Die approbierte Originalversion dieser Dissertation ist in der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt und zugänglich.
http://www.ub.tuwien.ac.at

The approved original version of this thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology.
http://www.ub.tuwien.ac.at/eng

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
Vienna University of Technology

DISSERTATION

Thermal Management Materials - Neue Verbundwerkstoffe auf Basis kohlefaserverstärkter Silbermatrix

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

Ao.Univ.Prof. DI Dr.techn. Wolf-Dieter Schubert

und

Ass.Prof. DI Dr. techn. Christian Edtmaier

E164 - Institut für Chemische Technologien und Analytik
eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Technische Chemie von

DI Robert Christian Hula (9525183)
1040 Wien, Große Neugasse 15/8

Wien, im März 2010

Danksagung

Meinen Betreuern, Herrn Ass. Prof. DI Dr. techn. Christian Edtmaier und Herrn Ao. Univ.Prof. DI Dr.techn. Wolf-Dieter Schubert, gilt mein aufrichtiger Dank für das richtige Verhältnis von Betreuung, der Möglichkeit zu wissenschaftlicher Entwicklung und selbstständigem Arbeiten.

Wie jede Forschungsarbeit bedurfte auch diese Dissertation der Hilfe von Kollegen. Ich möchte mich besonders bei Herrn Univ.Ass. DI Thomas Konegger für die Unterstützung am Elektronenmikroskop und das herzliche Arbeitsklima bedanken. Weiterer Dank gebührt Herrn Marius-Kalman Mayer für die Herstellung der Grafitbauteile, Herrn Ass. Prof. DI Dr.techn. Erich Halwax für die Durchführung der XRD-Messungen, Herrn ao. Prof. DI Dr.techn. Andreas Limbeck für ICP-Messungen, Herrn DI Dr.techn. Johannes Zbiral für XRF-Messungen und Herrn DI (FH) Seyed Ahmad Hashemi Gerdehi für die Hilfe bei SEM-Aufnahmen. Für die Möglichkeit zu TOF-SIMS-Messungen danke ich Herrn Ao.Univ.Prof. DI Dr.techn. Herbert Hutter und Herrn DI Markus Holzweber. Ein großes „Danke“ an Herrn Klaus B. Kaindl und Herrn Paul David Doherty für die Korrektur des Manuskripts.

Besonderer Dank an meine Familie und Freunde. Für Franz.

„Das Wissen muss ein Können werden.“

Carl von Clausewitz

Kurzfassung

Thermal Management Materials -
Neue Verbundwerkstoffe auf Basis kohlefaserverstärkter Silbermatrix

In verschiedensten Bereichen der modernen Technik, vom Desktop-PC über Satellitenbauteile bis hin zum Fusionsreaktor, stellt die Abfuhr großer Wärmemengen ein zunehmendes Problem dar. Insbesondere die Notwendigkeit maßgeschneiderter niedriger thermischer Ausdehnung verlangt nach der Entwicklung neuer Thermal Management Materials (TMM), die den gestiegenen Anforderungen gerecht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Verbundwerkstoffe auf Basis kohlefaserverstärkter Silbermatrix (Metal Matrix Composites, MMC) entwickelt. Die Kombination von Silber, mit der höchsten Wärmeleitfähigkeit aller Metalle, und pech-basierten Kohlefasern, mit extrem hoher Wärmeleitfähigkeit und hoher Festigkeit, bietet sich für hoch- und ultrahochwärmeleitende Metall-Matrix-Komposite (Metal Matrix Composites, MMC) an. Aufgrund der schlechten Benetzbarkeit von Kohlefasern durch Metallschmelzen ergeben sich jedoch Probleme in der Herstellung und den Eigenschaften dieser Verbundwerkstoffe. Daher wurde der Optimierung dieses Interfaces zwischen Fasern und Matrix, beispielsweise durch die Einbringung von Zwischenschichten, besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Neben grundlegenden Messungen zum Benetzungsverhalten wurden verschiedene Techniken der Faserbeschichtung und die Verarbeitung zu Verbundwerkstoffen durch Gasdruckinfiltration oder Heißpressen erprobt. Die Charakterisierung hinsichtlich linearer Wärmeausdehnung, Wärmeleitfähigkeit und Mikrostruktur und der Vergleich mit theoretischen Modellen zu faserverstärkten Kompositen lieferten wichtige Hinweise zur Optimierung der Parameter. In Abhängigkeit von der Konsolidierungsmethode und der Zusammensetzung war es möglich, Werkstoffe mit den geforderten Eigenschaften zu erhalten.

Abstract

Thermal Management Materials –

New Composite Materials based on Carbon Fiber reinforced Silver Matrix

In many different fields of modern technology, from desktop PC 's to satellite components and nuclear fusion reactors, the removal of large amounts of heat is a major problem. The need for custom-made, low thermal expansion solutions calls for new Thermal Management Materials (TMM) to meet the growing requirements.

New metal matrix composites (carbon fibre reinforced silver) have been developed in the course of this project. By combining silver, with the highest thermal conductivity of all metals, and pitch-based carbon fibres, with even higher thermal conductivity and high tensile strength, MMCs with high and ultra-high thermal conductivity and a low coefficient of thermal expansion can be obtained. The poor wettability of carbon fibres by molten metals, however, makes the production and properties of these composites problematic. The optimization of the interface between fibres and matrix, for example by interlayer insertion, was therefore given special attention. Basic measurements of wetting behaviour were taken and different techniques of fibre coating and processing of the composites by means of gas pressure infiltration or hot pressing were tested. The characterization of the composites in terms of thermal conductivity, coefficient of thermal expansion and microstructure in comparison with theoretical models of fibre-reinforced composites allowed the optimization of the process parameters. To different degrees depending on the consolidation method and the composition, the objective of producing materials with the requisite high or ultrahigh thermal conductivity combined with lowest coefficients of thermal expansion was attained.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung 2

Kurzfassung 4

Abstract 5

Inhaltsverzeichnis 6

Abkürzungsverzeichnis 11

1 Einleitung 12

1.1 Moderne Mikroelektronik – Entwicklung, Aufbau, Versagen 12
1.2 Heat Sink und Thermal Management 15
1.3 Thermal Mismatch und Wärmeleitfähigkeit 18
1.4 Thermal Management Materials – Heute und morgen 19
1.4.1 State of the Art – Metal Matrix Composites 20
1.4.2 Aktuelle Trends – Neue Verbundwerkstoffe 22
1.5 Faserverbundwerkstoffe 26

2 Theoretische Grundlagen 28

2.1 Wärmetransport in Festkörpern 28
2.1.1 Wärmeleitung, -leitfähigkeit und Diffusivität 28
2.1.2 Mechanismen der Wärmeleitung 30
2.1.3 Thermische und elektrische Leitfähigkeit 32
2.1.4 Einfluss von Fremdatomen 36
2.1.5 Grenzflächenwiderstand 37
2.1.6 TC-Modellierung von Faserverbunden 41
2.2 Wärmeausdehnung und CTE 48
2.2.1 Faserverstärkung und kritische Faserlänge 50
2.2.2 CTE-Modellierung von Faserverbunden 51
2.3 Oberflächenenergie, Benetzbarkeit und Interface 53

3	Praktische Grundlagen	58
3.1	Kohlefasern und Silber – Allgemeine Eigenschaften	58
3.2	Herstellungsmethoden für MMC – Überblick	59
3.2.1	Festphasenroute	60
3.2.2	Flüssigphasenroute	61
3.3	Auswahl und Einbringung von Interlayern	62
3.3.1	Faserbeschichtung	63
3.3.2	Silberlegierungen	63
3.3.3	Beschichtungsmethoden	64
3.4	Messung der thermischen Leitfähigkeit	65
3.4.1	Stationäre Methoden (Steady State Methods)	66
3.4.2	Instationäre Methoden	68
4	Aufgabenstellung	70
5	Experimentelles	72
5.1	Verfahrensschritte	72
5.2	Rohstoffe und Chemikalien	73
5.2.1	Kohlefasern	73
5.2.2	Chemikalien	75
5.3	Analytische Methoden	76
5.3.1	Metallografie und Lichtmikroskopie (LOM)	76
5.3.2	Elektronenmikroskopie (SEM, EDX, BSE)	76
5.3.3	Wärmeleitfähigkeit (TC)	76
5.3.4	Linearere Ausdehnungskoeffizient (CTE)	79
5.3.5	Röntgendiffraktion (XRD)	79
5.3.6	Elementaranalysen	79
5.3.7	Thermische Cyclierung (CYC) und Pressure Cooker Test (PCT)	80
5.3.8	Benetzungswinkelmessung und TOF-SIMS	80
5.4	Beschichtung von Kohlefasern mit Mittlerelementen	81

5.4.1 Cobalt 81
5.4.2 Nickel 82
5.4.3 Molybdän 82
5.4.4 Wolfram 83
5.4.5 Bor 85
5.4.6 Chrom 85
5.4.7 Titan 86
5.5 Gasdruckinfiltration 87
5.5.1 Vorversuche 87
5.5.2 Preforming 88
5.5.3 Apparatur 90
5.5.4 Infiltration mit Feinsilber 92
5.5.5 Infiltration mit Legierungen 92
5.5.6 Infiltration gemahlener Fasern 94
5.5.7 Wärmebehandlung infiltrierter Proben 94
5.6 Heißpressen 95
5.6.1 Silberbeschichtung 95
5.6.2 Kalt- und Heißpressen 96
6 Ergebnisse 97
6.1 Benetzungswinkelmessungen 97
6.2 Beschichtung von Kohlefasern mit Mittlerelementen 103
6.2.1 Cobalt 103
6.2.2 Nickel 106
6.2.3 Molybdän 108
6.2.4 Wolfram 113
6.2.5 Bor 118
6.2.6 Chrom 120

6.2.7 Titan 123

6.3 Gasdruckinfiltration 125
6.3.1 Vorversuche 125

6.3.2 Preforming 127

6.3.3 Versuchsübersicht 128

6.3.4 Infiltration mit Feinsilber 131

6.3.5 Infiltration mit Legierungen 148

6.3.6 Infiltration gemahlener Fasern 153

6.3.7 Wärmebehandlungen infiltrierter Proben 156

6.3.8 Transversale Wärmeausdehnung 156

6.4 Heißpressen 158
6.4.1 Silberbeschichtung durch nasschemische Abscheidung 158

6.4.2 Silberbeschichtung durch trockene Zersetzung 162

6.4.3 Heißgepresste Komposite 164

6.5 Pressure Cooker Test und thermische Cyclierung 171

7 Diskussion 172

7.1 Benetzungswinkelmessungen 172
7.1.1 Kohlenstoff/Silber-Systeme 172

7.1.2 Metall/Silber-Systeme 172

7.1.3 Carburierungsversuche 174

7.2 Beschichtung von Kohlefasern 175
7.2.1 Cobalt 175

7.2.2 Nickel 177

7.2.3 Molybdän 177

7.2.4 Wolfram 177

7.2.5 Bor 178

7.2.6 Chrom 178

7.2.7 Titan 179

7.3 Messmethoden 179
7.3.1 Wärmleitfähigkeitsmessung 179
7.3.2 CTE-Messung 185
7.4 Gasdruckinfiltration 187
7.4.1 Vorversuche 187
7.4.2 Infiltration mit Feinsilber 188
7.4.3 Infiltration mit Legierungen 195
7.4.4 Infiltration von gemahlenen Fasern 197
7.4.5 Wärmebehandlung infiltrierter Proben 197
7.4.6 Transversale Wärmeausdehnung infiltrierter Proben 198
7.5 Heißpressen 200
7.5.1 Silberbeschichtungen 200
7.5.2 Heißgepresste Komposite 201
7.6 Pressure Cooker Test und thermische Cyclierung 204
7.7 Methodenvergleich 206
8 Zusammenfassung 208
9 Ausblick 212
Anhang 213
Literatur 228
Curriculum vitae 238

Abkürzungsverzeichnis

α	Linearer Ausdehnungskoeffizient (Formelzeichen)
a	Diffusivität, Temperaturleitfähigkeit (Formelzeichen)
at%	Atomprozent
B_p	Siedepunkt (boiling point)
BSE	Rückstreuelektronenkontrast (back scattered electrons)
Cf	Kohlefaser (carbon fiber)
Cp	Wärmekapazität bei konstantem Druck (Formelzeichen)
CTE	Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient (coefficient of thermal expansion)
$CTE^{phys}_{(x\text{-}y°C)}$	Physikalischer CTE im Bereich von x bis y °C
$CTE^{techn}_{(x\text{-}y°C)}$	Technischer CTE im Bereich von x bis y °C
CYC	Thermische Cyclierung
DHM	Digitale Holografie-Mikroskopie
dTC	Direkt gemessene Wärmeleitfähigkeit (directly measured thermal conductivity)
EAC	Elementaranalyse auf Kohlenstoff
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy)
F_p	Schmelzpunkt (freezing point)
fTC	Flashmessung der Wärmeleitfähigkeit bzw. der Diffusivität
GPI	Gasdruckinfiltration (gas pressure infiltration)
h	Stunde
HP	Heißpressen (hot pressing)
L	Liter
ICP	Atomspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (Inductively Coupled Plasma)
lCf	Langfasern (long carbon fiber)
λ	Wärmeleitfähigkeit (Formelzeichen)
LOM	Lichtmikroskopie (light optical microscopy)
min	Minute
MMC	Metall-Matrix-Komposite (metal matrix composite)
n.b.	nicht bestimmt
n.e.	nicht erfolgreich
PCT	Pressure Cooker Test
ρ	Dichte (Formelzeichen)
s	Sekunde
sCf	Kurzfasern (short carbon fiber)
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (scanning electron microscopy)
ϑ	Temperatur (Formelzeichen)
TC	Wärmeleitfähigkeit (thermal conductivity)
TMM	Thermal Management Materials
TOF-SIMS	Flugzeit-Sekundärionenmassenspektroskopie (time of flight secondary ion mass spectroscopy)
vol%	Volumenprozent
wt%	Massenprozent (weight percent)
XRD	Röntgenbeugung (X-ray diffraction)
XRF	Röntgenfluoreszenzanalyse (X-ray fluorescence spectroscopy)

1 Einleitung

Gegenstand dieser Arbeit sind Verbundwerkstoffe aus kohlefaserverstärktem Silber. In verschiedensten Bereichen der modernen Technik, insbesondere aber in der Elektronik, ist die Abführung der entstehenden Wärme ein zunehmendes Problem, dem mit neuen Werkstoffen begegnet werden muss. Silber und hochwärmeleitende Kohlefasern[1] im Verbund stellen hier eine vielversprechende Entwicklung dar.

1.1 Moderne Mikroelektronik – Entwicklung, Aufbau, Versagen

Es ist mehr als 40 Jahre her, dass Gordon E. Moore sein berühmt gewordenes Gesetz über die Entwicklung der Komplexität integrierter Schaltkreise auf Computerchips formulierte [65Moor]. In der ursprünglichen Form ging Moore von einer jährlichen Verdopplung aus, nach einer Korrektur auf 18-24 Monate erreichte das Moore'sche Gesetz seine Gültigkeit, die in weiten Bereichen auch heute noch besteht. Dabei wird als Maß für Komplexität oder Integrationsdichte meist die Zahl der Transistoren pro Flächeneinheit herangezogen. Die meisten heute selbstverständlichen Anwendungen mikroelektronischer Bauteile wurden erst durch die Erhöhung der Integrationsdichte möglich. Als Folge dieser geforderten Miniaturisierung treten zunehmend neue Probleme in den Vordergrund. Eine wesentliche Rolle spielt dabei die Abfuhr der entstehenden Verlustwärme vom Bauteil an die Umgebung. Veranschaulichen lässt sich dies durch den Vergleich aktueller PC-Prozessoren mit einer haushaltsüblichen Kochplatte (Tab. 1).

[1] Die korrektere Bezeichnung wäre „Kohlenstofffaser" oder „Grafitfaser". Da der Begriff „Kohlefaser" im deutschen Sprachraum jedoch allgemein üblich ist, soll er auch im weiteren Verlauf Anwendung finden.

	Wärmeleistung (W)	Fläche (cm^2)	Abwärmedichte (W/cm^2)
Intel™ Core i7 Extreme Edition 3,33 GHz	130	2,66	49
Intel™ P4 Extreme Edition 3,73 GHz	115	1,35	85
Elektrische Haushalts-Kochplatte	1500	255	6

Tab. 1: Gegenüberstellung der Abwärmedichte gängiger Computerprozessoren (bezogen auf die Die-Fläche) und einer Kochplatte (Quelle: Intel, Datasheets 320834-002, 306382-003)

Je nach Art des Prozessors beträgt die abzuführende Wärmemenge pro Flächeneinheit des Dies[2] ein Vielfaches dessen, was eine elektrische Kochplatte an Wärme zur Verfügung stellt. So verwundert es nicht, dass temperaturbedingte Ausfälle den weitaus größten Teil der umgebungsabhängigen Fehler elektronischer Bauteile ausmachen [00Perr, 03Lued].

Die Abfuhr dieser großen Wärmemengen wird im Rahmen der Einhausung („Packaging") des Chips durch den konstruktiven Einsatz von sogenannten *Heat Spreadern*, *Thermal Interface Materials* (TIM) und in weiterer Folge durch *Heat Sinks*[3] bewerkstelligt. Die Anordnung dieser Komponenten ist schematisch in Abb. 1 zu sehen. Der eigentliche Chip (Die) liegt auf einem Substrat aus z.B. glasfaserverstärktem Kunstharz auf. Seine Abwärme wird durch eine dünne TIM-Schicht zur lateralen Verteilung an den Heat Spreader geleitet. Über eine weitere TIM-Schicht erfolgt die Ableitung zur deutlich voluminöseren Heat Sink. Diese hat nun die Aufgabe die Wärme abzuleiten, zu verteilen und schließlich an die Umgebung abzugeben. Letzteres ist von besonderer Bedeutung, da Bauteile ohne Heat Sink ihre Abwärme zum überwiegenden Teil über die Leiterplatte abführen [07Mcna] und so benachbarte Baugruppen in Mitleidenschaft ziehen können.

[2] „Die" (plural „Dies") bezeichnet den eigentlichen Silicium-Chip eines Prozessor ohne Einhausung, also die unmittelbare Quelle der Abwärme im Betrieb.

[3] Die deutsche Bezeichnung „Wärmesenke" ist nur wenig gebräuchlich und wird daher in dieser Arbeit nicht weiter verwendet.

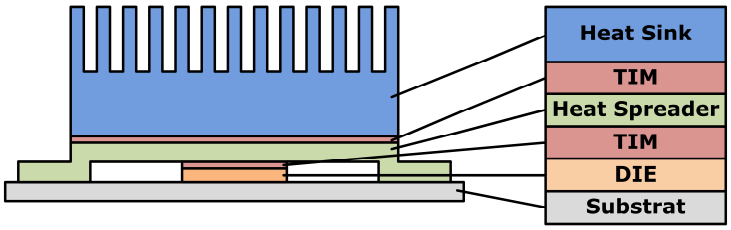


Abb. 1: Schematischer Aufbau eines modernen mikroelektronischen Prozessors

In der Praxis ist die Entwicklung neuer Mikroprozessoren bereits seit einigen Jahren durch das Problem der Wärmeabfuhr beeinflusst oder sogar beeinträchtigt. Diese Barriere wird gelegentlich als "Thermal Wall" bezeichnet und spiegelt sich im aktuellen Trend zur Multi-Core-Architektur wider [04Time] Prozessoren werden in mehrere räumlich getrennte Prozessorkerne aufgeteilt um lokal noch abführbare Wärmestromdichten zu gewährleisten.

Die wichtigsten Strategien zur Umgehung der Thermal Wall sind:

- Multi-Core-Architektur
- Verringerung der Leistungsaufnahme
- Veränderung des Halbleitermaterials
- aktive Kühlung
- direktes Aufbringen auf gut wärmeleitende Substrate
- neue Thermal Management Materials

Die bereits erwähnte Multi-Core-Architektur ist in Hinblick auf die weitere Miniaturisierung kontraproduktiv und als Maßnahme gegen die lokalen Wärmelasten nicht beliebig erweiterbar. Die Leistungsaufnahme der Bauteile kann teilweise durch Verringerung der Spannung und partielle Abschaltung nicht benötigter Baugruppen verringert werden, was sich in geringeren Abwärmeströmen niederschlägt. Ebenso ist es zumindest theoretisch denkbar, das Halbleitermaterial so zu verändern, dass entweder geringere Verlustwärme oder höhere thermische Toleranzen erreicht werden. Die derzeitige Silicium-Technologie bietet hier allerdings keinen nennenswerten Spielraum. Zunehmende Bedeutung haben die Me-

thoden der aktiven Kühlung wie Heatpipes, Active Liquid Cooling (Wasserkühlung), Peltier-Elemente etc. erfahren. Probleme können hier in der nötigen Geometrie bzw. Größe der Bauteile, im Wartungsaufwand, durch Lärmbelästigung, in der Kondensatbildung (Kurzschlussgefahr, Korrosionsgefahr) und in thermisch induzierten mechanischen Spannungen liegen. Überdies wird auch beim aktiven Kühlen eine ausreichend wärmeleitfähige Heat Sink benötigt. Bezüglich der direkten Kühlung über das Substrat (in Abb. 1 von unten) liegen die Grenzen bei den zur Verfügung stehenden Dielektrika mit ausreichender Wärmeleitfähigkeit. Diese Verfahren (Direct Copper Bonding (DCB) oder auch Direct Bonded Copper (DBC)) finden heute vor allem in der Leistungselektronik Anwendung und sind in ihrer Miniaturisierung beschränkt. Die Entwicklung geht daher in die Richtung neuer Werkstoffe mit erhöhter Wärmeleitfähigkeit für den Einsatz als Thermal Management Materials bzw. Heat Sinks.

1.2 Heat Sink und Thermal Management

Das Konzept der Heat Sink zur Aufnahme und Abfuhr der Abwärme spielt nicht nur bei Prozessoren und mikroelektronischen Schaltungen eine große Rolle, sondern findet in verschiedensten Bereichen Anwendung. In der Leistungselektronik (IGBT[4], Power-MOSFET[5] usw.) sind besonders große Wärmeströme und Bauteilgeometrien anzutreffen, die durch Heat Sinks und wärmeleitende Substrate gekühlt werden müssen. Optoelektronische Bauteile wie z.B. Laserdioden erzeugen ebenfalls große Mengen Abwärme. Die Bandbreite der Einsatzmöglichkeiten reicht bis zu Spezialanwendungen, die anhand von zwei Beispielen exemplarisch vorgestellt werden sollen:

Slab Crystal Housing (ESA/ATLID):

Für die satellitengestützte Vermessung der Erdoberfläche und atmosphärisch-chemische Untersuchungen (LIDAR[6]) werden hochpräzise Laser verwendet. Zur Gewährleistung dieser Präzision ist ein homogenes Temperaturfeld innerhalb des Laserkristalls (Abb. 2) nötig, sichergestellt durch Einhausung in spezielle Heat Sinks.

---

[4] Bipolartransistor mit isolierter Gate-Elektrode (engl. insulated-gate bipolar transistor)

[5] Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistors (engl. metal oxide semiconductor field-effect transistor)

[6] Light Detection and Ranging

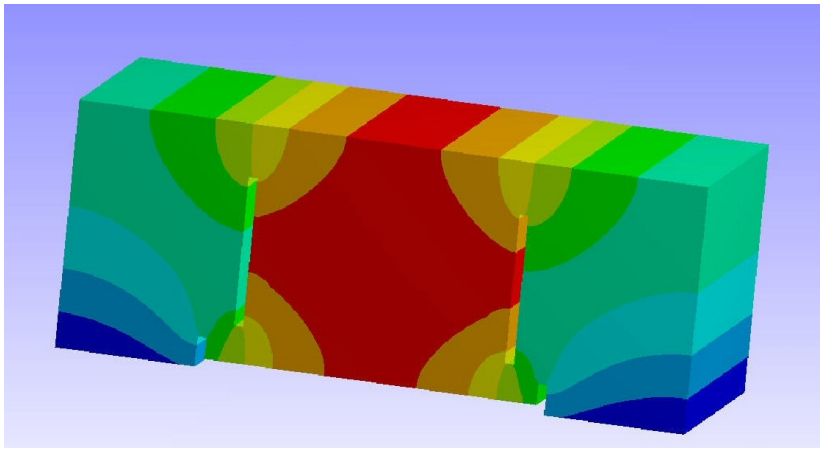


Abb. 2: FEM-Modellierung des Temperaturfeldes einer Heatsink für LIDAR-Anwendungen. Der Kristall kommt vollständig im homogenen roten Bereich zu liegen [O9Edtm]

Divertor-Kühlelemente für einen Fusionsreaktor (ITER):

Für den in Bau befindlichen Fusionsreaktor ITER in Cadarache (F) sind verschiedene Designentwürfe zur Abführung der Wärme vorgestellt worden. Im Bodenbereich der Tokamak-Spule befindet sich der sogenannte Divertor, der in unmittelbarem Kontakt mit dem heißen Plasma steht. Um den extremen Bedingungen standhalten zu können, ist eine Kombination aus refraktärem Außenmaterial und gut wärmeleitendem Heat-Sink-Material nötig. Zum Einsatz soll hier in Zukunft ein Verbundwerkstoff aus Wolfram (Plasma Facing Material) und CuCrZr (Heat Sink) kommen (Abb. 3).

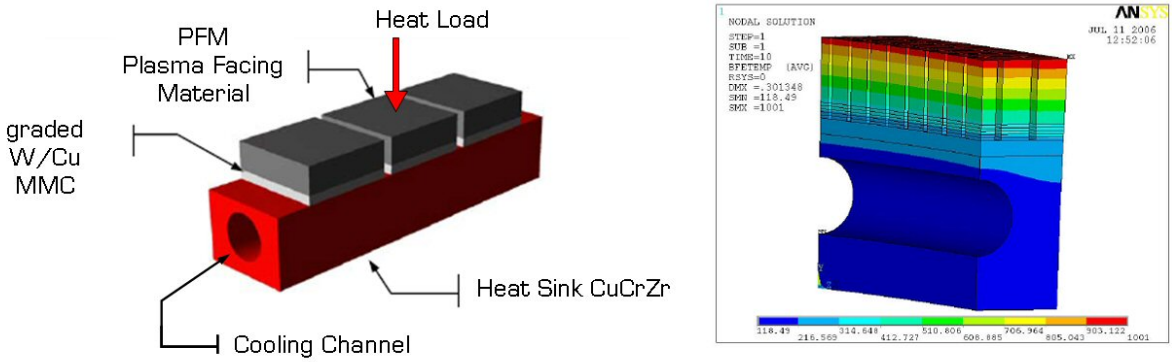


Abb. 3: Schematischer Aufbau (links) und FEM-Modellierung (rechts) eines Divertor-Kühlelements für den in Bau befindlichen ITER-Fusionsreaktor [O8Edt1]

Die Bedeutung der Thematik „Heat Sink“ lässt sich gut durch die Analyse der publizierten Arbeiten auf dem Gebiet darstellen (Abb. 4). Etwa seit Mitte der 1990er Jahre ist ein sprunghafter Anstieg der Fachartikel zu bemerken, die sich mit dem Thema beschäftigen. Der Zuwachs liegt dabei deutlich über der Gesamtzuwachsrate der wissenschaftlichen Literatur (normiert dargestellt).

„Heat Sink“ bezeichnet streng genommen ein passives Bauteil zur Wärmeabfuhr. Um die dabei verwendeten Werkstoffe zusammenzufassen, soll im Weiteren der Oberbegriff *Thermal Management Materials* (TMM) verwendet werden. Je nach Anwendung kommen unterschiedlichste Materialien zum Einsatz. So spielen beispielsweise im Bereich Luft- und Raumfahrt die geringe Dichte der Werkstoffe, die Toleranz gegenüber Erschütterungen, die Wartungsfreiheit und die Verlässlichkeit eine große Rolle, während für Anwendungen in herkömmlichen Desktop-PCs im Wesentlichen Preis, Verarbeitbarkeit und Umweltverträglichkeit/Toxizität[7] vorrangig sind. In aller Regel sind den TMM aber Anforderungen bezüglich zweier spezieller Eigenschaften gemein, auf die nun näher einzugehen ist.

[7] So ist z.B. der Einsatz von berylliumoxidhältigen Verbundwerkstoffen für Massenanwendungen wegen der Toxizität nicht möglich.

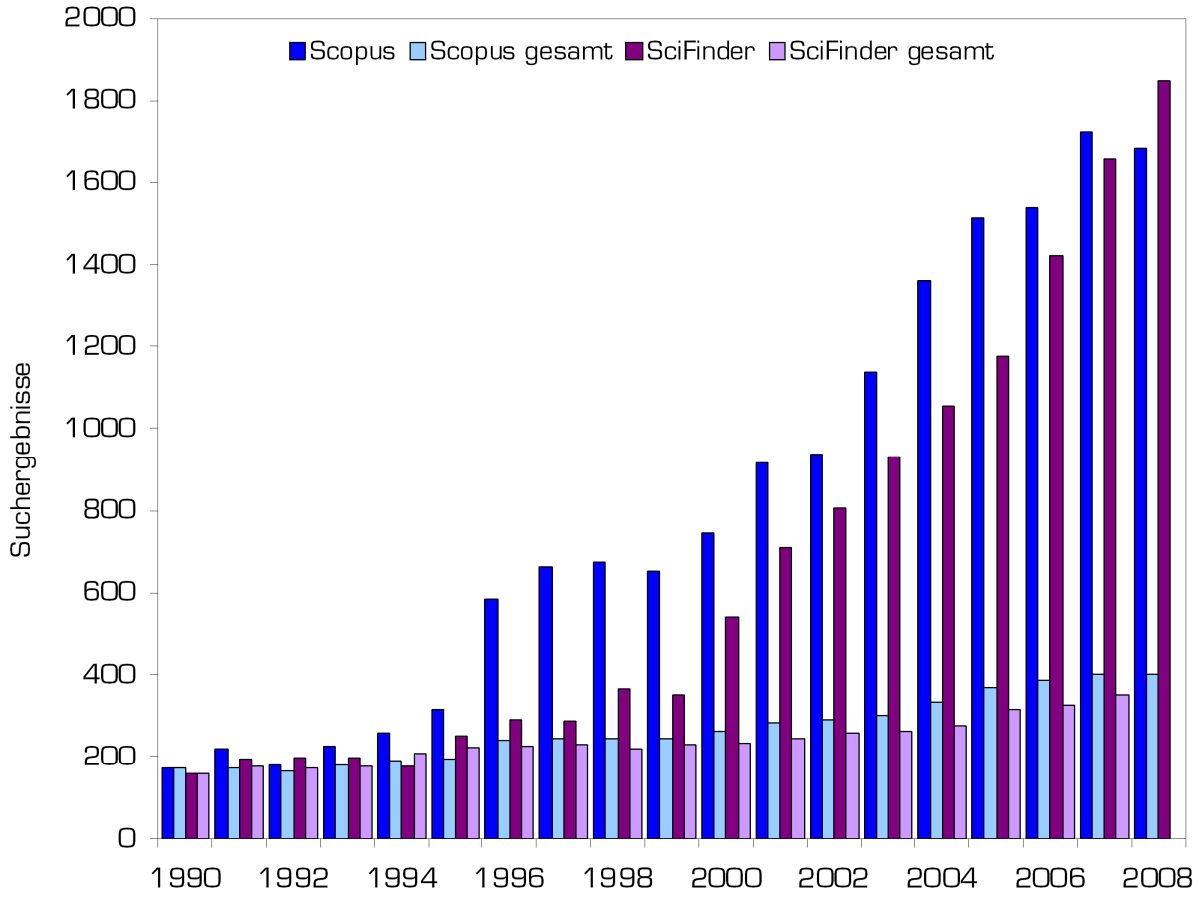


Abb. 4: Suchergebnisse nach Jahr zum Stichwort „Heat Sink" in den wissenschaftlichen Online-Suchmaschinen Scopus und SciFinder. Die Ergebnisse für „Scopus gesamt" und „SciFinder gesamt" repräsentieren die Gesamtzahl erfasster wissenschaftlicher Publikationen (normiert auf die Zahl der Suchergebnisse zum Thema „Heat Sink" für 1990).

1.3 Thermal Mismatch und Wärmeleitfähigkeit

Den wesentlichsten Faktor für TMM stellt, neben der Wärmeleitfähigkeit (TC), die Wärmeausdehnung (CTE) der verwendeten Werkstoffe dar. Um die Wärme vom (elektronischen) Bauteil abführen zu können, ist ein entsprechend starker mechanischer Kontakt nötig. Unterscheiden sich nun die Werkstoffe (von zu kühlendem Bauteil und TMM) hinsichtlich ihrer thermischen Ausdehnung zu stark, kann dies zur Zerstörung des Bauteils durch Ablösung oder Zerreißen führen. Es gilt daher, diesen sogenannten „Thermal Mismatch" möglichst klein zu halten. Für Reinmetalle zeigt sich gerade bei den thermisch gut leitenden Metallen wie Silber, Kupfer oder Gold eine hohe Wärmeausdehnung (14-19 ppm/K). Dem stehen im Falle elektronischer Anwendungen die heute verwendeten Halbleitersubstrate wie z.B. Silicium, Galliumarsenid oder Indiumphosphid bzw. kera-

mische Substrate (Aluminiumoxid, Aluminiumnitrid, Siliciumcarbid) mit vergleichsweise geringen Wärmeausdehnungen im Bereich von 3-7 ppm/K gegenüber (Abb. 5).

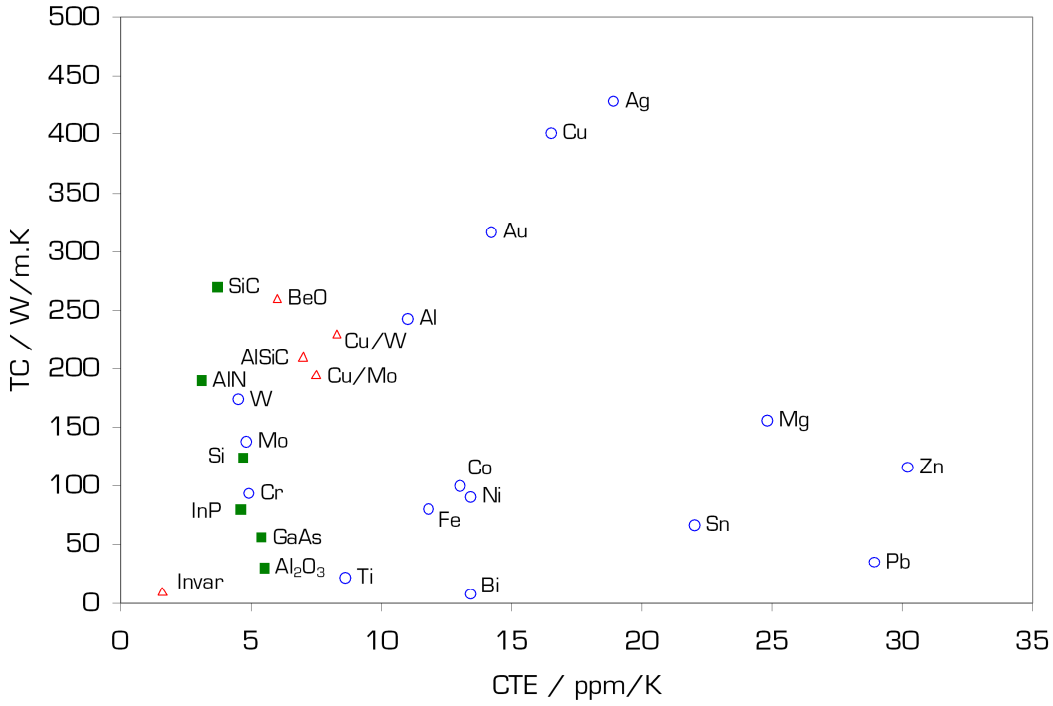


Abb. 5: Zusammenhang von Wärmeleitfähigkeit (TC) und linearem Ausdehnungskoeffizienten (CTE) bei Raumtemperatur für einige Metalle (blaue Kreise), Halbleiter/Keramiken (grüne Quadrate) und heute gängige Heat-Sink-Werkstoffe (rote Dreiecke). (Lit.: [94Lide]: Metalle, Si, InP, GaAs; [03Lued]: AlSiC, Cu/W (20/80), Cu/Mo (30/70); [01Chun]: Invar, BeO, SiC; [98Zehr]: Al_2O_3, AlN.)

Materialien für die Anwendung als TMM müssen also nach ihrer Kombination von TC und CTE ausgewählt bzw. an den CTE-Wert des Substrats angepasst werden. Diese Werkstoffe lassen sich in „hochwärmeleitende“ (300-400 W/m.K) und „ultrahochwärmeleitende“ (> 400 W/m.K) TMM einteilen [05Zweb].

1.4 Thermal Management Materials - Heute und morgen

Durch die Vielzahl von völlig verschiedenen Anwendungen und den daraus resultierenden Anforderungen an TMM ist ein Gesamtüberblick der Werkstoffe nicht möglich. Da der weitaus größte Teil im Bereich der Elektronik zur Anwendung kommt, soll der Fokus auf diesen Bereich gelegt werden.

1.4.1 State of the Art – Metal Matrix Composites

Aus den Daten in Abb. 5 ergibt sich zwangsläufig, dass die geforderten Eigenschaften hinsichtlich hoher Wärmeleitfähigkeit und niedriger Wärmeausdehnung mit keinem bekannten Werkstoff alleine zu erreichen sind[8]. Anwendung finden daher Verbundwerkstoffe, die die Eigenschaften der Einzelkomponenten zu den geforderten Werkstoffeigenschaften kombinieren. Als Matrix kommen wegen der hohen intrinsischen Wärmeleitfähigkeit praktisch ausschließlich Metalle wie Kupfer oder Aluminium zur Anwendung. Diese Klasse der Verbundwerkstoffe oder Komposite wird allgemein als *Metal Matrix Composites* (MMC) bezeichnet. Die häufigsten Einlagerungsphasen (Inklusionen) sind Metalle/Legierungen mit niedriger Wärmeausdehnung (Wolfram, Molybdän, Invar) oder Siliciumcarbid:

Invar/Kupfer: Invar ist eine Eisen-Nickel-Legierung (FeNi36) mit äußerst geringer thermischer Ausdehnung (1,6 ppm/K), aber auch schlechter Wärmeleitfähigkeit (10 W/m.K) [01Chun]. Zum Einsatz kommen daher Laminate mit Kupfer, womit der CTE (über den Kupfergehalt) im Bereich von ca. 3-12 ppm/K variiert werden kann. Die resultierenden Wärmeleitfähigkeiten sind durch die Laminatstruktur anisotrop. Gängige Zusammensetzungen sind etwa 40 % Cu/60 % Invar (<200 W/m.K, ~ 5 ppm/K) oder 20 % Cu/80 % Invar (<150 W/m.K, ~ 3 ppm/K) [02Yeh] (alle Eigenschaften längs der Laminatebene).

Kupfer-Molybdän, Kupfer-Wolfram: Häufig verwendet werden Kombinationen von Wolfram und Kupfer oder Molybdän und Kupfer. Die Elementpaare zeigen praktisch keine Löslichkeit ineinander, wodurch die hohe intrinsische Leitfähigkeit des Kupfers erhalten bleibt. Durch die gute Benetzbarkeit ist die Herstellung wenig kritisch und erfolgt in beiden Fällen pulvermetallurgisch aus kupferbeschichteten Metallpulvern [04Shen] bzw. durch Infiltration. Die genauen Eigenschaften sind über die Zusammensetzung variierbar (vgl. Tab. 2), durch die Laminatstruktur (Cu/MeCu/Cu) aber immer anisotrop. Für Anwendungen, in denen die hohe Dichte des Wolframs problematisch ist, wird auf Molybdän-Kupfer-Verbunde ausgewichen.

[8] Davon ausgenommen wären theoretisch monolithische Diamantkörper (zu Diamant siehe 1.4.2), die aber aus Gründen der Herstellung, Verarbeitbarkeit und Kosten als Option ausscheiden.

Zusammensetzung	CTE bei 20 °C (ppm/K)	TC bei 25 °C (W/m.K)	Dichte bei 20 °C (g/cm^3)
W-10 wt%Cu	6,4	195	17,1
W-20 wt%Cu	8,3	230	15,5
Mo-30 wt%Cu	7,5	195	9,7
Mo-50 wt%Cu	9,9	245	9,5
Cu/Mo-30 wt% Cu/Cu (1:4:1)	9	260	9,5

Tab. 2: Typische Zusammensetzungen und Eigenschaften von Mo-Cu- und W-Cu-Verbundwerkstoffen für Heat-Sink-Anwendungen. TC und CTE längs der Laminatebene. (Quelle: Plansee Thermal Management Solutions Inc., http://www.plansee-tms.com/Plansee_TMS_MATERIALS.htm)

AlSiC: Metallmatrix-Verbundwerkstoffe aus Aluminium und Siliciumcarbid sind heute die wohl am weitesten verbreiteten TMM in elektronischen Packungen [05Zweb]. Durch die Partikelnatur des SiC ist Isotropie im Verhalten erreichbar. Typische Eigenschaften für verschiedene Zusammensetzungen von AlSiC-Werkstoffen sind in Tab. 3 aufgeführt.

Zusammensetzung	CTE$^{30\text{-}200°C}$ (ppm/K)	TC bei 25 °C (W/m.K)	Dichte bei 20 °C (g/cm^3)
Al-63 vol%SiC	8,8	200	3,0
Al-55 vol%SiC	10,6	200	3,0
Al-37 vol%SiC	11,5	180	2,9

Tab. 3: Typische Zusammensetzungen und Eigenschaften von AlSiC-Verbundwerkstoffen für Heat-Sink-Anwendungen. [050cch]

Ein anderes Konzept verfolgt die bereits erwähnte Technik des *Direct Copper Bondings* (DCB), bei dem Kupfer-Leiterbahnen direkt auf gut wärmeleitende, dielektrische Keramik-substrate (AlN, Al_2O_3) aufgebracht werden. Die dabei erreichbaren Wärmeleitfähigkeiten liegen für AlN im Bereich von ca. 180 W/m.K (Quelle: Electrovac/Curamik).

1.4.2 Aktuelle Trends – Neue Verbundwerkstoffe

Allen bisher vorgestellten Materialien gemein ist ihre Beschränkung auf Wärmeleitfähigkeiten bis 200 W/m.K, in wenigen Fällen (in Vorzugsrichtung) etwas darüber. Die Entwicklung geht daher zu neuen Verbundwerkstoffen [05Zweb]. Dabei spielen, neben SiC, vor allem Kohlenstoffmodifikationen eine entscheidende Rolle.

CuSiC: Die logische Weiterentwicklung der etablierten AlSiC-Verbundwerkstoffe hin zu Kupfermatrices führt zu verbesserten Wärmeleitfähigkeiten bis knapp über 300 W/m.K, aber höheren CTE-Werten [07Schu]. Je nach SiC-Gehalt und Partikelgröße sind ca. 11-18 ppm/K erreichbar [03Shu]. Aufgrund der intrinsischen Eigenschaften des Siliciumcarbids und des Kupfers ist der Bereich der ultra- hochwärmeleitenden TMM (s. Kapitel 1.3) durch CuSiC nicht erreichbar.

Diamantverbunde: Sehr vielversprechend sind die Entwicklungen im Bereich der Metallmatrix-Diamant-Komposite, was sich in einer entsprechenden Zahl an Patenten in den letzten Jahren niederschlägt (z.B.: WO2004/080913, US2004/0175875, US2002/0119303, US1998/5783316, US1993/5273790, US1992/5130771). Diamant zeigt, abhängig von seiner Reinheit und Fehlstellenhäufigkeit, eine extrem hohe thermische Leitfähigkeit (2000-2500 W/m.K [98Grae], für 99,9% C^{12} isotopenreinen Diamant bis 3500 W/m.K bei 300 K [93Wei]), sowie eine äußerst geringe thermische Ausdehnung (0,7-1,2 ppm/K [05Gile, 09Woeh]). Als Matrix kommen dabei vor allem die hochwärmeleitenden Metalle wie Silber [07Tava], Kupfer [08Schu, 07Webe] oder Aluminium [03Webe, 03Dorn] in Frage. Wie später bei den Kohlefaserverbunden noch näher ausgeführt werden wird, stellt der Wärmetransport zwischen Metallmatrix und Kohlenstoff eine besondere Herausforderung dar [08Batt]. Der Einsatz von Legierungen, die Carbidbildner enthalten (CuB, CuCr, AgSi, AlSi, ...), oder Oberflächenmodifikationen der Diamanten durch Ätzprozesse [09Tava] sollen hier Verbesserungen bringen. Neben dem Preis bleibt vor allem die Bearbeitbarkeit ein generelles Problem und beschränkt das Spektrum auf einfache Bauteilgeometrien wie Platten und ähnliches. Einen Überblick der publizierten Werkstoffeigenschaften einiger Diamant-Komposite zeigt Tab. 4. Dabei fällt auf, dass zwar die Wärmeleitfähigkeit bislang unerreichte Werte einnimmt, die CTE-Werte hingegen über 10 ppm/K bleiben. Die einzige Ausnahme bilden hier die Herstellerangaben eines kommerziellen Anbieters.

Matrix	Eigenschaften	Lit.
Ag-11 at%Si	TC = 410-780 W/m.K $CTE_{(30-200°C)}$ = 11 ppm/K	[07Tava]
Ag (?) [a)]	TC = 550-650 W/m.K $CTE_{(20°C)}$ = 5,8-6,4 ppm/K	Herstellerangaben [b)]
Cu-0,8 wt%Cr	TC = 639 W/m.K	[08Schu]
Cu-2,5 at%B	TC > 700 W/m.K CTE = 12-16 ppm/K	[07Webe]
Cu-0,5 at%Cr	TC = 600 W/m.K CTE = 12-14 ppm/K	[07Webe]
Cu (?) [a)]	TC = 470 W/m.K $CTE_{(20°C)}$ = 6,7 ppm/K	Herstellerangaben [b)]
Al (99,99%)	TC > 650 W/m.K	[09Tava]

Tab. 4: Metallmatrix-Diamant-Komposite: Publizierte Eigenschaften für verschieden Matrices. [a)] Keine Informationen über Matrixzusätze erhältlich. [b)] Plansee TMS http://www.plansee-tms.com

Grafitflakes: Wesentlich bessere Voraussetzungen hinsichtlich der Bearbeitbarkeit bieten Verbunde mit Grafitflakes als Einlagerungsphase. Wegen der schlechten Benetzbarkeit und der Neigung, durch Van der Waals-Kräfte aneinander zu haften, sind Grafitflakes durch Metallschmelzen praktisch nicht infiltrierbar. Prieto et al. [08Prie] konnten dieses Problem durch Kombination mit anderen Phasen (Kohlefasern, SiC) umgehen. Der Natur der Einlagerungsphasen folgend, zeigen diese Komposite durch die Vorzugsorientierung ausgeprägte Anisotropie. Bei 88 vol% Inklusion (90 % Grafitflakes/10 % Kohlefasern) in einer Ag-3 wt% Si-Matrix wurden 548 W/m.K und 3 ppm/K in Vorzugsrichtung gemessen. Bezüglich der mechanischen Stabilität dieser Komposite liegen keine Angaben vor.

CNT-Verbunde: Theoretische Berechnungen [00Berb] deuten darauf hin, dass Kohlenstoff-Nanoröhren (Carbon Nanotubes, CNT) mit bis zu 6600 W/m.K die Wärmeleitfähigkeit von Diamant noch um ein Vielfaches übertreffen könnten. Auch wenn diese Werte theoretischer Natur sind und nur für ein perfektes Einzel-CNT gelten, wurden in den letzten Jahren verstärkt Anstrengungen zur Anwendung von Nanotubes in TMM unternom-

men [09Edtm, 08Stec, 07Janh]. Dabei treten, verstärkt durch die vervielfachte Oberfläche, dieselben Benetzungsprobleme wie bei allen Metall-Kohlenstoff-Kontakten auf. Überdies liegen die CNT nach der Produktion nicht in Form singulärer Röhrchen, sondern als filzartige Knäuel vor. Die Vereinzelung dieser CNT ist daher nicht ohne weiteres erreichbar. Es ist bislang unklar, ob und inwieweit durch den Einsatz von CNT eine ausreichende Matrixverstärkung und Wärmeleitfähigkeit für den Einsatz im Thermal Management erreicht werden kann.

Kohlefaserverbunde: Kohlefasern stellen eine weitere Form des Kohlenstoffs dar, die für TMM interessante Eigenschaften besitzen und daher im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Ein wesentlicher Vorteil, insbesondere gegenüber Diamant-Verbunden, stellt die leichte Bearbeitbarkeit kohlefaserverstärkten Silbers dar. Je nach Ausgangsstoffen und Herstellungsmethode zeigen Kohlefasern besonders hohe mechanische Festigkeit, hohe thermische/elektrische Leitfähigkeit und negative CTE-Werte (s.Kapitel 3.1). Die Kombination von Metall-Matrices mit Kohlefasern wurde in der Vergangenheit für verschiedene Metalle (Al, Cu, Mg, ...) untersucht. Trotz der Tatsache, dass Silber die höchste Leitfähigkeit aller Metalle besitzt, wurden vergleichsweise wenige Arbeiten über Silber-Verbundwerkstoffe mit Kohlefasern publiziert. Dies liegt vor allem an zwei Eigenschaften des Silbers: Dichte und Preis. Während die hohe Dichte je nach Fasergehalt und Anwendung problematisch sein kann, stellt der Preis des Silbers angesichts der hohen Preise für hochwärmeleitende Kohlefasern eine geringere Rolle dar, als dies zu erwarten wäre (s. Abb. 6).

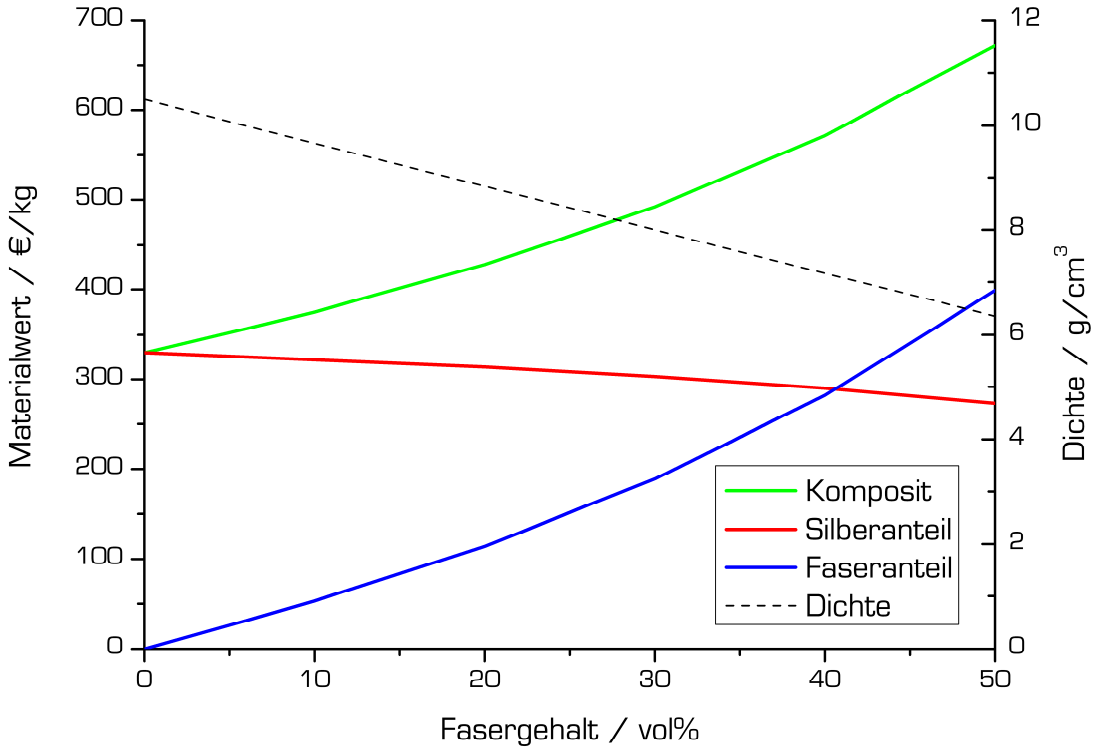


Abb. 6: Dichte, Gesamtwert und Anteile der Komponenten am Gesamtwert für Silber-Kohlefaserverbunde in Abhängigkeit des Gehalts an hochwärmeleitenden K-1100-Fasern (Zugrundegelegte Basispreise: Silber 330 €/kg, K-1100-Fasern 2300 €/kg).

Einen guten Überblick der verfügbaren Literatur liefert [08Kone]. Konegger untersuchte verschiedene Elemente als potentielle Faserbeschichtungen zur Verbesserung der Matrixanbindung. Dabei wurden CTE-Werte im Bereich von 5-15 ppm/K erreicht, wohingegen die Wärmeleitfähigkeiten mit maximal 300 W/m.K deutlich unter den Werten des Reinsilbers blieben.

In [99Chan] und [00Chan] wurden heißgepresste Kupfer- und Silbermatrixverbunde mit verschiedenen Einlagerungsphasen untersucht. Kohlefaserverstärkte Silberproben (40 vol%, Faserlänge 5 mm, Faserdurchmesser 7 µm) zeigten dabei CTE-Werte bis knapp unter 10 ppm/K. Es wurden keine Wärmeleitfähigkeiten untersucht. Bemerkenswert ist der hohe Druck von 300 MPa (600 °C /15 min), der beim Heißpressen angewandt wurde.

[99Dorf] behandelt theoretische Berechnungen zur Diffusion von Kohlenstoff in Kupfer und Silber. Von Interesse sind hier vor allem zwei zitierte Quellen. [98Suer] beschäftigt sich mit der Herstellung kohlefaserverstärkten Silbers zur Anwendung als elektrischer Kontaktwerkstoff. Zum Einsatz kamen Kurzfasern (300 µm), die durch Niederdruckinfiltration (0,2 MPa) verarbeitet wurden. Durch den Zusatz von 1 wt% Titan soll die Infiltration bereits drucklos ablaufen, allerdings unter Reaktion mit dem Tiegelmaterial (Grafit) und Verbleib von Titan in der Silbermatrix. Der Autor hat zu diesem Thema keine weiteren Publikationen veröffentlicht. Eine zweite Referenz aus dem Jahr 1981, die sich mit der schlechten Benetzung von Kohlefasern durch Silber beschäftigt, ist wegen falscher Zitierung nicht auffindbar. Der Autor (Yu V. Naidich) hat zum gegenständlichen Thema lediglich in den 1960er Jahren in der UdSSR publiziert.

Die Kohlefaserverstärkung wurde in einigen Arbeiten auch zur Verstärkung von elektrischen Kontaktwerkstoffen auf Basis von Silber/Grafit untersucht. Im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit spielten hier nicht Wärmeausdehnung und Wärmeleitfähigkeit, sondern die elektrischen und mechanischen Parameter (Kontaktwiderstand, Funkenerosion, tribologische Eignung) die entscheidende Rolle. Mit Ausnahme einer Publikation [04Hsu] liegen die Originalarbeiten nur in japanischer oder chinesischer Sprache vor [96Yan, 97Yan, 94Chen, 87Mura].

1.5 Faserverbundwerkstoffe

Vor der Behandlung der theoretischen Aspekte von kohlefaserverstärktem Silber ist es hilfreich, einen Überblick der Metallmatrix-Verbundwerkstoffe (MMC) zu betrachten (Abb. 7). Wie jeder Verbundwerkstoff (Komposit) bestehen auch MMC aus einer *Matrixphase* und einer *Einlagerungsphase* - oft auch *Verstärkungsphase* oder *Inklusion* genannt. Je nach Form der Inklusion lassen sich MMC einteilen in Partikel-, Faser-, Durchdringungs- und Schichtverbunde (Laminate). Da Laminate entweder plattenförmige oder gewobene Inklusionen enthalten, überschneiden sich Laminate und Faserverbunde in dieser Einteilung teilweise. Im Rahmen dieser Arbeit wurden MMC mit Kurzfasern und Langfasern (als Filamente) untersucht.

Im Allgemeinen besteht die Aufgabe der Inklusionen in einer mechanischen Verstärkung der metallischen Matrix. Darüber hinaus können, wie im Falle der Thermal Management Materials (TMM), eine Vielzahl anderer Eigenschaften durch die Inklusionen hervorgerufen oder verstärkt werden, wie z.B. erhöhte Risszähigkeit, tribologische Eigenschaften, Härte oder Korrosionsverhalten. Bei TMM steht hier die Erhöhung der Wärmeleitung im Fokus des Interesses.

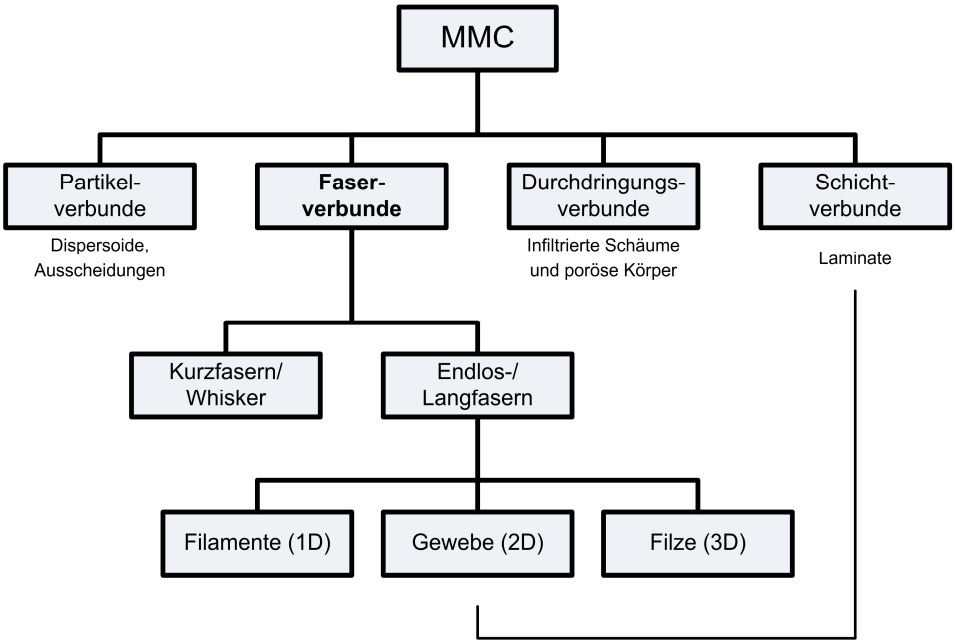


Abb. 7: Einteilung der Metallmatrix-Verbundwerkstoffe nach der Art der Einlagerungsphase

2 Theoretische Grundlagen

Für die Entwicklung eines Werkstoffs mit verbesserten Eigenschaften ist ein tieferes Verständnis der zugrundeliegenden Größen nötig. Zunächst sollen daher die Gesetzmäßigkeiten der Wärmeleitung und die dahinter stehenden Mechanismen beleuchtet werden. Im weiteren Verlauf gilt es, auf Grundlage dieser Parameter die Möglichkeiten zur theoretischen Modellierung von Faserverbunden zu betrachten. Auf dieselbe Weise wird anschließend auf die Wärmeausdehnung und die Grenzen der Faserverstärkung einer metallischen Matrix eingegangen. Schlussendlich gilt es, die für die Herstellung entscheidende Größe der Oberflächenenergie einzuführen.

2.1 Wärmetransport in Festkörpern

2.1.1 Wärmeleitung, -leitfähigkeit und Diffusivität

Stehen zwei Systeme in thermischem Kontakt, so stellt sich durch Energieausgleich (in Form von Wärme) in beiden dieselbe Temperatur ein („nullter" Hauptsatz der Thermodynamik). Die Richtung des Energieflusses, den wir Wärmeleitung nennen, ist durch den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik festgelegt und erfolgt stets vom System höherer zu jenem tieferer Temperatur. Das Vorhandensein eines Temperaturgradienten ist somit Voraussetzung für das Auftreten von Wärmeleitung. Bezieht man nun den Wärmefluss auf ein Flächenelement, erhalten wir das *Biot-Fourier'sche Gesetz*

$$q = -\lambda grad\vartheta \quad , \qquad (2\text{-}1)$$

worin q die Wärmestromdichte (W/m^2) entlang des Temperaturgradienten $grad\vartheta$ und λ (W/m.K) die *Wärmeleitfähigkeit* bezeichnen. Die Wärmeleitfähigkeit entspricht also der entlang des Temperaturgradienten durch das Flächenelement fließenden Wärmemenge.

Zur zeitlichen Abhängigkeit des Wärmeflusses betrachten wir einen homogenen Körper mit einem Temperaturgradienten $\vartheta(x)$ (Abb. 8). An den Grenzen des Volumens Adx treten dann an den Stellen x und $x+dx$ die Wärmeströme q_x und q_{x+dx} auf. Die Differenz der durch A hindurch tretenden Wärmeströme im Zeitintervall dt kann dann geschrieben werden als

$$(q_x - q_{x+dx})Adt = -\left(\frac{dq_x}{dx}\right)Adxdt \qquad (2\text{-}2)$$

mit

$$q_{x+dx} = q_x + \left(\frac{dq_x}{dx}\right)dx\,. \qquad (2\text{-}3)$$

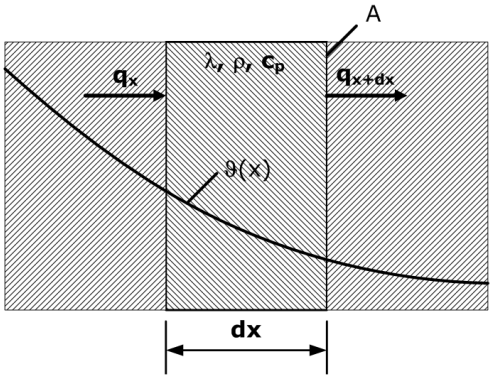


Abb. 8: Ableitung der Fourier-Gleichung [90Grig]]

Die zu- und abströmenden Wärmemengen führen im Volumen Adx zur Enthalpieänderung der enthaltende Masse $A\rho dhdx$, wobei ρ die Dichte bedeutet. Durch Anwendung des Biot-Fourier'schen Gesetzes (Formel 2-1) und der Definition der Enthalpie ($dh=c_p d\vartheta$) erhalten wir für die Änderung des Wärmestroms entlang der x-Achse folgende zeitliche Abhängigkeit:

$$-\frac{\partial q_x}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right) = \rho c_p \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \qquad (2\text{-}4)$$

Da λ in einem homogenen Stoff nicht vom Ort (x) abhängig ist, und unter der Annahme, dass λ in erster Näherung auch nicht von der Temperatur abhängig ist, lässt sich die Gleichung umschreiben zu:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = a\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2}\,. \qquad (2\text{-}5) \quad \text{bzw.} \quad a = \frac{\lambda}{\rho c_p} \qquad (2\text{-}6)$$

Formel (2-5) ist als *Fourier-Gleichung* der eindimensionalen, nichtstationären Wärmeleitung bekannt, mit a als *Temperaturleitfähigkeit* oder *Diffusivität* (m^2/s). Anschaulich kann die Diffusivität also als Maß für die Geschwindigkeit des Temperaturausgleichs verstanden

werden. Für den 3-dimensionalen Fall erweitert sich die Gleichung entsprechend in den anderen Dimensionen:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = a\left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2}\right) = a\Delta\vartheta \qquad (2\text{-}7)$$

2.1.2 Mechanismen der Wärmeleitung

Die Übertragung von Wärmeenergie in Festkörpern kann durch zwei verschiedene, teilweise einander überlagernde Phänomene erfolgen: Elektronen und Phononen. Phononenleitung, also die Übertragung durch Gitterschwingungen, tritt prinzipiell bei allen Festkörpern auf. Sind freie Elektronen im Gitter vorhanden, wie bei Metallen oder entlang der Basalebenen in Grafit, können diese ebenfalls Wärmeenergie übertragen. Die Gesamt-Wärmeleitfähigkeit setzt sich somit aus zwei Termen zusammen

$$\lambda = \lambda_{elektronisch} + \lambda_{phononisch} \ , \qquad (2\text{-}8)$$

wobei für Metalle der elektronische Anteil normalerweise überwiegt. Begrenzt wird die Leitfähigkeit durch Streuprozesse, die sowohl Elektronen als auch Phononen betreffen. Streuung kann dabei durch Wechselwirkung von Elektronen und Phononen, von Phononen untereinander oder zwischen Gitterstörstellen (Fremdatome, Fehlordnungen) und Phononen oder Elektronen auftreten. Die Gesamtleitfähigkeit bzw. der Gesamtwiderstand ρ setzt sich somit additiv aus einem temperaturunabhängigen Teil ρ_0, verursacht durch Gitterbaufehler, und einem temperaturabhängigen Teil $\rho_S(T)$, verursacht durch Gitterschwingungen, zusammen (*Matthiessen-Regel*) [01Horn]:

$$\rho = \rho_0 + \rho_S(T) \qquad (2\text{-}9)$$

Auf die Bedeutung des temperaturunabhängigen Terms wird in Kapitel 2.1.4 noch näher eingegangen werden. Die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit (TC) der Metalle (Abb. 9) zeigt bei sehr tiefen Temperaturen ein Maximum. Unterhalb dieses Maximums tritt praktisch nur Streuung an Gitterfehlstellen und Korngrenzen auf. Der lineare Anstieg in diesem Bereich resultiert aus der Zunahme der Wärmekapazität der Elektronen. Erst wenn die mittlere freie Weglänge der Elektronen den Bereich der Probengeometrie erreicht (Abb. 10), beginnt der Abfall, bis schließlich ein annähernd linearer Bereich er-

reicht wird. Diese Temperaturunabhängigkeit resultiert aus der Gegenläufigkeit von weiter steigender Wärmekapazität und sinkender mittlerer freier Weglänge in Folge zunehmender Wechselwirkungen mit Gitterschwingungen.

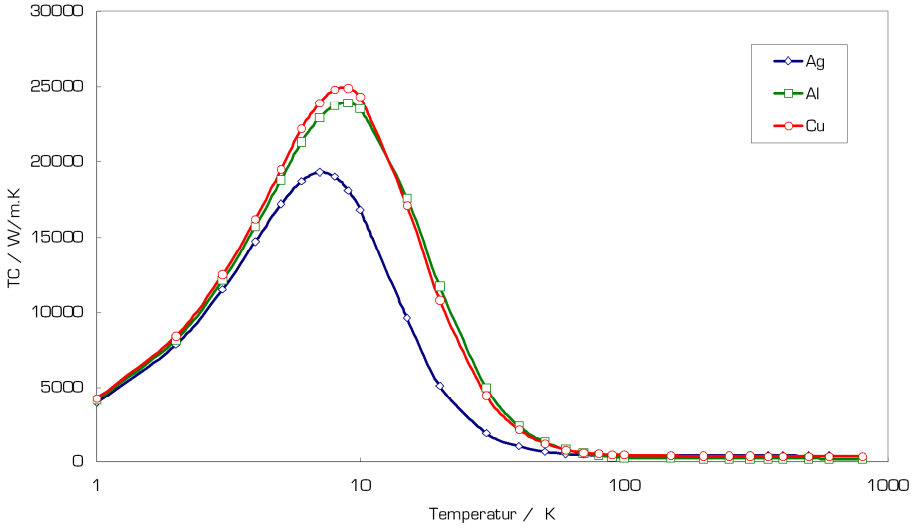


Abb. 9: Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit für Ag, Al und Cu [nach 94Lide]

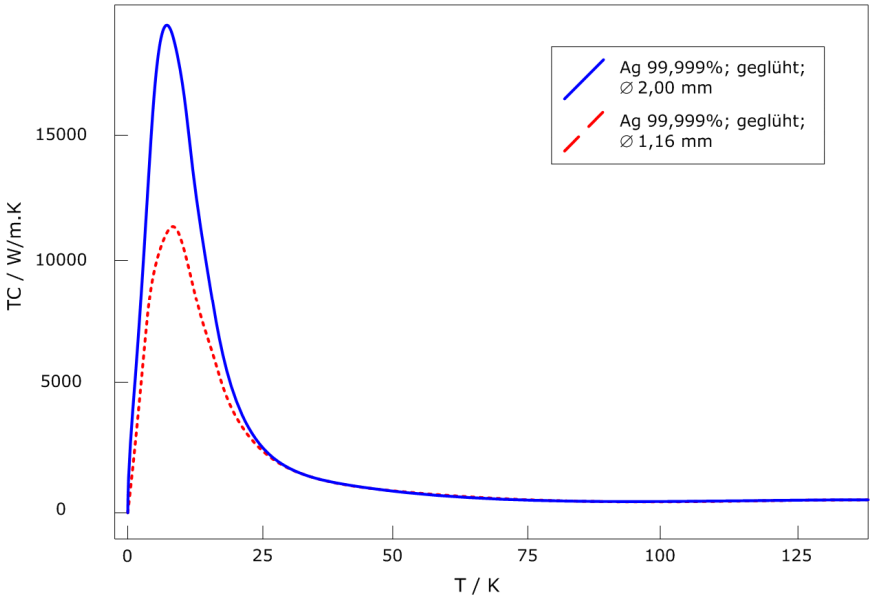


Abb. 10: Temperaturabhängigkeit der Tieftemperatur-Wärmeleitfähigkeit von der Probengeometrie für Silber [nach 53Whit]

2.1.3 Thermische und elektrische Leitfähigkeit

Die Tatsache, dass Metalle unter Normalbedingungen praktisch nur Elektronen-Wärmeleiter sind, führt uns zur Verknüpfung von thermischer und elektrischer Leitfähigkeit. Die Herleitung dieses Zusammenhangs kann durch einfache Überlegungen aus dem klassischen Elektronengas (Drude-Lorentz'sche Theorie[9]) erfolgen [97Wede]. Ohne äußeres elektrisches Feld führen die Elektronen im Metall aufgrund ihrer thermischen Energie regellose Bewegung aus und wechselwirken mit den Phononen des Gitters. Die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen eines Elektrons mit Gitterbausteinen lässt sich formulieren als

$$\tau_s = \frac{l}{v_t} \quad , \qquad (2\text{-}10)$$

wobei l die mittlere freie Weglänge des Elektrons und v_t die mittlere thermische Geschwindigkeit bedeuten.

Liegt ein elektrisches Feld an, werden die Elektronen zwischen zwei Stößen um einen zusätzlichen Betrag beschleunigt und führen so zum Ladungstransport in Richtung des Feldes. Das Ohm'sche Gesetz zeigt uns, dass der Strom bei einem vorliegenden Feld zeitlich konstant ist. Aufgrund der Beschleunigung der Elektronen im Feld müssten wir aber mit einem zeitlich ansteigenden Strom rechnen. Dies führt uns zur Annahme, dass die Elektronen bei ihren Stößen mit den Gitterbausteinen ihre gesamte im Feld aufgenommene Energie abgeben und danach wieder die ursprüngliche Geschwindigkeit haben. Das heißt, dass die Zusatzgeschwindigkeit durch das elektrische Feld v_0 Null wird. Die Beschleunigung a_e, die ein Elektron der Masse m im elektrischen Feld E erfährt, kann angegeben werden als

$$a_e = \frac{eE}{m} \quad . \qquad (2\text{-}11)$$

[9] Paul Karl Ludwig Drude (1863-1906), Hendrik Antoon Lorentz (1853-1928)

Damit erhalten wir für die Zusatzgeschwindigkeit des Elektrons zum Zeitpunkt des Stoßes τ_s

$$v_\tau = \tau_s \frac{eE}{m} \qquad (2\text{-}12)$$

bzw. für die mittlere Zusatzgeschwindigkeit des Elektrons unter Anwendung von Gleichung 2-10

$$v_E = \frac{1}{2}\tau_s \frac{eE}{m} = \frac{eEl}{2mv_t} \quad . \qquad (2\text{-}13)$$

Im Zeitintervall dt treten $N.v_E.dt$ Elektronen (N ... Elektronendichte) durch die Fläche A (senkrecht zum elektrischen Feld) und transportieren dabei die Ladung $dQ=A.e.N.v_E.dt$. Daraus resultiert eine Stromdichte J gemäß

$$J = \frac{dQ}{Adt} = \sigma E = Nev_E = \frac{Ne^2 l}{2mv_t} E \quad . \qquad (2\text{-}14)$$

So ergibt sich für die elektrische Leitfähigkeit σ (S/m)

$$\sigma = \frac{Ne^2 l}{2mv_t} \quad . \qquad (2\text{-}15)$$

Die Wärmeleitfähigkeit der Metalle lässt sich ebenso aus der Theorie des Elektronengases und der Wärmeleitfähigkeit von Gasen (λ_g) herleiten:

$$\lambda_g = \frac{1}{2} C_v v \lambda_M \quad . \qquad (2\text{-}16)$$

Setzt man für λ_m (Maxwell'sche mittlere freie Weglänge) l, für C_v die Wärmekapazität der Elektronen mit $\frac{3}{2}kN$ (k ... Boltzmannkonstante) und erweitert die Gleichung mit v, wobei gemäß kinetischer Gastheorie die mittlere Geschwindigkeit v gleich

$$v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \qquad (2\text{-}17)$$

ist,

so erhält man für die Wärmeleitfähigkeit der Metalle die Beziehung

$$\lambda = \frac{6k^2T}{\pi m v_t} N \ . \qquad (2\text{-}18)$$

Die Kombination mit Gleichung 2-15 ergibt schließlich die Beziehung

$$\frac{\lambda}{\sigma} = \frac{12}{\pi}\left(\frac{k}{e}\right)^2 T \quad . \qquad (2\text{-}19)$$

Das Verhältnis zwischen thermischer und elektrischer Leitfähigkeit der Metalle sollte somit proportional der Temperatur sein. Tatsächlich entspricht dieser Zusammenhang den experimentellen Befunden. Durch die klassische Herleitung des Gesetzes (mit der Annahme eines idealen Elektronengases) ist die Proportionalitätskonstante in ihrer Größe allerdings nicht korrekt. Dennoch stellte die Herleitung dieses qualitativen Zusammenhangs einen großen Fortschritt dar. Die übliche Form des *Wiedemann-Franz'sches Gesetzes* lautet daher

$$\frac{\lambda}{\sigma} = L \cdot T \quad , \qquad (2\text{-}20)$$

mit L als Lorenz-Konstante[10]. Ihr Wert wurde von Arnold Sommerfeld 1933 (aus der Theorie des Fermigases) mit $2{,}45.10^{-8}$ $W\Omega K^{-2}$ bestimmt. Dieser Wert stimmt mit experimentellen Befunden relativ gut überein (Tab. 5). Die Auftragung im λ/σ-Diagramm ergibt dementsprechend näherungsweise eine Gerade (Abb. 11).

Da die Messung der elektrischen Leitfähigkeit um vieles einfacher ist, liefert das Wiedemann-Franz'sche Gesetz eine Möglichkeit zur näherungsweisen, indirekten Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Metallen.

[10] nach Ludvig Valentin Lorenz (1829-1891)

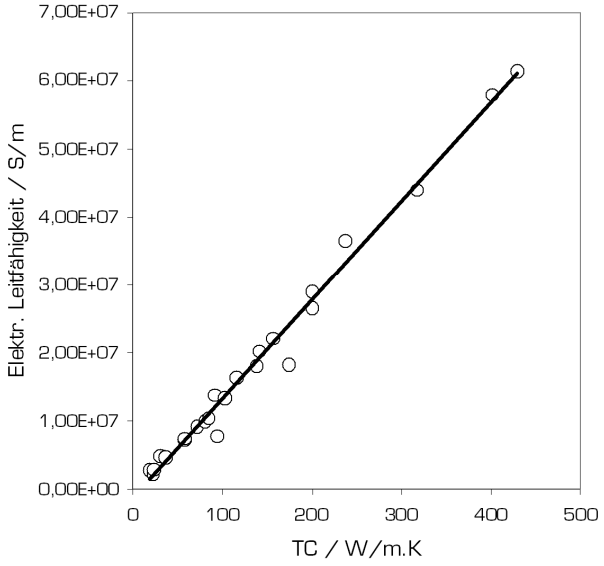


Abb. 11: Wiedemann-Franz'sches Gesetz: Zusammenhang von thermischer und elektrischer Leitfähigkeit bei 300 K für ausgewählte Metalle (s. Tab. 5)

	TC (W/m.K)	σ (10^6 S/m)	L (10^{-8} WΩ/K²)		TC (W/m.K)	σ (10^6 S/m)	L (10^{-8} WΩ/K²)
Mn	8	0,69	3,75	*Cr*	94	7,87	3,97
Ba	18	2,92	2,10	*K*	102	13,39	2,55
Zr	23	2,31	3,28	*Zn*	116	16,50	2,34
Hf	23	2,94	2,61	*Mo*	138	18,12	2,54
V	31	4,95	2,07	*Na*	141	20,28	2,32
Pb	35	4,69	2,51	*Mg*	156	22,17	2,35
Cs	36	4,76	2,51	*W*	174	18,38	3,16
Ta	58	7,41	2,59	*Ca*	200	28,99	2,30
Rb	58	7,52	2,58	*Be*	200	26,60	2,51
Pt	72	9,26	2,58	*Al*	237	36,59	2,16
Pd	72	9,26	2,58	*Au*	317	44,03	2,40
Fe	80	10,02	2,67	*Cu*	401	57,97	2,31
Li	85	10,47	2,70	*Ag*	429	61,39	2,33
Ni	91	13,89	2,18	*Cr*	94	7,87	3,97

Tab. 5: Thermische (TC) und elektrische (σ) Leitfähigkeit sowie Lorenz-Zahl (L) bei 300 K für ausgewählte Metalle [94Lide]

2.1.4 Einfluss von Fremdatomen

Wie bereits erwähnt, spielen Gitterfehler eine entscheidende Rolle für die thermische und elektrische Leitfähigkeit (Matthiessen-Regel). Dies gilt insbesondere für Fremdatome[11], wobei der Einfluss je nach Element unterschiedlich, in den meisten Fällen aber dramatisch ist. Bereits Beimengungen im Bereich von 0,1 at% führen zu teilweise massivem Abfall der Wärmeleitfähigkeit. Der Zusammenhang zwischen Fremdelementkonzentration und der Wärmeleitfähigkeit (Abb. 12) bzw. der elektrischen Leitfähigkeit (Abb. 13) legt die Forderung nahe, für die Anwendung in hochwärmeleitenden MMC möglichst reine metallische Matrices einzusetzen.

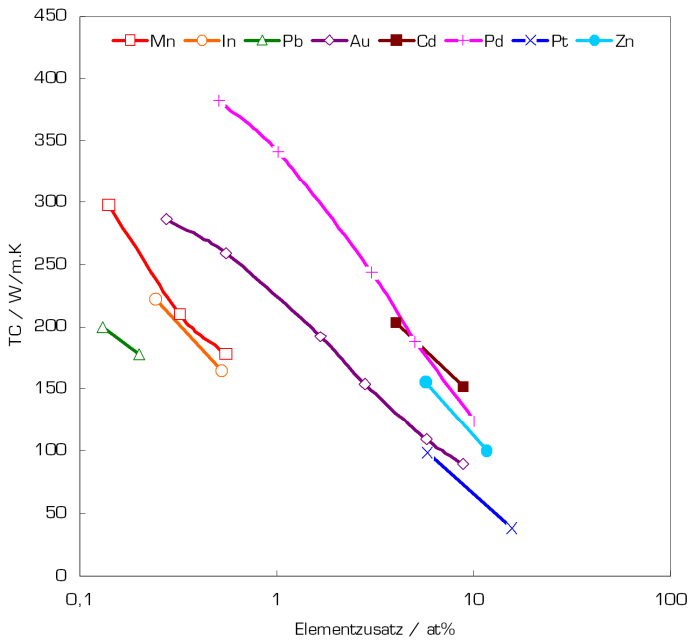


Abb. 12: Auswirkung verschiedener Elementzusätze auf die Wärmeleitfähigkeit von Silber bei 90 K (Mn, In, Pb: [70Gmel]) bzw. ca. 300 K (Au, Cd, Pd, Pt, Zn: [91Labo])

Ist der Zusatz von Fremdelementen nötig, sind in der Matrix unlösliche Metalle den Mischkristallbildnern vorzuziehen. Eine genaue quantitative Beschreibung der thermischen Leitfähigkeit im Bereich < 1 at% Legierungselement ist allerdings wegen der dürftigen Literaturlage selten möglich.

[11] Speziell im Bereich des Maximums der thermischen Leitfähigkeit (bei sehr tiefen Temperaturen) spielen selbst geringste Verunreinigungen z.B. durch verschiedene Isotope desselben Elements eine große Rolle.

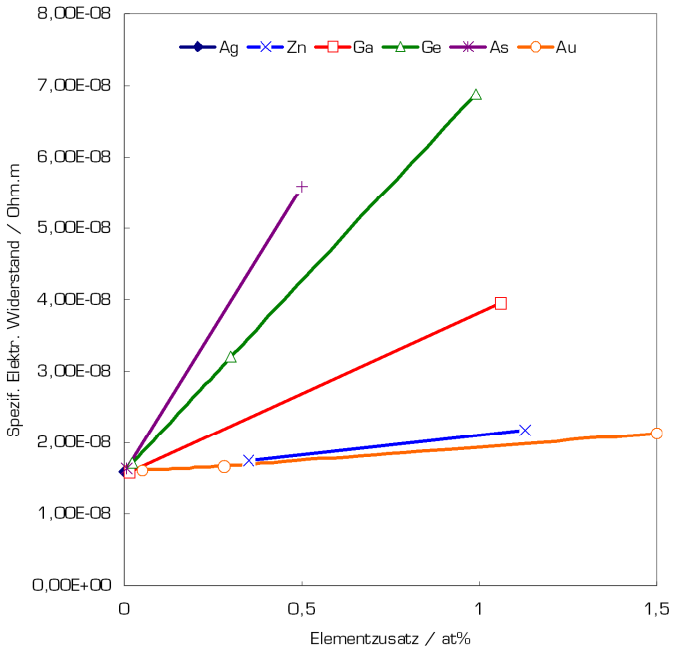


Abb. 13: Auswirkung verschiedener Elementzusätze (Zn, Ga, Ge, As, Au) auf den spezifischen elektrischen Widerstand von Silber bei 290295 K [70Gmel]

2.1.5 Grenzflächenwiderstand

Entscheidend für die Wärmeleitfähigkeit von Verbundwerkstoffen ist der mikroskopische Wärmeübergang zwischen Matrix und Einlagerungsphase. Nur wenn dieser Übergang gewährleistet ist, kann eine hohe intrinsische Wärmeleitfähigkeit der Faser ausgenutzt werden. Zur Beschreibung dieses Problems hat sich das Modell von *Hasselman und Johnson* [87Hass] allgemein durchgesetzt. Um den Einfluss des Wärmeübergangs zwischen Matrix und einer sphäroidalen Einlagerungsphase zu beschreiben, wird die Grenzflächenleitfähigkeit h_{bd} bzw. ihr reziproker Wert, der Grenzflächenwiderstand R_{th} eingeführt:

$$\lambda_c = \lambda_m \frac{\left[V_I \left(\frac{\lambda_d}{\lambda_m} - 1 - \frac{\lambda_d}{a h_{bd}} \right) + \left(1 + \frac{\lambda_d}{a h_{bd}} + \frac{\lambda_d}{\lambda_m} \right) \right]}{\left[V_I \left(1 + \frac{\lambda_d}{a h_{bd}} - \frac{\lambda_d}{\lambda_m} \right) + \left(1 + \frac{\lambda_d}{a h_{bd}} + \frac{\lambda_d}{\lambda_m} \right) \right]} \qquad (2\text{-}21)$$

Darin bedeuten: λ_i … Wärmeleitfähigkeiten (m - Matrix, d - Einlagerungsphase, c - Komposit), a … Durchmesser. V_I … Volumenanteil der Einlagerungsphase.

Auf mikroskopischer Ebene durchläuft der Wärmefluss unter Umständen mehrere Phasen, sodass sich h_{bd} bzw. R_{th} aus Einzelkomponenten (Interlayer, Reaktionsprodukte von Faser und/oder Matrix mit dem Interlayer, Spalten) zusammensetzen kann (Abb. 14).

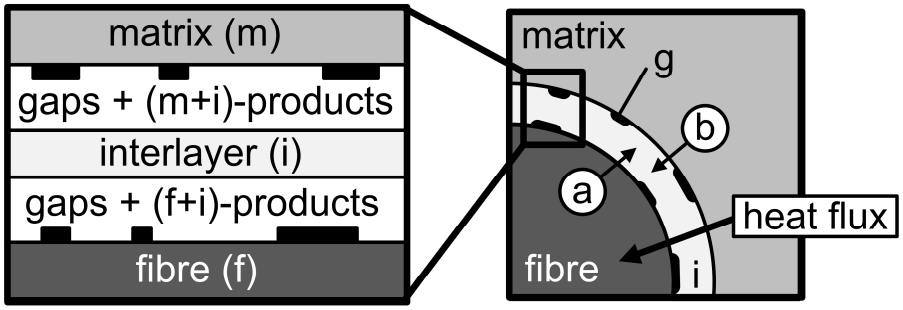


Abb. 14: Schematische Darstellung der mikroskopischen Situation am Interface zwischen Faser (f) und Matrix (m) mit möglichem Interlayer (i) und Reaktionsprodukten (m+i, f+i) sowie Spalten (g, gaps). a: Reaktion der Faser mit dem Interlayer, b: Reaktion der Matrix mit dem Interlayer

Für die Beschreibung des Wärmeübergangs am Interface zwischen zwei Phasen, von denen mindestens eine vorwiegend Phononenwärmeleitung zeigt, haben sich in der Festkörperphysik drei Modelle etabliert:

- *radiation limit model:* Alle Phononen, die aus der Phase mit der geringeren Phononenzustandsdichte kommen, treten ungehindert durch das Interface. In der Gegenrichtung ist der Phononenübergang durch die Gleichgewichtsbedingung begrenzt [70Snyd].
- *acoustic mismatch model (AMM):* Die Phononen werden als ebene Welle beschrieben, die, je nach Wellengeschwindigkeit und akustischer Impedanz, durch das Interface hindurch treten oder reflektiert werden. Es tritt dabei keine Streuung auf. Bedingung für das Modell ist eine maximale Rauheit der Oberfläche in der Größenordnung der dominanten Phononenwellenlänge, was in vielen Fällen nur bei tiefen Temperaturen erfüllt werden kann [59Litt, 89Swar].
- *diffusive mismatch model (DMM):* Alle Phononen werden am Interface gestreut und entsprechend der Phononenzustandsdichte auf beiden Seiten des Interfaces neuverteilt [87Swar].

Die beschriebenen Modelle versagen, wenn die beiden betrachteten Phasen stark unterschiedliche Debye-Temperaturen zeigen, wie dies bei Silber und Grafit der Fall ist. Hier ist es nur möglich, auf eine direkte Bestimmung der Grenzflächenleitfähigkeit, beispielsweise durch Thermoreflexionsmessung (transient thermo-reflectance technique), zurückzugreifen. Aufgrund der Komplexität eines realen Interfaces (vgl. Abb. 14) sind solche idealisierten Messungen in der Praxis von untergeordneter Bedeutung. Eine Differenzierung der Einzelbeiträge zum Gesamt-Interfacewiderstand ist im Allgemeinen quantitativ weder möglich, noch für eine Modellierung der Komposit-Eigenschaften nötig. Vielmehr wird die komplexe Situation am Interface Matrix/Faser unter dem Begriff Grenzflächenwiderstand subsumiert. Aus methodisch-technologischer Sicht ist die mikroskopische Situation für die Verbesserung der Komposit-Eigenschaften allerdings von Bedeutung.

Aus Formel 2-21 lässt sich der Einfluss des Grenzflächenwiderstands auf die Komposit-Wärmeleitfähigkeit ableiten. Bei gegebenem Grenzflächenwiderstand hängt die erreichbare Komposit-Wärmeleitfähigkeit vom Volumenanteil der hochwärmeleitenden Phase ab (Abb. 15). Dabei ergibt sich ein Grenzwert, wo die effektive Leitfähigkeit der Inklusion (also die durch den Grenzflächenwiderstand reduzierte intrinsische Leitfähigkeit) gleich groß wie jene der Matrix wird. In diesem Punkt ist die Komposit-Wärmeleitfähigkeit somit nicht mehr vom Volumenanteil der Inklusionen abhängig. Bei höheren Grenzflächenwiderständen bewirkt die Zunahme des Inklusions-Volumenanteils eine Abnahme der Komposit-Wärmeleitfähigkeit, bei niedrigeren Grenzflächenwiderständen hingegen eine Zunahme der Komposit-Wärmeleitfähigkeit. Durch Variation der Größe (bzw. des Radius) der Einlagerungsphase (Abb. 16) kommt es hingegen zu einer Verschiebung des Grenzflächenwiderstands. Aus den Kurvenverläufen wird klar, dass die Verwendung kleiner Partikel besonders niedrige Grenzflächenwiderstände erfordert, um die gewünschten Wärmeleitfähigkeiten zu erreichen. Dies ist unmittelbar einsichtig, da sich die Größe des Interfaces vervielfacht.

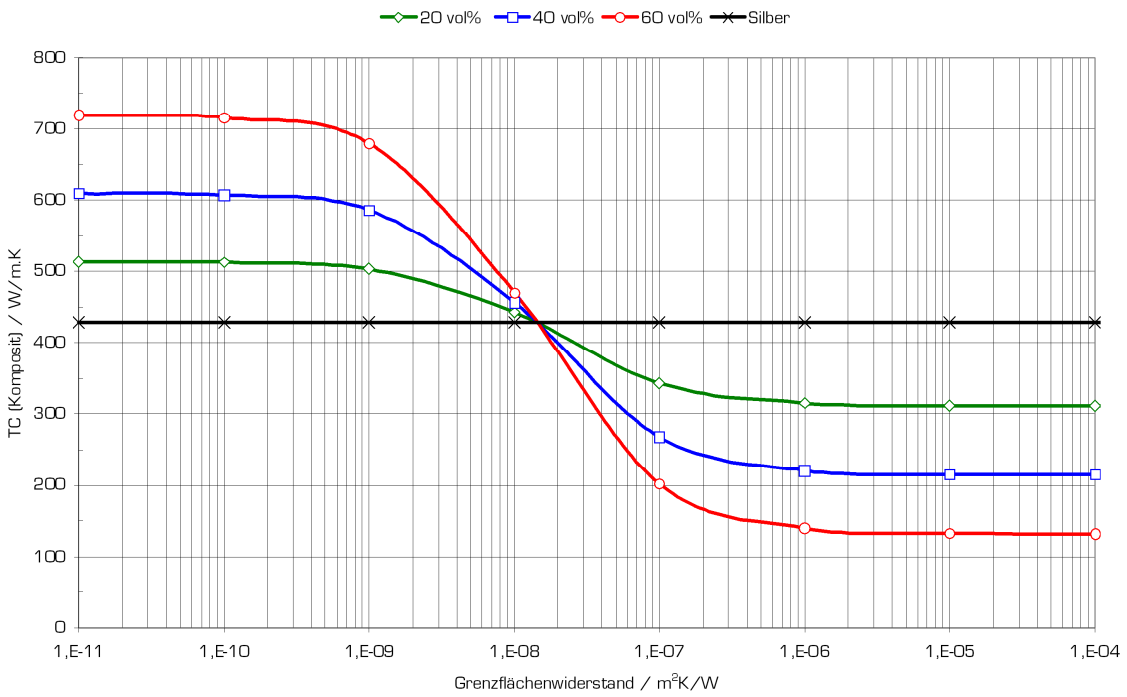


Abb. 15: Abhängigkeit der Komposit-Wärmeleitfähigkeit vom Grenzflächenwiderstand nach dem Hasselman-Johnson-Modell für verschiedene Volumenanteile an Einlagerungsphase (Matrix: Reinsilber, 429 W/m.K; Einlagerungsphase: 10 µm, 1000 W/m.K,)

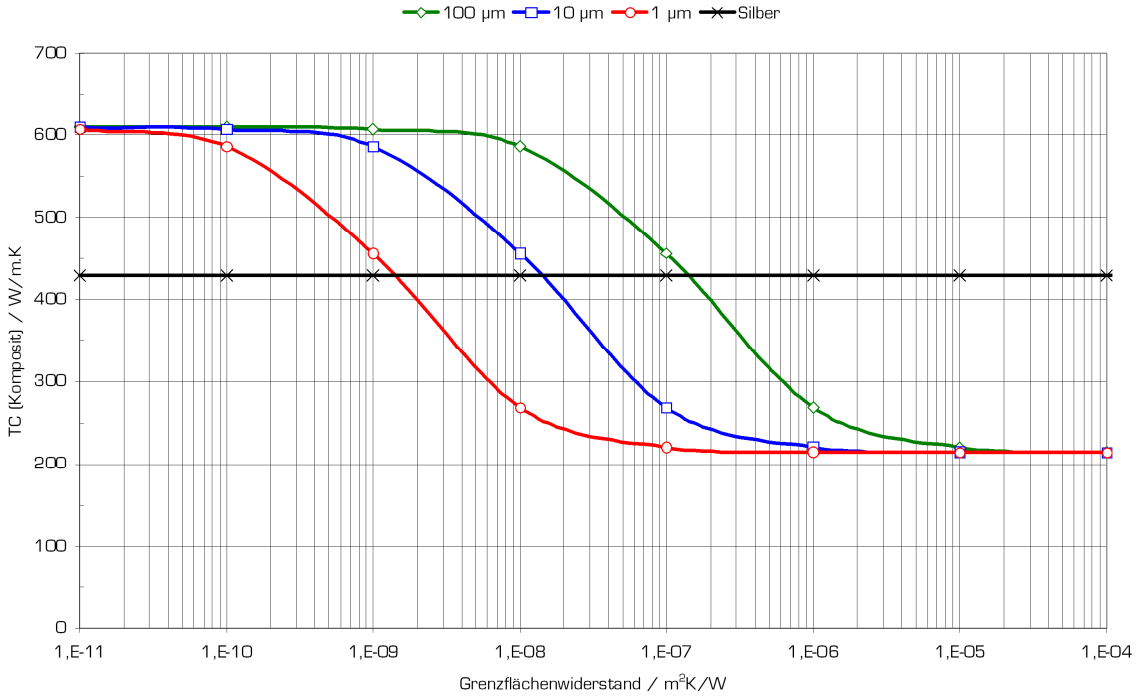


Abb. 16: Abhängigkeit der Komposit-Wärmeleitfähigkeit vom Grenzflächenwiderstand nach dem Hasselman-Johnson-Modell für Einlagerungsphasen mit unterschiedlichem Radius (Matrix: Reinsilber, 429 W/m.K; Einlagerungsphase: 40 vol%, 1000 W/m.K,)

2.1.6 TC-Modellierung von Faserverbunden

Das relativ einfache Modell von Hasselman und Johnson wurde für die Berechnung von MMC mit sphäroidalen Einlagerungsphasen in den letzten Jahren weiterentwickelt. Durch Einsatz entsprechender Computersimulationen (Mori-Tanaka-Schemata) sind heute auch bimodale und faserverstärkte Verbundwerkstoffe im Einzelfall modellierbar [s. z.B. 03Dusc, 04Dusc, 08Bohm]. Voraussetzung bleibt aber weiterhin die Kenntnis über die Natur des Interfaces und nur empirisch zugängliche Größen wie den Grenzflächenwiderstand. Aufgrund der Komplexität dieser numerischen Simulationen und der Vielzahl an variierenden Probenparametern sollen hier anhand einfacherer Modelle („equivalent inclusion method" analog Eshelby, Hatta/Taya, Clyne/Whiters) nur qualitative Zusammenhänge näher beleuchtet werden [09Lloy].

Zur Modellierung von Faserverbunden ist insbesondere die Geometrie der Einlagerungsphase zu berücksichtigen. Dies ist dadurch begründet, dass Kohlefasern ein hohes Maß an Anisotropie in ihrem Verhalten zeigen (s. Kapitel 5.2). Dies bewirkt, dass die Faser – im Vergleich zur Silbermatrix – in longitudinaler Richtung hochwärmeleitend wirkt, in transversaler Richtung hingegen einen beträchtlichen thermischen Widerstand darstellt. Die Matrix hingegen kann als isotrop hinsichtlich der Wärmeleitfähigkeit angenommen werden.

Im einfachsten Model, der linearen Mischungsregel (ROM, „rule of mixture"), wird dieser Umstand nicht berücksichtigt, sondern ein linearer Zusammenhang zwischen Inklusionsanteil und Komposit-Eigenschaften angenommen:

$$\lambda_c = (1 - V_I)\lambda_m + V_I \lambda_I \quad . \qquad (2\text{-}22)$$

V_I … Faservolumenanteil

λ_c … Wärmeleitfähigkeit des Komposits

λ_m … Wärmeleitfähigkeit der Matrix

λ_I … Wärmeleitfähigkeit der Faser

Realistischer ergeben sich unter Einbeziehung der oben erwähnten Modelle nach [O9Lloy] folgende Zusammenhänge für die Wärmeleitfähigkeit eines ausgerichteten Faserverbundes (1D):

$$\lambda_{c,ii} = \frac{\lambda_m \left\{ \left(\lambda_{I,ii} - \lambda_m\right)\left[S_{ii} - V_I\left(S_{ii} - 1\right)\right] + \lambda_m \right\}}{\left(\lambda_{I,ii} - \lambda_m\right)\left[S_{ii} - V_I\left(S_{ii} - 1\right)\right] + \lambda_m - V_I\left(\lambda_{I,ii} - \lambda_m\right)} \qquad (2\text{-}23)$$

bzw. eines teilweise zufallsorientierten Verbundes (2D oder 3D):

$$\lambda_c = \lambda_m \left(1 - V_I \frac{Q_{xD}^*}{1 + V_d Q_{xD}^0} \right). \qquad (2\text{-}24)$$

Darin bedeutet $\lambda_{I,ii}$ die Wärmeleitfähigkeit der Faser in Richtung ii, wobei gilt:

ii=11 longitudinale Richtung; ii=22 und ii=33 transversale Richtungen und

$$\lambda_{I,11} \neq \lambda_{I,22} = \lambda_{I,33} \quad . \qquad (2\text{-}25)$$

Weiters werden eingeführt: Eshelby-„S"-Tensoren für verschiedene Inklusionsgeometrien für *Langfasern:*

$$S_{33}=0 \qquad S_{11}=S_{22}=0{,}5 \qquad (2\text{-}26)$$

Und *für gestreckte Sphäroide* (Aspektratio s = L/d, mit L = Faserlänge und d = Faserdurchmesser)*:*

$$S_{33}=1-S_{11} \qquad S_{11} = S_{22} = \frac{1}{4}\left[\frac{2s}{\left(s^2 - 1\right)^{\frac{3}{2}}} \left(s\left(s^2 - 1\right)^{\frac{1}{2}} - \cosh^{-1} s \right) \right] \qquad (2\text{-}27)$$

sowie die Orientierungsfaktoren Q^* und Q^0 für die beiden Zufallsorientierungsfälle:

2D-Zufallsverteilung (2D random):

$$Q_{2D}^* = \frac{1}{2}\left(\frac{\lambda_m - \lambda_{I,11}}{S_{11}\left(\lambda_{I,11} - \lambda_m\right) + \lambda_m} + \frac{\lambda_m - \lambda_{I,33}}{S_{33}\left(\lambda_{I,33} - \lambda_m\right) + \lambda_m} \right) \qquad (2\text{-}28)$$

$$Q_{2D}^0 = \frac{1}{2}\left(\frac{S_{11}\left(\lambda_m - \lambda_{I,11}\right)}{S_{11}\left(\lambda_{I,11} - \lambda_m\right) + \lambda_m} + \frac{S_{33}\left(\lambda_m - \lambda_{I,33}\right)}{S_{33}\left(\lambda_{I,33} - \lambda_m\right) + \lambda_m} \right) \qquad (2\text{-}29)$$

3D-Zufallsverteilung (3D random):

$$Q_{3D}^{*} = \frac{2}{3}\frac{\lambda_m - \lambda_{I,11}}{S_{11}\left(\lambda_{I,11} - \lambda_m\right) + \lambda_m} + \frac{1}{3}\frac{\lambda_m - \lambda_{I,33}}{S_{33}\left(\lambda_{I,33} - \lambda_m\right) + \lambda_m} \qquad (2\text{-}30)$$

$$Q_{3D}^{0} = \frac{2}{3}\frac{S_{11}\left(\lambda_m - \lambda_{I,11}\right)}{S_{11}\left(\lambda_{I,11} - \lambda_m\right) + \lambda_m} + \frac{1}{3}\frac{S_{33}\left(\lambda_m - \lambda_{I,33}\right)}{S_{33}\left(\lambda_{I,33} - \lambda_m\right) + \lambda_m} \qquad (2\text{-}31)$$

Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Modelle ist die vollständige Einbettung jeder Einzelfaser in die Matrix, d.h. die Abwesenheit von Faser-Faser-Kontakten. Dies kann durch die Bedingung $V_d < 0{,}5$ im Mittel gewährleistet werden. Nicht berücksichtigt werden dabei Krümmungen der Fasern oder Interfacewiderstände. Letztere können über die bereits oben eingeführte Grenzflächenleitfähigkeit h_{bd} einbezogen werden, indem die theoretische Leitfähigkeit $\lambda_{I,ii}^{theo}$ durch die effektive Leitfähigkeit $\lambda_{I,ii}^{eff}$ wie folgt substituiert wird:

$$\lambda_{I,11}^{eff} = \frac{\lambda_{I,11}^{theo}}{1 + \frac{2\lambda_{I,11}^{theo}}{dh_{bd}}} \qquad (2\text{-}32)$$

$$\lambda_{I,33}^{eff} = \frac{\lambda_{I,33}^{theo}}{1 + \frac{2\lambda_{I,33}^{theo}}{Lh_{bd}}} \qquad (2\text{-}33)$$

Betrachten wir nun die theoretisch erzielbaren Wärmeleitfähigkeiten für Silber-Kohlefaserverbunde (unter Annahme eines perfekten Interfaces) nach obigen Modellen. In Abb. 17 sind die Ergebnisse für Langfasern (gemäß Formel 2-26) dargestellt. Für die 1-dimensionale Ausrichtung und die Mischungsregel (ROM) ergeben sich zwei Kurvenverläufe, je nachdem, ob die longitudinale (11) oder die transversale (33) Wärmeleitfähigkeit betrachtet wird. Für die 2-dimensionale Zufallsverteilung bezieht sich die Wärmeleitfähigkeit auf die Faserebene, während im 3-dimensionalen Fall ohnehin ein isotropes Verhalten vorliegt. Dieselben Berechnungen unter Annahme gestreckter Sphäroide (Formel 2-27) liegen Abb. 18 zugrunde. Die Unterschiede sind vergleichsweise gering, was in erster Linie daran liegt, dass auch im zweiten Fall (1 mm Kurzfasern) bereits ein recht hohes Aspektverhältnis von 100 erreicht wird.

Die Kurvenverläufe zeigen in eindrucksvoller Weise, dass selbst unter idealisierten Bedingungen (kein Interfacewiderstand) nur in longitudinaler Richtung bei ausgerichteten Fasern eine Erhöhung der Komposit-Wärmeleitfähigkeit zu erwarten ist. In allen anderen Fällen führt die Erhöhung der Fasergehalte zu einer Verringerung der Wärmeleitfähigkeit des Verbundwerkstoffes. Ursache ist die schlechte Leitfähigkeit der Fasern in transversaler Richtung bzw. die intrinsische Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit. Insbesondere bei höheren Fasergehalten (> 20 vol%) liefert das ROM-Modell sowohl in longitudinaler als auch in transversaler Richtung deutlich abweichende Werte.

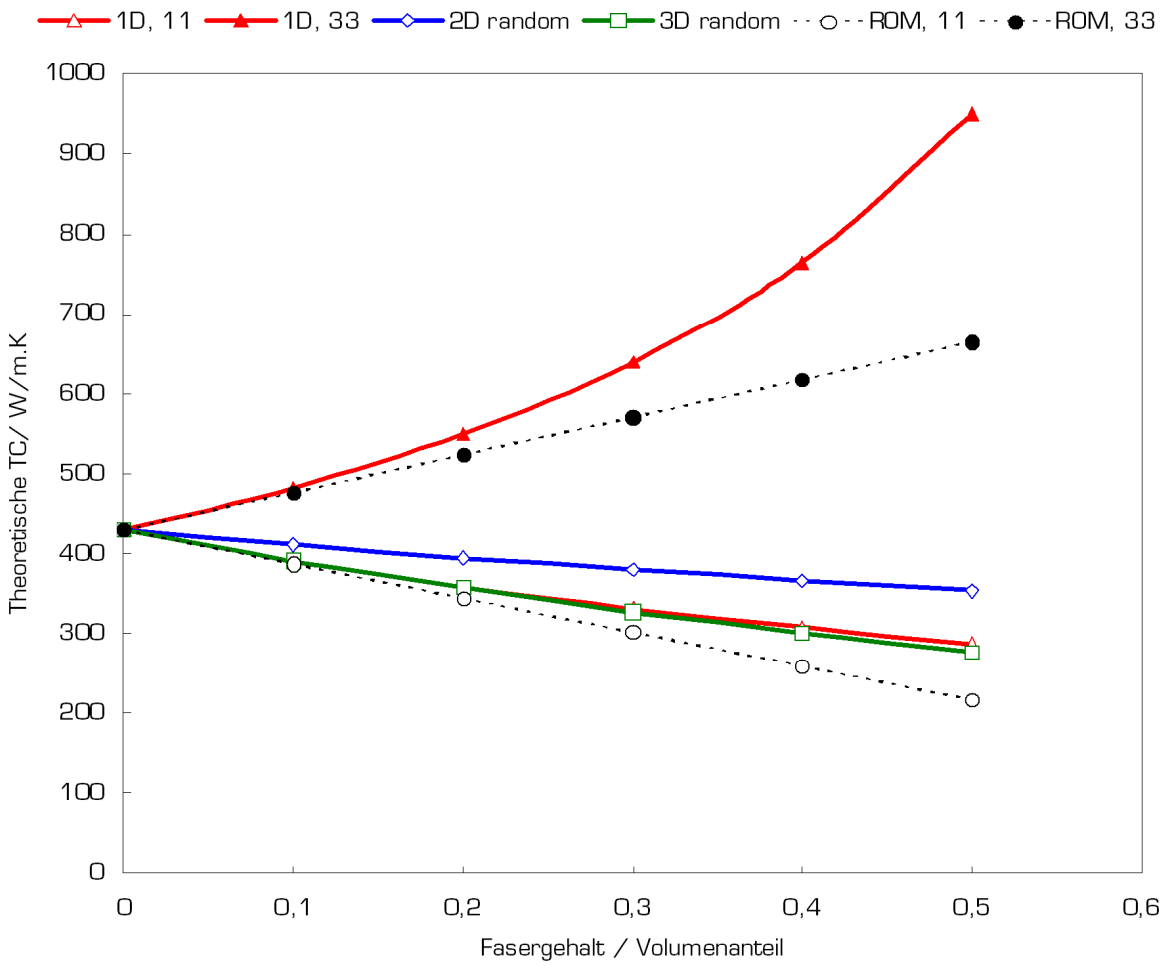


Abb. 17: Abhängigkeit der theoretischen Wärmeleitfähigkeit vom Fasergehalt in verschiedenen Modellen für Langfasern (Erklärung der einzelnen Modelle im Text. Matrix: Ag (429 W/m.K), Fasern: K-1100, d=10 µm (λ_{33}=900 W/m.K, λ_{11}=2,4 W/m.K))

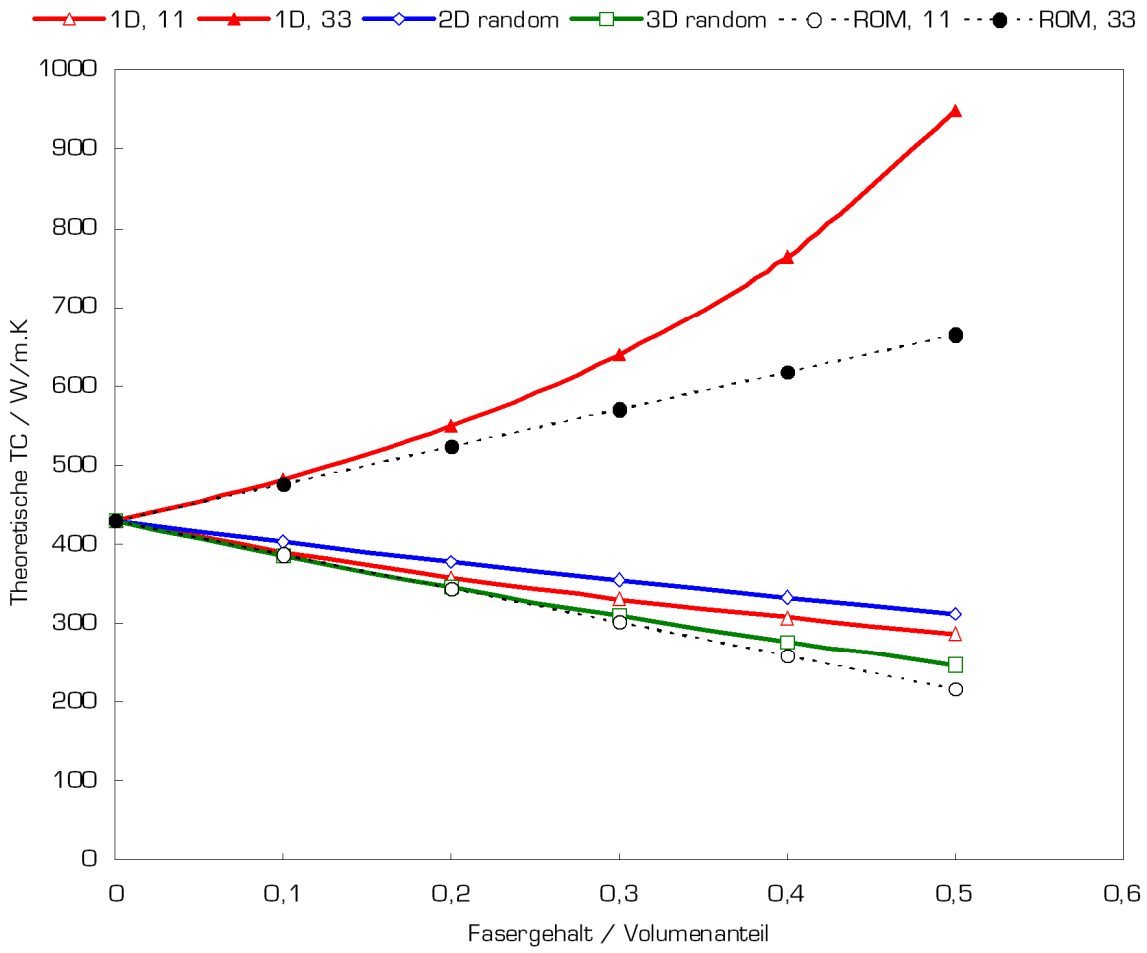


Abb. 18: Abhängigkeit der theoretischen Wärmeleitfähigkeit vom Fasergehalt in verschiedenen Modellen für gestreckte Sphäroide (Erklärung der einzelnen Modelle im Text. Matrix: Ag (429 W/m.K), Fasern: K-1100, d=10 µm, L=1 mm (λ_{33}=900 W/m.K, λ_{11}=2,4 W/m.K)]).

Wie wir gesehen haben, führen im Falle von Silber-Kohlefaser-Verbundwerkstoffen 2-dimensionale und 3-dimensionale Faserorientierungen (wegen der Anisotropie der Fasern) zu Wärmeleitfähigkeiten unterhalb jener der Matrix. Aus den Modellen lässt sich ein Grenzwert für die mindestens nötige longitudinale oder transversale Faserleitfähigkeit errechnen, ab der das Verhältnis von Komposit- (λ_C) zu Matrixleitfähigkeit (λ_m), die C/M-Ratio, größer/gleich 1 wird. Bei Erreichen des Grenzwertes zeigen die Fasern, bedingt durch ihre Zufallsorientierung und ihre anisotrope Leitfähigkeit, in Summe dieselbe Leitfähigkeit wie die Matrix. Dieser Effekt ist unabhängig vom Fasergehalt, weil die mittlere Leitfähigkeit der Fasern (resultierend aus Anisotropie und Zufallsorientierung) immer gleich der Matrix bleibt. Anschaulich gesagt, nehmen mit wachsendem Gesamtfasergehalt die

Anteile der Fasern, die aufgrund ihrer Orientierung besser als die Matrix leiten, und jene, die schlechter als die Matrix leiten, in selbem Maße zu. Die Lage des Grenzwertes bzw. des Schnittpunktes der Modellkurven kann durch Wahl einer anderen Matrix oder durch Fasern mit einer anderen transversalen oder longitudinalen Leitfähigkeit verändert werden. In Abb. 19 wurde mit unveränderter transversaler Faserleitfähigkeit (2,4 W/m.K) gerechnet. Im 2-dimensionalen Modell ergibt sich damit ein Grenzwert für die nötige longitudinale Faserleitfähigkeit von ca. 1280 W/m.K, im 3-dimensionalen Fall von ca. 2130 W/m.K.

Wäre es möglich, die transversale Faserleitfähigkeit auf 100 W/m.K zu erhöhen (Abb. 20), würden die Grenzwerte der longitudinalen Faserleitfähigkeit beträchtlich sinken: Im 2-dimensionalen Fall auf unter 1000 W/m.K und im 3-dimensionalen Fall immerhin noch auf ca. 1500 W/m.K. Leider sind derart hohe Wärmeleitfähigkeiten mit Kohlefasern nicht erreichbar. Eine denkbare Alternative würden Carbon-Nanotubes (s. Kapitel 1.4.2) bieten, die zumindest theoretisch Leitfähigkeiten bis 6600 W/m.K (in longitudinaler Richtung) erreichen. Problematisch in diesem Zusammenhang ist allerdings die Vergrößerung des Interfaces beim Übergang zu nanoskopischen Inklusionen, da sich gemäß Formel 2-21 bzw. Abb. 16 bei Verringerung des Radius die Anforderungen an die Interfaceleitfähigkeit massiv erhöhen. Inwieweit dieses Problem auch angesichts der schlechten Benetzbarkeit von Kohlenstoffsubstraten durch Silber lösbar ist, bleibt Gegenstand der Forschung. Dennoch scheint es denkbar, dass durch die Kombination von entsprechender Faserorientierung, Fasergehalt und ausreichender Interface-Leitfähigkeit die Herstellung hochwärmeleitfähiger Silber-Kohlefaserverbunde (> 300 W/m.K), bei gleichzeitiger CTE-Verringerung, möglich sein könnte.

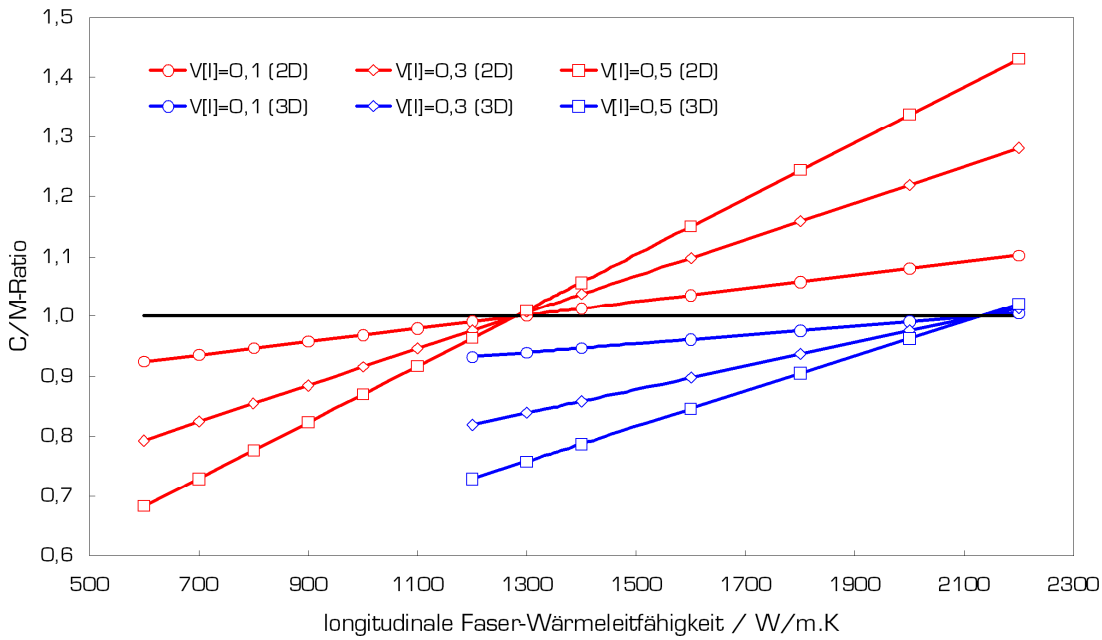


Abb. 19: Verhältnis von Komposit-/Matrixleitfähigkeit (C/M-Ratio) gegen notwendige, longitudinale Wärmeleitfähigkeit der Fasern bei einer transversalen Leitfähigkeit von 2,4 W/m.K. 2-dimensionales und 3-dimensionales Modell nach [09Lloy] für verschiedene Fasergehalte (V[l]).

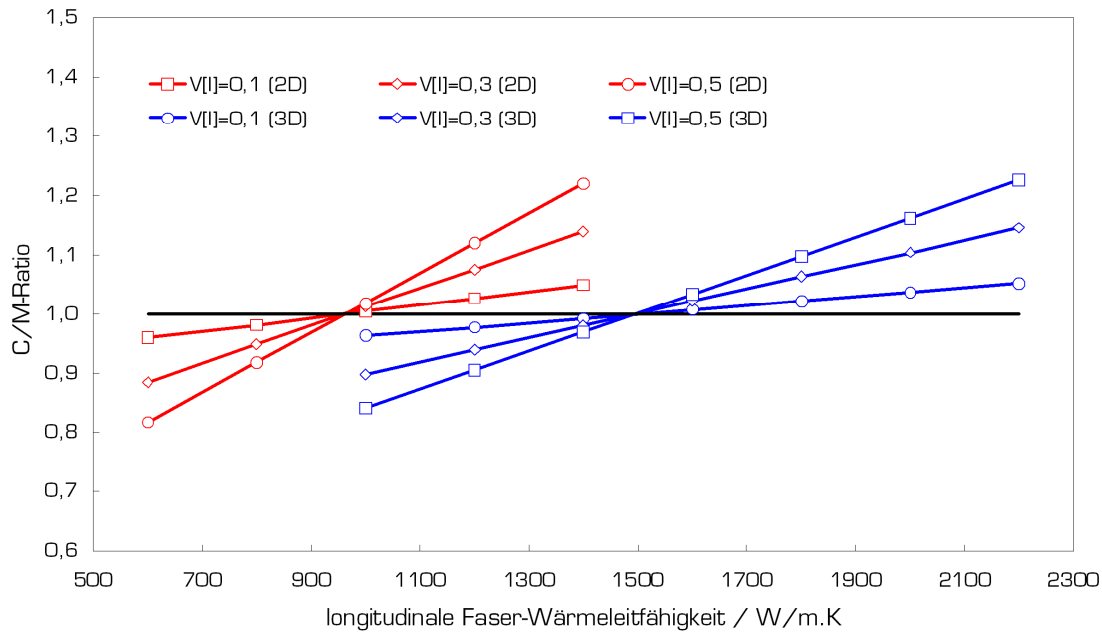


Abb. 20: Verhältnis von Komposit-/Matrixleitfähigkeit (C/M-Ratio) gegen notwendige, longitudinale Wärmeleitfähigkeit der Fasern bei einer transversalen Leitfähigkeit von 100 W/m.K. 2-dimensionales und 3-dimensionales Modell nach [09Lloy] für verschiedene Fasergehalte (V[l]).

2.2 Wärmeausdehnung und CTE

Die überwiegende Mehrzahl der Festkörper[12] zeigt bei steigender Temperatur eine Abnahme der Dichte infolge Ausdehnung. Für Metalle ist das Ausmaß dieser Ausdehnung im Allgemeinen vom Schmelzpunkt abhängig, da die Volumenzunahme im Intervall T = 0 K bis T = F_p für alle Metalle ähnlich ist (*Grüneisen-Regel*). Ursache der Ausdehnung ist die Zunahme der thermischen Schwingungen im Metallgitter. Zur Beschreibung lässt sich das Potential des anharmonischen Oszillators heranziehen. Aus der Asymmetrie des Potentialverlaufs resultiert die Zunahme der interatomaren Abstände mit steigender Temperatur, da sich der Schwingungsmittelpunkt mit zunehmender Energie verschieben muss [O1Horn]. Im Unterschied zu dieser kontinuierlichen Wärmeausdehnung können auch sprunghafte Änderungen des Volumens auftreten, wenn eine Phasenumwandlung auftritt[13].

In der einfachsten Form kann die Wärmeausdehnung eines Stoffes als *linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient* (Änderung der Länge pro Temperatureinheit) beschrieben werden. Daneben gibt es die Möglichkeit, auch zwei- oder dreidimensionale Ausdehnungskoeffizienten zu definieren. Im Weiteren soll mit CTE (coefficient of thermal expansion) immer der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient bezeichnet werden.

Der CTE-Wert selbst ist eine Funktion der Temperatur und steigt in der Regel mit der Temperatur an. Ausnahmen bilden hier Phasenübergange im festen Zustand, die zu einer sprunghaften Kontraktion des Materials führen können. Zur Definition des CTE bieten sich verschiedene Möglichkeiten an:

Definitionen für ein Temperaturintervall: Technischer CTE

$$CTE_{T1/T2}^{techn.} = \frac{1}{L_0} \cdot \left(\frac{\frac{L_2 - L_1}{L_0}}{T_2 - T_1} \right) = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T} \qquad (2\text{-}34)$$

[12] Ausnahmen bilden z.B. Kohlefasern in longitudinaler Richtung, Zirconiumwolframat oder Zinkcyanid.

[13] Dieses Verhalten tritt weder bei Silber noch bei Kohlenstoff innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches auf.

Manchmal wird in der Berechnung des technischen CTE-Wertes auf L_1 (Probenlänge bei Beginn des Temperaturintervalls (T_1)) anstelle von L_0 (Probenlänge bei T_0; typischerweise 20 °C) bezogen. Bei ähnlichen Werten von T_0 und T_1 ist diese Differenz unerheblich.

Definitionen für eine Temperatur: Physikalischer CTE

$$CTE_T^{phys} = \frac{1}{L_0} \cdot \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p \qquad (2\text{-}35)$$

Zu beachten ist, dass speziell bei höheren Temperaturen größer werdende Differenzen zwischen technischem und physikalischem CTE auftreten (Abb. 21). Es ist daher zwingend nötig, bei Angabe von Messwerten auf die verwendete Definition des CTE hinzuweisen. In dieser Arbeit wurden durchgehend technische CTE-Werte in den Temperaturintervallen 30-200 °C und 30-400 °C bestimmt.

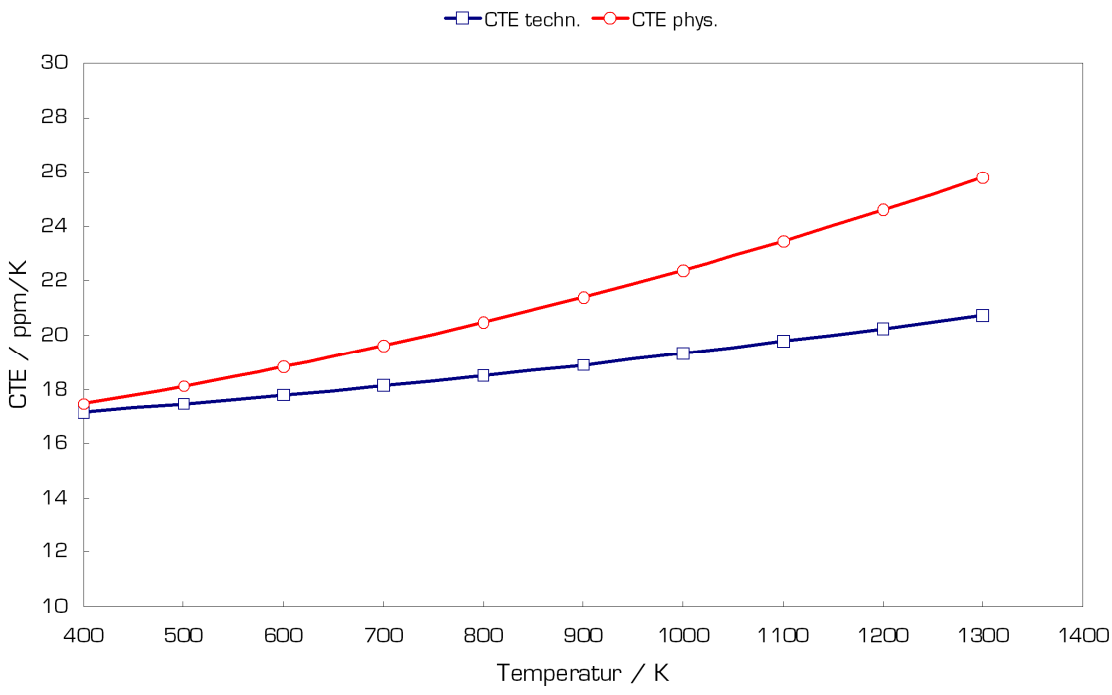


Abb. 21: Vergleich von technischem und physikalischem CTE-Wert für Kupfer [01Jame]

2.2.1 Faserverstärkung und kritische Faserlänge

Bei diskontinuierlichen Fasern erfolgt die Kraftübertragung auf die Faser über Schubspannungen in der Matrix, die an den Faserenden maximal werden, gegen die Fasermitte aber gegen Null gehen. Für Kurzfaser-Verbundwerkstoff stellt sich daher die Frage nach der Faserlänge, die (bei ausreichender Anbindung) gerade noch zur Verstärkung der Matrix ausreicht. Nach [03Kain] lässt sich diese *kritische Faserlänge* l_c wie folgt berechnen:

$$l_c = \frac{\sigma_F d_F}{2\tau_m} \approx \frac{\sigma_F d_F}{\sigma_m^*} \qquad (2\text{-}36)$$

mit σ_F … Faserbelastung

d_F … Faserdurchmesser

τ_m … Schubspannung in der Matrix

σ_m^* … Matrixfließgrenze

Betrachten wir einen typischen Ag-C_f-Verbund unter Belastung. Im Extremfall müssen wir eine Zugbelastung der Faser bis zum Erreichen ihrer Zugfestigkeit (σ_F=3,1 GPa, d_F=10 µm (K-1100-Fasern, Herstellerangabe: http://www.cytec.com/engineered-materials/downloads/ThornelTP.pdf) in Betracht ziehen. Mit einer Matrix-Fließgrenze (bzw. 0,2 %-Dehngrenze) von σ_{Ag}^*=54 MPa [00Coxe] ergibt sich eine theoretische kritische Faserlänge von unter 0,6 mm. Da die Zugfestigkeit der Faser jene der Matrix (170 MPa) deutlich übersteigt, ist nicht mit einem Versagen der Faser im Komposit zu rechnen. Unter der Annahme, dass die Faser maximal mit einer Kraft belastet wird, die der Matrix-Zugfestigkeit entspricht, kann mit einer tatsächlichen kritischen Faserlänge von unter 32 µm gerechnet werden. Dieser Wert liegt deutlich unter den zu erwartenden Faserlängen im Komposit, womit nicht mit einer Begrenzung der erreichbaren Matrixverfestigung durch die Faserlänge zu rechnen ist.

2.2.2 CTE-Modellierung von Faserverbunden

Ähnlich wie bei der Wärmeleitfähigkeit lässt sich auch für die Berechnung des CTE-Wertes von Verbundwerkstoffen als erste Näherung die *lineare Mischungsregel* (ROM) [03Kain] anwenden. Für den linearen Ausdehnungskoeffizienten des Komposits α_c mit dem Volumenanteil V_I an Inklusionsphase und dem Ausdehnungskoeffizienten α_m der Matrix gilt:

$$\alpha_c = V_I \alpha_I + (1 - V_I)\alpha_m \qquad (2\text{-}37)$$

Realistischere Modelle berücksichtigen die mechanische Anisotropie der Kohlefasern durch Einbeziehung von E-Modul (E) und Poissonzahl (μ, Querkontraktionszahl), wie die *Schapery-Gleichungen* für ausgerichtete Langfaserverbunde [00Chan]:

Longitudinaler CTE: $$\alpha_c^{longitudinal} = \frac{\alpha_I E_I V_I + \alpha_m E_m V_m}{E_I V_I + E_m V_m} \qquad (2\text{-}38)$$

Transversaler CTE: $$\alpha_c^{transversal} = (1 + \mu_I)\alpha_I V_I + (1 + \mu_m)\alpha_m V_m - \alpha_c^{longitudinal}\,\overline{\mu} \qquad (2\text{-}39)$$

mit $$\overline{\mu} = \mu_I V_I + \mu_m V_m \qquad (2\text{-}40)$$

Aus den Gleichungen 2-38 und 2-39 lassen sich außerdem Modelle für *3-dimensionale Zufallsverteilungen* (mit isotropem CTE)

$$\alpha_c = \frac{\alpha_c^{longitudinal} + 2\alpha_c^{transversal}}{3} \qquad (2\text{-}41)$$

und für 2-dimensionale Kurzfaseranordnungen nach *Halpin und Tsai* [00Chan] ableiten:

$$\alpha_c = \frac{3\alpha_c^{longitudinal} + 5\alpha_c^{transversal}}{8} \qquad (2\text{-}42)$$

Wendet man diese Modelle auf Verbundwerkstoffe aus Silber (E-Modul=80 GPa, μ=0,38 [00Merk]) und Kohlefasern an (K-1100-Fasern, E-Modul=931 GPa, μ=0,3 [Herstellerangabe: http://www.cytec.com/engineered-materials/downloads/ ThornelTP.pdf]), ergeben sich unterschiedliche Kurvenverläufe (Abb. 22). Zunächst zeigt sich, dass die 2D- und 3D-Modelle relativ gut mit dem einfachen Modell der Mischungsregel (ROM) übereinstimmen. Betrachtet man hingegen den 1D-Fall ausgerichteter Langfasern, zeigt sich ein

völlig anderes, nicht lineares Verhalten. Der longitudinale CTE-Wert fällt wesentlich steiler ab und nähert sich bei einem Fasergehalt von ca. 50 vol% einem Wert von 0 ppm/K an. Der transversale CTE-Wert hingegen fällt nach anfänglichem leichtem Anstieg annähernd linear ab. Dieses Verhalten lässt sich auf die stark behinderte Ausdehnung der Matrix in longitudinaler Richtung zurückführen, wodurch es trotz der vorhandenen Fasern anfänglich zu einer verstärkten Ausdehnung in transversaler Richtung kommt. Erst wenn der Faservolumenanteil ausreichend für eine Faserverstärkung in transversaler Richtung ist, kommt es zum Absinken der CTE-Werte in transversaler Richtung [95Clyn].

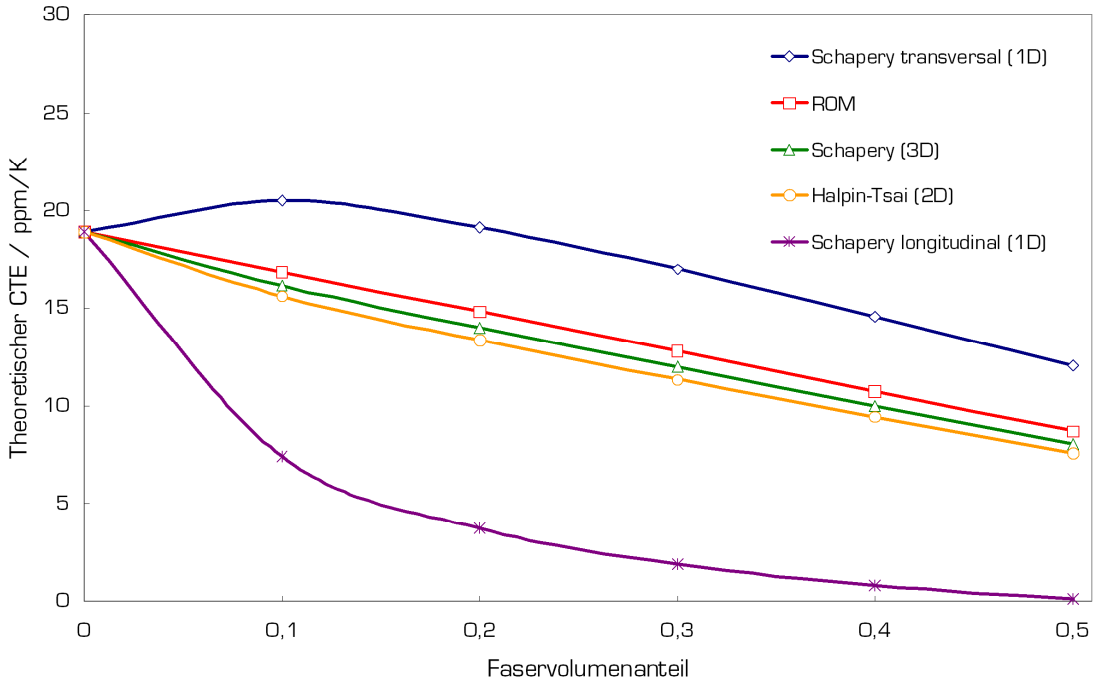


Abb. 22: Abhängigkeit des CTE-Wertes vom Fasergehalt nach verschiedenen Modellen (Fasern: E-Modul: 931 GPa, μ=0,3; Ag-Matrix: E-Modul: 80 GPa, μ=0,38)

In Abb. 23 ist derselbe Zusammenhang für Kohlefasern mit niedrigerem E-Modul (300 GPa) dargestellt. Die Kurvenverläufe ähneln denen von Abb. 22, zeigen aber einen langsameren Abfall der CTE-Werte bzw. höhere nötige Faservolumenanteile für dieselbe CTE-Verringerung.

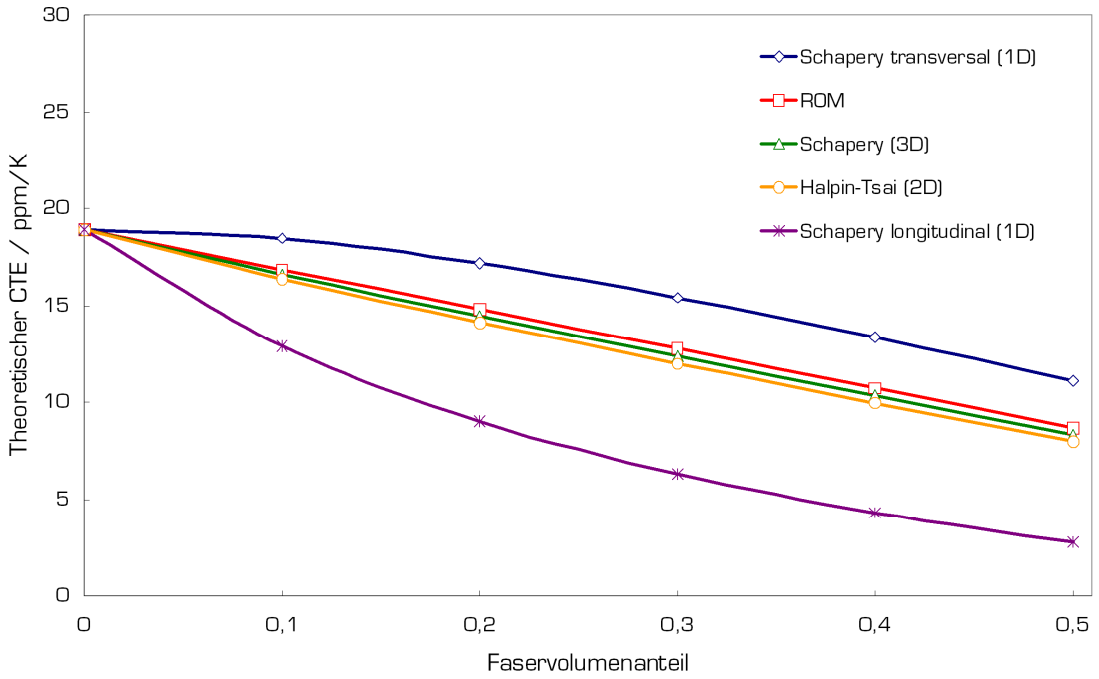


Abb. 23: Abhängigkeit des CTE-Wertes vom Fasergehalt nach verschiedenen Modellen (Fasern: E-Modul: 300 GPa, μ=0,3; Ag-Matrix: E-Modul: 80 GPa, μ=0,38)

2.3 Oberflächenenergie, Benetzbarkeit und Interface

Die ausgesprochen schlechte Benetzbarkeit von Kohlenstoff durch Metallschmelzen, beschrieben durch den Benetzungswinkel, zeigt sich bereits in der Anwendung von Grafit als Tiegelmaterial und bereitet bei der Herstellung von MMC aus Silber und Kohlefasern große Probleme. Die Bestimmung von Benetzungswinkeln für Metallschmelzen ist in der Praxis nicht immer einfach. Wohl auch deshalb wurde bislang relativ wenig über die Benetzungswinkel von Silberschmelzen publiziert (Tab. 6). Darüber hinaus streuen die Werte aufgrund unterschiedlicher Atmosphären und Kohlenstoffsubstrate. (In Abschnitt 6.1 werden diesen Literaturwerten solche aus eigenen Experimenten gegenübergestellt.)

Temperatur (°C)	Benetzungswinkel (°)	Literatur
980	136	[65Naid]
961	136[a)]/157 [b)]	[72Rhee]
1027	124	[06Lee]
1000	127	[07Lee]

Tab. 6: Literaturwerte des Benetzungswinkels von Silber auf Kohlenstoff ([a)] normal zu Basalebene des Grafits, [b)] auf der Basalebene des Grafits)

Zur theoretischen Beschreibung der Benetzbarkeit muss zunächst die Oberflächenspannung σ ($J/m^2 = N/m$) eingeführt werden. Sie ist definiert als die Energie, die in einem isothermen und isobaren Prozess aufgewendet werden muss, um neue Oberfläche (A) zu generieren:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{p,T} \qquad (2\text{-}43)$$

Die Benetzung kann, wie in Abb. 24 dargestellt, nach der bekannten *Young-Dupré-Gleichung* (2-43) als Kräfte- oder Spannungsgleichgewicht an der Dreiphasengrenze fest (s) – flüssig (l) – gasförmig (g) beschrieben werden:

$$\sigma_{sg} - \sigma_{sl} = \sigma_{\mathrm{lg}} \cdot \cos\theta \qquad (2\text{-}44)$$

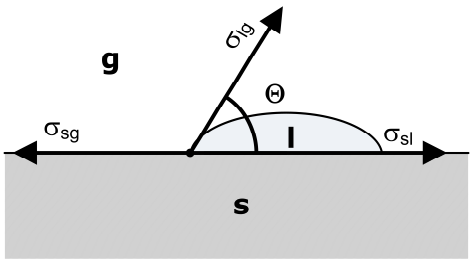


Abb. 24: Kräftegleichgewicht und Kontaktwinkel an der Dreiphasengrenze fest-flüssig-gasförmig

Die Benetzung wird umso besser sein, je kleiner der Kontaktwinkel θ zwischen flüssiger und fester Phase ist. (Von Benetzbarkeit spricht man, wenn der Kontaktwinkel 90° unterschreitet.) Nach Gleichung 2-44 sinkt der Benetzungswinkel (bei gleichbleibendem σ_{lg}), wenn σ_{sg} steigt und/oder σ_{sl} sinkt. Unter Vernachlässigung von Rauheit und Oberflächenkrümmung kann σ_{sg} gleichgesetzt werden mit der Oberflächenenergie des Festkörpers. Dies ermöglicht es, auch schwer zugängliche Zahlenwerte für die Oberflächenspannung bei Festkörpern einzusetzen, da Oberflächenenergien mit relativ guter Genauigkeit über die Dichtefunktionaltheorie (DFT) rechnerisch zugänglich sind.

In Tab. 7 sind einige Werte aus der Literatur zusammengestellt, die deutlich den großen Unterschied der Oberflächenenergien zwischen Kohlenstoff und Silber bzw. Kupfer zeigen. Die Daten geben außerdem einen Hinweis darauf, dass Silber für kohlefaserverstärkte Verbunde aufgrund seiner niedrigeren Oberflächenenergie Vorteile gegenüber Kupfer haben könnte. Ein Ziel muss es daher sein, eine Erhöhung der Oberflächenenergie der festen Kohlenstoff-Einlagerungsphase zu erreichen, um den Kontaktwinkel zwischen Silber und Kohlenstoff zu verringern.

Zur Verringerung des Benetzungswinkels zwischen Faser und Matrix bietet sich das Einbringen von sogenannten Mittler-Elementen in Form von Zwischenschichten (Interlayer) an, wobei zum Erhalt der intrinsischen Leitfähigkeit der Silbermatrix auf ein Minimum an gelösten Fremdelementen in der Matrix Wert zu legen ist (s. Kapitel 2.1.4). Um dies sicherzustellen, bieten sich zwei prinzipielle Wege an:

- Reaktion des Mittlerelements mit dem Faser-Kohlenstoff (Immobilisierung des Mittlers am Interface)
- Beschichtung der Fasern mit einem Element, das keine oder geringe Löslichkeit in Silber zeigt (Verhinderung der Verschleppung des Mittlers in die Matrix)

Zur Beurteilung der Eignung eines Beschichtungselements kann also die Messung des Benetzungswinkels sinnvoll sein, wobei der Einfluss gelösten Kohlenstoffs oder einer oberflächlichen Oxid-Belegung unter Umständen berücksichtigt werden muss (s. Kapitel 5.3.8 und 6.1). Die Auswahl geeigneter Mittlerelemente orientiert sich aber auch an praktischen Gesichtspunkten und wird daher in Kapitel 3.3 weiter ausgeführt.

Material	Oberflächenenergie (mJ/m^2)	Literatur
Glaskohlenstoff	35	[79Donn]
HOPG[a)]	82	[79Donn]
Kohlefasern	85-98	[79Donn]
Silber (berechnet/DFT)	1172-1238[b)]	[98Vito]
Silber (experimentell)	1246 1250	[77Tyso] [88Boer]
Kupfer (berechnet/DFT)	1952-2237 [b)]	[98Vito]
Kupfer (experimentell)	1790 1825	[77Tyso] [88Boer]
Nickel	2380 2450	[77Tyso] [88Boer]
Cobalt	2522 2550	[77Tyso] [88Boer]
Molybdän Molybdäncarbid	2907 3000 3500	[77Tyso] [88Boer] [88Lind]

Tab. 7: Oberflächenenergien von Kohlenstoff, Silber und Kupfer sowie einiger potentieller Interlayer-Elemente ([a] HOPG=Highly oriented pyrolytic graphite; [b] abh. von kristallografischer Ebene)

Neben der Oberflächenenergie bzw. Benetzbarkeit kann bei entsprechender Schichtdicke auch die Wärmeleitfähigkeit des Interfaces selbst eine Rolle spielen. Aus der Gruppe der Übergangscarbide (Tab. 8) erscheint z.B. Wolframcarbid (WC) mit seiner vergleichsweise hohen Wärmeleitfähigkeit als interessanter Kandidat.

Carbid	Oberflächenenergie (mJ/m^2)	Wärmeleitfähigkeit (W/m.K)
TiC	2730	21
VC	2750	39
NbC	2810	14
Mo_2C	2570	22
HfC	2870	20
TaC	2990	22
WC	2640	121

Tab. 8: Oberflächenenergien [04Hugo] und Wärmeleitfähigkeiten [09Tulh] einiger Übergangsmetallcarbide

Eine andere Möglichkeit zur Verbesserung der Benetzbarkeit zwischen flüssigem Silber und Kohlefasern stellt die Erhöhung des Drucks in der Gasphase dar. Diese Methode findet im Rahmen der Gasdruckinfiltration Anwendung und wird dort näher erläutert (s. Kapitel 5.5).

3 Praktische Grundlagen

3.1 Kohlefasern und Silber – Allgemeine Eigenschaften

Silber zeichnet sich unter allen Metallen durch die höchste thermische und elektrische Leitfähigkeit aus. Einer Anwendung als TMM steht jedoch, wie bei allen hochwärmeleitenden Metallen, die hohe thermische Ausdehnung entgegen (Tab. 9).

Relative Atommasse/Molmasse	107,87	u bzw. g/mol
Schmelzpunkt (F_p)	961,8	°C
Siedepunkt (B_p)	2162	°C
Dichte	10,5	g/cm^3
$CTE^{phys}_{(298K)}$	18,9	ppm/K
TC (300 K)	429	W/m.K
Elektrischer Widerstand (300 K)	$1{,}629.10^{-8}$	Ω m
Kristallsystem	kubisch flächenzentriert	-
Elektrochemisches Standardpotential	0,7996 (Ag^+/Ag)	V

Tab. 9: Wichtige Eigenschaften des Silbers [94Lide]

Im Unterschied zu Silber sind die Eigenschaften von Kohlefasern hauptsächlich von der Art der Herstellung abhängig. Dabei ist im Wesentlichen zwischen PAN[14]-basierten und pechbasierten (engl. pitch-based) Fasern zu unterscheiden.

PAN-Fasern werden durch Pyrolyse und (Teil-) Grafitisierung von PAN-Precursorfasern erzeugt. Durch die Struktur der Precursorfasern ist der Grafitisierungsgrad der entstehenden Kohlefaser beschränkt, was sich in niedrigeren Wärmeleitfähigkeiten niederschlägt. Im Gegenzug zeigen PAN-basierte Kohlefasern meist höhere Zugfestigkeiten als pechbasierte.

Die pechbasierten Fasern werden aus gereinigtem Pech unterschiedlichen Ursprungs durch Schmelzspinnen hergestellt. Durch die aufwändige Reinigung des Pechs und der notwendigen Hydrierungsreaktionen zur Überführung in die sog. Mesophase (flüssigkristalliner Zustand) sind pechbasierte Kohlefasern deutlich teurer. Die Möglichkeit der Aus-

[14] PAN - Polyacrylnitril

richtung der Flüssigkristalle führt nach der anschließenden Hochtemperaturbehandlung (bis zu 3000 °C) zu Grafitisierungsgraden von über 98% und daraus resultierend extrem hohen Wärmeleitfähigkeiten. Je nach Art der Ausrichtung können die Fasern unterschiedliche Strukturen im Querschnitt aufweisen (Abb. 25).

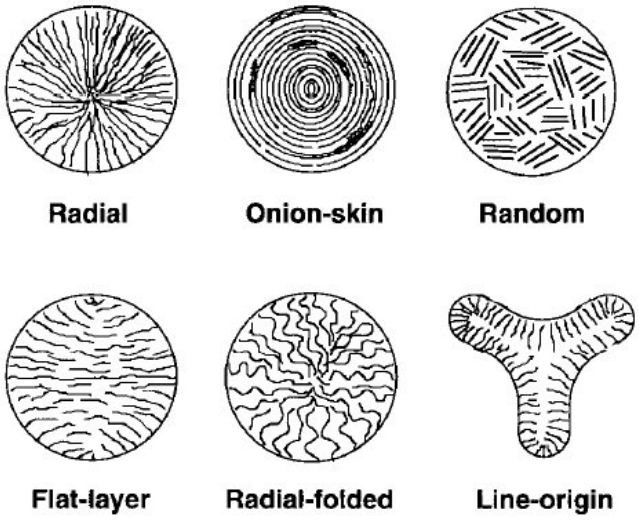


Abb. 25: Querschnitt verschiedener pechbasierter Kohlefasern [98Edie]

Der Begriff „Kohlefasern" umfasst somit ein weites Feld unterschiedlicher Faserwerkstoffe, die in ihren Eigenschaften stark voneinander abweichen. Die Angabe von allgemeinen Eigenschaften macht damit wenig Sinn. Für die Versuche dieser Arbeit wurden, wegen der Anforderungen hinsichtlich der Wärmeleitfähigkeit, ausschließlich pechbasierte Fasern verwendet, deren Eigenschaften in Kapitel 5.2 im Rahmen der experimentellen Beschreibungen näher erläutert wird.

3.2 Herstellungsmethoden für MMC – Überblick

In den letzten Jahrzehnten wurde eine Vielzahl unterschiedlichster Methoden zur Herstellung von MMC vorgestellt, von denen nur wenige in die kommerzielle Fertigung übernommen wurden. Im Folgenden sollen die wichtigsten Verfahren kurz vorgestellt und es soll ihre Anwendbarkeit für Faserverbunde untersucht werden. Die Einteilung erfolgt üblicherweise nach dem Aggregatzustand der Matrix in Flüssigphasen- und Festphasenprozesse [95Newa, 95Clyn].

3.2.1 Festphasenroute

Festphasenprozesse haben gegenüber Flüssigphasenprozessen im Allgemeinen den Nachteil langsamer abzulaufen. Von Vorteil kann jedoch die verringerte Reaktivität der noch festen Metalle sein, wenn beispielsweise unerwünschte Interfacereaktionen oder gar die Auflösung der Verstärkungsphase in der Schmelze verhindert werden soll (z.B. Auflösung von SiC-Whiskern in Titanschmelzen). Bei stark unterschiedlichen Dichten der Phasen wird überdies das Absetzen der spezifisch schwereren Phase umgangen. Überdies sind durch Festphasenverfahren Bereiche sehr hoher und sehr niedriger Volumenanteile der Einlagerungsphase leichter zugänglich.

Diffusion Bonding eignet sich zur Verarbeitung von Endlosfasern und Geweben. Zur Verbesserung der Inter-/Diffusion können die Fasern vorbehandelt bzw. beschichtete Fasern verwendet werden. Die beiden Komposit-Phasen werden in Form von Metallfolien und Fasern zu einer Sandwich-Struktur vereinigt und durch Heißpressen (HP) oder kaltisostatisches Pressen (CIP) kompaktiert.

Für die Verarbeitung diskontinuierlicher Fasern werden meist Verfahren der *klassischen Pulvermetallurgie* angewandt. Metallpulver und Kurzfasern werden gemischt, kaltgepresst und je nach erforderlichem Verdichtungsgrad festphasengesintert oder heißgepresst. Wenn nötig kann sich Walzen, Strangpressen oder Schmieden anschließen.

Weitere Sonderformen zur Vereinigung der Komposit-Phasen im festen Zustand, die in der Praxis aber wenig Bedeutung haben, stellen das *direkte Ziehen*, *Heißwalzen* oder *Strangpressen* sowie die *Explosionsumformung* entsprechender Preformen dar.

3.2.2 Flüssigphasenroute

Bei Einsatz flüssiger Matrixphase ergeben sich zwei Möglichkeiten zur Erzielung einer homogenen Verteilung der Inklusionen: Infiltration einer Preform oder erzwungene Durchmischung.

Um Faserproben mit Metallschmelzen infiltrieren zu können, ist die Herstellung einer Faserpreform nötig. Ohne Preforming würden die eingewogenen Fasern unkontrolliert in der Schmelze vorliegen – im Falle von Kohlefasern und Silber würden die Fasern aufschwimmen. Die Folge wären Proben mit inhomogener Faserverteilung bzw. nicht definiertem Fasergehalt. Insbesondere bei Kurzfasern ist der Einschluss der Fasern in einem definierten Volumen zwingend notwendig. (Langfasern können in bestimmten Fällen auch in Form von Faserbündeln ohne äußere Preform in einem Tiegel infiltriert werden.) Der einfachste Weg zur Preform, das Pressen, ist bei Faserwerkstoffen selten möglich. Zum einen neigen Fasern zum Auffedern („Spring-back-Effekt") [03Busc], zum anderen führt die Anwendung von Presskraft zu unerwünschten Faserbrüchen. Für Saffil-Fasern (150, 300 und 500 µm) konnte beispielsweise ein direkter Zusammenhang zwischen der erzielbaren Faserlänge nach dem Pressen und der Preformdichte nachgewiesen werden [03Busc]. Die notwendige Kompaktierung zur Erzielung einer höheren Preformdichte führt also zwangsweise zur Faserzerkleinerung.

Als Alternative bietet sich das Befüllen einer inerten, für die Schmelze durchlässigen Form (ähnlich einem Käfig) an. Eine andere Möglichkeit zur Immobilisierung der Fasern ist die Verwendung von (organischen) Bindemitteln, die durch Erwärmung verbrannt oder verdampft werden können oder, bei Benetzbarkeit durch Wasser, das Abfiltrieren einer wässrigen Suspension unter Bildung eines stabilen Filterkuchens/Filzes.

Als *Infiltration* werden alle Verfahren bezeichnet, in denen die Metallschmelze die Inklusionen, in Form einer Preform, mittels Vakuum, Kapillarkraft oder Gasdruck durchströmt. In aller Regel erfordert die Benetzung und Durchströmung der Inklusionen die Anwendung eines äußeren Drucks (*Gasdruckinfiltration, GPI,* s. Kapitel 5.5) bzw. eines Druckgradienten („Ansaugen" der Schmelze durch die Preform).

Auch beim *Pressgießen* (*Squeeze Casting*) fließt eine Schmelze in/durch eine Faserpreform, der dazu nötige Druck wird aber mechanisch aufgebracht. Dazu wird eine Preform in einer Gießform platziert, flüssige Schmelze zugegossen und über einen Stempel in die

Preform gepresst. Ähnlich verläuft das Verfahren der *Pressure Die Infiltration*, bei der die flüssige Schmelze in eine Gießform, in der sich die Preform befindet, eingepumpt wird.

Stir Casting (*Vortex Technique*) [88Roha] ist die einfachste Form der Zwangsdurchmischung. Die Verstärkungsphase wird unter starkem Rühren in der Schmelze verteilt und die Suspension anschließend vergossen. Dabei kommt es, je nach spezifischem Gewicht der verwendeten Phasen, zu einer mehr oder weniger starken Entmischung im Zuge der Abkühlung und zu Faserbrüchen durch das Rühren.

Das *Compocasting* ist eine Weiterentwicklung des Stir Castings, wobei eine bereits halberstarrte, breiige Schmelze verwendet wird. Auch hier werden die Kurzfasern durch Rühren in der Schmelze verteilt. Bei entsprechender Steuerung der Parameter wird ein Absetzen der Fasern beim Erstarren durch die bereits vorhandenen Feststoffanteile der Matrix verhindert.

Thermisches Spritzen oder *Spray Co-Deposition* ermöglicht eine direkte Vermischung beider Phasen durch Zudosieren der Inklusionen beim Versprühen der Schmelze. Durch Niederschlagen auf einem Target wird ein Produkt gewonnen, dass für gewöhnlich anschließend nur mehr gewalzt wird. Wegen des Aspektverhältnisses (Länge zu Durchmesser) von Fasern ist diese Technik für Faser-MMC kaum anwendbar.

3.3 Auswahl und Einbringung von Interlayern

Wie bereits in Kapitel 2.1.5 und 2.3 dargestellt, kann es wegen der schlechten Benetzbarkeit von Kohlenstoff durch Metallschmelzen und wegen des thermischen Kontaktwiderstands R_{th} zwischen Faser und Matrix nötig sein, Zwischenschichten (Interlayer) zur Verbesserung der Haftung und des Wärmeübergangs einzubringen, wobei an die Interlayer-Elemente gewisse Anforderungen gestellt werden. Die Auswahl ist in weiterer Folge davon abhängig, in welcher Form die Einbringung erfolgt – durch vorhergehende Beschichtung der Fasern oder Verwendung reaktiver Legierungen mit unbeschichteten Fasern. In beiden Fällen steht die Forderung nach möglichst reiner und damit hochwärmeleitender Matrix im Mittelpunkt.

3.3.1 Faserbeschichtung

Interlayer-Elemente zur Faserbeschichtung müssen entweder unlöslich/wenig löslich in Silber sein oder müssen zu unlöslichen Produkten (Carbiden) mit der Faseroberfläche reagieren. Bezüglich der geringen Löslichkeit in Silber bzw. der Reaktivität mit Kohlenstoff zur Immobilisierung auf den Faseroberflächen, liefern die Phasendiagramme (s. Anhang B) potentielle Kandidaten. Bei den Carbidbildnern sind zunächst metastabile Carbide (Fe, Ni und Co) und, wegen der Unbeständigkeit insbesondere gegenüber Feuchtigkeit, die salzartigen Carbide auszuschließen. Dies umfasst somit auch Aluminium bzw. sein Carbid Al_4C_3, das einer Abscheidung aufgrund des unedlen Charakters überdies nur schwer zugänglich ist. Darüber hinaus sollen die Lanthanide und Actinide aus praktischen Gründen von dieser Betrachtung ausgeschlossen werden. Somit verbleiben die metallartigen Carbide von Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W und Mn sowie die diamantartigen Carbide von Si und B.

Zur Gruppe der in Silber beschränkt löslichen Elemente ohne Bildung von (thermodynamisch stabilen) Carbiden zählen Fe, Co, Ni, Cd, Hg, In, Tl, Sn, Pb und Bi. Aufgrund der Toxizität und des niedrigen Schmelzpunkts fallen die meisten dieser Metalle aus. Als Kandidaten verbleiben aus dieser Gruppe somit Ni, Co und Fe mit Löslichkeiten unter 1 at% bei 1235 K (Schmelzpunkt von Silber) und praktischer Unlöslichkeit bei Raumtemperatur.

3.3.2 Silberlegierungen

Im Falle des Einsatzes von Legierungen mit unbeschichteten Fasern müssen die Interlayer-Elemente zunächst im Silber löslich sein, in weiterer Folge aber wieder möglichst vollständig an der Faseroberfläche ausgeschieden werden. Die Umsetzung dieser beiden Forderungen ist am ehesten mit den reaktiven Carbidbildnern Si, Ti und Mn möglich, die entsprechende Löslichkeit in Silber zeigen (s. Anhang B). Arbeiten zur Verwendung von Ag-Si-Legierungen zur Infiltration von Diamanten [07Tava] oder Grafitflakes [08Prie] sind dokumentiert.

Eine weitere Möglichkeit, das System Ag-Hf, ist bislang nicht vollständig untersucht worden. Die Löslichkeit von Hf in Ag dürfte aber, ähnlich wie bei Zr, für eine Anwendung zu gering sein.

3.3.3 Beschichtungsmethoden

Die prinzipiellen Anforderungen an ein Beschichtungsverfahren für Fasern können wie folgt definiert werden [95Leon]:

- allseitige Beschichtung mit guter Homogenität über den Faser-Querschnitt
- lückenlose Beschichtung über die gesamte Faserlänge
- Vereinzelung der Fasern ungestört (kein Verkleben/Zusammenwachsen)
- gute Schichthaftung
- keine negative Beeinflussung der intrinsischen Fasereigenschaften
- Reproduzierbarkeit hinsichtlich Schichtdicke, Zusammensetzung, Struktur etc.
- Steuerbarkeit der Schichtdicke
- möglichst geringer Faserbruch

Die verfügbaren Verfahren können nach dem Medium in Gas- und Flüssigphasenverfahren unterteilt werden, erstere wiederum in physikalische (PVD) und chemische (CVD). PVD-Verfahren zur Aufbringung dünner Metallschichten stoßen bei der Beschichtung von Fasern schnell an ihre Grenzen. Durch den gerichteten Materialtransport bei diesen Verfahren ist eine gleichmäßige Beschichtung der Fasern wegen Abschattungen nur schwierig zu erreichen. Chemische Gasphasenabscheidungen hingegen sind prinzipiell besser in der Lage, komplexe Geometrien zu beschichten. Nachteilig können die Begrenzung der erreichbaren Schichtdicken, geringe Beschichtungsraten und die teilweise Notwendigkeit zum Einsatz äußerst toxischer Reaktanden (BCl_3, $SiCl_4$, ...) sein. Sonderformen nutzen feste Precursor mit ausreichendem Sublimationsdruck, wie z.B. MoO_3 zur Beschichtung mit Molybdän.

Flüssigphasen-Methoden haben prinzipiell den Vorteil, die Fasern rundum mit dem Beschichtungselement zu überziehen und liefern vergleichsweise dickere Schichten. Die verwendeten Apparaturen sind im Allgemeinen wesentlich einfacher aufgebaut.

Beispiele für solche Prozesse sind:

- Sol-Gel-Prozesse
- Polymerzersetzungen
- stromlose, elektrochemische Beschichtung
- elektrolytische Beschichtung
- Beschichtung mit Metallsalzen (Eindampfen) unter anschließender thermischer und/oder Gasphasenreduktion

Sol-Gel-Prozesse und Polymerzersetzungen finden vor allem für oxidische oder SiC-Schichten Verwendung. Elektrolytische Prozesse liefern, unter der Voraussetzung einer elektrisch leitfähigen Faser, metallische Schichten. Bei stromlosen, elektrochemischen Verfahren ist auch auf dielektrischen Untergründen die Abscheidung metallischer Schichten möglich, ebenso wie bei der Reduktion von abgeschiedenen Metallsalzen auf der Faseroberfläche.

Zur praktischen Umsetzung gelangten, abhängig vom jeweiligen Element, sowohl Gasphasen- als auch Flüssigphasenverfahren, die in Kapitel 5.4 näher ausgeführt werden.

3.4 Messung der thermischen Leitfähigkeit

Die genaue Messung der Wärmeleitfähigkeit eines Materials stellt, auf den ersten Blick überraschenderweise, ein erhebliches Problem dar. Die Ursache ist in der notwendigen Präzision der, je nach Methode zeit- oder ortsaufgelösten, Temperaturmessung und den stets auftretenden thermischen Verlusten während der Messung zu suchen. Da elektrische Größen wesentlich präziser messbar sind, wäre die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und die Anwendung des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes (s. Kapitel 2.1.3) eine bedeutende Vereinfachung. Voraussetzung für diese indirekte Messung ist allerdings rein elektronische Wärmeleitung – was selbst für reine Metalle nur näherungsweise gilt und daher keinen gangbaren Weg darstellt. Somit ergibt sich bei den meisten, im Folgenden vorgestellten Methoden eine relativ große Messunsicherheit im Bereich von ca. 5% oder mehr. Die Methoden (allesamt zur Messung an Bulk-Proben) sollen zunächst in solche mit thermischem Gleichgewicht (stationär) und in dynamische Methoden (instatio-

när) unterteilt werden [O4Trit], wobei unter thermischem Gleichgewicht ein zeitlich konstanter Wärmestrom durch die Probe zu verstehen ist. Aus beiden Gruppen wurde je eine Methode (komparative, direkte Messung und Flash-Methode) für praktische Untersuchungen von Silber-Kohlefaser-Verbunden herangezogen (Kapitel 5.3.3) und verglichen (Kapitel 7.3).

3.4.1 Stationäre Methoden (Steady State Methods)

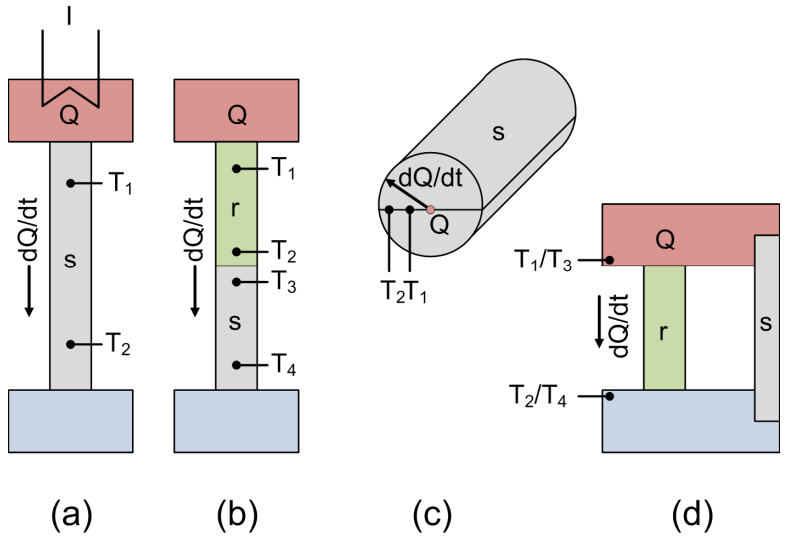


Abb. 26: Schematischer Aufbau der wichtigsten Methoden zur Messung der Wärmeleitfähigkeit im thermischen Gleichgewicht: (a) Absolute Methode, (b) Komparative Methode, (c) Radiale Methode, (d) Parallele Methode. s ... sample, r ... reference, Q ... zugeführte Wärme, T_i ... Temperaturmessstelle

Absolute Methode

Bei den absoluten Methoden ist die Probe zwischen einer Heizwendel bekannter Leistungsaufnahme und einem großen Kühlkörper zur konstanten Abfuhr der Wärme eingespannt. Im thermischen Gleichgewicht kann aus dem bekannten Wärmestrom (Q) (berechnet aus der Leistungsaufnahme der Heizwendel), dem Querschnitt der Probe (A) und dem Temperaturgradienten ($\Delta x/\Delta T$) in der Probe die Wärmeleitfähigkeit gemäß

$$\lambda_s = \frac{Q \cdot \Delta x}{A \cdot \Delta T} \qquad (2\text{-}45)$$

berechnet werden.

Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Beziehung sind perfekter thermischer Kontakt der Probe mit Heiz- und Kühlkörper sowie vernachlässigbare Wärmeverluste an die Umgebung. Der thermische Kontakt ist durch Lötverbindungen oder Wärmeleitpaste relativ leicht herstellbar. Wärmeverluste hingegen müssen durch thermische Abschirmung, ausreichendes Volumen/Oberflächenverhältnis der Probe, Verhinderung konvektiver Verluste durch Messung in Vakuum, geringe Durchmesser und thermische Leitfähigkeit der Drahtableitungen etc. minimiert werden. Aufgrund dieses apparativen Aufwandes erfordern genaue Messungen entsprechende experimentelle Erfahrung und Genauigkeit.

Komparative Methode

Die komparativen Methoden sind eine Weiterentwicklung der absoluten Methoden und entsprechen diesen im Aufbau weitgehend (Abb. 26 (b)). Der wesentliche Unterschied ist die Schaltung einer Referenz bekannter Wärmeleitfähigkeit in Serie zwischen der Wärmequelle und der Probe. Durch die Messung des Temperaturgradienten in der Referenz (bei bekanntem Querschnitt und bekannter Wärmeleitfähigkeit) kann die tatsächlich durch die Apparatur fließende Wärmemenge direkt gemessen werden. Aus der Beziehung

$$\lambda_s = \lambda_r \left[\frac{A_r \cdot (T_2 - T_1) L_r}{A_s \cdot (T_4 - T_3) L_s} \right] \qquad (2\text{-}46)$$

wird ersichtlich, dass durch den Vergleich von Referenz (r) und Probe (s) auf die Wärmeleitfähigkeit der Probe rückgeschlossen werden kann (L … Abstand der Temperaturmessstellen). Da diese Methode in der vorliegenden Arbeit zur Messung der Wärmeleitfähigkeit herangezogen wurde, soll der apparative Aufbau in Kapitel 5.3.3 näher beschrieben werden.

Radiale Methode (Radial Flow Method)

Bei der radialen Methode werden, durch Messung des Temperaturgradienten im Inneren einer Probe, die mit konstanter Leistung zentral erwärmt wird, Wärmeverluste durch Abstrahlung oder Konvektion verhindert. Nachteile dieser Anordnung sind die komplexe Probengeometrie und größere Probendimensionen.

Parallele Methode

Für sehr kleine, längliche Proben (nadelförmige Kristalle, Fasern, ...) hat sich die in Abb. 26 (d) gezeigte Methode etabliert. Dabei wir zunächst die Wärmeleitfähigkeit der Apparatur ohne Probe (bei konstanter Wärmezufuhr) bestimmt. Anschließend erfolgt dieselbe Messung unter thermischem Kontakt mit der Probe. Durch Vergleich der beiden Ergebnisse kann auf die Wärmeleitfähigkeit der Probe rückgerechnet werden. Die Methode kann somit als parallel-komparativ verstanden werden.

3.4.2 Instationäre Methoden

Flash-Methoden (Diffusivitätsmessung)

Das Prinzip der Flashmethoden liegt in der indirekten Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit über den Weg der Diffusivitätsmessung. Nach Gleichung 2-6 kann die thermische Leitfähigkeit aus Dichte, Wärmekapazität und Diffusivität berechnet werden. Problematisch an diesem Zusammenhang sind die multiplikative Verknüpfung der drei zu bestimmenden Parameter und die daraus resultierende Gefahr der Fehlerfortpflanzung. Überdies sind sowohl Diffusivität als auch Dichte und Wärmekapazität temperaturabhängig, womit sich der Messaufwand erhöht. Das Messprinzip beruht auf einer kurzen, plötzlichen Aufgabe eines Wärmeimpulses (< 1 ms) durch einen Laser- oder Argonentladungsblitz und der Messung der zeitabhängigen Temperaturausbreitung auf der Rückseite der Probe durch flüssigstickstoffgekühlte IR-Detektoren. Zur Messung bei unterschiedlichen Temperaturen kann die Probe in einem durchstrahlbaren Ofen (Abb. 27) entsprechend temperiert werden. Für die Auswertung steht eine Vielzahl mathematischer Modelle zur Verfügung. Einen guten Überblick und theoretische Grundlagen der Auswertung gibt [96Dusz].

Voraussetzungen für den Einsatz der Methode sind:

- exakte Probengeometrien (planparallele Vorder- und Rückseite, konstante Probendicke und -durchmesser)
- ausreichende Homogenität der Probe
- hohes Emissionsvermögen der Probe für IR-Strahlung (bei metallischen Proben z.B. durch Grafitisierung der Oberfläche)

Die Methode wird insbesondere für die Messung höherer Wärmeleitfähigkeiten (> 100 W/m.K) in der Literatur empfohlen [01Korb] und ist für verschiedene Stoffe genormt (z.B. DIN EN 821-2). Als typische Messunsicherheit der Flash-Techniken für die Bestimmung der Diffusivität gelten ca. ± 5%. In einem Ringversuch (mit eigener Beteiligung bzgl. CTE-Messung) zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit eines CuCrZr-Werkstoffs für den Einsatz im europäischen Fusionsreaktor ITER wurden Schwankungsbreiten von ± 10 % für die Diffusivität, ± 2 % für die Wärmekapazität und ± 5 % für die CTE-Werte (zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Dichte) ermittelt [08Pint]. Die multiplikative Verknüpfung dieser Schwankungsbreiten muss in eine kritische Betrachtung der Methode einfließen.

Die Brauchbarkeit dieser Methode für Faser-MMC wird in Kapitel 7.3 näher untersucht.

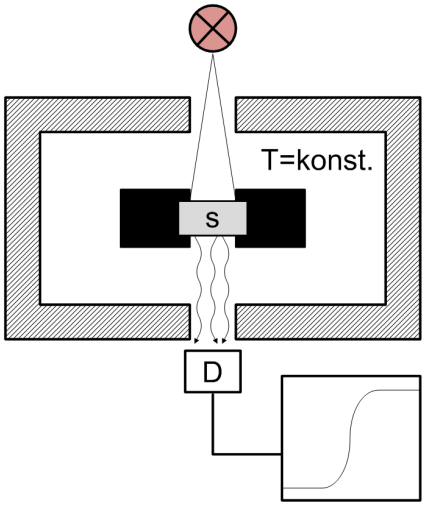


Abb. 27: Schematischer Aufbau der Flash-Methoden zur dynamischen Messung der Wärmeleitfähigkeit. s … Probe (sample), D … Detektor

Da die Flash-Methode die bei weitem größte Verbreitung findet, sei bezüglich weiterer instationärer Methoden wie der *Maldonado-Methode (Pulse-Power-Method, Quantum Design Corp.)* für Stoffe bis 250 W/m.K [04Trit] oder der *Harman-Methode (Z-Meter)* [04Trit, 05Iwas] auf die Literatur verwiesen.

4 Aufgabenstellung

Das Fortschreiten der Miniaturisierung und die Leistungssteigerung elektronischer Bauteile verlangt zur Abfuhr der Verlustwärme nach neuen Werkstoffen, die bei geringer Wärmeausdehnung hohe Wärmeleitfähigkeiten aufweisen. Ziel dieser Arbeit ist es, die Möglichkeiten kohlefaserverstärkter Silber-Verbundwerkstoffe (Ag-Cf) in Hinblick auf einen Einsatz als Thermal Management Materials einzuschätzen sowie grundlegende Erkenntnisse über deren Aufbau und Methoden zur Herstellung solcher Werkstoffe zu untersuchen. Im Detail umfasst dies:

Die Verbesserung des Faser-Matrix-Interfaces:

- durch grundlegende Untersuchung zum Benetzungsverhalten möglicher Interlayer
- durch die Untersuchung und Entwicklung von Beschichtungsmethoden für Fasern
- durch den Einsatz von Legierungen zur Abscheidung von Interlayern auf den Fasern

Die Entwicklung und Optimierung von Methoden zur Herstellung von Ag-Cf-Verbunden durch:

- Gasdruckinfiltration
- Heißpressen

Die Charakterisierung der Komposite hinsichtlich:

- Wärmeleitfähigkeit
- linearer Ausdehnung
- Zusammensetzung
- Aufbau

in Abhängigkeit von Methodenparametern, Fasergehalt, Faserlänge, Interlayern und anderem.

Resultierend aus den Anforderungen der Praxis sollen die zu entwickelnden Verbundwerkstoffe, bei ausreichender Herabsetzung des Ausdehnungskoeffizienten, zumindest den Bereich der „hochwärmeleitenden“ (300-400 W/m.K), wenn möglich den der „ultrahochwärmeleitenden“ (> 400 W/m.K) Thermal Management Materials erschließen [05Zweb].

5 Experimentelles

5.1 Verfahrensschritte

Abb. 28 gibt einen ersten Überblick der wichtigsten, experimentellen Verfahrensschritte, die, je nach Art der Probe, zur Herstellung eines Silber-Kohlefaser-Komposits durchlaufen wurden. Dabei wird aus praktischen Gründen zunächst zwischen Langfasern (*lCf*, 40-10 mm) und Kurzfasern (*sCf*, ≤ 1 mm) unterschieden, wobei letztere auch die Versuche mit gemahlenen Fasern (Kap. 5.5.6) beinhalten. Es wurden sowohl beschichtete als auch unbeschichtete (native) Kohlefasern untersucht und entweder durch Gasdruckinfiltration (GPI) oder Silberabscheidung und Heißpressen (HP) kompaktiert. Eine tabellarische Übersicht sämtlicher Versuche ist in Anhang A zu finden. Die Probenbezeichnung folgt der (weitgehend chronologischen) Nummerierung nach Schema „RHxxx".

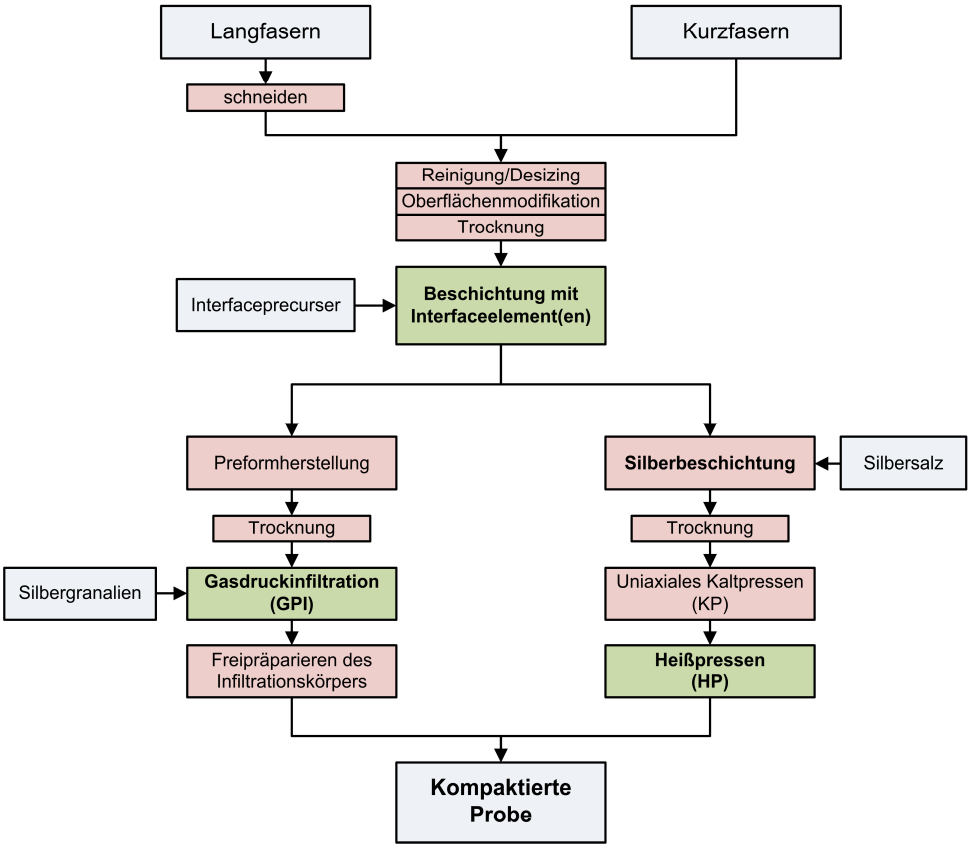


Abb. 28: Fließschema der Herstellung und Charakterisierung von kohlefaserverstärkten Silber-Verbundwerkstoffen

5.2 Rohstoffe und Chemikalien

5.2.1 Kohlefasern

Die verwendeten Kohlefasern sind in Tab. 10 und den Abb. 29 bis Abb. 31 hinsichtlich ihrer Eigenschaften und ihres Querschnitts dargestellt. Langfasern (40-10 mm) wurden durch manuelles Schneiden von Endlos-Fasern des Typs K13D2U[15] und K-1100 gewonnen, während für Kurzfaser-Proben (≤ 1 mm) vornehmlich bereits geschnitten gelieferte Granoc-Fasern verwendet wurden. Die Reinigung (zur Entfernung von Faserhilfsstoffen aus der Herstellung, sog. „Desizing") erfolgte durch 60 minütiges Waschen in 26 %iger Salpetersäure, Neutralwaschen mit destilliertem Wasser, Waschen mit Aceton und Trocknen bei 110 °C an Luft.

	Dialead K13D2U	**Thornel K-1100**	**Granoc XN-100**
Hersteller	Mitsubishi Chemical Inc.	Cytec Industries Inc.	Nippon Graphite Fiber Corp.
Faserdurchmesser (µm)	11	10	10
Faserlänge (mm)	endlos	endlos	1
Dichte (g/cm^3)	2,20	2,20	2,22
Spezif. Oberfläche (cm^2/g)	1662 [a)]	1827 [a)]	1811
TC^{longitudinal} (W/m.K)	800	900-1000	900
TC ^{transversal} (W/m.K)	-	2,4	-
CTE^{longitudinal} (ppm/K)	-1,2 (50-125°C))	-1,5 (20°C)	-
CTE ^{transversal} (ppm/K)	-	12 (20°C)	-
Querschnitt/Fasertyp	radial	radial(-folded)	radial-folded

Tab. 10: Eigenschaften der verwendeten Kohlefasern. (Herstellerangaben) [a)] bei einer Faserlänge von 1 mm

[15] Aus organisatorischen Gründen wurden K13D2U Fasern nur für wenige Versuche verwendet und bald durch K-1100-Fasern ersetzt. Hinsichtlich der intrinsischen Fasereigenschaften bestehen jedoch vergleichbare Werte.

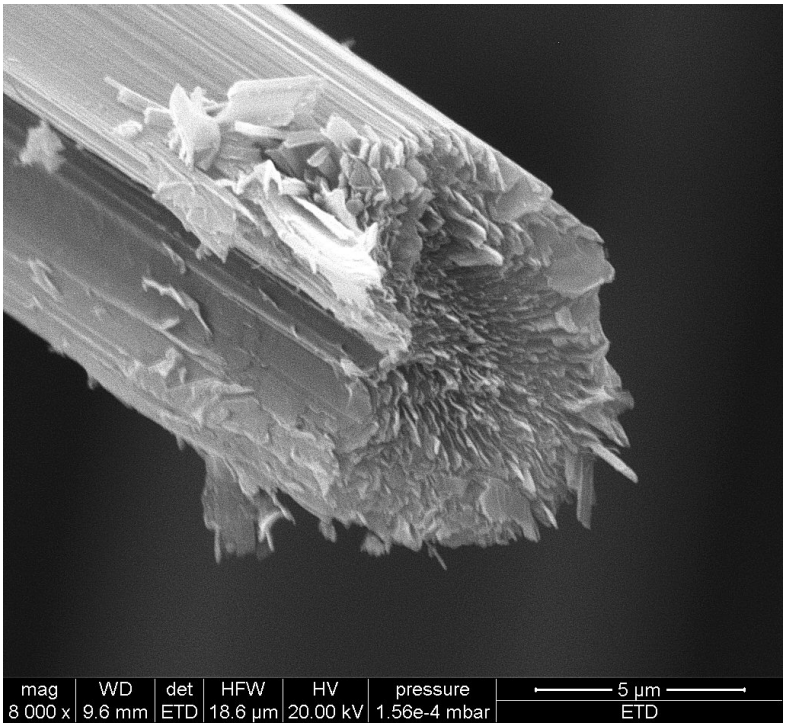


Abb. 29: K-1100-Faser unbeschichtet (SEM, 8.000x)

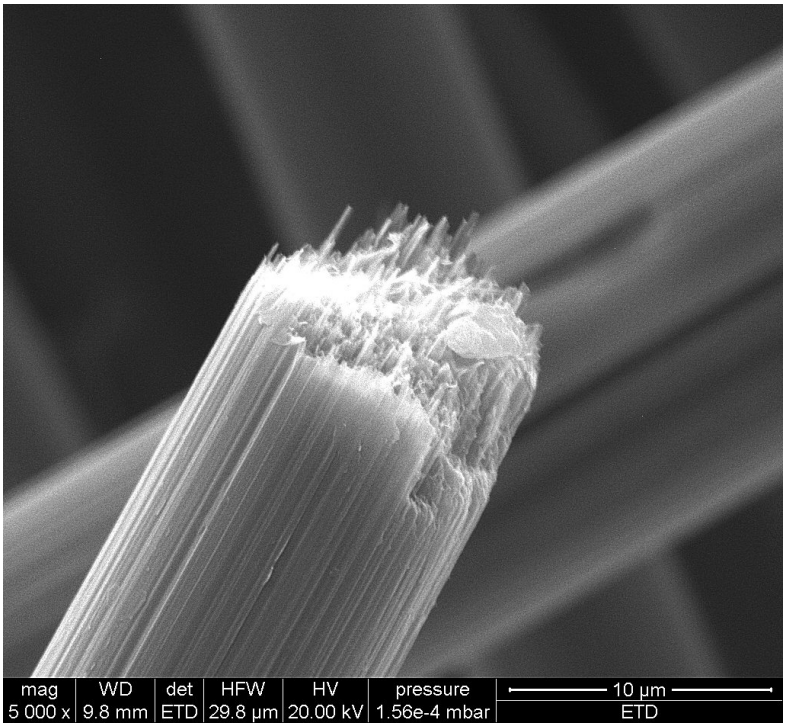


Abb. 30: K13D2U-Faser unbeschichtet (SEM, 5.000x)

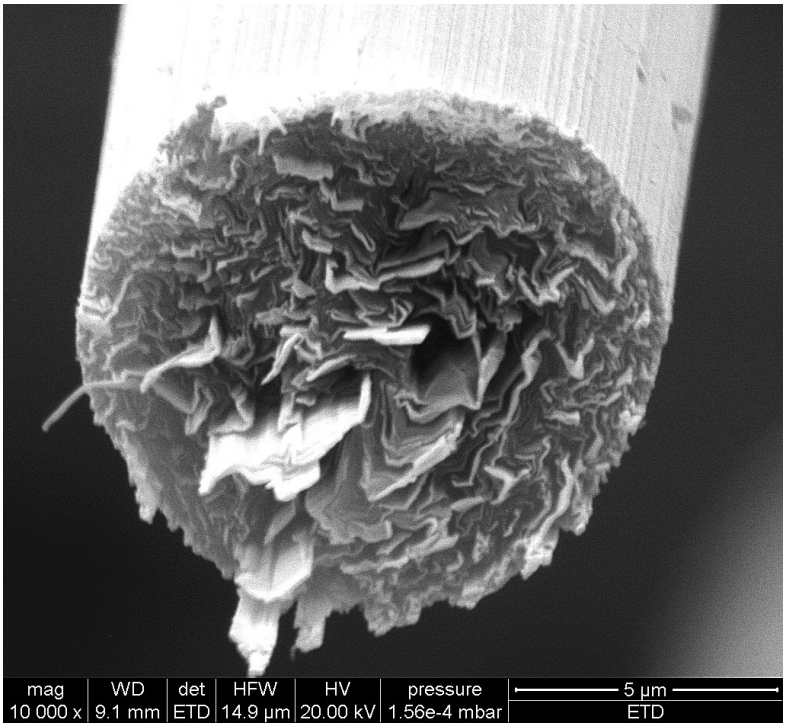


Abb. 31: Granoc XN100-Faser unbeschichtet (SEM, 10.000x)

5.2.2 Chemikalien

Von der Vielzahl der verwendeten Chemikalien sollen hier nur Silber und Silbernitrat näher charakterisiert werden. Alle anderen Chemikalien wurden in laborüblichen Qualitäten eingesetzt.

Silber: Feinsilber ≥ 99,95%, Fa. Heimerle+Meule

Silbernitrat: ≥ 99,94% (metals basis), Fa. Ögussa/Umicore

≤ 10 ppm: Na, Chlorid

≤ 1 ppm: K, Ca, Nitrit

≤ 0,1 ppm: Fe, Sn, Bi, Cr, Zn, Ni, Se, Sb

≤ 0,01 ppm: Te, Pb, Mn, Cu, Cd, Pt, Ir, Ru

≤ 0,001 ppm: Pd, Hg, Au, Rh

5.3 Analytische Methoden

5.3.1 Metallografie und Lichtmikroskopie (LOM)

Die metallografische Präparation und Untersuchung erfolgte nach folgendem Schema:

- Warmeinbettung in phenolisches Duromer (Struers MultiFast®)
- Nassschleifen auf SiC-Papieren (50/35/22/14 µm)
- Polieren mit Diamantpasten (6 µm, 1 µm)
- Endpolieren mit Al_2O_3-Suspension (0,05 µm)
- Lichtmikroskopie (LOM): ungeätzt, Olympus GX51F

5.3.2 Elektronenmikroskopie (SEM, EDX, BSE)

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden im unbedampften Zustand hauptsächlich im Sekundärelektronen-Modus aufgenommen. Bei ausgewählten Fragestellungen wurden Rückstreuelektronenkontrast (BSE) und EDX-Analysen angewandt.

Gerät: FEI Quanta 200 (20 keV)

5.3.3 Wärmeleitfähigkeit (TC)

5.3.3.1 Direkte Messung durch komparative Methode (dTC)

Der Aufbau der Eigenkonstruktion (Abb. 32) erfolgte in Anlehnung an [07Moli] und entspricht einer stationären, komparativen Methode wie in Kapitel 3.4.1 dargestellt. Die Apparatur und die Referenz wurden aus Hartmessing (λ_R = 113 W/m.K, A_R = 35,08 mm^2) hergestellt. Der Wärmefluss erfolgte vom Heizblock (95,0 °C) über die Referenz und die Probe zu einem Kühlblock (5,0 °C). Durch Thermostaten mit Zwangsumlauf wurden die Temperaturen von Heiz- und Kühlblock konstant gehalten, die thermischen Kontakte zwischen Referenz und Probe, zwischen Probe und Kühlblock und zwischen den Thermoelementen (Typ K, 0,25 mm Durchmesser) und der Probe wurden über Silber-Leitpaste hergestellt. Das Ausmessen der Abstände der Thermoelemente auf der Probe erfolgte aus den Abdrücken in der Leitpaste mit einer Schiebelehre. Aus den

Querschnittsflächen, den Temperaturgradienten entlang der Probe und des Referenzstabs sowie der Wärmeleitfähigkeit des Referenzstabes kann die Wärmeleitfähigkeit der Probe gemäß folgender Formel berechnet werden:

$$\lambda_S = \lambda_R \cdot \frac{A_R}{A_S} \cdot \frac{\Delta T_R}{\Delta T_S} \cdot \frac{\Delta x_S}{\Delta x_R} \qquad (2\text{-}47)$$

Darin bedeuten: S … Probe; R … Referenz; λ_i … Wärmeleitfähigkeit; A … Querschnittsfläche; ΔT … Temperaturdifferenz zwischen den Messstellen; Δx_i … Abstand der Messstellen.

Um Fehler an den isolierten und nicht sichtbaren Messstellen am Referenzstab erkennen zu können, wurde ein drittes Thermoelement (T2) am Referenzstab angebracht. Die höchste Messgenauigkeit resultiert aus der Auswertung des Temperaturgradienten T1/T3 (Abstände: x_1 = 0 mm; x_2 = 9,7 mm; x_3 = 28,8 mm).

Probenanforderungen:

- quaderförmige Probe – Grundfläche möglichst quadratisch
- Seitenflächen (und möglichst auch Stirnflächen) jeweils planparallel zueinander
- glatte, saubere Oberflächen
- Querschnitt ca. 6x6 mm (Abweichungen tolerabel) – möglichst genau ausgemessen
- Länge: ca. 20 bis 30 mm
- keine Reaktion mit Wärmeleitpaste oder Wasser (Kondensat)
- ausreichende mechanische Festigkeit zum Einspannen

Die Ergebnisse der Messung von Referenzsubstanzen und der Linearität des Temperaturgradienten werden in Kapitel 7.3.1 diskutiert.

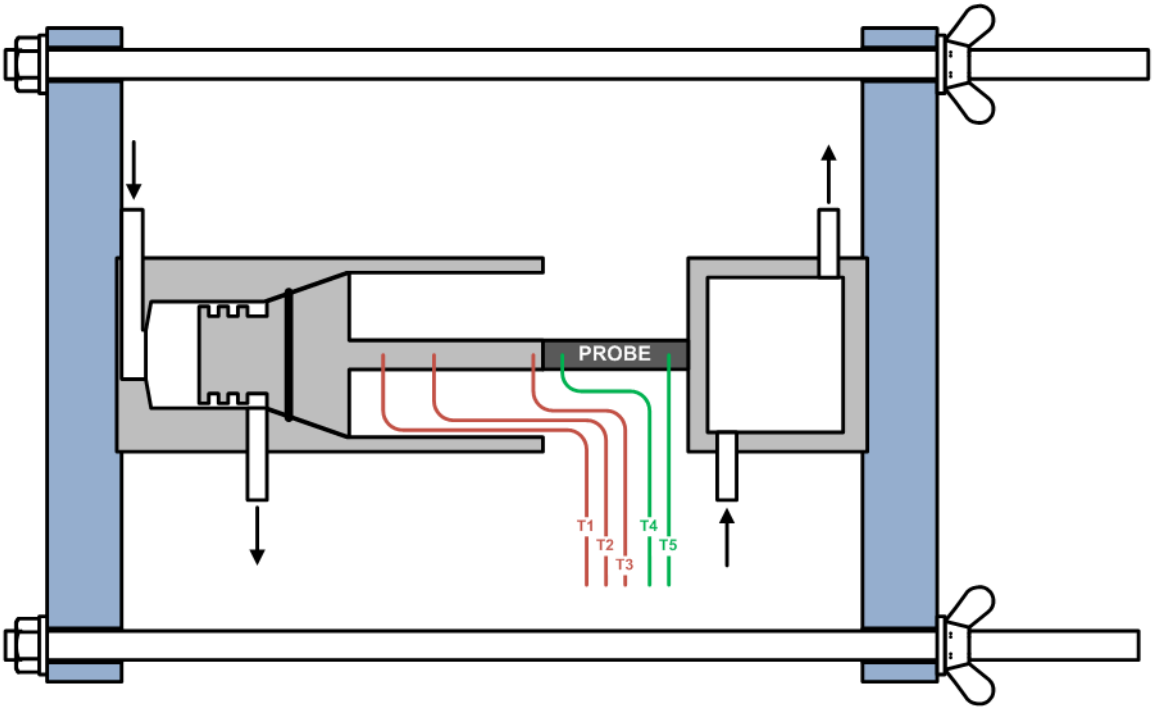


Abb. 32: Schematischer Aufbau der Apparatur zur direkten, komparativen Wärmeleitfähigkeitsmessung (Erläuterungen im Text)

5.3.3.2 Indirekte Messung durch Flash-Methode (fTC)

Gerät: Anter FlashLine 3000, Xe-Entladungslampe (600 V), Spülgas: Ar

sowie ausgewählte Messungen im Zentrallabor Fa. Netzsch (Netzsch LF457 MicroFlash, Messparameter nicht näher bekannt)

Probenanforderungen:

- zylindrisch (Durchmesser 6,0 mm, Höhe: 2-3 mm)
- grafitisierte Oberfläche (Grafitspray Aerosol GS)
- bekannte Dichte und Wärmekapazität bei Messtemperatur

5.3.4 Linearere Ausdehnungskoeffizient (CTE)

Gerät: Netzsch DIL 402C Horizontaldilatometer

Heizrate: 5 K/min

Gasfluss: 130 mL He 5.0/min

Messkraft: 45 cN

Kalibrierung mittels Platin-Standard. Auswertung als $CTE^{techn.}_{(30\text{-}200°C)}$ und $CTE^{techn.}_{(30\text{-}400°C)}$

Zum Abbau von Eigenspannungen wurden sämtliche Proben vor CTE-Messung einer simulierten Dilatometer-Fahrt unterzogen (vgl. 7.3.2).

5.3.5 Röntgendiffraktion (XRD)

Gerät: Philips XPert Pro (Goniometer PW3050/60, Probenbühne PW3064, Cu-Anode)

Zur Identifizierung der Phasen wurden hauptsächlich Powder Diffraction Files (PDF) des International Centre for Diffraction Data verwendet. Die Zuordnung der Kohlefaser-Reflexe erfolgte durch eigene Referenzmessung an nativen Granocfasern.

5.3.6 Elementaranalysen

Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF): Philips X'Unique II

Elementaranalyse auf Kohlenstoff (EAC): Leco CS230

Atomspektroskopie (ICP-OES): Thermo iCAP 6500; 6-Punkt-Kalibrierung (0-10 µg/L)

Probenaufarbeitung:

- Probe (100-400 mg) mit 2 mL konz. HNO_3 und 0,5 mL $HClO_4$ für 120 min bei 100 °C
- Aufheizen auf 130 °C, Reaktion über Nacht
- Zugabe von 0,5 mL $HClO_4$, Reaktion bei 150 °C für 120 min, Abkühlen
- Zugabe von 1 mL konz. HNO_3 und 4 mL deionisiertem Wasser
- Überführen und Auffüllen auf 10,00 mL

Bei einigen Proben blieben nach dem Aufschluss schwarze Rückstände zurück. Aufgrund der Zusammensetzung der Proben und der eingesetzten Chemikalienmengen kann davon ausgegangen werden, dass sämtliche metallischen Bestandteile in Lösung vorlagen und lediglich Teile des enthaltenen Kohlenstoffs zurückblieben. Wie sich einfach nachrechnen lässt, wäre die eingesetzte Salpetersäuremenge in der Lage ca. 1,6 g Silber (also die vierfache Einwaage) zu lösen:

$$3\ Ag + 4\ HNO_3 \rightarrow 3\ AgNO_3 + NO + 2\ H_2O$$

5.3.7 Thermische Cyclierung (CYC) und Pressure Cooker Test (PCT)

Ausgewählte Proben wurden bei der Siemens AG (Abteilung Power Electronics and Energy Management, Dr. Levchuk) hinsichtlich Beständigkeit gegenüber Temperaturwechsel und erhöhtem Druck/Temperatur-Regime untersucht.

Thermische Cyclierung: 1000 Cyclen (-55/+150 °C) mit jeweils 20 min Haltezeit und 2 s Transferzeit

Pressure Cooker Test: 168 Stunden (7 d) bei 121 °C/200 kPa

5.3.8 Benetzungswinkelmessung und TOF-SIMS

Zur Beurteilung der Eignung einiger Mittler-Elemente wurden an idealisierten Substraten Benetzungswinkelmessungen durchgeführt. Zum Einsatz kamen flache Proben (10 x 10 mm) aus Glaskohlenstoff (Sigradur G ™, HTW), polykristallinem Grafit (SKF), Nickel (99,9945%), Cobalt (99,95%) und Molybdän (99,95%) (alle Alfa Aeser). Die Oberflächen (mit Ausnahme des Glaskohlenstoffs) wurden mit Diamantpaste (1 µm) und Aluminiumoxidsuspension (0,05 µm) feinpoliert und mit Aceton/Ultraschall gereinigt.

Zur Beurteilung des Einflusses von Carburierung bzw. Kohlenstoffauflösung auf den Benetzungswinkel wurden Proben der Metalle im Quarzrohrofen bei 1273 K 3600 s mit fließendem Endogas ($2 \times 10^{-2}\ m^3/h$; 20 vol% CO, 0,5 vol% Propan, 40 vol% H_2, 39,5 vol% N_2; Air Liquide) carburiert. Die Substrate wurden anschließend erneut poliert und gereinigt. Zur Beurteilung der Kohlenstoffaufnahme (und des Sauerstoffgehalts) wur-

den TOF-SIMS-Messungen an den nativen und den carburierten Metallblechen durchgeführt:

Gerät: TOF-SIMS^5 (ION-TOF GmbH) mit Reflectron mass analyser, Primärionenquelle: bismuth liquid metal ion gun (LMIG), dual source sputter ion column (Cs^+ and O_2^+), Position: beide 45° zur Probenoberfläche; Sputterfeld: 300 x 300 µm^2 and 100 x 100 µm^2; Ionenstrom: 0.4 pA für Bi_3^+ (25 keV); 138 nA für Cs^+ (2 keV). Sputtern, Analyse und Ladungskompensation mit niedrigenergetischen Elektronen im „interlaced mode" (1 s Pause, 2 s Sputtern). Oberflächenrauheit und Tiefe der Sputterkrater wurden durch digitale Holographiemikroskopie (R1000, Lyncée Tec.) vermessen. Die Bildung von Molybdäncarbid wurde durch XRD-Messung untersucht.

Die Messung der Benetzungswinkel erfolgte im Vakuum (10^{-4} Pa) bei ca. 1273 K mit der „Sessile-Drop-Methode". Silber-Kügelchen (ca. 0,04 g; 99,95%, Heimerle+Meule) wurden auf dem Substrat platziert. Die Beheizung des Substrates erfolgte durch ein darunterliegendes Tantal-Heizelement wie in [08Schw] beschrieben. Zur Ausmessung des Kontaktwinkels wurden digitale Bilder unmittelbar nach Schmelzen des Silbers herangezogen.

5.4 Beschichtung von Kohlefasern mit Mittlerelementen

5.4.1 Cobalt

Cobalt bildet keine Carbide und hat keine nennenswerte Löslichkeit in Silber. Es bietet sich somit als metallisches Interface an.

Die Beschichtung mit Cobalt erfolgte durch thermische Zersetzung und Reduktion unter Wasserstoff. Die Fasern wurden mit einer möglichst konzentrierten Cobaltacetat-Lösung am Rotationsfilmverdampfer bis zur Trockene eingedampft. (Zur besseren Benetzung der Fasern wurde fallweise ein Tropfen stark verdünnter Soprophor 796/P-Lösung (nichtionisches Tensid, Fa. Rhodia) zugesetzt.) Nach Endtrocknung im Trockenschrank (110 °C) wurden die Fasern im Quarzrohrofen 30 min bei 400 °C in strömendem Wasserstoff (0,5 L/min) reduzierend behandelt.

5.4.2 Nickel

Nickel zeigt nur geringe Löslichkeit für Silber und ist umgekehrt kaum in Silber löslich. Das Interface liegt in metallischer Form ohne Carbidbildung vor.

Die nasschemische Nickelbeschichtung erfolgte unter Anwendung der in [07Janh] beschriebenen Methode. In einigen Fällen wurde vor Beschichtung eine Sensibilisierung und Aktivierung (60 min in einer Lösung von Zinn(II)chlorid (0,1 mol/L) in Salzsäure (0,1 mol/L); 30 min in einer Lösung von Palladium(II)chlorid (0,003 mol/L) in Salzsäure (0,25 mol/L); Spülen mit destilliertem Wasser) durchgeführt. Die Fasern wurden anschließend in einer Lösung aus Nickel(II)sulfat in Natriumacetat-Essigsäurepuffer vorgelegt. (In einem Versuch wurde die Methode unter Verwendung von Nickel(II)chlorid an Stelle von Nickel(II)sulfat (RH001) bei gleichzeitiger Reduktion der eingesetzten Menge von 0,037 mol auf 0,034 mol modifiziert.) Als Reduktionsmittel diente Natriumhypophosphit, das während 120 min bei 85 °C und anschließend 60 min bei 93 °C mit dem Nickelsalz unter Abscheidung metallischen Nickels reagiert. Auf Grund von Vorversuchen war mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 79 % zu rechnen, was durch einen entsprechenden Überschuss im Ansatz ausgeglichen wurde. Die beschichteten Fasern wurden mit Wasser und Ethanol gewaschen und im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet.

5.4.3 Molybdän

Molybdän und Silber zeigen keine nennenswerte Löslichkeit ineinander. Bei Kontakt mit Kohlenstoff und höheren Temperaturen ist die Bildung von Molybdäncarbid (Mo_2C) möglich. Interfaces auf Basis von Molybdän wurden über zwei Wege der Gasphasenreaktion aufgebracht.

5.4.3.1 Molybdän(VI)oxid

Die leichte Sublimierbarkeit von Molybdän(VI)oxid (ab 700 °C) bietet eine gute Möglichkeit zur Beschichtung verschiedener Substrate. Die parallel dazu ablaufende Reduktion mit Wasserstoff verläuft zweistufig [94Brai]:

$$MoO_3 + H_2 \rightarrow MoO_2 + H_2O \qquad (600\text{-}700\ °C)$$

$$MoO_2 + 2\ H_2 \rightarrow Mo + 2\ H_2O \qquad (950\text{-}1100\ °C)$$

Die praktische Durchführung erfolgte durch Mischen des fein verriebenen Molybdän(VI)oxids mit den Fasern und Aceton und Homogenisierung durch 5-minütige Ultraschallbehandlung. Die Suspension wurde im Trockenschrank (70 °C) eingedampft und in Quarz-Schiffchen gleichmäßig verteilt. Die Sublimation und Reduktion erfolgt zweistufig (750 °C/60 min und 1000 °C/30 min) im Quarzrohrofen unter strömendem Wasserstoff (0,5 L/min).

5.4.3.2 Molybdän(V)chlorid

Die Verwendung von Molybdän(V)chlorid ist eine mögliche Alternative zur Oxid-Sublimation. Das schwarze, äußerst wasser- und sauerstoffempfindliche Pulver schmilzt bei 194 °C, siedet bei 278 °C und neigt zur Sublimation [94Brai]. Unter Wasserstoff ist $MoCl_5$ ab 700 °C direkt zum Metall reduzierbar [90Moly].

Die Handhabung des Chlorids erfolgte in trockener Argonatmosphäre (Glovebox). Im Quarzrohrofen wurden Fasern (K-1100, 10 mm) und $MoCl_5$ so platziert, dass aufgrund des Temperaturprofils im Ofenrohr eine Precursor-Temperatur von 260 °C und eine Target-Temperatur von 770 °C erreicht wurde. Die Aufheizrate betrug 10 K/min, die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs 0,5 L/min und die Haltezeit 60 min.

5.4.4 Wolfram

Auch zwischen Wolfram und Silber besteht keine nennenswerte Löslichkeit. In Kontakt mit Kohlenstoff tritt in dünnen Schichten bereits ab ca. 800 °C Carbidbildung auf [99Lass].

5.4.4.1 Wolfram(VI)oxid

Die Reduktion des Oxids mit Wasserstoff zum Metall erfolgt stufenweise, unter Bildung des flüchtigen $WO_2(OH)_2$, und beginnt bereits ab 600 °C [99Lass].

Zur Abscheidung von Wolfram wurden die Fasern (K-1100, 10 mm) mit fein verriebenem WO_3 gemischt und zweistufig bei 950 °C und 1100 °C jeweils für 60 min (Heizrate 5 K/min) im Quarzrohrofen unter fließendem Wasserstoff (0,5 L/min) erhitzt.

5.4.4.2 Wolfram(VI)chlorid

Das violett-schwarze WCl_6 schmilzt bei 275 °C und siedet bei 347 °C. Es ist an Licht wenig beständig und zerfällt an Luft langsam zum Gelboxid (WO_3). Die Handhabung erfolgte daher in trockener Argonatmosphäre (Glovebox). Mit Wasserstoff ist WCl_6 bei 600-900 °C zum Metall reduzierbar [99Lass].

Zur Abscheidung von Wolfram aus Wolfram(VI)chlorid wurden verschiedene Wege beschritten. Zum einen wurde, wie beim Wolfram(VI)oxid, mit einer direkten Mischung aus Fasern und Precursor gearbeitet. Andererseits wurde versucht, das Wolfram(VI)chlorid über die Gasphase zu den Fasern zu transportieren. Alle Versuche fanden in einem Quarzrohrofen unter Anwendung desselben Temperaturprogramms wie unter 5.4.3.1 beschrieben und mit einer Wasserstoffströmung von 0,5 L/min statt.

In Versuch RH023 wurden mittig im Ofen Fasern (K13D2U, 10 mm) und in 14 cm Entfernung (am Ofeneingang) WCl_6 platziert. Diese Positionen entsprechen (aufgrund des Temperaturprofils im Rohrofen) bei der ersten Stufe des Temperaturprogramms (950 °C) einer Precursor-Temperatur (WCl_6) von 400 °C und einer Target-Temperatur (Fasern) von 950 °C.

In Versuch RH024 wurde im Gegensatz dazu mit einem Gemisch aus Fasern (K-1100, 10 mm) und WCl_6 gearbeitet. Die Probe wurde in einem Quarz-Schiffchen platziert, zum Schutz des Ofenrohrs nach oben hin mit einem Molybdänblech abgedeckt und 60 min bei 900 °C im Wasserstoffstrom reduziert.

In weiterer Folge wurde versucht, die Verdampfung des WCl_6 kontrolliert und außerhalb der Heizzone des Rohrofens durchzuführen. Dazu wurden das Wolfram(VI)chlorid mit einem extern angelegten Heizband außerhalb des Ofens im Wasserstoffstrom und die Fasern (Granoc, 1 mm) in der Heizzone des Rohrofens auf 950 °C erhitzt (Abb. 33). In Versuch RH029 verdampfte das vorgelegte WCl_6 binnen weniger Minuten und schied sich teilweise als Wolframspiegel noch vor dem Ofen oder am kühleren Ausgang des Ofens wieder ab. Daher wurde in Versuch RH031 mit geringerer Heizleistung der Heizspirale aufgeheizt und die Strömungsgeschwindigkeit im Ofenrohr minimiert. Um eine gleichmäßigere Beschichtung zu erzielen wurden das Ofenschiffchen nach 120 min sowie die Fasern im Schiffchen selbst gewendet, dann wurde die Prozedur wiederholt.

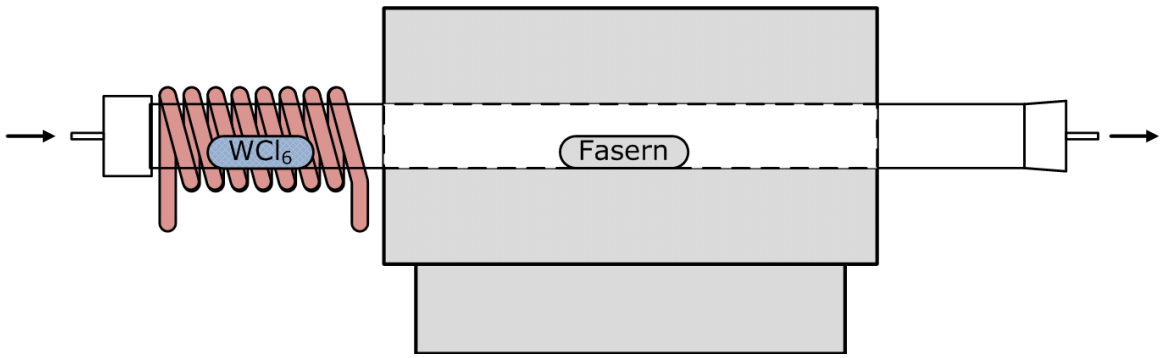


Abb. 33: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Wolfram-Beschichtung mit WCl_6 (Erläuterungen im Text)

5.4.5 Bor

Silber und Bor haben bei Temperaturen bis über den Schmelzpunkt von Silber hinaus keine gegenseitige Löslichkeit. In Kupfer-Kompositen wird Bor gelegentlich in Form der eutektischen Legierung mit 2 wt% B eingeführt. Im Falle von Silber ist dieser Weg wegen der Unlöslichkeit somit nicht möglich. Die Beschichtung der Kohlefasern erfolgte über eine carbothermische Hochtemperatur-Reduktion von Boroxid. Nach [06Aliz] tritt bei Temperaturen ab 1400 °C bereits Borcarbid (B_4C) auf. [07Janh] konnte diesen Befund mit XRD-Messungen bestätigen.

Die Fasern wurden zur Beschichtung mit fein verriebenem Boroxid und Aceton vermengt, getrocknet und in ein Aluminiumoxid-Schiffchen überführt. Die Reduktion erfolgte bei 1400 °C (Heizrate: 5 K/min) während 60 min im Rohrofen unter minimalem Argonfluss als Schutzgas. Es wurden zwei unterschiedliche Fasertypen (Granoc, 10 mm und K-1100, 30 mm) mit dem Verfahren der Hochtemperatur-Borierung behandelt.

5.4.6 Chrom

Chrom zeigt im Bereich bis ca. 1000 °C praktisch keine Löslichkeit für oder in Silber, aber starke Affinität zu Kohlenstoff. Es ist, in Form des bei 947 °C sublimierbaren Chrom(III)chlorids [62Chro], über eine Gasphasenreaktion mit Wasserstoff bei Rotglut reduzierbar. $CrCl_3$ ist an Luft bei Raumtemperatur stabil, aber stark hygroskopisch.

Die Beschichtungsversuche erfolgten ähnlich wie für WCl_6 (5.4.4.2) beschrieben. In Versuch RH026 wurden K-1100-Fasern (10 mm) mit $CrCl_3$ in trockener Argonatmosphäre (Glovebox) händisch gemischt und in den Quarzrohrofen überführt. Die Reduktion erfolgte bei 870 °C unter strömendem Wasserstoff (0,5 L/min).

In Versuch RH032 wurden Precursor und Target getrennt. Dazu wurden K-1100-Fasern in der Mitte des Rohrofens platziert, der Precursor aber wurde ohne direkten Kontakt mit den Fasern in einem Abstand von etwa 7 cm (in Richtung Gaseinlass) vorgelegt. Um die zur Sublimation des Chrom(III)chlorids nötigen Temperaturen (950-1000 °C) am Ort des Precursors zu erreichen, musste wegen des Temperaturgefälles im Rohrofen eine Target-Temperatur von 1100 °C eingestellt werden. Bei einem Wasserstoffffluss von 0,25 L/min wurden die Fasern 180 min bei 1100 °C gehalten.

5.4.7 Titan

In [99Lee] wird der Einsatz von Titan(IV)chlorid zur Beschichtung verschiedener Substrate mit Titan vorgestellt. Die Reaktion läuft stufenweise ab. Im ersten Schritt reagiert verdampftes $TiCl_4$ (unter 200 mbar) mit Titan-Spänen bei ca. 900 °C zu einem Gemisch niederer Chloride. Im zweiten Schritt kommt es bei Temperaturen über 500 °C zur Bildung von Titanschichten auf dem Substrat (SiO_2, Si, Edelstahl).

In Anlehnung an diese Methode wurden im Quarzrohrofen (Durchmesser: 40 mm) wie folgt Granocfasern beschichtet: Titan(IV)chlorid wurde bei 50 °C mittels Durchleitung von Argon in die Gasphase gebracht und bei 900 °C über 1,00 g Titan-Späne geleitet. Im daran anschließenden Bereich des Ofens bei > 500 °C wurden 1,00 g Ganocfasern auf einer Grafitfolie vorgelegt und die Titanchlorid-Dämpfe 60 min lang darübergeleitet (Abb. 34).

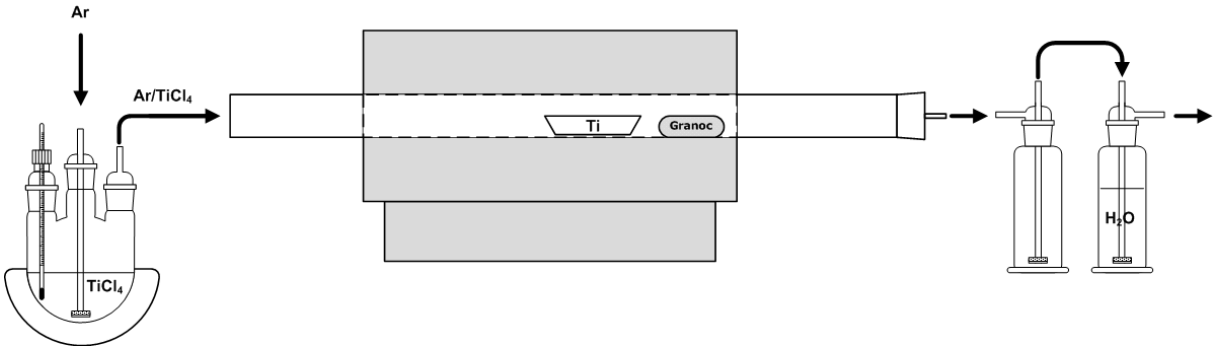


Abb. 34: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Titanbeschichtung mit $TiCl_4$

Aus dem eingestellten Gasfluss (7 L Argon/h) und der Sättigungskonzentration [09Gest] bei 50 °C (395 mg/L) ergibt sich eine maximal eingeleitete $TiCl_4$-Menge von 2,77 g/h. Nach 60 min wurde die $TiCl_4$-Zuleitung gestoppt.

5.5 Gasdruckinfiltration

5.5.1 Vorversuche

Die nachfolgend beschriebenen Konsolidierungsverfahren (Gasdruckinfiltration, Heißpressen) sind vergleichsweise arbeits- und kostenintensive Techniken. Um deren Einsatz zu rechtfertigen, wurden zunächst Proben durch drucklose Infiltration[16] von beschichteten Kohlefasern mit Feinsilber hergestellt (RH037, RH062). Da unbeschichtete Kohlefasern prinzipiell nicht mit Silber benetzbar sind [08Kone], wurden molybdänbeschichtete Fasern herangezogen. Die Zusammensetzung der Ansätze ist praktisch identisch mit der eines GPI-Experimentes (RH028) und eines Heißpress-Experimentes (RH060), womit ein direkter Vergleich der Methoden möglich ist. Die Fasern (Granoc, 1 mm) wurden für alle Versuche in einem Ansatz über MoO_3 mit 10,8 vol% Molybdän (bezogen auf das Faservolumen) beschichtet. Das drucklose Infiltrieren erfolgte im Grafittiegel im Induktionsofen. Wegen der Löslichkeit von Sauerstoff in Silber und der Reaktion von Kohlefasern und Grafit mit Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen wurde das Experiment unter Vakuum (RH037) oder 75 kPa Argon (RH062) durchgeführt.

[16] Der Begriff „drucklos“ ist hier im Sinne einer Infiltration ohne Anlegen eines Überdrucks zu verstehen.

Um den Einsatz von Molybdän als Preform-Material (s.u.) zu rechtfertigen, wurde ein Blindwert durch Infiltrationen einer leeren Preform und Messung der thermischen Leitfähigkeit bestimmt. Ebenfalls als Blindwert zu verstehen ist die Messung der Wärmeleitfähigkeit von niedrigstlegiertem Silber (Ansatz mit 0,1 at% Co), da Cobalt zumindest theoretisch aus der Beschichtung der Fasern in die Matrix diffundieren könnte. Die Herstellung dieser Legierung ist in Abschnitt 5.5.5 näher beschrieben.

Eine der treibenden Kräfte für die Auffüllung der Faserzwischenräume mit Metallschmelze ist der angelegte Gasdruck. Daher wurde auch der Einfluss variierenden Drucks mit nativen Granoc-Fasern untersucht. In den Versuchen RH033 und RH034 wurden 10 vol% Granocfasern mit Feinsilber unter Anwendung von $4{,}5.10^6$ Pa und mit $1{,}0.10^6$ Pa Argon infiltriert.

5.5.2 Preforming

Aus den in Kapitel 3.2.2 genannten Gründen ist der Einsatz von Preformen zur Infiltration von Fasern notwendig. Es wurden daher Preformen aus Molybdänblech verwendet. Der geringe Dichteunterschied von Molybdän und Silber (ca. 0,2 g/cm^3) erzeugt allerdings auch für diese Preformen einen Auftrieb, weshalb sie am Boden des Tiegels fixiert werden müssen. Der Tiegel selbst wurde zweiteilig ausgeführt, um ein Entnehmen der erstarrten Probe zu ermöglichen. Dabei ist auf eine Tiegel-Geometrie mit möglichst geringem Überschussvolumen zwischen Preform und Tiegel zu achten um den Silberverbrauch zu minimieren (Abb. 35).

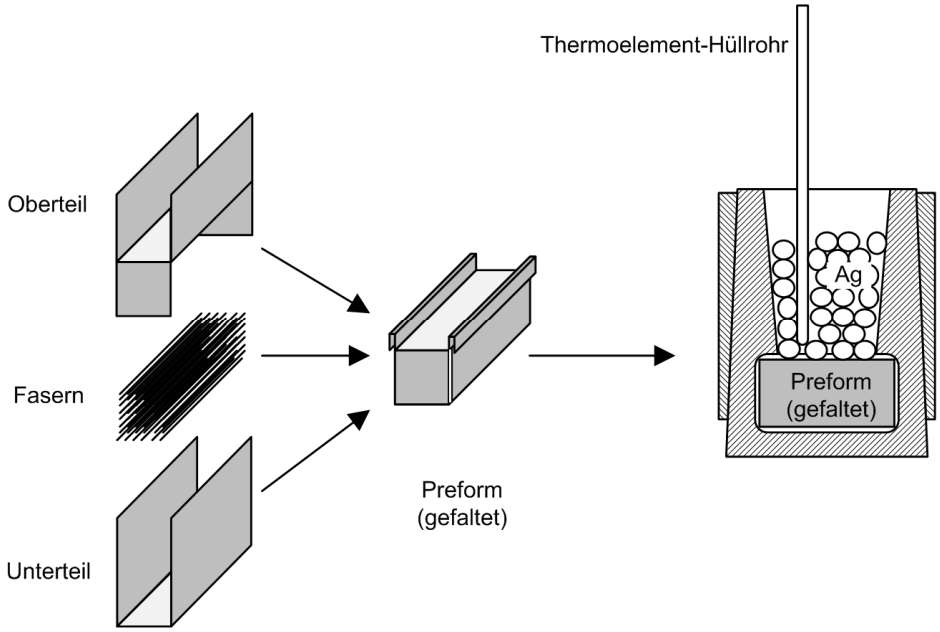


Abb. 35: Preforming: Platzierung von Kohlefasern in einer Molybdänblech-Preform und Positionierung im Infiltrationstiegel

Die Befüllung der Preformen wird durch eine Eigenheit der Kohlefasern erschwert. Speziell Kurzfasern (z.B. Granoc/1 mm) zeigen ein äußerst geringes Schüttgewicht (ca. 0,12 g/cm^3) und neigen wie bereits erwähnt nach dem Niederpressen zum Auffedern („Spring-back-Effekt"). Die Anwendung von Pressdrücken würde den Vorteil der mechanischen Schonung der Fasern, gegenüber dem Heißpressen, zunichte machen. Die Auswirkungen erhöhten Pressdrucks auf die Länge der Kohlefasern konnten qualitativ dargestellt werden (Kapitel 6.3.2). Durch trockenes Einfüllen („sanftes Stopfen") in Molybdänblechkäfige sind Faservolumengehalte in den MMC zwischen 7 und 17 vol% gut erreichbar. Um den Fasergehalt ohne Anwendung großer Drücke zu erhöhen wurden Versuche mit Fasersuspensionen durchgeführt. Granoc-Fasern (1 mm) wurden in Wasser mit oder ohne Zusatz von Soprophor 796/P suspendiert und abgesaugt. Der Zusatz von Soprophor führte zwar nicht zu kompakteren Filterkuchen, hatte aber Vorteile in der Handhabung der Suspensionen (keine Anhaftungen an den Glaswänden, feinere Verteilung der Einzelfasern in der Suspension). Auf diese Weise wurde ein maximal erzielbarer Faservolumenanteil in der Preform von ca. 24 vol% ermittelt. Weitere Kompaktierung ist nur unter Anwendung größerer Drücke und den damit verbundenen Nachteilen möglich.

Vorteil dieses Suspensions-Preformings gegenüber dem trockenen Befüllen:

- besseres Handling
- kein Auftreten von Faserstäuben
- Erzielung geringfügig höherer Fasergehalte
- evtl. gleichmäßigere Verteilung und bessere Verfilzung der Fasern untereinander

Ein prinzipielles Problem der Gasdruckinfiltration in der beschriebenen Form ist die, nur in grober Form mögliche, Einstellung des Fasergehalts. Einerseits ist das Volumen der verwendeten Preformen nicht völlig konstant, wodurch die Einwaage an Fasern nicht genau auf die Preform abgestimmt werden kann. Andererseits kann es im Zuge der Infiltration zu einer Konzentrierung der Fasern im Kern der Preform kommen. Da die eigentliche Probe aus dem erstarrten Preform-Block herausgesägt werden muss, ist der letztendliche Fasergehalt von der Schnittführung abhängig. Unter Annahme einer Restporosität von 0 % ist jedoch aus der gemessenen Dichte der herausgeschnittenen Probe ein effektiver Fasergehalt berechenbar. Generell muss aber davon ausgegangen werden, dass über Gasdruckinfiltration nicht dieselben hohen Fasergehalte wie beim Heißpressen erzielt werden können.

5.5.3 Apparatur

Die verwendete Anlage (Abb. 36) diente ursprünglich zur Infiltration mit Aluminiumschmelzen. Für die Anwendung bei Silber und Silberlegierungen waren Adaptierungen notwendig. Durch Verringerung des Heizleiterquerschnitts, hochamperige Zuleitungen und Erhöhung des Kühlwasserflusses konnte die erreichbare Temperatur innerhalb des rohrförmigen Heizleiters auf das nötige Niveau gebracht werden.

Anlagenparameter:

Sekundärstrom:	max. 1600 A
Max. Heizleistung:	ca. 9,6 kW
Maximaldruck:	5.10^6 Pa (Sicherheitsdruck: $1,5.10^7$ Pa)
Kühlwasserbedarf:	ca. 350 L/h
Druckbehältervolumen:	ca. 4,5 L
Heizleiter-Durchmesser:	60 mm (innen)
Temperaturmessung:	4 Stück Typ K Thermoelemente mit Quarzhüllrohren

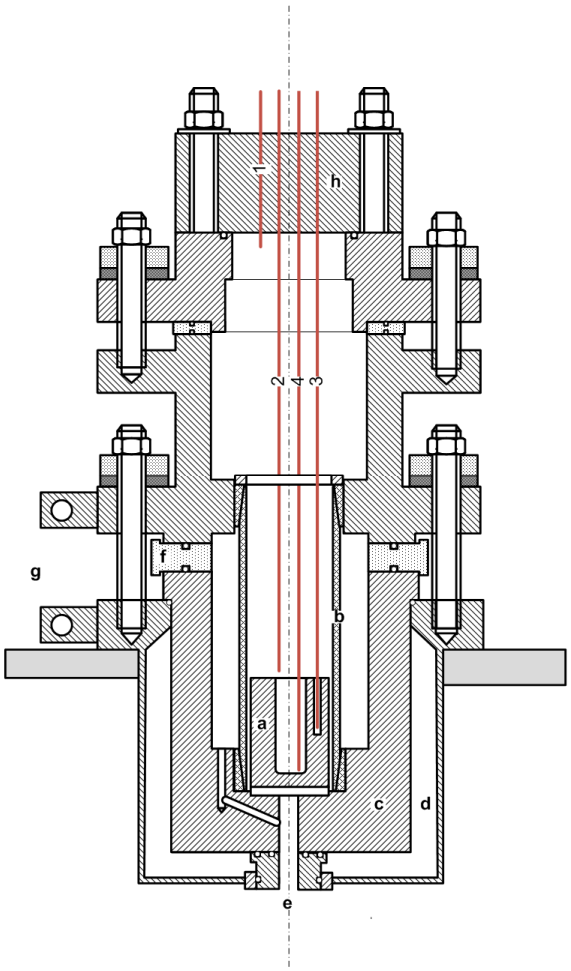


Abb. 36: Schematischer Aufbau des Autoklaven zur Gasdruckinfiltration (GPI): (a) Infiltrationstiegel, (b) Grafit-Heizleiter, (c) Druckbehälter, (d) Kühlwassermantel, (e) Vakuumanschluss, (f) Elektrische Isolierung, (g) Stromanschlüsse, (h) Druckdeckel, 1 - 4 (rot): Thermoelemente

Ein typischer Infiltrationsvorgang beginnt mit dem Einbau des, mit Faser-Preform und Silbergranalien (oder Silberlegierungsstücken) gefüllten, Grafittiegels in den Druckbehälter. Der Tiegel hängt dabei direkt im rohrförmigen Grafitheizleiter. Nach Spülung mit Argon und Evakuierung des Druckbehälters beginnt die Aufheizphase. Innerhalb von ca. 60 min ist im Inneren des Tiegels eine Temperatur von 1045 °C erreicht. Nach Absperren der Vakuumpumpe kann durch Aufgabe von Argon der gewünschte Infiltrationsdruck (typischerweise $4{,}5.10^6$ Pa) eingestellt werden. Durch Wärmeabfuhr infolge Konvektion sinkt die Temperatur bei maximaler Heizleistung innerhalb von 5 min auf $T<F_p$(Ag oder Ag-Legierung), womit der Infiltrationsprozess beendet ist. Die Abkühlung erfolgt unter Argon-Druckatmosphäre binnen ca. 30 min bis auf Raumtemperatur.

5.5.4 Infiltration mit Feinsilber

In den meisten Versuchen wurde, wie oben beschrieben, mit Feinsilber infiltriert. Zum Einsatz kamen sowohl unbeschichtete (native) Fasern als auch beschichtete Fasern. Die Zusammensetzung der Einzelversuche sind in Anhang A zusammengefasst und werden im Ergebnisteil näher beschrieben.

5.5.5 Infiltration mit Legierungen

5.5.5.1 Niedrigstlegiertes Silber

Zunächst wurden Legierungsansätze mit jeweils 0,1 at% Co, Ni, Cr und Mo in Silber induktiv in Bornitrid-Tiegeln erschmolzen. Die Einwaagen an Legierungselementen lagen deutlich über den Löslichkeitsgrenzen bei Raumtemperatur. Die tatsächlich in der Legierung vorliegenden Konzentrationen wurden anschließend mittels ICP-OES bestimmt, ebenso wie die Wärmeleitfähigkeit.

In einem weiteren Ansatz wurde mehrstufig aus verpresstem Cobalt-Pulver (OMG, 99,95 wt% Co) und Feinsilber wie folgt eine Legierung (1,0 at% Co) hergestellt:

- Reduktion des Cobalt-Presslings für 60 min unter fließendem H_2 bei 1100 °C
- Schmelzen der Legierung aus Feinsilber und Cobalt-Pressling für 100 min im Vakuum bei 1000 °C (Grafitrohrofen)
- Schmelzregulus wenden (upside-down)
- Aufschmelzen im Induktionsofen (Vakuum) für 30 min bei ca. 1000-1100 °C
- Abtrennung des Kopfstücks mit Cobalt-Überschuss

Auch für diese Legierung wurden die Wärmeleitfähigkeit und der tatsächliche Co-Gehalt (ICP-OES) vor Anwendung als Infiltrationslegierung bestimmt.

5.5.5.2 Ag-Si

Silber und Silicium bilden eine eutektische Legierung mit 3,1 wt% Si (11,0 at%). Wegen der Reaktivität des Siliciums[17] sind zum Erschmelzen Tiegel aus Bornitrid einzusetzen. Die verwendeten Legierungen wurden unter Vakuum induktiv erschmolzen, charakterisiert (TC, CTE, Auswirkung unterschiedlicher Wärmebehandlungen) und sowohl Granoc-Fasern (RH048, RH061) als auch K-1100-Fasern (RH079, RH119) damit infiltriert.

Die Gasdruckinfiltration mit Ag-11at% Si wurde, wie alle anderen Infiltrations-Versuche, in einem Grafit-Tiegel durchgeführt. Wegen der kurzen Einwirkzeit der Silber-Silicium-Schmelze auf den Tiegel ist, im Unterschied zur Erschmelzung der Ausgangs-Legierung, kein Bornitrid-Tiegel nötig. Sollte es dennoch zu einer Reaktion kommen, so ist damit zu rechnen, dass diese eher mit den feinen Grafitfasern als mit dem massiven Grafit des Tiegels abläuft. Die Infiltrations-Temperatur wurde dem verringerten Schmelzpunkt des Eutektikums (836 °C) angepasst und der Tiegelinhalt nach Druckbeaufschlagung ($4{,}5.10^6$ Pa) 5 min auf > 900 °C gehalten.

[17] Silicium reagiert beispielsweise mit Tiegeln aus ZrO_2 zu $ZrSiO_4$, Grafittiegel werden unter SiC-Bildung angegriffen.

5.5.5.3 Ag-Ti

Titan ist aufgrund seiner enormen Reaktivität in selbem Maße interessant wie problematisch. Zur Erschmelzung von Titanlegierungen wird vor allem das Verfahren des Skull Meltings eingesetzt, wobei flüssiges Titan bzw. flüssige, titanhältige Legierung nicht mit der eigentlichen Tiegelwand in Berührung kommen. Dazu wird die Tiegelwand gekühlt um jederzeit eine feste Titan-/Titanlegierungsschicht zwischen Tiegel und Schmelze aufrecht zu erhalten. Andere Möglichkeiten bietet das Schwebeschmelzen oder der Einsatz von Y_2O_3-Tiegeln. Da keines dieser Verfahren zur Infiltration einsetzbar oder verfügbar war, wurde die Legierung in einem Bornitrid-Tiegel im Induktionsofen unter Vakuum erschmolzen (Ansatz: 2,0 at% Ti). Nach Charakterisierung der Legierung hinsichtlich TC, CTE und Titan-Gehalt (XRF) wurden 11 vol% 10 mm lange K-1100-Fasern (RH125) im Grafittiegel infiltriert.

5.5.6 Infiltration gemahlener Fasern

In vier Versuchen (RH050 bis RH053) wurde die Auswirkung einer bewusst herbeigeführten, massiven Faserzerkleinerung durch Mahlen von Granoc-Fasern untersucht. Die Fasern wurden in einer Schwingmühle mit Zirkoniumoxid-Mahlkugeln 10 bzw. 60 min gemahlen, mit Aceton nass abfiltriert und getrocknet. Die gemahlenen Fasern wurden anschließend mit Molybdän (über MoO_3) oder Cobalt (über Cobaltacetat) beschichtet und durch Gasdruckinfiltration zu kompakten Körpern umgesetzt.

5.5.7 Wärmebehandlung infiltrierter Proben

Bei ausgewählten Proben wurde die direkte Wärmeleitfähigkeit vor und nach Wärmebehandlungen ermittelt. Die erste Wärmebehandlung wurde durch eine Messung am Dilatometer (T_{max}=450 °C) verwirklicht. Die weiteren Versuche fanden jeweils bei 870 °C im argondurchströmten Quarzrohrofen statt. Die Proben wurden nach 30, 120 und 1020 min jeweils abgeschreckt und die direkte Wärmeleitfähigkeit gemessen.

5.6 Heißpressen

Die Herstellung heißgepresster Verbunde umfasst, für native ebenso wie für vorbeschichtete Fasern, die Teilschritte *Silberbeschichtung*, Vorverdichtung durch *uniaxiales Kaltpressen* und das eigentlich *Heißpressen*.

5.6.1 Silberbeschichtung

5.6.1.1 Nasschemische Abscheidung

Die Einstellung des Verhältnisses von Fasern zu Matrix erfolgt durch die nasschemische Beschichtung mit der entsprechenden Menge Silber. Als Precursor dienen ammoniakalische Silbernitratlösungen, die mit Hydrazinhydrat gemäß

$$4\ Ag^{+} + N_2H_4 + 4\ OH^{-} \rightarrow 4\ Ag + N_2 + 4\ H_2O$$

reduziert werden [07Hula, 02Kozl, 09Hula]. Die Zusammensetzung der verwendeten wässrigen Lösungen ist in Tab. 11 aufgeführt. Die Absolutmengen der Lösungen ergeben sich aus der abzuscheidenden Silbermenge (unter Annahme einer 100 %igen Ausbeute) und einem 3,7fachen Hydrazinüberschuss.

Vorlage	**mol/L**	**Zugabe**	**mol/L**
$(NH_4)_2CO_3$	1,56	$AgNO_3$	0,18
NH_4OH	3,23	NH_4OH	0,24
$N_2H_4.H_2O$	0,13		

Tab. 11: Zusammensetzung der Lösungen zur nasschemischen Silberbeschichtung

Die Durchführung erfolgte in einem Reaktor aus Duran-Glas mit Planflansch-Deckel, PTFE-Rührer und Tropftrichter. Die Fasern wurden in der hydrazinhältigen Vorlagelösung gerührt und die silberhältige Lösung während 120-180 min zugetropft. Nach weiteren 30 min, zur Vervollständigung der Reduktion, wurden die Fasern abgesaugt, gewaschen und im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet.

5.6.1.2 Trockene Zersetzung

Alternativ zur nasschemischen Beschichtung wurde mit Versuch RH107 eine trockene Methode durch Zersetzung von Silbernitrat untersucht. Die Zersetzung des Silbernitrats erfolgt gemäß [04Lvov]:

$$AgNO_3 \rightarrow Ag + NO_2 + 0{,}5\ O_2$$

Die bereits mit Cobalt beschichteten Granocfasern wurden mit festem, fein vermahlenem Silbernitrat trocken vermischt und im Rohrofen (mit 5 K/min auf 350 °C, Haltezeit 15 min; anschließend mit 5 K/min auf 500 °C, Haltezeit 15 min) unter Wasserstoffströmung (100 L/h) umgesetzt.

5.6.2 Kalt- und Heißpressen

Parameter zur Vorverdichtung der beschichteten Fasern:

- Methode: uniaxiales Kaltpressen
- Pressdruck: 500 MPa
- Pressdauer: 10 s
- Matrize: Stahl, rechteckiger Querschnitt (31,8 x 12,8 mm)

Das Heißpressen erfolgte unter Vakuum in einer Grafitmatrize nach folgendem Temperatur/Druck-Programm:

- Aufheizphase 1: 23 MPa; mit 10 K/min auf 650 °C
- Aufheizphase 2: 42 MPa; mit 10 K/min auf 850 °C
- Haltephase: 42 MPa; 300 min auf 850 °C halten
- Abkühlphase 1: 42 MPa; mit 5 K/min auf 650 °C
- Abkühlphase 2: 23 MPa; mit 5 K/min auf 20 °C

Gerät: KCE HP W150/200-2200-100 LA

6 Ergebnisse

Wegen der großen Anzahl an Messwerten und experimentellen Befunden sollen diese zunächst weitgehend unkommentiert präsentiert und im nächsten Abschnitt näher diskutiert werden. In Einzelfällen können sich daraus, zugunsten einer besseren Lesbarkeit, Redundanzen ergeben. Um den Rahmen dieser Arbeit nicht zu sprengen, können nur exemplarisch licht- und elektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben präsentiert werden. Die Auswahl erfolgte sorgfältig unter Sicherstellung eines repräsentativen Querschnitts durch das Probenkollektiv. Ebenfalls im Diskussions-Teil wird auf die Verlässlichkeit der Methoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und des Ausdehnungskoeffizienten eingegangen.

6.1 Benetzungswinkelmessungen

Die untersuchten Substrate wurden, wie in Kapitel 5.3.8 beschrieben, vor den Messungen fein poliert und ihre Rauheit durch digitale Holografie-Mikroskopie vermessen. Die Ergebnisse (Tab. 12, Abb. 38) zeigen mittlere Rauheiten (R_a) unter 70 nm bzw. quadratische Rauheiten (R_q) unter 90 nm. Diese Werte können als ausreichend für die Anwendung der Sessile-Drop-Methode angesehen werden. In Abb. 37 sind Momentaufnahmen zweier Substrate vor und nach dem Erreichen des Silber-Schmelzpunkts zu sehen. Der deutlich unterschiedliche Kontaktwinkel für Molybdän und Nickel ist augenscheinlich. Die Angabe der Ergebnisse der Kontaktwinkel-Messung durch Ausmessung der Standbilder (Tab. 12) erfolgt als Mittelwert (je nach Probe 9 bis 24 Einzelmessungen) unter Berücksichtigung der Standardabweichung.

Substrat	R_a (nm)	R_q (nm)	θ (°)
Glaskohlenstoff	15	20	117±2,8
polykristalliner Grafit	66	85	124±2,8
Nickel	5	7	30±5,3
Nickel, carburiert	31	43	23±5,5
Cobalt	6	7	26±6,4
Cobalt, carburiert	24	34	16±3,8
Molybdän	44	55	107±3,5
Molybdän, carburiert	53	67	106±3,6
Molybdän, in reduzierender Atmosphäre (H_2) geglüht			18

Tab. 12: Ergebnisse der Rauheitsmessung (R_a: mittlere Rauheit, R_q: quadratische Rauheit) der Substrate und der Benetzungswinkelmessungen für Silber bei 1273 K

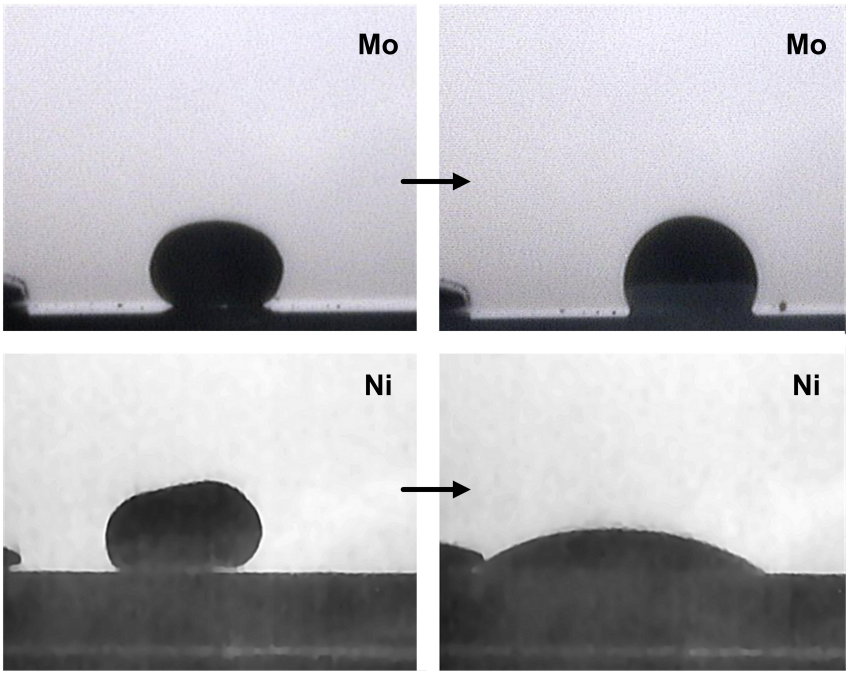


Abb. 37: Digitale Standbilder der Sessile-Drop-Methode am Beispiel Molybdän (oben) und Nickel (unten): Einstellung unterschiedlicher Kontaktwinkel von Silber bei Erreichen des Schmelzpunkts (links: $T < F_p(Ag)$, rechts: $T \geq F_p(Ag)$)

Zur Überprüfung der Kohlenstoffaufnahme und des Sauerstoffgehalts (vor allem in oberflächennahen Bereichen) wurden TOF-SIMS-Tiefenprofile der Metallproben (Co, Ni, Mo) vor und nach Carburierung aufgenommen (Abb. 39 bis Abb. 41). Für Molybdän wurde überdies die Bildung von Molybdäncarbid (Mo_2C) durch XRD-Messung des Substrates bestätigt (Abb. 42). (Da die gewalzten Substratbleche eine starke Texturierung aufwiesen, wurde zur Identifizierung der Molybdän-Signale auf eine Vergleichsmessung an reinem, uncarburiertem Molybdän-Blech anstelle von Literaturdaten zurückgegriffen.) Die Probe zeigte sowohl deutliche Reflexe des Mo_2C, als auch des darunterliegenden Molybdän-Metalls.

Da eine direkte Messung des Kontaktwinkels unter Wasserstoffatmosphäre in der verwendeten Apparatur nicht möglich war, wurde eine Probe des Molybdän-Blechs, nach der regulären Messung des Kontaktwinkels (im Vakuum), im Rohrofen in strömendem Wasserstoff (20 L/min) bei > 1273 K für 3600 s erhitzt. Nach dem Abkühlen unter Wasserstoffatmosphäre war bereits makroskopisch eine Benetzung feststellbar. Zur Vermessung des Kontaktwinkels wurde die Probe eingebettet und ein Querschnitt angefertigt. Der Kontaktwinkel wurde mit 18° bestimmt (Tab. 12).

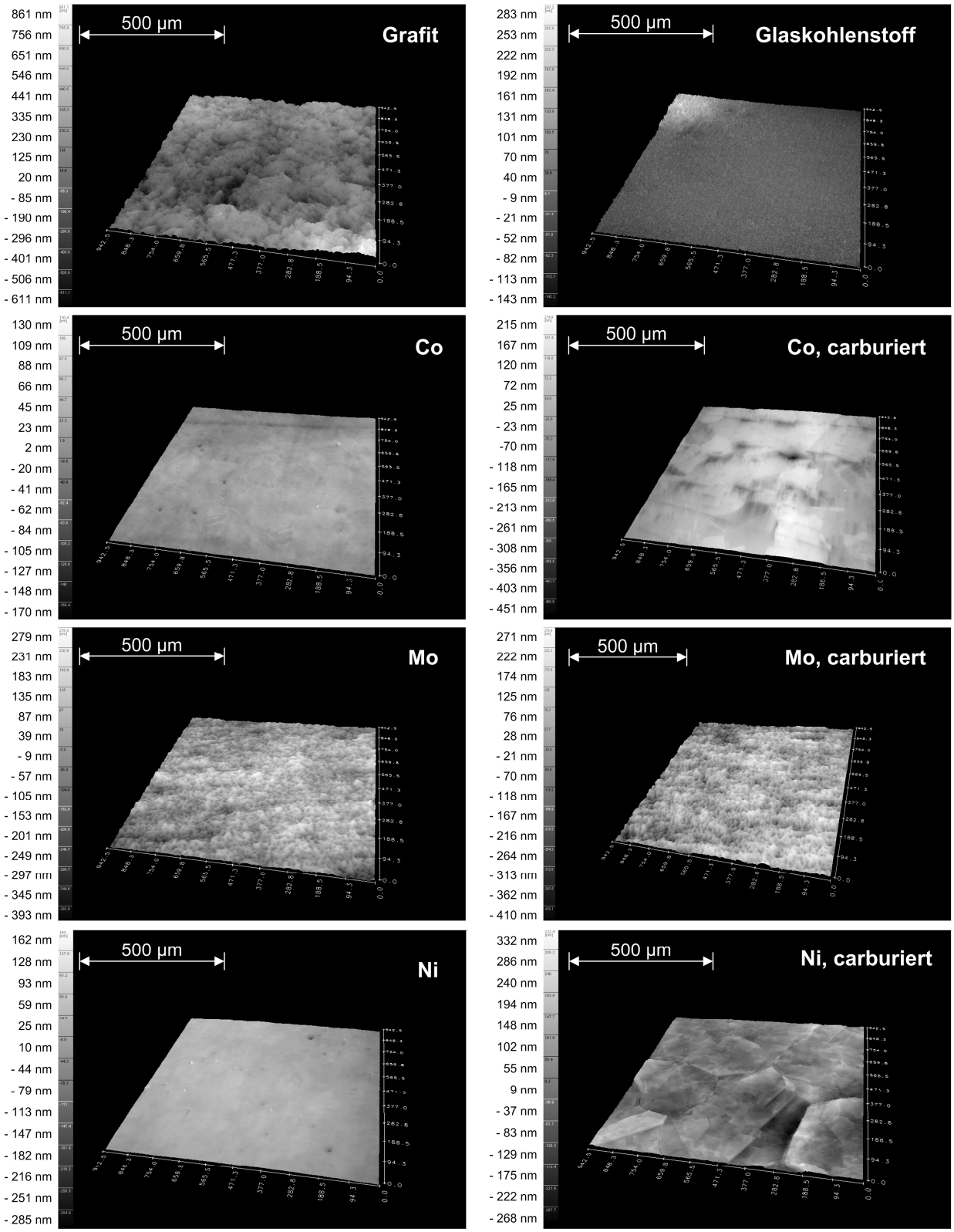


Abb. 38: Benetzungswinkelmessung: Topografie der Probenoberflächen (DHM)

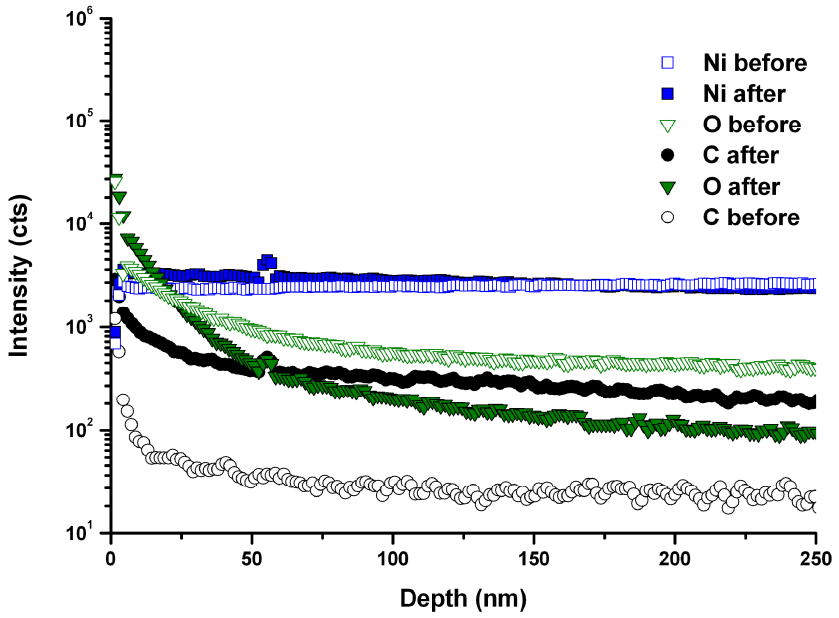


Abb. 39: Nickel-Probe für Benetzungswinkelmessungen (vor und nach Carburierung): Tiefenprofile für O, C und Ni (TOF-SIMS)

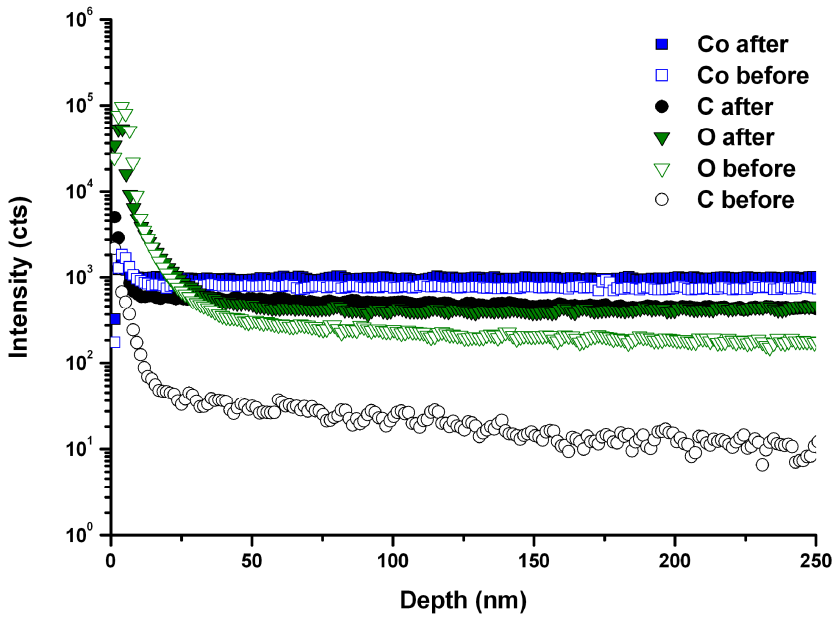


Abb. 40: Cobalt-Probe für Benetzungswinkelmessungen (vor und nach Carburierung): Tiefenprofile für O, C und Co (TOF-SIMS)

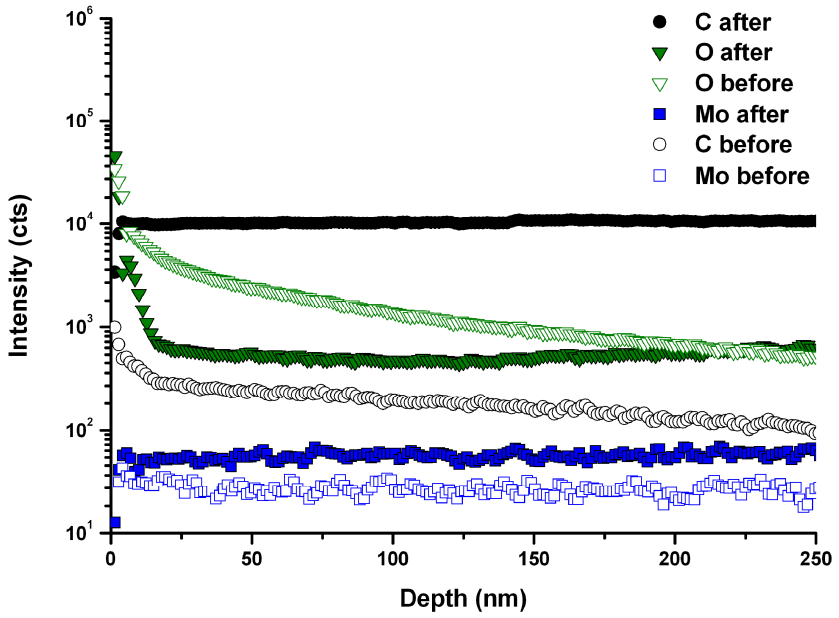


Abb. 41: Molybdän-Probe für Benetzungswinkelmessungen (vor und nach Carburierung): Tiefenprofile für O, C und Mo (TOF-SIMS)

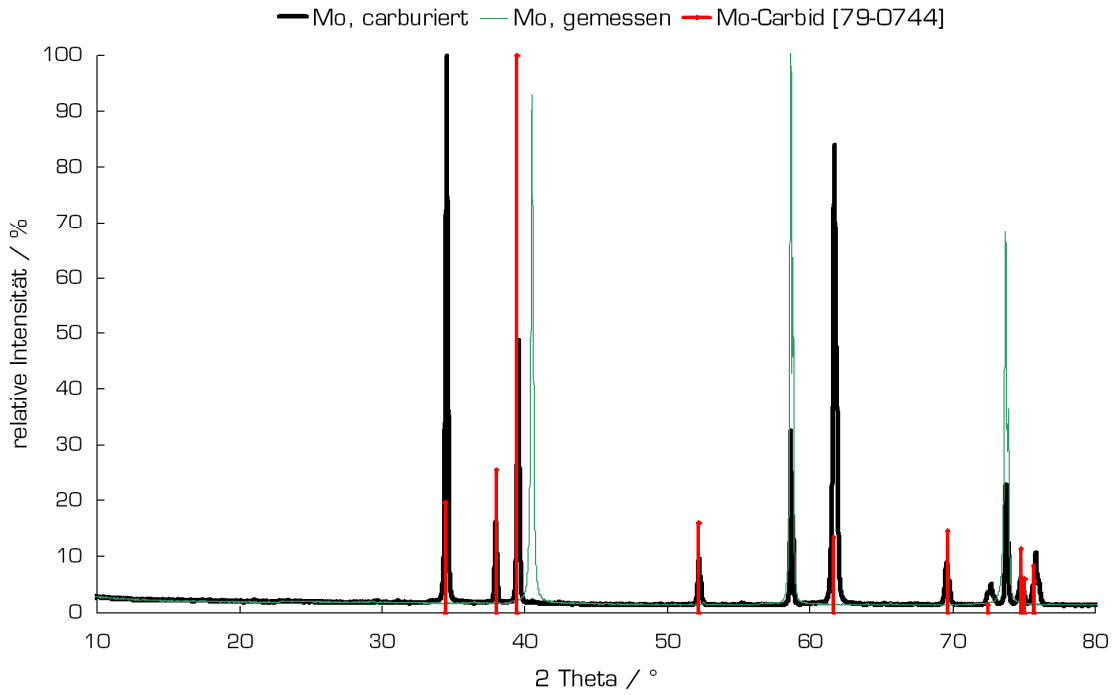


Abb. 42: Molybdänprobe nach Gasphasen-Carburierung: Röntgendiffraktogramm und Phasezuordnung (Vergleichsdaten: Mo: gemessen; Mo-Carbid (Mo_2C) [PDF#79-0744])

6.2 Beschichtung von Kohlefasern mit Mittlerelementen

6.2.1 Cobalt

Einen Überblick der Versuche zur Cobalt-Abscheidung auf Kohlefasern gibt Tab. 13.

Die Reduktion von Cobaltacetat führte in jedem Fall zu kugeligen Metall-Aggregaten. Durchgängige Schichten traten, falls überhaupt, nur punktuell auf. Zur Verbesserung der Benetzung der Fasern durch die Cobaltacetat-Lösung wurden teilweise geringe Mengen eines Tensids (Soprophor 796/P) zugesetzt. Die Auswirkung auf die Morphologie der Cobalt-Abscheidung ist in Abb. 43 dargestellt. In den Versuchen RH083 und RH084 wurden, mit Ausnahme des Tensid-Zusatzes, zwei komplett identische Cobalt-Beschichtungen durchgeführt. Ohne Tensid-Zusatz (RH084, rechte Bildhälfte) kam es zur Abscheidung wesentlich feinerer Aggregate. Gleichzeitig scheint die Haftung der Schichten schlechter – es traten mehr abgelöste Bruchstücke auf. Bei Tensid-Zusatz hingegen (RH083, linke Bildhälfte) enstanden deutlich gröbere Cobalt-Partikel und in der Übersichtsaufnahme sind kaum abgelöste Stücke zu sehen.

Auch wenn dieser morphologische Unterschied eindeutig erscheint, liefert er noch keine Aussage in Hinblick auf die Komposit-Eigenschaften. Zur Beurteilung wurden die Fasern aus diesen beiden Versuchen daher durch Gasdruckinfiltration zu Kompositen verarbeitet und charakterisiert.

	Fasern			Mittler
Versuchs-Nr.	Typ	Länge (mm)	Gehalt (vol%)	Ausbeute (% d. Theorie)
RH003	K13D2U	10	88,9	100,1
RH006	K13D2U	10	99,9	96,9
RH010	K13D2U	10	99,7	93,8
RH012	K13D2U	40	97,9	100,6
RH013	K13D2U	10	88,4	101,7
RH014	K13D2U	40	88,3	102,0
RH030	Granoc	1	86,5	108,2
RH036	K13D2U	40	90,4	95,1
RH051	Granoc	gemahlen	98,2	71,4
RH053	Granoc	gemahlen	89,8	96,9
RH055	K-1100	10	89,4	95,2
RH057	K-1100	10	90,0	96,4
RH059	Granoc	1	84,5	96,4
RH068	Granoc	1	89,5	97,8
RH069	Granoc	1	92,9	97,1
RH073	K-1100	10	88,1	98,1
RH075	K-1100	10	71,3	92,5
RH081	K-1100	1	91,0	93,1
RH083	Granoc	1	89,8	96,9
RH084	Granoc	1	89,4	98,2
RH085	K-1100	10	90,2	95,8
RH090	Granoc	1	91,1	97,4
RH095	Granoc	1	89,9	96,6
RH096	K-1100	10	89,2	99,0
RH104	Granoc	1	90,5	93,3
RH107	Granoc	1	91,4	95,8
RH022	K-1100	30	89,0	99,7

Tab. 13: Ergebnisse der Cobalt-Beschichtungen

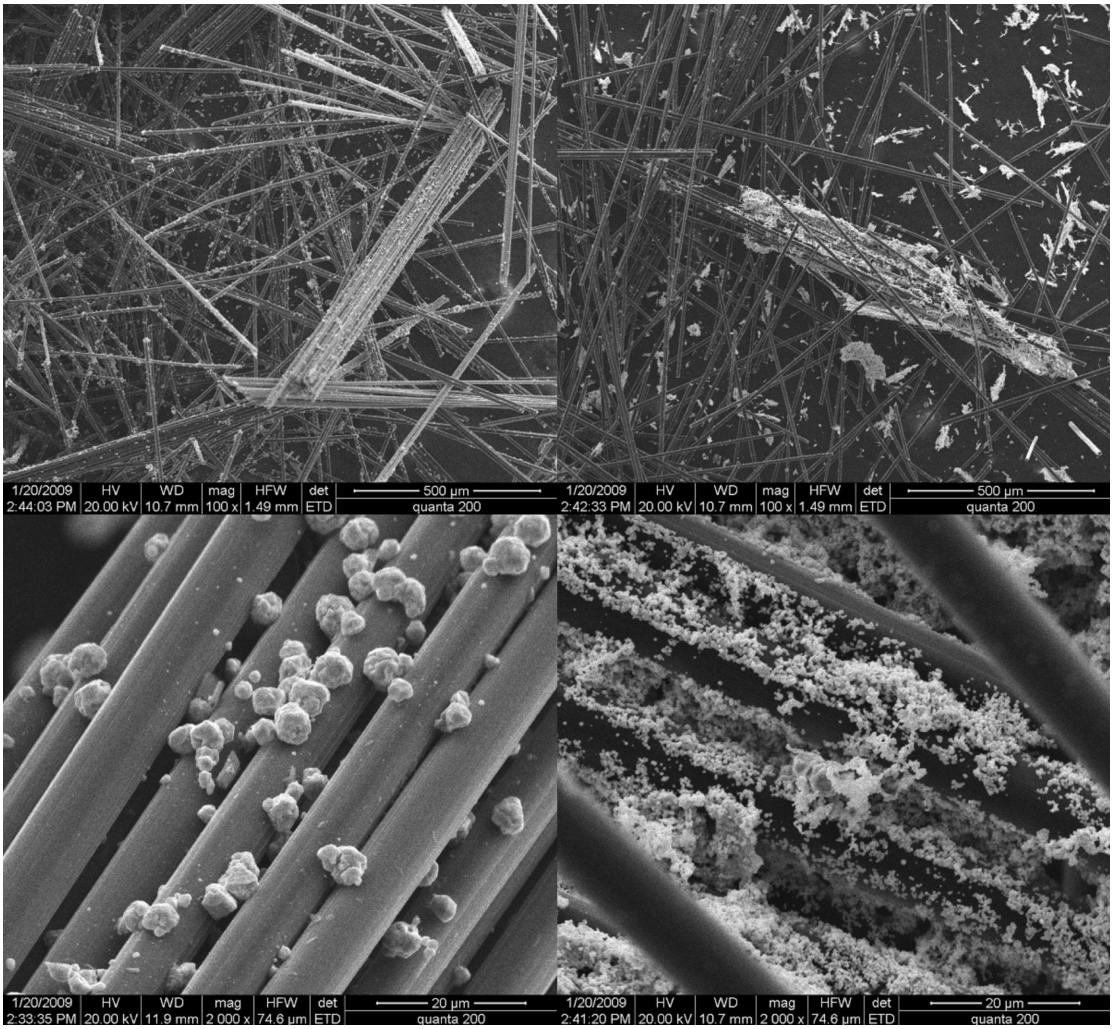


Abb. 43: Versuche zur Cobalt-Beschichtung von Granoc-Fasern mit (linke Hälfte, RH083) und ohne Tensid-Zusatz (rechte Seite, RH084). (SEM 100x (oben) und 2000x (unten))

6.2.2 Nickel

Die Modifizierung der Methode, unter Verwendung von Nickel(II)chlorid an Stelle von Nickel(II)sulfat (RH001), führte, trotz Reduktion der eingesetzten Menge von 0,037 mol auf 0,034 mol, zu einem massiven Nickelspiegel in der Apparatur. Bei Verzicht auf die Sensibilisierung und Aktivierung (RH054) verringerte sich die Ausbeute nicht (Tab. 14), die Morphologie der Beschichtung wurde aber deutlich gröber (Abb. 44). Das Nickel liegt hier als kugelige Aggregate von ca. 1-2 µm Durchmesser vor. Bei vorheriger Sensibilisierung und Aktivierung waren die Schichten deutlich feiner – sie bildeten selbst die Struktur der darunter liegenden Kohlefasern, ähnlich einer Replika, ab (Abb. 45). In der Feinstruktur der Schichten zeigt sich derselbe Aufbau aus kugelförmigen Einzelpartikeln (Abb. 46). Abb. 45 zeigt allerdings auch die ausgesprochen schlechte Haftung der Nickelschichten auf den Fasern. Die mechanische Belastung durch die Manipulation (Abtrennung, Trocknung, Präparation) reichte bereits aus, um eine Schädigung der aufgebrachten Interlayer zu verursachen. In vielen Fällen liegt die ursprüngliche Beschichtung bereits in Form röhrenartiger Hüllen oder abgeplatzter Bruchstücke neben den Fasern vor.

	Fasern			Mittler		
Versuchs-Nr.	Typ	Länge (mm)	Gehalt (vol%)	Precursor	S/A	Ausbeute (% d. Theorie)
RH001	K13D2U	10	91,1	$NiCl_2$	ja	92,8
RH002	K13D2U	10	90,8	$NiSO_4$	ja	93,5
RH005	K13D2U	10	99,8	$NiSO_4$	ja	99,8
RH008	K13D2U	10	91,2	$NiSO_4$	ja	92,2
RH011	K13D2U	10	99,6	$NiSO_4$	ja	94,0
RH016	K13D2U	10	91,1	$NiSO_4$	ja	92,6
RH054	K-1100	10	92,2	$NiSO_4$	nein	94,3
RH065	K-1100	10	90,1	$NiSO_4$	nein	95,9
RH087	K-1100	10	89,6	$NiSO_4$	nein	97,5

Tab. 14: Ergebnisse der nasschemischen Nickel-Beschichtungen (S/A ... Sensibilisierung/ Aktivierung)

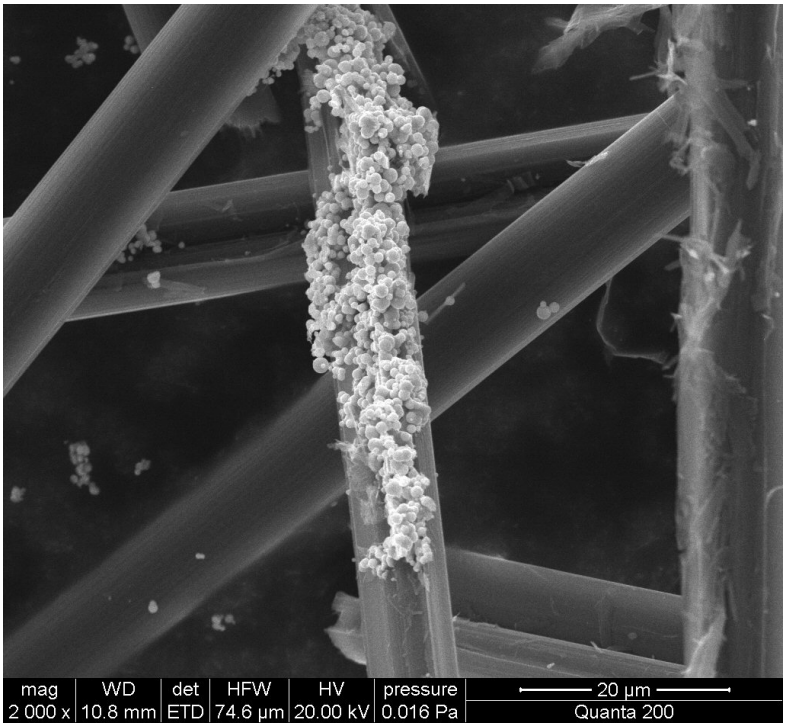


Abb. 44: Versuch RH054 (7,8 vol% Ni auf K-1100 (10 mm)): Morphologie der Nickel-Abscheidung (SEM, 2000x)

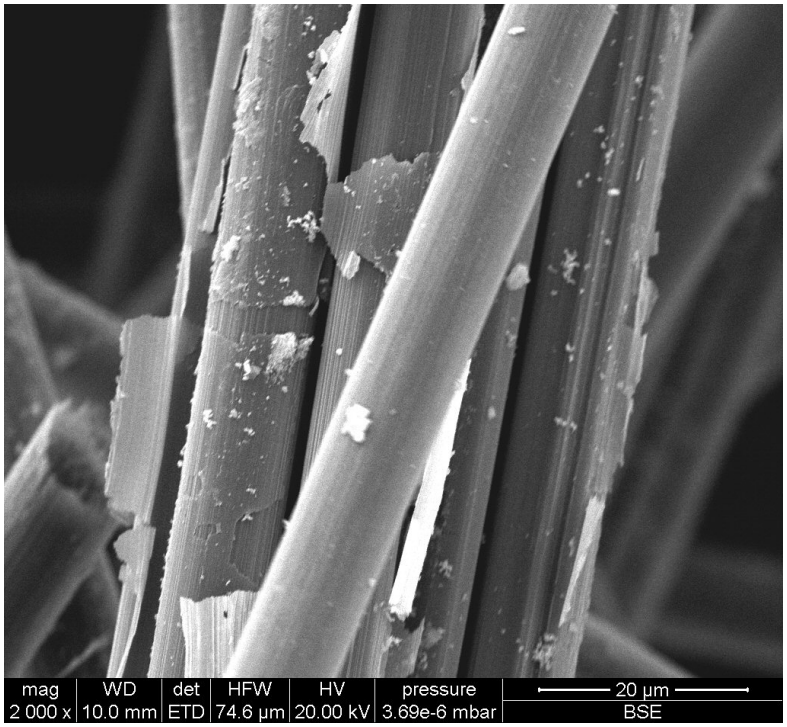


Abb. 45: Versuch RH011 (0,4 vol% Ni auf K13D2U (10 mm)): Morphologie der Nickel-Abscheidung (SEM, 2000x)

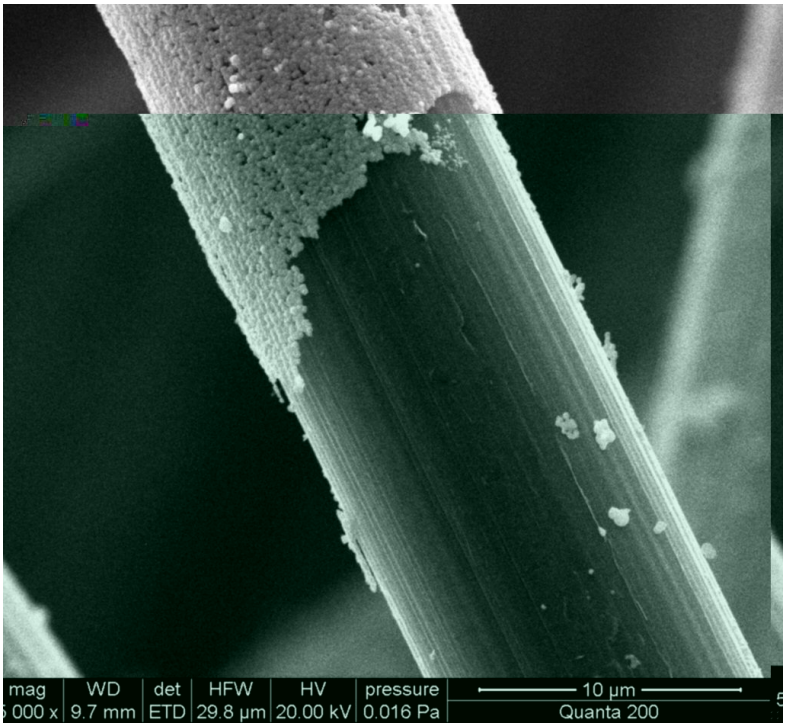


Abb. 46: Versuch RH001 (8,9 vol% Ni auf K13D2U (10 mm)): Morphologie der Nickel-Abscheidung (SEM, 5000x)

6.2.3 Molybdän

Die Abdampfverluste bei Verwendung von MoO_3 als Precursor waren gering und die Versuche lieferten dementsprechend hohe Ausbeuten (Tab. 15). Bei Verwendung von $MoCl_5$ (RH027) zeigten sich hingegen starke Abscheidungen von Molybdänmetall im Ofenrohr. Die Ausbeute auf den Fasern war mit 68,3 % der Theorie daher deutlich geringer als bei den anderen Versuchen.

Die Morphologie der Molybdänbeschichtung ist ebenfalls stark von der Wahl des Precursors abhängig. Die Verwendung des oxidischen Molybdän-Precursors führte zu durchgängigen, gut haftenden Schichten (Abb. 47). Auch in der Detailansicht eines anderen Versuches (Abb. 48) zeigt sich die abgeschiedene Schicht als dicht und gut haftend. Die oberflächliche Struktur der Kohlefasern ist weiterhin erkennbar. Die Phasenanalyse mittels Röntgendiffraktion zeigt Abb. 49.

	Fasern			Mittler	
Versuchs-Nr.	Typ	Länge (mm)	Gehalt (vol%)	Precursor	Ausbeute (% d. Theorie)
RH004	K13D2U	10	89,3	MoO_3	98,4
RH007	K13D2U	10	99,9	MoO_3	96,1
RH009	K13D2U	10	99,9	MoO_3	93,1
RH015	K13D2U	10	89,9	MoO_3	96,5
RH027	K-1100	10	98,3	$MoCl_5$	68,3
RH028	Granoc	1	89,2	MoO_3	98,7
RH050	Granoc	gemahlen	90,1	MoO_3	95,5
RH052	Granoc	gemahlen	90,0	MoO_3	96,0
RH056	K-1100	10	93,3	MoO_3	91,1
RH060	Granoc	1	89,2	MoO_3	96,4
RH064	K-1100	10	89,9	MoO_3	98,7
RH070	Granoc	1	94,7	MoO_3	99,7
RH074	K-1100	10	88,0	MoO_3	98,2
RH076	K-1100	10	69,1	MoO_3	98,9
RH080	K-1100	1	91,3	MoO_3	91,4
RH086	K-1100	10	90,3	MoO_3	94,8
RH089	Granoc	1	94,7	MoO_3	97,8
RH098	K-1100	10	89,7	MoO_3	96,9
RH103	Granoc	1	90,6	MoO_3	99,5
RH109	K-1100	10	90,1	MoO_3	95,5

Tab. 15: Ergebnisse der Molybdän-Beschichtungen

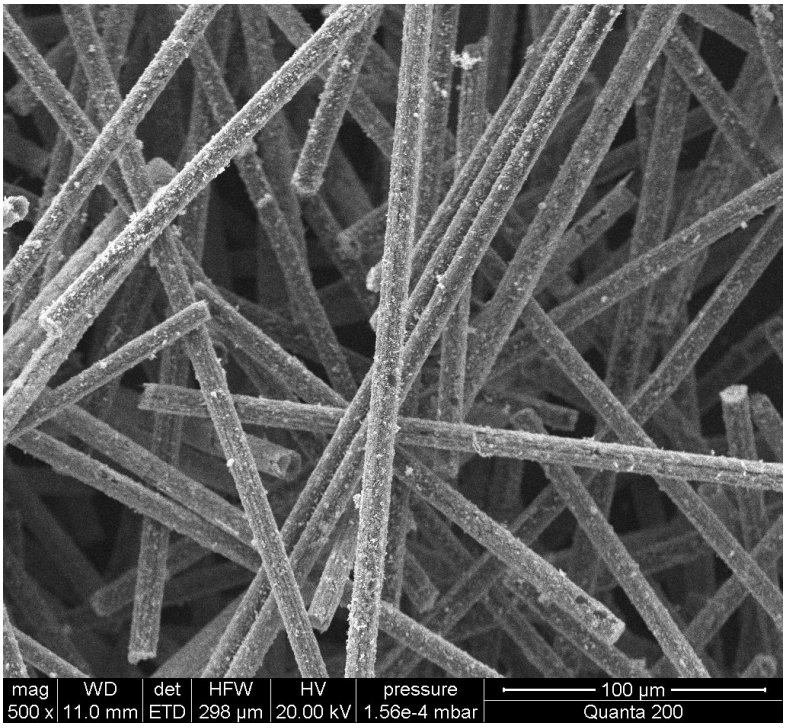


Abb. 47: Versuch RH028 (2,0 vol% Mo auf Granoc (1 mm)): Morphologie der Molybdän-Abscheidung (SEM, 500x)

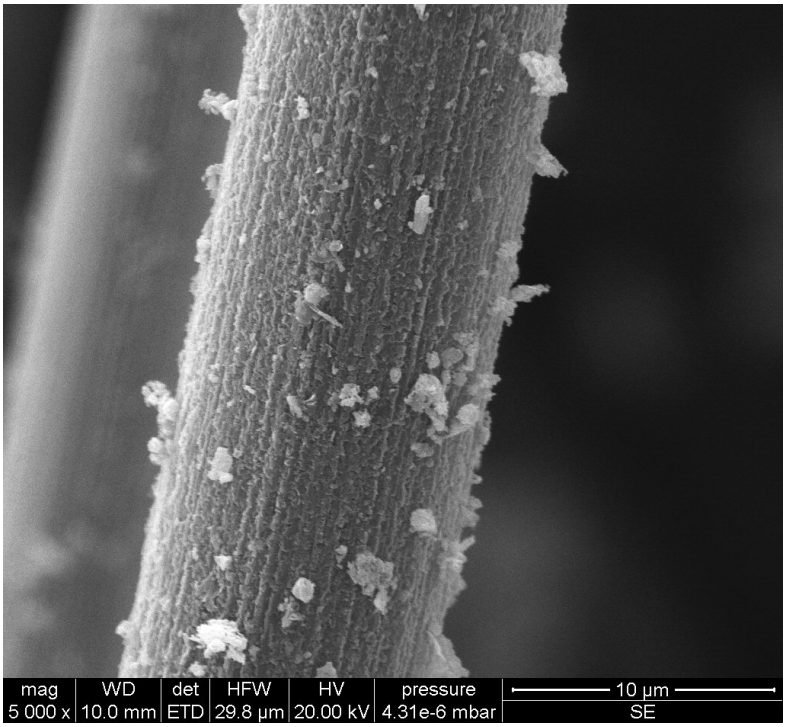


Abb. 48: Versuch RH015 (2,3 vol% Mo auf K13D2U (10 mm)): Detailansicht der Morphologie der Molybdän-Abscheidung (SEM, 5000x)

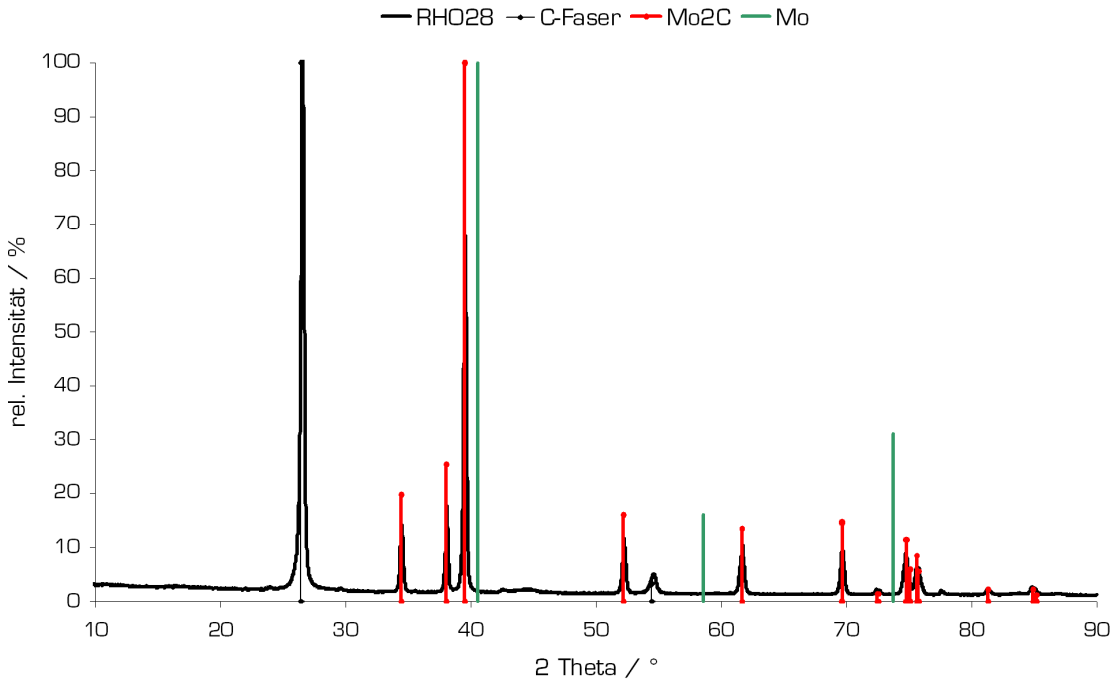


Abb. 49: Mo-Beschichtung von Kohlefasern: Röntgendiffraktogramm und Phasenzuordnung (RH028 (Granoc, 1 mm)); Mo: [PDF#42-1120]; Mo_2C: [PDF#79-0744])

Der Versuch, Molybdän als Chlorid über die Gasphase abzuscheiden, führte zu bereits makroskopisch inhomogenen Beschichtungen. Im Inneren der Faserschüttung (Abb. 50) konnte im Elektronenmikroskop praktisch kein Molybdän gefunden werden. Nur auf Proben aus den oberflächennahen Bereichen, die dem Molybdänchlorid-Strom direkt ausgesetzt waren, waren Molybdänabscheidungen feststellbar (Abb. 51). Die Qualität dieser Schichten ist extrem schlecht. Überall zeigen sich Abschälungen oder Abplatzungen.

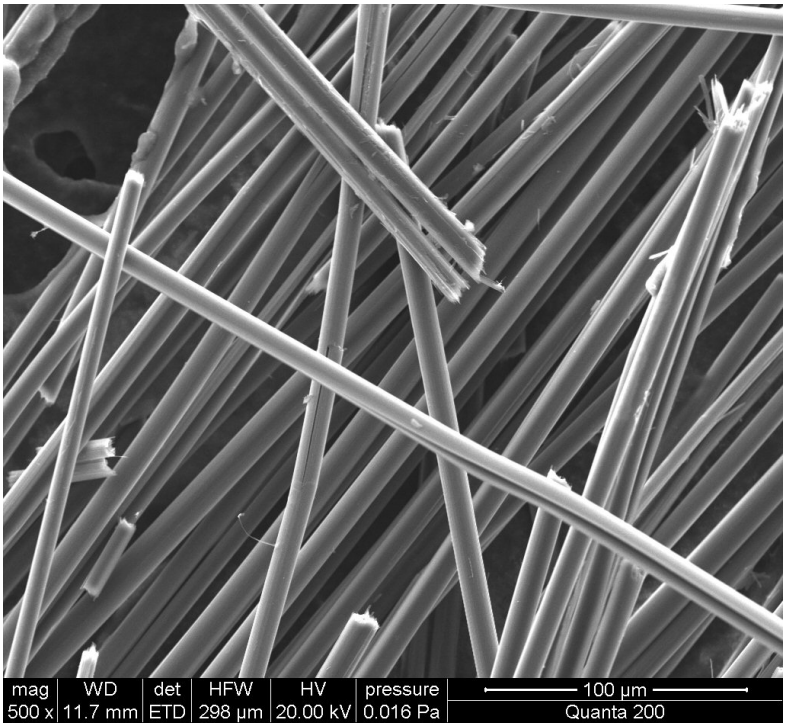


Abb. 50: Versuch RH027 (0,1 vol% Mo auf K-1100 (10 mm)): Fehlende Molybdän-Abscheidung im Inneren der Faserschüttung (SEM, 500x)

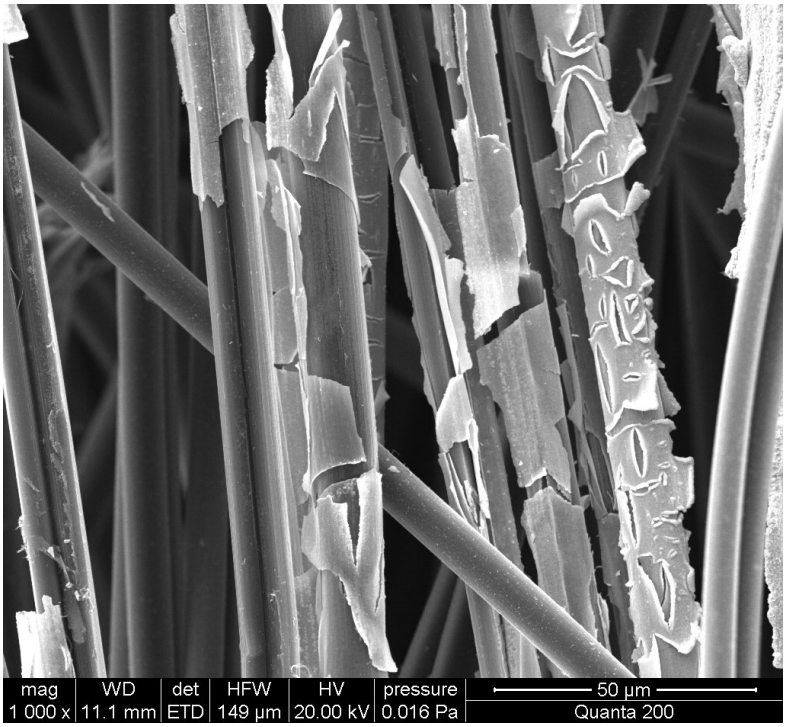


Abb. 51: Versuch RH027 (0,1 vol% Mo auf K-1100 (10 mm)): Morphologie der Molybdän-Abscheidung auf Fasern von der Oberseite der Faserschüttung (SEM, 1000x)

6.2.4 Wolfram

Die Verwendung des Wolfram(VI)oxids führte, bei guter Ausbeute (Tab. 16), zu Abscheidungen in Form feiner Partikel auf den Fasern. Durchgängige Schichten konnten nicht erzielt werden. Auffällig ist der punktuelle Angriff auf die Fasern (Abb. 52), der zu regelrechten Löchern in der Faseroberfläche führt. Abb. 53 zeigt das zugehörige Röntgendiffraktogramm.

	Fasern			Mittler	
Versuchs-Nr.	Typ	Länge (mm)	Gehalt (vol%)	Precursor	Ausbeute (% d. Theorie)
RH023	K13D2U	10	97,3	WCl_6	59,2
RH024	K-1100	10	99,9	WCl_6	47,5
RH025	K-1100	10	90,5	WO_3	91,7
RH029	Granoc	1	98,6	WCl_6	44,2
RH031	Granoc	1	97,6	WCl_6	29,8

Tab. 16: Ergebnisse der Wolfram-Beschichtungen

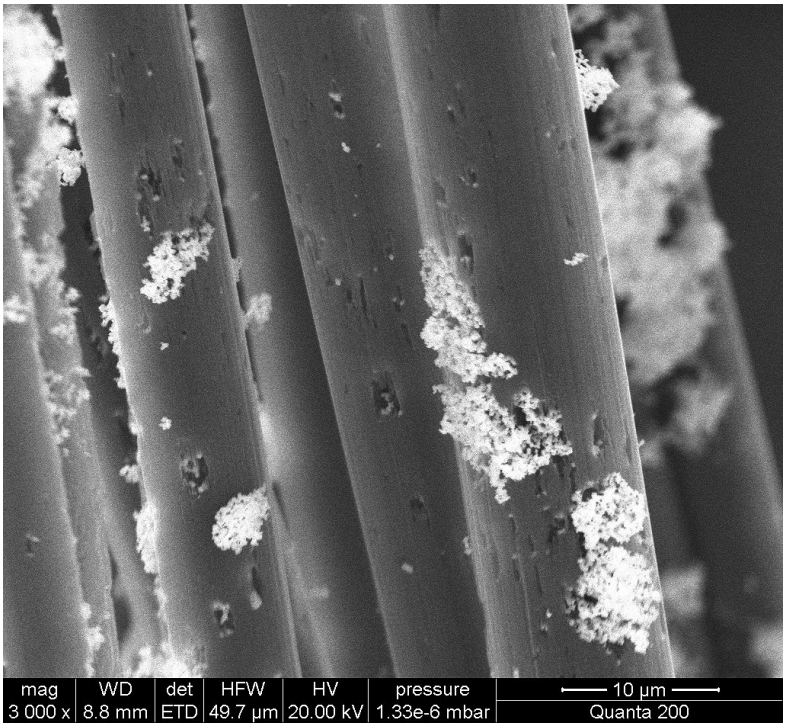


Abb. 52: Versuch RH025 (9,5 vol% W (über WO_3) auf K-1100 (10 mm)): Punktuelle Schädigung der Fasern und Morphologie der Wolfram-Abscheidung (SEM, 3000x)

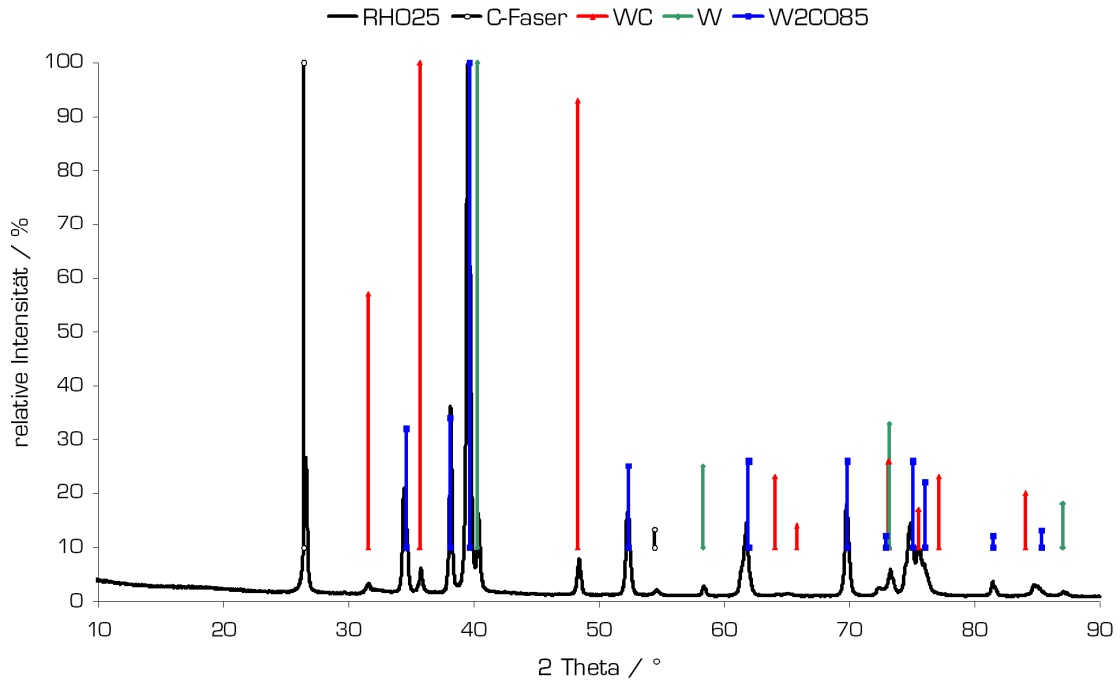


Abb. 53: W-Beschichtung von Kohlefasern über WO_3: Röntgendiffraktogramm und Phasenzuordnung (RH025 (K-1100, 10 mm)); WC: [PDF#51-0939]; W: [PDF#04-0806]; $W_2C_{0,85}$: [PDF#75-0768]. Referenzdaten aus Gründen der besseren Übersicht versetzt dargestellt)

Bei Verwendung von Wolfram(VI)chlorid ergeben sich, je nach Versuchdurchführung, deutlich unterschiedliche Ergebnisse. Die räumlich getrennte Anordnung von Precursor und Fasern im Ofen (RH023) resultierte in dicken, durchgängigen Beschichtungen (Abb. 54). Dabei fällt in der Detailansicht ein deutlicher Spalt am Interface auf. Auch in der Übersichtaufnahme sind mehrere Querrisse in der Beschichtung zu erkennen.

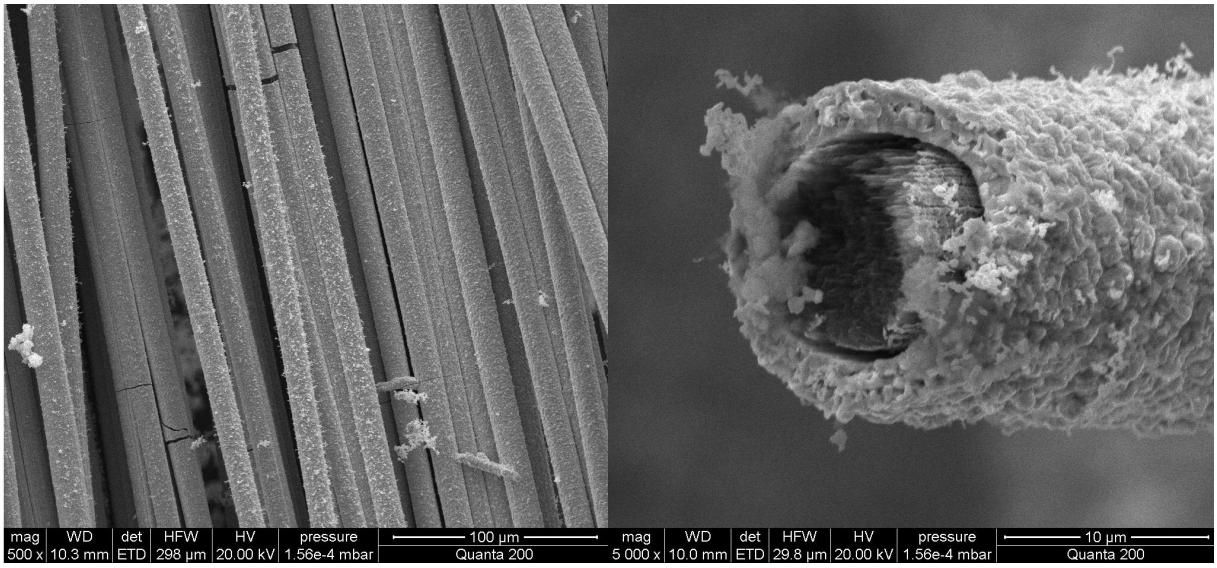


Abb. 54: Versuch RH023 (2,7 vol% W (über WCl_6) auf K13D2U (10 mm)): Morphologie der Wolfram-Abscheidung (SEM, 500x (links) und 5000x (rechts))

Die direkte Mischung von Fasern mit dem Chlorid-Precursor (RH024) führte zu sehr geringen Wolframgehalten auf den Fasern (0,1 vol%) bzw. sehr geringen Schichtdicken (Abb. 55). Die Sublimation des WCl_6 findet offenbar deutlich schneller als die Reduktion an den Fasern statt, womit bei gleicher Temperatur von Precursor und Target im durchströmten Rohr größere Verluste auftreten. Beim Erreichen der notwendigen Reduktionstemperatur an den Fasern ist schließlich kein Precursor mehr vorhanden.

In Versuch RH029 wurde das WCl_6 außerhalb des Ofens verdampft und mit dem Wasserstoffstrom über die Fasern im Ofen geleitet. Der größte Teil des Wolframs schied sich dabei am Ofenrohr in Form eines Metallspiegels ab. Die Beschichtung der Fasern innerhalb der Schüttung erfolgte ausgesprochen inhomogen (Abb. 56 und Abb. 57).

Die Modifizierung der WCl_6-Verdampfung außerhalb des Ofens (RH031) durch den Einsatz niedrigerer Heizleistung, geringerer Strömungsgeschwindigkeiten, längerer Beschichtungszeit und Wenden der Faserschüttung (vgl. Kapitel 5.4.4.2) verbesserte das Ergebnis nicht (Abb. 58). Auch durch diese Maßnahmen war kein homogenes Beschichtungsergebnis erreichbar.

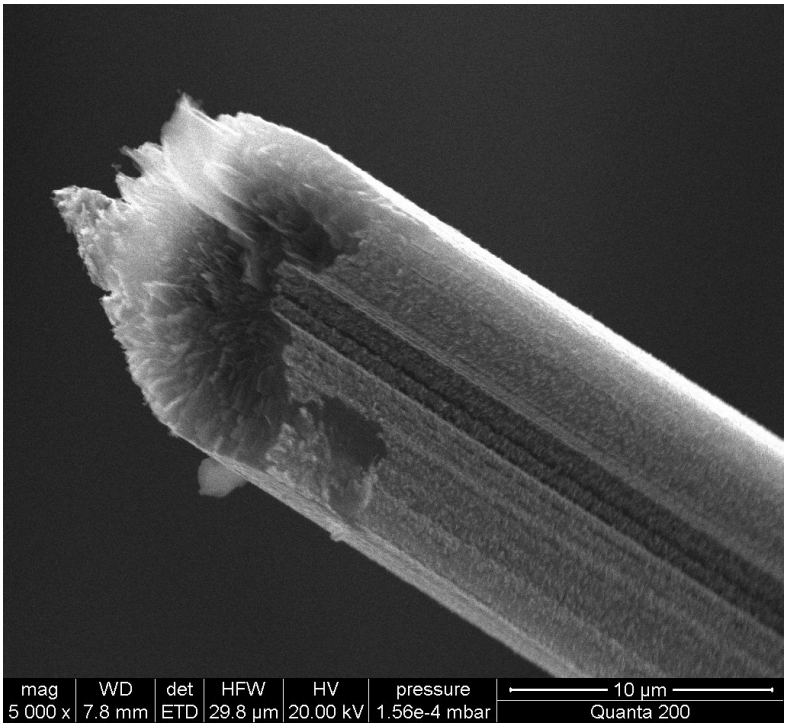


Abb. 55: Versuch RH024 (0,1 vol% W (über WCl_6) auf K-1100 (10 mm)): Morphologie der Wolfram-Abscheidung (SEM, 5000x)

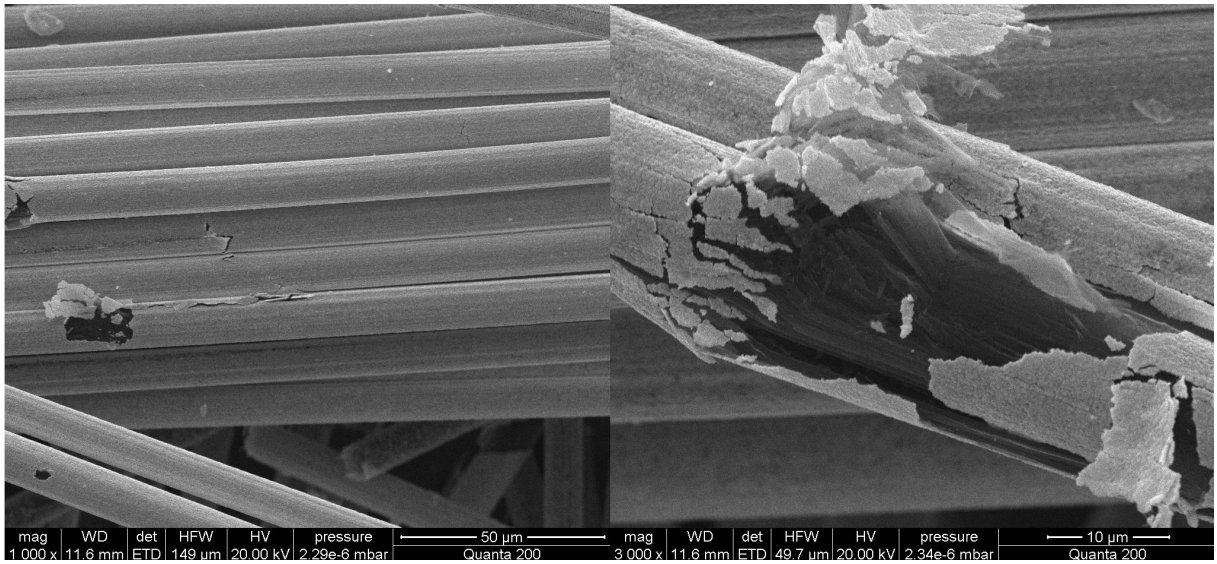


Abb. 56: Versuch RH029 (1,4 vol% W (über WCl_6) auf Granoc (1 mm)): Morphologie der Wolfram-Abscheidung auf Fasern von der Oberseite der Faserschüttung SEM, 1000x (links) und 3000x (rechts))

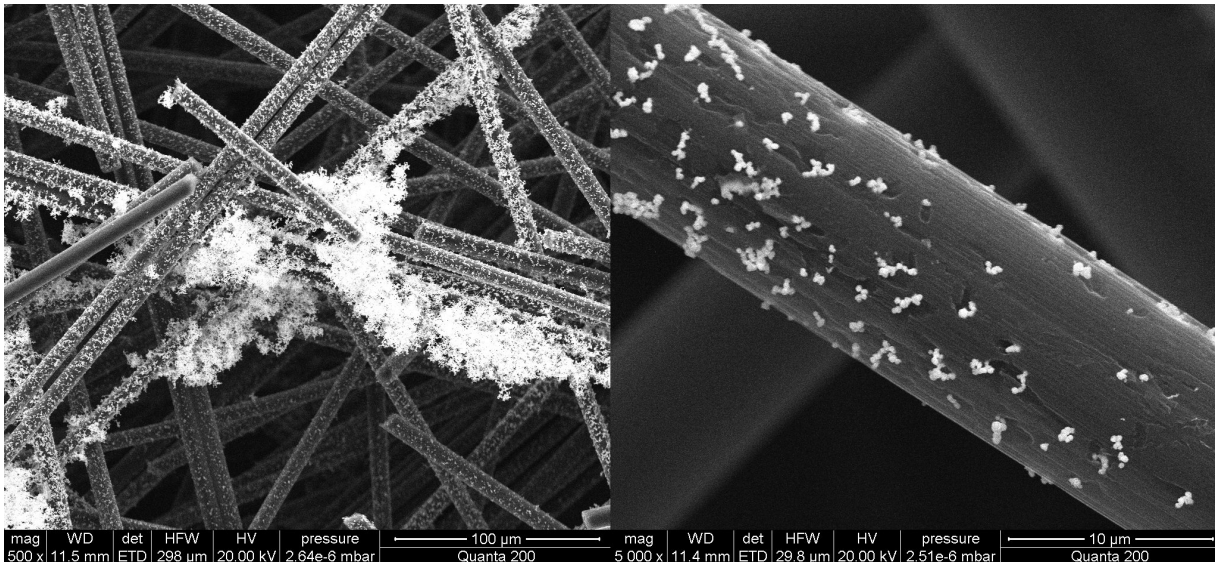


Abb. 57: Versuch RH029 (1,4 vol% W (über WCl_6) auf Granoc (1 mm)): Morphologie der Wolfram-Abscheidung auf Fasern aus dem Inneren der Faserschüttung (SEM, 1000x (links) und 3000x (rechts))

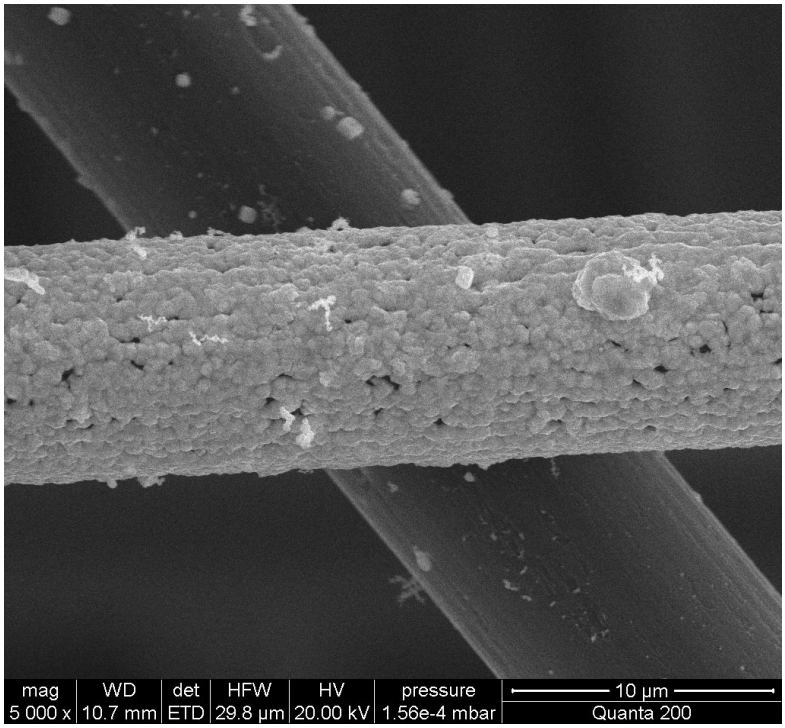


Abb. 58: Versuch RH031 (2,4 vol% W (über WCl_6) auf Granoc (1 mm)): Morphologie der Wolfram-Abscheidung (SEM, 5000x)

6.2.5 Bor

Die Hochtemperaturborierung von Granoc- und K-1100-Fasern (Tab. 17) führte äußerlich, mit Ausnahme eines leicht verstärkten Glanzes der Fasern, zu keiner makroskopisch erkennbaren Veränderung. Im elektronenmikroskopischen Bild hingegen sind deutlich feinkristalline Abscheidungen erkennbar (Abb. 59 und Abb. 60). Der Versuch einer Identifizierung erfolgte durch XRD-Messung (Abb. 61) und Spotanalyse mittels EDX (Abb. 62).

	Fasern			Mittler
Versuchs-Nr.	Typ	Länge (mm)	Gehalt (vol%)	Ausbeute (% d. Theorie)
RH038	Granoc	1	97,2	92
RH039	K-1100	30	97,8	99

Tab. 17: Ergebnisse der Bor-Beschichtungen

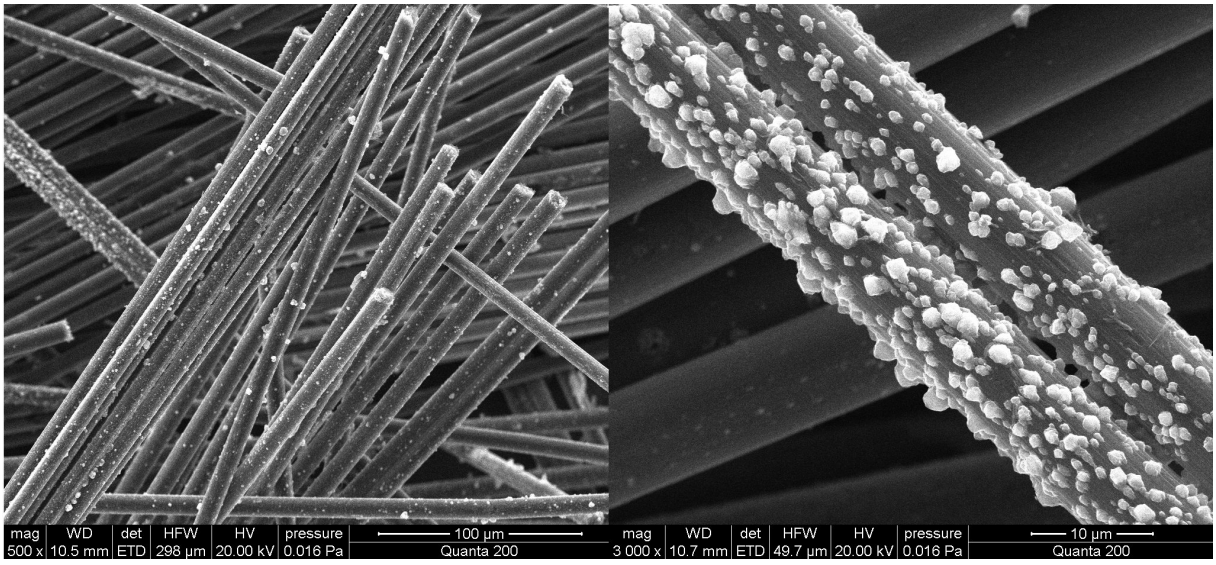


Abb. 59: Versuch RH038 (2,8 vol% B auf Granoc (1 mm)): Morphologie der Bor-Abscheidung (SEM, 500x (links) und 3000x (rechts))

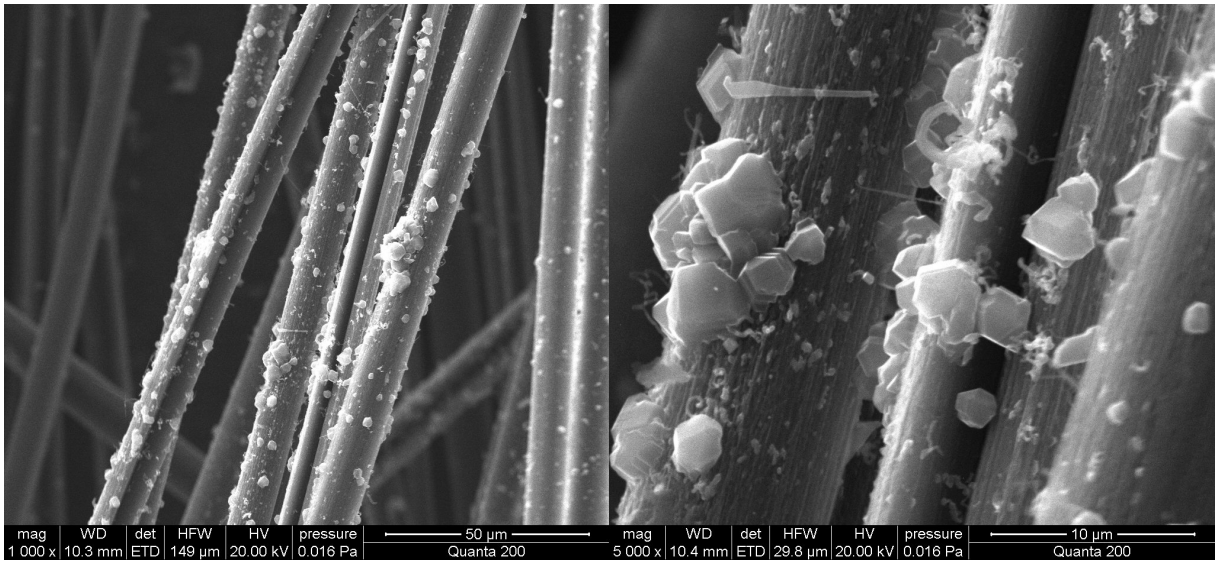


Abb. 60: Versuch RH039 (2,2 vol% B auf K-1100 (30 mm)): Morphologie der Bor-Abscheidung (SEM, 1000x (links) und 5000x (rechts))

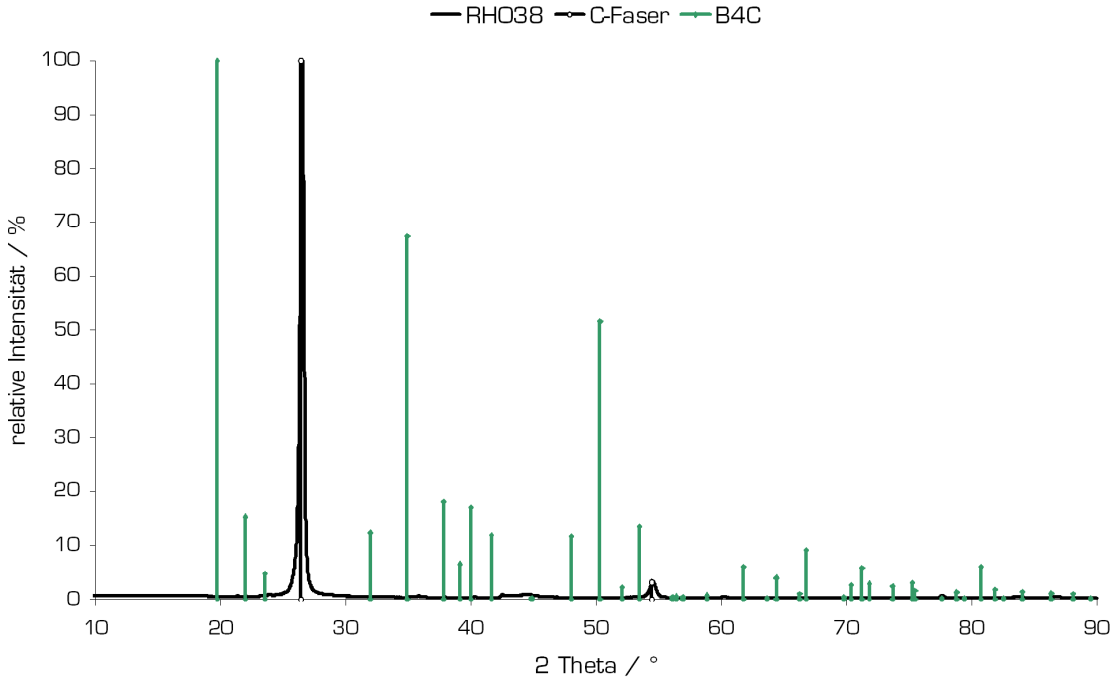


Abb. 61: Bor-Beschichtung von Kohlefasern: Röntgendiffraktogramm und Phasenzuordnung (RH038 (Granoc, 1 mm)); B_4C: [PDF#75-0424])

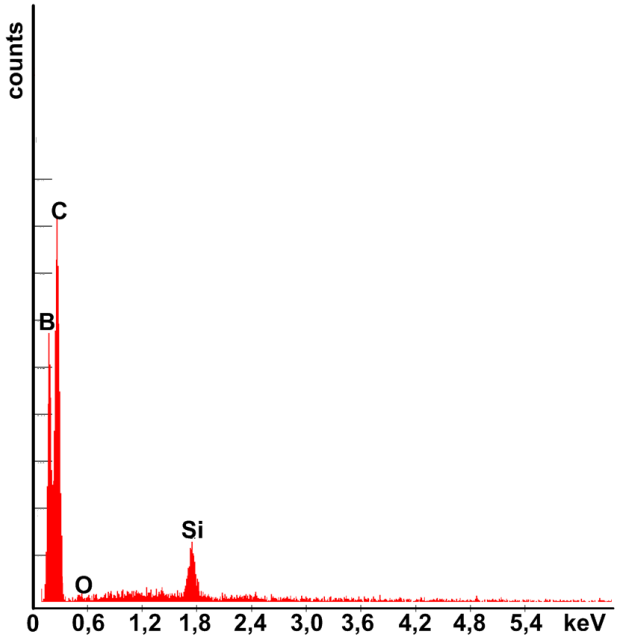


Abb. 62: Bor-Beschichtung von Kohlefasern (RH038 (Granoc, 1 mm)): EDX-Spektrum der beschichteten Fasern

6.2.6 Chrom

Die Mischung von Kohlefasern und wasserfreiem Chrom(III)chlorid (RH026) führte, ebenso wie der Ansatz mit getrenntem Precursor und Target, zu negativen Ausbeuten (-18 % bzw. -8 % bezogen auf die eingesetzte Fasermasse). In den elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 63 und Abb. 64) zeigen sich anstelle der Fasern teilweise nur mehr netzartige Röhren. An anderen Stellen sind Fehlstellen in Form von Ausbissen oder Neubildungen in Form feinster Filze zu sehen. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt Abb. 65.

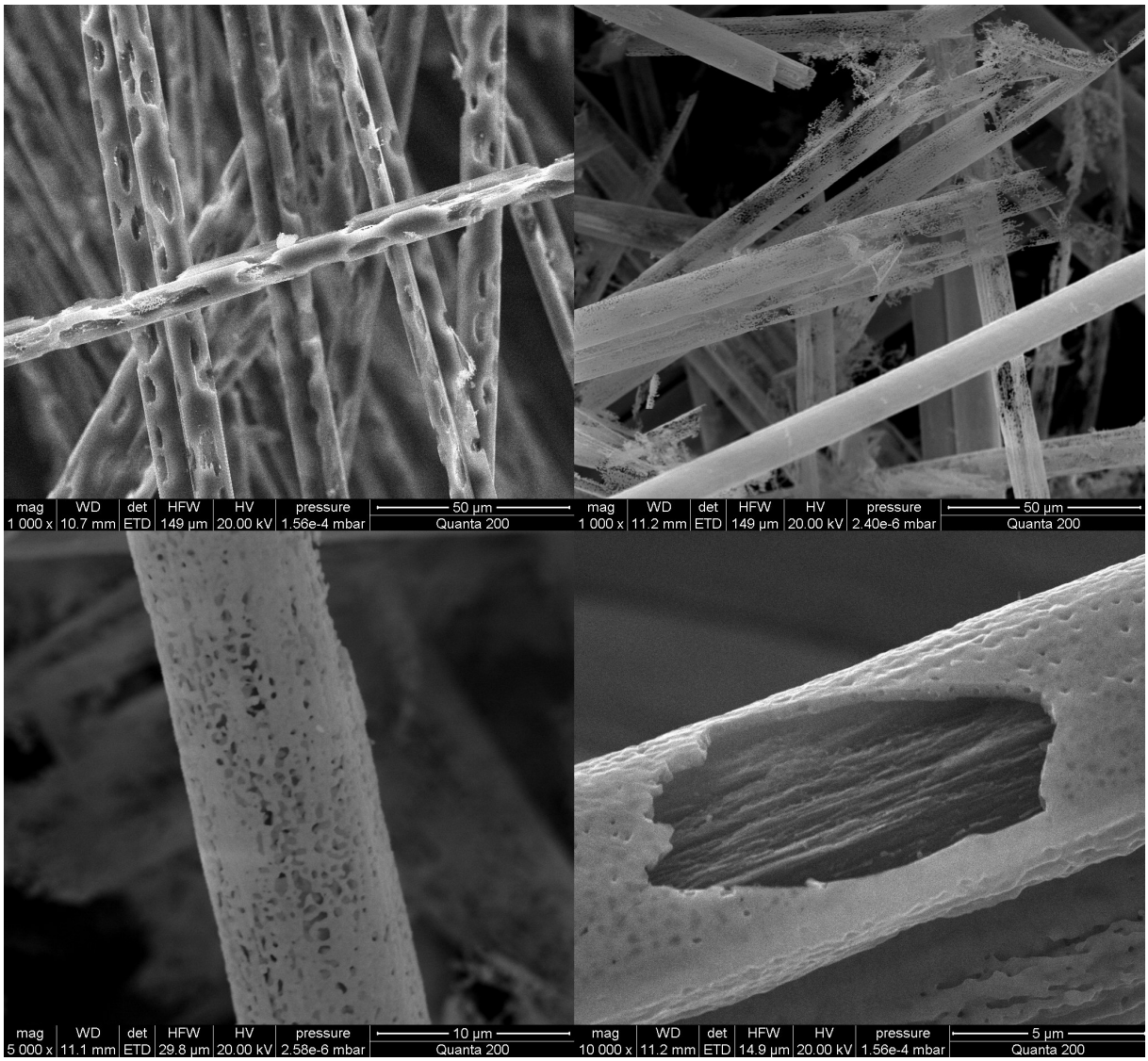


Abb. 63: Versuch RH026 (K-1100 (10 mm)): Morphologie der Chrom-Abscheidung (SEM, 1000x (oben) und 5000x (unten links) bzw. 10000x (unten rechts))

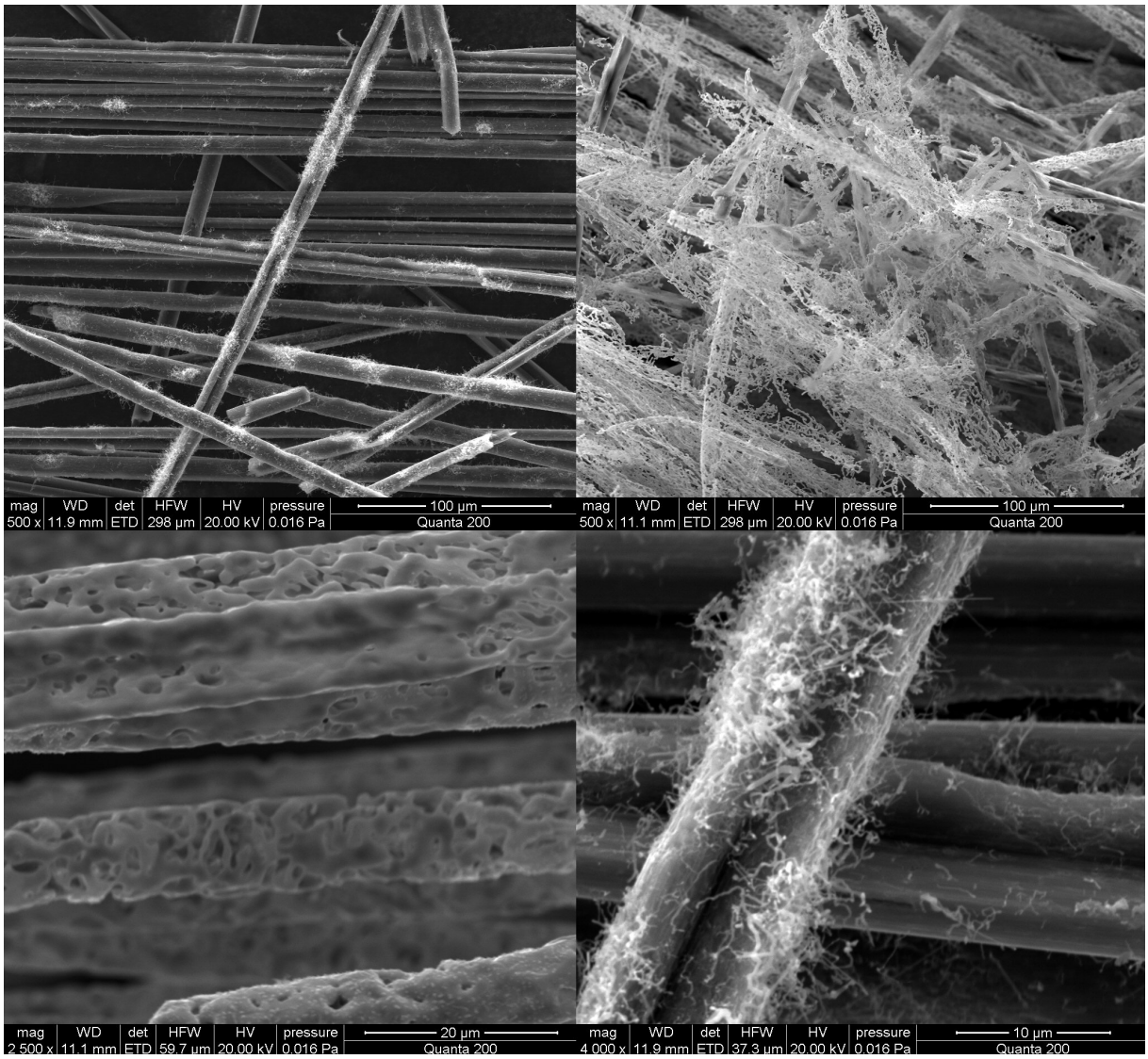


Abb. 64: Versuch RH032 (K-1100 (10 mm)): Morphologie der Chrom-Abscheidung (SEM, 500x (oben) und 2500x (unten links) bzw. 4000x (unten rechts))

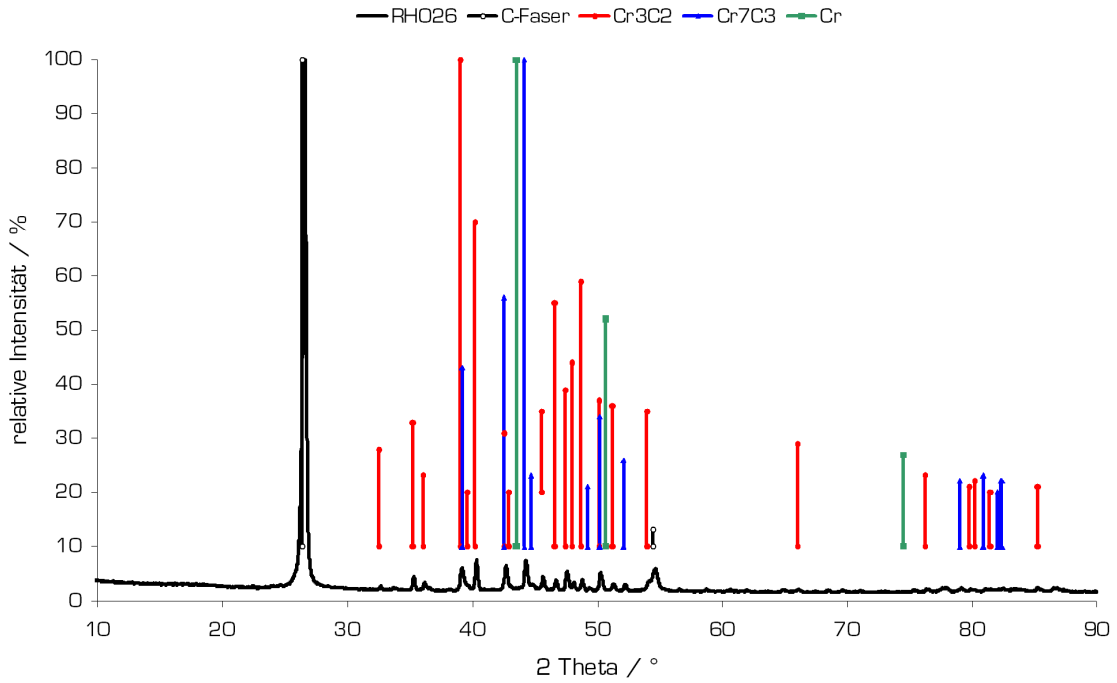


Abb. 65: Cr-Beschichtung von Kohlefasern: Röntgendiffraktogramm und Phasenzuordnung (RH026 (K-1100, 10 mm)); Cr: [PDF#88-2323]; Cr_3C_2: [PDF#35-0804];Cr_7C_3 [PDF#36-1482]. Referenzdaten aus Gründen der besseren Übersicht versetzt dargestellt)

6.2.7 Titan

Versuch RH092 führte zu einer unveränderten Auswaage und damit zu einer insuffizienten Titan-Abscheidung. Am Ausgang des Rohrofens schlug sich ein violettes Pulver nieder, dessen Farbe an Luft rasch nach Gelb umschlug. Dieses Verhalten stimmt gut mit den Eigenschaften von $TiCl_3$ überein [51Tita]. Durch den Kontakt mit $TiCl_4$ kam es überdies zu einer massiven Schädigung der verwendeten Silikonschläuche und -stopfen.

In den elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen sich nur Spuren von Abscheidungen, die durch XRD-Messung (o. Abb.) nicht identifiziert werden konnten. Im EDX-Spektrum (Abb. 67) finden sich, neben Chlor und anderen Verunreinigungen, nur Spuren von Titan.

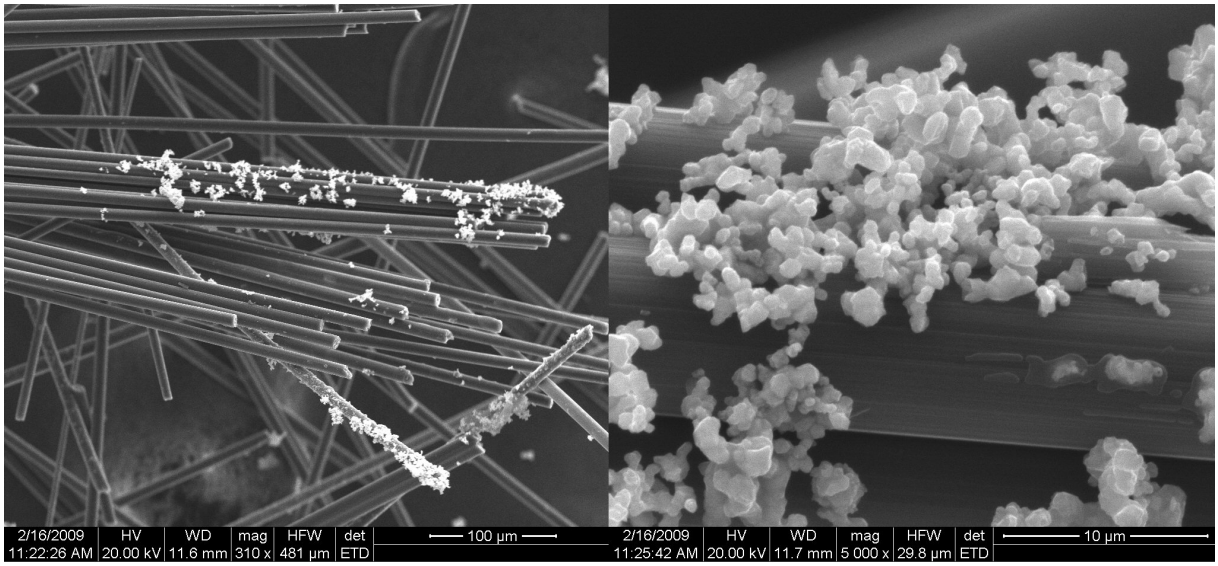


Abb. 66: Versuch RH092 (Granoc (1 mm)): Morphologie der Titan-Abscheidung (SEM, 310x (links) und 5000x (rechts))

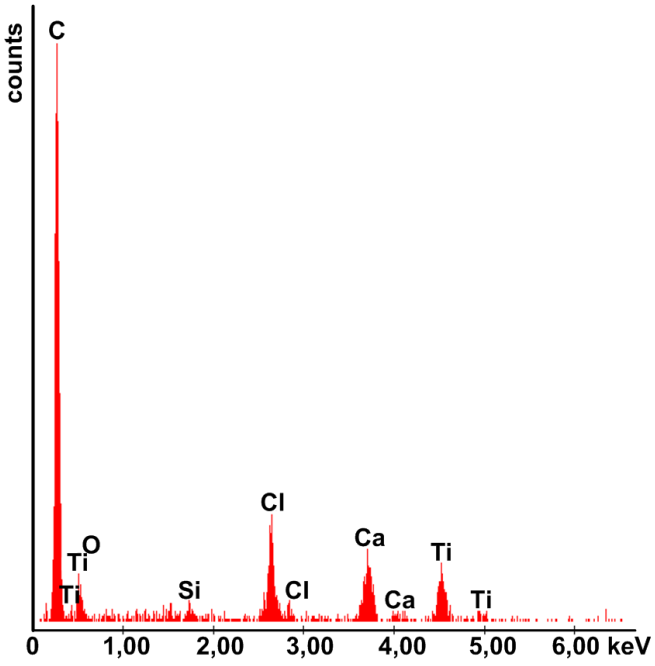


Abb. 67: Ti-Beschichtung von Kohlefasern (RH092 (Granoc, 1 mm): EDX-Spektrum der beschichteten Fasern

6.3 Gasdruckinfiltration

6.3.1 Vorversuche

Weder im Vakuum noch in Inertgasatmosphäre war es möglich, molybdänbeschichtete Granocfasern mit flüssigem Silber zu benetzen (Tab. 18). Während die Gasdruckinfiltration und das Heißpressen zu dichten Produkten führten, zeigte sich nach druckloser Infiltration keine makroskopisch erkennbare Benetzung. Der Kohlefaserfilz war von losen, feinen Silberkügelchen durchsetzt (Abb. 68). Der größte Teil des eingesetzten Silbers lag unverändert als Schmelzregulus auf den Kohlefasern auf (in der Abbildung nicht zu sehen).

Versuchs-Nr.	Konsolidierungsmethode	Fasern (vol%)	Silber (vol%)	Molybdän (vol%)	Ergebnis
RH037	Drucklose Infiltration (Vakuum)	17	81	2	n.e.
RH062	„Drucklose“ Infiltration (75 kPa Ar)	17	81	2	n.e.
RH028	Gasdruckinfiltration (4,5 MPa Ar)	17	81	2	erfolgreich
RH060	Heißpressen	18	80	2	erfolgreich

Tab. 18: Drucklose Infiltration: Vergleich mit anderen Konsolidierungsmethoden

Abb. 68: Versuch RH037 (2 vol% Mo auf Granoc (1 mm)): Drucklose Infiltration mit Feinsilber

Treibende Kraft für die Auffüllung der Faserzwischenräume mit Metallschmelze und die Benetzungseigenschaften ist der angelegte Gasdruck. Daher wurde der Einfluss variierenden Infiltrationsdrucks mit nativen Granoc-Fasern untersucht, um eine Abschätzung des notwendigen Drucks für die weiteren Experimente zu erhalten. In den Versuchen RH033 und RH034 wurden 10 vol% Granocfasern mit Feinsilber unter Anwendung von $4{,}5.10^6$ Pa bzw. $1{,}0.10^6$ Pa Argon infiltriert.

In den lichtmikroskopischen Aufnahmen der Querschnitte sind bereits deutliche Unterschiede zu erkennen. Die Fasern liegen in alle Raumrichtungen verteilt vor, treten aber zum Teil in Form von Bündeln auf (Abb. 69). Klar erkennbar ist der Einfluss des Infiltrationsdrucks. RH034 (niedrigerer Infiltrationsdruck) zeigt im Bereich der Faserbündel deutlich mehr ungefüllte Hohlräume. Bei Probe RH033 sind nur vereinzelte Poren sichtbar. Dieser Befund steht in Einklang mit den gemessenen Dichtewerten und Wärmeleitfähigkeiten (Tab. 19). Im Ausdehnungsverhalten (CTE) der Proben zeigen sich nur marginale Unterschiede. Auch der Temperaturverlauf des physikalischen CTE ist bei beiden Proben praktisch identisch (ohne Abb.).

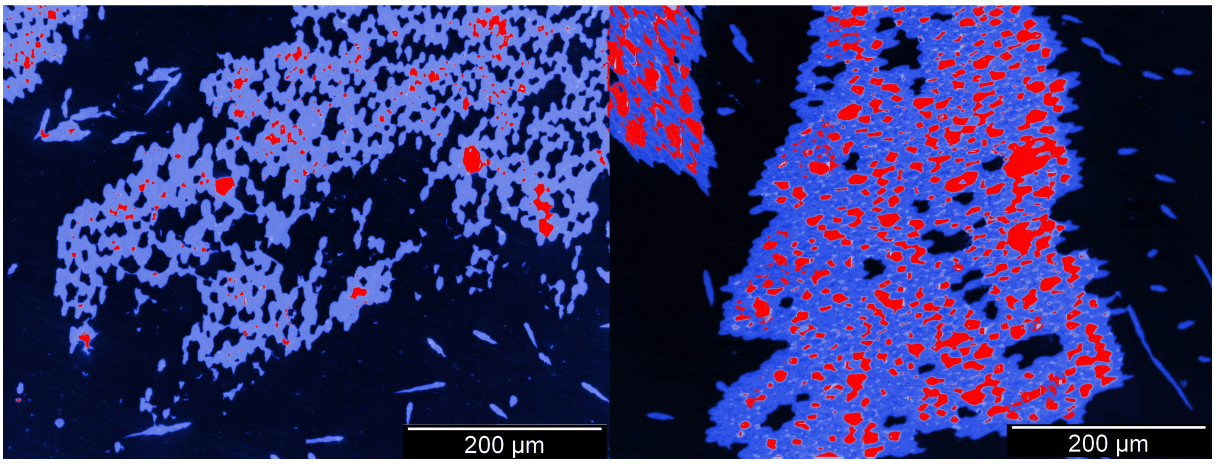


Abb. 69: Versuche RH033 (links) und RH034 (rechts): Abhängigkeit des Infiltrationsergebnisses vom angewandten Druck (RH033: $4{,}5.10^6$ Pa; RH034: $1{,}0.10^6$ Pa) (LOM mit Fehlfarbendarstellung zur Kontrasterhöhung – Poren/Hohlräume rot eingefärbt, 200x)

Versuchs-Nr.	Druck (Pa)	Dichte (g/cm^3)	dTC (W/m.K)	$CTE^{techn}_{(30-200°C)}$ (ppm/K)	$CTE^{techn}_{(30-400°C)}$ (ppm/K)
RH033	$4,5.10^6$	9,5	322	20,2	20,6
RH034	$1,0.10^6$	9,2	299	19,4	20,5

Tab. 19: Auswirkung unterschiedlichen Infiltrationsdrucks auf die Verbundeigenschaften

6.3.2 Preforming

Die Problematik der Faserzerkleinerung mit zunehmendem Druck beim Preforming kann, bei Überschreiten gewisser Grenzwerte, zum Verlust von potentiellen Vorteilen gegenüber dem Heißpressen führen. In einem einfachen Versuch mit Granoc-Fasern (Abb. 70) war es qualitativ möglich, die Zunahmen der Faserbrüche darzustellen. Die Fasern wurden in loser Schüttung 10 Sekunden mit 100 MPa oder 300 MPa verpresst und anschließend in wässriger Suspension mikroskopisch beurteilt. Die im nativen Zustand 1 mm langen Fasern zeigen bereits nach 100 MPa Belastung deutliche Schädigungen. Bei 300 Pa schließlich sind nur mehr vereinzelt ungeschädigte Fasern erkennbar. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wurde bei GPI-Experimenten auf die Anwendung von Presskraft verzichtet und die Preformen wurden ausschließlich händisch befüllt.

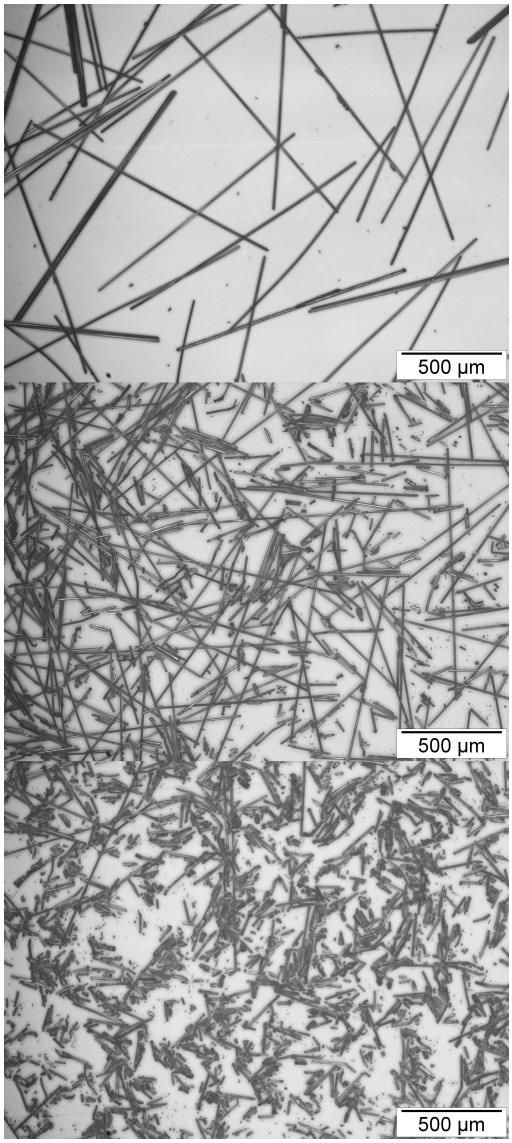


Abb. 70: Faserzerkleinerung infolge steigenden Pressdrucks am Beispiel von Granoc-Fasern. Von oben nach unten: nativer Zustand (vor Pressen); 100 MPa/10 s; 300 MPa/10 s (LOM in wässriger Suspension, 50x)

6.3.3 Versuchsübersicht

Das Eindringen der Silberschmelze zwischen die Einzelfasern ist, neben dem Infiltrationsdruck, von einer Vielzahl weiterer Faktoren abhängig: Fasergehalt, Faserbeschichtung, Zusammensetzung der verwendeten Legierung, lokale Inhomogenitäten in der Faserschüttung usw. Nicht in allen Fällen führte die Gasdruckinfiltration daher zu dichten Probekörpern. Abb. 71 illustriert dies am Beispiel zweier Versuche. Im linken Teil des Bildes ist, eingebettet in das erstarrte Silber, die Molybdän-Preform mit den darin befindlichen

Fasern zu sehen. Die Schmelze war nicht in der Lage in die Faserschüttung einzudringen. Im Unterschied dazu ist im rechten Teil ein vollständig von Silber durchdrungener Probekörper innerhalb der Molybdän-Preform zu sehen.

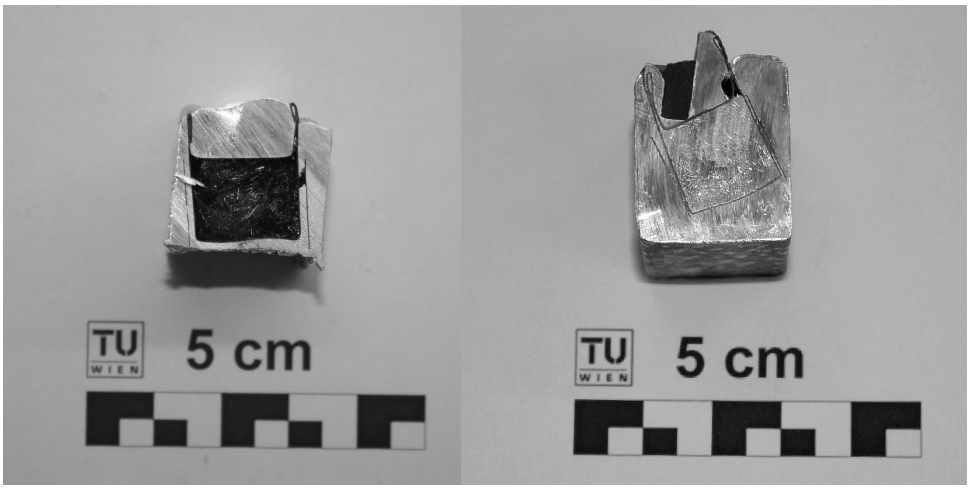


Abb. 71: Querschnitt zweier Proben, hergestellt durch Gasdruckinfiltration: Nicht erfolgreich (links, RH047) und erfolgreich (rechts, RH083)

Auf die nicht erfolgreich infiltrierten Proben soll im weiteren Verlauf nur dort näher eingegangen werden, wo sich Schlussfolgerungen aus dem Versagen der Methode ergeben. Die Gesamtheit aller Infiltrationsversuche – einschließlich der nicht erfolgreichen – findet sich in Anhang A.

Abb. 72 stellt einen ersten Überblick der wichtigsten Probenparameter – Fasergehalt, linearer Ausdehnungskoeffizient (CTE) und Wärmeleitfähigkeit (TC) – aller infiltrierten Proben dar. Auch wenn sich grobe Zusammenhänge wie z.B. sinkende Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Fasergehalt ablesen lassen, sind genauere Aussagen schwierig zu treffen. Das Spektrum reicht bei den Wärmeleitfähigkeiten von 148 bis 523 W/m.K bzw. bei den CTE-Werten von 0,5 bis 22,9 ppm/K. Auf Details wird in den folgenden Kapiteln eingegangen. Dazu soll zunächst zwischen Proben mit Reinsilber-Matrix und solchen mit Matrices aus Silberlegierungen unterschieden werden. Die Erfahrung hat außerdem gezeigt, dass eine weitere Unterscheidung in Langfasern (lCf, ≥10 mm) und Kurzfasern (sCf, <1 mm) sinnvoll ist. Weiters wird die Auswirkung der verschiedenen Mittlerelemente Gegenstand der Untersuchung sein. Anschließend soll der Spezialfall gemahlener Fa-

sern und die Auswirkung von Wärmebehandlungen auf infiltrierte Komposite dargestellt werden.

Wie erwähnt, ist bei GPI-Proben der Fasergehalt nur schwer exakt einstellbar (vgl. 5.5.2). Die angegebenen Zusammensetzungen wurden, unter Annahme vollständiger Verdichtung, aus den gemessenen Dichtewerten rückgerechnet.

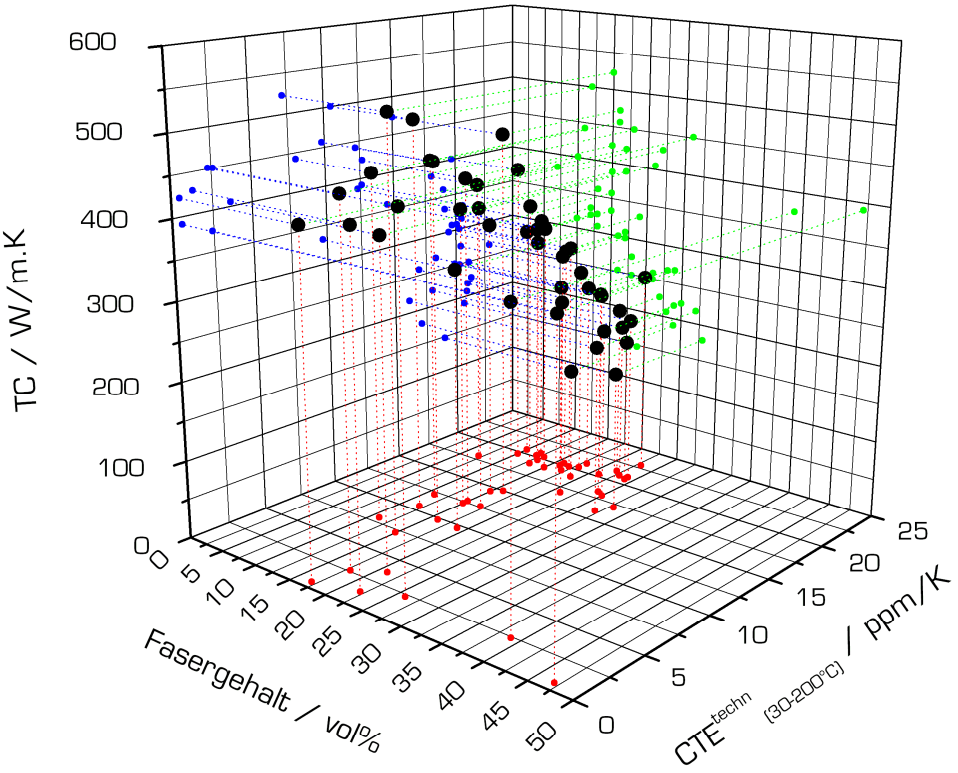


Abb. 72: Zusammenhang TC/CTE/Fasergehalt aller erfolgreich durch Gasdruckinfiltration hergestellter Proben

6.3.4 Infiltration mit Feinsilber

6.3.4.1 Kurzfaserproben

Die erfolgreich infiltrierten Kurzfaserproben sind in Tab. 20 und Abb. 73 zusammengestellt. Die Abhängigkeit der erzielbaren Eigenschaften von den verwendeten Mittler-Elementen ist im Anschluss in Abb. 74 (TC) und Abb. 75 (CTE) dargestellt.

Versuch RH035, mit einem deutlich höheren Gehalt an cobaltbeschichteten Granocfasern (35 vol%), war nicht erfolgreich. Der Versuch RH034 (17 vol% native Granoc-Fasern) zu wiederholen, scheiterte zwei Mal (RH047, RH067) und wurde aufgegeben. Auch in Versuch RH038 (17 vol% borbeschichtete Granocfasern) war es nicht möglich, die Preform zu infiltrieren, obwohl in Versuch RH042 sogar 24 vol% derselben Fasern erfolgreich infiltriert werden konnten.

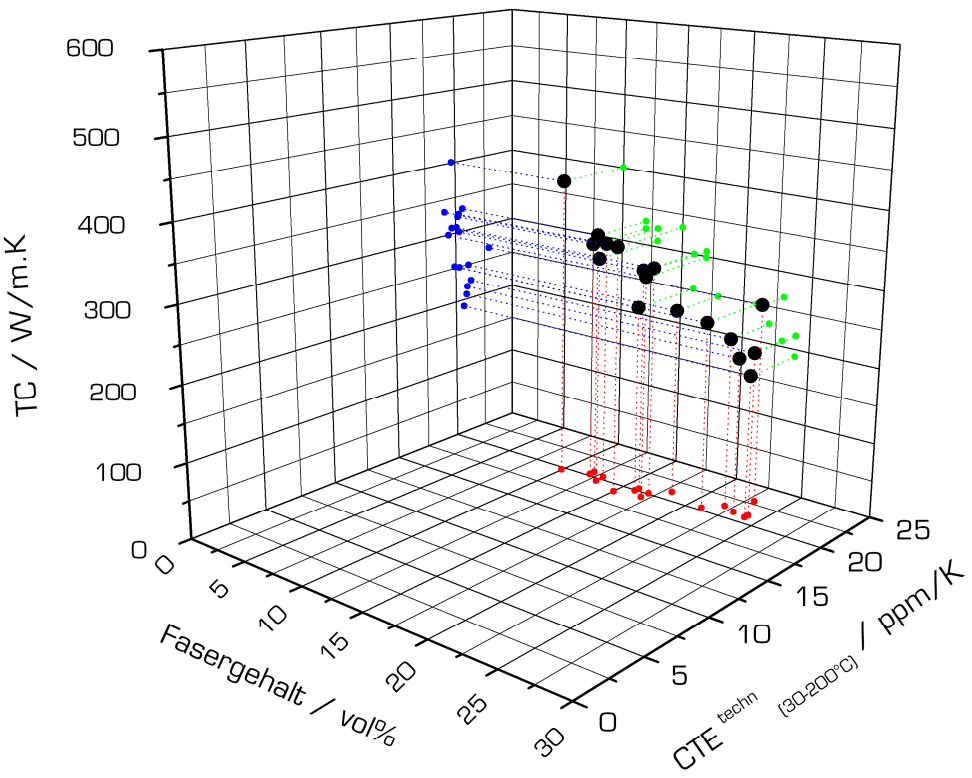


Abb. 73: Zusammenhang TC/CTE/Fasergehalt gasdruckinfiltrierter Kurzfaserproben (sCf-GPI)

	Fasern		Mittler		Komposit			
Versuchs-Nr.	Typ	Gehalt (vol%)	Typ	Gehalt (vol)	Dichte (g/cm^3)	TC (W/m.K)	$CTE_{(30-200°C)}$ (ppm/K)	$CTE_{(30-400°C)}$ (ppm/K)
RH041	Granoc	13	B	0,4	9,35	325	20,3	21,1
RH042	Granoc	24	B	0,7	8,40	218	21,0	21,8
RH081	K-1100	12	Co	1,2	9,50	332	20,6	20,9
RH030	Granoc	15	Co	2,3	9,23	333	19,1	20,1
RH095	Granoc	18	Co	2,0	9,00	249	21,1	21,3
RH083	Granoc	22	Co	2,5	8,61	226	21,3	21,1
RH068	Granoc	23	Co	2,7	8,53	207	20,9	20,9
RH084	Granoc	24	Co	2,8	8,46	190	20,7	21,0
RH093	Granoc	10	Mo	1,2	9,70	401	19,7	20,8
RH080	K-1100	16	Mo	1,5	9,20	300	20,3	22,5
RH028	Granoc	17	Mo	2,0	9,11	307	20,1	22,1
RH094	Granoc	23	Mo	2,8	8,60	266	22,9	26,2
RH033	Granoc	12	nativ	0,0	9,51	322	20,2	20,6
RH034	Granoc	17	nativ	0,0	9,07	299	19,4	20,5
RH029	Granoc	13	W	0,2	9,39	308	19,7	20,6
RH031	Granoc	16	W	0,4	9,15	252	19,9	21,1

Tab. 20: Eigenschaften und Zusammensetzung gasdruckinfiltrierter Kurzfaserproben (sCf-GPI; Faserlänge: 1 mm)

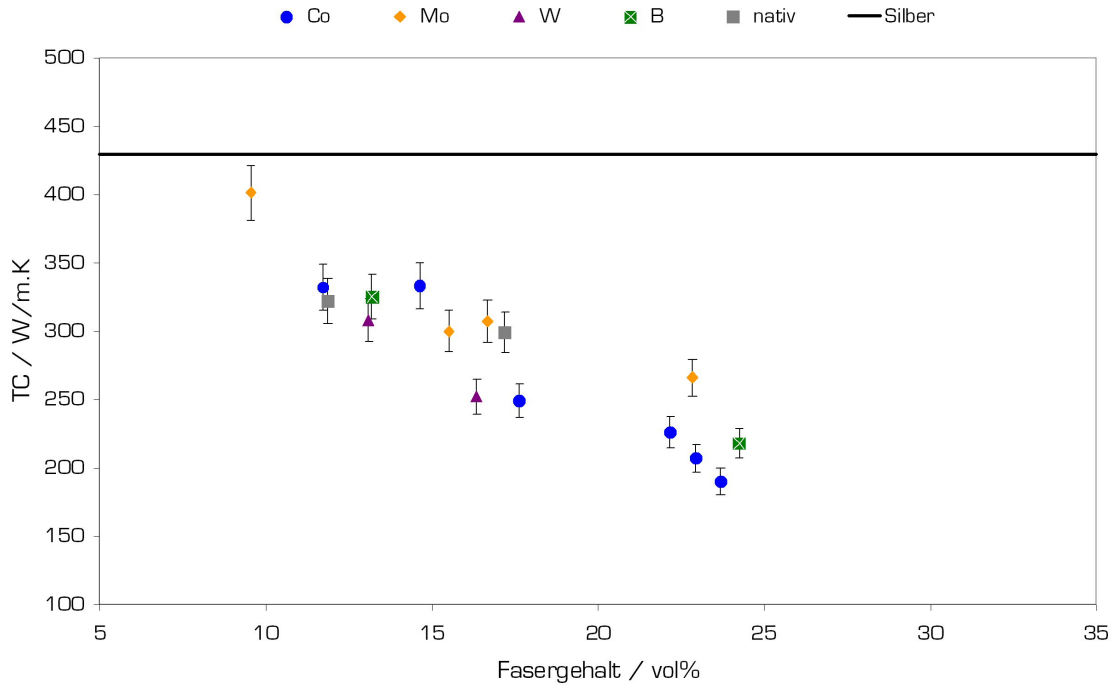


Abb. 74: Zusammenhang TC/Fasergehalt gasdruckinfiltrierter Kurzfaserproben (sCf-GPI) in Abhängigkeit des Mittlerelements

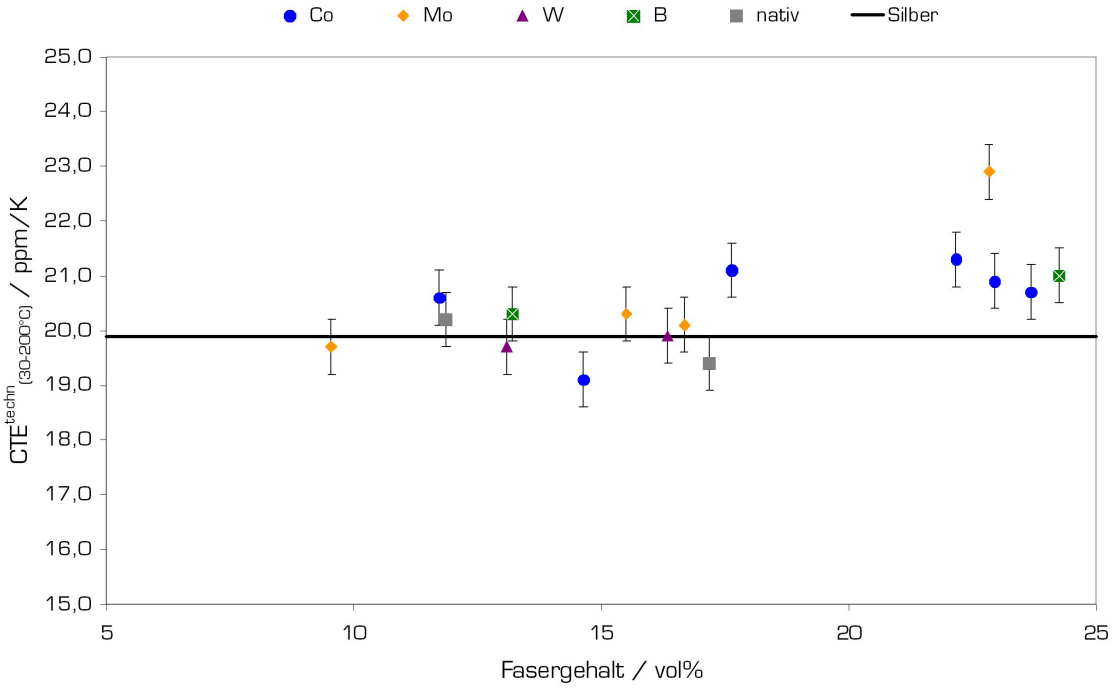


Abb. 75: Zusammenhang CTE/Fasergehalt gasdruckinfiltrierter Kurzfaserproben (sCf-GPI) in Abhängigkeit des Mittlerelements

Die folgenden lichtmikroskopischen Aufnahmen stehen stellvertretend für die Vielzahl der untersuchten Proben. Eine eindeutige Vorzugsorientierung der Kurzfasern konnte nicht gefunden werden (Abb. 76, Abb. 78). Dieser Befund ist insofern kritisch zu hinterfragen, als naturgemäß nur eine sehr begrenzte Zahl an Schnittbildern je Probe zur Verfügung steht. Allerdings ist die räumliche Orientierung der Fasern in der Preform teilweise durch die produktionsbedingte Bündelung (in Abb. 76 erkennbar) und andererseits durch die gegenseitige Behinderung bis zu einem gewissen Grad fixiert.

Besonderes Augenmerk wurde auf die mikroskopische Umgebung der Fasern in der Silbermatrix gelegt. In Abb. 77 ist in unmittelbarer Umgebung der hochtemperaturborierten Fasern eine weitere Phase zu erkennen. Auch in anderen Fällen (Co: Abb. 79; Mo: Abb. 80; W: Abb. 81) wurden weitere Phasen, im Weiteren als *Inklusionen* bezeichnet, gefunden. Da diese Inklusionen in selber Weise bei den infiltrierten Langfaserverbunden auftreten, wird dort weiter darauf eingegangen.

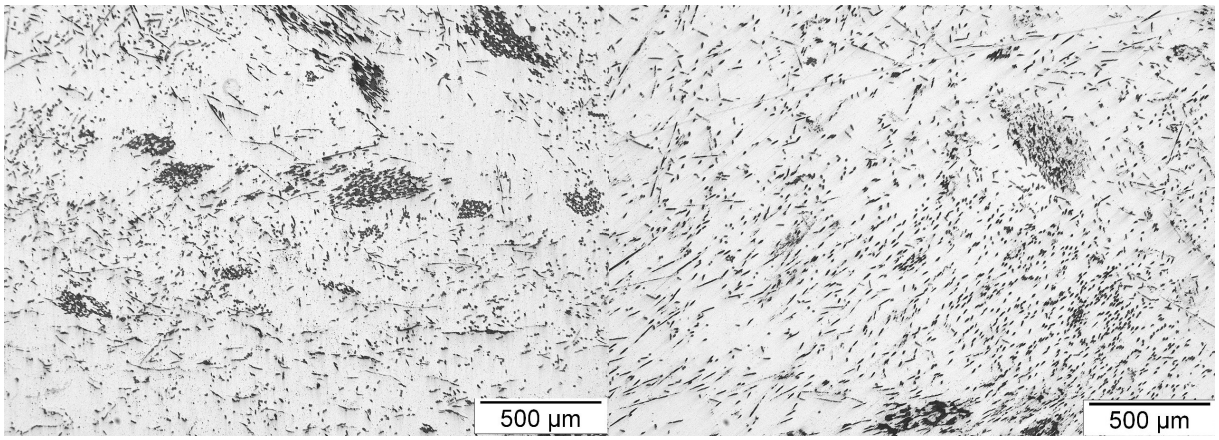


Abb. 76: Versuch RH042 (24 vol% borbeschichtete Granoc-Fasern): längs (links) und quer (rechts) zur Infiltrationsrichtung (LOM, 50x)

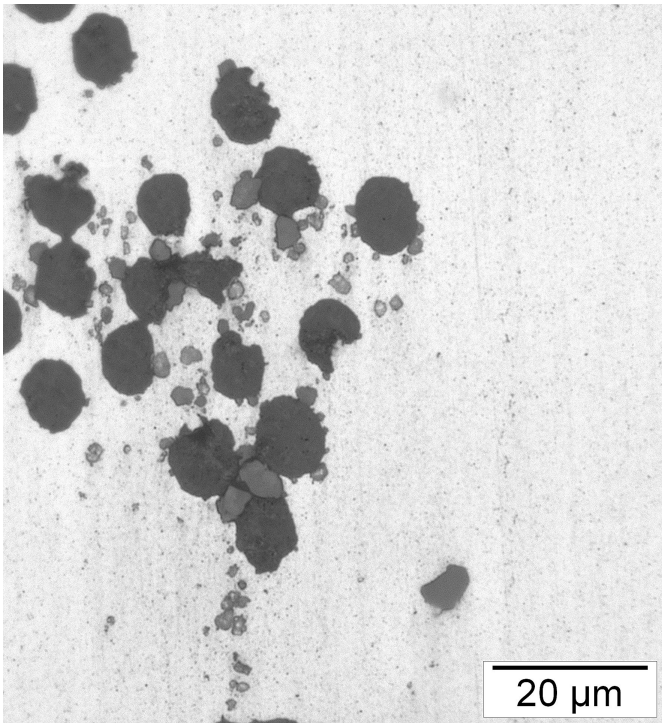


Abb. 77: Versuch RH042 (24 vol% borbeschichtete Granoc-Fasern): Detailansicht der Inklusionen (LOM, 1000x)

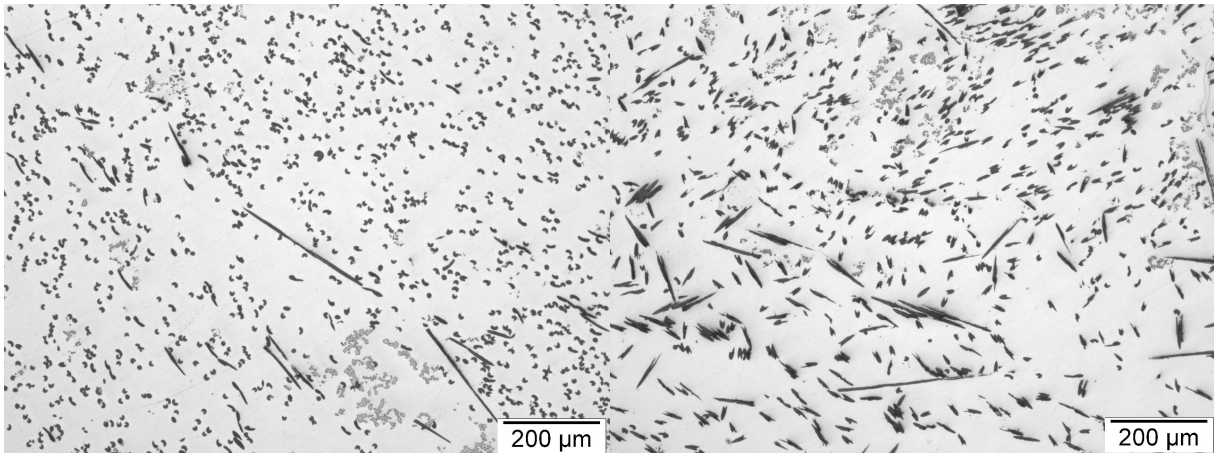


Abb. 78: Versuch RH081 (12 vol% cobaltbeschichtete K-1100-Fasern (1 mm)): längs (links) und quer (rechts) zur Infiltrationsrichtung (LOM, 100x)

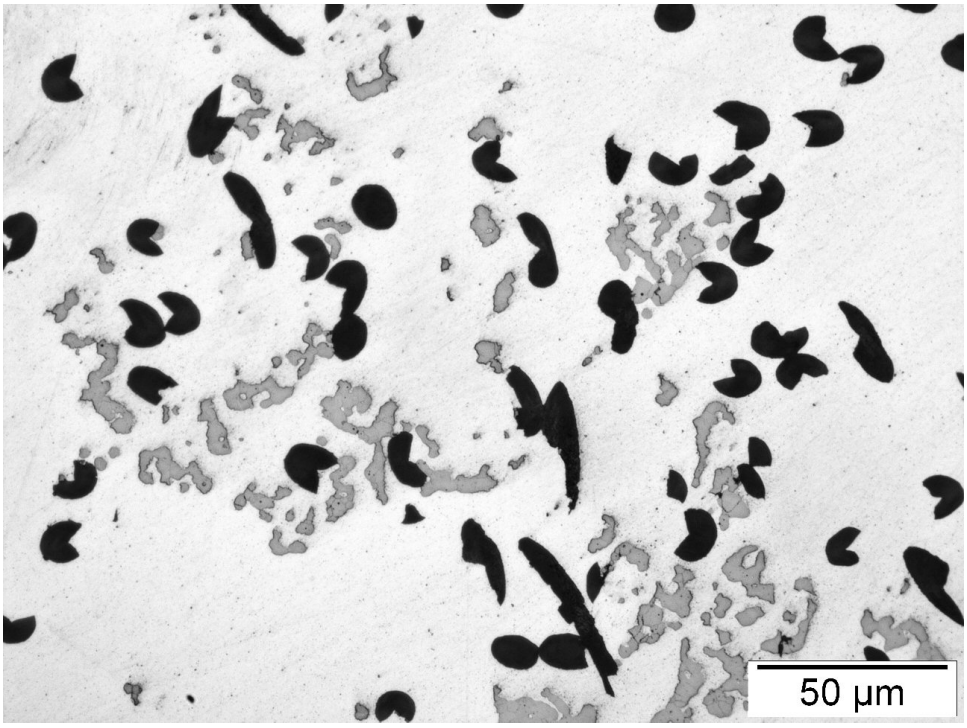


Abb. 79: Versuch RH081 (12 vol% cobaltbeschichtete K-1100-Fasern (1 mm)): Detailansicht der Inklusionen (LOM, 500x)

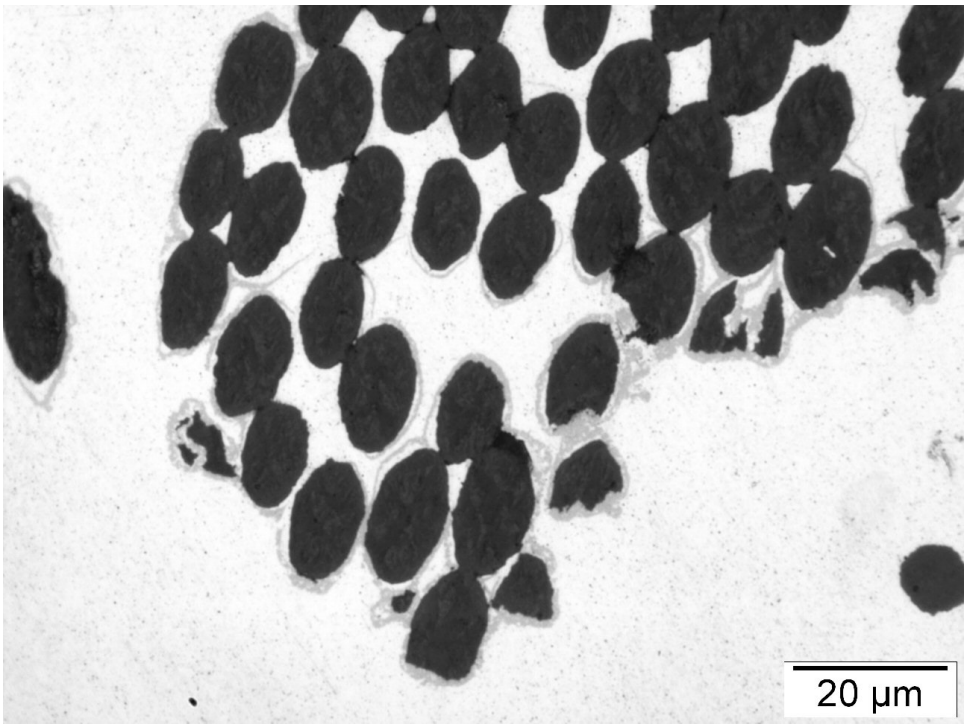


Abb. 80: Versuch RH093 (10 vol% molybdänbeschichtete Granoc-Fasern): Detailansicht der Inklusionen (LOM, 1000x)

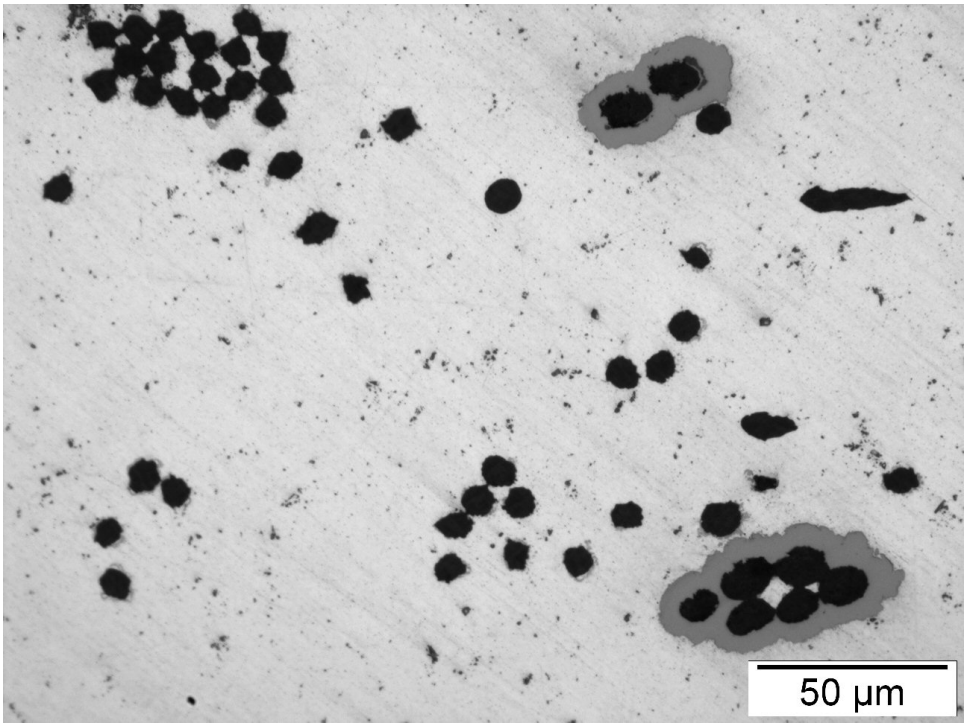


Abb. 81: Versuch RH031 (16 vol% wolframbeschichtete Granoc-Fasern): Detailansicht der Inklusionen (LOM, 500x)

6.3.4.2 Langfaserproben

Die erfolgreich infiltrierten Langfaserproben sind in Tab. 21 und Abb. 82 zusammengefasst. Die daran anschließenden Abbildungen (Abb. 83 und Abb. 84) stellen die Abhängigkeit von den verwendeten Mittler-Elementen dar.

Die nicht erfolgreich infiltrierbaren Proben sind, aufgrund ihrer großen Zahl, gesondert in Tab. 22 zusammengefasst. Insbesondere 10 mm-Fasern und native Fasern zeigten öfter Probleme bezüglich der Infiltrierbarkeit.

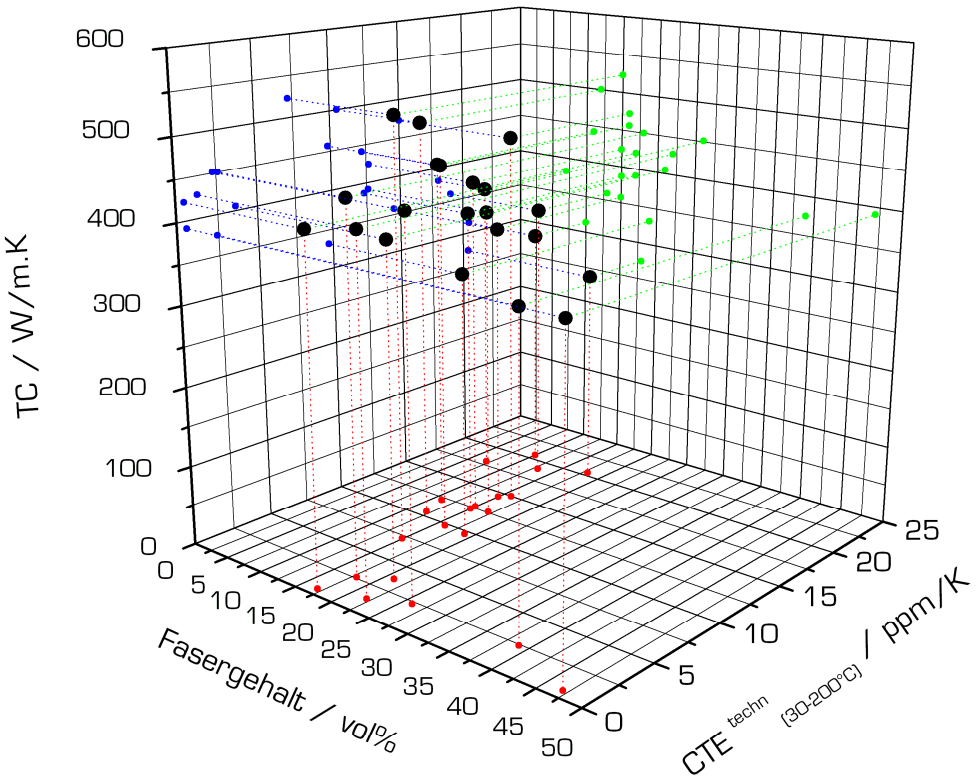


Abb. 82: Zusammenhang TC/CTE/Fasergehalt gasdruckinfiltrierter Langfaserproben (ICf-GPI)

	Fasern			Mittler		Komposit			
Versuchs-Nr.	Typ	Länge (mm)	Gehalt (vol%)	Typ	Gehalt (vol%)	Dichte (g/cm^3)	TC (W/m.K)	CTE$_{(30\text{-}200°C)}$ (ppm/K)	CTE$_{(30\text{-}400°C)}$ (ppm/K)
RH058	K-1100	30	16	B	0,4	9,10	473	15,0	16,1
RH091	K-1100	10	13	Co	1,4	9,41	360	19,0	20,0
RH105	K-1100	10	15	Co	1,8	9,22	387	12,3	12,5
RH063	K-1100	40	17	Co	1,8	9,06	422	0,5	0,4
RH124	K-1100	30	18	Co	2,1	9,02	450	2,6	1,8
RH014	K13D2U	40	22	Co	2,9	8,63	428	1,3	1,3
RH036	K13D2U	40	26	Co	2,7	8,29	451	2,3	2,4
RH122	K-1100	30	39	Co	4,6	7,27	375	2,4	2,0
RH123	K-1100	30	47	Co	5,6	6,57	391	0,6	1,2
RH027	K-1100	10	7	Mo	0,1	9,94	382	18,0	18,1
RH086	K-1100	10	15	Mo	1,6	9,22	424	12,7	12,0
RH109	K-1100	10	16	Mo	1,8	9,13	457	9,8	8,6
RH098	K-1100	10	18	Mo	2,0	8,99	275	20,4	23,3
RH015	K13D2U	10	21	Mo	2,3	8,77	405	3,6	3,8
RH120	K-1100	10	11	nativ	-	9,56	442	12,2	11,9
RH118	K-1100	30	12	nativ	-	9,51	500	10,5	10,3
RH121	K-1100	10	15	nativ	-	9,23	358	14,5	15,0
RH112	K-1100	10	15	nativ	-	9,26	523	7,2	7,2
RH065	K-1100	10	10	Ni	1,1	9,64	314	20,5	21,0
RH087	K-1100	10	17	Ni	2,0	9,04	391	12,6	12,6
RH016	K13D2U	10	19	Ni	1,8	8,93	332	9,7	14,4
RH025	K-1100	10	13	W	1,4	9,52	n.b.	17,3	18,0

Tab. 21: Eigenschaften und Zusammensetzung gasdruckinfiltrierter Langfaserproben (lCf-GPI)

	Fasern			Mittler
Versuchs-Nr.	Typ	Länge (mm)	Gehalt (vol%)	Typ
RH085	K-1100	10	10	Co
RH057	K-1100	10	16	Co
RH096	K-1100	10	16	Co
RH106	K-1100	10	17	Co
RH097	K-1100	10	22	Co
RH110	K-1100	10	12	Mo
RH064	K-1100	10	14	Mo
RH039	K-1100	30	17	B
RH114	K-1100	10	14	nativ
RH066	K-1100	10	16	nativ
RH115	K-1100	10	19	nativ
RH127	K-1100	30	9	nativ
RH126	K-1100	30	20	nativ
RH128	K-1100	30	20	nativ
RH117	K-1100	30	43	nativ

Tab. 22: Nicht erfolgreich infiltrierbare Langfaserproben (ICf-GPI): Geplante Zusammensetzung

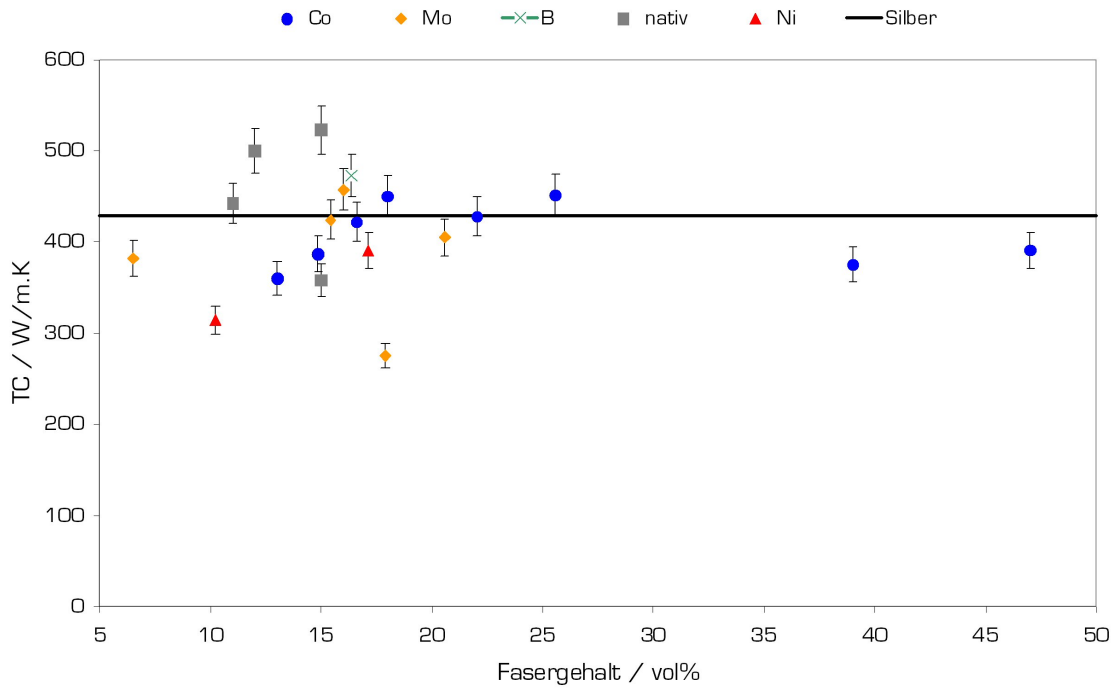


Abb. 83: Zusammenhang TC/Fasergehalt gasdruckinfiltrierter Langfaserproben (ICf-GPI) in Abhängigkeit des Mittlerelements (W: nicht bestimmt)

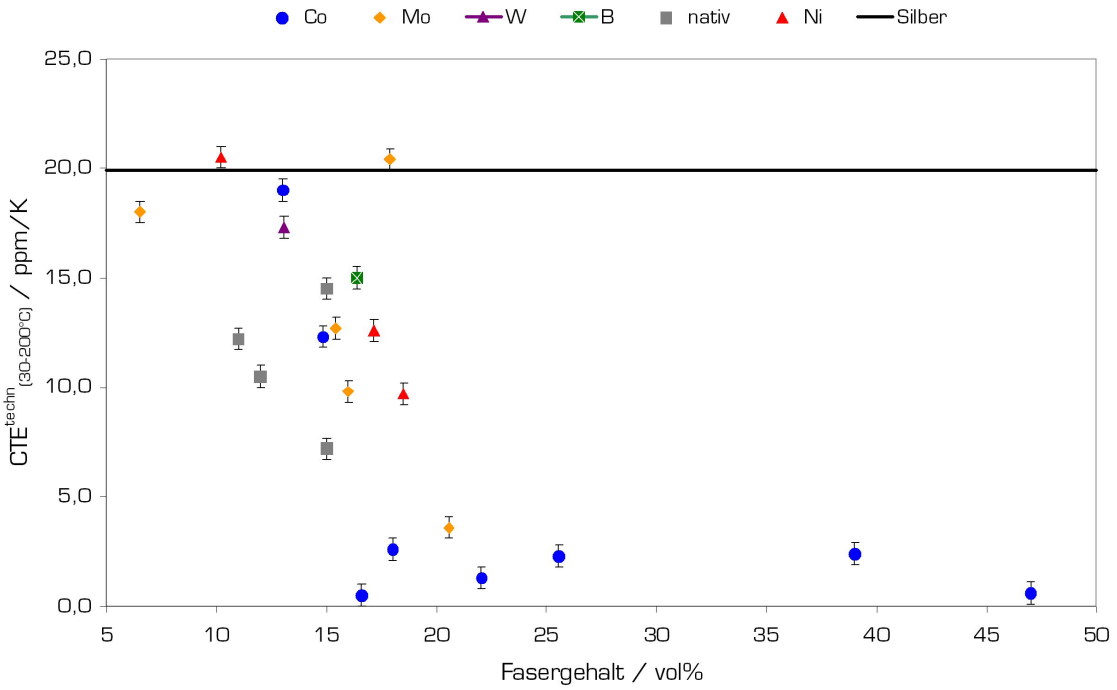


Abb. 84: Zusammenhang CTE/Fasergehalt gasdruckinfiltrierter Langfaserproben (ICf-GPI) in Abhängigkeit des Mittlerelements

Fasern, deren Längen im Bereich der Preform-Abmessungen (ca. 30 mm) liegen, behalten erwartungsgemäß ihre Vorzugsausrichtung entlang der Infiltrationsrichtung bei (Abb. 85 und Abb. 86).

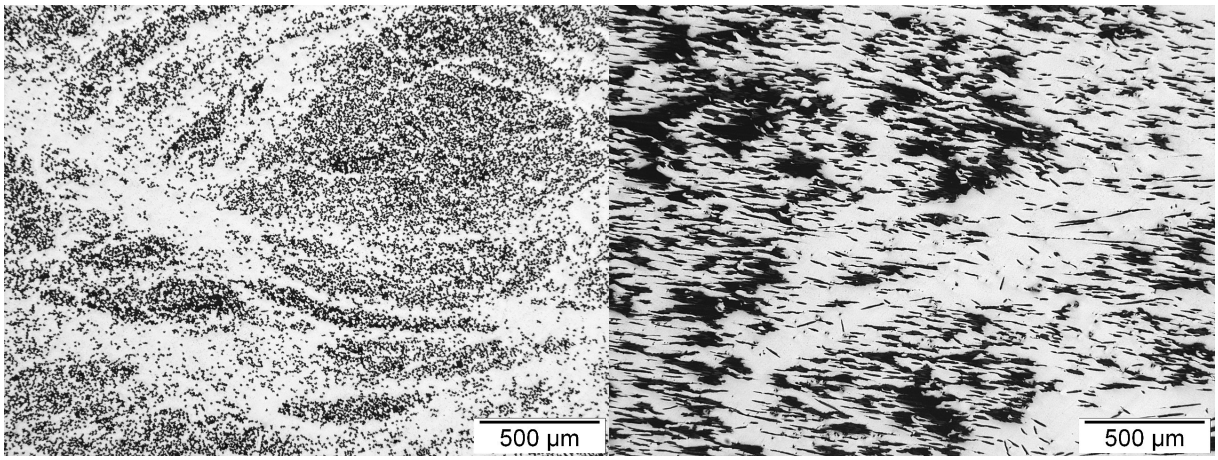


Abb. 85: Versuch RH058 (16 vol% borbeschichtete K-1100-Fasern (30 mm)): quer (links) und längs (rechts) zur Infiltrationsrichtung (LOM, 50x)

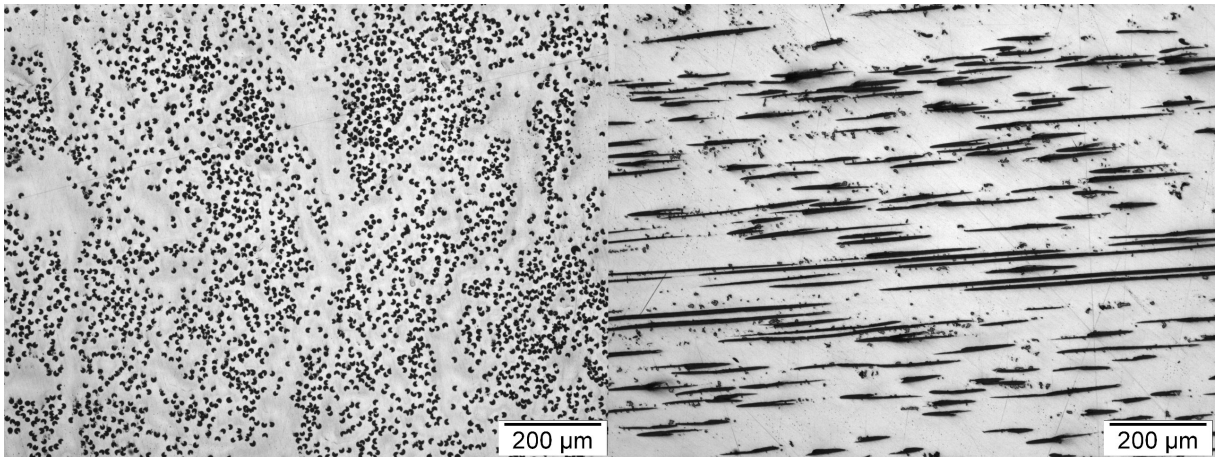


Abb. 86: Versuch RH124 (18 vol% cobaltbeschichtete K-1100-Fasern (30 mm)): quer (links) und längs (rechts) zur Infiltrationsrichtung (LOM, 100x)

Bei kürzeren Langfasern (10 mm) können bereits gewisse Anteile der Fasern von der Vorzugsorientierung abweichen (Abb. 87), müssen dies aber nicht in jedem Fall tun (Abb. 88).

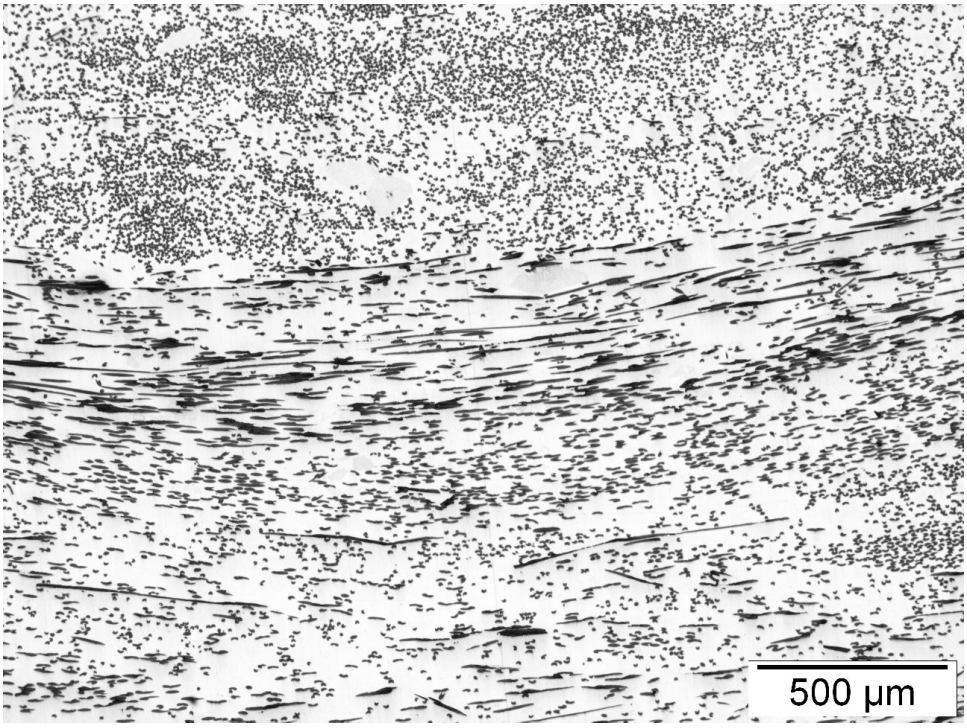


Abb. 87: Versuch RH098 (18 vol% molybdänbeschichtete K-1100-Fasern (10 mm)): Zunehmende Fehlorientierung der Fasern (LOM, 50x)

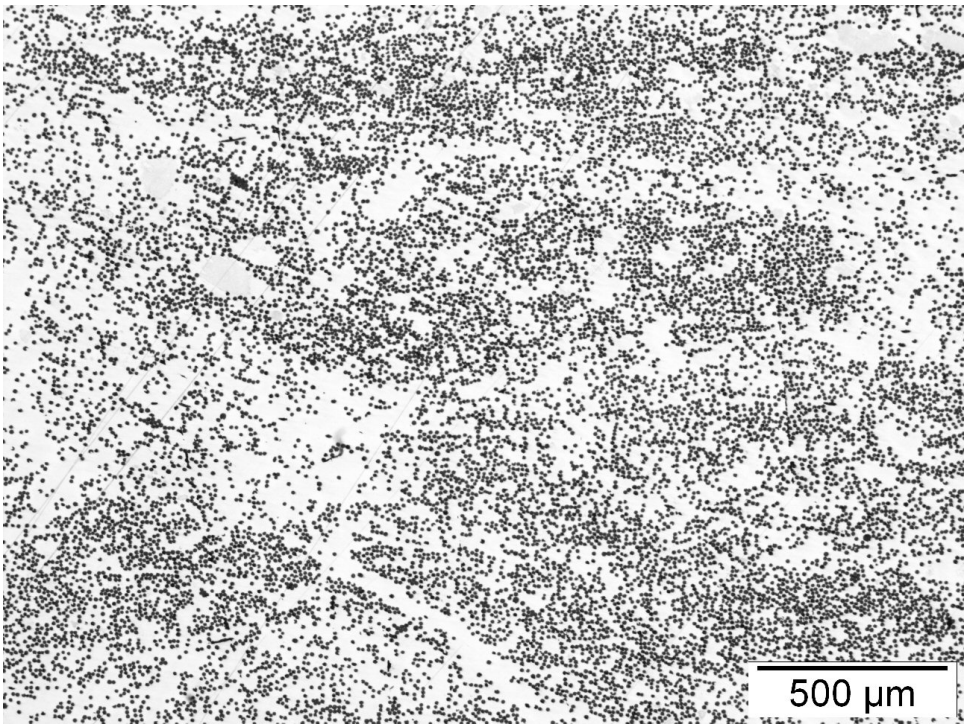


Abb. 88: Versuch RH015 (21 vol% molybdänbeschichtete K13D2U-Fasern (10 mm)): Kaum Fehlorientierung der Fasern feststellbar (LOM, 50x)

Wie bereits erwähnt, zeigten sich auch bei den infiltrierten Langfaserverbunden Inklusionen in den Schnittbildern. Das Bild bei borbeschichteten Langfasern (Abb. 89) erinnert an die Situation bei den analog beschichteten Kurzfasern (Abb. 77). Bei cobalt- (Abb. 90), molybdän- (Abb. 91) und nickelbeschichteten (Abb. 92) Fasern konnten die Inklusionen klar als verbliebene oder teilweise abgelöste Faserbeschichtungen identifiziert werden.

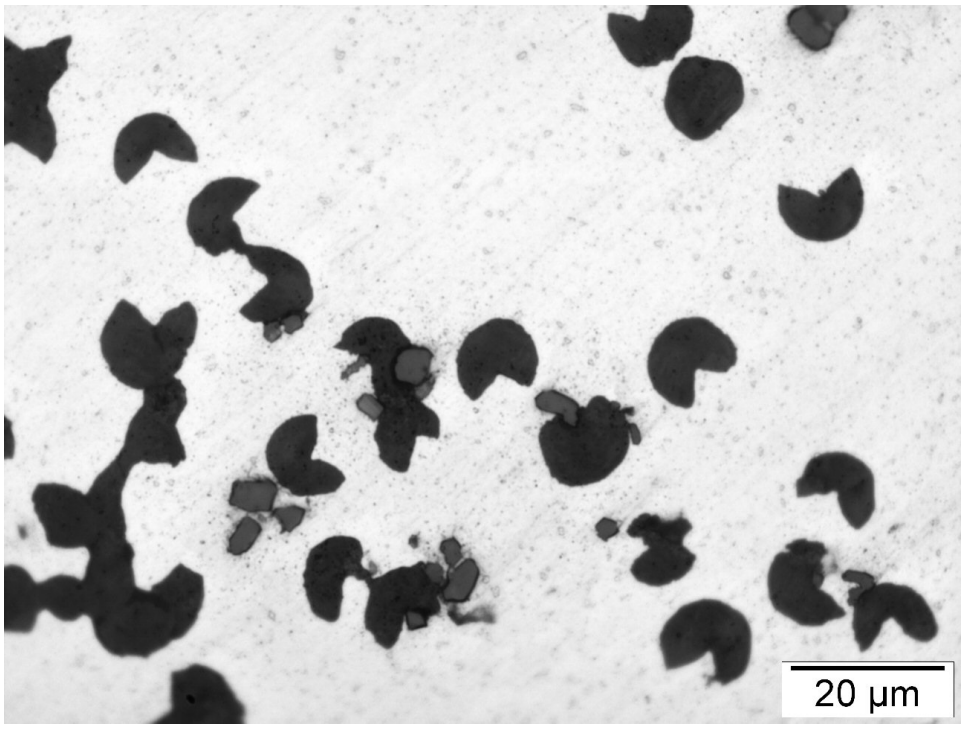


Abb. 89: Versuch RH058 (16 vol% borbeschichtete K-1100-Fasern (30 mm)): Detailansicht der Inklusionen (LOM, 1000x)

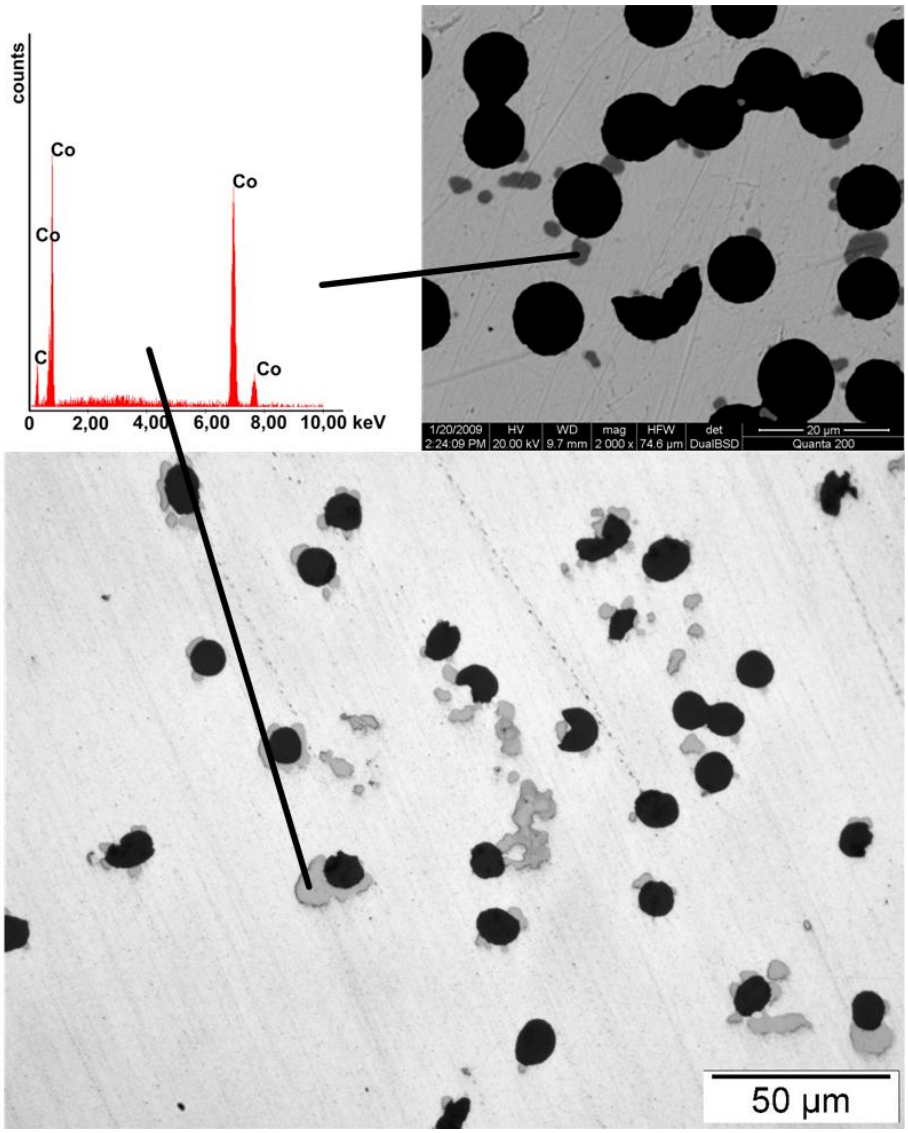


Abb. 90: Versuch RH063 (17 vol% cobaltbeschichtete K-1100-Fasern (40 mm): Detailansicht der Inklusionen (unten, LOM, 500x) und Identifizierung durch BSE (oben rechts; 2000x) und EDX-Spotanalyse (oben links)

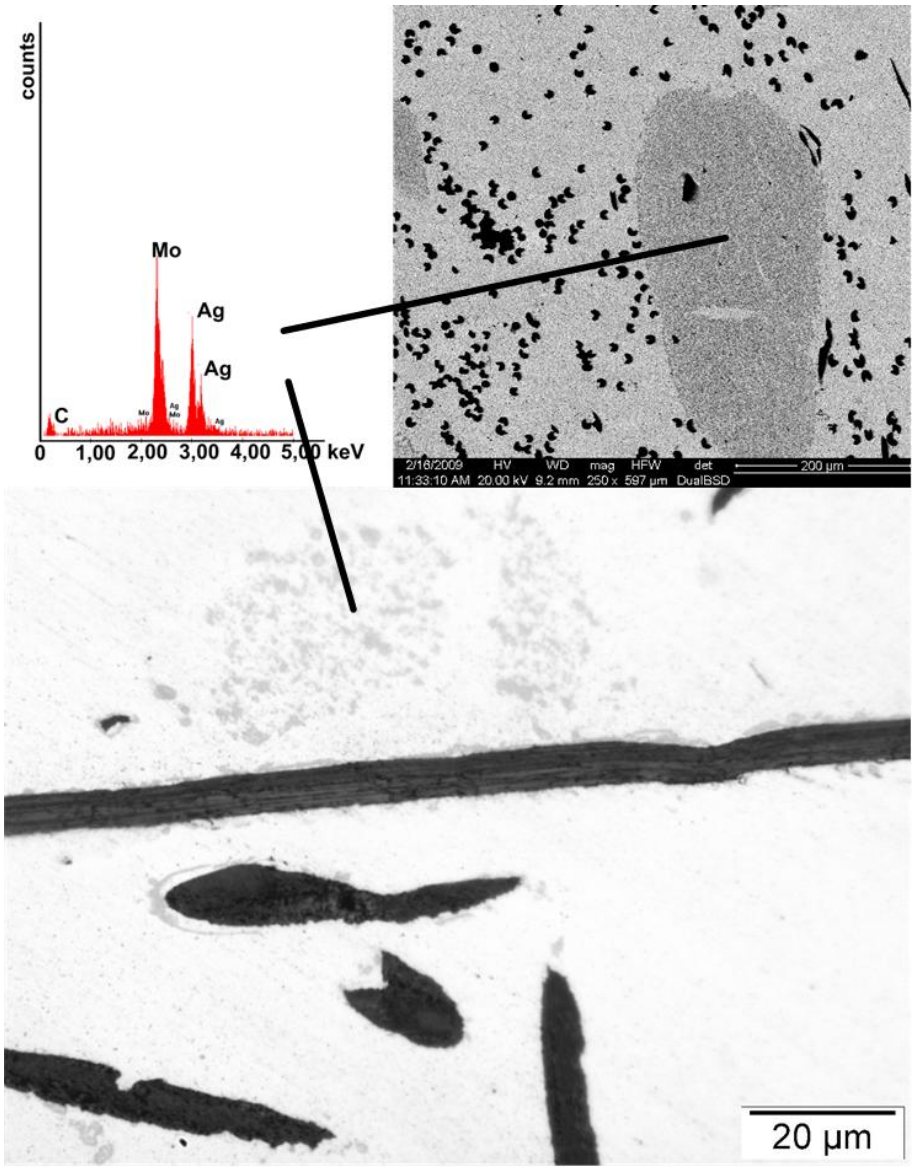


Abb. 91: Versuch RH086 (15 vol% molybdänbeschichtete K-1100-Fasern (10 mm): Detailansicht der Inklusionen (unten, LOM, 1000x) und Identifizierung durch BSE (oben rechts; 250x) und EDX-Spotanalyse (oben links)

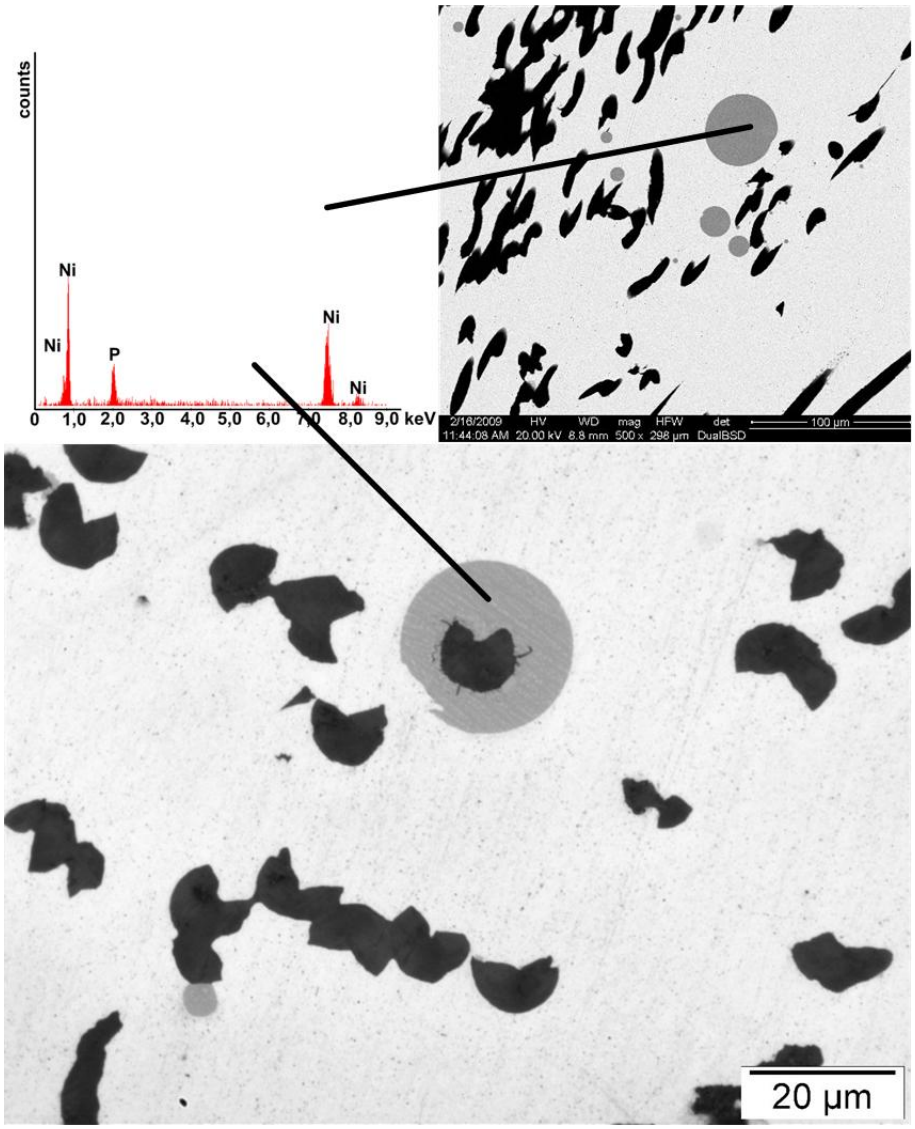


Abb. 92: Versuch RH087 (17 vol% nickelbeschichtete K-1100-Fasern (10 mm): Detailansicht der Inklusionen (unten, LOM, 1000x) und Identifizierung durch BSE (oben rechts; 500x) und EDX-Spotanalyse (oben links)

6.3.5 Infiltration mit Legierungen

6.3.5.1 Niedrigstlegiertes Silber

Die Schmelzansätze zur Herstellung niedrigstlegierten Silbers mit jeweils 0,1 at% Co (RH043), Ni (RH044), Mo (RH046) und Cr (RH047) führten in allen Fällen zu Fremdelementkonzentration in der Legierung von < 0,01 at% (ICP-OES). Die Infiltration von 16 vol% Granoc-Fasern war nur in Versuch RH043 erfolgreich. Mit 249 W/m.K und einem $CTE^{techn}_{(30\text{-}200°C)}$ von 20,3 ppm/K zeigt die Probe aber keine Vorteile gegenüber Reinsilber.

Die Einstellung eines höheren Co-Anteils durch mehrmaliges und längeres Einschmelzen von Feinsilber und 1,0 at% Cobalt (RH116) führte zu einer Legierung mit 0,4 at% Cobalt (ICP-OES). Die Auswirkung dieses Zusatzes ist bereits am Absinken der Wärmeleitfähigkeit (409 W/m.K) gegenüber Reinsilber (427 W/m.K) erkennbar. Mit 19,6 ppm/K bleibt der $CTE^{techn}_{(30\text{-}200°C)}$ der Legierung unverändert (gegenüber Reinsilber). Der Versuch mit dieser Legierung 16 vol% Granoc-Fasern zu infiltrieren scheiterte.

6.3.5.2 Ag-Si

Die Ergebnisse der Wärmebehandlungen der eingesetzten Ag-11 at% Si-Legierung sind in Abb. 93 dargestellt. Daran anschließend findet sich ein Überblick der resultierenden Gefügebilder. Die Eigenschaften (nach 24 h/400°C/Argon-Atmosphäre) lagen mit einer Wärmeleitfähigkeit von 321 W/m.K bzw. einem $CTE^{techn}_{(30\text{-}200°C)}$ von 17,8 ppm/K bereits deutlich unter denen des Reinsilbers.

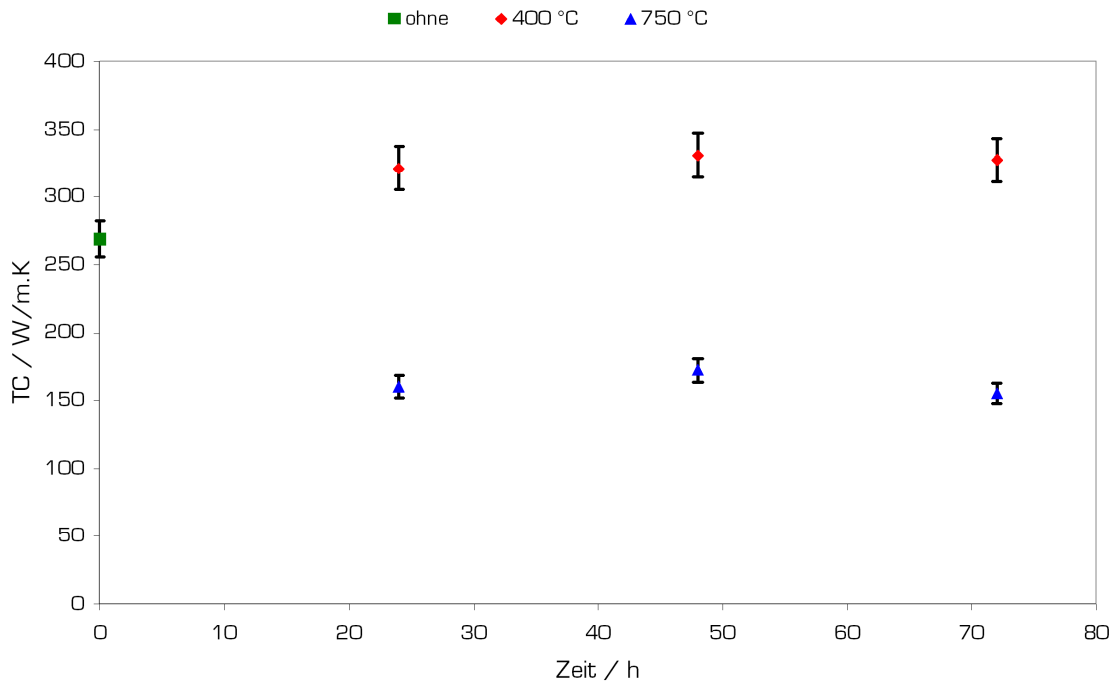


Abb. 93: Auswirkung unterschiedlicher Wärmebehandlungen (ohne, 400 °C, 750 °C) auf die Wärmeleitfähigkeit einer eutektischen Ag-11 at% Si-Legierung

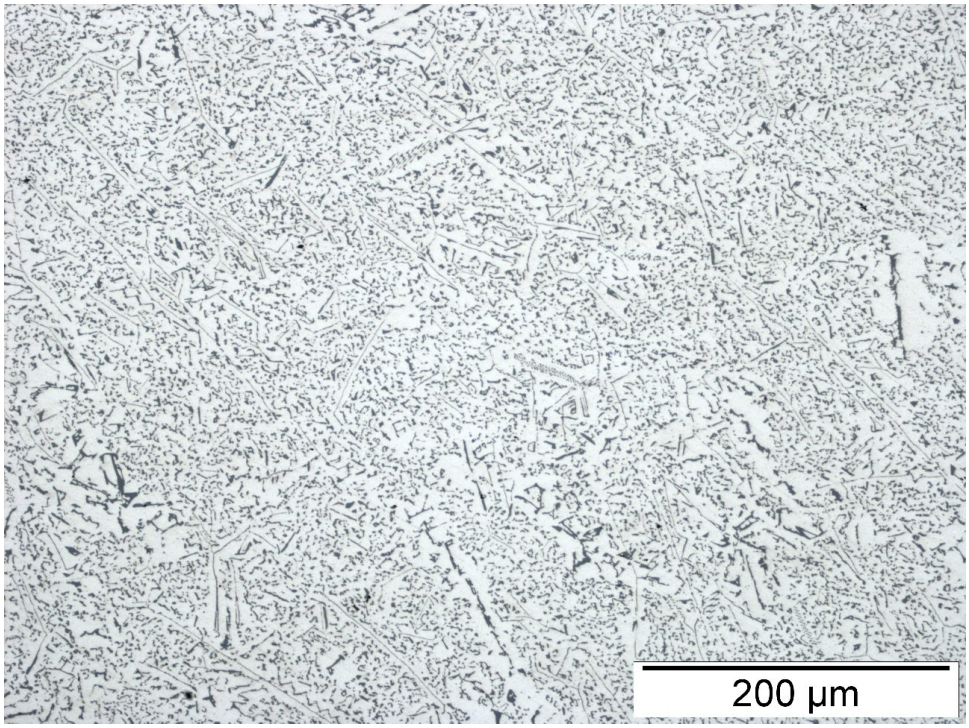


Abb. 94: Ag-11 at% Si: Zustand nach induktiven Erschmelzen (LOM, 200x)

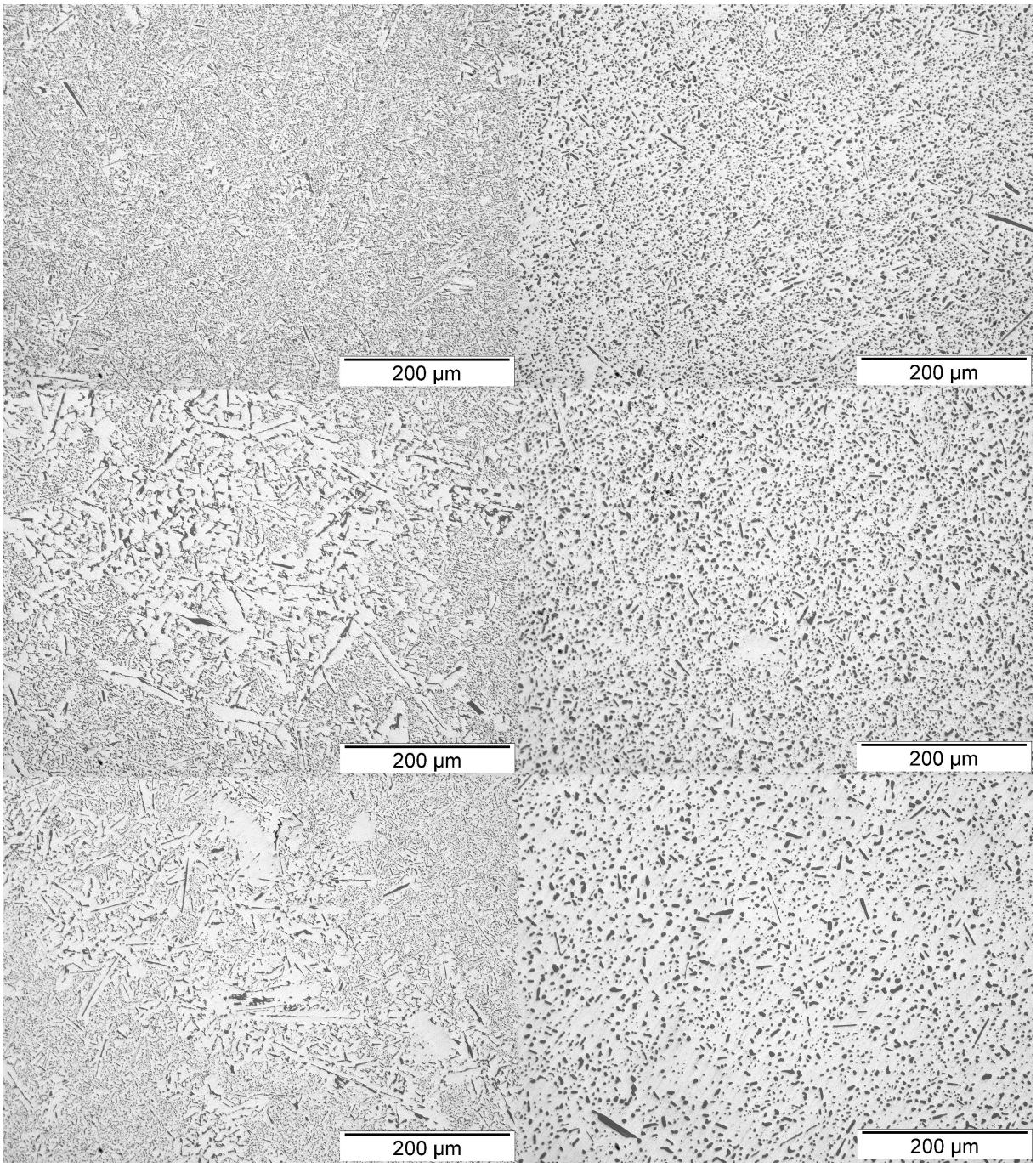


Abb. 95: Ag-11 at% Si: Zustand nach Wärmebehandlungen bei 400 °C (linke Bildhälfte) und 750 °C (rechte Bildhälfte) für 24/48/72 h (von oben nach unten) (LOM, 200x)

Die Versuche zur Infiltration mit Ag-Si-Legierung sind in Tab. 23 zusammengefasst. Nur in einem Fall (RH079) konnte die Faser-Preform erfolgreich infiltriert werden. Das Gefügebild dieser Probe (Abb. 96) zeigt in der eutektischen Matrix neben den Kohlefasern auch teilweise Silber-Ausscheidungen. Die Wärmeleitfähigkeit nach der Infiltration lag mit 148 W/m.K sehr niedrig und blieb trotz leichtem Anstieg auch nach der Dilatometer-Messung (196 W/m.K) und einer weiteren Wärmebehandlung (24 h/400°C/Argon-Atmosphäre) auf niedrigem Niveau (202 W/m.K).

	Fasern			Komposit			
Versuchs-Nr.	Typ	Länge (mm)	Gehalt (vol%)	Dichte (g/cm^3)	TC (W/m.K)	$CTE_{(30-200°C)}$ (ppm/K)	$CTE_{(30-400°C)}$ (ppm/K)
RH048	Granoc	1	16	n.e.	-	-	-
RH061	Granoc	1	10	n.e.	-	-	-
RH079	K-1100	10	19	8,10	148	19,0	21,0
RH119	K-1100	30	20	n.e.	-	-	-

Tab. 23: Eigenschaften und Zusammensetzung von Proben durch Gasdruckinfiltration mit Ag-11 at% Si (Zustand nach Infiltration, ohne Wärmebehandlung)

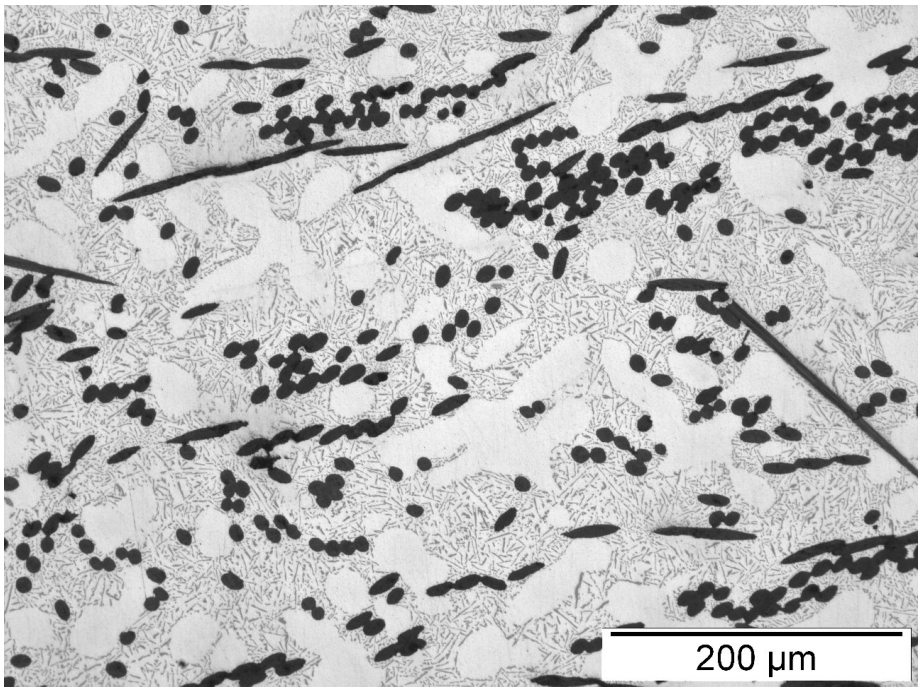


Abb. 96: Versuch RH079 (19 vol% Granoc-Fasern in Ag-11 at% Si) (LOM, 200x)

6.3.5.3 Ag-Ti

Die in Versuch RH125 eingesetzte Ag-Ti-Legierung wurde wie folgt charakterisiert:

Zusammensetzung: 1,1 at% Ti (XRF)

TC=291 W/m.K

$CTE^{techn}_{(30\text{-}200°C)}$=19,5 ppm/K

Im mikroskopischen Bild (Abb. 97) zeigen sich nadelförmige Gefügebestandteile, die im BSE-Bild ebenfalls abgesetzt erscheinen und als intermetallische TiAg-Ausscheidung interpretierbar sind. Nach Infiltration von 11 vol% K-1100-Fasern (10 mm) in Versuch RH125 zeigt sich ein homogenes Schnittbild ohne Ausscheidungen (Abb. 98). Die XRF-Analyse zeigt eine deutliche Verarmung an Titan (0,3 at%). Mit 442 W/m.K und einem $CTE^{techn}_{(30\text{-}200°C)}$ von 8,0 ppm zeigte die Probe vielversprechende Eigenschaften. Dennoch konnten, durch den massiven Angriff des Titans auf den Infiltrationstiegel aus Grafit (unter Bildung goldfarbiger TiC-Krusten), keine weiteren Versuche mit titanhältigen Legierungen durchgeführt werden.

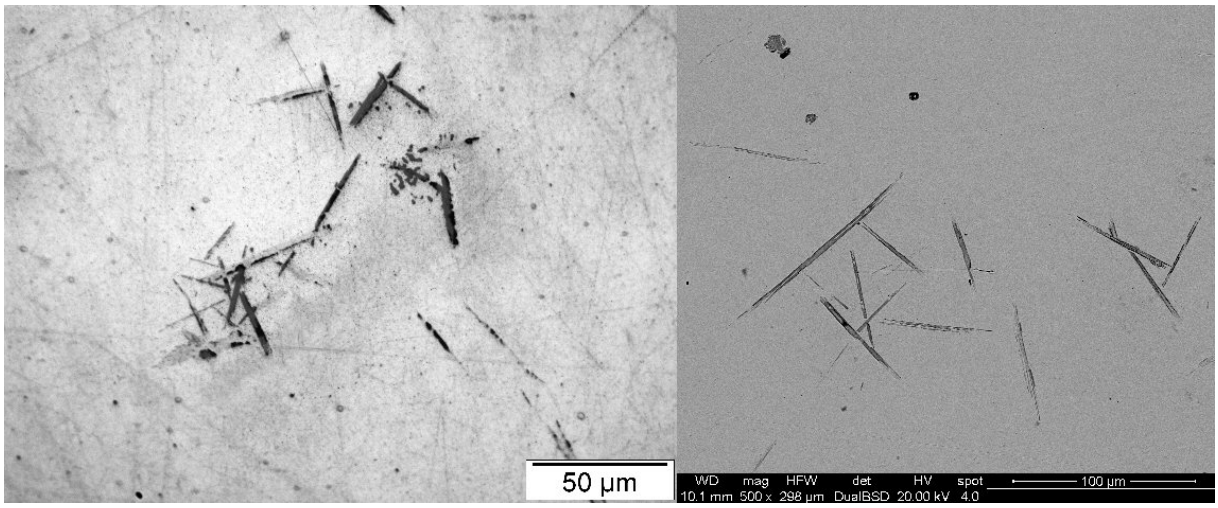


Abb. 97: Ag-1,1 at% Ti (links: LOM, 500x; rechts: BSE, 500x)

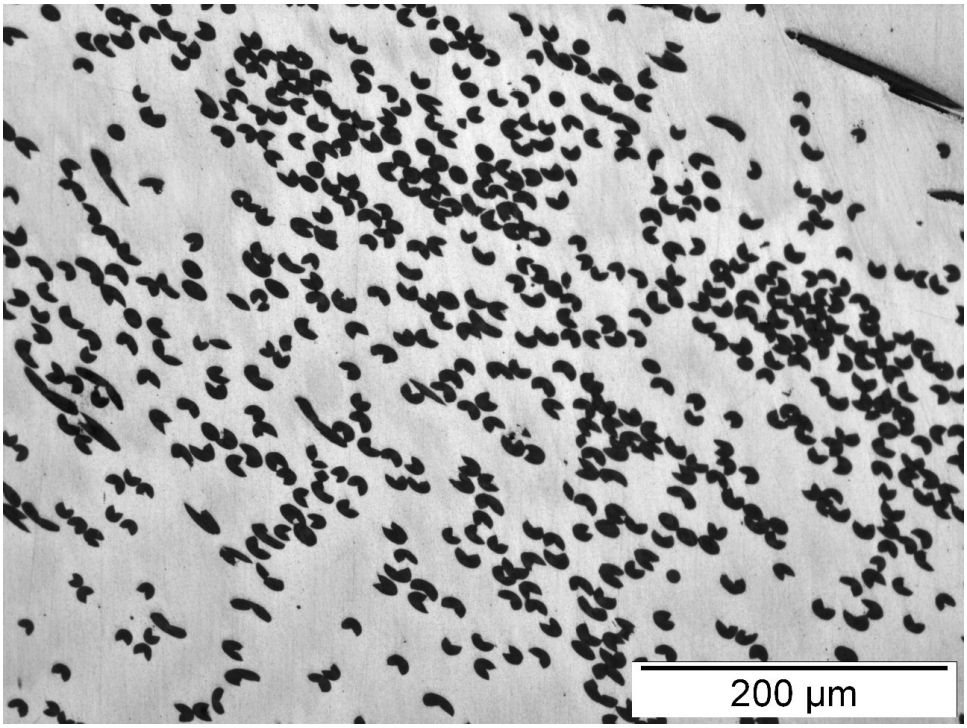


Abb. 98: Versuch RH125 (11 vol% K-1100-Fasern (10 mm) (LOM, 200x)

6.3.6 Infiltration gemahlener Fasern

Die Simulation des Extremfalls der Faserzerkleinerung durch Mahlen führte zu dem in Abb. 99 dargestellten Zustand. Während nach 10 min in der Schwingmühle Fasern als solche noch erkennbar sind (linke Bildhälfte), sind nach 60 min nur mehr Grafitflocken vorhanden (rechte Bildhälfte). Mit den gemahlenen Fasern wurden die in Tab. 24 zusammengefassten Versuche durchgeführt. In Abb. 100 und Abb. 101 sind die Wärmeleitfähigkeiten und das Ausdehnungsverhalten dieser Proben im Vergleich zu 1 mm-Kurzfaserproben dargestellt.

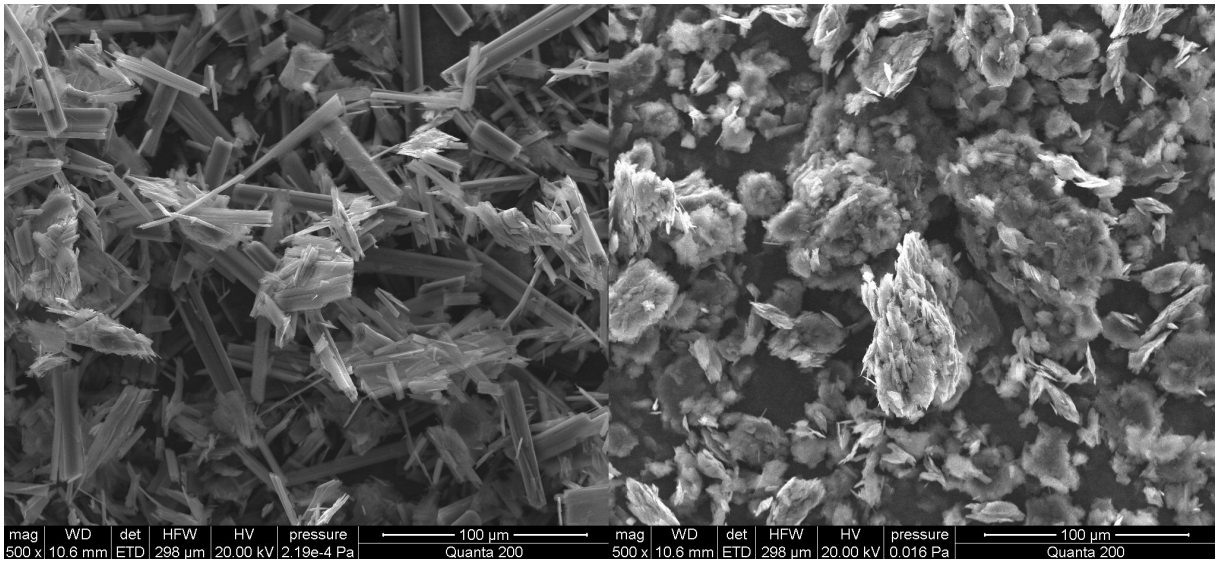


Abb. 99: Granocfasern: Zustand nach 10 min (links) bzw. 60 min (rechts) Mahlung (SEM, 500x))

	Fasern		Mittler		Komposit			
Versuchs-Nr.	Mahl-dauer (min)	Gehalt (vol%)	Typ	Gehalt (vol%)	Dichte (g/cm³)	TC (W/m.K)	$CTE_{(30\text{-}200°C)}$ (ppm/K)	$CTE_{(30\text{-}400°C)}$ (ppm/K)
RH053	60	25	Co	2,8	8,39	223	18,0	19,3
RH051	10	27	Co	0,5	8,19	217	16,1	18,3
RH050	10	21	Mo	2,4	8,70	258	16,9	17,8
RH082	10	24	Mo	2,4	8,50	268	18,3	19,4
RH052	60	28	Mo	3,2	8,12	179	17,1	17,8
RH113	10	26	nativ	-	n.e.	-	-	-

Tab. 24: Eigenschaften und Zusammensetzung von gasdruckinfiltrierten Proben aus gemahlenen Granoc-Fasern

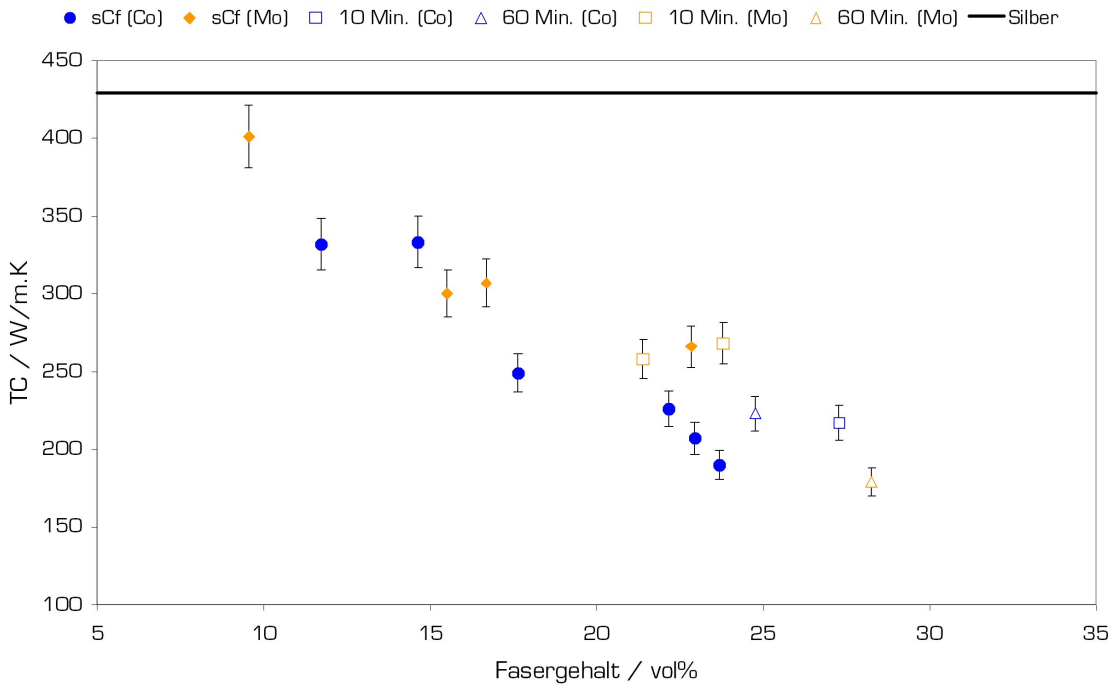


Abb. 100: Zusammenhang TC/Fasergehalt gasdruckinfiltrierter Proben aus gemahlenen Granoc-Fasern im Vergleich mit Kurzfaserproben (1 mm) in Abhängigkeit des Mittlerelements

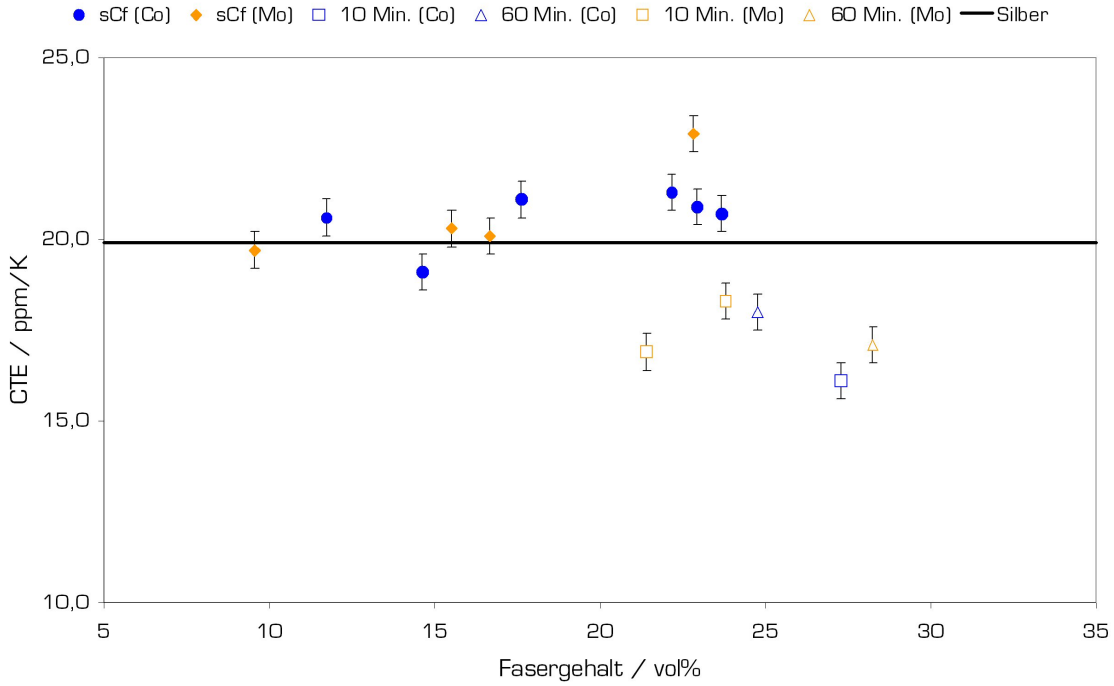


Abb. 101: Zusammenhang CTE/Fasergehalt gasdruckinfiltrierter Proben aus gemahlenen Granoc-Fasern im Vergleich mit Kurzfaserproben (1 mm) in Abhängigkeit des Mittlerelements

6.3.7 Wärmebehandlungen infiltrierter Proben

Durch die in Kapitel 5.5.7 beschriebenen Wärmebehandlungen konnte keine signifikante Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit erreicht werden (Abb. 102).

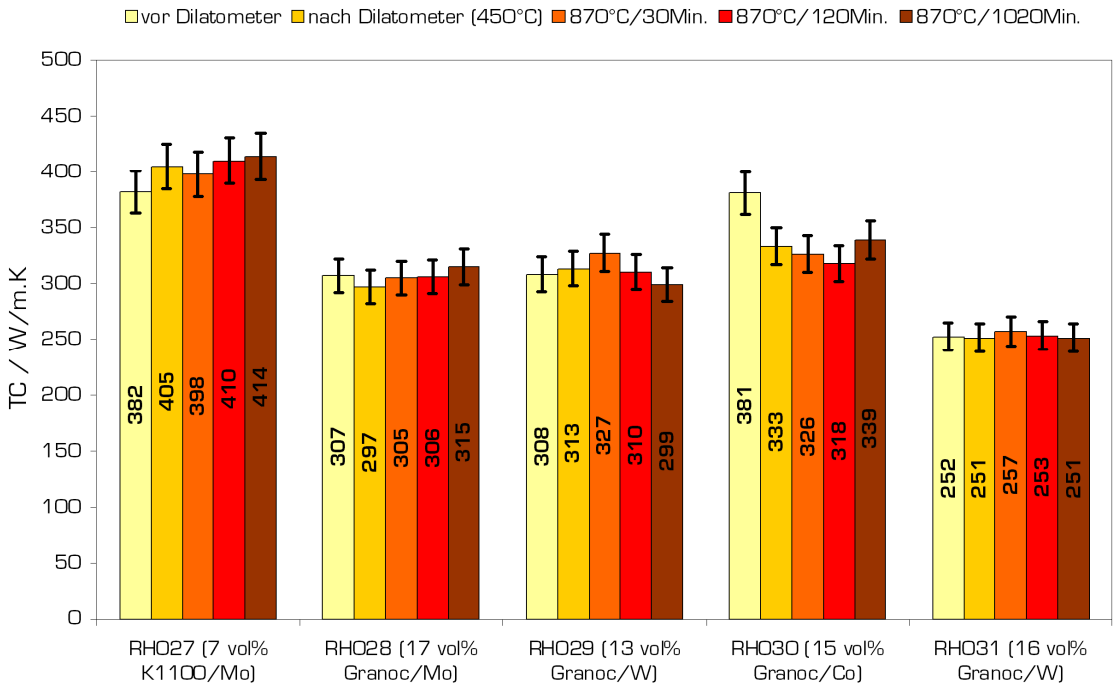


Abb. 102: Auswirkung von Wärmebehandlungen auf die Wärmeleitfähigkeit ausgewählter Komposit-Proben

6.3.8 Transversale Wärmeausdehnung

Da bei vorzugsorientierten Proben, in Folge der intrinsischen Anisotropie der Kohlefasern, mit einem anisotropen Ausdehnungsverhalten der daraus hergestellten Komposite zu rechnen ist, wurde bei ausgewählten Proben, neben dem axialen[18] CTE (in Infiltrationsrichtung), auch der transversale CTE bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tab. 25 und in Abb. 103 zusammengestellt.

[18] Wegen der quaderförmigen Probengeometrie und der Infiltration entlang einer Achse wurde bei realen Proben die Bezeichnung „axialer CTE“ gegenüber „longitudinaler CTE“ bevorzugt. Beide Begriffe sind als synonym zu verstehen.

	Fasern			Mittler	CTE^{techn}axial		CTE^{techn}transversal	
Versuchs-Nr.	Typ	Länge (mm)	Gehalt (vol%)	Typ	30-200°C (ppm/K)	30-200°C (ppm/K)	30-200°C (ppm/K)	30-200°C (ppm/K)
Silber	-	-	-	-	19,9	20,7	19,9	20,7
RH030	Granoc	1	15	Co	19,1	20,1	19,7	20,6
RH081	K-1100	1	12	Co	20,6	20,9	20,7	20,4
RH093	Granoc	1	10	Mo	19,7	20,8	18,0	18,5
RH086	K-1100	10	15	Mo	12,7	12,0	19,0	20,6
RH087	K-1100	10	17	Ni	12,6	12,6	17,4	18,5
RH105	K-1100	10	15	Co	12,3	12,5	16,5	18,3
RH112	K-1100	10	15	nativ	7,2	7,2	24,9	26,7
RH121	K-1100	10	15	nativ	14,5	15,0	20,7	22,9
RH124	K-1100	30	18	Co	2,6	1,8	21,6	21,2
RH063	K-1100	40	17	Co	0,5	0,4	19,9	20,2

Tab. 25: Vergleich der axialen und transversalen CTE^{techn}-Werte für ausgewählte GPI-Proben

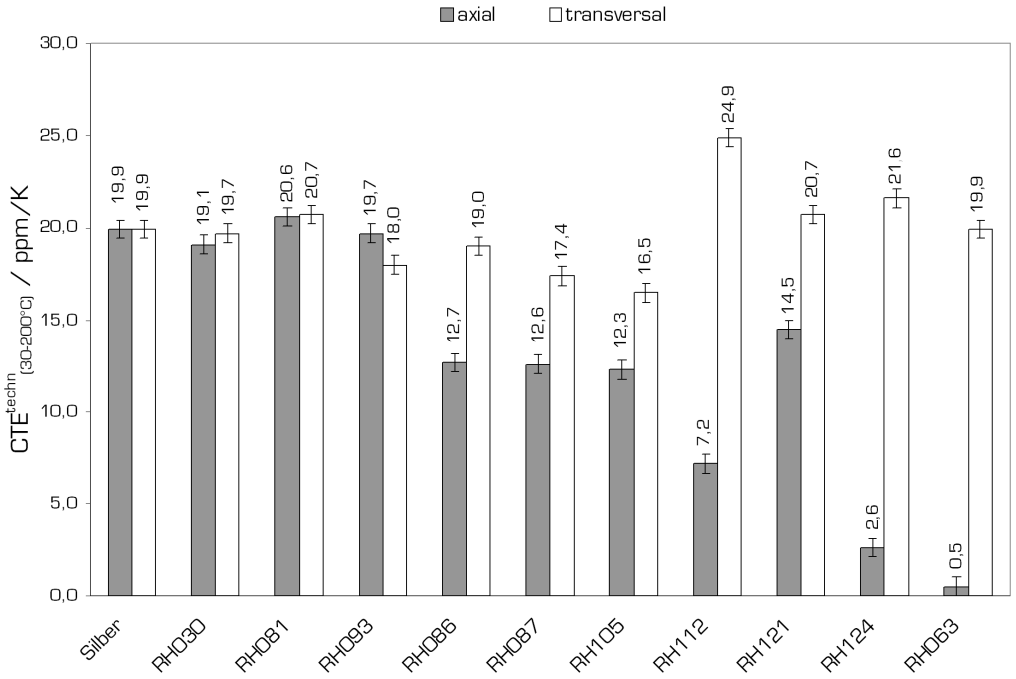


Abb. 103: Gegenüberstellung der axialen und transversalen $CTE^{techn}_{(30\text{-}200°C)}$-Werte ausgewählter GPI-Proben

6.4 Heißpressen

6.4.1 Silberbeschichtung durch nasschemische Abscheidung

Die Fasern zeigen sich, im Wesentlichen unabhängig von der Art des zuvor aufgebrachten Mittler-Elements, nach nasschemischer Silberbeschichtung von dichten Silberschichten überzogen (Abb. 104 bis Abb. 107). Bei der Beschichtung von nativen Fasern hingegen sind bereits makroskopisch große Silberagglomerate neben den Fasern erkennbar (Abb. 108).

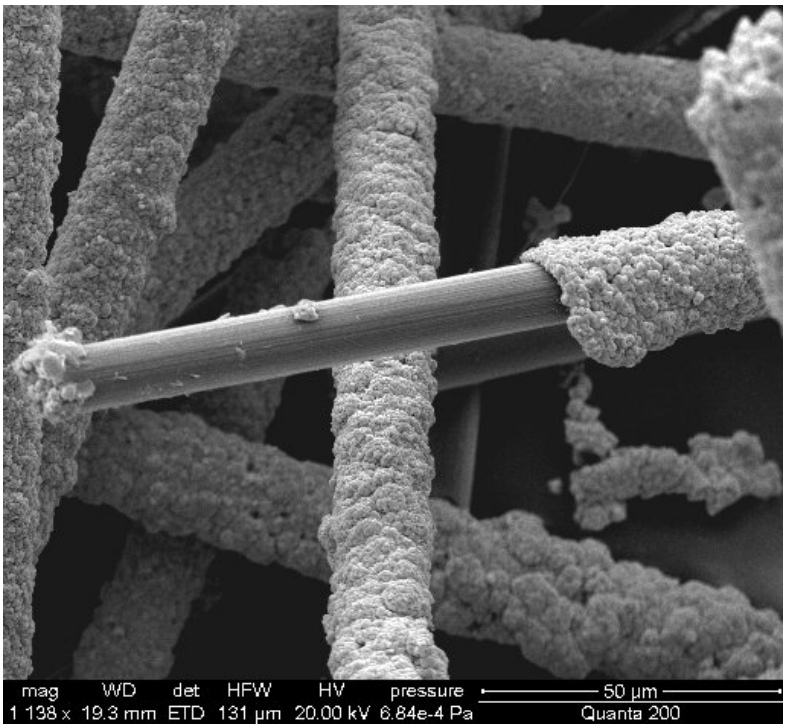


Abb. 104: Versuch RH002 (48 vol% nickelbeschichtete K13D2U-Fasern (10 mm)): Ag-Beschichtung (SEM, 1138x)

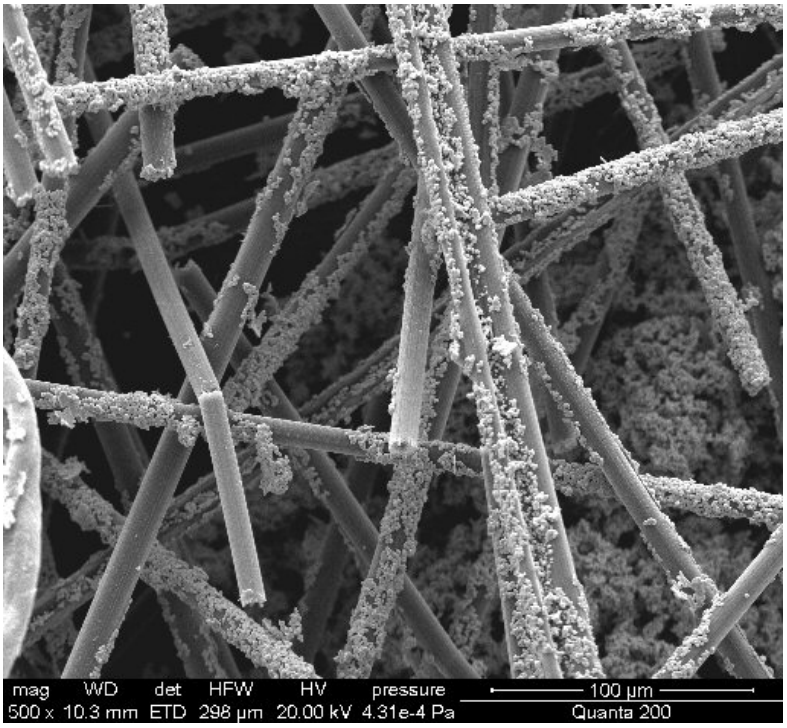


Abb. 105: Versuch RH003 (44 vol% cobaltbeschichtete K13D2U-Fasern (10 mm)): Ag-Beschichtung (SEM, 500x)

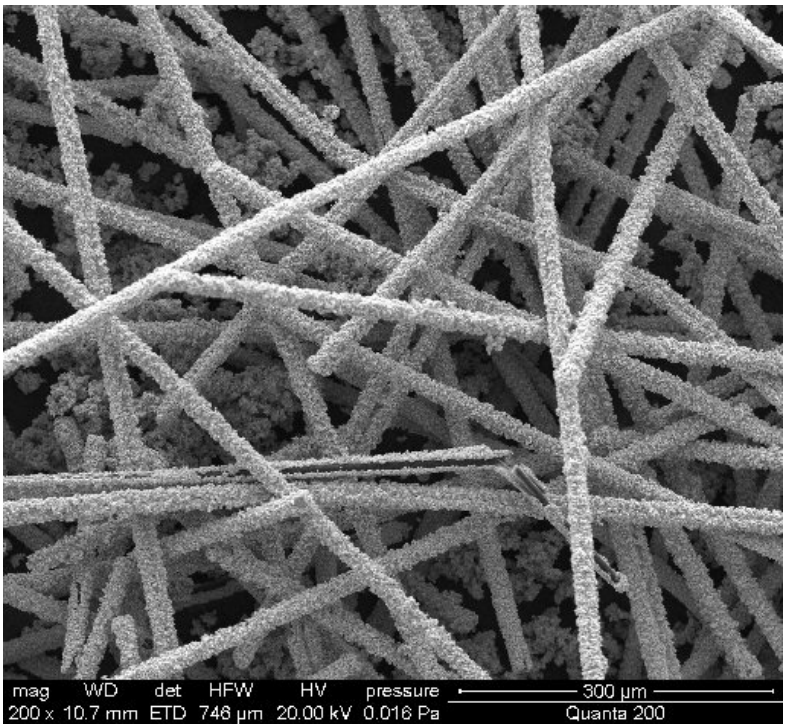


Abb. 106: Versuch RH056 (26 vol% molybdänbeschichtete K-1100-Fasern (10 mm)): Ag-Beschichtung (SEM, 200x)

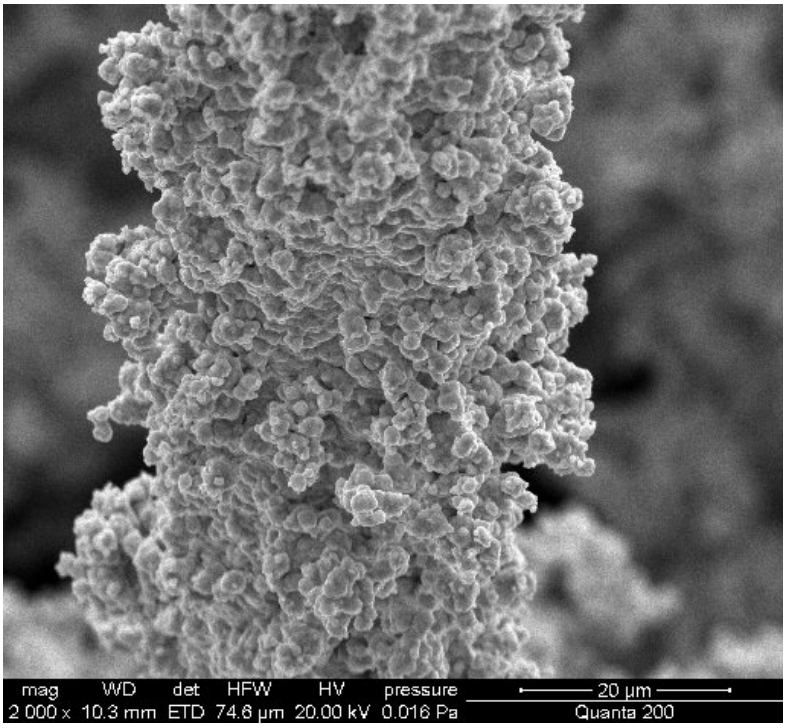


Abb. 107: Versuch RH060 (22 vol% molybdänbeschichtete Granoc-Fasern (1 mm)): Detailansicht der Ag-Beschichtung (SEM, 2000x)

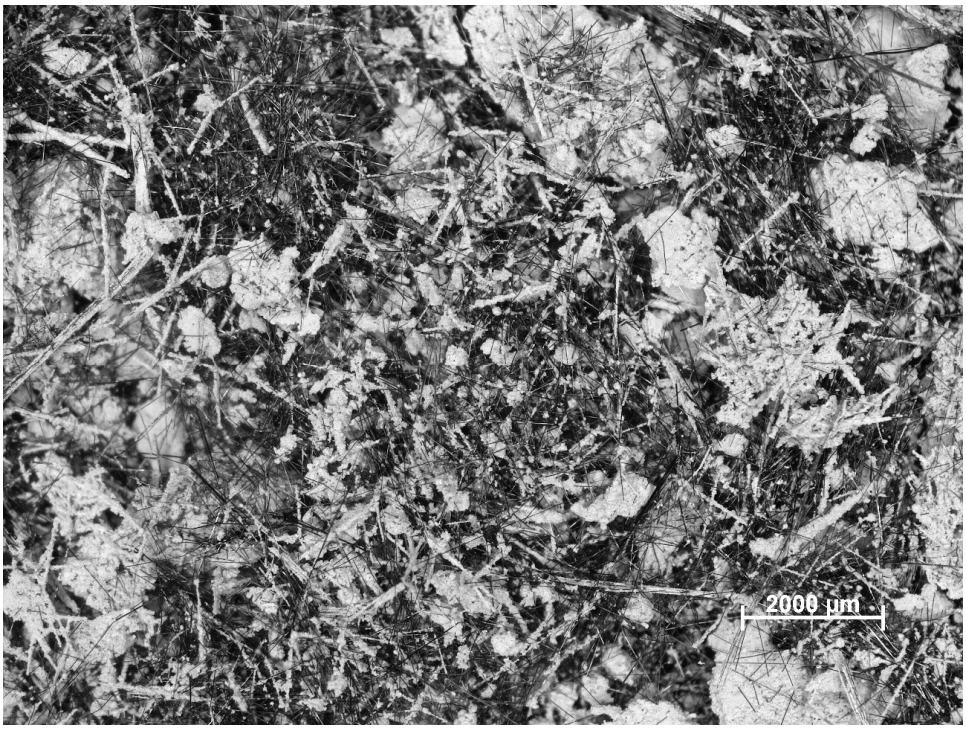


Abb. 108: Versuch RH078 (52 vol% native Granoc-Fasern): Ag-Abscheidung (LOM, ca. 10x)

Im Zuge der experimentellen Durchführung der nasschemischen Silberbeschichtung trat bei cobaltbeschichteten Fasern eine Rosa-Färbung, bei molybdänbeschichteten Fasern eine Gelb-Färbung der Lösung auf. Diese Beobachtungen deuten auf eine Auflösung des Mittler-Elements im Zuge der Silberbeschichtung hin. An ausgewählten, heißgepressten Komposit-Proben wurde daher mittels ICP-OES der Gehalt an verbliebenem Mittler analysiert (Tab. 26). Cobalt-Beschichtungen wurden demnach fast vollständig aufgelöst, Molybdän- und Nickelbeschichtungen teilweise.

Versuchs-Nr.	Mittler	theoret. Gehalt (wt%)	gemessen (wt%)
RH002	Ni	6,1	1,10
RH054	Ni	2,3	0,50
RH055	Co	2,9	0,01
RH075	Co	4,7	0,01
RH070	Mo	3,4	0,06
RH076	Mo	5,9	0,86

Tab. 26: Analysenergebnisse (ICP-OES) des Mittlergehalts ausgesuchter, heißgepresster Proben im Vergleich zum theoretischen Mittlergehalt

Zur Abklärung der Ursache für die Auflösung wurden in zwei weiteren Versuchen jeweils 1,00 g molybdän- oder cobaltbeschichtete Fasern (aus den Beschichtungsversuchen RH028 (Mo) bzw. RH083 (Co)) einer simulierten Silberbeschichtung (identische Konzentrationen der beteiligten Chemikalien, selbe Apparatur und Bedingungen), aber ohne Zusatz von Silbernitrat-Lösung, unterzogen und die Lösungen nach Abfiltrieren der Fasern ebenfalls auf ihren Gehalt an Molybdän bzw. Cobalt untersucht (ICP-OES). Die Ergebnisse der Analysen sind in Tab. 27 dargestellt.

Probe/Mittler	Mittlergehalt (a. d. Fasern) vor Löseversuch (wt%)	Mittlergehalt in der Lösung (mg/L)	Anteil des aufgelösten Mittlers (%)
RH028/Mo	35,9	11	3,1
RH083/Co	31,4	30	9,6

Tab. 27: Versuche zur Auflösung des Mittlers im Zuge der nasschemischen Ag-Beschichtung

6.4.2 Silberbeschichtung durch trockene Zersetzung

Der in Versuch RH107 (17 vol% cobaltbeschichtete Granoc-Fasern) untersuchte Alternativweg zur Silberbeschichtung durch Zersetzung von Silbernitrat in der Hitze unter Wasserstoffströmung führte zu den in Abb. 109 und Abb. 110 dargestellten Morphologien. Die Silberabscheidungen sind nicht durchgängig und an den Kontaktstellen von Kohlefasern und Silber treten lochartige Faserschädigungen auf. In der konsolidierten Probe wurde daher zur Kontrolle der Kohlenstoffgehalt bestimmt. Mit 4,2 wt% C lag er deutlich unter dem aufgrund der Einwaage zu erwartenden Wert (8,2 wt% C). Dieser Befund wird durch eine anormal hohe Dichte von 8,8 g/cm^3, die einer theoretischen Zusammensetzung von 5 wt% C entspricht, unterstützt, womit massiver Kohlenstoffverlust klar belegt werden konnte.

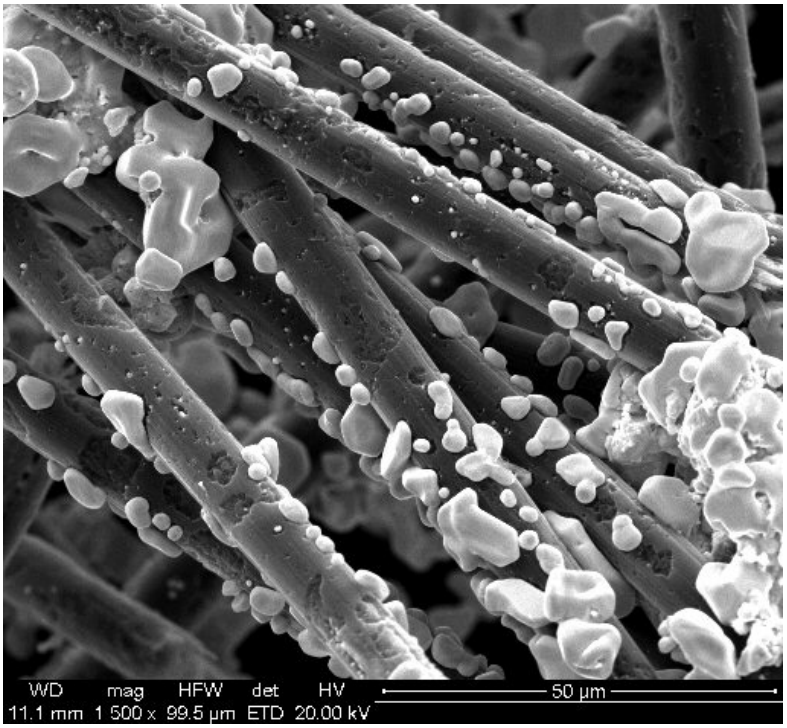


Abb. 109: Versuch RH107 (17 vol% cobaltbeschichtete Granoc-Fasern (1 mm)): Ag-Beschichtung (SEM, 1500x)

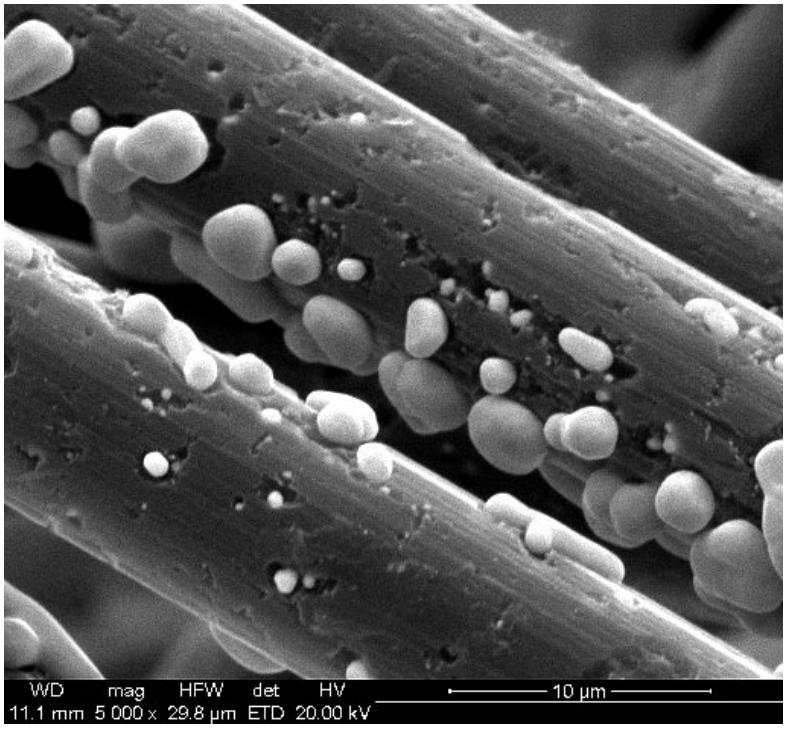


Abb. 110: Versuch RH107 (17 vol% cobaltbeschichtete Granoc-Fasern (1 mm)): Detailansicht der Ag-Beschichtung (SEM, 5000x)

6.4.3 Heißgepresste Komposite

Die Gesamtheit der heißgepressten Proben ist hinsichtlich TC, CTE und Fasergehalts in Abb. 111 und in Tab. 28 dargestellt. Das Spektrum reicht bei den Wärmeleitfähigkeiten von 246 bis 450 W/m.K bzw. bei den $CTE^{techn}_{(30\text{-}200°C)}$-Werten von 5,0 bis 18,0 ppm/K. Aufgrund der zu erwartenden Faserzerkleinerung durch die angewandte Kraft beim Heißpressen stellt sich die Frage nach der Sinnhaftigkeit einer Unterscheidung in Kurz- und Langfasern (Abb. 112 und Abb. 113) wie bei den GPI-Proben. Die Auswirkungen verschiedener Mittler-Beschichtungen (vor der Silberabscheidung) sind schließlich in den Abb. 114 und Abb. 115 zu sehen.

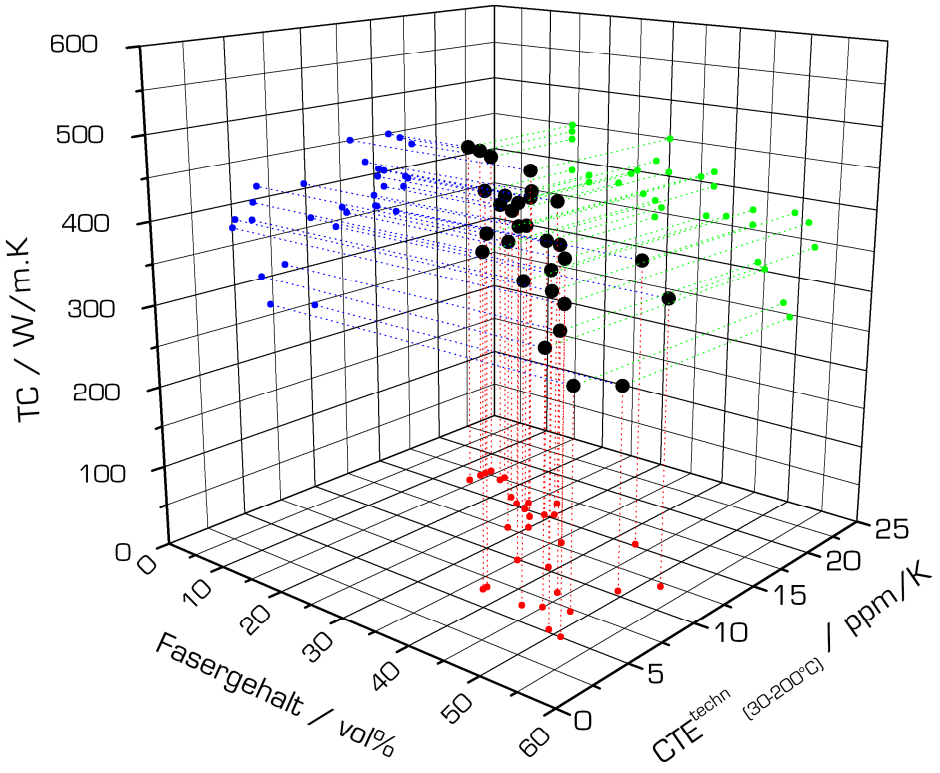


Abb. 111: Zusammenhang TC/CTE/Fasergehalt aller erfolgreich durch Heißpressen hergestellten Proben

	Fasern			Mittler	Komposit			
Versuchs-Nr.	Typ	Länge (mm)	Gehalt (vol%)	Typ	Dichte (g/cm^3)	TC (W/m.K)	$CTE_{(30-200°C)}$ (ppm/K)	$CTE_{(30-400°C)}$ (ppm/K)
RH002	K13D2U	10	48	Ni	6,52	263	7,3	7,6
RH003	K13D2U	10	44	Co	6,87	310	8,4	8,0
RH004	K13D2U	10	45	Mo	6,77	302	6,8	6,6
RH005	K13D2U	10	49	Ni	6,41	246	10,4	11,5
RH054	K-1100	10	28	Ni	8,14	365	12,6	12,4
RH055	K-1100	10	24	Co	8,54	395	15,3	16,1
RH056	K-1100	10	26	Mo	8,32	371	15,0	15,4
RH059	Granoc	1	17	Co	9,07	384	17,7	19,1
RH060	Granoc	1	22	Mo	8,67	380	15,8	16,2
RH069	Granoc	1	39	Co	7,27	361	10,3	9,6
RH070	Granoc	1	43	Mo	6,94	375	6,3	6,3
RH071	Granoc	1	14	nativ	9,36	441	17,1	18,3
RH072	Granoc	1	43	nativ	6,97	356	15,2	14,3
RH073	K-1100	10	37	Co	7,41	415	6,7	5,2
RH074	K-1100	10	37	Mo	7,39	396	6,4	6,7
RH075	K-1100	10	14	Co	9,35	430	18,0	18,7
RH076	K-1100	10	14	Mo	9,30	387	17,5	18,6
RH077	K-1100	10	14	nativ	9,35	449	16,2	17,3
RH078	K-1100	10	52	nativ	6,21	342	12,1	10,4
RH088	Granoc	1	30	nativ	7,99	405	15,4	14,0
RH089	Granoc	1	35	Mo	7,63	406	9,9	9,6
RH090	Granoc	1	30	Co	8,04	450	13,3	14,4
RH099	K-1100	10	49	Co	6,41	380	5,2	5,0
RH100	K-1100	10	51	Mo	6,29	371	5,0	4,8
RH101	K-1100	10	-	Ni	n.e.	-	-	-
RH102	Granoc	1	28	nativ	8,16	418	14,4	15,4
RH103	Granoc	1	36	Mo	7,49	357	12,9	13,2
RH104	Granoc	1	25	Co	8,40	401	15,8	16,5
RH107	Granoc	1	17	Co	8,77	374	17,3	18,7
RH108	Granoc	1	28	Co	8,10	343	16,7	18,6
RH111	K-1100	10	29	nativ	8,06	357	15,1	14,8

Tab. 28: Eigenschaften und Zusammensetzung heißgepresster Proben

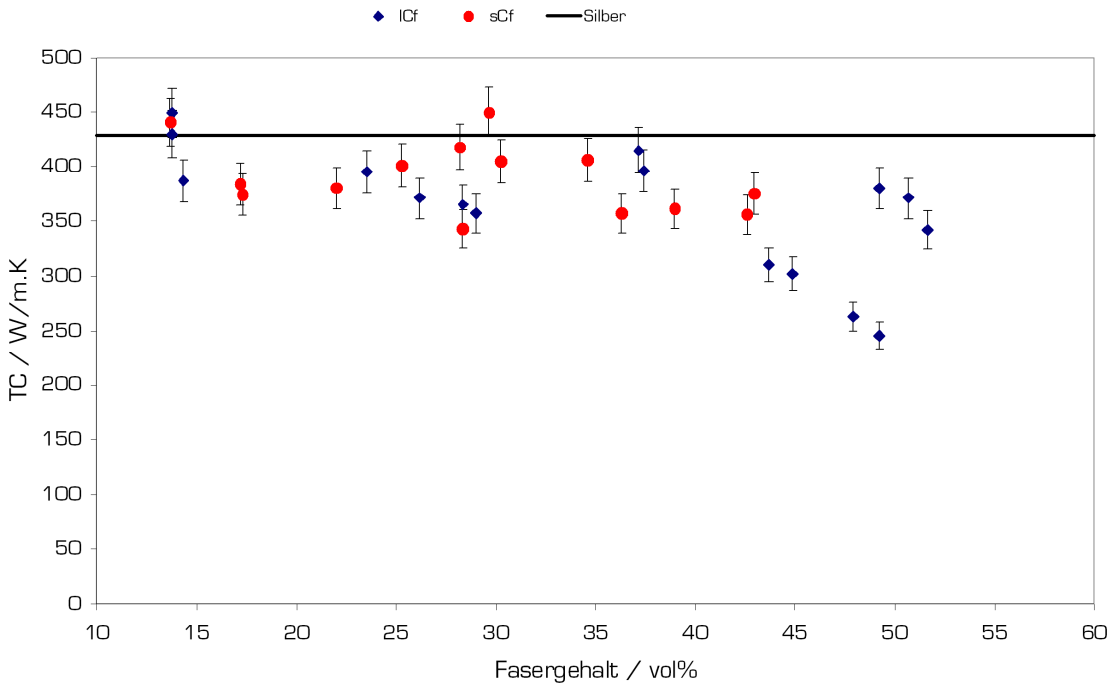


Abb. 112: Zusammenhang TC/Fasergehalt heißgepresster Proben in Abhängigkeit der Faserlänge (sCf: Kurzfasern (≤1 mm); lCf: Langfasern (≥10 mm))

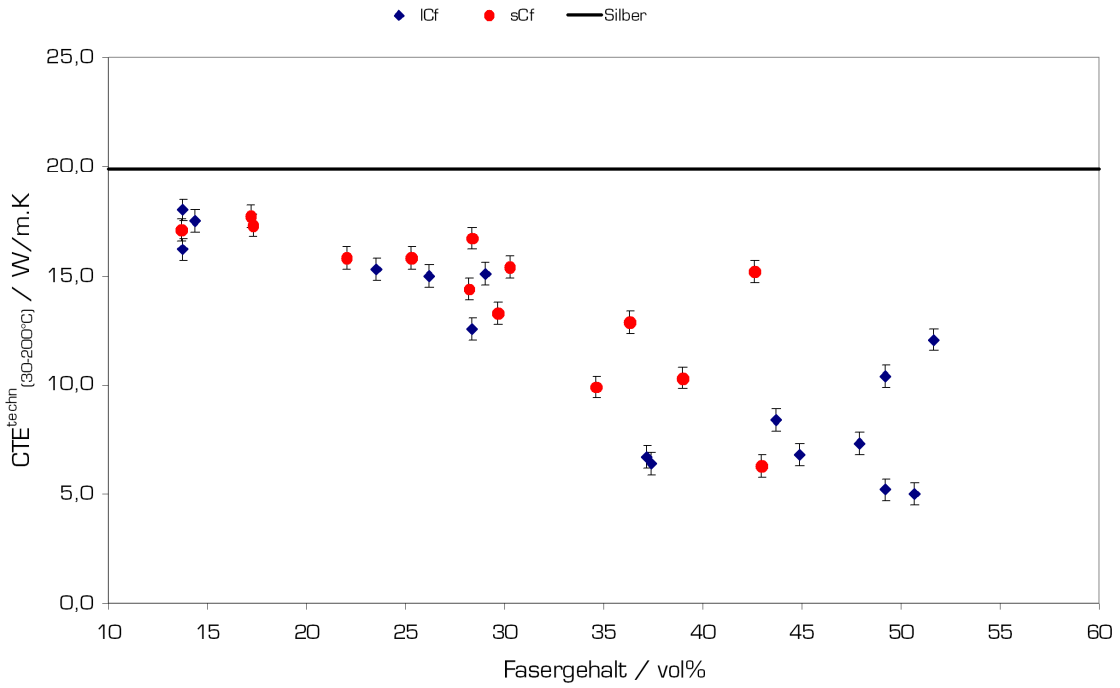


Abb. 113: Zusammenhang CTE/Fasergehalt heißgepresster Proben in Abhängigkeit der Faserlänge (sCf: Kurzfasern (≤1 mm); lCf: Langfasern (≥10 mm))

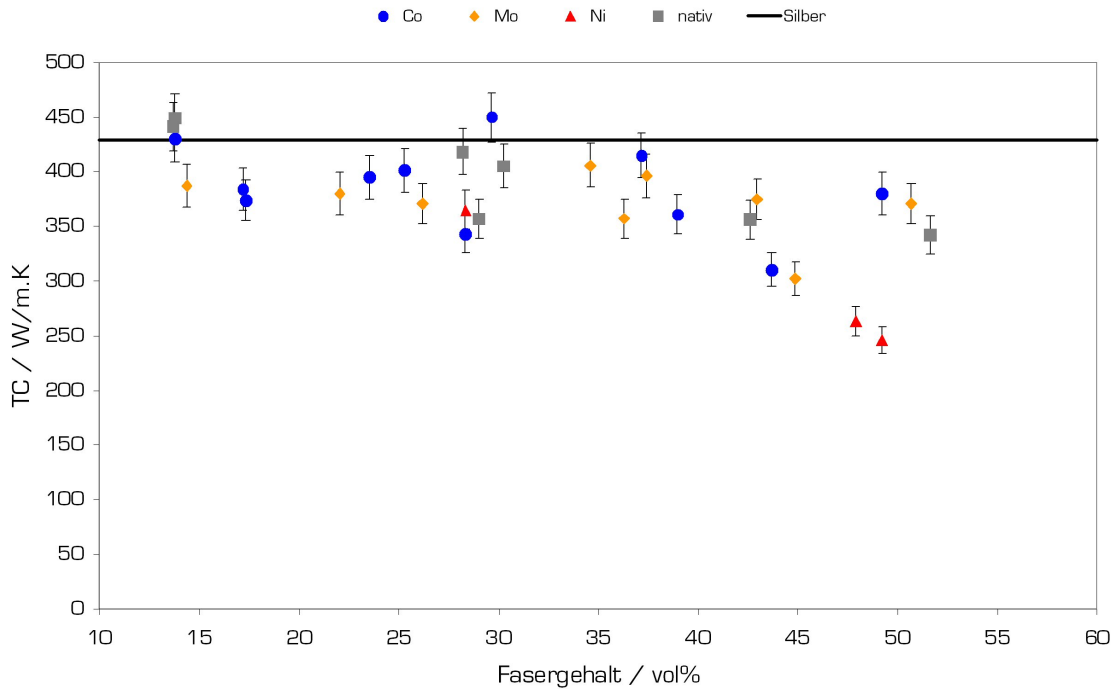


Abb. 114: Zusammenhang TC/Fasergehalt heißgepresster Proben in Abhängigkeit des Mittlerelements

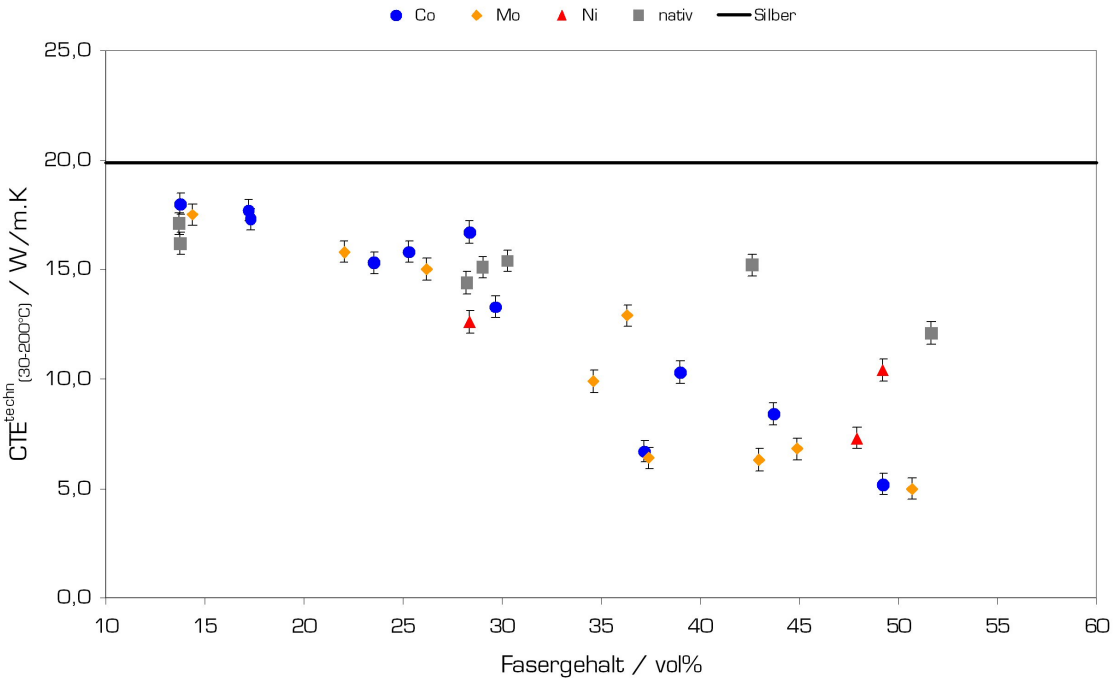


Abb. 115: Zusammenhang CTE/Fasergehalt heißgepresster Proben in Abhängigkeit des Mittlerelements

Im Querschnitt zeigen K-1100-Fasern ein äußerst homogenes Bild in den beiden, normal zur Pressrichtung stehenden, Probenachsen (Abb. 116 und Abb. 117).

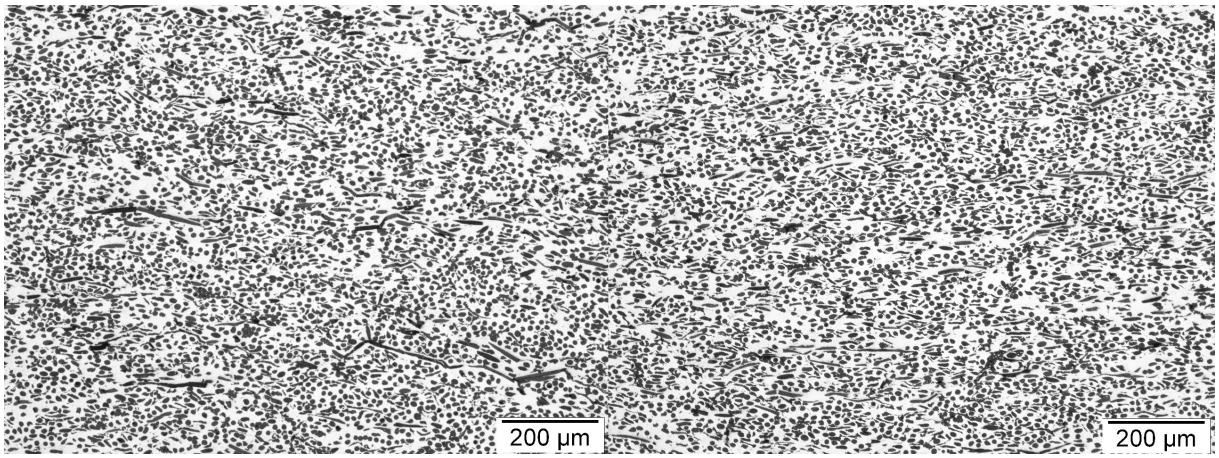


Abb. 116: Versuch RH002 (48 vol% nickelbeschichtete K13D2U-Fasern (10 mm)): Quer- (links) und Längsschnitt (rechts) durch die Probe normal zur Pressachse (LOM, 100x)

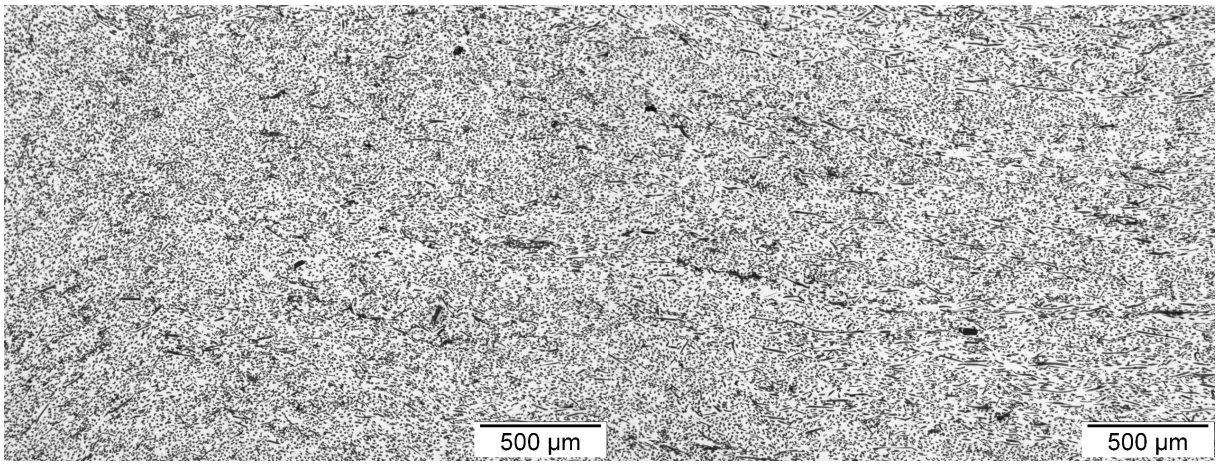


Abb. 117: Versuch RH074 (37 vol% molybdänbeschichtete K-1100-Fasern (10 mm): Quer- (links) und Längsschnitt (rechts) durch die Probe normal zur Pressachse (LOM, 50x)

In der 3-dimensionalen Rekonstruktion unter Einbeziehung der Aufsicht in Pressrichtung zeigt sich hingegen die 2-dimensionale Vorzugsorientierung der Fasern durch das Heißpressen (Abb. 118).

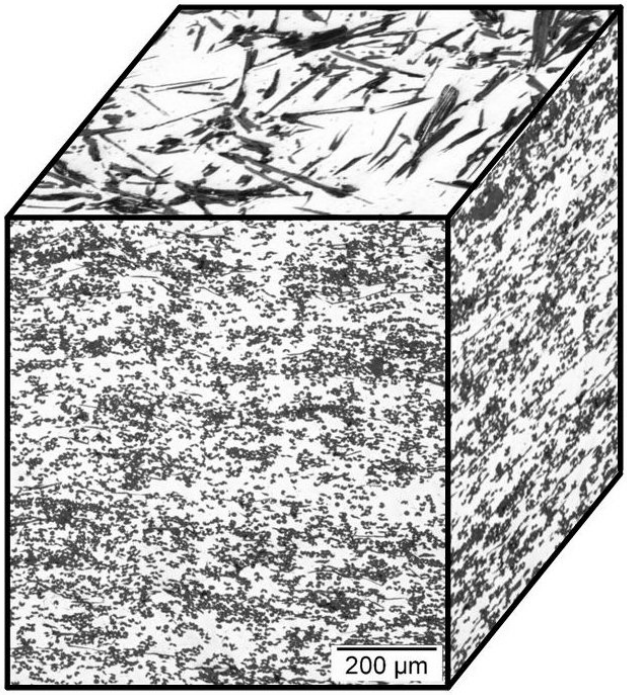


Abb. 118: Versuch RH099 (49 vol% cobaltbeschichtete K-1100-Fasern (10 mm)): 3D-Rekonstruktion aus Schnittbildern in allen drei Raumrichtungen (LOM, 100x)

Die Komposite aus Granoc-Fasern sind deutlich inhomogener, mit starken Faser-Agglomeraten. Diese treten sowohl bei nativen Granoc-Fasern (Abb. 119) als auch bei zuvor mit Mittler-Elementen beschichteten Fasern auf (Abb. 120 und Abb. 121).

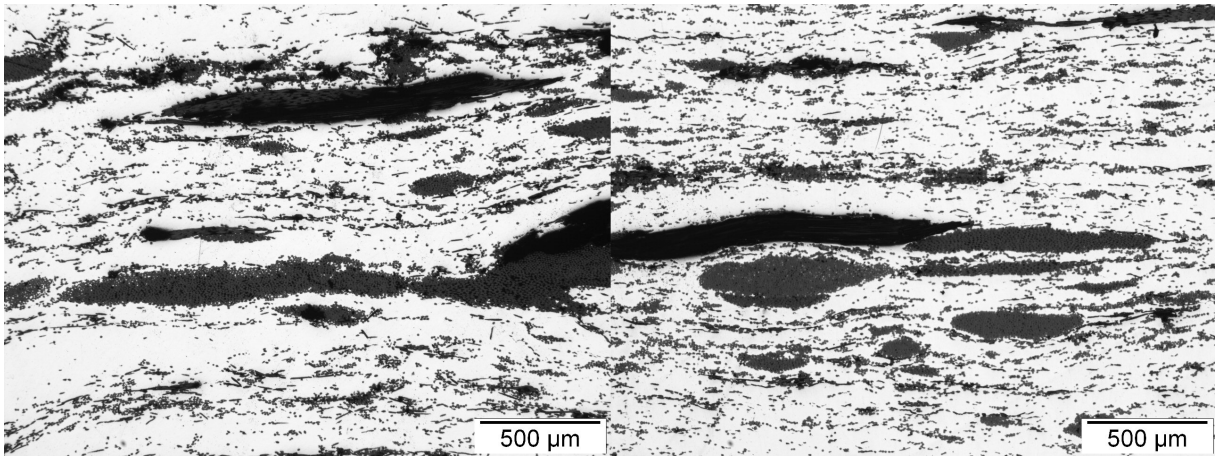


Abb. 119: Versuch RH088 (30 vol% native Granocfasern (1 mm)): Quer- (links) und Längsschnitt (rechts) durch die Probe normal zur Pressachse (LOM, 50x)

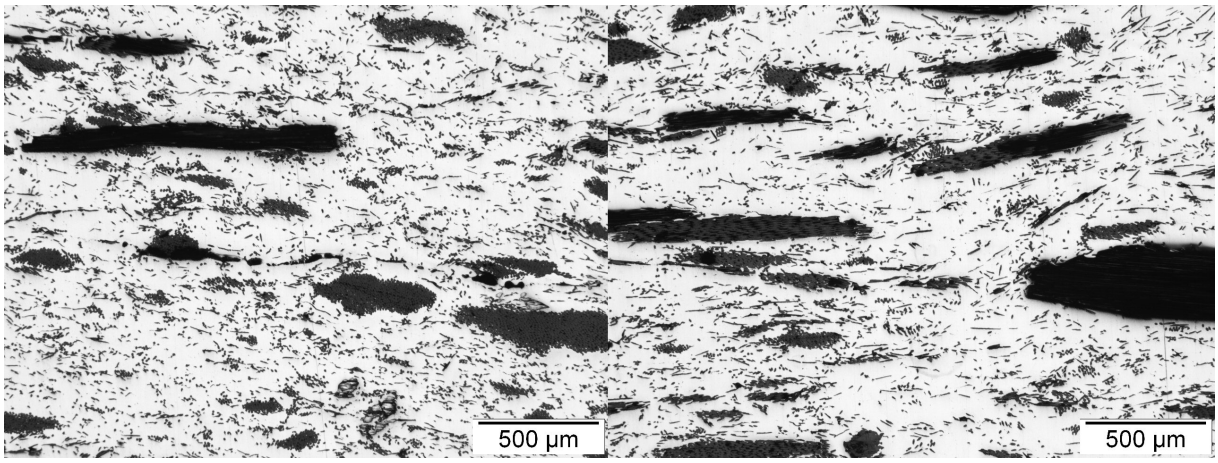


Abb. 120: Versuch RH090 (30 vol% cobaltbeschichtete Granoc-Fasern (1 mm)): Quer- (links) und Längsschnitt (rechts) durch die Probe normal zur Pressachse (LOM, 50x)

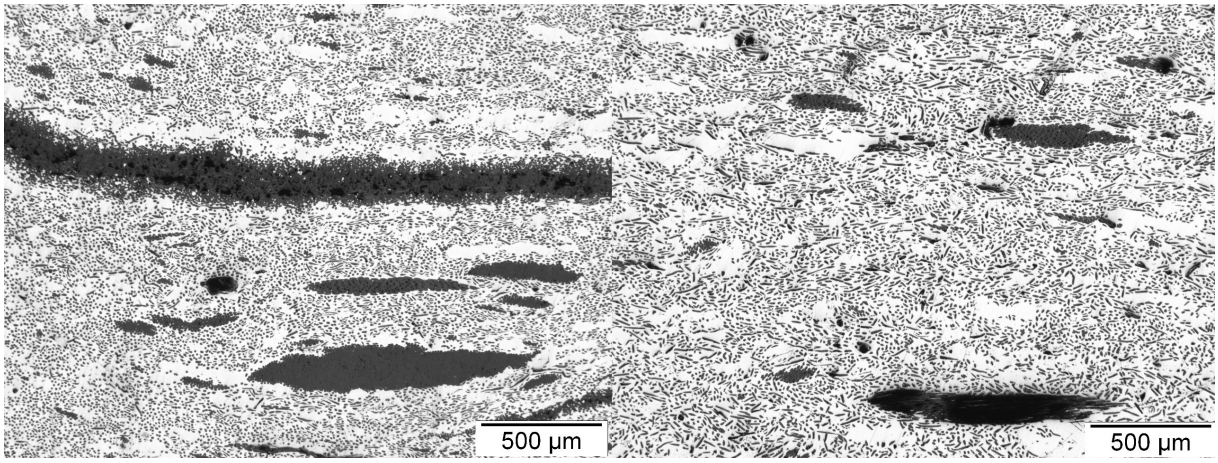


Abb. 121: Versuch RH103 (36 vol% molybdänbeschichtete Granocfasern (1 mm)): Quer- (links) und Längsschnitt (rechts) durch die Probe normal zur Pressachse (LOM, 50x)

6.5 Pressure Cooker Test und thermische Cyclierung

Die Auswirkung einer cyclischen Temperaturbelastung (TC) und eines erhöhten Temperatur-/Druckniveaus (PCT) über längere Zeit (Versuchsparameter s. 5.3.7) wurde exemplarisch für Silber-Kohlefaserverbundwerkstoffe an drei bzw. einer Probe(n) untersucht. Die Zusammensetzung der eingesetzten Proben und Messergebnisse zeigen Tab. 29 und Tab. 30. (Probe TK045 stammt aus Versuchen aus [08Kone] mit DKD-Fasern (Cytec Corp.)).

	Fasern			Mittler	Komposit
Versuchs-Nr.	Typ	Länge (mm)	Gehalt (vol%)	Typ	Methode
RH014	K13D2U	40	22	Co	GPI
RH015	K13D2U	10	22	Mo	GPI
TK045	DKD	0,1-0,3	40	Co	HP

Tab. 29: Proben für thermische Cyclierung (TC) und Pressure Cooker Test (PCT)

$CTE^{techn}_{(30\text{-}200°C)}$ (ppm/K)	**vorher**	**nach TC**	**nach PCT**
RH014	1,3	2,0	n.b.
RH015	3,6	3,8	n.b.
TK045	7,6	10,1	10,2
fTC (W/m.K)	**vorher**	**nach TC**	**nach PCT**
RH014	407[a)] / 352[b)]	393[b)] / 470[c)]	n.b.
RH015	401[a)]	347[b)] / 473[c)]	n.b.
TK045	285[b)]	260[b)] / 239[c)]	204[b)] / 252[c)]

Tab. 30: Ergebnisse der TC- und PCT-Versuche. ([a)] fTC (Zentrallabor Fa. Netzsch); [b)] fTC (Anter Flashline 3000, TU Wien); [c)] dTC (direkte, komparative Methode))

7 Diskussion

7.1 Benetzungswinkelmessungen

7.1.1 Kohlenstoff/Silber-Systeme

Die Ergebnisse der Benetzungswinkelmessungen auf Glaskohlenstoff (117±2,8°) und polykristallinem Kohlenstoff (124±2,8°) stehen in guter Übereinstimmung mit Literaturangaben (Tab. 6). Aufgrund der niedrigeren Oberflächenenergie von Glaskohlenstoff gegenüber Grafit (Tab. 7) wäre ein höherer Kontaktwinkel zu erwarten. Ursache für diese geringfügige Diskrepanz dürfte die zwangläufig höhere Rauhigkeit des Grafits (R_a=66 nm; R_q=85 nm) gegenüber Glaskohlenstoff (R_a=15 nm; R_q=20 nm) sein. Die Streuung der Messwerte liegt im typischen Bereich der Sessile-Drop-Methode.

7.1.2 Metall/Silber-Systeme

Die metallischen Substrate zeigten erwartungsgemäß niedrigere Kontaktwinkel als die Kohlenstoffsubstrate, unterschieden sich jedoch untereinander deutlich. Während Nickel und Cobalt gute Benetzbarkeit zeigten, waren die Molybdänproben nicht benetzbar. Tab. 31 stellt diesen Ergebnissen Literaturangaben gegenüber.

Nagesh und Pask [83Nage] fanden für Nickel, in Abhängigkeit von der Atmosphäre, Benetzungswinkel zwischen 9° (in sauerstofffreiem Helium) und 90° (an Luft). Die im Vakuum (10^{-4} Pa) in eigenen Versuchen gemessenen Kontaktwinkel liegen zwischen diesen Werten. Eine Erklärung für diese Unterschiede liefert die mögliche Bildung von Nickeloxid. In der Tat liegt die Oberflächenenergie von NiO mit 400 mJ/m^2 deutlich unter jener von metallischem Nickel (ca. 2400 mJ/m^2, vgl. Tab. 7), womit höhere Benetzungswinkel zu erwarten sind. Die TOF-SIMS-Analyse der Nickelprobe (Abb. 39) zeigte größere Mengen Sauerstoff an der Oberfläche. Beim Erhitzen im Zuge der Benetzungswinkelmessung im Vakuum kann es, im Unterschied zu Messungen an Luft, zu keinem Fortschreiten der Oxidation kommen. Dennoch wird der Benetzungswinkel bereits durch die vorhandene Sauerstoffbelegung, im Vergleich zu reinem Nickel, erhöht. Dieses Ergebnis liefert einen ersten Hinweis auf die Bedeutung der Zusammensetzung des Interfaces bzw. auf die Art der gewählten Atmosphäre im Zuge der Herstellung von MMC.

Substrat	Atmosphäre	T (K)	θ (°)	Literatur
Nickel	He	1243	9	[83Nage]
	Luft	1243	90	[83Nage]
	Vakuum (10^{-4} Pa)	1273	30±5,3	gemessen
Nickel, carburiert	Vakuum (10^{-4} Pa)	1273	23±5,5	gemessen
Cobalt	Vakuum (10^{-4} Pa)	1273	26±6,4	gemessen
Cobalt, carburiert	Vakuum (10^{-4} Pa)	1273	16±3,8	gemessen
Molybdän	Ar + 1-5 % H_2	1273	35	[03Rauc]
	Vakuum (10^{-4} Pa)	1273	107±3,5	gemessen
Molybdän, carburiert	Vakuum (10^{-4} Pa)	1273	106±3,6	gemessen

Tab. 31: Benetzungswinkelmessung von Silber auf verschiedenen metallischen Substraten: Gegenüberstellung von Literaturdaten und Messergebnissen (s. a. [10Hula])

Mit 26±6,4° zeigte Cobalt ausgezeichnete Benetzbarkeit. Auch hier konnten durch TOF-SIMS-Analyse (Abb. 40) beträchtliche Sauerstoffbelegungen an der Oberfläche nachgewiesen werden. Es ist daher naheliegend, dass, wie bei Nickel, auch bei Cobalt auf sauerstofffreien Oberflächen noch niedrigere Benetzungswinkel zu erwarten sind. Vergleichswerte in der Literatur liegen allerdings weder für Vakuum noch andere Atmosphären vor.

Für Molybdän wurden in der Vergangenheit Benetzungswinkel von 35° berichtet [03Rauc]. Diese Werte stehen in völligem Widerspruch zu den eigenen Messungen (107±3,5°). Die Erklärung hierfür liegt in der von Rauch et al. verwendeten reduzierenden Atmosphäre (Argon + 1-5 % Wasserstoff). Die berichteten Ergebnisse wurden mit Hochgeschwindigkeitskameras erhalten, deren Aufnahmen eine zeitabhängige Abnahme des Kontaktwinkels zeigten. Dieser Effekt lässt sich am einfachsten mit der Reduktion der oberflächlichen Molybdänoxide durch den vorhandenen Wasserstoff erklären. Da die Oberflächenenergie von MoO_3 mit 50-70 mJ/m^2 [94Brai] um ein Vielfaches niedriger als jene von reinem Molybdän ist (ca. 3000 mJ/m^2, vgl. Tab. 7), sind höhere Kontaktwinkel bei oberflächlicher Oxidation zu erwarten. Die Sauerstoffbelegung der Oberfläche konnte

auch hier durch TOF-SIMS-Messungen belegt werden (Abb. 41). Nach dem Aufschmelzen des Silbers auf der Molybdänprobe unter Wasserstoffatmosphäre (statt Vakuum) stellte sich ein Kontaktwinkel von 18° ein, was sogar unter dem Wert von Rauch et al. liegt. Es muss allerdings erwähnt werden, dass es sich um einen Einzelwert mit langer Kontaktzeit zwischen Silber und Molybdän handelt. Trotzdem zeigt dieses Experiment den massiven Einfluss von oberflächlicher Oxidation auf das Benetzungsverhalten.

Für die Verwendung von metallischen Interlayern konnte somit die prinzipielle Eignung zur Verringerung der Oberflächenspannung klar belegt werden. Von großer Bedeutung in diesem Zusammenhang ist die Sauerstoffbelegung der unmittelbaren Oberfläche bzw. der Atmosphäre im Zuge des Kontakts von flüssigem Silber und dem metallischen Interface.

7.1.3 Carburierungsversuche

Die Diffusion von Kohlenstoff in die untersuchten Metalle lässt sich unter Anwendung des Fick'schen Gesetzes [01Horn]

$$x = \sqrt{2D(T) \cdot t} \qquad (2\text{-}48)$$

aus den Diffusionskoeffizienten (bei 1273 K [90Mehr]: $1{,}2.10^{-5}$ - $2{,}1.10^{-4}$ m^2/s (Ni); $5{,}9.10^{-6}$ - $1{,}8.10^{-4}$ m^2/s (Co); < $2{,}0.10^{-6}$ m^2/s (Mo)) abschätzen. So ergeben sich nach 3600 s (Dauer der Carburierungsexperimente) Diffusionswege (x), die deutlich über der zu erwartenden Dicke eines Interlayers liegen (0,29 m (Ni); 0,21 m (Co); 0,12 m (Mo)). Bei erhöhten Temperaturen, wie sie im Zuge der Herstellung von MMC herrschen, ist daher mit einer mehr oder weniger starken Kohlenstoffdiffusion in die metallischen Interlayer zu rechnen. Zur praktischen Modellierung dieses Vorgangs wurden die beschriebenen Gasphasencarburierungen von Ni-, Co- und Mo-Proben durch Endogas durchgeführt. In allen Fällen konnte durch TOF-SIMS-Messung (Abb. 39 bis Abb. 41) erwartungsgemäß ein deutlicher Anstieg des Kohlenstoff-Gehalts nachgewiesen werden. Der oberflächennahe Sauerstoffgehalt hingegen blieb unverändert[19]. Für Molybdän, das zum Unterschied zu

[19] Interessanterweise wurde für Cobalt, nicht aber für Nickel oder Molybdän, nach Carburierung in Tiefen > 50 nm mehr Sauerstoff gefunden als vor Carburierung. Eine mögliche Ursache könnten lokale Inhomogenitäten im Bereich des Sputter-Kraters sein. Da der Kontaktwinkel nur von der Oberfläche beeinflusst wird, wurde dieser Nebenbefund keiner weiteren Untersuchung unterzogen.

Nickel und Cobalt stabile Carbide bilden kann, wurde nach Carburierung eine Phasenanalyse mittels XRD durchgeführt (Abb. 42) und erwartungsgemäß Mo_2C nachgewiesen. Die Kontaktwinkel nach Carburierung (Tab. 31) sanken für Cobalt und Nickel. Bei carburierten Molybdän-Proben zeigte sich hingegen kein signifikanter Unterschied.

Diese Befunde können dahingehend interpretiert werden, dass trotz nachgewiesener Kohlenstoffdiffusion keine grundlegende Veränderung der Benetzungseigenschaften am Interface auftritt. Für die Beschichtung von Kohlefasern ergeben sich somit keine Einschränkungen durch das Auftreten von Kohlenstoffdiffusion am Interface.

7.2 Beschichtung von Kohlefasern

7.2.1 Cobalt

Die Beschichtungsversuche mit Cobalt führten zwar nicht zu durchgängigen Schichten, waren aber insgesamt erfolgreich. Der Zusatz von Tensid zur Verbesserung der Benetzung mit der Cobaltacetat-Lösung führte zu keinen signifikanten Unterschieden in den Komposit-Eigenschaften, obwohl die Morphologie der Abscheidung auf den Fasern verändert wurde. Der Vergleich zweier Versuche mit (RH083) und ohne (RH084) Tensid-Zusatz zeigt, dass praktisch kein Unterschied in den $CTE^{techn.}_{(30\text{-}200\ °C)}$-Werten feststellbar ist (RH083: 21,3 ppm/K; RH084: 20,7 ppm/K). Der durch das Preforming bedingte leicht unterschiedliche Fasergehalt (RH083: 22 vol% Cf; RH084: 24 vol% Cf) ist diesbezüglich irrelevant. Die thermische Leitfähigkeit beider Proben lag ihm Bereich anderer Proben, die aus cobaltbeschichteten Fasern durch Gasdruckinfiltration hergestellt wurden (Abb. 122). Auch im lichtmikroskopischen Bild des Querschnitts der heißgepressten Proben (Abb. 123) zeigten sich keinerlei signifikante Unterschiede. Die Cobalt-Beschichtung liegt teilweise an, teilweise neben den Fasern als dunkelgraue Aggregate vor. Unterschiede in der Haftung auf den Fasern sind nicht erkennbar.

Aufgrund dieser Befunde kann davon ausgegangen werden, dass der Zusatz von Soprophor 756/P (im Zuge der Cobalt-Beschichtung) keinen negativen Einfluss auf die Eigenschaften des Komposits hat.

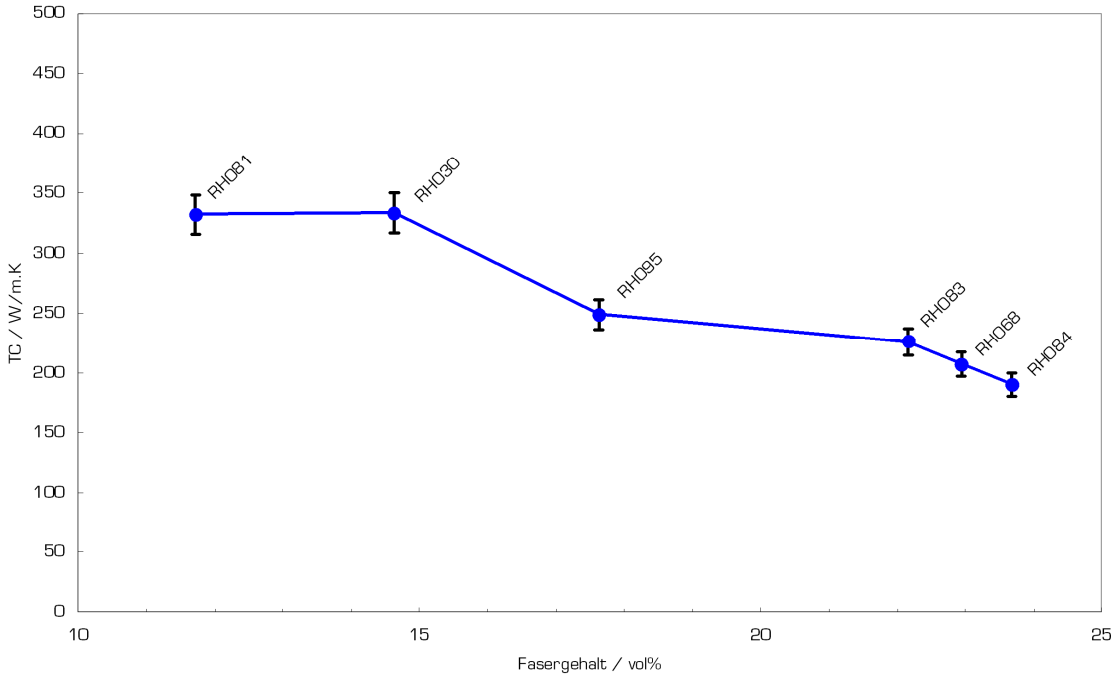


Abb. 122: Abhängigkeit der direkten Wärmeleitfähigkeit vom Fasergehalt bei gasdruckinfiltrierten Proben mit Cobalt-Beschichtung

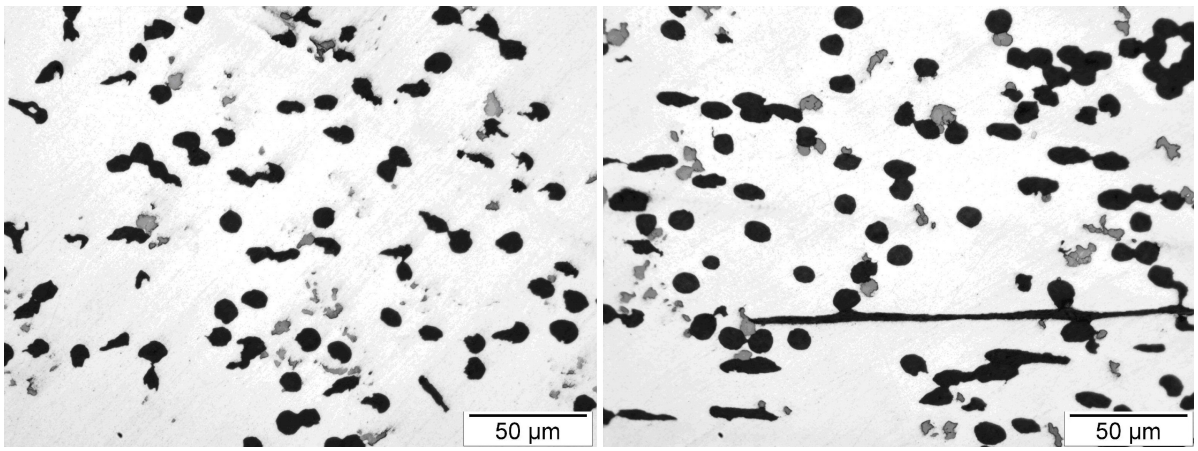


Abb. 123: Cobaltbeschichtete Granocfasern in Silbermatrix – Schliffbild von Probe RH083 (links) und RH084 (rechts). (LOM, 500x)

7.2.2 Nickel

Die nasschemische Nickelmethode stellte sich sowohl vom apparativen Aufwand als auch von der erzielten Morphologie und Haftung der Faserbeschichtungen als wenig erfolgversprechend heraus. Sensibilisierung und Aktivierung mit $SnCl_2/PdCl_2$ konnte das Ergebnis nicht essentiell verbessern.

7.2.3 Molybdän

Molybdän(VI)oxid ist als Precursor klar der Vorzug gegenüber Molybdän(V)chlorid zu geben. Die Haftung der erzielten Beschichtungen war deutlich besser. Im Röntgendiffraktogramm zeigte sich, dass (innerhalb der Nachweisgrenzen) kein metallisches Molybdän, sondern ausschließlich Molybdäncarbid vorliegt. Dieser Umstand erklärt die innige Haftung auf den Fasern, da der Kohlenstoff zur Carburierung des Molybdäns direkt von den Fasern stammt. Versuche, homogene Beschichtungen mit $MoCl_5$ zu erzielen, scheiterten hingegen. Überdies ist die Handhabung des oxidischen Precursors wesentlich einfacher.

7.2.4 Wolfram

Mit Wolfram(VI)oxid als Precursor kam es zur Bildung von Löchern in den Faseroberflächen. Die Ursache hierfür ist in der carbothermischen Reduktion des WO_3 und der Carburierung des gebildeten Wolframs zu suchen. Das Röntgendiffraktogramm zeigt deutlich, dass neben metallischem Wolfram auch $W_2C_{0,85}$ und WC auf den Fasern vorliegen, womit die carbothermische Reaktion bewiesen ist. Da außer den Kohlefasern kein Kohlenstoff zur Verfügung stand, muss diese Reaktion zur Schädigung der Fasern geführt haben.

Alle Versuche Wolfram(VI)chlorid als Precursor einzusetzen scheiterten an der Inhomogenität innerhalb der Faserschüttung. Auch wenn einzelne Bereiche des Targets vielversprechende Beschichtungsmorphologien zeigten (z.B. Abb. 54), war es nie möglich, die Gesamtheit der Fasern entsprechend zu beschichten. Dieses Problem wäre durch die Verwendung anderer Apparaturen (z.B. Drehrohrofen, Wirbelschichtofen o.ä.), die während des Durchleitens des Precursors zu einer Zwangsdurchmischung mit den Fasern

führen, zu umgehen. Im Rahmen dieser Arbeit bestand nicht die Möglichkeit solcher Experimente, weswegen die Methode verworfen wurde.

7.2.5 Bor

Die Identifizierung der in den SEM-Aufnahmen erkennbaren Phase durch XRD-Messung (Abb. 61) scheiterte, was an der geringen Empfindlichkeit der Methode liegen dürfte. Neben Grafit sind keine weiteren Phasen erkennbar. Aufgrund früherer Befunde ist dennoch davon auszugehen, dass es sich bei den Abscheidungen um Borcarbid handelt. Die Spotanalyse mittels EDX (Abb. 62) lieferte ein deutliches Borsignal. Auffällig ist das Vorhandensein von Silicium als Verunreinigung. Als Ursache wird flüchtiges SiO aus vorhergehenden Experimenten mit polysilazan-abgeleiteten Keramiken in derselben Ofenmuffel vermutet.

7.2.6 Chrom

Die Verluste im Zuge der Beschichtungsversuche deuteten bereits auf eine teilweise Zerstörung der Fasern hin, die im elektronenmikroskopischen Bild klar erkennbar wurde. Im Röntgendiffraktogramm (Abb. 65) war kein metallisches Chrom mehr nachweisbar. Die Probe scheint nur mehr aus Grafit und den beiden Chromcarbiden Cr_3C_2 und Cr_7C_3 zu bestehen. Dieses Ergebnis erklärt zwar die massive Schädigung der Fasern, nicht aber den Masseverlust durch die Chrom-Abscheidung, da die gebildeten Carbide nicht flüchtig sind. Ob die heftige Reaktion zu einer nicht bemerkten (weil feinen) Zerstäubung von Faserkohlenstoff führte oder ob komplexere Erklärungen nötig sind (beispielsweise eine chrom-katalysierte, teilweise Hydrierung des Faserkohlenstoffs), bleibt unklar. Insbesondere die Struktur der verbliebenen Faserfragmente (netzartige Röhren) deutet auf eine Reaktion der Faseroberfläche und den anschließenden Abbau des Faserkörpers hin.

Aufgrund der zu hohen Reaktivität des Chroms wurden weitere Versuche, dieses als Interlayer einzusetzen, sistiert.

7.2.7 Titan

Die Abscheidung von Titan aus Titan(IV)chlorid war insuffizient, ein Nachweis der Beschichtung im Röntgendiffraktogramm nicht möglich. Nur die EDX-Spotanalyse zeigte Spuren von Titan auf den Fasern. Neben der problematischen Handhabung des äußerst reaktiven Precursors lag das Hauptproblem auch hier in der apparativen Umsetzung. Wie beim zuvor beschriebenen Wolfram(VI)chlorid waren Versuche mit Zwangsdurchmischung der Fasern nicht möglich, weshalb das Verfahren nicht weiter verfolgt wurde.

7.3 Messmethoden

Vor einer Diskussion über die Eigenschaften der hergestellten Verbundwerkstoffe ist es sinnvoll, die angewandten Messmethoden für die beiden wichtigsten Probenparameter – Wärmeleitfähigkeit und thermischer Ausdehnungskoeffizient – kritisch zu hinterfragen.

7.3.1 Wärmleitfähigkeitsmessung

Aufgrund der Empfehlungen in der Literatur (s. 3.4.2) wurde zunächst der Messung mittels Flash-Methode der Vorzug gegeben. Neben der aufwändigen Probenvorbereitung (Drehbank), stellte sich vor allem die Fehleranfälligkeit des zur Verfügung stehenden Gerätes (Anter Flashline 3000) als Problem dar. Durch häufige Hardwareausfälle (Transformatorbrand, Wasserschaden, Schaden an der Elektronik), die nicht vor Ort behoben werden konnten, waren nur wenige Messungen möglich. Die Software war wiederum aus unbekannten Gründen nicht bei allen Proben in der Lage, die Messsignale auszuwerten[20]. Die vorgesehene Berechnung der Wärmekapazität aus dem Messsignal versagte schließlich bei allen Proben, weshalb auf eine Modellierung aus Literaturwerten [95Bari] der Komponenten gemäß

$$C_p^{Komposit} = \frac{1}{\rho^{Komposit}} \sum V_i \rho_i C_{p,i} \qquad (2\text{-}49)$$

zurückgegriffen werden musste (V_i … Volumenanteil, ρ_i … Dichte, $C_{p,i}$ … Wärmekapazität).

[20] Eine mögliche Ursache könnte in der intrinsischen Inhomogenität der Komposit-Proben liegen.

Kohlefasern wurden wegen des hohen Grafitisierungsgrades (≥ 98 %) mit Literaturwerten für Grafit modelliert (Abb. 124). Die Wärmeleitfähigkeit wurde anschließend gemäß Formel 2-6 aus der berechneten Wärmekapazität, der Dichte und der gemessenen Diffusivität berechnet.

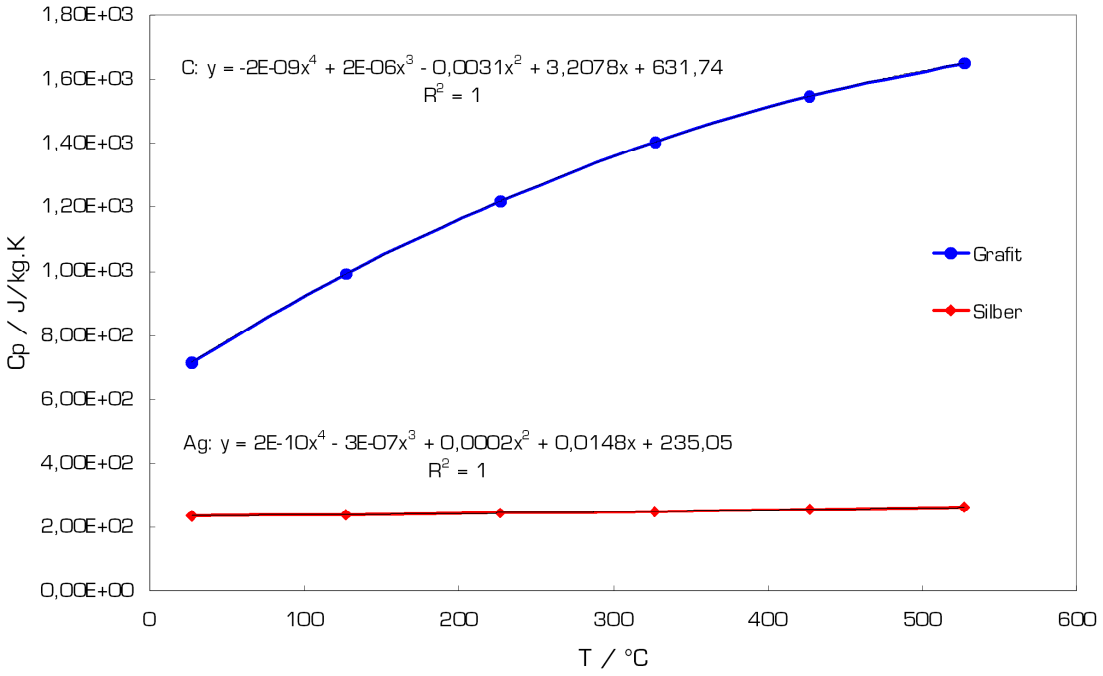


Abb. 124: Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von Grafit und Silber nach [95Bari]

Bei den erfolgreich gemessenen Proben stellte sich die Frage, nach welchem mathematischen Modell die Auswertung am sinnvollsten ist. Die Bedeutung dieser Frage wird klar, wenn man die aus den Messwerten nach verschiedenen Modellen berechneten Wärmeleitfähigkeiten einer Feinsilberprobe vergleicht (Abb. 125). Mit Ausnahme des Modells nach Clark&Taylor liegt keiner der berechneten Werte innerhalb eines Fehlerintervalls von 5 % um den Literaturwert.

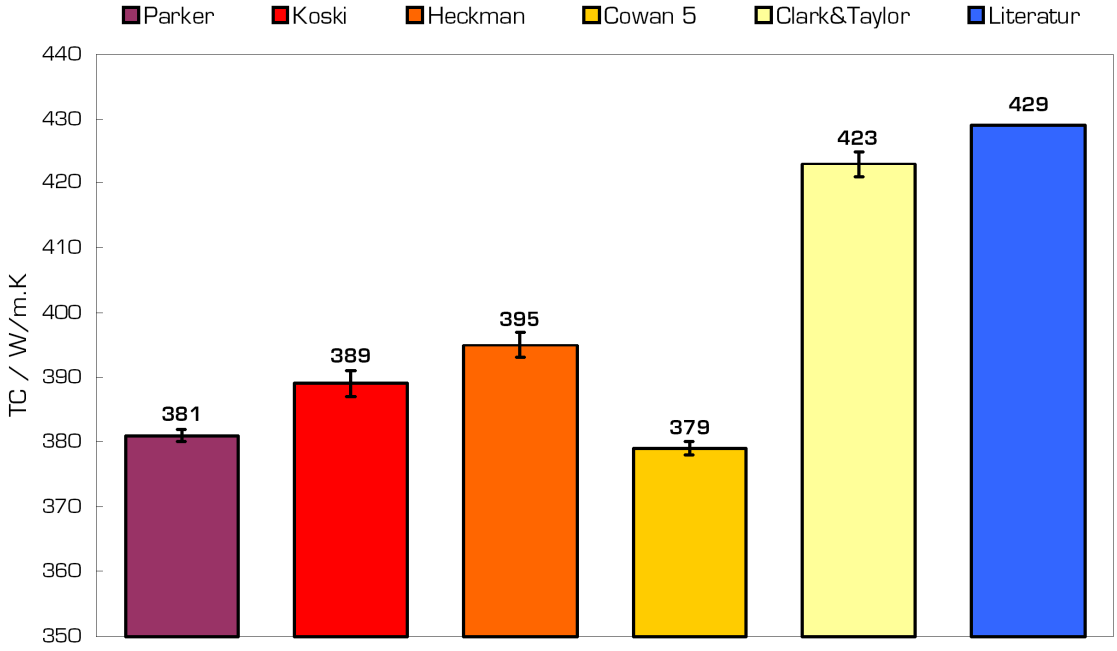


Abb. 125: Wärmeleitfähigkeit von Feinsilber: Auswertung der Messungen (Anter Flashline 3000) nach verschiedenen Modellen und Vergleich mit Literaturwert [94Lide]. (Fehlerbalken entspricht Schwankungsbreite dreier Einzelmessungen)

Bei Komposit-Proben, in Abb. 126 am Beispiel von RH014 dargestellt, versagte die Auswertung nach Clark&Taylor und lieferte keine Werte. Zum Vergleich wurden Proben im Zentrallabor der Fa. Netzsch (Dr. Blumm) gemessen und nach Empfehlung gemäß Cowan-5-Modell ausgewertet. Vergleicht man diese Ergebnisse (jeweils bei 100 °C und 200 °C) mit denen des Anter-Gerätes, zeigen sich für das Cowen-5-Modell beträchtliche Unterschiede. Interessant ist auch, dass alle Messungen am Anter-Gerät bei steigender Temperatur wachsende Wärmeleitfähigkeiten ergaben, beim Netzsch-Gerät hingegen ein gegenteiliger Trend zu sehen war[21].

[21] Die hier verglichenen Wärmeleitfähigkeiten wurden unter Verwendung derselben C_p- und Dichte-Werte aus den gemessenen Diffusivitäten berechnet.

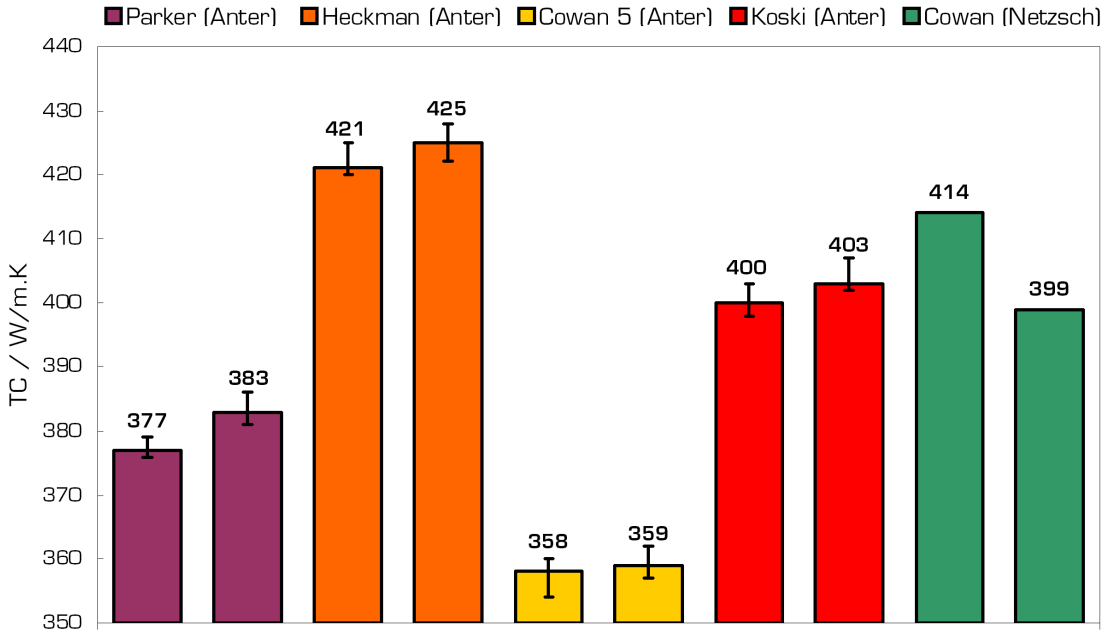


Abb. 126: Wärmeleitfähigkeit einer lCf-verstärkten Silberprobe (RH014): Auswertung der Messungen an zwei verschiedenen Geräten (Anter, Netzsch) und nach verschiedenen Modellen bei 100 °C (jeweils links) und 200 °C (jeweils rechts). (Fehlerbalken bei Anter-Messungen entspricht Schwankungsbreite von drei Einzelmessungen)

Wegen dieser widersprüchlichen und stark divergierenden Ergebnisse und wegen der unzureichenden Verfügbarkeit des Flash-Gerätes an der TU Wien wurde mit dem Bau der komparativen Messanordnung (5.3.3.1) ein alternativer Weg beschritten. Dabei ergeben sich bereits aus theoretischen Überlegungen folgende Vor- und Nachteile:

Vorteile der direkten, komparativen Methode gegenüber der Flash-Methode:

- repräsentativeres (größeres) Probenvolumen (insbesondere bei Kompositen von Bedeutung)
- Probengeometrie einfacher gestaltet
- keine mathematische Modellierung nötig
- keine Dichtebestimmung nötig
- keine Bestimmung oder Berechnung der Wärmekapazität nötig
- geringerer apparativer Aufwand
- geringere Kosten
- Gesamtmessung schneller (wegen Probenvorbereitung)

Nachteile der direkten, komparativen Methode gegenüber der Flash-Methode:

- Messung in eingeschränktem Temperaturbereich
- größere Probengeometrien nötig (u.U. ein Vorteil, s.o.)
- Fehler durch Abstrahlung/schlechte Kontaktierung möglich

Die Richtigkeit der Messung in verschiedenen Bereichen wurde anhand von Referenzsubstanzen (Feinsilber (99,95 %), Reinstaluminium (99,9 %), Hartmessing (CuZn39Pb2), Armco-Eisen (99,9 %), Titan Grade 2 (99,7 %), Bismut (99,9 %)) verifiziert. Die Übereinstimmung mit Literaturwerten der betreffenden Elemente kann, bei einer Abweichung von deutlich unter 5 %[22], als sehr gut bezeichnet werden (Abb. 127). Überdies zeigte sich, dass selbst bei Proben mit stark von der Referenz (6x6 mm) abweichendem Querschnitt (Al: 7x7 mm, Hartmessing: 3x4 mm) kaum Abweichungen in den gemessenen Wärmeleitfähigkeiten auftraten. Der geforderte lineare Temperaturgradient entlang der Probe konnte ebenfalls belegt werden (Abb. 128). Auf Grundlage dieser Befunde und der oben aufgeführten Vorteile wurde der dTC-Messung generell der Vorzug gegenüber der Flash-Methode gegeben. Eine weitere Verbesserung durch den Einsatz von Pt100-Messfühlern ist für zukünftige Anwendungen geplant.

[22] In den TC-Diagrammen wurde, wenn nichts anderes angegeben, der Fehlerbereich trotzdem aus Sicherheitsgründen mit ± 5% angenommen.

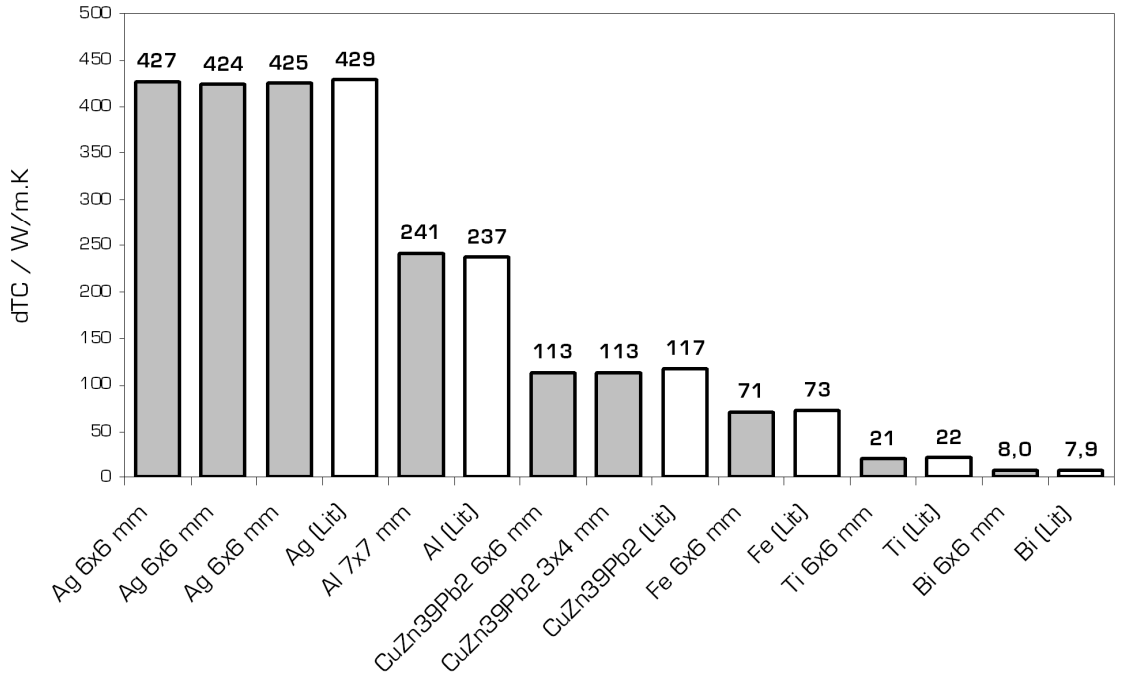


Abb. 127: Vergleich von dTC-Messungen verschiedener Standardsubstanzen mit Literaturwerten (bei 293 K) [94Lide], [05Kuin]

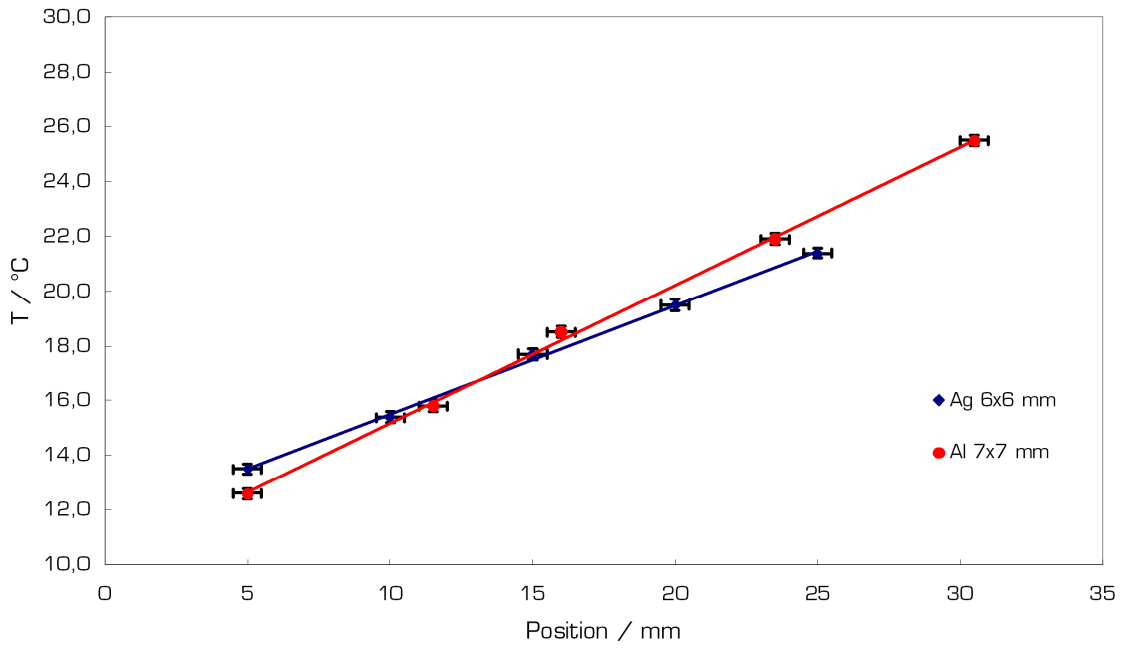


Abb. 128: Linearität des Temperaturgradienten für zwei Proben bei dTC-Messungen (Fehlerbalken: ± 0,5 mm; ± 0,2 °C (geschätzt))

7.3.2 CTE-Messung

Die Richtigkeit der durchgeführten CTE-Messungen wurde durch Vergleich von Feinsilber-Messdaten mit Literaturwerten überprüft und bestätigt:

Literatur: $CTE^{phys}_{(500K)}$ = 20,6 ppm/K[23] [92Jame]

Messung: $CTE^{phys}_{(500K)}$ = 20,7 ppm/K

Interessanter als singuläre CTE-Werte ist allerdings der Kurvenverlauf (Abb. 129) der Messungen. Messdaten und Literaturangaben stimmen im Wesentlichen sehr gut überein. Lediglich bei tieferen Temperaturen (unter 100 °C) kommt es zu leichten Abweichungen, die messtechnisch bedingt sind. Von entscheidender Bedeutung ist die Verwendung von Helium als Spülgas. Versuche in Argonatmosphäre ergaben, wegen der schlechteren Wärmeleitfähigkeit des Gases, erst ab deutlich höheren Temperaturen sinnvolle Ergebnisse.

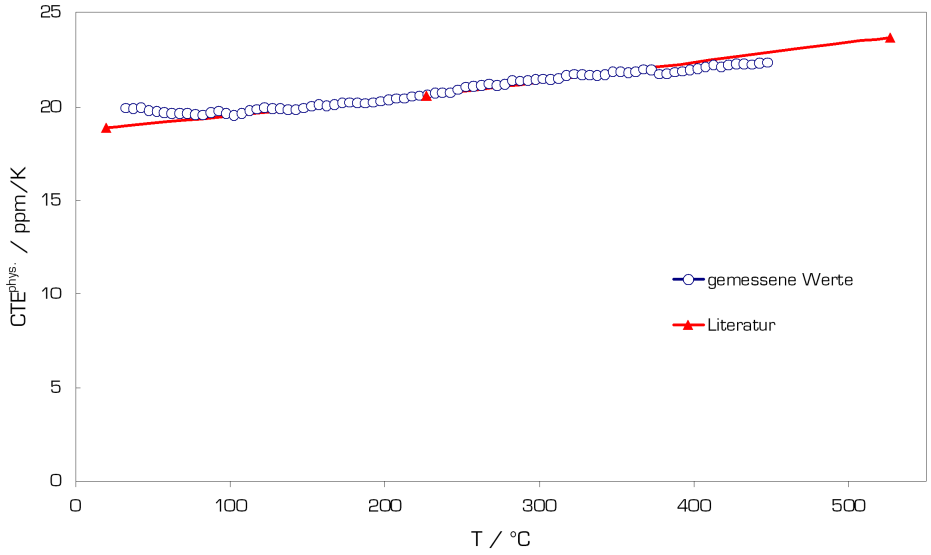


Abb. 129: CTE-Messung: Vergleich gemessener Werte mit Literaturdaten [92Jame] für Silber im Bereich 0 °C bis 500 °C

[23] Aus Gründen der besseren Lesbarkeit werden sämtliche CTE-Werte in ppm/K (1 ppm/K= 10^{-6} K^{-1}) angegeben.

Die Frage nach der Reproduzierbarkeit der Messungen ist von drei, voneinander unabhängigen Faktoren abhängig:

- Messtechnische Reproduzierbarkeit: Die Verlässlichkeit des Verfahrens wurde regelmäßig durch Messung von Standard-Proben überprüft[24].
- Spannungen in der Probe vor der Messung: Eigenspannung in der Probe kann zu verfälschten CTE-Werten führen. Vor allem gasdruckinfiltrierte Proben weisen, aufgrund ihrer extrem schnellen Abkühlung bei der Herstellung (ca. 35 K/min), zunächst Spannung auf.
- Veränderungen der Probe während der Messung: Durch Delamination (Versagen des Interfaces) oder Bildung von Matrix-Rissen kann es zu einer Schädigung der Probe kommen, die bei Wiederholungsmessungen zu Abweichungen führt. (s. auch 6.5)

In Abb. 130 sind die Ergebnisse einer wiederholten Messung derselben Probe (RH028: sCf, gasdruckinfiltriert) zu sehen. Deutlich zu erkennen ist der abweichende Kurvenverlauf der ersten Messung im Vergleich zu den Folgemessungen. Ob dieses Verhalten aus dem Abbau von Spannungen oder aus einer Schädigung der Probe während der ersten Messung resultiert ist nicht mit Sicherheit zu beantworten, hat aber letztendlich keine Bedeutung für die Charakterisierung der Probe, da nur konstante bzw. reproduzierbare Parameter von Interesse sind. Sollte die Probe bei einmaliger Erwärmung also bereits nachhaltig geschädigt werden, so sind ohnehin nur die Eigenschaften nach dieser Schädigung entscheidend. Auf der anderen Seite sind scheinbar niedrigere CTE-Werte durch Spannungen in der Probe nicht relevant für die Charakterisierung. Aus diesen Gründen wurden sämtliche Proben entweder zwei Mal dilatometrisch untersucht und nur der Wert der zweiten Messung wurde herangezogen, oder die Proben wurden vor der Messung einer Temperaturbehandlung unterzogen, die einer simulierten Dilatometer-Messung entspricht.

[24] In den CTE-Diagrammen wurde der ungefähre Fehlerbereich mit ± 0,5 ppm/K festgesetzt.

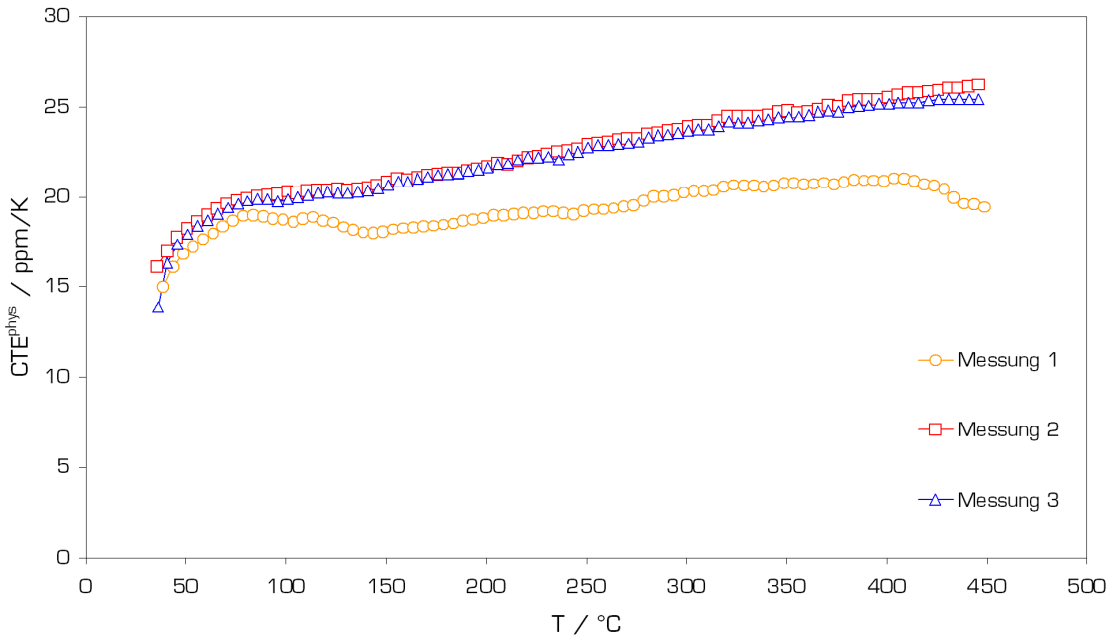


Abb. 130: Wiederholte CTE-Messung einer Probe (RH028): Änderung des Kurvenverlaufs

7.4 Gasdruckinfiltration

7.4.1 Vorversuche

Die Ergebnisse der Vorversuche rechtfertigten in erwarteter Weise die Anwendung apparativ aufwändigerer Konsolidierungsmethoden zur Herstellung von Ag-Cf-Verbundwerkstoffen und disqualifizierten die Methode der drucklosen Infiltration.

Die Blindwert-Bestimmung für Molybdän, durch Infiltration einer leeren Molybdän-Preform (RH049), führte zu keiner messbaren Herabsetzung der Wärmeleitfähigkeit (427 W/m.K). Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dokumentierten Versuchen [03Rauc], in denen Silbertropfen für 60 min bei 1000 °C auf Molybdänblechen gehalten wurden. Trotz theoretischer Löslichkeit in diesem Temperaturbereich (1 at% Mo in Ag) konnte keine Interdiffusion durch SEM-EDS nachgewiesen werden. Durch die Verwendung von Molybdänblechen zum Preforming sind somit keine negativen Einflüsse auf die intrinsische Wärmeleitfähigkeit der Silbermatrix zu erwarten. Ebenso führte das Aufschmelzen von 0,1 at% Co mit Silber (RH043) zu keinem Abfall der Wärmeleitfähigkeit (427 W/m.K) im Vergleich zu Feinsilber. Die Analyse mittels ICP-OES zeigte keine nen-

nenswerten Mengen an Cobalt im Silber (< 0,01 at%). Aus den experimentellen Befunden kann somit auch bei Kontakt von flüssigem Silber (1000 °C) mit festem Cobalt ein negativer Einfluss auf die Matrixleitfähigkeit ausgeschlossen werden.

Auch der Vorteil höherer Infiltrationsdrücke konnte eindeutig belegt werden (Versuche RH033 und RH034). Prinzipiell ist davon auszugehen, dass eine weitere Erhöhung des Infiltrationsdrucks Vorteile bringen bzw. Bereiche höherer Fasergehalte für die Infiltration erschließen würde. Wegen der apparativen Beschränkungen auf einen Maximaldruck von $5{,}0.10^6$ Pa wurde, unter Einhaltung einer Sicherheitsreserve von 5.10^5 Pa, in allen Versuchen mit $4{,}5.10^6$ Pa Argondruck infiltriert.

7.4.2 Infiltration mit Feinsilber

Bereits in der Übersichtsdarstellung des Zusammenhangs TC/CTE/Fasergehalt aller infiltrierten Proben (Abb. 72) ergeben sich in der Projektion CTE/Fasergehalt zwei Bereiche mit deutlich unterschiedlichem Verhalten, deren Ursache in der Faserlänge zu suchen ist. Nach Auftrennung in Kurz- (≤ 1 mm) und Langfasern (≥ 10 mm) ergeben sich klare Zusammenhänge (Abb. 73, Abb. 82), die eine diesbezügliche Einteilung rechtfertigen.

7.4.2.1 Kurzfaserproben

Die untersuchten Kurzfaserproben zeigten eine eindeutige Korrelation zwischen Fasergehalt und Wärmeleitfähigkeit. Zwischen den einzelnen Mittler-Elementen ergeben sich kaum signifikante Unterschiede, lediglich Molybdänbeschichtungen zeigen geringfügige Vorteile gegenüber anderen Beschichtungen. Aus praktischer Sicht ist jedoch hervorzuheben, dass Proben mit Fasergehalten über 16 vol% nur unter Verwendung beschichteter Fasern erreichbar waren. Die außerordentlich schlechte Benetzbarkeit nativer Fasern verhinderte das Erreichen höherer Gehalte für diese Probengruppe.

Der lineare Abfall mit steigendem Fasergehalt steht in Übereinstimmung mit theoretischen Modellen (vgl. 2.1.6). Aufgrund der Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit von Kohlefasern ergeben sich bei nicht 1-dimensional ausgerichteten Verbundwerkstoffen sinkende Wärmeleitfähigkeiten (in Infiltrationsrichtung) bei Erhöhung des Fasergehalts. Die Gegen-

überstellung der Messwerte mit den beschriebenen Modellen (Abb. 131) zeigt, dass die realen Proben unterhalb der zu erwartenden Werte liegen. Dieser Befund ist insofern nicht verwunderlich, als alle angewandten Modelle von der (unrealistischen) Voraussetzung eines perfekten Interfaces ohne Kontaktwiderstand ausgehen.

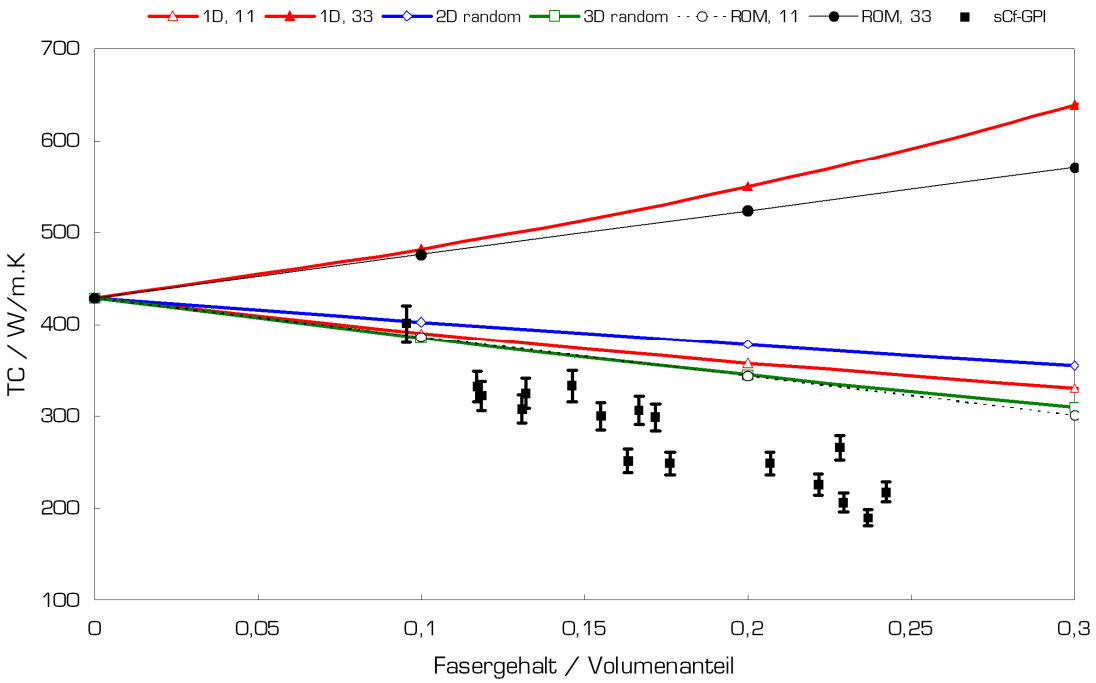


Abb. 131: Zusammenhang TC/Fasergehalt von Proben (sCf-GPI) im Vergleich mit verschiedenen Modellen

Auffällig ist, dass der Abfall steiler erfolgt als dies zu erwarten wäre. Die Anwendung des 3D-Zufallsverteilungsmodells unter Einbeziehung einer Grenzflächenleitfähigkeit (h_{bd}) von $1{,}0.10^3$ W/m^{2}K bringt für einige Datenpunkte eine gute Näherung des Modells an die realen Messwerte (Abb. 132). Speziell Komposite mit nativen Fasern und in Bereichen höherer Faseranteile auch jene mit molybdänbeschichteten Fasern zeigen gute Übereinstimmung. Bei anderen Mittler-Elementen liegen die Abweichungen ab etwa 15 vol% Fasergehalt deutlich außerhalb der Schwankungsbreite des Messverfahrens. Eine weitere Herabsetzung der Grenzflächenleitfähigkeit hat im verwendeten Modell keine Auswirkung, die Abweichungen können aber durch eine Abnahme der Matrixleitfähigkeit, verursacht durch zunehmende Porosität oder abgelöste Faserbeschichtungen, erklärt werden. Da auch im Falle von molybdänbeschichteten Proben Inklusionen beobachtet wurden, ist eher

von einer zunehmenden (geschlossenen) Porosität auszugehen. Eine Quantifizierung der Porosität über die Dichte ist allerdings nicht möglich, weil bereits der Fasergehalt der Proben aus der Dichte berechnet werden musste[25].

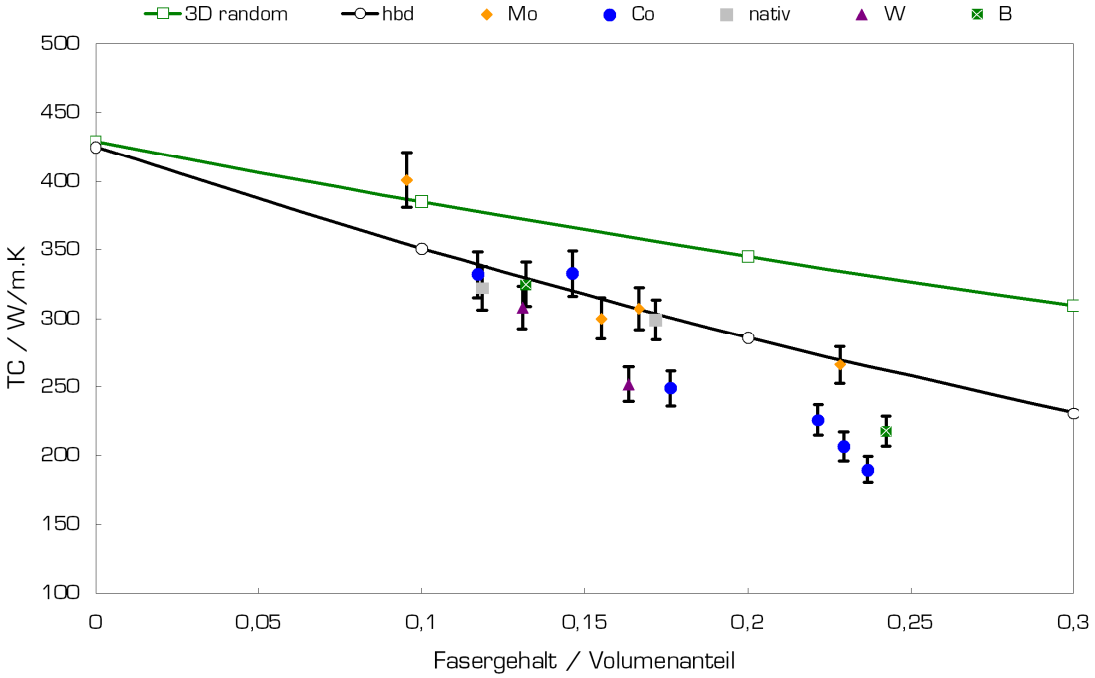


Abb. 132: Zusammenhang TC/Fasergehalt von Proben (sCf-GPI) in Abhängigkeit des Mittler-Elements im Vergleich mit dem 3D-Zufallsmodell mit perfektem Interface (3D random) und mit beschränkter Grenzflächenleitfähigkeit (hbd, $1{,}0.10^3$ W/ m^2K))

Bezüglich des Ausdehnungskoeffizienten entfällt eine Modellierung, da es bei keiner infiltrierten Kurzfaserprobe zu einer nennenswerten Matrix-Verstärkung kam. Die gemessenen CTE-Werte waren praktisch unabhängig vom Fasergehalt der Proben. Ebenso sind keine Vorzüge eines bestimmten Mittler-Elements aus den Daten ableitbar.

Als Nebenbefund kann außerdem festgehalten werden, dass keine Unterschiede im Verhalten von Granoc-Fasern (1 mm) und auf 1 mm geschnittenen K-1100-Fasern festgestellt werden konnte, weder in Bezug auf die Wärmeleitfähigkeit noch auf den Ausdehnungskoeffizienten.

[25] Die Anwendung der Elementaranalyse auf Kohlenstoff ist auf Spurenbereiche beschränkt.

7.4.2.2 Langfaserproben

Bei der Infiltration von Langfaserproben zeigten sich in vielen Fällen große Probleme bezüglich der Durchdringbarkeit der Preform für die Silberschmelze, womit eine große Anzahl an Experimenten nicht erfolgreich beendet werden konnte.

Bei den erfolgreich infiltrierten Proben zeigt sich ein deutlich komplexeres Bild des Zusammenhangs TC/Fasergehalt (Abb. 133) als bei den zuvor besprochenen Kurzfaserproben. In Einzelfällen konnten Wärmeleitfähigkeiten über der des Silbers erzielt werden. Bei einigen Proben mit nativen Fasern (RH112, RH118) kann die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit mit dem 1-dimensionalen Modell nach [09Lloy] in Einklang gebracht werden. Bei anderen Proben (vor allem mit cobaltbeschichteten Fasern) scheint eher eine 2-dimensionale Zufallsverteilung vorzuherrschen. Dadurch lässt sich erklären, warum eine weitere Erhöhung des Fasergehalts bei dieser Probengruppe zu keiner Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit führte.

Die Mehrzahl der Proben lässt sich jedoch keinem der Modelle eindeutig zuordnen, auch eine Modellierung unter Einbeziehung eines Grenzflächenwiderstands scheitert. Bevor eine Erklärung für dieses Verhalten gegeben wird, soll der Zusammenhang der CTE-Messwerte mit theoretischen Modellen betrachtet werden (Abb. 134). Durch den Einbau von Langfasern in die Silbermatrix war es möglich, die CTE-Werte bis nahe Null abzusenken. Native Kohlefasern zeigten hier zwar besondere Effektivität, waren aber durch die schlechte Infiltrierbarkeit auf niedrige Fasergehalte beschränkt und damit nicht in der Lage bis in diese Extrembereiche vorzudringen.

Eine eindeutige Zuordnung aller Messwerte zu einem bestimmten theoretischen Modell ist nicht möglich. Dieses Verhalten betrifft sowohl 10 mm als auch 30/40 mm Langfaserproben, die daher in der Darstellung nicht unterschieden werden. Lediglich für cobaltbeschichtete Fasern zeigt sich für höhere Fasergehalte eine gewisse Übereinstimmung mit dem 1-dimensionalen Modell nach Schapery (in longitudinaler Richtung). Bei genauerer Betrachtung von Abb. 133 und Abb. 134 fällt jedoch auf, dass einzelne Proben mit ähnlicher oder identischer Zusammensetzung ein völlig unterschiedliches Verhalten zeigen. Drei Fälle seien hier herausgegriffen (Tab. 32).

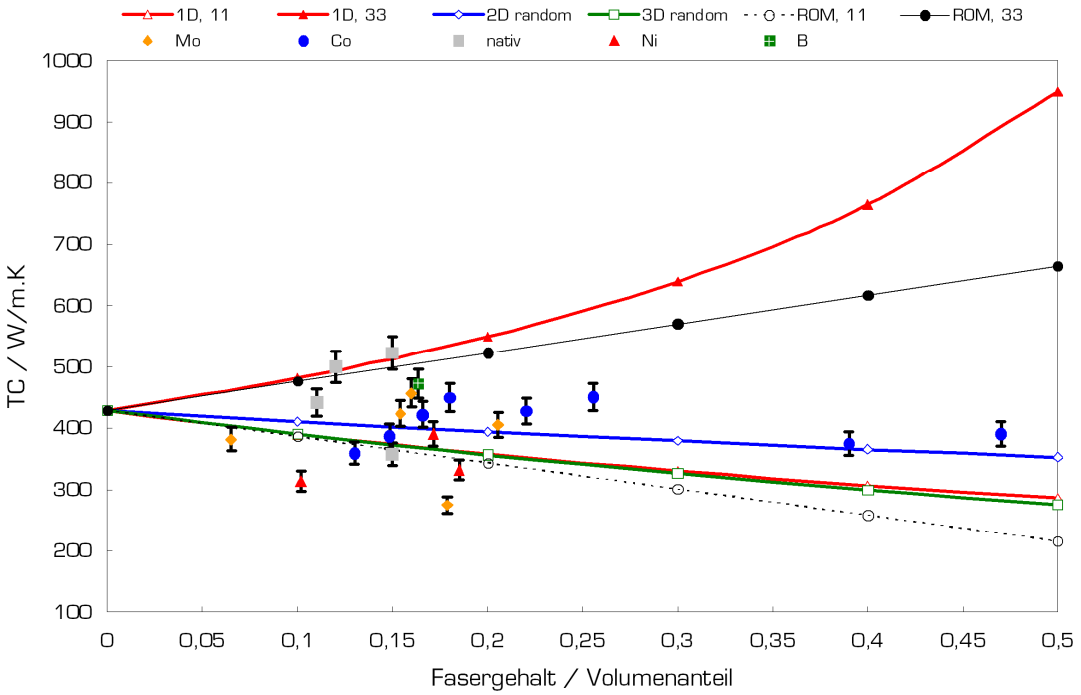


Abb. 133: Zusammenhang TC/Fasergehalt von Proben (ICf-GPI) in Abhängigkeit des Mittler-Elements im Vergleich mit verschiedenen Modellen

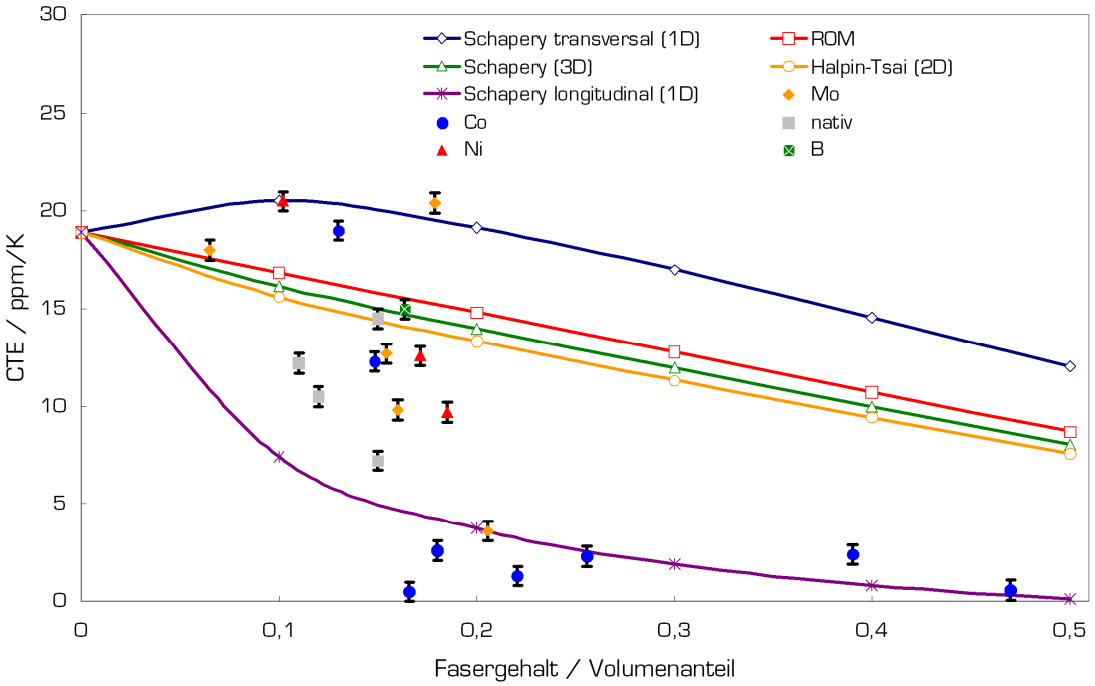


Abb. 134: Zusammenhang CTE/Fasergehalt von Proben (ICf-GPI) in Abhängigkeit des Mittler-Elements im Vergleich mit verschiedenen Modellen

Versuchs-Nr.	Typ	Fasergehalt (vol%)	TC (W/m.K)	$CTE^{techn}_{(30\text{-}200°C)}$ (ppm/K)
RH112	nativ	15	523	7,2
RH121	nativ	15	358	14,5
RH015	Mo	21	405	3,6
RH098	Mo	18	275	20,4
RH063	Co	17	422	0,5
RH105	Co	15	387	12,3

Tab. 32: Zusammenstellung verschiedener Proben mit ähnlicher Zusammensetzung aber unterschiedlichen Eigenschaften

Verantwortlich zu machen für diese Unterschiede ist die Mikrostruktur der Komposite. Am Beispiel von RH112 und RH121 (Abb. 135) sowie RH015 und RH098 (Abb. 136) lassen sich die unterschiedlichen Orientierungen in einzelnen Bereichen der Komposite gut darstellen.

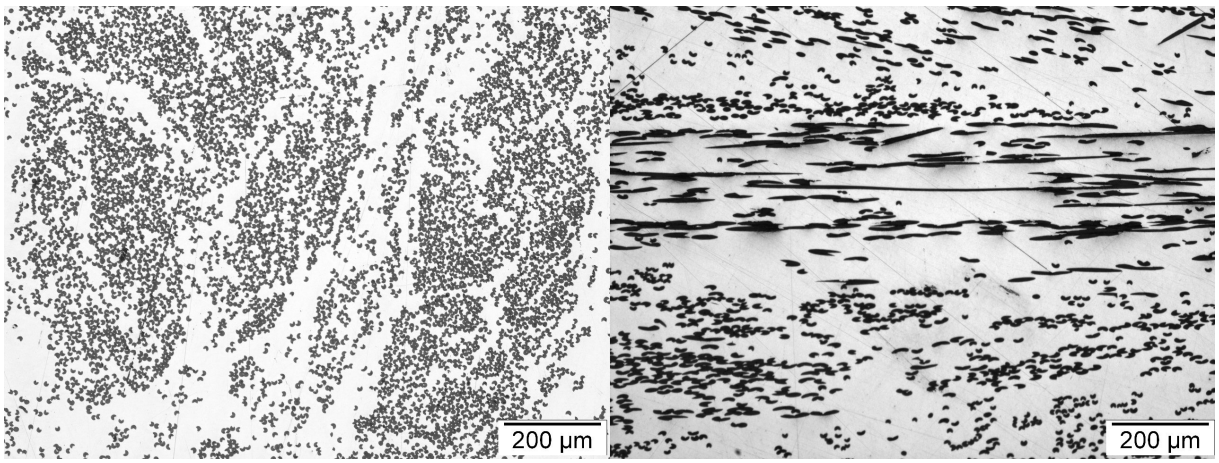


Abb. 135: Vergleich der Querschnitte von Versuch RH112 (links) und RH121 (rechts) (LOM, 100x)

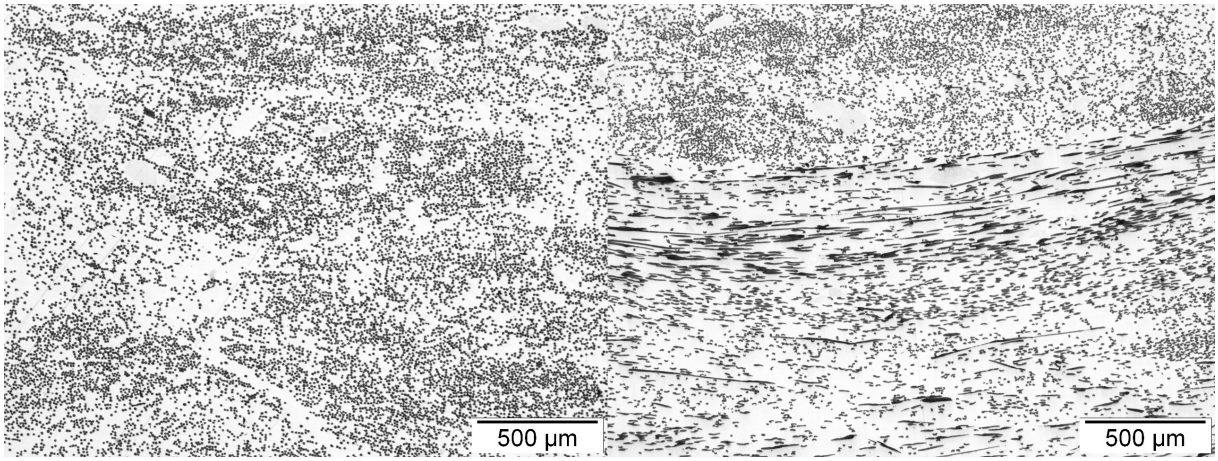


Abb. 136: Vergleich der Querschnitte von Versuch RH015 (links) und RH098 (rechts) (LOM, 50x)

Als Resultat der intrinsischen Anisotropie der Fasern (sowohl bezüglich Wärmeleitfähigkeit als auch Ausdehnungsverhalten) und der unterschiedlichen Orientierung innerhalb des Verbundwerkstoffs ergeben sich die beobachteten Unterschiede der gemessenen Eigenschaften, obwohl die Zusammensetzung gleich ist. Von besonderem Interesse wäre daher die räumlich Darstellung der Faserverteilung in den Kompositen, z.B. durch Mikrocomputertomografie (µCT). Aufgrund der hohen Dichte des Silbers (bzw. Absorptionsquerschnitts) und der geringen Faserdurchmesser ist allerdings kein Erfolg mit dieser Methode zu erwarten. Auch eigene Versuche, die Faserverteilung mittels Synchrotron-Tomografie (TOMCAT[26], Prof. Danani) darzustellen, scheiterten an der hohen Absorption in den Proben (< 30 % energy pass through).

Aus dem zuvor Gesagten ergibt sich in weiterer Folge auch eine Erklärung für die teilweisen Vorteile nativer Fasern. Da keine weitere Manipulation durch eine Beschichtung nötig ist, erhöht sich in diesen Fällen die Wahrscheinlichkeit einer Faseranordnung ohne Fehlorientierungen.

[26] TOmograhic Microscopy and Coherent rAdiology experimenTs (Swiss Light Source – Paul Scherrer Institut, Villigen (CH))

Wie bei den infiltrierten Kurzfaserproben traten auch bei den Langfaserproben Inklusionen in der Matrix auf, die aufgrund ihrer Zusammensetzung als Teile der Beschichtungen identifiziert wurden. Unklar bleibt, ob es sich dabei um eine rein mechanische Ablösung durch die zwischen die Fasern gedrückte Schmelze handelt oder ob es zu einer teilweisen Auflösung der fein verteilten Mittler-Elemente mit anschließender Ausscheidung im Zuge der Erstarrung kommt.

7.4.3 Infiltration mit Legierungen

Die Versuche zur Infiltration mit niedrigstlegiertem Silber zeigten keinerlei Vorteile gegenüber Reinsilber. Durch den Einsatz einer Silber-Titan-Legierung konnte hingegen in Versuch RH125 mit nur 11 vol% K-1100-Fasern (10 mm) eine Verringerung des $CTE^{techn}_{(30\text{-}200°C)}$-Wertes auf 8,0 ppm/K erzielt werden – bei einer Wärmeleitfähigkeit (442 W/m.K), die bereits über der des reinen Silbers lag. Besonders beachtenswert ist die Tatsache, dass die thermische Leitfähigkeit der verwendeten Legierung (vor Kontakt mit Kohlenstoff) bei nur 291 W/m.K lag. Diese Werte belegen die prinzipielle Eignung des Verfahrens, auch wenn aus apparativen Gründen auf weitere Versuche verzichtet werden musste. Die Verringerung des Titan-Gehalts im Zuge der Konsolidierung deutete, ebenso wie die goldfarbenen Krusten am Tiegel, auf die Reaktion des gelösten Titans mit dem Tiegelmaterial hin. Daraus resultierte die Abwesenheit der, in der ursprünglichen Legierung beobachteten, intermetallischen AgTi-Ausscheidungen und eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit der Matrix selbst. Es ist davon auszugehen, dass Titan (aus der Schmelze) auf dieselbe Weise mit der Oberfläche der Fasern unter Bildung von TiC reagiert. Da Gasphasenbeschichtungen mit Titan nicht erfolgreich waren, ergibt sich über den schmelzmetallurgischen Ansatz eine gute Möglichkeit Titan am Interface zu binden.

Die Herstellung einer eutektischen Silber-Silicium-Legierung führte, je nach anschließender Nachbehandlung, zu deutlich unterschiedlichen Materialkennwerten. Die Wärmebehandlungen führten bei 400 °C zu einer Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit, bei 750 °C hingegen zu einer deutlichen Verringerung. Dieses Verhalten lässt sich anhand des Phasendiagramms Ag-Si (Anhang B) und der lichtmikroskopischen Aufnahmen der Legierungsproben (Abb. 95) erklären. Bei 750 °C tritt eine teilweise sphäroidale Einformung des eutektischen Gefüges auf. Gleichzeitig kommt es zu einer gewissen Lösung des ausgeschiedenen Siliciums im Silber. Beim plötzlichen Abkühlen der Proben verbleibt somit

eine größere Menge α-Mischkristallphase metastabil erhalten. Folge der Mischkristallbildung ist die deutliche Herabsetzung der Wärmeleitfähigkeit (vgl. 2.1.4). Bei 400 °C ist die Löslichkeit für Silicium in Silber hingegen minimal, wodurch die Wärmebehandlung bei dieser Temperatur nur zu einer Ausscheidung von in der ursprünglichen Legierung metastabil in Lösung gehaltenem Silicium führt. Daraus resultiert, auch im Vergleich zur ursprünglichen Ag-Si-Legierung, eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit, da nunmehr der Anteil reiner Silberphase gestiegen ist. Die optimale Dauer der Wärmebehandlung wurde mit maximal 24 h festgestellt.

Die Herstellung eines Verbundwerkstoffs mit dieser Legierung hatte nur in einem von vier Versuchen (RH079) Erfolg und führte zu außerordentlich schlechten Ergebnissen. Selbst nach Wärmebehandlung (400 °C/24 h) lag die thermische Leitfähigkeit nur bei 202 W/m.K. Auffällig waren Ausscheidungen von reinem Silber im Schliffbild (Abb. 96), was auf eine Verschiebung der Zusammensetzung der ursprünglich eutektischen Legierung hindeutet. Für diese Silicium-Verarmung der Legierung bieten sich zwei Erklärungen an. Einerseits kann es zur Reaktion des Faserkohlenstoffs (oder des Grafittiegels) mit dem Silicium kommen. Konkurrierend dazu kann die Reaktion der Molybdän-Preform mit dem gelösten Silicium gemäß

$$Mo + 2\ Si \rightarrow MoSi_2$$

auftreten. Die Bildung von Molybdänsilizid ist bereits ab 550 °C oberflächlich möglich und wird, bei 1045 °C unter Argon-Atmosphäre, industriell durch Umsetzen von Molybdän- und Siliciumpulvern ausgenutzt [94Brai]. Im Zuge der Infiltration ist daher mit einer Bildung von $MoSi_2$ zu rechnen, womit die Verarmung der Schmelze an Silicium schlüssig erklärt werden kann. Unabhängig davon hat die Verwendung von Ag-Si-Legierung keine Vorteile in Hinblick auf die Produkteigenschaften gezeigt.

7.4.4 Infiltration von gemahlenen Fasern

Durch den Einsatz gemahlener Fasern war es, wenn diese anschließend mit Molybdän oder Cobalt beschichtete wurden, möglich, Komposite mit erhöhtem Fasergehalt zu erhalten. Die Wärmeleitfähigkeiten lagen im Bereich von vergleichbaren Kurzfaserverbunden oder leicht darüber, die Ausdehnungskoeffizienten geringfügig unter denen der Vergleichsproben[27]. Auch durch den Einsatz von gemahlenen Fasern änderte sich somit wenig am Bild der infiltrierten Kurzfaserverbunde.

7.4.5 Wärmebehandlung infiltrierter Proben

Der Versuch, mit Feinsilber infiltrierte Proben durch Wärmebehandlungen bei 870 °C unter Argon-Atmosphäre hinsichtlich ihrer Wärmeleitfähigkeit zu verbessern, war nicht erfolgreich. Es traten keine signifikanten Verbesserungen auf. Diese Befunde stehen im Einklang mit den Messungen zum Einfluss der Kohlenstoffdiffusion auf den Benetzungswinkel (7.1.3). Die Möglichkeit zur Diffusion von Faserkohlenstoff scheint keine signifikante Auswirkung auf die Materialeigenschaften zu haben. Auf der anderen Seite kommt es durch die Ermöglichung der Interdiffusion von Silber und Mittlermetallen in den untersuchten Fällen (Mo, Co, W) offenbar ebenso zu keiner messbaren Verschlechterung der Wärmeleitfähigkeit.

[27] Aufgrund der massiven Faserzerstörung ist allerdings mehr von einer geringfügigen Partikel- als von einer Faserverstärkung zu sprechen.

7.4.6 Transversale Wärmeausdehnung infiltrierter Proben

In erwarteter Weise zeigten Kurzfaserproben keine signifikanten Unterschiede im Ausdehnungsverhalten in unterschiedlichen Raumrichtungen, verhalten sich also isotrop. Im Vergleich mit Modellberechnungen (Abb. 137) entspräche dieses Verhalten einem kompletten Versagen des Interfaces oder einer 3-dimensionalen Zufallsverteilung. Die tatsächlichen Messwerte liegen höher, als dies für das Modell einer 3-dimensionalen Zufallsverteilung zu erwarten wäre, aber teilweise niedriger als der Ausdehnungskoeffizient reinen Silbers. Da die verwendeten Modelle von einem perfekten Interface zur Kraftübertragung ausgehen, kann dies als Hinweis auf eine nicht perfekte Matrixanbindung der Fasern interpretiert werden. Ein solches Verhalten ist auch aufgrund der schlechten Benetzbarkeit von Kohlefasern mit Silber (vgl. 7.1.1) zu erwarten. Wahrscheinlichste Ursache ist somit das Versagen des Interfaces. (Ein Versagen der Fasern selbst oder der Matrix ist aufgrund der hohen Festigkeit bzw. der Duktilität nicht zu erwarten.) Betrachtet man eine einzelne, hypothetische Faser mit nur teilweise intaktem Matrix-Faser-Interface, so wird die Möglichkeit zur Kraftübertragung auf die Faser von der Länge der Faser abhängen. Je länger die Faser, desto wahrscheinlicher ist das Vorhandensein intakter Interface-Stellen zur Kraftübertragung. Aus dieser Überlegung folgt, dass für Langfaserverbunde, auch bei nur teilweise intaktem Interface, bessere Verstärkungseffekte bzw. bei räumlicher Vorzugsorientierung anisotropes Ausdehnungsverhalten zu erwarten sind. Die Ergebnisse in Abb. 137 bestätigen dies. Die untersuchten Langfaserverbunde mit 10 mm langen Fasern zeigen bereits eine ausgeprägte Anisotropie im Verhalten, die sich beim Übergang zu 30/40 mm langen Fasern noch verstärkt. Umgekehrt bestätigt also die Anisotropie im Verhalten der Langfaserverbunde, dass ein teilweise intaktes mechanisches Interface vorliegt.

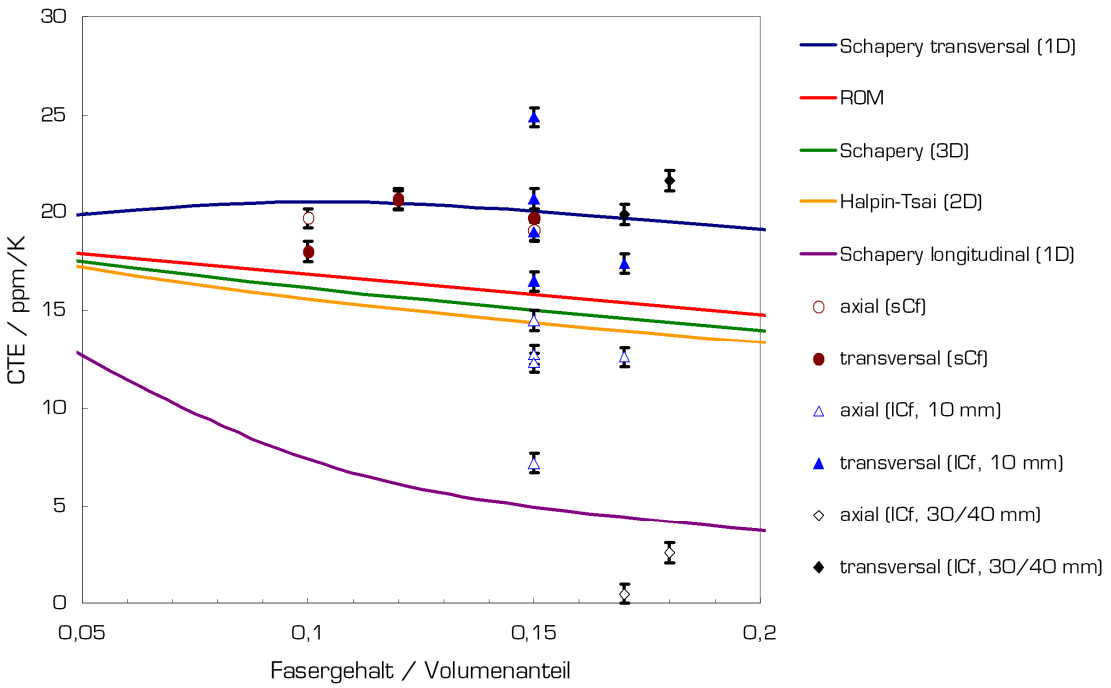


Abb. 137: Gegenüberstellung von axialem/longitudinalem CTE und transversalem CTE ausgewählter Proben mit theoretischen Modellen (axialer CTE aus den Messungen (entlang der Infiltrationsachse) entspricht dem longitudinalen CTE in den Modellberechnungen)

Aufgrund der Probengeometrie und der Messmethode war es leider nicht möglich zu überprüfen, ob auch die thermische Leitfähigkeit eine Anisotropie aufweist. Da jedoch einige Proben Wärmeleitfähigkeiten deutlich über der des reinen Matrixmetalls zeigten, ist davon auszugehen, dass ein Wärmeübergang zwischen Matrix und Faser stattfindet, woraus bei vorzugsorientierten Fasern eine Anisotropie resultieren müsste.

7.5 Heißpressen

7.5.1 Silberbeschichtungen

Im Zuge der nasschemischen Silberbeschichtung konnte die teilweise Auflösung der zuvor aufgebrachten Mittlermetalle nachgewiesen werden. Das Vorhandensein eines Überschusses an Reduktionsmittel (Hydrazin) war nicht in der Lage dies zu verhindern. In zwei Versuchen wurden beschichtete Fasern (Co, Mo) auf dieselbe Weise behandelt wie bei einer regulären Silberbeschichtung, aber unter Verzicht des Silberzusatzes. Die Analyse der so erhaltenen Lösungen zeigte, dass, im Vergleich zu regulären Silberbeschichtungen, nur relativ geringe Anteile der Beschichtung (3,1 % des Molybdäns; 9,6 % des Cobalts) in Lösung gingen. Damit ist eindeutig belegt, dass die Mittler-Auflösung unter Beteiligung des zugesetzten Silbersalzes erfolgt.

Entsprechend der elektrochemischen Spannungsreihe ist z.B. für Cobalt oder Nickel mit einer Zementationsreaktion gemäß

$$2\ Ag^{+} + Co \rightarrow 2\ Ag + Co^{2+}$$
$$2\ Ag^{+} + Ni \rightarrow 2\ Ag + Ni^{2+}$$

zu rechnen. Auch für Molybdän ist aufgrund des Potentialunterschiedes eine Zementationsreaktion zu erwarten, die Reaktionsprodukte sind aber aufgrund der komplexen Chemie des Molybdäns in wässrigen Lösungen stark vom pH-Wert abhängig. Es muss somit in wässriger Lösung in jedem Fall mit dem Ablauf dieser Reaktionen und damit mit dem Verlust von Mittlermetall gerechnet werden.

Die Alternative der trockenen Zersetzung von Silbernitrat auf den Fasern unter Wasserstoffströmung (RH107) führte zu lochartigen Zerstörungen an den Faseroberflächen. Gleichzeitig konnte eine deutliche Verringerung des Kohlenstoffgehalts nachgewiesen werden. In Versuchen zur Zersetzung größerer Mengen Silbernitrats mit Carbonnanotubes, die nicht Teil dieser Arbeit ware, konnten überdies im wasserstoffdurchströmten Quarzrohrofen blaue Flammensäume beobachtet werden.

All diese Befunde lassen sich gut mit der in [O4Lvov] beschriebenen thermischen Zersetzungsreaktion des Silbernitrats in Einklang bringen:

$$AgNO_3 \rightarrow Ag + NO_2 + 0{,}5\ O_2$$

Der dabei freigesetzte Sauerstoff führt zur lokalen Oxidation der Fasern bzw. bei großen Mengen zur Entzündung der Wasserstoffatmosphäre.

Die Kompositprobe aus dieser trockenen Silberbeschichtung (unter Erhalt der Cobaltbeschichtung) zeigte in ihren Eigenschaften keinerlei Unterschiede zu den herkömmlich (durch nasschemische Beschichtung) hergestellten Proben. Da sich offenbar keine Vorteile ergeben und neben der Faserschädigung (und daraus resultierend einer schlechten Einstellbarkeit des Kohlenstoffgehalts) auch die Gefahr einer Knallgasexplosion besteht, wurde dieses Verfahren nicht weiter verfolgt.

7.5.2 Heißgepresste Komposite

Naturgemäß ist es durch Heißpressen möglich, wesentlich höhere Fasergehalte zu erzielen. In den praktischen Versuchen konnten so Proben mit bis zu 51 vol% Fasergehalt realisiert werden. Im Unterschied zu den infiltrierten Kompositen rechtfertigt das Verhalten heißgepresster Komposite jedoch keine weitere Unterscheidung in Kurz- und Langfaserproben. Die CTE-Werte zeigen, ebenso wie die TC-Werte, in erster Näherung einen linearen Abfall mit steigendem Fasergehalt, unabhängig davon, ob Lang- oder Kurzfasern zur Herstellung eingesetzt wurden. Offensichtlich kommt es, durch die eingebrachte Kraft im Zuge des Kalt- und Heißpressens, zu massiven Faserzerstörungen bzw. -verkürzungen und daraus resultierend zu einer Angleichung der Eigenschaften.

Bezüglich der Homogenität scheinen Granoc-Kurzfasern dennoch gewisse Nachteile zu haben. So zeigen sich in den lichtmikroskopischen Aufnahmen große Bereiche von Granoc-Faserbündeln, die zwar fest in die Matrix eingebettet sind, aber keine Durchdringung mit Silber aufweisen (Abb. 119 bis Abb. 121). Das Auftreten dieser Faseransammlungen ist unabhängig davon, ob die Fasern vor der Silberabscheidung mit einem Mittler-Element vorbeschichtet wurden oder nativ zum Einsatz kamen. Mit größter Wahrscheinlichkeit lassen sich diese Agglomerate dem Herstellungsprozess der Fasern zuschreiben. Die

vorhandenen Daten deuten daher auf gewisse Vorteile für die Verwendung von Langfasern hin, da sie zu homogeneren Faserverteilungen führten.

Fasern, die mit einem Mittler-Metall vorbeschichtet wurden (obwohl die Beschichtung im Zuge der Silberabscheidung größtenteils aufgelöst wird), zeigten bei höheren Fasergehalten Vorteile gegenüber nativen Fasern bezüglich der CTE-Werte (Abb. 115). Durch die Vorbeschichtung mit Mittlern kommt es im Zuge der nasschemischen Silberbeschichtung zu einer besseren Verteilung und Haftung des Silbers auf den Fasern, was auch lichtmikroskopisch dokumentiert werden konnte (Abb. 78). Die Wahl des Mittlers ist dabei von untergeordneter Bedeutung, es zeigte sich keine Präferenz für ein bestimmtes Element. In diesem Zusammenhang ist allerdings zu bedenken, dass alle untersuchten Mittlerlemente im Zuge der nasschemischen Silberbeschichtung aufgelöst wurden. Durch den Einsatz unlöslicher Mittlerbeschichtungen könnte sich dieser Befund eventuell auch ändern.

In den Aufnahmen konnte außerdem eine 2-dimensionale Vorzugsorientierung normal zur Presskraft dokumentiert werden. Der Vergleich der Messdaten mit theoretischen Modellen der Wärmeleitfähigkeit (Abb. 138) und des Ausdehnungskoeffizienten (Abb. 139) steht im Einklang mit diesem Befund, auch wenn eine klare Zuordnung zum 2-dimensionalen oder zum 3-dimensionalen Zufallsmodel aufgrund der Streuung der Daten nicht möglich ist. Auch hier zeigt sich, dass eine Unterscheidung in Lang- und Kurzfasern bei heißgepressten Verbunden nicht angebracht ist. Das Verhalten der konsolidierten Verbunde zeigt keine Korrelation mit der Länge der eingesetzten Fasern.

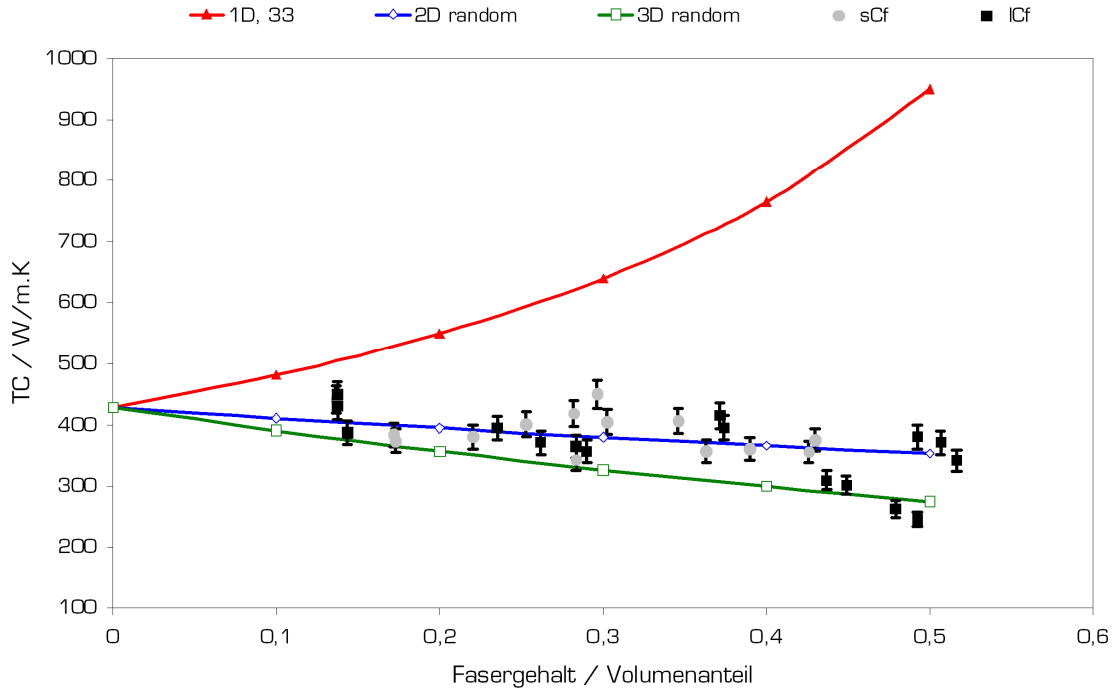


Abb. 138: Zusammenhang TC/Fasergehalt von heißgepressten Proben (sCf und lCf) im Vergleich mit verschiedenen Modellen

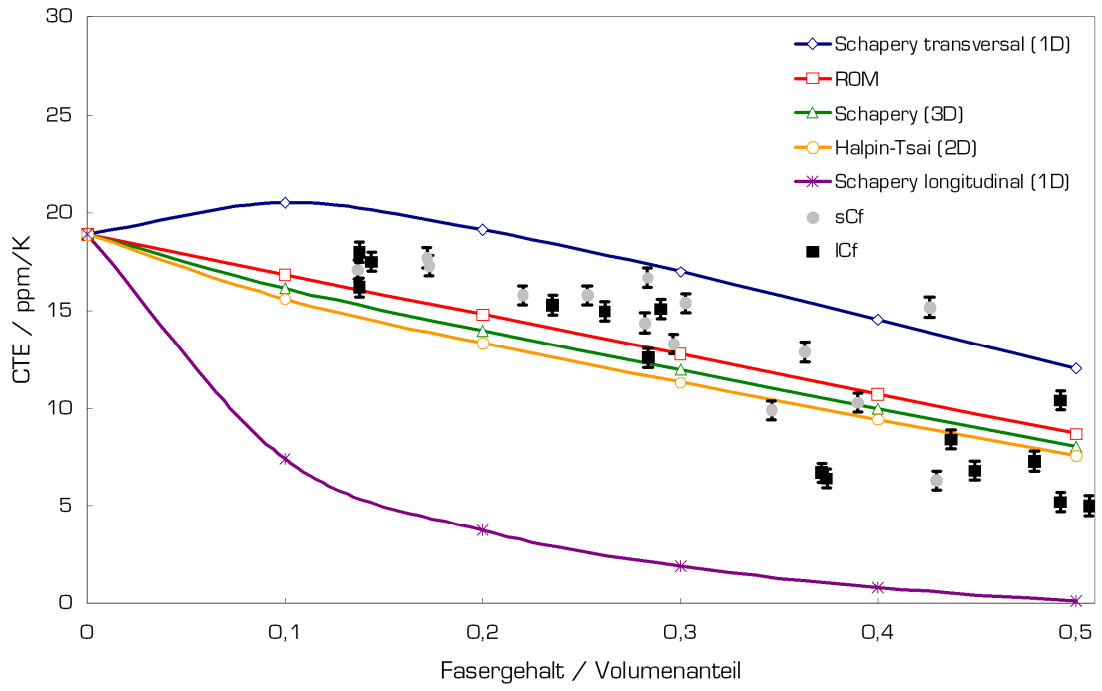


Abb. 139: Zusammenhang CTE/Fasergehalt von heißgepressten Proben (sCf und lCf) im Vergleich mit verschiedenen Modellen

7.6 Pressure Cooker Test und thermische Cyclierung

Auch wenn nur wenige Proben untersucht werden konnten, so deuten die erzielten Daten darauf hin, dass auch extreme Beanspruchungen hinsichtlich Atmosphäre und thermischen Wechsels den Kohlefaserverbunden nur wenig anhaben können. Makroskopisch waren keine nennenswerten Veränderungen an den Proben erkennbar. Durch die thermische Cyclierung änderten sich die axialen CTE-Werte der infiltrierten Langfaserverbunde (im Rahmen der Messgenauigkeit) praktisch nicht. Lediglich für die heißgepresste Kurzfaserprobe konnte ein leichter Anstieg von 7,6 auf 10,1 ppm/K festgestellt werden, was derselben Veränderung wie durch den Pressure Cooker Test entspricht. Diese Werte belegen eine Matrixverstärkung auch nach der Belastung der Proben durch die Testbedingungen.

Aufgrund der unterschiedlichen Messmethoden, die aus organisatorischen Gründen angewandt werden mussten, ist ein direkter Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten schwieriger. Abb. 140 stellt sämtliche Messwerte sortiert nach Probe, Zeitpunkt der Messung und Methode nebeneinander dar. Ein direkter Vergleich ist nur für die thermische Cyclierung der Proben RH014 und TK045 sowie für den Pressure-Cooker-Test von Probe TK045 über die Messwerte der Diffusivitätsmessung am Anter-Gerät möglich. Diese zeigen im ersten Fall (RH014) einen Anstieg durch die thermische Cyclierung, bei Probe TK045 hingegen sowohl nach TC als auch nach PCT einen mehr oder weniger starken Abfall der Wärmeleitfähigkeit. Aufgrund der in Kapitel 7.3.1 dargelegten Überlegungen ist den Ergebnissen der Wärmeleitfähigkeitsmessung von Verbundwerkstoffen mittels Flash-Methode jedoch prinzipiell mit Vorsicht zu begegnen. Direkte Messungen der Wärmeleitfähigkeit nach den Tests führten wiederum zu deutlich anderen Ergebnissen. Aufgrund der Unsicherheit der Datenlage können daher keine grundlegenden Schlussfolgerungen gezogen werden. Ein völliges Versagen der Materialien infolge der Testbedingungen kann aber ausgeschlossen werden.

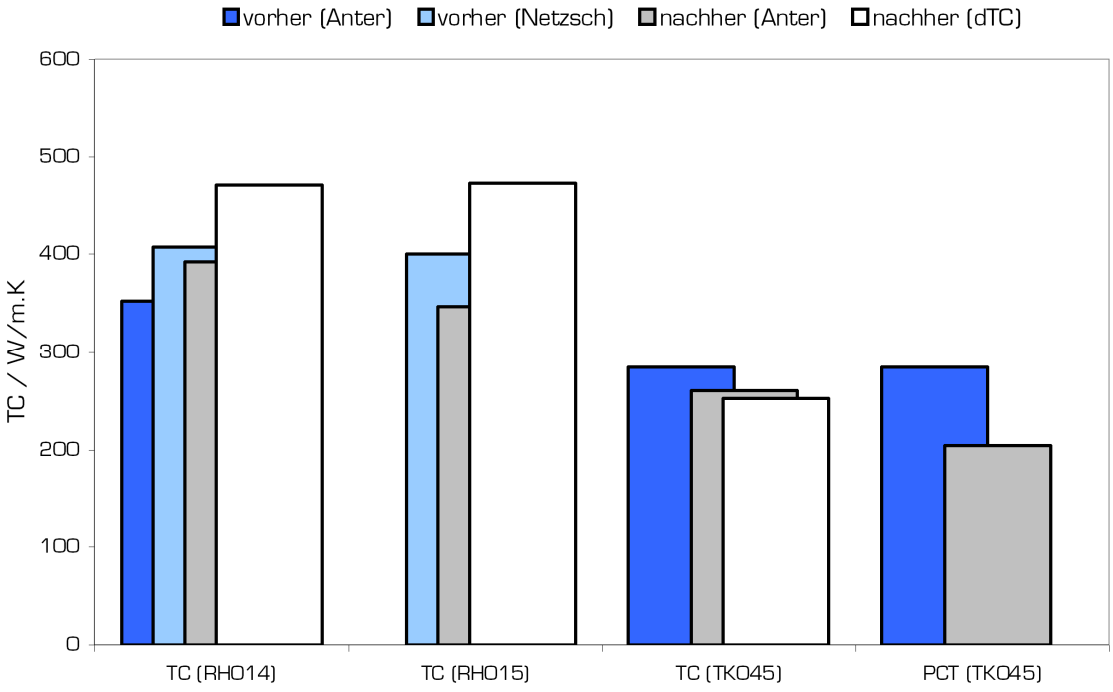


Abb. 140: Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten vor und nach thermischer Cyclierung (TC) und Pressure Cooker Test (PCT) ausgewählter Methoden. (Einsatz unterschiedlicher Messmethoden farblich gekennzeichnet)

7.7 Methodenvergleich

Der direkte Vergleich der beiden Konsolidierungsmethoden – Gasdruckinfiltration und Heißpressen – fasst die zuvor gesammelten Erkenntnisse nunmehr zusammen und ermöglicht die Auswahl des geeigneten Verfahrens zur Erreichung des gewünschten Werkstoffverhaltens.

Durch Infiltration von Langfasern und durch Heißpressen war es möglich, Verbundwerkstoffe mit Wärmeleitfähigkeiten im Bereich des reinen Silbers und darüber hinaus herzustellen (Abb. 141). Die Infiltration von Kurzfasern hingegen führte zu deutlich geringeren TC-Werten. Dabei tritt ein steiler Abfall mit steigendem Fasergehalt auf. Im Unterschied dazu zeigen die infiltrierten Langfaserverbunde und die heißgepressten Verbunde im Mittel eine gleichbleibende bis leicht sinkende Wärmeleitfähigkeit bei Erhöhung des Fasergehalts.

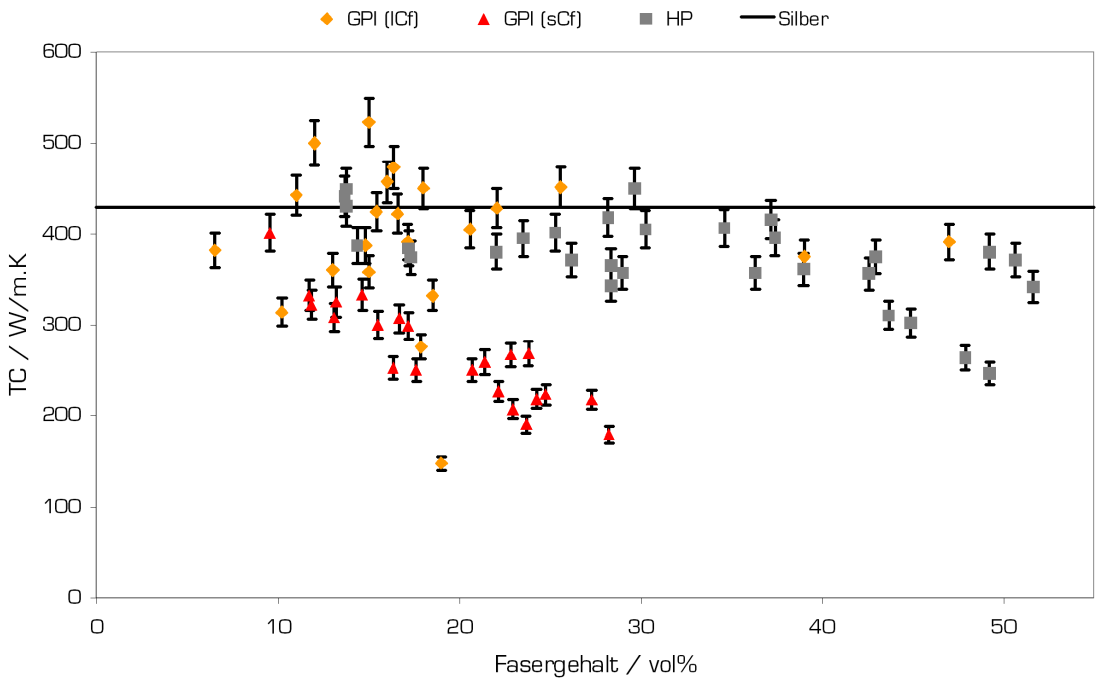


Abb. 141: Zusammenhang TC/Fasergehalt in Abhängigkeit der Konsolidierungsmethode

Die Analyse des Ausdehnungsverhaltens (Abb. 142) offenbart, dass infiltrierte Kurzfaserverbunde, im Bereich der zugänglichen Fasergehalte, kaum zu einer nennenswerten Matrixverstärkung führen. Im selben Konzentrationsbereich zeigen heißgepresste Verbunde bereits etwas bessere CTE-Werte, die bei weiterer Erhöhung des Fasergehalts kontinuierlich sinken. Wesentlich ausgeprägter ist dieses Verhalten jedoch bei den infiltrierten Langfaserverbunden. Bei deutlich geringeren Fasergehalten (um die 20 vol%), tritt eine Matrixverstärkung bis zu CTE-Werten nahe 0 ppm/K auf.

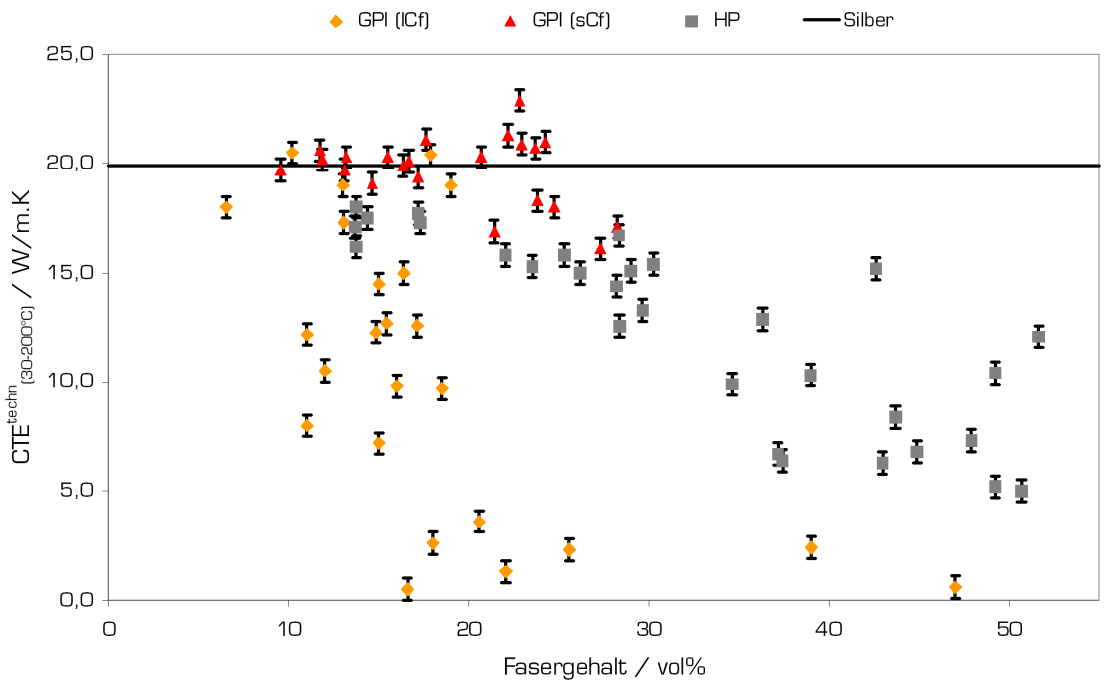


Abb. 142: Zusammenhang CTE/Fasergehalt in Abhängigkeit der Konsolidierungsmethode

Die Kombination von höchster Wärmeleitfähigkeit (bis 523 W/m.K) und geringster thermischer Ausdehnung (in axialer Richtung; bis 0,5 ppm/K) ist somit durch die Gasdruckinfiltration von Langfasern erreichbar. Ist eine Verringerung der Dichte des Verbundwerkstoffs nötig, so ist die Erhöhung des Fasergehalts unter leichten Verlusten bezüglich der Wärmeleitfähigkeit möglich.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten grundlegende Erkenntnisse zum Benetzungsverhalten von kohlenstoffhältigen Substraten und potentiell geeigneten Metallbeschichtungen (Co, Ni, Mo) auf Kohlefasern gewonnen werden. Während die Atmosphäre, durch die Bildung oberflächlicher Oxidschichten, einen großen Einfluss auf die Benetzbarkeit ausübt, konnten nur geringe oder keine Veränderungen durch die Diffusion von Kohlenstoff in die untersuchten Metalle nachgewiesen werden.

Zur Verbesserung des thermischen und mechanischen Übergangs am Interface Silber-Matrix/Kohlefaser wurden verschiedene Mittler-Element als Interlayer untersucht. Zum Einsatz kamen metallische (Co, Ni, Mo, Cr, W, Ti) und nichtmetallische (B) Mittler, die entweder durch nasschemische Methoden oder durch Gasphasenreaktionen auf die Fasern aufgebracht wurden. Dabei erwiesen sich vor allem Molybdän und Cobalt als vielversprechende Kandidaten, gefolgt von Bor- und Nickelschichten. Chrom-, Titan- und Wolfram-Beschichtungen führten hingegen zu insuffizienten Abscheidungen oder Faserzerstörung.

Zur Messung der thermischen Leitfähigkeit wurde, in Anlehnung an publizierte Entwürfe, eine eigene Apparatur zur direkten, komparativen Messung konstruiert und erfolgreich an Referenzsubstanzen getestet. Das Testverfahren wurde in Folge erfolgreich für die Charakterisierung der hergestellten Verbundwerkstoffe herangezogen.

Zur Konsolidierung kamen die Methode der Gasdruckinfiltration (GPI) und des Heißpressens zum Einsatz. In den meisten Fällen erfolgte die Gasdruckinfiltration bei einem Argon-Druck von $4{,}5.10^6$ Pa unter Verwendung von Feinsilber. Versuche mit eutektischen Ag-Si-Legierungen und niedrigstlegiertem Silber (mit Spuren von Co, Cr, Mo, Ni) zeigten keine Vorteile. Der Einsatz von Ag-Ti-Legierungen hingegen lieferte vielversprechende Ergebnisse. Aufgrund der Reaktivität und der zur Verfügung stehenden Tiegelmaterialien konnte diese Methode jedoch nicht weiterverfolgt werden.

Die Ergebnisse der Infiltration mit Feinsilber müssen aufgrund der ermittelten Probeneigenschaften in Kurzfaser- ($\leq$ 1 mm) und Langfaserverbunde ($\geq$ 10 mm) unterteilt werden.

Die infiltrierten Kurzfaserverbunde zeigten:

- einen indirekten, linearen Zusammenhang von Fasergehalt und Wärmeleitfähigkeit
- geringfügige Vorteile der Molybdänbeschichtungen gegenüber anderen Mittlern bezüglich der Wärmeleitfähigkeit
- einen beträchtlichen thermischen Grenzflächenwiderstand am Interface zwischen Faser und Matrix
- Vorteile der Faserbeschichtung gegenüber nativen (unbeschichteten) Fasern bezüglich der Infiltrierbarkeit von Preformen mit höheren Fasergehalten
- keine signifikanten Verringerungen der linearen Ausdehnungskoeffizienten in Infiltrationsrichtung
- bei Einsatz von gemahlenen Fasern ein analoges Verhalten wie andere Kurzfaserverbunde
- das Auftreten von Mittler-Inklusionen in der Silber-Matrix
- isotropes Ausdehnungsverhalten

Durch Gasdruckinfiltration mit Feinsilber hergestellte Langfaserverbunde zeigten hingegen:

- die Möglichkeit zur Absenkung des linearen Ausdehnungskoeffizienten in Infiltrationsrichtung bis nahe 0 ppm/K
- Wärmeleitfähigkeiten bis zum Wert reinen Silbers (429 W/m.K) und darüber (bis 523 W/m.K)
- Vorteile der Cobalt-Beschichtung für die Erzielung höchster Fasergehalte
- die Bedeutung der Faserorientierung für die Eigenschaften des Verbundwerkstoffes aufgrund der intrinsischen Anisotropie der Kohlefasern
- das Auftreten von Mittler-Inklusionen in der Silber-Matrix
- anisotropes Ausdehnungsverhalten

Bei der nasschemischen Silberbeschichtung zur Abscheidung des Matrixmetalls für das Heißpressen konnte die Auflösung zuvor aufgebrachter Mittler-Beschichtungen nachgewiesen werden. Ursache ist hauptsächlich eine Zementationsreaktion der Mittler-Metalle mit den zugesetzten Silberionen. Der Erhalt der Mittler-Beschichtung durch trockene Zersetzung von Silbernitrat führte hingegen, wegen der Freisetzung von Sauerstoff, zu Faserzerstörungen und zu keinen Vorteilen hinsichtlich der Komposit-Eigenschaften.

Durch das Heißpressen selbst kam es zu einer dokumentierbaren Faserverkürzung mit einem Verwischen der Grenzen von Kurz- und Langfasern. Die Verbunde zeigten:

- die Möglichkeit zur Erzielung besonders hoher Fasergehalte (bis 51 vol%)
- einen indirekten, linearen Zusammenhang von Fasergehalt und Wärmeleitfähigkeit und von Fasergehalt und linearem Ausdehnungskoeffizienten
- Inhomogenitäten beim Einsatz von Granoc-Fasern bzw.
- Vorteile durch den Einsatz von vorbeschichteten Langfasern, obwohl diese beim Heißpressen massiv verkürzt werden
- eine 2-dimensionale Vorzugsorientierung normal zur Presskraft

Die Eigenschaften der hergestellten Komposite wurden Modellen zur Vorhersage der Wärmeleitfähigkeit und des Ausdehnungsverhaltens gegenübergestellt. 1-dimensional orientierte, infiltrierte Langfasern zeigten, auch bei Messung der transversalen CTE-Werte, teilweise gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Modellberechnungen. Die Bedeutung der Faserorientierung für die Eigenschaften des Verbundwerkstoffs trat bei analog hergestellten Proben selber Zusammensetzung, aber unterschiedlicher innerer Ausrichtung, klar hervor. Bei den heißgepressten Verbunden konnte die metallografisch beobachtete 2-dimensionale Faserorientierung auch durch Vergleich der Messwerte mit den Modellen bestätigt werden.

Die Untersuchungen einzelner Proben durch thermische Cyclierung und im Pressure Cooker Test deuten darauf hin, dass auch bei extremer und langfristiger Belastung nicht mit einem Totalversagen der Werkstoffe zu rechnen ist.

Im Methodenvergleich von Heißpressen und Gasdruckinfiltration zeigen sich deutliche Unterschiede in den erzielbaren Wärmeleitfähigkeiten und linearen Ausdehnungskoeffizienten. Während die Infiltration von Kurzfasern enttäuschende Ergebnisse lieferte, zeigten Langfasern (in Infiltrationsrichtung) die besten Ergebnisse. Dabei konnten Wärmeleitfähigkeiten bis 523 W/m.K und $CTE^{techn}_{(30\text{-}200°C)}$-Werte von bis zu 0,5 ppm/K erreicht werden (Vergleich Reinsilber: 429 W/m.K; 19,9 ppm/K). Heißgepresste Verbunde zeigten etwas schlechtere Wärmeleitfähigkeiten, ermöglichten aber bei ausreichend hohen Fasergehalten ebenfalls deutliche Verringerungen der $CTE^{techn}_{(30\text{-}200°C)}$-Werte bis 5,0 ppm/K. Die beschriebenen Methoden ermöglichen somit die Herstellung hochwärmeleitender oder ultrahochwärmeleitender Verbundwerkstoffe für eine Anwendung als Thermal Management Materials.

9 Ausblick

Die vorliegenden Ergebnisse lassen weitere Untersuchungen auf dem Gebiet kohlefaserverstärkten Silbers sinnvoll erscheinen. Im Detail scheinen besonders die folgenden Fragestellungen abklärenswert:

- Faserbeschichtungen mit Metallchlorid-Precursoren (vor allem Wolfram(VI)chlorid) unter Zwangsdurchmischung (Drehrohrofen, Wirbelbett)
- Systematische Untersuchung des Benetzungswinkels weiterer potentieller Interface-Beschichtungen
- Gasdruckinfiltration:
    - Infiltration mit hochreaktiven Legierungen (Silber-Titan)
    - Erhöhung des Infiltrationsdrucks
    - Herabsetzung des Benetzungswinkels durch Reduktion der Oxidbelegungen auf den beschichteten Fasern, beispielsweise durch Wasserstoffbehandlung im Infiltrationsautoklaven vor der Gasdruckinfiltration
- Weitere Untersuchungen zur Langzeitstabilität der Komposite durch thermische Cyclierung und/oder Pressure-Cooker-Test
- Erhöhung der Genauigkeit der Apparatur zur direkten, komparativen Wärmeleitfähigkeitsmessung durch Einbau von Pt100-Widerstandssensoren anstelle von Thermoelementen

Anhang

A Versuchsübersichten

Beschichtungsversuche

Beschichtung	Faser			Mittler			
Probe	Typ	Länge (mm)	Gehalt (vol%)	Typ	Precursor	Gehalt (vol%)	Ausbeute (% d. Th.)
RH001	K13D2U	10	Abbruch	Ni	$NiCl_2$	Abbruch	-
RH002	K13D2U	10	90,8	Ni	$NiSO_4$	9,2	93,5
RH003	K13D2U	10	88,9	Co	$Co(Ac)_2$	11,1	100,1
RH004	K13D2U	10	89,3	Mo	MoO_3	10,7	98,4
RH005	K13D2U	10	99,8	Ni	$NiSO_4$	0,2	99,8
RH006	K13D2U	10	99,9	Co	$Co(Ac)_2$	0,1	96,9
RH007	K13D2U	10	99,9	Mo	MoO_3	0,1	96,1
RH008	K13D2U	10	91,2	Ni	$NiSO_4$	8,8	92,2
RH009	K13D2U	10	99,9	Mo	MoO_3	0,1	93,1
RH010	K13D2U	10	99,7	Co	$Co(Ac)_2$	0,3	93,8
RH011	K13D2U	10	99,6	Ni	$NiSO_4$	0,4	94,0
RH012	K13D2U	40	97,9	Co	$Co(Ac)_2$	2,1	100,6
RH013	K13D2U	10	88,4	Co	$Co(Ac)_2$	11,6	101,7
RH014	K13D2U	40	88,3	Co	$Co(Ac)_2$	11,7	102,0
RH015	K13D2U	10	89,9	Mo	MoO_3	10,1	96,5
RH016	K13D2U	10	91,1	Ni	$NiSO_4$	8,9	92,6
RH023	K13D2U	10	97,3	W	WCl_6	2,7	59,2
RH024	K-1100	10	99,9	W	WCl_6	0,1	47,5
RH025	K-1100	10	90,5	W	WO_3	9,5	91,7
RH026	K-1100	10	-	Cr	$CrCl_3$	-	58,0
RH027	K-1100	10	98,3	Mo	$MoCl_5$	1,7	68,3
RH028	Granoc	1	89,2	Mo	MoO_3	10,8	98,7
RH029	Granoc	1	98,6	W	WCl_6	1,4	44,2
RH030	Granoc	1	86,5	Co	$Co(Ac)_2$	13,5	108,2
RH031	Granoc	1	97,6	W	WCl_6	2,4	29,8
RH032	Granoc	1	-	Cr	$CrCl_3$	-	55,4
RH036	K13D2U	40	90,4	Co	$Co(Ac)_2$	9,6	95,1
RH038	Granoc	1	97,2	B	B_2O_3	2,8	92,2
RH039	K-1100	30	97,8	B	B_2O_3	2,2	99,3
RH050	Granoc	10' gem.	90,1	Mo	MoO_3	9,9	95,5
RH051	Granoc	10' gem.	98,2	Co	$Co(Ac)_2$	1,8	71,4
RH052	Granoc	60' gem.	90,0	Mo	MoO_3	10,0	96,0
RH053	Granoc	60' gem.	89,8	Co	$Co(Ac)_2$	10,2	96,9
RH054	K-1100	10	92,2	Ni	$NiSO_4$	7,8	94,3
RH055	K-1100	10	89,4	Co	$Co(Ac)_2$	10,6	95,2
RH056	K-1100	10	93,3	Mo	MoO_3	6,7	91,1

Beschichtungsversuche (Forts.)

Beschichtung	Faser			Mittler			
Probe	Typ	Länge (mm)	Gehalt (vol%)	Typ	Precursor	Gehalt (vol%)	Ausbeute (% d. Th.)
RH057	K-1100	10	90,0	Co	$Co(Ac)_2$	10,0	96,4
RH058	K-1100	30	97,8	B	B_2O_3	2,2	99,3
RH059	Granoc	1	84,5	Co	$Co(Ac)_2$	15,5	96,4
RH060	Granoc	1	89,2	Mo	MoO_3	10,8	98,7
RH064	K-1100	10	89,9	Mo	MoO_3	10,9	99,1
RH065	K-1100	10	90,1	Ni	$NiSO_4$	9,9	95,9
RH068	Granoc	1	89,5	Co	$Co(Ac)_2$	10,5	97,8
RH069	Granoc	1	92,9	Co	$Co(Ac)_2$	7,1	97,1
RH070	Granoc	1	94,7	Mo	MoO_3	5,3	99,7
RH073	K-1100	10	88,1	Co	$Co(Ac)_2$	11,9	98,1
RH074	K-1100	10	88,0	Mo	MoO_3	12,0	98,2
RH075	K-1100	10	71,3	Co	$Co(Ac)_2$	28,7	92,5
RH076	K-1100	10	69,1	Mo	MoO_3	30,9	98,9
RH080	K-1100	1	91,3	Mo	MoO_3	28,7	91,4
RH081	K-1100	1	91,0	Co	$Co(Ac)_2$	9,0	93,1
RH083	Granoc	1	89,8	Co	$Co(Ac)_2$	10,2	96,9
RH084	Granoc	1	89,4	Co	$Co(Ac)_2$	10,6	98,2
RH085	K-1100	10	90,2	Co	$Co(Ac)_2$	9,8	95,8
RH086	K-1100	10	90,3	Mo	MoO_3	9,7	94,8
RH087	K-1100	10	89,6	Ni	$NiSO_4$	10,4	97,5
RH089	Granoc	1	94,7	Mo	MoO_3	5,3	97,8
RH090	Granoc	1	91,1	Co	$Co(Ac)_2$	8,9	97,4
RH092	Granoc	1	100,0	Ti	$TiCl_4$	0,0	0,0
RH095	Granoc	1	89,9	Co	$Co(Ac)_2$	10,1	96,6
RH096	K-1100	10	89,2	Co	$Co(Ac)_2$	10,8	99,0
RH098	K-1100	10	89,7	Mo	MoO_3	10,3	96,9
RH103	Granoc	1	90,6	Mo	MoO_3	9,4	99,5
RH104	Granoc	1	90,5	Co	$Co(Ac)_2$	9,5	93,3
RH107	Granoc	1	91,4	Co	$Co(Ac)_2$	2,8	95,8
RH109	K-1100	10	90,1	Mo	MoO_3	9,9	95,5
RH122	K-1100	30	89,0	Co	$Co(Ac)_2$	11,0	99,7

Gasdruckinfiltrierte Proben

GPI	Faser			Mittler		Komposit			
Versuchs-Nr.	Typ	Länge (mm)	Gehalt (vol%)	Typ	Gehalt (vol%)	Dichte (g/cm³)	TC (W/m.K)	CTE^{techn} 30-200°C) (ppm/K)	CTE^{techn} 30-400°C) (ppm/K)
RH014	K13D2U	40	22	Co	2,9	8,63	428	1,3	1,3
RH015	K13D2U	10	21	Mo	2,3	8,77	405	3,6	3,8
RH016	K13D2U	10	19	Ni	1,8	8,93	332	9,7	14,4
RH025	K-1100	10	13	W	1,4	9,52	n.b.	17,3	18,0
RH027	K-1100	10	7	Mo	0,1	9,94	382	18,0	18,1
RH028	Granoc	1	17	Mo	2,0	9,11	307	20,1	22,1
RH029	Granoc	1	13	W	0,2	9,39	308	19,7	20,6
RH030	Granoc	1	15	Co	2,3	9,23	333	19,1	20,1
RH031	Granoc	1	16	W	0,4	9,15	252	19,9	21,1
RH033	Granoc	1	12	nativ	0,0	9,51	322	20,2	20,6
RH034	Granoc	1	17	nativ	0,0	9,07	299	19,4	20,5
RH035	Granoc	1	-	Co	5,0	n.e.	-	-	-
RH036	K13D2U	40	26	Co	2,7	8,29	451	2,3	2,4
RH038	Granoc	1	-	B	0,5	n.e.	-	-	-
RH039	K-1100	30	-	B	0,4	n.e.	-	-	-
RH041	Granoc	1	13	B	0,4	9,35	325	20,3	21,1
RH042	Granoc	1	24	B	0,7	8,40	218	21,0	21,8
RH043	Granoc	1	21	AgCo	0,1	8,78	249	20,3	20,7
RH044	Granoc	1	-	AgNi	0,1	n.e.	-	-	-
RH045	Granoc	1	-	AgMo	0,1	n.e.	-	-	-
RH046	Granoc	1	-	AgCr	0,1	n.e.	-	-	-
RH047	Granoc	1	-	nativ	0,0	n.e.	-	-	-
RH048	Granoc	1	-	Ag11at%Si	-	n.e.	-	-	-
RH049	Blindwert	-	0	-	0,0	10,50	427	-	-
RH050	Granoc	10' gem.	21	Mo	2,4	8,70	258	16,9	17,8
RH051	Granoc	10' gem.	27	Co	0,5	8,19	217	16,1	18,3
RH052	Granoc	60' gem.	28	Mo	3,2	8,12	179	17,1	17,8
RH053	Granoc	60' gem.	25	Co	2,8	8,39	223	18,0	19,3
RH057	K-1100	10	-	Co	1,8	n.e.	-	-	-
RH058	K-1100	30	16	B	0,4	9,10	473	15,0	16,1
RH061	Granoc	1	-	Ag11at%Si	-	n.e.	-	-	-
RH063	K-1100	40	17	Co	1,8	9,06	422	0,5	0,4
RH064	K-1100	10	-	Mo	-	Lunker	-	-	-
RH065	K-1100	10	10	Ni	1,1	9,64	314	20,5	21,0
RH066	K-1100	10	-	nativ	0,0	n.e.	-	-	-
RH067	Granoc	1	-	nativ	0,0	n.e.	-	-	-
RH068	Granoc	1	23	Co	2,7	8,53	207	20,9	20,9
RH079	K-1100	10	19	Ag11at%Si	10,3	8,10	148	19,0	21,0

n.e. - nicht erfolgreich; gem. - gemahlen

AgCo: <0,001 at% Co; AgNi: <0,006 at% Ni; AgCr: <0,002 at% Cr; AgMo: <0,001 at% Mo

Gasdruckinfiltrierte Proben (Forts.)

GPI	Faser			Mittler		Komposit			
Versuchs-Nr.	Typ	Länge (mm)	Gehalt (vol%)	Typ	Gehalt (vol%)	Dichte (g/cm^3)	TC (W/m.K)	CTE^{techn} (30-200°C) (ppm/K)	CTE^{techn} (30-400°C) (ppm/K)
RH080	K-1100	1	16	Mo	1,5	9,20	300	20,3	22,5
RH081	K-1100	1	12	Co	1,2	9,50	332	20,6	20,9
RH082	Granoc	10' gem.	24	Mo	2,4	8,50	268	18,3	19,4
RH083	Granoc	1	22	Co	2,5	8,61	226	21,3	21,1
RH084	Granoc	1	24	Co	2,8	8,46	190	20,7	21,0
RH085	K-1100	10	-	Co		n.e.	-	-	-
RH086	K-1100	10	15	Mo	1,6	9,22	424	12,7	12,0
RH087	K-1100	10	17	Ni	2,0	9,04	391	12,6	12,6
RH091	K-1100	10	13	Co	1,4	9,41	360	19,0	20,0
RH093	Granoc	1	10	Mo	1,2	9,70	401	19,7	20,8
RH094	Granoc	1	23	Mo	2,8	8,60	266	22,9	26,2
RH095	Granoc	1	18	Co	2,0	9,00	249	21,1	21,3
RH096	K-1100	10	-	Co	-	n.e.	-	-	-
RH097	K-1100	10	-	Co	-	n.e.	-	-	-
RH098	K-1100	10	18	Mo	2,0	8,99	275	20,4	23,3
RH105	K-1100	10	15	Co	1,8	9,22	387	12,3	12,5
RH106	K-1100	10	-	Co	-	n.e.	-	-	-
RH109	K-1100	10	16	Mo	1,8	9,13	457	9,8	8,6
RH110	K-1100	10	-	Mo	-	n.e.	-	-	-
RH112	K-1100	10	15	nativ	-	9,26	523	7,2	7,2
RH113	Granoc	10' gem.	-	nativ	-	n.e.	-	-	-
RH114	K-1100	10	-	nativ	-	n.e.	-	-	-
RH115	K-1100	10	-	nativ	-	n.e.	-	-	-
RH116	Granoc	1	-	Ag0,4at%Co	-	n.e.	-	-	-
RH117	K-1100	30	43	nativ	-	n.e.	-	-	-
RH118	K-1100	30	12	nativ	-	9,51	500	10,5	10,3
RH119	K-1100	30	-	Ag11at%Si	-	n.e.	-	-	-
RH120	K-1100	10	11	nativ	-	9,56	442	12,2	11,9
RH121	K-1100	10	15	nativ	-	9,23	358	14,5	15,0
RH122	K-1100	30	39	Co	4,6	7,27	375	2,4	2,0
RH123	K-1100	30	47	Co	5,6	6,57	391	0,6	1,2
RH124	K-1100	30	18	Co	2,1	9,02	450	2,6	1,8
RH125	K-1100	10	11	Ag1,1at%Ti	0,3	9,56	442	8,0	9,4
RH126	K-1100	30	-	nativ	-	n.e.	-	-	-
RH127	K-1100	30	-	nativ	-	n.e.	-	-	-
RH128	K-1100	30	-	nativ	-	n.e.	-	-	-

n.e. - nicht erfolgreich; gem. - gemahlen

Heißgepresste Proben

HP	Faser			Mittler	Komposit			
Probe	Typ	Länge (mm)	Gehalt (vol%)	Typ	Dichte (g/cm^3)	dTC (W/m.K)	$CTE^{techn}_{(30-200°C)}$ (ppm/K)	$CTE^{techn}_{(30-400°C)}$ (ppm/K)
RH002	K13D2U	10	48	Ni	6,52	263	7,3	7,6
RH003	K13D2U	10	44	Co	6,87	310	8,4	8,0
RH004	K13D2U	10	45	Mo	6,77	302	6,8	6,6
RH005	K13D2U	10	49	Ni	6,41	246	10,4	11,5
RH054	K-1100	10	28	Ni	8,14	365	12,6	12,4
RH055	K-1100	10	24	Co	8,54	395	15,3	16,1
RH056	K-1100	10	26	Mo	8,32	371	15,0	15,4
RH059	Granoc	1	17	Co	9,07	384	17,7	19,1
RH060	Granoc	1	22	Mo	8,67	380	15,8	16,2
RH069	Granoc	1	39	Co	7,27	361	10,3	9,6
RH070	Granoc	1	43	Mo	6,94	375	6,3	6,3
RH071	Granoc	1	14	nativ	9,36	441	17,1	18,3
RH072	Granoc	1	43	nativ	6,97	356	15,2	14,3
RH073	K-1100	10	37	Co	7,41	415	6,7	5,2
RH074	K-1100	10	37	Mo	7,39	396	6,4	6,7
RH075	K-1100	10	14	Co	9,35	430	18,0	18,7
RH076	K-1100	10	14	Mo	9,30	387	17,5	18,6
RH077	K-1100	10	14	nativ	9,35	449	16,2	17,3
RH078	K-1100	10	52	nativ	6,21	342	12,1	10,4
RH088	Granoc	1	30	nativ	7,99	405	15,4	14,0
RH089	Granoc	1	35	Mo	7,63	406	9,9	9,6
RH090	Granoc	1	30	Co	8,04	450	13,3	14,4
RH099	K-1100	10	49	Co	6,41	380	5,2	5,0
RH100	K-1100	10	51	Mo	6,29	371	5,0	4,8
RH101	K-1100	10	-	Ni	n.e.	-	-	-
RH102	Granoc	1	28	nativ	8,16	418	14,4	15,4
RH103	Granoc	1	36	Mo	7,49	357	12,9	13,2
RH104	Granoc	1	25	Co	8,40	401	15,8	16,5
RH107	Granoc	1	17	Co	8,77	374	17,3	18,7
RH108	Granoc	1	28	Co	8,10	343	16,7	18,6
RH111	K-1100	10	29	nativ	8,06	357	15,1	14,8

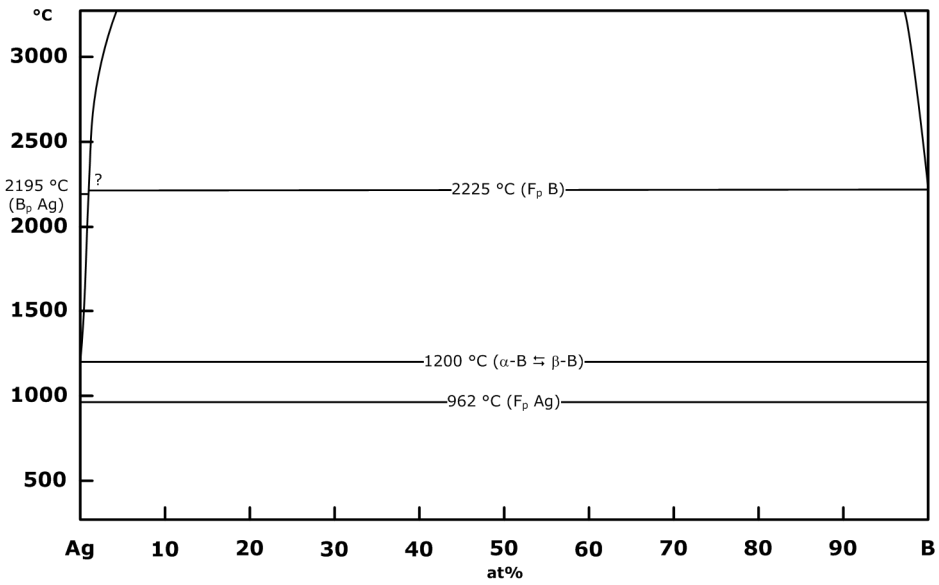
n.e. - nicht erfolgreich

Sonstige

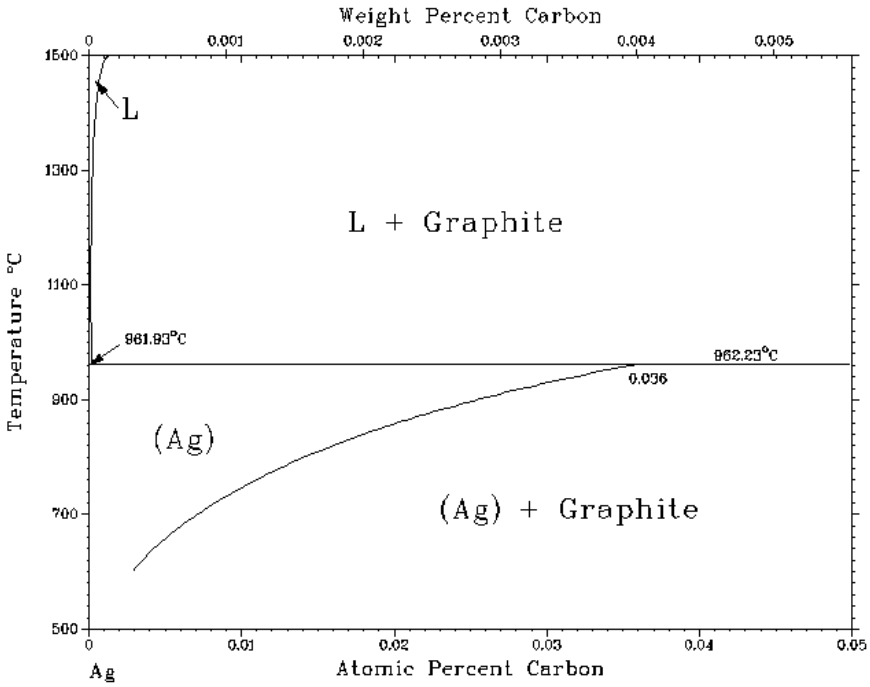
Sonstige	Faser		Mittler	
Probe	Typ	Länge (mm)	Typ	Beschreibung
RH037	Granoc	1	Mo	Drucklose Infiltration (Vakuum)
RH040	-	-		Ag11at%Si Wärmebehandlungen
RH049	-	-	-	Blindwert (GPI)
RH062	Granoc	1	Mo	Drucklose Infiltration (Argon)

B Phasendiagramme

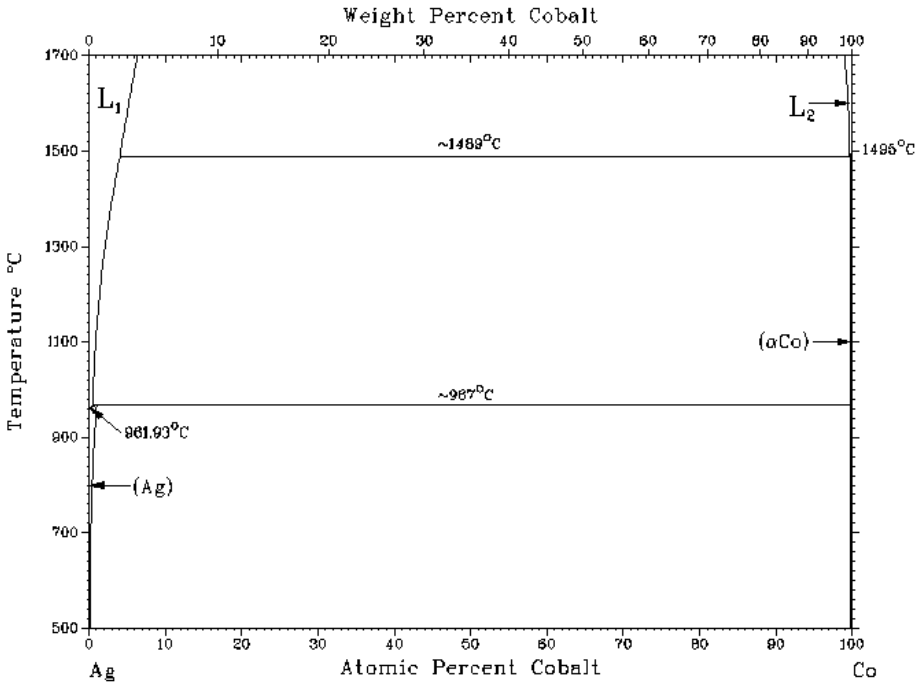
Ag-B nach [07Pred]



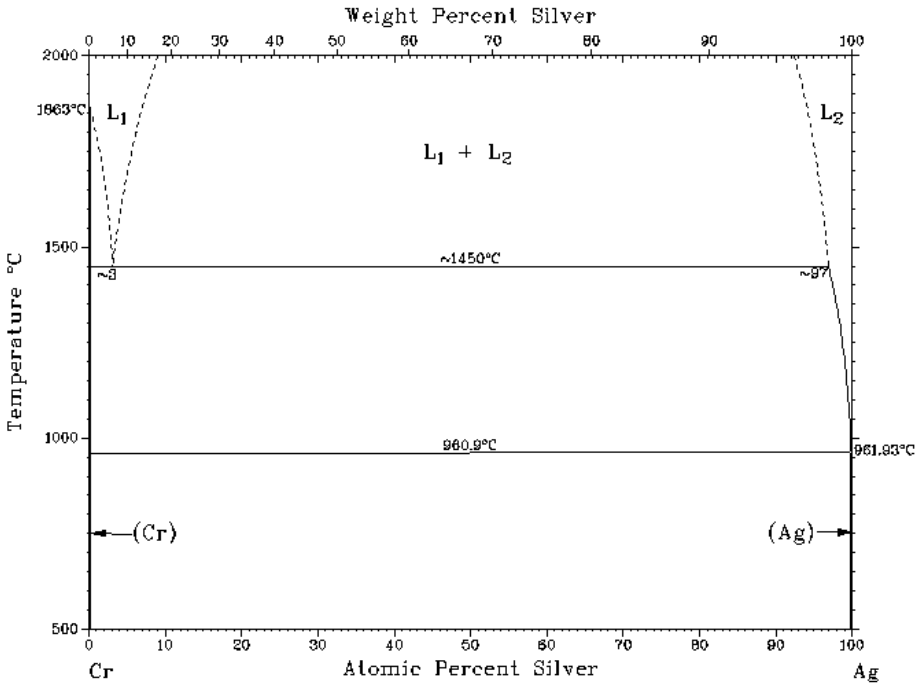
Ag-C [90Mass]



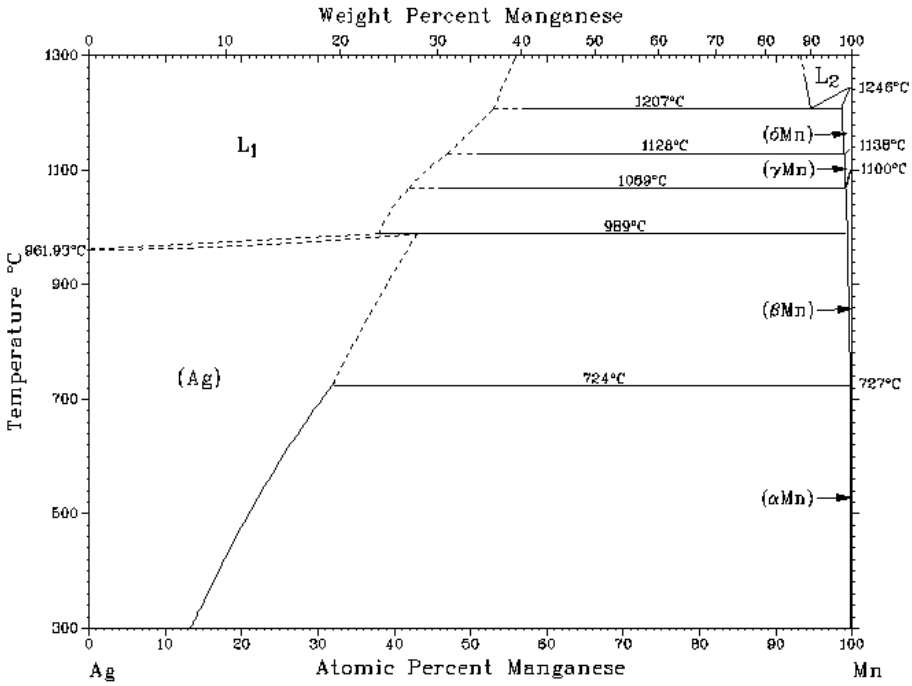
Ag-Co [90Mass]



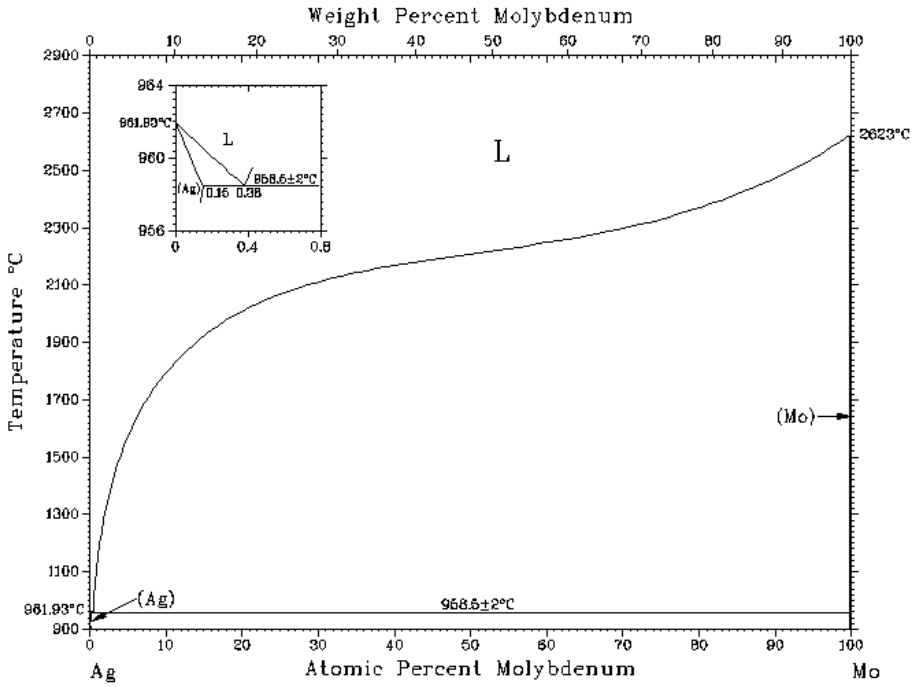
Ag-Cr [90Mass]



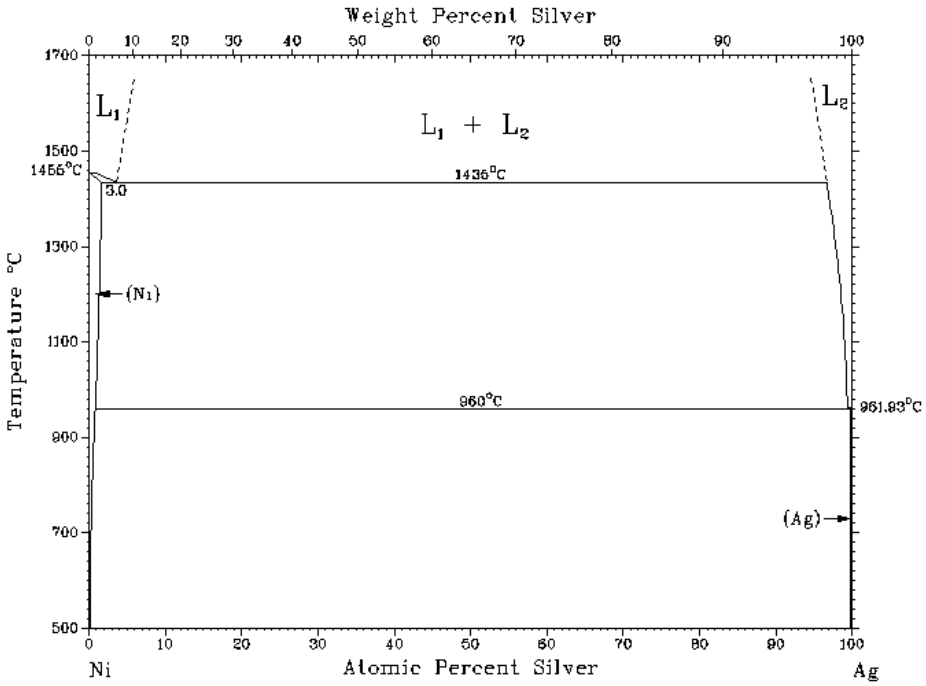
Ag-Mn [90Mass]



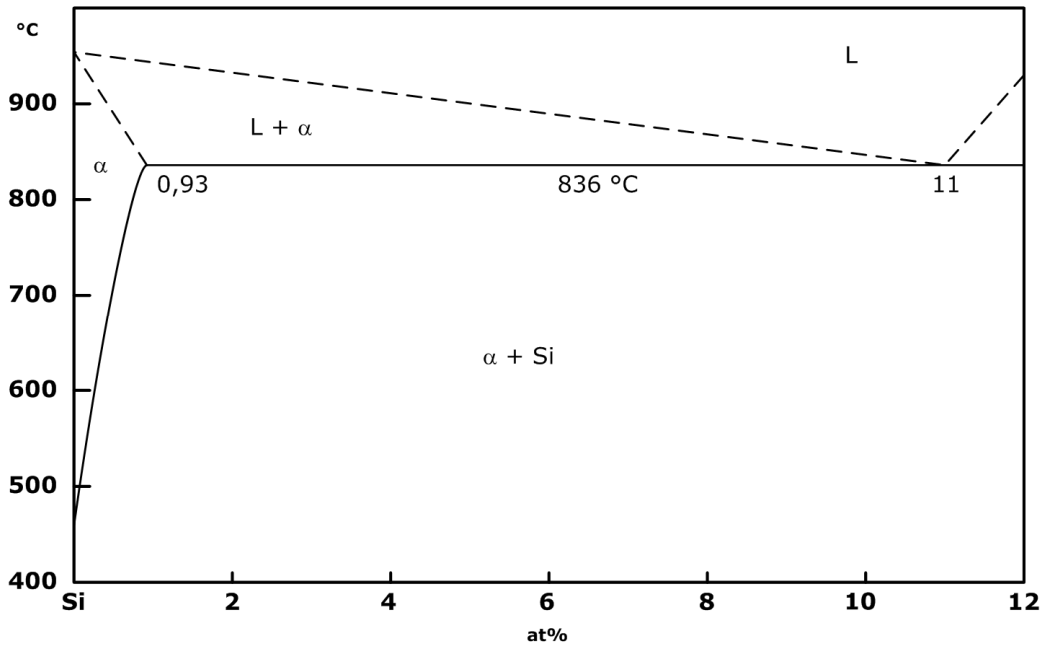
Ag-Mo [90Mass]



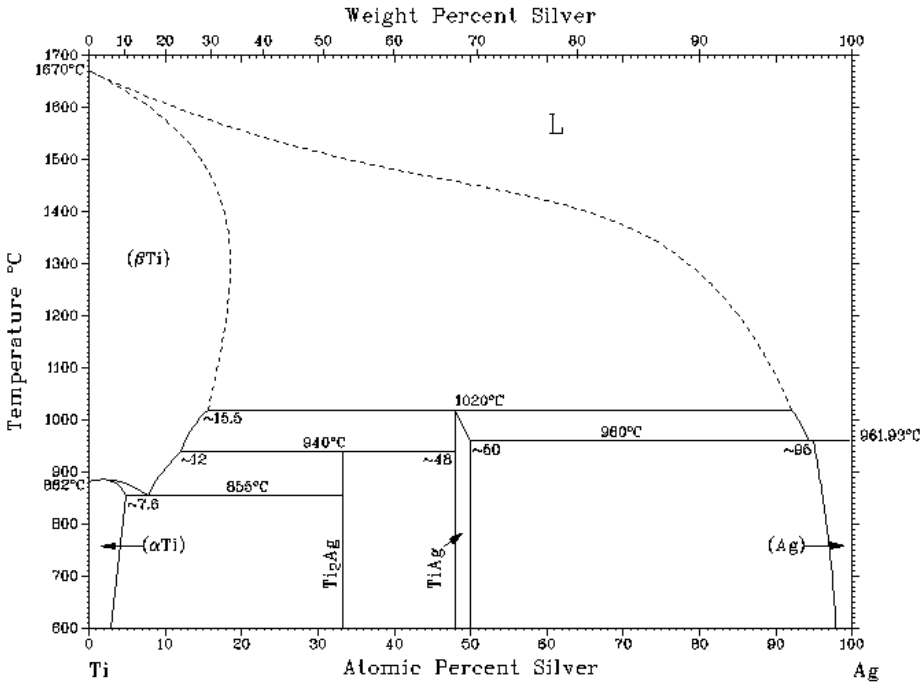
Ag-Ni [90Mass]



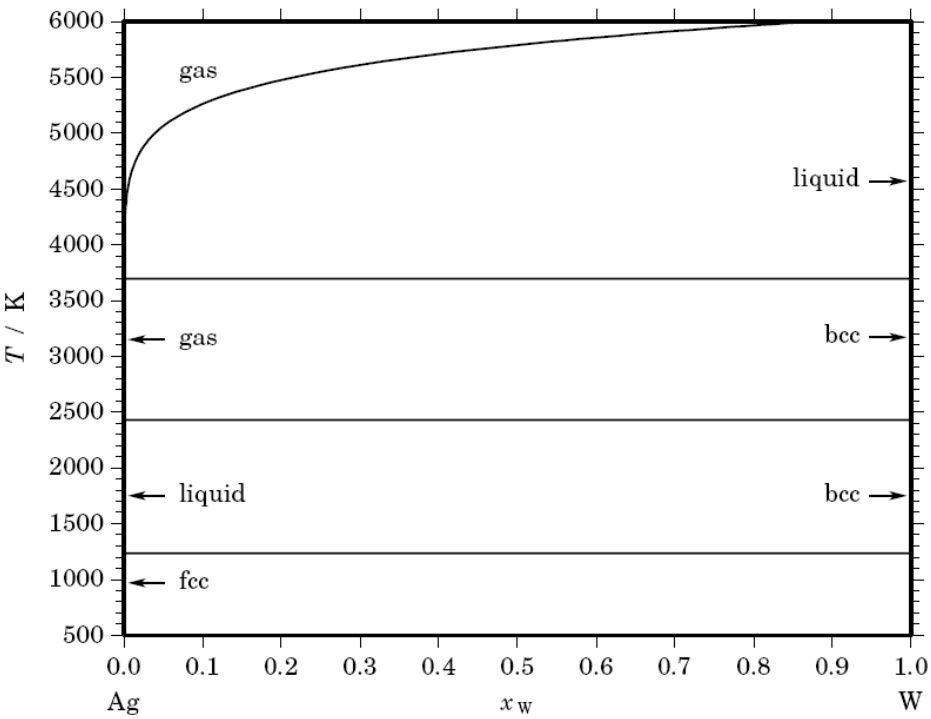
Ag-Si nach [02Webe]



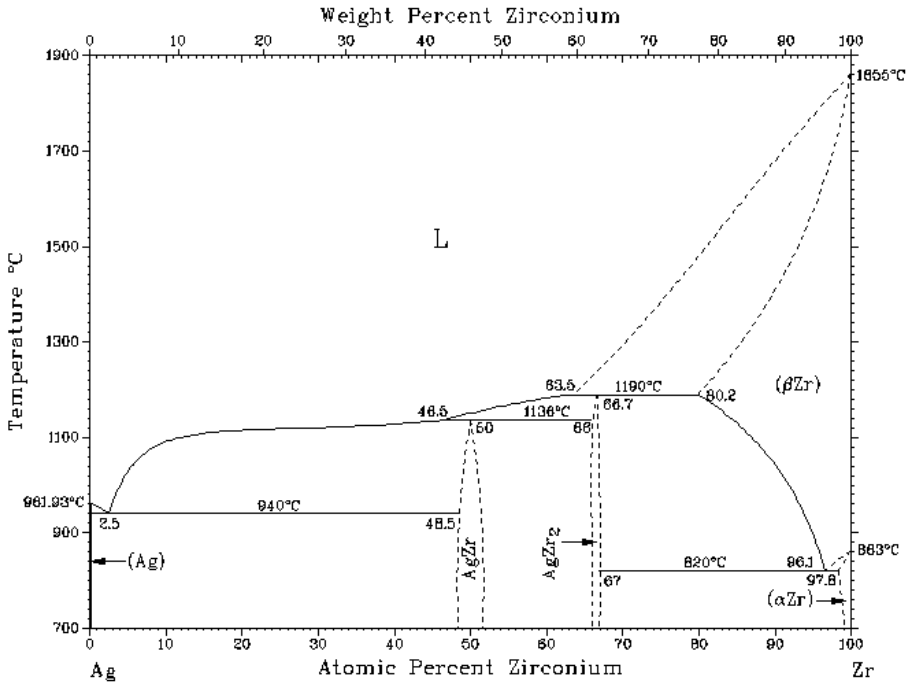
Ag-Ti [90Mass]



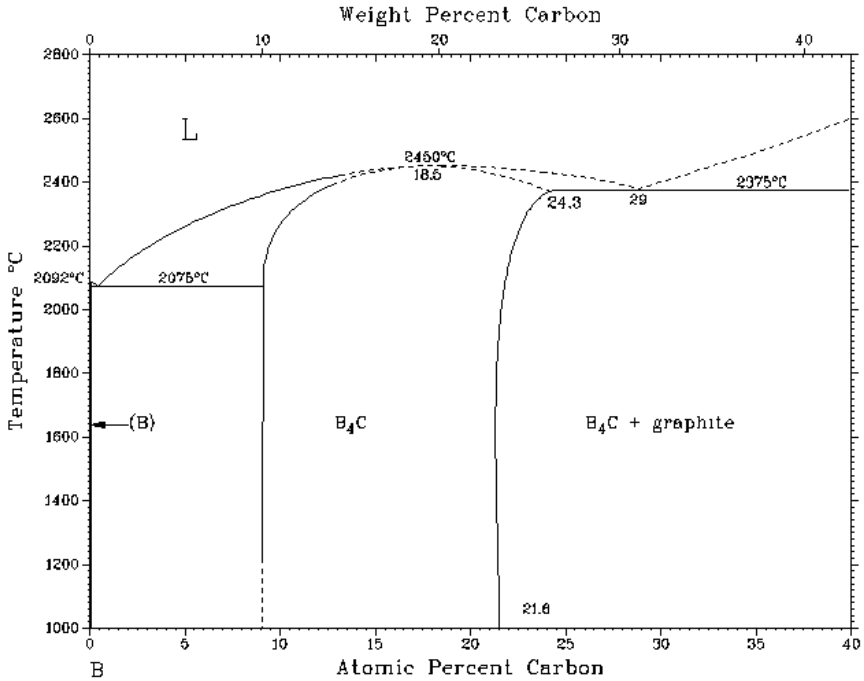
Ag-W [10Fran]



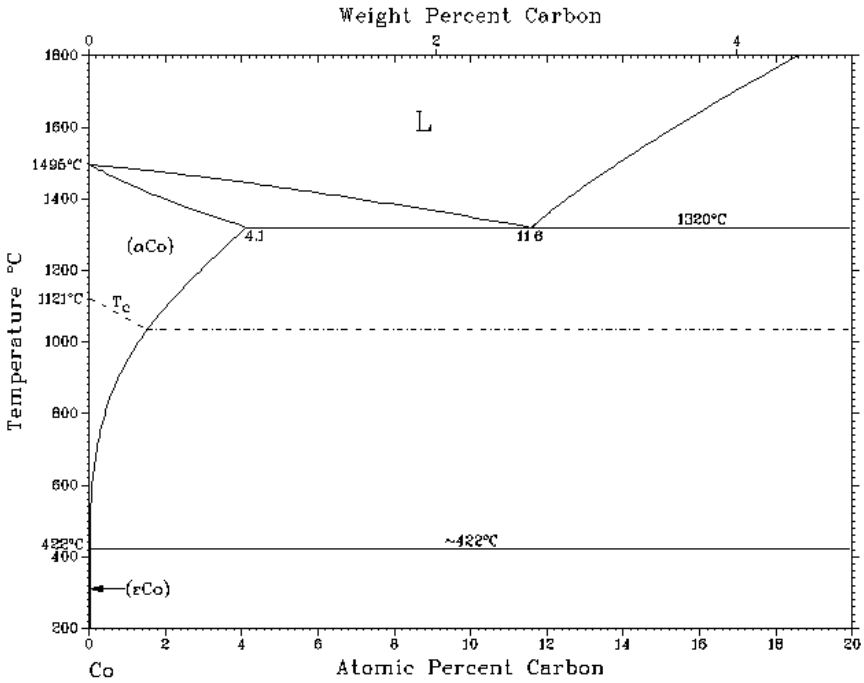
Ag-Zr [90Mass]



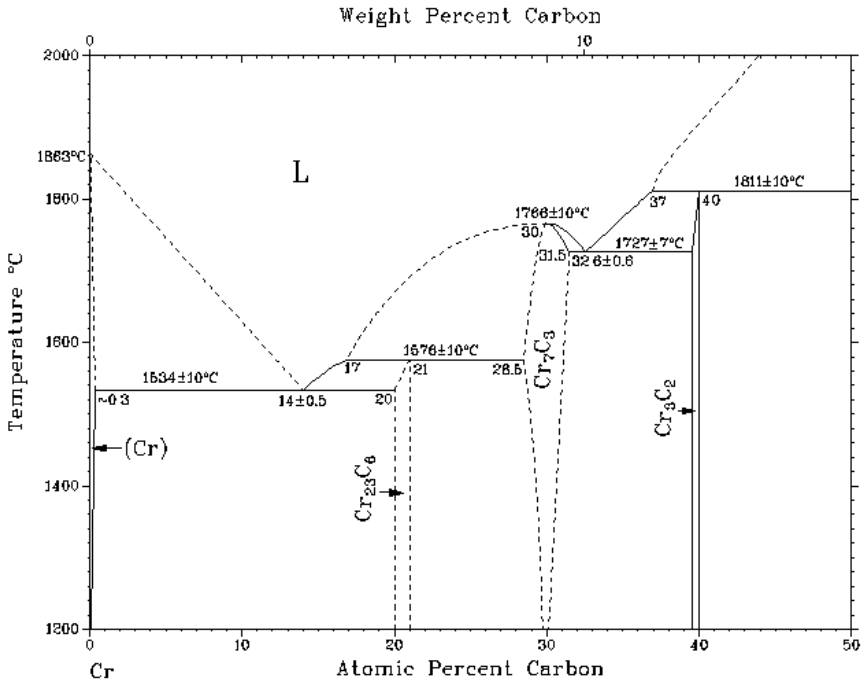
C-B [90Mass]



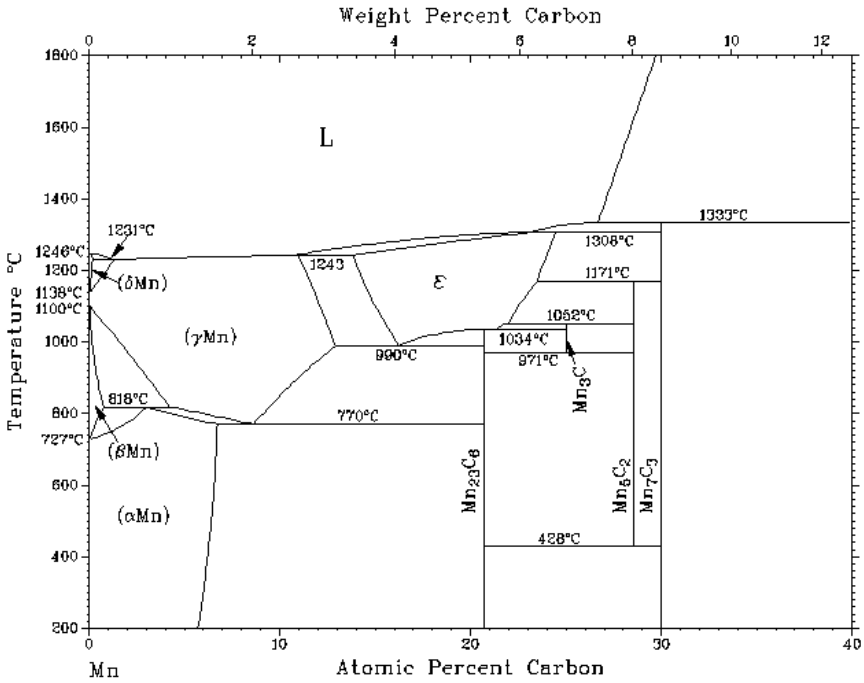
C-Co [90Mass]



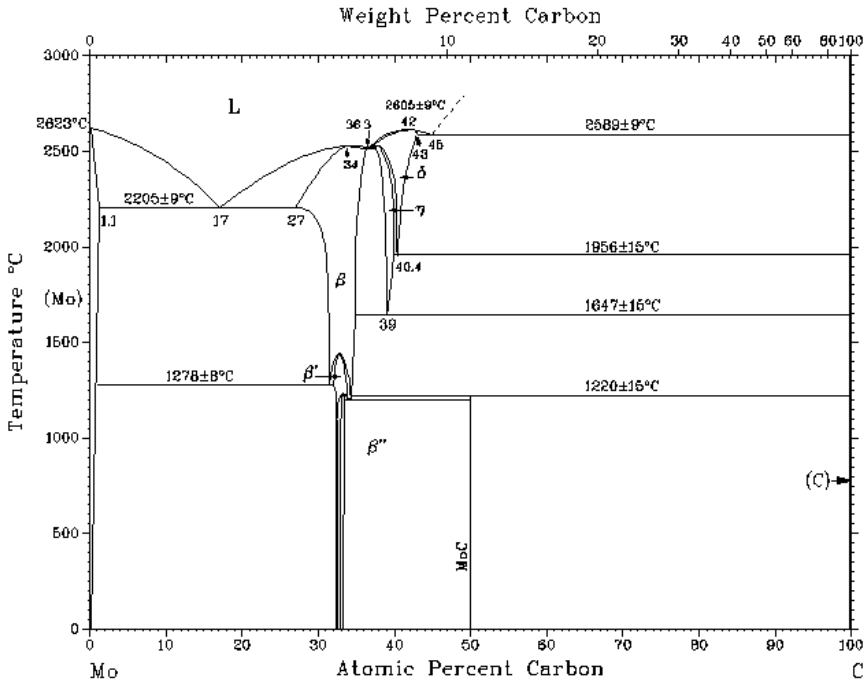
C-Cr [90Mass]



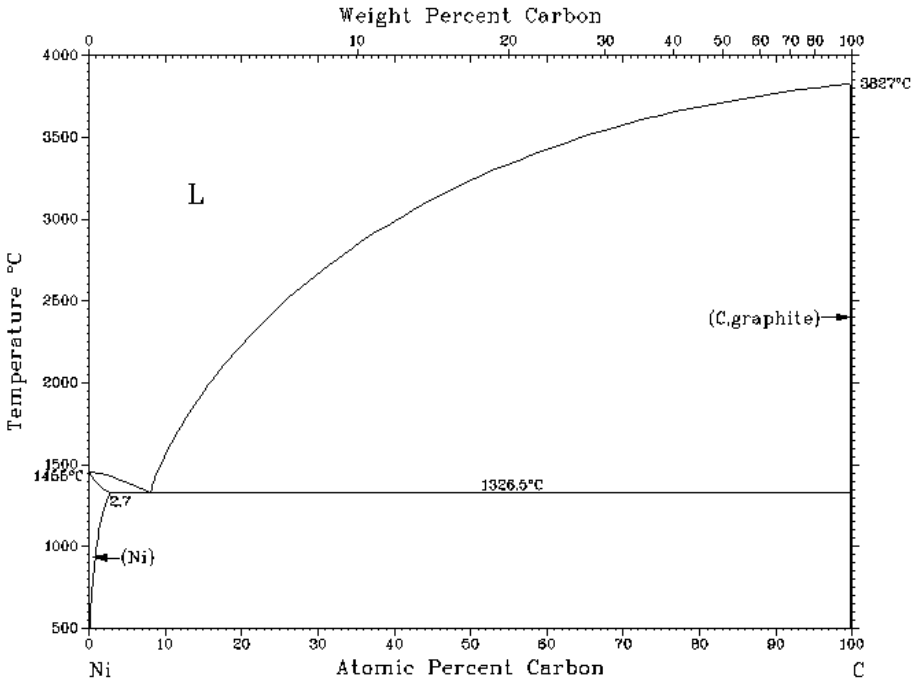
C-Mn [90Mass]



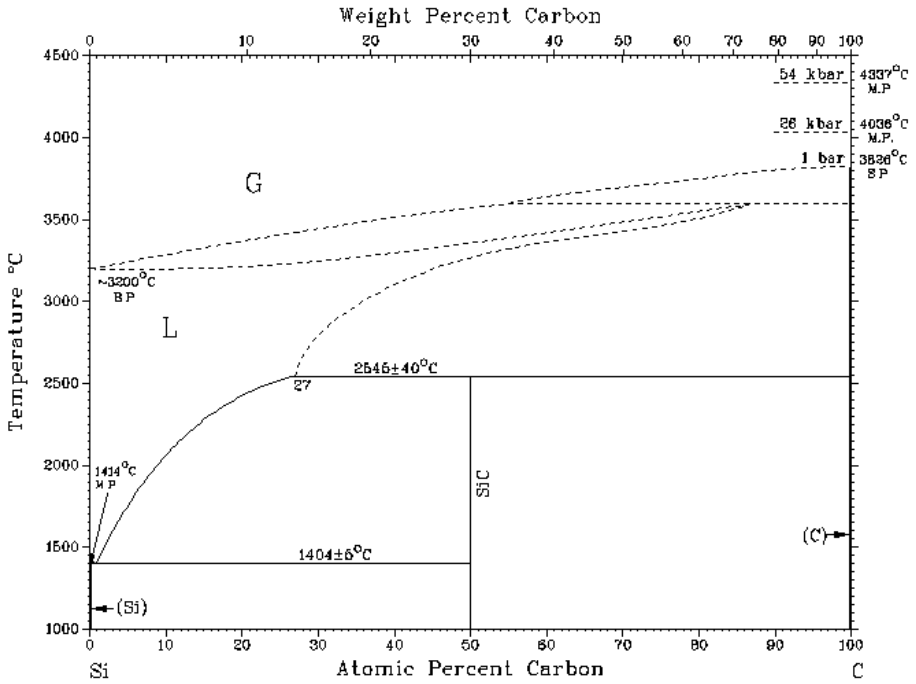
C-Mo [90Mass]



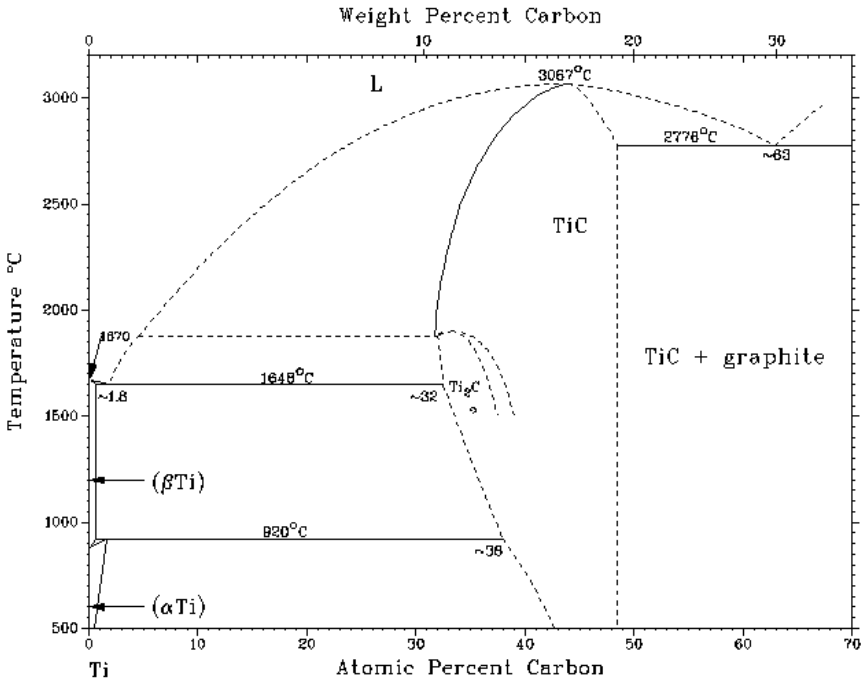
C-Ni [90Mass]



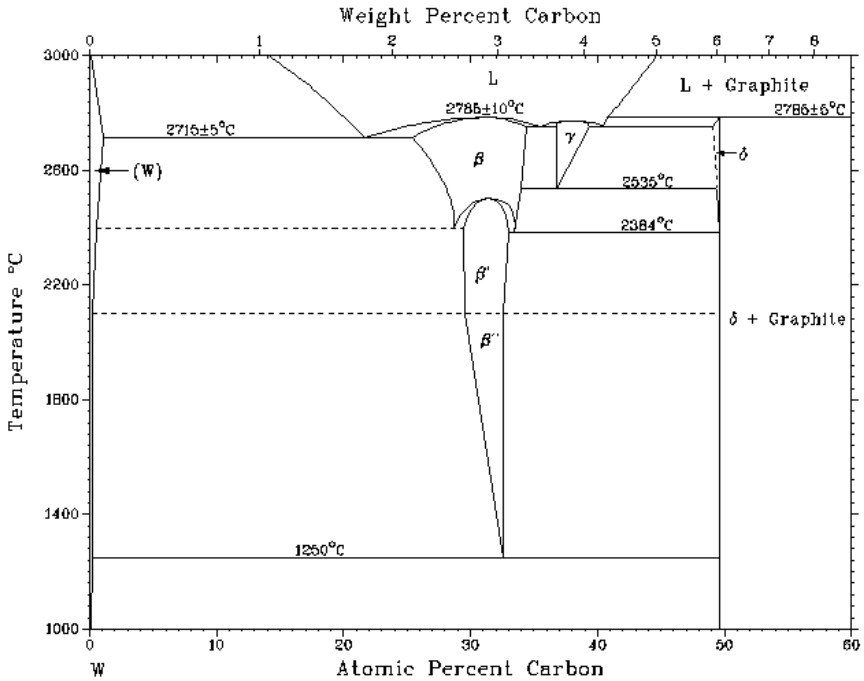
C-Si [90Mass]



C-Ti [90Mass]



C-W [90Mass]



Literatur

00Berb S. Berber, Y.-K. Kwon, D. Tomanek: Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters* 84 (2000), 20, p.4613-4616

00Chan S.-Y. Chang, S.-L. Lin, M. C. Flemings: Thermal Expansion Behaviour of Silver Matrix Composites. *Metallurgical and Materials Transaction A* (2000), 31A, p.291-298

00Coxe C. D. Coxe, A. S. McDonald, G. H. Sislare Jr., A. M. Reti: Properties of Precious Metals. In: ASM Handbook, A210, Materials Park, Ohio : ASM (2000), p.699

00Merk M. Merkel, K.-H. Thomas: Taschenbuch der Werkstoffe. 5th ed., München, Wien : Carl Hanser (2000), p.375

00Perr M. I. Perry: Electronic failure analysis handbook. 2nd ed., New York : McGraw-Hill (2000), chapter 1.4-1.5

01Chun D. D. L. Chung: Materials for thermal conduction. *Applied Thermal Engineering* 21 (2001), p.1593-1605

01Horn E. Hornbogen, H. Warlimont: Metallkunde. 4th ed., Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hong Kong : Springer (2001), p.89

01Jame J. D. James, J. A. Spittle, S. G. R. Brown, R. W. Evans: A review of measurement techniques for the thermal expansion coefficient of metals and alloys at elevated temperatures. *Measurement Science and Technology* 12 (2001), p.R1-R15

01Korb G. Korb, E. Neubauer: Thermophysical Properties of Metal Matrix Composites. MMC-Assess Consortium, Wien : TU Wien (2001), p.19

02Kozl A. S. Kozlov, T. Palanisamy, D. Narasimhan: Patent: Electroless silver plating (2002), W002/04711A2

02Webe L. Weber: Equilibrium solid solubility of silicon in silver. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 33 (2002), 4, p.1145-1150

02Yeh L. T. Yeh, R. C. Chu: Components and Printed Circuits Thermal Management of Microelectronic Equipment. 1st ed., New York : ASME Press (2002), p.174-175

03Busc R. Buschmann: Preforms zur Verstärkung von Leichtmetallen - Herstellung, Anwendung, Potenziale. In: U. Kainer: Metallische Verbundwerkstoffe. 1st ed., Weinheim : Wiley-VCH (2003), p.96

03Dorn L. Weber, J. Dorn, A. Mortensen: On the electrical conductivity of metal matrix composites containing high volume fractions of non-conducting inclusions. *Acta Materialia* 51 (2003), p.3199-3211

03Dusc D. Duschlbauer, H. E. Pettermann, H. Böhm: Rechnerische Simulation der Wärmeleitungseigenschaften von MMC's mit spezieller Berücksichtigung eines thermischen Widerstands am Interface. In: H. P. Degischer: Verbundwerkstoffe - 14. DGM-Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde. 1st ed., Wien : Wiley-VCH (2003), p.557-562

03Kain U. Kainer: Grundlagen der Metallmatrix-Verbundwerkstoffe. In: U. Kainer: Metallische Verbundwerkstoffe. 1st ed., Weinheim : Wiley-VCH (2003), p.1-65

03Lued A. Luedtke: Thermal Management Werkstoffe für elektronische Anwendungen. In: Hans-Peter Degischer: Verbundwerkstoffe. 1st ed., Weinheim : Wiley-VCH (2003), p.797-801

03Rauc N. Rauch, E. Saiz, A. P. Tomsia: Spreading of liquid Ag and Ag-Mo alloys on molybdenum substrates. *Zeitschrift für Metallkunde* 94 (2003), 3, p.233-237

03Shu K.-M. Shu, G. C. Tu: The microstructure and the thermal expansion characteristics of Cu/SiC composites. *Materials Science and Engineering A* 349 (2003), p.236-247

03Webe L. Weber, C. Fischer, A. Mortensen: On the influence of the shape of randomly oriented, non-conducting inclusions in a conducting matrix on the effective electrical conductivity. *Acta Materialia* 51 (2003), p.495-505

04Dusc D. Duschlbauer: Computational Simulation of the Thermal Conductivity of MMCs under Consideration of the Inclusion-Matrix Interface (Fortschrittberichte VDI Reihe 5, Band 691). Düsseldorf : VDI (2004)

04Hsu C.-J. Hsu, S.-Y. Chang, L.-Y. Chou, S.-J. Lin: Resistance of fibrous reinforced silver matrix composites to repeated make-break arc erosion. *Journal of Materials Science* 39 (2004), p.4179-4184

04Hugo H. W. Hugosson, O. Eriksson, U. Jansson, A. V. Ruban, P. Souvatzis, I. A. Abrikosov: Surface energies and work functions of the transition metal carbides. *Surface Science* 557 (2004), p.243-254

04Lvov B. G. Lvov, V. L. Ukolkov: Kinetics and mechanism of free-surface decomposition of solid and melted $AgNO_3$ and $Cd(NO_3)_2$ analyzed thermogravimetrically by the third-law method. *Thermochimica Acta* 424 (2004), 1-2, p.7-13

04Shen W. W. Sheng, R. P. Colino: Power Electronic Modules: Design and Manufacture. 1st ed., Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo : CRC Press (2004), p.41-43

04Time J. Markoff: Technology; Intel's Big Shift After Hitting Technical Wall. In: *The New York Times* May 17th. (2004)

04Trit T. M. Tritt: Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications. 1st ed., New York : Kluwer Academic (2004)

05Gile C. Giles, C. Adriano, A. F. Lubambo, C. Cusatis, I. Mazzaro, M. G. Hönnicke: Diamond thermal expansion measurement using transmitted X-ray back-diffraction. *Journal of Synchroton Radiation* 12 (2005), p.349-353

05Iwas H. Iwasaki, H. Hori: Thermoelectric Property Measurements by the Improved Harman Method. International Conference on Thermoelectrics ICT (2005), p.501-504

05Kuin CuZn39Pb2-Werkstoff-Datenblätter. Düsseldorf : Deutsches Kupferinstitut (2005)

05Occh M. A. Occhionero: AlSiC Microprocessor Lids Handle the Heat. *SMT Surface Mount Technology Magazine* 19 (2005), 6, p.32-37

05Zweb C. Zweben: Ultrahigh-Thermal-Conductivity Packaging Materials. 21st IEEE SEMI-THERM Symposium San Jose, CA (USA), March 15th-17th (2005), p.168-174

06Aliz A. Alizadeh, E. Taheri-Nassaj, N. Ehsani, H. R. Baharvandi: Production of boron carbide powder by carbothermic reduction from boron oxide and petroleum coke or carbon active. *Advances in Applied Ceramics* 105 (2006), 6, p.291-297

06Kitt C. Kittel: Einführung in die Festkörperphysik. 14th ed., München, Wien : Oldenbourg Verlag (2006), p.176

06Lee J. Lee, T. Tanaka, K. Seo, N. Hirai, J.-G. Lee, H. Mori: Wetting of Au and Ag particles on monocrystalline graphite substrates. *Rare Metals* 25 (2006), 5, p.469-472

07Hula R. C. Hula: Silberbeschichtung von Wolframcarbidpulvern zur Anwendung in elektrischen Kontaktwerkstoffen (master thesis). Wien : TU Wien (2007)

07Janh T. Janhsen: Untersuchungen über Metall-Matrix-Komposite mit Multi-Wall-Carbon-Nanotubes und Graphitfasern (dissertation). Wien : TU Wien (2007)

07Lee J. Lee, K. Seo, N. Hirai, N. Takahira, T. Tanaka: Intrinsic Contact Angle and Contact Interaction between Liquid Silver and Solid Graphite. Metals and Materials International 13 (2007), 2, p.83-86

07Mcna D. McNamara: Thermal Sensing Requires System-Level Design. *Power Electronic Technology* 5 (2007), p.2835

07Moli J. M. Molina, J. Narciso, L. Weber, A. Mortensen, E. Louis: Thermal conductivity of Al-SiC composites with monomodal and bimodal particle size distribution. *Materials Science and Engineering A* 480 (2008), p.483-488

07Pred B. Predel: Ag-B (Silver-Boron). In: O. Madelung: SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database (http://www.springermaterials.com) Online Database. Springer (2007)

07Schu Th. Schubert, A. Brendel, K. Schmid, Th. Koeck, L. Ciupinski, W. Zielinski, T. Weißgräber, B. Kieback: Interfacial design of Cu/SiC composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications. *Composites Part A: applied science and manufacturing* 38 (2007), p.2398-2403

07Tava R. Tavanger, L. M. Molina, L. Weber: Assessing predictive schemes for thermal conductivity against diamond-reinforced silver matrix composites at intermediate phase contrast. *Scripta Materialia* 56 (2007), p.357-360

07Webe L. Weber, R. Tavanger: On the influence of active element content on the thermal conductivity and thermal expansion of Cu-X (X=Cr, B) diamond composites. *Scripta Materialia* 57 (2007), p.988-991

08Batt M. Battabyal, O. Beffort, S. Kleiner, S. Vaucher, L. Rohr: Heat transport across the metal-diamond interface. *Diamond and Related Materials* 17 (2008), p.1438-1442

08Bohm H. J. Böhm, S. Nogales: Mori-Tanaka models for the thermal conductivity of composites with interfacial resistance and particle size distribution. *Composites Science and Technology* 68 (2008), p.1181-1187

08Edt1 C. Edtmaier, R. C. Hula, G. Pintsuk, P. Guarnone: Preparation of functionally graded W/Cu interlayers and brazing to CuCrZr and CFC for actively cooled flat tile divertor mock-ups (Poster). 1st International Conference on New Materials for Extreme Environments, San Sebastián (SPAIN), June 2nd - 4th (2008)

08Edtm C. Edtmaier, T. Janhsen, R. C. Hula, T. Konegger, H. G. Wulz, F. Simancik: Short and Long Carbon Fiber MMCs Using Pre-Coated Fibers (Poster). 1st International Conference on New Materials for Extreme Environments, San Sebastián (SPAIN), June 2nd - 4th (2008)

08Kone T. Konegger: Herstellung und Charakterisierung von Kohlenstofffaser-Silbermatrix-Verbundwerkstoffen (master thesis). Wien : TU Wien (2008)

08Pint G. Pintsuk, J. Blumm, W. Hohenauer, R.C. Hula, T. Koppitz, S. Lindig, D. Pitzer, M. Rohde, P. Schoderböck, T. Schubert, F. Tietz, O. Wouters: Inter-Laboratory Test on Thermophysical Properties of the ITER-Grade Heat Sink Material Copper-Chromium-Zirconium (Poster). 1st International Conference on New Materials for Extreme Environments, San Sebastián (SPAIN), June 2nd - 4th (2008)

08Prie R. Prieto, J. M. Molina, J. Narciso, E. Louis: Fabrication and properties of graphite flakes/metal composites for thermal management applications. *Scripta Materialia* 59 (2008), p.11-14

08Schu Th. Schubert, B. Trinidade, T. Weißgärber, B. Kieback: Interfacial design of Cu-based composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications. *Materials science and Technology A* 475 (2008), p.39-44

08Schw B. Schwarz, C. Eisenmenger-Sittner, H. Steiner: Construction of a high-temperature sessile drop device. *Vacuum* 82 (2008), p.186-188

08Stec T. Steck: Carbonnanotubes-Silbermatrix-Verbundwerkstoffe für die Anwendung als Heatsinkmaterial (master thesis). Wien : TU Wien (2008)

09Edtm C. Edtmaier, T. Janhsen, R. C. Hula, L. Pambaguian, H. G. Wulz, S. Forero, F. Hepp: Carbon Nanotubes as Highly Conductive Nano-Fillers in Metallic Matrices. *Advanced Materials Research* 59 (2009), p.131-137

09Gest Stoffdatenblatt Titan(IV)chlorid (ZVG2270). GESTIS - Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften, Sankt Augustin : BGIA Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (2009)

09Hula R. C. Hula, C. Edtmaier: Silver coated tungsten carbide powders for composites in electrical contact applications. *Powder Metallurgy Progress* 9 (2009), 1, p.34-41

09Lloy J. C. Lloyd, W. J. Clegg: Effect of Fibre Anisotropy on Composite Thermal Conductivity. *Advanced Materials Research* 59 (2009), p.148-152

09Tava C. Edtmaier, L. Weber, R. Tavanger: Surface Modification of Diamonds in Diamond/Al-matrix composite. *Advanced Materials Research* 59 (2009), p.125-130

09Tulh H. Tulhoff: Carbides. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 7th ed., Weinheim : Wiley-VCH (2009)

09Woeh N. Woehrl, T. Hirte, O. Posth, V. Buck: Investigation of the coefficient of thermal expansion in nanocrystalline diamond films. *Diamond and Related Materials* 18 (2009), p.224-228

10Fran P. Franke, D. Neuschütz: Ag-W (Silver-Tungsten). In: SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database (http://www.springermaterials.com) Online Database. Springer (2010)

10Hula R. C. Hula, C. Edtmaier, M. Holzweber, H. Hutter, C. Eisenmenger-Sittner: The wetting behaviour of silver on carbon, pure and carburized nickel, cobalt and molybdenum substrates. *Applied Surface Science* (2010), in press

51Tita L.Gmelin: Titan (41). In: Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. 8th ed., Weinheim : VCH (1951), p.296

53Whit G. K. White: Thermal Conductivity of Silver at Low Temperatures. *Proceedings of the Physical Society. Section A* 66 (1953), 9, p.844-845

59Litt W. A. Little: The transport of heat between dissimilar solids at low temperature. *Canadian Journal of Physics* 37 (1959), p.334-349

62Chro L. Gmelin: Chrom (52B). In: Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. 8th ed., Weinheim : VCH (1962)

65Moor G. E. Moore: Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics* 38 (1965), 8, p.114-117

65Naid Y. V. Naidich, A. I. Belyaev: Surface phenomena in metallurgical processes. New York : Consultants Bureau (1965), p.218

70Gmel F. Seuferling, K. Beeker: Silber (A28). In: Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. 8th ed., Weinheim, Berlin : VCH (1970)

70Snyd S. N. Snyder: Heat transport through helium II: Kapitza conductance. *Cryogenics* 10 (1970), 2, p.89-95

72Rhee S. K. Rhee: Critical Surface Energies of Al_2O_3 and Graphite. *Journal of the American Ceramic Society* 55 (1972), 6, p.300-303

77Tyso W. R. Tyson, W. A. Miller: Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements. *Surface Science* 62 (1977), p.267-276

79Donn J. B. Donnet, C. Cazeneuve, J. Schultz, M. E. R. Shanahan: The surface energy of carbon fibres. Biennial Conference on Carbon Mulhouse (F) - Extended Abstracts 14 (1979), p.216-217

83Nage V. K. Nagesh, J. A. Pask: Wetting of nickel by silver. *Journal of Material Science* 18 (1983), p.2665-2670

87Hass D. P. H. Hasselman, L. F. Johnson: Effective Thermal Conductivity of Composites with Interfacial Thermal Barrier Resistance. *Journal of Composites Materials* 21 (1987), p.508-515

87Mura Y. Murakami, K. Nakao, K. Akamatsu: Silver composite contacts prepared by means of fiber infiltration method and their properties. *Zairo/Journal of the Society of Materials Science* 36 (1987), 403, p.397-403

87Swar E. T. Swartz: Solid-solid thermal boundary resistance. Cornell University : Ithaca (1987)

88Boer F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, A. K. Niessen: Cohesion in Metals. 2nd ed., Amsterdam : North-Holland (1988)

88Lind P. A. P. Lindberg, L. I. Johanson: Work function and reactivity of some crystal faces of substoichiometric transition-metal carbides. *Surface Science* 194 (1988), p.199-204

88Roha P. Rohatgi: Cast Metall-Matrix Composites. In: Metals Handbook. 159. Metals Park, Ohio : ASM (1988), p.840-854

89Swar E. T. Swartz, R. O. Pohl: Thermal boundary resistance. *Review of Modern Physics* 61 (1989), 3, p.605-668

90Grig U. Grigull, H. Sandner: Wärmeleitung. 2nd ed., Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong : Springer (1990)

90Mass T. B. Massalski: Binary alloy phase diagrams. Metals Park, Ohio : American Society for Metals (1990)

90Mehr H. Mehrer (Ed.): Landolt-Börnstein – Numerical data and functional relationships in science and technology, Group III: Condensed Mater Vol. 26. Berlin, Heidelberg, New York : Springer (1990), p.471-479

90Moly L. Gmelin: Molybdän (53B). In: Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. 8th ed., Weinheim : VCH (1990)

91Labo P. G. Klemens, G. Neuer: Thermal Conductivity of Pure Metals and Alloys. In: O. Madelung, G. K. White: Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter15c. Springer (1991), p.172-180

92Jame A. M. James, M. P. Lord: Macmillan's chemical and physical data. 1st ed., London : Macmillan (1992), p.565

93Wei L. Wei, P. K. Kuo, R. I. Thomas, T. R. Anthony, W. F. Banholzer: Thermal Conductivity of Isotopically Modified Single Crystal Diamond. *Physical Review Letters* 70 (1993), 24, p.3764-3767

94Brai E. R. Braithwaite, J. Haber: Molybdenum: An Outline of its Chemistry and Uses. 1st ed., Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Tokyo : Elsevier (1994)

94Chen C. Wang, M. Ying, Y. Feng, X. Zhang: Physical properties of short carbon fibre reinforced silver composites. *Fenmo Yejin Jishu/Powder Metallurgy Technology* 12 (1994), 4, p.157-160

94Lide D. R. Lide: Handbook of Chemistry and Physics. 74th ed., Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo : CRC (1994)

95Bari I. Barin: Thermochemical data of pure substances. 3rd ed., Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo : VCH (1995)

95Clyn T. W. Clyne, P. J. Withers: Thermal expansivities – An introduction to metal matrix composites. 1st ed., Cambridge : Cambridge Univ. Press (1995), p.122

95Leon G. Leonhardt, M. Kuhn, R. Wilberg: Faserbeschichtung zur Interface-Optimierung in Verbundwerkstoffen. In: J. Bossert, N. Claussen, R. Nitsche: Verbundwerkstoffforschung. Renningen-Malmsheim : Expert-Verlag (1995), p.157-168

95Newa M. D. Huda, M. S. J. Hashmi, M. A. El-Baradie: Metal matrix composites - Application and processing. In: G. M. Newaz, H. Neber-Aeschbacher, F. H. Wöhlbier: Key Engineering Materials. 1st ed., Aedermansdorf (Switzerland) : Trans Tech Publications (1995), p.37-63

96Dusz L. Dusza: Wärmetransport-Modelle zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von Werkstoffen mit der instationären Laser-Flash-Methode (dissertation). Karlsruhe : FZ Karlsruhe (1996)

96Yan S. Yan, Y. Feng, S. Xu, M. Yeng, C. Wang: Study of the fabrication and properties of short carbon fiber/silver matrix composite. *Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials* 27 (1996), 6, p.514-522

97Wede G. Wedler: Die elektrische und thermische Leitfähigkeit der Metalle. In: G. Wedler: Lehrbuch der Physikalischen Chemie. 4th ed., Weinheim : Wiley-VCH (1997), p.832ff.

97Yan S. Yan, S. Xu, Y. Feng, M. Ying, C. Wang: Application study of carbon fiver/graphite/silver matrix composite electric brushes. *Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials* 28 (1997), 2, p.192-195

98Edie D.D. Edie: The Effect of Processing on the Structure and Properties of Carbon Fibers. *Carbon* 36 (1998), 4, p.345-362

98Grae J. E. Graebner, S. Jin: Chemical Vapor Deposited Diamond for Thermal Management. *JOM* 50 (1998), 6, p.52-55

98Suer M. Suery, C. Milliere, V. Jacob: Fabrication and Characterization of Silver Based Electrical Contact Composites. 2nd International Conference on Cast Metal Matrix Composites, Tuscaloosa, Alabama (USA) (1998), p.295-305

98Vito L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, J. Kolar: The surface energy of metals. *Surface Science* 411 (1998), p.186-202

98Zehr R. Zehringer, A. Stuck, T. Lang: Materials Requirements for High Voltage, High Power IGBT Devices. *Solid State Electronics* 42 (1998), 12, p.2139-2151

99Chan S.-Y. Chang, J.-H. Lin, S.-J. Lin, T. Z. Kattamis: Processing Copper and Silver Matrix Composites by Electroless Plating and Hot Pressing. *Metallurgical and Materials Transactions A* 30A (1999), p.1119-1136

99Dorf S. Dorfman, D. Fuks, M. Suery: Diffusivity of carbon in copper- and silver-based composites. *Journal of Materials Science* 34 (1999), p.77-81

99Lass E. Lassner, W.-D. Schubert: Tungsten - Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds. 1st ed., New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow : Kluwer Academic/Plenum Publisher (1999)

99Lee C.-Y. Lee: The Preparation of Titanium-based Thin Film by CVD Using Titanium Chlorides as Precursors. *Chemical Vapor Deposition* 5 (1999), 2, p.69-73

Curriculum vitae

DI Robert Christian Hula

Große Neugasse 15/8

1040 Wien

Persönliche Daten

Geburtsdatum	28.9.1976
Geburtsort	Wien
Staatsangehörigkeit	Österreich
Familienstand	ledig

Bildungs- und Lebensweg

04/2007-03/2010	**Dissertation an der TU Wien,** Institut für Chemische Technologien und Analytik Forschungsgruppe Nanowerkstoffe
03/2007	**Diplomprüfung an der TU Wien** mit Auszeichnung, Institut für Chemische Technologien und Analytik „Silberbeschichtung von Wolframcarbidpulvern zur Anwendung in elektrischen Kontaktwerkstoffen“
2004-2005	Ableistung des ordentlichen **Zivildienstes**, Fonds Soziales Wien
1999-2002	Unterbrechung des Studiums aus familiären Gründen
1995/1996	Beginn des **Studiums der Technischen Chemie an der TU Wien,** Studienschwerpunkt Chemie und Technologie der Materialien – **Anorganische Werkstoffe**
1990-1995	**HBLVA für Chemische Industrie**, Abteilung für Technische Chemie und Umwelttechnik, Rosensteingasse, Wien Matura mit ausgezeichnetem Erfolg

Berufserfahrungen

seit 04/2007	**Technische Universität Wien**, Universitäts-Assistent am Institut für Chemische Technologien und Analytik, Forschungsgruppe Nanowerkstoffe
10/2003- 03/2007	**med IT consulting**, IT-Beratung und Betreuung, Wien
2004-2005	**Fonds Soziales Wien**, Zivildienst
02/1998-10/2001	**Institut für Gerichtliche Medizin der Universität Wien**, Chemische Abteilung

Sonstige Aktivitäten

5 Jahre freier Referent für Jugendprävention (Aids Hilfe Wien): Vortragstätigkeit in Schulen und Jugendzentren, Mitentwicklung des Peer-Education-Programms und Weiterbildung in gruppendynamischen Techniken

Persönliche Interessen

Kochen, Bergwandern, Hunde, Lesen, Reisen

Wien, im März 2010