

4. Das Aluminium- und Aluminiumnitrid - System

4.1 Aluminium

Aluminium und seine Legierungen gehören neben Titan (-Legierungen) und Magnesium in die Gruppe der Leichtmetalle. Aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften (z.B. geringe spezifische Dichte bei hoher Festigkeit) gewinnen sie neben anderen Leichtbauwerkstoffen und Verbundwerkstoffen aus ökonomischen und ökologischen Gründen zunehmend an Bedeutung.

Im Periodensystem der Elemente ist Aluminium (Al) in der 3. Hauptgruppe, der 3. Periode zu finden. Die Ordnungszahl von Aluminium ist 14, seine Atommasse beträgt 26,98 amu. Das Vollmaterial hat eine Dichte von 2,7 g/cm³. Um legiertes Aluminium lässt sich aufgrund seines Reinheitsgrades in zwei Kategorien, in Reinaluminium mit einer Reinheit von 98 % - 99,9 % und in Reinstaluminium von 99,9 % - 99,99 % und höher, unterteilen. Mit zunehmendem Reinheitsgrad nimmt die chemische Beständigkeit zu, während gleichzeitig die Festigkeit des Al abnimmt. Durch Kaltverformung kann die Festigkeit um 100% gesteigert werden. Durch Zwischenglühen bei 300 - 400°C lässt sich dies wieder rückgängig machen. Im elektrochemischen- bzw. Korrosionsverhalten gilt Aluminium mit einem hohen Reinheitsgrad insbesondere in nichtoxidierenden Säuren als sehr reaktionsträge und zeichnet sich im pH – Bereich wässriger Lösungen von etwa 4,5 – 8,5 durch seine hohe Stabilität aus. Aufgrund der hohen Affinität zu Sauerstoff, die zu einer sofortigen Oxidschichtbildung an der Oberfläche führt, zeigt Aluminium selbst in relativ aggressiven, chlorid- und sauerstoffhaltigen Wassern eine recht gute Korrosionsbeständigkeit [46]. Die Dicke dieser natürlichen Oxidschicht hängt dabei im wesentlichen von der Luftfeuchtigkeit der umgebenden Atmosphäre ab. Bei trockener Luft kann sie ca. 0,01µm betragen, während bei feuchter Atmosphäre innerhalb weniger Minuten ein rasches Anwachsen der Al-Oxidschicht auf eine Dicke von 0,1µm möglich ist. Eine Oxidation der Aluminiumoberflächen ist unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre nicht zu verhindern [47]. Weitere Werkstoffkenndaten von Aluminium sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Im Fall von Aluminiumlegierungen unterscheidet man zwischen Knet- und Gusslegierungen. Knetlegierungen sind meist durch die Legierungselemente Cu, Mg, Mn, Zn und Ni gekennzeichnet. Für die Al - Gusslegierungen ist Si das wichtigste Legierungselement. Da im Rahmen der Arbeit nur in geringem Umfang Ionenstrahlnitrierungen an dem Al - Werkstoff AlMgSi0.5 (0,5 – 0,8 At.% Mg, 0,3 – 0,7 At.% Si) durchgeführt wurden, sollen an dieser Stelle nur wenige charakteristische Eigenschaften als Legierungselemente für Al und einige Unterschiede zu den obigen Kenndaten von Aluminium erwähnt werden. Auf eine detailliertere Betrachtung des Al-Mg-Si-Systems wird hier verzichtet. Betrachtet man die beiden Legierungselemente Mg und Si genauer, so lässt sich über ihren Einfluss als Legierungsbestandteil von Aluminium folgendes sagen:

- Magnesium verbessert die Warmfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit von Aluminium, verschlechtert aber die Gießbarkeit und Schmelzbarkeit.
- Silizium verbessert die Gießeigenschaften und die mechanischen Festigkeitseigenschaften.

Vergleicht man die Kenndaten von AlMgSi0.5 mit denen von Aluminium, so fallen im wesentlichen zwei Unterschiede auf. Zum einen die geringere Wärmeleitfähigkeit von 190 – 205 W/(m·K) und zum anderen die merkbar höhere Vickers-Härte von ca. 70 - 90 HV. Beides kann auf die Legierungselemente Mg und Si zurückgeführt werden.

| | Physik.-Kenndaten von Aluminium |
|---|----------------------------------|
| Kristallstruktur | kubisch – flächenzentriert (fcc) |
| Gitterkonstante | a = 4,0494 Å |
| Oberflächenbindungsenergie | 3,36 eV |
| Freie Enthalpie ΔG (25°C-627°C) | (-8,4 - -35,8) kJ/mol |
| Schmelzpunkt | ~ 660 °C |
| Spez. Wärme | 900 J/(K·kg) |
| Lin. Therm. Ausdehnungskoeffizient | $23,8 \cdot 10^{-6} \cdot 1/K$ |
| Wärmeleitfähigkeit | 237 W/(m·K) |
| Vickers - Härte | 21 HV (weich), 48 HV (hart) |

Tabelle 4.1: Einige zentrale, physikalische Werkstoffkenndaten von Aluminium.

Aluminium und die AlMgSi0,5-Legierung gehören mit Härtewerten im Bereich von ca. 21 – 48 HV bzw. 70 - 90 HV neben Titan (450 HV) und Magnesium (105 HV) zu den sehr weichen Werkstoffen. Sie setzen daher allen Verschleißbeanspruchungen, bei denen eine hohe Härte des verwendeten Grundmaterials oder der Oberfläche gefordert wird, nur einen geringen Widerstand entgegen und zeigen somit ein ungünstiges Werkstoffverhalten für den mechanischen Einsatz. Nachteilig wirkt sich in diesem Zusammenhang auch die niedrige Temperaturbeständigkeit aus, die zusätzlich mechanische Anwendungen begrenzt, und ferner die Oberflächen- und Randschichtmodifikation mit Hochtemperaturverfahren erheblich einschränkt.

4.2 Aluminium – Stickstoff - System (Aluminiumnitrid, AlN)

Wie aus dem binären Zustandsdiagramm in Abbildung 4.1 für das System Aluminium/Stickstoff [48] hervorgeht, ist Stickstoff im Gegensatz zur γ_N – Phase bei der Nitrierung von Eisen im kubisch – flächenzentrierten Aluminiumgitter praktisch nicht löslich. Als einzige thermodynamisch stabile Verbindung der beiden Elemente existiert das

Aluminiumnitrid (AlN) mit einer hexagonalen Kristallstruktur (Wurzitstruktur), die auch als α - Phase bezeichnet wird. Daneben wurde eine metastabile AlN - Verbindung (β - Phase) mit kubischer Kristallstruktur (Zinkblendestruktur) bei Untersuchungen zum epitaktischen Wachstum von Aluminiumnitrid auf (100)-orientierten kubischen Substraten nachgewiesen [49,50]. Mittlerweile wurde diese Phase auch nach Ionenstrahlinitrierungen von Aluminium experimentell nachgewiesen [51,52]. Aus NH_3 und AlH_3 läßt sich eine weitere metastabile Verbindung mit der Zusammensetzung AlN_9 darstellen [53].

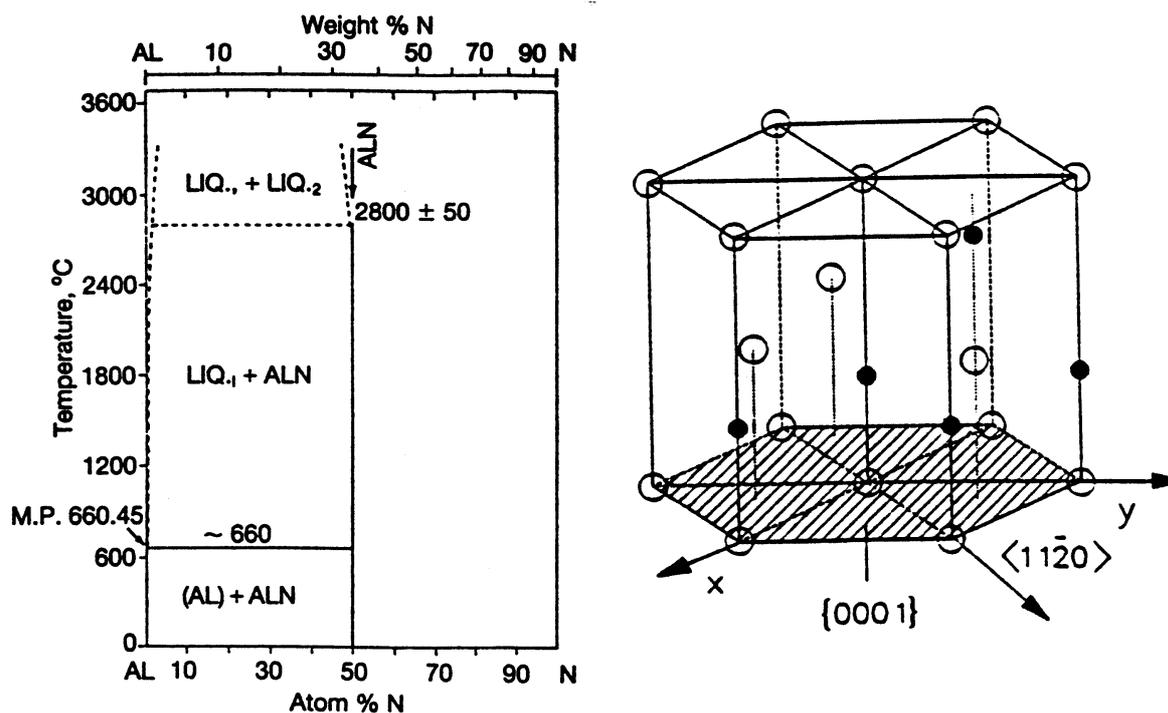


Abbildung 4.1: Binäres Zustandsdiagramm vom Aluminium – Stickstoff – System sowie die hexagonale Gitterstruktur der stabilen AlN - Verbindung.

Die chemische Bindung im Aluminiumnitrid der α - Phase ist überwiegend kovalent. Dadurch ergeben sich neben dem hohen Schmelzpunkt und dem niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten u.a. ein hoher elektrischer Widerstand, der mit zunehmender Temperatur sinkt. Die genauen physikalischen Kenndaten von Aluminiumnitrid sind in Tabelle 4.2 wiedergegeben. Von großem anwendungsorientierten Interesse ist dabei die Kombination von niedriger elektrischer Leitfähigkeit und hoher Wärmeleitfähigkeit, so dass sich AlN z.B. für Hochleistungsanwendungen in der Elektroindustrie und als Wärmesenke eignet. Aufgrund einer Bandlücke von 6,3 eV ist Aluminiumnitrid im Wellenlängenbereich von 0,5 – 3 μm durchsichtig, so dass sich dieses Material in optischen bzw. optoelektronischen Geräten im IR-Bereich einsetzen läßt. Ebenso weisen dünne Aluminiumnitridschichten in aggressiven, chloridhaltigen Medien ein deutlich verbessertes

elektrochemisches Verhalten [54] sowie, entsprechend Tabelle 4.2, eine deutlich höhere Härte als Aluminium auf.

| | Physik.-Kenndaten von α - Phase von AlN |
|---|---|
| Kristallstruktur | hexagonal (hcp) |
| Gitterkonstante | $a = 3,1114 \text{ \AA}$, $c = 4,9792 \text{ \AA}$ |
| Dichte | $3,26 \text{ g/cm}^3$ |
| Elektr. Widerstand (25°C) | $10^{15} \mu\Omega\cdot\text{cm}$ |
| Bildungsenthalpie ΔH_{298} | $320,2 \text{ kJ/mol}$ |
| Freie Enthalpie ΔG (25°C - 627°C) | $(-324 - -352) \text{ kJ/mol}$ |
| Schmelzpunkt | $2800 \text{ }^\circ\text{C}$ |
| Spez. Wärme | $800 \text{ J/(K}\cdot\text{kg)}$ |
| Lin. Therm. Ausdehnungskoeffizient | $4,4 - 5,3 \cdot 10^{-6} \cdot 1/\text{K}$ |
| Wärmeleitfähigkeit | $320 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ |
| Vickers - Härte | 1230 HV |

Tabelle 4.2: Einige zentrale, physikalische Werkstoffkenndaten von Aluminiumnitrid (α - AlN).

Aufgrund der nicht gänzlich auszuschließenden Anwesenheit von Sauerstoff und der sich daraus auf den Aluminiumoberflächen bildenden dünnen Schicht aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) wäre eine Betrachtung des ternären Systems Aluminium-Stickstoff-Sauerstoff von großem Interesse. Genauere Untersuchungen hinsichtlich werkstoffwissenschaftlich interessanter Eigenschaften zu diesem System liegen jedoch kaum vor [55]. Vereinzelt wird von metastabilen Al-O-N Schichten berichtet, die mittels PVD oder CVD – Verfahren hergestellt wurden [56,57]. Die gemachten Angaben über die Komposition bzw. die Phasenstruktur der Aluminium-Oxynitrid – Schichten sind dabei widersprüchlich. So wird von Al-O-N – Schichten berichtet, bestehend aus separaten Al_2O_3 - und AlN – Kristallen [57], bzw. einem Kristallgemisch vom Typ $(\text{AlN})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$. [58]. Neuere Untersuchungen deuten auf Aluminiumoxynitrid mit einer kubischen Gitterstruktur und einer Schichtzusammensetzung AlO_xN_y hin [59].