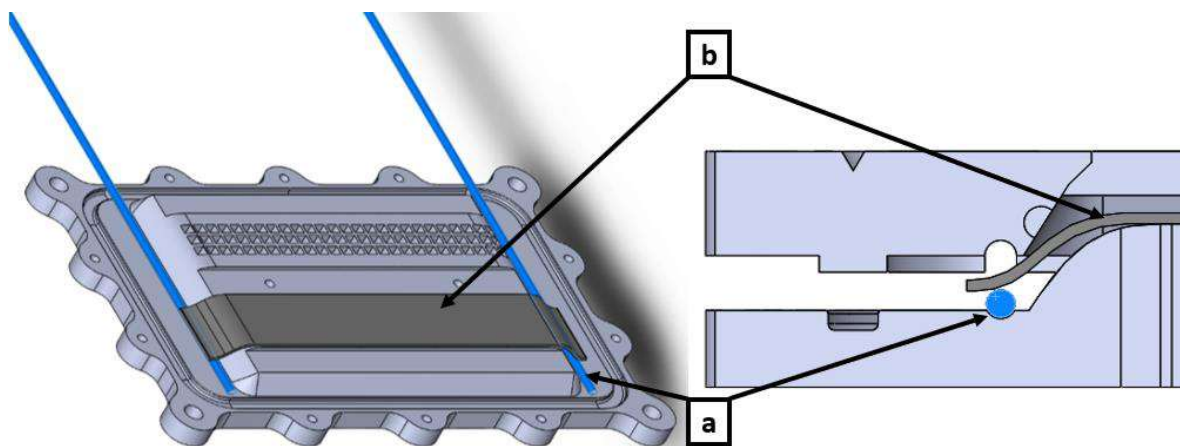


Abbildung 36: CAD-Zeichnung der Kontaktierung der Probe (b) mit Titanstäben (a) und direkter Führung aus dem Probenhalter, allgemeine Ansicht (links) und im Querschnitt (rechts)

Die erste Variante zur Kontaktierung besteht darin, lange Titandrähte auf die Fasern aufzupressen und diese direkt aus dem Probenhalter und dem Galvanikbad zu führen (Abbildung 36). Die Titandrähte werden außerhalb des Probenhalters mit Schrumpfschläuchen isoliert, um eine Abscheidung zu verhindern. Die Kontaktierung erfolgt direkt über Krokodilklemmen über dem Galvanikbad. Der Vorteil dieses Designs liegt hauptsächlich in seiner einfachen Konstruktion, allerdings gibt es auch einige Nachteile in der Anwendung. Zunächst ist der Zusammenbau aufwendig, da eine präzise Positionierung der Drähte erforderlich ist. Außerdem ist die Konstruktion im fertigen Zustand recht sperrig und verursacht häufig Probleme beim Einbau ins Galvanikbad. Die elektrische Isolierung ist zudem mangelhaft, insbesondere an den Stellen, an denen der Draht aus dem Probenhalter herausgeführt wird. Beim wiederholten Zusammenbau wird die Isolierung und der Probenhalter beschädigt und an dieser Stelle kommt es häufig zur dendritenartigen Abscheidung von Nickel.

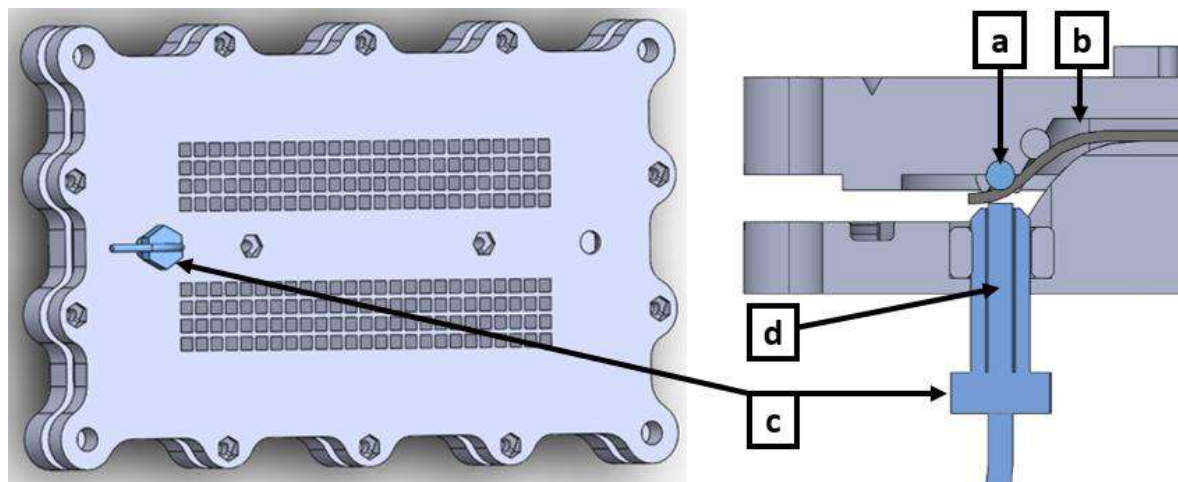


Abbildung 37: CAD-Zeichnung der Kontaktierung mittels Einschraubung, allgemeine Ansicht (links) und im Querschnitt (rechts) – Titanstab (a), Probe (b), Kunststoffschraube (c) mit leitendem Kern (d)



Abbildung 38: Kontaktierschrauben erster Iteration mit eingeklebtem Draht (links) bzw. zweiter Iteration mit M3 Edelstahlschraube (rechts) als Kern

Zur Bewältigung der Probleme wurde das Design insofern abgeändert, als der Titandraht nicht mehr direkt aus dem Probenhalter herausgeführt wird. Der Titandraht wird abgekürzt und durch einen Klemmmechanismus direkt in den Rahmen des Probenhalters integriert. Die Kontaktierung erfolgt nun über eine Öffnung im Formgitter, in welcher eine Kunststoffmutter eingefasst ist. Durch diese Mutter kann man eine Schraube einführen, welche direkt auf den Titandraht drückt (Abbildung 37). Für diese Kontaktierung werden eigene Kunststoffschrauben

mit einem leitenden Kern angefertigt, welcher den Kontakt zum Titandraht herstellt. Die Schrauben sind direkt mit einem isolierten Kabel verbunden, welches über Bananenstecker zum Anschluss an ein Labornetzteil genutzt werden kann. In Abbildung 38 sind zwei verschiedene Versionen der Kontaktierschrauben zu sehen. In erster Iteration wird ein Stück Kupferdraht mit einem Kabel verlötet, dieses durch eine durchbohrte Schraube geführt und mithilfe von Heißkleber und Schrumpfschläuchen fixiert und isoliert. Diese Iteration ist jedoch sehr sperrig und der Heißkleber löste sich mit der Zeit von der Schraube ab. In zweiter Iteration (Abbildung 38 rechts) wird eine kleine M3 Edelstahlschraube in die Kunststoffschraube eingedreht, wobei ein Kabelschuh für die elektrische Kontaktierung mit dem Kabel sorgt. Die Schraube wird durch ein 3D-gedrucktes Gehäuse geführt und mit Epoxidharz vergossen.

4.1.4.5 Kontaktierung der Probenkörper – Modifizierung der Kontaktfläche

Die Titanstäbe zur elektrischen Kontaktierung werden durch die Klemmung des Probenhalters auf die Fasern gepresst. Formgitter und Rahmen des Probenhalters werden mithilfe von Kunststoffschrauben zusammengepresst. Daher führt das Aufbringen eines höheren Drehmoments beim Zusammenbau zu einem höheren Druck der Faserproben auf die Titanstäbe. Außerdem sind geringfügige Abweichungen der Position der Faservorformlinge möglich, da diese von Hand positioniert werden.

Um diese Effekte zu untersuchen, wird der vorliegende Faserprobenhalter mehrmals mit einer 50k 560 g/m² Faserprobe zusammengebaut, wobei jedes Mal die Position der Faserprobe und der Anpressdruck leicht verändert wird. Der Widerstand wird über die Baugruppe bestimmt, indem man die Spannung bei Stromsollwerten misst. Die Ergebnisse zeigen, dass der Widerstand stark von dem Anpressdruck abhängig ist und je nach Position und Einbausituation schwankt.

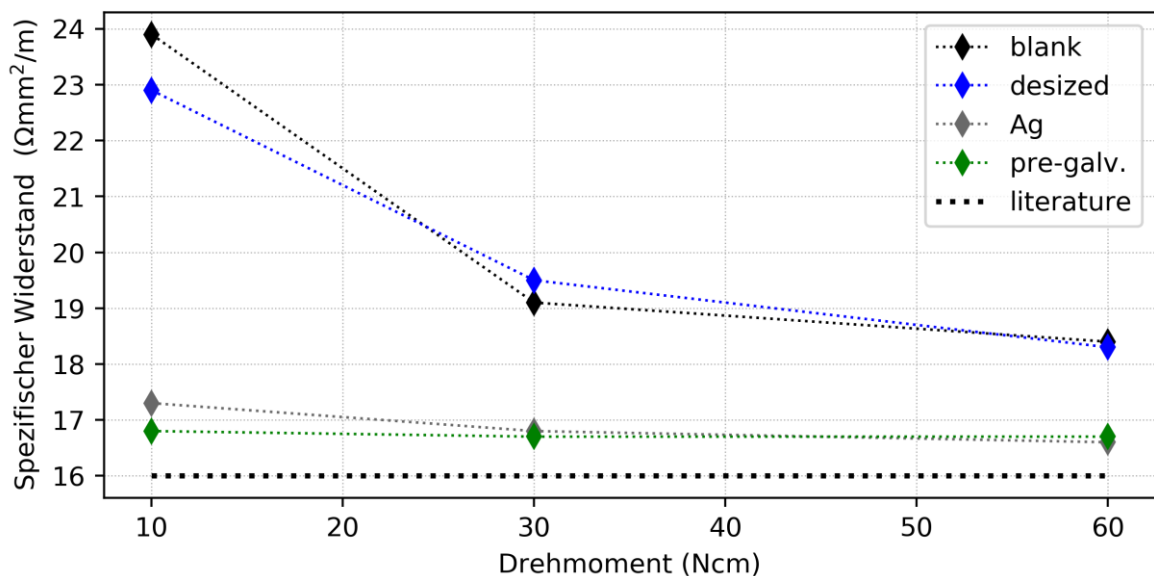


Abbildung 39: Spezifischer Widerstand bei unterschiedlichen Anpresskräften von unbehandelten (blank), entschlichteten (desized), Silberleitlack (Ag) und vorgalvanisierten (pre-galv.) Proben

Zur Lösung dieses Problems werden Experimente durchgeführt, an welchen die Kontaktstellen zwischen dem Titandraht und den Fasern modifiziert werden. Dafür werden unterschiedliche Varianten ausgetestet:

- Auftragen von Kupferleitlack an der Kontaktfläche
- Auftragen von Silberleitlack an der Kontaktfläche
- Kurze Nickelabscheidung an der Kontaktfläche („Vorgalvanisierung“)

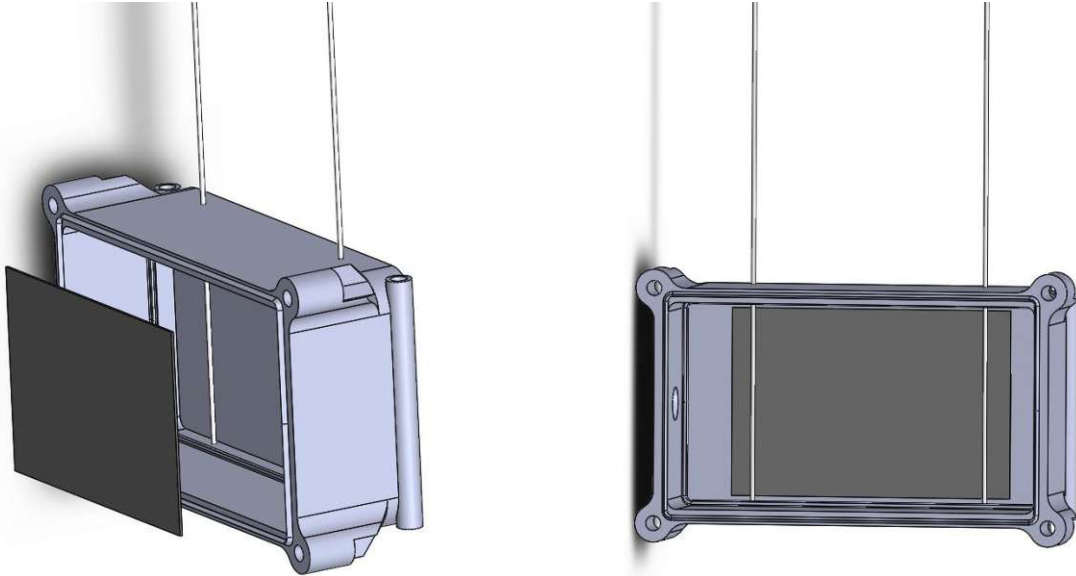


Abbildung 40: CAD-Zeichnung der 1. Iteration zur Platzierung und Kontaktierung der Innenanode

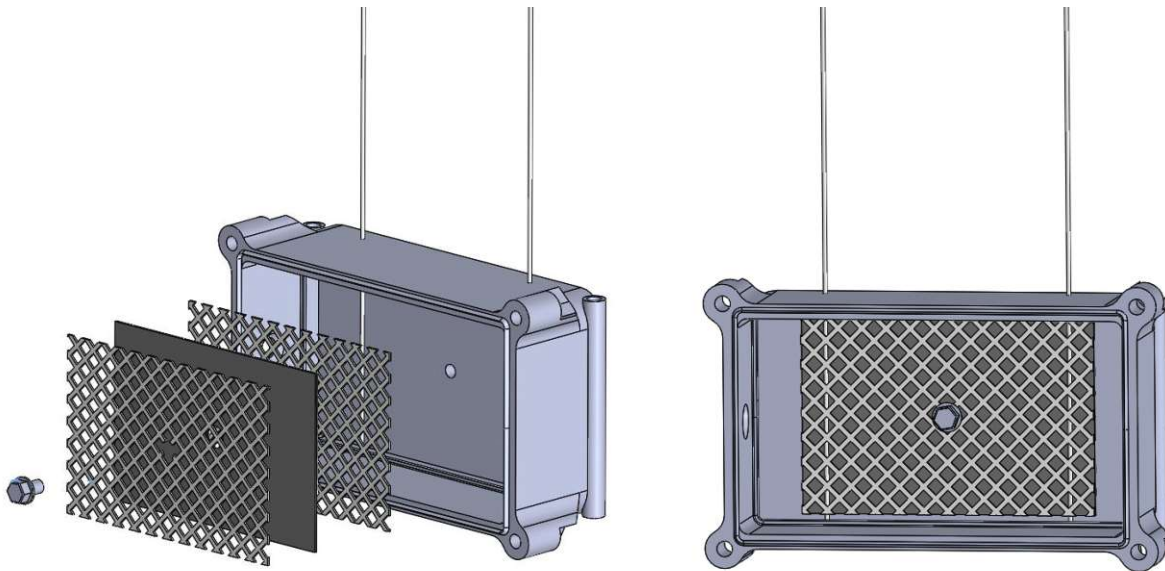


Abbildung 41: CAD-Zeichnung der 2. Iteration zur Platzierung und Kontaktierung der Innenanode mit Verschraubung und Titangitter

Der spezifische Widerstand der Proben wird jeweils bei verschiedenen Anpresskräften gemessen, die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 39 zu sehen. Bei unbehandelten bzw. nur entschlichteten Fasern ist der elektrische Widerstand stark von der Kraft abhängig. Sowohl mit Silberleitlack als auch mit der Vorgalvanisierung kann der gemessene Widerstand an der Kontaktfläche verringert werden. Die gemessenen Werte kommen dabei auch nahe an

die Werte aus der Literatur von etwa $16 \Omega\text{mm}^2/\text{m}$ [55]. Da man durch die Verwendung von Silberleitlack die Verschmutzung des Galvanikbads auf längere Sicht riskiert, wird schließlich die Vorgalvanisierung bevorzugt. Die Methode der Vorgalvanisierung wird in weiterer Folge bei der Herstellung von Proben an den Faservorformlingen angewandt, um die Vorteile der besseren Kontaktierung auf den allgemeinen Abscheidungsprozess überprüfen zu können (siehe Kapitel 4.4).

4.1.4.6 Fixierung Anodenbleche

Die Platzierung und Kontaktierung von Anodenblechen auf der Innenseite der Anodenbox war unerlässlich, um eine gleichmäßige Abscheidung auf den Kohlefasern zu ermöglichen. Falls nur ein Anodenkorb im Galvanikbad als Gegenelektrode verwendet würde, käme es zu einer bevorzugten Abscheidung der Unterseite der Faservorformlinge, die auf dem Formgitter aufliegt. Durch die Platzierung eines Anodenblechs innerhalb des Probenhalters, kann auch auf der Oberseite der Faservorformlinge (Innenseite des Probenhalters) eine gleichmäßige Abscheidung stattfinden. In der ersten Version des Probenhalters wurde ein Nickelblech durch zwei an der Rückseite des Anodenblechs fixierte Titandrähte eingespannt (Abbildung 40). Diese sehr einfache Konstruktion hatte mehrere Nachteile. Der Kontakt zwischen Blech und Draht war stark davon abhängig, wie die Drähte positioniert waren. Dies führte während des Zusammenbaus manchmal dazu, dass der elektrische Kontakt zu der inneren Anode unterbrochen wurde. Ein weiteres Problem hängt damit zusammen, dass die Auflösung des Blechs ungleichmäßig abläuft. Das hat zur Folge, dass die Anode brüchig wird und zerfällt. Das führt einerseits zu einer ineffizienten Nutzung des Anodenmaterials und andererseits auch zur Verschmutzung oder Beschädigung der Probe.

Zur Bewältigung dieser Probleme werden einige Änderungen am Design vorgenommen (Abbildung 41). Zunächst wird das Nickelblech im Zentrum mit einer Bohrung versehen, über welche es mithilfe einer Kunststoffschraube an der Rückwand der Anodenbox befestigt werden kann. Dadurch ist das Blech deutlich stabiler befestigt und die elektrische Kontaktierung weniger anfällig auf Störungen. Des Weiteren wird auf beiden Seiten des Anodenblechs ein Gitter aus Titan platziert. Dies stabilisiert das Nickelblech und es kann materialeffizienter gearbeitet werden. Zuletzt wird noch ein dünnes Nylongewebe über dem Titanblech platziert, um von der Anode ausgehende Verunreinigungen davor zurückzuhalten, die Proben zu verschmutzen.

4.1.4.7 Dichtungen

Durch die mehrteilige Konstruktion des Probenhalters, welche notwendig ist, um alle Funktionen zu erfüllen, befinden sich zwischen den einzelnen Komponenten Spalten, durch welche Elektrolyt entweichen kann. In der ersten Iteration (Abbildung 42a) sind diese Spalten nicht abgedichtet, was zu mehreren Problemen führt. Zunächst kann der Großteil des Elektrolyten, welcher durch die Faserproben durchgepumpt werden soll, durch diese Spalten entweichen. Des Weiteren kann ein dendritenartiges Wachstum von Nickel aus den Spalten

beobachtet werden. Dies rührt daher, dass am Rande der Faservorformlinge einzelne Kohlefasern abstanden, wodurch sich starke Spannungsspitzen und eine ungleiche Stromdichteverteilung ergeben. Noch dazu war die Strömungsgeschwindigkeit in den Spalten mutmaßlich hoch, sodass die starke Elektrolytbewegung die Abscheidung lokal weiter begünstigt. Dies hat die unerwünschte Bildung der Dendriten zur Folge. In weiterer Folge werden in mehreren Iterationsschritten Dichtungen erarbeitet, um die genannten Effekte zu unterbinden.

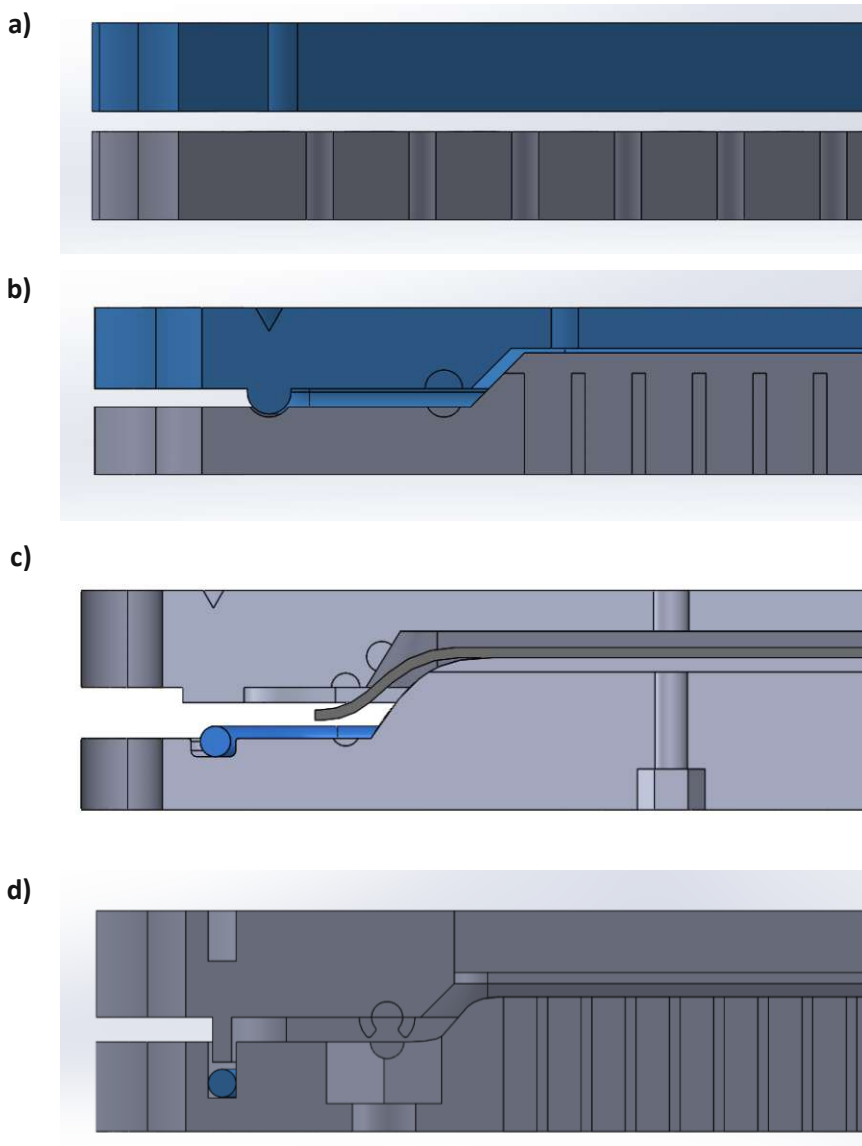


Abbildung 42: CAD-Zeichnung im Querschnitt, zu sehen sind die Iterationen der Dichtung zwischen Formgitter und Fixierungsrahmen a) ohne Dichtung b) mit Dichtung im 3D-Druck integriert c) mit Dichtschnur d) mit Dichtschnur und tieferer Nut und passendem Steg

Im ersten Iterationsschritt (Abbildung 42b) wird die Dichtung direkt in die 3D gedruckten Komponenten integriert. Es werden im Querschnitt halbkreisförmige und dreieckige Dichtungen ausprobiert, wobei auf der einen Komponente eine Nut und auf der anderen Komponente die dazu passende Dichtung aufgedruckt ist. Der große Vorteil besteht darin, dass die Handhabung sehr einfach ist und der Arbeitsfluss beim Zusammenbau des Probenhalters

unverändert bleibt. Der Nachteil dieser Variante ist, dass die Komponenten sehr gut abschließen müssen, um eine sinnvolle Dichtungswirkung zu erzielen. Da die Faservorformlinge sich in ihrer Größe und Flächendichte stark unterscheiden, kann eine ausreichende Dichtwirkung nicht immer sichergestellt werden.

Im dritten Iterationsschritt (Abbildung 42c) wird eine Dichtung mittels Dichtschnur eingesetzt. Bei der Dimensionierung der Nuten werden O-Ring Normen für die Fluidtechnik (DIN 3770) herangezogen. Diese Dichtungsvariante führt dazu, dass die Dichtungswirkung verbessert wird. Weiterhin führte es auch dazu, dass die Dichtigkeit weniger abhängig von der Geometrie und Flächendichte der Faservorformlinge ist. Der Nachteil dieser Dichtung liegt darin, dass der Aufwand beim Zusammenbau des Probenhalters deutlich höher ist. Dies liegt insbesondere daran, dass die Dichtschnur ohne dem Anpressdruck der gegenüberliegenden Komponenten nur sehr schlecht in der vorgesehenen Nut festhält. Dieses Problem wird durch den vierten Iterationsschritt noch einmal beseitigt (Abbildung 42d). Die Nut wird in dieser Variante schmaler und tiefer gewählt, sodass die Dichtschnur komplett darin eingesetzt werden kann. Am Gegenstück wird ein Steg angebracht, welcher genau in die gegenüberliegende Nut passt. Dadurch hält die Dichtschnur besser in ihrer Position, was wiederum den Aufwand beim Zusammenbau des Probenhalters erheblich verringert. Außerdem steigert der gegenüberliegende Steg noch einmal die Flexibilität bei dem Einsatz unterschiedlicher Faserproben, da ein Spielraum von 1-2 mm gegeben ist, in welchem die Dichtung sehr gut funktioniert.

Tabelle 10: Auflistung der Probenhalter Varianten

Variante	Faservorformling	Beschreibung
"sheet"	v1-v6	für flächige Faservorformlinge
"specimen"	v7-v9	für Prozessoptimierung und Prüfkörper
"bracket_angled"	v10-v11	für Brackets im originalen Design
"bracket_grid"	v12-v13	für Brackets im adaptierten Design
"TC_sheet"	v20-v21	für TC-sheets
„plating_finish“	-	für Abscheidung während der Nachbearbeitung

4.1.5 Varianten nach Herstellungsprozess

Für unterschiedliche Probenvarianten und Faservorformlinge (Kapitel 4.2), müssen die Probenhalter individuell angepasst werden. In Tabelle 10 sind die unterschiedlichen Varianten des Probenhalters aufgelistet und welche Versionen der Faservorformlinge dafür verwendet werden. Die Probenhalter mit der Bezeichnung „sheet_“ werden für flächige Probenformen verwendet. Streifenproben für die Prozessoptimierung und Herstellung der Prüfkörper werden mit der Variante „specimen_“ hergestellt. Für Befestigungselemente im originalen bzw. adaptierten Design werden die Varianten „bracket_angled_“ bzw. „bracket_grid_“ herangezogen. Die Probenhalter mit der Bezeichnung „TC_“ werden zur Herstellung von TC-sheets (Transpiration Cooling) verwendet. Bei der Nickelabscheidung im Zuge der Nachbearbeitung kommen zudem die Probenhalter Variante „plating_finish_“ zum Einsatz.

Aufnahmen der Probenhalter Varianten sind bei den jeweiligen Beschreibungen der Arbeitsschritte in Kapitel 4.3 zu finden.

Tabelle 11: Liste der Faservorformlinge die zur Herstellung unterschiedlicher Probenkörper verwendet werden mit Infos zur Flächendichte, Form, Stickfaden und den verwendeten Rovings

ID	Roving	Flächendichte (g/m ²)	Form (Maße in mm)	Stickfadenmaterial
v1	50k	373	Flächig UD (150x100)	Polyester
v2	50k	560	Flächig UD (150x100)	Polyester
v3	50k	1120	Flächig UD (150x100)	Polyester
v4	50k	746	Flächig 0/90 (150x100)	Polyester
v5	50k	1120	Flächig 0/90 (150x100)	Polyester
v6	50k	2240	Flächig 0/90 (150x100)	Polyester
v7.1	50k	560	UD Streifen (150x20)	Polyester
v8.1	50k	1120	UD Streifen (150x20)	Polyester
v8.2	24k	538	UD Streifen (150x20)	Polyester
v8.3	50k	1120	UD Streifen (150x20)	Zelluloseacetat
v8.4	24k	538	UD Streifen (150x20)	Zelluloseacetat
v9.1	50k	2440	UD Streifen (150x20)	Polyester
v10.1	24k	-	Bracket-bulk	Polyester
v10.2	24k	-	Bracket-bulk	Zelluloseacetat
v11.1	24k	-	Bracket-bulk 1. Iteration	Polyester
v11.2	24k	-	Bracket-bulk 1. Iteration	Zelluloseacetat
v12.1	24k	-	Bracket-grid	Polyester
v12.2	24k	-	Bracket-grid	Zelluloseacetat
v12.3	24k	-	Bracket-grid + MF	Polyester
v12.4	24k	-	Bracket-grid + MF	Zelluloseacetat
v13.1	24k	-	Bracket-grid + MF + Langloch	Polyester
v20	-	160	0/90 TC-sheet weitmaschig	Polyester
v3.1	24k	1120	Flächig UD (150x100)	Polyester
v20.2	-	160	0/90 TC-sheet engmaschig	Polyester
v21.1	-	>160	0/90 TC-sheet verstärkt	Polyester

4.2 Faservorformlinge durch TFP

Die Faservorformlinge für die unterschiedlichen Versuche werden von „Riedmann Advanced Composites“ (RAC) durch das TFP-Verfahren (siehe Kapitel 2.2) hergestellt. Die Eckdaten, Anforderungen und Maße für die jeweiligen Versuche werden gemeinsam festgelegt, der genaue Lagenaufbau und die Auswahl der Stickparameter wird von RAC bestimmt. In Tabelle 11 sind alle Faservorformlinge gelistet, welche für unterschiedliche Probenkörper herangezogen werden. Die flächigen Versionen (v1-v6) werden zu Beginn hergestellt, um grundlegende Prozessparameter zu eruiieren und erste Designs für die Probenhalter zu testen. Die streifenförmigen Faservorformlinge (v7-v9) werden zur Optimierung der Abscheidung und später zur Herstellung von Prüfkörpern herangezogen. Zur Entwicklung der Befestigungselemente im bulk- und grid Design erfolgt durch die Versionen v10-v13. Für die Herstellung von TC-sheets werden die Versionen ab v20 herangezogen, sowie eine

abgeänderte Variante eines flächigen Faservorformlings v3.1. In der Tabelle 11 sind zudem noch zusätzliche Informationen über das verwendete Stickfadenmaterial und die verwendeten Rovings enthalten, sowie auch die Abmessungen und die Flächendichte an Kohlefasern in g/m^2 angegeben.

In Abbildung 43 ist ein Faservorformling exemplarisch dargestellt. Zu sehen sind die Kohlefasern (b) mit Überstand an den Enden (c) auf dem Grundmaterial (a), mit Metallfaden zur Kontaktierung (d) und Stickfäden (e). In Kapitel 4.3 sind die jeweiligen Faservorformlinge bei der Beschreibung der Arbeitsschritte gezeigt.

Die verarbeiteten Kohlefasern werden von SGL Carbon SE bezogen. Die Fasern haben die Produktbezeichnung SIGRAFIL und sind aus Polyacrylnitril (PAN) hergestellt. Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle 12 gelistet.

Tabelle 12: Eigenschaften der verwendeten Kohlefasern „Sigrafil“ von SGL Carbon [56]

Eigenschaft	Wert	Einheit
Dichte	1,80	g/cm^3
Faserdurchmesser	7,0	μm
Zugfestigkeit	4000	MPa
E-Modul	240	GPa
Bruchdehnung	1,70	%
Spezifischer elektrischer Widerstand	16	$\mu\Omega\text{m}$

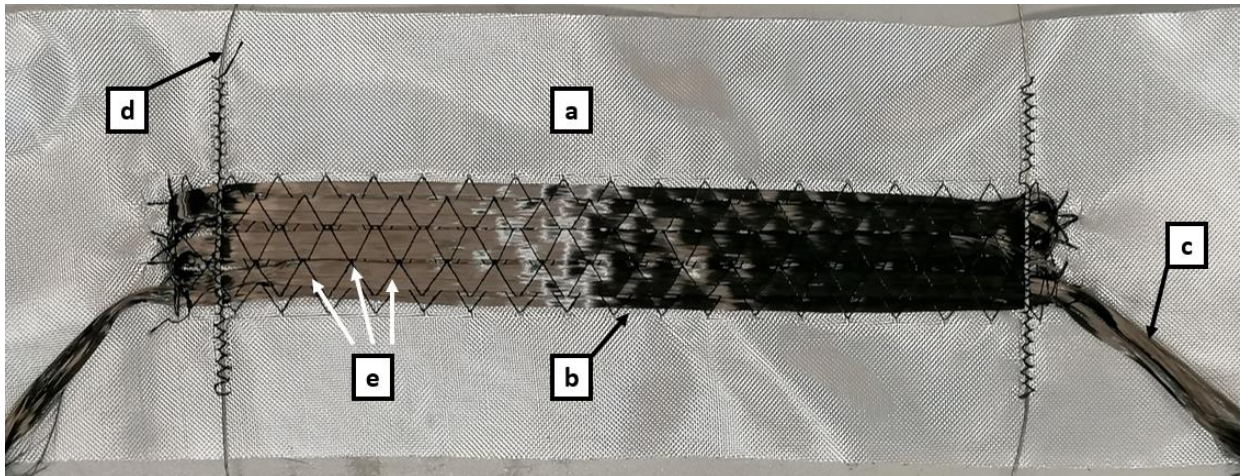


Abbildung 43: Exemplarischer Faservorformling mit Grundmaterial (a), Kohlefasern (b) mit Überstand (c), Metallfaden zur Kontaktierung (d) und den Stickfäden (e)

4.3 Arbeitsschritte zur Probenherstellung

In diesem Kapitel wird auf die Abfolge und Details der individuellen Arbeitsschritte eingegangen, ausgehend vom gelieferten, biegeschlaffen Faservorformling bis zur Nachbearbeitung des galvanisierten Bauteils. Der Workflow unterscheidet sich stellenweise, abhängig von der Art der Probe (Abbildung 44) und welches Material für die Stickfäden verwendet wird. Als Stickfadenmaterial wird einerseits Polyester verwendet, da dies zu den Standardmaterialien zu Herstellung im TFP-Verfahren gehört. Andererseits wird bei der Herstellung mit Stickfäden aus Zelluloseacetat experimentiert, welche den Vorteil der

einfachen Entfernung im Acetonbad mit sich bringen. Die „Art“ der Probe hängt davon ab, zu welcher Versuchsreihe die Probe zählt. Einerseits werden Streifenproben hergestellt, um die Abscheidung des Nickels auf den Kohlefasern durch optische Mikroskopie der metallographischen Schliffe zu analysieren. Andererseits werden Streifenproben zur Herstellung von Prüfkörpern für mechanische Tests hergestellt. Zur Entwicklung von 3D-geformten Befestigungselementen werden Brackets aus vollem Material (Bracket-bulk), sowie aus massensparender Gitterstruktur (Bracket-grid) hergestellt. Zuletzt werden noch perforierte Bleche zur Demonstration von Transpiration Cooling Sheets (TC-Sheets) hergestellt. Folgende Tabelle 13 enthält ein Schema aus welchem abgelesen werden kann, welcher Workflow abhängig von den Parametern für die Herstellung zur Anwendung kommt. Die Workflows und die Abfolge der Arbeitsschritte werden in den folgenden Unterkapiteln näher erläutert.

Tabelle 13: Überblick der Workflow Schemata abhängig von Faservorformling und Probenart

Probenart	Polyester Stickfaden	Zelluloseacetat Stickfaden
Optimierung der Nickelabscheidung	P1	Z1
Prüfkörper	-	Z2
Bracket-bulk	P3	Z3
Bracket-grid	P4	-
TC-sheet	P5	-

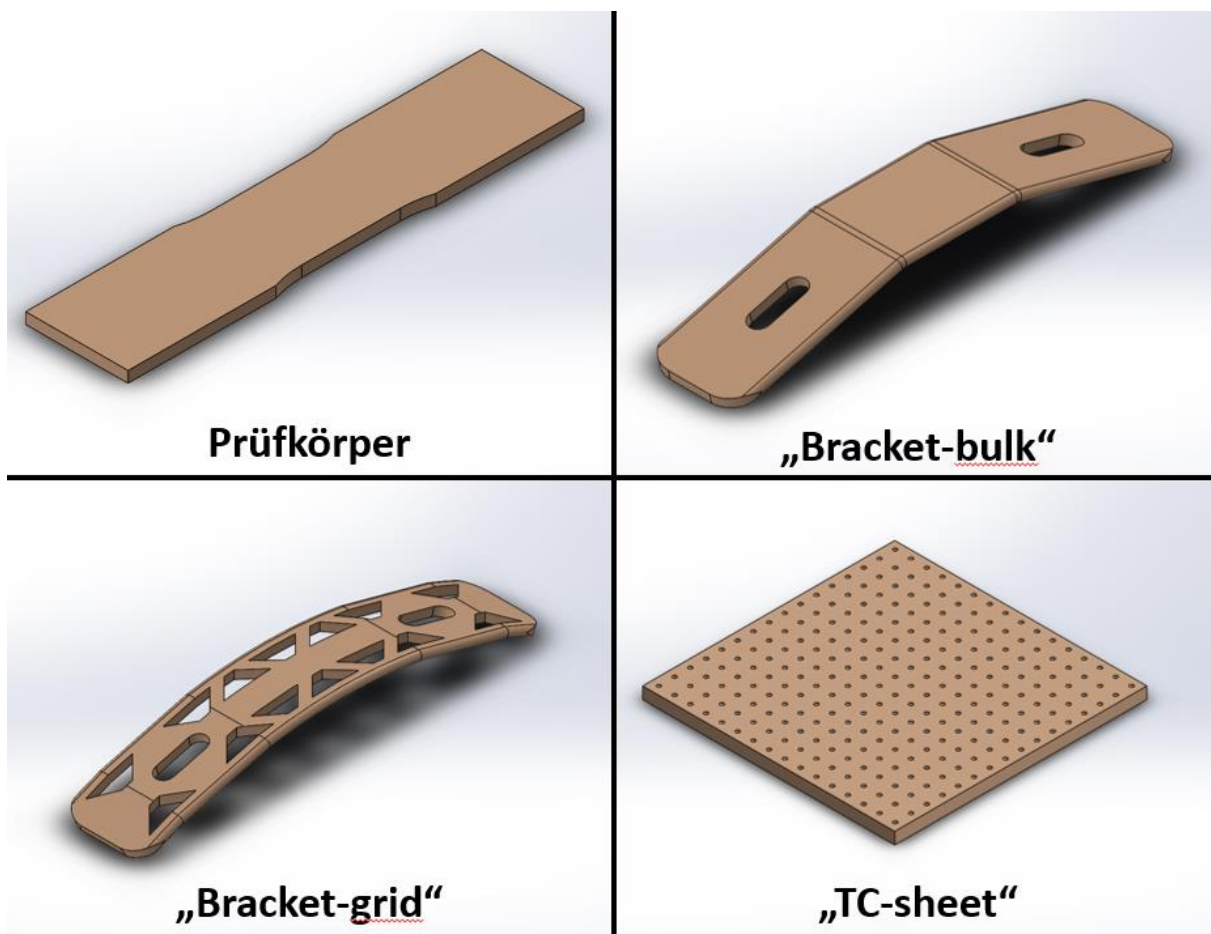


Abbildung 44: CAD-Zeichnungen als Beispiele der unterschiedlichen Probenarten: Prüfkörper, „Bracket-bulk“, „Bracket-grid“ und „TC-sheets“

4.3.1 Workflow P1 – Optimierung der Nickelabscheidung

Diese Versuchsreihe dient zur Prozessoptimierung der Nickelabscheidung, was sowohl die Entwicklung des Probenhalters als auch die Variation von Prozessparametern betrifft. Es werden Streifenproben (v7-v9, Tabelle 11) mit Stickfäden aus Polyester (PES) verwendet, die Evaluierung der Ergebnisse erfolgt mithilfe des Lichtmikroskops.

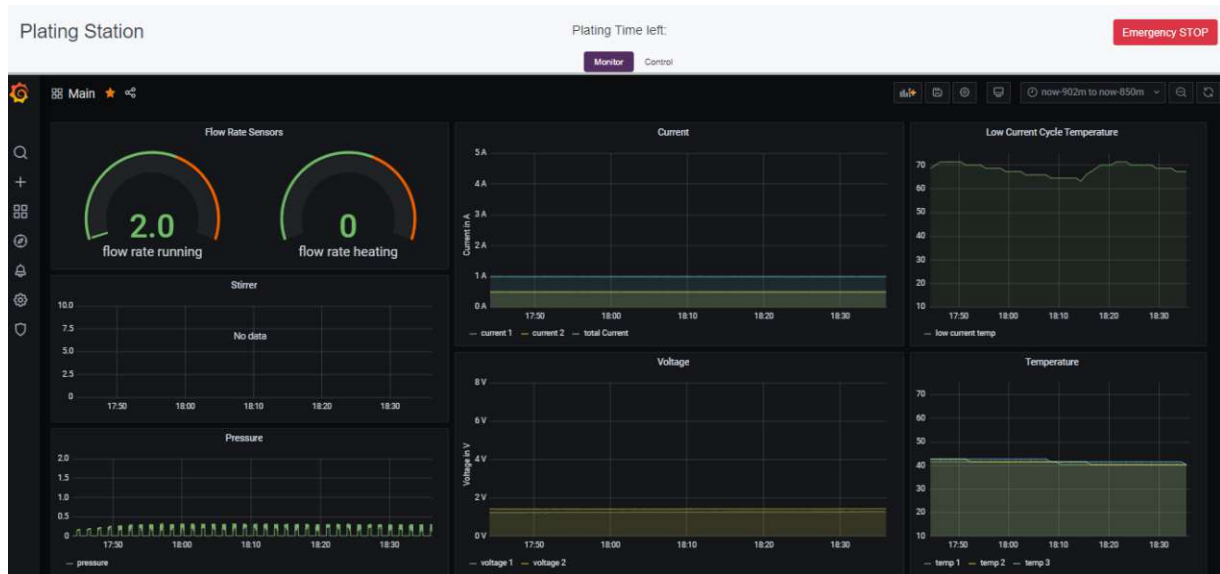


Abbildung 45: Bildschirmfoto des Weboberfläche zur Anzeige von Messdaten (Strom, Spannung, Temperatur, Durchflusssensoren, Druck, Rührerleistung, ..)

4.3.1.1 Vorbereitung der Galvanikanlage

Vor jedem Versuch muss die Galvanikanlage entsprechend vorbereitet werden. Dazu gehören die Inbetriebnahme der Steuerungselektronik, sowie Kontrolle und Vorwärmung des Elektrolyten auf Betriebstemperatur. Zur Inbetriebnahme der Steuerungselektronik werden der Einplatinencomputer (Raspberry Pi) hochgefahren und der Thermostat des Heizbeckens eingeschaltet. Das Steuerungsprogramm wird auf dem Raspberry Pi gestartet und die Benutzeroberfläche über ein Browserfenster geöffnet (Abbildung 45). Vor der Inbetriebnahme werden die Pumpen, Filter, Ventile und Schläuche optisch auf Verunreinigungen und Beschädigungen überprüft (siehe Kapitel 4.1.1). Sobald das Heizbecken etwa 60 °C erreicht hat, wird die Umlaufpumpe des Heizzyklus und die Membranpumpe des Kontrollzyklus über die Benutzeroberfläche aktiviert. Während des Aufheizvorgangs werden 20 mL des Elektrolyten entnommen und der pH-Wert mittels Glaselektrode, sowie die Oberflächenspannung mittels Stalagmometer kontrolliert. Falls die Werte außerhalb des definierten Bereichs (siehe Kapitel 4.1.2) liegen, wird Netzmittel bzw. Sulfaminsäure dem Elektrolyten hinzugefügt.

4.3.1.2 Zuschneiden des Faservorformlings

Die gelieferten Faservorformlinge müssen vor der weiteren Verarbeitung zugeschnitten werden. Das betrifft vor allem überstehendes Grundmaterial (Glasfasermatte), die Kontaktierfäden (Edelstahl) und die Enden der Kohlefaser-Rovings (Abbildung 46). Die

Glasfasermatte wird dabei im Abstand von 2-3 mm von den Kohlefaser-Rovings mit einem Rollmesser abgetrennt. Der Abstand ist notwendig, um die Stickfäden nicht zu lösen, welche über den Rand der Kohlfasern hinausgehen. Des Weiteren kann das überstehende Grundmaterial dazu benutzt werden, um den Faservorformling im Probenhalter besser zu fixieren. Die Enden der Kohlfasern werden mit einem Seitenschneider gekürzt, sodass sie nicht über das Grundmaterial hinausragen.

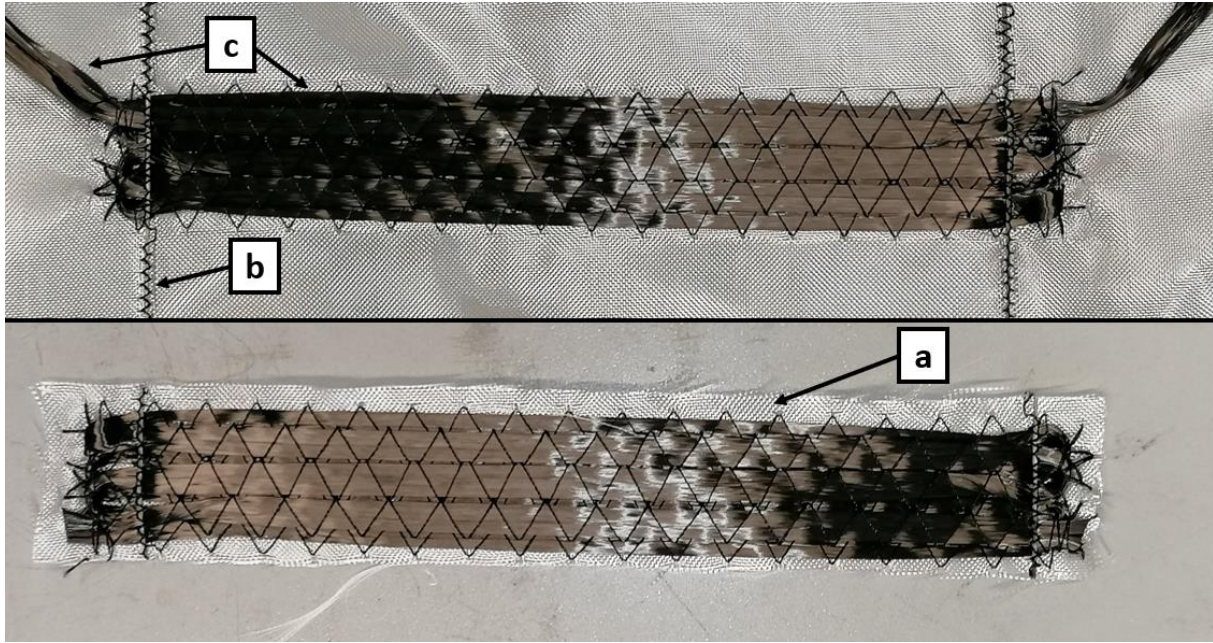


Abbildung 46: un bearbeiteter (oben) und zugeschnittener (unten) Faservorformling mit PES-Stickfäden: überstehendes Grundmaterial (a), Metallfaden (b) und Kohlfasern (c)

4.3.1.3 Entschlichtung

Die Entfernung der Schlichte auf den Kohlfasern wird im Acetonbad durchgeführt. Dafür wird etwa 250 mL frisches Aceton in einen PP Behälter überführt und anschließend die Probe darin platziert. Nach mindestens 2 h wird die Probe mit einer Zange herausgenommen und mehrmals mit einer Aceton Spritzflasche abgespült. Anschließend wird die Probe auf einem sauberen Untergrund platziert, für einige Minuten getrocknet und anschließend mit Deionat benetzt. Dies soll verhindern, dass Acetonreste auf den Fasern den Kunststoff des Probenhalters angreifen und die gelösten Stoffe die Probe verunreinigen. Nach dem Entfernen der Schlichte werden alle weiteren Schritte mit Handschuhen durchgeführt, um eine Verunreinigung der Probe durch z.B. Fett oder Staub zu verhindern.

4.3.1.4 Spezielle Vorbehandlung

Bevor die entschlichtete Probe in den Probenhalter integriert wird, werden an diesem Punkt noch versuchsspezifische Vorbehandlungsverfahren angewandt. Bei den Proben, welche vorwiegend für die optische Mikroskopie hergestellt werden, betrifft das vor allem die Vorgalvanisierung und das zusätzliche Auftragen von Netzmittel. Bei der Vorgalvanisierung werden die Carbonfasern an einem Ende mit Silberleitlack kontaktiert, um die Fasern auf dem gegenüberliegenden Ende mit einer dünnen Nickelschicht zu versehen. Der Silberleitlack wird

anschließend mit Aceton abgewaschen und auf dieser Seite ebenfalls mit einer dünnen Schicht Nickel überzogen. Bei der Vorbehandlung mit Netzmittel werden auf dem Faservorformling einige Tropfen einer 100 g/L SDS Lösung aufgetragen.

4.3.1.5 Vorbereitung des Probenhalters

Bevor der Faservorformling in den Probenhalter eingebaut wird, müssen einige Teilkomponenten kontrolliert werden, um eine ordnungsgemäße Funktion sicherzustellen (Abbildung 47). Zunächst muss kontrolliert werden, ob die Dichtungen an der richtigen Position und unbeschädigt sind, sodass der Elektrolyt nicht seitlich im Probenhalter entweichen kann. Rahmen und Gitter werden durch M3 Außensechskant Kunststoffschrauben verbunden, welche vorher im Gitter in den vorhergesehenen Löchern eingefasst werden. Auf der Rückseite des Gitters befinden sich hexagonale Aussparungen, in welche die Schraubenköpfe versenkt und fixiert werden können. Um eine ordnungsgemäße Kontaktierung zu gewährleisten, müssen die Kontaktierstäbe aus Titan und die Kontaktierschrauben kontrolliert werden. Nach regelmäßigem Gebrauch können hier Nickelschichten aufwachsen, welche den Zusammenbau des Probenhalters nicht mehr möglich machen. In diesem Fall muss das Nickel entweder entfernt, oder das Bauteil ersetzt werden. Zuletzt muss auch die Innenanode auf ihre Stabilität kontrolliert werden. Das verwendete Nickelblech löst sich während dem Betrieb auf. Das kann dazu führen, dass Teile der Anode herausbrechen und die Probe verschmutzen.

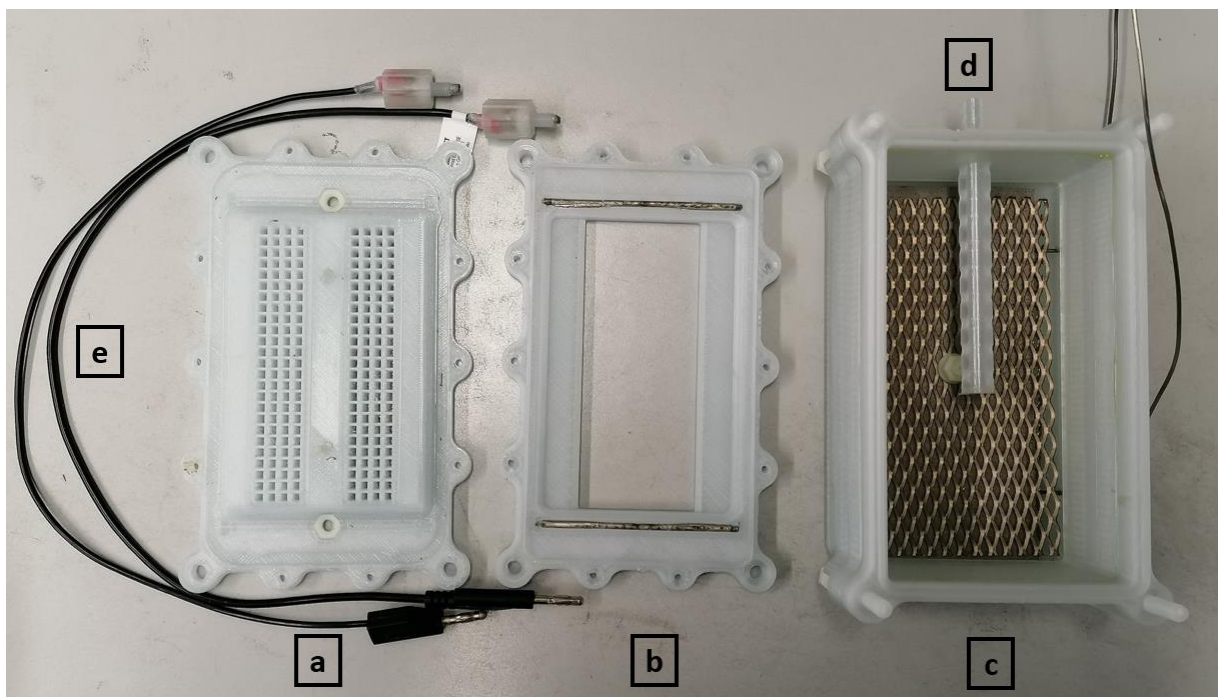


Abbildung 47: Komponenten der Probenhalter Version „specimen“: Formgitter (a), Rahmen (b), Anodenbox (c), Schlauchanschluss (d), Kontaktierkabel (e)

4.3.1.6 Zusammenbau des Probenhalters

Für den Einbau von zwei Proben werden diese mittig über den vorgesehenen perforierten Flächen platziert. Soll nur eine Probe hergestellt werden, wird die freie Gitterseite mit einem passenden Verschlusssystem abgedichtet, um zu verhindern, dass der Elektrolyt an der Probe

vorbeifließt. Anschließend wird der Rahmen vorsichtig auf dem Gitter platziert, um die Proben an beiden Enden mit dem Kontaktierdraht einzuklemmen. Die Kunststoffschrauben, welche bereits im Gitter eingefasst sind, werden durch die Bohrungen im Rahmen geführt und unterstützen das gleichförmige Zusammenfügen. Es muss kontrolliert werden, dass die Proben parallel liegen und sich bei dem Vorgang nicht verschoben haben. Nun werden Rahmen und Gitter mithilfe von M3 Kunststoffmuttern verbunden und diagonal festgezogen. Während dem Anziehen kann seitlich im Zwischenraum kontrolliert werden, ob die Dichtung ordnungsgemäß geschlossen wird. Bei nicht ordnungsgemäßen Schließen können Rahmen bzw. Gitter bei den Schraubpunkten verbogen und beschädigt werden.

Anschließend wird der Aufbau, bestehend aus Rahmen und Gitter, mit der Anodenbox verbunden. Zunächst wird noch kontrolliert, ob die Löcher am Verteilersystem des Schlauchanschlusses parallel zur Probenebene ausgerichtet sind. Dann kann der Aufbau auf der Anodenbox platziert werden, sodass die Proben nach innen gerichtet sind. Die beiden Komponenten werden mit M6 Kunststoffschrauben verbunden und diagonal festgezogen. Es muss abermals darauf geachtet werden, dass die Dichtung ordnungsgemäß geschlossen und der Probenhalter beim Festziehen nicht beschädigt wird.

4.3.1.7 Kontaktierung

Die elektrische Kontaktierung erfolgt durch Kontaktierschrauben (siehe Kapitel 4.1.4.4), welche an beiden Enden der Proben in den Probenhalter eingeschraubt werden. Es wird somit ein elektrischer Kontakt zum Titandraht hergestellt, welcher im Probenhalter verbaut ist und auf die Kohlefasern drückt. Das Einschrauben muss vorsichtig gemacht werden, um den Probenhalter nicht zu beschädigen. Bei zu tiefem Einschrauben drückt die Schraube fest auf den Draht und spreizt Rahmen und Gitter auseinander. Das kann die Kunststoffteile verbiegen und unter anderem die Dichtungswirkung aufheben. Der elektrische Kontakt wird sichergestellt, indem man den elektrischen Widerstand durch die Proben misst. Dafür werden die Bananenstecker der Kontaktierschrauben direkt an ein Multimeter angeschlossen und der Widerstand gemessen. Die so durchgeführte Messung führt zu großen Schwankungen der Messergebnisse, da dies nicht dem eigentlichen Anwendungsfall des Geräts entspricht. Der genaue Messwert ist allerdings auch nicht interessant, man kann eine ordnungsgemäße Kontaktierung daran erkennen, dass der Messwert regelmäßig für einige Sekunden in den Bereich von 10-100 Ohm fällt.

Ausnahmen waren die Versuche, in welchen die Kohlefaserproben in einem vorherigen Schritt an den Enden vorgalvanisiert werden. Hier wird die Messung des Widerstands durchgeführt, indem der Spannungsabfall direkt gemessen wird, während unterschiedliche Ströme mithilfe eines Labornetzteils durch die Probe geleitet werden (siehe Kapitel 4.1.4.5).

4.3.1.8 Integration des Probenhalters

Die Integration des Probenhalters kann auf zwei Arten erfolgen, die Proben können stehend oder liegend im Galvanikbad positioniert werden. Für den stehenden Fall können M6

Gewindestangen aus Kunststoff direkt durch eine im Probenhalter vorgesehene Ausschnidung geführt und festgeschraubt werden. Im liegenden Fall müssen noch Verbindungselemente angebracht werden, welche es erlauben die Gewindestangen 90° versetzt am Probenhalter zu befestigen. Auf dem anderen Ende der Gewindestangen wird das Abdeckungsgitter befestigt, welches erlaubt den Probenhalter an unterschiedlichen Positionen festzuschrauben. Der gesamte Aufbau ist in Abbildung 48 zu sehen.

Bevor der Probenhalter mit dem Positionierungsaufbau in das Galvanikbad eingelassen wird, müssen die Kontaktierungs- Drähte und -Kabel durch das Abdeckungsgitter herausgeführt und der Aufbau noch einmal gründlich mit Deionat abgespült werden, um einer Verunreinigung des Elektrolyten vorzubeugen. Außerdem müssen noch die Abdeckungsplatten des Galvanikbades abgenommen werden, welche während des Betriebs der Anlage vor starkem Verdampfen und Herausspritzen von Elektrolyten schützen. Für den Einbau wird zunächst der Silikonschlauch des Arbeitszyklus am Schlauchanschluss des Probenhalters befestigt und mit einem Kabelbinder fixiert. Anschließend wird der Aufbau in das Galvanikbad eingelassen und die Pumpe langsam aufgedreht. Erst wenn der Probenhalter mit Elektrolyten gefüllt ist, kann der Auftrieb überwunden und dieser vollständig im Galvanikbad versenkt werden. Dies kann gut daran erkannt werden, wenn der Elektrolyt beginnt durch das Formgitter aus dem Probenhalter auszutreten.

Nun können die Abdeckungsplatten des Galvanikbades wieder angebracht und am seitlichen Rand fixiert werden. Das Abdeckungsgitter, welches mit dem versenkten Probenhalter verbunden ist, kann nun auf den Abdeckungsplatten festgeschraubt werden, sodass der gesamte Aufbau stabil ist.

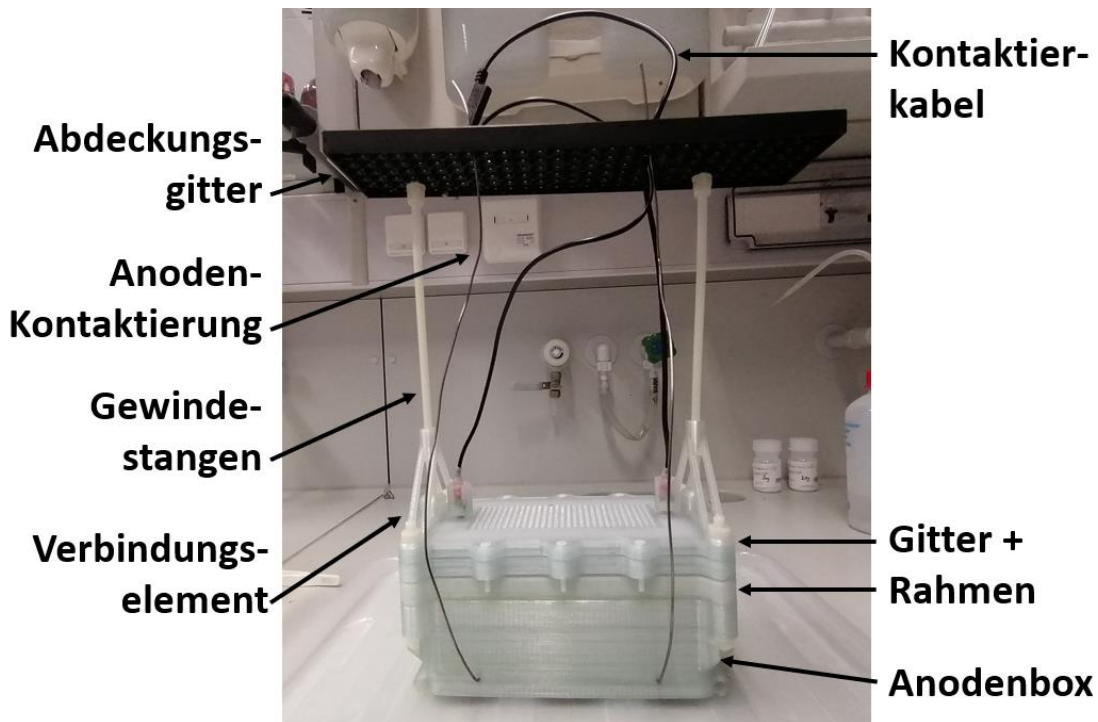


Abbildung 48: Zusammengebauter Probenhalter vor dem Einbau in das Galvanikbad

4.3.1.9 Platzierung von Hilfsgeräten

In diesem Schritt können unterstützende Geräte für den Abscheidungsprozess zugeführt werden. Dies betrifft bei dieser Versuchsreihe den gegebenenfalls einzubauenden Ultraschalldispenser. Die Sonotrode wird durch eine Bohrung in der Abdeckung des Galvanikbads hindurchgeführt und der Dispenser an einer Stange im Abzug befestigt. Anschließend wird die gewollte Leistung am Dispenser eingestellt und ein Probetrieb durchgeführt, da es bei falscher Eintauchtiefe der Sonotrode zu einem starken Spritzen kommen kann. Die Leistung wird mithilfe einer AC Strommessung an der Steckdose durchgeführt.

4.3.1.10 Inbetriebnahme

Zur Inbetriebnahme der Galvanikanlage werden zunächst alle Pumpen eingeschaltet. Dazu zählen die Heißwasserpumpe des Heizzyklus und die zwei Druckluftmembranpumpen, welche den Elektrolyten durch den Kontroll- und Arbeitszyklus fördern. Das Fördervolumen der Elektrolytpumpen wird über den Förderdruck am Filterregler und über ein zwischengeschaltetes Nadelventil eingestellt. Anschließend werden die Hilfsgeräte wie beispielsweise der Ultraschalldispenser eingeschaltet. Zuletzt werden die Elektroden mit Krokodilklemmen und Bananensteckverbindern kontaktiert. Die zwei Anoden werden dabei getrennt voneinander mit den Pluspolen zweier Netzteile verbunden. Die Probe (Kathode) wird mit den Minuspolen der Netzteile verbunden, wobei diese im Gegensatz zu den Anoden kurzgeschlossen sind. Nun kann mithilfe der Strombegrenzung der benötigte Strom angelegt werden, wobei die Spannung vom Netzteil automatisch nachgeregelt wird. Zur Sicherheit wird auch eine Spannungsbegrenzung von etwa 4-5 V gewählt. Eine höhere Spannung wäre für den Betrieb ungeeignet und schützt die Elektroden und den Elektrolyten im Fehlerfall. Die Spannung ist insbesondere in den ersten Minuten genauer zu beobachten, da sich daraus potenzielle Fehler beim Zusammenbau des Setups ableiten lassen:

- Kein Stromfluss
 - Elektroden möglicherweise nicht ordnungsgemäß angeschlossen
- Sehr geringer Stromfluss, der sich bei Erhöhung der Spannung kaum ändert
 - Kontaktierung der Fasern im Probehälter möglicherweise unzureichend
- Kein oder geringer Stromfluss, der sich bei Erhöhung der Spannung sprunghaft ändert.
 - Defektes Kabel oder Krokodilklemme
- Stark und sprunghaft schwankende Spannung
 - Anode schlecht kontaktiert oder aufgebraucht

4.3.1.11 Überwachung und Aufzeichnung

Sobald alle Geräte ordnungsgemäß in Betrieb genommen wurden und sich die Spannungen der Anoden im gewollten Bereich (1,5 bis 3,5 V) stabilisiert haben, kann die Aufzeichnung und Überwachung gestartet werden. Für die Aufzeichnung wird die Versuchsbezeichnung in der Weboberfläche eingetragen und auf „Start“ gedrückt. Für die Überwachung können Bereiche

definiert werden, in welchen sich die Temperatur, Elektrodenspannungen, Ultraschalleistung und die Volumenströme halten sollen. Sollte ein Wert außerhalb des definierten Bereichs gemessen werden, werden alle Geräte abgeschaltet. Die Überwachungsfunktion wird ebenfalls auf der Weboberfläche aktiviert. Zuletzt kann der Timer aktiviert werden, sodass alle Geräte nach Ablauf der Zeit abgeschaltet werden und der Versuch beendet ist.

4.3.1.12 Entnahme aus dem Probenhalter

Nachdem der Versuch beendet ist, muss der Probenhalter aus dem Elektrolytbad entnommen und die Probe ausgebaut werden. Dafür werden zunächst alle Klemmen von den Elektroden entfernt und gegebenenfalls der Ultraschalldispenser ausgebaut. Dann wird die Abdeckung vom Elektrolytbad entfernt und der Probenhalter aus dem Elektrolyten herausgenommen. Während dieses Schrittes muss zunächst der im Probenhalter enthaltene Elektrolyt zurück in das Bad überführt werden. Deshalb muss zunächst der Schlauch vom Schlauchanschluss getrennt werden, sodass der Elektrolyt abrinnen kann. Anschließend wird der gesamte Probenhalter noch sorgfältig mit Deionat abgespült. Schließlich wird der Probenhalter zum Auseinanderbauen in einer sauberen Kunststoffwanne platziert.

Im ersten Schritt werden die Kontaktierschrauben vorsichtig gelockert und entfernt. Dann werden die M6 Schrauben gelockert, um die Anodenbox abzunehmen und einen ersten Blick auf die Probe zu erhalten. Nachdem die Proben auf Auffälligkeiten überprüft und mit Deionat abgespült wurden, können die M3 Muttern gelockert werden, welche das Formgitter und den Rahmen zusammenhalten. Nachdem alle Muttern entfernt sind, kann der Rahmen vorsichtig angehoben werden. Dieser Schritt muss vorsichtig durchgeführt werden, da auch eine geringfügige Nickelabscheidung auf den Kontaktierdrähten stattfindet und das zu einem Festklemmen führen kann. Sobald der Rahmen abgenommen ist, können die Proben vorsichtig mit einem Schraubenzieher von dem Formgitter gelockert werden. Auch bei diesem Schritt muss vorsichtig vorgegangen werden, da sich die Proben in den Löchern des Formgitters verkanten können. Im ungünstigen Fall können die Proben dadurch stark verbogen und zerstört werden.

4.3.1.13 Präparation für die optische Mikroskopie

Nach der Entnahme der Proben aus dem Probenhalter folgt die metallographische Präparation für die Analyse unter dem Lichtmikroskop. Je nach Stabilität wird diese dann an verschiedenen Stellen mit einer Trennmaschine durchtrennt (Struers Labotom 5 für Proben mit hoher Stabilität, Struers Accutom 10 für weniger stabile Proben), um mindestens drei Probenstücke und ihre jeweiligen Querschnittsflächen zu erhalten: am Rand, in der Mitte und im Übergang dazwischen. Eine zerschnittene Probe ist beispielhaft in Abbildung 49 zu sehen. Vor dem Einbetten müssen die Probenstücke noch mit Deionat gewaschen werden, um Verunreinigungen durch das Kühlmittel der Trennmaschine zu verhindern. Anschließend werden die Proben noch für 2 Stunden bei 80 °C im Trockenschrank (Binder ED53) getrocknet.

Die getrockneten Probenstücke werden anschließend kalt (bei geringer Stabilität) in Struers EpoFix oder heiß (bei hoher Stabilität) mit einer Struers CitoPress 1 in Struers ClaroFast eingebettet. Die eingebetteten Probenstücke werden nun auf einer Strues TegraPol 31 mit SiC Schleifpapier präpariert. Dabei werden folgende Körnungen in aufsteigender Reihenfolge verwendet: 180, 320, 800, 1200, 4000. Je nach Zustand der Probe wird jeder Präparationsschritt für 10-30 Minuten durchgeführt, zwischen den Präparationsschritten werden die Proben für wenige Minuten im Ultraschallbad gereinigt. Schlussendlich erfolgt die Untersuchung mithilfe des digitalen 3D-Mikroskop Keyence VHX 5000 (siehe Kapitel 4.4.2)

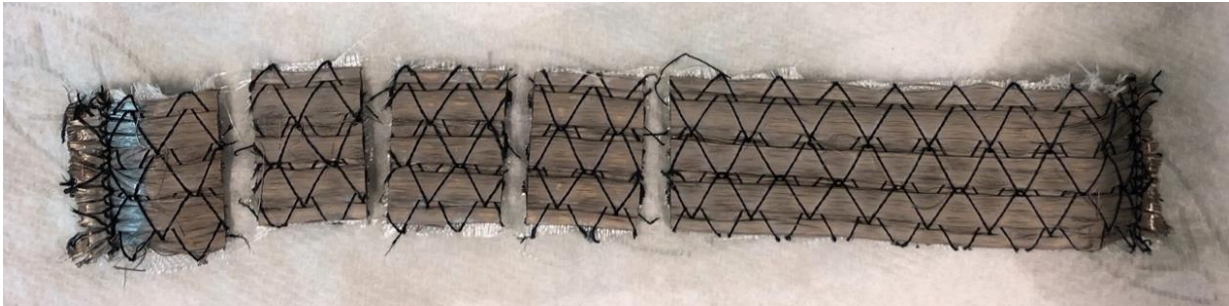


Abbildung 49: Aufnahme einer galvanisierten Probe nach dem Schneiden auf der Trennmaschine zum Einbetten für die metallographische Untersuchung



Abbildung 50: Aufnahme von heiß (links) und kalt (rechts) eingebetteten Proben zur Präparation für die metallographische Untersuchung im Lichtmikroskop

4.3.2 Workflow Z1 – Optimierung der Nickelabscheidung

Dieser Workflow dient ebenfalls der Prozessoptimierung der Nickelabscheidung, was sowohl die Entwicklung des Probenhalters als auch die Variation von Prozessparametern betrifft. Es werden Streifenproben (v7-v9, Tabelle 11) mit Stickfäden aus Zelluloseacetat (ZA) verwendet, die Evaluierung der Ergebnisse erfolgt durch ein Lichtmikroskop.

4.3.2.1 Vorbereitung der Galvanikanlage

Der erste Arbeitsschritt ist die Vorbereitung der Galvanikanlage, die Durchführung erfolgt wie in Kapitel 4.3.1.1 beschrieben.

4.3.2.2 Zuschneiden des Faservorformling

Die gelieferten Faservorformlinge müssen vor der weiteren Verarbeitung zugeschnitten werden. Das betrifft vor allem überstehendes Grundmaterial (Glasfasermatte), die Kontaktierfäden (Edelstahl) und die Enden der Kohlefaser-Rovings. Ein Faservorformling mit ZA-Stickfäden ist in Abbildung 51 zu sehen. Die Glasfasermatte wird so knapp wie möglich (etwa 1 mm) an allen vier Kanten der Probe abgetrennt. Die Enden der Kohlefasern werden mit einem Seitenschneider gekürzt, sodass sie nicht über das Grundmaterial hinausstehen.

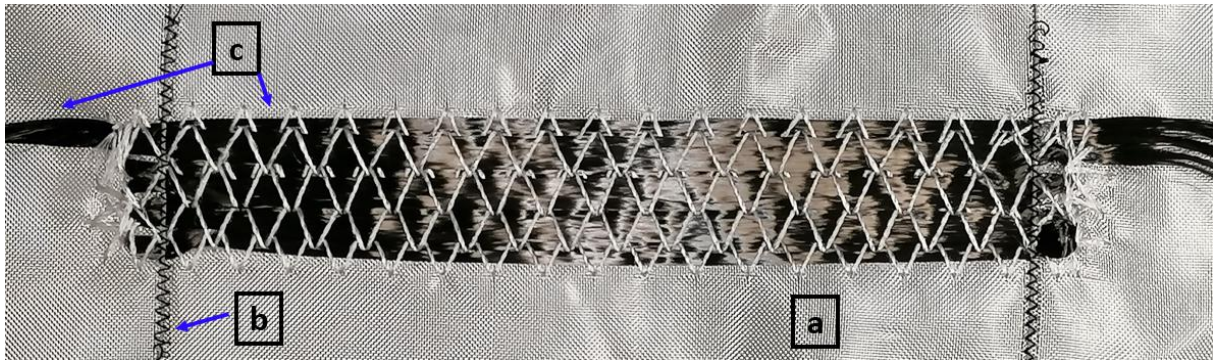


Abbildung 51: unbearbeiteter Faservorformling mit ZA-Stickfäden: Grundmaterial (a), Metallfaden (b) und Kohlefasern (c)

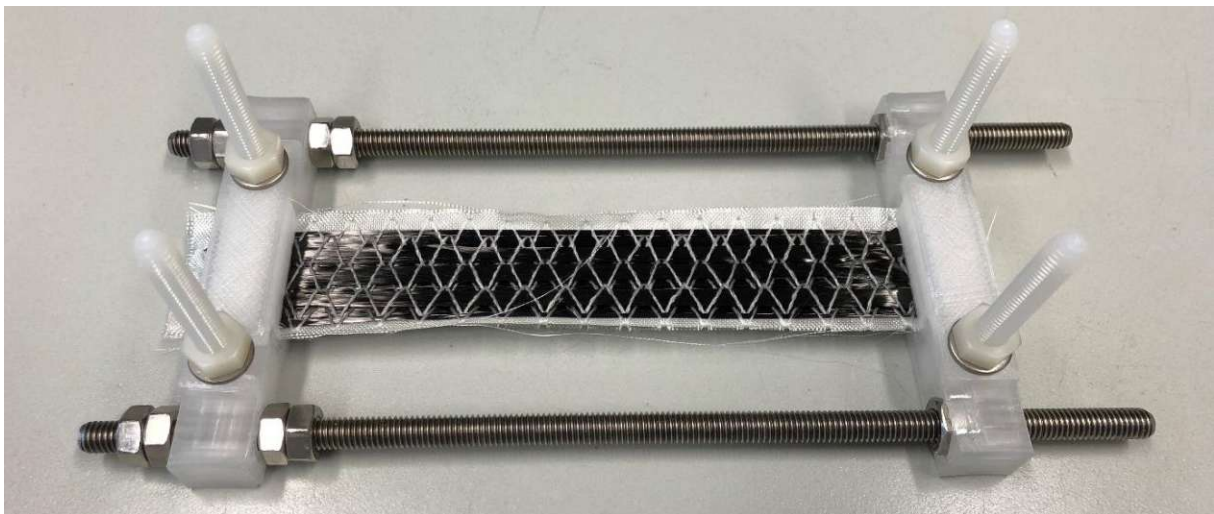


Abbildung 52: Klemm- und Spannmechanismus zur Entschlichtung und Auflösung der Stickfäden

4.3.2.3 Entschlichtung und Auflösung der Stickfäden

Die Behandlung im Acetonbad führt bei den Proben mit Zelluloseacetat Stickfäden nicht nur zur Entschlichtung, sondern auch zur Auflösung der Fäden. Aus diesem Grund müssen die Proben in diesem Verfahren in einer speziellen Vorrichtung fixiert werden, sodass die Fasern auf der vorgesehenen Position bleiben. Die Vorrichtung (Abbildung 52) besteht aus zwei Klemmmechanismen und zwei Gewindestangen, welche als Linearachse fungieren. Die Probe wird zunächst an beiden Enden mit den Klemmmechanismen fixiert. Anschließend wird die Probe durch Drehen an der Linearachse leicht auf Zugspannung gebracht, was die Formstabilität stark erhöht. Nun wird der Aufbau mit der Probe für mindestens 12 h in das Acetonbad getaucht. Nach Ablauf der Zeit wird das Acetonbad für mindestens 10 min in ein

Ultraschallbad gegeben. Anschließend wird das Aceton ausgewechselt und der Vorgang noch zwei weitere Male wiederholt.

Der mehrstufige Waschvorgang ist notwendig, da sich das Zelluloseacetat zum einen nur sehr langsam auflöst, zum anderen darf das Aceton im letzten Waschgang nur noch ein Minimum an gelöstem Zelluloseacetat enthalten. Ist noch Zelluloseacetat in der Lösung, fällt es beim Kontakt mit Wasser sofort aus und verschmutzt die Oberfläche der Kohlefasern.

Nachdem der dritte Waschgang absolviert ist, wird der Aufbau mit der Probe herausgenommen und vorsichtig mit etwas Deionat gewaschen. Dies soll einerseits verhindern, dass Acetonreste den Kunststoff des Probenhalters angreifen und die gelösten Stoffe die Probe verunreinigen, andererseits können die nassen Fasern besser aus dem Aufbau entnommen werden. Sind die Carbonfasern gleichmäßig mit Wasser benetzt, können die Klemmmechanismen gelockert und die Proben in den Probenhalter überführt werden.

Anschließend folgt die Vorbereitung des Probenhalters wie in Kapitel 4.3.1.6 beschrieben.

4.3.2.4 Zusammenbau des Probenhalters

Die Proben werden für den Einbau mittig über dem Formgitter platziert. Der Schritt darf nur erfolgen, wenn die Proben ausreichend mit Deionat benetzt sind. Anschließend werden über den Proben zusätzliche Gitter platziert, sodass diese in ihrer Position fixiert bleiben. Die restlichen Schritte für den Zusammenbau sind wie in Kapitel 4.3.1.6 zu absolvieren.

Es folgen die elektrische Kontaktierung und die Integration des Probenhalters wie in Kapitel 4.3.1.7 und Kapitel 4.3.1.8 beschrieben.

4.3.2.5 Platzierung der Sonotrode

Unterstützend zur Abscheidung wird der Ultraschalldisperser in die Galvanikanlage eingebaut. Die Sonotrode wird durch eine Bohrung in der Abdeckung des Galvanikbads hindurchgeführt und der Disperser an einer Stange im Abzug befestigt. Anschließend wird die gewollte Leistung am Disperser eingestellt und ein Probetrieb durchgeführt, da es bei falscher Eintauchtiefe der Sonotrode zu einem starken Spritzen kommen kann. In Abbildung 53 ist der Ultraschalldisperser zu sehen, wie er durch eine Öffnung in der Badabdeckung in den Elektrolyten getaucht werden kann. Die aufgenommene Leistung wird mithilfe einer AC Strommessung durchgeführt und aufgezeichnet.

Die anschließenden Arbeitsschritte lauten wie folgt:

- Inbetriebnahme der Anlage (siehe Kapitel 4.3.1.10)
- Überwachung und Aufzeichnung (siehe Kapitel 4.3.1.11)
- Entnahme aus dem Probenhalter (siehe Kapitel 4.3.1.12)
- Präparation für die optische Mikroskopie (siehe Kapitel 4.3.1.13)

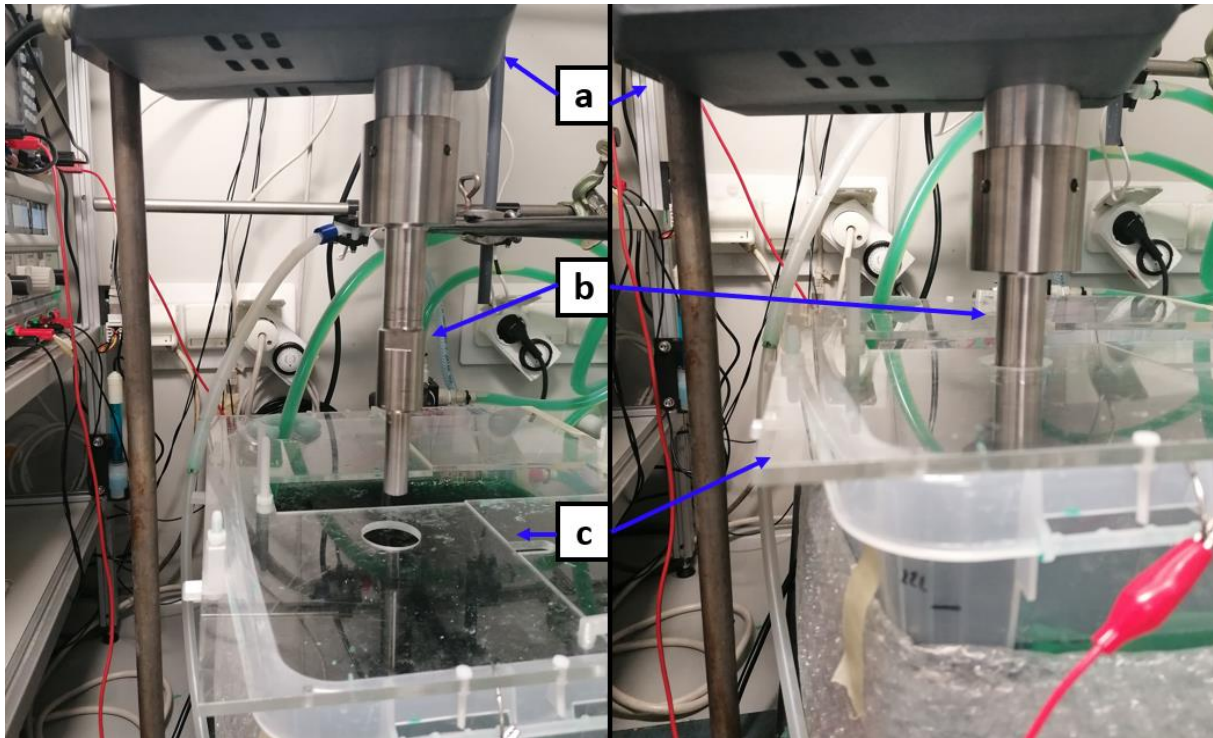


Abbildung 53: Ultraschalldispenser - Ultraschallgenerator (a), Sonotrode (b), Badabdeckung (c)

4.3.3 Workflow Z2 – Mechanische Prüfkörper

Dieser Workflow dient zur Herstellung von Prüfkörpern für die mechanische Charakterisierung (Zugproben, Biegeproben, E-Modul Messung). Es werden Streifenproben (v8, Tabelle 11) mit Stickfäden aus Zelluloseacetat (ZA) verwendet, der Fokus liegt insbesondere auf der Nachbearbeitung der Proben.

4.3.3.1 Vorbereitung bis Entnahme aus dem Probenhalter

Die Arbeitsschritte von der Vorbereitung des Probenhalters bis zur Entnahme der Probe erfolgt ident zum Workflow Z2 (siehe Kapitel 4.3.2).

4.3.3.2 Nachbearbeitung

Spanende Bearbeitung

Ziel ist es, gleichmäßige Streifenproben mit planparallelen Oberflächen herzustellen, da die Proben nach der initialen Nickelabscheidung keine ebene Oberfläche haben. Aus diesem Grund wird die bis zu 30 Stunden dauernde Abscheidung in mehreren Schritten durchgeführt. Zwischen diesen Schritten werden die Proben geschliffen und/oder die Oberflächen mittels Fräse bearbeitet. Dies dient dazu, durch lokale Stromspitzen hervorgerufenen unregelmäßiges Wachstum zu vermeiden und eine für die Charakterisierung geeignete Form zu erreichen.

Nur die Deck-, Grund- und Seitenflächen werden mittels Fräse bearbeitet. Das Fräsen wird mit einem 40-mm-Stirnfräskopf mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 200 U/min mit einer Vorschubgeschwindigkeit von etwa 38 mm/min durchgeführt. Das Schleifen geschieht manuell auf einem Struers TegraPol-31 unter Verwendung von Schleifpapier P180 für 10 bis 20 Minuten pro Probe, abhängig von ihrem anfänglichen Oberflächenzustand. Manche Zugproben werden

im Anschluss an die Bearbeitung der Oberflächen noch verjüngt. Dieser Schritt wird in einer CNC gesteuerten Fräse mit einem 6-mm-Fräskopf und einer Rotationsgeschwindigkeit von 2650 U/min sowie einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mm/min durchgeführt. In Abbildung 54 sind die unterschiedlichen Zustände während der Nachbearbeitungsschritte zu sehen:

- a. nach der initialen Abscheidung
- b. während eines Zwischenschrittes
- c. mit fertig bearbeiteter Oberfläche
- d. Zugprobe mit Verjüngung

Zwischen den Bearbeitungsschritten müssen die Probenoberflächen vor einer weiteren Abscheidung gereinigt und aktiviert werden, da eine Sauerstoffpassivierung der Nickeloberfläche nach der Entnahme aus dem Elektrolyten stattfindet. Das Ziel ist es, dass bei der mechanischen Bearbeitung keine Delaminationen erkennbar sind. Zwei Ansätze werden verfolgt: eine Aktivierung durch saures Beizen mit Schwefelsäure und eine Aktivierungslösung mit saurem Nickelchlorid. Letztere erweist sich als wirkungsvoller, wenngleich beim Fräsen weiterhin kleine lokale Delaminationen beobachtbar sind.

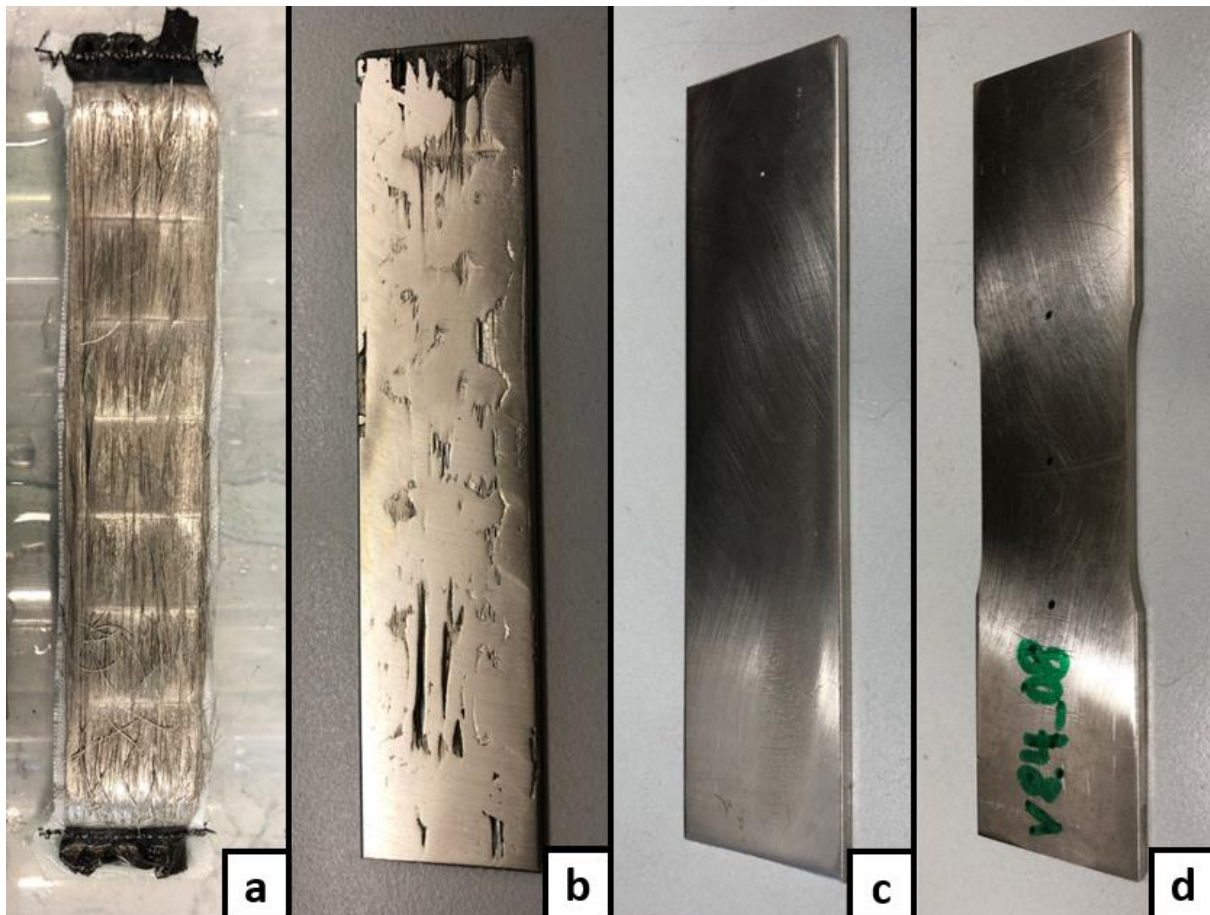


Abbildung 54: Nachbearbeitungsschritte einer Zugprobe im Workflow Z1 - initiale Abscheidung (a), mittlerer Bearbeitungsschritt (b), fertig bearbeitete Oberfläche (c), Zugprobe mit Verjüngung (d)

Aktivierung in salzsaurer Nickelchloridlösung

Dieser Ansatz beinhaltet eine Aktivierungslösung mit salzsaurem Nickelchlorid und wird ebenfalls gemäß den Anweisungen im Handbuch der Galvanotechnik durchgeführt [29]. In

einem Kunststoffbehälter wird ein Bad mit 1,5 l der Aktivierungslösung mit der Zusammensetzung von 240 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ und 86 ml/l HCl (Dichte: 1,19 g/cm³) vorbereitet. Die Probe und ein Nickelblech von etwa 3 dm² werden separat an die Stromversorgung angeschlossen und durch Eintauchen in den Elektrolyten als Elektroden verwendet. Die Kontaktierung der Probe wird über die Halterung durchgeführt, die Nickelblechelektrode wird direkt über Krokodilklemmen kontaktiert. Die Aktivierung wird bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Schritte des Aktivierungsprozesses sind in Tabelle 14 angegeben. Nach dem Aktivierungsprozess werden diese Proben sofort mit Deionat gewaschen und schnell weiterverarbeitet, um eine Repassivierung zu verhindern.

Tabelle 14: Arbeitsschritte bei der Aktivierung der Nickeloberfläche für die weitere Nickelabscheidung nach Unterbrechung [29]

Arbeitsschritte	Stromdichte (A/dm ³)	Polarisation	Dauer (s)
Schritt 1	2	anodisch	600
Schritt 2	20	anodisch	60
Schritt 3	2	kathodisch	5

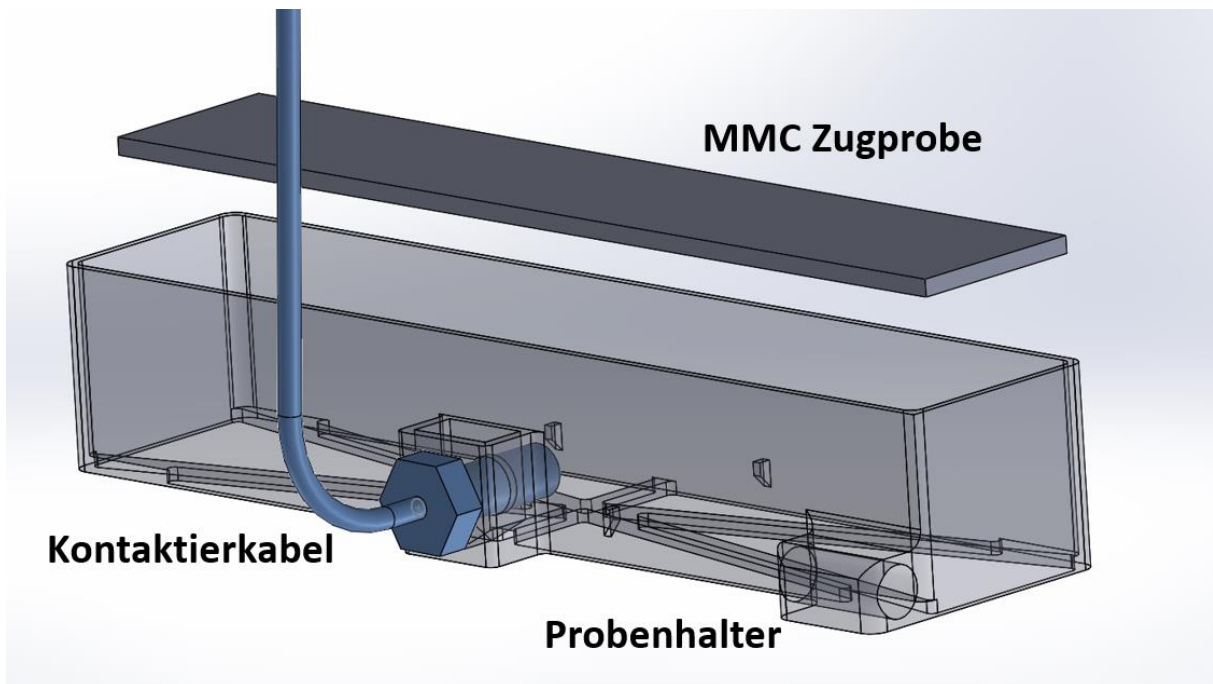


Abbildung 55: Probenhalter zur Fortsetzung der Abscheidung zwischen den Nachbearbeitungsschritten von Zugproben

Fortsetzung der Abscheidung

Nach den Bearbeitungsschritten und einer durchgeführten Reaktivierung, wird die Nickelabscheidung an dem Bauteil fortgesetzt. Dafür wird die Probe in einem 3D-gedruckten Probenhalter platziert, welcher die Probe an den Seiten- und Stirnflächen abschließt und eine bevorzugte Abscheidung an der Grund- und Deckfläche erlaubt. Die Kontaktierung erfolgt mit einem Kontaktierkabel, welche auch während der initialen Nickelabscheidung zum Einsatz kommen (siehe Kapitel 4.3.1.7). Die Befestigung des Probenhalters im Galvanikbad wird mit

einer M6 Gewindestange aus Kunststoff umgesetzt, sodass die Probe stehend im Elektrolyten platziert ist. Die Badbewegung erfolgt durch ein mechanisches Rührwerk mit einem Propellerrührer aus Glas. Um die Probe beidseitig zu beschichten, wird ein zweiter Anodenkorb im Bad platziert, sodass die Grund- und Deckflächen jeweils zu einer Anode gerichtet sind. In Abbildung 55 ist eine CAD-Zeichnung eines Probenhalters mit MMC-Zugprobe zu sehen, wie er für die Nickelabscheidung eingesetzt wird.

4.3.3.3 Parameter für Prüfkörper

Die Parameter für die Herstellung der konkreten Prüfkörper sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Die Proben SP35 und SP36 wurden mit Faservorformlingen der Version v8.1, die Probe SP31 mit einem Faservorformling der Version v8.3 und die restlichen Proben mit Faservorformlingen der Version v8.4 hergestellt. In der Tabelle sind folgende Parameter enthalten:

- Durchschnittliche Temperatur des Elektrolyten
- Eingestellter Pumpendruck im „Working Cycle“ (Kapitel 4.1.1)
- Die Amplitude und Cycle des gepulsten Ultraschallgeräts (Kapitel 4.1.3.4)
- Strom und Dauer der 1. Abscheidungsphase (Schritte bis zur Nachbearbeitung)
- Gesamte Dauer und Ladungsmenge inkl. der Nachbearbeitung (Kapitel 4.3.4.6)
- pH-Wert des Elektrolyten, welcher vor Versuchsbeginn gemessen wird (Kapitel 4.1.2.3)
- Netzmittelkonzentration, welche vor Versuchsbeginn gemessen wird (Kapitel 4.1.2.2)

Tabelle 15: Parameter für der Herstellung der Prüfkörper

ID	Temp. Ø (°C)	Druck Pumpe (bar)	Ultraschall (Amplitude /Cycle)	Strom Phase 1 (A)	Dauer Phase 1 (h)	Dauer gesamt (h)	Ladung gesamt (Ah)	pH	Konz. Netzmittel (mg/L)
SP29	48	4	30% / 50%	0,8	9	31	48	4,6	91
SP30	49	4	30% / 50%	0,95	11	32	43	4,6	87
SP31	49	4	30% / 50%	0,95	11	32	43	4,6	87
SP33	45	4	30% / 50%	0,65	14	47	42	4,5	87
SP34	45	4	30% / 50%	0,65	14	47	42	4,5	87
SP35	47	3,5	-	1,2	7	26	49	4,7	99
SP36	44	3,5	-	0,9	9,5	32	46	4,7	99

4.3.4 Workflow P3 – Bracket-bulk

Diese Versuchsreihe dient der Prozessentwicklung von Proben für die Anwendung als Strukturbauteil (Bracket). Ziel ist es, die Geometrie des vorgegebenen Bauteils (Abbildung 56) möglichst genau abzubilden und die wichtigen Designelemente in einem Schritt umzusetzen. Die Langlöcher werden bereits bei der Erstellung des Faservorformlings (Abbildung 57) implementiert. Dadurch wird die spanende Bearbeitung vereinfacht und im Idealfall obsolet. Zudem befindet sich somit im Bereich des Langlochs reines Metall, wodurch die Fasern nicht beschädigt werden und auch das Werkzeug geschont wird. Des Weiteren findet die Formgebung des Bauteils bereits beim Einbau des Vorformlings in den Probenhalter statt.

Dadurch sind die Biegungen bereits im biegeschlaffen Zustand hergestellt und es muss keine Umformung mehr durchgeführt werden.

Für die ersten Versuche, die mit diesem Workflow durchgeführt wurden, kommen Faservorformlinge mit Stickfäden aus Polyester (PES) der Versionen v10-v11 zum Einsatz (Tabelle 11). Da die Stickfäden nach dem Entschlichten noch erhalten sind, ist die Verarbeitung des Faservorformlings unkomplizierter als mit Stickfäden aus Zelluloseacetat (siehe Kapitel 4.3.5).

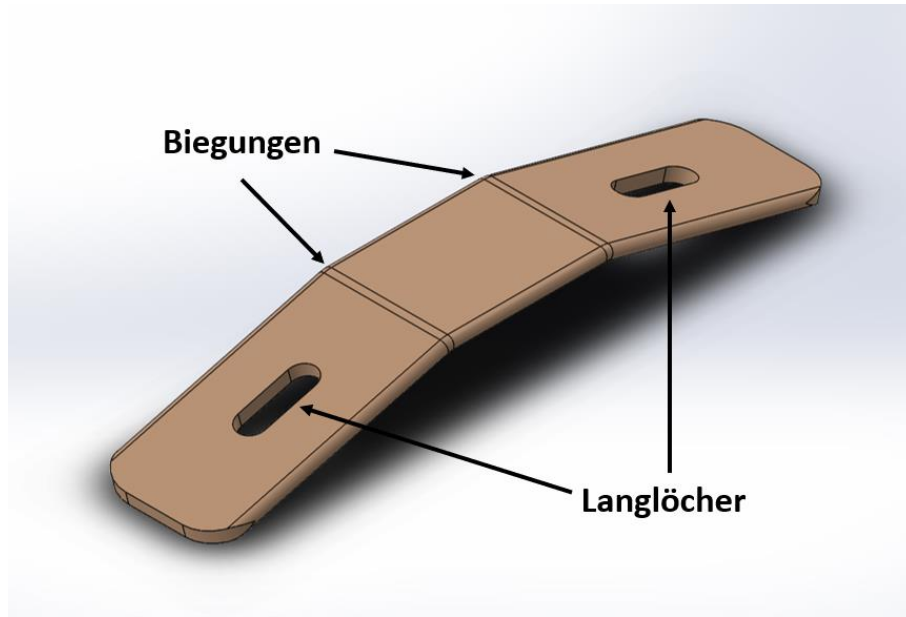


Abbildung 56: CAD-Zeichnung des vorgegebenen Bauteils "Bracket-bulk"

4.3.4.1 Vorbereitung der Galvanikanlage

Der erste Arbeitsschritt ist die Vorbereitung der Galvanikanlage, dieser wird wie in Kapitel 4.3.1.1 beschrieben durchgeführt.

4.3.4.2 Zuschneiden des Faservorformlings

Die Faservorformlinge müssen vor der weiteren Verarbeitung zugeschnitten werden. Dies bezieht sich auf die Entfernung von nicht benötigtem Grundmaterial (Glasfasermatte), Kontaktierfäden (Edelstahl) und Kohlefasern (Abbildung 57). Bei den Bracket Proben muss zusätzlich das Grundmaterial aus den Langlöchern herausgeschnitten werden. Die Glasfasermatte wird im Abstand von etwa 1 mm von den Kohlefaser-Rovings mit einem Rollmesser abgetrennt. Das überstehende Grundmaterial wird benötigt, um den Faservorformling besser im Probenhalter fixieren zu können. Die Langlöcher werden vorsichtig mit einem Skalpell ausgeschnitten, wobei darauf geachtet werden muss die Kohlefasern nicht zu beschädigen. Da die Kohlefasern um die Langlöcher stark gekrümmt sind, kann auch eine leichte Beschädigung zu einer starken Verformung und Unbrauchbarkeit des Faservorformlings führen. Die Enden der Rovings werden mit einem Seitenschneider gekürzt, sodass diese nicht über die Glasfasermatte hinausragen.

Anschließend folgt die Entschlichtung des Faservorformlings (siehe Kapitel 4.3.1.3).

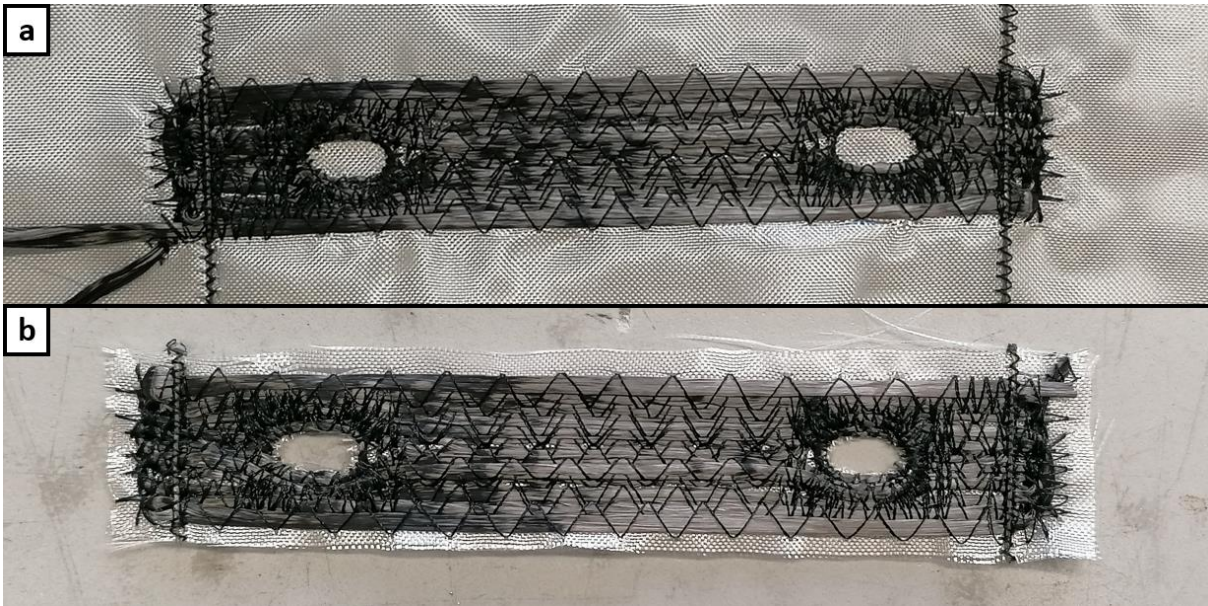


Abbildung 57: Faservorformling für Brackets vor (a) und nach (b) dem Zuschneiden

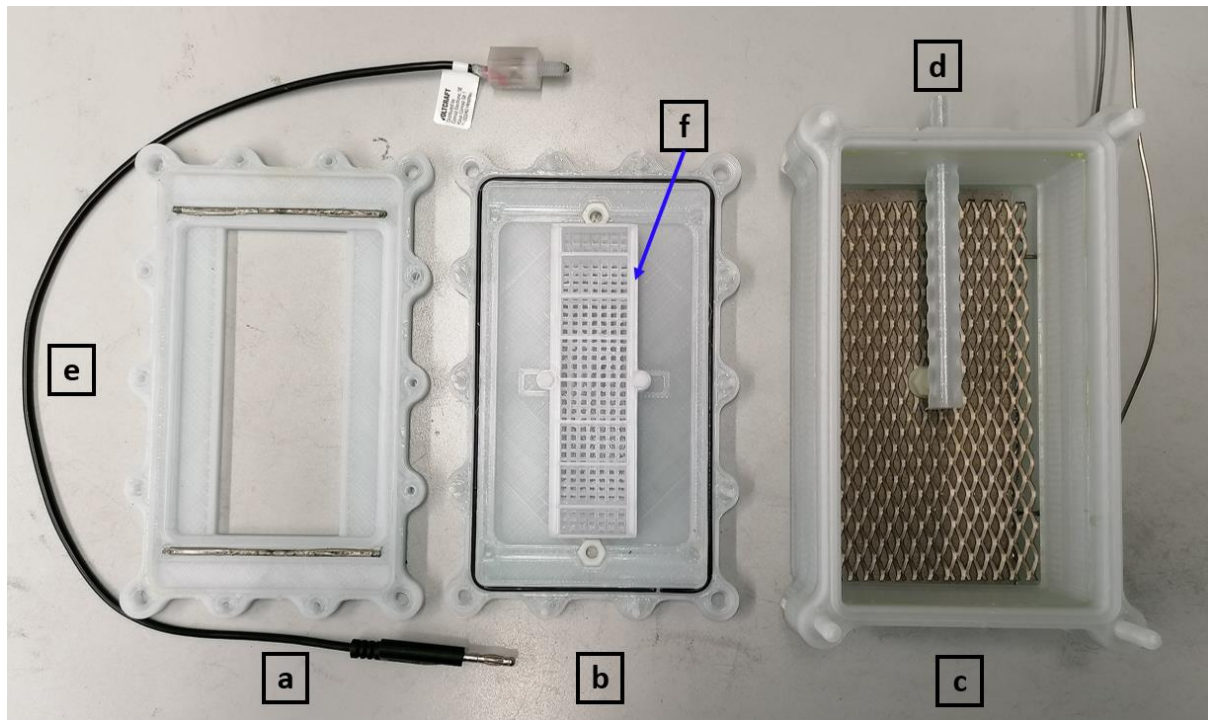


Abbildung 58: Komponenten der Probenhalter Version „bracket_angled“: Rahmen (a), Formgitter für 3D-Bracket (b), Anodenbox (c), Schlauchanschluss (d), Kontaktierkabel (e), Fixierungsgitter (f)

4.3.4.3 Vorbereitung des Probenhalters

Die Vorbereitung des Probenhalters der Version „inverse_angled“ (Tabelle 10) erfolgte wie in Kapitel 4.3.1.5 beschrieben (Abbildung 58).

4.3.4.4 Zusammenbau des Probenhalters

Der Zusammenbau des Probenhalters ist bei der Herstellung der Bracket Muster mit der Formgebung verbunden. Das Formgitter hat in dieser Version des Probenhalters eine abgewinkelte Form, welche es erlaubt die Faservorformlinge endkonturnah auszurichten. Für diesen Schritt werden die Fasern mittig über dem Gitter platziert und vorsichtig niedergedrückt,

sodass sich die Fasern der Form des Gitters anpassen. Als nächsten Schritt wird ein weiteres Gitter mit negativem Profil des Formgitters auf dem Aufbau platziert, sodass die Probe fixiert wird. Das obere Gitter ist so konstruiert, dass die Probe nur an der Glasfaserplatte festgeklemmt wird und die Kohlefasern nur einen leichten Kontakt zum Kunststoff haben. Dies soll eine gleichmäßige Abscheidung sicherstellen und verhindern, dass es zu Einbeulungen an den Druckstellen kommt. Das obere Gitter wird mit zwei M3 Kunststoffschrauben auf dem unteren Formgitter verschraubt.

Anschließend wird der Rahmen vorsichtig auf dem Formgitter platziert, um die Proben an beiden Enden mit dem Kontaktierdraht einzuklemmen. Die Kunststoffschrauben, welche im Gitter eingefasst sind, werden durch die Bohrungen im Rahmen geführt und unterstützen das gleichförmige Zusammenpressen. Nun werden Rahmen und Gitter mithilfe von Kunststoffmuttern verbunden und diagonal festgezogen. Während dem Anziehen kann seitlich im Zwischenraum kontrolliert werden, ob die Dichtung ordnungsgemäß geschlossen wird. Bei nicht ordnungsgemäßem Schließen können Rahmen bzw. Gitter bei den Schraubpunkten verbogen und beschädigt werden.

Anschließend wird der Aufbau, bestehend aus Rahmen und Gitter, mit der Anodenbox verbunden. Zunächst wird noch kontrolliert, ob die Löcher am Verteilersystem des Schlauchanschluss parallel zur Probenebene ausgerichtet sind. Dann kann der Aufbau auf der Anodenbox platziert werden, sodass die Proben nach innen und das Gitter nach außen gerichtet ist. Die beiden Komponenten werden mit M6 Kunststoffschrauben verbunden und diagonal festgezogen. Es muss abermals darauf geachtet werden, dass die Dichtung ordnungsgemäß geschlossen und der Probenhalter beim Festziehen nicht beschädigt wird.

Die anschließenden Arbeitsschritte lauten wie folgt:

- Elektrische Kontaktierung (siehe Kapitel 4.3.1.7)
- Integration des Probenhalters (siehe Kapitel 4.3.1.8)
- Platzierung der Sonotrode (siehe Kapitel 4.3.2.5)
- Inbetriebnahme der Anlage (siehe Kapitel 4.3.1.10)
- Überwachung und Aufzeichnung (siehe Kapitel 4.3.1.11)
- Entnahme aus dem Probenhalter (siehe Kapitel 4.3.1.12)

4.3.4.5 Auflösung der Stickfäden

Die Auflösung der Stickfäden aus Polyester kann mithilfe von konzentrierter Natronlauge durchgeführt werden. Die stark basische Lösung spaltet die Esterbindungen [57], ohne dabei das metallische Nickel anzugreifen. Für die Durchführung wird eine 50%ige Natronlauge hergestellt und ein verschließbares Reaktionsgefäß etwa 2-3 cm hoch befüllt. Das Reaktionsgefäß mit Planschliff wird mit einer Isolierung umwickelt und auf einer Heizplatte im Abzug platziert. Die aus dem Probenhalter entnommene Probe wird vorsichtig in die Natronlauge eingelegt und es wird sichergestellt, dass diese vollständig bedeckt ist. Anschließend wird das Reaktionsgefäß mit einem Planschliff-Deckel und ungefülltem

Trockenrohr verschlossen. Die Lösung wird mit der Heizplatte auf etwa 80 °C aufgeheizt und für etwa 12h gehalten. Anschließend wird die Probe aus der Lösung genommen und in einem mit Wasser befüllten Becherglas abgewaschen. Bei diesem Schritt fallen bereits große Teile des angegriffenen Stickfadens von der Probe ab. Zur Unterstützung des Waschvorgangs wird auch noch Ultraschall angewendet. Hierfür wird die Sonotrode des Ultraschalldispensers in das Becherglas getaucht und für etwa 20-30 Sekunden bei niedrigster Leistungsstufe eingeschaltet.

Das gesamte Prozedere wird im Anschluss ein zweites Mal durchgeführt, um sicherzustellen, dass die Stickfäden vollständig entfernt werden.

4.3.4.6 Nachbearbeitung

Spanende Bearbeitung

Ziel der Nachbearbeitung ist es, dass die Breadboard Brackets ihre finale Form erhalten. Die MMC-Proben sind nach dem initialen Abscheidungsschritt nahe ihrer Endkontur, jedoch müssen die Oberflächen und die Langlöcher nachbearbeitet werden. Um ebene Oberflächen zu erhalten, wird wie bei den Zugproben durch ein mehrstufiges Verfahren Material auf- und abgetragen (siehe Kapitel 4.3.3.2). Um die korrekte Ausrichtung der Flächen zueinander zu realisieren, besteht die Herausforderung bei den Brackets darin, diese richtig einspannen zu können. Aus diesem Grund werden die Seitenflächen zunächst nur händisch mithilfe des Schleifgeräts (Struers TegraPol-31) geebnet. Um den Vorgang möglichst präzise zu gestalten, wird eine 3D-gedruckte Halterung verwendet, mithilfe derer man die Probe in korrekter Ausrichtung beim Schleifvorgang orientieren kann. Sind die Seitenflächen eben und parallel, wird nun noch die Grundfläche geschliffen (Abbildung 59). Hier kommt abermals eine 3D-gedruckte Halterung zum Einsatz, um den richtigen Winkel in Bezug auf die Flächen zu erhalten. Ausgehend von den Seitenflächen und der Grundfläche kann die weitere Bearbeitung mit der Fräse durchgeführt werden. Die Bearbeitung der Oberflächen wird mit einem 40-mm-Stirnfräskopf mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 200 U/min mit einer Vorschubgeschwindigkeit von etwa 38 mm/min durchgeführt. Die Langlöcher werden mit einem 5 mm Fräskopf in einem separaten Arbeitsschritt nachbearbeitet.

Es folgt die Aktivierung der Oberfläche in salzsaurer Nickelchloridlösung wie in Kapitel 4.3.3.2 beschrieben.

Fortsetzung der Nickelabscheidung

Die Nickelabscheidung erfolgt wie in Kapitel 4.3.3.2 mit angepasstem Probenhalter, zu sehen in Abbildung 59.

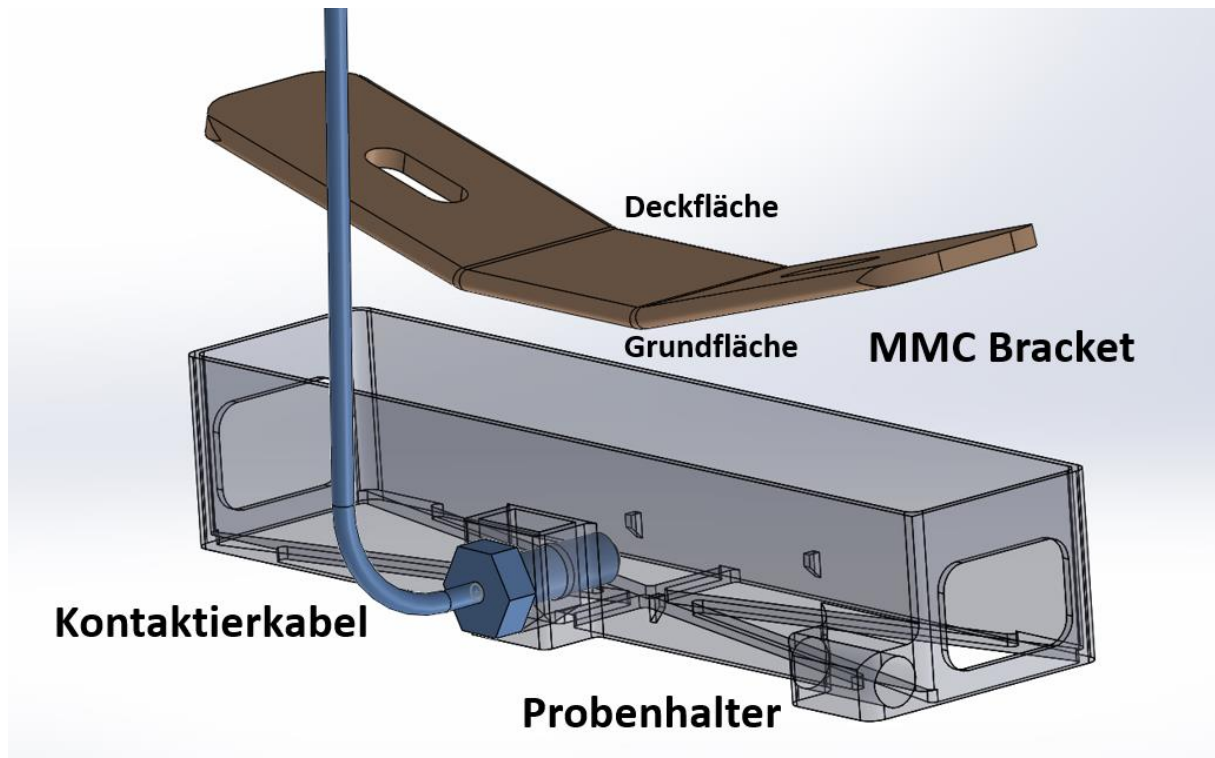


Abbildung 59: Probenhalter „plating_finish_V2“ zur Fortsetzung der Beschichtung während der Nachbearbeitung von Breadboard Brackets

4.3.5 Workflow Z3 - Bracket-bulk

Diese Versuchsreihe dient ebenfalls der Prozessentwicklung von Proben für die Anwendung als Strukturbauteil (Bracket). Ziel ist es, die Geometrie des vorgegebenen Bauteils mit allen Designelementen möglichst genau abzubilden (siehe Kapitel 4.3.4 und Abbildung 56).

Bei diesem Workflow kommen Faservorformlinge mit ZA Stickfäden der Versionen v10-v11 zum Einsatz (Tabelle 11).

4.3.5.1 Vorbereitung der Galvanikanlage

Der erste Arbeitsschritt ist die Vorbereitung der Galvanikanlage, dieser wird wie in Kapitel 4.3.1.1 beschrieben durchgeführt.

Anschließend folgt das Zuschneiden des Faservorformlings wie in Kapitel 4.3.4.2 beschrieben.

4.3.5.2 Vorbereitung Probenhalter

Die Vorbereitung des Probenhalters erfolgt wie in Kapitel 4.3.1.5 beschrieben.

Ergänzung: Das Formgitter ist bei der Probenhalter Version „3d_specimen V5“ zweiteilig, bestehend aus einem acetonbeständigen Innenteil aus GF-PP und dem regulären Außenteil aus PETG. Durch die Trennung in zwei Teile wird der Arbeitsfluss erleichtert, da man ein deutlich kleineres Acetonbad verwenden kann. Des Weiteren ist das Drucken von großen Komponenten mit dem GF-PP Filament aufwendiger und das Material selbst um ein Vielfaches teurer. Die Einzelkomponenten sind in Abbildung 60 zu sehen.

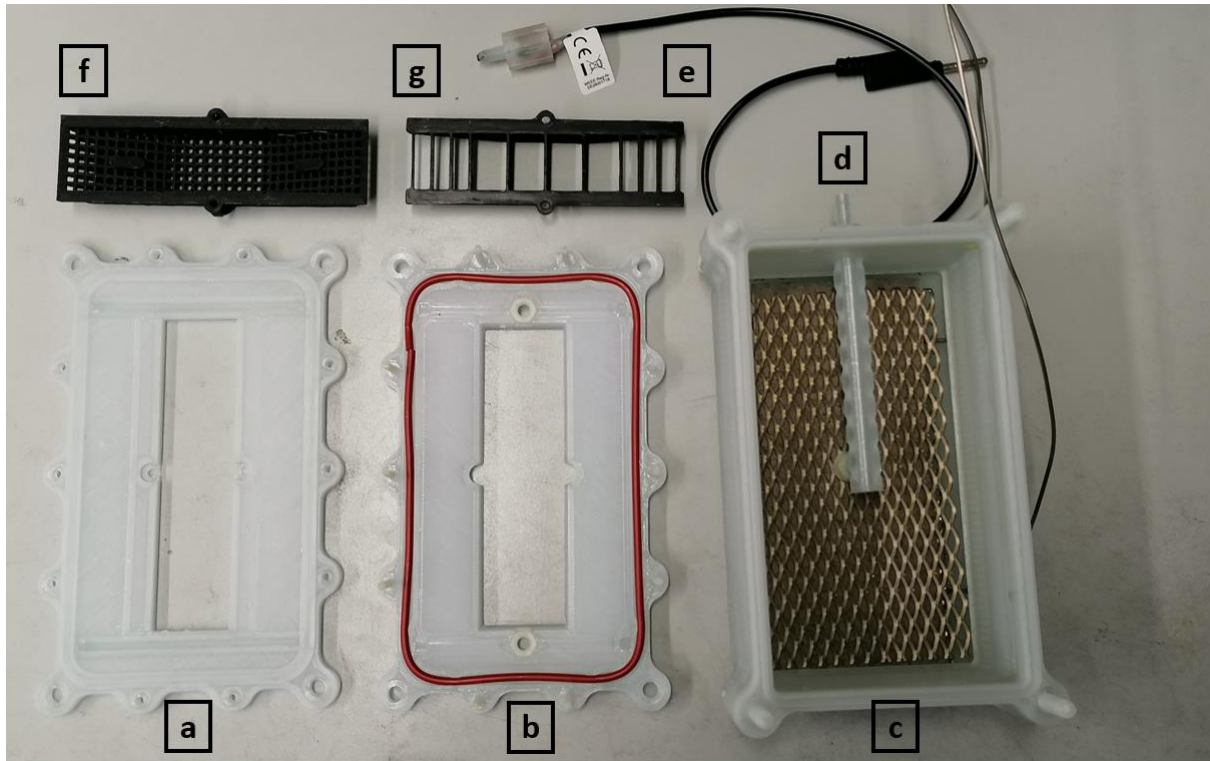


Abbildung 60: Komponenten der Probenhalter Version "bracket_angled": Rahmen (a), dreiteiliges Formgitter (b+f), Anodenbox (c), Schlauchanschluss (d), Kontaktierkabel (e), Fixierungsgitter (g),

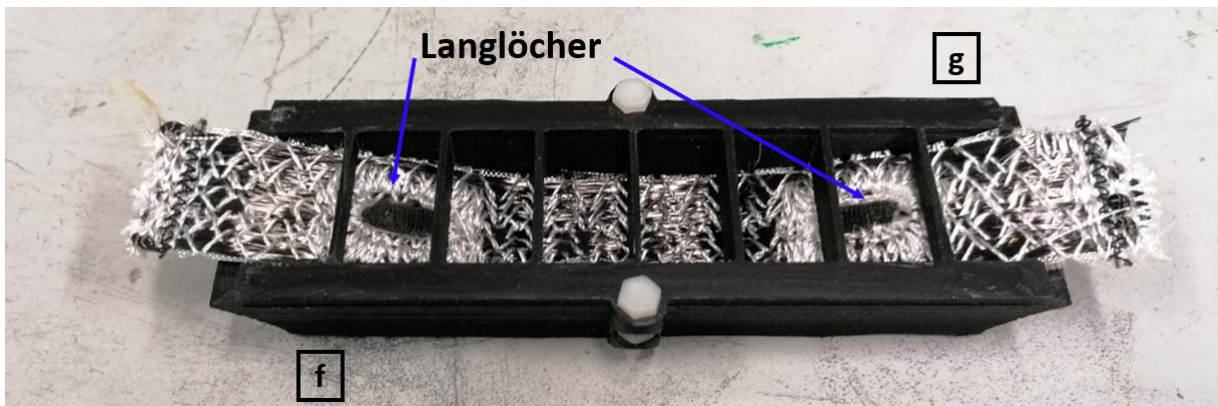


Abbildung 61: Formgitter (f, unten) und Fixierungsgitter (g, oben) mit eingespanntem Faservorformling

4.3.5.3 Zusammenbau Probenhalter I

Der Zusammenbau des Probenhalters erfolgt in zwei Teilschritten, da die Formgebung der Faservorformlinge bereits vor der Behandlung im Acetonbad erfolgen muss. Der zurechtgeschnittene Faservorformling wird zunächst zwischen dem Innenteil des Formgitters und Fixierungsgitter eingespannt (f und g in Abbildung 60). Hierfür wird dieser mittig auf dem Formgitter platziert und die eingestickten Langlöcher über die vorgesehenen Noppen gezogen. So wird sichergestellt, dass die Probe an der richtigen Position sitzt und die Langlöcher auch nach dem Auflösen der Stickfäden ihre Form beibehalten. Anschließend wird das Fixierungsgitter von oben auf die Probe geführt, um diese zu befestigen. Es muss darauf geachtet werden, dass die Probe an den Längsseiten nur auf dem Grundmaterial, nicht aber

auf den Carbonfasern selbst, eingeklemmt wird. In Abbildung 61 ist ein Foto des Aufbaus zu sehen, beide Komponenten sind aus acetonbeständigem GF-PP hergestellt.

4.3.5.4 Entschlichtung und Auflösung der Stickfäden

Der gesamte Aufbau wird für mindestens 12 h in dem Acetonbad platziert. Nach Ablauf der Zeit wird das Acetonbad für mindestens 10 min in ein Ultraschallbad gegeben. Das Aceton wird im Anschluss ausgewechselt und der gesamte Vorgang noch zwei weitere Male wiederholt.

Der mehrstufige Waschvorgang ist notwendig, um das ZA möglichst vollständig zu entfernen (siehe Kapitel 4.3.2.3). Nach dem letzten Waschgang, wird der Aufbau mit der Probe herausgenommen und mit etwas Deionat gewaschen. In Abbildung 62 ist eine Aufnahme des Faservorformlings nach dem Auflösen der Stickfäden im Acetonbad zu sehen.

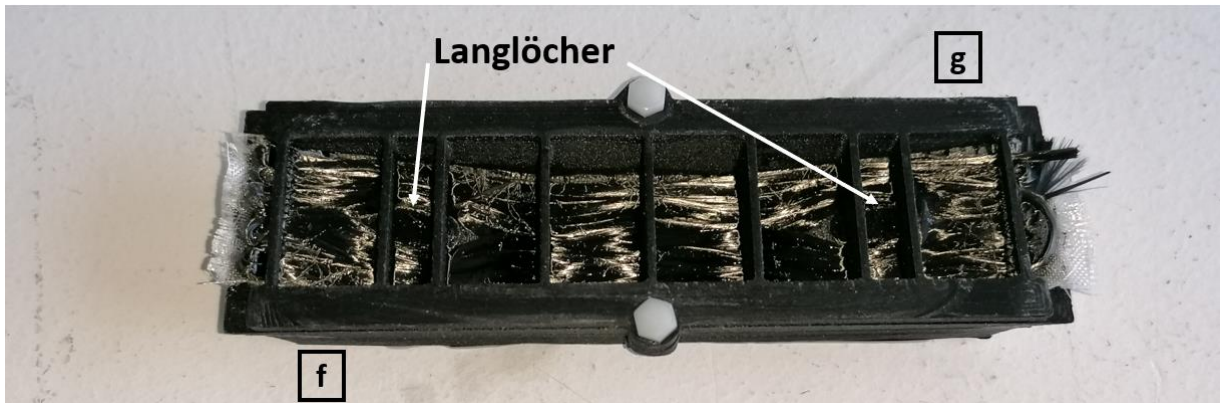


Abbildung 62: Formgitter (f, unten) und Fixierungsgitter (g, oben) mit eingespanntem Faservorformling nach dem Auflösen der Zelluloseacetat Stickfäden

4.3.5.5 Zusammenbau Probenhalter II

Der Aufbau mit der eingespannten und entschlichteten Probe wird in die passende Aussparung im Außenteil der Formgitters eingefasst (siehe b in Abbildung 60). Es muss darauf geachtet werden, dieser Schritt gleichmäßig erfolgt, um die Komponenten dichtend zusammenzuführen. Beide Teile des Formgitters haben eine leicht konische Form, die das Einfassen und Abdichten unterstützt.

Die restlichen Schritte für den Zusammenbau sind wie in Kapitel 4.3.1.6 zu absolvieren.

Die anschließenden Arbeitsschritte lauten wie folgt:

- Elektrische Kontaktierung (siehe Kapitel 4.3.1.7)
- Integration des Probenhalters (siehe Kapitel 4.3.1.8)
- Platzierung der Sonotrode (siehe Kapitel 4.3.2.5)
- Inbetriebnahme der Anlage (siehe Kapitel 4.3.1.10)
- Überwachung und Aufzeichnung (siehe Kapitel 4.3.1.11)
- Entnahme aus dem Probenhalter (siehe Kapitel 4.3.1.12)
- Nachbearbeitung (siehe Kapitel 4.3.3.2)

4.3.6 Workflow P4 - Bracket-grid

Diese Versuchsreihe dient der Prozessentwicklung von Proben für die Anwendung als Strukturbauteil (Bracket). Eine Adaptierung des Bauteildesigns im Vergleich zu Kapitel 4.3.4 soll die Vorteile des Herstellungsprozesses besser nutzen und demonstrieren (Abbildung 63). Dies betrifft einerseits die Reduktion der Masse durch Aussparungen an unkritischen Stellen. Dafür wird bei der Erstellung des Faservorformlings eine Gitterstruktur anstatt von vollflächigem Material gestickt. Andererseits werden die zwei Biegungen des originalen Designs, deren konkrete Ausführung (Radius) durch den Herstellungsprozess bedingt sind, durch eine einzige Biegung mit größerem Radius ersetzt. Diese Adaptierung soll das Bauteil passender für den Einsatzzweck machen (siehe Kapitel 5.5).

Aus Gründen der besseren Verarbeitbarkeit nach dem Entschlichtungsschritt werden Faservorformlinge mit PES Stickfäden der Version v13 eingesetzt (Tabelle 11).

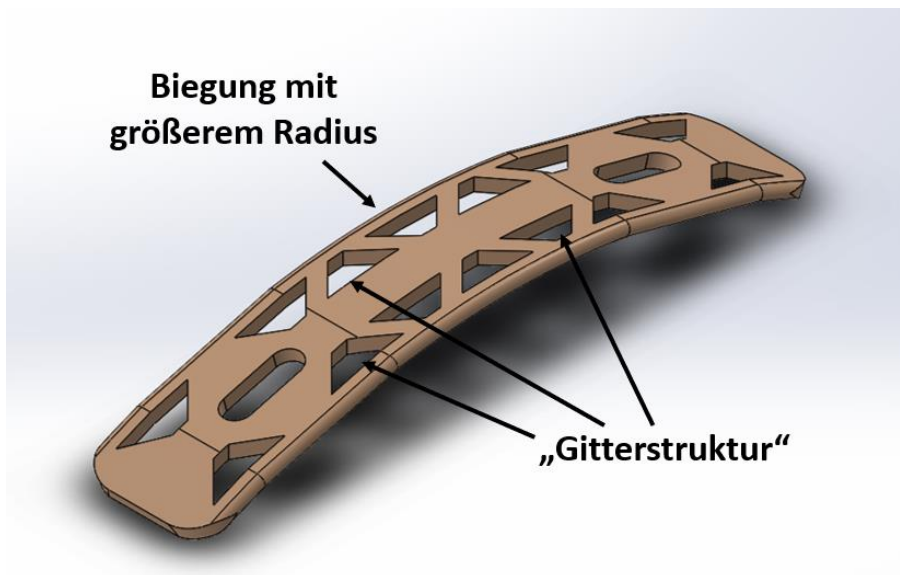


Abbildung 63: CAD-Zeichnung des adaptierten Designs „Bracket-grid“

4.3.6.1 Initiale Nickelabscheidung

Bis zur Nachbearbeitung enthält der Workflow P4 dieselben Arbeitsschritte wie Workflow P3 (siehe Kapitel 4.3.4). Die verwendeten Faservorformlinge der Versionen v12.1, v12.3 und v13.1 sind in Abbildung 64 zusehen. Für das finale Bracket, das für Integrationstest herangezogen wird, kommt letzterer Faservorformling (c) zum Einsatz. Die Komponenten des eingesetzten Probenhalters der Konfiguration „bracket_grid“ (siehe Tabelle 10) sind in Abbildung 65 zu sehen.

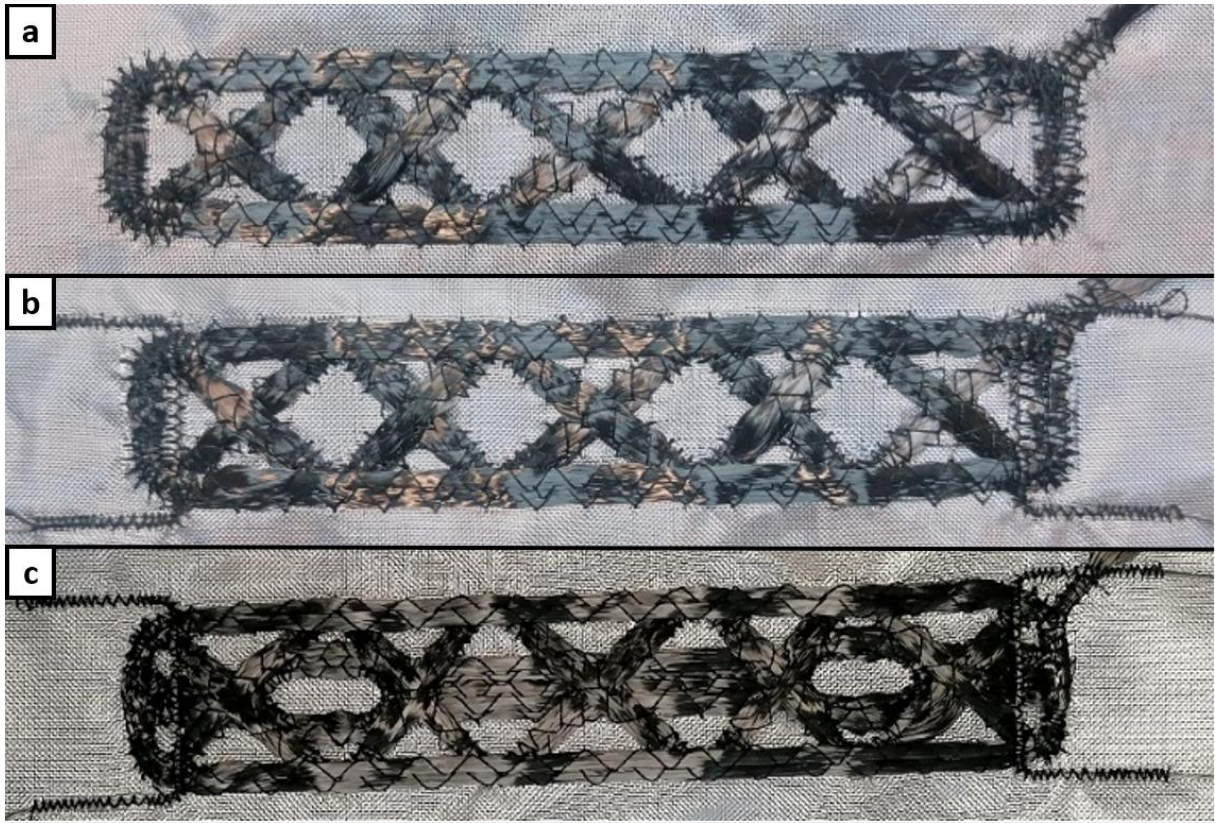


Abbildung 64: Faservorformlinge für Gitter-Brackets – ohne Kontaktierfäden (a), mit Kontaktierfäden (b) und mit gesticktem Langloch (c)

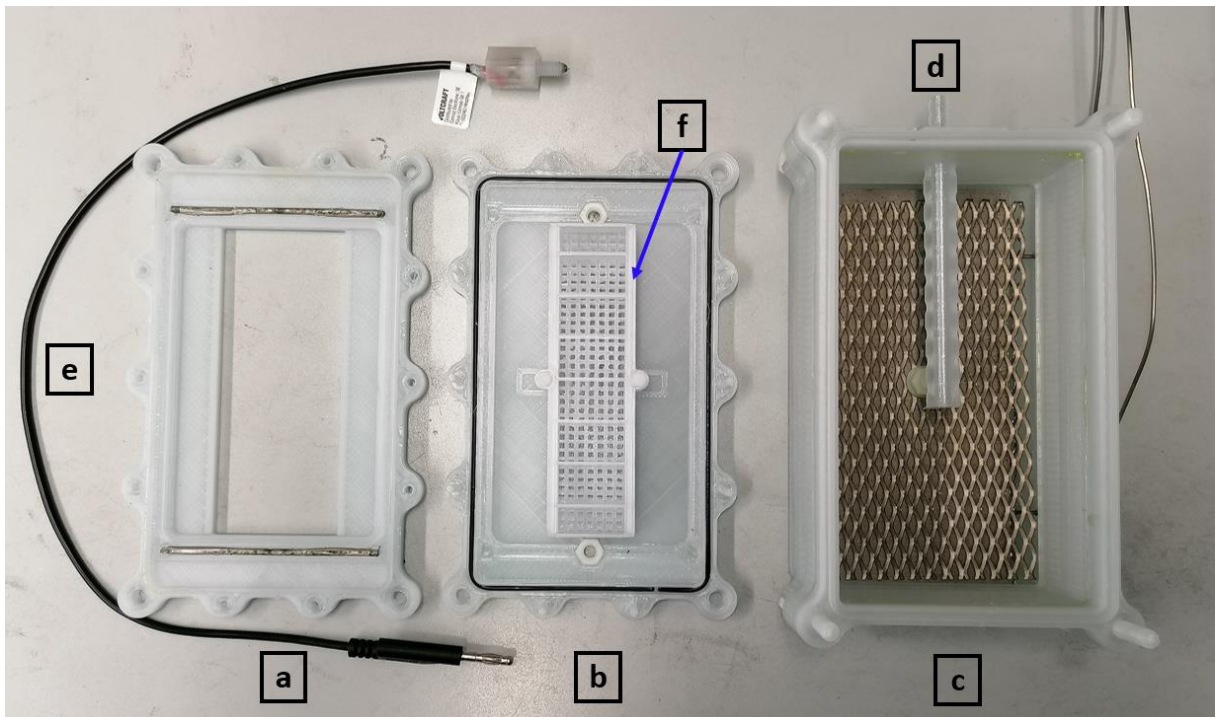


Abbildung 65: Komponenten der Probenhalter Version „bracket_grid“: Rahmen (a), Formgitter für 3D-Bracket (b), Anodenbox (c), Schlauchanschluss (d), Kontaktierkabel (e), Fixierungsgitter (f)

4.3.6.2 Nachbearbeitung

Ziel der Nachbearbeitung ist es, die Auflageflächen für Beilagscheiben um die Langlöcher zu ebnen. Nur durch eine ausreichend große und ebene Fläche kann ein sorgfältiger Kraftschluss

gewährleistet werden, welcher für den Einsatzzweck notwendig ist. Die Vorgehensweise bei der Abscheidung unterscheidet sich dadurch von den bulk Brackets aus Workflow P3, dass Material spezifisch auf diesen Flächen aufgetragen werden muss. Am restlichen Bauteil soll kein weiteres Nickel abgeschieden werden. Andernfalls wird das Bauteil schwer und der Vorteil einer Gewichtsersparnis ist nicht möglich.

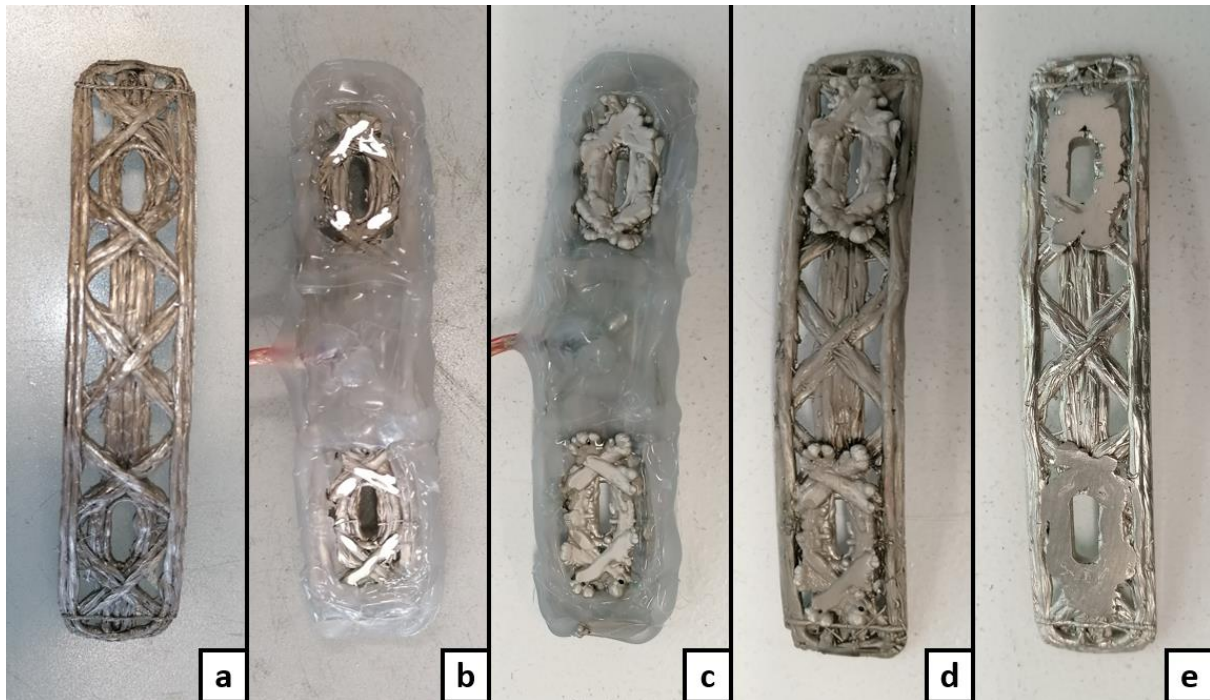


Abbildung 66: Nachbearbeitung eines Breadboard Brackets mit adaptierten Design - Bracket vor der Maskierung (a), Maskierung mit Heißkleber (b), nach der Beschichtung (c), Entfernung der Maskierung (d), Nachbearbeitung mittels Fräse (e)

Zur Lösung dieses Problems werden die Bereiche, auf denen kein Nickel mehr abgeschieden werden soll, maskiert. In Abbildung 66 sind die Arbeitsschritte zu sehen, die ein Bracket während der Nachbearbeitung durchläuft. Gestartet wird mit einem Bracket nach dem initialen Abscheidungsprozess (a). Anschließend folgt der Schritt der Maskierung, wobei Heißkleber auf jene Bereiche aufgetragen wird, auf denen keine weitere Abscheidung stattfinden soll (b). Es muss darauf geachtet werden, dass beim Abkühlen keine Bereiche durch Schrumpfung des Klebers freigelegt werden. Anschließend wird das Bracket mit Deionat gereinigt, die Nickeloberfläche im salzsauren Nickelchlorid Elektrolyt aktiviert und die Abscheidung fortgesetzt (siehe Kapitel 4.3.3.2). Nun erhält man das Bracket mit einer zusätzlichen Schicht auf den angestrebten Flächen (c). Im nächsten Schritt wird nun die Maskierung entfernt (d). Der Heißkleber lässt sich mithilfe eines Cuttermessers herunterschneiden. Bei starkem Anhaften, kann das Ablösen durch Isopropanol oder Aceton unterstützt werden. Schlussendlich werden die Oberflächen mit einem 40-mm-Stirnfräskopf und einer Rotationsgeschwindigkeit von 200 U/min und einer Vorschubgeschwindigkeit von etwa 38 mm/min bearbeitet. Für die korrekte Ausrichtung wird erneut eine 3D-gedruckte Halterung angefertigt. Die Langlöcher werden mit 5 mm Fräskopf in einem separaten Arbeitsschritt nachbearbeitet (e).

4.3.7 Workflow P5 - TC-sheet

Diese Versuchsreihe dient der Herstellung von perforierten MMC-Blechen. Diese sollen zur Demonstration eines „Transpiration Cooling“ (TC) Effekts genutzt werden. Dieser Effekt nutzt das kontrollierte transpirieren eines Kühlmediums durch ein poröses Material, um dieses durch Verdampfen zu kühlen. Dies soll ausgehend von Faservorformlingen geschehen, die zunächst, ähnlich den vorangehenden Workflows (siehe Kapitel 4.3.4), vorbehandelt und mit einer Nickelmatrix versehen werden. Durch die nachträgliche Entfernung der PES Stickfäden soll ein regelmäßiges Lochmuster entstehen, dessen Porengröße durch einen zweiten Abscheidungsschritt eingestellt werden kann (Abbildung 67). Es wurden Faservorformlinge der Versionen v20-v21 (Tabelle 11) herangezogen.

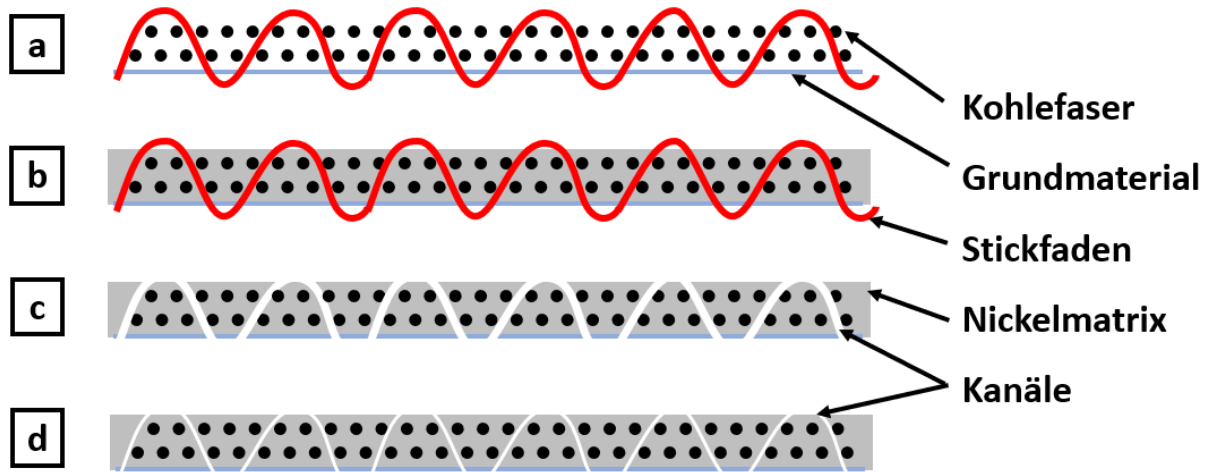


Abbildung 67: Darstellung des Herstellungsschritte für Transpiration Cooling Sheets über die galvanische Abscheidung: Faservorformling (a), initiale Abscheidung (b), Auflösung der Stickfäden (c) und Reduktion der Durchmesser der Kanäle durch weitere Abscheidung (d)

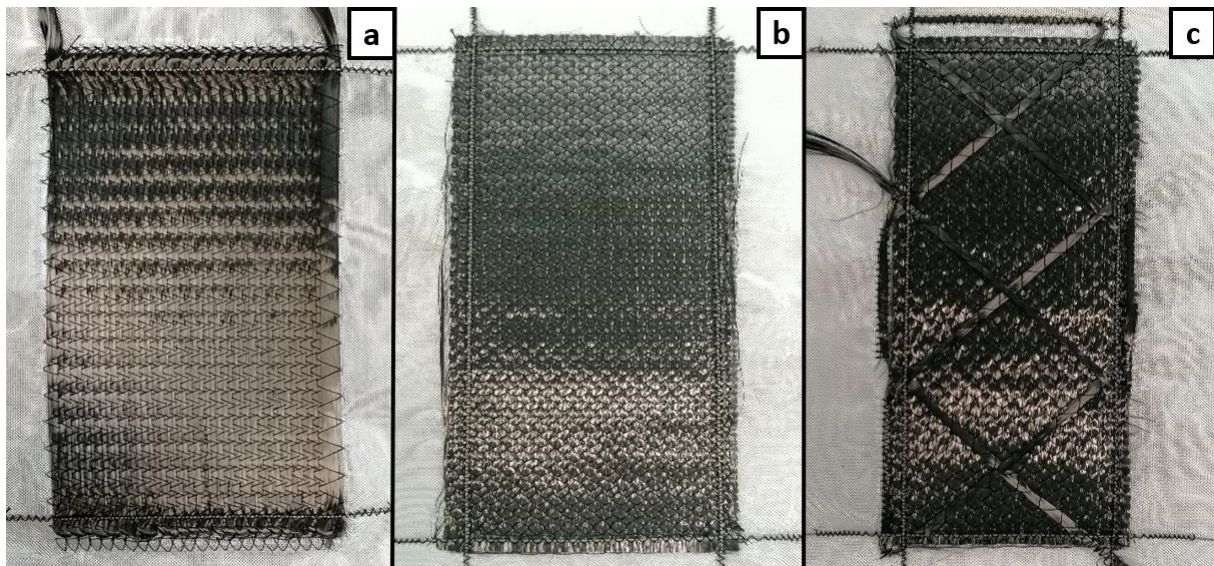


Abbildung 68: Faservorformlinge für TC-sheets - unidirektionale Rovings v3.1 (a), 0/90 UD Gelege v20 (b) und 0/90 UD Gelege mit Verstärkung v21 (c)

4.3.7.1 Vorbereitung der Galvanikanlage

Der erste Arbeitsschritt ist die Vorbereitung der Galvanikanlage. Er wird wie in Kapitel 4.3.1.1 beschrieben durchgeführt.

4.3.7.2 Zuschneiden des Faservorformlings

Die Faservorformlinge müssen vor dem Einbau in den Probenhalter zugeschnitten werden. Die Entfernung von überstehenden Grundmaterial (Glasfasermatte) und Kontaktierfäden (Edelstahl) stehen hier im Vordergrund. Die Glasfasermatte wird dabei in minimalem Abstand vom Kohlefasergelege mit einem Rollmesser abgetrennt. Es wird kein überstehendes Grundmaterial für die Fixierung benötigt, da der Rahmen des Probenhalters auf die Kontaktierfäden drückt. Es muss darauf geachtet werden, dass die Kohlefasern nicht mit dem Rollmesser berührt werden. Das kann dazu führen, dass sich diese lösen und die Probe unbrauchbar machen. In Abbildung 68 sind 3 verschiedene Versionen (siehe Tabelle 11) dargestellt: unidirektional gelegte Rovings (a), 0/90 UD Gelege (b) und 0/90 UD Gelege mit Verstärkung (c). Für die weiterführenden Versuche wird die Version v20 herangezogen.

Im Anschluss folgt die Entschlichtung des Faservorformlings und die Vorbereitung des Probenhalters, die in Kapitel 4.3.1.3 und Kapitel 4.3.1.5 beschrieben sind

4.3.7.3 Zusammenbau des Probenhalters

Für den Einbau in den Probenhalter (TC_V3) wird der entschlichtete Faservorformling mittig über den Löchern des Formgitters platziert. Im Anschluss wird der Rahmen auf dem Gitter montiert, sodass die Fasern eingespannt werden. Es muss darauf geachtet werden, dass die Probe sowohl in Längsrichtung, als auch in Querrichtung mittig positioniert wird. Dabei sollen die Kontaktierfäden, die auf der Probe aufgesteckt sind, auf der Querseite vom Kontaktierdraht und auf der Längsseite von der Innenkante des Rahmens erfasst werden. Die Kunststoffschrauben, welche im Gitter eingefasst sind, werden durch die Bohrungen im Rahmen geführt und unterstützen das gleichförmige Zusammenpressen. Nun werden Rahmen und Gitter mithilfe von Kunststoffmuttern verbunden und diagonal festgezogen. Während des Anziehens kann seitlich im Zwischenraum kontrolliert werden, ob die Dichtung ordnungsgemäß geschlossen wird. Bei nicht ordnungsgemäßem Schließen können Rahmen bzw. Gitter bei den Schraubpunkten verbogen und beschädigt werden. Anschließend wird der Aufbau, bestehend aus Rahmen und Gitter, mit der Anodenbox verbunden. Zunächst wird noch kontrolliert, ob die Löcher am Verteilersystem des Schlauchanschlusses parallel zur Probenebene ausgerichtet sind. Dann kann der Aufbau auf der Anodenbox platziert werden, sodass die Proben nach innen und das Gitter nach außen gerichtet ist. Die beiden Komponenten werden mit M6 Kunststoffschrauben verbunden und diagonal festgezogen. Es muss abermals darauf geachtet werden, dass die Dichtung ordnungsgemäß geschlossen und der Probenhalter beim Festziehen nicht beschädigt wird. Die einzelnen Komponenten des Probenhalters der Version „TC_V3“ sind in Abbildung 69 zu sehen.

Die anschließenden Arbeitsschritte lauten wie folgt:

- Elektrische Kontaktierung (siehe Kapitel 4.3.1.7)
- Integration des Probenhalters (siehe Kapitel 4.3.1.8)
- Platzierung der Sonotrode (siehe Kapitel 4.3.2.5)
- Inbetriebnahme der Anlage (siehe Kapitel 4.3.1.10)
- Überwachung und Aufzeichnung (siehe Kapitel 4.3.1.11)
- Entnahme aus dem Probenhalter (siehe Kapitel 4.3.1.12)
- Entfernung der Stickfäden (siehe Kapitel 4.3.4.5)
- Aktivierung in salzsaurer Nickelchloridlösung (siehe Kapitel 4.3.3.2)

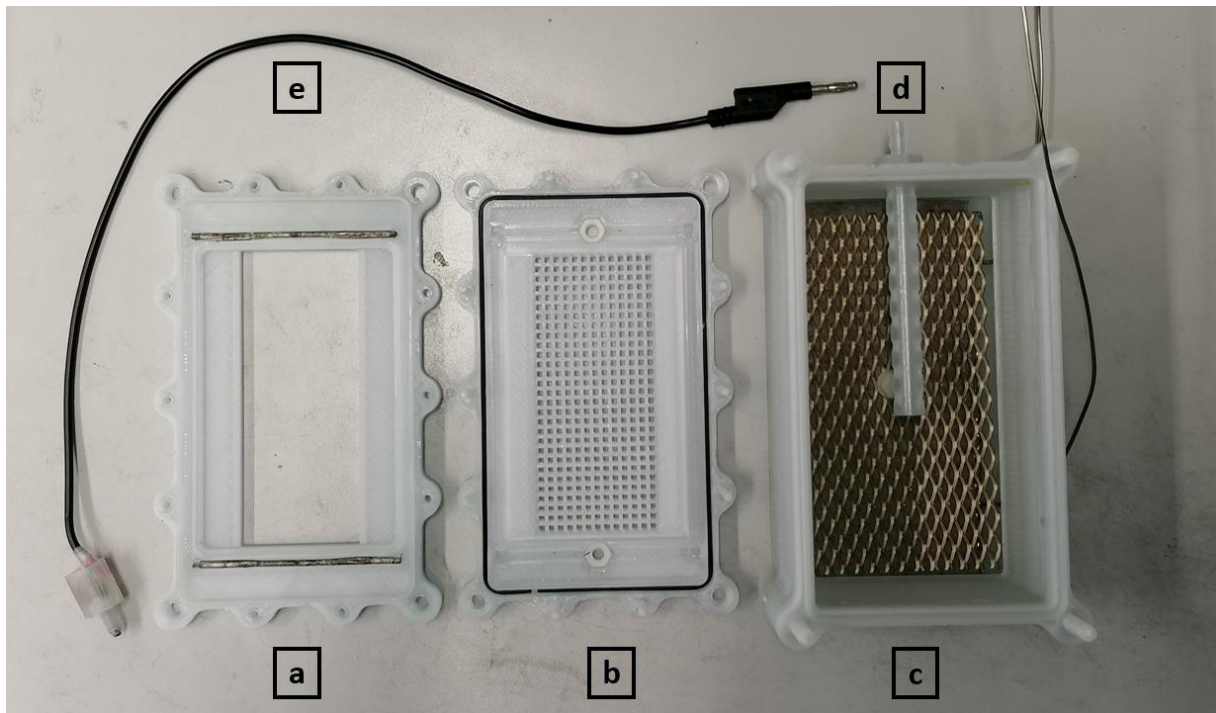


Abbildung 69: Komponenten der Probenhalter Version "TC_sheet": Formgitter (a), Rahmen (b), Anodenbox (c), Schlauchanschluss (d), Kontaktierkabel (e)

4.3.7.4 Fortsetzung der Nickelabscheidung

Nach der Entfernung der Stickfäden erhält man ein MMC-Blech, das eine regelmäßige Struktur von Kanälen mit einer Größe von wenigen 100 Mikrometern enthält (siehe Abbildung 70). In einem zweiten Abscheidungsschritt werden diese Kanäle in ihrer Größe reduziert, indem sich Nickel an den Wänden der Kanäle abscheidet (zur Charakterisierung der Kanäle, siehe Kapitel 5.6). Die Kontaktierung der Bleche erfolgt mit einem Nickeldraht, welcher die Probe umschließt und mit einer Zange festgezogen wird. Der Draht wird direkt auf der Abdeckung des Galvanikbades befestigt und kann mithilfe einer Krokodilklemme mit dem Netzteil verbunden werden. Für die Badbewegung sorgt ein mechanisch angetriebenes Propellerrührwerk aus Glas.

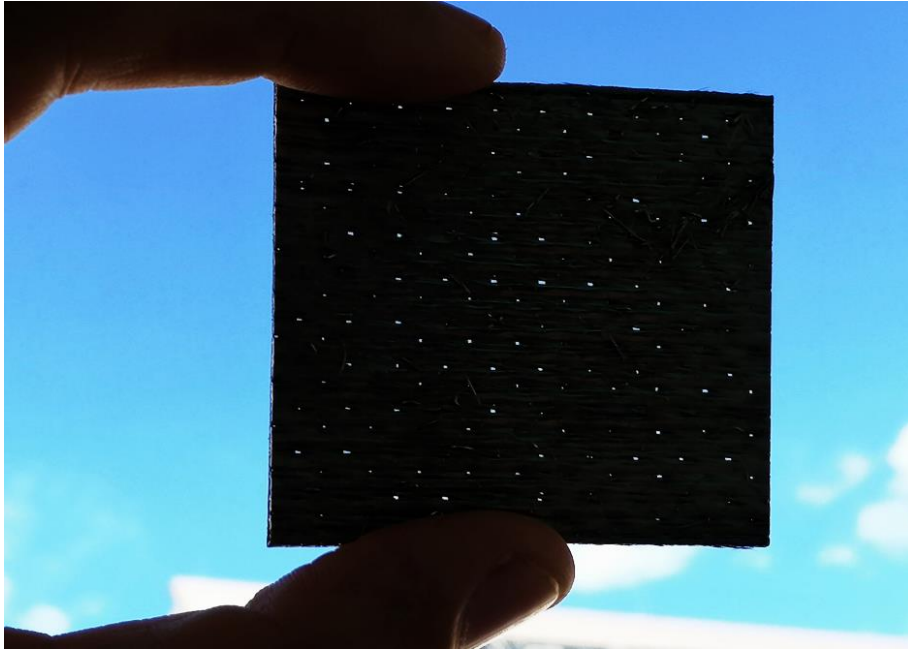


Abbildung 70: Aufnahme eines TC-Blechs nach dem 1. Abscheidungsschritt, gut zu sehen die Kanäle im Blech

Um sicherzustellen, dass die Nickelabscheidung gleichmäßig erfolgt, muss eine regelmäßige Kontrolle vorgenommen werden. Dabei wird der Abscheidungsvorgang gestoppt und die Probe aus dem Bad herausgenommen. Der Kontaktierdraht aus Nickel wird vorsichtig gelöst und auf der gegenüberliegenden Seite wieder angebracht. Dies soll einerseits dafür sorgen, dass sich der Draht nicht zu stark mit dem Blech verbindet und dieses beim Lösen beschädigt. Andererseits sorgt die Neupositionierung der Kontaktierung dafür, dass keine Seite der Probe durch eine ungleichmäßige sekundäre Stromdichteverteilung (siehe Kapitel 2.3.6.2) zu stark bevorzugt wird.

4.4 Optimierung der Abscheidung

In diesem Kapitel werden alle Versuche genannt, die zur Optimierung der elektrochemischen Abscheidung durchgeführt wurden. Die Versuche wurden im Rahmen einer Diplomarbeit absolviert und die ausführlichen Ergebnisse sind bereits in dieser veröffentlicht [58]. Im Folgenden gibt es eine kurze Zusammenfassung der durchgeführten Versuche (Tabelle 16).

4.4.1 Optimierungsschritte

Alle hergestellten Proben sind in Tabelle 16 zu sehen. In der Tabelle sind neben der Proben ID und dem verwendeten Faservorformling noch Unterschiede im Setup und in der Herstellung dargestellt, die im Folgenden näher erläutert werden. Die Markierungen in der Tabelle zeigen an, welches Versuchssetup angewendet wurde. Die volle Markierung (•) bedeutet, dass die Bilder dieser expliziten Probe im entsprechenden Kapitel in der Diplomarbeit [58] gezeigt sind.

Tabelle 16: Überblick über alle Versuche zur Optimierung der Abscheideparameter [58]

Proben ID	Faser- vorformling	Kont. Durch- strömung	Puls-strom Abscheidung	Modif. Kontaktierung	Diskont. Durch- strömung	Ultraschall Anwendung	Stickfaden aufgelöst
SP01	50k_560_ndp	●					
SP02	50k_560_ndp	○	●				
SP03	50k_560_ndp	●					
SP04	50k_560_ndp	○	●				
SP05	50k_560_ndp	○	●				
SP06	50k_560_ndp	○	●				
SP07	50k_560_ndp	●					
SP08	50k_560_ndp	○		○			
SP09*	50k_560_ndp	○		○			
SP10*	24k_269_ndp	○		○			
SP11	24k_269_ndp	○		●			
SP12	24k_269_ndp			●	●		
SP13	24k_269_ndp			●	●		
SP14	24k_269_ndp			●	●		
SP15	24k_269_ndp			●	○	●	
SP16	24k_269_ndp			●	○	●	
SP17	50k_560_ndp				○	●	
SP18	50k_560_ndp				○	●	
SP19**	24k_269_ndp				○	●	
SP20**	50k_1120_ndp				○	●	
SP21***	24k_269_ndp				○	●	
SP22***	50k_2440_ndp				○	●	
SP23	24k_269_ac				○	○	●
SP24	24k_269_ac				○	○	●
SP25	24k_269_ac				○	○	●
SP26	24k_269_ac				○	○	●
SP27	24k_269_ac				○	○	●
SP28	24k_269_ac				○	○	●
SP29	24k_269_ac				○	○	●
SP30****	24k_269_ac				○	○	●
SP31****	50k_560_ac				○	○	●
SP32	24k_269_ac				○	○	●

* SP09 und SP10 wurden im gleichen Experiment hergestellt, jedoch wurden unterschiedliche Faservorformlinge verwendet (SP09: 50k, 560 g/m²; SP10: 24k, 269 g/m²).

** SP19 und SP20 wurden im gleichen Experiment hergestellt, jedoch wurden unterschiedliche Faservorformlinge verwendet (SP19: 24k, 269 g/m²; SP20: 50k, 1120 g/m²).

*** SP21 und SP22 wurden im gleichen Experiment hergestellt, jedoch wurden unterschiedliche Faservorformlinge verwendet (SP21: 24k, 269 g/m²; SP22: 50k, 2440 g/m²).

**** SP30 und SP31 wurden im gleichen Experiment hergestellt, jedoch wurden unterschiedliche Faservorformlinge verwendet (SP30: 24k, 269 g/m²; SP31: 50k, 560 g/m²).

Kontinuierliche Durchströmung

Die Versuche mit kontinuierlicher Durchströmung der Fasern stellten einen Ausgangspunkt zur weiteren Prozessentwicklung und Optimierung dar. Die Versuche zeichneten sich durch die Verwendung eines Pulsdämpfers nach der Membranpumpe aus, der die pulsartige (diskontinuierliche) Elektrolytförderung glättete. Innerhalb der Versuchsreihe wurden

Abscheideparameter wie die Stromdichte, Pulsstromabscheidung und Netzmittelkonzentration variiert.

Diskontinuierliche Durchströmung

Für diese Versuche wurde der Pulsdämpfer entfernt und die diskontinuierliche Elektrolytförderung genutzt um die Faservorformlinge zu durchströmen. Die Hypothese hinter dieser Überlegung war, dass eine zu kontinuierliche Strömung im Versuchsverlauf zu bevorzugten Fließkanälen innerhalb der Faserproben führt. Dies würde verhindern, dass der Elektrolytaustausch über die gesamte Probe gewährleistet wird und eine gleichmäßige Abscheidung über die gesamte Probe stattfindet. Eine pulsierende Förderung hingegen hätte mehr den Charakter einer turbulenten Strömung und würde keine bevorzugten Fließkanäle ausbilden.

Pulsstrom Abscheidung

Die Abscheidung mit gepulstem Strom anstatt von Gleichstrom wurde in einer Versuchsreihe untersucht. Dabei wurden alle Parameter bis auf den Pulsstrom konstant gehalten. Es wurde Pulsstrom ohne (PC) und mit (PRC) Rückstrompuls bei unterschiedlichen Frequenzen von 4 bis 1000 Hz getestet und die Auswirkungen auf die Gleichmäßigkeit der Abscheidung untersucht.

Modifizierung der Kontaktfläche

Die Modifizierung der Kontaktfläche wurde bei einigen Proben angewandt um sicherzustellen, dass alle Carbonfasern elektrisch kontaktiert sind. Für diesen Zweck wurden mehrere Techniken ausprobiert, das Auftragen von Kupferleitlack bzw. Silberleitlack und die Vorgalvanisierung der Probenenden. Letztere Technik stellte sich als die Geeignetste heraus und wurde für die Herstellung der markierten Probe (Tabelle 16) angewandt. Die Durchführung und Verifizierung der verbesserten Kontaktfläche ist in Kapitel 4.1.4.5 ausführlich beschrieben.

Ultraschall Anwendung

Für diese Versuchsreihe wurde der Effekt von Ultraschall auf die Nickelabscheidung auf den Kohlefasern untersucht. Ultraschall kann einen positiven Einfluss auf die Hydrodynamik im galvanischen Becken haben, da er gezielt die Grenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyten beeinflussen kann (siehe Kapitel 4.1.3.4). Es wurde ein Ultraschallgerät (Hielscher UP400S) mit Sonotroden aus Titan verwendet. Mehrere Proben wurden hergestellt, wobei unterschiedliche Sonotroden und geometrische Anordnungen getestet wurden. Zudem wurden innerhalb der Testreihe auch der Förderdruck der Pumpe und die Stromdichte leicht variiert.

Stickfaden Auflösung

Die Ergebnisse der vorherigen Experimente beziehen sich hauptsächlich auf die Beschichtung der einzelnen Fasern und der insgesamt Gleichmäßigkeit über den Probenquerschnitt. Die allgemeine Form der galvanisierten Proben wird jedoch stark von den gestickten Fäden beeinflusst, welche die Rovings in ihrer Form halten. Da diese Fäden unter einer leichten Spannung stehen, erzeugen sie leichte Wölbungen im Querschnitt. Diese Versuchsreihe hatte das Ziel diese Probleme zu lösen, indem Stickfäden aus Zelluloseacetat verwendet wurden,

die vor der Nickelabscheidung mit Aceton herausgelöst werden konnten. Für diese Versuche mussten die Probenhalter und der Workflow entsprechend angepasst werden (siehe Kapitel 4.3.2). Der Einfluss des geänderten Verfahrens auf die Verteilung der Nickelabscheidung wurde untersucht. Diese Experimente legten auch den Grundstein zur Herstellung von Prüfkörpern in Streifenform für die mechanische Charakterisierung des Werkstoffs.

4.4.2 Optische Mikroskopie

Für die Untersuchung im Lichtmikroskop wurden Probenstücke mit einer Trennmaschine herausgeschnitten, eingebettet und auf einem Schleif- und Poliergerät (Tegrapol-31) präpariert. Eine detaillierte Beschreibung der Arbeitsschritte ist in Kapitel 4.3.1.13 zu finden.

Die Untersuchung wurde auf einem Keyence VHX-5000 durchgeführt. Das 3D-Digitalmikroskop erlaubt die Aufnahme von großflächigen Panoramaaufnahmen, welche notwendig sind, um den gesamten Querschnitt abzubilden. Für diese Aufnahmen ist die 3D-Funktion entscheidend, da bei einer Bildlänge von bis zu 20 mm minimale Unebenheiten zu unscharfen Aufnahmen führen. In Abbildung 71 ist eine exemplarische Aufnahme zu sehen, in der alle relevanten Merkmale für die Charakterisierung zu sehen sind. Die Kohlefasern sind von der Nickelmatrix eindeutig zu unterscheiden, was den präparativen Aufwand erleichtert (kein Polieren oder Ätzen notwendig). Am Rand ist das Glasfasergewebe (Grundmaterial) gut zu erkennen. Die Kontur einzelner Rovings ist ebenfalls gut zu erkennen, welche durch die Stickfäden aus PES hervorgerufen werden (blau strichlierte Linie). Innerhalb der Rovings kann man Poren erkennen, die durch die Optimierung des Abscheidungsprozesses minimiert werden sollen.

4.5 Stromausbeute der Pulsstromabscheidung

Die Pulsstromabscheidung zeigte bei der metallographischen Untersuchung im Vergleich zu vorherigen Versuchen eine unterschiedliche Porosität, die deutlich kleinstrukturierter war. Eine Hypothese zur Erklärung war, dass eine reduzierte Stromausbeute und damit eine verstärkte Bildung von Wasserstoffbläschen dafür verantwortlich sein kann. Daraufhin wurden Versuche zur Ermittlung der Stromausbeute bei Pulsstrom durchgeführt.

Dafür wurde ein gewelltes Kupferblech gewogen, in das Elektrolytbad eingetaucht, mit Nickel beschichtet und anschließend erneut gewogen. Dadurch wurde die tatsächlich abgeschiedene Masse an Nickel bestimmt. Durch Aufzeichnung der Abscheidungsdauer und des Stroms kann der theoretische Wert der Masse an abgeschiedenem Nickel mithilfe der Faraday-Gleichung (Gleichung 2) berechnet werden. Im Falle von PRC wurde die Gleichung noch um einen Faktor erweitert („Kathodischer Strom Netto“, siehe Tabelle 17), der angibt, welcher Anteil des gemessenen Stroms in kathodischer Richtung geflossen ist.

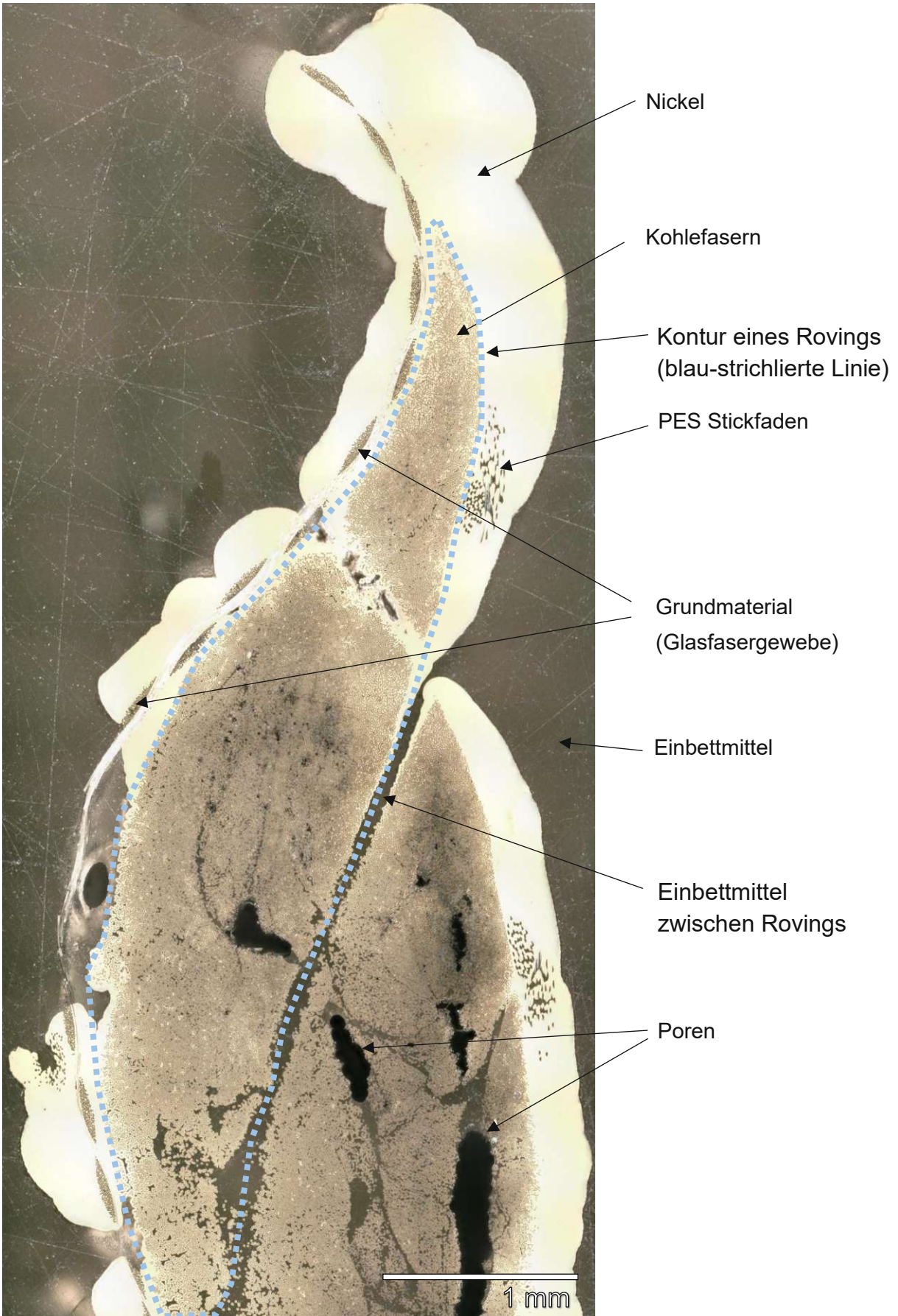


Abbildung 71: Exemplarische Lichtmikroskopaufnahmen zur Darstellung der relevanten Merkmale [58]

Das Kupferblech wurde mit einem isolierten Kupferdraht befestigt. Vor der elektrischen Kontaktierung mit einer Krokodilklemme wurde das Blech gewogen (Denver Instruments SI-603A, Kalibrierwert: 0,01 g, Schrittweite: 0,001 g). Die Fläche des Blechs, die in das Bad eingetaucht war, betrug etwa 1 dm². Der mechanische Rührer wurde zur Förderung der Elektrolytbewegung eingesetzt. Es wurde Gleichstrom (DC) als Referenz, sowie PC und PRC in unterschiedlichen Pulsformen und Frequenzen angewendet. In Tabelle 17 sind alle Experimente in der Reihenfolge angeführt, in der sie durchgeführt wurden.

Tabelle 17: Liste aller Versuche zur Messung der Stromausbeute bei Pulsstromabscheidung

Versuchsbezeichnung	Gewählte Stromstärke [A]	Puls- form	Frequenz [Hz]	On- time [%]	Off- time [%]	Reverse- time [%]	Kathod. Strom Netto	Ladungs- menge [Ah]
Probe 1	2	dc	-	100	-	-	1,00	2,291
Probe 2	2	pc	1000	50	50	-	1,00	1,837
Probe 3	2	pc	500	60	40	-	1,00	1,967
Probe 4	2	prc2	500	70	20	10	0,75	1,854
Probe 5	2	prc2	1000	70	20	10	0,75	1,888
Probe 6	2	prc2	200	70	20	10	0,75	2,059
Probe 7	2	pc	100	95	5	-	1,00	1,982
Probe 8	1	pc	5000	50	50	-	1,00	2,233
Probe 9	1	prc2	5000	70	20	10	0,75	1,931
Probe 10	2	pc	50	50	50	-	1,00	1,829
Probe 11	2	pc	50	90	10	-	1,00	1,979
Probe 12	2	pc	20	90	10	-	1,00	2,081
Probe 13	2	pc	20	50	50	-	1,00	2,623
Probe 14	2	pc	20	20	80	-	1,00	0,658
Probe 15	2	pc	10	90	10	-	1,00	3,213
Probe 16	2	pc	10	50	50	-	1,00	2,654
Probe 17	2	prc2	50	70	20	10	0,75	2,848
Probe 18	2	prc1	100	90	0	10	0,80	2,031
Probe 19	2	prc1	10	90	0	10	0,80	2,040
Probe 20	2	prc1	1000	90	0	10	0,80	2,115
Probe 21	2	prc1	20	90	0	10	0,80	2,018
Probe 22	2	prc1	50	90	0	10	0,80	2,044
Probe 23	2	pc	100	90	10	-	1,00	2,040
Probe 24	2	pc	1000	90	10	-	1,00	1,876
Probe 25	2	pc	5000	90	10	-	1,00	2,032
Probe 26	2	prc1	5000	90	0	10	0,80	3,662
Probe 27	2	pc	20	75	25	-	1,00	2,205
Probe 28	2	pc	20	95	5	-	1,00	2,008
Probe 29	2	pc	20	40	60	-	1,00	1,926
Probe 30	2	pc	500	90	10	-	1,00	1,989
Probe 31	2	prc2	10	70	20	10	0,75	3,991

In Tabelle 17 sind weiterhin alle notwendigen Informationen zu den Versuchen enthalten, die Frequenz, die entsprechenden On-, Off- und Reverse Zeiten und die insgesamt übertragene Ladungsmenge (Produkt aus Stromstärke und Versuchsdauer).

4.6 Herstellung von Vergleichsproben

Um die Ergebnisse der mechanischen Tests sinnvoll interpretieren zu können, werden Vergleichsproben herangezogen. Dafür werden Probenkörper aus Nickel, sowie Probenkörper aus etablierten Werkstoffen aus der Luft- und Raumfahrttechnik verwendet. Folgende Materialien werden zum Vergleich ausgewählt.

- **Galvanonickel** - galvanogeformte Probenkörper, welche im identen Bad wie die MMC Proben hergestellt werden
- **Reinnickel** - 99,96% Ni, wie es als Anodenmaterial verwendet wird
- **Al7075** - Aus kommerziell erhältlichem Blech herausgeschnitten
- **Inconel 718** - Aus kommerziell erhältlichem Blech herausgeschnitten und wärmebehandelt

4.6.1 Galvanonickel

Die Herstellung der Vergleichsproben aus Galvanonickel erfolgt in demselben Elektrolyten wie die Herstellung der MMC Proben (Tabelle 3). Die angestrebten Probenabmessungen und die Geometrie orientieren sich ebenfalls an den kohlefaserverstärkten Proben, die näherungsweise den Abmessungen eines Rechteckstabs mit 120x20x2 mm Kantenlänge entsprechen.

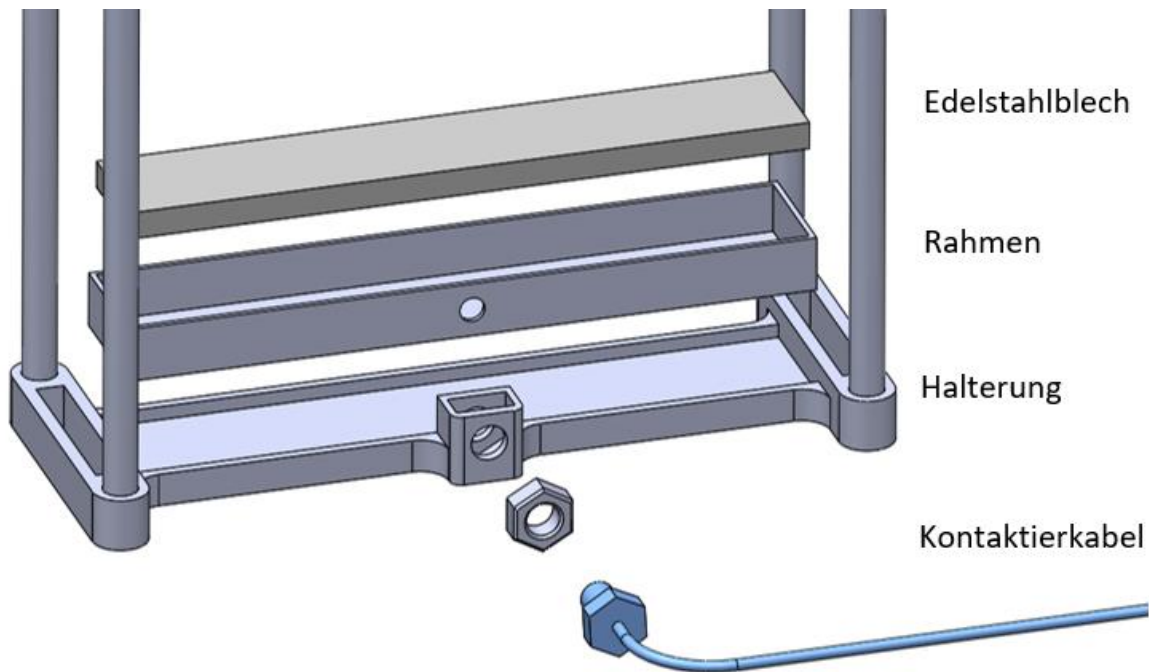


Abbildung 72: Explosionsansicht der CAD-Zeichnung des Probenhalters zur Herstellung von galvanogeformten Vergleichsproben

Für die Herstellung wird ein selbstgebautes Badmodell eingesetzt (

Abbildung 72). Dieses besteht aus einem elektrisch leitenden Blech (Edelstahl 1.4305) als Substrat, einem 3D-gedruckten Rahmen und einer Halterung für die Platzierung im galvanischen Bad. Das Blech hat in seiner Grundfläche eine Abmessung von 120x20 mm. Durch eine entsprechend dicke Nickelschicht soll das Bauteil darauf entstehen.

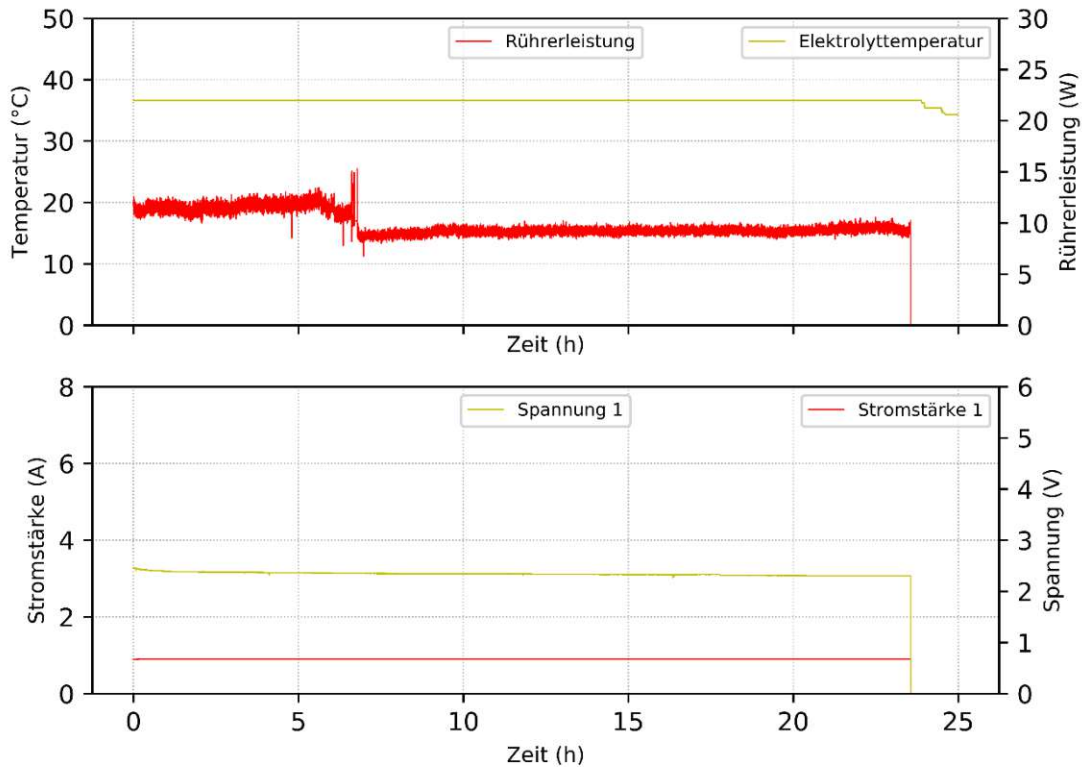


Abbildung 73: Exemplarische Darstellung der Aufzeichnung eines Abscheidungsschrittes während der Herstellung von galvanogeformten Vergleichsproben

Vor der Beschichtung wird das Edelstahlblech auf der Rückseite und an den Kanten mit Klarlack besprüht, um die Abscheidung an ungewollten Stellen zu unterdrücken. Die zu beschichtende Oberfläche wird anschließend noch mit einer Stahlwolle und etwas Isopropanol gereinigt. Anschließend wird das Blech in den Rahmen eingepresst. Der Rahmen wird für jede Probe neu gedruckt und muss passgenau sein, um die Abscheidung auf der Rückseite und den Kanten zu unterdrücken. Das Blech wird anschließend seitlich kontaktiert und der gesamte Aufbau in das Galvanikbad eingelassen. Die Abscheidung findet anschließend unter starkem mechanischem Rühren bei einer Stromdichte von etwa 3-4 A/dm² statt. Bei einer Abscheidungsrate von etwa 11 µm pro Amperestunde wird für eine Schichtdicke von knapp 2 mm etwa 50-60 h benötigt. Die Abscheidung wird in 2-3 Schritten durchgeführt und zwischendurch kontrolliert, ob das Metall gleichförmig aufgetragen wird. Die Aufzeichnung eines Abscheidungsschrittes ist exemplarisch in Abbildung 73 dargestellt. Anschließend wird das Galvanonickel von dem Edelstahlblech abgelöst und die Kanten und Oberflächen mittels Fräse nachbearbeitet. In Abbildung 74 ist eine Vergleichsprobe vor, und in Abbildung 75 nach der Bearbeitung zu sehen.

Die Benennung der hergestellten Proben aus Galvanonickel erfolgt mit der Bezeichnung „blank_XX“, wobei XX für eine fortlaufende Nummer steht.



Abbildung 74: Aufnahme der Vergleichsprobe „blank_10“ aus Galvanonickel vor der Bearbeitung



Abbildung 75: Aufnahme der Vergleichsprobe „blank_10“ aus Galvanonickel nach der Bearbeitung

4.6.2 Inconel 718

Die Vergleichsproben aus Inconel 718 werden aus einem 1,5 mm Blech herausgeschnitten. Anschließend werden die Kanten abgeschliffen und die Grate gebrochen. Zur Prüfung werden paralleelseitige und verjüngte Probenkörper hergestellt, letztere werden mittels Fräse aus den parallelen Streifen herausgearbeitet. Die Verwendung von paralleelseitigen Proben ist bei einer Probendicke zwischen 0,1 bis 3 mm und einer maximalen Breite von 20 mm laut DIN Norm [59] zulässig. Die Geometrie der verjüngten Proben wurde nach Möglichkeit ebenfalls laut Norm hergestellt (Verjüngungsradius > 20 mm, Breitenverhältnis $> 1,2$). Die parallele Länge muss aufgrund der limitierten Größe des Ausgangsblechs kürzer gehalten werden (40 mm statt >50 mm). Zuletzt werden die Proben durch eine zweistufige Wärmebehandlung nach AMS Norm [60] ausgehärtet. Die Probenkörper werden dabei in einem ersten Schritt lösungsgeglüht (1h bei 960 °C) und anschließend zur Ausscheidungshärtung ausgelagert (8h bei 720 °C und 18h bei 620 °C). Das aufgezeichnete Temperaturprofil im Ofen ist in Abbildung 76 zu sehen. In Abbildung 77 ist eine „dog-bone“ Probe nach den Wärmebehandlungen zu sehen, am Rand sind Anlauffarben deutlich erkennbar.

Die Benennung der hergestellten Proben aus Inconel 718 erfolgt mit der Bezeichnung „Inc_XY_w“. Das X steht für den Verwendungszweck (z=Zugversuch, b=Biegeversuch, db=dog-bone), das Y steht für eine fortlaufende Nummer und das w kennzeichnet die durchgeführte Wärmebehandlung.

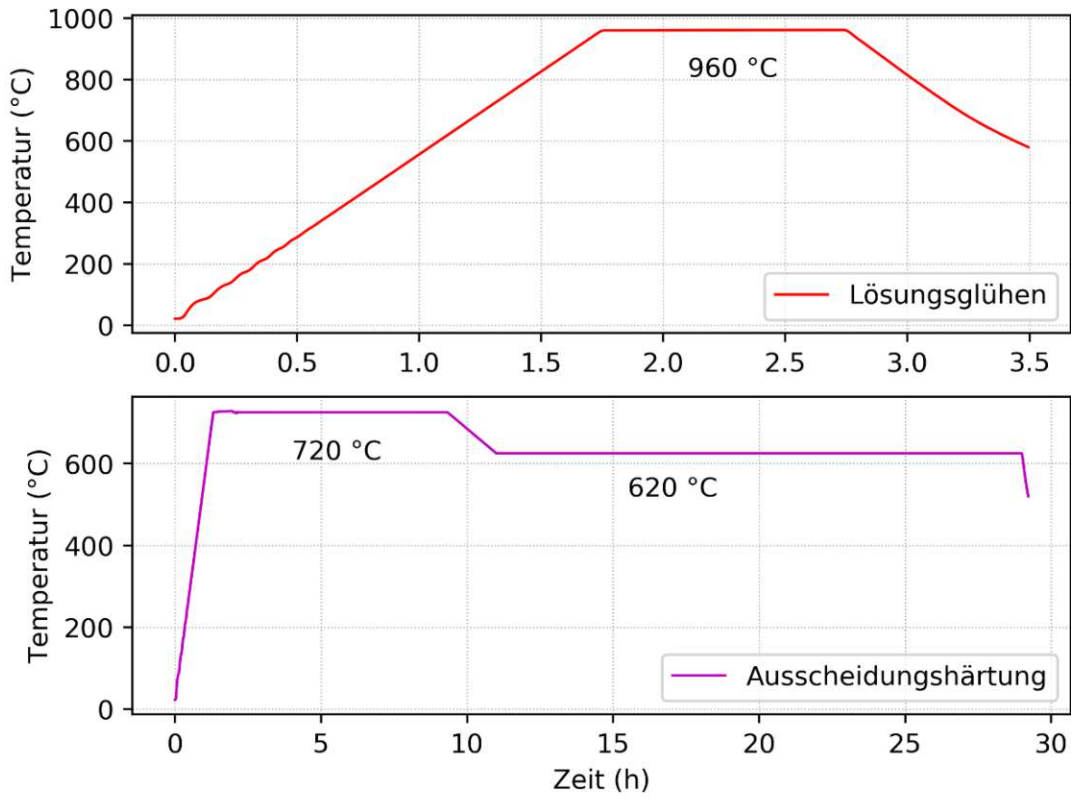


Abbildung 76: Aufgezeichnete Temperaturprofile für das Lösungsglühen und die Ausscheidungshärtung der Vergleichsproben aus Inconel 718

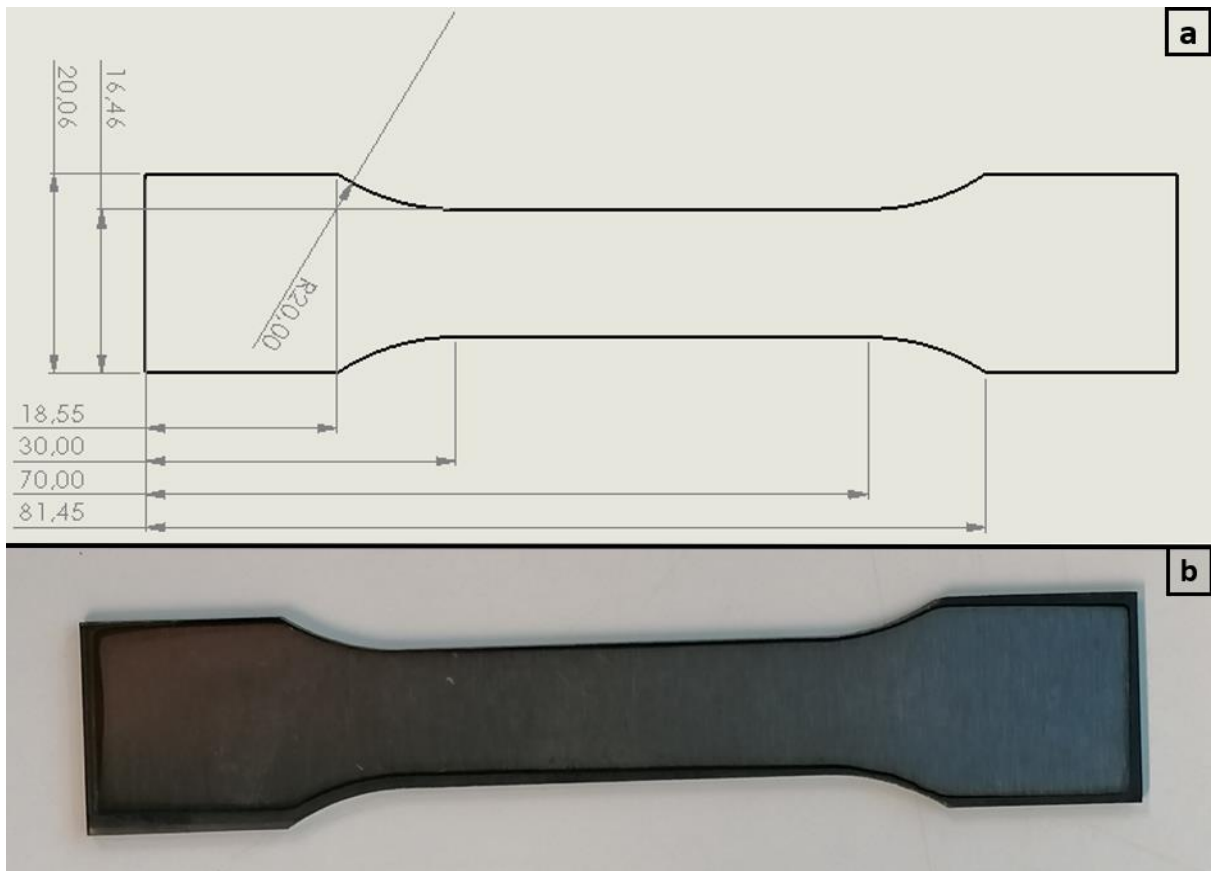


Abbildung 77: Zeichnung mit Bemaßung (a) und Aufnahme (b) einer "dog-bone shape" Probe aus Inconel 718 nach der Wärmebehandlung

4.6.3 Aluminium 7075

Die Vergleichsproben aus Aluminium 7075 werden aus einem 1 mm Blech herausgeschnitten. Es werden abermals parallelseitige Proben mit einer Breite von 20 mm gewählt. Die Verwendung von Streifenproben ist laut DIN Norm [59] bei einer Probendicke zwischen 0,1 bis 3 mm und einer maximalen Breite von 20 mm zulässig. Ein Foto einer Streifenprobe aus Aluminium 7075 ist in Abbildung 78 zu sehen.

Die Benennung der hergestellten Proben aus Aluminium 7075 erfolgt mit der Bezeichnung „AIBX“, wobei X für eine fortlaufende Nummer steht.

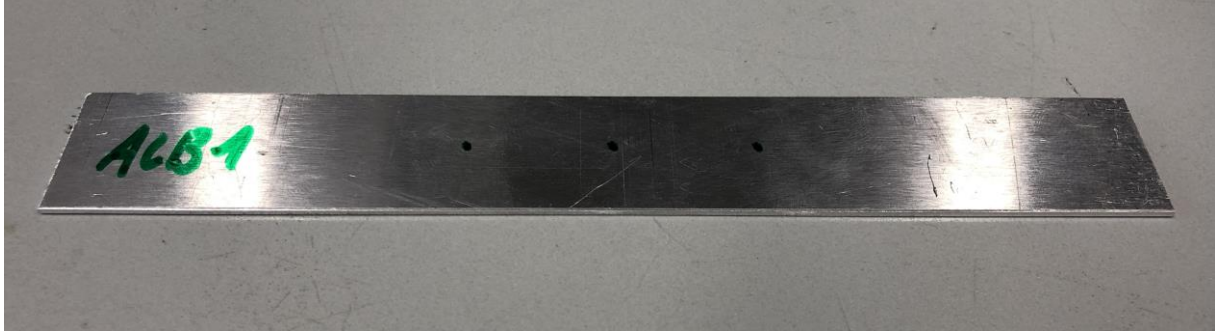


Abbildung 78: Aufnahme einer Streifenprobe „AIB1“ aus Al 7075 für mechanische Prüfungen

4.6.4 Nickel 99,96

Die Vergleichsproben aus reinem Nickel (99,96 % Reinheit) werden ident zu den Aluminium Proben hergestellt (siehe Kapitel 4.6.3). In Abbildung 79 ist eine Aufnahme einer Streifenprobe zu sehen.

Die Benennung der hergestellten Proben aus Reinnickel erfolgt mit der Bezeichnung „NiBX“, wobei X für eine fortlaufende Nummer steht.



Abbildung 79: Aufnahme einer Streifenprobe „NiB2“ aus Nickel 99,96 für mechanische Prüfungen

4.7 Dichtemessung nach Archimedes

Die Dichte aller galvanisch hergestellten Proben wird nach dem archimedischen Prinzip gemessen. Als Behältnis wird je nach Form der Probe ein Becherglas oder ein Messzylinder (für längliche Proben) verwendet. Das Behältnis wird mit Deionat gefüllt und die Temperatur gemessen. Zu Beginn wird die Masse der Probe direkt auf der Waage bestimmt. Im Anschluss wird an der Probe ein Nylongarn mit einem Durchmesser von 0,25 mm angebracht. Die Probe wird an dem Nylongarn in das Deionat getaucht und anschließend auf einem Gerüst festgebunden, das über der Waage platziert ist. Zum Ablesen der Masse des verdrängten

Volumens muss darauf gewartet werden, dass die Probe sich in Ruhe befindet und sich die Anzeigewerte stabilisieren. Des Weiteren muss darauf geachtet werden, dass die Probe nicht die Wand des Behältnisses berührt. Nach der Messung wird der Nylonfaden entfernt, die Länge abgemessen und dessen Volumen V_n mit der Zylinderformel berechnet.

Im Anschluss wird die Dichte mithilfe der Formel 6 berechnet. Dabei werden die Masse der Probe m_P und die verdrängte Wassermenge m_V gemessen. Die Dichte des Wassers ρ_W wird entsprechend der Temperatur aus der Literatur entnommen [61].

$$\rho_P = \frac{m}{V} = \frac{m_P}{\frac{m_V}{\rho_W} - V_n} \quad (6)$$

4.8 Mechanische Charakterisierung

Zur Ermittlung von mechanischen Kennwerten werden Zug- und Biegeversuche, sowie Impulsanregungstests durchgeführt. In folgendem Kapitel wird die Durchführung der Versuche näher beschrieben. Die Herstellungsschritte der MMC Prüfkörper sind in Kapitel 4.3.3 beschrieben und die konkreten Parameter in Tabelle 15 zu finden. Die Herstellung der Vergleichsproben ist in Kapitel 4.6 beschrieben.

4.8.1 Uniaxialer Zugversuch

Für den einachsigen Zugversuch wird eine Universalprüfmaschine Zwick 1474 verwendet. Auf dieser Maschine können Prüflasten bis 100 kN aufgebracht werden. Die Proben werden in Längsrichtung in die Maschine mit Keilspannbacken eingespannt, beispielhaft dargestellt in Abbildung 80. Zur korrekten Ausrichtung wird ein Anschlagwinkel verwendet, um die Probe im 90° Winkel zu den Backen einzuspannen. Außerdem muss anhand der Markierungen darauf geachtet werden, dass die Probe mittig positioniert wird, um Scherkräfte zu vermeiden. Die Backen mit den Keilspannern werden anschließend handfest mit einem Drehknopf angezogen. Schließlich wird die bewegliche Spannbacke manuell nach unten gefahren, um eine Vorspannung von etwa 10-50 N aufzubringen. Dabei wird auch kontrolliert, ob die Spannbacken die Proben ausreichend gut greifen und fixieren. Im Falle von Durchrutschen muss das Einspannen wiederholt werden.

Der Fokus des uniaxialen Zugversuchs liegt auf der Ermittlung der maximalen Zugfestigkeit. Aus diesem Grund kann die Dehngeschwindigkeit laut Norm entsprechend hoch gewählt werden. Es wird eine relative Dehngeschwindigkeit von $0,002 \text{ s}^{-1} \pm 20 \%$ herangezogen [59], was für die MMC-Proben und die verjüngten Inconel Vergleichsproben etwa 4 mm/min ergibt. Alle anderen Streifenproben werden schließlich mit derselben Geschwindigkeit gemessen. Für die Untersuchung wird kein externer Extensometer verwendet. In Tabelle 18 sind alle getesteten Proben mit den entsprechenden Abmessungen angeführt. Informationen zur Herstellung und Bezeichnung der Vergleichsproben sind in Kapitel 4.6 zu finden.

Die Herstellung der MMC-Proben erfolgt mit dem „Workflow Z2“, die einzelnen Arbeitsschritte sind in Kapitel 4.3.3 ausführlich beschrieben. Die Probe SP31 wird mit dem Faservorformling

der Version v8.3 (50k Rovings) hergestellt, die Anderen mit der Version v8.4 (24k Rovings, siehe Tabelle 11)

Tabelle 18: Liste der Zugproben mit Informationen zum Material, der Form und den Abmessungen

Proben ID	Material	Form	Anfangsmess-/ parallele Länge (mm)*	Breite (mm)	Dicke (mm)
blank_08	galv. Ni	Streifen	60	20,53	1,43
blank_09	galv. Ni	Streifen	60	20,74	1,31
blank_10	galv. Ni	Streifen	60	20,93	1,72
NiB1	Ni99.96	Streifen	60	20,40	1,00
NiB6	Ni99.96	Streifen	60	20,00	1,00
NiB7	Ni99.96	Streifen	60	20,00	1,00
AlB1	Al7075	Streifen	60	20,60	1,02
AlB2	Al7075	Streifen	60	20,27	1,02
Inc_z1_w	Inconel 718	Streifen	60	20,38	1,54
Inc_z2_w	Inconel 718	Streifen	60	20,31	1,54
Inc_db1_w	Inconel 718	„dog-bone“	40	13,08	1,54
Inc_db2_w	Inconel 718	„dog-bone“	40	13,05	1,54
SP35	Ni/Cf	Streifen	40	20,55	3,10
SP31	Ni/Cf	„dog-bone“	25	23,50	2,81
SP30	Ni/Cf	„dog-bone“	25	25,16	2,94
SP33	Ni/Cf	Streifen	40	22,12	3,29
SP34	Ni/Cf	Streifen	40	22,80	3,69

*parallele Länge bei „dog-bone“ Proben / Anfangsmesslänge bei Streifenproben



Abbildung 80: Aufnahme einer eingespannten MMC Probe für den uniaxialen Zugversuch

4.8.2 Impulsanregungstest

Der dynamische E-Modul wird mittels Impulsanregungstest mit einem Gerät der Firma IMCE (Modell: RFDA Professional) durchgeführt. In Abbildung 81 ist der Messaufbau, bestehend aus der Anregungsquelle (c) unterhalb und dem Mikrofon (a) oberhalb der Probe (b), zu sehen. Das Verfahren erfordert die Bereitstellung von Form, Abmessungen, Masse und Poisson-Zahl, damit das Programm die Knotenpunkte für die Halterung, auf der die Probe platziert wird, und die anschließende Analyse berechnen kann. Außerdem werden die Unsicherheiten der Abmessungswerte und des Gewichts benötigt, um auch den Fehler für die Ergebnisse der elastischen Eigenschaften zu berechnen.

Die Querkontraktionszahlen für die Vergleichsproben (Nickel, Al 7075 und Inconel 718) werden aus der Literatur entnommen (Tabelle 19). Für die faserverstärkten Proben wird derselbe Wert wie für die Reinnickelproben verwendet, da kein adäquater Wert bekannt ist oder ohne weitere Untersuchungen ermittelt werden kann. Zudem erwies sich der Einfluss der Poissonzahl für die Berechnung des dynamischen Elastizitätsmoduls als annähernd vernachlässigbar: Bei der Veränderung der Poissonzahl zwischen 0,11 und 0,41 wichen die unterschiedlich berechneten Werte um weniger als 0,1 % voneinander ab. Im Vergleich dazu führt ein Messfehler in der Probendicke um 0,05 mm bereits zu einem Fehler von bis zu 3 % im E-Modul.

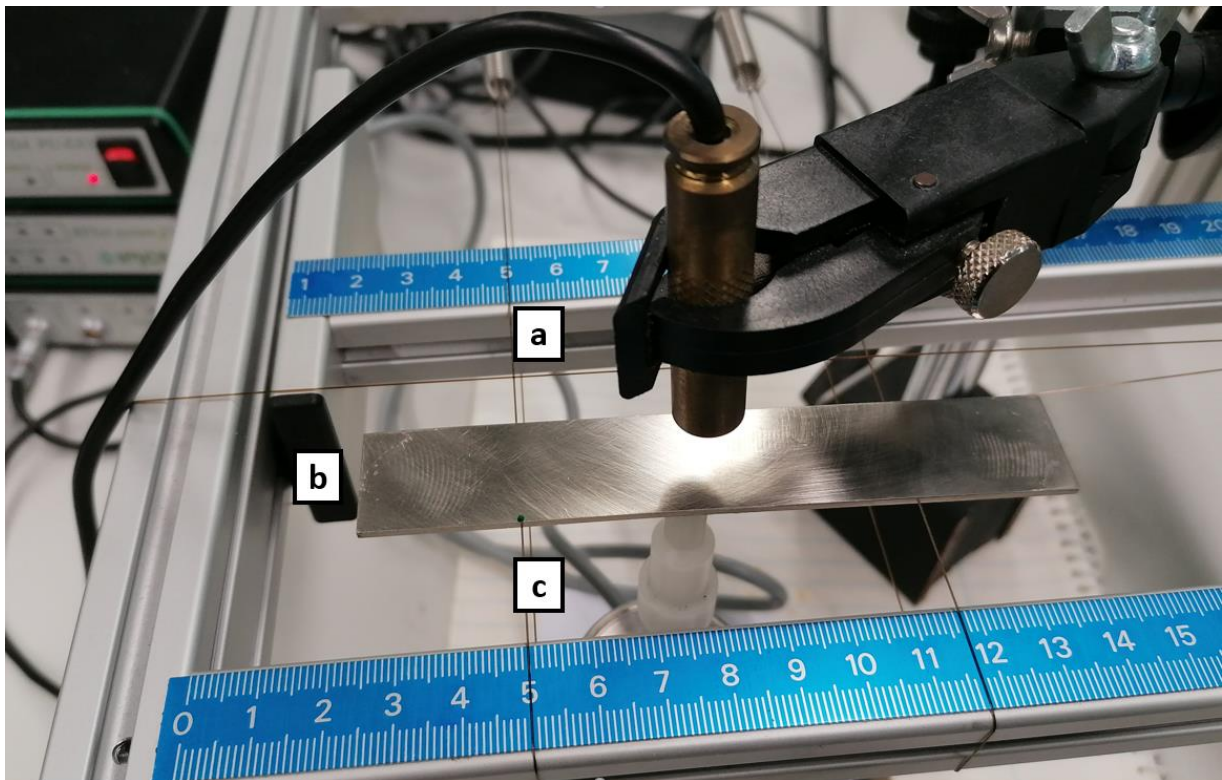


Abbildung 81: Messaufbau des Impulsanregungstests zur Ermittlung des dynamischen E-Moduls mit Mikrofon (a), Probe (b) und der Anregungsquelle (c)

Tabelle 19: Querkontraktionszahl der gemessenen Metalle

Material	Querkontraktionszahl
Al 7075	0,33 [62]
Inconel 718	0,30 [63]
Nickel	0,31 [62]

4.8.3 3-Punkt Biegeversuch

Die Versuche werden ebenfalls auf dem Gerät „Zwick 1474“ durchgeführt, wobei eine 100 kN Messzelle verwendet wird. Für die Dimensionierung der Probenkörper wird die Norm zur Bestimmung der Biegeeigenschaften für faserverstärkte Kunststoffe herangezogen [64]. Darin sind Probengeometrien für unidirektionale, endlosfaser-verstärkte Carbonfaser-Verbundwerkstoffe enthalten, vergleichbares wurde für MMCs nicht gefunden. Die Länge der Probenkörper wird mit 100 mm angegeben, bei einer Breite von 20 mm und einer Dicke von 2 mm. Zur Messung wird eine Stützweite von 80 mm angegeben und der Radius der Druckfinnen soll 2mm entsprechen. Zur Ermittlung der Prüfgeschwindigkeit wird zunächst Formel 5 herangezogen, wobei die Probendicke h , die Stützweite L und die Dehnrage $\epsilon' = 0,01$ in die Berechnung miteinfließen [64]. Der berechnete Wert entspricht einer Näherung, die genaue Prüfgeschwindigkeit kann dann anhand der enthaltenen Tabelle entnommen werden.

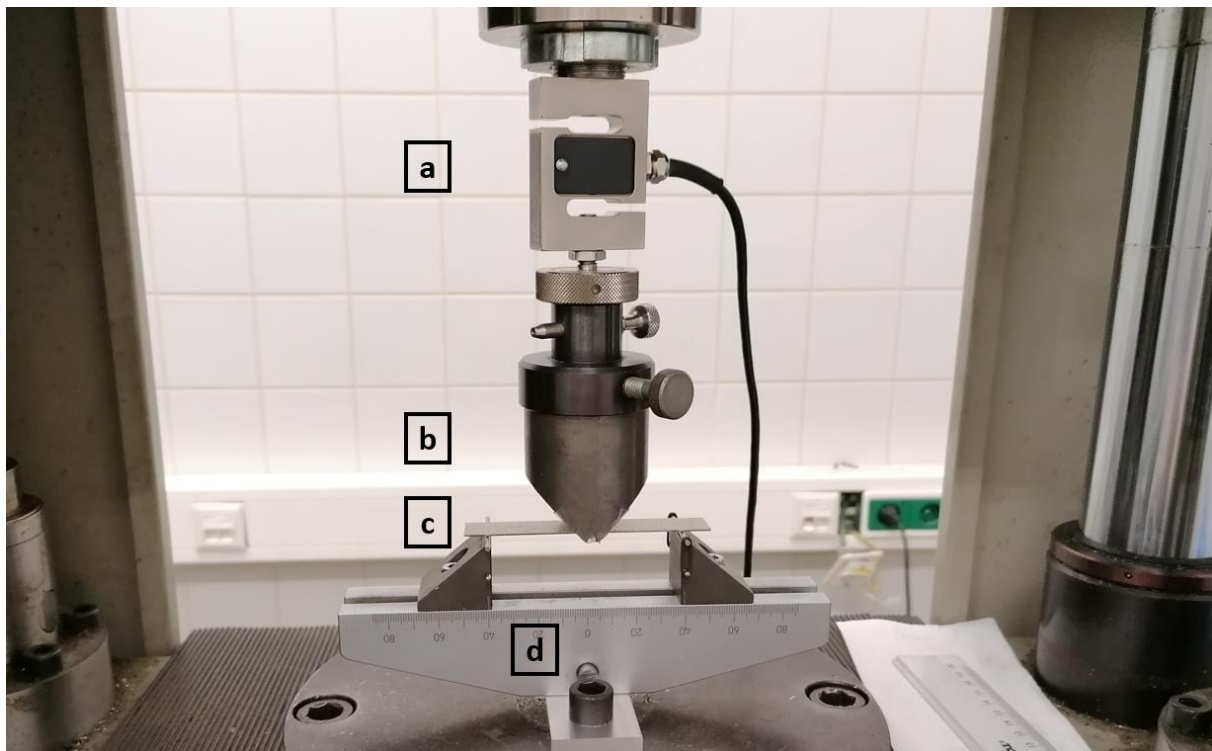


Abbildung 82: Versuchsaufbau des 3-Punkt Biegeversuchs – Messzelle (a), obere Druckfinne (b) Probenkörper (c) und Stütze mit Stützfinnen (d)

Für die MMC Proben wird eine Geschwindigkeit von 2 mm/min, für die weniger dicken Vergleichsproben eine Geschwindigkeit von 5 bzw. 10 mm/min gewählt. In Tabelle 20 sind alle gemessenen Biegeproben aufgelistet. In der Tabelle sind ebenfalls Informationen zum verwendeten Material, den Abmessungen und der Prüfgeschwindigkeiten. Informationen zur

Herstellung und Bezeichnung der Vergleichsproben sind in Kapitel 4.6 zu finden. In Abbildung 82 ist der Versuchsaufbau für die Messung der Biegeeigenschaften mit einer eingespannten Probe zu sehen.

$$v = \frac{\varepsilon' * L^2}{6 * h} \quad (5)$$

Tabelle 20: Liste der Biegeproben mit Informationen zum Material, den Abmessungen und der berechneten und gewählten Prüfgeschwindigkeit

Proben ID	Material	Breite (mm)	Dicke (mm)	genäherte Prüfgeschw. (mm/min)	gewählte Prüfgeschw. (mm/min)
blank_07	galv. Ni	20,90	1,76	6,1	5
NiB3	Ni99.96	16,06	1,02	10,5	10
NiB4	Ni99.96	16,22	1,02	10,5	10
NiB5	Ni99.96	20,04	1,02	10,5	10
AlB3	Al7075	20,72	1,02	10,5	10
AlB4	Al7075	20,08	1,02	10,5	10
Inc_b1_w	Inconel 718	19,83	1,54	6,9	5
Inc_b2_w	Inconel 718	19,72	1,54	6,9	5
SP36	Ni/Cf	21,42	3,71	2,9	2
SP37	Ni/Cf	25,18	2,94	3,6	2

4.9 Transpiration Cooling - Testaufbau

Um den Transpiration Cooling Effekt der TC-Bleche zu demonstrieren, wird ein Testaufbau entwickelt. Dieser Teststand ermöglicht die Prüfung der Durchlässigkeit von Testblechen bei verschiedenen Drücken. Für die Tests werden die TC-Bleche in den Aufbau gespannt, dieser mit Wasser befüllt und anschließend mit Druck beaufschlagt.

Der Teststand besteht aus zwei wesentlichen Komponenten: der Aufbau in dem die Bleche eingespannt werden und ein Drucktank für das Wasser. Der Aufbau (Abbildung 83) besteht aus einem Gehäuse mit einem Gewinde für den Wasseranschluss und zwei Flanschen, mit welchem das TC-Blech befestigt werden kann. Zwischen dem Gehäuse und dem unteren Flansch wird noch eine Dichtung platziert, sodass das Wasser ausschließlich durch die Kanäle des Blechs strömt. Ein P&ID des Drucktanks mit den zugehörigen Ventilen ist in Abbildung 84 zu sehen. Das unterste Ventil dient der Betankung des Drucktanks. Das Ventil oberhalb des Tanks dient zur Entlüftung, was während dem Betanken, sowie beim Ablassen des Drucks nach dem Versuch notwendig ist. Das mittlere Ventil wird vor dem Beaufschlagen des Tanks mit Druck (Druckluft oder Stickstoff) geschlossen und zur Durchführung des Tests manuell geöffnet. Ein Drucksensor in der Leitung zeichnet den Druckverlauf während des Tests auf.

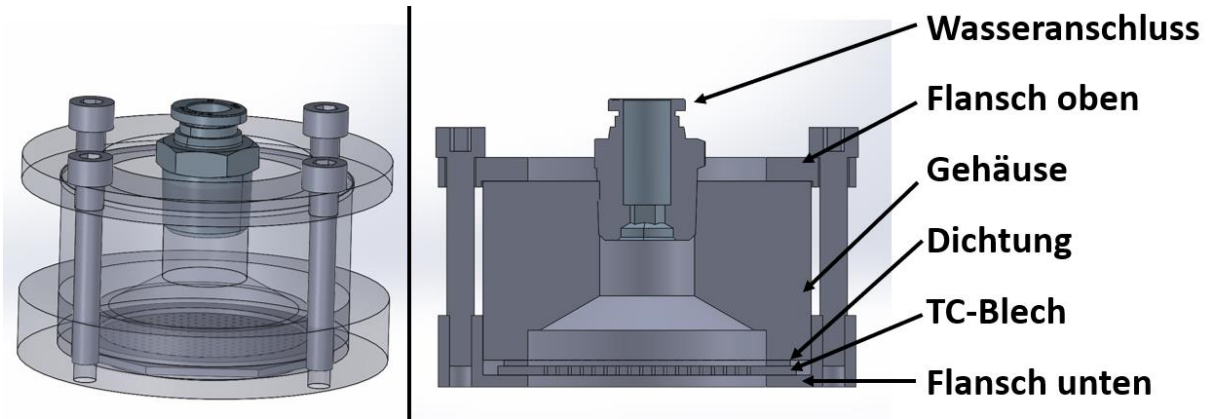


Abbildung 83: CAD Zeichnung des TC-Aufbaus zur Einspannung der TC-Bleche

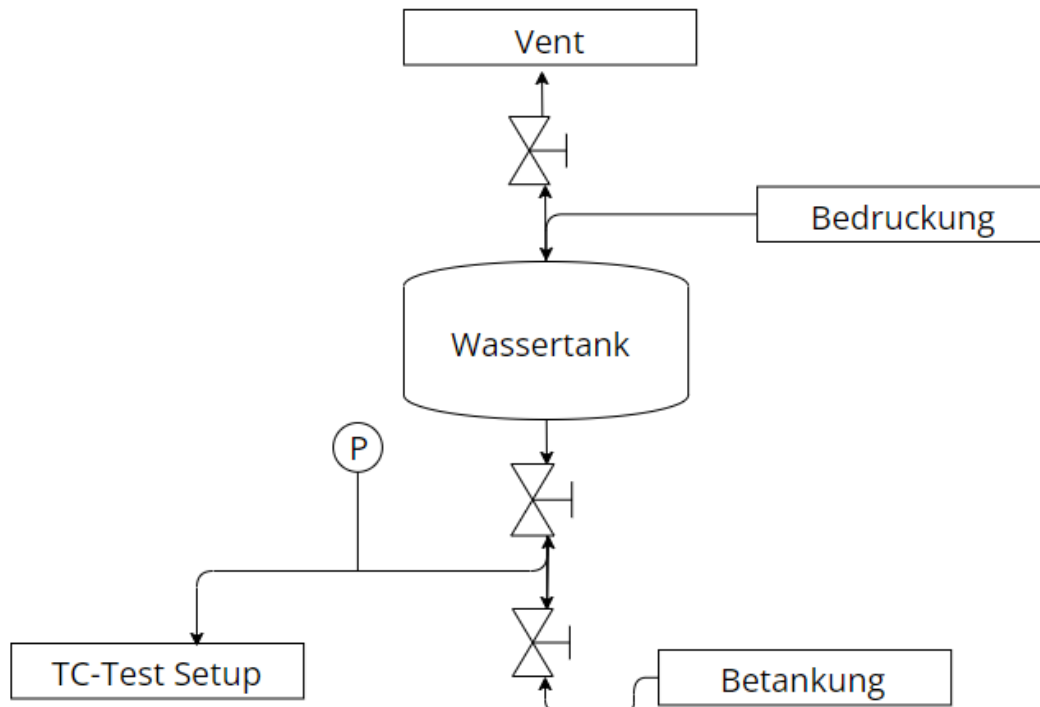


Abbildung 84: P&ID des Drucktanks und der Ventile

5 Charakterisierung und Auswertung

5.1 Optimierung der Abscheidung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der metallographischen Untersuchung von Proben zusammengefasst, welche zur Optimierung der Abscheidung hergestellt wurden. Die Herstellung und Präparation der Proben sind in Kapitel 4.3.1 näher beschrieben, die Parameter zur Optimierung sind in Kapitel 4.4 zusammengefasst. Die Versuche wurden im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt und die ausführlichen Ergebnisse sind bereits in dieser veröffentlicht [58]. Es folgen einige exemplarische Schlibfbilder mit einer kompakten Diskussion.

5.1.1 Modifizierung der Kontaktfläche

Die Kontaktfläche zwischen Titanstab und Kohlefaser wurde bei der Herstellung einiger Proben modifiziert. Dies sollte die Hypothese überprüfen, dass eine unzureichende elektrische Kontaktierung in der Anfangsphase der Beschichtung zu schlechteren Ergebnissen führt. Die Durchführung unterschiedlicher Modifizierungen ist in Kapitel 4.1.4.5 beschrieben.

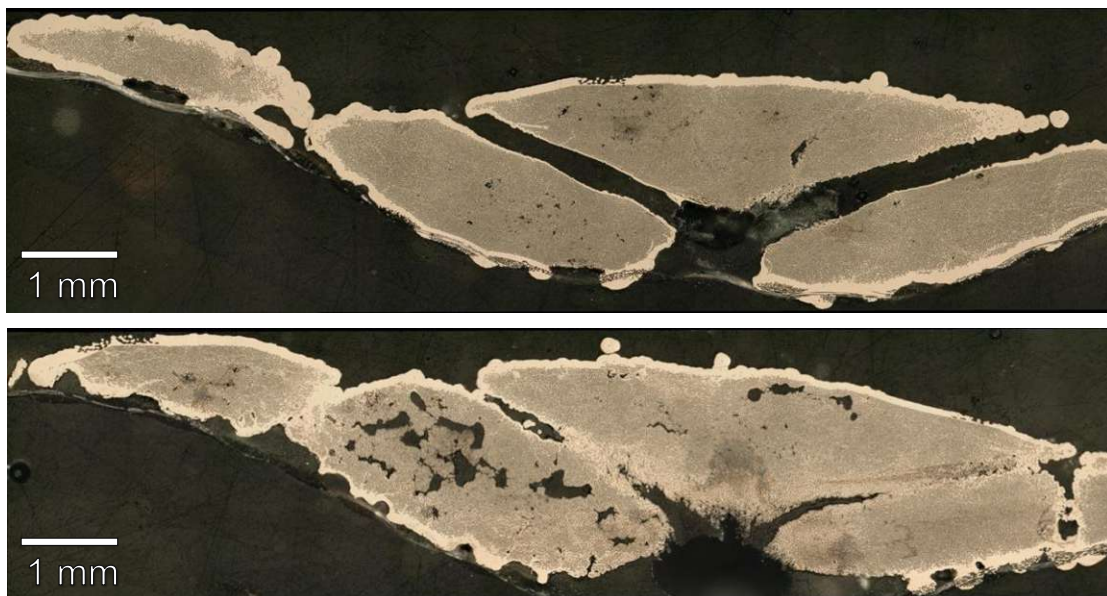


Abbildung 85: Lichtmikroskopaufnahmen der Proben aus dem Versuch SP15 mit (unten) und ohne (oben) vorgalvanisierter Probenenden

Abbildung 85 zeigt zwei Proben aus dem Versuch SP15, welche mit identen Parametern hergestellt wurden. Der Faservorformling einer Probe (Abbildung 85 unten) wurde an den Probenenden „vorgalvanisiert“, um die elektrische Kontaktierung zu verbessern, bei der anderen (oben) wurde dies nicht durchgeführt. Der Unterschied fällt eher gering aus, bei beiden Proben kann innerhalb der Rovings eine fast durchgängige Nickelmatrix erkannt werden. Trotzdem sieht man auch, dass die vorgalvanisierte Probe im Vergleich mehr Poren innerhalb der Rovings aufweist. Vergleichbare Ergebnisse konnten auch bei den Versuchen SP14 und SP16 festgestellt werden [58].

5.1.2 Pulsstrom

Die Anwendung von Pulsstrom kann die Abscheidung und die Eigenschaften der Überzüge verändern (siehe Kapitel 2.3.5), insbesondere die Erhöhung der Streufähigkeit ist für diese Versuche besonders relevant. Die Umsetzung und die verwendeten Pulsformen sind in Kapitel 4.1.3.5 näher beschrieben.

Abbildung 86 zeigt die Probe SP02, welche mit Pulsstromabscheidung hergestellt wurde. Es wurden Gleichstrompulse (PC) mit einer Frequenz von 1 kHz und einer Sperrzeit von 50 % angewendet. Man kann erkennen, dass trotz großflächiger Verteilung von Nickel über alle Rovings hinweg eine feinstrukturierte Porosität vorhanden ist. Diese feine Porosität ist auch bei anderen Proben mit Pulsstromabscheidung (z.B. SP04, SP05 [58]) erkennbar. Eine Hypothese für diese Beobachtungen könnte in der verminderten kathodischen Effizienz liegen, welche mit einer Bildung von Wasserstoff verbunden ist. Wenn diese Bläschen nicht aus den Rovings transportiert werden, wäre dies eine Erklärung für die Porosität. Die verminderte kathodische Effizienz wurde in einer eigenen Versuchsreihe untersucht (siehe Kapitel 5.2)

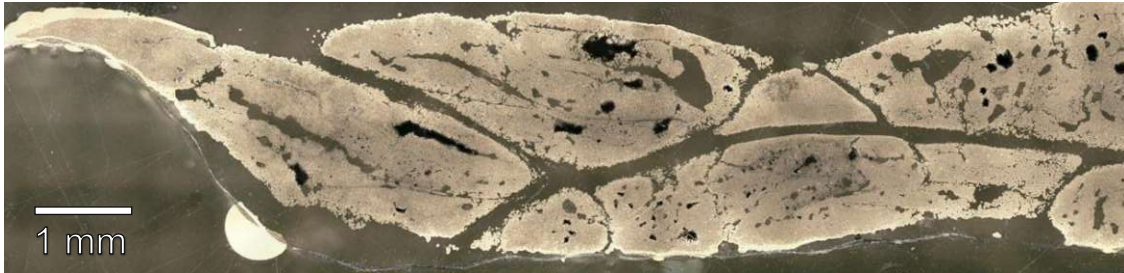


Abbildung 86: Lichtmikroskopaufnahmen der Probe aus dem Versuch SP02 mit Pulsstromabscheidung (PC, 1 kHz, 50 % Sperrzeit)

5.1.3 Netzmittel

Für eine gleichmäßige Nickelabscheidung ist es essentiell, dass der Elektrolyt alle Fasern gut benetzt (siehe Kapitel 4.1.3.2). Durch eine Versuchsreihe soll herausgefunden werden, ob eine erhöhte Netzmittelkonzentration und das zusätzliche Auftragen von Netzmittel auf die Probe zu besseren Ergebnissen führen.



Abbildung 87: Lichtmikroskopaufnahme der Probe aus dem Versuch SP07 mit zusätzlichem Auftragen von Netzmittel vor der Nickelabscheidung

In Abbildung 87 ist eine Lichtmikroskopaufnahme der Probe SP07 zu sehen. Man kann deutlich erkennen, dass die Nickelabscheidung nur am Probenrand stattgefunden hat. Innerhalb der Rovings ist fast kein Nickel zu finden. Dieser Versuch brachte insgesamt betrachtet eines der schlechtesten Ergebnisse, was darauf schließen lässt, dass sich eine zu hohe Netzmittelkonzentration nachteilig auf die Nickelabscheidung auswirkt.

5.1.4 Ultraschall

Eine hohe Badbewegung sorgt dafür, dass der Elektrolyt an der Probenoberfläche regelmäßig ausgetauscht wird und wirkt einer Verarmung der Nickelionen entgegen (siehe Kapitel 4.1.3.3). Bei dieser Versuchsreihe wurde die Badbewegung nicht nur durch die Elektrolytpumpen realisiert, sondern zusätzlich durch Ultraschall unterstützt. Dies soll die Bewegung an der Grenzfläche zwischen Faser und Elektrolyt fördern (siehe Kapitel 4.1.3.4).

Abbildung 88 zeigt die Probe SP15, welche mit Ultraschallanwendung hergestellt wurde. Die Ergebnisse dieses Versuchs gehören zu den besten der gesamten Prozessoptimierung. Es sind fast alle Rovings durchgehend mit Nickel durchdrungen, einige der Rovings weisen dabei nur eine minimale Restporosität auf. Die Probe SP15 wurde mit einem Faservorformling mit 24k Rovings und einer Flächendichte von 540 g/m^2 hergestellt. Die Durchströmung wurde diskontinuierlich mit einem Fördervolumen von etwa $3,5 \text{ L/min}$ durchgeführt und mithilfe von Ultraschallanwendung unterstützt.

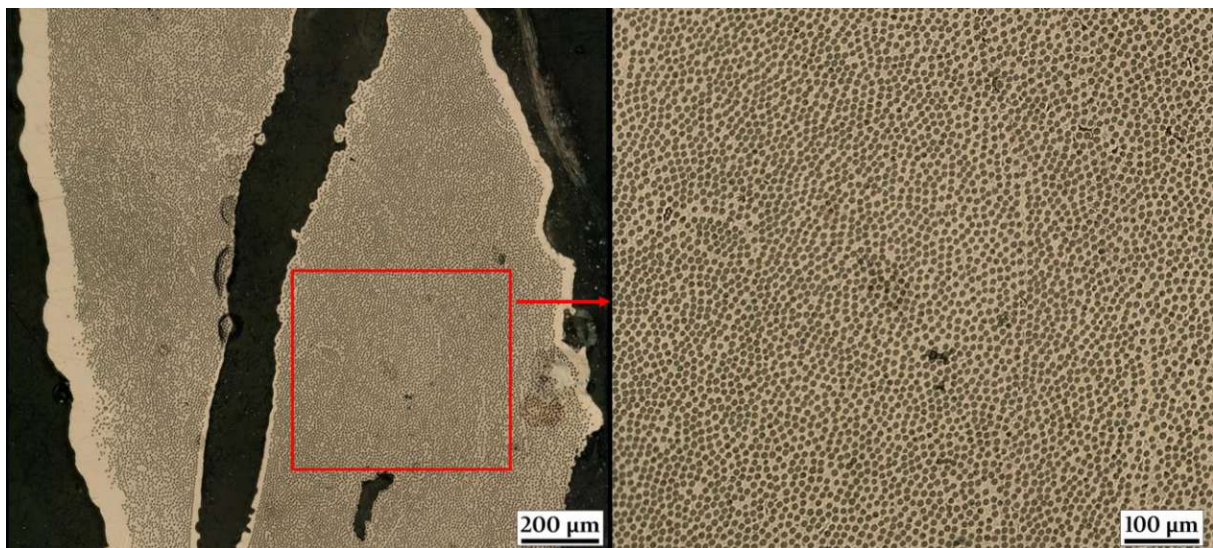


Abbildung 88: Lichtmikroskopaufnahmen der Probe SP15 – Herstellung mit Ultraschall und diskontinuierlicher Durchströmung auf einem Faservorformling mit geringer Flächendichte 540 g/m^2

5.1.5 Zusammenfassung

Es folgt eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse aus den durchgeführten Untersuchungen zur Optimierung der Nickelabscheidung:

- **Kontinuierliche/diskontinuierliche Durchströmung:**

Die Ergebnisse konnten über mehrere Proben hinweg als besser beurteilt werden, wenn die Förderung diskontinuierlich (ohne Pulsdämpfer) und mit hohem Fördervolumen erfolgte.

- **Stromdichte:**
Bei gleichem Setup konnte bei Proben mit geringerer Stromdichte eine gleichmäßigere Nickelverteilung festgestellt werden.
- **Netzmittel:**
Beim Auftragen von Netzmittel auf die Proben vor der Abscheidung (wie in [47] beschrieben) konnte keine Verbesserung beobachtet werden.
- **Ultraschall:**
Die besten Ergebnisse der Versuchsreihe konnten bei hoher Badbewegung unterstützt durch Ultraschall erzielt werden (Abbildung 88).
- **Pulsstrom:**
Mit der Anwendung von Pulsstrom konnten keine besseren Ergebnisse erzielt werden. Vermutlich liegt das an der verminderten Stromausbeute, die in einer separaten Versuchsreihe festgestellt wurde (siehe Kapitel 5.2)
- **Lösliche Stickfäden:**
Die herausgelösten Stickfäden führten zu einer gleichförmigeren Probenform, ein Einfluss auf die Gleichmäßigkeit der Abscheidung war nicht erkennbar.
- **Vorgalvanisieren:**
Es wurden mehrere Proben parallel im Probenhalter hergestellt, wobei nur eine der Beiden vorgalvanisiert war. Es konnte keine Verbesserung durch die Modifizierung der Kontaktfläche festgestellt werden.

Anhand der Probe SP15 wurden einzelne Rovings herangezogen, um die Volumenanteile von Faser, Matrix und Poren abzuschätzen (Abbildung 89). Die Auswertung der Bilder erfolgte mittels „ImageJ“. Dabei konnte ein Faservolumenanteil von etwa 42 % ermittelt werden, das Porenvolumen lag bei diesen Auswertungen nur bei 4 %.

5.2 Stromausbeute der Pulsstromabscheidung

Aufgrund der Vermutung einer reduzierten Stromausbeute bei Pulsstromanwendung, wird diese bei unterschiedlichen Pulsformen und Frequenzen ermittelt. Für die Berechnung wird die theoretisch erwartbare und die tatsächlich abgeschiedene Masse benötigt. Die Formel 2 (siehe Kapitel 2.3.6.3) wird verwendet, um die theoretisch aufgetragene Masse zu bestimmen. Die tatsächlich abgeschiedene Masse wird durch die Messung erhoben. Die Durchführung der Messung ist in Kapitel 4.5 beschrieben, die Ergebnisse sind in Tabelle 21 angeführt.

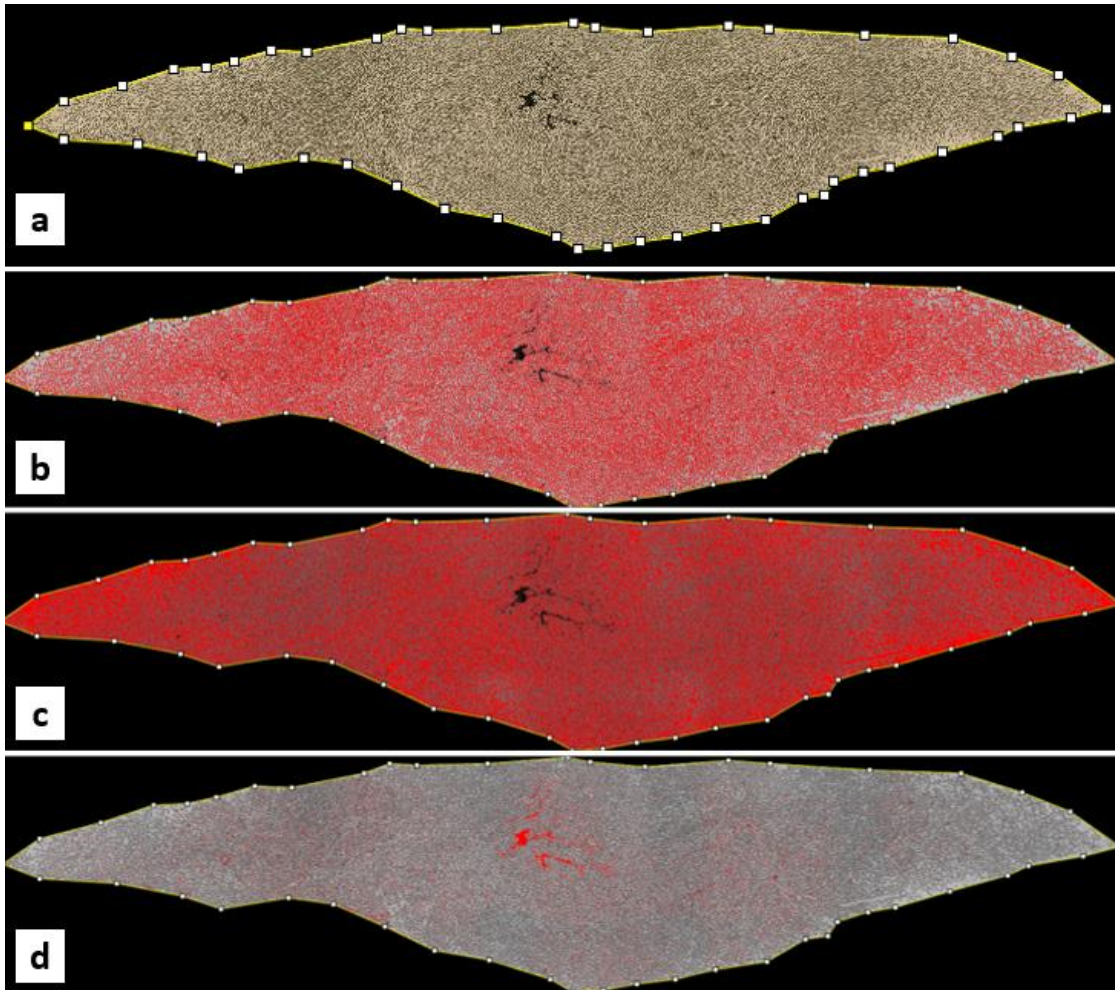


Abbildung 89: Darstellung der Volumenanteile der Probe SP15 – gesamter Querschnitt des Rovings (a), markierter Faseranteil 42 % (b), markierter Matrixanteil 54 % (c) und markierter Porenanteil 4 % (d)

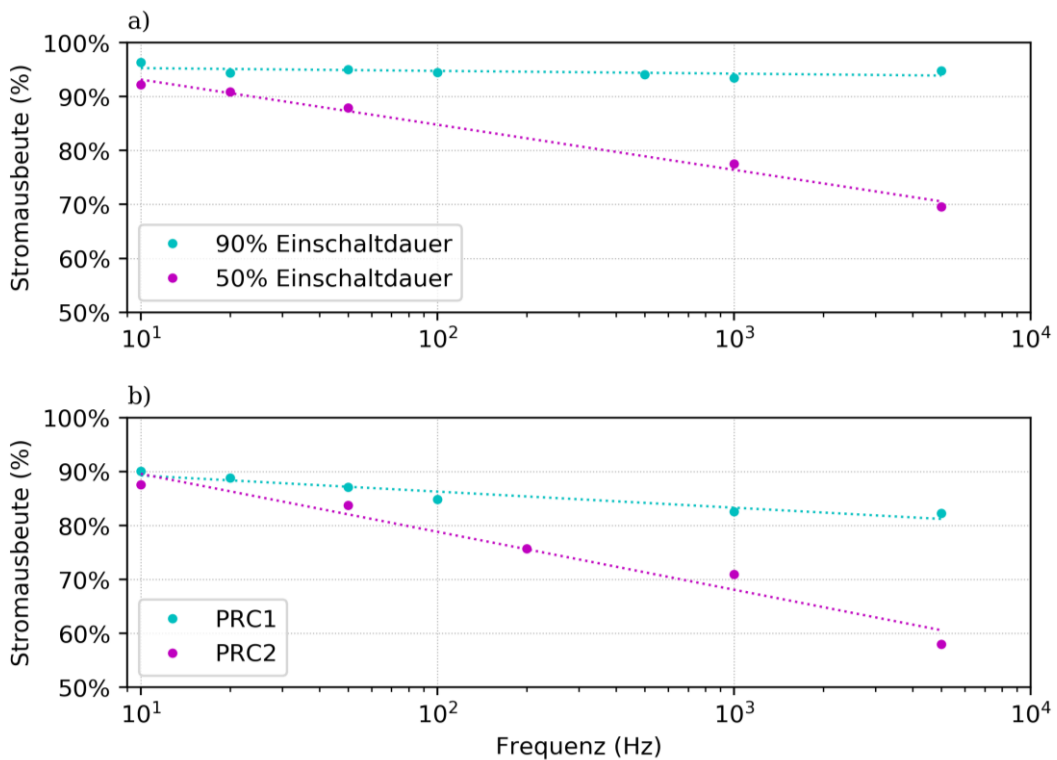


Abbildung 90: Grafische Darstellung der Stromausbeute bei PC (a) und bei PRC (b)

Tabelle 21: Liste mit den Ergebnissen der Messungen der Stromausbeute bei Pulsstromabscheidung

Versuchsbezeichnung	Pulsform	Frequenz [Hz]	On- time [%]	Off- time [%]	Reverse -time [%]	Berechn. Masse [g]	Abgesch. Masse [g]	Strom- ausbeute [%]
Probe 1	dc	-	100	-	-	2,509	2,48	98,9
Probe 2	pc	1000	50	50	-	2,012	1,56	77,6
Probe 3	pc	500	60	40	-	2,154	1,73	80,3
Probe 4	prc2	500	70	20	10	1,523	1,13	74,2
Probe 5	prc2	1000	70	20	10	1,551	1,10	70,9
Probe 6	prc2	200	70	20	10	1,691	1,28	75,7
Probe 7	pc	100	95	5	-	2,170	2,09	96,3
Probe 8	pc	5000	50	50	-	2,445	1,70	69,5
Probe 9	prc2	5000	70	20	10	1,586	0,92	58,0
Probe 10	pc	50	50	50	-	2,003	1,76	87,9
Probe 11	pc	50	90	10	-	2,167	2,06	95,1
Probe 12	pc	20	90	10	-	2,278	2,15	94,4
Probe 13	pc	20	50	50	-	2,872	2,61	90,9
Probe 14	pc	20	20	80	-	0,712	0,59	81,9
Probe 15	pc	10	90	10	-	3,518	3,39	96,4
Probe 16	pc	10	50	50	-	2,906	2,68	92,2
Probe 17	prc2	50	70	20	10	2,339	1,96	83,8
Probe 18	prc1	100	90	0	10	1,779	1,51	84,9
Probe 19	prc1	10	90	0	10	1,787	1,61	90,1
Probe 20	prc1	1000	90	0	10	1,853	1,53	82,6
Probe 21	prc1	20	90	0	10	1,768	1,57	88,8
Probe 22	prc1	50	90	0	10	1,791	1,56	87,1
Probe 23	pc	100	90	10	-	2,233	2,11	94,5
Probe 24	pc	1000	90	10	-	2,054	1,92	93,5
Probe 25	pc	5000	90	10	-	2,225	2,11	94,8
Probe 26	prc1	5000	90	0	10	3,208	2,64	82,3
Probe 27	pc	20	75	25	-	2,414	2,26	93,6
Probe 28	pc	20	95	5	-	2,199	2,13	96,6
Probe 29	pc	20	40	60	-	2,109	1,87	88,7
Probe 30	pc	500	90	10	-	2,178	2,05	94,1
Probe 31	prc2	10	70	20	10	3,278	2,87	87,6

Der Referenzwert der Stromausbeute bei DC liegt bei 98-99 % und ist damit leicht höher als die angegebenen Werte der Literatur von bis zu 97 % Stromausbeute [26]. In Abbildung 90 sind die Stromausbeuten der PC (a) und der PRC (b) Messungen in Abhängigkeit der Frequenz dargestellt. Man erkennt, dass die Stromausbeute bei PC bei einer Einschaltdauer von 50 % bereits bei der niedrigsten Frequenz von 10 Hz einen leicht verminderten Wert annimmt. Mit steigender Frequenz nimmt diese weiterhin ab und liegt bei 5 kHz nur noch bei etwa 70 %. Die

Stromausbeute bei 90 % Einschaltdauer bleibt näherungsweise konstant und ist immer im Bereich zwischen 93-97 %.

Die Stromausbeute bei den Messungen mit PRC sinkt ebenfalls mit steigender Frequenz. Bei 10 Hz haben beide Pulsformen PRC1 (ohne Off-time) und PRC2 (mit Off-time) einen ähnlichen Wert von etwa 90 %. Die beiden Pulsformen sind in Tabelle 21 abzulesen und sind in Abbildung 32 grafisch dargestellt. Die Stromausbeute sinkt bei der Pulsform PRC2 deutlich stärker ab und liegt bei 5 kHz bereits unter 60 %. Im Vergleich dazu liegt die kathodische Effizienz der Abscheidung bei PRC1 bei 5 kHz bei etwa 80 %. Die zusätzliche Sperrzeit (Off-time) scheint sich negativ auf die Stromausbeute auszuwirken.

Schlussendlich kann festgestellt werden, dass alle Messungen der Stromausbeute niedriger sind als der Vergleichswert mit DC. Eine Erhöhung der Frequenz, sowie eine Reduktion der Einschaltdauer bei PC und PRC führen zu einer Senkung der kathodischen Effizienz. Dies wäre ein Erklärungsansatz dafür, wieso der Pulsstrom bei der Optimierung der Abscheidung (siehe Kapitel 5.1) keine Vorteile ergab. Eine verminderte kathodische Effizienz geht mit einer erhöhten Wasserstoffbildung einher, was wiederum zu einer erhöhten Porosität im Bauteil führen kann.

5.3 Mechanische Charakterisierung

5.3.1 Uniaxialer Zugversuch

Der Fokus beim uniaxialen Zugversuch lag auf der Ermittlung der maximalen Zugfestigkeit der Proben. Diese wurde anhand der maximal gemessenen Kraft während der Zugprüfung und dem Probenquerschnitt (siehe Tabelle 18) berechnet. Des Weiteren wurde anhand der Dichte der Proben auch die spezifische maximale Zugfestigkeit berechnet. Bei den Vergleichsproben wurden die Werte für die Dichte aus der Literatur entnommen [62, 63]. Bei allen selbst hergestellten Proben wurde die Dichte nach Archimedes gemessen (siehe Kapitel 4.7). Die Ergebnisse der maximalen, sowie der spezifischen maximalen Zugfestigkeit sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse der Messungen grafisch aufbereitet. In Abbildung 91 sind die einzelnen Messergebnisse, sowie die Mittelwerte und Standardabweichungen der unterschiedlichen Materialien zusammengefasst. Falls weniger als drei Messwerte vorhanden sind, wurde nur der Mittelwert und keine Standardabweichung angegeben. In Abbildung 92 sind dieselben Messergebnisse noch einmal als spezifische Werte dargestellt, indem die maximale Zugfestigkeit jeweils noch durch die Dichte dividiert wurde.

Zunächst ist festzustellen, dass die Messergebnisse aller Vergleichsproben sehr gut mit den Werten aus der Literatur übereinstimmen. Die Bereiche der Festigkeiten für die Vergleichsmaterialien anhand verschiedener Quellen sind in Tabelle 23 angegeben.

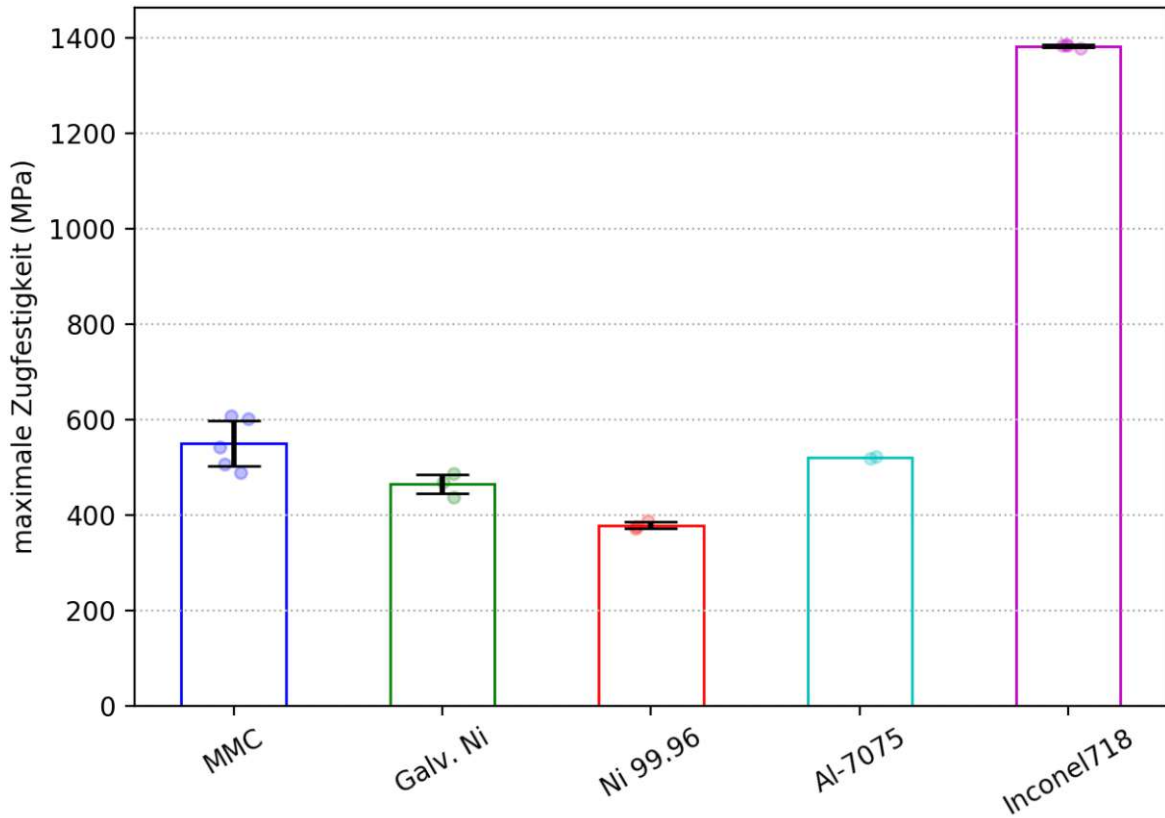


Abbildung 91: Ergebnisse und gemittelte Werte der maximalen Zugfestigkeit über mehrere Proben beim uniaxialen Zugversuch

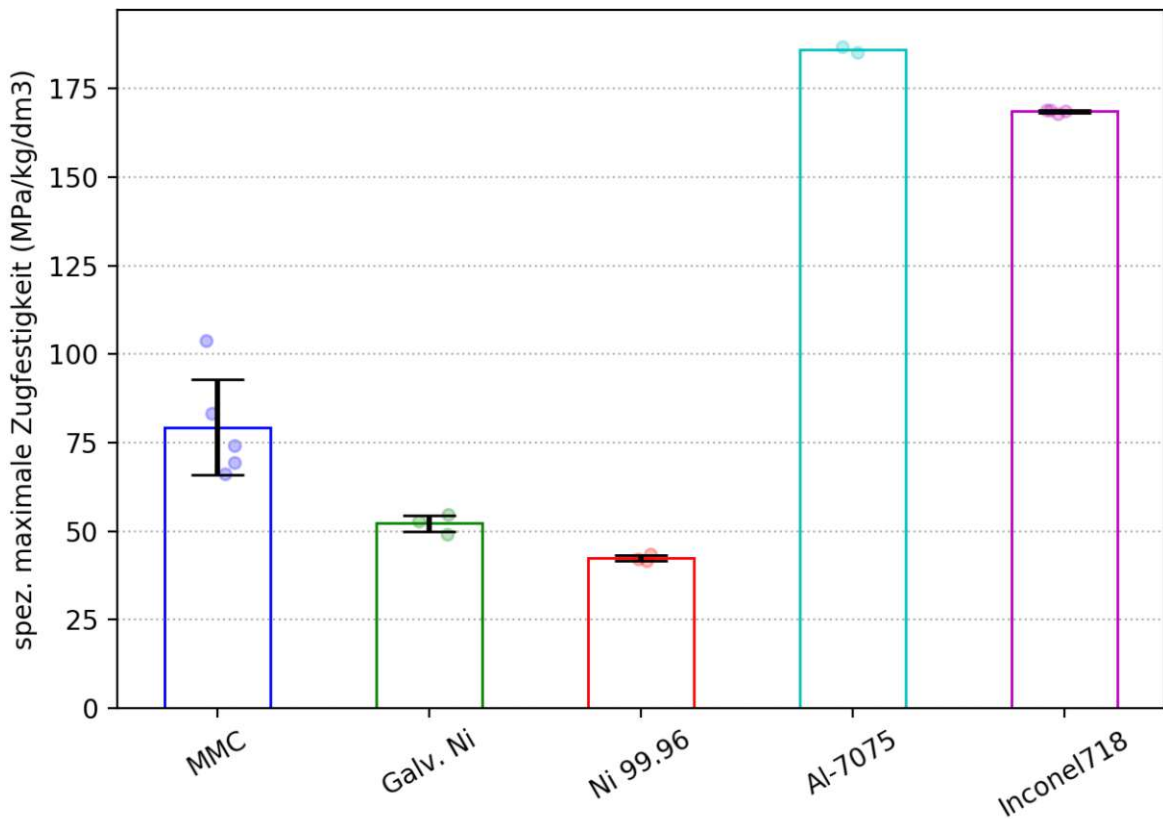


Abbildung 92: Ergebnisse und gemittelte Werte der spezifischen maximalen Zugfestigkeit über mehrere Proben beim uniaxialen Zugversuch

Tabelle 22: Liste der Zugproben mit Messwerten der Zugprüfung

Proben ID	Material	Form	max. Zugfestigkeit (MPa)	Dichte ρ (g/cm ³)	spez. Zugfestigkeit (MPa/(g/cm ³))
blank_08	galv. Ni	Streifen	487	8,87	54,9
blank_09	galv. Ni	Streifen	438	8,73	50,1
blank_10	galv. Ni	Streifen	470	8,86	53,0
Mittelwert \pm Standardabweichung			465 \pm 25		52,7 \pm 2,4
NiB1	Ni99.96	Streifen	388	8,91	43,5
NiB6	Ni99.96	Streifen	376	8,91	42,2
NiB7	Ni99.96	Streifen	371	8,91	41,6
Mittelwert \pm Standardabweichung			378 \pm 9		42,4 \pm 1,0
AlB1	Al7075	Streifen	530	2,81	188,6
AlB2	Al7075	Streifen	533	2,81	189,8
Mittelwert*			532		189,2
Inc_z1_w	Inconel718	Streifen	1377	8,17	168,6
Inc_z2_w	Inconel718	Streifen	1385	8,17	169,6
Inc_db1_w	Inconel718	„dog-bone“	1385	8,17	169,5
Inco_db2_w	Inconel718	„dog-bone“	1384	8,17	169,4
Mittelwert \pm Standardabweichung			1383 \pm 4		169,2 \pm 0,5
SP30**	Ni/Cf	„dog-bone“	543	7,26	74,8
SP31**	Ni/Cf	„dog-bone“	601	5,72	105,1
SP33	Ni/Cf	Streifen	608	7,32	83,0
SP34	Ni/Cf	Streifen	489	7,41	66,0
SP35**	Ni/Cf	Streifen	507	7,30	69,5
Mittelwert \pm Standardabweichung			550 \pm 54		79,7 \pm 15,6

*keine Standardabweichung, weil nur zwei Werte vorhanden

**Proben an der Einspannung bzw. nicht im verjüngten Bereich versagt

Des Weiteren ist festzuhalten, dass die Streuung der einzelnen Messergebnisse ebenfalls sehr gering ausgefallen ist. Dies gilt insbesondere für die kommerziell erhältlichen Materialien Al 7075, Inconel und Reinnickel. Daraus ist zu schließen, dass die Versuchsdurchführung gut funktioniert hat und die erhaltenen Werte aussagekräftig sind. Zusätzlich scheint die Probenform keinen großen Einfluss auf die Ergebnisse zu haben, da beispielsweise bei den verjüngten Inconel-Proben gleiche Werte wie für die Streifenproben erhalten wurden.

Tabelle 23: Festigkeiten der Vergleichsmaterialien aus der Literatur

Material	Festigkeit (MPa)	Quelle
Al 7075	510 - 572	[2, 65, 66]
Inconel 718	1240 - 1440	[63, 67]
Reinnickel	320 - 645	[62, 68]
Galv. Nickel (Sulfamatelektrolyt)	370 - 610	[25, 26, 47]

Die Streuung der Messergebnisse ist bei den galvanisch hergestellten Proben größer ausgefallen. Bei den Probekörpern aus galvanischem Nickel liegt die Standardabweichung mit 25 MPa etwa 3-6x höher als bei den restlichen Vergleichsproben. Bei den faserverstärkten Proben fällt die Standardabweichung mit 54 MPa noch einmal etwa doppelt so hoch aus wie beim galvanischen Nickel. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass drei der fünf MMC Proben (SP30, SP31, SP35) nahe der Einspannung versagt haben. Dem gegenüber steht jedoch die Beobachtung, dass sowohl der niedrigste (SP34) als auch der höchste Festigkeitswert (SP33) bei Proben gemessen wurde, bei denen der Bruch im vorgesehenen Bereich stattfand. Das legt wiederum die Hypothese nahe, dass das Versagen vielmehr von intrinsischen Fehlern bei der Herstellung abhängig ist. Diese Hypothese wird auch durch die Kurvenverläufe der Zugversuche gestützt (Abbildung 93), da das Versagen bei allen Proben sehr abrupt einsetzt und kaum ein plastischer Bereich erkennbar ist. Auch bei der Untersuchung der Bruchfläche im REM ist erkennbar, dass lokale Fehler vorhanden sind (nähere Ausführung in Kapitel 5.4.1)

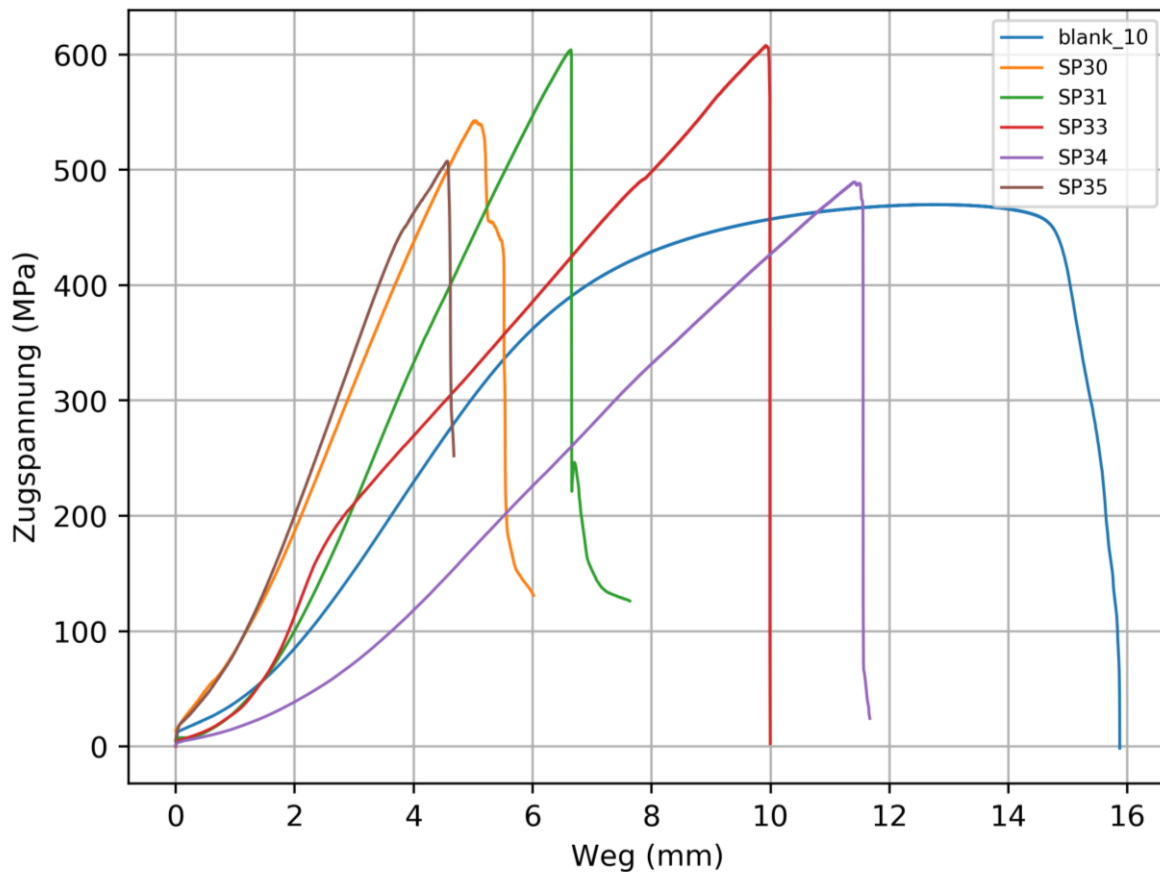


Abbildung 93: Spannungs - Weg Diagramm der Zugversuche der MMC Proben (SP30, SP31, SP33, SP34 und SP35) und einer exemplarischen Vergleichsprobe aus galvanischem Nickel (blank_10)

Die absoluten Werte der maximalen Zugfestigkeit der faserverstärkten Proben liegen leicht, aber konsistent, über jenen der unverstärkten Proben aus galvanischem Nickel und den Reinnickel Vergleichsproben. Dies deutet auf eine Verstärkungswirkung der Fasern hin und kann ebenfalls durch die Untersuchung der Bruchfläche untermauert werden (nähere

Ausführung in Kapitel 5.4.1). Betrachtet man die spezifischen Festigkeitswerte der faserverstärkten Proben, fällt die Steigerung im Vergleich zu den Nickelproben noch deutlicher aus. Das liegt daran, dass die Dichte der MMC-Proben durch den Faseranteil im Vergleich zum Nickel um 15-35 % geringer ist. Dies fällt insbesondere stark bei der Probe SP31 auf, welche mit einem Faservorformling (v8.3, siehe Tabelle 11) höherer Flächendichte hergestellt wurde. Das Miteinbeziehen der Dichte wirkt sich auch bei den Vergleichsproben aus, so übersteigt auch die spezifische Festigkeit von Al 7075 plötzlich jene des Inconel 718.

Trotz der geringeren Dichte der faserverstärkten Proben fällt im Vergleich zu den kommerziellen Materialien deutlich auf, dass auch die spezifischen Festigkeitswerte der hergestellten MMC-Proben ebenfalls geringer sind.

Tabelle 24: Liste der Proben für den Impulsanregungstest zur Ermittlung des dynamischen E-Moduls

Proben ID	Material	dyn. E-Modul (GPa)	Dichte (g/cm ³)	Spez. Dyn. E-Modul (GPa/(g/cm ³))
blank_07	galv. Ni	178,0	8,89	20,0
blank_08	galv. Ni	161,8	8,86	18,3
blank_09	galv. Ni	160,0	8,72	18,3
blank_10	galv. Ni	158,4	8,85	17,9
Mittelwert ± Standardabweichung		164,5 ± 9,1		18,6 ± 0,9
NiB1	Ni99.96	197,2	8,91	22,1
NiB2	Ni99.96	199,6	8,91	22,4
NiB5	Ni99.96	201,3	8,91	22,6
NiB6	Ni99.96	201,0	8,91	22,6
NiB7	Ni99.96	200,4	8,91	22,5
Mittelwert ± Standardabweichung		199,9 ± 1,6		22,4 ± 0,2
AlB1	Al7075	70,8	2,81	25,2
AlB3	Al7075	72,5	2,81	25,8
AlB4	Al7075	72,1	2,81	25,7
Mittelwert ± Standardabweichung		71,8 ± 0,9		25,6 ± 0,3
Inc_z1	Inconel718	203,7	8,17	24,9
Inc_z2	Inconel718	203,2	8,17	24,9
Inc_b1_w	Inconel718	208,1	8,17	25,5
Inc_b2_w	Inconel718	209,1	8,17	25,6
Inc_z1_w	Inconel718	210,1	8,17	25,7
Inc_z2_w	Inconel718	211,1	8,17	25,8
Mittelwert ± Standardabweichung		207,6 ± 3,3		25,4 ± 0,4
SP29	Ni/Cf	151,5	6,71	22,6
SP30	Ni/Cf	160,5	7,26	22,1
SP31	Ni/Cf	143,2	5,72	25,0
SP33	Ni/Cf	165,7	7,32	22,6
SP34	Ni/Cf	157,0	7,41	21,2
Mittelwert ± Standardabweichung		155,6 ± 8,6		22,7 ± 1,4

5.3.2 Impulsanregungstest

In Tabelle 24 sind alle gemessenen Proben aufgelistet. In der Tabelle enthalten ist die Probenbezeichnung, das Material, der gemessene dynamische E-Modul sowie die Dichte der Probenkörper. Bei den Vergleichsproben wurden die Werte für die Dichte aus der Literatur entnommen [62, 63]. Bei allen selbst hergestellten Proben wurde die Dichte nach Archimedes gemessen (siehe Kapitel 4.7). Bei den Proben aus Inconel 718 wurde der E-Modul zusätzlich vor und nach der Wärmebehandlung gemessen, dies ist an der Endung „_w“ in der Probenbezeichnung erkennbar.

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse der Messungen grafisch aufbereitet. In Abbildung 94 sind die einzelnen Messergebnisse, sowie die Mittelwerte und Standardabweichungen der unterschiedlichen Materialien zusammengefasst. Falls weniger als drei Messwerte vorhanden sind, wurde nur der Mittelwert und keine Standardabweichung angegeben. In Abbildung 95 sind dieselben Messergebnisse noch einmal als spezifische Werte dargestellt, indem der E-Modul jeweils noch durch die Dichte dividiert wurde.

Die Messwerte der Vergleichsmaterialien Reinnickel und Al 7075 [62] liegen alle in einem Bereich, welcher sich mit den Werten aus der Literatur deckt. Die Messergebnisse der gehärteten Inconel 718 W Proben liegen mit ca. 210 GPa leicht über den Werten der Literatur von 200-205 GPa [63, 69]. Es ist auch gut erkennbar, dass die wärmebehandelten Proben aus Inconel 718 eine deutliche Steigerung im E-Modul erfahren. Die Werte für die galvanogeformten Referenzproben (blank_07 bis blank_10) decken sich ebenfalls mit Literaturwerten. Der E-Modul von Galvanonickel hängt stark von den Abscheidungsbedingungen ab, weshalb der Bereich in der Literatur mit 140 – 205 GPa [25] sehr groß angegeben ist. Dies ist unter anderem ein Grund, weshalb die Standardabweichung im Vergleich zu den kommerziell erhältlichen Materialien auch deutlich größer ist.

Die absoluten E-Modulwerte der MMC Proben liegen etwas unter dem vom reinen Galvanonickel. Erwartbar wäre eine leichte Erhöhung, da die verwendeten Kohlefasern (siehe Tabelle 12) mit 240 GPa eine höhere Steifigkeit aufweisen. Dies deutet auf eine geringe Lastübertragung zwischen Nickel und Kohlefaser bei der Messung des dynamischen E-Moduls hin. Die Standardabweichung der Messwerte ist auch hier im Vergleich zu den kommerziellen Materialien hoch.

Wenn man die spezifischen Werte in Abbildung 95 vergleicht, sind zwei Veränderungen stark erkennbar. Der spezifische E-Modul von Al 7075 ist aufgrund der geringen Dichte vergleichbar mit dem des Inconel 718. Außerdem erkennt man, dass die deutlich geringere Dichte der MMC Proben dafür sorgt, dass die spezifischen Werte höher sind als beim Galvanonickel, obwohl die absoluten Werte geringer sind.

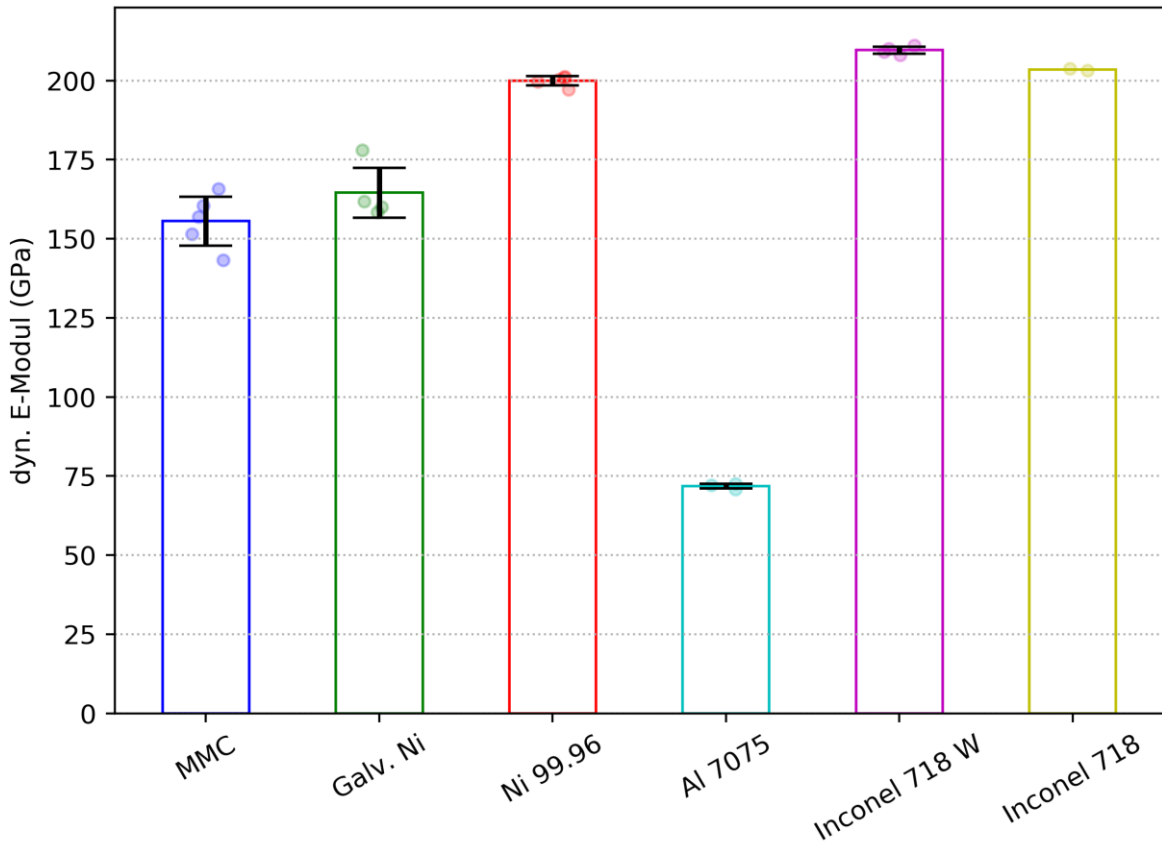


Abbildung 94: Ergebnisse und gemittelte Werte der Messungen des dynamischen E-Moduls

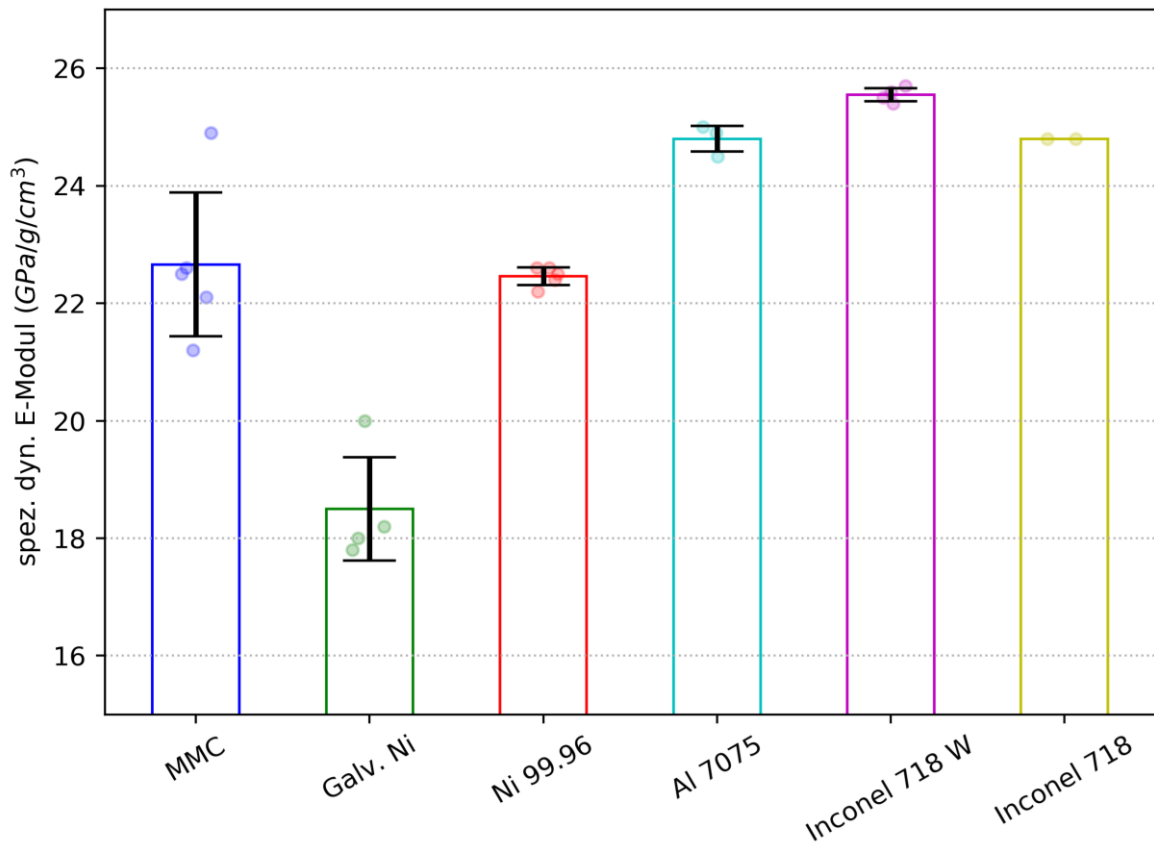


Abbildung 95: Ergebnisse und gemittelte Werte der Berechnungen des spezifischen dynamischen E-Moduls aus den Messungen

5.3.3 Biegeversuche

Die maximale Biegefestigkeit der Proben kann aus der gemessenen Kraft F mithilfe der Formel 7 berechnet werden [64]. Mit in die Berechnung fließen noch die Stützweite L , sowie die Breite b und Dicke h der Probe (siehe Tabelle 20). Die gemessene maximale Kraft sowie die berechnete maximale Biegefestigkeit der Proben sind in Tabelle 25 aufgelistet.

Tabelle 25: Liste der Biegeproben mit Messwerten der Biegeversuche

Proben ID	Material	maximale Kraft [N]	maximale Biegefestigkeit [MPa]
blank_07	galv. Ni	271,2	505
NiB3	Ni99.96	69,4	498
NiB4	Ni99.96	69,2	492
NiB5	Ni99.96	89,2	513
AlB3	Al7075	107,2	597
AlB4	Al7075	102,7	590
Inc_b1_w	Inconel 718	786,6	2015
Inc_b2_w	Inconel 718	748,7	1929
SP36	Ni/Cf	1561,1	635
SP37	Ni/Cf	1833,8	1011

$$\sigma_b = \frac{3 * F * L}{2 * b * h^2} \quad (7)$$

Die Interpretation der Messergebnisse der Biegefestigkeit fällt schwerer als bei den Zugversuchen. Zunächst wurden für die getesteten Materialien keine brauchbaren Werte in der Literatur gefunden, insbesondere in Bezug auf einen vergleichbaren Versuchsaufbau. Dies erschwert die Einordnung der absoluten Messergebnisse und der Ausschluss von systematischen Fehlern ist nicht möglich.

Vergleicht man die Ergebnisse mit denen der Zugversuche, so fällt auf, dass diese allesamt höher liegen. Der relative Unterschied fällt allerdings bei jedem Material unterschiedlich aus und ist somit nicht konsistent. Während die Werte beim Al 7075 nur um ca. 10 % höher sind, so sind es beim Nickel und Inconel bereits ca. 30 % bzw. 40 %. Die gemessene Biegefestigkeit bei der Probe SP37 liegt hingegen schon 80-100 % über den gemessenen Zugfestigkeiten der MMC Proben.

Vergleicht man die Streuung der Messergebnisse untereinander so fällt auf, dass diese beim Al 7075 und Reinnickel vergleichsweise gering ausfällt. Beim Inconel liegen die zwei Messwerte deutlich weiter auseinander und bei den MMC Proben liegt der höhere Messwert fast 60 % über dem Niedrigeren.

Der Vergleich der Biegefestigkeit mit der Zugfestigkeit ist unter den richtigen Umständen möglich, da der Bruch auf der zugbelastenden Probenseite dann stattfindet, wenn die Zugfestigkeit erreicht wird. Insbesondere bei spröden Werkstoffen können die beiden

Festigkeitswerte sehr gut übereinstimmen, bei duktileren Werkstoffen kann die Biegefestigkeit bis zu 2,5x höher gemessen werden [70].

Die geringe Übereinstimmung der Messergebnisse aus den eigenen Versuchen lässt keinen sinnvollen Vergleich zu. Die deutlich höhere Streuung der Messwerte beim Biegeversuch (im Vergleich zum Zugversuch) lassen darauf schließen, dass den durchgeführten Versuchen nur eine geringe Aussagekraft zugeschrieben werden kann.

5.4 Bruchflächenanalyse der Zugproben

5.4.1 MMC-Proben

Beim Versagen der MMC-Zugproben erfolgte bei keiner Probe ein vollständiger Komplettbruch. Ein Teil der intakten Carbonfasern konnte aus der Matrix gezogen werden. Eine Untersuchung normal auf die Bruchfläche war aus diesem Grund nicht möglich, ohne diese zu beschädigen. Aus diesem Grund musste eine Analyse normal zur Grundfläche und der Faserebene durchgeführt und die Probe entsprechend präpariert werden. Die Enden der Proben mussten abgetrennt werden, da diese sonst zu groß für die Probenkammer des REM sind. Das Abtrennen wurde mit einer Trennmaschine durchgeführt, der gesamte Bereich der Bruchfläche wurde zuvor mehrlagig mit Parafilm eingewickelt, um eine Verunreinigung und Beschädigung des zu untersuchenden Bereichs zu verhindern. Anschließend wurde die Probe bei 80 °C für mehrere Stunden getrocknet und auf einem Probenträger befestigt.

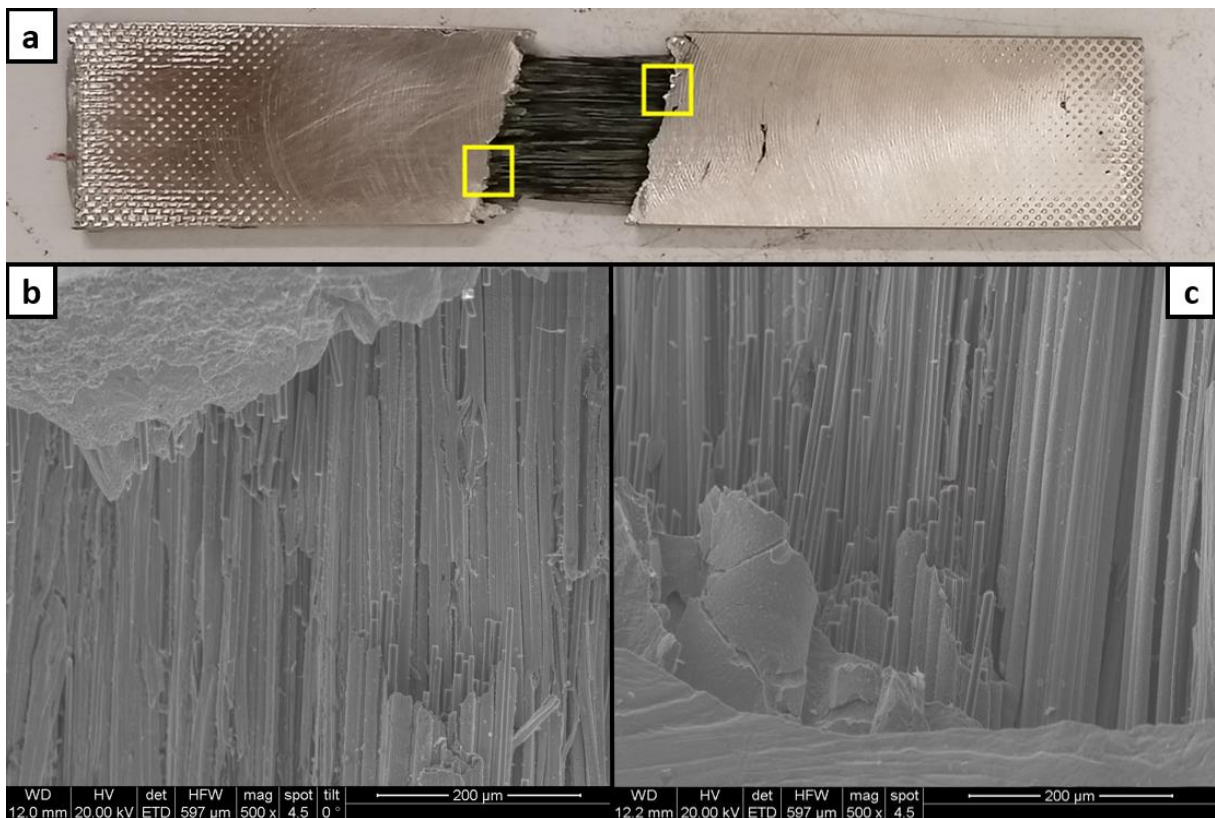


Abbildung 96: Probe SP33 nach dem Zugversuch (a) und REM-Aufnahmen von der Bruchfläche (b, c)

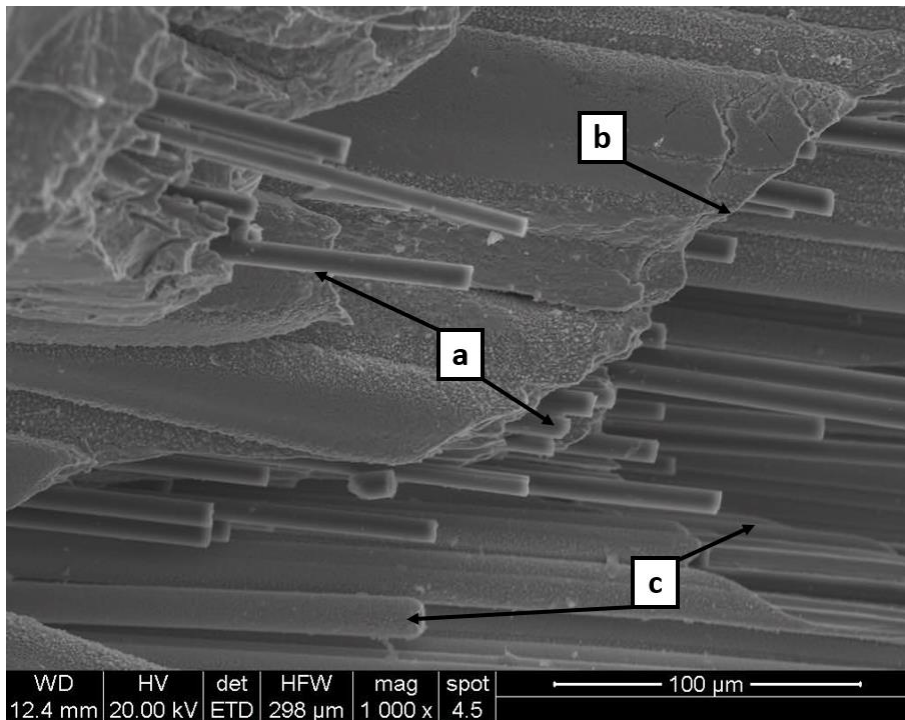


Abbildung 97: REM-Aufnahme der Bruchstelle der Zugversuchprobe SP33, zu sehen sind gebrochene Kohlefasern (a), die Bruchkante der Nickelmatrix (b) und unvollständig beschichtete Kohlefasern (c)

In Abbildung 96 ist die Zugprobe SP33 nach dem Zugversuch zu sehen (a), sowie zwei Aufnahmen beider Seiten der Bruchstelle im REM (b und c). Man erkennt am jeweils oberen bzw. unteren Rand der Aufnahme die Nickelmatrix und teils herausstehende Fasern. In der „Tiefe“ der Aufnahmen, was der Probenmitte im Querschnitt entspricht, sind unvollständig eingebettete und teils unbeschichtete Kohlefasern zu sehen. In Abbildung 98 ist eine schematische Darstellung des Probenquerschnitts abgebildet, mit dem „Nickel bulk“ und eingebetteten Kohlefasern im Randbereich, sowie unvollständig und unbeschichtete Fasern in der Probenmitte.

In Abbildung 97 sind die Details noch einmal herausgearbeitet. Es sind eine Vielzahl an gebrochenen Carbonfasern (Abbildung 97 a) zu erkennen, welche aus einer Bruchkante der Nickelmatrix ragen (b). Dies deutet auf eine Kraftübertragung von der Matrix auf die Fasern hin. Diese Bereiche sind vorwiegend am Übergang zwischen dem „Nickel bulk“ und den Carbonfasern zu finden. Je tiefer man zur Probenmitte blickt, desto mehr findet man unvollständig oder komplett unbeschichtete Fasern (Abbildung 97 c). Diese Beobachtung deckt sich auch mit den Schlibfbildern aus der optischen Mikroskopie (siehe Kapitel 5.1). Des Weiteren liegt auch der Verdacht nahe, dass die Probe an dieser Stelle versagt hat, weil hier eine hohe Anzahl an wenig beschichteten Fasern und dementsprechend auch eine eindeutige Schwachstelle auszumachen ist.

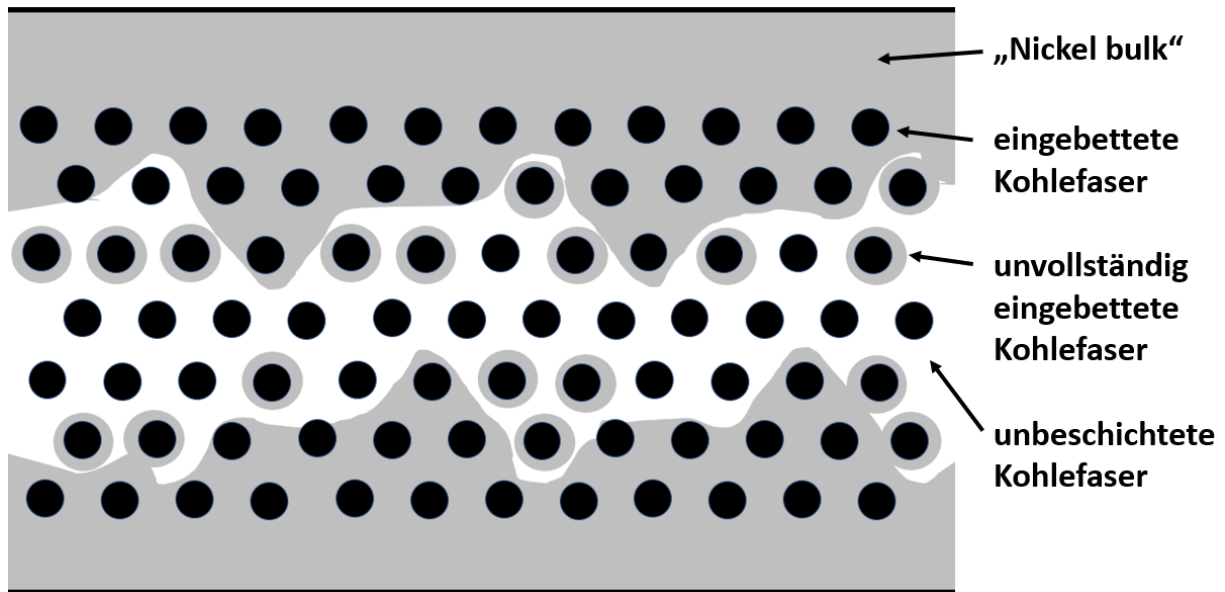


Abbildung 98: Schematische Darstellung des Probenquerschnitts einer MMC Probe mit unvollständiger Durchdringung der Kohlefasern (schwarz) mit der Nickelmatrix (grau)

5.4.2 Vergleichsproben

5.4.2.1 Galvanonickel

Für die Bruchbildanalyse der Galvanonickel Vergleichsproben mussten die zerstörten Proben ebenfalls gekürzt werden, um in die Probenkammer des REM zu passen. In folgender Abbildung 99 ist eine Überblicksaufnahme der Probe blank_08 zu sehen, welche normal auf die Bruchebene durchgeführt wurde. In Abbildung 100 und Abbildung 101 sind vergrößerte Aufnahmen zweier unterschiedlicher Bereiche zu sehen. Abbildung 103 zeigt eine Fotoaufnahme der Probe direkt nach dem Bruch beim Zugversuch. Zusätzlich ist zum Vergleich in Abbildung 102 noch die Bruchfläche der Probe blank_10 abgebildet.

An den seitlichen Rändern der Überblicksaufnahme kann man erkennen, dass eine deutliche Verjüngung der Probe stattgefunden hat. Des Weiteren erkennt man, dass die Bruchmechanismen innerhalb des Querschnitts nicht einheitlich sind. Auf der herstellungsbezogenen Unterseite (zum Badmodell gewandt, siehe Kapitel 4.6.1) der Probe (links) ist eine recht glatte Bruchkante erkennbar, was auf ein sprödes Bruchverhalten hindeutet. Auf der Oberseite (rechts) ist eine Wabenstruktur erkennbar, welche ein duktiler Bruchverhalten vermuten lässt. Dies deutet darauf hin, dass sich die Abscheidungsparameter während des Prozesses verändert haben. Im duktileren Bereich sind auch vermehrt Poren auszumachen, in welchen teilweise auch Einschlüsse erkennbar sind. Diese könnten durch Wasserstoffbläschen oder Verunreinigungen im Elektrolyten entstanden sein.

Abbildung 102 zeigt eine REM-Aufnahme der Bruchfläche der Probe blank_10. Auch hier zeigt sich, dass das Bruchverhalten nicht perfekt einheitlich über den gesamten Querschnitt ist. Der größte Teil der Fläche zeigt ein duktiler Bruchverhalten, erkennbar an der Wabenstruktur. An den Rändern, insbesondere am rechten Bildrand (auf der herstellungsbezogenen Oberseite) wirkt der Bruch glatter und spröder.

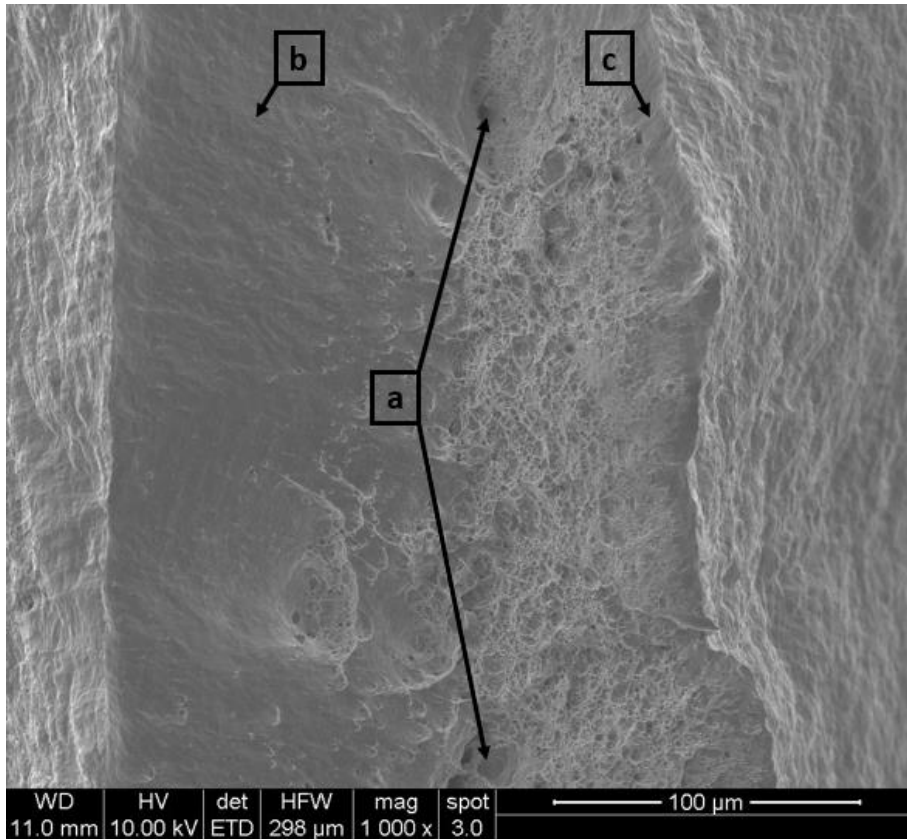


Abbildung 99: REM-Aufnahme der Bruchfläche der Probe blank_08, erkennbare Poren (a) und Unterschiede im Gefüge auf der herstellungsbezogenen Unterseite (b) und Oberseite (c)

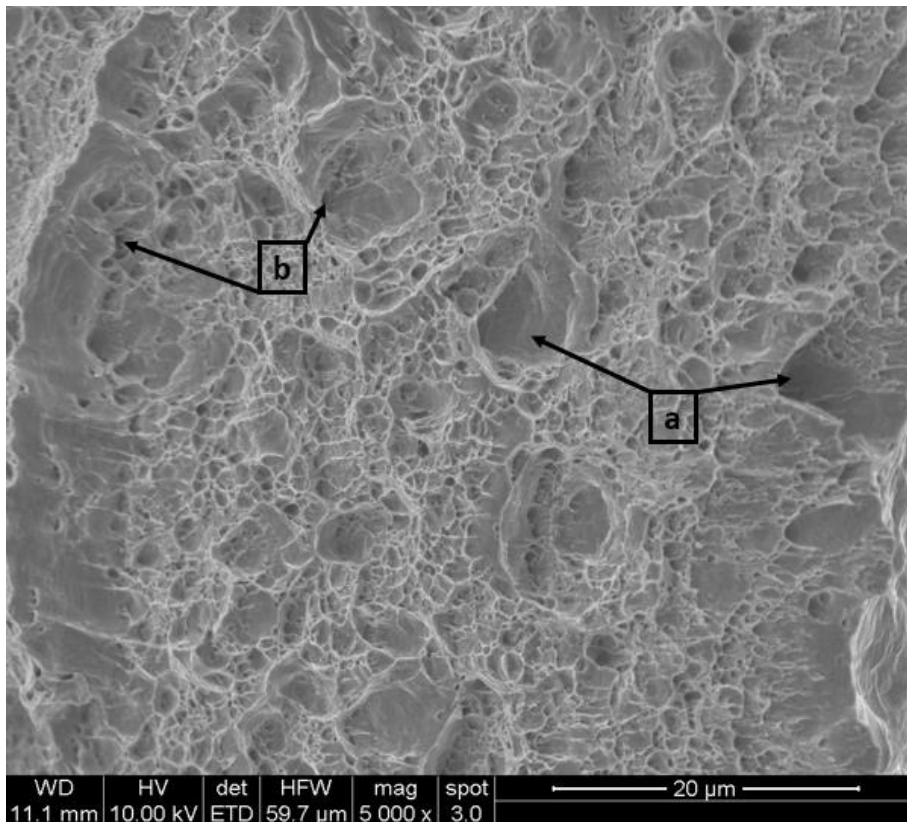


Abbildung 100: REM-Aufnahme der Bruchfläche der Probe blank_08, Aufnahme der herstellungsbezogenen Oberseite, erkennbare Poren (a) mit mutmaßlichen Einschlüssen (b)

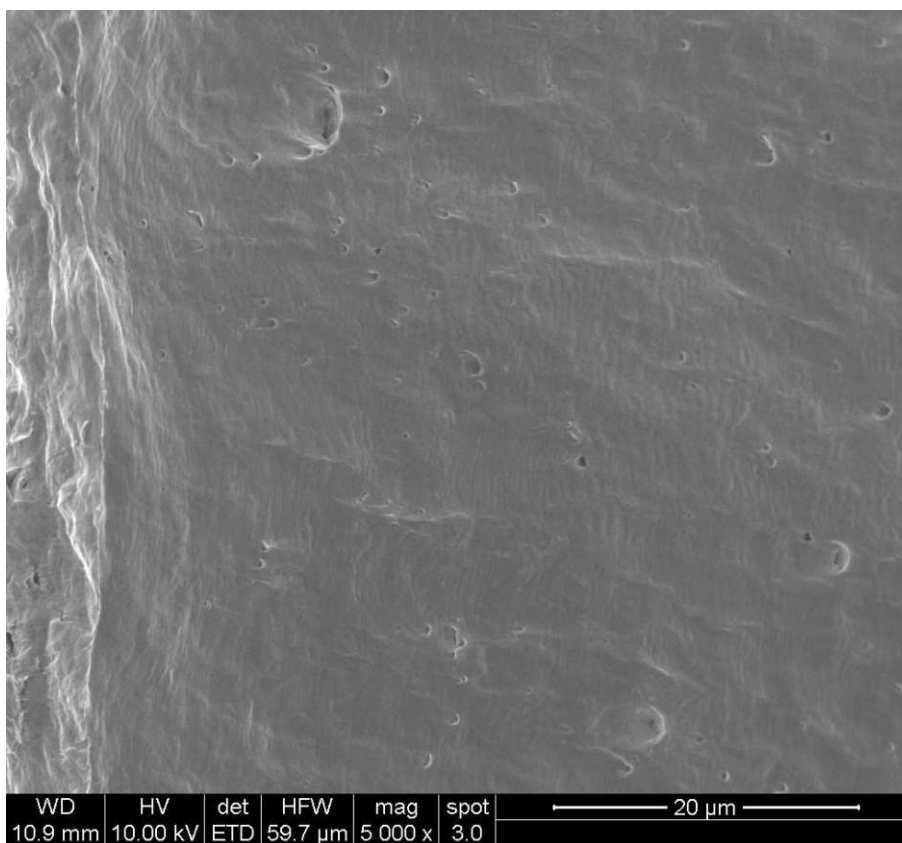


Abbildung 101: REM-Aufnahme der Bruchfläche der Probe blank_08, Nahaufnahme der herstellungsbezogenen Unterseite

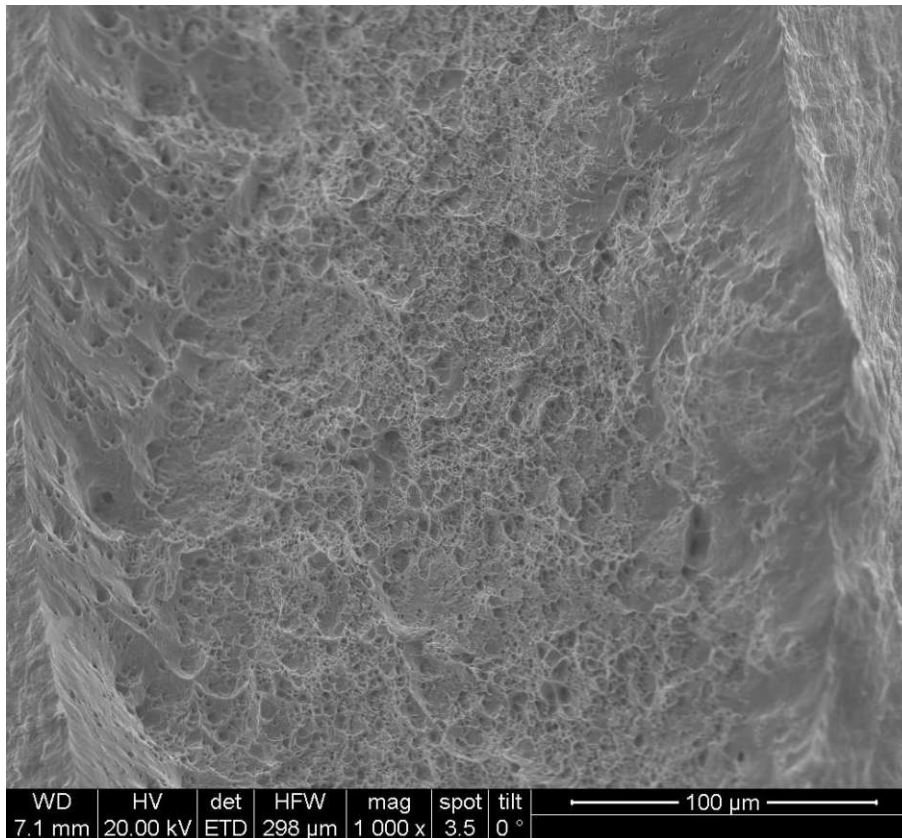


Abbildung 102: REM-Aufnahme der Bruchfläche der Probe blank_10, einheitlicheres Bruchverhalten im Vergleich zur Probe blank_08

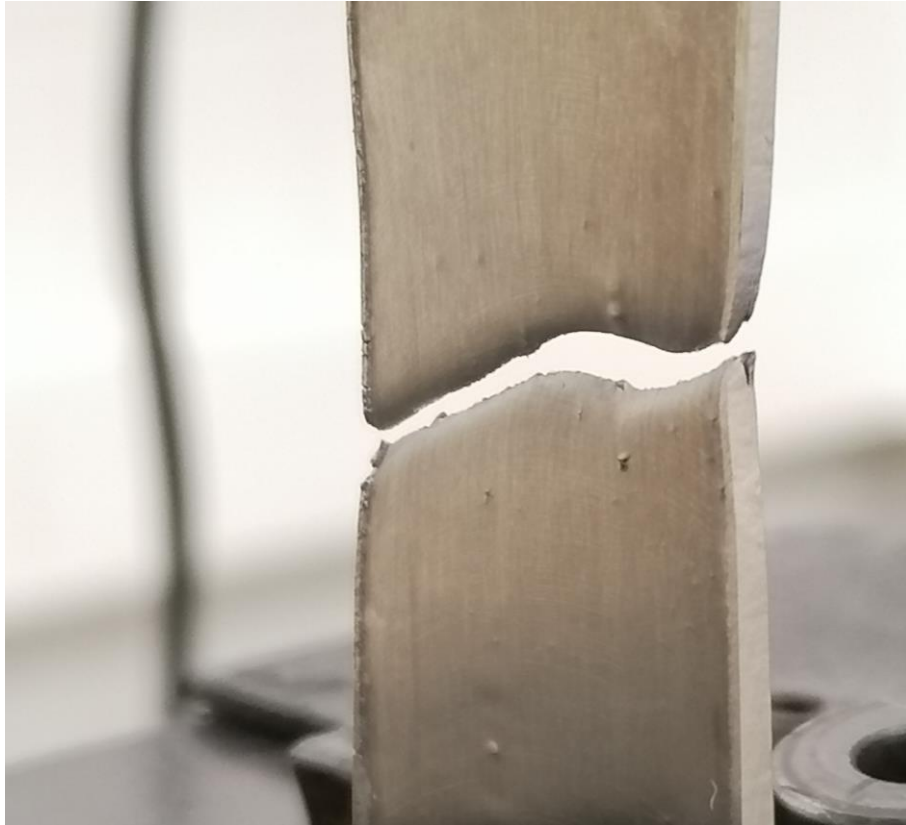


Abbildung 103: Aufnahme der Probe blank_08 direkt nach dem Bruch beim Zugversuch

Eine mögliche Hypothese für das uneinheitliche Bruchbild (v.A. bei blank_08) wäre, dass die Stromdichte um die Bruchstelle während des Abscheidungsprozess variiert hat. Eine Erklärung dafür wäre, dass die abgeschiedene Schicht an den Probenenden immer dicker ist, da die primäre Stromdichteverteilung dies begünstigt (siehe Zusammenhang Eigenspannung und kathodischer Stromdichte in Abbildung 11). Des Weiteren wäre ein Erklärungsansatz auch eine sich ändernde Elektrolyttemperatur. Ein Fehler in der Steuerungssoftware hat dazu geführt, dass der Heizzyklus in den letzten Stunden der Probenherstellung ausfiel. Leider ist dies nicht verifizierbar, da die Aufzeichnung ebenfalls stoppte. Schlussendlich zeigen die Aufnahmen aber eindeutig die Sensibilität der Eigenschaften auf sich verändernde Abscheidungsparameter.

5.4.2.2 Inconel 718

REM-Aufnahmen der Bruchfläche der Inconel 718 Probe „Inc_db1_w“ sind in Abbildung 104 und Abbildung 105 zu sehen. Der gesamte Querschnitt der Bruchfläche sieht gleichmäßiger aus, als dies bei den Proben aus Galvanonickel der Fall ist. Bei den weiteren Zugproben „Inc_z1_w“, „Inc_z2_w“ und „Inc_db2_w“ kann man bei der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung keine konkreten Unterschiede im Bruchverhalten erkennen. Ähnlich wie bei den erhaltenen Zugfestigkeiten kann hier eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erzielt werden. Das Bruchverhalten insgesamt wirkt duktil, erkennbar an der wabenartigen Struktur. Diese Struktur entsteht durch lokale Einschnürungen der metallischen Phase zwischen Einschlüssen oder Ausscheidungen. Dadurch entstehen Hohlräume im Material, beim Bruch

gleiten die Stege zwischen den Hohlräumen schließlich ab und die Wabenstruktur bleibt erhalten.

5.4.2.3 Al 7075

REM-Aufnahmen der Bruchfläche der Al 7075 Probe „AIB2“ sind in Abbildung 106 und Abbildung 107 zu sehen. Das Bruchverhalten sieht im Vergleich zu den Proben aus Nickel und Inconel 718 deutlich spröder aus. Dies ist an den glatten Flächen erkennbar, welche insbesondere in zweiterer Aufnahme bei 10.000-fachen Vergrößerung zu erkennen sind. Ebenfalls auffällig sind die länglichen Strukturen, welche sich von oben nach unten durch die Aufnahme ziehen. Diese schichtartige Struktur ist typisch für das Versagen von Al 7075 Zugproben [71]. Dieser Aufbau entspringt mutmaßlich dem Verarbeitungsprozess der Aluminiumbleche bzw. den zeiligen Ausscheidungen im Zuge der Wärmebehandlung nach der Verarbeitung.

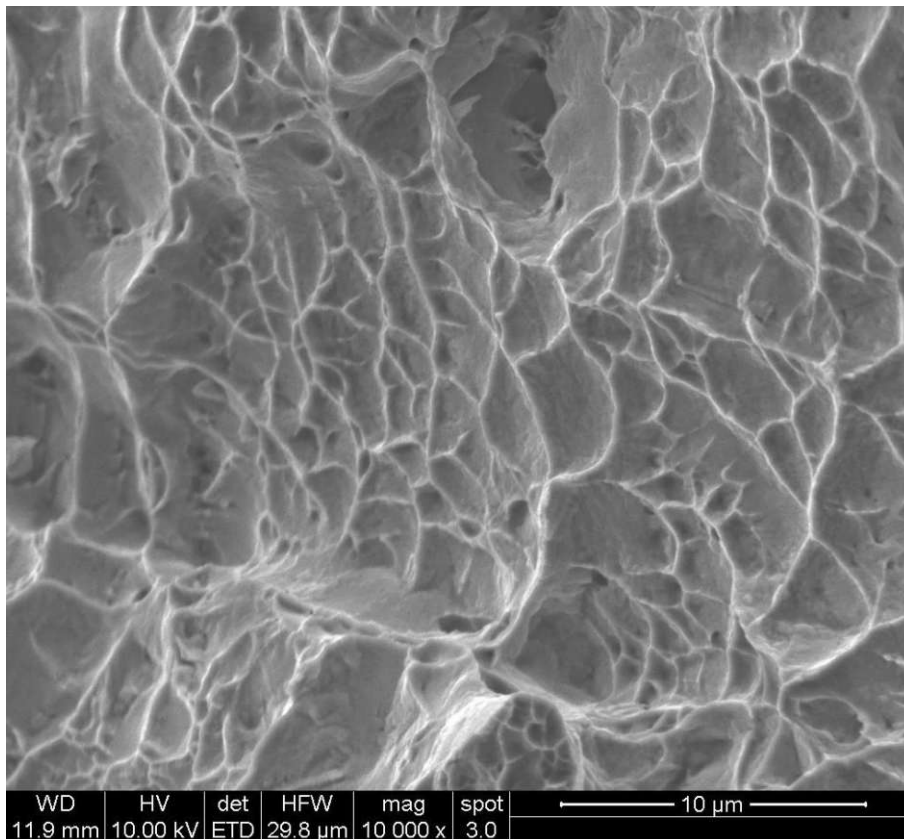


Abbildung 104: REM-Aufnahme der Bruchfläche der Probe „Inc_db1_w“

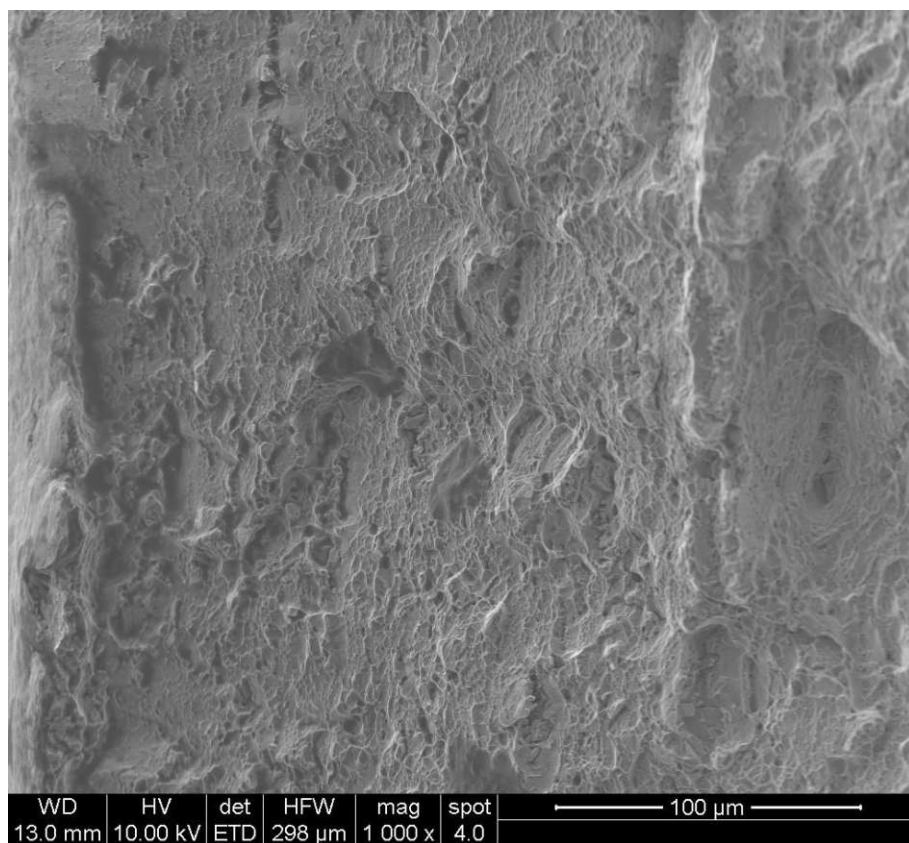


Abbildung 105: REM-Aufnahme der Bruchfläche der Probe „Inc_db1_w“

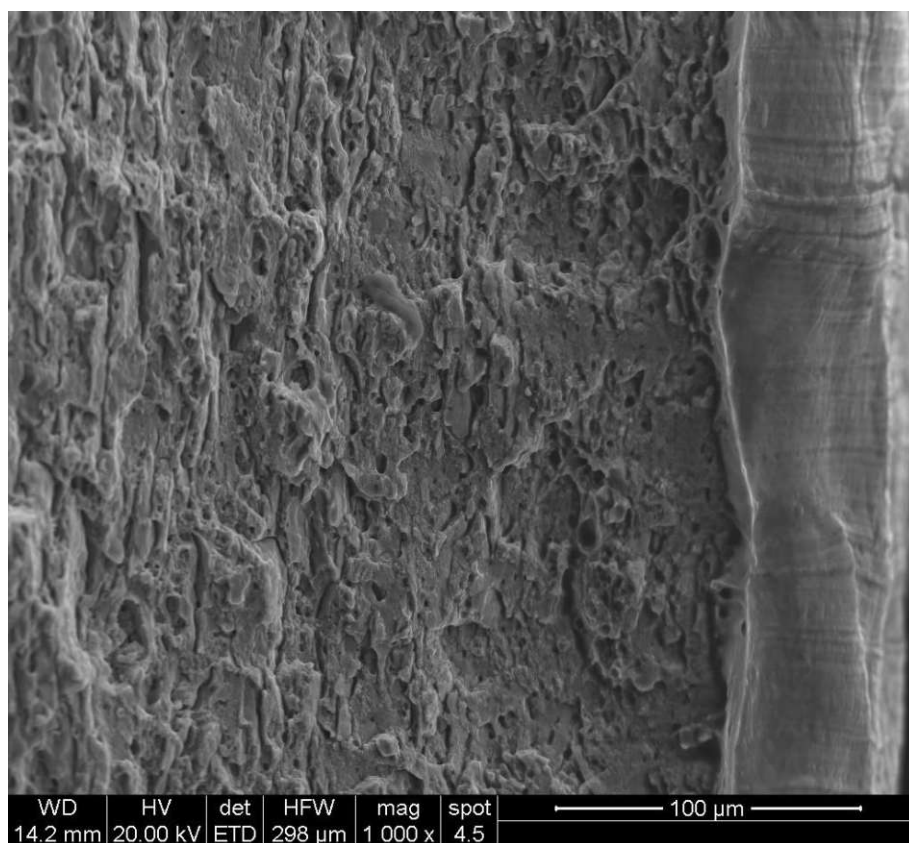


Abbildung 106: REM-Aufnahme der Bruchfläche der Probe „AIB2“

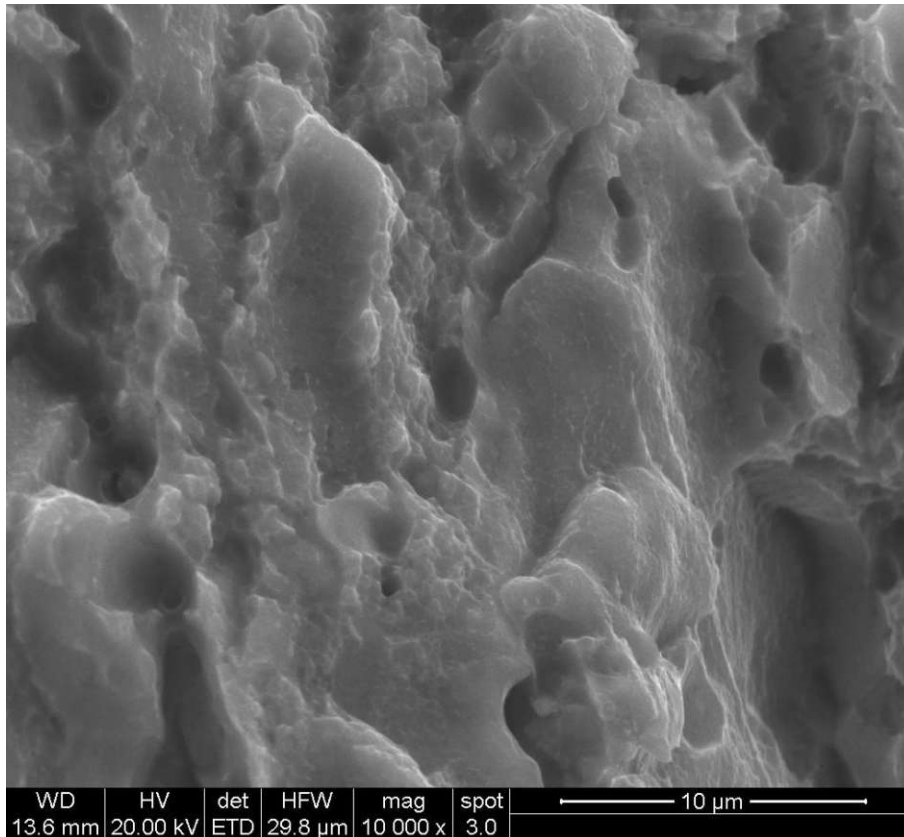


Abbildung 107: REM-Aufnahme der Bruchfläche der Probe „AIB2“

5.5 Integrationstest – Brackets

Um die Passgenauigkeit der produzierten MMC Brackets zu demonstrieren, wurde ein Integrationstest durchgeführt. Für den Test wurde jeweils ein Breadboard Bracket im originalen und adaptierten Design verwendet. Der Test wurde an einem maßstabsgetreuen Mock-up des Abgasrohrs des Gasgenerators des Vulcain 2.1 Triebwerks der Ariane 6 Trägerrakete durchgeführt. Die Brackets fixieren dabei die Isolierung, welche das Abgasrohr vor den heißen Abgasen des Haupttriebwerks schützt. Abbildung 108 zeigt ein Bild der beiden Brackets (originales und adaptiertes Design), die am Mock-up befestigt sind. Im Anwendungsfall werden mehrere der Befestigungselemente um den gesamten Umfang des Rohres angebracht. Abbildung 109 zeigt eine Nahaufnahme des Brackets mit dem adaptierten Design. Es ist sichtbar, dass der richtige Biegeradius des Bauteils für den Einbautest erzielt wurde und sich das Bauteil perfekt an die Form des Gegenstücks anpasst. Beim originalen Design ist dies mit der winkligen Form nicht möglich und somit gibt es eine geringere Auflagefläche auf dem Gewebe der Isolation. Die originale, winkelige Form wird lediglich deshalb genutzt, da das Blechbiegen der Halbzeuge bei der Herstellung keine größeren Radien erlaubt. Das Rollen des Blechs als alternatives Umformverfahren wäre zu aufwendig und kostenintensiv. Die gleichen Bilder sind in Abbildung 110 und Abbildung 111 zu sehen, nachdem die Isolation angebracht wurde. Man erkennt auch hier durch das Gewebe hindurch die bessere Passform des adaptierten Designs. Dieser Zustand stellt die reale Einbausituation nach.

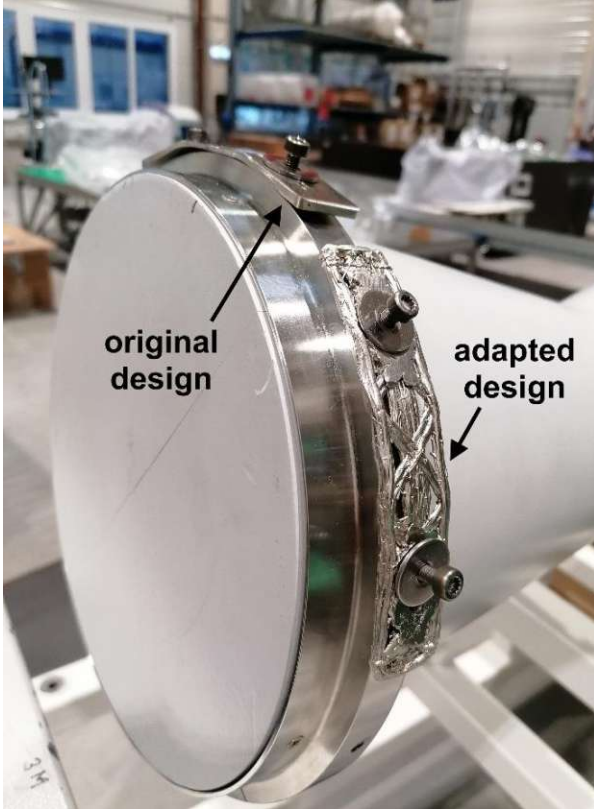


Abbildung 108: Breadboard Bracket auf einem Mock-up



Abbildung 109: Nahaufnahme des adaptierten Designs mit dem angepassten Radius



Abbildung 110: Breadboard Bracket mit Isolation auf dem Mock-up



Abbildung 111: Nahaufnahme des adaptierten Designs

5.6 Analyse der Transpiration Cooling Sheets

Zur Analyse der TC-sheets wurden mehrere Proben hergestellt, welche sich in der Dauer der 2. Abscheidungsphase zur Verengung der Kanäle unterschieden (siehe Kapitel 4.3.7). Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der unterschiedlichen Analysemethoden aufbereitet. Dazu zählen die Bestimmung der Dichte nach Archimedes, die Analyse der Größe und Verteilung der Kanäle im 3D-Mikroskop und im CT-Scan, metallographische Untersuchungen und Tests am TC-Teststand.

5.6.1 Archimedes Dichte

Die Messung der Dichte erfolgte nach dem archimedischen Prinzip. Die Bestimmung erfolgte bei allen Proben nach der 2. Abscheidungsphase, welche jeweils unterschiedlich lang gewählt wurde. So konnte der Verlauf der Dichte dokumentiert werden, abhängig von der Dauer der 2. Abscheidungsphase. Die Ergebnisse sind in Abbildung 112 zu sehen. Auffallend ist, dass die Dichte bereits 4h nach der initialen Abscheidung bei über 6 g/cm³ liegt und bis 24h vergleichsweise gering ansteigt. Dies deutet daraufhin, dass der Matrixvolumenanteil nach der initialen Abscheidungsphase bereits deutlich über 50 % liegt.

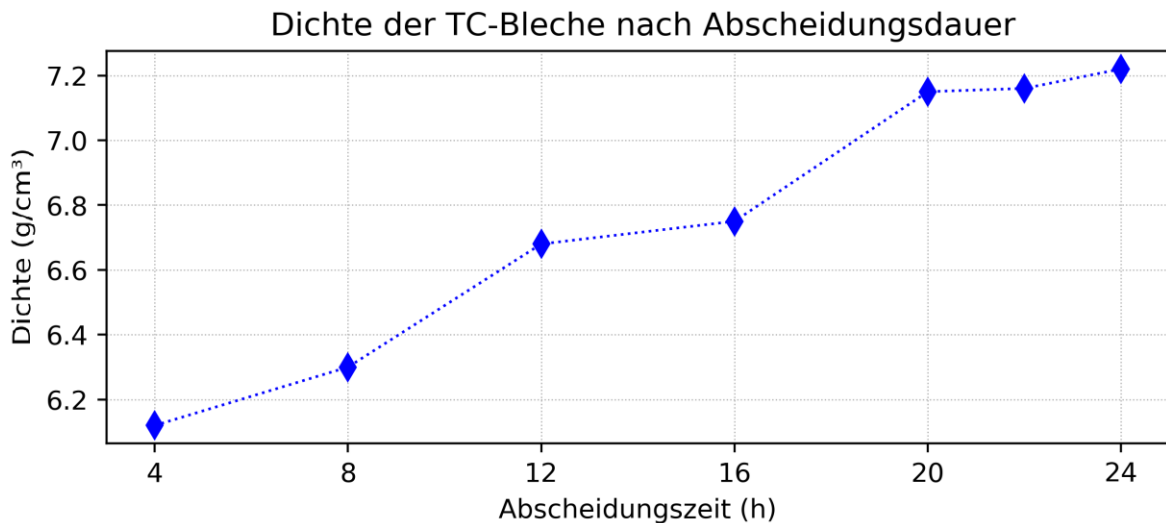


Abbildung 112: Verlauf der Dichte der TC-Bleche mit fortschreitender Abscheidungsdauer in der 2. Abscheidungsphase

5.6.2 Analyse der Kanäle am 3D-Mikroskop

Die Auswertung der offenen Kanäle erfolgte bis zu einer Mindestgröße von etwa 75 µm im Äquivalentdurchmesser mit dem digitalen 3D-Mikroskop (siehe Kapitel 4.4.2). Aus den exportierten Daten der Keyence Software wurde zusätzlich zu den enthaltenen Informationen (Umfang, Fläche, Mindest- und Maximaldurchmesser) noch der Äquivalentdurchmesser d_{eq} (siehe Formel 8) aus der Fläche A und die Anzahl der Kanäle pro Fläche berechnet.

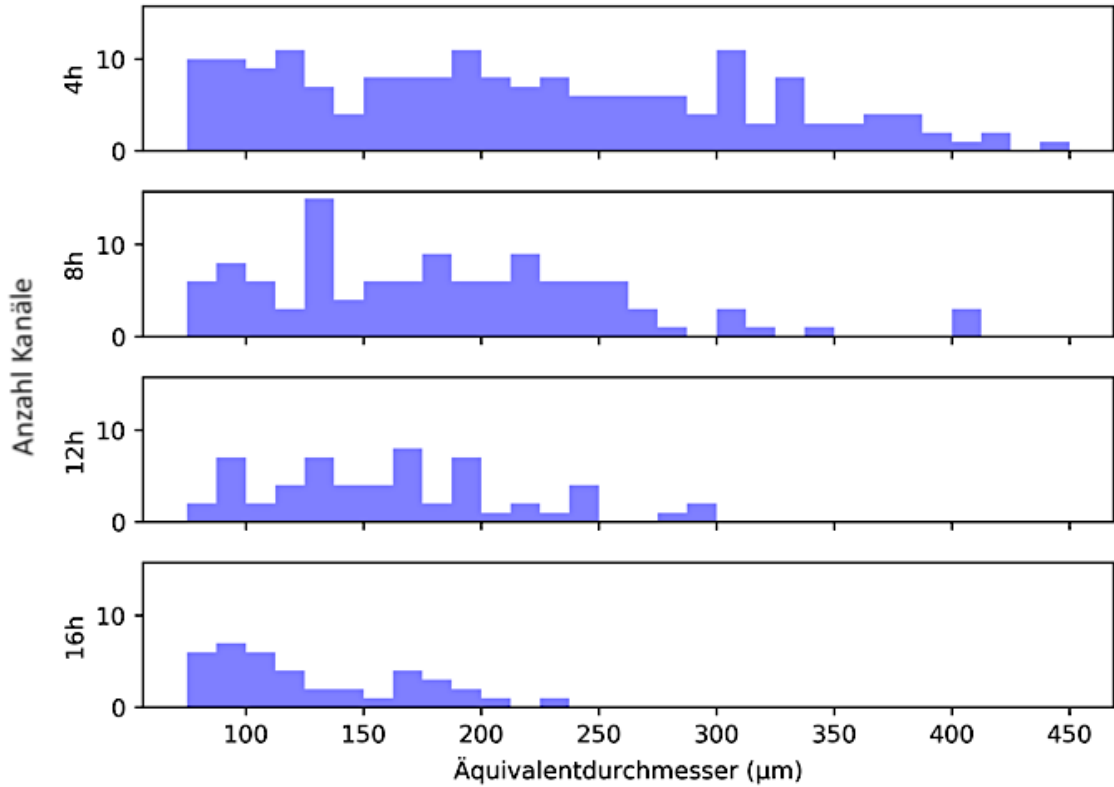


Abbildung 113: Histogramme der Kanäle nach dem Äquivalentdurchmesser der TC-Bleche zwischen 4-16 h Abscheidungsdauer in der 2. Abscheidungsphase

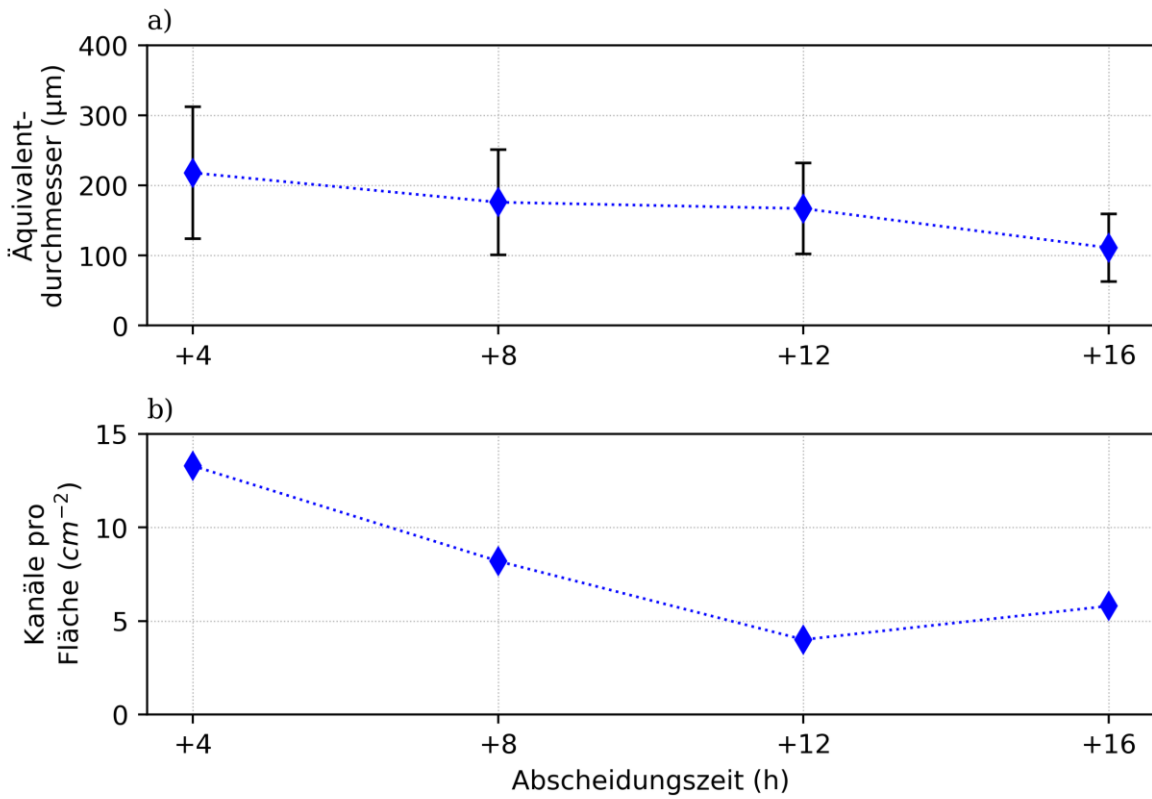


Abbildung 114: Äquivalentdurchmesser und Kanaldichte der TC-Bleche zwischen 4-16h Abscheidungsdauer in der 2. Abscheidungsphase

$$d_{eq} = \sqrt{\frac{4 * A}{\pi}} \quad (8)$$

In Abbildung 113 sind die Histogramme der Durchmesser der Kanäle der TC-Bleche zwischen 4-16 h Abscheidungsdauer in der 2. Abscheidungsphase abgebildet. Auffällig ist, dass die Werte über einen großen Bereich streuen, wobei tendenziell die Kanäle im kleinsten Drittel zahlenmäßig überwiegen. Mit fortschreitender Abscheidungsdauer verschiebt sich die Verteilung erwartungsgemäß hin zu kleineren Durchmessern. In Abbildung 114 sind der Mittelwert mit Standardabweichung der Durchmesser der Kanäle (a) sowie die Kanaldichte (b) der Bleche zwischen 4-16 h abgebildet. Wie schon bei den Histogrammen angedeutet, ist die Standardabweichung relativ breit und die Durchmesser der Kanäle nimmt mit fortlaufender Abscheidungsdauer ab. Zudem ist auch ersichtlich, dass die Anzahl der Kanäle pro Fläche abnimmt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich anfänglich kleine Kanäle mit fortschreitender Abscheidungszeit schließen.

5.6.3 Computertomographie-Scan

Computertomographie-Scans (CT) wurden vom Österreichischen Gießerei Institut (ÖGI) durchgeführt, um einen genaueren Einblick in den inneren Aufbau der Bleche zu erhalten. Ziel der Scans war es einerseits Aufschlüsse über den Matrixfüllgrad und geschlossene Kanäle innerhalb der Faserbündel zu erhalten und andererseits die offenen Kanäle für die Transpiration abzubilden. Die offenen Kanäle sind im metallographischen Schliff schwer abzubilden, da man bei der Präparation keine definierte Ebene herausarbeiten kann, was aber notwendig wäre. In Abbildung 115 sind drei Bilder der Scans dargestellt. Zu sehen sind zunächst sehr helle Bereiche, welche vorwiegend, aber nicht ausschließlich, am Rand zu finden sind. Diese Bereiche sind klar als die reine Nickelmatrix zu identifizieren. Im inneren Bereich sieht man Flächen unterschiedlicher Grautöne. Die helleren Grautöne sind vermutlich als Faser-Matrix Bereiche zu interpretieren, wobei die Dunkleren vermutlich unbeschichtete Kohlefasern und geschlossene Kanäle darstellen. Die begrenzte Auflösung lässt hier aber keine genauere Interpretation und Quantifizierung zu. Gut zu identifizieren sind auf jeden Fall die offenen Kanäle, welche die Transpiration durch das Blech möglich machen sollen. Man erkennt sowohl größere (1) als auch kleinere (2) offene Kanäle. An einigen Stellen kann man auch erkennen, dass eine ehemals offene Pore durch die Dauer der Abscheidung versiegelt wurde (3).

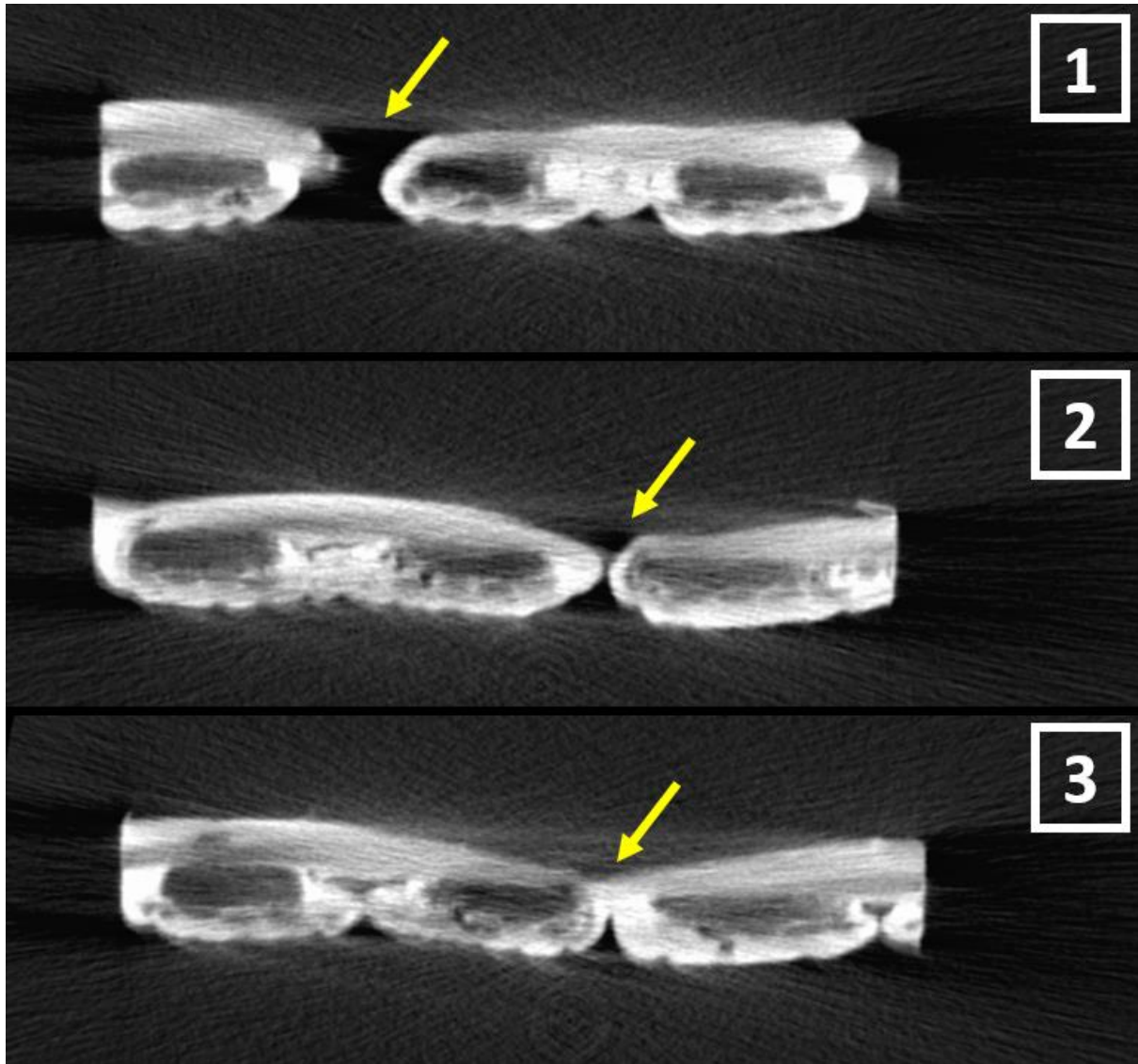


Abbildung 115: Computertomographie-Scans eines TC-Blechs - große offene Pore (1), kleine offene Pore (2), versiegelte Pore durch zu lange Abscheidung (3)

5.6.4 Metallographische Untersuchung

Eine metallographische Untersuchung wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt. Der Matrixfüllgrad ist bei den dünnen TC-Blechen höher im Vergleich zu den massiven Brackets. Dennoch ist auch hier eine Inhomogenität über einen größeren Probenquerschnitt erkennbar. In Abbildung 116 und Abbildung 117 sind zwei Bereiche eines TC-Blechs zu sehen. Auf beiden Aufnahmen ist der Lagenaufbau gut erkennbar, wobei von links nach rechts zunächst das 0/90 (a/b) Glasfasergewebe (Grundmaterial) zu sehen ist und anschließend die 0/90 (c/d) Lagen der Kohlefasern. Die Qualität der Einbettung der Kohlefasern ist hier vor allem in der 90° Lage abzuleiten. Abbildung 116 zeigt, dass die Fasern bei der Präparation des Schliffs kaum beschädigt und in der Matrix verblieben sind. In Abbildung 117 ist zu erkennen, dass die Einbettung weniger erfolgreich war. Es wurden stellenweise Kohlefasern aus der Matrix herausgerissen und ein größerer Hohlraum hinterlassen.

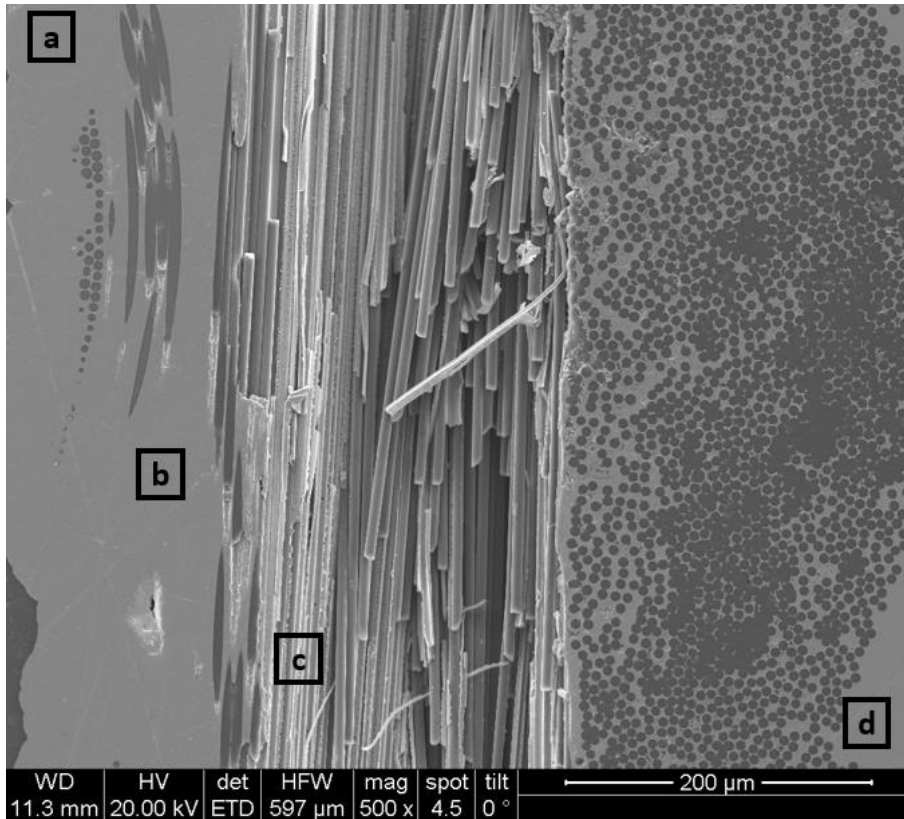


Abbildung 116: REM Aufnahme eines TC-Blechs: Glasfaser (a, b) und Kohlefasern (c, d) in 0° bzw. 90°

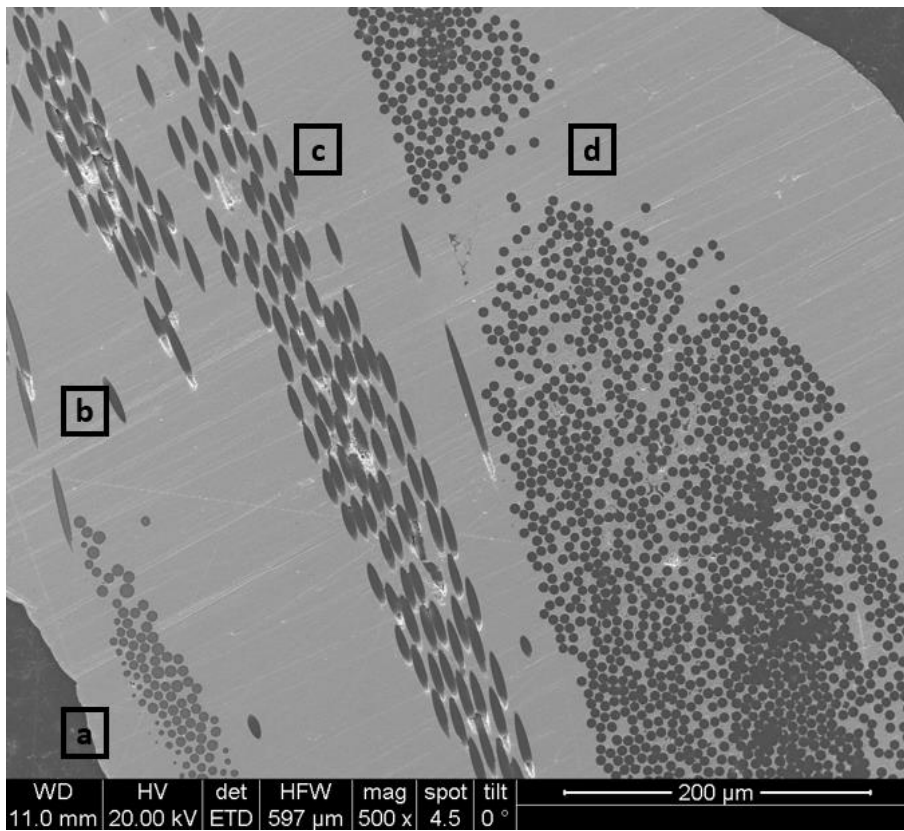


Abbildung 117: REM Aufnahme eines TC-Blechs: Glasfasergewebe (a, b) und Kohlefasern (c, d) in 0° bzw. 90°

Man erkennt zudem in beiden Abbildungen, dass die Glasfasern zum Bildrand hin dünner werden. Das liegt daran, dass die Behandlung mit konzentrierter Natronlauge nicht nur die PES Stickfäden, sondern auch die Glasfasern angreift. Die verwendeten E-Glasfasern weisen in Natronlauge keine dauerhafte Stabilität bei einer Konzentration >30 % auf [72]. Wenn die Glasfasern zum Zeitpunkt der NaOH Behandlung noch nicht komplett von der schützenden Nickelmatrix umschlossen sind, werden diese angegriffen. Dieser Effekt ist auch makroskopisch erkennbar, da das Grundmaterial der Faservorformlinge nach der Behandlung mit Natronlauge merklich fragiler ist.

5.6.5 Transpiration Test

Die großflächige Ermittlung der Durchmesser der Kanäle mittels 3D-Mikroskops war nur bis zu einer Mindestgröße von ca. 75 μm im Äquivalentdurchmesser sinnvoll. Aus diesem Grund wurden Bleche mit einer 2. Abscheidungsphase von >16 h (siehe Kapitel 5.6.2) auf dem Transpiration Cooling Teststand analysiert. Der Aufbau des Transpiration Cooling Teststands ist in Kapitel 4.9 näher erklärt.

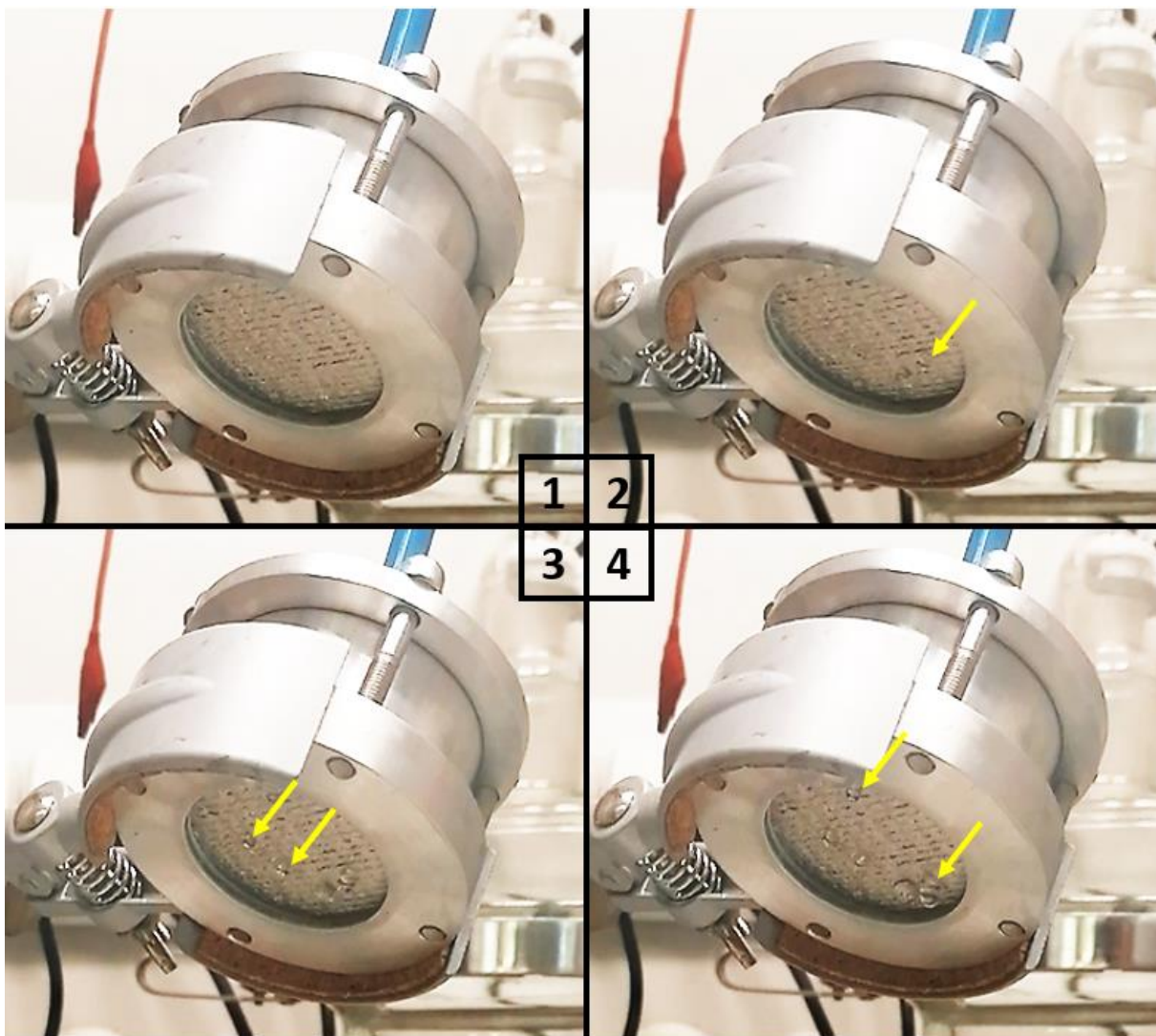


Abbildung 118: Transpiration Tests eines Blechs mit Abscheidungszeit von 22h (Wasserdruck: 1 bar, Zeitintervall: 1,5 s)

Die Herangehensweise für die Einstellung einer passenden Größe der Kanäle erfolgte iterativ. Es wurden Bleche mit einer Abscheidungszeit >16 h hergestellt und in den Teststand Aufbau integriert. Schließlich wurde Wasser mit einem Druck zwischen 1-4 bar angelegt und das Verhalten beobachtet. War die Durchlässigkeit zu groß, wurde nach einer neuerlichen Oberflächenaktivierung ein weiterer Abscheidungsschritt mit einer Dauer von 1-2 h durchgeführt (siehe Kapitel 4.3.7). Eine zu hohe Durchlässigkeit war dadurch erkennbar, dass das Wasser in Form von Wasserstrahlen aus dem Blech austrat. Die optimale Durchlässigkeit wurde so definiert, dass eine schnelle und möglichst gleichförmige Tropfenbildung von ca. 1 Tropfen pro Sekunde einsetzt. Bei zu lang gewählter Abscheidungszeit wurden die Kanäle komplett geschlossen und es trat auch beim Maximaldruck von 4 bar kein Wasser mehr durch das Blech durch.

Eine Dauer von 20-22 h der zweiten Abscheidungsphase stellte die besten Ergebnisse dar. In Abbildung 118 ist ein Transpiration Test einer Probe mit einer Abscheidungszeit von etwa 22 h zu sehen. Der Wasserdruck bei dem Test beträgt etwa 1 bar. Die Bilder sind in einem Zeitintervall von etwa 1,5 Sekunden entstanden. Man erkennt an zahlreichen Stellen eine Tropfenbildung, ein Austritt von Wasser in Form von Wasserstrahlen ist nicht erfolgt.

5.6.6 Test im Raketentriebwerk-Abgasstrahl

Zur Demonstration der Kühlwirkung wurde ein Test im Abgasstrahl eines Raketentriebwerks durchgeführt. Dafür kam der Raketentriebwerksteststand von "GATE Space Systems" zum Einsatz. Das Triebwerk wird mit druckverflüssigtem Ethan als Treibstoff und Lachgas als Oxidator betrieben und hat einen Maximalschub von etwa 200 N. Der Testaufbau mit dem eingespannten TC-Blech (siehe Kapitel 4.9) wurde in einer Entfernung von etwa 40 cm vom Düsenaustritt befestigt. Es wurden mehrere Zündungen mit unterschiedlicher Brenndauer des Triebwerks durchgeführt. Der finale und längste Test fand mit einer Brenndauer von etwa 8 Sekunden statt. In Abbildung 119 ist der Teststand mit dem Raketentriebwerk (a) und der Versuchsaufbau mit dem TC-Blech während einer Testfeuerung zu sehen.

Abbildung 120 zeigt ein Foto unmittelbar nach dem Test, sowie eine mittels Keyence 3D-Mikroskops aufgenommene Panoramaaufnahme. Das Versuchsblech hat den Test nahezu unbeschadet überstanden, man kann jedoch Anlauffarben an der Oberfläche des Blechs erkennen (c). Die dunkle Ablagerung (b) auf dem Blech ist lediglich Ruß, welches durch die abbrennende Dichtung zwischen Versuchsblech und Abschirmplatte (a) entstand. Die Abschirmplatte (2 mm Stahlblech) wurde bei dem Test stark beschädigt. Einerseits durch intensives Oxidieren im Bereich des Abgasstrahls, sowie durch eine starke Verformung aufgrund der Wärmeeinwirkung.

Eine Temperaturaufzeichnung durch das Anbringen von Thermoelementen auf beiden Seiten der TC-Bleche war ebenfalls vorgesehen. Diese sollten die Kühlwirkung durch das transpirierende Wasser erfassen und nachweisen. Aufgrund eines defekten Datenloggers konnten jedoch keine Messdaten erhalten werden.

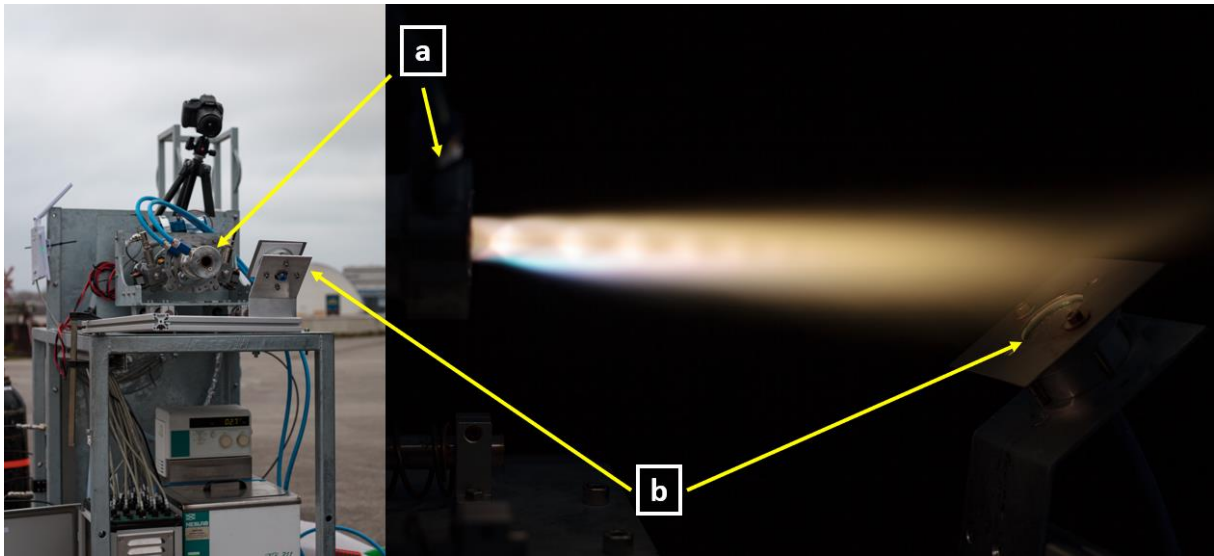


Abbildung 119: Test im Raketentriebwerk-Abgasstrahl - Raketentriebwerk auf dem Teststand (a) und TC-Versuchsaufbau mit eingespanntem Blech (b)

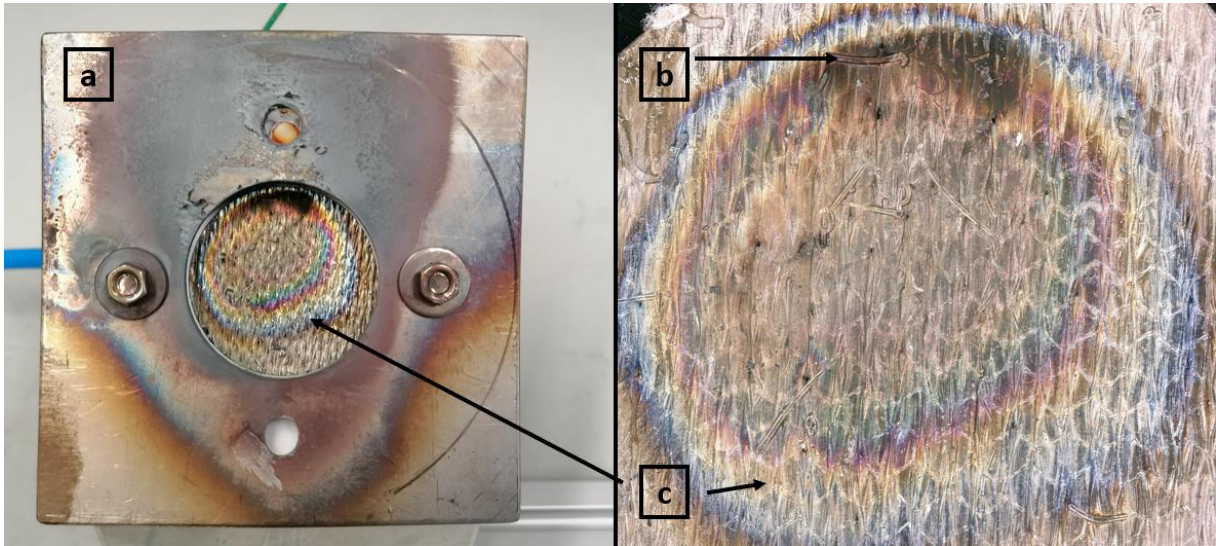


Abbildung 120: TC-Blech nach dem Hotfire-Test - beschädigte Abschirmplatte (a), Ruß von abbrennender Dichtung (b) und Anlauf Farben auf dem Blech (c)

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Dissertation wurde ein Herstellungsverfahren entwickelt, welches „tailored fiber placement“ (TFP) mit dem Galvanoforming kombiniert. Das TFP-Verfahren erlaubt die Herstellung 3D-komplex geformter Faservorformlinge aus Kohlefasern mit hoher Flexibilität bei der Faserorientierung. Durch die elektrochemische Abscheidung von Nickel auf die Kohlefaser lassen sich komplexe Bauteile endkonturnah und mit Möglichkeit zur gezielten Lastpfadoptimierung herstellen. Damit ist es beispielsweise auch möglich, Designelemente wie Bohrlöcher zu erzeugen, ohne die Carbonfasern zu unterbrechen. Konventionell ist dies nur durch spanende Bearbeitung umsetzbar, was zur Beschädigung der Fasern führt und auch einen hohen Verschleiß der Werkzeuge mit sich bringt.

Im ersten Schritt stand die allgemeine Prozessentwicklung im Vordergrund. Eine entsprechende Galvanikanlage wurde entworfen und errichtet, welche eine hohe Flexibilität für verschiedene Versuchsaufbauten erlaubt. Dazu zählen unterschiedliche Techniken zur Badbewegungen (Pumpen, Rührer, Ultraschall), elektrische Anschlüsse für bis zu vier Anoden und eine Elektronik zur Generierung von Pulsstrom (PC, PRC). Des Weiteren beinhaltet die Anlage eine automatisierte Beheizung, Reinigung und Umwälzung, sowie die Aufzeichnung von zahlreichen Badparametern wie Temperatur, Durchfluss, Strom, Spannung, und Leistungsaufnahme von Zusatzgeräten (Ultraschallsonotrode, mechanischer Rührer).

Anschließend wurden Probenhalter für die Faservorformlinge entwickelt und an der Erstellung von Workflows gearbeitet, welche folgende Schritte enthalten:

- Vorbereitung der Probenhalter und des Galvanikanlage
- Vorbehandlung der Faservorformlinge im Acetonbad
- Integration der Faservorformlinge in die Probenhalter und Einbau in die Galvanikanlage
- Durchführung der elektrochemischen Abscheidung, Aufzeichnung des Versuchs
- Entnahme aus dem Probenhalter
- Nachbearbeitung/Fortsetzung der Nickelabscheidung (je nach Probe)

Die einzelnen Arbeitsschritte unterscheiden sich voneinander, je nachdem welche Faservorformlinge verwendet wurden und welchen Zweck die Herstellung hatte. Zunächst wurden Proben für die Optimierung der Abscheidung hergestellt. Anschließend wurden Prüfkörper für die mechanische Charakterisierung im uniaxialen Zugversuch und im Impulsanregungstest hergestellt. Schließlich wurden Musterbauteile für zwei verschiedene Anwendungsbeispiele hergestellt, um herauszufinden, ob die vielversprechenden Vorteile des Herstellungsverfahrens auch genutzt werden könne. Dazu zählen Befestigungselemente (Brackets) und perforierte Bleche mit einer Durchlässigkeit für Gase oder Flüssigkeiten (TC-sheets)

Für die Optimierung der Abscheidung wurden Streifenproben hergestellt. Aus diesen wurden mehrere Probenstücke herausgeschnitten, metallographisch präpariert und die Ergebnisse im Lichtmikroskop beurteilt. Ziel war es eine möglichst gleichmäßige Nickelabscheidung zu erzielen, alle Fasern innerhalb der Rovings zu beschichten und Poren zu minimieren. Für die Prozessoptimierung wurden einerseits Änderungen am Probenhalter und am Setup durchgeführt, andererseits auch Bad- und Abscheideparametern variiert. Es folgt eine kurze Aufzählung der wichtigsten Erkenntnisse aus den Versuchen:

- Stromdichte: Es wurden bessere Ergebnisse bei geringer Stromdichte und folglich mit langsamer Abscheidung erzielt.
- Badbewegung: Die Ergebnisse konnten bei hohem Förderdruck und Fördervolumen verbessert werden. Auch die pulsierende Fördercharakteristik der Membranpumpen (durch Weglassen von Pulsdämpfer) hatte einen positiven Effekt auf die Abscheidung.
- Ultraschall: Durch die unterstützende Anwendung von Ultraschall während der Abscheidung konnten die Ergebnisse weiter verbessert werden. Dies wurde durch den Einsatz eines Ultraschalldispersers mit Titansonotrode realisiert.
- Flächendichte: Bei geringerer Flächendichte der Faservorformlinge konnte eine gleichmäßigere Abscheidung beobachtet werden.
- Probenhalter: Das Design der 3D-gedruckten Probenhalter wurde kontinuierlich weiterentwickelt. Insbesondere durch bessere Dichtungen zwischen den einzelnen Probenhalter-Komponenten konnte die Durchströmung der Faservorformlinge mit Elektrolyten verbessert werden.

Bei den bestfunktionierenden Proben wurde durch Bildauswertung der Schliiffbilder eine Berechnung der Volumenanteile durchgeführt. Es konnten Faservolumenanteile von bis zu 42 % bei einem Porenvolumen von etwa 4 % erreicht werden.

Anschließend wurden Prüfkörper für die mechanische Charakterisierung im uniaxialen Zugversuch und im Impulsanregungstest hergestellt. Als Vergleichsproben wurden einerseits galvanogeformte Nickelproben herangezogen, welche unter gleichen Bedingungen in demselben Bad hergestellt wurden. Andererseits wurden auch Prüfkörper aus kommerziell erhältlichen Materialien hergestellt: Reinnickel, Al 7075 und Inconel 718. Es wurden jeweils die spezifischen, auf die Dichte bezogenen Werte verglichen. Die Dichte der hergestellten MMC Proben lag zwischen 5,7 und 7,4 g/cm³. Die spezifische maximale Zugfestigkeit der MMC-Proben konnte im Vergleich zum galvanischen Nickel mit 80 MPa/(g/cm³) im Mittelwert um etwa 50 % gesteigert werden. Auch der spezifische dynamische E-Modul konnte mit 22,7 GPa/(g/cm³) im Durchschnitt um über 20 % erhöht werden.

Das Versagen der MMC-Proben trat stets abrupt und ohne große plastische Verformung auf. Zudem konnte bereits mit freiem Auge ein „fiber pullout“ festgestellt werden, von welchem vor allem die mittig liegenden Carbonfasern betroffen waren. Die Untersuchung der Bruchstellen im REM zeigten, dass im Randbereich der Proben gebrochene Fasern einige Mikrometer aus

der Matrix herausragen. Die mittig liegenden Fasern, welche stellenweise kaum mit der Nickelmatrix verbunden waren, wurden zur Gänze aus der Probe herausgezogen.

Als erstes von zwei Anwendungsbeispielen wurden Befestigungselemente hergestellt. Als Vorlage diente ein Bauteil, welches im Abgasrohr des Vulcain Triebwerks zum Einsatz kommt. Diese Komponente wird bisher aus Inconel 718 hergestellt. Das Befestigungselement wurde in einem ersten Schritt formgetreu nachgebaut. Dafür wurde ein geeigneter Faservorformling hergestellt und entsprechende Anpassungen am Probenhalter durchgeführt. Somit konnte das Bauteil mit allen Designelementen (Langlöcher und Biegungen) in einem Schritt endkonturnah hergestellt werden. Um die Oberflächenbeschaffenheit zu verbessern, mussten allerdings mehrere Galvanisierungsschritte mit entsprechender Nachbearbeitung durchgeführt werden. In einem zweiten Schritt wurde das Bauteil für den Herstellungsprozess mittels TFP-Verfahren und Galvanoforming adaptiert und neu konzipiert. Dafür wurde statt dem Vollmaterial eine Gitterstruktur implementiert und die mehrfachen Biegungen (bedingt durch das Blechbiegen bei der klassischen Herstellung) durch eine konstante Krümmung mit größerem Radius ersetzt. Ein neuer Faservorformling wurde für die adaptierte Variante hergestellt und die entsprechenden Änderungen am Probenhalter vorgenommen. Die elektrochemische Abscheidung konnte gleichermaßen durchgeführt werden. Die Oberflächennachbearbeitung am neuen Design wurde aufgrund der komplexen Struktur nur um die Langlöcher vorgenommen, wo sich die Auflageflächen von Schrauben bzw. Beilagscheiben befinden. Beide Bracket-Varianten (original und adaptiert) wurden zur Verifizierung der Formgenauigkeit auf einem Mock-up integriert, um die reale Einbausituation zu simulieren.

Als zweites Anwendungsbeispiel wurden perforierte MMC Bleche hergestellt, welche eine definierte Durchlässigkeit für Flüssigkeiten oder Gase aufweisen sollen. Ziel war es, Bleche herzustellen, die durch den „transpiration cooling“ (TC) Effekt gekühlt und für Hochtemperaturanwendungen genutzt werden können. Hier wurde das TFP-Verfahren insofern verwendet, als dass ein regelmäßiges Stickmuster auf den Kohlefasern als Vorlage für ein Lochmuster (für die späteren Kühlkanäle) dient. Folgende Arbeitsschritte wurden für die Herstellung ausgearbeitet:

- Vorbehandlung des Faservorformlings im Acetonbad
- Galvanisierung des Bauteils
- Herauslösen der PES-Stickfäden mit konz. NaOH
- Reduzierung der Durchmesser der Kanäle durch einen zweiten Abscheidungsschritt

Zur Einstellung der richtigen Größe der Kanäle wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, in welcher der zweite Abscheidungsschritt zwischen 4 h und 24 h variiert wurde. Die Größe konnte bis zu einem Äquivalentdurchmesser von etwa 75 μm im digitalen 3D-Mikroskop erfasst werden. Mit zunehmender Abscheidungszeit konnte die Verkleinerung der Kanäle verfolgt und aufgezeichnet werden. Die Messungen wurden durch CT-Scans ergänzt.

Die hergestellten Bleche wurden schließlich in einen Testaufbau integriert, welcher das Aufbringen von Wasser unter einem Druck von bis zu 4 bar erlaubt. Somit konnte der Durchtritt des Wassers beobachtet und die Einstellung der Durchmesser der Kanäle weiter optimiert werden. Die besten Ergebnisse bzgl. eines geeigneten Äquivalentdurchmesser für Transpiration Cooling Anwendungen, wurde mit einer Abscheidedauer zwischen 20-22 h in der zweiten Abscheidungsphase erzielt. Der Transpiration Cooling Effekt wurde schlussendlich mithilfe des Teststands von „GATE Space Systems“ demonstriert. Dabei wurden Testbleche für unterschiedliche Versuchsdauern dem Abgasstrahl eines 200 N Raketentriebwerks in einem Abstand von etwa 40 cm ausgesetzt. Auch beim längsten Test von etwa 8 Sekunden konnte keine Beschädigung festgestellt und damit indirekt eine erfolgreiche Kühlwirkung nachgewiesen werden.

Aufbauend auf den Ergebnissen dieser Arbeit wären für weiterführende Untersuchungen folgende Punkte von Interesse:

- **Reproduzierbarkeit:** Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse könnte durch verbesserte Kontrolle der Versuchsdurchführung erhöht werden. Dies betrifft vorrangig die Nickelabscheidung und weiterführend auch die Durchführung der mechanischen Charakterisierung
- **Additive bei der Abscheidung:** Um die Komplexität bei den Versuchsreihen gering zu halten, wurde vollständig auf Badadditive verzichtet. Durch die Zugabe von beispielsweise „Einebnern“ könnte die Gleichmäßigkeit verbessert werden.
- **Grenzflächenoptimierung:** Da der Fokus der Arbeit hauptsächlich auf der gleichmäßigen Verteilung der Nickelmatrix innerhalb der Rovings lag und bis zuletzt an der Reproduzierbarkeit gearbeitet wurde, konnten keine weiteren Untersuchungen zur Faser-Matrix Grenzfläche durchgeführt werden. Durch spezielle Vorbehandlungsschritte (oxidierende Lösungen, oxidierende Wärmebehandlung der Fasern) könnte die Wechselwirkung zwischen der Kohlefaser und der Nickelmatrix verbessert werden.
- **Upscaling:** Interessant wäre ebenfalls, ob die Herstellung von größeren Bauteilen mit einer ähnlicher Versuchsdurchführung machbar ist. Vermutlich muss neben allgemeinen Anpassungen am Probenhalter insbesondere die Zahl der Kontaktstellen erhöht werden.
- **TC-Sheets:** Die Erzeugung einer regelmäßigen Kanalstruktur und der kontrollierten Reduktion der Größe konnte demonstriert werden. Die Streuung der Porengröße war allerdings groß, was zum Schließen der meisten Kanäle während der zweiten Abscheidungsphase führt. Durch Anpassung der Prozessführung in der ersten Abscheidungsphase und der Auflösung der Stickfäden, könnte die Ausgangsgröße vereinheitlicht und die Streuung reduziert werden.

7 Literaturverzeichnis

- [1] R. Collins. "Metal Matrix Composites (MMC): finally reaching the top of manufacturers wish lists." <https://www.idtechex.com/de/research-article/metal-matrix-composites-mmc-finally-reaching-the-top-of-wish-lists/13709> (accessed 23.3.2023).
- [2] P. J. Withers, "Metal-Based Composite Materials for High-Temperature Application," in *Encyclopedia of Aerospace Engineering*, 2010.
- [3] A. Cyriac, "Metal matrix composites: History, status, factors and future," 2011.
- [4] J. J. Moore, D. V. Wilson, and W. T. Roberts, "Formability limits of metal-metal composites on rolling in the direction of fiber alignment," *Materials Science and Engineering*, vol. 48, no. 1, pp. 107-112, 1981/04/01/ 1981, doi: [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(81\)90070-7](https://doi.org/10.1016/0025-5416(81)90070-7).
- [5] A. Khodunov, V. Bogachev, and A. Borodulin, "Advances in tailored fiber placement technology," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1990, p. 012041, 08/01 2021, doi: 10.1088/1742-6596/1990/1/012041.
- [6] ArianeGroup, ed: Twitter <https://twitter.com/ArianeGroup/status/1617976176131309568>, (posted 24.1.2023).
- [7] A. van Foreest, M. Sippel, A. Gülhan, B. Esser, B. A. C. Ambrosius, and K. Sudmeijer, "Transpiration Cooling Using Liquid Water," *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, vol. 23, no. 4, pp. 693-702, 2009/10/01 2009, doi: 10.2514/1.39070.
- [8] K. Shirvanimoghaddam *et al.*, "Carbon fiber reinforced metal matrix composites: Fabrication processes and properties," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 92, pp. 70-96, 2017, doi: 10.1016/j.compositesa.2016.10.032.
- [9] C. Edtmaier, E. Bauer, Z. S. Tako, and J. Segl, "Thermal Conductivity Behaviour of Al/Diamond and Ag/Diamond Composites in the Temperature Range 4 K < T < 293 K," *Materials Science Forum*, vol. 825-826, pp. 197-204, 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.825-826.197.
- [10] M. Guttikonda, A. Dey, K. Pandey, and S. Maity, "Fabrication of metal matrix composites by powder metallurgy: A review," in *AIP Conference Proceedings*, 2018: American Institute of Physics, doi: 10.1063/1.5032003.
- [11] S. Rawal, "Metal-matrix composites for space applications," *JOM*, vol. 53, pp. 14-17, 04/01 2001, doi: 10.1007/s11837-001-0139-z.
- [12] S. Soltani, R. Azari Khosroshahi, R. Taherzadeh Mousavian, Z.-Y. Jiang, A. Fadavi Boostani, and D. Brabazon, "Stir casting process for manufacture of Al-SiC composites," *Rare Metals*, vol. 36, no. 7, pp. 581-590, 2017/07/01 2017, doi: 10.1007/s12598-015-0565-7.
- [13] T. W. Clyne, "CHAPTER 30 - METALLIC COMPOSITE MATERIALS," in *Physical Metallurgy (Fourth Edition)*, R. W. Cahn and P. Haasen† Eds. Oxford: North-Holland, 1996, pp. 2567-2625.
- [14] H. W, M. Gude, A. Czulak, Ś. J, A. Dolata, and M. Dyzia, "Development of textile-reinforced carbon fibre aluminium composites manufactured with gas pressure infiltration methods," *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 35, 08/01 2009.
- [15] A. A. Baker, A. Martin, and R. J. Bache, "Carbon -fibrel metal- matrix composites: fabrication by electrodeposition," *Composites*, vol. 2, no. 3, pp. 154-160, 1971/09/01/ 1971, doi: [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(71\)90952-9](https://doi.org/10.1016/0010-4361(71)90952-9).
- [16] M. Habibi, L. Laperrière, G. Lebrun, and L. Toubal, "Combining short flax fiber mats and unidirectional flax yarns for composite applications: Effect of short flax fibers on biaxial mechanical properties and damage behaviour," *Composites*

Part B: Engineering, vol. 123, pp. 165-178, 2017/08/15/ 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.05.023>.

- [17] S. Feih, K. Wonsyld, D. Minzari, P. Westermann, and H. Lilholt, *Testing procedure for the single fiber fragmentation test*. Riso National Laboratory, 2004.
- [18] P. Mattheij, K. Gliesche, and D. Feltin, "Tailored Fiber Placement-Mechanical Properties and Applications," *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 17, no. 9, pp. 774-786, 1998/06/01 1998, doi: 10.1177/073168449801700901.
- [19] H. Temmen, R. Degenhardt, and T. Raible, "Tailored fibre placement optimization tool," in *25th International Congress of the Aeronautical Sciences*, 2006.
- [20] V. Mecnika, M. Hoerr, I. Krievins, S. Jockenhoevel, and T. Gries, "Technical Embroidery for Smart Textiles: Review," *Materials Science. Textile and Clothing Technology*, vol. 9, 04/04 2015, doi: 10.7250/mstct.2014.009.
- [21] M. Thomas, R. Glowasky, B. Mcllroy, and T. Story, *Manufacturing of smart structures using fiber placement manufacturing processes* (Smart Structures and Materials '95). SPIE, 1995.
- [22] K. Gliesche and D. Feltin, "Preforms for Composite Parts Made by Tailored Fibre Placement," presented at the International Conference of Composite Materials, Gold Coast, Australia, 1997.
- [23] "Tailored Fiber Placement: Besting metal in volume production." <https://www.compositesworld.com/articles/tailored-fiber-placement-besting-metal-in-volume-production> (accessed 20.03.2023).
- [24] C. H. Hamann and W. Vielstich, *Elektrochemie I: Elektrolytische Leitfähigkeit, Potentiale, Phasengrenzen*. VCH Verlag GmbH, 1985.
- [25] H. W. Dettner and J. Elze, *Handbuch d. Galvanot. Band 2*. München: C. Hanser, 1966.
- [26] G. A. Di Bari, "Electrodeposition of Nickel," in *Modern Electroplating*, 2010, pp. 79-114.
- [27] I. Rose and C. Whittington, *Nickel Plating Handbook*. Nickel Institute, 2014.
- [28] L. J. Durney, *Electroplating engineering handbook*, 4th ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1986.
- [29] H. W. Dettner and J. Elze, *Handbuch d. Galvanot. Band 1*. München: C. Hanser, 1963.
- [30] P. W. Atkins and J. d. Paula, *Physikalische Chemie*, 5th ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2020.
- [31] M. S. Chandrasekar and M. Pushpavanam, "Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 8, pp. 3313-3322, 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2007.11.054.
- [32] J. C. Puipe, F. Leaman, A. Electroplaters, and S. F. Society, *Theory and Practice of Pulse Plating*. American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1986.
- [33] Y. Xuetao, W. Yu, S. Dongbai, and Y. Hongying, "Influence of pulse parameters on the microstructure and microhardness of nickel electrodeposits," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 9, pp. 1895-1903, 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.08.023.
- [34] "The Current Distribution in Electrochemical Cells," in *Fundamental Aspects of Electrometallurgy*, K. I. Popov, S. S. Djokić, and B. N. Grgur Eds. Boston, MA: Springer US, 2002, pp. 101-143.

- [35] T. Bauernfeind, "Herstellung von endlosfaserverstärkten Carbonfaser-Metallmatrix Verbundwerkstoffen über galvanische Matrixabscheidung," Master, Institute of Chemical Technologies and Analytics, TU Wien, 2019.
- [36] F. C. Walsh and C. Ponce de Leon, "A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology," *Transactions of the IMF*, vol. 92, no. 2, pp. 83-98, 2014, doi: 10.1179/0020296713z.000000000161.
- [37] R. T. Casey, M. A. M. Adel, and D. G. Teresa, "Electrodeposition of Cu–Ni Composite Coatings," in *Electrodeposition of Composite Materials*, M. A. M. Adel and D. G. Teresa Eds. Rijeka: IntechOpen, 2016, p. Ch. 5.
- [38] A. Piegari and F. Flory, *Optical Thin Films and Coatings: from materials to applications, 2d edition*. Elsevier, 2018.
- [39] F. Böttger-Hiller et al., "Galvanisch vernickelte Kohlenstofffasergewebe zur Herstellung fügefähiger CFK mit Permeationsbarriere," *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, vol. 45, no. 6, pp. 546-551, 2014, doi: 10.1002/mawe.201400261.
- [40] F. Böttger-Hiller, M. Nier, and T. Lampke, "Metal-Coated Carbon Fibres for Multifunctional CFRPs," *IST International Surface Technology*, vol. 7, no. 1, pp. 44-45, 2014, doi: 10.1365/s35724-014-0232-9.
- [41] C. Composites. <https://conductivecomposites.com/AdvancedMaterials/Fibers> (accessed 05.08.2023).
- [42] A. A. Baker, "Carbon fibre reinforced metals — a review of the current technology," *Materials Science and Engineering*, vol. 17, no. 2, pp. 177-208, 1975/02/01/ 1975, doi: [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(75\)90231-1](https://doi.org/10.1016/0025-5416(75)90231-1).
- [43] R. Suchentrunk, "Metal Matrix Composites Produced by Electroplating. A Review on Technology and Applications," 2004.
- [44] A. Jung, M. Weinmann, and H. Natter, "Electroforming and Electrodeposition on Complex 3D Geometries: Special Requirements and New Methods," in *Handbook of Nanoelectrochemistry*, 2016, ch. Chapter 46, pp. 941-970.
- [45] B. Pierozynski, "Electrodeposition of Nickel onto 12K Carbon Fibre Tow in a Continuous Manner," *Croatica Chemica Acta*, pp. 1-8, 2012, doi: 10.5562/cca1743.
- [46] Z. Hua, Y. Liu, G. Yao, L. Wang, J. Ma, and L. Liang, "Preparation and Characterization of Nickel-Coated Carbon Fibers by Electroplating," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 21, no. 3, pp. 324-330, 2011, doi: 10.1007/s11665-011-9958-4.
- [47] A. Jung, "Galvanofornen von nano Nickel," Dissertation, Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften der Universität des Saarlandes, 2012.
- [48] J. Polezhaev, "The transpiration cooling for blades of high temperatures gas turbine," *Energy Conversion and Management*, vol. 38, no. 10, pp. 1123-1133, 1997/07/01/ 1997, doi: [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(96\)00142-2](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(96)00142-2).
- [49] G. Huang, Z. Liao, R. Xu, Y.-H. Zhu, and P. Jiang, "Self-pumping transpiration cooling with phase change for sintered porous plates," *Applied Thermal Engineering*, vol. 159, p. 113870, 06/01 2019, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2019.113870.
- [50] H. S. Aybar and M. M. Faridani, "Mathematical modeling of transpiration cooling in cylindrical domain," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering*, vol. 229, pp. 1310 - 1324, 2015.
- [51] "Starhopper conducts Raptor Static Fire tests." <https://www.nasaspaceflight.com/2019/04/starhopper-first-flight-starship-superheavy-updates/> (accessed 09.08.2023).

- [52] N. V. Mandich and D. W. Baudrand, "Troubleshooting electroplating installations: Nickel sulfamate plating systems," *Plating and Surface Finishing*, vol. 89, pp. 68-76, 09/01 2002.
- [53] P. Foltyn, F. Restle, M. Wissmann, S. Hengsbach, and B. Weigand, "The Effect of Patterned Micro-Structure on the Apparent Contact Angle and Three-Dimensional Contact Line," *Fluids*, vol. 6, no. 2, p. 92, 2021. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2311-5521/6/2/92>.
- [54] E. Jacobsen, I. B. Nielsen, J. Schjøth-Eskesen, C. H. Fischer, P. B. Larsen, and D. N. Andersen, "Risk Assessment of 3D Printers and 3D Printed Products."
- [55] "Kohlefasern (Carbon)." R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH. [https://www.r-g.de/wiki/Kohlefasern_\(Carbon\)](https://www.r-g.de/wiki/Kohlefasern_(Carbon)) (accessed 03.04.2022).
- [56] "SIGRAFIL(R) Carbon Fibers." SGL Carbon. <https://www.sglcarbon.com/en/markets-solutions/material/sigrafil-continuous-carbon-fiber-tows/> (accessed 25.04.2023).
- [57] M. H. Kish and M. Nouri, "Effects of sodium hydroxide and calcium hydroxide on polyester fabrics," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 72, no. 5, pp. 631-637, 1999, doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990502\)72:5<631::AID-APP3>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990502)72:5<631::AID-APP3>3.0.CO;2-A).
- [58] A. Lehner, "Fabrication and Characterization of Carbon fiber-reinforced Nickel Composites by Electroplating," Institute for Chemical Technologies and Analytics, TU Wien, 2021.
- [59] *Metallische Werkstoffe - Zugversuch - Teil 1: Prüfverfahren bei Raumtemperatur (ISO 6892-1:2016); Deutsche Fassung EN ISO 6892-1:2016*, D. D. I. f. Normung, 2017.
- [60] *Nickel Alloy, Corrosion and Heat-Resistant, Sheet, Strip, Foil and Plate 52.5Ni - 19Cr - 3.0Mo - 5.1Cb (Nb) - 0.90Ti - 0.50Al - 18Fe Consumable Electrode Remelted or Vacuum Induction Melted 1775 °F (968 °C) Solution Heat Treated*, A. F. Corrosion and H. R. A. Committee, 2017. [Online]. Available: <https://doi.org/10.4271/AMS5596M>
- [61] W. Wagner and A. Pruß, "The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 31, no. 2, pp. 387-535, 2002, doi: 10.1063/1.1461829.
- [62] *Metals Handbook (Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials)*. ASM International, 1990.
- [63] "Data Sheet: Inconel Alloy 718," Special Metals Corporation, SMC-045, 2007.
- [64] *Faserverstärkte Kunststoffe – Bestimmung der Biegeeigenschaften (ISO 14125:1998 + Cor.1:2001 + Amd.1:2011); Deutsche Fassung EN ISO 14125:1998 + AC:2002 + A1:2011*, D. D. I. f. Normung, 2011.
- [65] "7075 ALUMINIUM ALLOY." Ferguson Perforating. <https://www.fergusonperf.com/the-perforating-process/material-information/specialized-aluminum/7075-aluminium-alloy/> (accessed 06.03.2023).
- [66] "Technisches Datenblatt EN AW-7075," AMCO Metall-Service GmbH. Accessed: 6.3.2023.
- [67] "Inconel(R)718 Produktdatenblatt," Smiths High Performance, 2021.
- [68] T. J. Anand, "Nickel as an Alternative Automotive Body Materials," *Journal of Mechanical Engineering*, vol. 2, p. 187, 06/01 2012, doi: 10.15282/jmes.2.2012.6.0017.
- [69] "VDM Alloy 718," VDM Metals International GmbH, 2020.
- [70] L. Issler, H. Ruoß, and P. Häfele, *Festigkeitslehre — Grundlagen*. 1995.

- [71] A. Albedah, B. A. Bouiadjra, S. M. A. K. Mohammed, and F. Benyahia, "Fractographic analysis of the overload effect on fatigue crack growth in 2024-T3 and 7075-T6 Al alloys," *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 27, pp. 83-90, 01/01 2020, doi: 10.1007/s12613-019-1896-4.
- [72] "Glasfasern." R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH. <https://www.r-g.de/wiki/Glasfasern> (accessed 16.3.2023).