



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

DIPLOMARBEIT

Wolframcarbid/Silber-Kontaktwerkstoffe durch Gasdruckinfiltration

ausgeführt am Institut für
Chemische Technologien und Analytik
der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von

Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christian Edtmaier

durch

Thomas Stadler
Jahngasse 3/10
1050 Wien

Wien, März 2017

Danksagung

Ich möchte allen Personen danken, die mich beim Erstellen dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein aufrichtiger Dank gilt Herrn Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christian Edtmaier, für die Betreuung während der Diplomarbeit und für seine Geduld mit mir.

Ich möchte Herrn Univ.Ass. Dipl.-Ing. Jakob Segl für die Unterstützung und Erklärungen im Umgang mit den verwendeten Gerätschaften und seinen Rat bei verschiedensten Problemen danken. Weiterer Dank gebührt Herrn Marius-Kalman Mayer für die Anpassungen und Reparaturen der Grafitbauteile, Herrn Wolfgang Tomischko für die Reparaturen der elektronischen Messgeräte und Herrn Dipl.-Ing. (FH) Seyed Ahmad Hashemi Gerdehi für die Aufnahme der REM-Bilder.

Besonderer Dank gilt meiner Frau die mir während der Diplomarbeit stets zur Seite stand und nicht zuletzt meinen Freunden und meiner Familie, die mich immer wieder aufs Neue motivierten.

„Wirkliches Neuland in einer Wissenschaft kann wohl nur gewonnen werden, wenn man an einer entscheidenden Stelle bereit ist, den Grund zu verlassen, auf dem die bisherige Wissenschaft ruht, und gewissermaßen ins Leere zu springen.“

--Werner Heisenberg (1901-76), dt. Physiker

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	3
2.	Wolframcarbid/Silber-Kontaktwerkstoffe	6
2.1.	Wolframcarbid	6
2.1.1	Eigenschaften	6
2.1.2	Herstellung.....	7
2.1.3	Anwendungen	8
2.2.	Silber.....	9
2.2.1	Eigenschaften	9
2.2.2	Gewinnung.....	10
2.2.3	Anwendungen	14
2.2.4	Handelsformen und Gehaltsangaben	14
2.3.	Silicium.....	15
2.3.1	Eigenschaften	15
2.3.2	Herstellung und Verwendung	16
2.4.	WC/Ag-Kontaktwerkstoffe.....	18
2.4.1	Eigenschaften	18
2.4.2	Herstellung.....	19
2.4.3	Anwendung.....	20
2.4.4	Ähnliche Kontaktwerkstoffe	20
3.	Drainagekurven.....	21
4.	Aufgabenstellung	22
5.	Experimentelle Untersuchungen	23
5.1.	Übersicht.....	23
5.2.	Verwendete Materialien	23
5.2.1	WC-Pulver.....	23
5.2.2	Silber/Silicium	23
5.3.	Verwendete Apparaturen.....	24
5.3.1	Infiltrationsanlage	24
5.3.2	Wärmebehandlung.....	25
5.3.3	Elektrische Leitfähigkeit.....	25
5.3.4	Thermische Leitfähigkeit	26
5.4.	Probenvorbereitung.....	28
5.5.	Gasdruckinfiltration.....	29
5.6.	Wärmebehandlung	31
5.6.1	Lösungsglühen.....	32
5.6.2	Auslagern.....	32
5.7.	Charakterisierung.....	33
5.7.1	Dichtemessung	33
5.7.2	Porosität.....	33
5.7.3	Elektrische Leitfähigkeit.....	34
5.7.4	Thermische Leitfähigkeit	34
5.7.5	Optische Untersuchung.....	35
6.	Ergebnisse und Diskussion	36
6.1.	Verwendete WC-Pulver	36

6.2.	Drainagekurven	47
6.3.	Elektrische und thermische Leitfähigkeit	56
6.4.	Wärmebehandlung	62
6.4.1	Elektrische Leitfähigkeit	63
6.4.2	Thermische Leitfähigkeit	69
6.5.	Optische Untersuchungen	76
6.5.1	Schliffbilder	76
6.5.2	Bruchflächen	79
7.	Zusammenfassung	95
8.	Abbildungsverzeichnis	96
9.	Tabellenverzeichnis	100
10.	Literaturverzeichnis	101

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Herstellung eines viel verwendeten Kontaktwerkstoffes aus Wolframcarbid (WC) und Silber (Ag) durch Infiltration.

Kontaktwerkstoffe sind Materialien die in elektrischen Schaltgeräten zum Öffnen und Schließen elektrischer Stromkreise eingesetzt werden, dabei müssen Ströme im Bereich von wenigen mA bis zu 100 kA zuverlässig geschaltet werden, die Anforderungen an den Kontaktwerkstoff sind dabei sehr vielseitig und teilweise widersprüchlich, so dass für jede Anwendung der passende Kontaktwerkstoff gefunden werden muss.

WC/Ag-Kontaktwerkstoffe werden aufgrund ihrer Eigenschaften besonders in Vakuumschaltgeräten im Niedrig- bis Mittelspannungsbereich (bis ca. 36kV) eingesetzt. Vakuumschalter werden seit ca. 1970 hauptsächlich wegen ihrer langen Lebensdauer und Wartungsfreiheit in explosionsgefährdeten Bereichen (z.B. Bergbau, chemische Industrie), in Leistungsschaltern und für sehr hohe Nennströme eingesetzt.

Abgesehen von den allgemein an Kontaktwerkstoffe gestellten Anforderungen wie Abbrandfestigkeit, Verschweißresistenz, niedriger Kontaktwiderstand, hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit, hohe Härte und Korrosionsbeständigkeit, günstige Herstellung sowie gute Bearbeitbarkeit, müssen Werkstoffe für Vakuumschalter noch zusätzliche Kriterien erfüllen. Besonders wichtig sind dabei eine geringe Gasfreisetzung bei Lichtbogeneinwirkung, ein gutes Ausschaltvermögen (schnelle dielektrische Wiederverfestigung, hohe Durchschlagfestigkeit) und ein geringer Abreißstrom.

Diese Anforderungen lassen sich mit reinen Metallen oder Legierungen nicht oder nur schlecht in einem Werkstoff vereinen, weshalb in diesem Bereich oft Verbundwerkstoffe mit individuell einstellbaren Eigenschaften zum Einsatz kommen, die nahezu ausschließlich über pulvermetallurgische Verfahren hergestellt werden.

Die in dieser Arbeit bearbeiteten WC/Ag-Kontaktwerkstoffe vereinen die gute elektrische und thermische Leitfähigkeit des Silbers mit der hohen Verschleißfestigkeit und dem hohen Schmelzpunkt des Wolframcarbids. [1]

Um zu verstehen welche Eigenschaften für ein Vakuumschaltgerät wichtig sind, ist es unerlässlich zu verstehen welche Prozesse bei einem Schaltvorgang im Vakuum ablaufen. Im Folgenden sollen diese Prozesse kurz umrissen werden. [2]

Beim Trennen eines Kontaktes wird der Stromkreis während einer

Stromhalbschwingung unterbrochen, dabei kommt es zu einer Entladung die den Strom bis zum nächsten Stromnulldurchgang weiterführt. Da in der Vakuumkammer nur verdampftes Kontaktmaterial vorhanden ist hängen die Eigenschaften des entstehenden Lichtbogens stark vom verdampften Material ab, man spricht auch von einem Metaldampfbogen. Im Idealfall besteht der Lichtbogen aus vielen einzelnen, parallelen Entladungen die über die gesamte Kontaktfläche verteilt sind, was zu einer gleichmäßigen thermischen Belastung der Kontakte führt. Die Fußpunkte dieser Entladungen haben wenige μm Durchmesser und werden als Kathodenflecke bezeichnet. Ein einzelner Kathodenfleck kann bis zu 200 A bei einer Stromdichte von $10^8 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ führen.

Werden nur geringe Ströme geschaltet, kann es zu einem frühzeitigen Abriss des Stroms (*Chopping*) vor dem Stromnulldurchgang kommen, da die Leistungszufuhr in die Kathodenflecke nicht ausreicht um Metaldampf und damit Ladungsträger zu erzeugen, was zu Überspannungen im Schaltkreis führen kann. Die Höhe dieses Choppingstromes ist stark abhängig von den Eigenschaften des Kontaktmaterials, im Besonderen bewirken ein hoher Dampfdruck, ein hohe Austritts- und Ionisierungsspannung und eine geringe elektrische und thermische Leitfähigkeit einen niedrigen Choppingstrom.

Nach dem Stromnulldurchgang wird die Schaltstrecke innerhalb von wenigen Mikrosekunden wieder isolierfähig und verhindert so ein erneutes Zünden des Lichtbogens. Die benötigte Zeit ist dabei vom Abklingen des nach Stromnull vorhandenen Restplasmas bestimmt. Dabei diffundieren und rekombinieren Ladungsträger unter dem Einfluss der wiederkehrenden Spannung, Metaldampf kondensiert an den Oberflächen der Kontakte und Tröpfchen und fliegende Partikel lagern sich abhängig von ihrer Konsistenz mehr oder weniger fest an Oberflächen ab. Diese Vorgänge führen dazu, dass die Kontaktoberflächen sich bei jedem Schaltvorgang verändern und sich Unebenheiten ausbilden, was zu einem unerwünschten Wiederzünden des Lichtbogens führen kann.

Einen wichtigen Einfluss auf alle hier ablaufenden Prozesse hat bei WC/Ag-Verbundwerkstoffen außerdem die Partikelgröße des verwendeten WC-Pulvers. Temborius et al. [3] konnten zeigen, dass sich durch die Verwendung eines feineren Pulvers zwar der Choppingstrom erhöht, das Schaltvermögen, also die Zahl der erfolgreichen Schaltvorgänge in Bezug zu allen Schaltversuchen, sich jedoch deutlich verbessern lässt und dass außerdem der Materialverlust an den Kontakten

durch Lichtbogenerosion stark abnimmt, was eine längere Lebensdauer des Vakuumschaltgerätes zur Folge hat.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt welchen Einfluss die WC-Partikelgröße auf die Herstellung des Verbundwerkstoffes hat, wie Silicium als Beimengung zur Ag-Matrix das Infiltrationsverhalten bei der Herstellung beeinflussen kann und wie der Einfluss des Siliciums auf die elektrische und thermische Leitfähigkeit des Kontaktwerkstoffes durch Wärmebehandlungen reduziert werden kann.

2. Wolframcarbid/Silber-Kontaktwerkstoffe

WC/Ag(Si)-Kontaktwerkstoffe sind Metall-Matrix-Verbundwerkstoffe (MMCs). MMCs sind heterogene Werkstoffe, aus zwei oder mehr innig miteinander verbundenen Komponenten, bei denen mindestens die Komponente, aus der das Volumen des Werkstücks überwiegend besteht, ein Metall ist [4]. Hierbei ist anzumerken, dass ein Verbundwerkstoff mit einem Metallanteil unter 50 % definitionsgemäß keinen MMC darstellt, diese Unterscheidung wird aber im Allgemeinen nicht konsequent durchgeführt [5], weshalb im Folgenden auch Verbundwerkstoffe mit einem Matrixanteil <50 % als MMC bezeichnet werden, entscheidend ist dabei, dass ein zusammenhängendes Metallgerüst vorliegt.

Verbundwerkstoffe vereinen die einzelnen Komponenten zu einem neuen Werkstoff mit neuen Eigenschaften. Um ein Verständnis für diese neuen Eigenschaften zu erlangen ist es nützlich zuerst die Eigenschaften der einzelnen Komponenten zu betrachten.

2.1. Wolframcarbid

2.1.1 Eigenschaften

Wolframmonocarbide ist das einzige bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile Carbide des Wolframs, die chemische Formel ist WC. Es bildet metallisch graue Kristalle und wird von den meisten Säuren und Laugen nicht angegriffen. In einer 4:1 Mischung aus HNO₃ und HF löst es sich über Raumtemperatur, H₂SO₄, HNO₃ sowie Königswasser vermögen es in der Siedehitze zu lösen. Tabelle 2.1 zeigt ausgewählte physikalische Eigenschaften von Wolframcarbid. [6]

Tabelle 2.1: Ausgewählte physikalische Eigenschaften von Wolframcarbid nach [6] und [7]

Molgewicht	195,86 u
Dichte (20 °C)	15,6 g·cm ⁻³
Schmelzpunkt	2800 °C (Zersetzung)
Wärmeleitfähigkeit (20 °C)	120 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
Spez. elektr. Widerstand (0 °C)	17-25 µΩ·cm
Elastizitätsmodul (20 °C)	670-707 GPa
Vickershärte (HV30), feinkörnig	2400 - 2800

2.1.2 Herstellung

Wolframcarbid kann auf verschiedenen Wegen aus verschiedenen Grundstoffen hergestellt werden. Die wichtigsten Verfahren werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Konventionelle Carburierung

Der größte Teil der Wolframcarbid Produktion erfolgt auf dem Weg der konventionellen Carburierung. Dabei werden die Elemente in Form von Wolframpulver und Industrieruß (*Carbon Black*), unter exakter Einhaltung der Kohlenstoffbilanz, intensiv miteinander vermischt und anschließend pelletiert. Im Schubofen gelangt das Pulvergemisch in Wasserstoffatmosphäre bei 1300 – 1700 °C zur Reaktion.

Mit dieser Methode lassen sich Wolframcarbidpulver mit einer mittleren Partikelgröße von 0,15 – 12 µm herstellen.

Hochtemperatur Carburierung

Die Pulvervorbereitung erfolgt auf dem gleichen Weg wie oben, die Carburierung findet jedoch bei Temperaturen von 1800 – 2200 °C statt. Bei Temperaturen über 1900 °C kommt es zu starkem Kornwachstum, wodurch Produkte mit mittleren Partikelgrößen von bis zu 50 µm hergestellt werden können.

Direkte Carburierung

Hierbei wird WO_3 mit Kohlenstoff vermischt, pelletiert und anschließend in einem zweistufigen Prozess in zwei Röhrenöfen gebrannt. Zuerst in Stickstoffatmosphäre bei 1350 °C (Reduktion) und dann in Wasserstoffatmosphäre bei 1650 °C (Carburierung).

Im Gegensatz zu den oben genannten Methoden wird bei der direkten Carburierung die mittlere Partikelgröße des Produkts nicht von der Partikelgröße der Ausgangsstoffe beeinflusst, sondern größtenteils von den Prozessbedingungen und der Qualität der eingesetzten Pulver. Der entscheidende Schritt für den Erhalt von äußerst feinem Pulver ist dabei die Reduktion von $WO_{2,72}$ zu WO_2 im ersten Schritt des Prozesses, wobei nadelförmiges $WO_{2,72}$ zu sehr feinen WO_2 -Partikeln zerfällt, welche im weiteren zu WC-Partikeln von ca. der selben Größe umgewandelt werden. Die feinsten auf diesem Weg herstellbaren Pulver haben eine mittlere Partikelgröße von ca. 0,15 µm.

Alternative Verfahren

Andere Verfahren sind wirtschaftlich gesehen von untergeordneter Bedeutung und

werden hier deshalb nur aufgezählt: *Menstruum tungsten carbide production (Kennametal Inc.)*, *The Rapid Carbothermal Reduction (RCR) Process (The Dow Chemical Company)*, *The Chemical Vapor Reaction (CVR) Process (H. C. Starck)*, *The Spray Conversion Process (Nanodyne Inc.)*. [6]

2.1.3 Anwendungen

Wolframcarbid findet hauptsächlich aufgrund seiner hohen Härte und guten chemischen Widerstandsfähigkeit Anwendungen in Industrie und Technik.

Hartmetalle

Der größte Teil des weltweit produzierten Wolframs (über 60 % [6]) wird zur Herstellung von Hartmetallen aus Wolframcarbid benötigt.

Hartmetalle sind Verbundwerkstoffe, die die Härte der kovalenten Carbide mit der Zähigkeit des Matrixmetalls (*Binder*) verbinden. Als Hartstoff kommt dabei hauptsächlich Wolframcarbid (aber auch Tantal- oder Titancarbid) zum Einsatz, als Binder wird meist Cobalt verwendet, aber auch die Verwendung von Nickel oder Eisen ist möglich. Durch diese Kombination von Härte und Zähigkeit eignen sich Hartmetalle für eine Vielzahl von Anwendungen:

- Spanende Metallbearbeitung
- Bearbeitung von Holz und Kunststoffen
- Bergbau
- Gesteinsbohren
- Pressmatrizen
- Ziehsteine für Drähte
- Mühlen und Mahlkörper

Die Eigenschaften des Hartmetalls hängen dabei stark mit der Partikelgröße des Wolframcarbidpulvers und dem Binderanteil zusammen. Allgemein lässt sich sagen, dass feinere Pulver zu einer Steigerung der Härte sowie der Druck- und Biegefestigkeit und zur Verringerung der Bruch- und Schlagzähigkeit führen. Eine Erhöhung des Binderanteils bewirkt eine Abnahme der Härte, des E-Moduls und der Druckfestigkeit, sowie eine Zunahme der Biegefestigkeit und der Bruchzähigkeit.

Katalysatoren

WC verhält sich als Katalysator in vielen Reaktionen ähnlich wie Platin. Es kann im

Gegensatz zu den meisten Metall- und Oxidkatalysatoren unter verschiedensten Bedingungen sowohl im oxidativen als auch im reduktiven Bereich eingesetzt werden.

Hauptsächlich findet es in der organischen Synthese Anwendung, z.B. als Katalysator in der Fischer-Tropsch Synthese, aber auch in Brennstoffzellen kann es zur Oxidation von Wasserstoff eingesetzt werden.

Panzerbrechende Munition

Aufgrund seiner hohen Dichte und Härte wurde Wolframcarbid auch als Kernmaterial für Wuchtgeschosse verwendet, es löste dabei die bis dahin gebräuchlichen Stahlkerne ab. Mittlerweile wird anstelle von Wolframcarbid Wolfram-Schwermetall oder abgereichertes Uran verwendet. [8]

2.2. Silber

2.2.1 Eigenschaften

Silber ist dem Menschen bereits seit 4000 v.Chr. bekannt. Das chemische Symbol Ag leitet sich von der lateinischen Bezeichnung *argentum* ab. Es gehört zu den Edelmetallen und hat als Reinmetall die höchste elektrische und thermische Leitfähigkeit, sowie den niedrigsten Kontaktwiderstand aller Metalle. Silber hat unter den Metallen das beste Reflexionsvermögen im Bereich des sichtbaren Lichts, es beschlägt jedoch sehr schnell und verliert dadurch schnell seinen typischen weißen Glanz. Es ist etwas härter als Gold und steht nur diesem in seiner Duktilität etwas nach. Es wird von Luftsauerstoff und nicht-oxidierenden Säuren nicht angegriffen, beschlägt jedoch bei Vorhandensein von Schwefelwasserstoff (Bildung von Ag_2S , *Anlaufen*). In konzentrierter Salpetersäure ist es unter Bildung von Silbernitrat gut löslich. Auch in oxidierender Schwefelsäure ist es vor allem bei erhöhter Temperatur gut löslich. Metallisches Silber ist ungiftig, viele seiner Salze sind jedoch für den Menschen giftig. [9] [7]

Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Tabelle 2.2: Ausgewählte physikalische Eigenschaften von Silber nach [9]

Ordnungszahl	47
Atomgewicht	107,868 u
Dichte (20 °C)	10,49 g·cm ⁻³
Dichte (flüssig, am Schmelzpunkt)	9,35 g·cm ⁻³
Schmelzpunkt	961,9 °C
Siedepunkt	2212 °C
Wärmeleitfähigkeit (20 °C)	418 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
Spez. elektr. Widerstand (0 °C)	1,465 μΩ·cm
Elastizitätsmodul (20 °C)	82 GPa
Vickershärte	26

2.2.2 Gewinnung

Vorkommen

Silber kommt sowohl gediegen, als reines Silber oder zusammen mit Gold als Elektrum, als auch in der Form verschiedener, meist sulfidischer Erze vor. Die Erzlagerstätten sind auf Grund des chalcophilen Charakters des Silbers, im Gegensatz zu anderen Edelmetallen, über den gesamten Globus verteilt.

Besondere Bedeutung für die Gewinnung von Silber haben vulkanogene Lagerstättentypen bei denen das Silber als Nebenprodukt von Blei, Zink und Kupfer gewonnen wird. Vor Allem der Bleiglanz (PbS), der Kupferkies (CuFeS₂) und die Zinkblende (ZnS) können beträchtliche Mengen an Silber in fester Lösung enthalten. Neben den oben genannten Buntmetall Lagerstätten mit Silber als Begleitmetall sind auch Silbererz Lagerstätten, bei denen Begleitmetalle nur eine untergeordnete Rolle spielen, wirtschaftlich von Bedeutung. [9]

Tabelle 2.3 zeigt die wirtschaftlich bedeutendsten Silbererze, Abbildung 2.1 zeigt die weltweite Silberförderung aufgeteilt nach Art der Lagerstätten.

Tabelle 2.3: Wirtschaftlich bedeutende Silbererze nach [9]

Name	Formel
Argentit	Ag_2S
Dyscrasit	Ag_3Sb
Proustit	Ag_3AsS_3
Pyrargyrit	Ag_3SbS_3
Tennantit	$(\text{Cu, Fe, Ag})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$
Tetraedrit	$(\text{Cu, Fe, Ag})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{14}$
Stephanit	Ag_5SbS_4

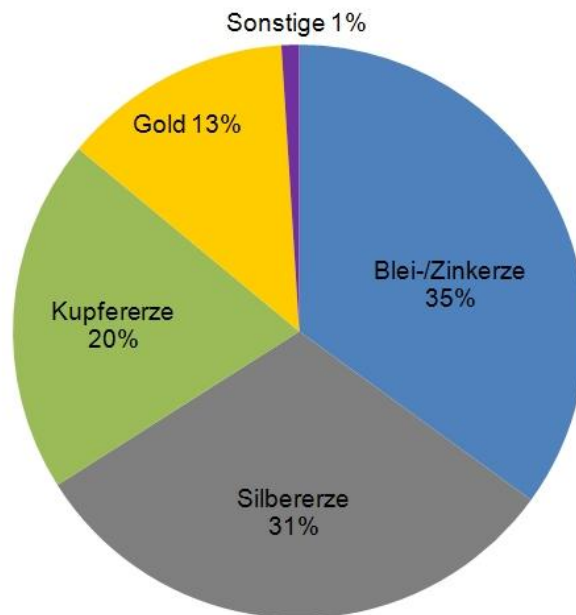


Abbildung 2.1: Art der Lagerstätten zur Silberförderung weltweit, Gesamtproduktion 27.293 t, 2014

[10]

Primärgewinnung aus Blei- und Blei-/Zinkerzen

Silber wird in der Bleischmelze nach dem *Parkes-Verfahren* angereichert. Dabei wird der Bleischmelze in drei Schritten bei einer Temperatur von ca. 450 °C 1,5 % Zinkstaub eingerührt und auf knapp unter 400 °C abgekühlt. Da sich bei dieser Temperatur Blei und Zink nicht ineinander lösen, Silber jedoch gut in geschmolzenem Zink löslich ist, scheiden sich beim Abkühlen Zink/Silber Mischkristalle (*Zinkschaum*) aus. Nach dem Ausseigern von weiterem Blei bleibt der sogenannte *Reichschaum* zurück, der bis zu 10 % Silber und ca. 75 % Blei enthält.

Das Silber wird durch Treibarbeit (*Kupellation*) aus dem Reichblei gewonnen. Dazu wird in einem Treibofen oder Konverter bei einer Arbeitstemperatur zwischen 900 und 1000 °C Luft auf die Schmelze geblasen, wobei das Blei oxidiert wird. Die Schlacke wird kontinuierlich abgezogen, bis schlussendlich das Rohsilber

(*Blicksilber*) an der Oberfläche liegt. Dieses wird im Anschluss direkt zu Anoden für die folgende Raffinationselektrolyse vergossen.

Primärgewinnung aus Silber- und Golderzen

Die Gewinnung erfolgt vorwiegend durch Cyanidlaugung, wobei fein gemahlene Erze mit Natriumcyanid und Luftsauerstoff behandelt werden, Gold und Silber werden so als Cyanokomplexe gelöst und können nach Abtrennen des Feststoffs mit Zinkstaub zementiert werden.

Bei der Gewinnung von Silber aus Golderzen folgt das Silber in allen Schritten dem Gold, das so erhaltene Rohgold, mit einem Silbergehalt von 10 - 20 % wird dann anschließend nach dem *Miller-Verfahren* raffiniert. Dabei wird Chlorgas in die Metallschmelze eingeleitet und das Silber als Silberchlorid in der Schlacke gesammelt.

Zu erwähnen ist auch noch die Amalgamierung, also das Lösen von Silber in Quecksilber, welche jedoch aufgrund gesundheitlicher Bedenken nur noch historische Bedeutung hat.

Primärgewinnung aus Kupfererzen

Bei der Kupferherstellung verbleibt Silber mit anderen Edelmetallen im Rohkupfer. Dieses wird mittels Raffinationselektrolyse gereinigt, dabei fallen Anodenschlämme an die neben Silber weitere Edelmetalle, sowie Blei, Kupfer, Nickel, Schwefel, Selen, Tellur, Arsen, Antimon und Wismut enthalten.

Da der Hauptbestandteil der Anodenschlämme meist Kupfer ist, wird dieses in einem ersten Schritt mit Schwefelsäure und Luftsauerstoff gelöst, der Restgehalt an Kupfer liegt dann bei 2 - 5 %. Anschließend werden die anderen Verunreinigungen über oxidierende Röst- und Sinterverfahren sowie Laugung mit Natronlauge, verdünnter Schwefelsäure oder heißem Wasser, so weit wie möglich abgetrennt.

Die so vorbehandelten Anodenschlämme werden im Doré-Ofen oder im rotierenden Konverter oxidierend geschmolzen. Das so erhaltene Rohsilber hat einen Silbergehalt von ca. 95 % und wird als *Doré-Metall* bezeichnet.

Ältere Verfahren, wie das *Augustin-Verfahren* (chlorierendes Rösten bei der Kupferherstellung anfallenden Kupfersteins aus dem Schachtofen und anschließendes Herauslösen des Silberchlorids mit Natriumchloridlösung) oder das *Ziervogel-Verfahren* (sulfatisierendes Rösten von Kupferstein und anschließende Laugung mit schwefelsaurem Wasser) haben mit dem Aufkommen der elektrolytischen Kupferraffination an Bedeutung verloren.

Sekundärgewinnung aus dem Blei/Silber-Hüttenprozess

Silberhaltiges *Gekrätz* (= nichtmetallische Konzentrate) wird im Schachtofen reduzierend verschlackt, die dabei entstehende Blei/Silber-Legierung wird *Werkblei* genannt. Dieses wird im Treibofen oder im Konverter oxidierend geschmolzen. Dabei werden alle Unedelmetalle oxidiert und können von der Edelmetallschmelze abgezogen werden. Die abgezogenen Oxide können noch geringe Mengen an Edelmetall mitführen und werden daher wieder dem Schachtofen zugeführt. Silberhaltiges *Scheidgut* (= homogen schmelzbares Metall) kann direkt im Konverter aufgeschmolzen werden.

Das im Treibofen verbleibende Edelmetall besteht hauptsächlich aus Silber und wird aufgrund seines Goldgehalts *Güldischsilber* genannt, dieses wird zu Anoden vergossen und der Raffinationselektrolyse zugeführt.

Sekundärgewinnung durch Scheidgutlaugung oder -elektrolyse

Sind Silber/Kupfer-Legierungen mit einem Mindestanteil von ca. 30 % Kupfer aufzuarbeiten, so kann dies durch Herauslösen des Kupfers aus dem Silberskelett auf hydrometallurgischem Weg geschehen. Hierzu wird das Scheidgut, dessen Partikelgröße oder Schichtdicke 0,2 mm nicht überschreiten sollte, bei ca. 90 °C in verdünnter Schwefelsäure unter Einleitung von Luft, Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid, gerührt. Der erhaltene Rückstand kann der Raffinationselektrolyse zugeführt werden.

Wenn in der Legierung auch Gold und andere Buntmetalle vorhanden sind, wird die *Dietzel-Elektrolyse* angewendet. Dabei wird das Scheidgut in einer schwachsauren Kupfernitratlösung anodisch gelöst, das Kupfer scheidet sich an den rotierenden Kathoden ab, das Silber wird durch Zementation abgeschieden, der Elektrolyt wird dabei in einem Kreislauf geführt.

Sekundärgewinnung aus Fotomaterialien

Die Aufarbeitung von Filmmaterial erfolgt je nach Art des Trägermaterials entweder durch ein Waschen mit alkalischen, sauren oder biochemischen Agentien mit anschließender Trocknung oder durch Veraschung und anschließende Verschlackung. In beiden Fällen fällt ca. 99 % reines Silber an, welches anschließend raffiniert werden kann.

Fotoschlämme die 5 - 50 % Silber enthalten werden mit z.B. Formaldehyd reduziert, der anfallende Silberschlamm wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet und dann meist im Treibofen weiter aufgearbeitet (s.o.).

Silber aus Fixierbädern kann direkt elektrolytisch abgeschieden werden.

Raffination

Die Raffination von Silber erfolgt auf dem elektrolytischen Weg, dabei werden hauptsächlich die *Möbius-* und die *Balbach-Thum-Elektrolyse* angewandt, welche sich vor allem in der Anordnung der Elektroden unterscheiden.

Das Rohsilber wird in einem salpetersauren Silbernitrat-Elektrolyten anodisch aufgelöst und das Reinsilber an der Kathode wieder abgeschieden. Dabei gehen unedlere Metalle in Lösung oder finden sich als Oxide, gemeinsam mit Gold und den Platinmetallen, im Anodenschlamm. Das erhaltene Elektrolytsilber wird gewaschen, getrocknet, eingeschmolzen und zu Barren vergossen. Es weist eine Reinheit von 99,99 % auf, durch weitere Elektrolyseschritte kann die Reinheit noch weiter erhöht werden.

2.2.3 Anwendungen

Zu den wichtigsten Anwendungsgebieten von Silber zählen folgende Bereiche (Stand: 2014) [10]:

- Industrie (Elektronik, Lote, Fotografie, Fotovoltaik, ...) (18.500 t, 56 %)
- Schmuck (6.700 t, 20 %)
- Silbermünzen und -barren (6.100 t, 18 %)
- Silberwaren (1.900 t, 6 %)

Weitere Anwendung, allerdings in geringeren Mengen, findet Silber in der Medizintechnik (als antibakterieller Bestandteil in Form von Fäden, Beschichtungen oder in kolloidaler Form), in der Zahnmedizin (in Form von Dentalamalgam), in der Katalyse, in Batterien, in Kleidung (als Mittel zur Minimierung von Körpergeruch) sowie in der Wasseraufbereitung.

2.2.4 Handelsformen und Gehaltsangaben

Tabelle 2.4 zeigt einige übliche Reinheitsgrade von unlegiertem Silber.

Tabelle 2.4: Reinheitsgrade von unlegiertem Silber nach [9]

Bezeichnung	Silbergehalt [%]	Beimengungen [ppm]	
Silber <i>good delivery</i>	≥ 99,9	Sonstige Metalle	≤ 1000
Feinsilber	≥ 99,97	Kupfer Blei Wismut Selen Tellur	≤ 300 ≤ 10 ≤ 10 ≤ 5 ≤ 5
Feinsilber 999,9	≥ 99,99	Kupfer Blei Wismut Selen Tellur	≤ 100 ≤ 10 ≤ 10 ≤ 5 ≤ 5
Feinsilber, hochrein	≥ 99,999	Eisen Blei Gold Kupfer Cadmium Wismut Selen Tellur	≤ 2 ≤ 1 ≤ 1 ≤ 1 ≤ 0,5 ≤ 0,5 ≤ 0,5 ≤ 0,5

Der Großteil des Handels wird mit Barren in der Qualität *good delivery* abgewickelt, für technische Anwendungen kommen oft auch Granalien (*Kornsilber*) in Feinsilber Qualitäten zur Anwendung.

Schmuck und andere Silberwaren werden meist aus *Sterlingsilber* gefertigt, dabei handelt es sich um eine Silber/Kupfer Legierung mit einem Silbergehalt von 92,5 %.

2.3. Silicium

2.3.1 Eigenschaften

Silicium ist mit 25,7 % der Gesamtmasse das zweithäufigste Element der Erdkruste (nach Sauerstoff). Es wurde 1824 von Berzelius zum ersten Mal aus Siliciumtetrafluorid durch Reduktion mit Kalium in Form amorphen Siliciums in reiner Form dargestellt. 1854 wurde erstmals kristallines Silicium von Deville hergestellt.

Reines, kristallines Silicium ist grau, hat einen metallischen Glanz und ist relativ inert. Es wird von Säuren (außer Fluorwasserstoff) nicht angegriffen, reagiert jedoch mit Halogenen und verdünnten Basen.

Silicium zählt zur Gruppe der Halbmetalle und ist ein wichtiger Elementhalbleiter. Der elektrische Widerstand ist stark abhängig von Temperatur und Verunreinigungen, es wird vermutet, dass der spezifische Widerstand absolut reinen Siliciums bei

Raumtemperatur in der Größenordnung $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ liegt, für hochreines Silicium liegt der Wert bei ca. $10\text{-}100 \Omega \cdot \text{cm}$ [11].

Tabelle 2.5 zeigt ausgewählte physikalische Eigenschaften von Silicium. [7]

Tabelle 2.5: Ausgewählte physikalische Eigenschaften von Silicium nach [7]

Ordnungszahl	14
Atomgewicht	28,0855 u
Dichte (25 °C)	$2,33 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Schmelzpunkt	1414 °C
Siedepunkt	3265 °C
Wärmeleitfähigkeit (300 °K)	$148 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

2.3.2 Herstellung und Verwendung

Vorkommen

Aufgrund seiner hohen Affinität zu Sauerstoff, kommt Silicium in der Natur fast ausschließlich in Form silikatischer Mineralien oder als Siliciumdioxid (*Quarz*) vor. 2011 waren 1437 Mineralien die Silicium enthalten bekannt, viele Edelsteine bestehen aus Silikaten, aber auch Sand besteht vorwiegend aus Siliciumdioxid. Gediegenes Silicium kommt nur äußerst selten vor. [12]

Ferrosilicium

Ferrosilicium ist eine Legierung aus Silicium und Eisen, mit Siliciumgehalten zwischen 15 und 90 %, handelsübliche Legierungen haben einen Siliciumgehalt von 45, 75 oder 90 %. Es wird hauptsächlich in der Stahl- und Gusseisenindustrie als Zuschlag eingesetzt. 80 % des weltweit produzierten Siliciums werden zur Herstellung von Ferrosilicium benötigt.

Die Herstellung erfolgt wie beim Rohsilicium im Schmelz-Reduktionsofen der zusätzlich noch mit Eisenschrott oder -spänen beschickt wird. [13] [14]

Rohsilicium (metallurgical grade silicon, MG Si)

Rohsilicium hat einen Siliciumgehalt von mindestens 96 % und wird großtechnisch auf dem Weg der carbothermischen Reduktion hergestellt. Dabei wird hochreiner Quarz im Schmelz-Reduktionsofen mit Kohlenstoff (aus Kohle, Koks, oder Holz) bei Temperaturen zwischen 1900 und 2100 °C reduziert. Das geschmolzene Silicium sammelt sich am Boden des Ofens und kann in regelmäßigen Abständen abgestochen und zu Barren vergossen werden. Als Nebenprodukt fallen ca. 10 %

pyrogenes Siliciumdioxid an, welches in der Kunststoffindustrie als Füllstoff Verwendung findet.

Der größte Teil des so hergestellten Siliciums (knapp 50 %) wird zur Herstellung von Aluminium/Silicium-Legierungen (*Silumin*) verwendet, etwa ein Drittel wird für die chemische Industrie zur Herstellung von Silikonen und funktionellen Silanen benötigt. Der Rest wird zur Herstellung von hochreinem Silicium für Photovoltaik- und Halbleiteranwendungen verwendet. [14]

Im Labor lässt sich Silicium auch durch Reduktion von Siliciumdioxid mit Magnesium oder Aluminium herstellen. Anstelle von Siliciumdioxid lässt sich auch Siliciumtetrafluorid (SiF_4 , in Form von $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$) mit Aluminium oder Siliciumtetrachlorid (SiCl_4) mit Zinkdampf zu kristallinem Silicium umsetzen. [13]

Polykristallines Silicium

Polykristallines Silicium hat, abhängig von den eingesetzten Rohstoffen, einen Siliciumgehalt von 99,9999 % (6N, *solar grade*) bis 99,999999999 % (11N, *electronic grade*). Es besteht typischerweise aus ca. 1 - 5 μm großen Kristalliten in unterschiedlichen Kristallorientierungen.

Die am häufigsten verwendete Herstellungsmethode ist das *Siemens-Verfahren*, dabei wird Rohsilicium bei ca. 350 °C im Wirbelschichtreaktor mit Chlorwasserstoff zu Trichlorsilan umgesetzt, dieses wird mehrfach bis zu hoher Reinheit destilliert, anschließend wird Silicium in einem CVD-Prozess bei ca. 1100 °C an Stäben aus Reinstsilicium abgeschieden.

Ein neuerer Prozess ist die Herstellung von Silicium-Granulaten im Wirbelschichtreaktor, durch Zersetzung von Silan oder Trichlorsilan.

Der größte Teil des produzierten polykristallinen Siliciums geht in die Photovoltaikindustrie, aber auch in der Elektronik wird es z.B. als Gate-Material in MOS-FETs verwendet. [13] [14]

Monokristallines Silicium

Silicium Einkristalle werden aus hochreinem (bis zu 11N), polykristallinen Silicium hergestellt und sind ein wichtiger Grundstoff für die Halbleiterindustrie. Zur Herstellung der Einkristalle wird hauptsächlich das *Czochralski-Verfahren* angewendet, dabei wird das polykristalline Silicium zusammen mit eventuellen Dotierungselementen (z.B. Bor oder Phosphor) in einem Quarztiegel aufgeschmolzen, ein Silicium-Impfkristall eingetaucht und unter ständigem Drehen so langsam aus der Schmelze gezogen, dass kontinuierlich weiteres Silicium anwächst.

Die so entstehenden Einkristallstäbe haben einen Durchmesser von bis zu 30 cm. Zur Herstellung von Halbleiterelementen werden die Stäbe in 0,2 - 0,4 mm dicke Scheiben (*Wafer*) geschnitten, die notwendigen Schaltelemente werden über lithografische Verfahren hergestellt. [13] [14]

2.4. WC/Ag-Kontaktwerkstoffe

Der fertige Kontaktwerkstoff vereint die hervorragende elektrische und thermische Leitfähigkeit des Silbers mit der hohen Schmelztemperatur und Härte, sowie der geringen Verschweißneigung und dem niedrigen Dampfdruck des Wolframcarbids zu einem MMC der ideal für die Anwendung in der Vakuumschaltechnik geeignet ist.

2.4.1 Eigenschaften

WC/Ag-Kontaktwerkstoffe werden nach dem internationalen Standard ASTM B 663-94 hergestellt, in welchem auch chemische Zusammensetzungen und physikalische Eigenschaften der drei am häufigsten verwendeten Zusammensetzungen aufgelistet sind. Tabelle 2.6 zeigt die in der ASTM-Norm angegebenen Daten für einen WC/Ag-Kontaktwerkstoff in einem 50/50 Masseverhältnis der durch Infiltration hergestellt wurde.

Tabelle 2.6: Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften von WC/Ag Class B Kontaktwerkstoffen nach ASTM B 663-94 (2000)

	Gehalt [m%]
Silber	48 - 52
Wolframcarbid	52 - 48
Kupfer	≤ 0,5
Cobalt oder Nickel	≤ 0,5
Verunreinigungen, gesamt	≤ 1,0
physikalische Eigenschaften	
Härte (Rockwell B)	86 - 96
Dichte	12,6 g·cm ⁻³
relative Dichte	≥ 96 % d. Theorie
elektrische Leitfähigkeit	45 - 50 % IACS
thermische Leitfähigkeit*	340 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹

*berechnet für WCAg60 (entspricht 50 m% Ag)

Typische Silbergehalte für WC/Ag-Kontaktwerkstoffe reichen von 35 m% bis 65 m%, Verbunde mit mehr Silber verlieren die Vorteile eines durchgehenden WC-Skelettes

während solche mit sehr wenig Silber den Vorteil der hohen elektrischen und thermischen Leitfähigkeit verlieren. [15]

Üblicherweise werden der Silbermatrix keine Legierungselemente zugefügt, es hat sich aber herausgestellt, dass eine Zugabe von unter 1 m% Zr die Lebensdauer des Kontakts aufgrund der verbesserten Benetzung der WC-Körner mit der Silbermatrix und einer damit einhergehenden geringeren Wiederzündungsrate des Lichtbogens nach dem Stromnulldurchgang beträchtlich erhöhen kann. [16]

Eine der herausragendsten Eigenschaften des Kontaktwerkstoffs ist der äußerst niedrige Abreißstrom, also der Strom bei dem der Lichtbogen vor dem Stromnulldurchgang unterbrochen wird, welcher besonders für Vakuumschütze von großer Bedeutung ist. Einhergehend mit niedrigen Abreißströmen kommt aber auch immer ein schlechteres Schaltvermögen, da alle Faktoren die den Erhalt des Lichtbogens zu niedrigen Strömen begünstigen gleichzeitig auch eine Wiederzündung begünstigen. Folglich führen höhere Silbergehalte oder kleinere WC-Partikel zu einer Erhöhung des Abreißstroms. [3]

2.4.2 Herstellung

Aufgrund der hohen Schmelztemperatur des WC und seiner Unlöslichkeit in Ag werden WC/Ag-Kontaktwerkstoffe ausschließlich über die Route der Pulvermetallurgie hergestellt. Dabei kommen hauptsächlich zwei verschiedene Verfahren zum Einsatz. [15]

Infiltration

Der Großteil der industriellen Produktion von WC/Ag-Kontaktwerkstoffen geschieht durch Infiltration. Dafür wird WC-Pulver in der entsprechenden Form zu einem Grünling gepresst und anschließend zu einem offenporigen Skelett gewünschter Dichte gesintert. In diesem Schritt kann bereits eine geringe Menge Ag-Pulver beigemischt werden um die Grünstärke des Presslings zu erhöhen. Anschließend wird Silber in die Poren des gesinterten Skelettes infiltriert.

Mit dieser Methode ist es möglich relative Dichten von über 97 % der Theorie zu erhalten, 100 % der Theorie lassen sich aufgrund einer gewissen geschlossenen Porosität im WC-Skelett jedoch nicht erreichen.

Die

Press-Sinter(-Re-press)

Wenn Bauteile mit einem Durchmesser von nicht mehr als 25 mm produziert werden

sollen kann durch einfaches Mischen von Ag- und WC-Pulver in dem gewünschten Verhältnis, anschließendem Pressen zur gewünschten Form und abschließender Sinterung oberhalb der Schmelztemperatur des Silbers, ein relativ dichter Werkstoff hergestellt werden. Um ein stabiles WC-Skelett zu erhalten sind kleinere WC-Partikel von Vorteil, manchmal wird auch Co, Ni oder Fe als Sinterhilfsmittel beigelegt. Bei der Herstellung von Bauteilen mit hohem Silbergehalt kann abschließend noch ein zweiter Pressschritt (Re-press) durchgeführt werden um die Produkteigenschaften zu verbessern.

2.4.3 Anwendung

WC/Ag-Kontaktwerkstoffe finden vor allem in Schaltgeräten mit hoher Kurzschlussstrombelastung wie z.B. in Niederspannungs-Leistungsschaltern und in verschiedenen Schutzschaltern, sowie in Vakuumschützen im Nieder- bis Mittelspannungsbereich Verwendung [4]. Es können Ströme mit bis zu 5 kA zuverlässig geschaltet werden.

2.4.4 Ähnliche Kontaktwerkstoffe

Aufgrund der vielen Anforderungen die an einen Kontaktwerkstoff gestellt werden, muss, für jede Anwendung der passende Werkstoff ausgesucht werden. WC/Ag zeichnet sich dabei durch seine unerreicht niedrigen Abreißströme aus. Ersetzt man Ag durch Cu erhält man einen sehr ähnlichen Werkstoff, WC/Cu zeigt ein etwas schlechteres Schaltvermögen und höhere Abreißströme, ist dafür aber durch die Verwendung von Cu als Matrixelement günstiger in der Herstellung [3].

Gegenüber W/Ag-Kontakten, welche hauptsächlich als Abbrennkontakte in Mittel- und Niederspannungsleistungsschaltern sowie in strombegrenzenden Leistungs- und Schutzschaltern Einsatz finden, weist WC/Ag eine niedrigere Verschweißneigung und einen geringeren Abbrand auf [1].

3. Drainagekurven

Bei der Infiltration von fein verteilten Partikeln mit flüssigem Metall, wie sie in der Herstellung von WC/Ag-Kontaktwerkstoffen angewendet wird, spielen Kapillarkräfte eine wichtige Rolle. Da die zu benetzende Oberfläche sehr groß ist, haben Kapillarkräfte und Änderungen dieser, einen besonders starken Einfluss auf den Infiltrationsvorgang.

Eine wichtige Rolle bei der Infiltration spielt der Benetzungswinkel θ zwischen Metall und Matrixpartikeln, der sich aus der Young-Gleichung (Formel 3.1) ergibt.

$$\cos(\theta) = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} \quad 3.1$$

θ ...Benetzungswinkel

$\sigma_{SV,SL,LV}$...Oberflächenenergie der Grenzfläche fest/gas, fest/flüssig, flüssig/gas

Für viel Metall/Matrix Kombinationen ist dieser Benetzungswinkel $>90^\circ$ und damit nicht benetzend, was es nötig macht chemische oder technische Hilfsmittel einzusetzen um die Matrix erfolgreich infiltrieren zu können.

Um den Einfluss der Kapillarkräfte auf den Infiltrationsprozess bewerten und messen zu können werden zwei verschiedene Methoden angewandt. Eine Methode ist, die Infiltrationsgeschwindigkeit in einer unidirektionalen Infiltration durch Beobachtung der Infiltrationsfront zu bestimmen und daraus einen der Infiltration entgegen gerichteten Kapillardruck abzuleiten.

Die zweite Methode besteht in der Messung von Drainagekurven. Dafür wird der Volumenanteil des Matrixmetalls in der infiltrierten Probe gegen einen bei der Infiltration angelegten Druck aufgetragen. Aufgrund der hohen Temperaturen und Drücke bei der Infiltration, ist es nötig mehrere Proben bei steigenden Infiltrationsdrücken herzustellen und deren Matrixanteil nach dem Abkühlen zu bestimmen. [17]

Bahraini et al. [17] haben 2005 eine Methode vorgestellt, mit der es möglich ist Drainagekurven in einem einzigen Experiment, analog zur Quecksilberporosimetrie, aufzunehmen.

4. Aufgabenstellung

Bei der Infiltration von Wolframcarbid mit Silber hat die Benetzbarkeit der WC-Partikel mit der Silberschmelze einen entscheidenden Einfluss auf die erreichbare Qualität des Verbundwerkstoffes. Bei schlechter Benetzung kann es zu unvollständiger Infiltration, hoher Porosität und damit einhergehender niedriger elektrischer und thermischer Leitfähigkeit, sowie schlechter mechanischer Stabilität, kommen. Durch geringe Anteile von Legierungselementen in der Matrix, könnten die Infiltrationseigenschaften erheblich verbessert werden, jedoch werden sich diese immer auch auf die elektrischen und thermischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes auswirken.

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss von Silicium als Legierungselement in der Matrix des WC/Ag Verbundes auf die Infiltrationseigenschaften und die elektrische und thermische Leitfähigkeit, festzustellen. Dabei sollte auch untersucht werden ob durch Zulegierung von Silicium zur Matrix eine Spontaninfiltration zu erreichen ist.

Weiter sollte untersucht werden, ob und wie sich die elektrische und thermische Leitfähigkeit durch Wärmebehandlung beeinflussen lässt und welchen Einfluss die Größe der verwendeten WC-Partikel hat.

5. Experimentelle Untersuchungen

5.1. Übersicht

Zur Beurteilung der Infiltrationseigenschaften sollten Drainagekurven angefertigt werden, dafür ist es nötig die im Versuch erreichte Infiltrationstiefe über den beim Versuch angelegten Infiltrationsdruck, aufzutragen.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde über eine Widerstandsmessung nach dem Prinzip der Vierleitermessung gemessen [18], die thermische Leitfähigkeit wurde nach der komparativen Methode bestimmt [19].

5.2. Verwendete Materialien

5.2.1 WC-Pulver

Für die Infiltrationsversuche wurden sechs verschiedene Wolframcarbidpulver mit unterschiedlichen mittleren Partikeldurchmessern verwendet. Tabelle 5.1 zeigt eine Übersicht über die verwendeten Pulver. WC12, WC5,65 und WC0,8 sind industrielle Pulver der Wolfram Bergbau und Hütten AG, wobei WC12 über Hochtemperatur Carburierung, WC5,65 über konventionelle Carburierung und WC0,8 über direkte Carburierung hergestellt wurde (s. Kapitel 2.1.2). Bei den restlichen Pulvern handelt es sich sehr wahrscheinlich auch um Produkte der WBH AG welche vermutlich ebenfalls über konventionelle Carburierung hergestellt wurden.

Tabelle 5.1: Übersicht über die verwendeten WC-Pulver (Herstellerangaben)

Kennzeichnung	mittlerer Partikeldurchmesser [μm]
WC12 (HTWC120)	12
WC5,65 (WC50-90)	5,65
WC3	3,02
WC2,2	2,23
WC1,3	1,27
WC0,8 (CRC035U)	0,81

5.2.2 Silber/Silicium

Für die Infiltrationsversuche mit reinem Silber (Ag) wurden 99,99 % Feinsilber-Granalien, bzw. Silberreste aus vorangehenden Versuchen, verwendet. Für die

Versuche mit Silber/Silicium-Legierungen als Matrixmaterial wurden Legierungen mit 1 m% (AgSi1) bzw. 3 m% (AgSi3) Silicium im Induktionsofen selbst hergestellt.

5.3. Verwendete Apparaturen

5.3.1 Infiltrationsanlage

Die in Abbildung 5.1 dargestellte Gasdruckinfiltrationsanlage diente ursprünglich bei der Austria Metall AG zur Infiltration mit Aluminiumschmelzen und wurde bereits in vorausgehenden Arbeiten durch Verringerung des Heizleiterquerschnittes, hochamperige Zuleitungen und Erhöhung des Kühlwasserflusses [19], für die Infiltration mit Silberschmelzen adaptiert. In Tabelle 5.2 sind die Anlagenparameter zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Anlagenparameter der Gasdruckinfiltrationsanlage

Sekundärstrom	max. 1600 A
max. Heizleistung	ca. 9,6 kW
Maximaldruck	50 bar (Sicherheitsdruck: 150 bar)
Kühlwasserbedarf	ca. 350 l·h ⁻¹
Druckbehältervolumen	ca. 4,5 l
Heizleiter-Durchmesser (innen)	60 mm
Temperaturmessung	Typ K Thermoelement mit Quarzhüllrohr (Position 2 in Abbildung 5.1)

Die Heizleistung wird bei der Anlage manuell über die Primärspannung geregelt, der Gasdruck wird ebenfalls manuell über das Druckminderventil der Gasflasche eingestellt, als Druckgas wurde Argon verwendet. Zum Evakuieren der Anlage diente eine Drehschieberpumpe.

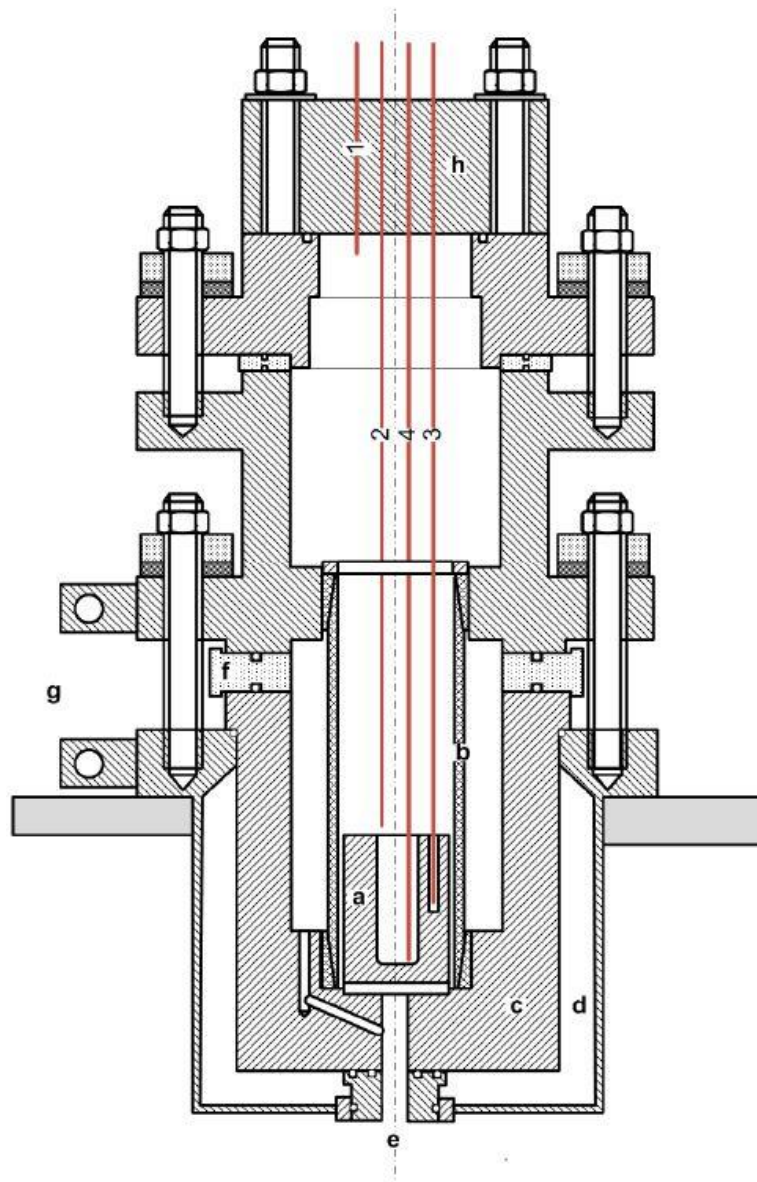


Abbildung 5.1: Autoklav der Gasdruckinfiltrationsanlage

a) Grafittegel, b) Grafit-Heizleiter, c) Druckbehälter, d) Kühlwassermantel, e) Vakuumschluss, f) elektrische Isolierung, g) Stromanschluss, h) Druckdeckel, 1 - 4 (rot): Thermoelemente

5.3.2 Wärmebehandlung

Die Wärmebehandlungen der infiltrierten Proben wurden in zwei Quarzrohröfen (*Melchior*, Fa. Linn High Therm und *Balthasar*, Fa. Nabertherm) im Argongasstrom durchgeführt, nach der Wärmebehandlung wurde in Wasser abgeschreckt.

5.3.3 Elektrische Leitfähigkeit

Die Messung des Widerstands der hergestellten Proben erfolgte an einem von Wolfgang Tomischko, an der Fakultät für Technische Chemie der TU Wien, hergestellten, halbautomatischen Widerstandsmessgerät nach dem Prinzip der Vierleitermessung. Abbildung 5.2 zeigt das Messprinzip des Geräts.

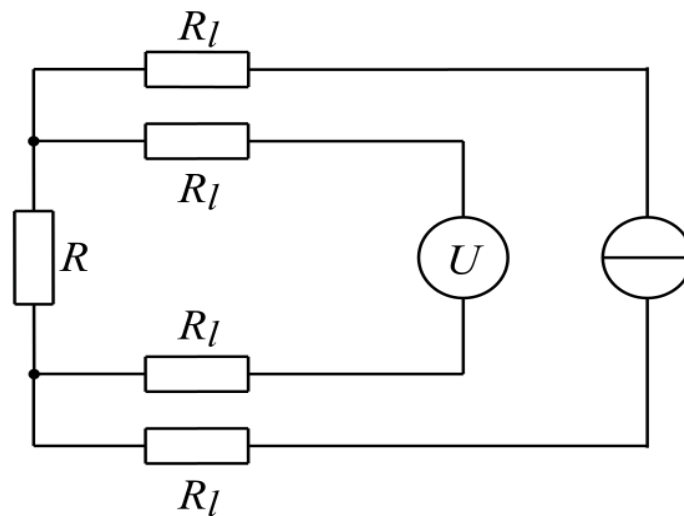


Abbildung 5.2: Prinzip der Vierleitermessung
 R_l ...Leitungswiderstand; R ...Probenwiderstand

Durch diesen Aufbau wird der Einfluss der Leitungswiderstände auf die gemessene Spannung verhindert, der Probenwiderstand kann direkt am Gerät abgelesen werden. Über Formel 5.1 kann die spezifische Leitfähigkeit σ der Probe berechnet werden.

$$\sigma = \frac{x}{R \cdot A} \quad 5.1$$

- σ ...spezifische Leitfähigkeit [$\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$]
- x ...Abstand der Messpunkt [mm]
- R ...gemessener Widerstand [Ω]
- A ...Querschnittsfläche der Probe [mm^2]

5.3.4 Thermische Leitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit der Proben wurde direkt, nach dem komparativen Verfahren, gemessen. Dafür wurde die Probe in Serie mit einem Referenzmaterial (Hartmessing) bekannter Wärmeleitfähigkeit zwischen eine Wärmequelle und eine Wärmesenke, die jeweils mit einem Umlaufthermostaten auf konstanter Temperatur gehalten wurden, eingespannt und anschließend die Temperatur an je zwei Messpunkten auf der Probe P und der Referenz R gemessen.

Aus den Verhältnissen der Temperaturdifferenzen ΔT , der Abstände der Messpunkte

Δx , der Querschnittsflächen A und der bekannten Wärmeleitfähigkeit der Referenz λ_R , lässt sich dann nach Formel 5.2 die spezifische Wärmeleitfähigkeit der Probe λ_P berechnen, Abbildung 5.3 zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten Apparatur.

$$\lambda_P = \lambda_R * \frac{\Delta T_R}{\Delta T_P} * \frac{\Delta x_P}{\Delta x_R} * \frac{A_P}{A_R} \quad 5.2$$

λ_P ...Wärmeleitfähigkeit der Probe [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]

λ_R ...Wärmeleitfähigkeit der Referenz [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]

ΔT_P ...Temperaturdifferenz der Probe [$^{\circ}\text{K}$]

ΔT_R ...Temperaturdifferenz der Referenz [$^{\circ}\text{K}$]

Δx_P ...Abstand der Messpunkte auf der Probe [m]

Δx_R ...Abstand der Messpunkte auf der Referenz [m]

A_P ...Querschnittsfläche der Probe [m^2]

A_R ...Querschnittsfläche der Referenz [m^2]

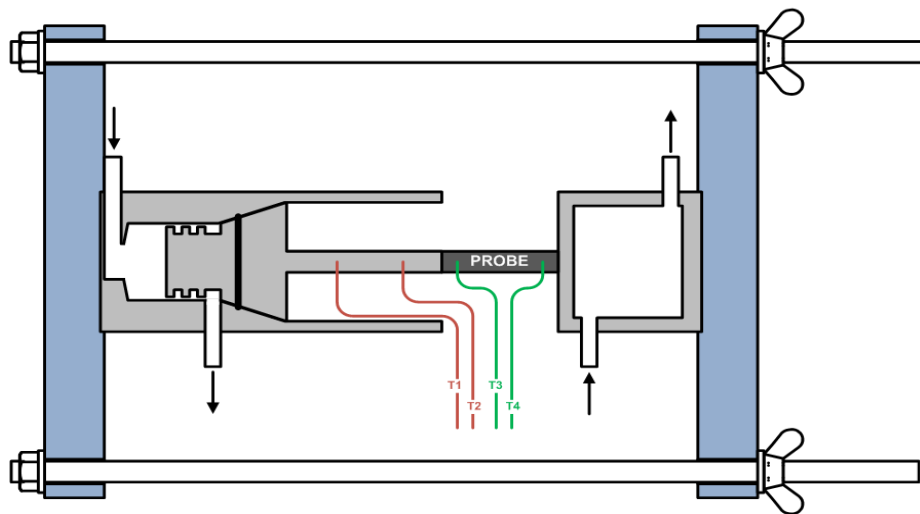


Abbildung 5.3: Schema des Gerätes zur komparativen Wärmeleitfähigkeitsmessung

Um eine ausreichend gute Wärmeübertragung zwischen Probe und Kühlblock, Referenz und Thermoelementen herzustellen wurde Wärmeleitpaste verwendet. In [19] wird ein Messfehler von $\pm 5\%$ angegeben.

5.4. Probenvorbereitung

Bei der Herstellung von Kontaktwerkstoffen über den pulvermetallurgischen Weg, wird in der Industrie üblicherweise das Pulver zuerst gepresst und gesintert, bevor es mit dem Matrixmetall infiltriert wird (s. Kapitel 2.4.2).

In dieser Arbeit wurde darauf verzichtet das Pulver vor der Infiltration zu pressen, stattdessen wurde es in Grafitröhrchen, mit einem Durchmesser von ca. 8 mm und einer Länge von ca. 33 mm gefüllt, die an beiden Enden mit einem Grafitdeckel verschlossen wurden. Beim Befüllen wurden die Röhrchen am Labortisch gerüttelt und darauf geachtet, dass immer möglichst die gleiche Menge an Pulver verwendet wurde, wodurch sichergestellt wurde, dass die Rütteldichte des Pulvers im Röhrchen (bei Verwendung des selben Pulvers) über alle Versuche hinweg möglichst konstant war. Vor und nach dem Befüllen wurden die Röhrchen mit einer Laborwaage gewogen und so die Pulvereinwaage bestimmt.

Für die ersten Versuche wurden in den oberen Deckel mit einem 0,2 mm Bohrer drei Löcher gebohrt, durch die die Silberschmelze bei der Infiltration eindringen kann. Im Verlauf der Arbeit stellte sich jedoch heraus, dass die Löcher einen negativen Einfluss auf die Infiltration haben, weshalb einige Versuche mit größeren Löchern durchgeführt wurden und schließlich die Deckel ganz entfernt wurden. Dadurch kam es zwar bei einigen Proben zu einem Aufwirbeln des Pulvers in der Schmelze, was zur Folge hatte, dass die Proben für die Auswertung unbrauchbar waren und die Reste des Matrixmaterials nicht wiederverwendet werden konnten, dafür konnte jedoch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erheblich gesteigert werden.

Die gefüllten Grafitröhrchen wurden in eine zuvor vorbereitete Grafitform gesteckt. Die Form besteht aus zwei Halbschalen, welche mit einer Bornitrid/Aceton-Suspension bestrichen (um das Zerlegen und Reinigen nach der Infiltration zu vereinfachen) und dann mit handelsüblichem Sekundenkleber zusammengeklebt wurden. Die komplette Form wurde danach in einen ebenfalls mit Bornitrid/Aceton-Suspension bestrichenen, an die Form angepassten Grafitiegel gegeben.

Das Silber, bzw. die Silberlegierung wurde anschließend ebenfalls in den Tiegel, auf die Grafitform gegeben und anschließend infiltriert.

Abbildung 5.4 zeigt die verwendeten Gefäße.



Abbildung 5.4: Grafitgefäße für die Infiltration, von links nach rechts: Grafitröhrchen, Grafitthalbschalen, Grafitriegel

5.5. Gasdruckinfiltration

Es wurden Versuche mit allen sechs in Kapitel 5.2.1 aufgelisteten Pulvern, bei fünf unterschiedlichen Drücken (drucklos, 5, 10, 15 und 20 bar), jeweils mit Ag, AgSi1 und AgSi3 durchgeführt. Tabelle 5.3 gibt eine Übersicht über alle erfolgreich hergestellten Proben, das Schema zur Benennung ist dabei wie folgt:

[WC-Pulverbezeichnung] / [Matrix] / [Druck][Versuchsnummer]

Beispielsweise beschreibt WC12/AgSi1/20c den dritten Versuch mit dem 12 μm WC-Pulver und der 1 m% Silber/Silicium-Legierung bei einem Druck von 20 bar, für drucklose Versuche wurde für den Druck der Wert 1 verwendet.

Tabelle 5.3: Übersicht über alle erfolgreich hergestellten Proben

WC12			WC5,65	
WC12/AgSi3/5a	WC12/AgSi1/5a	WC12/Ag/5a	WC5,65/AgSi3/5a	WC5,65/AgSi1/5a
WC12/AgSi3/5b	WC12/AgSi1/10a	WC12/Ag/5c	WC5,65/AgSi3/5b	WC5,65/AgSi1/5b
WC12/AgSi3/5c	WC12/AgSi1/10b	WC12/Ag/5e	WC5,65/AgSi3/5c	WC5,65/AgSi1/5c
WC12/AgSi3/5d	WC12/AgSi1/10c	WC12/Ag/5i	WC5,65/AgSi3/5d	WC5,65/AgSi1/10b
WC12/AgSi3/10a	WC12/AgSi1/10e	WC12/Ag/5k	WC5,65/AgSi3/10a	WC5,65/AgSi1/15a
WC12/AgSi3/10c	WC12/AgSi1/15a	WC12/Ag/5l	WC5,65/AgSi3/10c	WC5,65/AgSi1/15b
WC12/AgSi3/10d	WC12/AgSi1/15b	WC12/Ag/10a	WC5,65/AgSi3/10d	WC5,65/AgSi1/20a
WC12/AgSi3/10e	WC12/AgSi1/15c	WC12/Ag/10b	WC5,65/AgSi3/10e	WC5,65/AgSi1/20b
WC12/AgSi3/15a	WC12/AgSi1/15d	WC12/Ag/10e	WC5,65/AgSi3/15b	WC5,65/Ag/5e
WC12/AgSi3/15b	WC12/AgSi1/20a	WC12/Ag/15d	WC5,65/AgSi3/15c	WC5,65/Ag/5i
WC12/AgSi3/15c	WC12/AgSi1/20b	WC12/Ag/20c	WC5,65/AgSi3/20a	WC5,65/Ag/10e
WC12/AgSi3/20a	WC12/AgSi1/20c	WC12/Ag/20d	WC5,65/AgSi3/20b	
WC12/AgSi3/20b	WC12/AgSi1/20d		WC5,65/AgSi3/20c	
WC12/AgSi3/20c			WC5,65/AgSi3/20d	
WC12/AgSi3/20d			WC5,65/AgSi3/20e	
WC12/AgSi3/20e				
WC3	WC2,2	WC1,3	WC0,8	
WC3/AgSi3/5a	WC2,2/AgSi3/10a	WC1,3/AgSi3/10a	WC0,8/AgSi3/5a	WC0,8/Ag/1a
WC3/AgSi3/5b	WC2,2/AgSi1/10a	WC1,3/AgSi1/10a	WC0,8/AgSi3/5b	WC0,8/Ag/1b
WC3/AgSi1/5a	WC2,2/Ag/1a	WC1,3/Ag/1a	WC0,8/AgSi3/5c	WC0,8/Ag/5a
WC3/AgSi1/5b	WC2,2/Ag/1b	WC1,3/Ag/1b	WC0,8/AgSi3/5d	WC0,8/Ag/5b
WC3/Ag/1a	WC2,2/Ag/1c	WC1,3/Ag/1c	WC0,8/AgSi1/1a	WC0,8/Ag/10a
WC3/Ag/1b	WC2,2/Ag/1d	WC1,3/Ag/1d	WC0,8/AgSi1/1b	WC0,8/Ag/10b
WC3/Ag/5a	WC2,2/Ag/5a	WC1,3/Ag/1e	WC0,8/AgSi1/5a	WC0,8/Ag/15a
WC3/Ag/5b	WC2,2/Ag/5b	WC1,3/Ag/1f	WC0,8/AgSi1/5b	WC0,8/Ag/15b
	WC2,2/Ag/10a	WC1,3/Ag/5a	WC0,8/AgSi1/10c	WC0,8/Ag/20a
	WC2,2/Ag/10b	WC1,3/Ag/5b	WC0,8/AgSi1/10d	WC0,8/Ag/20b
	WC2,2/Ag/10c	WC1,3/Ag/10f	WC0,8/AgSi1/15c	
	WC2,2/Ag/15a	WC1,3/Ag/10g	WC0,8/AgSi1/15d	
	WC2,2/Ag/15b	WC1,3/Ag/15a	WC0,8/AgSi1/20a	
	WC2,2/Ag/20e	WC1,3/Ag/15b	WC0,8/AgSi1/20b	
	WC2,2/Ag/20f	WC1,3/Ag/20g		
		WC1,3/Ag/20h		

Für die Infiltration wurde der wie in Kapitel 5.4 beschrieben vorbereitete Tiegel an einer Grafitschnur in den Autoklaven (s. Kapitel 5.3.1) gehängt, dabei wurde darauf

geachtet, dass das Thermoelement während der Infiltration in die Schmelze eindringen konnte um eine möglichst exakte Temperaturmessung zu ermöglichen. Der Autoklav wurde verschlossen und evakuiert, bis ein Druck von weniger als $0,5 \cdot 10^{-1}$ mbar erreicht wurde. Anschließend wurde über eine Stunde auf eine Temperatur von 1150 °C aufgeheizt und diese für fünf Minuten gehalten, um sicherzustellen, dass das gesamte Metall geschmolzen war. Nach dem Schmelzen des Metalls wurde am Druckminderventil der Gasflasche der benötigte Druck eingestellt, am Autoklaven das Ventil zur Druckflasche geöffnet und für fünf Minuten infiltriert. Durch das einströmende Gas und den erhöhten Druck kam es dabei zu einer, vom eingestellten Druck abhängigen Abkühlung im Autoklaven und damit auch der Metallschmelze. Um ein frühzeitiges Erstarren der Schmelze zu verhindern wurde versucht die Temperatur im Autoklaven, durch ein Hochregeln der Primärspannung, zumindest über 1100 °C zu halten.

Nach den fünf Minuten Infiltration wurde die Heizung abgeschaltet und unter dem eingestellten Druck abgekühlt. Anschließend wurde der Autoklav belüftet, geöffnet und der Tiegel entnommen.

Bei den Versuchen ohne Deckel auf den Grafitröhrchen, mussten abschließend noch die Proben von dem restlichen Metall getrennt werden, dies geschah mit einer Diamanttrennscheibe.

Nach der Infiltration wurden alle Proben mit einem Messschieber vermessen und ihre Dichte bestimmt, anschließend wurden ausgewählte Proben weiterbehandelt.

5.6. Wärmebehandlung

Die Proben wurden meist in Gruppen von vier oder zwei Proben in ca. 10 cm langen Glasschiffchen in den Quarzrohröfen gegeben. Der Ofen wurde zuvor über ca. eine Stunde auf die benötigte Temperatur aufgeheizt und über ein Rotameter ein konstanter Argonstrom eingestellt.

Da die beiden verwendeten Öfen ein von der Einschubtiefe abhängiges Temperaturprofil besitzen, welches über den gesamten beheizten Bereich stark von der eingestellten Temperatur abweicht, wurde mittels eines Thermoelements manuell die Temperatur an der heißesten Stelle bestimmt und die Ofentemperatur so nachgeregelt, dass an dieser Stelle die gewünschte Temperatur herrschte.

Anschließend wurde das Glasschiffchen mit den Proben so im Ofen platziert, dass die Mitte sich an der heißesten Stelle befand.

Nach der Wärmebehandlung wurden die Proben in kaltem Wasser abgeschreckt.

5.6.1 Lösungsglühen

Der erste Wärmebehandlungsschritt war ein Lösungsglühen bei 827 °C für zwei Stunden. Die Temperatur wurde einer Vorarbeit am Institut für Chemische Technologien und Analytik an der TU Wien [20] entnommen und in der vorliegenden Arbeit für alle behandelten Proben angewendet. Tabelle 5.4 gibt einen Überblick über alle Proben die lösungsgeglüht wurden.

Tabelle 5.4: Lösungsgeglühte Proben

WC12			WC5,65	WC3
WC12/AgSi3/5a	WC12/AgSi1/5a	WC12/Ag/5a	WC5,65/AgSi3/5b	WC3/AgSi3/5b
WC12/AgSi3/5b	WC12/AgSi1/10b	WC12/Ag/5e	WC5,65/AgSi3/10e	WC3/Ag/1b
WC12/AgSi3/10a	WC12/AgSi1/10e	WC12/Ag/5i	WC5,65/AgSi3/15b	WC3/Ag/5a
WC12/AgSi3/10c	WC12/AgSi1/15a	WC12/Ag/10a	WC5,65/AgSi3/15c	
WC12/AgSi3/10d	WC12/AgSi1/15c	WC12/Ag/10b	WC5,65/AgSi3/20b	
WC12/AgSi3/10e	WC12/AgSi1/15d	WC12/Ag/10e	WC5,65/AgSi3/20e	
WC12/AgSi3/15a	WC12/AgSi1/20a	WC12/Ag/15d	WC5,65/AgSi1/5a	
WC12/AgSi3/15b	WC12/AgSi1/20b	WC12/Ag/20d	WC5,65/AgSi1/10b	
WC12/AgSi3/15c			WC5,65/AgSi1/20a	
WC12/AgSi3/20a			WC5,65/AgSi1/20b	
WC12/AgSi3/20b			WC5,65/Ag/5i	
WC12/AgSi3/20c				
WC12/AgSi3/20d				
WC12/AgSi3/20e				

Nach dem Lösungsglühen wurde von allen Proben die elektrische und die thermische Leitfähigkeit gemessen (s. Kapitel 5.7.3 und 5.7.4). Die Proben WC12/Ag/10e und WC12/Ag/5e wurden für Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop weiterverwendet (s. Kapitel 5.7.5), alle anderen Proben wurden danach weiter wärmebehandelt.

5.6.2 Auslagern

Nach dem Lösungsglühen wurden die Proben mehreren Auslagerungsschritten bei jeweils 500 °C unterzogen, die Temperatur wurde der oben erwähnten Vorarbeit entnommen. Die ersten drei Auslagerungen dauerten dabei jeweils 20 Minuten, die

Letzte 240 Minuten, sodass eine Gesamtauslagerungszeit von 300 Minuten erreicht wurde.

Nach jedem Schritt wurden, wie nach dem Lösungsglühen, elektrische und thermische Leitfähigkeit bestimmt, sodass für jede Probe Leitfähigkeitsdaten im unbehandelten, im lösungsgeglühten und im 20, 40, 60 und 300 Minuten lang ausgelagerten Zustand aufgenommen werden konnten.

Nach dem letzten Auslagerungsschritt wurden mehrere Proben ausgewählt und am Rasterelektronenmikroskop untersucht.

5.7. Charakterisierung

5.7.1 Dichtemessung

Die Dichte der Proben wurde auf zwei Arten bestimmt, einmal aus dem Volumen, das sich aus den Abmessungen der zylindrischen Probe errechnet, und der Masse dieser und einmal nach der Archimedes Methode, wobei die Masse der Probe zuerst in der Luft und anschließend in destilliertem Wasser, mit einer Analysenwaage (Genauigkeit 0,1 mg) bestimmt wurde und anschließend die Dichte berechnet werden konnte. Die Bestimmung der Masse in Wasser wurde dabei mehrmals wiederholt und ein Mittelwert gebildet.

Bei wenigen Proben war bei der Wägung in Wasser das Aufsteigen von Luftbläschen und eine damit einhergehende Zunahme der Masse zu beobachten, was auf hohe offene Porosität und damit auf eine schlechte bzw. unvollständige Infiltration schließen lässt. Diese Proben wurden in der Regel als misslungen eingeordnet und nicht weiter untersucht.

5.7.2 Porosität

Ein wichtiger Faktor um die Qualität der Infiltration zu beurteilen ist die Porosität der Proben. Praktisch gestaltete sich die Bestimmung dieser als äußerst schwierig. Aufgrund der großen Unterschiede in der Härte der Matrix und des WC-Pulvers, wurde mit Schwierigkeiten bei einer metallografischen Präparation und daraus folgend einer optischen Bestimmung der Porosität, gerechnet. Es wäre beispielsweise möglich, dass WC-Partikel ausbrechen oder Silber bei der Präparation ausgeschält wird und so Poren vorgetäuscht werden oder dass Silber über Poren „verschmiert“ wird und diese damit maskiert werden.

Deshalb wurde die Porosität über die oben beschriebene Archimedes-Dichte und

eine theoretische Dichte berechnet.

Die theoretische Dichte errechnet sich dabei aus der Masse des WC-Pulvers in der Probe, dem Volumen der Probe, welches aufgrund der höheren Genauigkeit aus der Archimedes-Dichte und der Masse der Probe berechnet wurde, und den Dichten der beiden Komponenten.

Doch auch diese Methode hat einige mögliche Fehlerquellen, vor allem bei der Berechnung der theoretischen Dichte. Am gravierendsten ist wohl, dass bei Proben die nicht vollständig infiltriert wurden sich auch nicht das gesamte WC-Pulver in der fertigen Probe wiederfindet. Es wurde zwar versucht nach der Infiltration, beim Entformen der Proben, möglichst das gesamte Restpulver aufzufangen und zu wägen, dabei kam es jedoch meist zu Verlusten und zu Verunreinigungen durch Grafitstaub, was eine genaue Bestimmung verhinderte.

Eine weitere Ursache für Ungenauigkeiten ist die Tatsache, dass bei den Proben die ohne Deckel infiltriert wurden und die deshalb vom restlichen Matrixmetall abgetrennt werden mussten, eine nicht bestimmbare Menge an WC-Pulver durch den Schnitt verloren ging.

5.7.3 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit wurde nach der Infiltration und nach jedem Wärmebehandlungsschritt bestimmt, um festzustellen welchen Einfluss die Wärmebehandlung auf die Proben hat.

Die Proben wurden dazu in vier verschiedenen Positionen, am in Kapitel 5.3.3 beschriebenen Gerät, gemessen und ein Mittelwert über die Widerstände gebildet. Der Abstand der Messpunkte x betrug dabei 20 mm. Über Formel 5.1 lässt sich daraus die spezifische Leitfähigkeit der Proben berechnen.

Da der Widerstand der Proben temperaturabhängig ist, wurde darauf geachtet, dass die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt waren und es während der Messungen zu keinen Temperaturschwankungen kam.

5.7.4 Thermische Leitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit wurde ebenfalls nach der Infiltration und nach jedem Wärmebehandlungsschritt bestimmt, um festzustellen welchen Einfluss die Wärmebehandlung auf die Proben hat.

Die Proben wurden dreimal, in unterschiedlichen Positionen, am in Kapitel 5.3.4 beschriebenen Gerät, gemessen, dabei wurde aus den Temperaturmesswerten am

angeschlossenen Rechner direkt die Wärmeleitfähigkeit nach Formel 5.2 berechnet und dessen zeitlicher Verlauf aufgezeichnet. Wenn ein konstanter Wert, also ein thermisches Gleichgewicht im Messaufbau, erreicht und für ca. 30 Sekunden gehalten wurde, wurde der Wert aufgezeichnet und mit der nächsten Messung begonnen.

Da die Messapparatur für quaderförmige Proben gebaut war, gestaltete sich das Fixieren der Temperatursensoren, und damit ein guter Kontakt zwischen Probe und Sensoren, als schwierig, was bei einigen Proben zu größeren Schwankungen der Einzelergebnisse führte.

Um Wärmeverluste durch Luftzirkulation an der Probe zu verhindern, wurden die Proben während den Messungen mit einem Schaumstoffstück möglichst isoliert.

5.7.5 Optische Untersuchung

Alle verwendeten WC-Pulver wurden unbehandelt, als lose Schüttung im Rasterelektronenmikroskop untersucht.

Von ausgewählten Proben wurden metallografische Schlitze angefertigt, welche anschließend im Rasterelektronenmikroskop untersucht wurden. Dazu wurden die Proben mit einer Diamanttrennscheibe geteilt, in eine duroplastische Kunststoffmatrix (Bakelit) eingebettet und maschinell in mehreren Schritten geschliffen und poliert. Der letzte Polierschritt erfolgte dabei mit einer 1 μm Diamantsuspension.

Zusätzlich wurden, um die Verbindung zwischen Matrix und Wolframcarbid zu beurteilen, von mehreren Proben Bruchflächen angefertigt und im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Dazu wurden die Proben möglichst kurz vor der REM-Untersuchung in einen Schraubstock eingespannt und mit einem Hammer gebrochen.

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1. Verwendete WC-Pulver

Da die Qualität des hergestellten WC/Ag-Verbundwerkstoffs entscheidend von den Eigenschaften der verwendeten WC-Pulver abhängt, sollen diese hier zuerst beschrieben werden. Dazu wurden alle sechs WC-Pulver im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Abbildungen 6.1 bis 6.16 zeigen die aufgenommenen Bilder.

WC12

In Abbildung 6.1 ist zu sehen, dass das Pulver Partikel mit Durchmessern zwischen ca. 5 und 25 μm enthält, Agglomeration ist keine festzustellen und wird bei einem derartig groben Pulver auch nicht erwartet. In Abbildung 6.2 ist zu erkennen, dass die Oberfläche der Partikel relativ glatt ist und dass die größeren Partikel meist aus mehreren Partikeln zusammengewachsen sind. Die Erklärung dafür findet sich im Herstellungsverfahren des Pulvers, der Hochtemperatur Carburierung (s. Kapitel 2.1.2), bei der es nach [6] zum Kornwachstum durch Koaleszenz (also das Zusammenwachsen von einzelnen Partikeln) kommt.

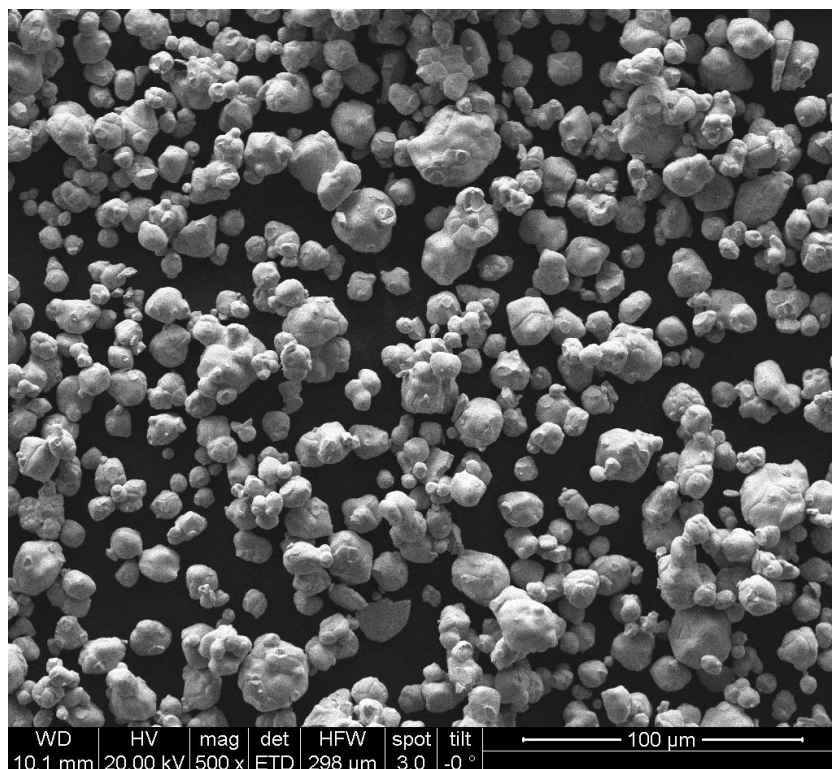


Abbildung 6.1: WC12 REM-Aufnahme, 500x

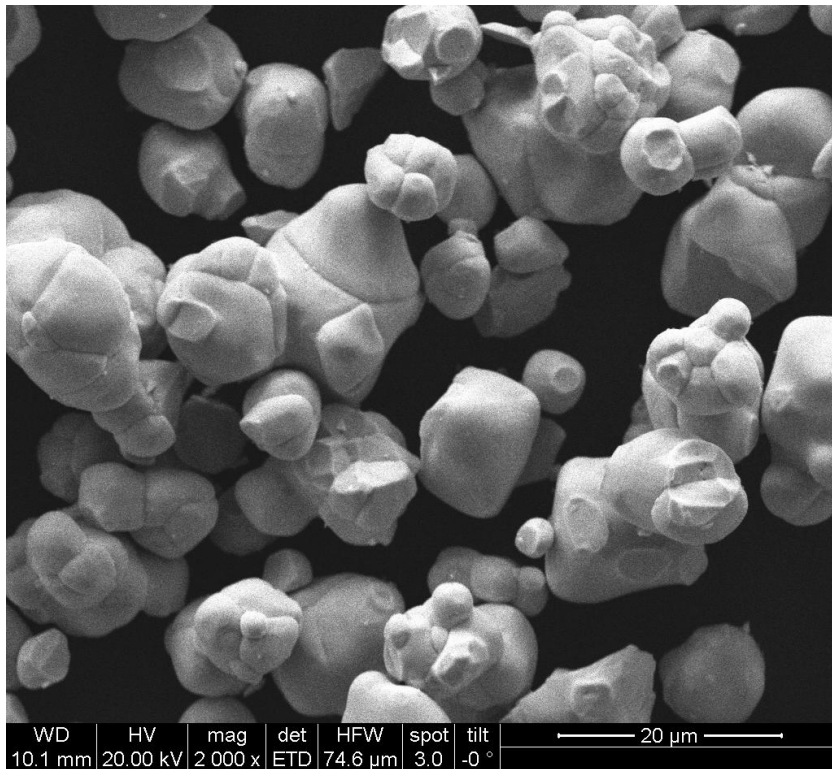


Abbildung 6.2: WC12 REM-Aufnahme, 2000x

WC5,65

Die Abbildungen 6.3, 6.4 und 6.5 zeigen Aufnahmen des Pulvers bei 500, 2000 und 5000-facher Vergrößerung. Es ist zu erkennen, dass im Pulver Agglomerate mit bis zu 30 μm Durchmesser vorhanden sind. Besonders in Abbildung 6.4 ist zu sehen, dass neben dem Hauptanteil an 5 - 6 μm durchmessenden Partikeln auch einige Partikel mit größerem Durchmesser und zahlreiche kleinere, mit Durchmessern von 1 - 2 μm, zu finden sind. In Abbildung 6.5 fällt auf, dass die Oberfläche bei manchen Partikeln glatt und bei manchen rau ist.

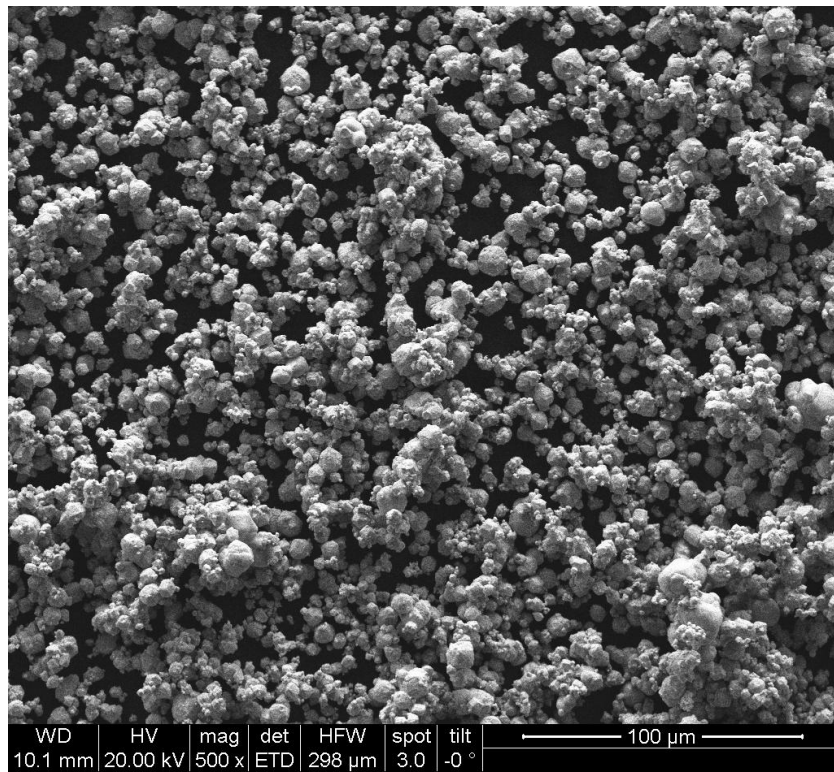


Abbildung 6.3: WC_{5,65} REM-Aufnahme, 500x

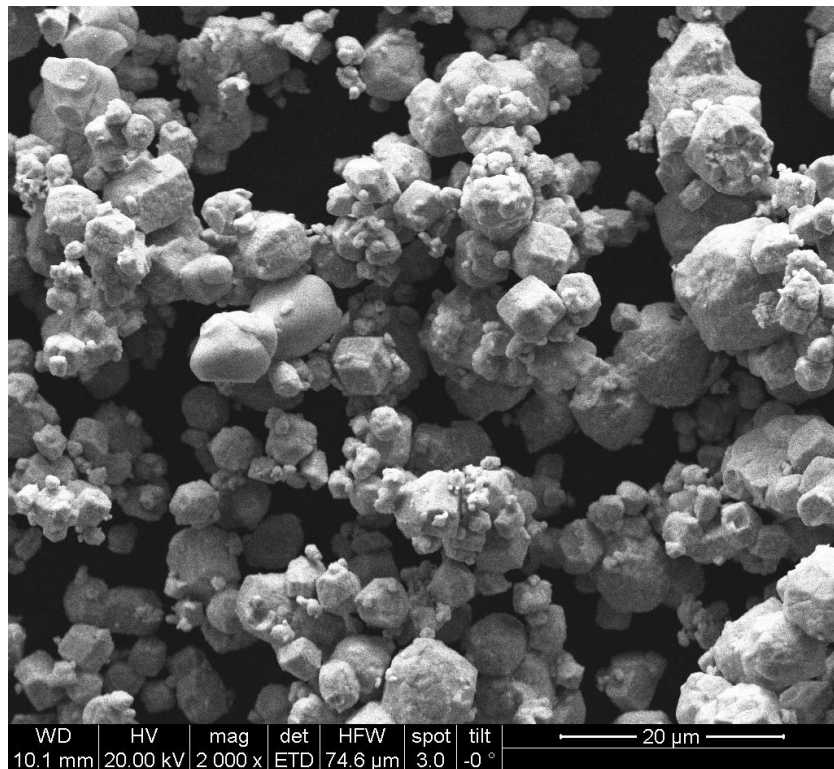


Abbildung 6.4: WC_{5,65} REM-Aufnahme, 2000x

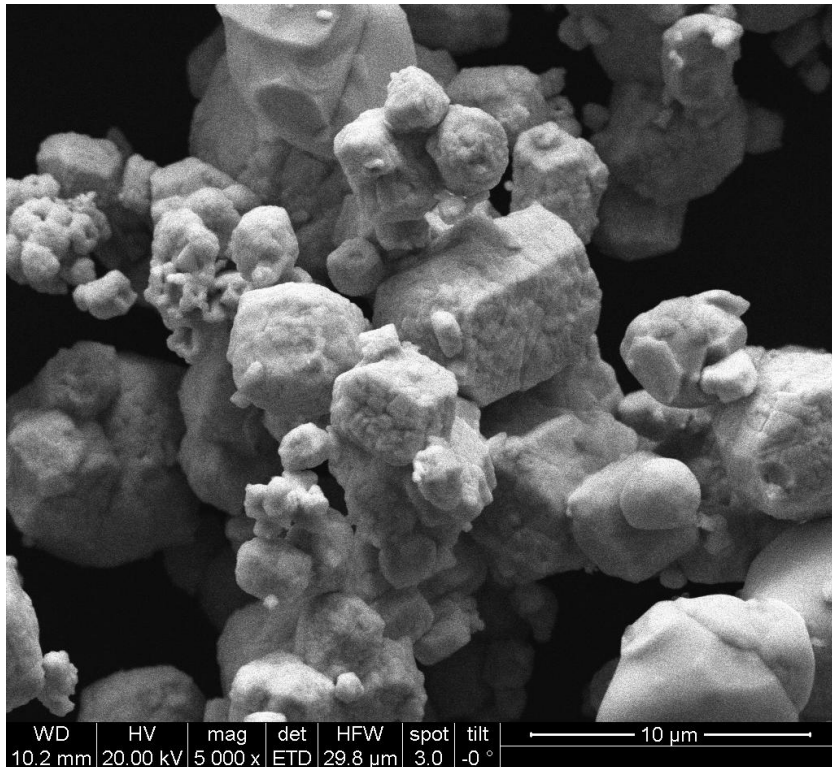


Abbildung 6.5: WC_{5,65} REM-Aufnahme, 5000x

WC₃

Sowohl in Abbildung 6.6 als auch in Abbildung 6.7 sind Partikeldurchmesser von ca. 1 - 5 µm zu erkennen, wobei besonders die kleineren Partikel dazu neigen Agglomerate zu bilden, diese haben Durchmesser von bis zu 10 µm.

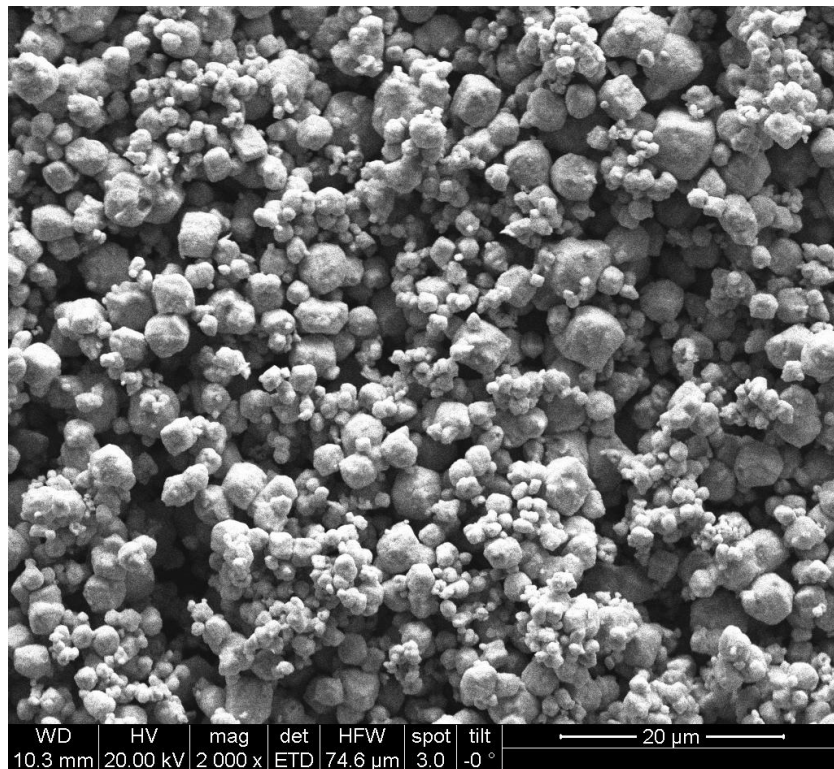


Abbildung 6.6: WC₃ REM-Aufnahme, 2000x

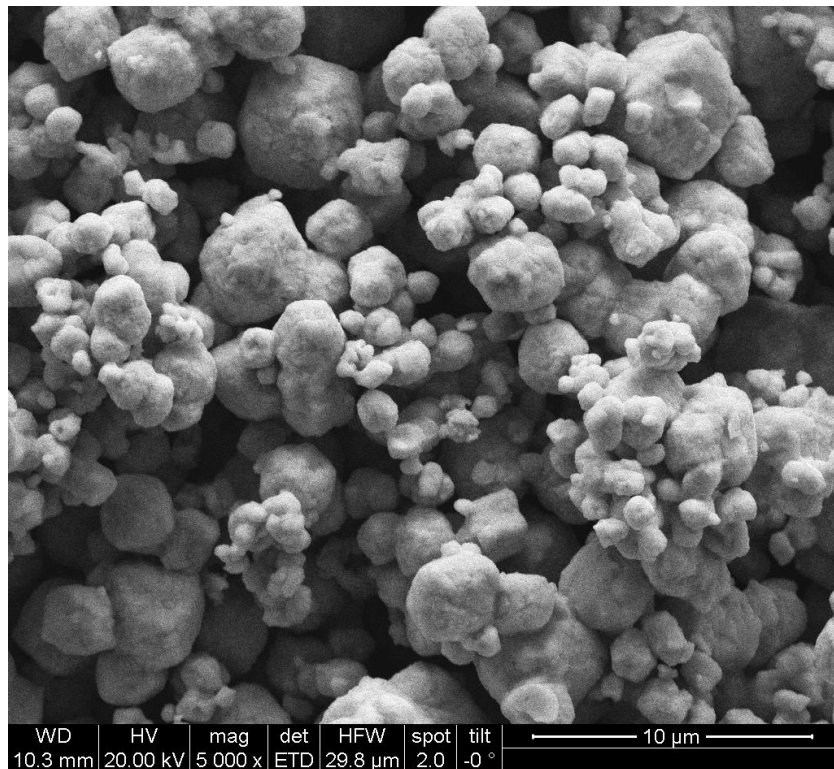


Abbildung 6.7: WC₃ REM-Aufnahme, 5000x

WC2,2

Bei diesem Pulver ist zu erkennen, dass die Partikelgröße einheitlicher als bei den gröberem Pulvern ist, jedoch sind auch hier vereinzelte Partikel mit Durchmessern bis zu ca. 5 μm vorhanden (s. Abbildung 6.8). Es fällt auf, dass die übergroßen Partikel relativ glatte Oberflächen besitzen und keine Korngrenzen zu erkennen sind, während der Hauptanteil der Partikel aussieht, als wären sie aus mehreren Submikronteilchen zusammengewachsen (s. Abbildungen 6.9 und 6.10).

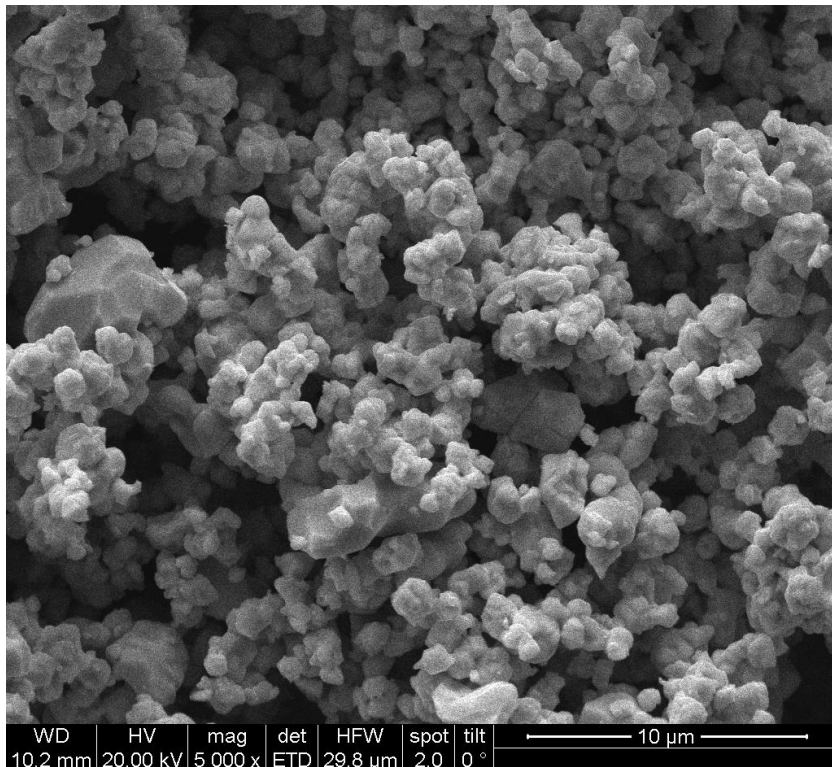


Abbildung 6.8: WC2,2 REM-Aufnahme, 5000x

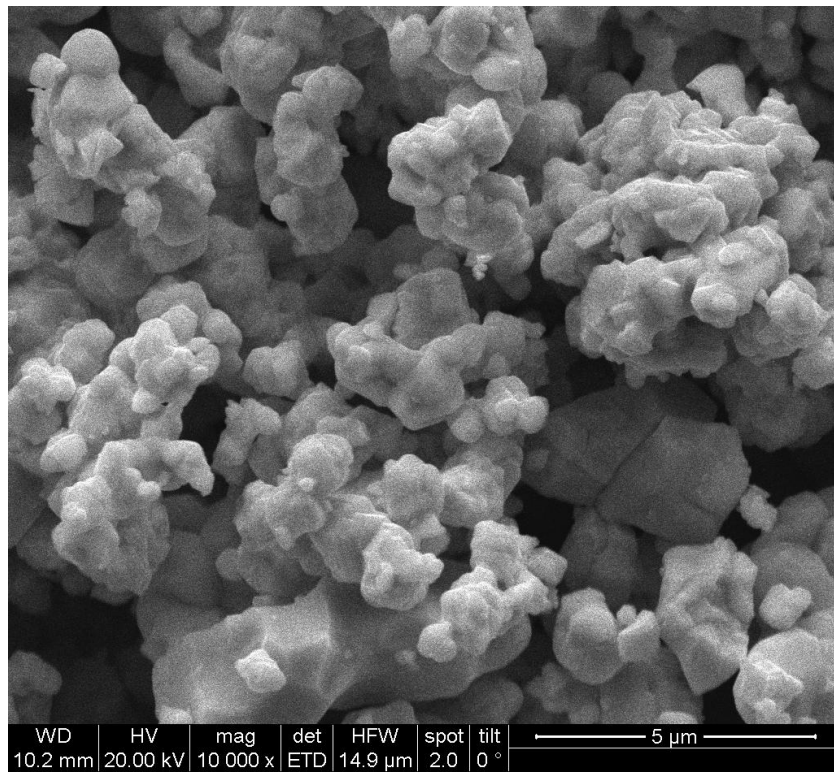


Abbildung 6.9: WC_{2,2} REM-Aufnahme, 10000x

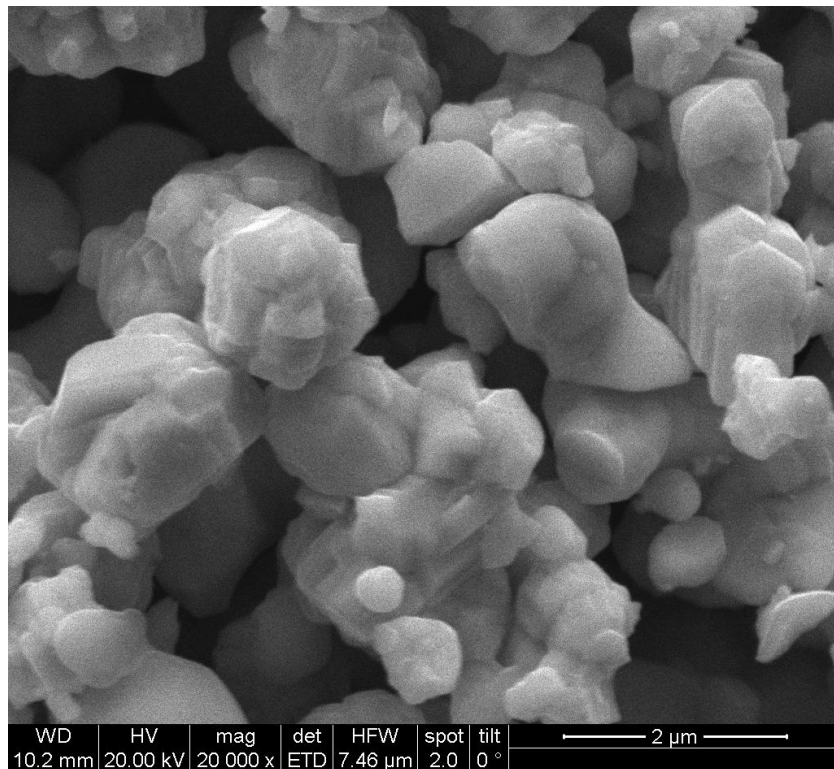


Abbildung 6.10: WC_{2,2} REM-Aufnahme, 20000x

WC1,3

Die Abbildungen 6.11 bis 6.13 zeigen, dass auch bei diesem Pulver die Partikelgrößenverteilung, mit Durchmessern von knapp unter 1 μm bis zu ca. 2 μm , viel enger ist als bei den groben Pulvern, jedoch sind hier keine größeren Abweichungen zu größeren Durchmessern zu erkennen.

Die Form der Partikel ist meist rundlich, es sind aber, wie schon bei WC2,2, auch Partikel zu finden die aussehen als wären sie aus mehreren kleinen zusammengewachsen.

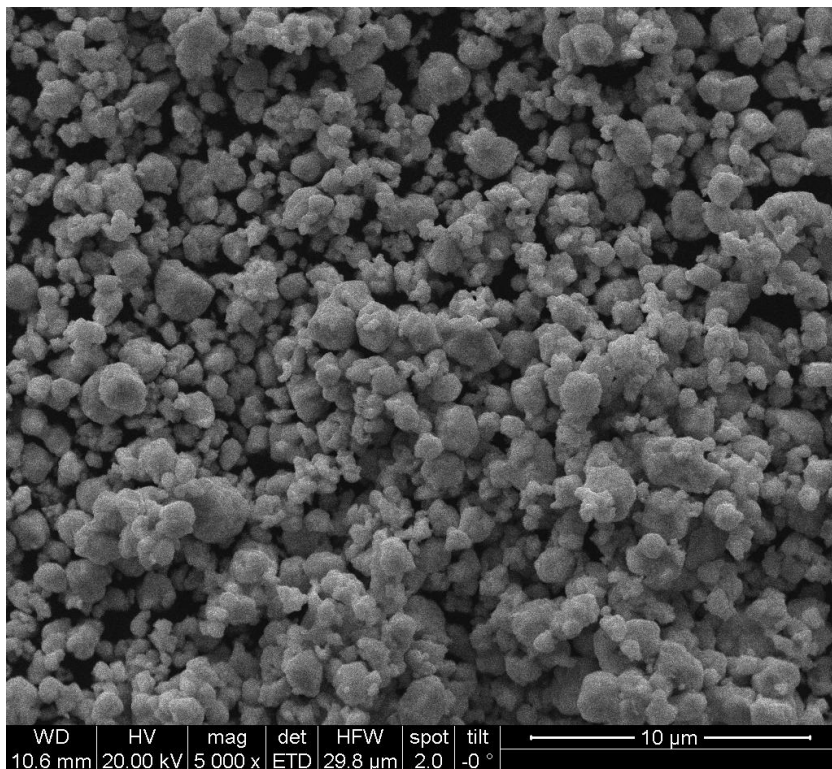


Abbildung 6.11: WC1,3 REM-Aufnahme, 5000x

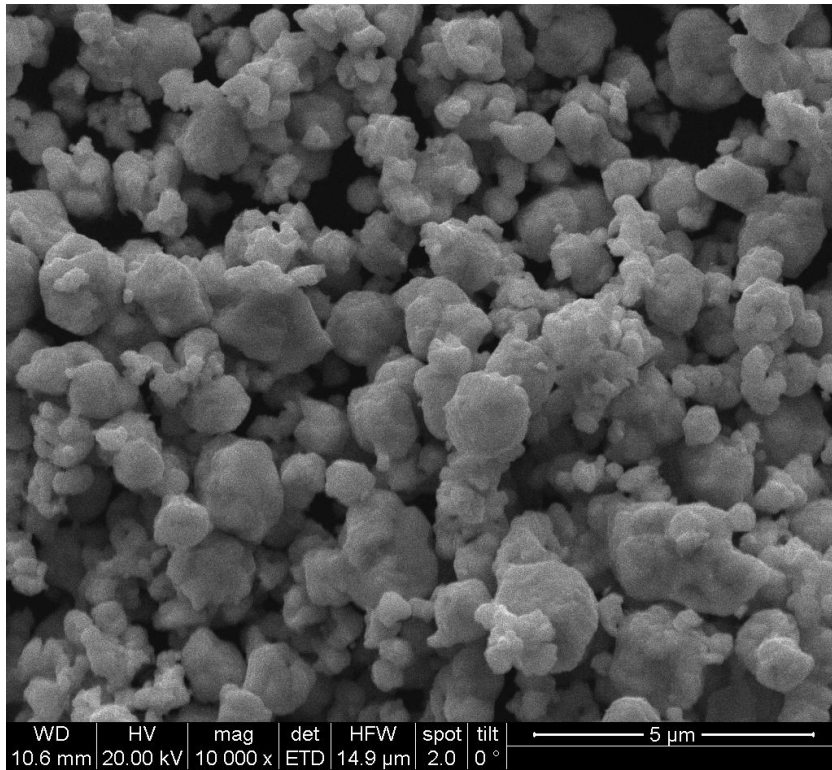


Abbildung 6.12: WC_{1,3} REM-Aufnahme, 10000x

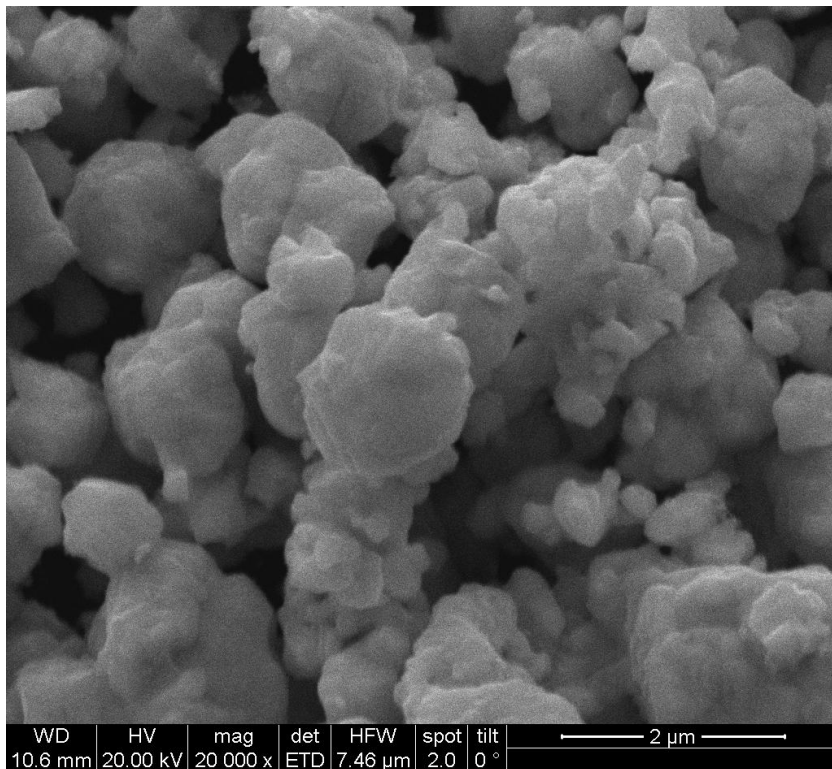


Abbildung 6.13: WC_{1,3} REM-Aufnahme, 20000x

WC_{0,8}

Man sieht, dass in diesem Pulver kaum einzelne Partikel mit einem Durchmesser über 1 μm zu finden sind, in Abbildung 6.14 lässt sich jedoch erkennen, dass Agglomerate mit Durchmessern bis ca. 5 μm vorhanden sind.

Die einheitliche Größe der Partikel lässt sich durch den Herstellungsprozess, die direkte Carburierung (s. Kapitel 2.1.2), erklären, bei dem sehr enge Partikelgrößenverteilungen erreicht werden können.

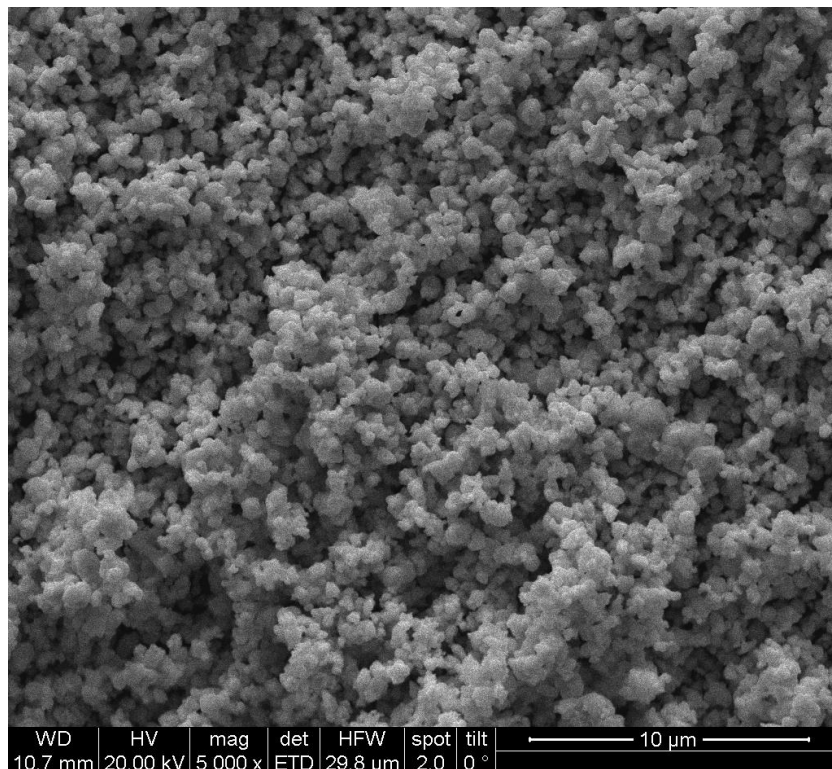


Abbildung 6.14: WC_{0,8} REM-Aufnahme, 5000x

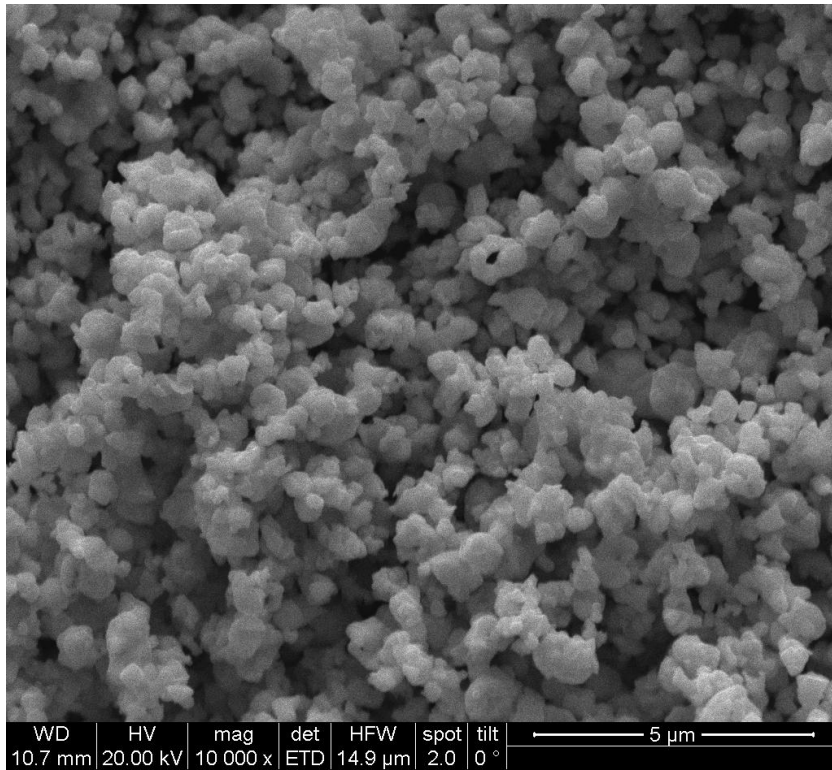


Abbildung 6.15: WC_{0,8} REM-Aufnahme, 10000x

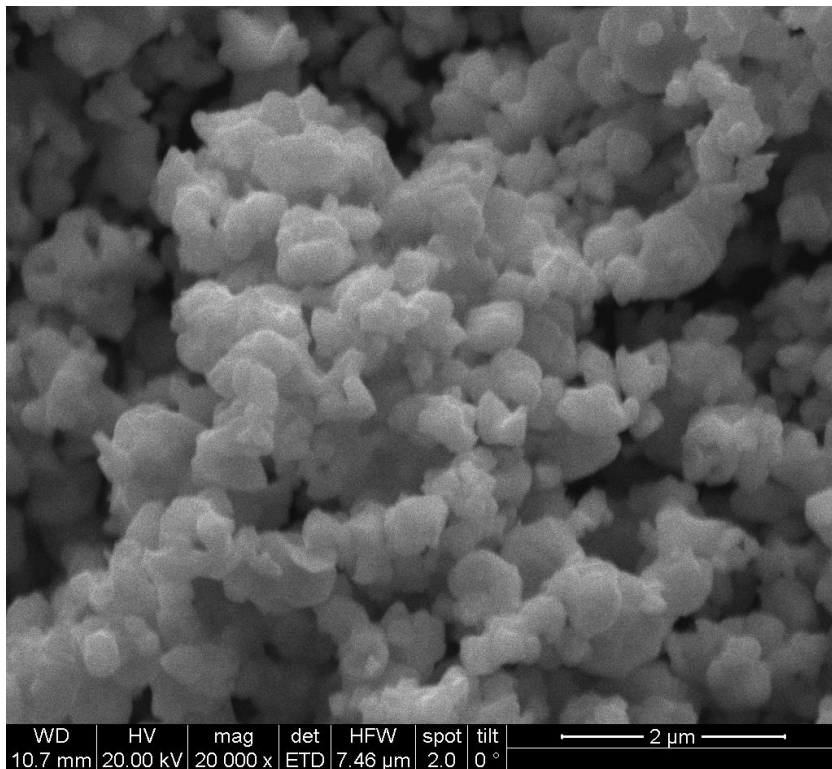


Abbildung 6.16: WC_{0,8} REM-Aufnahme, 20000x

6.2. Drainagekurven

Wie in Kapitel 5.1 erwähnt, war die Anfertigung von Drainagekurven aus den erhaltenen Messergebnissen, zur Beurteilung der Infiltrationsgüte und der Druckabhängigkeit, ein wichtiger Teil der Arbeit.

Es ist anzumerken, dass die Vermessung der Proben mit einem Messschieber bei vollständig infiltrierten Proben zwar kein Problem darstellte, die exakte Infiltrationstiefe von nur teils infiltrierten Proben konnte jedoch mit dem Messschieber nicht bestimmt werden, da diese Proben am unteren Ende nicht eben sondern gewölbt sind. Deshalb wurde die Infiltrationstiefe l_P nicht direkt gemessen, sondern aus dem Volumen, das sich aus der Archimedesdichte und der Masse der Probe errechnen lässt, durch Division mit der leichter zu messenden Querschnittsfläche, abgeleitet.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 6.1, 6.2 und 6.3 aufgelistet, sowie in den Abbildungen 6.17 bis 6.25, nach verwendetem Pulver und Legierung sortiert, grafisch dargestellt.

Besonders in der grafischen Darstellung sieht man deutlich, dass vor allem bei den Versuchen mit WC12 und WC5,65 (Abbildungen 6.17 bis 6.21) starke Schwankungen bei gleichen Versuchsparametern auftreten, man vergleiche z.B. die Infiltrationstiefen von WC12/AgSi1/15a und WC12/AgSi1/15b (32,93 mm vs. 6,46 mm, s. Tabelle 6.1). Beide Proben wurden bei 15 bar mit AgSi1 infiltriert, es wurden jedoch völlig unterschiedliche Ergebnisse erzielt. Ein Teil der Ursache ist in der manuellen, nicht exakt reproduzierbaren Einstellung von Druck und Temperatur zu finden, damit lassen sich aber höchstens kleinere Unterschiede erklären. Wie bereits in Kapitel 5.4 beschrieben, wurde die Hauptursache im Deckel der Grafitröhrchen bzw. den Löchern in jenem, vermutet, weshalb Versuche mit größeren Löchern im Deckel und später ohne Deckel, durchgeführt wurden.

Für die Versuche WC12/AgSi3/10d (s. Tabelle 6.1) und WC5,65/AgSi3/10d (s. Tabelle 6.2) wurden je drei Löcher mit einem 2 mm Bohrer in die Deckel gebohrt. Beim Versuch WC12/AgSi3/10d ist keine Verbesserung zu erkennen, da auch die restlichen Proben vollständig infiltriert wurden, beim Versuch WC5,65/AgSi3/10d ist jedoch eine deutliche Verbesserung der Infiltrationstiefe im Vergleich zu den Versuchen WC5,65/AgSi3/10a und c zu erkennen. Der Versuch WC5,65/AgSi3/10e wurde ohne Deckel infiltriert, dabei konnte die Probe vollständig infiltriert werden.

Für die Versuche mit den feineren Pulvern (Abbildungen 6.22 bis 6.25, Tabellen 6.2

und 6.3) wurden die Deckel dann vollkommen weggelassen (s. Kapitel 5.4), was zu einer deutlichen Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse führte.

Tabelle 6.1: Infiltrationstiefen der WC12 Proben bezogen auf die durchschnittliche Infiltrationstiefe aller vollständig infiltrierten Proben (33,14 mm)

WC12					
Probe	I _p [%]	Probe	I _p [%]	Probe	I _p [%]
WC12/Ag/20c	46	WC12/AgSi1/20a	100	WC12/AgSi3/20a	100
WC12/Ag/20d	100	WC12/AgSi1/20b	99	WC12/AgSi3/20b	102
WC12/Ag/15d	100	WC12/AgSi1/20c*	101	WC12/AgSi3/20c	101
WC12/Ag/10a	99	WC12/AgSi1/20d*	101	WC12/AgSi3/20d	102
WC12/Ag/10b	99	WC12/AgSi1/15a	99	WC12/AgSi3/20e	102
WC12/Ag/10e	99	WC12/AgSi1/15b	20	WC12/AgSi3/15a	101
WC12/Ag/5a	97	WC12/AgSi1/15c	100	WC12/AgSi3/15b	102
WC12/Ag/5c	57	WC12/AgSi1/15d	101	WC12/AgSi3/15c	101
WC12/Ag/5e	100	WC12/AgSi1/10a	49	WC12/AgSi3/10a	101
WC12/Ag/5i*	101	WC12/AgSi1/10b	95	WC12/AgSi3/10c	100
WC12/Ag/5k*	101	WC12/AgSi1/10c	51	WC12/AgSi3/10d [†]	100
WC12/Ag/5l*	101	WC12/AgSi1/10e	99	WC12/AgSi3/10e*	102
		WC12/AgSi1/5a*	101	WC12/AgSi3/5a	103
				WC12/AgSi3/5b*	100
				WC12/AgSi3/5c*	100
				WC12/AgSi3/5d*	101

[†] Versuch mit 2 mm durchmessenden Löchern im Deckel infiltriert

* Versuch ohne Deckel infiltriert

Tabelle 6.2: Infiltrationstiefen der WC5,65 und WC3 Proben bezogen auf die durchschnittliche Infiltrationstiefe aller vollständig infiltrierten Proben (33,14 mm)

WC5,65				WC3	
Probe	I _p [%]	Probe	I _p [%]	Probe	I _p [%]
WC5,65/Ag/10e	24	WC5,65/AgSi3/20a	65	WC3/Ag/5a	100
WC5,65/Ag/5e	40	WC5,65/AgSi3/20b	101	WC3/Ag/5b	100
WC5,65/Ag/5i*	102	WC5,65/AgSi3/20c	52	WC3/Ag/1a	100
WC5,65/AgSi1/20a	95	WC5,65/AgSi3/20d	69	WC3/Ag/1b	100
WC5,65/AgSi1/20b	95	WC5,65/AgSi3/20e	100	WC3/AgSi1/5a	101
WC5,65/AgSi1/15a	38	WC5,65/AgSi3/15b	101	WC3/AgSi1/5b	100
WC5,65/AgSi1/15b	11	WC5,65/AgSi3/15c	101	WC3/AgSi3/5a	102
WC5,65/AgSi1/10b	97	WC5,65/AgSi3/10a	13	WC3/AgSi3/5b	100
WC5,65/AgSi1/5a*	100	WC5,65/AgSi3/10c	41		
WC5,65/AgSi1/5b*	101	WC5,65/AgSi3/10d [†]	90		
WC5,65/AgSi1/5c*	101	WC5,65/AgSi3/10e*	101		
		WC5,65/AgSi3/5a	69		
		WC5,65/AgSi3/5b*	101		
		WC5,65/AgSi3/5c*	99		
		WC5,65/AgSi3/5d*	101		

[†] Versuch mit 2 mm durchmessenden Löchern im Deckel infiltriert

* Versuch ohne Deckel infiltriert

Tabelle 6.3: Infiltrationstiefen der WC2,2, WC1,3 und WC0,8 Proben bezogen auf die durchschnittliche Infiltrationstiefe aller vollständig infiltrierten Proben (33,14 mm)

WC2,2		WC1,3		WC0,8	
Probe	I _P [%]	Probe	I _P [%]	Probe	I _P [%]
WC2,2/Ag/20e	100	WC1,3/Ag/20g	99	WC0,8/Ag/20a	89
WC2,2/Ag/20f	99	WC1,3/Ag/20h	100	WC0,8/Ag/20b	86
WC2,2/Ag/15a	100	WC1,3/Ag/15a	86	WC0,8/Ag/15a	76
WC2,2/Ag/15b	99	WC1,3/Ag/15b	79	WC0,8/Ag/15b	82
WC2,2/Ag/10a	72	WC1,3/Ag/10f	91	WC0,8/Ag/10a	93
WC2,2/Ag/10b	100	WC1,3/Ag/10g	79	WC0,8/Ag/10b	90
WC2,2/Ag/10c	100	WC1,3/Ag/5a	77	WC0,8/Ag/5a	98
WC2,2/Ag/5a	93	WC1,3/Ag/5b	81	WC0,8/Ag/5b	98
WC2,2/Ag/5b	99	WC1,3/Ag/1a	76	WC0,8/Ag/1a	100
WC2,2/Ag/1a	100	WC1,3/Ag/1b	100	WC0,8/Ag/1b	100
WC2,2/Ag/1b	88	WC1,3/Ag/1c	100	WC0,8/AgSi1/20a	100
WC2,2/Ag/1c	100	WC1,3/Ag/1d	100	WC0,8/AgSi1/20b	100
WC2,2/Ag/1d	101	WC1,3/Ag/1e	100	WC0,8/AgSi1/15c	101
WC2,2/AgSi1/10a	101	WC1,3/Ag/1f	101	WC0,8/AgSi1/15d	100
WC2,2/AgSi3/10a	100	WC1,3/AgSi1/10a	73	WC0,8/AgSi1/10c	101
		WC1,3/AgSi3/10a	82	WC0,8/AgSi1/10d	101
				WC0,8/AgSi1/5a	100
				WC0,8/AgSi1/5b	101
				WC0,8/AgSi1/1a	99
				WC0,8/AgSi1/1b	99
				WC0,8/AgSi3/5a	92
				WC0,8/AgSi3/5b	76
				WC0,8/AgSi3/5c	82
				WC0,8/AgSi3/5d	82

alle Versuche wurden ohne Deckel infiltriert

WC12 und WC5,65

Aufgrund der starken Schwankungen bei den WC12 und WC5,65 Proben, macht es wenig Sinn Mittelwerte zu errechnen. Es wird stattdessen angenommen, dass andere Ergebnisse als fehlgeschlagene Versuche einzustufen sind, wenn in zumindest einem Versuch die Probe vollständig infiltriert wurde. Dies bedeutet wiederum, dass bei den Versuchen mit WC12 mit allen Silberlegierungen und bei allen Drücken vollständige Infiltration möglich war. Bei den Versuchen mit WC5,65 hingegen traten, vor allem bei der Infiltration mit reinem Ag, Probleme bei höheren

Drücken auf (s. Abb. 6.20 und Tabelle 6.2).

Der Widerspruch zur theoretisch erwarteten, besseren Infiltration bei höheren Drücken, der sich auch bei den Versuchen mit WC1,3 und WC0,8 zeigt, wird hier besonders deutlich, eine mögliche Erklärung dafür lässt sich in der begrenzten Heizleistung der Infiltrationsanlage finden. Wie in Kapitel 5.5 erläutert, führte das Aufbringen des Gasdrucks zu einer vom Druck abhängigen Abkühlung der Schmelze, welcher nur durch ein manuelles Hochregeln der Primärspannung entgegengewirkt werden konnte. Da die Versuche jedoch beinahe bei maximaler Leistung der Anlage durchgeführt wurden, konnte die angestrebte Temperatur von 1150°C während der Infiltration nicht erreicht werden.

Vergleicht man die Ergebnisse der Versuche mit WC5,65 (s. Abb. 6.20 und 6.21) hinsichtlich der eingesetzten Silberlegierung, wird ersichtlich, dass ein höherer Siliciumanteil zu einer besseren Infiltration führt. Bei den Versuchen mit reinem Ag sind alle Versuche mit Drücken über 10 bar vollkommen fehlgeschlagen und nur wenige Versuche mit niedrigen Drücken haben zumindest Ergebnisse gebracht. Bei den Versuchen mit AgSi1 schlugen nur wenige Versuche völlig fehl und nur bei 15 bar konnte keine vollständige Infiltration erreicht werden. Mit AgSi3 hingegen konnten die Proben bei allen Drücken vollständig infiltriert werden.

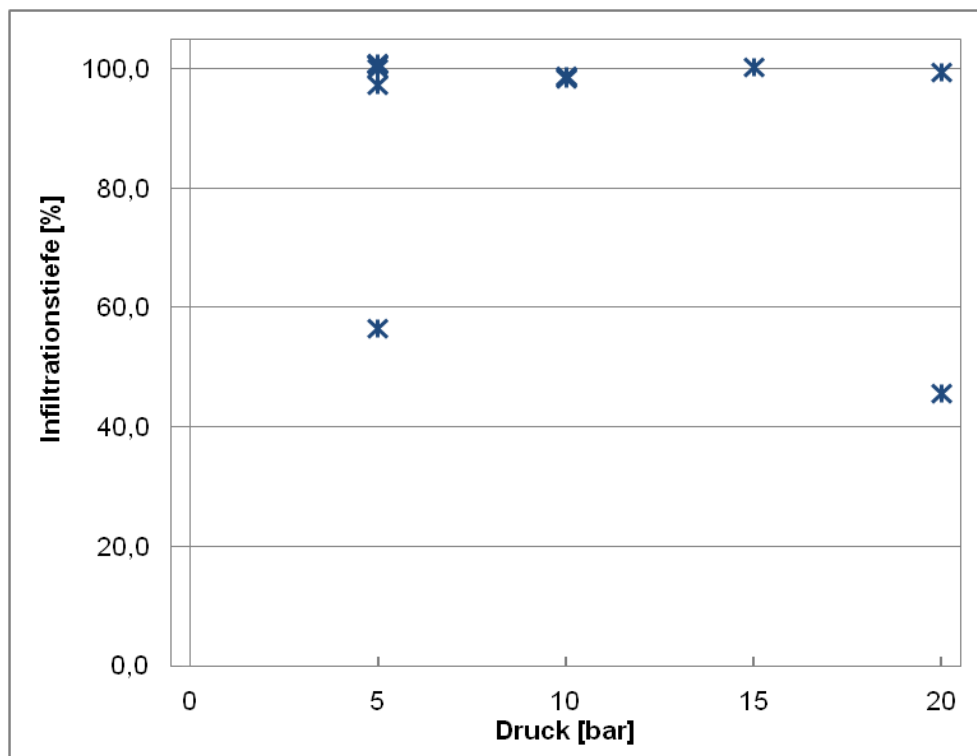


Abbildung 6.17: Drainagekurve WC12/Ag

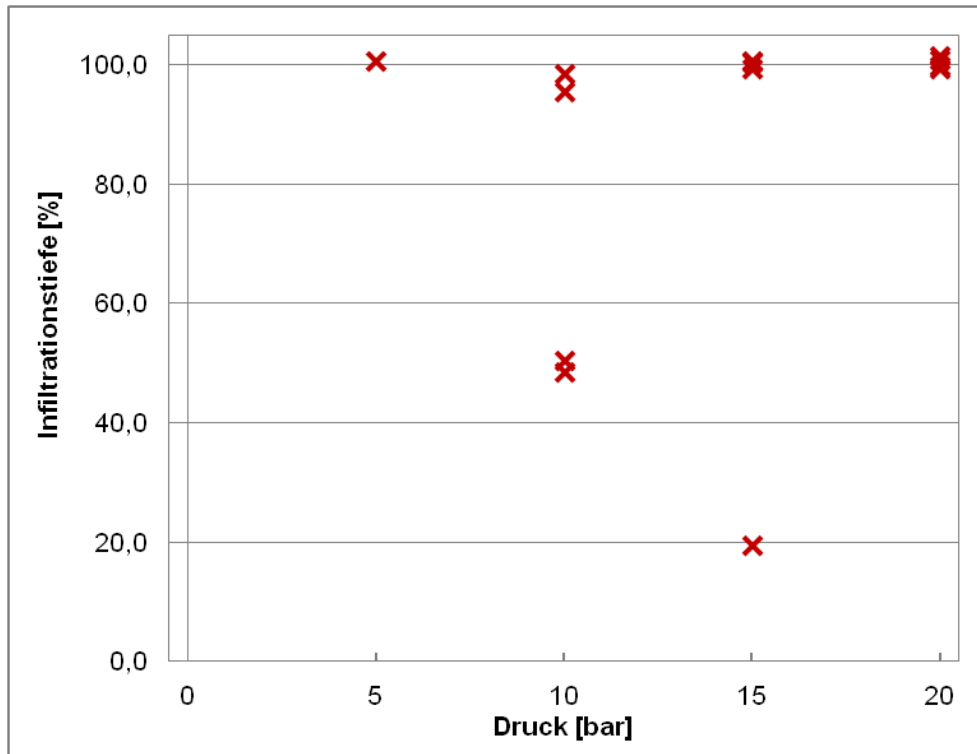


Abbildung 6.18: Drainagekurve WC12/AgSi1

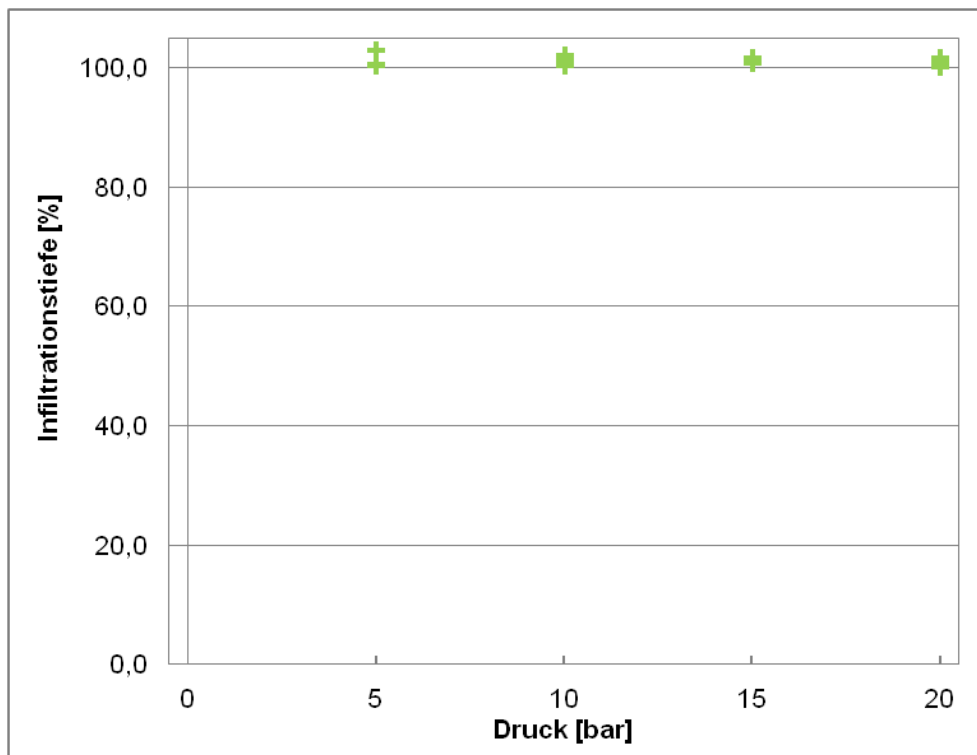


Abbildung 6.19: Drainagekurve WC12/AgSi3

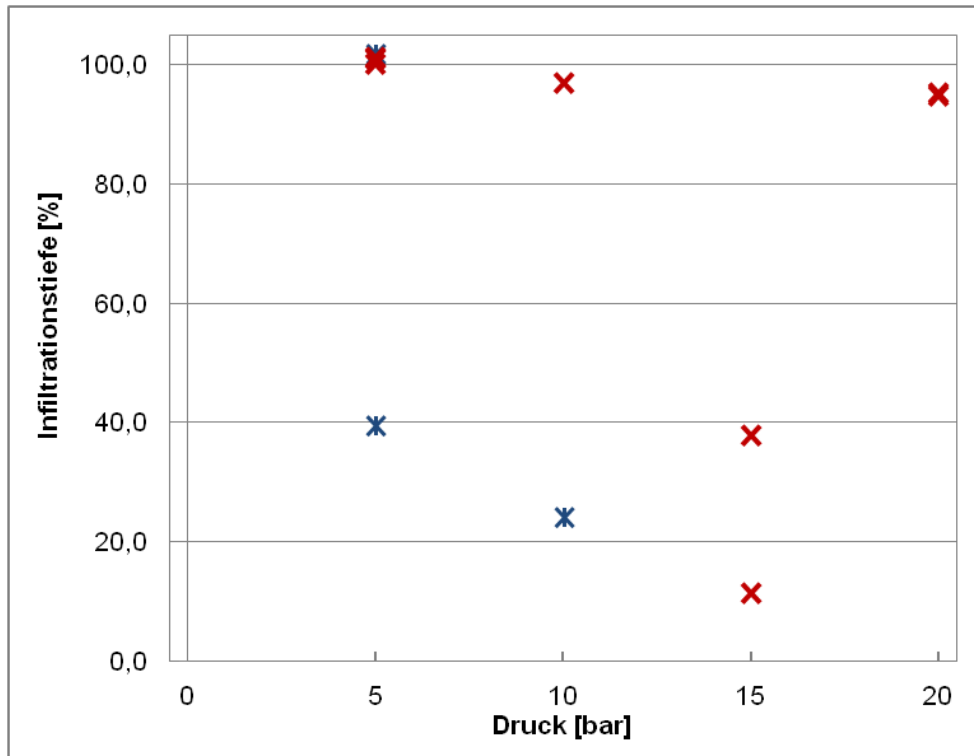


Abbildung 6.20: Drainagekurve, blau: WC5,65/Ag, rot: WC5,65/AgSi1

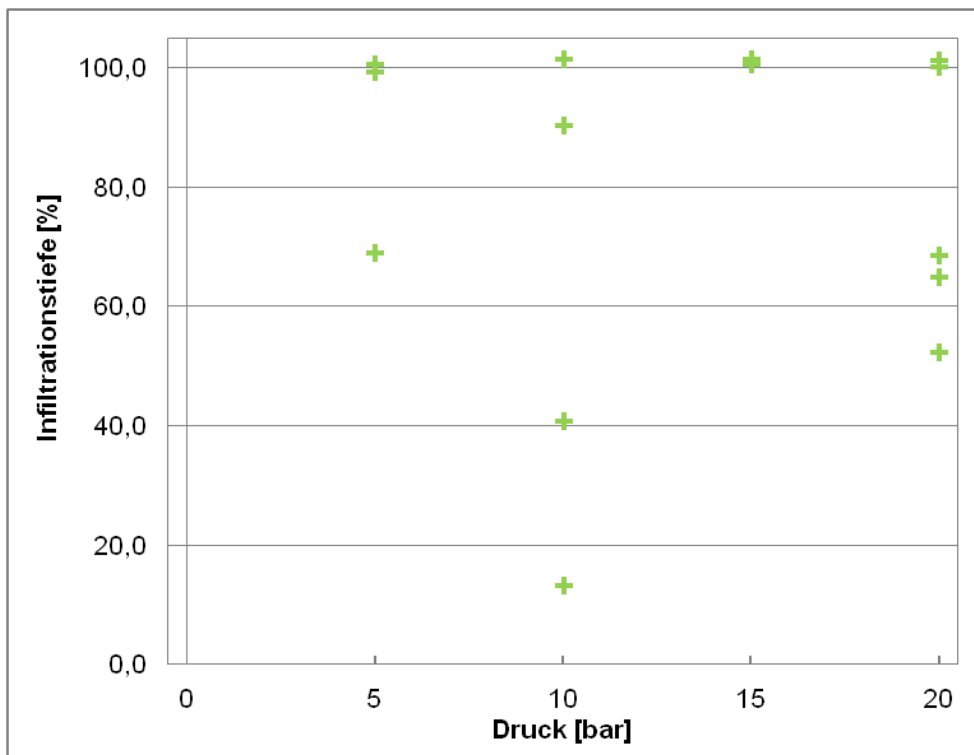


Abbildung 6.21: Drainagekurve WC5,65/AgSi3

WC3

Für die Versuche mit WC3 wurden nur Proben mit 5 bar bzw. drucklos hergestellt, dabei konnten alle Proben vollständig infiltriert werden (s. Abbildung 6.22).

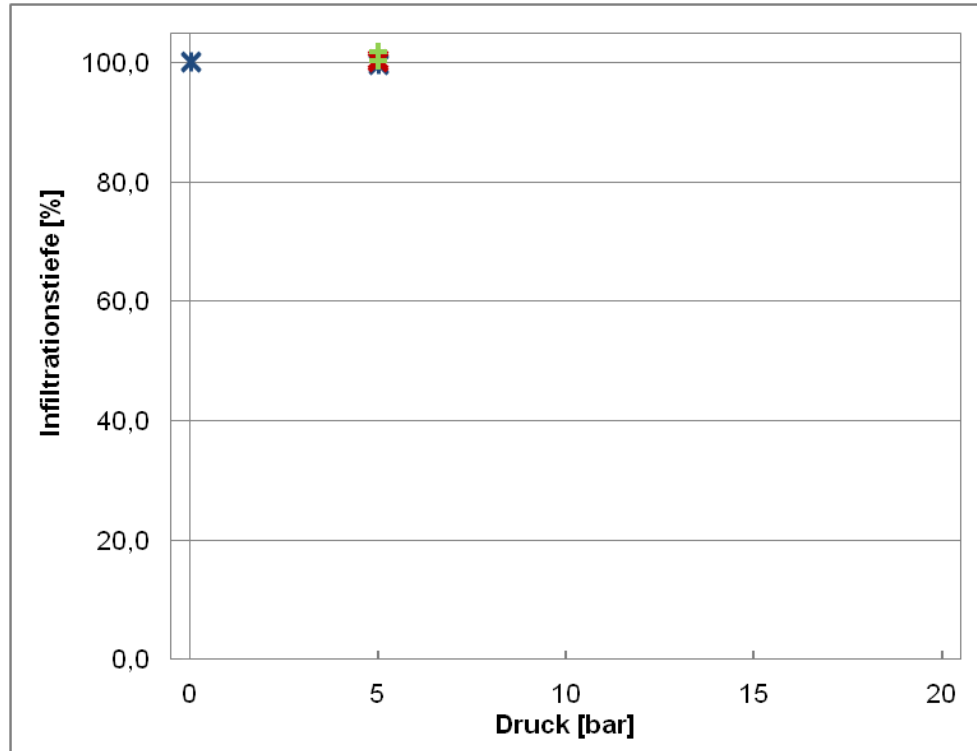


Abbildung 6.22: Drainagekurve, blau: WC3/Ag, rot: WC3/AgSi1, grün: WC3/AgSi3

WC2,2 und WC1,3

Bei den Versuchen mit WC2,2 und WC1,3 (s. Abbildungen 6.23 und 6.24) wurden mit reinem Ag Infiltrationen bei allen Drücken durchgeführt, mit AgSi1 und AgSi3 wurden Infiltrationen nur bei 10 bar durchgeführt, um zu untersuchen, ob eine Verbesserung der Infiltration möglich ist.

Bei den WC2,2 Proben ist zu erkennen, dass eine vollständige Infiltration bei allen Drücken möglich war, eine Veränderung durch die Zulegierung von Silicium ist deshalb nicht zu erkennen.

Bei den Versuchen mit WC1,3 ist zum ersten Mal eine geringe Druckabhängigkeit der Infiltrationstiefe zu erkennen, jedoch ist auch hier zu vermuten, dass es sich, wie schon bei den Versuchen mit WC12 und WC5,65, eher um ein Abkühlen der Schmelze bei der Druckaufgabe handelt, da sowohl ohne Gasdruck als auch bei 20 bar die Proben vollständig infiltriert werden konnten. Eine Verbesserung der Infiltration durch die Zulegierung von Silicium konnte auch hier nicht festgestellt

werden.

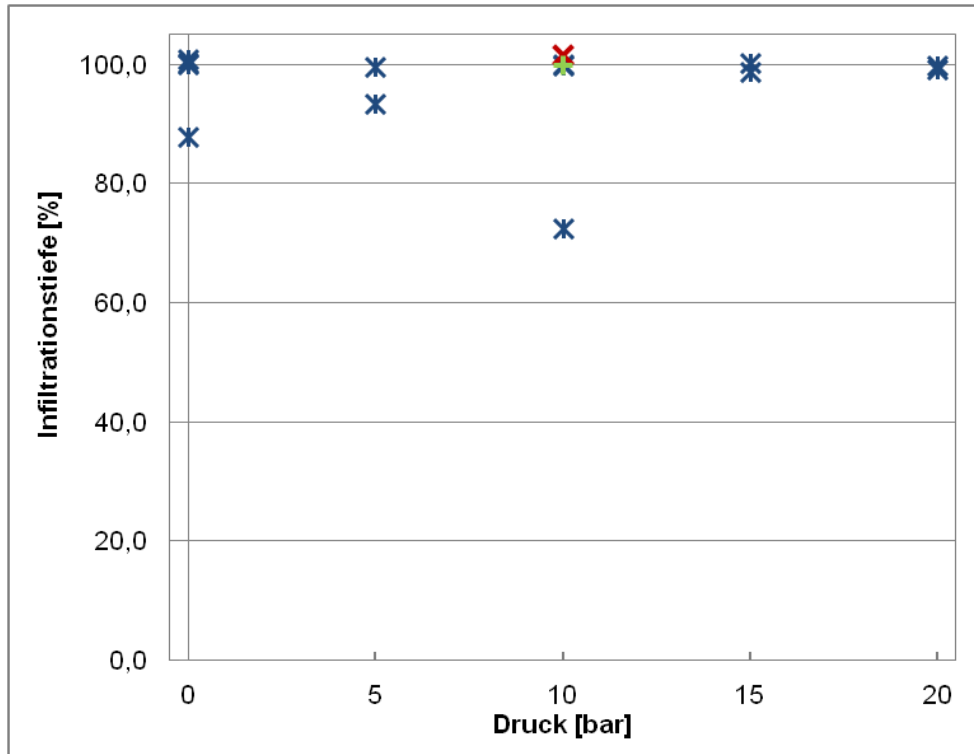


Abbildung 6.23: Drainagekurve, blau: WC2,2/Ag, rot: WC2,2/AgSi1, grün: WC2,2/AgSi3

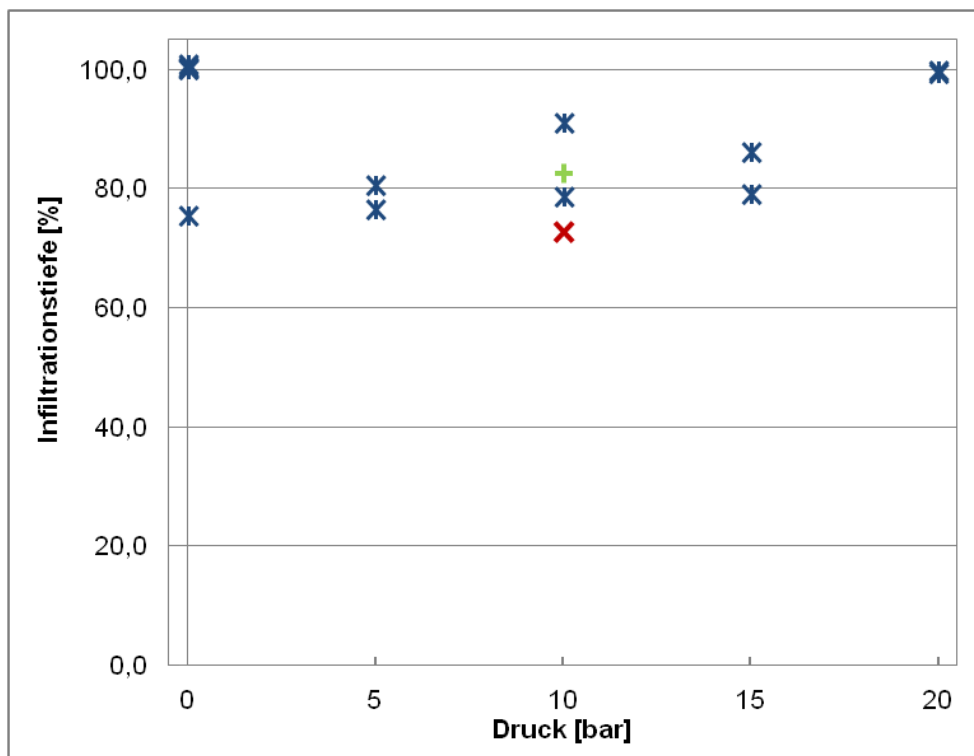


Abbildung 6.24: Drainagekurve, blau: WC1,3/Ag, rot: WC1,3/AgSi1, grün: WC1,3/AgSi3

WC0,8

Wie schon bei den Versuchen mit WC1,3 ist bei den mit reinem Ag infiltrierten Proben eine geringe Druckabhängigkeit zu vermuten, es ist jedoch wahrscheinlich, dass diese auch hier durch die Abkühlung bei der Druckaufgabe vorgetäuscht wird (s. Abbildung 6.25).

Im Gegensatz zu den vorherigen Proben, ist jedoch hier eine deutliche Verbesserung der Infiltration bei den Versuchen mit AgSi1 festzustellen.

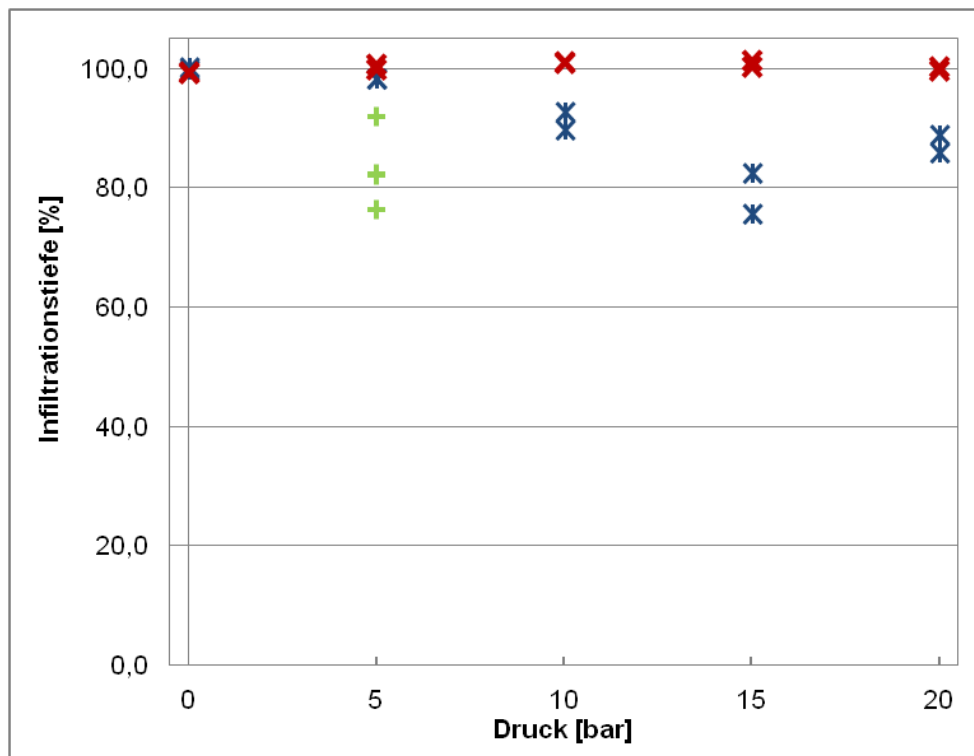


Abbildung 6.25: Drainagekurve, blau: WC0,8/Ag, rot: WC0,8/AgSi1, grün: WC0,8/AgSi3

6.3. Elektrische und thermische Leitfähigkeit

Nach der Infiltration wurde von vollständig infiltrierten Proben der Versuche mit WC12, WC5,65 und WC3 die elektrische sowie die thermische Leitfähigkeit (wie in Kapitel 5.7 beschrieben) bestimmt. Diese Messungen wurden aus zeitlichen Gründen für die Versuche mit den feineren WC-Pulvern nicht durchgeführt.

Es wurde untersucht, ob ein direkter Einfluss der Dichte bzw. der Porosität auf die Leitfähigkeiten festzustellen ist, eine Übersicht über die Ergebnisse findet sich in den Tabellen 6.4 und 6.5, in den Abbildungen 6.26 bis 6.29 sind die Ergebnisse grafisch dargestellt. Zusätzlich werden in diesen Abbildungen die Korrelationskoeffizienten R^2 der linearen Regression für Versuchsreihen mit vier oder mehr Werten angegeben,

um einen eventuellen (linearen) Zusammenhang besser abschätzen zu können.

Es fällt auf, dass bei den Porositäten teilweise negative Werte angegeben sind, dies lässt sich durch die in Kapitel 5.7.2 beschriebenen Probleme bei der Bestimmung der Porosität erklären.

Theoretisch wird mit steigender Porosität eine Abnahme sowohl der elektrischen als auch der thermischen Leitfähigkeit erwartet. Ein dahingehender Trend lässt sich in den Abbildungen 6.26 und 6.27 bei fast allen untersuchten Versuchsreihen erkennen, lediglich die Reihe WC5,65/AgSi3 zeigt bei der elektrischen Leitfähigkeit ein entgegengesetztes Verhalten. Betrachtet man die Werte dazu, erkennt man, dass fünf der sechs Porositätswerte im negativen Bereich liegen, was auf große Fehler bei der Bestimmung schließen lässt. Betrachtet man die Korrelationskoeffizienten R^2 der linearen Regressionen der Reihen fällt auf, dass mit Ausnahme der oben erwähnten Reihe WC5,65/AgSi3 und der Reihe WC12/AgSi3, bei der ebenfalls ein Teil der Porositätswerte im Negativen liegt, alle R^2 im Bereich von 0,32 bis 0,97 liegen, was in Anbetracht der Schwierigkeiten bei der Porositätsbestimmung, auf einen relativ deutlichen, linearen Zusammenhang zwischen Porosität und elektrischer sowie thermischer Leitfähigkeit schließen lässt.

Für den Zusammenhang zwischen Dichte und elektrischer sowie thermischer Leitfähigkeit ist es schwer eine theoretische Vorhersage zu treffen, da die Dichte sowohl von der Porosität als auch vom Matrixanteil im Verbundwerkstoff abhängt. Es kann aber nicht eindeutig bestimmt werden, ob eine Abnahme der Dichte durch einen erhöhten Matrixanteil im Verbundwerkstoff oder durch eine erhöhte Porosität bewirkt wird. Mit steigender Porosität wird, wie oben beschrieben, eine Abnahme der Leitfähigkeiten erwartet, mit steigendem Matrixanteil hingegen, wird eine Zunahme der Leitfähigkeiten erwartet. In den Abbildungen 6.28 und 6.29 ist zu erkennen, dass bei allen untersuchten Versuchsreihen ein Trend zum Anstieg der Leitfähigkeiten mit steigender Dichte vorhanden ist. Betrachtet man hingegen die Korrelationskoeffizienten R^2 der linearen Regressionen der Reihen, erkennt man, dass der lineare Zusammenhang, mit Werten für R^2 zwischen 0,05 und 0,61 (Ausnahme: el. LF bei WC3/Ag), hier deutlich schwächer ausgeprägt ist.

Tabelle 6.4: Elektrische und thermische Leitfähigkeiten nach der Infiltration, WC12

Probe	elektrische LF [S·m ⁻¹]	thermische LF [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	Arch. Dichte [g·cm ⁻³]	Porosität [%]
WC12/Ag/20d	2,17·10 ⁷	265,00	13,65	0,01
WC12/Ag/15d	2,21·10 ⁷	268,00	13,60	0,11
WC12/Ag/10a	2,10·10 ⁷	268,67	13,51	0,59
WC12/Ag/10b	1,94·10 ⁷	256,67	13,59	0,80
WC12/Ag/10e	1,79·10 ⁷	247,67	13,38	2,95
WC12/Ag/5a	1,84·10 ⁷	256,00	13,67	1,30
WC12/Ag/5e	2,14·10 ⁷	257,00	13,47	1,14
WC12/Ag/5i*	1,37·10 ⁷	218,00	13,77	0,60
WC12/AgSi1/20a	1,35·10 ⁷	n.a.	13,50	-0,21
WC12/AgSi1/20b	1,38·10 ⁷	n.a.	13,50	-0,10
WC12/AgSi1/15a	1,35·10 ⁷	n.a.	13,50	0,26
WC12/AgSi1/15c	1,37·10 ⁷	n.a.	13,53	-0,27
WC12/AgSi1/15d	1,35·10 ⁷	n.a.	13,51	0,12
WC12/AgSi1/10b	0,74·10 ⁷	n.a.	13,34	2,72
WC12/AgSi1/10e	0,90·10 ⁷	n.a.	12,83	5,38
WC12/AgSi1/5a	1,29·10 ⁷	209,67	13,59	-0,10
WC12/AgSi3/20a	1,22·10 ⁷	186,00	13,43	-0,79
WC12/AgSi3/20b	1,20·10 ⁷	187,33	13,44	-0,25
WC12/AgSi3/20c	1,19·10 ⁷	186,67	13,51	-0,43
WC12/AgSi3/20d	1,20·10 ⁷	184,33	13,34	0,16
WC12/AgSi3/20e	1,23·10 ⁷	189,67	13,29	0,38
WC12/AgSi3/15a	1,11·10 ⁷	182,33	13,31	0,54
WC12/AgSi3/15b	1,22·10 ⁷	194,33	13,43	0,14
WC12/AgSi3/15c	1,21·10 ⁷	187,00	13,35	0,34
WC12/AgSi3/10a	1,10·10 ⁷	177,00	13,25	1,28
WC12/AgSi3/10c	1,20·10 ⁷	183,33	13,30	0,32
WC12/AgSi3/10d	1,21·10 ⁷	190,33	13,43	-0,06
WC12/AgSi3/10e	1,27·10 ⁷	192,33	13,40	0,44
WC12/AgSi3/5a	1,23·10 ⁷	194,00	13,28	0,72
WC12/AgSi3/5b	1,24·10 ⁷	190,33	13,24	1,12

* wird in der Auswertung als Ausreißer nicht berücksichtigt.

Tabelle 6.5: Elektrische und thermische Leitfähigkeiten nach der Infiltration, WC5,65 und WC3

Probe	elektrische LF [S·m ⁻¹]	thermische LF [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	Arch. Dichte [g·cm ⁻³]	Porosität [%]
WC5,65/Ag/5i	1,75·10 ⁷	210,33	13,28	0,89
WC5,65/AgSi1/20a*	1,31·10 ⁷	n.a.	12,50	n.a.
WC5,65/AgSi1/20b*	1,70·10 ⁷	n.a.	13,01	-0,07
WC5,65/AgSi1/10b	1,59·10 ⁷	n.a.	12,89	1,67
WC5,65/AgSi1/5a	1,61·10 ⁷	190,33	13,07	-0,33
WC5,65/AgSi3/20b	1,50·10 ⁷	177,33	12,90	-1,39
WC5,65/AgSi3/20e	1,58·10 ⁷	179,00	12,77	-0,31
WC5,65/AgSi3/15b	1,57·10 ⁷	181,33	12,87	-0,66
WC5,65/AgSi3/15c	1,60·10 ⁷	185,00	12,87	-0,95
WC5,65/AgSi3/10e	1,56·10 ⁷	173,00	12,66	0,93
WC5,65/AgSi3/5b	1,65·10 ⁷	185,67	12,94	-0,48
WC3/Ag/5a	2,52·10 ⁷	241,33	12,89	0,45
WC3/Ag/5b	2,52·10 ⁷	244,33	12,87	0,39
WC3/Ag/1a	2,33·10 ⁷	235,00	12,76	1,76
WC3/Ag/1b	2,39·10 ⁷	247,67	12,79	1,08
WC3/AgSi3/5a	1,88·10 ⁷	195,00	12,32	-0,26
WC3/AgSi3/5b	1,87·10 ⁷	188,33	12,43	-0,35

* wird in der Auswertung nicht berücksichtigt, da nicht vollständig infiltriert.

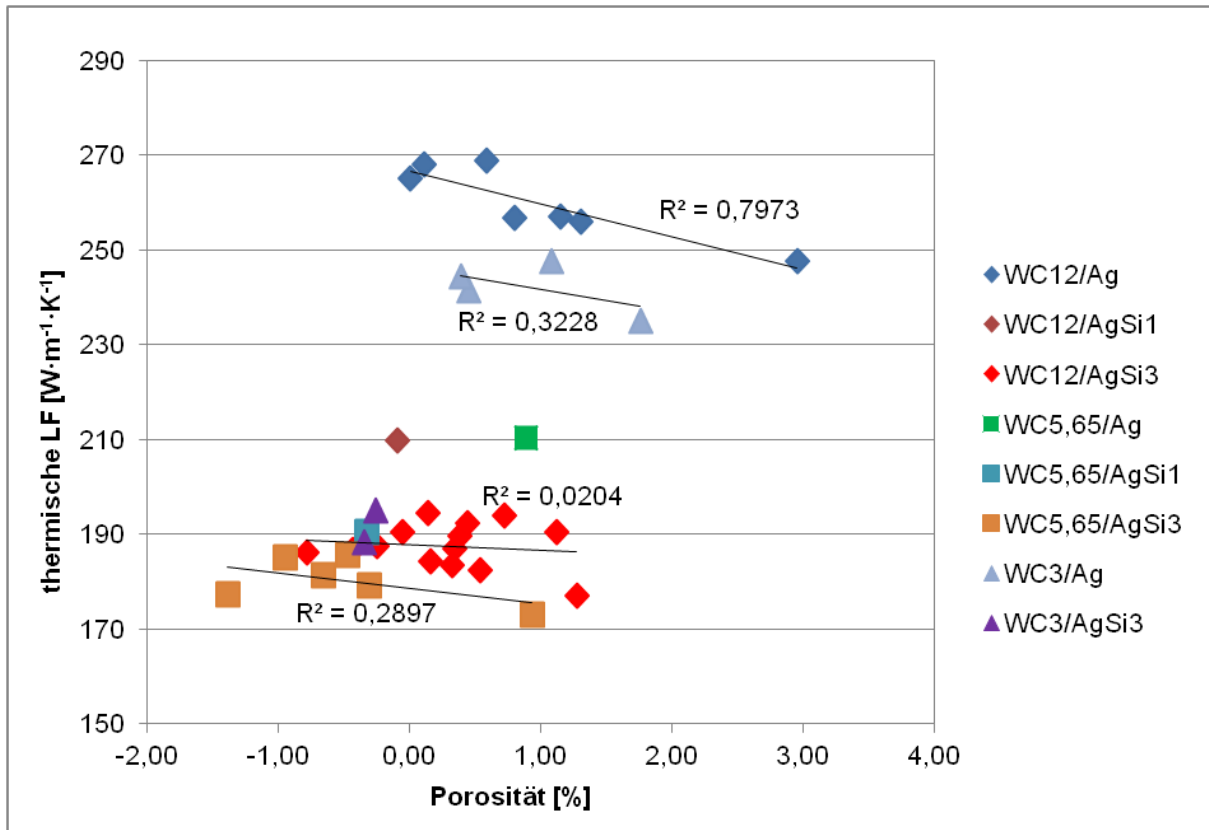


Abbildung 6.26: Gegenüberstellung von Porosität und Wärmeleitfähigkeit

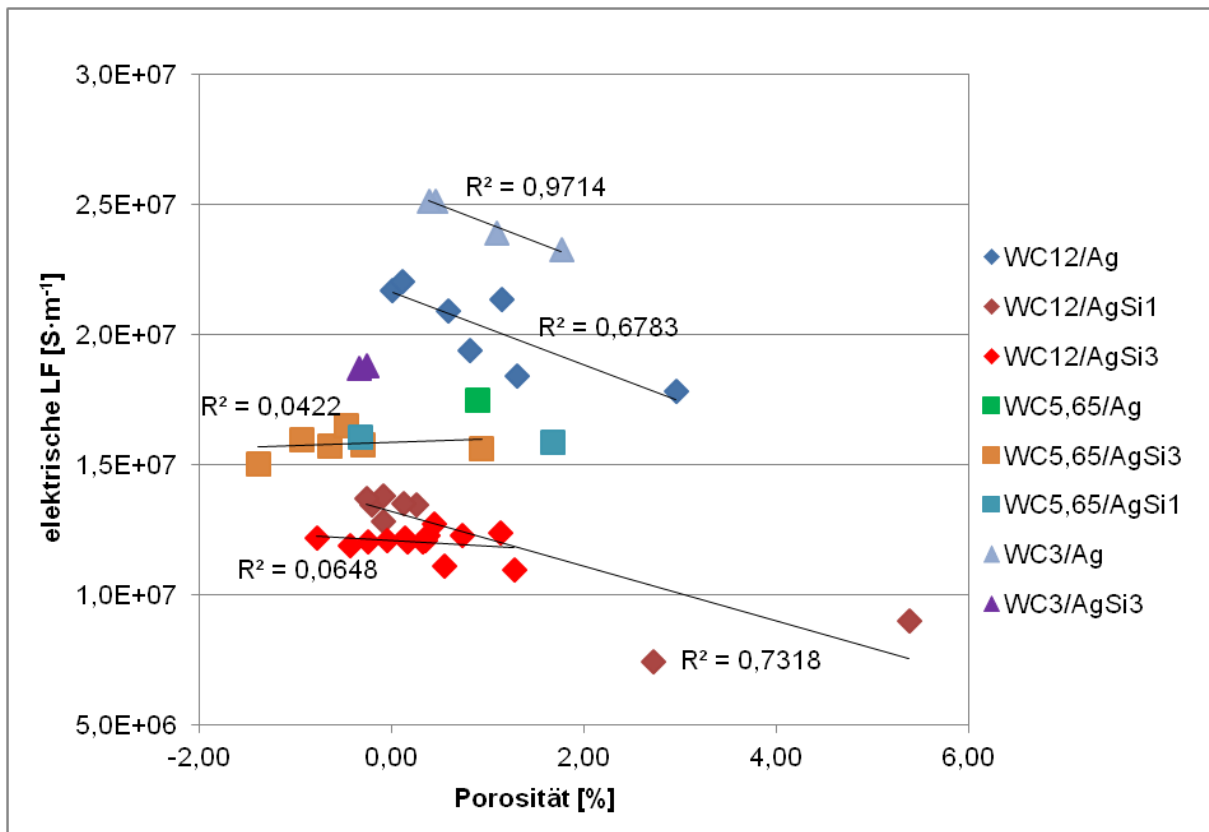


Abbildung 6.27: Gegenüberstellung von Porosität und elektrischer Leitfähigkeit

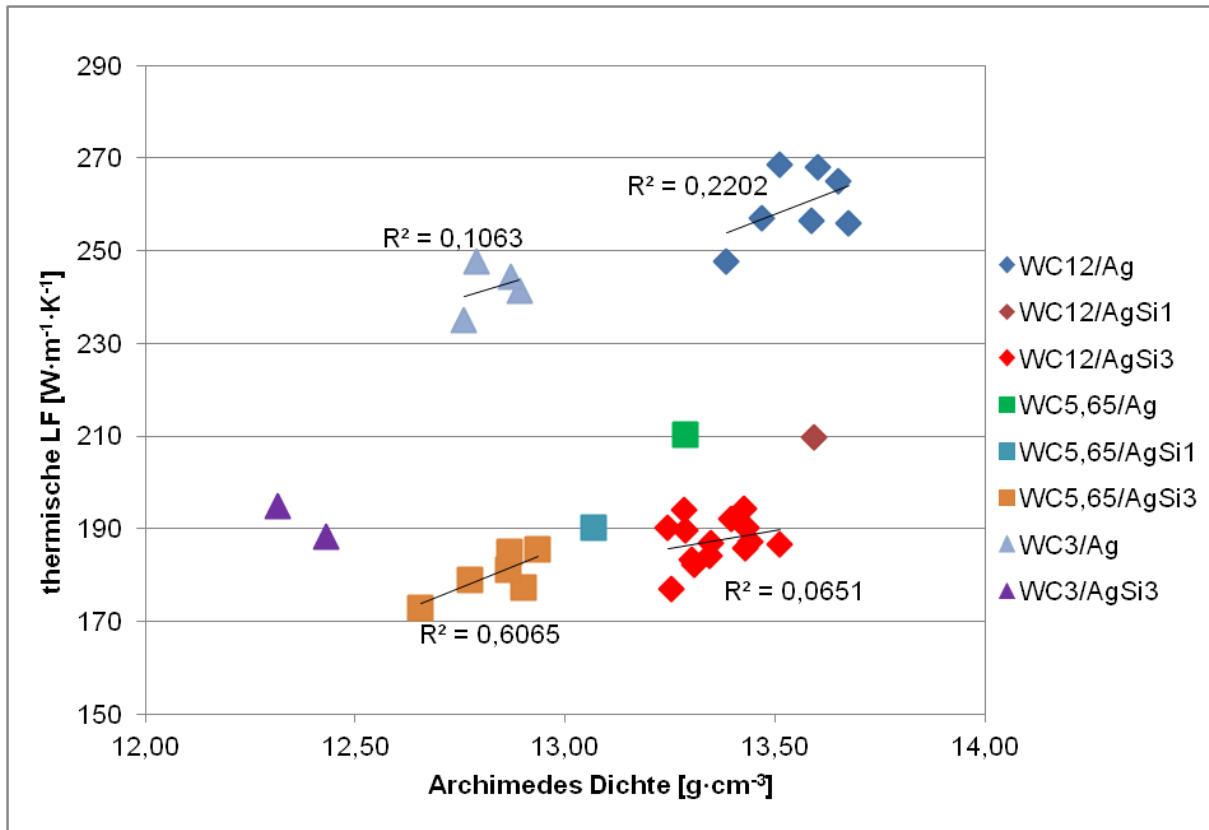


Abbildung 6.28: Gegenüberstellung von Dichte und Wärmeleitfähigkeit

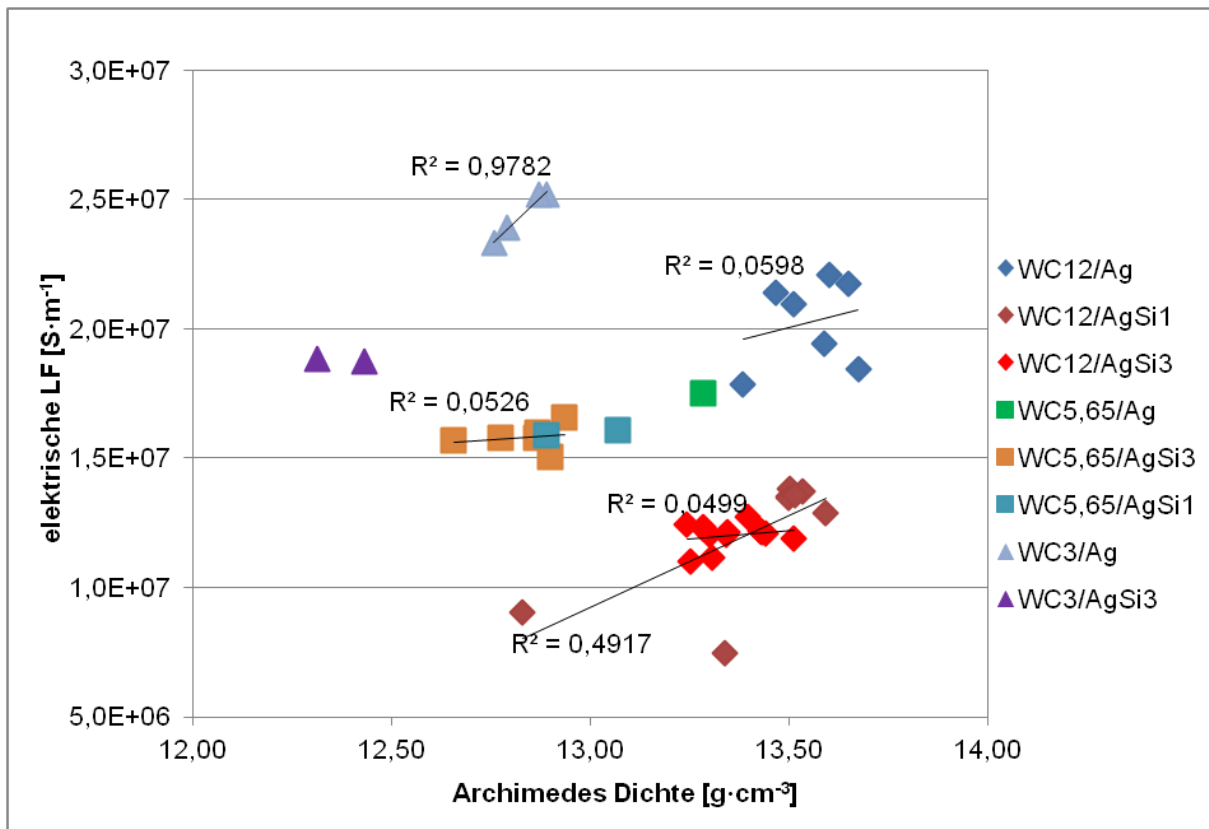


Abbildung 6.29: Gegenüberstellung von Dichte und elektrischer Leitfähigkeit

6.4. Wärmebehandlung

Wie in Kapitel 5.6 erläutert, wurden die Proben nach der Infiltration zuerst für 120 Minuten bei 827 °C lösungsgeglüht und anschließend in mehreren Schritten für insgesamt 300 Minuten bei 500 °C ausgelagert. Nach jedem Wärmebehandlungsschritt wurden die elektrische und thermische Leitfähigkeit gemessen. Verwendet wurden dazu sämtliche Proben die in Kapitel 6.3 aufgelistet sind, mit Ausnahme der Proben WC3/Ag/5b, WC3/Ag/1a und WC3/AgSi3/5a, welche nach der Infiltration im REM untersucht wurden, sowie der Proben WC12/Ag/10e und WC12/Ag/5e, welche nach dem Lösungsglühen im REM untersucht wurden.

Das Ziel der Wärmebehandlungen war es dabei, analog zu einer Ausscheidungshärtung [21], zuerst durch das zweistündige Lösungsglühen für alle Proben einen einheitlichen Ausgangszustand herzustellen, da der Zustand nach der Infiltration durch das langsame Abkühlen unter verschiedenen Gasdrucken relativ uneinheitlich war. Anschließend sollte durch das Auslagern in der Silbermatrix gelöstes Silicium als feine Partikel ausgeschieden werden, da solche fein verteilten Ausscheidungen einen niedrigeren Einfluss auf die Leitfähigkeiten haben als im Metallgitter gelöste Stoffe [22].

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Messungen der elektrischen und thermischen Leitfähigkeiten getrennt behandelt. Die Abbildungen 6.30 bis 6.37 zeigen die elektrischen Leitfähigkeiten, die Abbildungen 6.39 bis 6.46 die Wärmeleitfähigkeiten der untersuchten Proben nach den einzelnen Wärmebehandlungsschritten, dabei wird der Zeitpunkt nach der Infiltration mit -120 min und der Zeitpunkt nach dem Lösungsglühen mit 0 min angegeben, danach folgen drei Auslagerungsschritte á 20 min und abschließend nochmals 240 min Auslagern. Um die Diagramme übersichtlicher darzustellen, wurde von Proben die mit identischen Versuchsparametern hergestellt wurden ein Mittelwert gebildet und die Standardabweichung angegeben. Aufgrund der relativ schlechten Reproduzierbarkeit der Proben, besonders des Verhältnisses WC/Matrix, welches einen großen Einfluss auf die Leitfähigkeiten hat, kommt es bei den Ergebnissen allerdings zu teils großen Schwankungen, was verbunden mit der geringen Probenzahl teilweise zu sehr großen Standardabweichungen führt.

6.4.1 Elektrische Leitfähigkeit

Versuche mit reinem Ag

In den Abbildungen 6.30 bis 6.32 ist einerseits zu erkennen, dass das Lösungsglühen einen negativen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit hat, welcher mit weniger als 5 % Leitfähigkeitsverlust jedoch sehr gering ausfällt. Andererseits sieht man auch, dass das nachfolgende Auslagern keinen oder nur einen geringen Anstieg der Leitfähigkeit bewirkt, lediglich bei den Proben mit WC3 erreicht die elektrische Leitfähigkeit wieder denselben Wert wie nach der Infiltration.

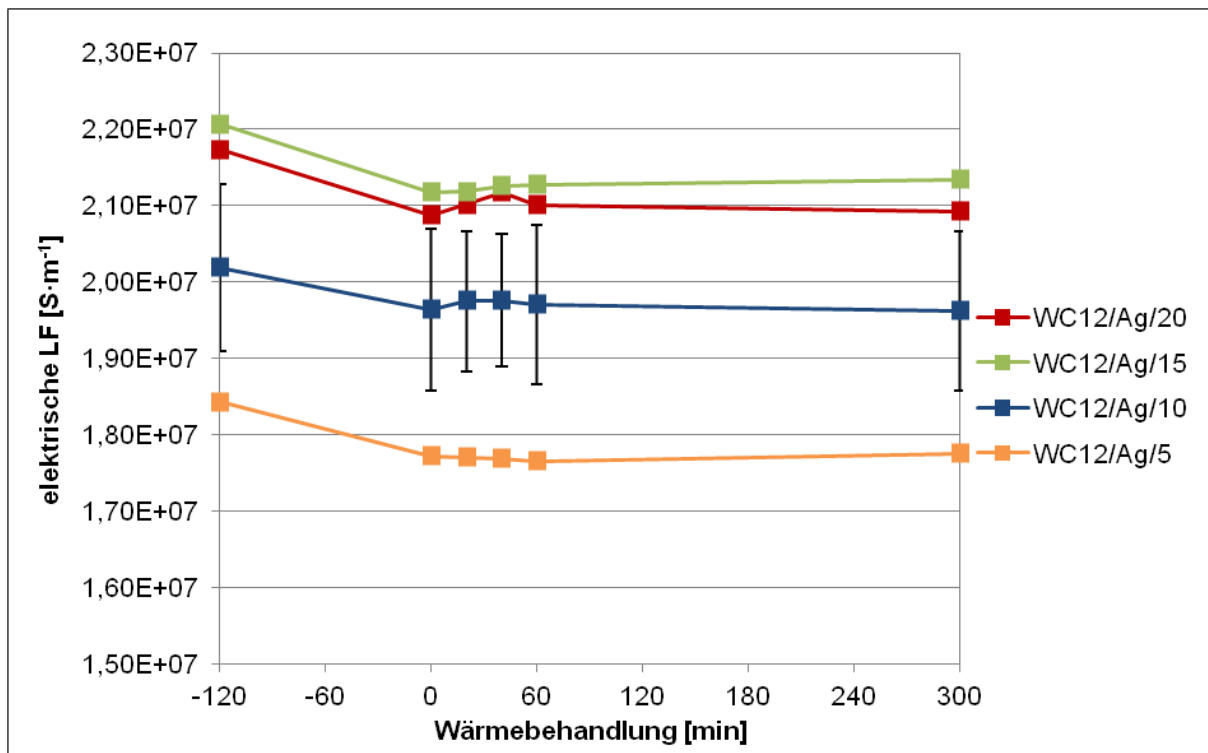


Abbildung 6.30: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC12 und Ag, el. LF,
-120 min: nach Infiltration, 0 min: nach Lösungsglühen

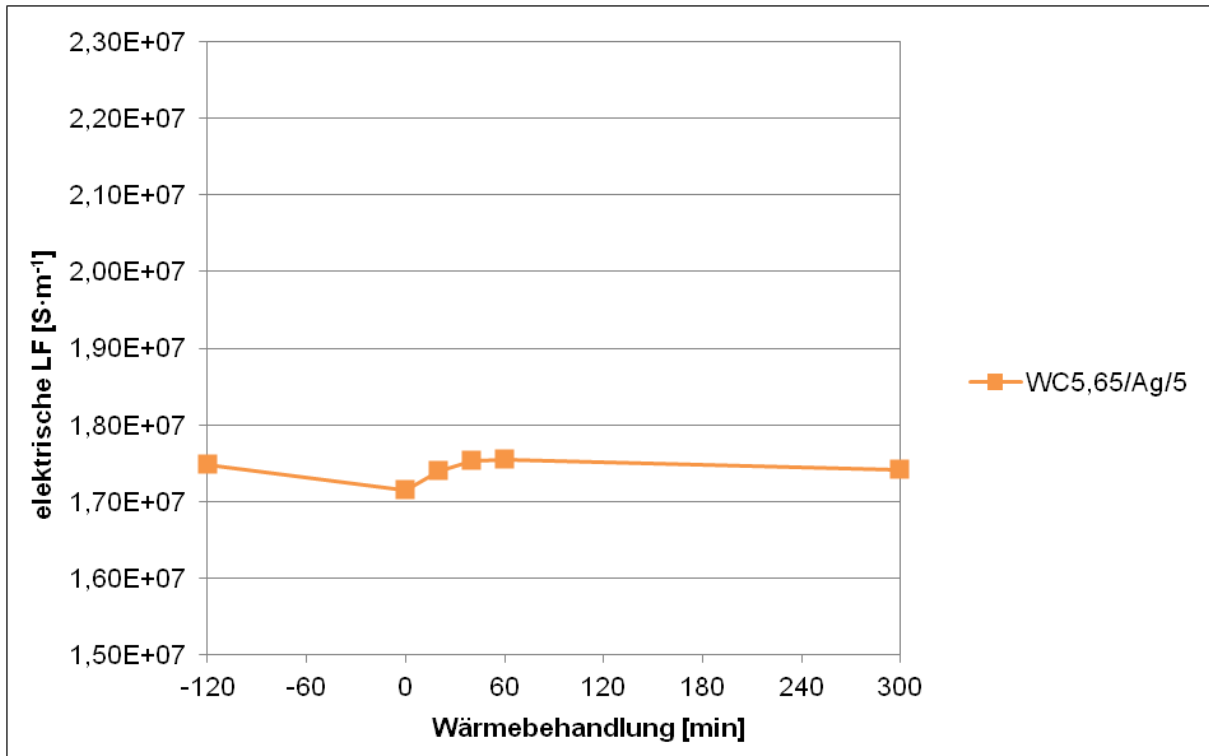


Abbildung 6.31: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC5,65 und Ag, el. LF
 -120 min: nach Infiltration, 0 min: nach Lösungsglühen

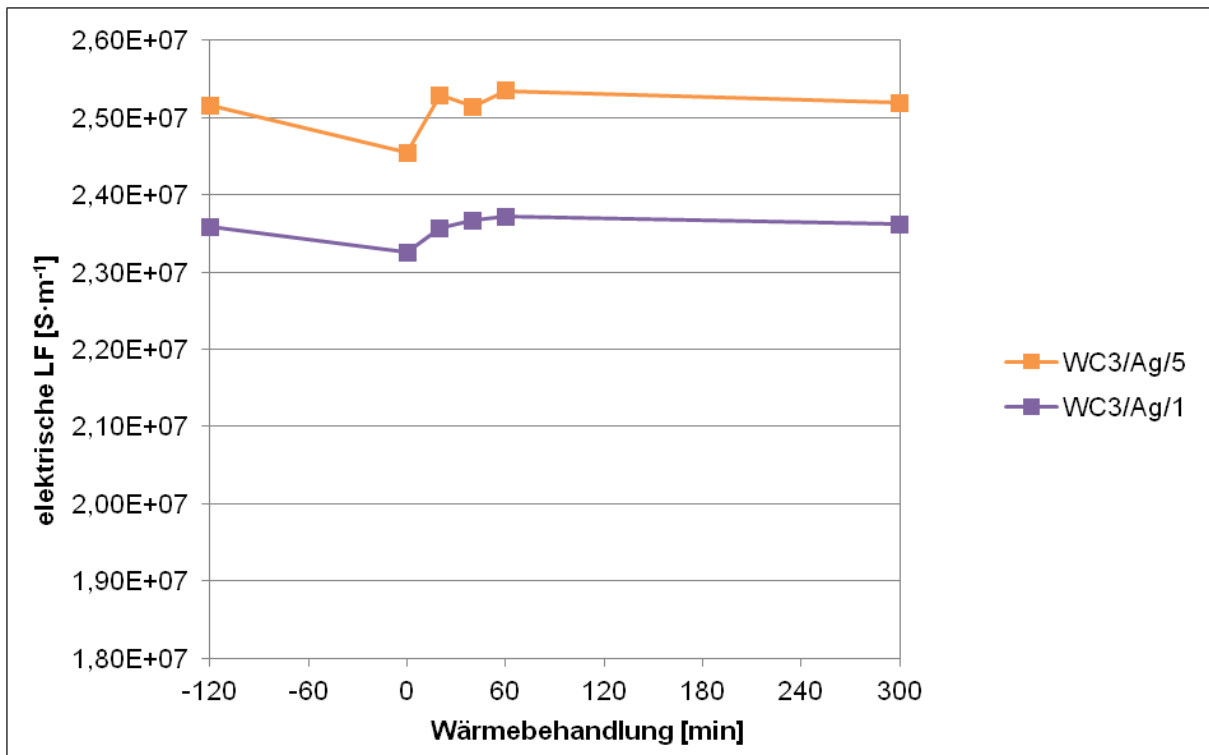


Abbildung 6.32: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC3 und Ag, el. LF
 -120 min: nach Infiltration, 0 min: nach Lösungsglühen

Versuche mit AgSi1

Im Gegensatz zu den Versuchen mit reinem Ag kann man in den Abbildungen 6.33 und 6.34 einen deutlichen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit nach dem Lösungsglühen feststellen ($> 22\%$). Jedoch ist auch hier kaum ein Einfluss der Auslagerung auf die Leitfähigkeit festzustellen. Besonders in Abbildung 6.34 erkennt man, dass das Auslagern einmal einen leicht positiven und einmal einen leicht negativen Einfluss zu haben scheint, was die Vermutung nahe legt, dass es sich dabei eher um Messschwankungen handelt.

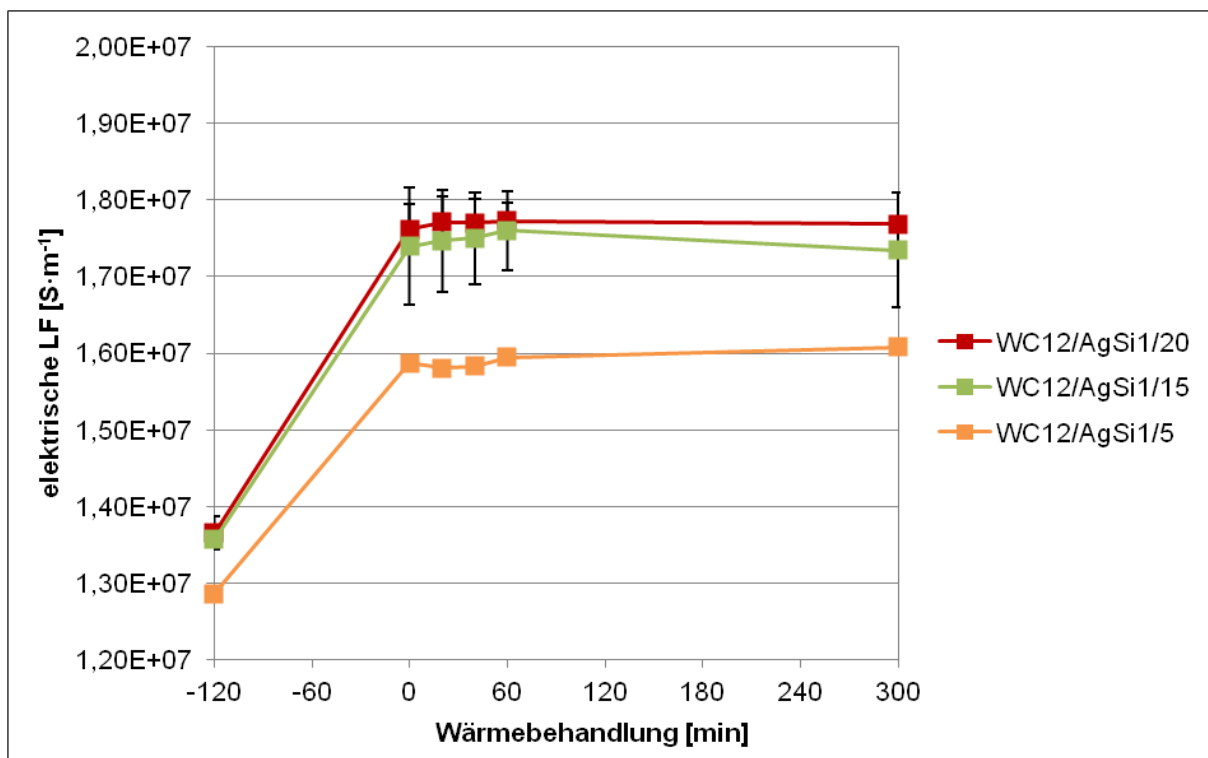


Abbildung 6.33: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC12 und AgSi1, el. LF
 -120 min: nach Infiltration, 0 min: nach Lösungsglühen

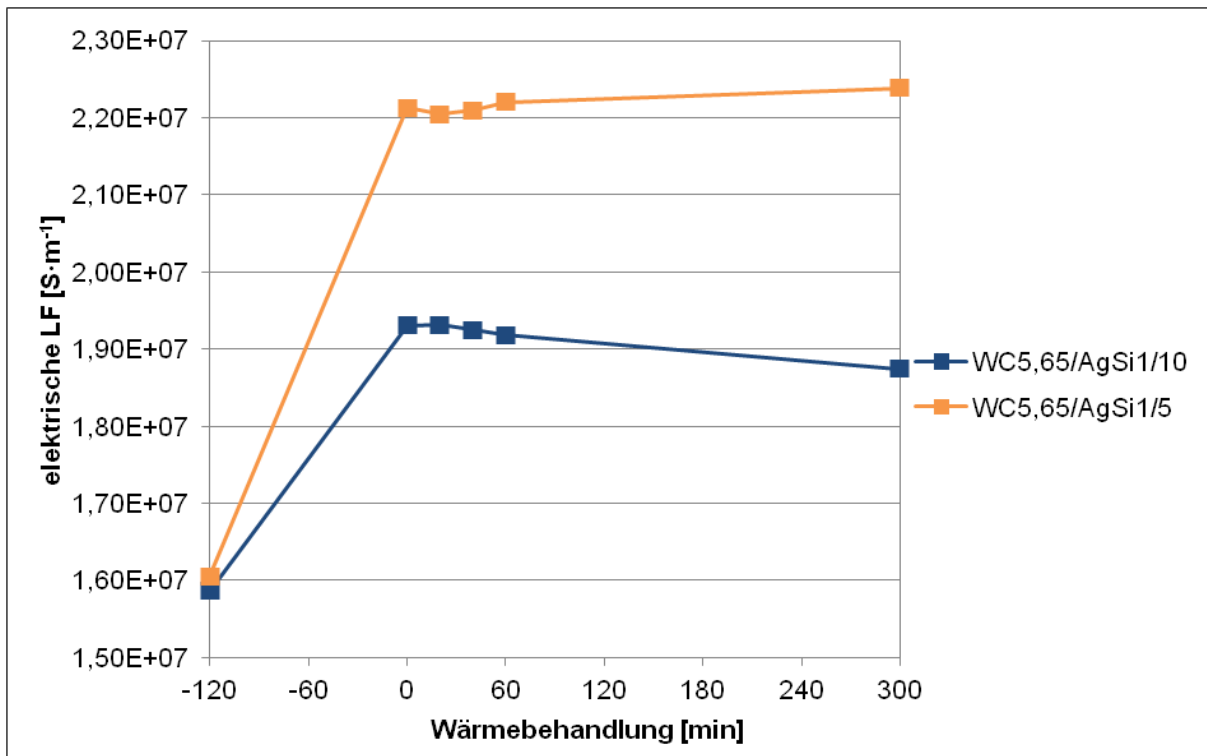


Abbildung 6.34: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC5,65 und AgSi1, el. LF
 -120 min: nach Infiltration, 0 min: nach Lösungsglügen

Versuche mit AgSi3

Analog zu den Versuchen mit AgSi1 ist auch in den Abbildungen 6.35 bis 6.37 ein deutlicher Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit nach dem Lösungsglügen und kaum eine Änderung durch das Auslagern zu erkennen. Der Anstieg fällt jedoch mit 18 - 21 % etwas geringer aus als oben. Eine Ausnahme bildet hier der Versuch mit WC3 bei dem nur ein relativ geringer Anstieg von ca. 4 % festzustellen ist.

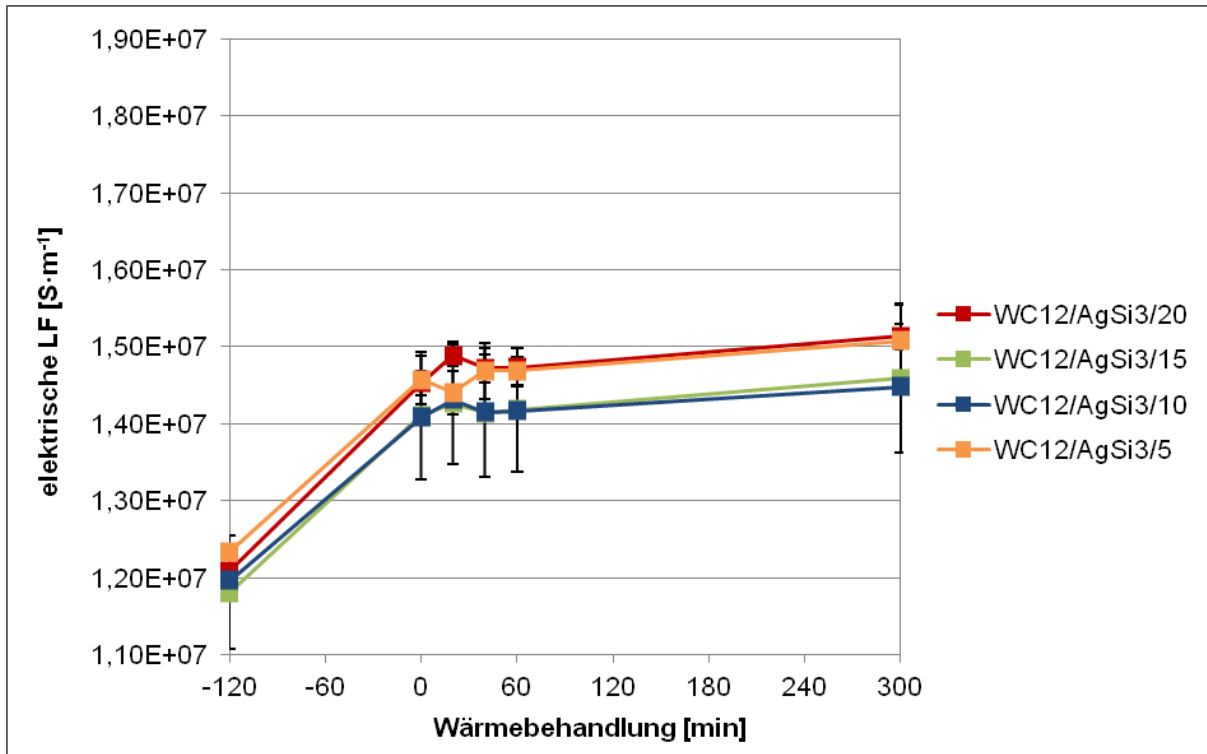


Abbildung 6.35: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC12 und AgSi3, el. LF
 -120 min: nach Infiltration, 0 min: nach Lösungsglühen

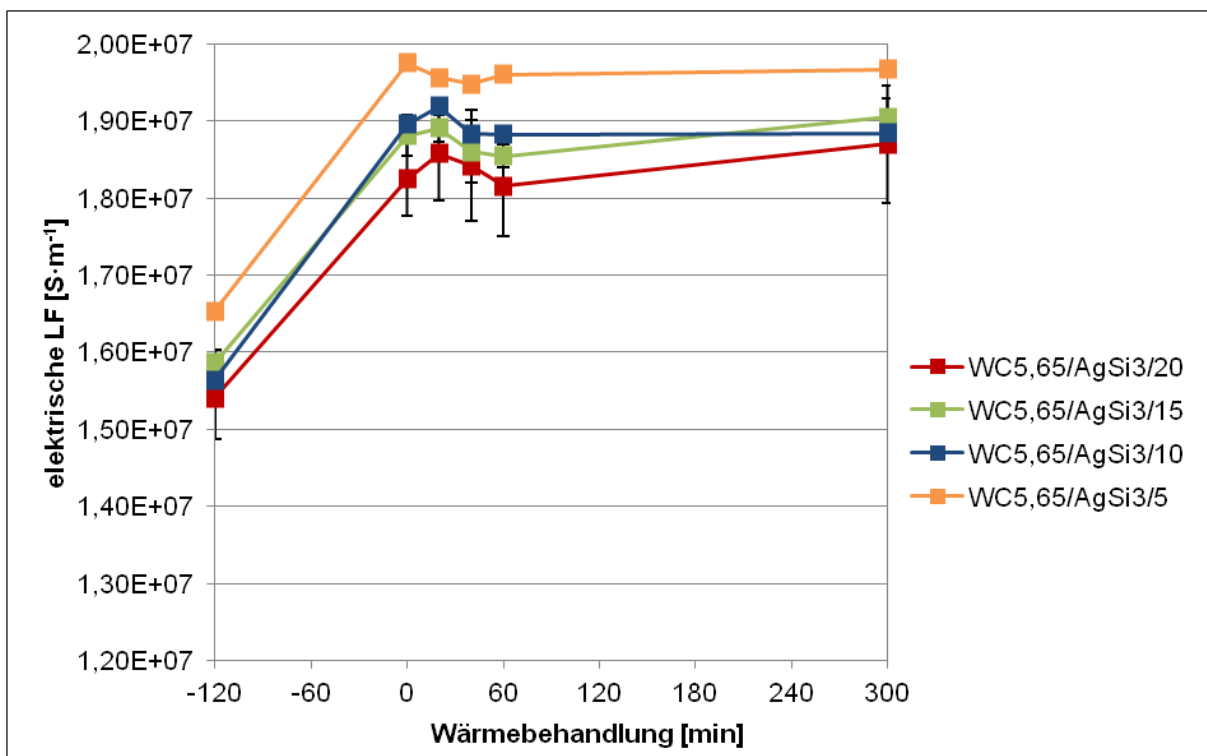


Abbildung 6.36: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC5,65 und AgSi3, el. LF
 -120 min: nach Infiltration, 0 min: nach Lösungsglühen

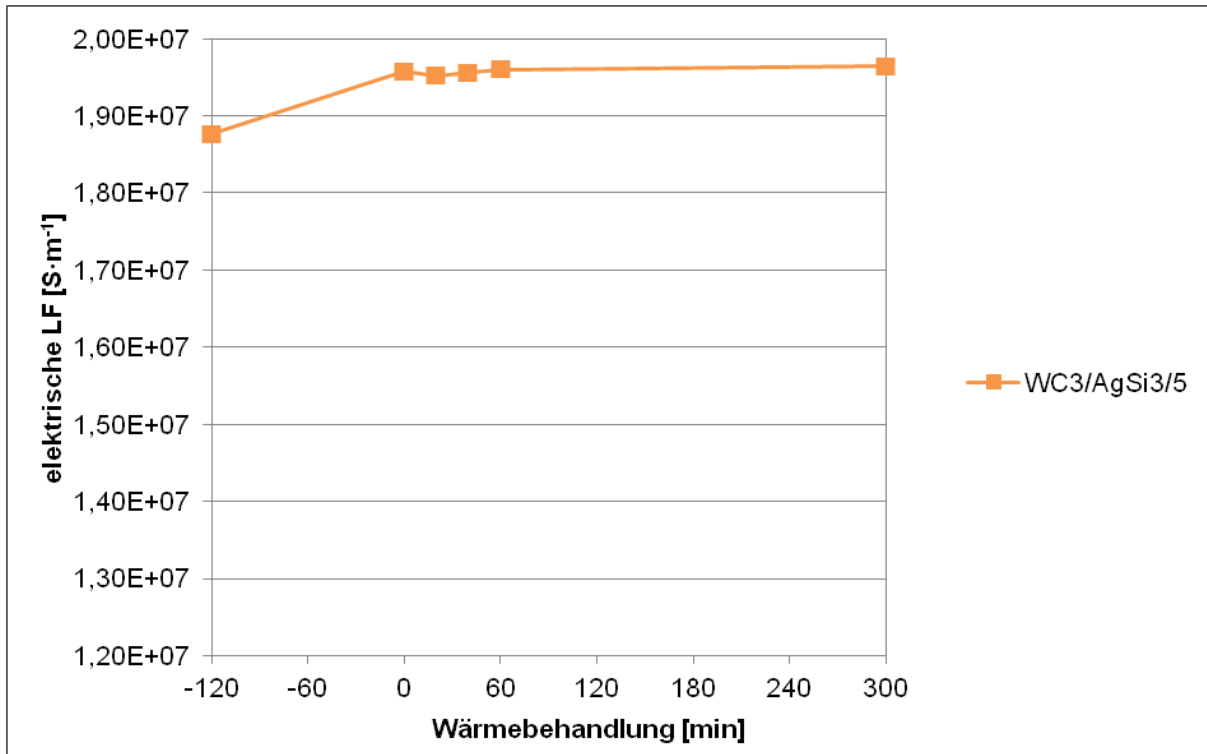


Abbildung 6.37: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC3 und AgSi3, el. LF
 -120 min: nach Infiltration, 0 min: nach Lösungsglühen

Insgesamt betrachtet wird deutlich, dass das Auslagern bei allen untersuchten Proben kaum einen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit hatte. Das Lösungsglühen wirkte sich jedoch bei den mit AgSi-Legierungen hergestellten Proben sehr deutlich positiv aus, wohingegen es bei den Proben mit reinem Ag einen negativen Einfluss hatte.

Abbildung 6.38 zeigt den Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und WC-Partikelgröße in Abhängigkeit von der verwendeten Matrix, verwendet wurden dafür Werte der Versuche bei 5 bar im lösungsgeglühten Zustand. Es fällt auf, dass wie erwartet die elektrische Leitfähigkeit mit steigendem Si-Gehalt in der Matrix abnimmt und mit sinkender WC-Partikelgröße, aufgrund des höheren Matrixanteils im Verbundwerkstoff, zunimmt. Eine Ausnahme bildet hier der Versuch mit WC5,65 und Ag.

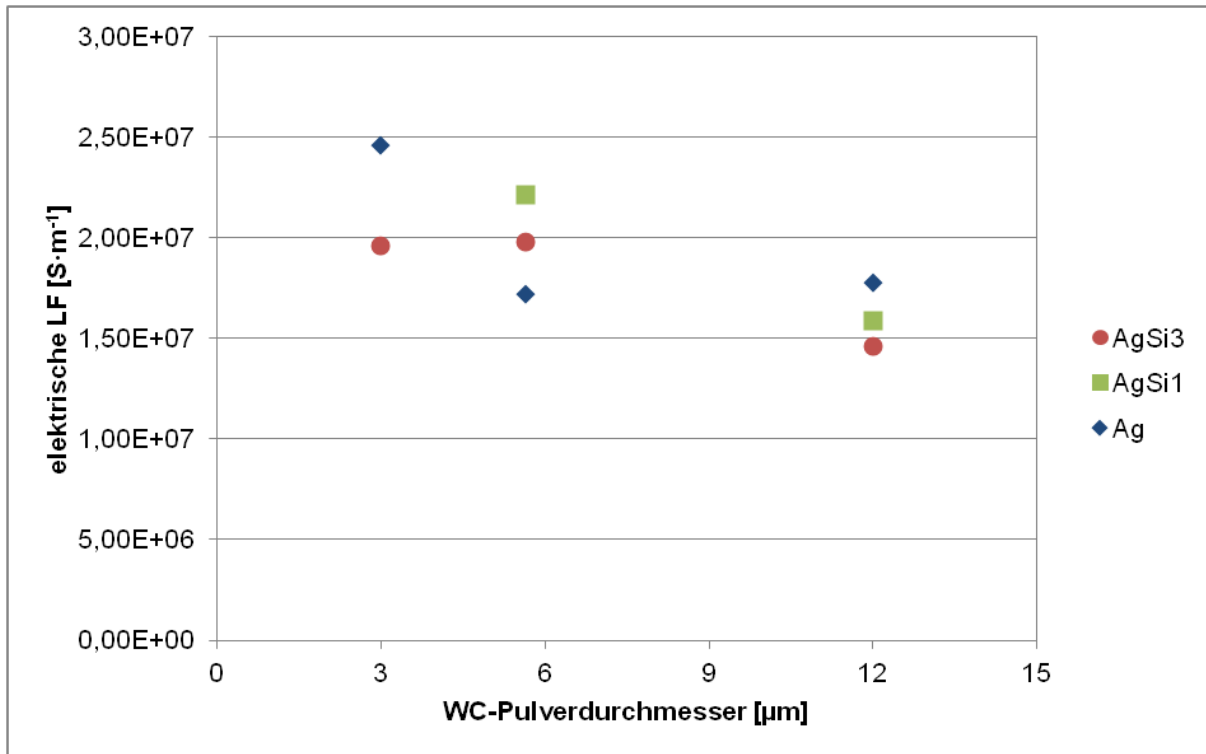


Abbildung 6.38: Zusammenhang zwischen Partikelgröße des verwendeten Pulvers und elektrischer LF in Abhängigkeit von der verwendeten Matrix, alle Versuche bei 5 bar, lösungsgeglüht

6.4.2 Thermische Leitfähigkeit

Versuche mit reinem Ag

In den Abbildungen 6.39 bis 6.41 lässt sich erkennen, dass das Lösungsglühen einen positiven Einfluss auf die meisten mit reinem Silber infiltrierten Proben hatte, die Wärmeleitfähigkeit stieg um ca. 4 - 8 %. Eine Ausnahme bilden hier lediglich die Versuche mit WC12 bei 5 und 10 bar, wobei bei WC12/Ag/10 noch ein sehr geringer Anstieg der Leitfähigkeit festzustellen ist. Bei WC12/Ag/5 erkennt man einen Abfall der Wärmeleitfähigkeit um ca. 3 %, aufgrund des ungewöhnlich starken Anstiegs nach dem darauffolgenden Auslagerungsschritt wird jedoch angenommen, dass es sich bei dem Wert nach dem Lösungsglühen eher um einen Messfehler, als um eine tatsächliche Abnahme der Wärmeleitfähigkeit handelt.

Bei der Auslagerung verbesserte sich bei den Versuchen mit WC12 die Wärmeleitfähigkeit, bezogen auf den Wert nach dem Lösungsglühen, nochmals um 3 - 4 % (wieder mit Ausnahme von WC12/Ag/5), wohingegen beim Versuch mit WC5,65 keine signifikante Änderung festgestellt werden kann. Bei den Versuchen mit WC3 nimmt die Wärmeleitfähigkeit durch das Auslagern um ca. 5 bzw. 2 % ab.

Insgesamt ist also ein leicht positiver Einfluss des Lösungsglühens zu erkennen, man sieht aber auch, dass die Werte stark schwanken und kaum ein eindeutiger positiver

oder negativer Einfluss der Auslagerung auf die Wärmeleitfähigkeit zu beobachten ist.

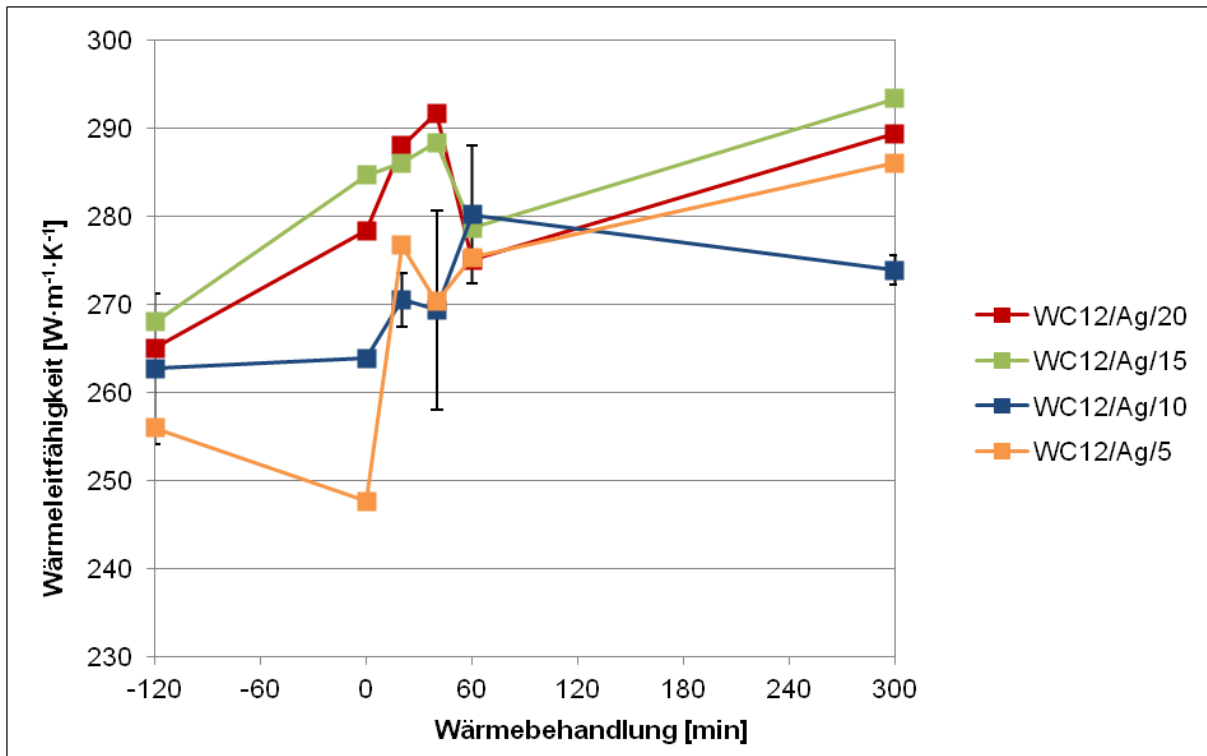


Abbildung 6.39: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC12 und Ag, WLF
-120 min: nach Infiltration, 0 min: nach Lösungsglühen

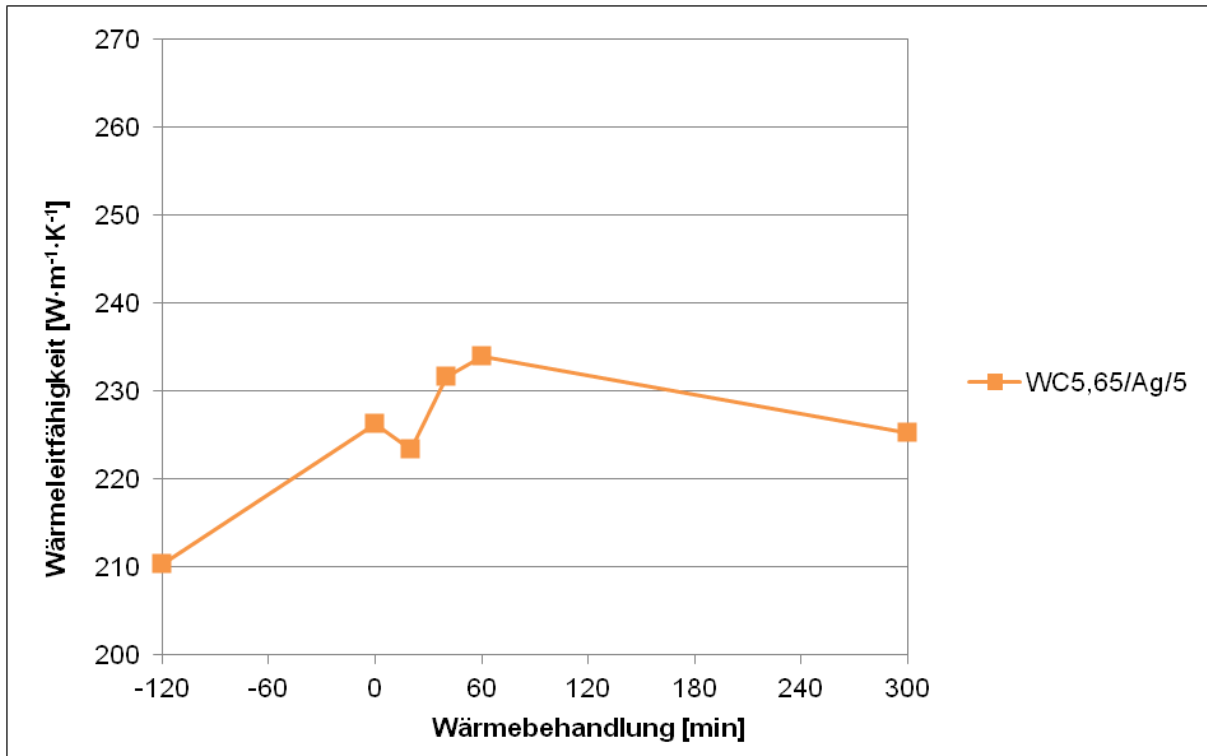


Abbildung 6.40: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC5,65 und Ag, WLF
 -120 min: nach Infiltration, 0 min: nach Lösungsglühen

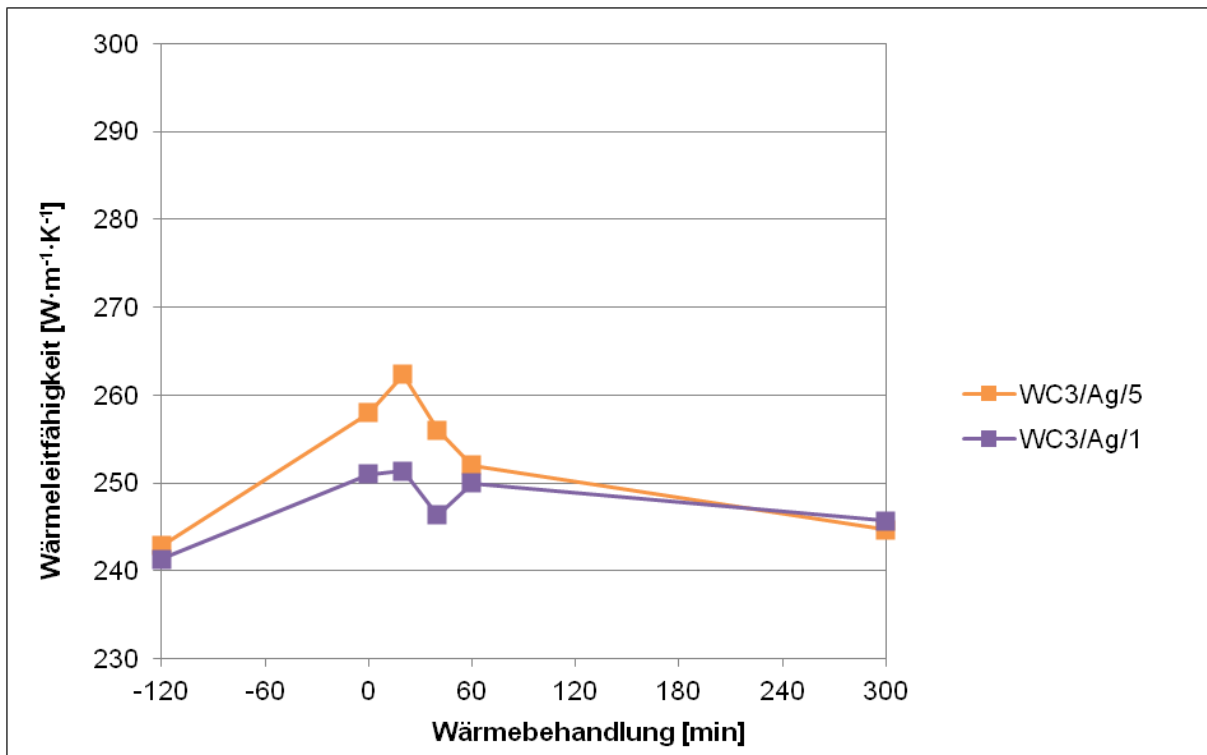


Abbildung 6.41: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC3 und Ag, WLF
 -120 min: nach Infiltration, 0 min: nach Lösungsglühen

Versuche mit AgSi1

In den Abbildungen 6.42 und 6.43 ist jeweils nur eine vollständige Versuchsreihe mit AgSi1 bei 5 bar zu sehen, von weiteren Versuchsreihen sind nur die Ergebnisse nach der vollständigen Wärmebehandlung angegeben, da von diesen Proben keine Wärmeleitfähigkeiten während der Wärmebehandlung bestimmt wurden.

Bei beiden Versuchsreihen fällt auf, dass das Lösungsglühen einen relativ großen Anstieg von 11 bzw. 17 % zur Folge hatte. Beim Auslagern hingegen kann wieder, wie schon bei den Versuchen mit reinem Ag, keine eindeutige Aussage über den Einfluss gemacht werden, da bei dem Versuch mit WC12 das Auslagern die Wärmeleitfähigkeit um weniger als 1 % verringert hat, während beim Versuch mit WC5,65 die Wärmeleitfähigkeit um 5 % gestiegen ist.

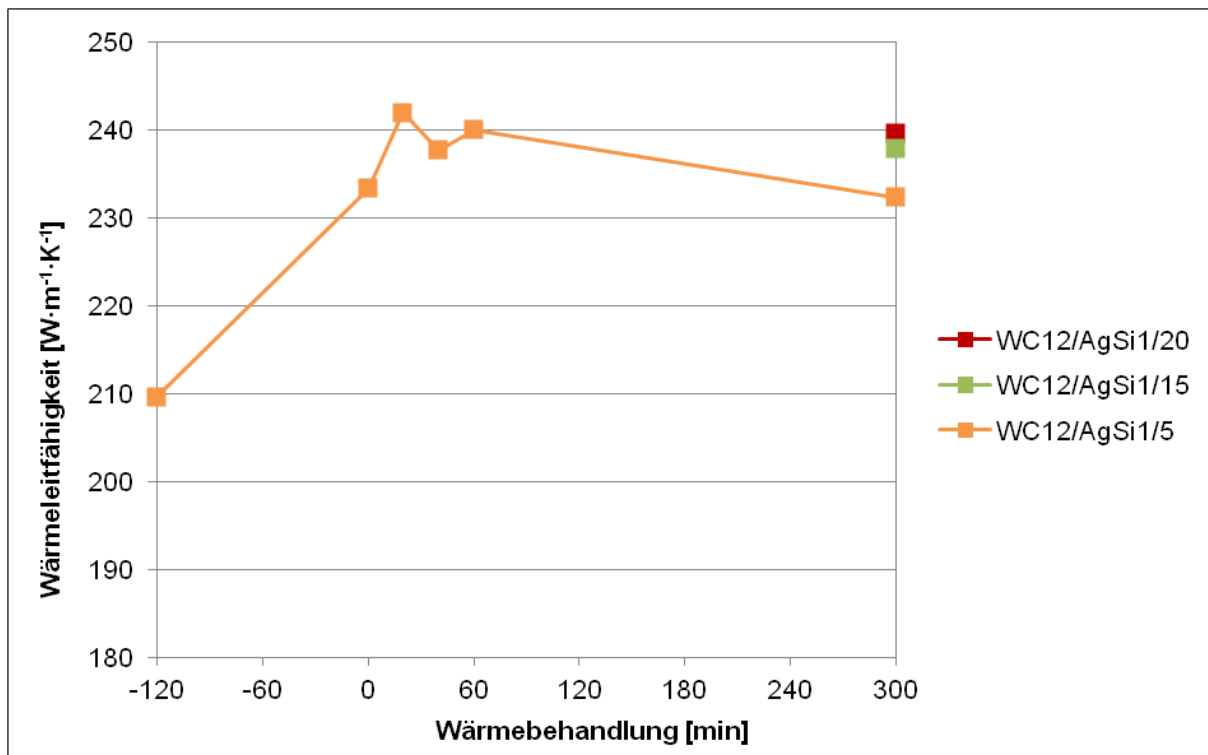


Abbildung 6.42: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC12 und AgSi1, WLF
 -120 min: nach Infiltration, 0 min: nach Lösungsglühen

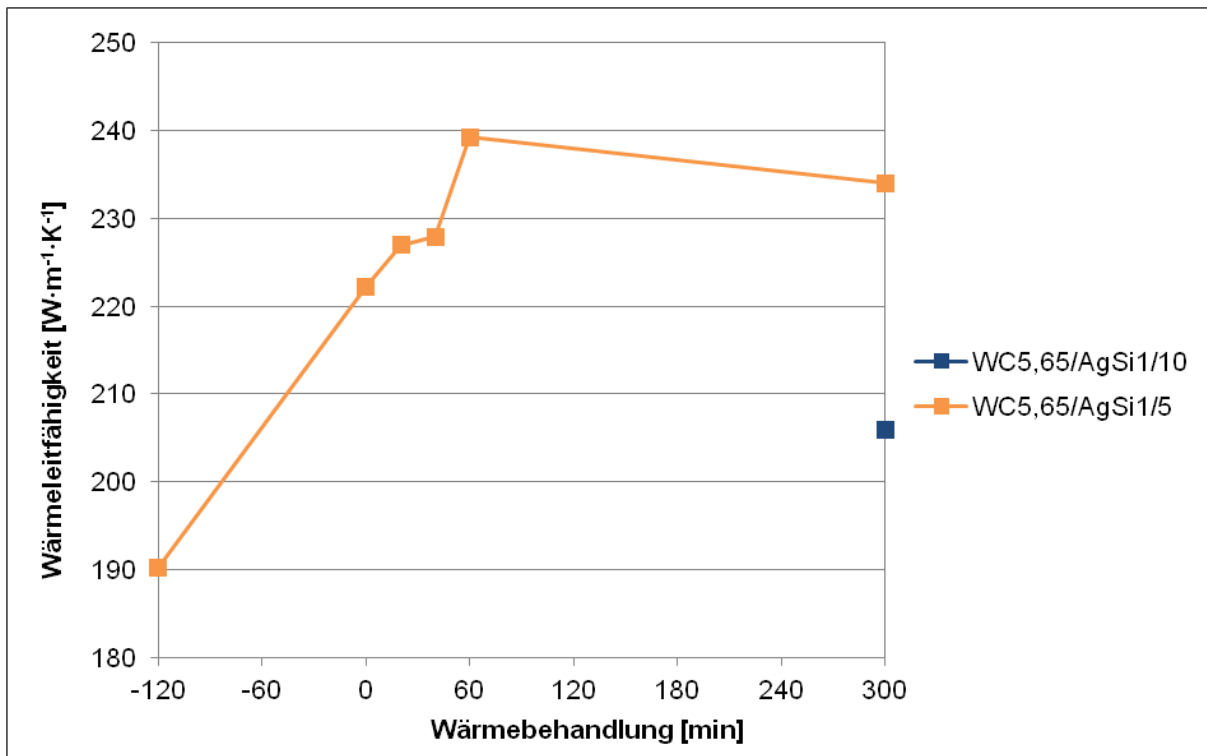


Abbildung 6.43: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC5,65 und AgSi1, WLF
 -120 min: nach Infiltration, 0 min: nach Lösungsglühen

Versuche mit AgSi3

Besonders in den Abbildungen 6.44 und 6.45 ist schön der äußerst ähnliche Verlauf der Wärmeleitfähigkeiten über die Wärmebehandlungsdauer zu erkennen. Dies lässt einerseits darauf schließen, dass sowohl die Infiltrationen als auch die Wärmebehandlungen relativ problemlos abgelaufen sind, andererseits lässt sich dadurch vermuten, dass die Fehler bei den Messungen relativ gering sind.

Wie schon bei den Versuchen mit AgSi1 lässt sich auch hier ein deutlicher Anstieg von 9 - 15 % der Wärmeleitfähigkeit erkennen, beim Versuch mit WC3 ist scheinbar sogar ein Anstieg von 22 % zu sehen. Vergleicht man jedoch den Verlauf der Kurve in Abbildung 6.46 mit dem der anderen Kurven, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei dem Wert nach dem Lösungsglühen eher um einen Messfehler handelt.

Bei der Auslagerung ist, mit Ausnahme von WC3/AgSi3/5, bei allen Versuchsreihen ein leichter Anstieg der WLF zwischen 1 und 5 % zu erkennen.

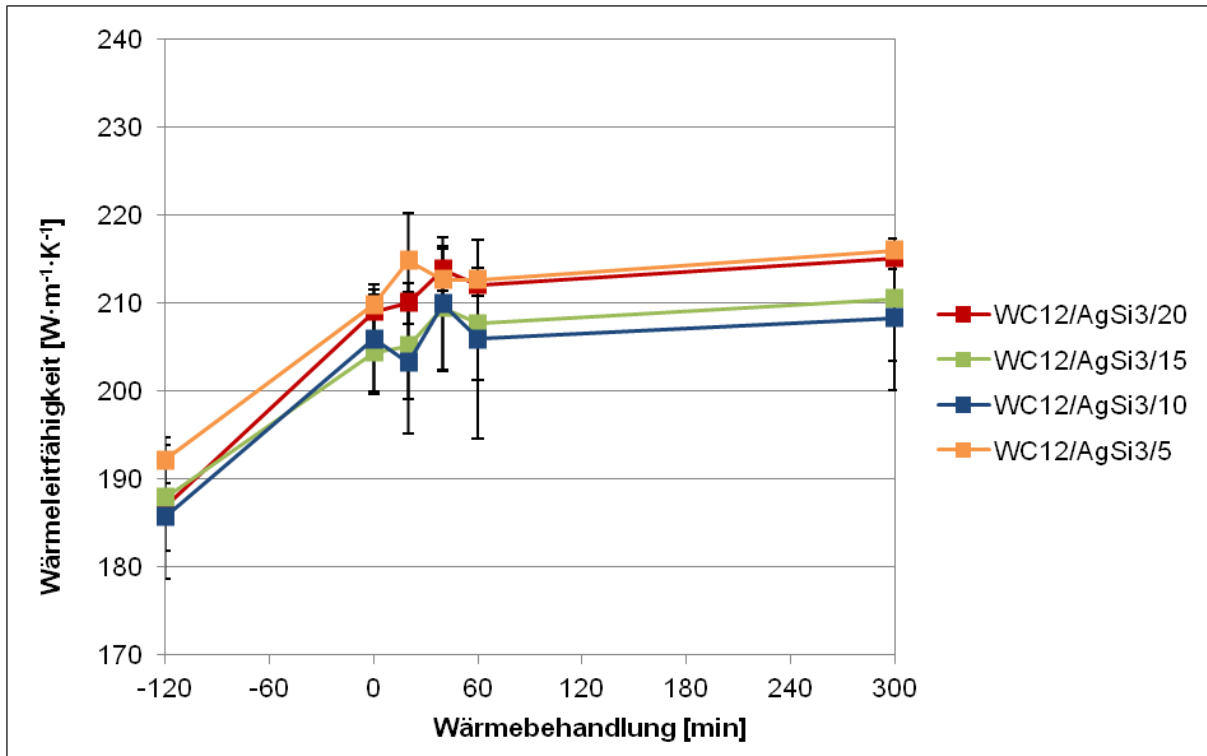


Abbildung 6.44: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC12 und AgSi3, WLF
 -120 min: nach Infiltration, 0 min: nach Lösungsglühen

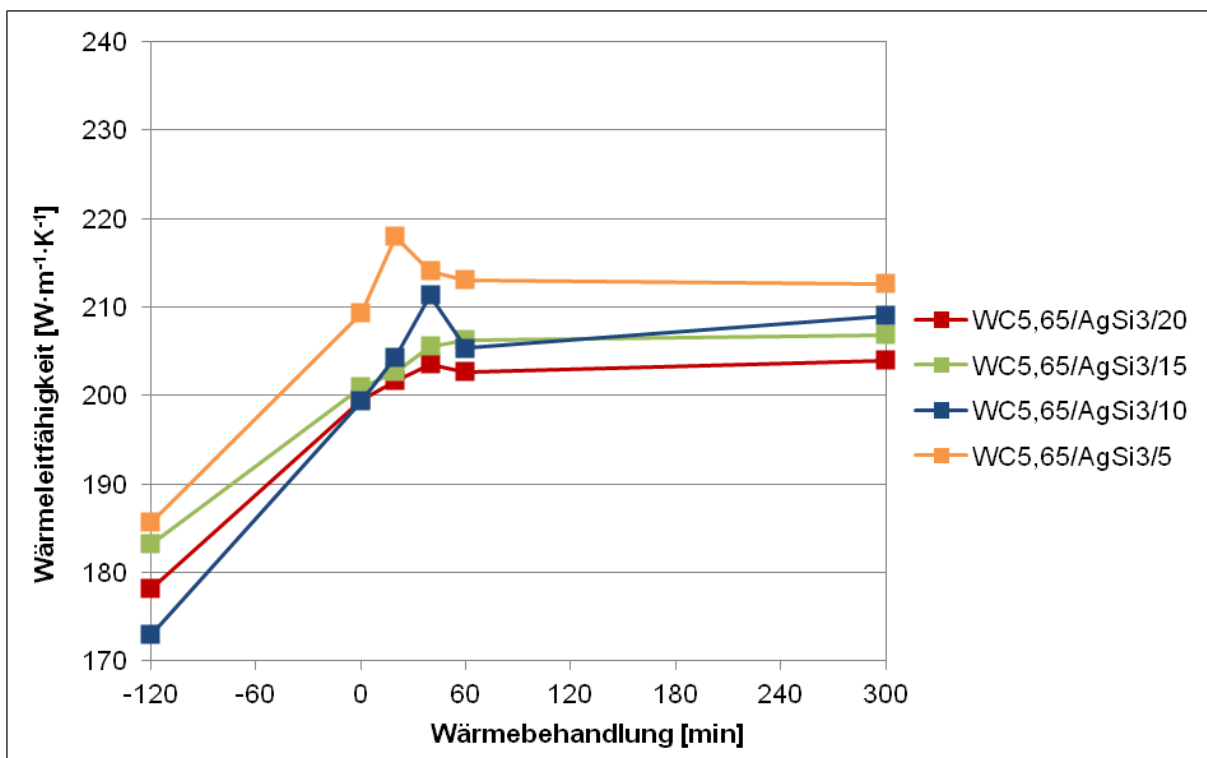


Abbildung 6.45: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC5,65 und AgSi3, WLF
 -120 min: nach Infiltration, 0 min: nach Lösungsglühen

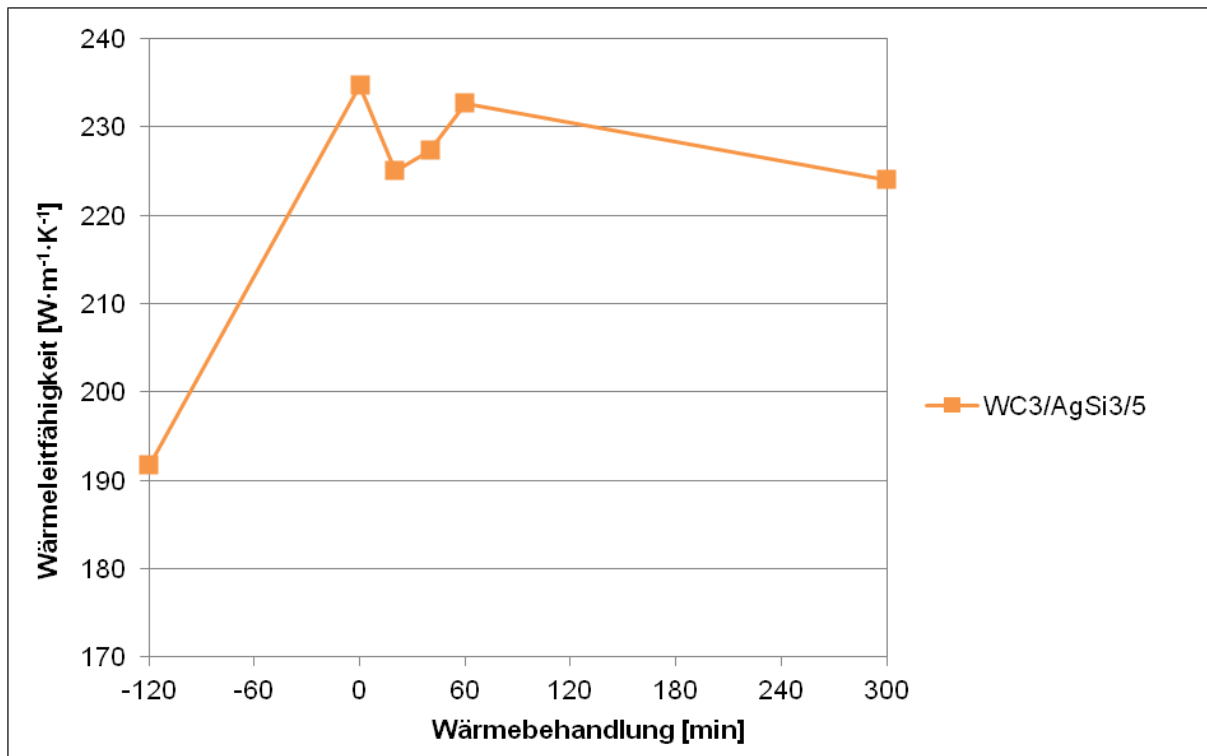


Abbildung 6.46: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC3 und AgSi3, WLF
 -120 min: nach Infiltration, 0 min: nach Lösungsglühen

Zusammengefasst kann man auch für die thermische Leitfähigkeit, wie schon für die elektrische Leitfähigkeit, feststellen, dass das Lösungsglühen vor allem auf die mit AgSi-Legierungen hergestellten Proben einen starken, positiven Einfluss hatte, während das Auslagern keine großen Veränderungen mehr brachte.

Abbildung 6.47 zeigt den Zusammenhang zwischen Wärmeleitfähigkeit und WC-Partikelgröße in Abhängigkeit von der verwendeten Matrix, verwendet wurden dafür Werte der Versuche bei 5 bar im lösungsgeglühten Zustand. Es ist zu erkennen, dass wie bei der elektrischen Leitfähigkeit auch die Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Si-Gehalt in der Matrix abnimmt, beim Vergleich der Ergebnisse hinsichtlich der verwendeten WC-Partikelgrößen lässt sich hier, im Gegensatz zu den Ergebnissen der elektrischen Leitfähigkeit, jedoch keine sonderlich starke Abhängigkeit feststellen.

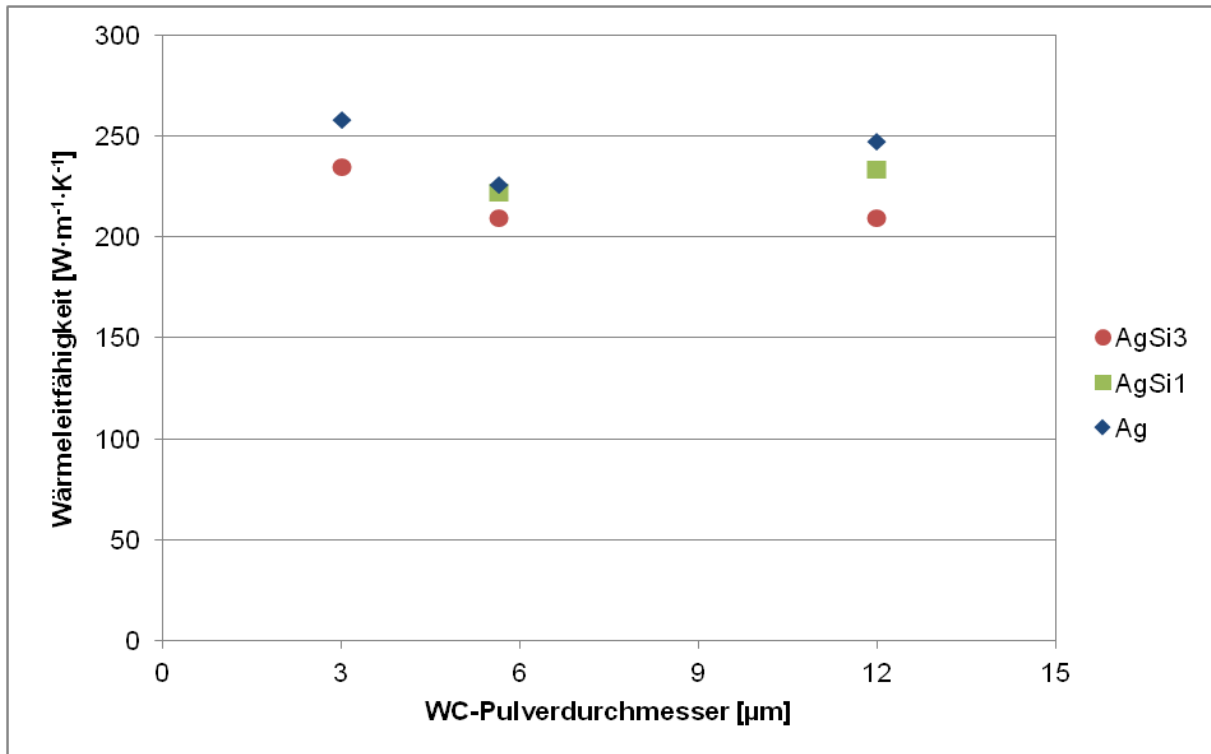


Abbildung 6.47: Zusammenhang zwischen Partikelgröße des verwendeten Pulvers und WLF in Abhängigkeit von der verwendeten Matrix, alle Versuche bei 5 bar, lösungsgeglüht

6.5. Optische Untersuchungen

6.5.1 Schliffbilder

Von ausgewählten Proben wurden, wie in Kapitel 5.7.5 beschrieben, metallografische Schliffe angefertigt, welche anschließend im REM untersucht wurden. Tabelle 6.6 zeigt eine Übersicht über die Proben die im REM untersucht wurden, die Abbildungen 6.48 bis 6.51 zeigen einige der angefertigten Aufnahmen.

Tabelle 6.6: Liste der untersuchten metallografischen Schliffe

Probe	Wärmebehandlungszustand
WC3/Ag/1a	unbehandelt
WC3/Ag/5b	unbehandelt
WC3/AgSi3/5a	unbehandelt
WC5,65/AgSi1/10b	ausgelagert
WC5,65/AgSi3/5b	ausgelagert
WC5,65/AgSi3/20e	ausgelagert
WC12/AgSi1/15a	ausgelagert
WC12/AgSi1/20b	ausgelagert
WC12/AgSi3/5a	ausgelagert
WC12/AgSi3/20b	ausgelagert

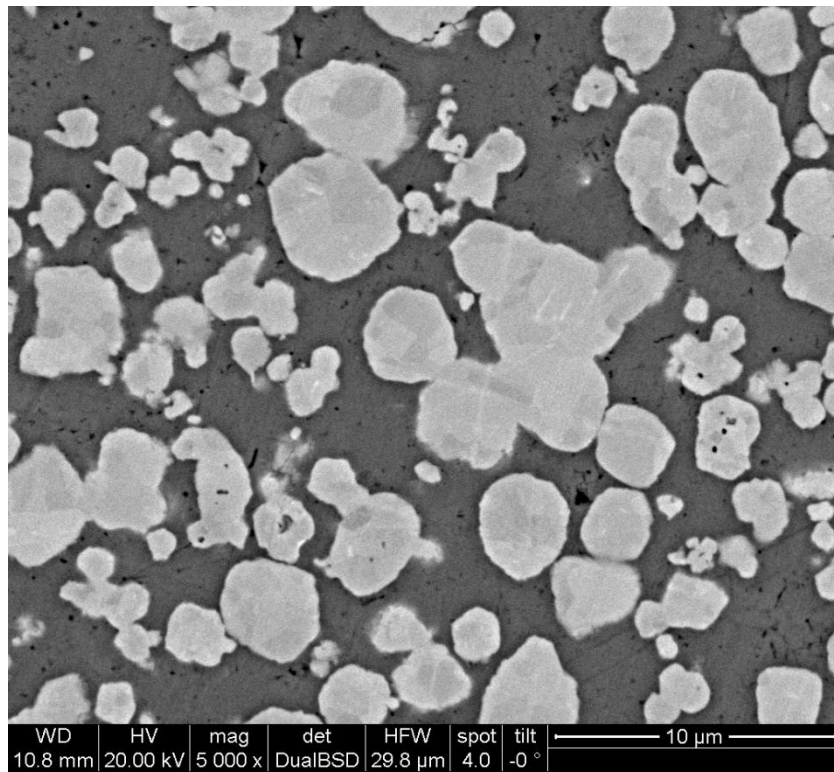


Abbildung 6.48: WC₃/Ag/5b, unbehandelt, 5000x vergrößert

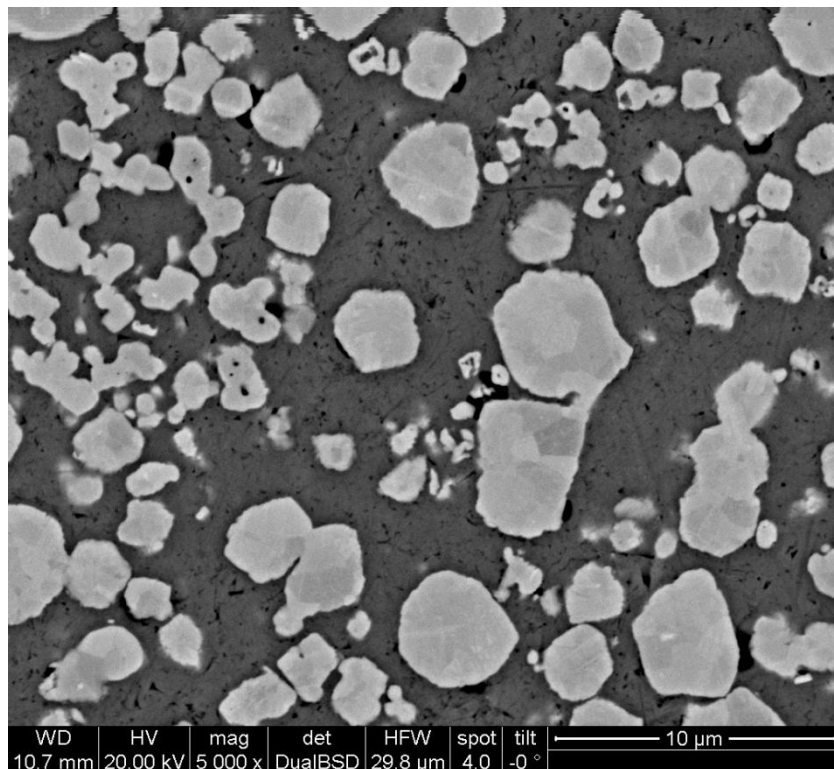


Abbildung 6.49: WC₃/AgSi₃/5a, unbehandelt, 5000x vergrößert

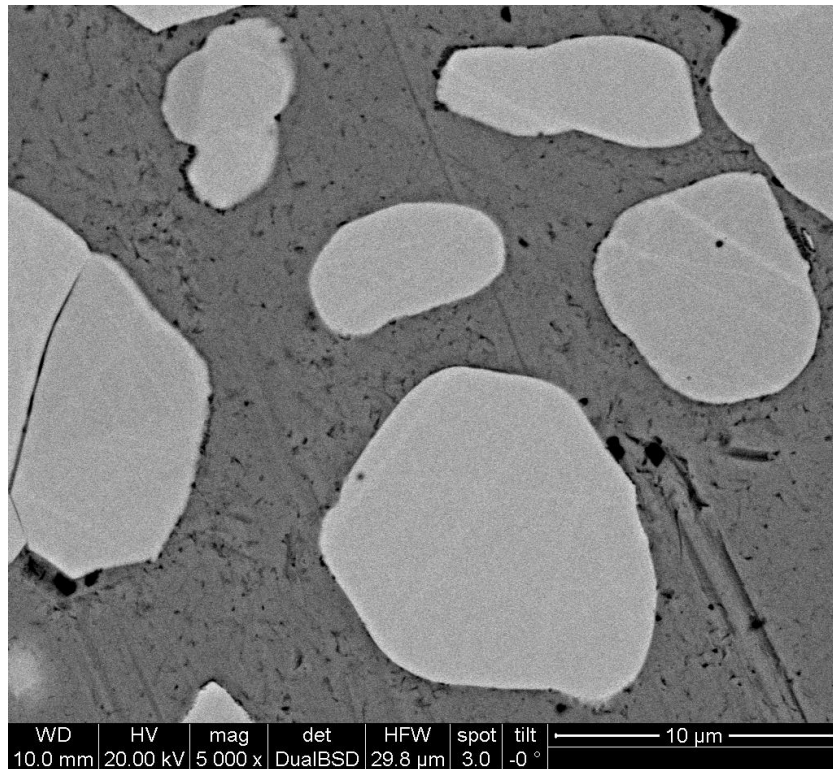


Abbildung 6.50: WC12/AgSi1/20b, ausgelagert, 5000x vergrößert

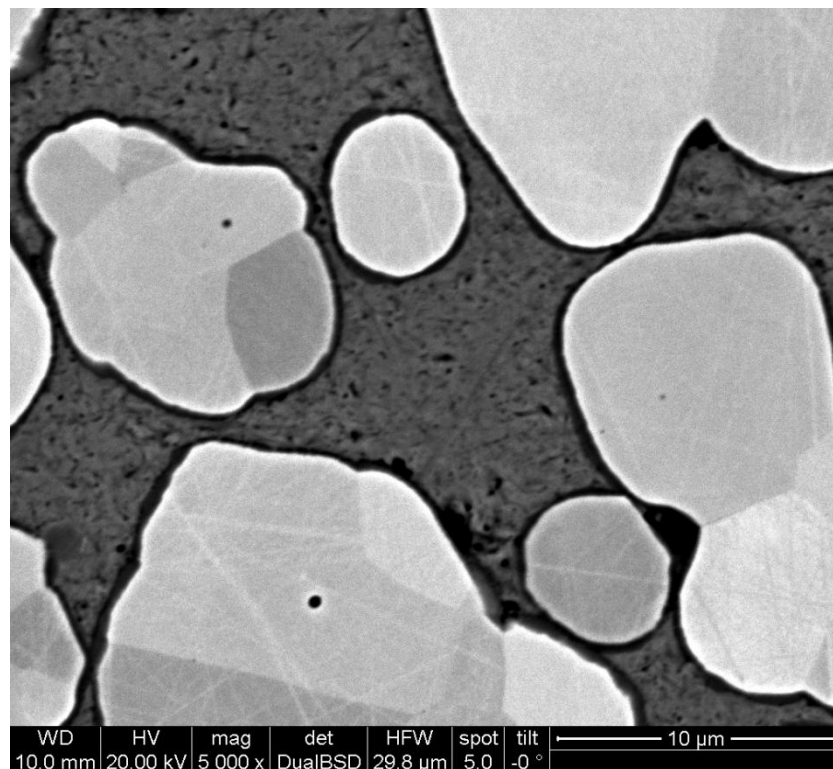


Abbildung 6.51: WC12/AgSi3/5a, ausgelagert, 5000x vergrößert

In Abbildung 6.51 ist besonders deutlich zu erkennen, dass die WC-Partikel von einer relativ dicken und durchgehenden Grenzsicht umgeben sind. Auch in Abbildung

6.50 finden sich, besonders im Grenzbereich zwischen WC-Partikeln und Matrix, Ausscheidungen, jedoch ist hier keine durchgehende Schicht zu erkennen. Da die durchgehende Grenzschicht bei der Probe die mit AgSi_3 infiltriert wurde zu finden ist und bei der mit AgSi_1 infiltrierten Probe deutlich weniger Ausscheidungen zu sehen sind, lässt sich schließen, dass sie in direktem Zusammenhang mit der Menge an Silicium in der Matrix stehen.

Im Vergleich dazu finden sich diese Ausscheidungen in den Abbildungen 6.48 und 6.49 nicht, obwohl eine der Proben mit AgSi_3 infiltriert wurde.

Aufgrund der Tatsache, dass sich die Ausscheidungen bei den ausgelagerten Proben, nicht jedoch bei den unbehandelten Proben finden lassen, lässt sich vermuten, dass sie sich erst im Zuge der Wärmebehandlung bilden.

Gesamt lässt sich also vermuten, dass sich während der Wärmebehandlung ein Teil des in der Matrix gelösten Siliciums an der Grenzschicht zwischen Wolframcarbid und Matrix ausscheidet, was zu einer Verbesserung der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit führt (s. Kapitel 6.4).

6.5.2 Bruchflächen

Im folgenden Teil wird versucht die Güte der Haftung zwischen WC-Partikeln und Silberbasismatrix anhand von REM-Aufnahmen von Bruchflächen ausgewählter Proben zu beurteilen. Die Proben wurden dazu, wie in Kapitel 5.7.5 beschrieben, kurz vor dem Einbringen ins REM zerbrochen. Tabelle 6.7 zeigt eine Übersicht der so untersuchten Proben, die Abbildungen 6.52 bis 6.73 zeigen eine Auswahl der aufgenommenen Bilder.

Allgemein lässt sich beim Betrachten der Aufnahmen feststellen, dass die Bindung der größeren WC-Partikel in der Matrix sehr gut ist, diese sich jedoch bei kleineren Partikeln verschlechtert. Dies lässt sich vor allem daran erkennen, dass in den Aufnahmen der Proben mit gröberem Pulver transkristalline Brüche durch die WC-Partikel und duktiler Wabenbruch in der Matrix zu sehen ist, wobei die gebrochenen Partikel nach wie vor in der Matrix verankert sind. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Haftung zwischen Matrix und WC so gut ist, dass zum Herauslösen der Partikel mehr Energie benötigt werden würde als für den Bruch durch diese. Bei den feineren Pulvern ist dies nicht mehr der Fall, stattdessen lassen sich teilweise aus der Matrix herausgelöste Partikel erkennen, was auf eine vergleichsweise schlechtere Haftung schließen lässt.

Tabelle 6.7: Liste der untersuchte Bruchflächen

Probe	Wärmebehandlungszustand
WC0,8/Ag/1b	unbehandelt
WC0,8/Ag/20b	unbehandelt
WC0,8/AgSi1/1a	unbehandelt
WC0,8/AgSi1/20a	unbehandelt
WC0,8/AgSi3/5a	unbehandelt
WC1,3/Ag/1f	unbehandelt
WC1,3/Ag/20h	unbehandelt
WC2,2/Ag/1d	unbehandelt
WC2,2/Ag/20e	unbehandelt
WC2,2/AgSi1/10a	unbehandelt
WC3/Ag/1a	unbehandelt
WC3/Ag/5b	unbehandelt
WC3/AgSi1/5a	unbehandelt
WC3/AgSi1/5b	lösungsgeglüht
WC3/AgSi3/5a	unbehandelt
WC5,65/AgSi1/5b	unbehandelt
WC5,65/AgSi1/5c	lösungsgeglüht
WC5,65/AgSi1/10b	ausgelagert
WC5,65/AgSi3/5c	unbehandelt
WC5,65/AgSi3/5d	lösungsgeglüht
WC5,65/AgSi3/5b	ausgelagert
WC12/Ag/5e	lösungsgeglüht
WC12/Ag/5k	unbehandelt
WC12/Ag/5l	lösungsgeglüht
WC12/Ag/10e	lösungsgeglüht
WC12/AgSi1/20c	unbehandelt
WC12/AgSi1/20d	lösungsgeglüht
WC12/AgSi1/20b	ausgelagert
WC12/AgSi3/5c	unbehandelt
WC12/AgSi3/5d	lösungsgeglüht
WC12/AgSi3/5a	ausgelagert

Proben mit WC12

In den Abbildungen 6.52 bis 6.58 werden die Bruchflächen von Proben mit WC12 in unterschiedlichen Wärmebehandlungszuständen gezeigt. Bei diesen Bildern ist besonders deutlich die ausgeprägte Wabenstruktur der Bruchfläche in den Matrixbereichen zu erkennen. Vergleicht man Proben die mit reinem Ag infiltriert wurden mit solchen die mit AgSi₃ infiltriert wurden (z.B. Abbildung 6.52 und Abbildung 6.56) lässt sich erkennen, dass die Waben mit steigendem Siliciumgehalt kleiner und mehr werden, was darauf schließen lässt, dass in der Matrix Ausscheidungen fein verteilt sind.

In den Abbildungen 6.57 und 6.58 ist jeweils an der Grenzfläche zwischen dem zerbrochenen WC-Partikel und der Matrix eine sehr dünne (~100 nm) Grenzschiicht zu erkennen. In Abbildung 6.58 lassen sich außerdem kleine „Schuppen“ in der Vertiefung eines herausgebrochenen WC-Partikels erkennen, dabei handelt es sich vermutlich ebenfalls um Überreste dieser Grenzschiicht. Es ist anzunehmen, dass es sich dabei um dieselbe Grenzschiicht handelt die schon in Kapitel 6.5.1 in der Abbildung 6.51 beobachtet wurde, was die Vermutung, dass sich beim Lösungsglühen eine siliciumhaltige Grenzschiicht an der Oberfläche der WC-Partikel bildet, weiter bekräftigt.

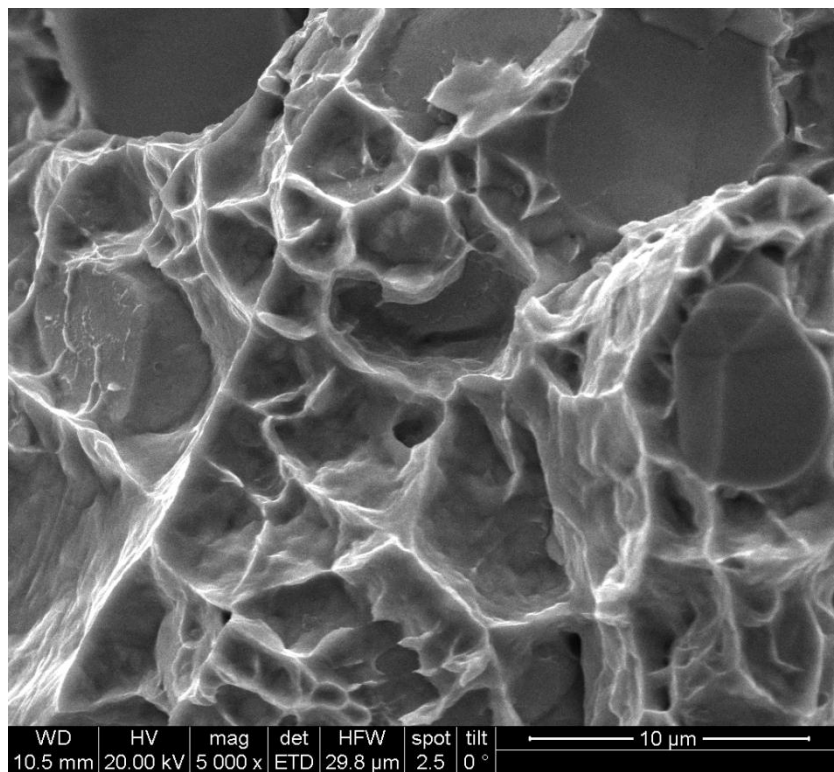


Abbildung 6.52: Bruchfläche WC12/Ag/5k, unbehandelt, 5000x vergrößert

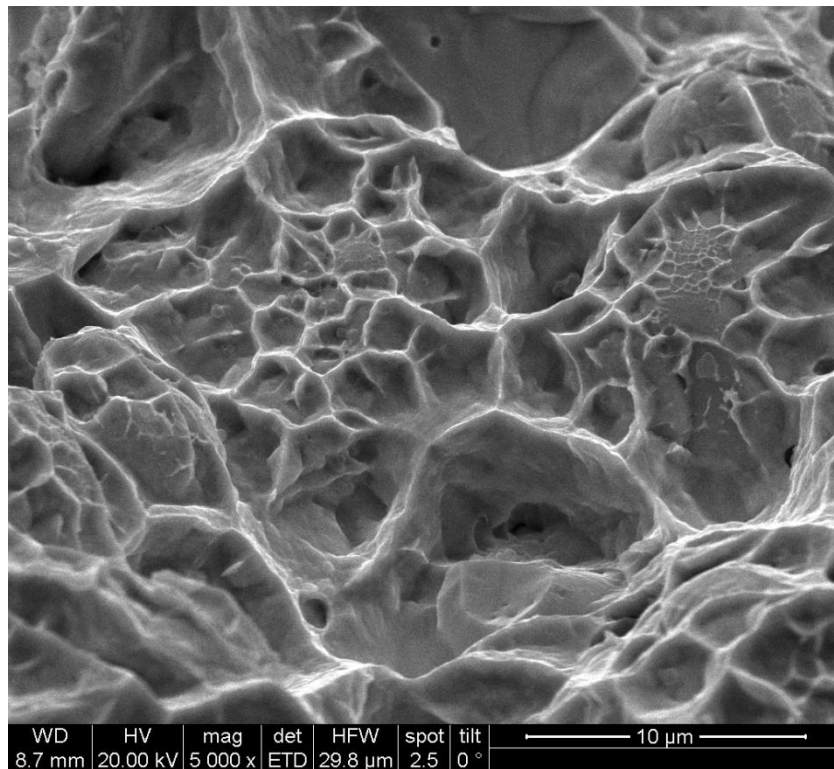


Abbildung 6.53: Bruchfläche WC12/Ag/5l, lösungsgeglüht, 5000x vergrößert

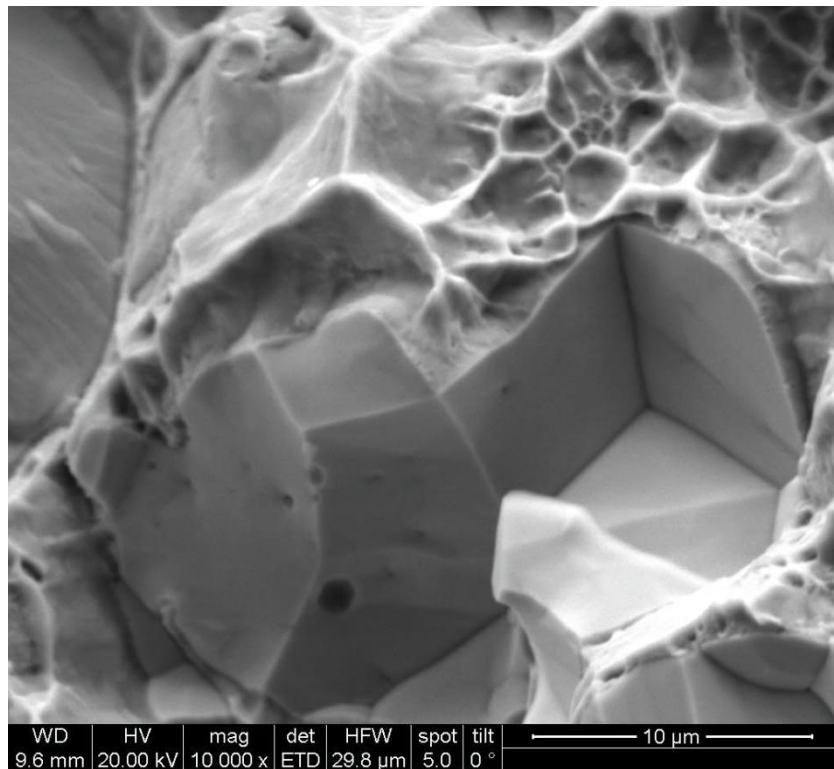


Abbildung 6.54: Bruchfläche WC12/AgSi1/20b, ausgelagert, 10000x vergrößert

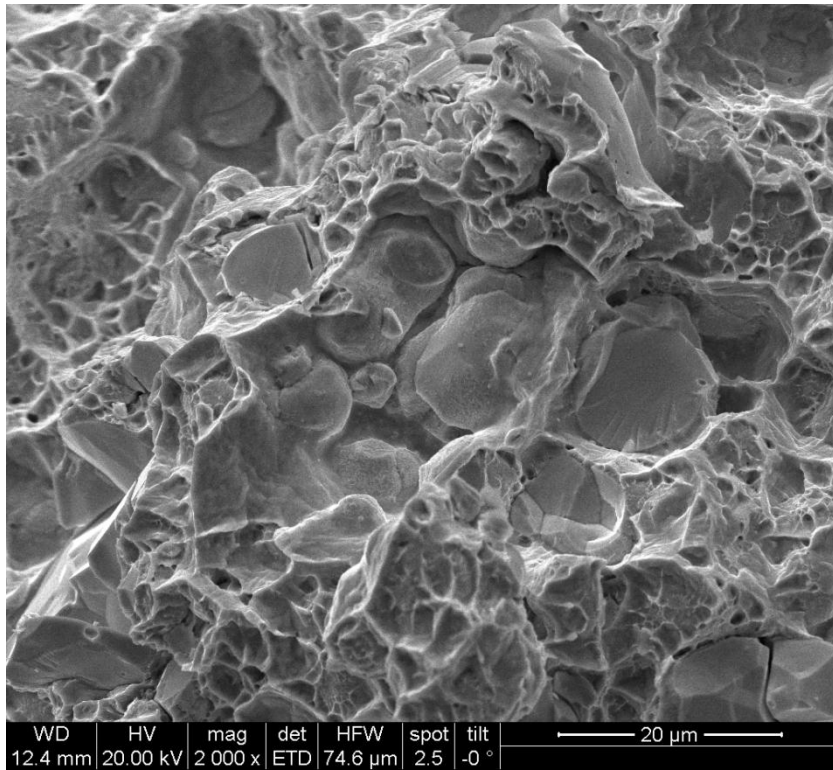


Abbildung 6.55: Bruchfläche WC12/AgSi3/5a, ausgelagert, 2000x vergrößert

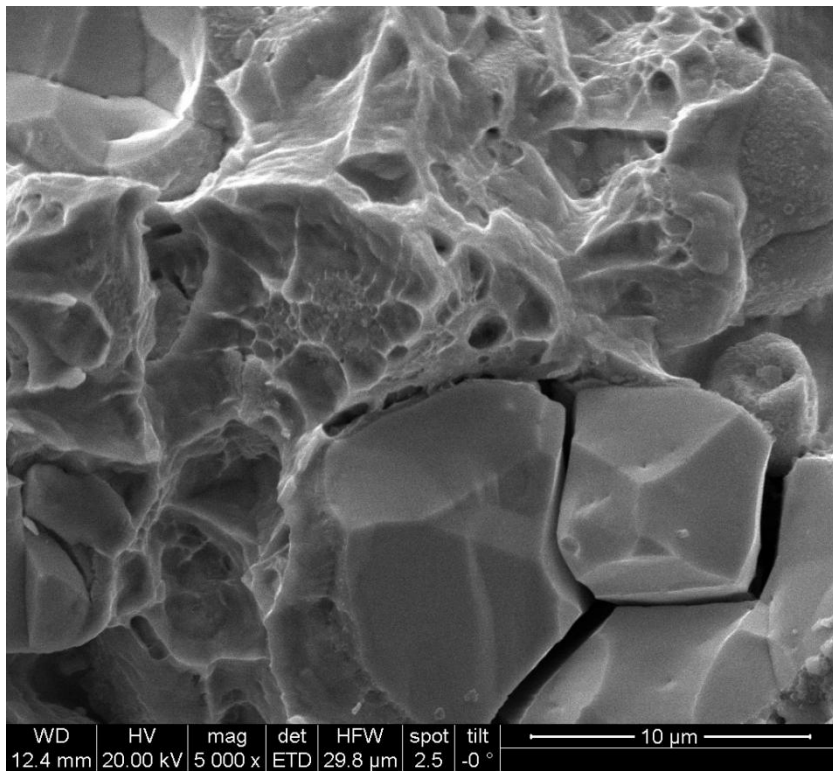


Abbildung 6.56: Bruchfläche WC12/AgSi3/5a, ausgelagert, 5000x vergrößert

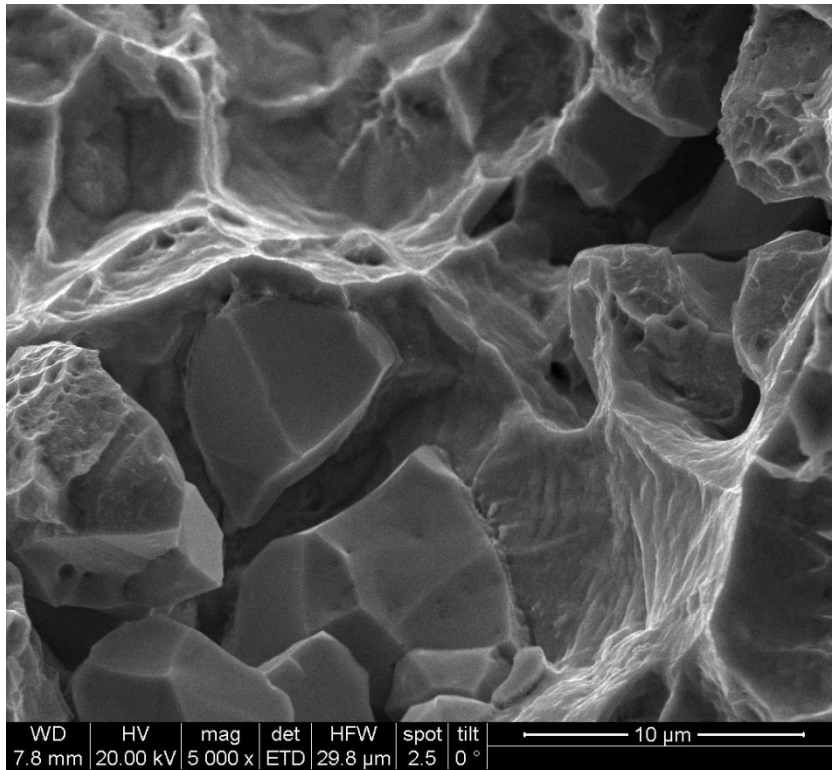


Abbildung 6.57: Bruchfläche WC12/AgSi3/5d, lösungsgeglüht, 5000x vergrößert

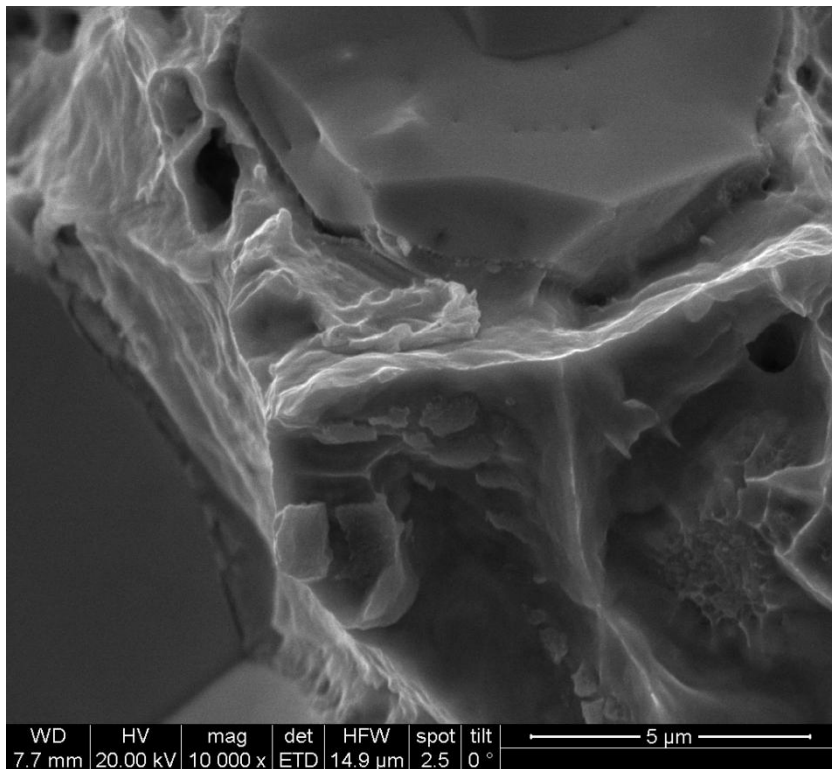


Abbildung 6.58: Bruchfläche WC12/AgSi3/5d, lösungsgeglüht, 10000x vergrößert

Proben mit WC5,65

Die Abbildungen 6.59 bis 6.62 zeigen REM-Aufnahmen von mit AgSi1 bzw. AgSi3 infiltriertem WC5,65 nach verschiedenen Wärmebehandlungsschritten, in unterschiedlichen Vergrößerungen.

Besonders in den Abbildungen 6.59 und 6.61 ist wieder deutlich transkristalliner Bruch durch die WC-Partikel und duktiler Wabenbruch in der Matrix zu erkennen.

In der Abbildung 6.60 sind von der Matrix nicht benetzte Partikel zu sehen, es ist zu vermuten, dass es sich hier um eine poröse Stelle in der Probe handelt. Da Poren eine mechanische Schwachstelle in der Probe darstellen, kann erwartet werden, dass der Bruch bevorzugt durch solche Stellen erfolgt und somit auf der Bruchfläche überdurchschnittlich viele zu finden sind.

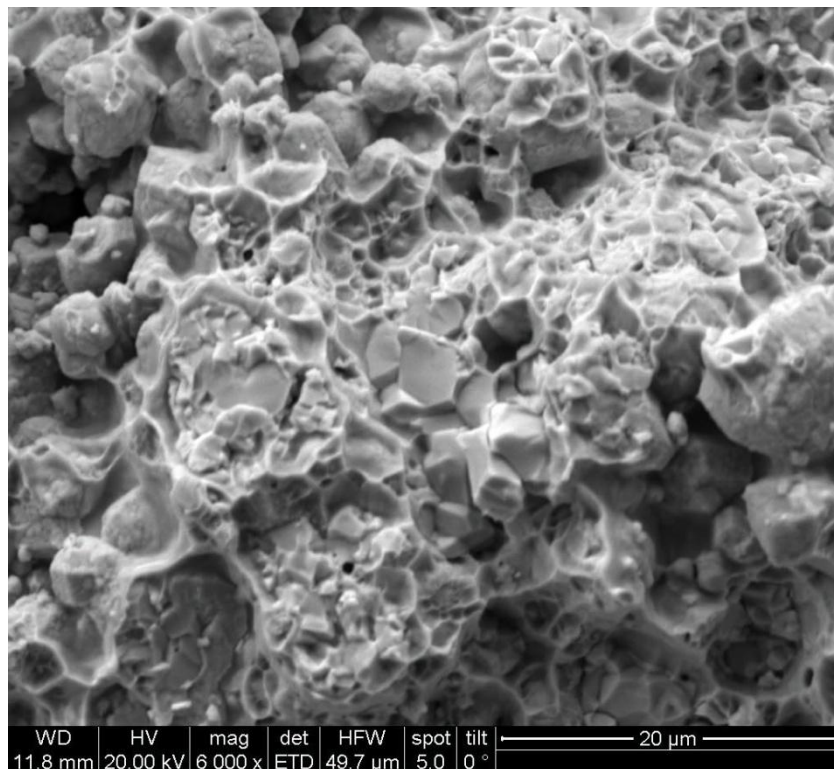


Abbildung 6.59: Bruchfläche WC5,65/AgSi1/10b, ausgelagert, 6000x vergrößert

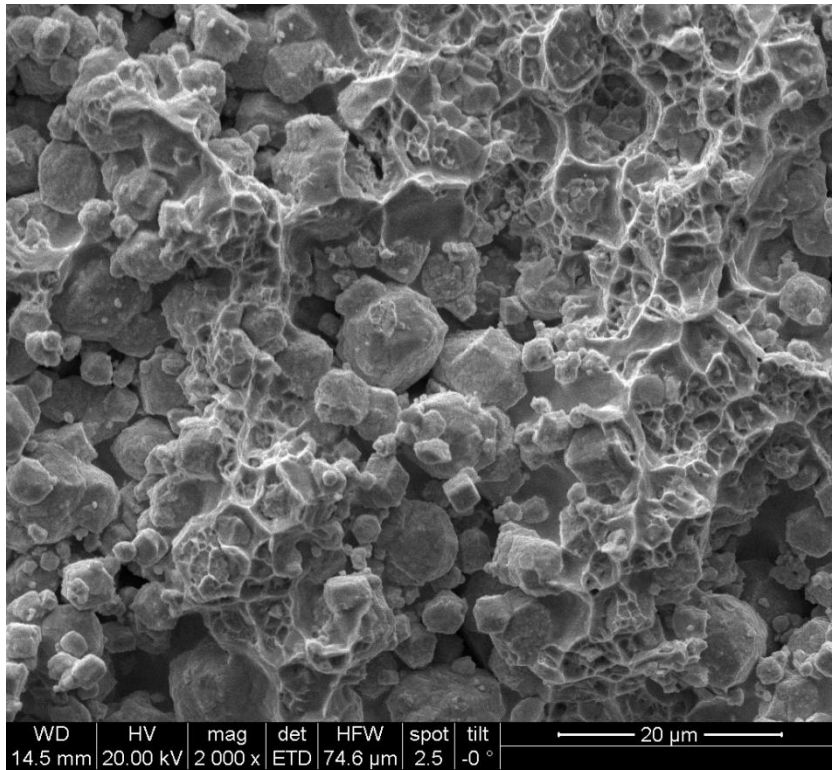


Abbildung 6.60: Bruchfläche WC5,65/AgSi3/5b, ausgelagert, 2000x vergrößert

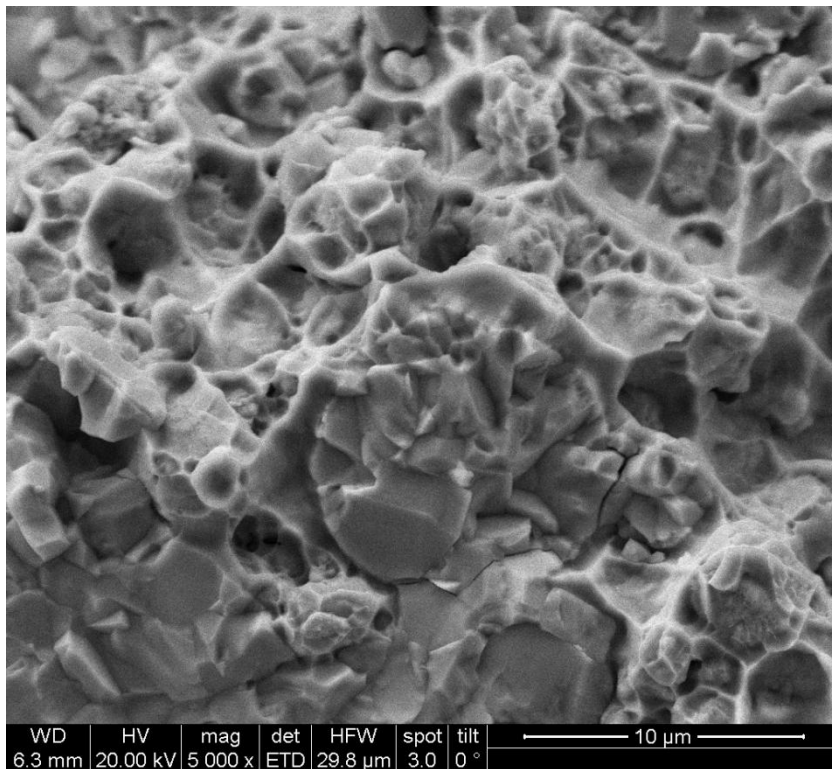


Abbildung 6.61: Bruchfläche WC5,65/AgSi1/5b, unbehandelt, 5000x vergrößert

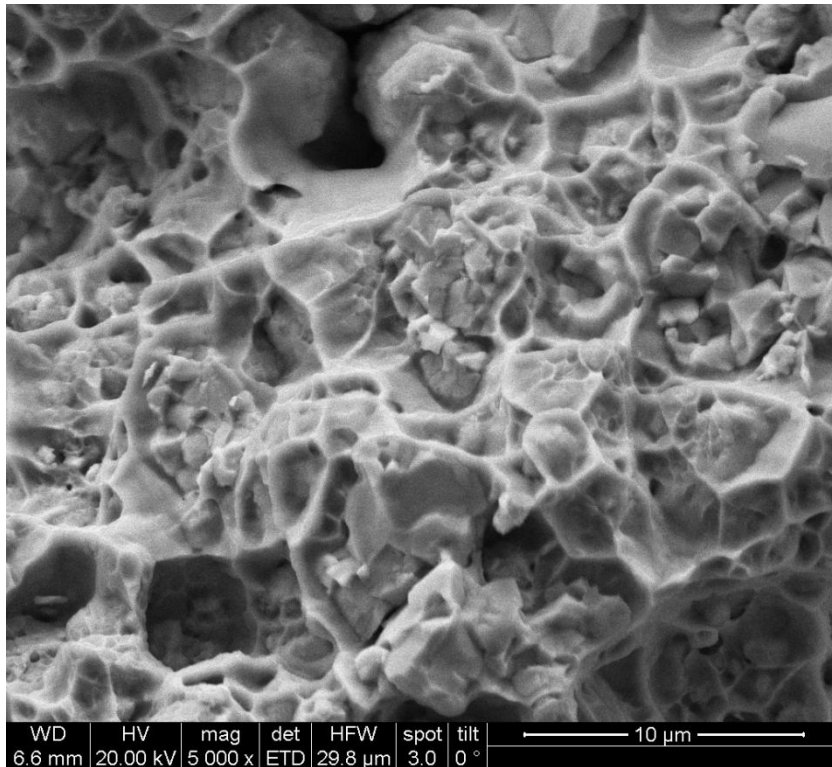


Abbildung 6.62: Bruchfläche WC5,65/AgSi1/5c, lösungsgeglüht, 5000x vergrößert

Proben mit WC3

Die Abbildungen 6.63 bis 6.67 zeigen die Bruchflächen von Proben bestehend aus WC3 und allen Matrixlegierungen in verschiedenen Wärmebehandlungszuständen in 5000- und 10000-facher Vergrößerung.

In den Abbildungen 6.63 und 6.65 sind noch vereinzelt transkristalline Brüche zu erkennen, jedoch deutlich weniger als bei den Proben mit größerem WC-Pulver. Das lässt vermuten, dass entweder die Haftung zwischen Matrix und WC schlechter ist oder der Energieaufwand zum zerbrechen der kleineren WC-Partikel höher ist.

Vergleicht man die Bruchfläche der mit reinem Ag infiltrierten Probe in Abbildung 6.63 mit der Bruchfläche der mit AgSi1 infiltrierten in Abbildung 6.64 fällt auf, dass bei der mit reinem Ag infiltrierten Probe die Wabenstruktur in der Matrix nur schlecht zu erkennen ist, während bei der Probe mit AgSi1 diese wesentlich ausgeprägter ist. Vergleicht man wiederum Abbildung 6.64 mit Abbildung 6.66, also eine unbehandelte, mit AgSi1 infiltrierte Probe, mit einer lösungsgeglühten, so erkennt man, dass die Wabenstruktur in der lösungsgeglühten Probe weitaus feiner ist, was wiederum darauf schließen lässt, dass sich während des Lösungsglühens feinste Ausscheidungen in der Matrix bilden.

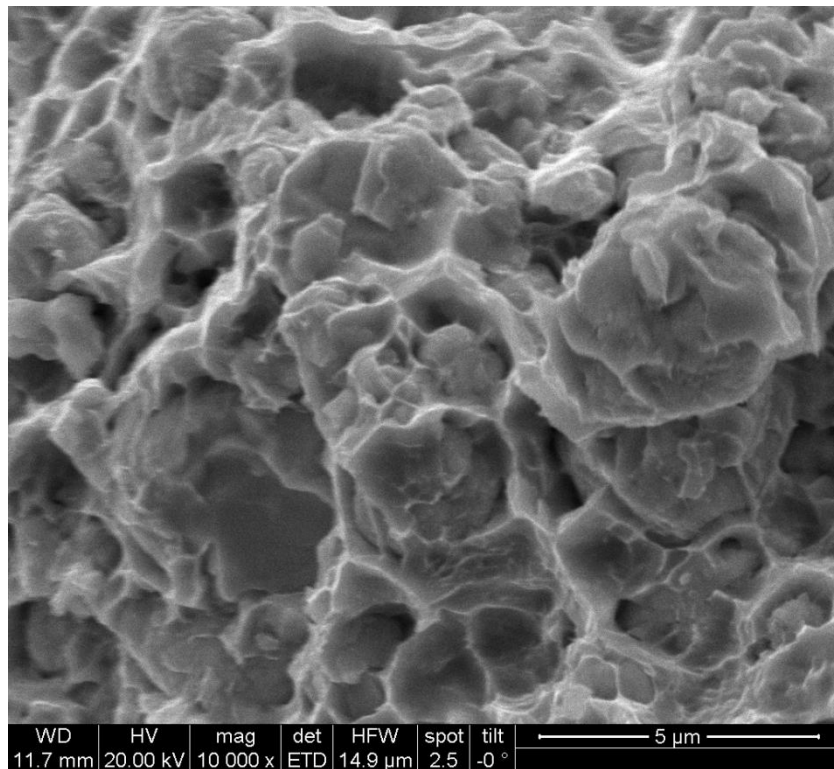


Abbildung 6.63: Bruchfläche WC3/Ag/1a, unbehandelt, 10000x vergrößert

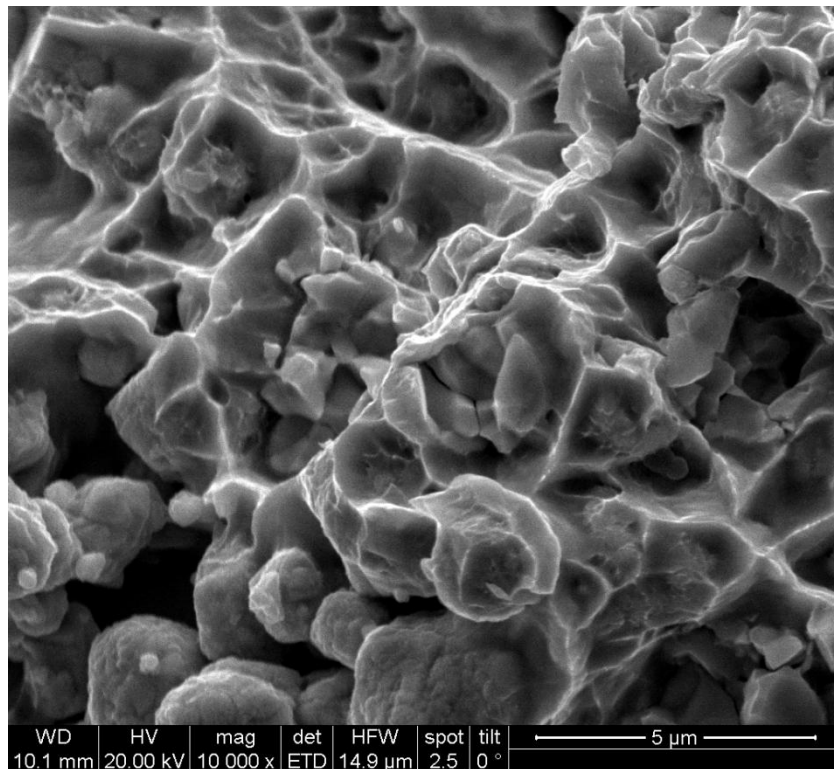


Abbildung 6.64: Bruchfläche WC3/AgSi1/5a, unbehandelt, 10000x vergrößert

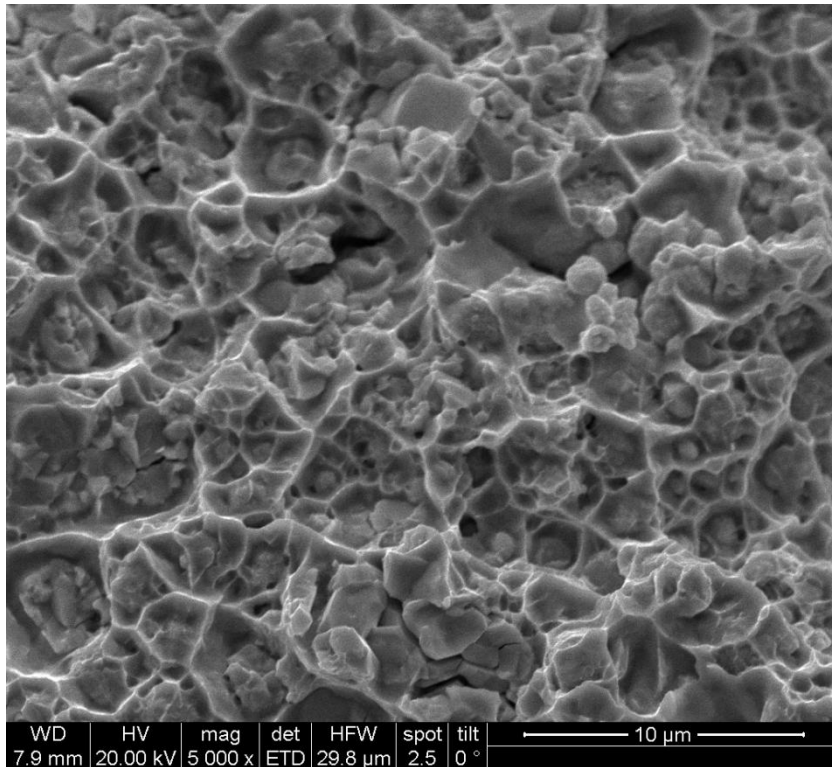


Abbildung 6.65: Bruchfläche WC3/AgSi1/5b, lösungsgeglüht, 5000x vergrößert

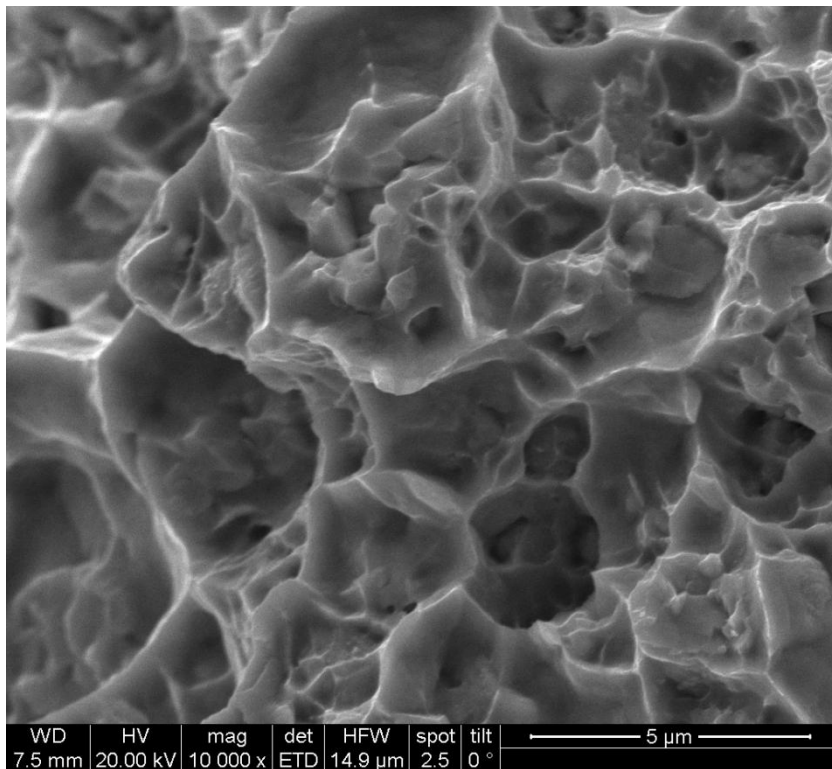


Abbildung 6.66: Bruchfläche WC3/AgSi1/5b, lösungsgeglüht, 10000x vergrößert

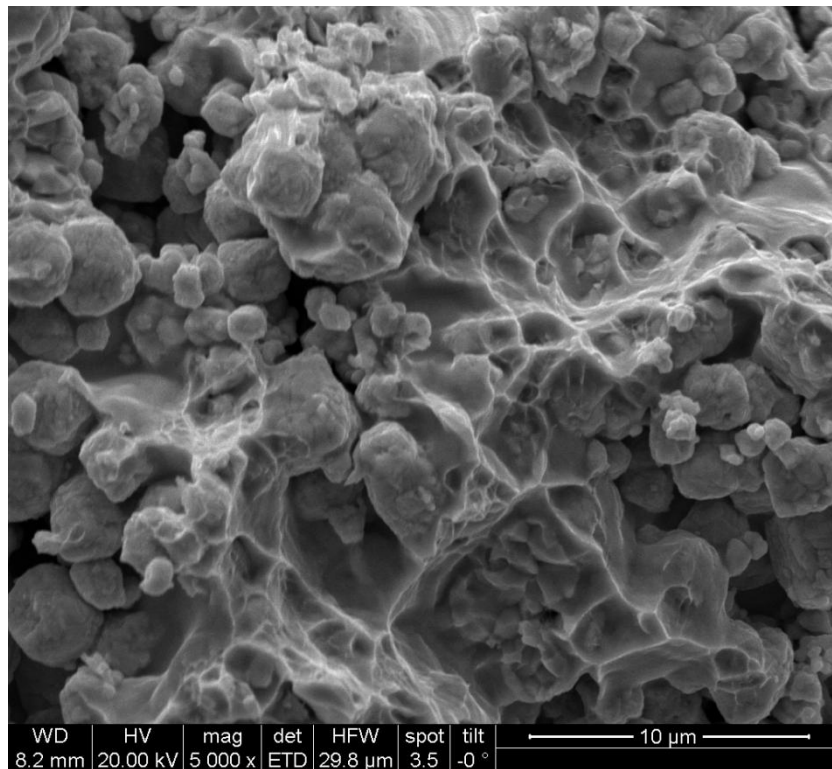


Abbildung 6.67: Bruchfläche WC3/AgSi3/5a, unbehandelt, 5000x vergrößert

Proben mit WC2,2

Die Abbildung 6.68 zeigt die Bruchfläche einer mit reinem Ag infiltrierten WC2,2 Probe, in Abbildung 6.69 sieht man die Bruchfläche einer mit AgSi1 infiltrierten WC2,2 Probe.

Man kann hier einen deutlichen Unterschied erkennen, in Abbildung 6.69 ist fast ausschließlich Matrix zu sehen, während in Abbildung 6.68 ein großer Anteil an WC-Partikeln zu erkennen ist. Vergleicht man die Oberfläche dieser Partikel mit den Aufnahmen des noch unverarbeiteten WC2,2 Pulvers in Kapitel 6.1 (s. Abb. 6.8) liegt die Vermutung nahe, dass es sich hier nicht um die originale Oberfläche der WC-Partikel handelt, sondern eher um Bruchflächen, was wiederum darauf schließen lässt, dass die Haftung zwischen Matrix und WC sehr gut ist. Im Gegensatz dazu scheint bei der mit AgSi1 infiltrierten Probe die Haftung schlechter zu sein, bei dieser Probe sind keinerlei transkristalline Brüche zu erkennen. Vielmehr sieht man hier, dass die einzelnen Partikel aus der Matrix herausgelöst wurden. Eine mögliche Erklärung dafür sind wiederum Ausscheidungen welche sich an der Grenzfläche zwischen WC und Matrix befinden und die Haftung verschlechtern.

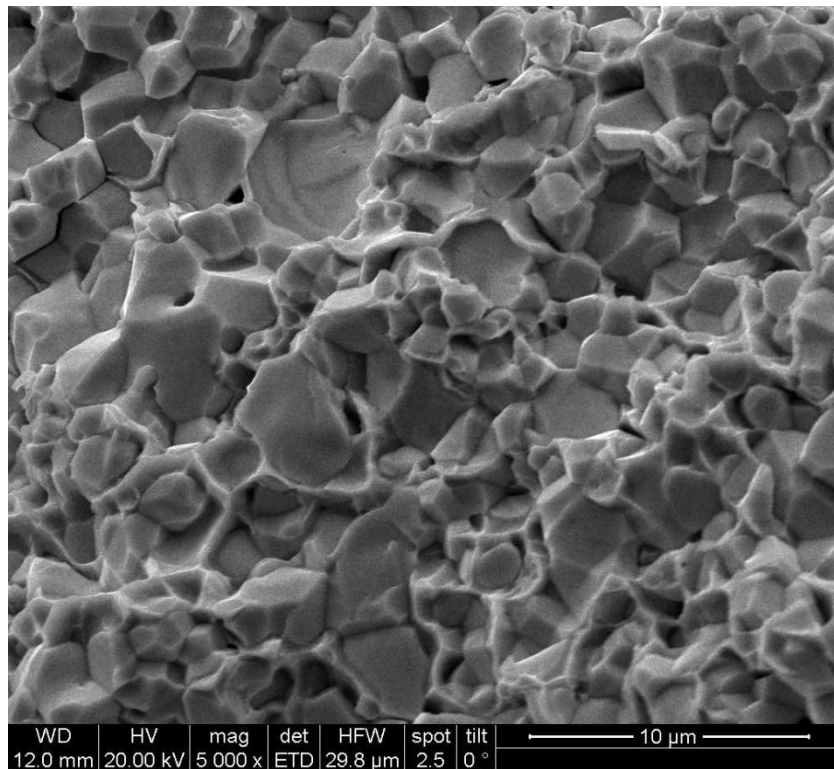


Abbildung 6.68: Bruchfläche WC_{2,2}/Ag/20e, 5000x vergrößert

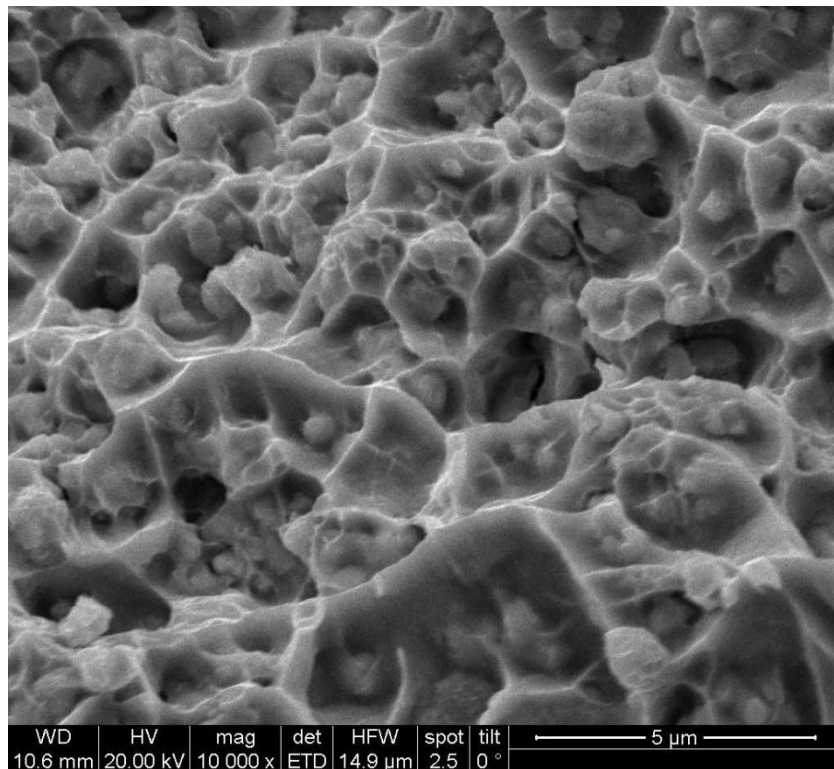


Abbildung 6.69: Bruchfläche WC_{2,2}/AgSi1/10a, 10000x vergrößert

Proben mit WC1,3

Die Abbildungen 6.70 und 6.71 zeigen jeweils die Bruchfläche einer mit reinem Ag infiltrierten WC1,3 Probe, die erste Probe wurde ohne Gasdruck infiltriert, die zweite mit 20 bar.

Wie erwartet ist hier kaum ein Unterschied zwischen den beiden Proben zu erkennen. Es fällt jedoch auf, dass bei diesen Proben kaum transkristalline Brüche zu sehen sind, was wiederum auf eine schlechte Haftung zwischen Matrix und WC schließen lässt. Dies ist überraschend, wenn man bedenkt, dass die WC2,2-Probe in Abbildung 6.68, bis auf die Pulvergröße, sehr ähnlich sein sollte, die Bruchfläche jedoch vollkommen anders aussieht.

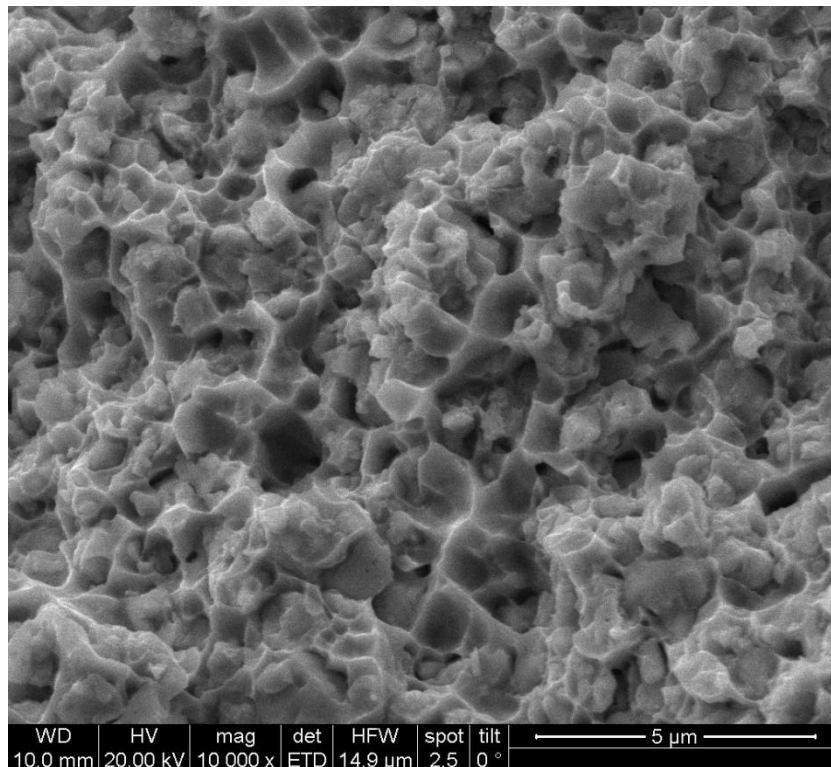


Abbildung 6.70: Bruchfläche WC1,3/Ag1f, 10000x vergrößert

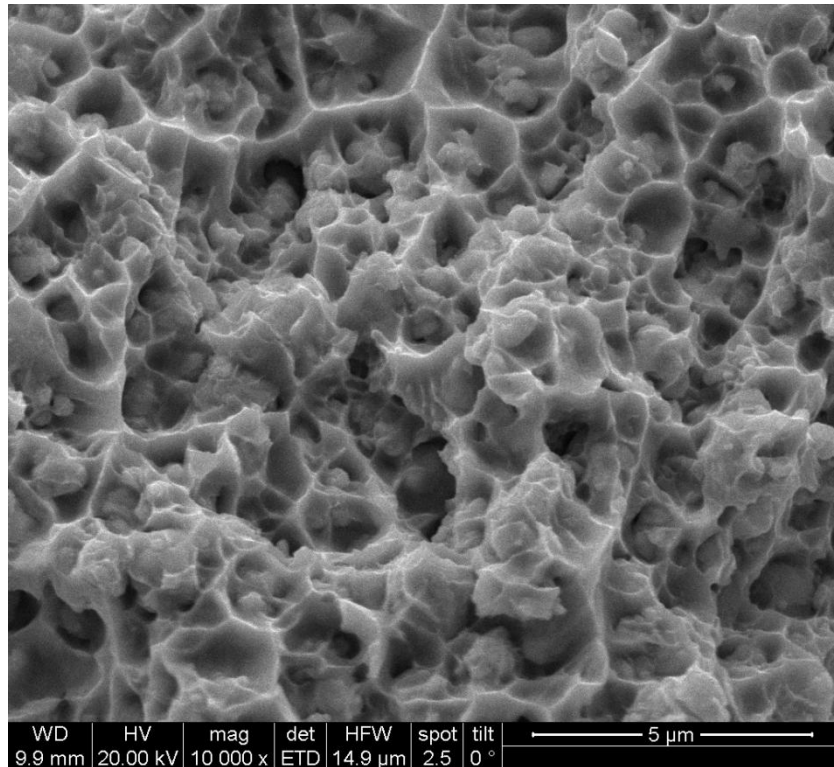


Abbildung 6.71: Bruchfläche WC1,3/Ag/20h, 10000x vergrößert

Versuche mit WC0,8

Die Abbildung 6.72 zeigt die Bruchfläche einer mit reinem Ag infiltrierten WC0,8 Probe, die WC0,8 Probe in Abbildung 6.73 wurde mit AgSi₃ infiltriert.

Beide Bruchflächen sehen sich sehr ähnlich, ein Unterschied in der Wabenstruktur wie bei den Proben mit größerem WC-Pulver ist kaum noch zu erkennen. Auch hier sind in keiner der beiden Abbildungen transkristalline Brüche zu finden.

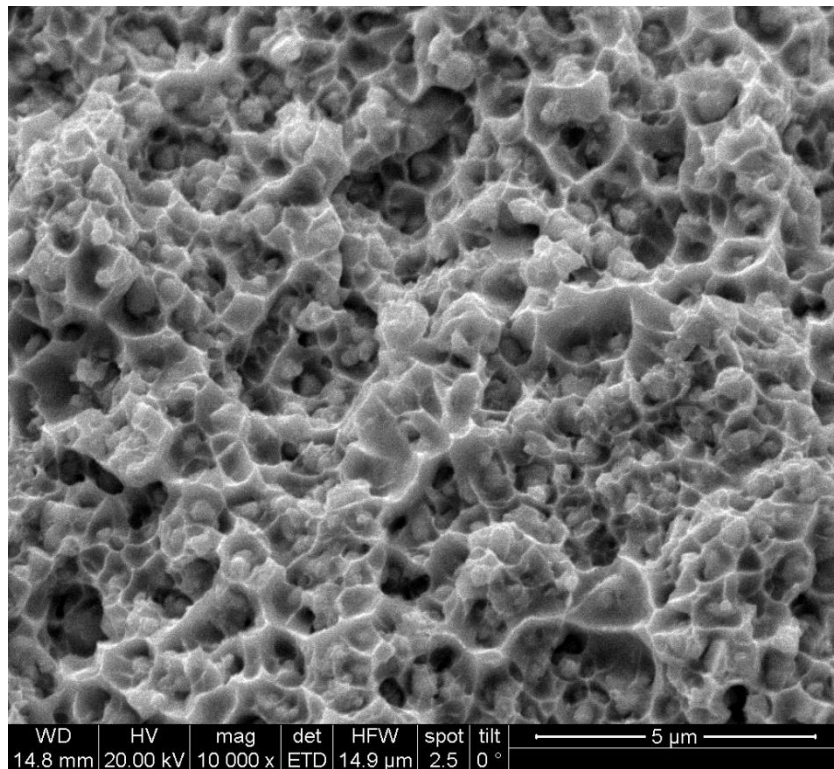


Abbildung 6.72: Bruchfläche WC_{0,8}/Ag/20b, 10000x vergrößert

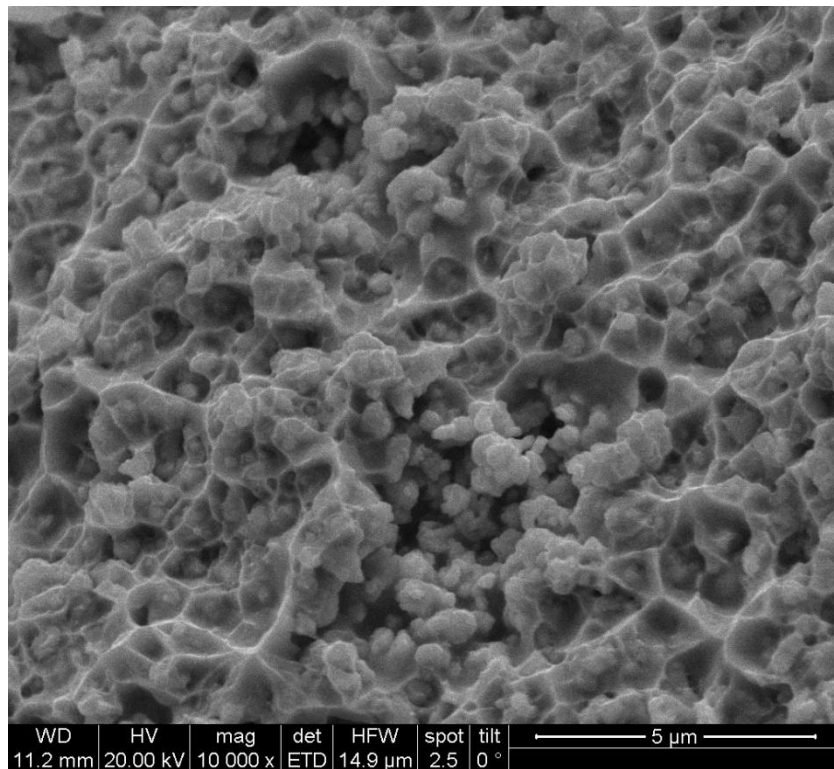


Abbildung 6.73: Bruchfläche WC_{0,8}/AgSi₃/5a, 10000x vergrößert

7. Zusammenfassung

Im Zuge dieser Diplomarbeit wurde der Einfluss von verschiedenen Siliciumgehalten auf das Infiltrationsverhalten von Silber in Wolframcarbidgepulver unterschiedlicher mittlerer Partikeldurchmesser, sowie auf die elektrische und thermische Leitfähigkeit des so hergestellten Verbundwerkstoffes untersucht. Außerdem wurde anhand von Drainagekurven eine Druckabhängigkeit der Infiltrationstiefe bestimmt. Anschließend wurde der Einfluss verschiedener Wärmebehandlungen auf die elektrische und thermische Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffes untersucht.

Bei den Infiltrationsversuchen kam es aufgrund technischer Einschränkungen der Versuchsanlage zu Problemen, es wurde jedoch versucht diese so gut wie möglich auszugleichen und es konnte schließlich eine relativ gut reproduzierbare Methode zur Probenvorbereitung und Infiltration gefunden werden, indem die Deckel der Grafitröhrchen in denen sich das zu infiltrierende Pulver befand, weggelassen wurden. Dies führte zwar unweigerlich zu Schwierigkeiten bei der Vermessung und Auswertung der Proben, ist jedoch nicht reproduzierbaren Werten vorzuziehen. Eine Lösung für den Temperaturabfall in der Anlage bei der Druckaufgabe konnte nicht gefunden werden, weshalb die erstellten Drainagekurven nicht den wahren Sachverhalt wiedergeben können.

Es wurde festgestellt, dass sich bei sehr kleinen Partikeldurchmessern durch die Zugabe von Silicium die Infiltrationseigenschaften verbessern ließen, es ist anzunehmen, dass dies auch für größere Partikel gilt, dies kann jedoch nicht mit Sicherheit bestätigt werden, da bei diesen bereits mit reinem Silber die volle Infiltrationstiefe erreicht werden konnte.

Bei den elektrischen und thermischen Leitfähigkeitsmessungen wurde festgestellt, dass sich beide Werte durch die Zugabe von Silicium erheblich verschlechtern. Durch ein nachfolgendes Lösungsglühen ließ sich dies jedoch wieder verbessern, ein nachfolgendes Auslagern hatte auch über einen längeren Zeitraum hinweg kaum einen Einfluss. Es wird angenommen, dass sich beim Lösungsglühen siliciumhaltige Ausscheidungen um die WC-Partikel bilden, was zur Verbesserung der Leitfähigkeiten führt. Dies ließ sich durch die Untersuchung von Bruch- und Schliiffflächen der Proben im Rasterelektronenmikroskop bekräftigen.

8. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Art der Lagerstätten zur Silberförderung weltweit, Gesamtproduktion 27.293 t, 2014 [10]	11
Abbildung 5.1: Autoklav der Gasdruckinfiltrationsanlage	25
Abbildung 5.2: Prinzip der Vierleitermessung	26
Abbildung 5.3: Schema des Gerätes zur komparativen Wärmeleitfähigkeitsmessung.....	27
Abbildung 5.4: Grafitgefäße für die Infiltration, von links nach rechts: Grafitröhrchen, Grafithalbschalen, Grafitziegel	29
Abbildung 6.1: WC12 REM-Aufnahme, 500x.....	36
Abbildung 6.2: WC12 REM-Aufnahme, 2000x.....	37
Abbildung 6.3: WC5,65 REM-Aufnahme, 500x.....	38
Abbildung 6.4: WC5,65 REM-Aufnahme, 2000x.....	38
Abbildung 6.5: WC5,65 REM-Aufnahme, 5000x.....	39
Abbildung 6.6: WC3 REM-Aufnahme, 2000x.....	40
Abbildung 6.7: WC3 REM-Aufnahme, 5000x.....	40
Abbildung 6.8: WC2,2 REM-Aufnahme, 5000x.....	41
Abbildung 6.9: WC2,2 REM-Aufnahme, 10000x.....	42
Abbildung 6.10: WC2,2 REM-Aufnahme, 20000x.....	42
Abbildung 6.11: WC1,3 REM-Aufnahme, 5000x	43
Abbildung 6.12: WC1,3 REM-Aufnahme, 10000x.....	44
Abbildung 6.13: WC1,3 REM-Aufnahme, 20000x.....	44
Abbildung 6.14: WC0,8 REM-Aufnahme, 5000x.....	45
Abbildung 6.15: WC0,8 REM-Aufnahme, 10000x.....	46
Abbildung 6.16: WC0,8 REM-Aufnahme, 20000x.....	46
Abbildung 6.17: Drainagekurve WC12/Ag	51
Abbildung 6.18: Drainagekurve WC12/AgSi1	52
Abbildung 6.19: Drainagekurve WC12/AgSi3	52
Abbildung 6.20: Drainagekurve, blau: WC5,65/Ag, rot: WC5,65/AgSi1	53
Abbildung 6.21: Drainagekurve WC5,65/AgSi3	53
Abbildung 6.22: Drainagekurve, blau: WC3/Ag, rot: WC3/AgSi1, grün: WC3/AgSi3.....	54
Abbildung 6.23: Drainagekurve, blau: WC2,2/Ag, rot: WC2,2/AgSi1, grün: WC2,2/AgSi3.....	55

Abbildung 6.24: Drainagekurve, blau: WC1,3/Ag, rot: WC1,3/AgSi1, grün: WC1,3/AgSi3	55
Abbildung 6.25: Drainagekurve, blau: WC0,8/Ag, rot: WC0,8/AgSi1, grün: WC0,8/AgSi3	56
Abbildung 6.26: Gegenüberstellung von Porosität und Wärmeleitfähigkeit	60
Abbildung 6.27: Gegenüberstellung von Porosität und elektrischer Leitfähigkeit	60
Abbildung 6.28: Gegenüberstellung von Dichte und Wärmeleitfähigkeit	61
Abbildung 6.29: Gegenüberstellung von Dichte und elektrischer Leitfähigkeit	61
Abbildung 6.30: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC12 und Ag, el. LF,	63
Abbildung 6.31: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC5,65 und Ag, el. LF	64
Abbildung 6.32: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC3 und Ag, el. LF	64
Abbildung 6.33: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC12 und AgSi1, el. LF	65
Abbildung 6.34: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC5,65 und AgSi1, el. LF	66
Abbildung 6.35: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC12 und AgSi3, el. LF	67
Abbildung 6.36: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC5,65 und AgSi3, el. LF	67
Abbildung 6.37: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC3 und AgSi3, el. LF	68
Abbildung 6.38: Zusammenhang zwischen Partikelgröße des verwendeten Pulvers und elektrischer LF in Abhängigkeit von der verwendeten Matrix, alle Versuche bei 5 bar, lösungsgeglüht	69
Abbildung 6.39: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC12 und Ag, WLF	70
Abbildung 6.40: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC5,65 und Ag, WLF	71
Abbildung 6.41: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC3 und Ag, WLF	71

Abbildung 6.42: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC12 und AgSi1, WLF	72
Abbildung 6.43: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC5,65 und AgSi1, WLF.....	73
Abbildung 6.44: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC12 und AgSi3, WLF	74
Abbildung 6.45: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC5,65 und AgSi3, WLF.....	74
Abbildung 6.46: Ergebnisse der Wärmebehandlungen der Proben mit WC3 und AgSi3, WLF	75
Abbildung 6.47: Zusammenhang zwischen Partikelgröße des verwendeten Pulvers und WLF in Abhängigkeit von der verwendeten Matrix, alle Versuche bei 5 bar, lösungsgeglüht.....	76
Abbildung 6.48: WC3/Ag/5b, unbehandelt, 5000x vergrößert.....	77
Abbildung 6.49: WC3/AgSi3/5a, unbehandelt, 5000x vergrößert	77
Abbildung 6.50: WC12/AgSi1/20b, ausgelagert, 5000x vergrößert	78
Abbildung 6.51: WC12/AgSi3/5a, ausgelagert, 5000x vergrößert	78
Abbildung 6.52: Bruchfläche WC12/Ag/5k, unbehandelt, 5000x vergrößert.....	81
Abbildung 6.53: Bruchfläche WC12/Ag/5l, lösungsgeglüht, 5000x vergrößert.....	82
Abbildung 6.54: Bruchfläche WC12/AgSi1/20b, ausgelagert, 10000x vergrößert.....	82
Abbildung 6.55: Bruchfläche WC12/AgSi3/5a, ausgelagert, 2000x vergrößert.....	83
Abbildung 6.56: Bruchfläche WC12/AgSi3/5a, ausgelagert, 5000x vergrößert.....	83
Abbildung 6.57: Bruchfläche WC12/AgSi3/5d, lösungsgeglüht, 5000x vergrößert	84
Abbildung 6.58: Bruchfläche WC12/AgSi3/5d, lösungsgeglüht, 10000x vergrößert ..	84
Abbildung 6.59: Bruchfläche WC5,65/AgSi1/10b, ausgelagert, 6000x vergrößert.....	85
Abbildung 6.60: Bruchfläche WC5,65/AgSi3/5b, ausgelagert, 2000x vergrößert.....	86
Abbildung 6.61: Bruchfläche WC5,65/AgSi1/5b, unbehandelt, 5000x vergrößert.....	86
Abbildung 6.62: Bruchfläche WC5,65/AgSi1/5c, lösungsgeglüht, 5000x vergrößert.....	87
Abbildung 6.63: Bruchfläche WC3/Ag/1a, unbehandelt, 10000x vergrößert	88
Abbildung 6.64: Bruchfläche WC3/AgSi1/5a, unbehandelt, 10000x vergrößert.....	88
Abbildung 6.65: Bruchfläche WC3/AgSi1/5b, lösungsgeglüht, 5000x vergrößert	89
Abbildung 6.66: Bruchfläche WC3/AgSi1/5b, lösungsgeglüht, 10000x vergrößert	89
Abbildung 6.67: Bruchfläche WC3/AgSi3/5a, unbehandelt, 5000x vergrößert.....	90

Abbildung 6.68: Bruchfläche WC2,2/Ag/20e, 5000x vergrößert	91
Abbildung 6.69: Bruchfläche WC2,2/AgSi1/10a, 10000x vergrößert	91
Abbildung 6.70: Bruchfläche WC1,3/Ag/1f, 10000x vergrößert	92
Abbildung 6.71: Bruchfläche WC1,3/Ag/20h, 10000x vergrößert	93
Abbildung 6.72: Bruchfläche WC0,8/Ag/20b, 10000x vergrößert	94
Abbildung 6.73: Bruchfläche WC0,8/AgSi3/5a, 10000x vergrößert	94

9. Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Ausgewählte physikalische Eigenschaften von Wolframcarbid nach [6] und [7]	6
Tabelle 2.2: Ausgewählte physikalische Eigenschaften von Silber nach [9].....	10
Tabelle 2.3: Wirtschaftlich bedeutende Silbererze nach [9]	11
Tabelle 2.4: Reinheitsgrade von unlegiertem Silber nach [9].....	15
Tabelle 2.5: Ausgewählte physikalische Eigenschaften von Silicium nach [7]	16
Tabelle 2.6: Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften von WC/Ag Class B Kontaktwerkstoffen nach ASTM B 663-94 (2000).....	18
Tabelle 5.1: Übersicht über die verwendeten WC-Pulver (Herstellerangaben)	23
Tabelle 5.2: Anlagenparameter der Gasdruckinfiltrationsanlage	24
Tabelle 5.3: Übersicht über alle erfolgreich hergestellten Proben	30
Tabelle 5.4: Lösungsgeglühte Proben	32
Tabelle 6.1: Infiltrationstiefen der WC12 Proben bezogen auf die durchschnittliche Infiltrationstiefe aller vollständig infiltrierten Proben (33,14 mm)	48
Tabelle 6.2: Infiltrationstiefen der WC5,65 und WC3 Proben bezogen auf die durchschnittliche Infiltrationstiefe aller vollständig infiltrierten Proben (33,14 mm)	49
Tabelle 6.3: Infiltrationstiefen der WC2,2, WC1,3 und WC0,8 Proben bezogen auf die durchschnittliche Infiltrationstiefe aller vollständig infiltrierten Proben (33,14 mm)	50
Tabelle 6.4: Elektrische und thermische Leitfähigkeiten nach der Infiltration, WC12	58
Tabelle 6.5: Elektrische und thermische Leitfähigkeiten nach der Infiltration, WC5,65 und WC3.....	59
Tabelle 6.6: Liste der untersuchten metallografischen Schlitze	76
Tabelle 6.7: Liste der untersuchte Bruchflächen	80

10. Literaturverzeichnis

- [1] W. Schatt, K.-P. Wieters und B. Kieback, Hrsg., Pulvermetallurgie - Technologien und Werkstoffe, 2. bearbeitete und erweiterte Auflage, Berlin, Heidelberg, New York : Springer, 2007.
- [2] S. Temborius und M. Lindmayer, „Stromnullverhalten unter Vakuum-Lastschalter-Bedingungen“, 15. *Fachtagung Albert-Keil-Kontaktseminar: Kontaktverhalten und Schalten*, Karlsruhe, 1999.
- [3] S. Temborius, M. Lindmayer und D. Gentsch, „Properties of WCAg and WCCu for Vacuum Contactors“, *IEEE Transactions on Plasma Science*, Bd. 31 (5), pp. 945-952, Oktober 2003.
- [4] E. Vinaricky, Hrsg., Elektrische Kontakte, Werkstoffe und Anwendungen : Grundlagen, Technologien, Prüfverfahren, 3. Auflage, Berlin : Springer, 2016.
- [5] I. Lenke, D. Rogowski und D. Theil, „Verfahren zur Herstellung von Preforms für Metal-Matrix-Composites“. Patent DE102008054561A1, 2009.
- [6] E. Lassner und W.-D. Schubert, Tungsten : properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds, 1. Auflage, New York, NY : Kluwer Academic / Plenum Publ., 1999.
- [7] Chemical Rubber Company, CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data, 86. Edition, Cleveland, Ohio, 2005.
- [8] R. P. Davitt, „A comparison of the advantages and disadvantages of depleted uranium and tungsten alloy as penetrator materials.“, *US Army Armament Research and Development Command, Large Caliber Weapon Systems Laboratory*, 1980.
- [9] G. Beck, Edelmetall-Taschenbuch, 2. völlig neu bearb. Aufl., Degussa-Aktiengesellschaft, Heidelberg : Hüthig-Verlag, 1995.
- [10] GFMS team at Thomson Reuters for The Silver Institute, *World Silver Survey 2015 A Summary*, 2015.
- [11] G. L. Pearson and J. Bardeen, "Electrical Properties of Pure Silicon and Silicon Alloys Containing Boron and Phosphorus", *Physical Review*, vol. 75(5), pp. 865-883, März 1949.

- [12] H. Sicius, Kohlenstoffgruppe: Elemente der 4. Hauptgruppe, Wiesbaden : Springer Spektrum, 2016.
- [13] A. F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. stark umgearb. u. verb. Aufl., Berlin, New York : Walter de Gruyter, 2007.
- [14] J. Maurits, "Silicon Production" in Treatise on Process Metallurgy, Industrial Processes, Part A, Volume 3, Amsterdam : Elsevier, 2014.
- [15] ASM Committee on Electric-Contact Materials, "Electric-Contact Materials" in Metals Handbook. Volume 3: Properties and selection. Stainless steels, tool materials and special-purpose metals, 9. Edition, Bd. 3, Metals Park, Ohio : American Society for Metals, 1980.
- [16] F. Heitzinger, H. Kippenberg, K. E. Saeger und K.-H. Schröder, „Contact Materials for Vacuum Switching Devices“, *IEEE Transactions on Plasma Science*, Bd. 21, Nr. 5, pp. 447-453, Oktober 1993.
- [17] M. Bahraini, J. Molina, M. Kida, L. Weber, J. Narciso und A. Mortensen, „Measuring and tailoring capillary forces during liquid metal infiltration“, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 9, pp. 196-201, 2005.
- [18] N. Weichert und M. Wülker, Messtechnik und Messdatenerfassung, 1. Auflage, München, Wien : Oldenbourg, 2000.
- [19] R. C. Hula, *Thermal Management Materials - Neue Verbundwerkstoffe auf Basis kohlefaserverstärkter Silbermatrix*, TU Wien, Diplomarbeit, 2010.
- [20] C. Drechsel, *Einfluss einer Wärmebehandlung auf die Wärmeleitfähigkeit von AgSi- und AlSi-Legierungen*, TU Wien, Bachelorarbeit, 2013.
- [21] E. Hornbogen und H. Warlimont, Metalle: Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen, 6. Auflage, Berlin, Heidelberg : Springer, 2016.
- [22] H.-J. Bargel und G. Schulze, Hrsg., Werkstoffkunde, 11. bearb. Aufl., Berlin, Heidelberg : Springer, 2012.