



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Diplomarbeit

Bestimmung des Interface-Widerstands zwischen Metallen und Inklusionen in Metallmatrix-Verbundwerkstoffen

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

unter Anleitung von
Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christian Edtmaier

durch
Thomas Stepan, BSc

Matrikelnr.: 0925807

Johann Strauß Gasse 39
2130 Mistelbach

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war die Bestimmung des thermischen Interfacewiderstandes von verschiedenen Metallmatrixkompositen (MMC). Dieser Interfacewiderstand spielt bei der Verwendung der MMCs als Heat-Sink-Materialien eine wichtige Rolle, da er die maximal erreichbare Wärmeleitfähigkeit der Komposite limitiert, welche die wichtigste funktionelle Eigenschaft von Heat-Sink-Materialien darstellt.

Im Zuge dieser Arbeit wurden SiC- und Al₂O₃-Pulver verschiedener Partikelgröße mit Al, Ag, AgSi, Zn und Bi mittels Gasdruckinfiltration (GPI) infiltriert. Dabei konnte mit Ausnahme von Bi/SiC und AgSi/Al₂O₃ jede Metall/Keramik-Kombination zumindest für eine Partikelgröße hergestellt werden.

Die Interfaceleitfähigkeit der verschiedenen MMCs wurde durch Anwendung der inversen Methode unter Zuhilfenahme des DEM-Modells über die Kompositwärmeleitfähigkeit der Proben berechnet. Für die überwiegende Zahl der untersuchten Metallmatrixkomposite liegen keine Interfaceleitfähigkeiten in der Literatur vor. Für Al/SiC und Al/Al₂O₃ liegen die erhaltenen Werte, jedenfalls im Vergleich zu bekannten Werten, zu niedrig.

Des Weiteren wurde im Zuge dieser Arbeit Parameter erforscht, welche die Interfaceleitfähigkeit beeinflussen. Entscheidend ist eine gute Anbindung der Matrix an die Inklusionsphase bzw. die Herstellung eines dichten Kompositen. Das Verhältnis der Debyetemperaturen von Metallmatrix und keramischer Inklusion spielt ebenfalls eine wichtige Rolle, vor allem bei der maximal erreichbaren Interfaceleitfähigkeit. Eine Wärmebehandlung der Komposite hat ebenfalls einen gewissen Einfluss auf die Interfaceleitfähigkeit.

Zusätzlich zeigten Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit der hergestellten Komposite, dass die Leitfähigkeit der Metallmatrix durch Zugabe von 50-60 % nicht leitender Inklusionsphase die Leitfähigkeit des Komposites auf 20-30 % des ursprünglichen Wertes absenkt. Bei Lösung bzw. Ausscheidung von Reaktionsprodukten in der Matrix sinkt der Wert weiter ab auf 15 %. Die elektrische Leitfähigkeit der vorliegenden Komposite wird durch das DEM-Modell um 15-20 % zu hoch eingeschätzt.

Abschließend wurden der Kontaktwinkel und andere Kenngrößen der Benetzung wie Oberflächenenergie und Adhäsionsarbeit der untersuchten Metall/Keramik-Systeme mittels Hochtemperaturkontaktwinkelmessungen bestimmt. Es wurde versucht mithilfe der Ergebnisse dieser Messungen eine Korrelation mit der Infiltrierbarkeit, also der Herstellbarkeit eines Systems mittels Gasdruckinfiltration, herzustellen.

Abstract

The aim of this Master Thesis was the determination of the thermal boundary conductance (TBC) of various metal matrix composites (MMC). The thermal boundary conductance is an important property of MMCs regarding their use as so called heat-sink materials, as it limits the maximum achievable thermal conductivity, a key feature of modern heat-sink materials.

In the course of this Master Thesis SiC- and Al₂O₃-powders of various sizes were infiltrated by Al, Ag, AgSi, Zn and Bi using gas pressure infiltration (GPI). The GPI allowed the production of most metal/ceramic-combinations with at least one particle size, with the exception of Bi/SiC and AgSi/Al₂O₃.

The TBC of the various MMCs was determined by measuring the thermal conductivity of composites with different inclusion sizes. By applying the DEM-model (differential effective medium approach) to determine the effective thermal conductivity and plotting the inverse effective thermal conductivity against the inverse particle radius of a given metal/ceramic-combination (invers method) the TBC can be obtained. For most of the studied MMCs there are no values for TBC found in the literature. For Al/SiC and Al/Al₂O₃ the obtained TBCs are too low, regarding already published values.

Parameters, which influence the thermal boundary conductance of MMCs, were also studied in this work. Most important is a strong connection of the metal matrix and the inclusion phase, more specifically the production of a dense composite. The ratio of the Debye temperature of the metal matrix and the ceramic inclusion also plays a major role, especially if the goal is to reach or determine the highest possible TBC. The TBC of certain MMCs can also be influenced by heat treatment.

Studies on the electrical conductivity of the prepared composites show, that an addition of 50-60 V% non-conducting inclusion phase leads to a reduction in the electrical conductivity to 20-30 % of the original electrical conductivity of the pure metal matrix. If there are reactions or solubility between matrix and inclusion then the electrical conductivity falls to 15 %. The electrical conductivity of the studied composites falls short of the theoretical predictions of the DEM-model by a margin of 15-20 %.

Finally the contact angle and other parameters of wetting, such as the surface energy of the liquid and the work of adhesion of the studied metal/ceramic-composites were determined using a high temperature contact angle measurement device. Attempts were made to establish a correlation between the wettability of a metal/ceramic-system and the possibility to manufacture this system using gas pressure infiltration.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung.....	4
1.1. Zielsetzung der Arbeit.....	6
2. Theoretischer Hintergrund	7
2.1. Thermische Leitfähigkeit.....	7
2.1.1. Elektronische Wärmeleitfähigkeit	7
2.1.2. Wärmeleitung durch Phononen	8
2.2. Thermische Interfaceleitfähigkeit h_c	9
2.2.1. Messmethoden zur Ermittlung von h_c	10
2.2.1.1. Cut-Bar Methode.....	11
2.2.1.2. 3ω Methode	11
2.2.1.3. Pump/Probe Thermoreflexion Methoden	12
2.2.1.4. Effektive thermische Leitfähigkeit von Mikro/Nanokompositen	12
2.2.2. Stand der Technik	14
2.2.3. Bestimmung der Interfaceleitfähigkeit h_c nach dem DEM-Modell	15
2.3. Messmethoden zur Bestimmung der Kompositwärmeleitfähigkeit	16
2.3.1. Vergleichende Methode	16
2.3.2. Laserflash-Diffusivitäts-Methode	17
2.4. Elektrische Leitfähigkeit.....	18
2.4.1. Das Bändermodell	19
2.4.2. Einfluss von Legierungselementen auf die elektrische Leitfähigkeit von Metallen	22
2.5. Benetzbarkeit von Festkörpern durch Metallschmelzen	23
2.5.1. Zusammenhang Benetzung/(Gasdruck)infiltration	24
2.5.2. Oberflächenspannung von flüssigen Metallen	24
2.5.3. Wechselwirkung zwischen Metallschmelze und Inklusion	25
2.5.3.1. System flüssiges Metall- Al_2O_3	27
2.5.3.2. System flüssiges Metall/SiC.....	29
2.5.4. Literaturangaben zum Kontaktwinkel von Metallschmelzen auf SiC/ Al_2O_3	30
3. Experimentelle Durchführung	32
3.1. Ausgangsmaterialien	32
3.1.1. Metallmatrix	32
3.1.2. Inklusion	32
3.2. Herstellung der AgSi-Legierungen	33
3.3. Gasdruckinfiltration (GPI)	33
3.3.1. Tiegel für die GPI	34
3.3.2. Durchführung einer Gasdruckinfiltration	37
3.4. Charakterisierung der MMCs	38

3.4.1.	Dichtebestimmung	38
3.4.2.	Volumenfraktion der Inklusionsphase	39
3.4.3.	Messung der thermischen Leitfähigkeit	40
3.4.4.	Messung der elektrischen Leitfähigkeit	41
3.4.5.	Metallographie	42
3.4.6.	REM-Aufnahmen und EDX-Messung	43
3.5.	Wärmebehandlung der MMC-Proben	43
3.6.	Kontaktwinkelmessung	44
3.6.1.	Messmethoden	45
3.6.2.	Substrat und Metallprobenvorbereitung	45
3.6.3.	Auswertung der Messung	45
4.	Ergebnisse	48
4.1.	Charakterisierung der keramischen Pulver	48
4.2.	Herstellung der MMCs	51
4.3.	Charakterisierung der MMCs	53
4.4.	Ergebnisse der thermischen Leitfähigkeit	56
4.4.1.	Me/SiC	56
4.4.2.	Me/Al ₂ O ₃	62
4.5.	Ergebnisse und Auswertung der elektrischen Leitfähigkeit	64
4.5.1.	Me/SiC	65
4.5.2.	Me/Al ₂ O ₃	67
4.6.	Metallographische Untersuchungen	68
4.6.1.	Lichtmikroskopische Aufnahmen	68
4.6.2.	REM-Aufnahmen	73
4.7.	Kontaktwinkelmessung und Bestimmung der Adhäsionsarbeit	80
4.7.1.	Messungen auf SiC	80
4.7.2.	Messungen auf Al ₂ O ₃	81
5.	Diskussion	83
5.1.	Infiltration und Charakterisierung	83
5.2.	Thermische Interfaceleitfähigkeit	85
5.3.	Elektrische Leitfähigkeit	90
5.4.	Kontaktwinkelmessung	92
5.4.1.	Messungen auf SiC-Substrat	93
5.4.2.	Messungen auf Al ₂ O ₃ -Substrat	94
5.4.3.	Relevanz für die Infiltration	95
6.	Zusammenfassung	97
6.1.	Herstellung der MMCs	97

6.2.	Kompositwärmeleitfähigkeit und thermische Interfaceleitfähigkeit h_c	97
6.3.	Elektrische Leitfähigkeit.....	98
6.4.	Kontaktwinkelmessung.....	99
	Anhang	100
	Literaturverzeichnis	102

1. EINLEITUNG

Metall-Matrix-Composite (MMCs) finden sich in zahlreichen Anwendungen. Eine der wichtigsten Anwendungen für diese Materialien ist die Aufnahme und Verteilung von Wärme als sogenannter Heat-Sink-Werkstoff.^[1] Diese Werkstoffe müssen zwei wesentliche Kriterien erfüllen. Einerseits müssen sie eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweisen, andererseits müssen sie einen (niedrigen) thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen, welcher sich am zu kühlenden Material (meist Si, GaAs oder isolierende keramische Stoffe) orientiert. Hohe Wärmeleitfähigkeiten sind erforderlich um die entsprechenden Wärmemengen von elektronischen oder optoelektronischen Bauelementen effizient zu entfernen, während der angepasste thermische Ausdehnungskoeffizient thermische Spannungen zwischen Heatsink und elektronischem Bauteil minimieren soll um ein Versagen des Systems durch zyklische, thermische Spannungen zu verhindern. MMCs eignen sich hier besonders gut, da die zugrundeliegende metallische Matrix (z.B. Al, Ag) eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweist während die (meist keramischen) Inklusionen den hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Metallmatrix senken. Als Teil einer Konstruktion, spielt auch die mechanische Stabilität des Komposites und die Verbindungstechnik eine Rolle. Da Kühlkörper für mikroelektronische Bauteile Massenware darstellen, spielen eine kostengünstige Herstellung sowie möglichst kostengünstige Ausgangsmaterialien ebenfalls eine wichtige Rolle.^[1-3]

Die thermische Leitfähigkeit von MMCs wird von zahlreichen Faktoren wie Phasenverteilung, Form und Ausrichtung der Inklusionen sowie von den Volumenfraktionen der einzelnen Phasen bestimmt. Einen der wichtigsten Faktoren stellt die thermische Interface-Leitfähigkeit h_c dar.^[4]

Die Grenzfläche zwischen Metallmatrix und Inklusion setzt der Wärmeübertragung einen Widerstand entgegen, welcher sich in einer Verringerung der Wärmeleitfähigkeit des Komposites niederschlägt. Dieser Widerstand wirkt sich umso stärker aus, je kleiner die Dimension der Inklusionsphase ist (je höher das Oberflächen- zu Volumenverhältnis wird). Da die Dimensionen der Inklusionsphase bei MMCs immer mehr in den Nanobereich wandern und damit die Grenzflächeneigenschaften im Vergleich zu den Volumeneigenschaften immer mehr an Bedeutung gewinnen wächst damit auch die Bedeutung des Interface und seiner Eigenschaften.^[5]

Die Interfaceleitfähigkeit gibt im idealen Fall das Maximum an übertragbarer Energie an. Zusätzlich zu dieser theoretisch möglichen Übertragung ist eine gute Anbindung der Matrix an die Inklusion erforderlich. Die höchste Interfaceleitfähigkeit ist unwirksam, wenn die Kompositmaterialien aufgrund fehlender Benetzung oder Haftung nicht kontaktieren.

Um nun MMCs mit möglichst hoher Wärmeleitfähigkeit zu produzieren muss man nicht nur die thermischen Eigenschaften der einzelnen Phasen kennen, sondern auch Systemeigenschaften wie die

Interface-Leitfähigkeit h_c bestimmen. In der Literatur finden sich zahlreiche Abhandlungen zu den verschiedenen Einflüssen auf die thermische (und elektrische) Leitfähigkeit bei MMCs,^[6-12] auch die Interfaceleitfähigkeit h_c wird behandelt.^[4] Die meisten dieser Arbeiten befassen sich allerdings mit einer relativ eingeschränkten Auswahl an Kombinationen von Matrix und Inklusion. Um das Verhalten von h_c für eine gegebene Werkstoffkombination besser vorhersehen zu können ist es notwendig, Matrices und Inklusionen mit unterschiedlichen Eigenschaften zu kombinieren und die Ergebnisse zu analysieren.

1.1. Zielsetzung der Arbeit

Ziel der Arbeit ist es die Interfaceleitfähigkeit h_c von verschiedenen MMCs zu bestimmen. Dadurch sollte es möglich sein genauer zu bestimmen welche Faktoren h_c beeinflussen. Durch Kenntnis dieser Faktoren ist es möglich den Einfluss der Grenzfläche zwischen Matrix und Inklusion in neuen Kompositssystemen einfacher vorherzusagen.

Als unterschiedliche Metallmatrizes sollen Ag, Al, Zn und Bi verwendet werden, während als Inklusionen SiC und Al₂O₃-Partikel verwendet werden. Zur Herstellung der Proben wird die Methode der Gasdruckinfiltration verwendet. Sollte es mit den vorgesehenen Metallen zu Problemen bei der Infiltration kommen, können zur Verbesserung der Benetzbarkeit auch Legierungen (AgSi) verwendet werden, bzw. zur Bestätigung der schlechten Benetzbarkeit der Kontaktwinkel der Metallschmelzen auf den Keramiksubstraten mittels Hochtemperaturkontaktwinkelmessgerät gemessen werden. Die Ermittlung von h_c erfolgt über die inverse Methode durch Messung der Kompositwärmeleitfähigkeit. Diese ist über h_c mit der Partikelgröße der Inklusionen verknüpft. Um h_c bestimmen zu können müssen demnach mindestens drei, allerdings besser vier Proben der MMCs mit unterschiedlicher Inklusionsgröße hergestellt werden.

Zusätzlich sollten die elektrische Leitfähigkeit der Proben gemessen werden, um etwaige Gemeinsamkeiten oder Unterschiede in den Auswirkungen des Interfacewiderstandes auf die thermische oder elektrische Leitfähigkeit der MMCs zu bestimmen.

2. THEORETISCHER HINTERGRUND

Die wissenschaftlichen Grundlagen, welche als Basis für die Bestimmung der thermischen Interfaceleitfähigkeit h_c und deren Interpretation dienen, sind im folgenden Abschnitt zusammengefasst. Aufgrund der Wichtigkeit von Oberflächenspannung und Benetzung bei der Herstellung der Metall-Matrix-Komposite, beinhaltet dieses Kapitel auch einen kurzen Abschnitt über die Benetzung von Festkörpern mit Metallschmelzen.

2.1. Thermische Leitfähigkeit

Die zwei wichtigsten Beiträge zur thermischen Leitfähigkeit stammen von Elektronen und Gitterschwingungen (Phononen). Alle anderen Mechanismen können normalerweise vernachlässigt werden.^[13] Im Anschluss werden diese beiden Mechanismen kurz beschrieben.

2.1.1. Elektronische Wärmeleitfähigkeit

Als Überträger von Wärme können sowohl Elektronen als auch Elektronenlöcher (z.B. Halbleiter) fungieren. Die wichtigste Formel bezüglich der Wärmeleitung von Elektronen ist das Wiedemann-Franz'sche Gesetz, welches die elektronische Wärmeleitfähigkeit und die elektrische Leitfähigkeit eines Stoffes miteinander in Verbindung setzt (Gleichung (2.1)).^[13]

$$\kappa_e = L_0 \sigma T \quad (2.1)$$

κ_e ...Elektronische Wärmeleitfähigkeit [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]

L_0 ...Lorentzzahl ($2.4453\cdot 10^{-8}$) [$\text{W}\cdot\Omega\cdot\text{K}^{-2}$]

σ ...Elektrische Leitfähigkeit [$\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$]

T ...Temperatur [K]

Die Abhängigkeit von der Temperatur sorgt für ein Maximum der elektronischen Wärmeleitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen. Während die Streuung von Elektronen an Unreinheiten und Fremdatomen mit sinkender Temperatur steigt, sinkt die Streuung von Elektronen an Phononen bei sinkender Temperatur. Bei hohen Temperaturen wird ein großer Anteil der Elektronen gestreut und die elektronische Wärmeleitfähigkeit nimmt ab. Ähnliches gilt für hohe Defekt- oder Fremdatomkonzentrationen.

Die Wärmeübertragung in Reinmetallen, z.B. Ag, Cu, oder Al wird komplett von der elektronischen Wärmeleitfähigkeit dominiert. Anteile von Phononen an der Wärmeübertragung sind vernachlässigbar.^[13]

Bei legierten Metallen oder Halbmetallen kann der Anteil der Gitterschwingungen an der Wärmeübertragung nicht mehr vernachlässigt werden.

Bei Isolatoren, z.B. Al_2O_3 , erfolgt Wärmeübertragung ausschließlich über Gitterschwingungen, da die Elektronen in Isolatoren zu stark gebunden sind. Diese Art der Wärmeübertragung wird im folgenden Abschnitt behandelt.

2.1.2. Wärmeleitung durch Phononen

Atome in Festkörper schwingen um ihre Ruhelage in Abhängigkeit von der Temperatur und der Steifigkeit (Bindungsstärke) des Materials. Da diese Vibrationen als stehende Wellen beschrieben werden, kann man ihnen eine Frequenz zuordnen. Ähnlich den Photonen im Falle von Licht wird den Gitterschwingungen ein Teilchen zugeordnet, das sog. Phonon.^[13]

Wenn nun ein Temperaturgradient an den Festkörper angelegt wird, wird die Wärme durch Wellenpakete von Phononen transportiert. Diese Art des Wärmetransports ist in allen Nichtmetallen dominant. Man kann die Phononen je nach Frequenz in unterschiedliche Gruppen einteilen. Die akustischen Phononen mit niedriger Frequenz und die optischen Phononen mit hoher Frequenz. Für den Wärmetransport sind die akustischen Phononen entscheidend, da sie sich schneller fortbewegen. Die optischen Phononen spielen aufgrund von Streuprozessen trotzdem eine nicht zu vernachlässigende Rolle.^[13]

Unter (2.2) ist die Debye-Näherung für die thermische Leitfähigkeit von Gitterschwingungen angeführt.^[13]

$$\kappa_L = \frac{1}{3} \int_0^{\theta_D/T} C\left(\frac{\omega}{T}\right) \cdot v \cdot l\left(\frac{\omega}{T}\right) \cdot d\left(\frac{\omega}{T}\right) \quad (2.2)$$

κ_L ...Thermische Leitfähigkeit von Gitterschwingungen [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]

θ_D ...Debye-Temperatur [K]

T ...Temperatur [K]

ω ...Phononenfrequenz [s^{-1}]

C ...differentielle spezifische Wärme [$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$]

v ...durchschnittliche Phononengeschwindigkeit [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]

l ...mittlere freie Weglänge [m]

Die Debyetemperatur gibt jene Temperatur an, bei welcher die Phononen mit der höchsten Frequenz gerade angeregt werden. Da in steifen Materialien die Phononenfrequenzen aufgrund stärkerer Bindungsenergie höher sind, ist auch ihre Debyetemperatur höher. Außerdem spielt die Atommasse der beteiligten Atome eine Rolle, da ein schwereres System, welches mit gleicher Frequenz schwingt, wie ein leichtes System, höhere Energie aufweist.^[13] Schwere Elemente wie Bi und Ag weisen also im Allgemeinen niedrigere Debyetemperaturen auf, als leichte Elemente wie Al.

Ähnlich wie Elektronen können auch Phononen durch zahlreiche Mechanismen gestreut werden. Phonon-Phonon-Streuung, Phonon-Phonon-Umklappmechanismus, Phononen-Punkt-Defekt, Phononen-Grenz- und Phononen-Elektronen-Streuung beeinflussen ebenfalls die Wärmeleitfähigkeit.^[13]

2.2. Thermische Interfaceleitfähigkeit h_c

Findet ein Wärmefluss durch die Grenzfläche zweier Materialien statt, kommt es zu einer Temperaturdifferenz an dieser Grenzfläche. Dies hat erstmals Kapitza an Grenzflächen zwischen Cu und flüssigem He festgestellt.^[14] Deshalb wird die thermische Interfaceleitfähigkeit, die Proportionalitätskonstante zwischen der Temperaturdifferenz und der Wärmestromdichte, auch Kapitza-Leitfähigkeit genannt. Die Definition ist in Gleichung (2.3) aufgeführt.

$$Q = h_c \cdot \Delta T \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned} Q &\dots \text{Wärmestromdichte [W}\cdot\text{m}^{-2}] \\ h_c &\dots \text{thermische Interfaceleitfähigkeit [W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}] \\ \Delta T &\dots \text{Temperaturdifferenz an Interface [K]} \end{aligned}$$

Dieser Widerstand an der Grenzfläche zweier unterschiedlicher Materialien (in unserem Fall Metall/Keramik) wird auf die verschiedenen Arten der Wärmeübertragung in unterschiedlichen Materialien zurückgeführt wie sie unter 2.1.1 und 2.1.2 beschrieben wurden.^[4, 15]

Um einen Wärmefluss über die Grenzfläche zu ermöglichen müssen die Wärmeträger koppeln um Energie übertragen zu können. In der Literatur finden sich zwei verschiedene Wege wie sich diese Kopplung ausbilden kann.^[15, 16]

- Kopplung zwischen den Elektronen des Metalls und den Gitterschwingungen der Keramik durch inharmonische Wechselwirkung an der Grenzfläche
- Kopplung zwischen Elektronen und Phononen im Metall in der Nähe der Grenzfläche und anschließende Kopplung von Phononen des Metalls mit den Gitterschwingungen der Keramik

Der komplette thermische Interfacewiderstand, also der Kehrwert von h_c , entsteht also durch Verluste bei der Kopplung von Phononen mit Elektronen in der Metallmatrix und durch Verluste bei der Kopplung zwischen Phononen von Metall und Keramik an der Grenzfläche.

Da eine starke Kopplung von Elektronen und Phononen bei Metallen im Allgemeinen zu niedriger thermischer (und elektrischer Leitfähigkeit) führt, werden für MMCs für Heatsink-Anwendungen normalerweise Metalle mit hoher thermischer Leitfähigkeit und schlechter Elektronen-Phononen-Kopplung verwendet.^[15, 16]

Um eine möglichst hohe Phononenkopplung zwischen den Materialien an der Grenzfläche zu erreichen sollten die Phononenfrequenzen der Materialien ähnlich sein. Am effizientesten lässt sich dies durch

einen Vergleich der Debyetemperaturen der Komponenten überprüfen. Je besser die Debyetemperaturen zusammenpassen, umso besser sollte die Kopplung funktionieren. Dies wird durch die Arbeit von Kida et al. bestätigt.^[4] Da die Debyetemperatur von keramischen Materialien wie SiC und Al₂O₃, welche in dieser Arbeit untersucht werden, oder von Diamant, welcher ebenfalls ein sehr wichtiges Inklusionsmaterial für MMCs in Heatsink-Anwendungen darstellt, um bis zu einer Größenordnung über den Debyetemperaturen der Matrixmetalle (Ag, Al) liegt, kommt es allerdings im Allgemeinen zu einer starken Streuung der Phononen an der Grenzfläche. Die Verringerung der Streuung an der Metall/Keramik-Grenzfläche ist einer der wesentlichen Aspekte bei der Herstellung von MMCs.

Zur Berechnung des Anteils der reflektierten Phononen an der Grenzfläche gibt es mehrere Modelle, z.B. das AMM(acoustic mismatch model) und das DMM(diffuse mismatch model).^[17, 18] Die Ungenauigkeiten und Abweichungen dieser Modelle, sowohl von der Praxis als auch untereinander, in ihren Vorhersagen zeigen jedoch, dass es zahlreiche Wechselwirkungs- und Streuprozesse bei der Übertragung von Phononen an der Grenzfläche gibt, welche von den gängigen Modellen nicht erfasst werden.^[4]

Während es für Metall/Diamant-Systeme aufgrund ihrer extrem hohen Wärmeleitfähigkeiten und dementsprechenden industriellen Interesse schon viele publizierte Ansätze zur Verringerung des Interfacewiderstandes gibt, fehlen solche Informationen für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien. In der Literatur finden sich für Metall/Diamant-Systeme zwei prinzipielle Möglichkeiten h_c zu erhöhen, welche auch für andere Metall/Keramik-Systeme funktionieren sollten.^[16, 19]

- Einbau einer Zwischenschicht mit einer Debyetemperatur zwischen dem Metall und der Keramik
- Erhöhung der spezifischen Oberfläche der Inklusionsphase durch Oberflächenbehandlung

Das Ziel dieser Arbeit besteht allerdings nicht darin, MMCs mit möglichst hoher Interfaceleitfähigkeit herzustellen, sondern die Interfaceleitfähigkeit am möglichst unveränderten Interface zu messen und Einflussfaktoren auf die Interfaceleitfähigkeit zu bestimmen. Daher befasst sich Abschnitt 2.2.1 mit der Ermittlung der Interfaceleitfähigkeit h_c .

2.2.1. Messmethoden zur Ermittlung von h_c

Eine gute Übersicht über die gängigen Methoden zur Bestimmung der Interfaceleitfähigkeit findet sich bei Monachon et al.^[20] Es existieren fünf gängige Messmethoden, welche im Folgenden kurz beschrieben werden.

2.2.1.1. Cut-Bar Methode

Ist die Wärmeleitfähigkeit beider Komponenten sehr hoch und die Interfaceleitfähigkeit gering, dann kann man h_c durch Anwendung von Gleichung (2.3) bestimmen. Durch Vorgabe eines Temperaturgradienten und Messung des Temperaturunterschiedes an beiden Seiten vom Interface kann h_c ermittelt werden. Aufgrund der dafür notwendigen, sehr hohen Wärmeleitfähigkeit der Kompositbestandteile sind solche Messungen auf kryogene Temperaturen, z.B. am System In/Saphir beschränkt.^[18]

2.2.1.2. 3 ω Methode

Da die Interfaceleitfähigkeit nur am Interface gemessen werden kann, ist es vorteilhaft sie mit Methoden zu messen, welche ein möglichst geringes Probenvolumen aufweisen. Eine Möglichkeit besteht darin, durch gepulstes Erhitzen über möglichst kurze Zeiträume, die thermische Eindringtiefe d_{Th} zu kontrollieren und minimieren. Diese ist nach Gleichung (2.4) von der Wärmeleitfähigkeit des Materials k und der volumetrischen Wärmekapazität C sowie der Anregungsdauer t_{char} abhängig.^[20]

$$d_{th} \sim \sqrt{\frac{k}{C} x t_{char}} \quad (2.4)$$

d_{Th} ...thermische Eindringtiefe [m]
 k ...Wärmeleitfähigkeit [W/mK]
 C ...volumetrische Wärmekapazität [J/m³K]
 t_{char} ...Anregungsdauer [s]

Durch das Beschränken der thermischen Anregung auf einen Bereich in unmittelbarer Nähe zum Interface kann die Sensivität der Messung auf die Interfaceleitfähigkeit stark erhöht werden.

Die 3 ω -Methode und verwandte Verfahren nutzen diesen Effekt über elektrothermische Anregung aus. Bei diesen Methoden wird ein Metallstreifen verwendet um ein dielektrisches Substrat lokal zu erhitzen. Die Temperaturmessung erfolgt entweder auf demselben Metallstreifen oder einem direkt in der Nähe platzierten separaten Streifen. Bei der 3 ω -Methode wird ein Wechselstrom mit der Kreisfrequenz ω angelegt. Durch die eingespeiste Leistung ändert sich die Temperatur des Heizers mit derselben Frequenz wie das Leistungssignal. Aus der Amplitude und der Phasenverschiebung des Messsignals lassen sich die thermischen Eigenschaften ermitteln. Sie kann allerdings ebenfalls zur Bestimmung von h_c zwischen Metallstreifen und Substrat verwendet werden.^[21] Praktisch ist die Frequenz dieser Methode auf 10-100 kHz beschränkt. Dies verhindert eine Messung von sehr hohen Interfaceleitfähigkeiten, da die Sensivität der Messung nicht ausreicht um die entsprechenden Temperaturschwankungen wahrzunehmen. Das Substrat sollte außerdem eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweisen.

2.2.1.3. Pump/Probe Thermoreflexion Methoden

Pump/Probe-Thermoreflexionsmethoden nutzen ebenfalls die unter 2.2.1.2 beschriebene lokale thermische Anregung am Interface aus. Allerdings erfolgt die Erwärmung bei diesen Verfahren nicht durch Strom sondern optisch durch gepulste Laserstrahlen. Im Prinzip wird bei diesen Verfahren ein 50-200 nm dicker Metallstreifen auf einem Substrat durch einen gepulsten Laserstrahl (Pump) erhitzt, während ein anderer Laserstrahl (Probe) genutzt wird um die Temperatur über die Reflexion des Metalls zu messen. Anschließend kann man durch Modellierung verschiedene thermische Eigenschaften des Systems bestimmen.

Die beiden wichtigsten Varianten dieser Methode sind die FDTR (frequency domain thermorelectance) und die TDTR (time domain thermorelectance). Bei der FDTR stellen die Signale beider Laser kontinuierliche Wellen dar, wobei der Anregungslaser über verschiedene Frequenzen moduliert wird. Im Vergleich zur TDTR sind die verwendeten Laser billiger und haben eine größere Bandbreite bezüglich ihrer Wellenlänge, produzieren aber auch mehr Rauschen. Die optische Anordnung der Messung ist simpler, ausgenommen im Bereich sehr hoher Frequenzen (bis 200 MHz), in welchem man auf die Pfadlänge zwischen Anregungs- und Messlaser aufpassen muss um keine Fehler durch Phasenverschiebung zu generieren.

Bei der TDTR sind beide Laser gepulst, im Bereich 0,1-10 ps. Der Anregungslaser ist auf eine einzelne Frequenz eingestellt um eine Lock-In-Detektion des Signals zu ermöglichen. Ergebnisse erhält man aus der Auftragung des Probensignals als Funktion der Zeitverzögerung zwischen Anregungs- und Messsignal.

Prinzipiell sind die Pump/Probe-Thermoreflexionsverfahren die am vielseitigsten verwendbaren Messmethoden zur Bestimmung von h_c , da sie für unterschiedlichste h_c/k_{Substrat} -Verhältnisse einsetzbar sind. Die TDTR liefert im Allgemeinen bessere Ergebnisse ist allerdings auch kostenintensiver.

2.2.1.4. Effektive thermische Leitfähigkeit von Mikro/Nanokompositen

Die letzte hier beschriebene Möglichkeit h_c zu bestimmen, welche in dieser Arbeit zur Anwendung kommt, ist die Ermittlung der effektiven thermischen Leitfähigkeit von Kompositen. Weisen die Inklusionen des Kompositen eine höhere thermische Leitfähigkeit als die Matrix auf dann reduziert die endliche Interfaceleitfähigkeit zwischen den Phasen die Wärmeleitfähigkeit des Kompositen insgesamt. Dieser Effekt ist abhängig von der Partikelgröße der Inklusionen und kann verwendet werden um die Interfaceleitfähigkeit zu bestimmen.

Es gibt eine große Anzahl verschiedener theoretischer Modelle zur Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit. Den meisten ist dabei gemein, dass sie für kugelförmige Partikel entwickelt wurden. Es ist allerdings möglich diese Modelle auf sphärische oder ellipsoide Partikel auszudehnen. Dadurch

wird die Berechnung allerdings aufwendiger. Für moderate Achsenverhältnisse (<5) und einen nicht zu stark ausgeprägten Phasenkontrast bezüglich der Wärmeleitfähigkeit ($\kappa_d^{\text{eff}}/\kappa_m < 5$) kann man die sphärische Partikel mit dem passenden hydraulischen Durchmesser von kugelförmigen Partikeln annähern. Einer der am häufigsten genutzten Ansätze ist jener von Hasselman-Johnson. Es hat sich allerdings gezeigt, dass bei höheren Volumenfraktionen der Inklusionsphase das DEM-Modell (differential effective medium approach) die genaueren Vorhersagen liefert.^[8, 22] Für eine detaillierte Erklärung des DEM-Modells ist hier auf die Arbeit von Bruggeman oder einschlägigen Lehrbüchern verwiesen.^[23, 24] Prinzipiell werden in die Matrix infinitesimal kleine Inklusionspartikel eingelagert um die Matrix weiterhin als homogenes Material betrachten zu können. Zur Berechnung der effektiven Leitfähigkeit kann der Komposit dann als verdünnte Suspension von Partikel mit einer bestimmten Leitfähigkeit in einer homogenen Matrix ebenfalls mit eigener Leitfähigkeit gesehen werden. In weiterer Folge kann man diesen Schritt iterieren und aufsummieren, bzw. integrieren, um beliebig hohe Anteile an Inklusionsphase zu erhalten. Die zugrunde liegende Formel des DEM-Modells ist in Gleichung (2.5) abgebildet.^[4]

$$1 - V_d = \frac{\kappa_c - \kappa_d^{\text{eff}}}{\kappa_m - \kappa_d^{\text{eff}}} \times \left(\frac{\kappa_m}{\kappa_c}\right)^{1/n} \quad (2.5)$$

V_d ...Volumenfraktion Inklusionsphase []
 κ_c ...Wärmeleitfähigkeit Komposit [W/mK]
 κ_d^{eff} ...effektive, größenabhängige thermische Leitfähigkeit [W/mK]
 κ_m ...Wärmeleitfähigkeit Matrix [W/mK]
 n ...Formfaktor Inklusionsphase []

Unsicherheiten in der Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit resultieren, neben der unter 2.3.1 angesprochenen Fehler bei der Bestimmung der Kompositwärmeleitfähigkeit, aus Unsicherheiten bezüglich der Matrixleitfähigkeit, dem Vorhandensein von Poren, oder der exakten Bestimmung des Volumengehalts an Inklusionsphase.

Wie oben erwähnt zeigt diese Methode gute Sensivität wenn die Inklusionen mindestens so gut wärmeleitend sind wie die Matrix. Des Weiteren darf die Interfaceleitfähigkeit nicht zu niedrig werden, da der Widerstand am Interface sonst die Wärmeübertragung durch die Inklusionen komplett verhindert. Daher muss h_c für maximale Sensivität im Bereich κ_d^{in}/a (a ...Partikelradius) liegen.

2.2.2. Stand der Technik

Aufgrund der ständig steigenden Leistungsdichte von elektronischen Bauteilen und den damit verbundenen steigenden Anforderungen an die wärmeabführenden Bauelemente, liegt der Fokus in der Entwicklung von Metallmatrixkompositen mit möglichst hohen Wärmeleitfähigkeiten. Aus diesem Grund liegt der Fokus bei der Ermittlung der Interfaceleitfähigkeit ebenfalls auf diesen Materialien. Insbesondere Metall-Diamant-Komposite sind, aufgrund des niedrigen CTEs von Diamant und seiner extrem hohen Wärmeleitfähigkeit, in den letzten Jahren ins Zentrum der Forschung gerückt.

Tabelle 1 zeigt Literaturwerte für eine Auswahl an MMCs.^[4, 6, 16, 20, 25-28] Die Interfaceleitfähigkeiten unterschiedlicher Metallmatrixkomposite unterscheiden sich mitunter um mehrere Größenordnungen voneinander. Die zum Teil großen Schwankungen in der Interfaceleitfähigkeit bestimmter MMCs kommen durch unterschiedliche Ausgangsmaterialien, aber auch durch verschiedene Herstellungs- und Messmethoden zustande. Unterschiedliche Messmethoden sowie verschiedene und Oberflächen- oder Wärmebehandlungen führen zum Beispiel beim System Al-Diamant zu einer Schwankung in den Messwerten von zwei Größenordnungen. Dies bedeutet einerseits, dass die Interfaceleitfähigkeit von Systemen keine fixe Größe darstellt und andererseits, dass h_c durch die Variation zahlreicher Parameter beeinflusst werden kann.

Dies hat allerdings ebenfalls zur Folge, dass die Messwerte verschiedener Komposite auch untereinander nur bedingt vergleichbar sind.

Tabelle 1: Interfaceleitfähigkeit verschiedener Metallmatrixkomposite bei RT

Metallmatrixkomposit	Interfaceleitfähigkeit h_c [W/m ² K]	Literatur
Al-SiC	$7,5 \times 10^7 - 1,13 \times 10^8$	[6, 28]
Al-Al ₂ O ₃ (Saphir)	$1,05 \times 10^8 - 1,85 \times 10^8$	[20, 25]
Al-AlN	$4,96 \times 10^7$	[4]
Cu-AlN	$1,88 \times 10^7$	[4]
Sn-AlN	$1,64 \times 10^7$	[4]
Pb-AlN	$1,25 \times 10^7$	[4]
Al-Diamant	$2 \times 10^8 - 3,13 \times 10^9$	[16, 20]
AgSi-Diamant	$6 \times 10^7 - 8,2 \times 10^9$	[16, 26]
Ag-Diamant	$4,3 \times 10^7$	[20]
Cu-Diamant	$5 \cdot 10^5$	[27]
Cu-Cr-Diamant	$1,7 - 9,4 \times 10^7$	[27]
Bi-Al ₂ O ₃	$2,2 \times 10^7$	[20]

2.2.3. Bestimmung der Interfaceleitfähigkeit h_c nach dem DEM-Modell

Aufgrund der hohen Volumengehalte an Inklusionsphase der in dieser Arbeit hergestellten Proben wird zur Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit das DEM-Modell verwendet.

Die Gleichung des DEM-Modells, welche der Berechnung der Interfaceleitfähigkeit h_c zugrunde liegt, findet sich unter (2.5)^[4].

Durch Umformung der Gleichung (2.5) kann κ_d^{eff} ausgedrückt werden (siehe (2.6)). Die einzelnen Schritte der Umformung sind im Anhang angeführt. Aus dieser Gleichung kann durch Messung der Kompositwärmeleitfähigkeit κ_c und der Volumenfraktion der Inklusionsphase V_d , bei gleichzeitiger Kenntnis der Matrixleitfähigkeit κ_m und der Form der Inklusionsphase, dargestellt über den Faktor n , die effektive thermische Leitfähigkeit der Inklusionen in der Matrix berechnet werden.

$$\kappa_d^{\text{eff}} = \frac{\kappa_c - (1 - V_d) \times \left(\frac{\kappa_m}{\kappa_c}\right)^{-1/n} \times \kappa_m}{1 - (1 - V_d) \times \left(\frac{\kappa_m}{\kappa_c}\right)^{-1/n}} \quad (2.6)$$

Die effektive Wärmeleitfähigkeit hängt mit der intrinsischen thermischen Leitfähigkeit der Inklusionsphase über Gleichung (2.7) zusammen.^[4] Der Zusammenhang gilt nur für kugelförmige Partikel. Darin bezeichnet a den Radius der Inklusionsphase. Man sieht, dass bei sehr großen Inklusionen oder entsprechend geringem Interfacewiderstand κ_d^{eff} in κ_d^{in} übergeht.

$$\kappa_d^{\text{eff}} = \frac{\kappa_d^{\text{in}}}{1 + \kappa_d^{\text{in}} / (a \times h_c)} \quad (2.7)$$

Zur Bestimmung von h_c und κ_d^{in} wird die Gleichung umgeformt (siehe (2.8)). Durch Auftragen der inversen effektiven thermischen Leitfähigkeit gegen den inversen Radius der Inklusionsphase sollte sich ein linearer Zusammenhang ergeben.^[4] Die Steigung gibt den Interfacewiderstand an, der Kehrwert des Achsenabschnittes gibt die intrinsische thermische Leitfähigkeit der Inklusionsphase wider.

$$\frac{1}{\kappa_d^{\text{eff}}} = \frac{1}{\kappa_d^{\text{in}}} + \frac{1}{a \times h_c} \quad (2.8)$$

2.3. Messmethoden zur Bestimmung der Kompositwärmeleitfähigkeit

Die thermische Leitfähigkeit von Bulkproben wird meist mit einer der zwei folgenden Methoden bestimmt. Einerseits die vergleichende Methode und andererseits die Flashmethode. Grundsätzlich ist zu bemerken, dass eine Messung der thermischen Leitfähigkeit mit hoher Genauigkeit sehr schwierig ist und mit einem Fehler von bis zu fünf Prozent gerechnet werden muss.^[13]

2.3.1. Vergleichende Methode

Bei der vergleichenden Methode wird der Wärmefluss durch eine Probe gemessen. Dazu wird die Probe auf einer Seite erhitzt, während die Probe auf der gegenüberliegenden Seite mit einer Wärmesenke in Kontakt gebracht wird. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein und die Temperaturdifferenz an der Probe kann gemessen werden. Als Standard wird ein Material mit bekannter Wärmeleitfähigkeit verwendet. Der schematische Aufbau der Apparatur ist in Abbildung 1 gezeigt.^[13]

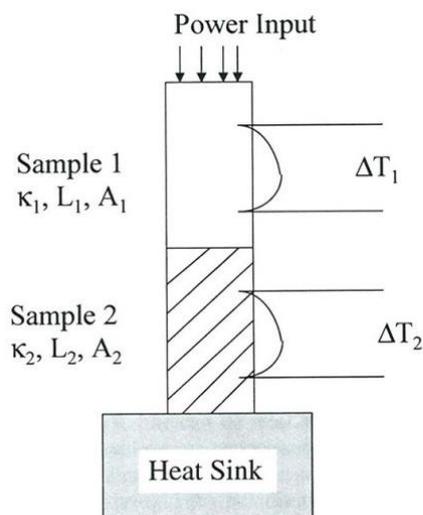


Abbildung 1: Schema einer Apparatur zur vergleichenden Messung der Wärmeleitfähigkeit

Durch Vergleich der Temperaturdifferenzen an der Probe und der Referenz kann nach Gleichung (2.9) die Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden.^[13]

$$\kappa_2 = \kappa_1 \frac{A_1 \cdot \Delta T_1 \cdot L_1}{A_2 \cdot \Delta T_2 \cdot L_2} \quad (2.9)$$

κ ...thermische Leitfähigkeit [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

A ...Querschnitt [m^2]

ΔT ...Temperaturdifferenz [K]

L ...Abstand der Thermoelementkontaktpunkte [m]

Die größten Fehlerquellen bei der vergleichenden Methode liegen bei Wärmeverlusten durch Abstrahlung bzw. durch zusätzliche Übergangswiderstände an den Kontaktpunkten, sowohl bei den Thermoelementen, als auch bei den Kontakten der Probe zu Heiz- und Kühlblock. Trotzdem ist die Methode weit verbreitet, da das notwendige Equipment nicht besonders teuer und die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit sehr einfach ist.

2.3.2. Laserflash-Diffusivitäts-Methode

Hierbei wird eine temperierte Probe mit definierter Geometrie auf einer Seite mit einem Lichtblitz erhitzt (Laser oder Argonentladungslampe) während auf der anderen Seite die Ausbreitung des Temperaturfeldes über Halbleiterdetektoren erfasst wird. Aus der dabei gemessenen thermischen Diffusivität a kann nach Gleichung (2.10) über die Dichte ρ und die Wärmekapazität c_p die Wärmeleitfähigkeit ermittelt werden.^[13]

$$\kappa = a \times \rho \times c_p \quad (2.10)$$

Die größte Limitierung der direkten Methoden stellen das aufwendige Equipment und die hohen Anforderungen an die gemessene Probe dar, welche für die Messungen erforderlich sind. Des Weiteren ist die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit bei dieser Methode wesentlich aufwendiger. Trotz dieses höheren Aufwandes ist es die häufigste Methode zur Ermittlung der Kompositwärmeleitfähigkeit. Die Messung von c_p ist für MMCs besonders aufwendig da die Wärmekapazität nicht aus den einzelnen Komponenten abgeleitet werden kann und in einer eigenen aufwendigen Messung bestimmt werden muss, welche wiederum mit einer gewissen Fehlerspanne behaftet ist.

Außerdem kommt hinzu, dass die Messbedingungen und Probenvorbereitung dieser Methoden stark von der industriellen Wirklichkeit entfernt sind.^[4, 13]

2.4. Elektrische Leitfähigkeit

Eine der wichtigsten Formeln zur Beschreibung des elektrischen Widerstand stellt das Ohmsche Gesetz dar ((2.11)).^[29] Darin ist die Stromstärke I direkt proportional der Ursache des elektrischen Feldes, also der Potenzialdifferenz bzw. der Spannung U . Die Proportionalitätskonstante ist der elektrische Widerstand R .

$$U = R \cdot I \quad (2.11)$$

U ...Elektrische Spannung [V]
 R ...Elektrischer Widerstand [Ω]
 I ...Stromstärke [A]

Der Widerstand R ist wiederum abhängig von der Länge und dem Querschnitt des stromdurchflossenen Leiters (siehe Gleichung (2.12)). Der Faktor ρ ist der spezifische elektrische Widerstand und sein Kehrwert die elektrische Leitfähigkeit σ .^[29]

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (2.12)$$

ρ ...spezifischer elektrischer Widerstand [Ωm]
 l ...Länge des Leiters[m]
 A ...Querschnitt des Leiters [m^2]

Die in dieser Arbeit zur Kompositherstellung verwendeten Materialien unterscheiden sich sehr stark in ihrer elektrischen Leitfähigkeit (siehe Tabelle 2). Während die verwendeten Metalle im Allgemeinen eine Leitfähigkeit von 10^5 - 10^8 $1/\Omega\text{m}$ aufweisen, reihen sich SiC als Halbleiter bei $2,4 \times 10^2$ - 10^4 und Al_2O_3 als Isolator bei 10^{-12} - 10^{-16} $1/\Omega\text{m}$ ein.^[30, 31] Grund hierfür ist die unterschiedliche Verfügbarkeit von Ladungsträgern in den verschiedenen Materialien. Des Weiteren zeigt die Leitfähigkeit von Metallen einen anderen Zusammenhang mit der Temperatur als Halbleiter oder Isolatoren. Während die elektrische Leitfähigkeit von Metallen mit steigender Temperatur sinkt, steigt sie für Halbleiter und Isolatoren mit höherer Temperatur an.

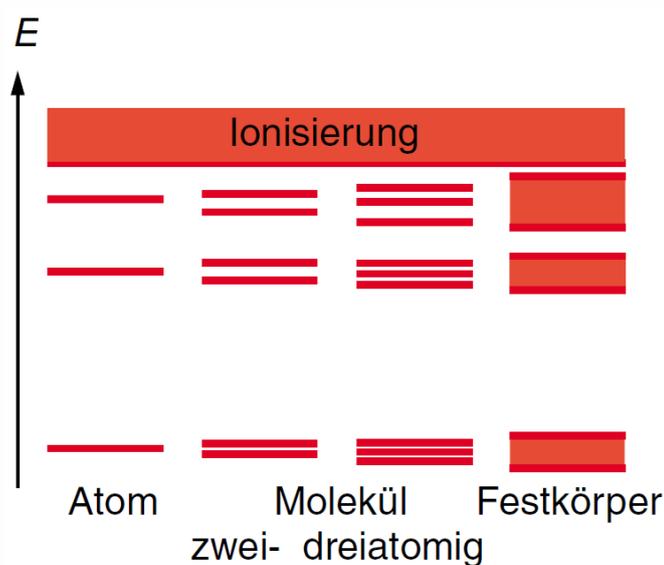
Zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit gibt es zahlreiche Modelle, allerdings werden sich die Ausführungen in dieser Arbeit auf einen kurzen Einblick in die Bändertheorie beschränken da sich mit diesem Modell Leiter, Halbleiter und Isolator anschaulich erklären lassen.

Tabelle 2: Elektrische Leitfähigkeit der Metallmatrixes^[31] und der verwendeten Inklusionen^[30] (Literaturwerte)

Material	Elektrische Leitfähigkeit [1/Ωm]
Al	$3,77 \times 10^7$
Zn	$1,67 \times 10^7$
Ag	$6,14 \times 10^7$
Bi	$7,7 \times 10^5$
SiC	$2,4 \times 10^2 - 10^{-4}$
Al ₂ O ₃	$10^{-12} - 10^{-16}$

2.4.1. Das Bändermodell

Die Ausführungen zum Bändermodell und alle Abbildungen in diesem Abschnitt sind aus dem Lehrbuch von J. Rybach entnommen.^[29] Aufgrund der großen Anzahl an Atomen in Festkörpern und ihrer räumlichen Nähe, vor allem aber wegen der Delokalisierung von Elektronen in gemeinsam genutzten Orbitalen spalten die Energieniveaus der Elektronen je nach Zahl der beteiligten Atome auf. In Kristallen ist die Zahl der koppelnden Atome extrem groß: Für ein Mol ergeben sich laut Avogadro-Konstante 6×10^{23} Atome. Dadurch liegen die aufgespaltenen Energieniveaus so knapp beisammen, dass sie zu Energiebändern verschmelzen. Trotzdem bleiben in der Regel die ursprünglichen Energielücken zwischen den diskreten Atomniveaus erhalten und entsprechen nicht vorhandenen Energiezuständen. Der Übergang von den diskreten Energieniveaus des Einzelatoms zu Energiebändern im Kristall ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt.

**Abbildung 2: Aufspaltung der Energieniveaus bei Übergang vom Einzelatom zum Festkörper**

Das Verhalten von Elektronen in Metallen kann ausreichend mit dem Modell des Elektronengases beschrieben werden. Bei Metallen ist ein Teil der Ladungsträger delokalisiert und dadurch beim Anlegen eines elektrischen Feldes im Leiter frei beweglich. Der elektrische Widerstand entsteht durch Stöße der Elektronen mit den Atomen oder den Ionen des Kristallgitters, welche die mittlere freie Weglänge der Elektronen reduzieren. Diese „Reibungskraft“ steigt solange an bis sie die Kraft des äußeren elektrischen Feldes kompensiert. Dadurch stellt sich eine konstante Driftgeschwindigkeit ein, ein konstanter Widerstand. Diese Anschauung erklärt ebenfalls die fallende elektrische Leitfähigkeit von Metallen mit steigender Temperatur. Bei höherer Temperatur wird die mittlere freie Weglänge der Elektronen durch die höhere Amplitude der Gitterschwingung stärker reduziert, die Reibungskraft erhöht sich und die Driftgeschwindigkeit und damit die elektrische Leitfähigkeit des Materials sinkt.

Für dieses dem idealen Gas ähnliche System gilt die Energieverteilung nach der Boltzmannstatistik. In dieser kontinuierlichen Verteilung gibt der Boltzmann-Faktor die Wahrscheinlichkeit f an, mit der ein Energiezustand besetzt wird. Das klassische System reicht aus um das Ohmsche Gesetz zu erklären, kann allerdings das Verhalten von Halbleitern und Isolatoren nicht erklären.

Betrachtet man die elektrische Leitfähigkeit auf atomarer Ebene muss man die diskreten Energieniveaus berücksichtigen. Für Elektronen, welche dem Pauli-Prinzip unterliegen gilt die Fermi-Dirac-Statistik. Diese Statistik, dargestellt in Gleichung (2.13) bzw. Abbildung 3, ergibt für eine Temperatur von null Kelvin, dass alle Energiezustände von unten nach oben mit jeweils zwei Elektronen unterschiedlichen Spins aufgefüllt sind, bis zum Fermi-Niveau mit der Fermienergie E_F . Eine Temperaturerhöhung in dieser Verteilung führt zu einer Umbesetzung diskreter Zustände. Bei Temperaturen über dem absoluten Nullpunkt können Zustände über dem Fermi-Niveau besetzt sein, diese fehlen allerdings in den unteren Energieniveaus. Die Fermikante ist über dem absoluten Nullpunkt verschmiert. Die Besetzungswahrscheinlichkeit an der Fermienergie E_F bleibt allerdings bei $f(E)=0,5$.

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} \quad (2.13)$$

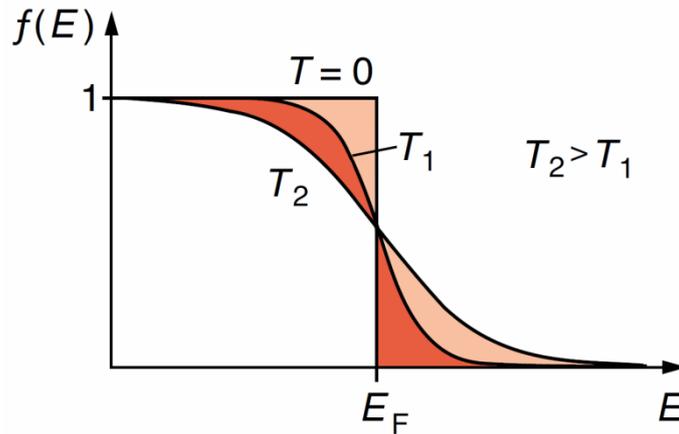


Abbildung 3: Fermi-Verteilung und Auswirkung der Temperatur auf die Lage der Fermikante

Um nun das elektrische Verhalten von Festkörpern zu beschreiben, betrachtet man die beiden obersten Energiebänder. Das unterhalb der Fermienergie E_F liegende Valenzband (VB), welches bei $T=0$ vollständig gefüllt ist und das über E_F liegende Leitungsband (LB). Bei Temperaturen über dem absoluten Nullpunkt kann das Valenzband Elektronen in das Leitungsband abgeben. Die Frage ob dies gelingt, führt uns zurück zur Einteilung in Leiter, Halbleiter und Isolator. Diese unterscheiden sich in der Lage von Valenz- und Leitungsband zueinander. Dieser energetische Abstand wird Energielücke oder auch Bandgap genannt. Abbildung 4 zeigt die Klassifizierung der Festkörper nach ihrer Leitfähigkeit, bzw. der Beweglichkeit ihrer Ladungsträger.

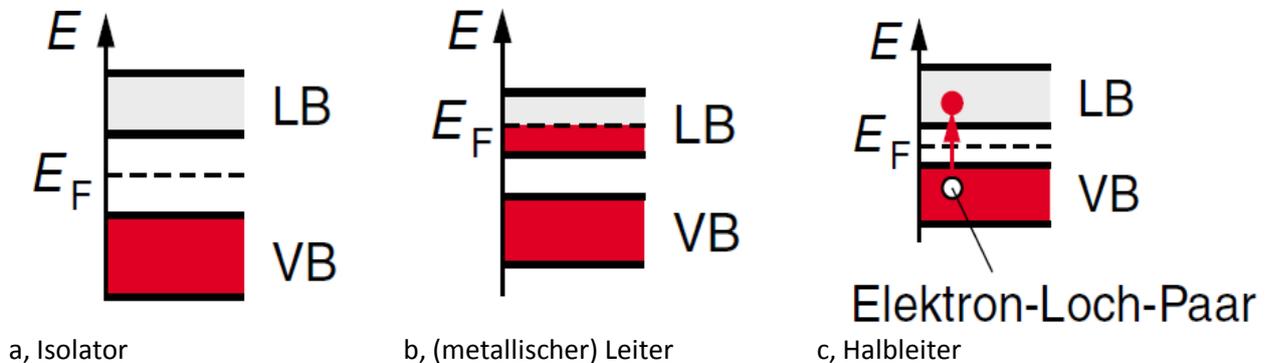


Abbildung 4: Lage der Fermikante bei Isolatoren (a), Metallen (b) und Halbleitern (c)

Es lassen sich also drei Fälle unterscheiden. Bei Isolatoren, wie in unserem Fall Al_2O_3 liegt E_F genau zwischen Valenz- und Leitungsband. Der energetische Abstand bei Isolatoren ist zu groß ($>$ fünf eV) um durch thermische Anregung eine nennenswerte Zahl an Elektronen in das Leitungsband zu befördern. Bewegung der Elektronen im Valenzband ist ebenfalls nicht möglich, da nach Pauli alle Zustände besetzt sind.

Bei Metallen liegt das Fermi-niveau im Leitungsband. Die Metallatome haben im Schnitt ein Elektron abgegeben, die Hälfte der Zustände ist besetzt. In den oberen Teil des Leitungsbandes kommen die Elektronen für jede Temperatur >0 K, also für alle technisch relevanten Fälle.

Halbleiter haben eine dem Isolator ähnliche Bandstruktur allerdings ist die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband wesentlich kleiner. In diesem Fall ist thermische oder auch optische Anregung in der Lage Ladungsträger in das Leitungsband zu befördern. Im Falle von SiC liegt die Energielücke zwischen 2,4 und 3,33 eV je nach Polytyp des SiC.^[30] Die exponentielle Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit von Halbleitern lässt sich also über das Bändermodell erklären da bei stärkerer thermischer Anregung mehr Ladungsträger ins Leitungsband befördert werden und die elektrische Leitfähigkeit in Folge dessen zunimmt.

2.4.2. Einfluss von Legierungselementen auf die elektrische Leitfähigkeit von Metallen

Sowohl Legierungselemente als auch Kristallbaufehler führen im Allgemeinen zu einer Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen. Verzerrungen im Gitter oder Fremdatome führen zu zusätzlichen Streuzentren, welche die mittlere freie Weglänge von Elektronen herabsetzen und somit den elektrischen Widerstand des Metalls erhöhen. Abbildung 5 zeigt die Auswirkung verschiedener Legierungselemente auf den spezifischen elektrischen Widerstand von Ag. Alle dargestellten Legierungselemente setzen die Leitfähigkeit herab, obwohl einige Elemente, wie zum Beispiel Cu, welches ebenfalls eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist, den Widerstand nur gering erhöhen.

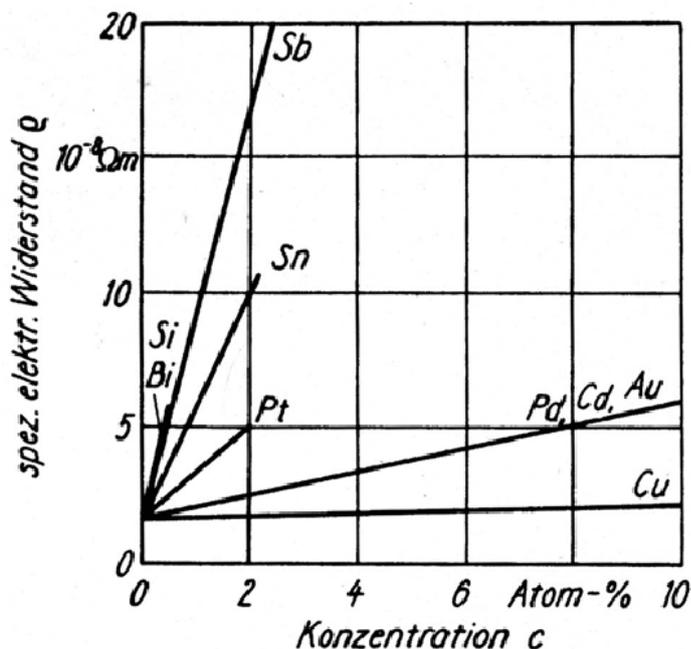


Abbildung 5: Spezifischer elektrischer Widerstand von Ag-Legierungen in Abhängigkeit von der Fremdatomkonzentration^[32]

2.5. Benetzbarkeit von Festkörpern durch Metallschmelzen

Um eine Verbindung zwischen zwei Materialien herstellen zu können müssen sie sich berühren. Umgelegt auf den Fall der Gasdruckinfiltration bedeutet das, dass die Metallschmelze die Inklusionen benetzen muss. Ohne ausreichende Verbindungsbildung leiden die Eigenschaften des hergestellten MMCs. Im schlimmsten Fall führt die fehlende Benetzung dazu, dass der entsprechende Werkstoff nicht hergestellt werden kann. Die Benetzung ist definiert als die Fähigkeit einer Flüssigkeit sich auf einer festen Oberfläche auszubreiten und wird mathematisch über die Gleichung von Young (2.14) beschrieben.^[5]

$$\cos \theta = \frac{\delta_{SG} - \delta_{LS}}{\delta_{LG}} \quad (2.14)$$

θ ...Benetzungswinkel [°]

δ_{SG} ...spez. Grenzflächenenergie Festkörper-Gas [J·m⁻²]

δ_{LS} ...spez. Grenzflächenenergie Flüssigkeit-Festkörper [J·m⁻²]

δ_{LG} ...spez. Grenzflächenenergie Flüssigkeit-Gas [J·m⁻²]

Die Grenze zwischen benetzend und nicht benetzend liegt bei einem Benetzungswinkel von 90°. Darunter spricht man von einem benetzendem System, wobei von guter Benetzbarkeit erst ab einem Winkel von 30° oder weniger gesprochen wird, darüber von einem nicht benetzenden System.^[5]

Die Benetzbarkeit lässt sich durch zahlreiche Faktoren beeinflussen, z. B. Temperatur, Oberflächenrauigkeit oder Veränderung der Zusammensetzung der benetzenden Flüssigkeit. Eine Erhöhung der Oberflächenrauigkeit verbessert die Benetzung bei Kontaktwinkeln unter 90°, verschlechtert sie allerdings bei Kontaktwinkeln über 90°. ^[5]

Die Triebkraft der Benetzung lässt sich nach Delannay et al. über Gleichung (2.15) beschreiben.^[33]

$$D_f = -(\delta_{lv} - W_a) \quad (2.15)$$

D_f ...Triebkraft der Benetzung [J/m²]

δ_{lv} ...Oberflächenspannung der Metallschmelze im Vakuum [J/m²]

W_a ...Adhäsionsarbeit [J/m²]

Laut (2.15) hängt die Benetzbarkeit der Inklusionsphase nur von der Oberflächenspannung der Metallschmelze und der Stärke der Wechselwirkung zwischen den beiden Phasen (z.B. Löslichkeit, Verbindungsbildung) ab. Die Einflüsse dieser Faktoren werden in den folgenden Abschnitten behandelt. Eine andere Form der Verbindungsbildung wäre die mechanische Verbindung zweier Phasen. Die mechanische Verbindung wird durch Oberflächenrauigkeit gebildet. Allerdings arbeitet die

Oberflächenrauigkeit bei Benetzungswinkeln von über 90° gegen die Verbindungsbildung da sich die Metallschmelze während der Erstarrung von der Inklusionsoberfläche zurückzieht und Lücken am Interface hinterlässt.^[5, 19]

2.5.1. Zusammenhang Benetzung/(Gasdruck)infiltration

Im Zuge dieser Diplomarbeit werden vorwiegend MMCs hergestellt deren Komponenten schlecht benetzend sind (Metall/Keramik). Daher muss bei der Gasdruckinfiltration mit einem gewissen Druck gearbeitet werden um die Kapillarkräfte in der Schüttung zu überwinden.

Eine Abschätzung des Grenzdruckes, welcher zu einer Benetzung während der Infiltration führt, ist über Gleichung (2.16) möglich.^[34] Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgt mittels geeigneter Verfahren, zum Beispiel BET (Brunauer, Emmett und Teller)-Technik. Diese liefert allerdings nur für sehr feine Partikel im Nanometermaßstab korrekte Ergebnisse. Außerdem wird Gas als Adsorptionsmedium eingesetzt, welches aufgrund seiner wesentlich geringeren Viskosität im Vergleich zu Metallschmelzen auch feinste Pulverschüttungen durchströmen kann. Somit ist der Wert, welcher durch diese Methode für die spezifische Oberfläche gefunden wird in Relation zur tatsächlich während der Infiltration wirksamen Oberfläche stark erhöht. Aufgrund der zahlreichen Einflussfaktoren während der Infiltration hat es sich als praktischer erwiesen den Grenzdruck für eine erfolgreiche Infiltration direkt zu messen.^[35, 36] Dabei wird der Fortschritt der Infiltration mit der Zeit über einen Schwimmer festgehalten, dessen Position über verschiedene, zum Beispiel optische Verfahren verfolgt werden kann. Durch Variation des Druckes können dann sogenannte „drainage curves“ erstellt werden, welche Aufschluss über das Infiltrationsverhalten beim jeweiligen Druck geben.

$$P_0 = S_s \rho_p \delta_{lv} \cos \theta \frac{V_p}{1 - V_p} \quad (2.16)$$

P_0 ...Grenzdruck für erfolgreiche Infiltration [N/m²]

S_s ...spez. Oberfläche der Inklusion [m²/kg]

ρ_p ...Partikeldichte [kg/m³]

δ_{lv} ...Oberflächenenergie flüssig-gas [N/m]

V_p ...Volumenanteil Inklusion [-]

θ ...Kontaktwinkel [°]

2.5.2. Oberflächenspannung von flüssigen Metallen

Zur Messung der Oberflächenspannung von Metallschmelzen wird häufig die Sessile-Drop Methode verwendet.^[37] In Tabelle 3 sind die empirisch ermittelten Werte der Oberflächenspannung für die in dieser Arbeit verwendeten Reinmetalle zusammengefasst.^[33, 38, 39] Bei Al zeigt sich eine gewisse Diskrepanz in den Messwerten, welche wahrscheinlich durch die hohe Sauerstoffaffinität des Al erklärt

werden kann. Diese führt zu einer Al_2O_3 -Schicht an der Oberfläche der Metallschmelze, welche die Messung beeinflusst. Dies kann man durch Ultrahochvakuum während der Messung vermeiden. Auch die starke Streuung der in der Literatur angegebenen Werte für die Oberflächenspannung von Bi zeigt, dass eine exakte Messung von δ_{lv} schwierig ist.

Tabelle 3: Oberflächenspannung von flüssigen Metallen am Schmelzpunkt

Metall	Oberflächenspannung δ_{lv} [mJ/m^2]	Literatur
Al	860-1070	[33, 38]
Zn	780	[33]
Ag	911	[38]
Bi	374-417	[39]

Es zeigt sich ein empirischer Zusammenhang zwischen der Verdampfungswärme eines Metalls und der Oberflächenspannung. Dies lässt sich einfach deuten, da die Verdampfung des Metalls ähnlich wie die Bildung von Oberfläche das Brechen von Bindungen innerhalb der flüssigen Phase erfordert.

Ebenfalls möglich ist eine Bestimmung der Oberflächenspannung über die Schmelztemperatur des Metalls, sein Molekulargewicht und die Dichte der Schmelze.^[33]

Neben diesen empirischen Modellen gibt es auch viele Versuche sich der Oberflächenspannung auf theoretischem Weg über die elektronischen Eigenschaften der Metalle zu nähern. Genau wie bei den empirischen Messungen liegt auch bei den theoretischen Modellen die Schwierigkeit in der hohen Anzahl an verschiedenen Parametern welche zu berücksichtigen sind.^[33, 38]

Aus Gleichung (2.15) lässt sich erkennen, dass die Energie der Wechselwirkung zwischen Metallschmelze und Inklusion zumindest die Oberflächenspannung der Schmelze überschreiten muss. Anders ausgedrückt: Die Energie, welche die Schmelze zur Erzeugung einer neuen Oberfläche aufwenden muss, muss von der Wechselwirkung zwischen Schmelze und Inklusion zumindest kompensiert werden. Dieses Kriterium ist bei Metallschmelzen wesentlich strenger als zum Beispiel bei organischen Flüssigkeiten oder Wasser, welche Oberflächenspannungen von unter $100 \text{ mJ}/\text{m}^2$ aufweisen.

Die verschiedenen Ausformungen dieser Wechselwirkung werden im folgenden Abschnitt behandelt.

2.5.3. Wechselwirkung zwischen Metallschmelze und Inklusion

Da in dieser Arbeit ausschließlich keramische Inklusionen mit metallischen Schmelzen infiltriert werden, beschränken sich die Ausführungen in diesem Kapitel auf diesen Fall.

Prinzipiell gilt es physikalische von chemischen Wechselwirkungen zu unterscheiden.^[33]

Der Hauptbeitrag zu den physikalischen Wechselwirkungen wird von sogenannten Dispersionskräften geliefert. Diese entstehen durch quanteninduzierte Fluktuationen in der Elektronendichte von Atomen. Der so entstehende Dipol generiert in seiner Umgebung weitere Dipole, welche sich gegenseitig anziehen. Die Energie jener Interaktion zwischen zwei Atomen lässt sich über die London Formel (2.17) beschreiben.^[33]

$$E_{12} = \frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6} \left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \quad (2.17)$$

$I_{1,2}$...Erstes Ionisierungspotenzial der beiden Atome [J]

$\alpha_{1,2}$...Polarisierbarkeit der Atome [m³]

R ...Abstand der Atome [m]

$E_{1,2}$...Dispersionsenergie zwischen zwei Atomen [J]

Wenn man davon ausgeht, dass die Atome an der Oberfläche paarweise interagieren und keine Fremdatome vorliegen kann man den Betrag der Dispersionskräfte zur Wechselwirkung über Gleichung (2.17) berechnen. $W_{a,dis}$ lässt sich dann nach Gleichung (2.18) ermitteln.^[33]

$$nE_{12} = W_{a,dis} \quad (2.18)$$

n ...Zahl der Atompaare pro Oberflächeneinheit [1/m²]

$E_{1,2}$...Dispersionsenergie zwischen zwei Atomen [J]

$W_{a,dis}$... Adhäsionsarbeit durch Dispersionskräfte [J/m²]

Während für Wasser oder organische Flüssigkeiten die Wechselwirkung an der Grenzfläche mit einiger Genauigkeit mithilfe der Dispersionskräfte beschrieben werden kann, zeigt sich, dass bei Metallschmelzen die Dispersionskräfte niemals 600 mJ/m² übersteigen. Man kann daraus ablesen, dass rein physikalische Kräfte für eine Benetzung durch Metallschmelzen im Allgemeinen nicht ausreichend sein werden.^[33]

Chemische Wechselwirkungen werden durch chemische Reaktionen zwischen einem Stoff A in der flüssigen Phase, dem Metall, und einem Stoff B an der Grenzfläche der Inklusionsphase ausgelöst. Dies kann über Gleichung (2.19) beschrieben werden.^[33]

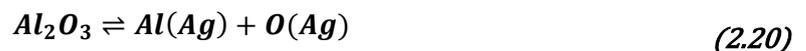


Der Beitrag einer chemischen Reaktion zur Benetzung lässt sich anhand der freien Enthalpie der jeweiligen Reaktion und der Zahl an Atomen der Sorte A und B sowie der Verbindung $A_m B_n$ pro Oberflächeneinheit am Interface bestimmen.^[33] Wenn chemische Reaktionen auftreten übersteigt deren Beitrag zur Benetzung den Beitrag der physikalischen Interaktionen in der Regel bei weitem.^[33]

Für eine gegebene Inklusion hängen die auftretenden chemischen Reaktionen stark von der Lage des flüssigen Metalls im Periodensystem ab. Da in dieser Arbeit die Inklusionen SiC und Al_2O_3 untersucht werden, bietet es sich an, die Reaktionen von Metallschmelzen auf Al_2O_3 und SiC getrennt voneinander zu betrachten.

2.5.3.1. System flüssiges Metall- Al_2O_3

Als Beispiel für die Grenzfläche Metall-Oxid wird das System $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ betrachtet. Bei höheren Temperaturen löst sich ein gewisse Menge Sauerstoff in der Metallschmelze (siehe (2.20)).^[40]



Sobald der Molenbruch des Sauerstoffs die Löslichkeit der Metallmatrix übersteigt kommt es zur Ausbildung eines Metallmatrixoxids.

Abbildung 6 zeigt die Reaktivität der Metallschmelze mit dem Substrat (Inklusion). X_{O} gibt den Sauerstoffmolenbruch im Gleichgewicht der Reaktion an. Sobald der Term $\frac{\Delta G_{\text{R}}^*}{RT}$ einen gewissen Wert überschreitet kommt es zur Ausbildung eines Oxides der Metallschmelze.^[40]

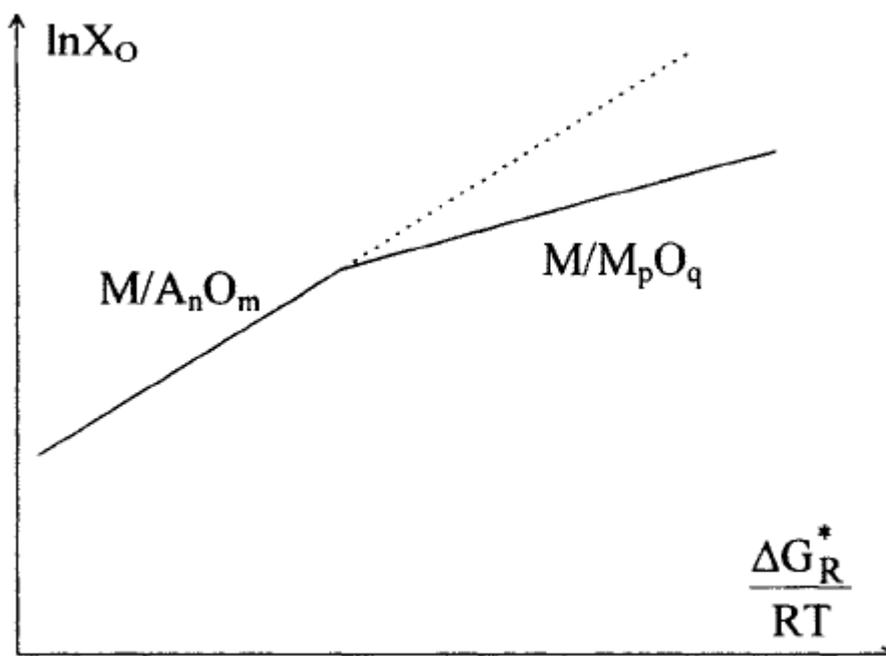


Abbildung 6: Thermodynamische Betrachtung der Reaktion von Metallschmelze und Inklusion (Substrat)^[41]

In Abbildung 7 sind experimentell bestimmte Benetzungswinkel gegen den Logarithmus des berechneten Sauerstoff-Molenbruch im Gleichgewicht aufgetragen. Die Winkel wurden nach der

Methode des freiliegenden Tropfens im Hochvakuum oder in reduzierender Atmosphäre gemessen. Bis zu einem $\log(X_{\text{O}})$ von -5,5 liegen die Benetzungswinkel in Bereichen von über 100° und werden somit als nicht reaktiv bezeichnet. Ab dieser Grenze sinken die Benetzungswinkel bis zu Werten von 0° ab. Die vorliegende Reaktion besteht zunächst aus dem Lösen des Sauerstoffs in der Metallschmelze und anschließend aus dem Abscheiden eines Metalloxides aus der Metallmatrix. Die neue Phase an der Grenzfläche führt zu einer besseren Benetzung.^[40]

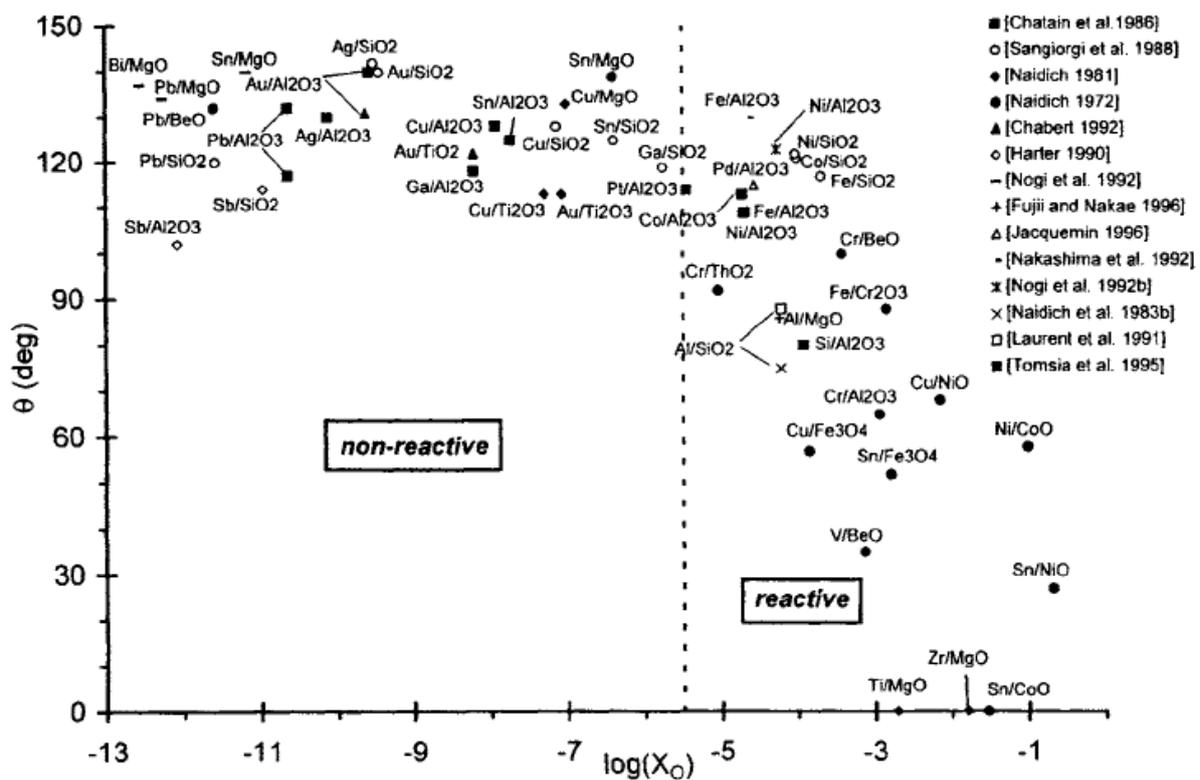


Abbildung 7: Experimentell bestimmte Benetzungswinkel in Abhängigkeit vom Molenbruch des Sauerstoffs für verschiedene Metall/Metalloxid-Systeme^[41]

Durch Änderung des Sauerstoffpartialdruckes der Ofenatmosphäre ist es möglich die Oxidbildung zu beeinflussen. Anhand von Abbildung 8 ist zu sehen, dass der Benetzungswinkel mit steigendem Sauerstoffpartialdruck zunächst steil und danach flacher auf Werte unter 90° fällt. Dieser Effekt ist auf die Ausbildung einer Ag_2O -Schicht zurückzuführen. Der Sauerstoff zur Bildung dieser Schicht wird aus der Atmosphäre adsorbiert und nicht durch eine Grenzflächenreaktion mit dem Substrat aufgenommen.^[40]

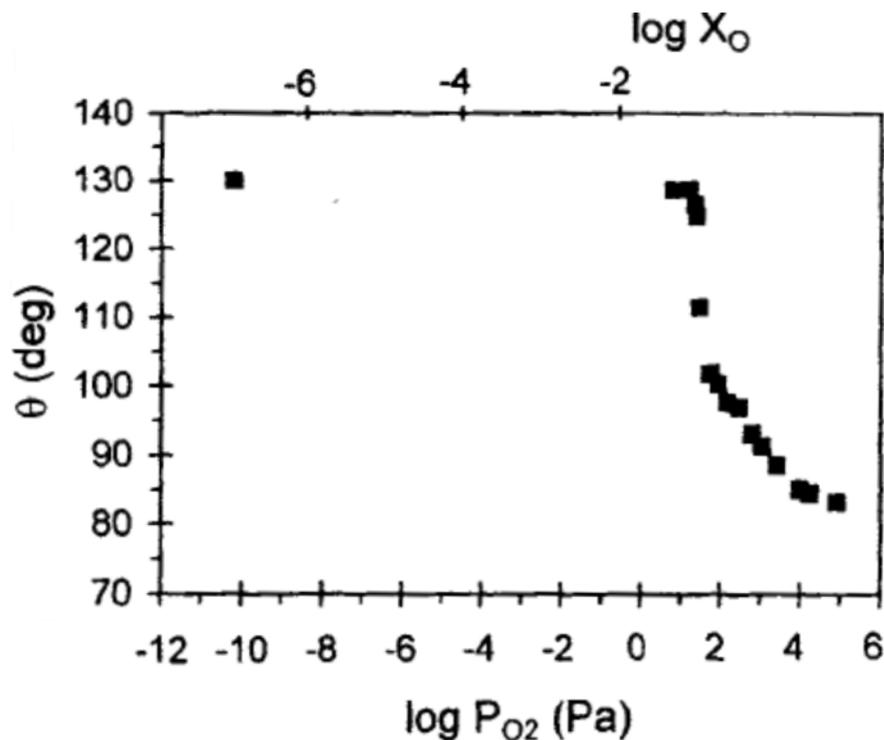


Abbildung 8: Benetzungswinkel des Systems Ag/Al₂O₃ in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck^[41]

2.5.3.2. System flüssiges Metall/SiC

Einen guten Einblick in die Benetzung von SiC-Partikeln mit Metallschmelzen bietet der Artikel von G.W.Liu et. al.^[42] Es zeigt sich, dass die Benetzung von drei Faktoren abhängt.

- Zustand der SiC-Oberfläche
- Adsorptionsphänomene an der Fest-Flüssig-Grenzfläche
- Reaktion/Auflösung zwischen der Schmelze und der festen Phase

Eine SiO₂-Schicht an der SiC-Oberfläche schränkt Haftung und Benetzung stark ein. Um diese Schicht zu entfernen, kann man entweder mit dem O₂-Partialdruck und der Infiltrationstemperatur arbeiten (Gleichung (2.21)), um gasförmiges SiO zu bilden, oder man zerstört die Schicht durch Zugabe von Si zur Schmelze (Gleichung (2.22)).



Auch die Kristallstruktur spielt für die Oberflächenenergie des SiC eine Rolle. Adsorptionsphänomene spielen vor allem bei binären Verbindungen des Typs Metall-Si eine Rolle. Si kann an der Inklusionsoberfläche adsorbieren und kovalente Bindungen mit SiC bilden.

Einen weiteren wichtigen Punkt stellt die Verbindungsbildung dar. Al bildet als Carbiddbildner eine hygroskopische Al_4C_3 -Verbindung. Diese verbessert zwar die Benetzbarkeit und Haftung, verschlechtert allerdings die Interfaceeigenschaften. Durch Legierungsbildung (zB. AgSi) kann man einerseits die Benetzungseigenschaften der Schmelze selbst verbessern (Senken der Oberflächenspannung) bzw. im Fall von SiC als Inklusion zusätzlich eine Reaktion der Schmelze mit der Inklusion fördern. Höhere Löslichkeit von Si oder C in der Metallschmelze können ebenfalls die Benetzung verbessern.

Diese Löslichkeit kann allerdings auch unerwünscht sein und man kann sie durch Zugabe von Si oder C zur Schmelze unterdrücken.

Generell weisen die Kontaktwinkel vieler Metalle und Metall-Si-Verbindungen auf SiC eine große Spannweite auf, welche stark temperaturabhängig ist. Die Benetzung verbessert sich im Allgemeinen durch höhere Temperatur, einerseits durch das leichte Absinken der Oberflächenenergie der Metallschmelzen mit höherer Temperatur aber vor allem durch intensivere Reaktionen an der Grenzfläche und Zerstörung der SiO_2 -Schicht an der Oberfläche des SiC-Substrates.

2.5.4. Literaturangaben zum Kontaktwinkel von Metallschmelzen auf SiC/ Al_2O_3

In Tabelle 4 sind Kontaktwinkel verschiedener Metalle auf SiC und Al_2O_3 zusammengefasst.^[37, 40, 42-44] Die große Spannweite der Kontaktwinkelangaben in der Literatur kommt durch die zahlreichen Parameter, welche den Kontaktwinkel beeinflussen, zustande. Es wirken sich sowohl Oberflächenbehandlungen von Metall als auch Substrat sowie die jeweilige Messmethode auf den Kontaktwinkel aus. Des Weiteren ist der Kontaktwinkel von der Messtemperatur und in weiterer Folge von temperaturabhängigen Reaktionen zwischen Metall und Substrat abhängig. Solche Reaktionen können zu extrem großen Veränderungen des Kontaktwinkels führen, zum Beispiel beim System Al/SiC, welches durch Temperaturerhöhung vom nicht benetzenden in den benetzenden Zustand übergeht. Auch die Atmosphäre während der Messung kann eine wesentliche Rolle spielen.

Es ist möglich die angegebenen Metall/Keramik-Systeme in Tabelle 4 grob in zwei Gruppen einzuteilen. Reaktive Systeme wie Al/SiC zeigen zum Teil sehr große Variationen in den gemessenen Kontaktwinkel. Die durch höhere Temperatur begünstigten Reaktionen zwischen Metallschmelze und Inklusion führen zu besserer Benetzung und einem spitzeren Kontaktwinkel. Nicht reaktive Systeme wie Au/SiC oder Al/ Al_2O_3 zeigen zwar ebenfalls eine gewisse Spannweite in den Messwerten ihrer Kontaktwinkel, allerdings ist hier vor allem die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur ausschlaggebend für die bei höherer Temperatur im Allgemeinen bessere Benetzbarkeit. Durch Zugabe von reaktiven Legierungselementen, wie zum Beispiel Si zu Ag, kann, wie in Tabelle 4 zu sehen ist, die Benetzung von nicht reaktiven Systemen ebenfalls verbessert werden.

Tabelle 4: Kontaktwinkel verschiedener Metall/SiC- und Me/Al₂O₃-Systeme

Metall/Keramik-System	Kontaktwinkel [°]	Literatur
Au/SiC	150-110	[42]
Ag/SiC	140-110	[42]
AgSi5/SiC	37,5	[43]
Al/SiC	155-30	[42]
Cu/SiC	165-30	[42]
Pb/SiC	170-160	[42]
Al/Al ₂ O ₃	125-104	[37]
Zn/Al ₂ O ₃	156	[44]
Cu/Al ₂ O ₃	131-114	[37]
Ag/Al ₂ O ₃	123-88	[40]
AgSi1/Al ₂ O ₃	141-137	[40]

3. EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Dieses Kapitel unterteilt sich in die Beschreibung der verwendeten Ausgangsmaterialien sowie in die Beschreibung der Herstellung und Charakterisierung der MMCs. Dabei wird einerseits der Arbeitsablauf andererseits die zur Herstellung oder Messung verwendeten Geräte beschrieben.

3.1. Ausgangsmaterialien

3.1.1. Metallmatrix

In Tabelle 5 sind die für die Gasdruckinfiltration verwendeten Metallmatrixen aufgeführt. Es wurde mit vier Reinformen infiltriert. Zusätzlich wurden AgSi-Legierungen hergestellt um eine Infiltration zu ermöglichen, bzw. die Änderungen in der Benetzbarkeit und der Wärmeleitfähigkeit der hergestellten MMCs im Vergleich zum elementaren Ag untersuchen zu können. Die Werte der Debyetemperaturen Θ_D für die Metalle und Legierungen sind C. Kittel bzw. Z. Tako entnommen.^[45, 46] Die elektrischen Leitfähigkeit der Metalle wurden mit dem unter 3.4.4 beschriebenen Gerät gemessen, die Wärmeleitfähigkeiten der Literatur entnommen.^[31]

Tabelle 5: Thermische und elektrische Leitfähigkeit sowie Debyetemperatur der zur Herstellung der MMC-Proben verwendeten Metalle und Legierungen

Metall/ Legierung	Reinheit/ Zusammensetzung [%]	Θ_D [K]	σ_m [1/mm Ω]	κ_m [W/mK]	Hersteller
Al	99,999	428	$3,41 \times 10^4$	235	Fa. Hammer Metall Werkstoffe
Ag	99,99	225	$5,8 \times 10^4$	430	Fa. Heimerle und Meule
AgSi*	1 und 3m% Si-Gehalt	216	$4,8 \times 10^4$	360	-
Zn	99,995	327	$1,51 \times 10^4$	120	Buntmetall Amstetten
Bi	99,99	119	$7,52 \times 10^2$	8	MCP HEK GmbH, Lübeck

*Daten für elektrische und thermische Leitfähigkeit für AgSi1 nach der Auslagerung

3.1.2. Inklusion

Die verwendeten keramischen Inklusionen sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Das SiC in der ersten Zeile stammt aus dem institutseigenen Lager und diente als Inklusionsmaterial für die Vorversuche. Aufgrund der breiten Größenverteilung wurde hier vor allem auf die generelle Infiltrierbarkeit von SiC mit den verschiedenen Metallschmelzen geachtet, allerdings konnten auch Vergleiche zu den anderen

Pulvern gezogen werden. Mit dem SiC von ESK und dem α -Al₂O₃ von Almatiss wurden die meisten Versuche durchgeführt. Die in Tabelle 6 angegebenen Partikelgrößen sind gemittelte Werte. Die Debyetemperatur von SiC schwankt je nach Kristallstruktur zwischen 1200 und 1300 K wobei das in dieser Arbeit verwendete α -SiC eine Debyetemperatur von 1200 K aufweist.^[47] Al₂O₃ weist eine Debyetemperatur von 980 K auf.^[48]

Tabelle 6: Zur Herstellung der MMC-Proben verwendete keramische Inklusionen

Inklusion	Reinheit [%]	Partikelgrößen-Ø [µm]	Hersteller/Typ
SiC	?	37; 53; 100-200; 200-500; 1000-2000	Unbekannt; aus Lager/tech. SiC
α -SiC grün	>99	29,2; 44,5; 69; 129; 154; 310	ESK-SiC GmbH, E-Abrasic
α -Al ₂ O ₃	99,5	20; 45; 200-600; 500-1000	Almatiss; T60/64
γ -Al ₂ O ₃	99	63	Merck
α -Al ₂ O ₃	99,7	180	Treibacher Korund; ZWSK

3.2. Herstellung der AgSi-Legierungen

Zur Herstellung der AgSi-Legierungen wurde ein Vakuuminduktionsofen (f=10 kHz) verwendet. Dazu wurden die entsprechenden Mengen Ag und Si (Fe- und Cr-Verunreinigungen im ppm-Bereich) in einen ZrO₂-Tiegel eingewogen und dieser in den Ofen gestellt. Nach Anlegen des Vakuums konnte das Magnetfeld angelegt werden. Nach dem Aufschmelzen des Metalls musste durch mehrmaliges Schwenken des Tiegels sichergestellt werden, dass das gesamte Si gelöst wurde. Anschließend konnte die Legierung in einen mit hex. BN beschichteten Cu-Kokille geleert werden und nach dem Abkühlen entformt werden.

Es wurden im Zuge dieser Arbeit AgSi-Legierungen mit 0,1 m%, 1 m% und 3 m% Si hergestellt.

3.3. Gasdruckinfiltration (GPI)

Die MMC-Proben wurden mittels Gasdruckinfiltration hergestellt. Die Spezifikationen und eine technische Zeichnung der verwendeten Apparatur sind unter Tabelle 7 bzw. Abbildung 9 dargestellt.^[49]

Tabelle 7: Spezifikationen der GPI-Anlage

Sekundärstrom [A]:	< 1600
Maximale Heizleistung [kW]:	≈ 9.6
Maximaler Druck [bar]:	50
Volumen Autoklav [dm ³]:	≈ 4,5
Temperaturmessung:	Typ-K-Thermoelement
Verwendetes Gas:	Argon 5.0

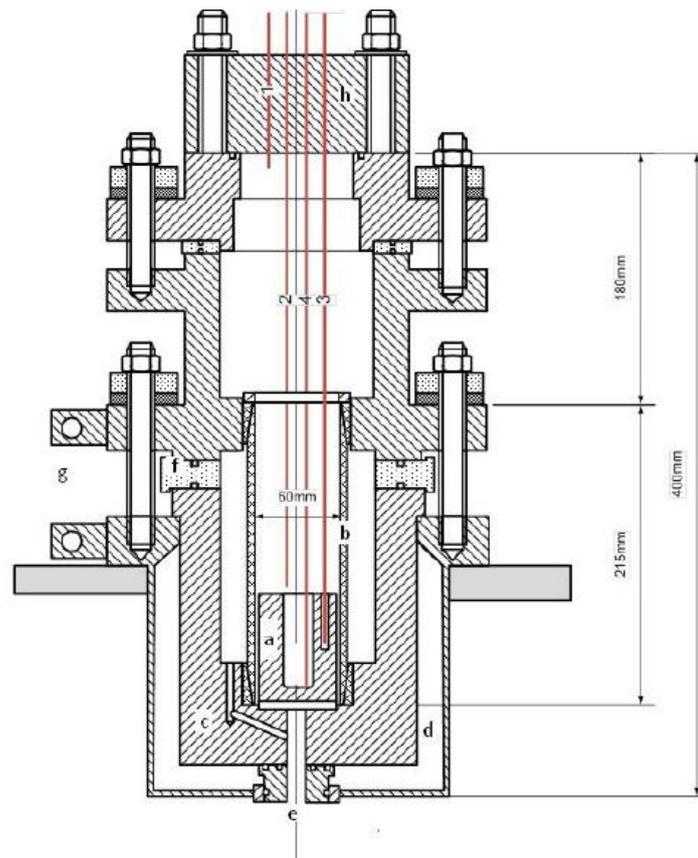


Abbildung 9: Schematischer Aufbau des verwendeten Druckautoklaven für die Gasdruckinfiltration:

- (a) Infiltrationstiegel, (b) Graphit-Heizleiter, (c) Druckbehälter, (d) Kühlwassermantel,
(e) Vakuumschluss, (f) Elektrische Isolierung, (g) Stromanschlüsse, (h) Druckdeckel,
1-4: Thermoelemente

3.3.1. Tiegel für die GPI

Zur Herstellung der MMC-Proben wurden zwei verschiedene Tiegelsysteme verwendet. Tiegelsystem 1 ist in Abbildung 10 dargestellt. Im Zuge dieser Diplomarbeit wurde die Produktion dieses Tiegels von der hauseigenen Werkstatt auf eine auswärtige Firma verlagert. Dies hatte zunächst zur Folge, dass mit diesem Tiegelsystem kein Aluminium mehr infiltriert werden konnte, da sich die MMC-Proben aus dem neuen Tiegel nicht mehr lösen lassen ohne den Tiegel zu zerstören. Da dieses Tiegelsystem allerdings mehrfach verwendet wird, wird es daher nur für Metalle und Legierungen verwendet, welche keine oder nur geringe Reaktionen mit Kohlenstoff zeigen, also keine Carbide bilden. Im Zuge dieser Arbeit wurden mit diesem System MMCs mit Ag-, AgSi₁-, Bi- und Zn-Metallmatrix hergestellt.

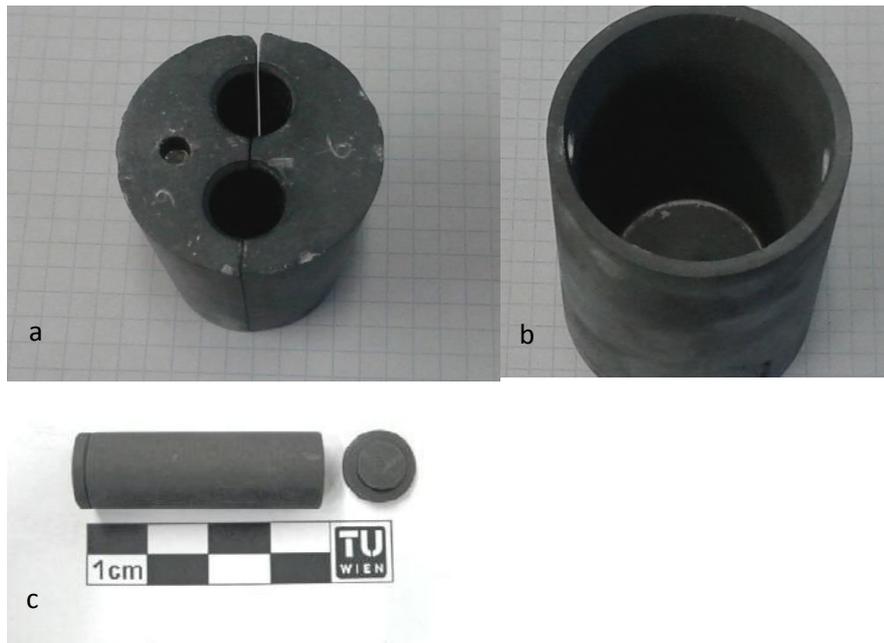


Abbildung 10: Tiegelsystem1 (mehrmals verwendbar) für Metalle ohne Carbidbildung (Ag, AgSi, Bi, Zn)

Abbildung 11 zeigt ein Schema zur Vorbereitung des Tiegels für die GPI. Zunächst werden die unter Abbildung 10c dargestellten Graphitröhren mit dem Inklusionsmaterial befüllt. Um einen möglichst hohen Volumenanteil an Inklusion zu erreichen wurde die Schüttdichte durch Klopfen erhöht. Der Graphitdeckel auf der Oberseite wird mit SiC-Schleifpapier soweit wie möglich abgeschliffen und es werden drei Löcher mit einem 0,2 mm-Präzisionsbohrer in den Deckel gebohrt. Das Abschleifen soll den Druckabfall an den Löchern soweit wie möglich verringern, um während der Infiltration mehr Druck auf die Pulverschüttung in den Graphitröhren ausüben zu können. Das Verschließen der Röhren ist notwendig, um ein Aufschwimmen der Inklusionen in einer dichteren Metallschmelze zu verhindern. Um später den Volumenanteil der Inklusion in den MMCs bestimmen zu können, müssen die Graphitröhren vor und nach dem Befüllen gewogen werden um die Masse der Inklusionspartikel zu bestimmen. Der unter Abbildung 10a dargestellte zweiteilige Tiegelinneinteil wird mittig mit einer Suspension aus Aceton und hexagonalem BN bestrichen um den Tiegel nach der Infiltration wieder trennen zu können. Anschließend werden die beiden Teile mit zwei Gummiringen aneinander befestigt und ober- und unterseitig mit etwas Superkleber verbunden. Die befüllten Graphitröhren können dann unter sanftem Kraftaufwand in den Tiegel geschoben bzw. gehämmert werden. Nach Entfernung der Gummiringe kann der Innenteil in den unter Abbildung 10b dargestellten Außenteil eingelassen werden, wobei auch hier zur leichteren Entformung hex. BN zwischen Innen- und Außentiegel aufgebracht wird. Zum Abschluss wird das zu infiltrierende Metall in kleinen Stücken in den Tiegel gegeben.

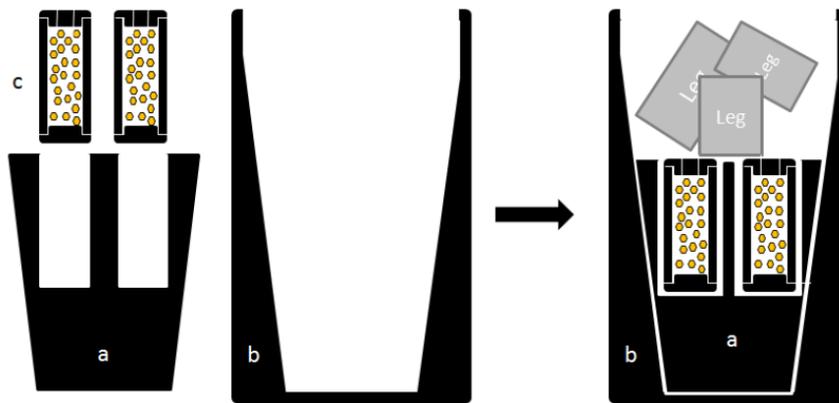


Abbildung 11: Schema der Tiegelvorbereitung für die Gasdruckinfiltration

Abbildung 12 zeigt jenes Tiegelsystem, welches zur Infiltration von Aluminium verwendet wurde. Dieser Tiegel ist als Einwegsystem konzipiert, da es nach einer Umstellung in der Produktion des oben beschriebenen Tiegels nicht mehr möglich war, mit Al infiltrierte Proben zu entformen ohne den Tiegel zu zerstören. Die Vorgehensweise bei der Vorbereitung des Tiegels bleibt die gleiche. Der einzige Unterschied besteht darin, dass die Kavitäten direkt mit einem Trichter befüllt werden und nach jeder Füllung die restlichen Kavitäten mit Druckluft ausgeblasen werden. Es hat sich als sinnvoll erwiesen, mit der kleinsten Teilchengröße zu beginnen, da diese am schwierigsten zu entfernen ist bzw. die anderen Pulver am leichtesten kontaminieren kann.

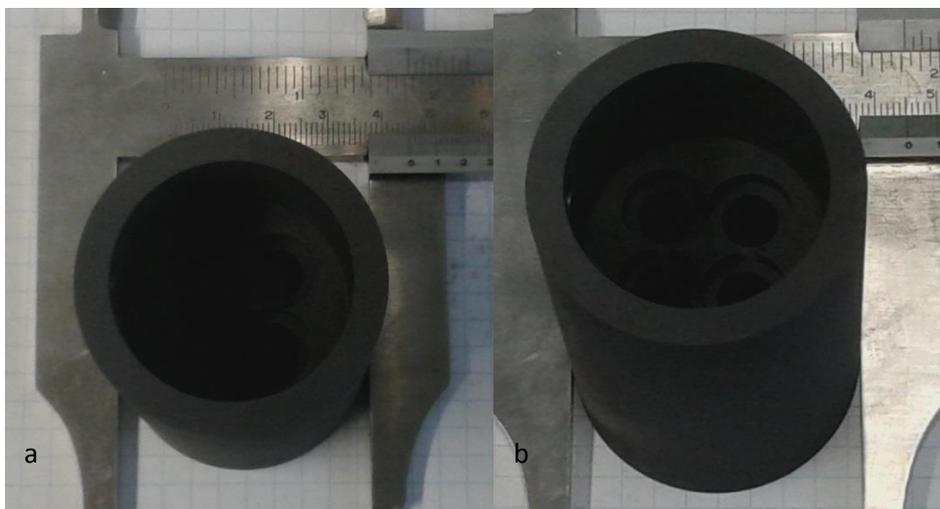


Abbildung 12: Tiegelsystem2 (Einwegtiegel) für Infiltration mit Carbidbildner (Al)

Vorteil des Tiegels ist, dass man vier Proben mit einer Infiltration herstellen kann und trotzdem weniger Metallschmelze braucht, da keine Zwischenräume gefüllt werden. Nachteilig ist, dass man den Tiegel nur einmal verwenden kann, während man das Tiegelsystem1 bei vorsichtigem Umgang für Dutzende Infiltrationen nutzen kann.

3.3.2. Durchführung einer Gasdruckinfiltration

Der prinzipielle Ablauf einer Gasdruckinfiltration ist unter Abbildung 13 dargestellt.

Um den Tiegel im Heizrohr zu positionieren, wurde er auf einen Graphitfaden gebunden und danach durch Absenken des Deckels nach unten gelassen. Das Thermoelement wurde so platziert, dass es in die Schmelze im Tiegel eintaucht, bzw. im vorgesehenen Einlass (siehe Abbildung 10a) platziert. Es musste allerdings darauf geachtet werden, dass der Quarzglasschutz des Thermoelements die Infiltration nicht stört, also das Thermoelement nicht zu weit eintaucht.

Nach dem Verschließen und Anziehen der Schrauben wurde der Autoklav auf $2\text{-}5 \times 10^{-1}$ mbar evakuiert. Je nach Tiegel dauert dieser Vorgang bis zu zehn Minuten. Nach der Evakuierung wurde die Heizung aktiviert und der Primärstrom kontinuierlich erhöht, bis die Schmelztemperatur um 100-200 °C überschritten war. Dies ist notwendig, damit das Argongas, welches im Anschluss aufgebracht wird, die Schmelze nicht sofort zum Erstarren bringt und die Infiltration zum Erliegen kommt. Aufgrund des Vakuums im Autoklaven während des Aufheizens, stellte der hohe Dampfdruck von Zink ein gewisses Problem dar. Meist bildete sich während der Infiltration eine feine Zinkschicht im oberen Teil des Autoklaven. Dieser Schicht konnte kein störender Einfluss auf nachfolgenden Infiltrationen nachgewiesen werden. Allerdings konnte beobachtet werden, dass durch Kondensation von Zn am Thermoelement die Temperaturmessung zu niedrige Werte ergibt. Dies äußerte sich durch eine gleichbleibende Temperatur beim Einströmen des kalten Argongases, bzw. eine Steigerung der Temperatur direkt zu Beginn der Infiltration.

Nach dem Erreichen der notwendigen Temperatur wurde die Infiltration durch Einlassen von Argongas in den Autoklaven gestartet. Der dabei eingestellte Druck variierte meist zwischen 30 und 35 bar und wurde für fünf Minuten aufrechterhalten. Um ein allzu drastisches Abkühlen zu verhindern, wurde die Heizleistung in dieser Zeit erhöht.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Argongas aus dem Autoklaven gelassen und der Tiegel konnte entfernt werden. Die folgende Vorgehensweise war je nach verwendetem Tiegel unterschiedlich. Bei den wieder zu verwendeten Tiegeln wurde vorsichtig versucht den äußeren vom inneren Tiegel zu befreien und den geteilten inneren Tiegel auseinander zunehmen um zu den MMC-Proben zu gelangen. Bei den Einwegtiegeln wurde der gesamte Tiegel mit einem Hammer zerschlagen um die Proben freizulegen.

Da meist noch eine feine Graphitschicht, bzw. im Fall von Al Reaktionsschicht auf den Proben vorhanden war, wurden die Proben noch mit Schleifpapier abgeschliffen. Anschließend konnten die Proben charakterisiert werden.

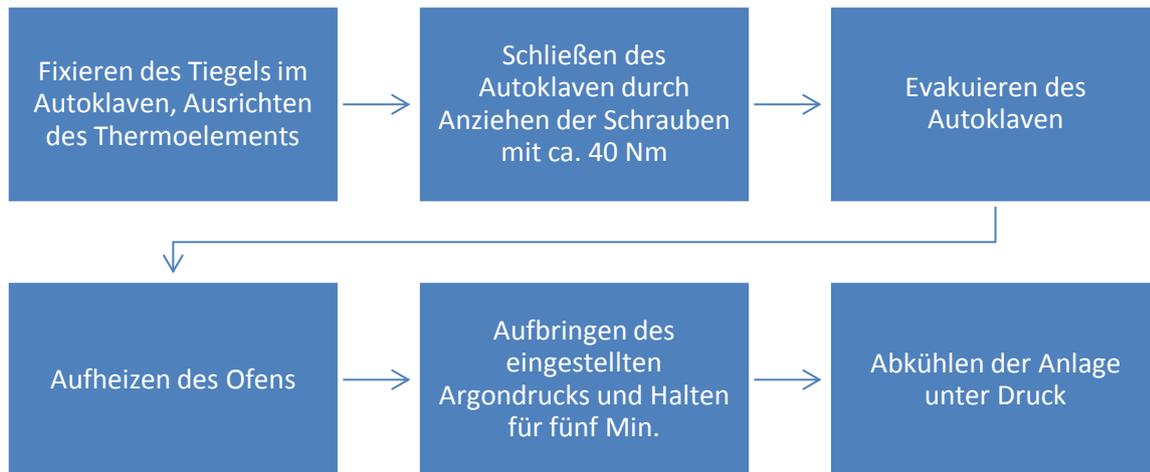


Abbildung 13: Fließschema zur Durchführung einer Gasdruckinfiltration

3.4. Charakterisierung der MMCs

Zur Charakterisierung der MMCs wurde ihre geometrische und Archimedesdichte gemessen, sowie die Volumenfraktion der Inklusionsphase bestimmt.

3.4.1. Dichtebestimmung

Zur Berechnung der geometrischen Dichte wurden die Proben abgewogen und ihre Maße mithilfe einer Schublehre gemessen.

Zur Bestimmung der Archimedesdichte wurde zusätzlich die Masse der Proben in Wasser gemessen. Da einige Proben hohe Porosität aufweisen, wurden sie mit einem handelsüblichen Imprägniermittel behandelt. Da eine solche Behandlung die Oberfläche verändert und sich somit auf die Messung der elektrischen oder Wärmeleitfähigkeit auswirken kann, wurden die Archimedesdichten der Proben am Ende der Charakterisierung bestimmt. Zur Berechnung wurde Gleichung (3.1) herangezogen.

$$\rho_{\text{Probe}} = \frac{m_{\text{Luft}}}{(m_{\text{Luft}} - m_{\text{Wasser}})} * \rho_{\text{Wasser}} \quad (3.1)$$

ρ_{Probe} ...Dichte der Probe [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]

m_{Luft} ...Masse der Probe an Luft [g]

m_{Wasser} ...Masse der Probe in Wasser [g]

ρ_{Wasser} ...Dichte von Wasser bei Messtemperatur [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]

Die Ergebnisse der Dichtebestimmung sind unter Tabelle 11 und Tabelle 12 zusammengefasst.

3.4.2. Volumenfraktion der Inklusionsphase

Zur Bestimmung der Interfaceleitfähigkeit ist die Kenntnis der Zusammensetzung des Komposites Voraussetzung. Dazu wird das Volumen der gesamten Probe nach Gleichung (3.2) auf Inklusion und Metallmatrix aufgeteilt.

$$\text{Volumenfraktion Inklusionsphase [\%]} = \frac{V_{\text{Ink}}}{V_{\text{MMC}}} * 100 \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} V_{\text{Ink}} &\dots \text{Volumen der Inklusionsphase [cm}^3\text{]} \\ V_{\text{MMC}} &\dots \text{Volumen des MMCs [cm}^3\text{]} \end{aligned}$$

Zur Bestimmung des Gesamtprobenvolumens können nach Gleichung (3.3) die Messungen der geometrischen Dichtebestimmung herangezogen werden.

$$V_{\text{MMC}} = \frac{d^2 \cdot \pi}{4} \cdot h = A \cdot h \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} V_{\text{MMC}} &\dots \text{Volumen des MMC [cm}^3\text{]} \\ d &\dots \text{Durchmesser des MMC [cm]} \\ h &\dots \text{Länge des MMC [cm]} \\ A &\dots \text{Querschnitt des MMC [cm}^2\text{]} \end{aligned}$$

Zur Bestimmung des Volumens der Inklusionsphase, wird Gleichung (3.4) herangezogen. Dazu muss die Masse der in die Graphitform gefüllten Inklusion bekannt sein.

$$V_{\text{Ink}} = \frac{m_{\text{Ink}}}{\rho_{\text{Ink}}} \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} V_{\text{Ink}} &\dots \text{Volumen Inklusionsphase [cm}^3\text{]} \\ m_{\text{Ink}} &\dots \text{Masse der eingesetzten Inklusion [g]} \\ \rho_{\text{Ink}} &\dots \text{Dichte der Inklusionsphase [g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{]} \end{aligned}$$

3.4.3. Messung der thermischen Leitfähigkeit

Der Aufbau der Apparatur zur direkten Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit ist in Abbildung 14 dargestellt.^[49]

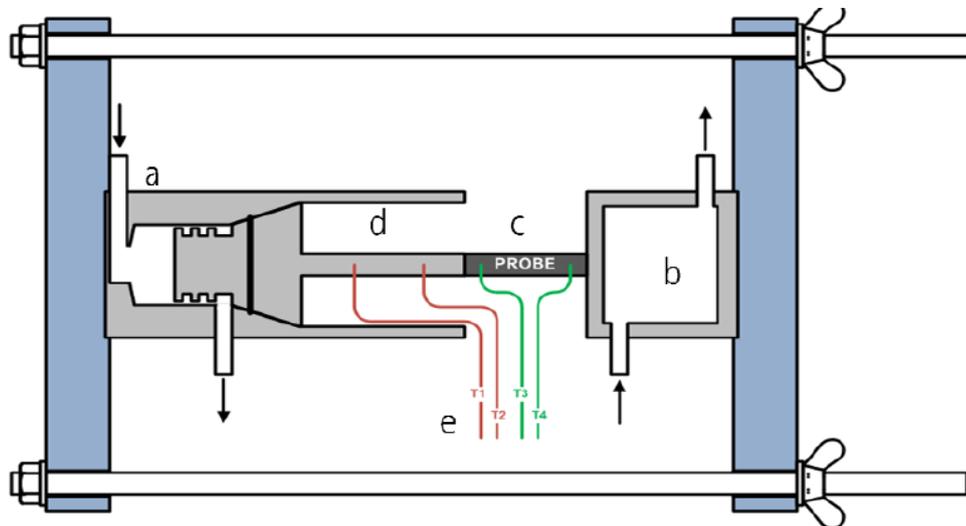


Abbildung 14: Apparatur zur direkten Messung der Wärmeleitfähigkeit, (a) Heizkreislauf mit 95 °C, (b) Kühlkreislauf mit fünf °C, (c) zu messende Probe, (d) Referenzstab aus Hartmessing, (e) Thermoelemente T1 bis T4

Zur Messung musste die Probe, wie in Abbildung 14 zu sehen zwischen die Referenz und den Kühlblock der Apparatur gespannt werden. Um Übergangsverluste an der Grenzfläche zwischen Probe und Thermoelementen bzw. Heiz- und Kühlblöcken zu verringern wurde eine dünne Schicht Wärmeleitfähigkeitspaste auf die Probe aufgetragen. Anschließend wurde das Thermoelement und Schaumstoff zur Isolierung auf der Probe fixiert und die Messung gestartet. Die Einstellung eines gleichmäßigen Wärmestroms durch die Probe konnte anhand der fortlaufenden Messung abgelesen werden. Sobald 30 aufeinanderfolgende Messpunkte eine gewisse Standardabweichung, im Allgemeinen 0,5-0,8 W/mK aufwiesen, wurde das System als im Gleichgewicht betrachtet und der Mittelwert der Messpunkte notiert. Um etwaige Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit der Proben auszumitteln, wurde die Temperaturmessung an drei verschiedenen Punkten der Proben durchgeführt.

Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit aus den Temperaturmessungen wurde vom Programm „LabView“ durch Anwendung von Gleichung (2.9) vorgenommen.

3.4.4. Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Komposite wurde das von W. Tomischko konstruierte halbautomatische Widerstandsmessgerät verwendet. Dabei wird die Probe der Länge nach zwischen zwei Kontakte gespannt und Strom angelegt. Danach wird der Spannungsabfall über eine definierte Länge an der Oberfläche der Probe gemessen und der daraus errechnete Widerstand ermittelt. Um lokale Unregelmäßigkeiten an der Oberfläche zu limitieren, wurden die Proben viermal gemessen und nach jeder Messung um 90° gedreht. Da die elektrische Leitfähigkeit temperaturabhängig ist, wurde zu jeder Messung auch die Temperatur der Probe notiert.

Da es bei einigen Proben aufgrund der rauen Oberfläche zu Schwierigkeiten bei der Kontaktierung kam und keine Messungen durchgeführt werden konnten, wurde zwischen den Kontakten und der Probe eine dünne Cu-Folie eingespannt, welche den Kontakt verbessern sollte.

Das Widerstandsmessgerät ist unter Abbildung 15, seine technischen Daten in Tabelle 8 aufgeführt.

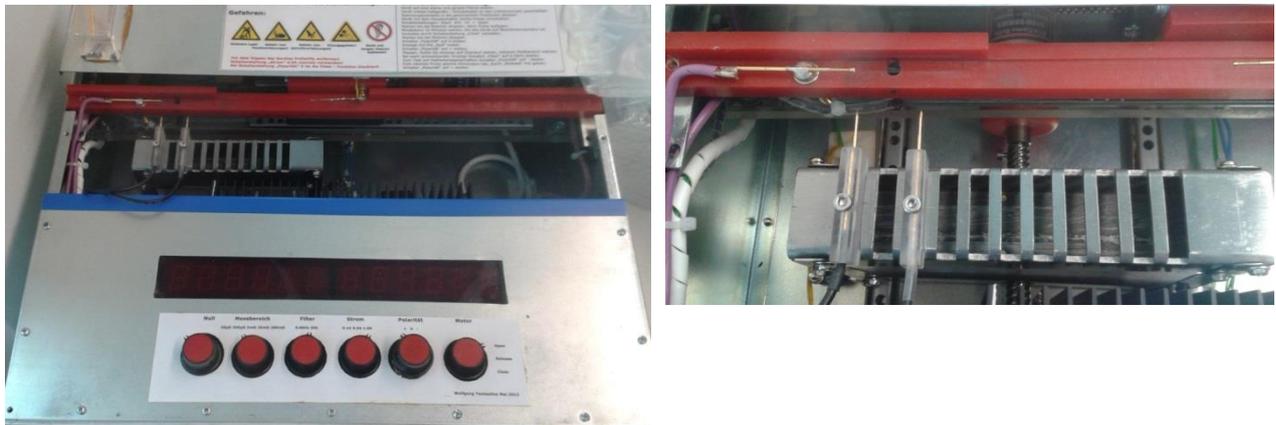


Abbildung 15: Messgerät zur Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit

Tabelle 8: Technische Daten des halbautomatischen Widerstandsmessgerätes

Meßstrom	$\pm 100 \text{ mA} \pm 1 \text{ ADC} \pm 0,5 \text{ ‰}$
Rauschen	$< \pm 0,5 \text{ } \mu\text{V} \triangleq \pm 0,5 \text{ } \mu\Omega @ 1 \text{ A}$ und $\pm 5 \text{ } \mu\Omega @ 100 \text{ mA}$
Abstand der Prüfspitzen	$20 \pm 0,2 \text{ mm}$

Der gemessene spezifische Widerstandswert kann über den Abstand der Spannungsabnehmer l und die Querschnittfläche A der Probe in die Leitfähigkeit des Komposites umgerechnet werden (dargestellt in (3.5)).

$$\sigma = I / (A \times R) \quad (3.5)$$

σ ...Elektrische Leitfähigkeit [1/mm Ω]

A ...Querschnittsfläche [mm²]

R ... Widerstand Probe [Ω]

Zum Vergleich der gemessenen Werte mit der Theorie wird genauso wie bei der thermischen Leitfähigkeit das DEM-Modell verwendet. Die Berechnung der Kompositleitfähigkeit für nicht elektrisch leitende, sphärische Inklusionen, ist in Gleichung (3.6) festgehalten.^[8]

Da ein Fitting der Messergebnisse zur Bestimmung der Matrixleitfähigkeit und des geometrischen Faktors der Inklusionen, wie es Molina et al. durchführen, aufgrund der geringen Unterschiede in der Volumenfraktion der einzelnen Proben nicht funktioniert, wurde für n ein mittlerer Wert gemahlener Partikel angenommen.^[6] Für diese liegt n normalerweise im Bereich 1,6-1,75, also wurde n mit 1,68 angenähert. Die Matrixleitfähigkeiten wurden an reinen Metallproben gemessen, bzw. für AgSi1 aus früheren Arbeiten entnommen (siehe Tabelle 5).

$$\sigma_c = \sigma_m * (1 - V_d)^n \quad (3.6)$$

σ_c ...Elektrische Leitfähigkeit Komposit [1/mm Ω]

σ_m ...Elektrische Leitfähigkeit Matrix [1/mm Ω]

V_d ...Volumenanteil Inklusion []

n ...Geometrischer Faktor; 1,5 für sphärische Partikel []

3.4.5. Metallographie

Zur Untersuchung des Gefüges der hergestellten MMCs wurden die zylinderförmigen Proben im Querschnitt auf der Accutom-50 mit einer Diamantschneidscheibe auseinandergeschnitten und die Probenstücke in ein phenolisches Harz eingebettet (Struers Multifast).

Die Probenpräparation umfasste folgende Stufen:

- Nassschleifen auf SiC-Schleifpapier (P500, P1000, P2000 und P4000)
- Polieren auf Tuch mit OPS-Suspension (alkalische SiO₂-Suspension, 0,04 μ m) für Proben mit SiC-Inklusion und Al/Al₂O₃
- Polieren auf Tuch mit OP-AN-Suspension (neutral Al₂O₃-Suspension, 0,02 μ m) für Proben mit Al₂O₃-Inklusion außer Al/Al₂O₃
- Untersuchung der Schlitze am Lichtmikroskop (Olympus GX 51)

Besondere Schwierigkeiten während der Präparation boten die Al/Al₂O₃-Proben. Aufgrund der niedrigen Härte der Al-Matrix und der Struktur der Al₂O₃-Partikel musste die Präparation mit dem geringstmöglichen Druck erfolgen um grobe Präparationsfehler zu vermeiden. Des Weiteren musste auf

die Verwendung des Ultraschallbades verzichtet werden, da die Vibrationen des Bades ausreichen um die präparierte Oberfläche zu zerstören.

Die Ätzung des Gefüges erfolgte mit verdünnter HNO_3 bzw. Kroll-Reagenz. Der Ätzerfolg der Zink Proben war dabei sehr unterschiedlich. Bei einigen Proben führten nur wenige Sekunden Ätzen mit einer einprozentigen Nital-Lösung zu starker Überätzung der Probe, während bei anderen Proben mit der gleichen HNO_3 -Konzentration problemlos mehrere Sekunden geätzt werden konnte. Es liegt die Vermutung nahe, dass sich zunächst eine Oxidschicht bildet, welche gegen die Ätzung eine gewisse Resistenz aufweist. Daher lassen sich Proben direkt nach der Präparation einfach ätzen. Lässt man die Proben mehrere Tage liegen bilden sich Carbonate an der Oberfläche, welche einer Ätzung kaum Widerstand entgegen setzen und somit zu einer rascheren Ätzung der Metallmatrix führen.

Die beobachteten Strukturen sind in Abschnitt 4.6.1 dargestellt.

3.4.6. REM-Aufnahmen und EDX-Messung

Die REM-Aufnahmen wurden mithilfe des FEI Quanta 200 Elektronenmikroskops erstellt und die EDX-Messungen mit einem Detektor der Firma EDAX durchgeführt.

Die Aufnahmen und EDX-Spektren sind unter 4.6.2 zusammengefasst.

3.5. Wärmebehandlung der MMC-Proben

Die Wärmebehandlung der MMC-Proben wurde in einem Rohrofen im Argonstrom durchgeführt. Die Wärmebehandlung setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Dem Lösungsglühen bei 89 % der absoluten Schmelztemperatur und der Auslagerung bei 55-60 % der absoluten Schmelztemperatur. Eine Zusammenfassung der Wärmebehandlungstemperaturen und -zeiten für die verschiedenen Matrixmetalle findet sich in Tabelle 9.

Tabelle 9: Daten zur Wärmebehandlung der MMC-Proben

	Al	Ag	AgSi1	Zn	Bi
Temp. Lösungsglühen [°C]	550	825	825	340	209
Temp. Auslagerung [°C]	250	500	500	138	50
Lösungsglühen Dauer [h]	2	2	2	2	2
Auslagerung Dauer [h]	12	20	20	12	12

3.6. Kontaktwinkelmessung

Zur Messung des Kontaktwinkels zwischen Metallschmelze und Substrat (Inklusion) wurde das von E. Aschauer konstruierte Hochtemperaturkontaktwinkelmessgerät verwendet. Wie in Abbildung 16 zu erkennen ist, besteht das Messgerät aus einer horizontal liegenden Probenkammer aus Quarzglas welches mittig über einen Rohrofen mit einem Kanthal-Heizelement beheizt wird. Die Temperaturregelung erfolgt über ein Thermoelement welches von außen ins Ofengehäuse eingeführt wird. Da dies zu einer Diskrepanz zwischen tatsächlicher Temperatur am Substrat und der Regeltemperatur führt wird ein weiteres Thermoelement verwendet, welches zentral über dem Substrat platziert wird. Auf der gegenüberliegenden Seite des Thermoelementeinlasses ermöglicht ein Schauglas die Beobachtung des Messvorganges mit einer Kamera (Mintron MTV-13W1C). Diese Kamera zeichnet Bilder mit einer Auflösung von 795x596 px auf. Zur Kompensation der Hitzestrahlung bei höheren Temperaturen kann eine Schweißbrille vor dem Schauglas befestigt werden. Über den Gaseinlass kann das gewünschte Gas in die Apparatur eingelassen werden und ein weiterer Anschluss kann zum Erzeugen von Vakuum genutzt werden. Der Gasstrom wird mittels Rotameter gemessen. Beladen wird das Quarzrohr durch Lösen des Flansches auf der Kameraseite.^[40]

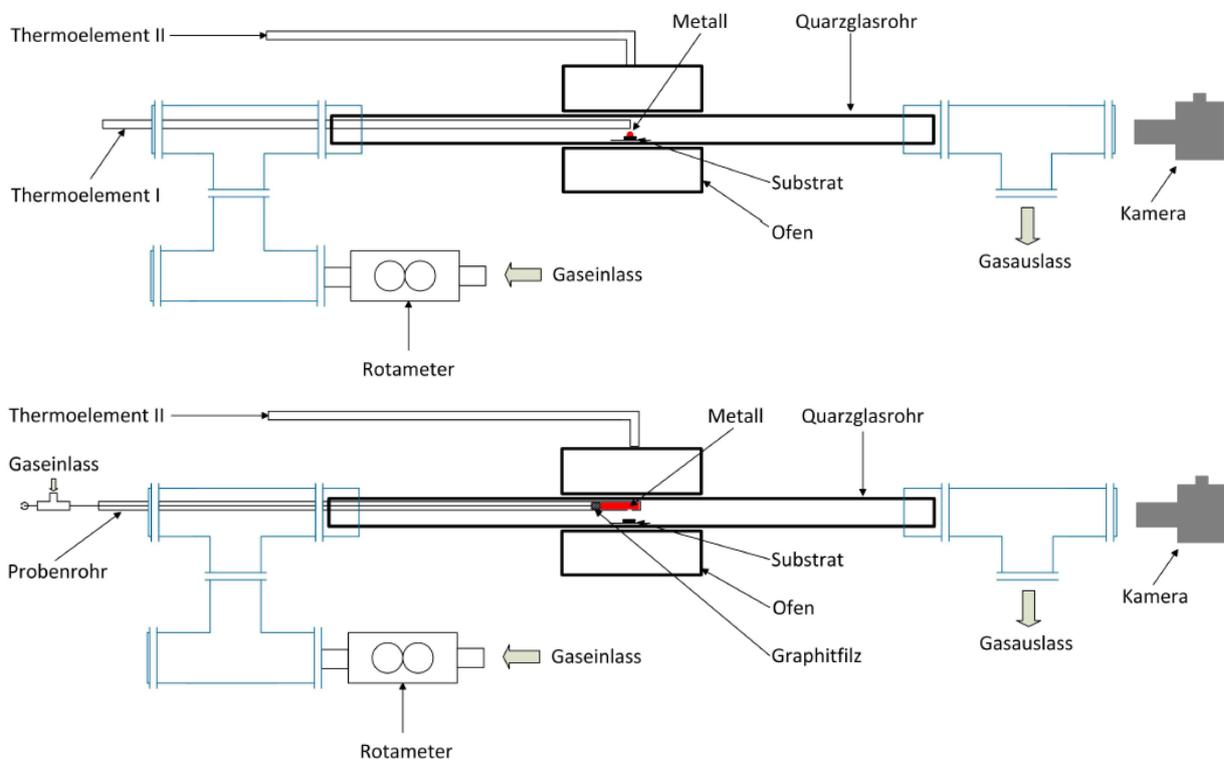


Abbildung 16: Hochtemperaturkontaktwinkelmessgerät im "Sessile Drop"-Modus (oben) und "Dispensed Drop"-Modus (unten)^[40]

3.6.1. Messmethoden

Das Messgerät kann sowohl im „Sessile Drop“- als auch im „Dispensed Drop“-Modus betrieben werden. Bei Ersterem wird ein Metallstück auf dem Substrat mittig im Ofen platziert. Nach dem Spülen mit dem gewünschten Atmosphären-Gas (ca. zehn Minuten) wird mit zehn K/min auf ca. 50 °C über die Schmelztemperatur des Metalls geheizt. Kurz vor Erreichen der Schmelztemperatur wird die Videoaufzeichnung der Probe gestartet um eine etwaige reaktive Benetzung, und im Zuge dessen eine Veränderung des Kontaktwinkels, beobachten zu können. Nach einer Haltezeit von 30 min wird der Ofen deaktiviert und die Probe abgekühlt. Die Auswertung erfolgt über das aufgenommene Video.

Im „Dispensed-Drop“-Modus wird das im Glasrohr mittig eingeführte Thermoelement gegen eine Quarzglas Kapillare mit offenem Ende getauscht. Dieses Ende wird direkt über dem Substrat platziert. In diesem Rohr befindet sich das Metall, welches im geschmolzenen Zustand mithilfe einer Gewindestange aus dem Quarzrohr gedrückt wird. Dieser Aufbau bietet den Vorteil, dass vorhandene Oxidschichten durch die Scherkräfte in der Kapillare entfernt werden können und somit die Tropfenbildung nicht behindern. Der restliche Arbeitsablauf gestaltet sich ähnlich der „Sessile Drop“-Methode.

3.6.2. Substrat und Metallprobenvorbereitung

Als Substrate wurden Al_2O_3 (Morgan Advanced Ceramics; 99,7 %) und SiC (4-H-SiC-Wafer) verwendet. Die Substrate waren schon poliert und konnten nach einer Reinigung im Ultraschallbad direkt verwendet werden. Die polierte Oberfläche der Substrate lag im Bereich von einem cm^2 .

Auf diesen Substraten wurden Ag, AgSi1, Zn und Bi untersucht, wobei für Ag und AgSi1 auf Al_2O_3 schon Messergebnisse mit der verwendeten Anlage vorlagen. Aufgrund der Schwierigkeiten der Messung des Kontaktwinkels von Al wurde auf eine Messung von Al verzichtet.^[40] Die Metalle wurden zunächst auf eine dem Substrat passende Größe geschnitten. Für Messungen im Sessile-Drop-Modus wurden die Probenstücke knapp vor Versuchsbeginn allseitig mit SiC-Schleifpapier geschliffen, um Schmutz und Oxidschichten zu entfernen, und im Ultraschallbad gereinigt. Für die Dispensed-Drop-Methode mussten die Metalle und Legierungen auf eine in die Kapillare passende Größe geschnitten werden.

3.6.3. Auswertung der Messung

Die Auswertung der aufgezeichneten Videos umfasste die Messung des Kontaktwinkels zwischen Metalltropfen und Substrat sowie die Ermittlung der Oberflächenenergie δ_{lv} und der Adhäsionsarbeit. Die notwendigen Abmessungen wurden mit den Bildbearbeitungsprogrammen Gimp[®] bzw. Incscape[®] durchgeführt.

Während der Kontaktwinkel θ direkt aus dem Bild heraus bestimmt werden kann (siehe Abbildung 17), muss zur Berechnung von Oberflächenenergie und Adhäsionsarbeit eine empirische Näherungslösung herangezogen werden. Dazu wurden in der Literatur zwei Lösungen vorgeschlagen.^[40] Diese Lösungen nach Dorsey oder Bonfield, welche von der Laplace-Gleichung abgeleitet sind, ermöglichen die Bestimmung von δ_{lv} durch die Messung geometrischer Parameter des Tropfens (siehe Abbildung 18). Die Oberflächenenergie lässt sich anhand der Gleichungen (3.7) und (3.8) für Bonfield und mittels Gleichung (3.9) und (3.10) für Dorsey berechnen. Die Adhäsionsarbeit kann mithilfe der Young-Dupre-Gleichung aus der berechneten Oberflächenenergie δ_{lv} und dem gemessenen Kontaktwinkel bestimmt werden (siehe (3.11)).^[40]

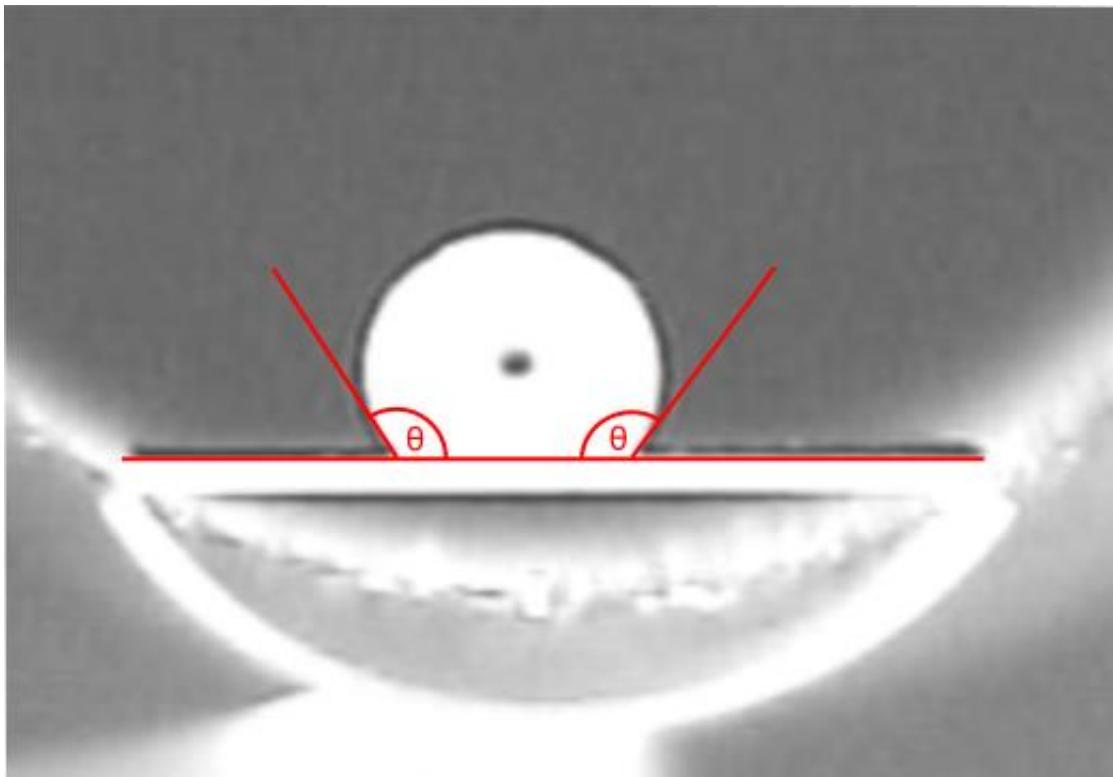


Abbildung 17: Grafische Darstellung des Kontaktwinkels anhand der Probe Ag gemessen auf 4-H-SiC unter Ar-Atmosphäre bei 1045 °C

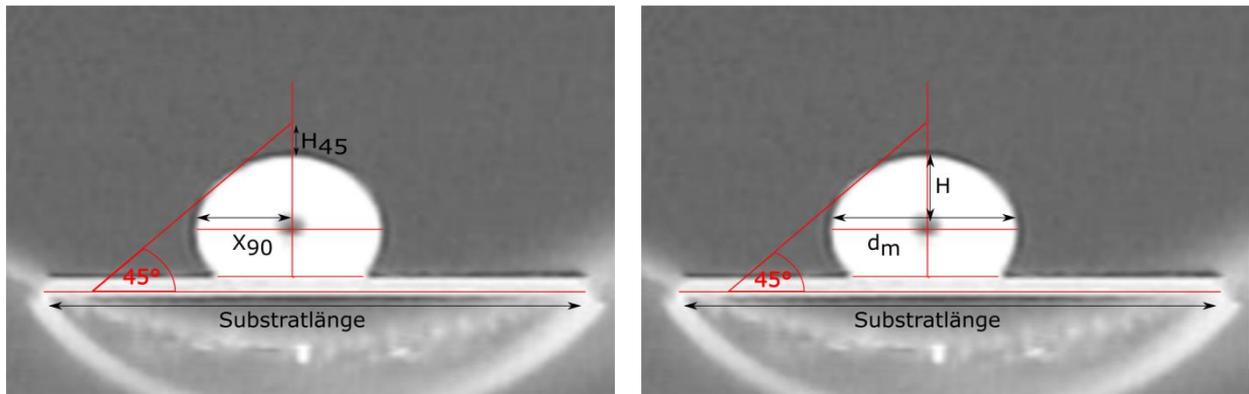


Abbildung 18: Ermittlung der Oberflächenenergie δ_{lv} anhand der Methode von Bonfield (rechts) und Dorsey (links)

$$\delta_{lv} = \rho g x_{90}^2 \left(\frac{0,052}{f_1} - 0,1227 + 0,0481 f_1 \right) \quad (3.7)$$

$$f_1 = \frac{H_{45}}{x_{90}} - 0,04142 \quad (3.8)$$

$$\delta_{lv} = D d_m^2 \rho g \quad (3.9)$$

$$D = \frac{d_m}{2H} \quad (3.10)$$

ρ ...Dichte der Metallschmelze [kg/m^3]

g ...Erdbeschleunigung [m/s^2]

δ_{lv} ...Oberflächenenergie [mN/m]

$$W_a = \delta_{lv} (1 + \cos\theta) \quad (3.11)$$

W_a ...Adhäsionsarbeit [mJ/m^2]

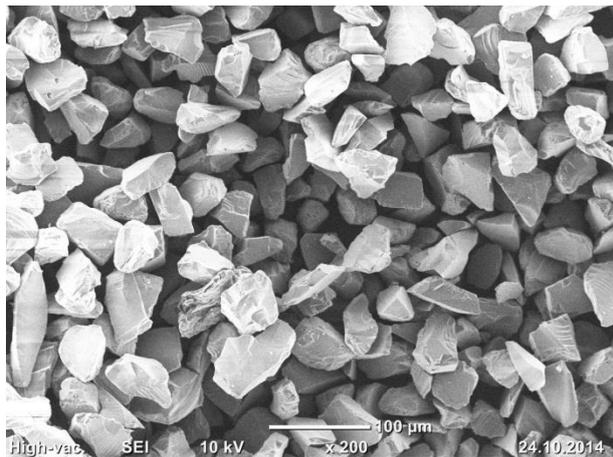
θ ...Kontaktwinkel [$^\circ$]

4. ERGEBNISSE

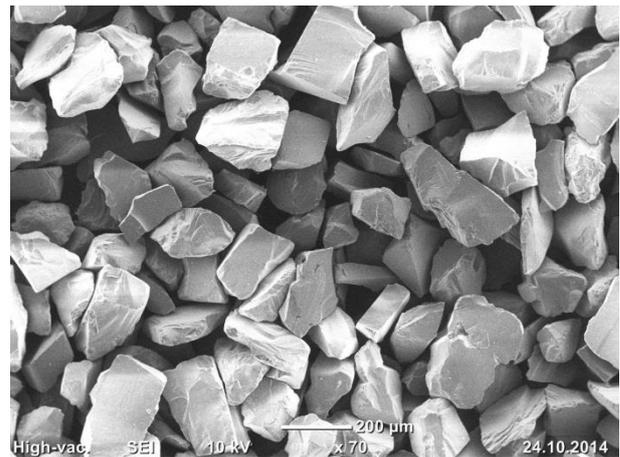
In diesem Kapitel sind sowohl die Ergebnisse der Charakterisierung und Herstellung der Ausgangsmaterialien als auch die Untersuchungen an den hergestellten MMCs zusammengefasst. Diese umfassen die generelle Charakterisierung der Proben, sowie die Bestimmung der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit sowie metallographische Untersuchungen. Des Weiteren sind die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen in Abschnitt 4.7 zusammengefasst.

4.1. Charakterisierung der keramischen Pulver

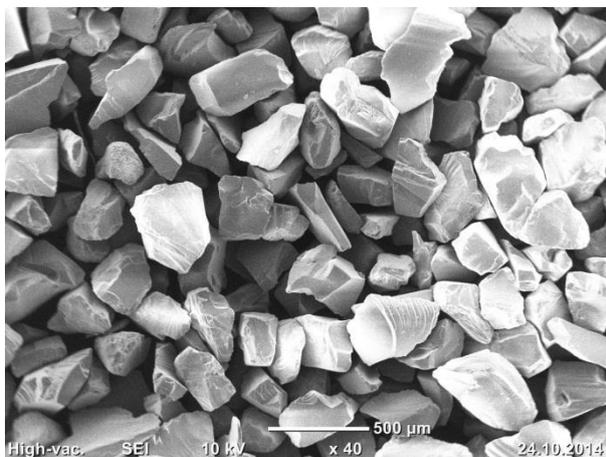
Abbildung 19 zeigt beispielhaft die elektronenmikroskopischen Aufnahmen von drei technischen SiC-Pulvern. Die hellen Partikel weisen auf Stellen lokaler Aufladung hin, da die elektrische Leitfähigkeit des SiC als Halbleiter relativ gering ist. Die Form der Partikel ist für alle drei abgebildeten Teilchengrößen eckig. Es gibt kaum stäbchen- oder plättchenförmige Partikel, daher ist eine sphärische Annäherung der Partikel durchaus vertretbar. Die Inklusionsgröße stimmt mit den Herstellerangaben überein. Das typische EDX-Spektrum, aufgenommen vom Pulver in Bild 19c zeigt keine Auffälligkeiten. Der große Unterschied in der Signalstärke zwischen Si und C ist der Masse, bzw. der Lage des Kohlenstoffs im Periodensystem geschuldet.



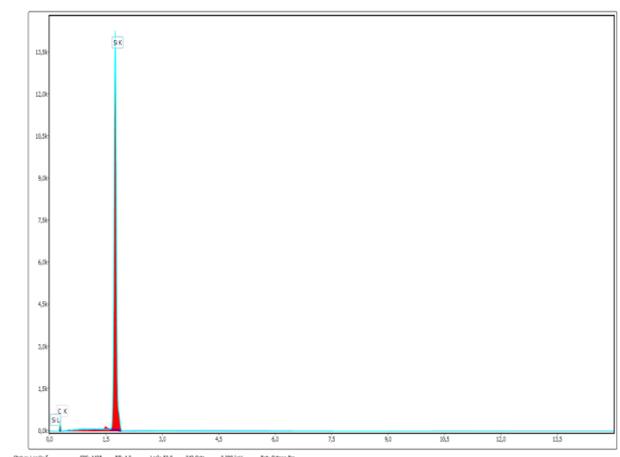
a, 37μm



b, 100-200μm



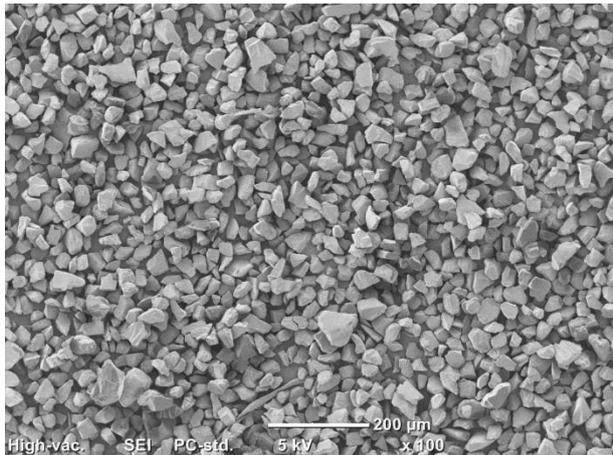
c, 200-500μm



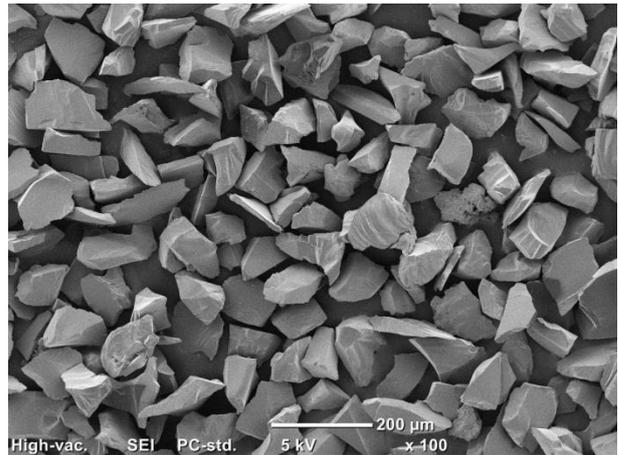
d; EDX-Spektrum: Si; C

Abbildung 19; REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum des technischen SiC-Pulvers

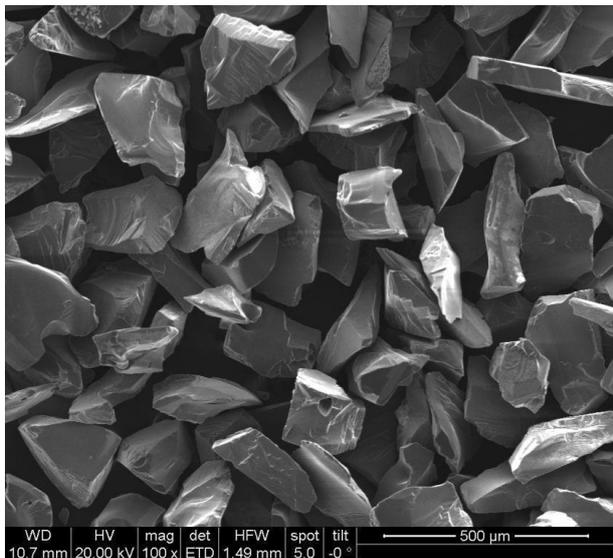
Abbildung 20 zeigt drei SiC-Pulver von ESK. Auch dieses Pulver ist eckig und die Größe stimmt mit den Herstellerangaben überein. Es lässt sich kein Feinanteil ausmachen. Es gibt allerdings durchaus einige Partikel in Plättchenform, deren Ausrichtung für die Eigenschaften der infiltrierten Komposite eine Rolle spielen könnte. Ein genereller Unterschied in der Partikelform der Pulver untereinander lässt sich optisch nicht ausmachen. In der EDX-Messung lassen sich keine Verunreinigungen erkennen.



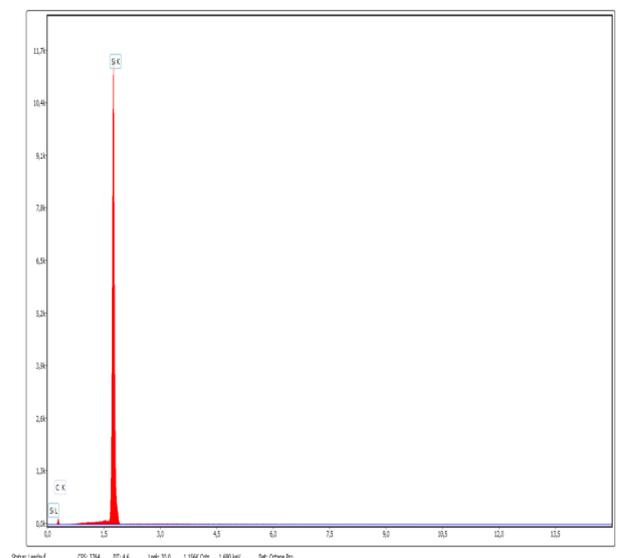
a, 29,2μm



b, 69μm



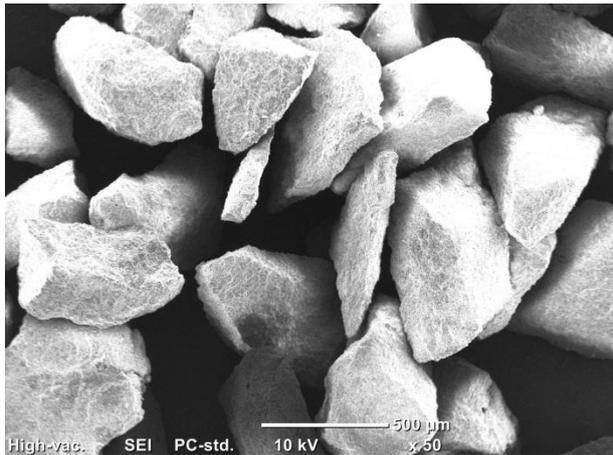
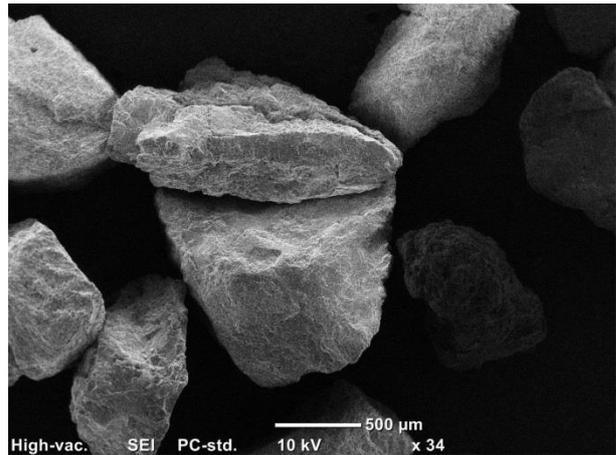
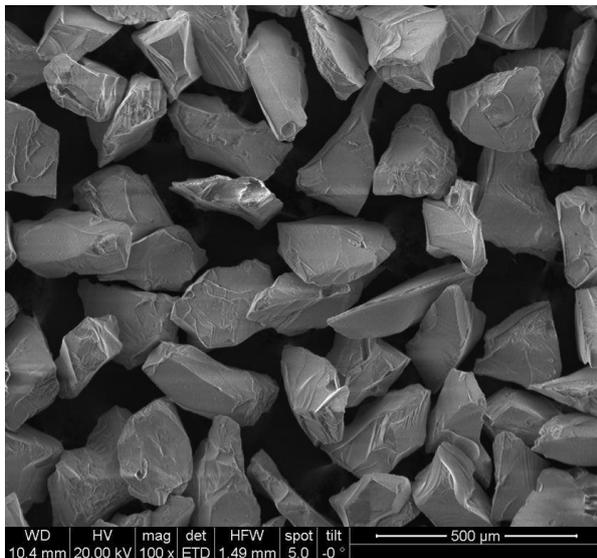
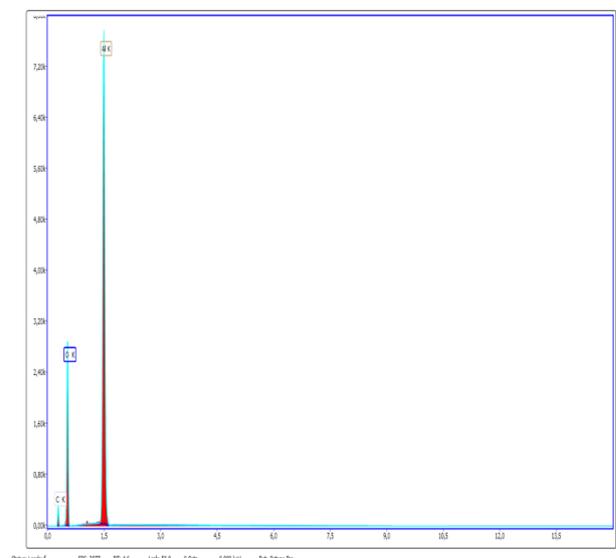
c, 154 μm



d; EDX-Spektrum: Si; C

Abbildung 20: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum von SiC/ESK-Pulver

Abbildung 21 zeigt die drei verwendeten Al_2O_3 -Pulver. Die Pulver von Almatis in Bild 21a und 21b sind kantig und zum Teil plättchenförmig. Ihre Oberfläche ist stark strukturiert. Das Pulver von Treibacher ähnelt in seiner Optik den SiC-Pulvern. Es weist eine wesentlich glattere Oberfläche auf. Die dazugehörige EDX-Messung zeigt reines Al_2O_3 . Der Kohlenstoff kommt aus dem Untergrund.

a, α -Al₂O₃/Almatis; 400-600 μ mb, α -Al₂O₃/Almatis; 500-1000 μ mc, α -Al₂O₃/Treibacher; 180 μ m

EDX-Spektrum: Al; O; C (aus Untergrund)

Abbildung 21: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum der verwendeten Al₂O₃-Pulver

4.2. Herstellung der MMCs

Eine Aufstellung der hergestellten MMCs ist in Tabelle 10 aufgeführt. In der Tabelle sind die jeweiligen Partikelgrößen, welche erfolgreich infiltriert werden konnten, angegeben. Keine erfolgreichen Infiltrationen konnten mit den Kombinationen Bi/SiC-ESK und AgSi/ α -Al₂O₃ durchgeführt werden.

Ein signifikanter Einfluss der Temperatur konnte nicht festgestellt werden. Es ist allerdings darauf zu achten, dass die Temperatur der Schmelze während der fünf Minuten Haltezeit nach der Druckaufgabe nicht unter die Schmelztemperatur fällt. Dabei war es wichtig darauf zu achten, dass das Thermoelement möglichst weit eintaucht um eine Verfälschung der Messung durch das mit Raumtemperatur einströmende Ar-Gas zu vermeiden.

Die Drücke während der Infiltration wurden beinahe ausschließlich nahe an das Maximum (40 bar) der Anlage erhöht, da höherer Druck im Allgemeinen die Infiltration verbessert. Eine Abschätzung des

Grenzdruckes, welcher zu einer Benetzung während der Infiltration führt, kann wie unter 2.5.1 erwähnt anhand von Gleichung (2.16) getroffen werden.

Tabelle 10: Auflistung der erfolgreich hergestellten MMCs

Matrixmetall	Inklusion/Typ	Partikelgröße \emptyset [μm]	Druck [bar]	Temp. [$^{\circ}\text{C}$]
Al	SiC/ESK	310; 154; 129; 69; 44,5; 29,2	35	950-980
Ag	SiC/tech.	100-200; 200-500; 1000-2000	19-23	1170
AgSi1	SiC/ESK	310; 154; 129; 69; 29,2	30-35	1170-1200
Zn	SiC/ESK	310; 154; 129; 69	35-40	580-680
Zn	SiC/tech.	37; 53; 100-200; 200-500	35	600-650
Al	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	500-1000; 200-600	35	950-980
Ag	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	500-1000	35	1170
Zn	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	180; 500-1000; 200-600	35-40	580-680
Bi	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	500-1000	35	520

Grundsätzlich zeigt sich, dass sich SiC zu geringeren Partikelgrößen infiltrieren lässt als Al_2O_3 . SiC von ESK wird von Al und AgSi1 bis 29 μm infiltriert, Zn bis 69 μm . Das SiC aus dem Lager ließ sich von Zn bis 37 μm infiltrieren. Zusätzlich gelang mit diesem Material eine Infiltration mit reinem Ag bis zu einer Teilchengröße von 150 μm . Mögliche Ursachen für dieses unterschiedliche Infiltrationsverhalten, werden unter Abschnitt 5.1 erläutert.

Al_2O_3 wiederum konnte von den untersuchten Metallen maximal bis zu einer Partikelgröße von 200 μm (180 μm für Zn) infiltriert werden.

Die neuen Tiegelsysteme mussten mehrmals angepasst werden, um eine einwandfreie Infiltration zu ermöglichen. Besonders wichtig scheinen eine ausreichende Wandstärke des Tiegels sowie eine genügend große Füllhöhe der Metallschmelze zu sein. Qualitätsunterschiede zwischen Tiegelsystem 1 und 2 sind minimal, mit einem leichten Vorzug für den wiederverwendbaren Tiegel.

Unabhängig vom Tiegelsystem zeigte sich bei AgSi1-Proben mit 29,2 μm Partikelgröße ein starker Anstieg an aufschwimmenden Inklusionspartikeln in der Metallschmelze. Scheinbar ist die Lochgröße im

Grafitdeckel mit 0,2 mm Durchmesser nicht mehr ausreichend um aufschwimmende Partikel an einem Austritt aus der Grafitform zu hindern. Dies muss bei der Auswertung bzw. Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden, da der Inklusionsvolumengehalt der Probe nicht mit dem theoretisch bestimmten Gehalt übereinstimmt. Der Grund weshalb dies bei den Aluminium-Proben kein Problem darstellt, ist wohl in der geringeren Dichte der Metallschmelze im Vergleich zur keramischen Inklusion zu suchen.

4.3. Charakterisierung der MMCs

Als Maß für den Erfolg einer Infiltration wurde die relative Dichte der Proben aus der theoretischen Dichte und der Archimedesdichte der Proben bestimmt. Die theoretische Dichte wurde aus den Abmessungen und der Masse der erhaltenen Proben unter Einbeziehung des errechneten Volumengehalts an Inklusionsphase ermittelt. Der Volumengehalt und die relative Dichte der MMCs ist in Tabelle 11 (SiC) und Tabelle 12 (Al_2O_3) zusammengefasst.

Der Volumenanteil der Inklusionsphase schwankt für SiC größtenteils zwischen 50 und 60 % mit einzelnen Ausreißern in den 45-50 %-Bereich. Am Beispiel der Ag/SiC-Proben zeigt sich, dass eine Partikelgröße von über einem mm die vollständige Befüllung der Form verhindert, da sich die Partikel durch den engen Durchmesser verkeilen. Prinzipiell lässt sich eine Tendenz zu höheren Füllgraden bei höheren Partikelgrößen ausmachen. Aufgrund der geringeren Schüttdichte lassen sich mit feinen Partikeln im Allgemeinen keine so hohen Füllgrade erzielen. Allerdings zeigt gerade das feinste Pulver mit 29,2 μm Partikeldurchmesser oftmals einen hohen Volumenanteil. Dies steht möglicherweise mit Agglomerationen der Partikel in Zusammenhang. Ein Unterschied in der Partikelform, welcher höhere Füllgrade ermöglichen würde, lässt sich nach Abbildung 20 nicht ausmachen.

Die relative Dichte bewegt sich für die meisten Proben im Bereich 93-98 %. Einige Proben weisen Dichten von 90 % oder weniger auf, was auf eine unvollständige Infiltration hindeutet. Zwei der Proben haben eine höhere Dichte als theoretisch möglich. Dies liegt höchstwahrscheinlich an dem unter Abschnitt 4.2 angesprochenen Aufschwimmen der Inklusionspartikel. Bei der Berechnung des Volumengehalts wird angenommen, dass die gesamte Menge an eingewogenen Partikeln infiltriert wird. Wenn sich die Masse des MMCs nun durch die Verdrängung der Partikel durch ein schwereres Metall zu höheren Werten verschiebt, allerdings weiterhin mit der ursprünglichen Inklusionspartikelmasse gerechnet wird, dann kommen für die theoretische Dichte zu niedrige Werte und für die relative Dichte Werte von über 100 % heraus. Einen weiteren Beleg dafür liefern die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 32. Dies kann allerdings die hohen Volumenfraktionen der Proben mit 29,2 μm großen Partikeln nicht erklären, da die höhere Masse der Komposite den Volumenanteil bei schwereren Matrices zu tieferen Werten verschiebt.

Die relative Dichte der unterschiedlichen Matrices unterscheidet sich kaum voneinander. Die höchsten Dichten von über 97% werden bei der Infiltration des technischen SiC bzw. mit AgSi1 erreicht. Die niedrigste durchschnittliche Dichte weist die Kombination Zn-SiC/ESK mit 94 % auf.

Tabelle 11: Volumenanteil der Inklusion und relative Dichte der Metall/SiC-MMCs

Komposit	Infiltrationsnr.	Partikel- \emptyset [μm]	Tiegelsystem	SiC-Anteil [V%]	Relative Dichte [%]
Al-SiC/tech	4	37	1	54,22	96,81
Al-SiC/tech	4	53	1	54,36	97,82
Al-SiC/tech	3	100-200	1	55,99	96,75
Al-SiC/tech	3	200-500	1	56,54	97,86
Al-SiC/tech.			Mittelwert	55,28	97,31
			Standardabw.	1,16	0,61
Al-SiC/ESK	32	29,2	2	54,58	94,19
Al-SiC/ESK	32	44,5	2	46,33	93,21
Al-SiC/ESK	32	69	2	48,97	96,56
Al-SiC/ESK	32	129	2	53,53	97,73
Al-SiC/ESK	45	154	2	51,03	97,20
Al-SiC/ESK	45	310	2	57,19	98,04
Al-SiC/ESK			Mittelwert	51,94	96,16
			Standardabw.	3,95	1,99
Ag-SiC/tech	10	100-200	1	56,76	96,01
Ag-SiC/tech	10	200-500	1	57,77	96,84
Ag-SiC/tech	8	1000-2000	1	41,13	96,05
Ag-SiC/tech.			Mittelwert	51,89	96,30
			Standardabw.	9,33	0,47
AgSi1-SiC/ESK	25	29,2	1	56,12	98,23
AgSi1-SiC/ESK	26	69	1	51,06	98,52
AgSi1-SiC/ESK	26	129	1	55,61	99,96
AgSi1-SiC/ESK	42	129	1	55,31	96,93
AgSi1-SiC/ESK	41	154	1	54,21	95,01
AgSi1-SiC/ESK	41	310	1	55,45	97,62
AgSi1-SiC/ESK	43	129	2	55,35	89,64

Fortsetzung Tabelle 11

Komposit	Infiltrationsnr.	Partikel- \emptyset [μm]	Tiegelsystem	SiC-Anteil [V%]	Relative Dichte [%]
AgSi1-SiC/ESK	43	154	2	52,52	97,01
AgSi1-SiC/ESK	43	310	2	53,73	98,30
AgSi1-SiC/ESK	46	29,2	1	58,03	108,71
AgSi3-SiC/ESK	47	29,2	1	57,66	99,28
AgSi1-SiC/ESK	48	310	1	56,95	98,13
AgSi1-SiC/ESK	48	29,2	1	56,61	112,17
AgSi1-SiC/ESK	50	69	1	51,06	98,24
AgSi1-SiC/ESK			Mittelwert*	54,59	97,24
			Standardabw.	2,14	2,70
Zn-SiC/tech	12	37	1	55,06	98,97
Zn-SiC/tech	11	53	1	53,44	95,24
Zn-SiC/tech	12	100-200	1	57,58	98,16
Zn-SiC/tech	11	200-500	1	57,29	98,54
Zn-SiC/tech.			Mittelwert	55,84	97,73
			Standardabw.	1,96	1,69
Zn-SiC/ESK	27	69	1	51,66	95,48
Zn-SiC/ESK	27	129	1	55,40	91,93
Zn-SiC/ESK	35	44,5	2	46,67	79,72
Zn-SiC/ESK	35	69	2	48,26	95,34
Zn-SiC/ESK	35	129	2	53,70	94,15
Zn-SiC/ESK	38	154	1	53,53	95,31
Zn-SiC/ESK	38	310	1	55,65	97,57
Zn-SiC/ESK	44	129	1	54,65	97,28
Zn-SiC/ESK	44	69	1	50,06	96,65
Zn-SiC/ESK	49	154	1	52,92	95,63
Zn-SiC/ESK	49	310	1	55,84	93,40
Zn-SiC/ESK			Mittelwert	52,58	93,86
			Standardabw.	3,09	4,97

*Werte über 100% wurden von der Mittelwertbildung ausgenommen

Bei der Inklusionsphase Al_2O_3 liegen die Volumengehalte, wahrscheinlich aufgrund der größeren Partikeldurchmesser oder der rauerer Oberfläche, etwas niedriger (siehe Tabelle 12). Die Unterschiede zum Al_2O_3 von Treibacher sind wahrscheinlich ebenfalls auf die Oberflächenbeschaffenheit und die Geometrie des Ausgangspulvers zurückzuführen. Da allerdings nur eine Probe erfolgreich hergestellt wurde, kann es sich ebenfalls um einen statistischen Ausreißer handeln.

Die Dichte der Al/ Al_2O_3 -Komposite ist vergleichbar mit jenen der Al/SiC-MMCs. Die Proben mit Zn-Matrix sind ebenfalls vergleichbar, mit Ausnahme der Probe mit Treibacher- Al_2O_3 -Inklusion. Ag ließ sich genau wie Bi nur mit der höchsten Partikelgröße infiltrieren bei relativ geringen Dichten.

Tabelle 12: Volumenanteil der Inklusion und relative Dichte der Metall/ Al_2O_3 -MMCs. Wo nicht anders angegeben steht α - Al_2O_3 für das Pulver von Almatis.

Komposit	Infiltrationsnr.	Partikel- \emptyset [μm]	Tiegelsystem	Anteil Al_2O_3 [V%]	Relative Dichte [%]
Al- α - Al_2O_3	33	200-600	2	47,44	96,78
Al- α - Al_2O_3	33	500-1000	2	47,09	96,64
Al- α - Al_2O_3	45	200-600	2	48,11	96,37
Ag- α - Al_2O_3	20	500-1000	1	48,60	92,20
Zn- α - Al_2O_3 (Treibacher)	14	180	1	51,17	98,28
Zn- α - Al_2O_3	19	200-600	1	47,40	93,06
Zn- α - Al_2O_3	19	500-1000	1	47,69	93,79
Bi- α - Al_2O_3	16	500-1000	1	47,44	94,05

4.4. Ergebnisse der thermischen Leitfähigkeit

Folgend sind die Ergebnisse für die keramischen Inklusionen SiC und Al_2O_3 getrennt dargestellt.

4.4.1. Me/SiC

Abbildung 22 zeigt die Wärmeleitfähigkeit der Metall/SiC-Komposite in Abhängigkeit von der Inklusionspartikelgröße gemessen im Ausgangszustand ohne Wärmebehandlung. Es zeigt sich, dass Al und AgSi1 mit grünem SiC von ESK die höchsten Wärmeleitfähigkeiten aufweisen, gefolgt von Ag mit technischem SiC. Die niedrigsten Leitfähigkeitswerte weisen die Zink-Proben mit technischem SiC als Inklusion auf.

Prinzipiell zeigt sich, wie nach dem DEM-Modell zu erwarten war, für alle untersuchten Komposite eine Erhöhung in der thermischen Leitfähigkeit mit steigendem Partikelradius (siehe Abbildung 22). Die Messwerte der einzelnen Komposite zeigen mit kleineren und größeren Abweichungen einen logarithmischen Kurvenverlauf. Die Graphen in Abbildung 22 zeigen, dass sich ein starker Abfall in der Leitfähigkeit erst ab einem Partikelradius von $\sim 30 \mu\text{m}$ und weniger ergibt. Bei Werten über $80 \mu\text{m}$ sind

die Unterschiede in den Leitfähigkeitswerten nicht mehr sehr stark ausgeprägt. Dies gilt es bei der Auswahl der Partikelgrößen zur Messung von h_c zu berücksichtigen, da sich Messfehler aufgrund der geringen absoluten Änderung der Messwerte stärker auswirken.

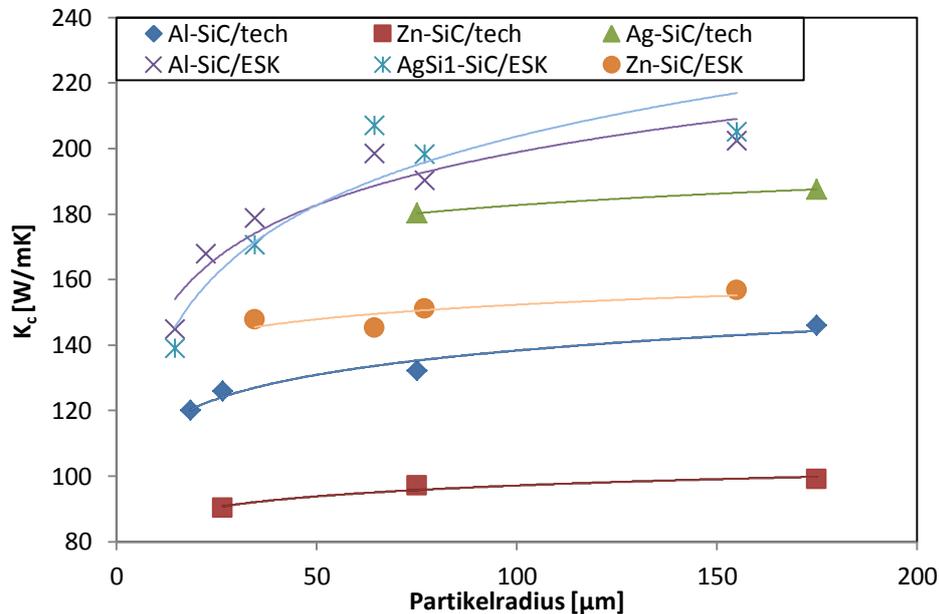


Abbildung 22: Wärmeleitfähigkeit der Metall/SiC-Komposite in Abhängigkeit vom Radius der SiC-Partikel (gemittelte Messungen)

Abbildung 23 zeigt die grafische Ermittlung von h_c und κ_d^{in} wie sie unter 2.2.3 beschrieben wird. Während in Abbildung 22 aus Gründen der Übersichtlichkeit nur gemittelte Werte eingetragen sind, zeigt Abbildung 23 alle gemessenen Werte. Dies ist für die Berechnung notwendig, da eine Mittelung der Messwerte die Ergebnisse der Geradengleichung verfälscht. Da sich die Interfaceleitfähigkeit aus dem Kehrwert der Steigung und die Inklusionsleitfähigkeit aus dem Kehrwert des Achsenabschnittes ergibt, zeigt eine höhere Steigung geringeres h_c und eine höheres d eine niedrigere κ_d^{in} an.

Die Ergebnisse zeigen für die meisten untersuchten MMCs den erwarteten linearen Zusammenhang. Für Ag konnten mit den vorliegenden Pulvern nur zwei Messpunkte generiert werden. Dabei gilt es anzumerken, dass es nicht möglich war ähnliche Teilchengrößen von SiC/ESK mit reinem Ag zu infiltrieren. Zn-SiC/ESK weist als einziger Komposit starke Abweichungen vom linearen Verhalten auf. Dies äußert sich vor allem in den hohen Leitfähigkeiten für die kleinste untersuchte Partikelgröße von 69 μm . Daher wurden h_c und κ_d^{in} für diesen Komposit jeweils unter Berücksichtigung aller Messungen sowie unter Ausschluss der 69 μm -Messungen berechnet. Aufgrund der Unregelmäßigkeiten in den Messungen der Zn-SiC/ESK-Proben ist es bemerkenswert, dass die Infiltration des technischen SiCs mit Zink die beste Übereinstimmung aller MMCs mit der Theorie liefert. Aluminium zeigt für beide SiC-Pulver einen linearen Zusammenhang, wobei h_c in Verbindung mit technischem SiC bei Al wesentlich

niedriger ist. Die einzelnen Messergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefasst und werden auch dort besprochen. AgSi1-SiC/ESK weist ein niedriges Bestimmtheitsmaß auf, welches vor allem von der starken Streuung der Messungen mit kleiner Inklusionspartikelgröße herrührt. Gründe für die starke Streuung dieser Proben wurden schon unter Abschnitt 4.2 erwähnt und werden in der Diskussion nochmals besprochen.

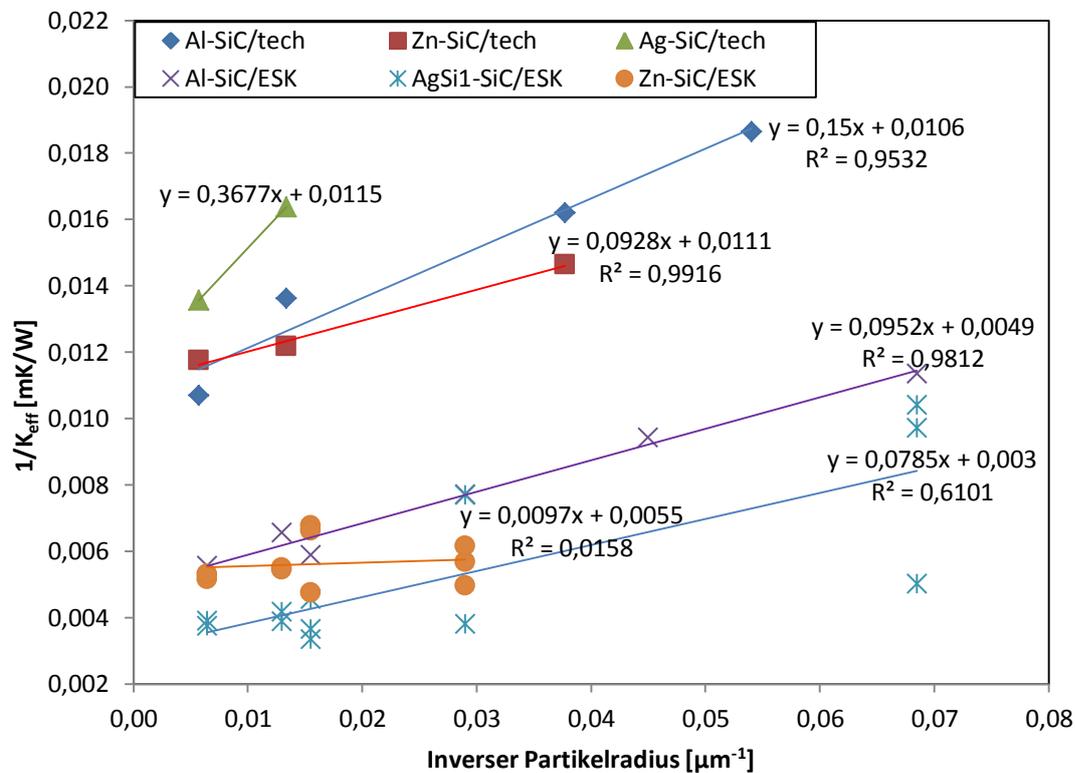


Abbildung 23: Effektive Wärmeleitfähigkeit der Partikel gegen den inversen Partikelradius aufgetragen mit abgeleiteten Geradengleichungen zur Ermittlung von h_c und κ_d^{in} (Messung nach der Infiltration ohne Wärmebehandlung)

Abbildung 24 zeigt die Auswirkung der Wärmebehandlung auf die Wärmeleitfähigkeit der Al-SiC/ESK- und AgSi1-SiC/ESK-Komposite. Für AgSi1 zeigt sich der stärkste Einfluss. Dies ist naheliegend, da es sich hierbei um die einzige Legierung handelt, die untersucht wurde. Prinzipiell steigt die Leitfähigkeit der Komposite durch Auslagerung bei erhöhter Temperatur an. Dies zeigt sich am stärksten bei AgSi1. Die Wärmeleitfähigkeit der Aluminiumkomposite nimmt im Vergleich dazu nur leicht zu. Der große Anstieg bei AgSi1 ist auf die Ausscheidung von Si aus der Matrix zurückzuführen. Diese Ausscheidung bewirkt einen starken Anstieg in der Leitfähigkeit der Matrix. Aluminium scheidet zwar ebenfalls Si aus, allerdings löst sich bei der Infiltration nur ein geringer Anteil an Si in der Al-Matrix, wodurch der Effekt wesentlich geringer ist.

Bei Zn konnte keine signifikante Auswirkung der Wärmebehandlung festgestellt werden.

Messungen nach dem Lösungsglühen schwanken über das gesamte untersuchte MMC-Spektrum. Im Falle der AgSi-Legierung nimmt die Leitfähigkeit nach zwei Stunden Lösungsglühen ab. Die gesammelten Ergebnisse der Wärmebehandlung sind ebenfalls in Tabelle 13 dargestellt.

Des Weiteren ist zu sehen, dass die Wärmeleitfähigkeit bei Al für kleine Inklusionsgrößen nach der Wärmebehandlung leicht nach unten geht, während sie für große Partikelgrößen nach oben geht. Dies legt eine interfaceabhängige Reaktion nahe, deren Einfluss auf die Kompositleitfähigkeit inklusionsgrößenabhängig ist. Für eine weitere Diskussion dieses Sachverhalts siehe Abschnitt 5.2.

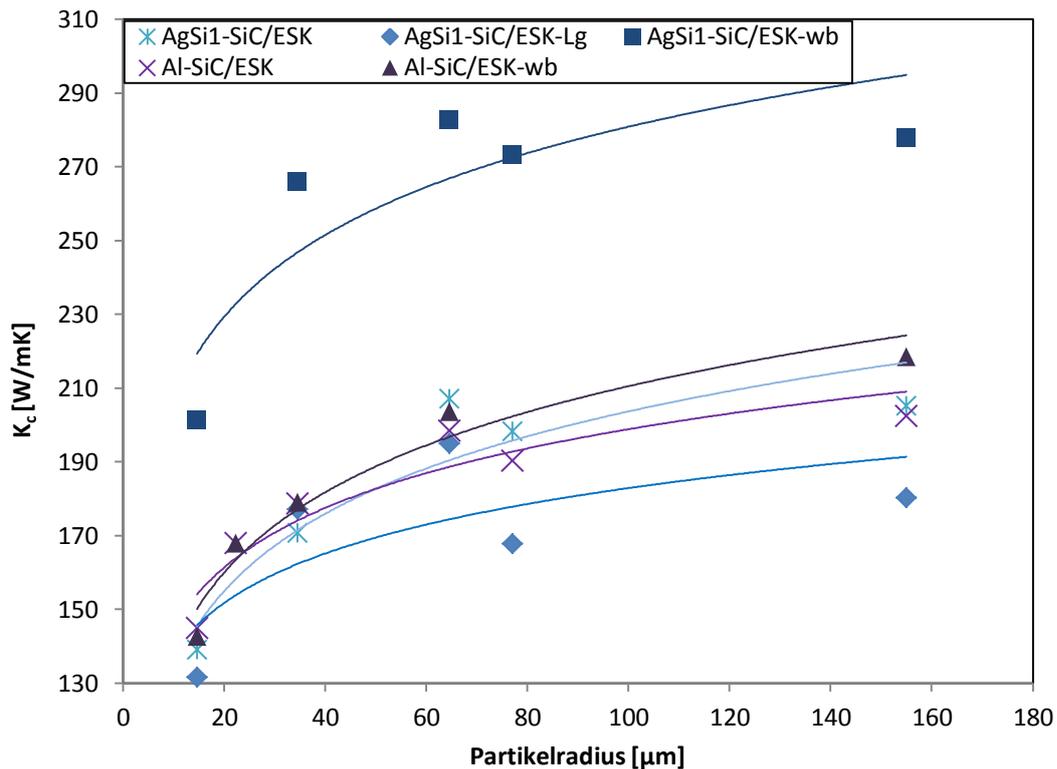


Abbildung 24: Wärmeleitfähigkeit von AgSi1-SiC/ESK und Al-SiC/ESK in Abhängigkeit vom Radius der SiC-Partikel nach Lösungsglühen und Auslagerung

Abbildung 25 zeigt die Auswirkung der Wärmebehandlung auf h_c und κ_d^{in} . Im Gegensatz zu Abbildung 24 zeigen AgSi1 und Al hier einen gegenläufigen Trend. Während die Steigung für AgSi1 leicht abnimmt und somit die Interfaceleitfähigkeit zunimmt, geht die Steigung für Al nach oben und somit h_c nach unten.

Durch die Wärmebehandlung nimmt die Inklusionsleitfähigkeit für AgSi1 ab und für Al zu. Im Falle von AgSi1 erklärt sich dies über die höhere Leitfähigkeit der Matrix nach der Wärmebehandlung welche die Inklusionsleitfähigkeit zu kleineren Werten verschiebt. Bei Aluminium wiederum wird immer mit der Wärmeleitfähigkeit von reinem Aluminium gemessen. Sollte die Matrix wie in unserem Fall verunreinigt sein, zum Beispiel durch gelöstes Si aus den SiC-Partikeln, ist die Leitfähigkeit der Matrix geringer. Da

allerdings mit der höheren Matrixleitfähigkeit gerechnet wird, unterschätzt man in diesem Fall die Inklusionsleitfähigkeit. Diese Diskrepanz wird durch die Wärmebehandlung verringert.

Das Si kann durch Carbidbildung des Al nach folgenden Reaktionen aus dem SiC gelöst werden:

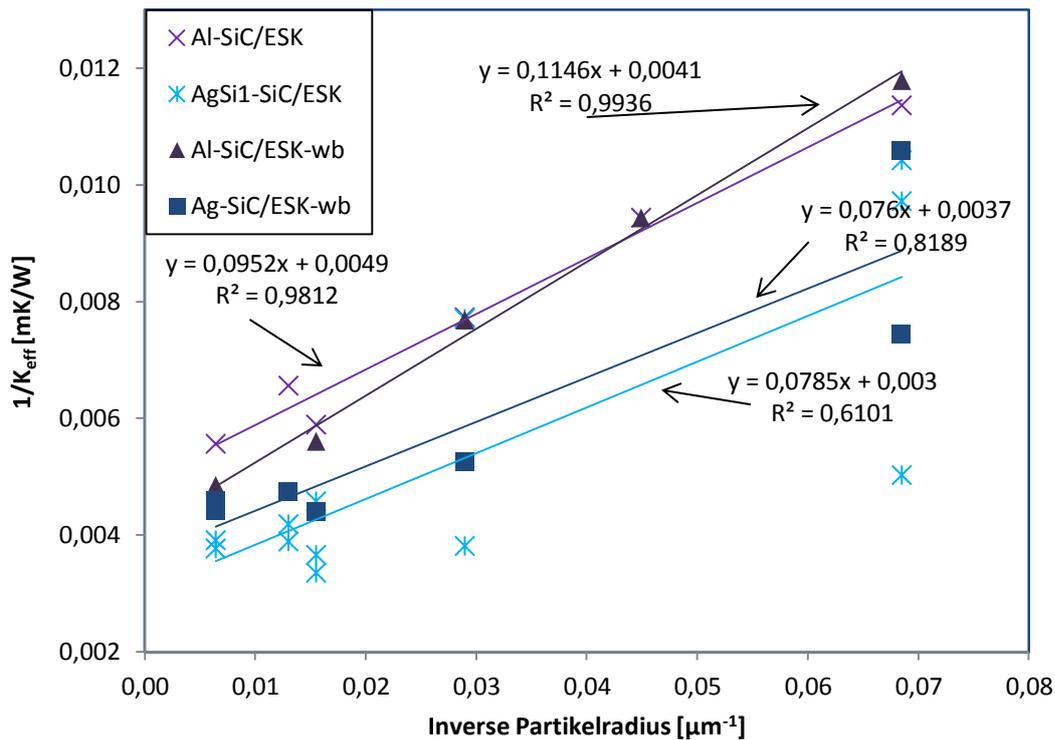
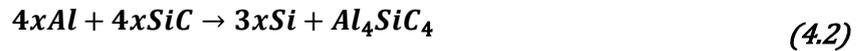


Abbildung 25: Inverse Auftragung von K_{eff} und Partikelradius zur Ermittlung von h_c und κ_d^{in} für die Komposite Al-SiC/ESK und AgSi1-SiC/ESK; Vergleich von Ausgangszustand und Zustand nach der Wärmebehandlung (Lösungsglühen + Auslagerung)

Tabelle 13 zeigt die gesammelten Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen an den Me/SiC-Proben. Die Fehlerspannen für h_c und κ_d^{in} ergeben sich aus den Fehlern für Steigung und Achsenabschnitt der Geradengleichungen. Aufgrund der Kehrwertbildung bei der Ermittlung der Kennwerte sind die Fehlerspannen um den Mittelwert nicht symmetrisch und daher als obere und untere Grenze angegeben. Bei Ag konnte aufgrund der geringen Menge an Datenpunkten (zwei) kein Fehler bestimmt werden. Bei der oberen Grenze von Zn-SiC/ESK war der Fehler so groß, dass er zu negativen Werten für h_c und κ_d^{in} geführt hat.

Die beiden SiC-Pulver mit Aluminiummatrix zeigen ähnliche Ergebnisse für h_c allerdings eine unterschiedliche Entwicklung in der Wärmebehandlung. Beide Komposite weisen nach der

Wärmebehandlung einen beinahe identischen Wert auf. Allerdings startet Al-SiC/tech. mit einer niedrigeren Interfaceleitfähigkeit während Al-SiC/ESK mit einer höheren Leitfähigkeit startet. Die Inklusionsleitfähigkeit geht für beide Komposite durch die Wärmebehandlung nach oben, was sich aus den Erläuterungen von Abbildung 25 erklären lässt. Hier wird der Unterschied in der Inklusionsleitfähigkeit zwischen technischem SiC und reinerem SiC grün von ESK deutlich.

Ag-SiC/tech. weist die niedrigste Interfaceleitfähigkeit auf, was man in Abbildung 23 an der Steigung ablesen kann. Die Inklusionsleitfähigkeit stimmt gut mit den Messungen der Al- und Zn-SiC/tech.-MMCs überein. Die Legierung von Ag mit Si führt sowohl zu einer besseren Infiltrierbarkeit, als auch zu einer höheren Interfaceleitfähigkeit. Aus den Zahlen für h_c wird deutlicher als aus der Steigung in Abbildung 25, dass die Unterschiede in der Interfaceleitfähigkeit zwischen den Wärmebehandlungen nur minimal sind. Die Inklusionsleitfähigkeit ist um 30 W/mK höher als bei der Messung mit Al-Matrix. Aufgrund der hohen Streuung können daraus allerdings keine stichhaltigen Schlüsse gezogen werden. Wie weiter oben beschrieben, nimmt die Inklusionsleitfähigkeit durch die Wärmebehandlung ab.

Wie in den Ausführungen zu Abbildung 23 erklärt wird, wurden die Messungen für Zn aufgeteilt. Die Ergebnisse unter Einbeziehung aller Messpunkte, weisen eine extrem hohe Fehlerspanne auf und sind aufgrund der großen Streuung der Messungen wenig glaubhaft. Für den Vergleich mit den anderen Kompositen werden die Ergebnisse ohne die 69 μm -Proben herangezogen, da diese Proben die stärksten Abweichungen vom zu erwartenden Verhalten zeigen.

Zn weist für beide SiC-Pulver eine ähnliche Interfaceleitfähigkeit von ca. 10^7 W/m²K auf. h_c sinkt durch die Wärmebehandlung etwas, allerdings ist die Schwankungsbreite höher als die Änderung der Leitfähigkeit. Die Inklusionsleitfähigkeit sinkt ebenfalls leicht mit der Wärmebehandlung und liegt im Bereich der anderen Me-SiC/ESK-Komposite.

Eine weitere Diskussion der Ergebnisse und ein Vergleich mit den Me/Al₂O₃-Proben folgt unter Abschnitt 5.2.

Tabelle 13: h_c und κ_d^{in} der untersuchten SiC-MMCs nach verschiedenen Wärmebehandlungen

	Messung nach Infiltration		Lösungsgeglüht		Ausgelagert	
	h_c [W/m ² K]	κ_d^{in} [W/mK]	h_c [W/m ² K]	κ_d^{in} [W/mK]	h_c [W/m ² K]	κ_d^{in} [W/mK]
Al-SiC/tech.	6,67E+06	94,0	1,13E+07	114,1	9,00E+06	113,2
ob. Grenze	7,90E+06	101,6	1,34E+07	120,5	9,42E+06	115,4
unt. Grenze	5,76E+06	87,5	9,79E+06	108,3	8,61E+06	111,1
Zn-SiC/tech.	1,08E+07	90,1	-	-	-	-
ob. Grenze	1,19E+07	91,7	-	-	-	-
unt. Grenze	9,87E+06	88,5	-	-	-	-
Ag-SiC/tech.	2,72E+06	87,2	-	-	-	-
ob. Grenze	-	-	-	-	-	-
unt. Grenze	-	-	-	-	-	-
AgSi1-SiC/ESK	1,27E+07	330,6	1,38E+07	255,1	1,31E+07	273,5
ob. Grenze	1,67E+07	440,8	2,20E+07	347,8	1,57E+07	326,7
unt. Grenze	1,00E+07	264,5	1,01E+07	200,5	1,07E+07	236,7
Al-SiC/ESK	1,05E+07	201,4	1,10E+07	240,7	8,73E+06	244
ob. Grenze	1,14E+07	212,2	1,28E+07	272,2	9,15E+06	257,1
unt. Grenze	9,85E+06	191,7	9,77E+06	215,6	8,34E+06	232,1
Zn-SiC/ESK ohne 69µm	1,18E+07	215,0	1,41E+07	186,4	7,06E+06	203,9
ob. Grenze	1,15E+08	269,5	1,37E+08	213,9	1,54E+07	243,6
unt. Grenze	6,42E+06	178,9	7,56E+06	163,6	4,70E+06	172,3
Zn-SiC/ESK	1,02E+08	182,5	1,4E+08	166,4	3,95E+08	158,5
ob. Grenze	-	201,5	-	187,8	-	176,8
unt. Grenze	2,76E+07	166,7	2,19E+07	148,8	2,52E+07	142,7

4.4.2. Me/Al₂O₃

Abbildung 26 zeigt die grafische Darstellung der Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen der Me/Al₂O₃-Proben. Im Gegensatz zu den SiC-Proben konnten bei Al₂O₃ meist nur die beiden größten Pulver (400 bzw. 750 µm) infiltriert werden. Da für die Bildung der meisten Geraden somit nur zwei Partikelgrößen zur Verfügung standen, kann die Qualität der Regression und somit die Anwendbarkeit des DEM-Modells auf die untersuchten Komposite nur schwer überprüft werden. Das Al₂O₃-Pulver von Treibacher, welches mit 180 µm die nächstkleinere Partikelgröße aufweist, ließ sich nur von Zn infiltrieren. Des Weiteren legt die Messung in Abbildung 26 nahe, dass dieses Pulver andere Eigenschaften aufweist, als das Al₂O₃ von Almatix. Obwohl das Pulver wesentlich feiner ist, zeigt die hergestellte Probe eine signifikant höhere Leitfähigkeit als die Komposite mit größerem Inklusionsradius. Wie in Tabelle 12 zu sehen ist, ist auch die relative Dichte dieser Probe höher, als der Durchschnitt der

restlichen Me/Al₂O₃-Proben. Ein metallographischer Vergleich der Probenquerschnitte ist in Abbildung 34 dargestellt.

Für Ag konnten keine physikalisch sinnvollen Messergebnisse erhalten werden. Die Leitfähigkeit der Probe Ag/Al₂O₃ war so niedrig, dass für die effektive Inklusionswärmeleitfähigkeit ein negativer Wert erhalten wurde. Auch eine Legierungsbildung hatte keinen positiven Einfluss auf die Infiltrierbarkeit des Al₂O₃-Pulvers mit Ag. Selbst das 750 µm-Pulver konnte mit AgSi nicht infiltriert werden.

Für Bi ließ sich nur ein Messpunkt ermitteln, wobei die effektive Leitfähigkeit dieser Probe die höchste aller gemessenen Me/Al₂O₃-Komposite ist.

Daher konnten nur für Al und Zn h_c und κ_d^{in} bestimmt werden.

Die Auswirkungen der Wärmebehandlung auf die Wärmeleitfähigkeit sind ebenfalls in Abbildung 26 dargestellt. Bei Zn zeigen sich nur minimale Unterschiede. Die Verschiebung des Achsenabschnittes deutet auf eine gewisse Änderung in der Leitfähigkeit der Matrix hin. Betrachtet man bei Aluminium nur den Ausgangszustand und den wärmebehandelten Zustand so treffen dieselben Aussagen zu. Im lösungsgeglühten Zustand zeigt Al einen wesentlich steileren Anstieg und einem dementsprechend negativen Achsenabschnitt. Diese Beobachtung zeigt erneut, dass Messungen nach dem Lösungsglühen zu stark schwankenden Ergebnissen führen. Bemerkenswert ist allerdings, dass das Bestimmtheitsmaß dieser Messung am besten ist.

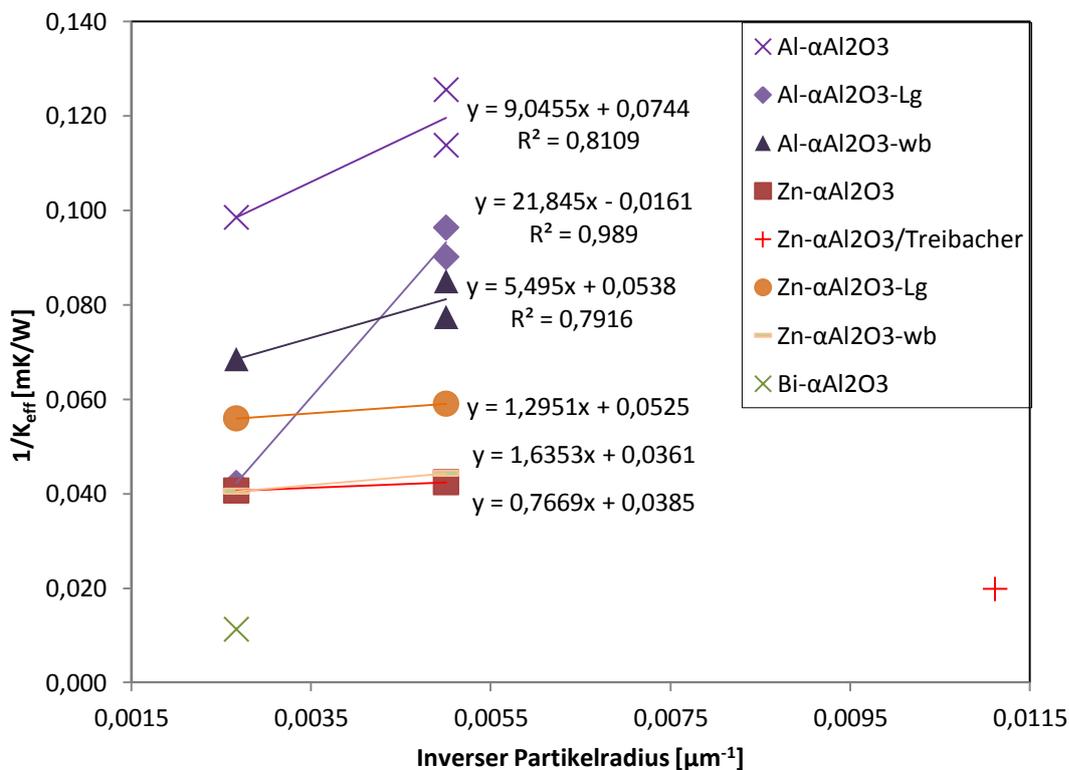


Abbildung 26: Inverse Auftragung von K_{eff} und Partikelradius zur Ermittlung von h_c und κ_d^{in} der Metall/Al₂O₃-Komposite sowie Einfluss der Wärmebehandlung

Die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessung der Me/Al₂O₃-Proben sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Wie im oberen Absatz erwähnt, konnte nur für Al und Zn h_c und κ_d^{in} bestimmt werden und nur für Al wurden eine obere und untere Grenze ermittelt. Al/Al₂O₃ zeigt eine Erhöhung der Interfaceleitfähigkeit durch die Wärmebehandlung, allerdings ist die Steigerung relativ gering. Die Inklusionsleitfähigkeit steigt ebenfalls an was eine Erhöhung der Matrixleitfähigkeit nahe legt. Wie in Abbildung 26 zu sehen ist, ist die Inklusionsleitfähigkeit im lösungsgeglühten Zustand der Al/Al₂O₃-Proben negativ.

Für Zn zeigt sich ein Abfall in der Interfaceleitfähigkeit durch die Wärmebehandlung während die Inklusionsleitfähigkeit minimal ansteigt.

Tabelle 14: h_c und κ_d^{in} der untersuchten Al₂O₃-MMCs in verschiedenen Wärmebehandlungszuständen

	Messung nach Infiltration		Lösungsgeglüht		Ausgelagert	
	h_c [W/m ² K]	κ_d^{in} [W/mK]	h_c [W/m ² K]	κ_d^{in} [W/mK]	h_c [W/m ² K]	κ_d^{in} [W/mK]
Al-αAl₂O₃	1,11E+05	13,4	4,58E+04	-62,3	1,82E+05	18,6
ob. Grenze	2,14E+05	18,1	5,12E+04	-38,3	3,74E+05	24,1
unt. Grenze	7,45E+04	10,7	4,14E+04	-166,1	1,20E+05	15,1
Zn-αAl₂O₃	1,30E+06	26,0	7,72E+05	19,1	6,12E+05	27,7

4.5. Ergebnisse und Auswertung der elektrischen Leitfähigkeit

Trotz der Verwendung von Cu-Folie zum Ausgleich der rauen Oberfläche mancher Proben, konnten bei einigen Proben keine vier Messungen an unterschiedlichen Stellen der Probe durchgeführt werden. Von einzelnen Proben konnte keine Leitfähigkeit bestimmt werden.

Der Einfluss von SiC als Halbleiter auf die elektrische Leitfähigkeit ist bei den gegebenen Messbedingungen zu vernachlässigen. Al₂O₃ ist ein Isolator. Daher wird die elektrische Leitfähigkeit der Komposite durch das Matrixmetall bestimmt. Nach Gleichung (3.6) sollte sich allerdings ein gewisser Einfluss des Inklusionsvolumenanteils feststellen lassen, da dieser den Leiterquerschnitt der Metallmatrix verringert. Des Weiteren wurde die Auswirkung der Inklusionspartikelgröße auf die elektrische Leitfähigkeit der Komposite untersucht.

4.5.1. Me/SiC

Abbildung 27 zeigt die elektrische Leitfähigkeit der SiC-Komposite in Abhängigkeit vom SiC-Anteil. Wie unter 4.5 angedeutet zeigen die Proben mit Aluminium- und Zinkmatrix unabhängig von der Inklusion die gleichen Leitfähigkeitswerte. Die Ag-Proben weisen die mit Abstand höchste Leitfähigkeit auf, während ein Prozent Si die elektrische Leitfähigkeit der AgSi1-Proben auf den Wert der Al-Proben senkt. Die niedrigsten Leitfähigkeitswerte weisen entsprechend der geringen Matrixleitfähigkeit die Zn-Proben auf. Die meisten Proben bewegen sich zwischen 50 und 60 % Inklusionsvolumen. In diesem Bereich konnte keine signifikante Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet werden. Bei den AgSi1-Proben geht die Leitfähigkeit tendenziell eher nach oben. Dies ist auf das unter Abschnitt 4.2 angesprochene Aufschwimmen der Inklusionen bei Infiltration des 29,2 μm -Pulvers zurückzuführen. Durch den höheren Matrixanteil in der Probe steigt die Leitfähigkeit an. Um die Auswirkung des Inklusionsvolumengehalts auf die elektrische Leitfähigkeit der Proben genauer einschätzen zu können müsste der Volumengehalt in einem größeren Bereich variiert werden. Bei Ag-SiC/tech. und Zn-SiC/ESK ist eine leicht negative Tendenz mit steigendem Volumengehalt zu erkennen, allerdings gibt es kaum Proben unter 50 % Inklusionsvolumen um diese Ergebnisse zu bestätigen.

Abbildung 28 zeigt die Auswirkung der Wärmebehandlung auf die elektrische Leitfähigkeit der SiC-MMCs. Mit Ausnahme der Zn-SiC/ESK Proben steigt die elektrische Leitfähigkeit für alle Proben durch die Wärmebehandlung an. Den stärksten Anstieg weisen Proben mit AgSi1-Matrix auf. Die elektrische Leitfähigkeit der Proben mit Al-Matrix nimmt nur minimal zu. Auch nach der Wärmebehandlung zeigt sich keine Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Volumengehalt der Inklusionsphase.

Ein Vergleich der gemittelten elektrischen Leitfähigkeit der Proben mit den Matrixleitfähigkeiten aus Tabelle 2 zeigt ein Absinken der Leitfähigkeit durch Zugabe der Inklusionen auf 22-30 % der ursprünglichen Leitfähigkeit. Im Falle von Al-SiC/ESK geht die Leitfähigkeit aufgrund der Reaktionen zwischen Matrix und Inklusion auf 15 % der Leitfähigkeit der reinen Al-Matrix zurück.

Aufgrund der Untersuchungen der Wärmeleitfähigkeit und deren Abhängigkeit von der Inklusionspartikelgröße wurde auch die elektrische Leitfähigkeit gegen den Inklusionsradius aufgetragen (siehe Abbildung 29). Bei der elektrischen Leitfähigkeit lassen sich allerdings keine Zusammenhänge mit der Teilchengröße erkennen. Dies ist nach dem DEM-Modell für sphärische nicht leitende Partikel zu erwarten. Auffällig ist, dass die kleineren Partikelgrößen teilweise sehr hohe Streuungen in den Einzelmessungen aufweisen. Dies wird im folgenden Abschnitt näher ausgeführt.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit, wurden die Ag-Proben in diesem Diagramm nicht eingezeichnet. Deren elektrische Leitfähigkeit zeigt ebenfalls keinen erkennbaren Zusammenhang mit der Inklusionspartikelgröße. Die gemittelten Ergebnisse aller untersuchten MMC-Proben und ein Vergleich mit den aus dem DEM-Modell ermittelten Werten finden sich in Tabelle 19 im Abschnitt 5.3 und im Anhang (Tabelle 21 und Tabelle 22).

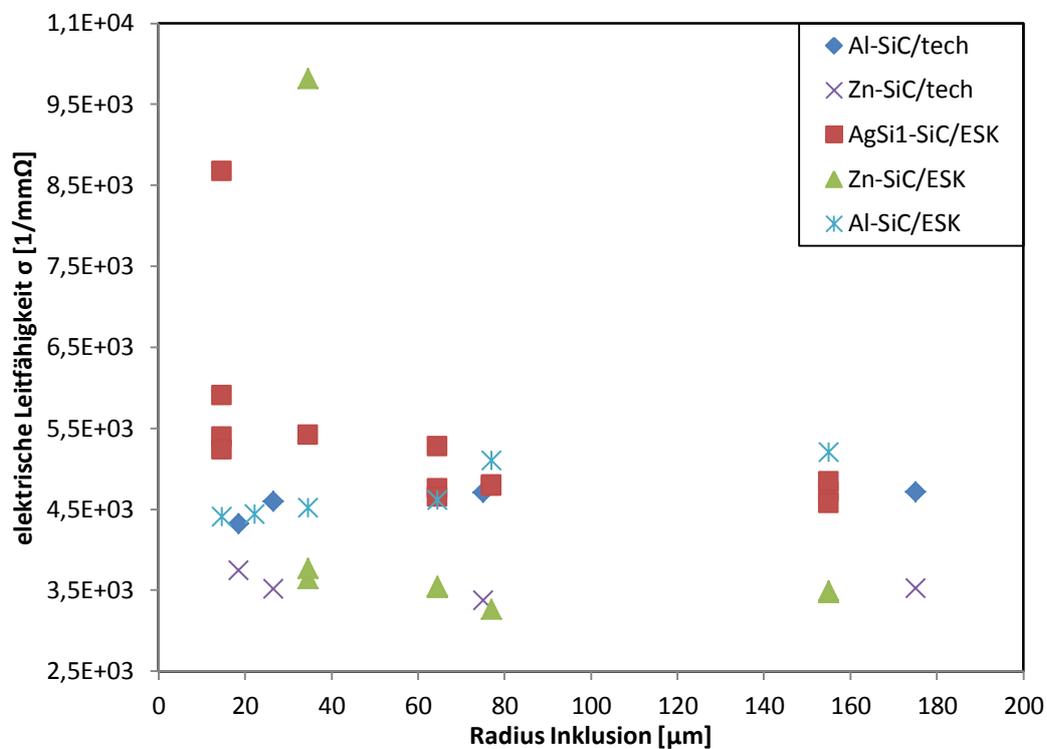


Abbildung 29: Elektrische Leitfähigkeit der SiC-MMCs in Abhängigkeit vom Radius der Inklusion

4.5.2. Me/Al₂O₃

Abbildung 30 zeigt die Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeitsmessung der Me/Al₂O₃-Proben. Auch bei diesen Proben lässt sich keine Änderung in der Leitfähigkeit bezüglich Inklusionsgröße oder Volumenanteil erkennen. Aufgrund der niedrigen Leitfähigkeit der Bi-Matrix musste eine logarithmische Skalierung verwendet werden. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der SiC-Proben und die Auswirkungen der Wärmebehandlung auf die elektrische Leitfähigkeit der Komposite erfolgt in Abschnitt 5.3.

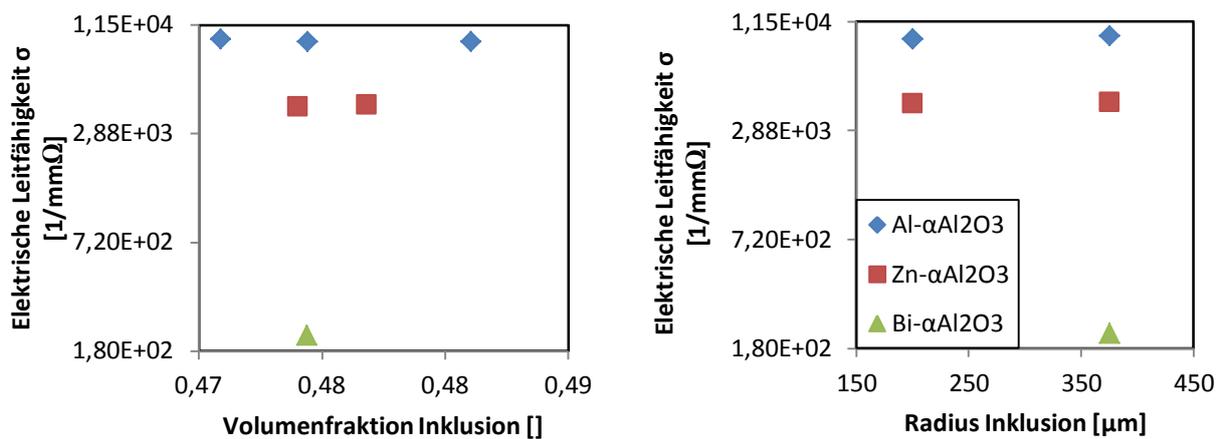


Abbildung 30: Elektrische Leitfähigkeit der Metall/ Al_2O_3 -Komposite in Abhängigkeit vom Volumengehalt der Inklusion (li.) und dem Inklusionsradius (re.)

4.6. Metallographische Untersuchungen

Die Ergebnisse der metallographischen Untersuchungen gliedern sich in die Untersuchung der hergestellten Schlitze am Lichtmikroskop und am Elektronenmikroskop. Am Elektronenmikroskop sollen dabei vor allem die Phasen, welche bei den lichtmikroskopischen Aufnahmen gefunden werden, mittels EDX auf ihre Zusammensetzung untersucht werden. Aufgrund der zum Teil geringen Konzentration bestimmter Elemente in einer Phase bzw. sehr feinen Ausscheidungen ist eine quantitative Auswertung der EDX-Analyse schwierig. Angaben zur Zusammensetzung sind immer in at% angegeben.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird für die Beschriftung der metallographischen Aufnahmen ein Probencode verwendet. Dieser folgt folgendem Schema:

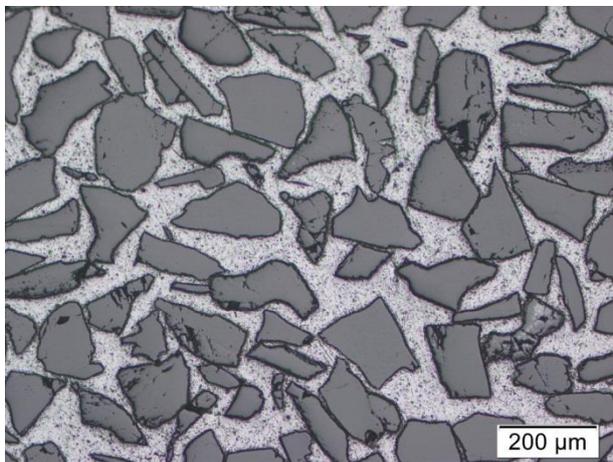
Metallmatrix/Inklusion/Infiltrationsnr./Partikeldurchmesser[μm]/Wärmebehandlungszustand/Probennr.

Die Abkürzungen für die Wärmebehandlungszustände lauten wb und nwb für wärme- sowie nicht wärmebehandelt und lg für lösungsgeglüht. Die Probennummer dient bei zwei sonst identischen Proben der Unterscheidbarkeit.

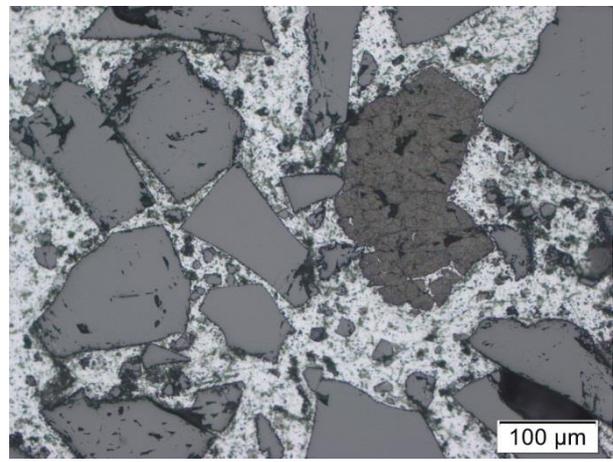
4.6.1. Lichtmikroskopische Aufnahmen

Abbildung 31 zeigt Lichtmikroskopaufnahmen unterschiedlicher Vergrößerung der Al-SiC/ESK-Proben. Bild 31a zeigt den typischen Querschnitt einer Probe. Die eckigen Partikel folgen keiner bestimmten Ausrichtung und die Matrix füllt die Zwischenräume lückenlos. Es sind zahlreiche feine Punkte in der Matrix zu sehen, welche möglicherweise Ausscheidungen von Si, Al_4C_3 oder Al_4SiC_4 darstellen. Ein Vergleich mit Bild 31b zeigt keinen optisch erkennbaren Unterschied zur nicht wärmebehandelten

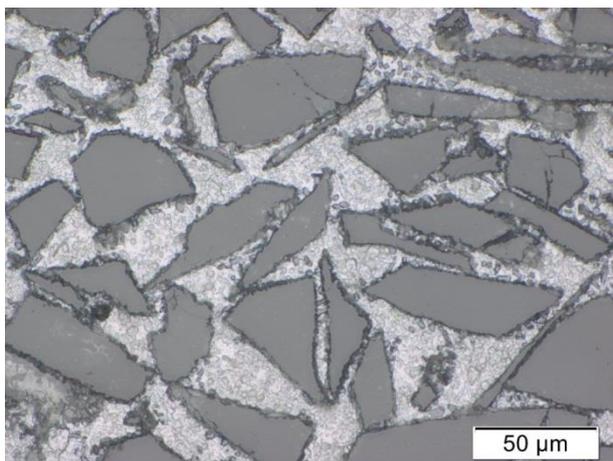
Probe. Auf Bild 31b ist ein poröser, farblich anderer Einschluss zu erkennen. Hier handelt es sich möglicherweise um eine Verunreinigung des SiC-Pulvers. Bild 30c zeigt die mit Krollreagens geätzte Matrix. Die feine Struktur stellt vermutlich die Korngrenzen in der Matrix da. Die Ätzung greift nur die Al-Matrix an. Die SiC-Partikel oder Si-Ausscheidungen werden nicht angegriffen. Auch bei der feineren Partikelgröße von 44,5 µm zeigt der Querschnitt eine vollständige Infiltration. Bild 31d zeigt dieselbe Probe wie Bild 31c im ungeätzten Zustand. In diesem Bild sind bei der höchsten Vergrößerung „Fransen“ an den Rändern der SiC-Partikel zu erkennen. Hier greift die Al-Matrix das SiC an und löst Si unter Bildung von Al-Carbid aus der Keramik. Auf diesem Bild sind die Si-Ausscheidungen ebenfalls gut erkennbar. Der Angriff an den SiC-Partikeln ist bei Proben mit größerem Partikeldurchmesser weniger gut erkennbar. Das höhere Oberflächen- zu Volumenverhältnis der feinen Partikel trägt zu einer größeren Reaktionsrate bei und führt zu mehr Si bzw. Si-Ausscheidungen in der Matrix.



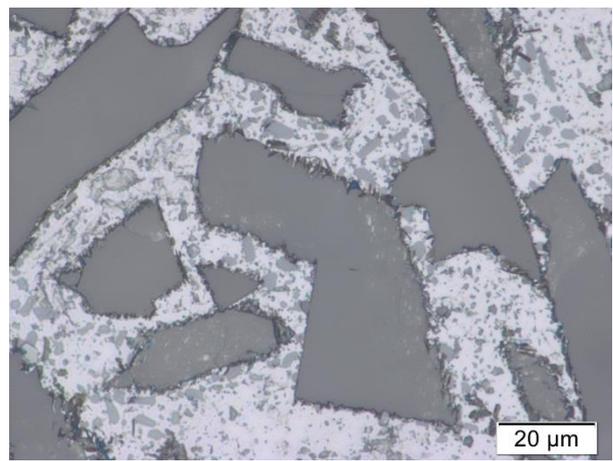
a; Al/SiC-ESK/32/129/wb/2



b; Al/SiC-ESK/45/154/nwb



c; Al/SiC-ESK/32/44,5/wb/Kroll geätzt

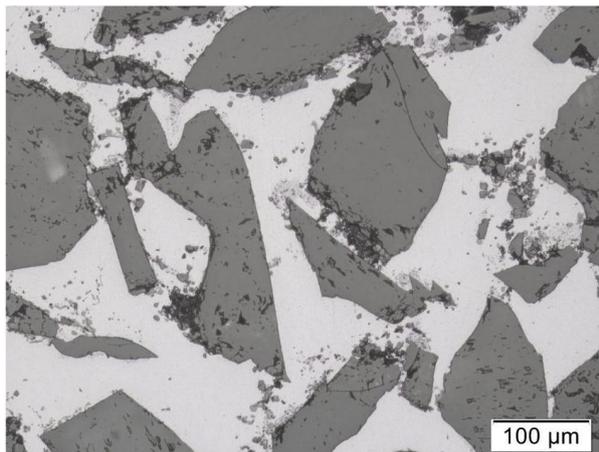


d; Al/SiC-ESK/32/44,5/wb

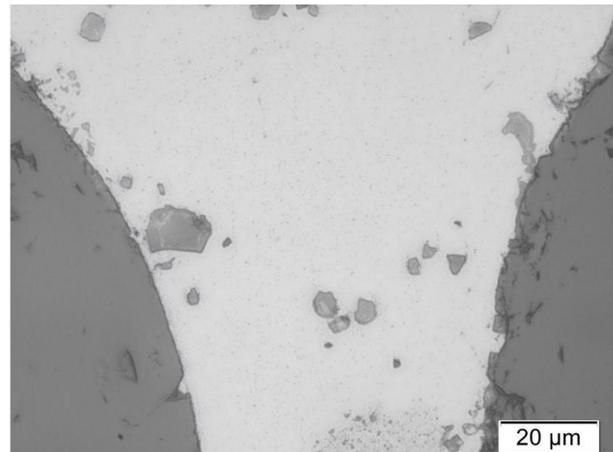
Abbildung 31: Lichtmikroskopaufnahmen der Al-SiC/ESK-Proben

Abbildung 32 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der AgSi1-SiC/ESK-Proben. Die Bilder 32a und 32b zeigen eine wärmebehandelte Probe. Im Gegensatz zur Al-Matrix weist die AgSi1-Matrix eine gewisse

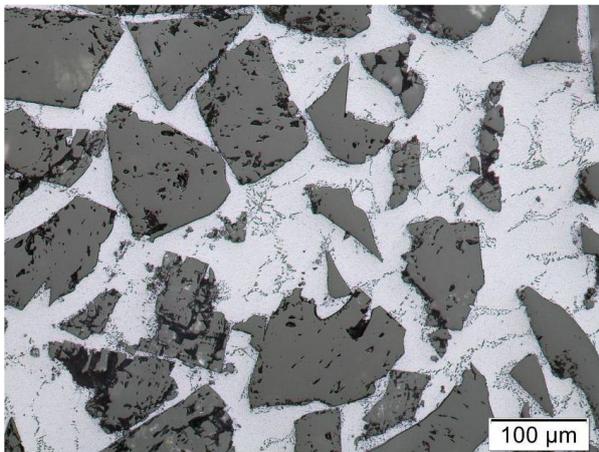
Porosität an den Rändern der Inklusionspartikel auf. Es wäre allerdings auch denkbar, dass es sich bei diesen Porositäten um Ausbrüche durch die metallographischen Präparation handelt. Es sind einige größere Ausscheidungen zu sehen. In Bild 32b lassen sich in der Matrix zahlreiche feine Ausscheidungen erkennen. Bild 32c zeigt eine Probe im unbehandelten Zustand. Hier sind die Ausscheidungen gerichtet und strukturiert und um ein Vielfaches größer. Bild 32d zeigt den Querschnitt einer Probe mit 29,2 μm Inklusionsdurchmesser. Hier zeigt sich der Grund für die unter 4.3 angesprochenen Diskrepanzen in den relativen Dichten einiger Proben. Scheinbar bildet sich während der Infiltration in der Mitte der Pulverschüttung ein Kanal, in welchen die Metallschmelze hineinfließt. In weiterer Folge drückt die Schmelze einen Teil der SiC-Partikel aus dem Graphitzylinder heraus da die Partikel für die Lochgröße im Deckel zu klein sind. Das Metall in der Mitte der Probe ist frei von Inklusionsphase und der umgebende Komposit weist eine optisch sichtbare Porosität auf, welche bei den größeren Pulvern nicht in diesem Ausmaß beobachtet werden kann. Die Metallmatrix weist wiederum strukturierte und gerichtete Ausscheidungen auf. Dieses Bild lässt sich als Gussgefüge interpretieren. Ein Hinweis auf eine Reaktion des SiC durch „Fransenbildung“ an den Partikelrändern lässt sich bei der AgSi-Matrix nicht finden.



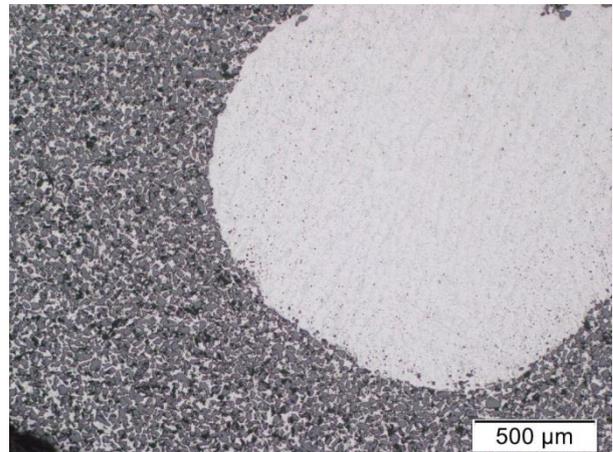
a; AgSi1/SiC-ESK/41/154/wb



b; AgSi1/SiC-ESK/41/154/wb



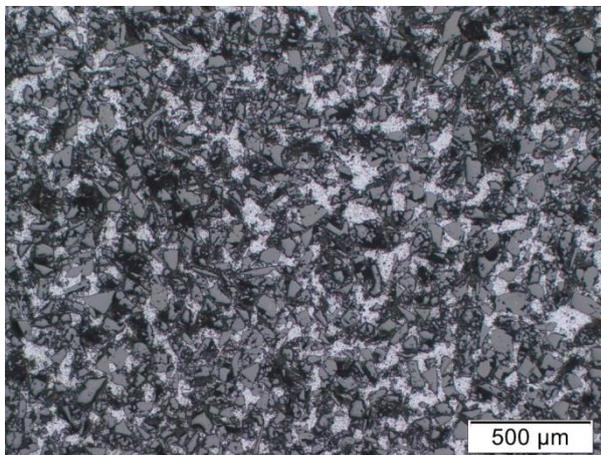
c; AgSi1/SiC-ESK/43/129/nwb



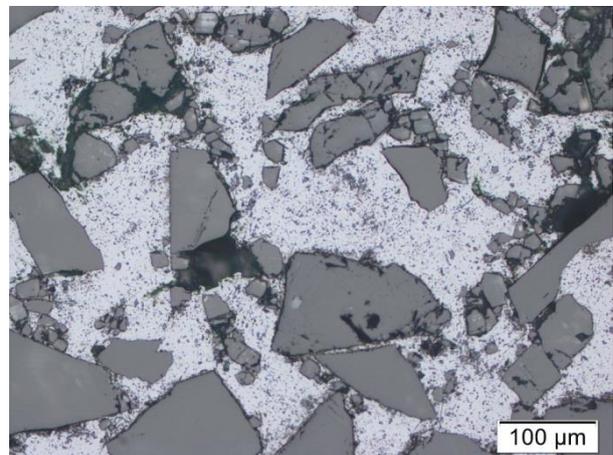
d; AgSi1/SiC-ESK/46/29,2/nwb

Abbildung 32: Lichtmikroskopaufnahmen der AgSi1-SiC/ESK-Proben

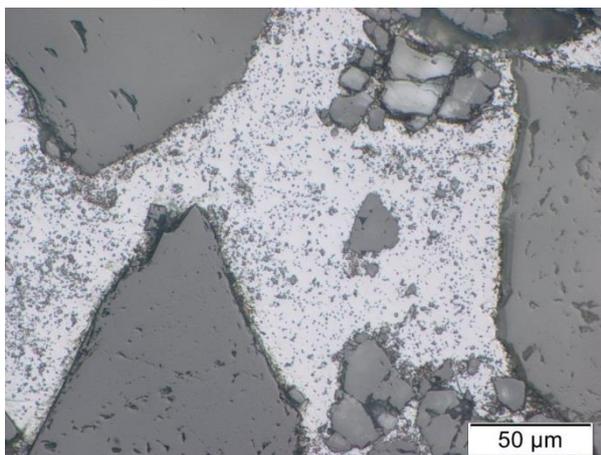
Abbildung 33 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der Zn-SiC/ESK-Proben. In Bild 33a zeigt sich die hohe Porosität der Zn-Proben mit kleinem Inklusionsdurchmesser. Die um ca. drei Prozent niedrigere relative Dichte im Vergleich zu Proben mit Al- oder AgSi1-Matrix führt zu einer gut sichtbaren Porosität im Querschnitt der Proben. Bild 33b zeigt den Querschnitt einer nicht wärmebehandelten Probe. Es ist eine gewisse Porosität, zu sehen, wobei die großen Löcher auch die Folge von Ausbrüchen während der Präparation sein können. Es sind zahlreiche Ausscheidungen bzw. kleine Partikel in der Matrix zu sehen. Ein Vergleich mit der wärmebehandelten Probe in Bild 33c zeigt keine signifikanten Unterschiede zwischen den Behandlungszuständen. Bild 33c zeigt ebenfalls einen gewissen Gradienten bzw. eine Porosität am Metall/Keramik-Interface, welches sich bei den anderen Metall/SiC-Proben nicht beobachten lässt. Es ist unklar ob dies der Probenpräparation geschuldet ist, oder auf eine schlechte Benetzung hinweist.



a; Zn/SiC-ESK/35/69/wb



b; Zn/SiC-ESK/44/129/nwb



c; Zn/SiC-ESK/38/154/wb

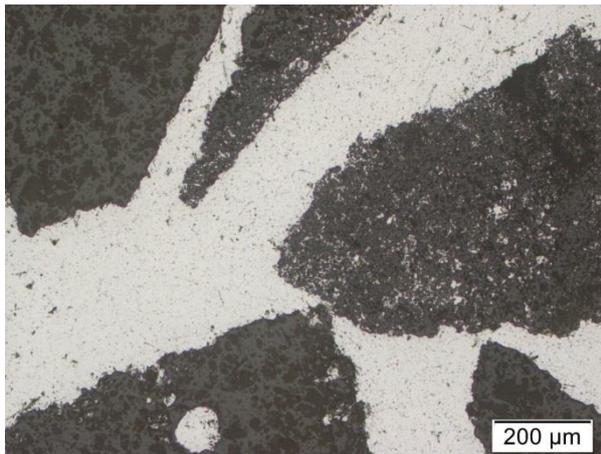
Abbildung 33: Lichtmikroskopaufnahmen der Zn-SiC/ESK-Proben

Abbildung 34 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der Me/Al₂O₃-Proben. Aufgrund der geringen Unterschiede zwischen den Aufnahmen im wärmebehandelten und nicht wärmebehandelten Zustand wurde bei diesen Aufnahmen auf eine direkte Gegenüberstellung verzichtet. Bild 34a zeigt den

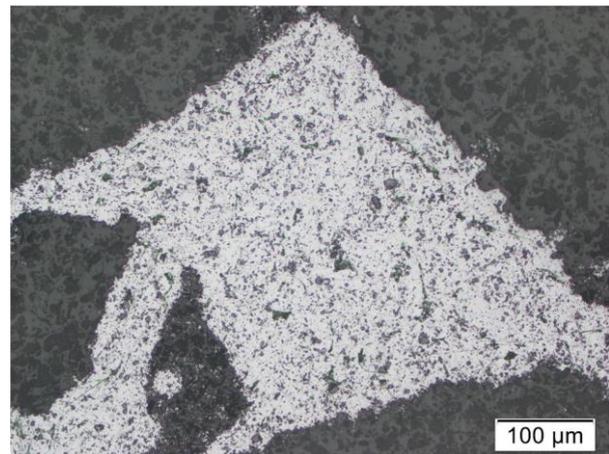
Querschnitt der Ag/Al₂O₃-Probe. Die Matrix zeigt eine geringe Menge an Einschlüssen, wobei die schwarzen Punkte auch auf eine durch die Matrix verschmierte Porosität hindeuten könnten. Wie schon an den Pulvern in Abbildung 21 zu sehen ist, ist das Al₂O₃ von Almatis porös und die Oberfläche uneben. Bild 34b zeigt die Matrix einer wärmebehandelten Al/Al₂O₃-Probe. Das Bild unterscheidet sich kaum von der Ag/Al₂O₃-Probe. Auch hier zeigen sich Einschlüsse, welche höchstwahrscheinlich auf den Feinanteil des Al₂O₃-Pulvers zurückzuführen sind.

Bild 34c zeigt eine wärmebehandelte Zn-Al₂O₃-Probe, welche für wenige Sekunden mit einprozentiger Nital-Lösung geätzt wurde. Ähnlich der Aluminiummatrix in Bild 31c der Abbildung 31 zeigt auch die Zn-Matrix feine Linien, welche vermutlich Korngrenzen darstellen. Auf dieser Aufnahme sind keine Einschlüsse zu erkennen.

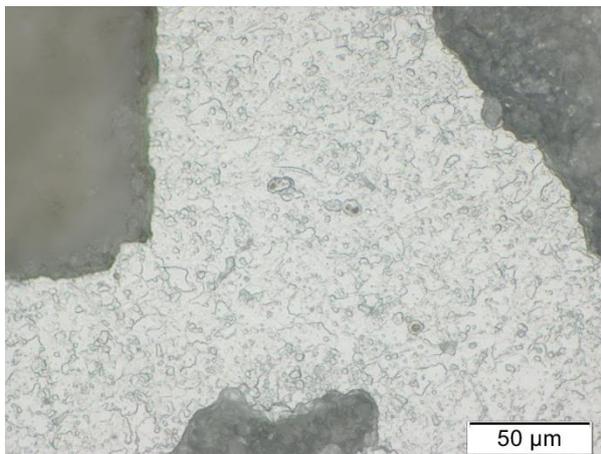
Bild 34d zeigt die Zn/Al₂O₃-Probe welche mit Treibacher Korund hergestellt wurde. Die Einschlüsse in der Matrix sind möglicherweise Abrieb von Al₂O₃, der während der Präparation entsteht. Die Inklusionspartikel ähneln auch im infiltrierten Zustand in ihrer Form und Oberflächenbeschaffenheit eher den SiC-Partikeln von ESK als dem Al₂O₃ von Almatis.



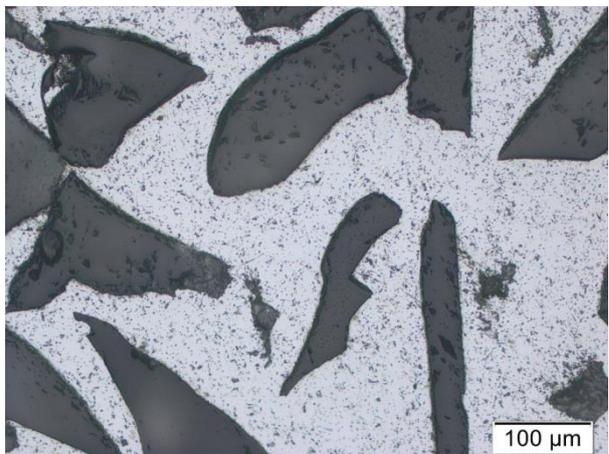
a; Ag/Al₂O₃-Almatis/20/750/nwb



b; Al/Al₂O₃-Almatis/33/400/wb



c; Zn/Al₂O₃-Almatis/19/400/wb/1%Ni geätzt

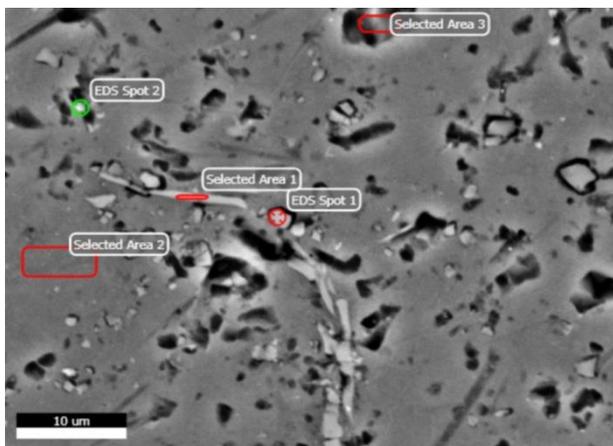


d; Zn/Al₂O₃-Treibacher/14/180/nwb

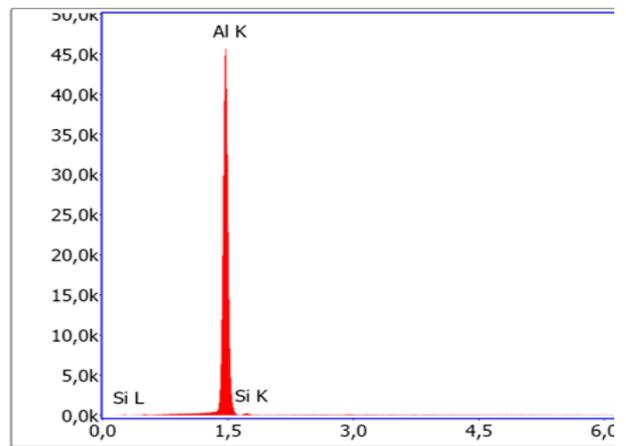
Abbildung 34: Lichtmikroskopaufnahmen der Me/Al₂O₃-Proben

4.6.2. REM-Aufnahmen

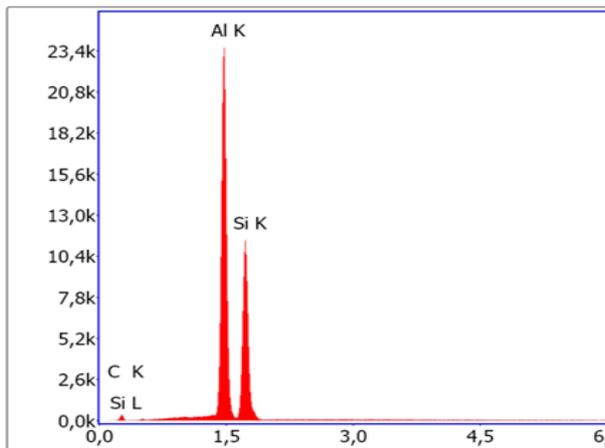
Abbildung 35 zeigt EDX-Messungen einer nicht wärmebehandelten Al-SiC/ESK-Probe. Die Elementanalyse der Matrix in Spektrum 35a zeigt reines Aluminium mit minimalem Gehalt an Si. Die Spektren der Ausscheidungen in Bild 35b und 35c zeigen unterschiedliche Gehalte von Si, C, Al und im Falle der nadelförmigen Ausscheidung auch eine geringe Menge Sauerstoff. Eine exakte Aussage über die Verbindung, welche sich ausscheidet, ist aufgrund der mangelnden Quantifizierbarkeit schwierig. Da die Ausscheidungen heller als die Matrix sind sollten sie schwerer als die Matrix sein und daher einen großen Anteil Si enthalten. SiC ist im BSE-Detektor allerdings aufgrund seiner geringeren atomaren Masse wesentlich dunkler als die schwerere Al-Matrix. Es handelt sich also vermutlich um undefinierte Al-Si-Verbindungen mit wechselndem Gehalt an Si, welche während des Infiltrationsprozesses gebildet werden. Sauerstoff ist nur in minimalen Mengen vorhanden und wahrscheinlich der Lagerung der Proben an der Luft geschuldet.



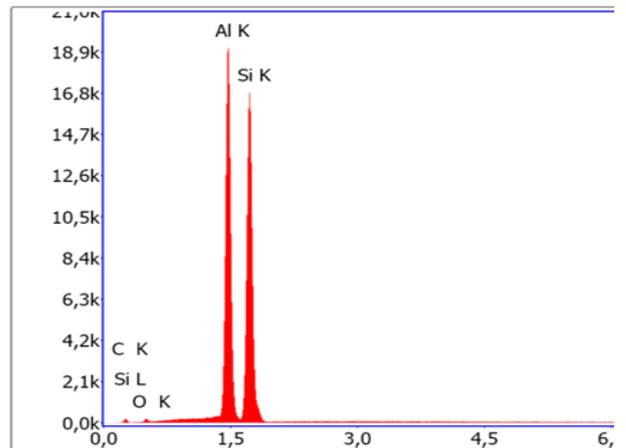
Al/SiC-ESK/45/154/nwb



a; Matrix-Selected Area 2



b; SiC-Partikel-EDS Spot1

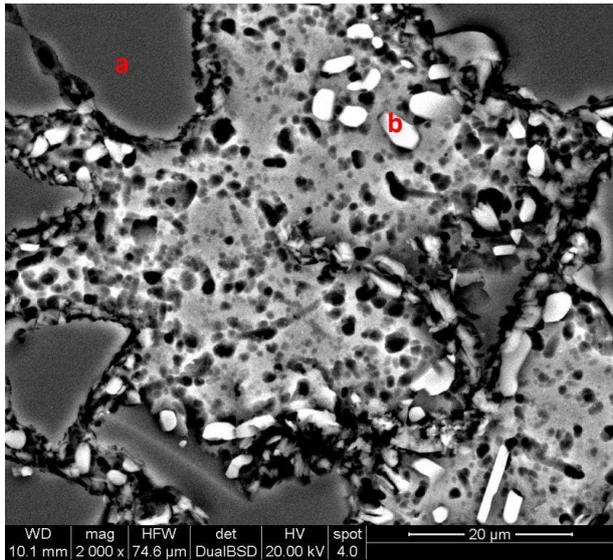


c; Selected Area 1-Ausscheidung

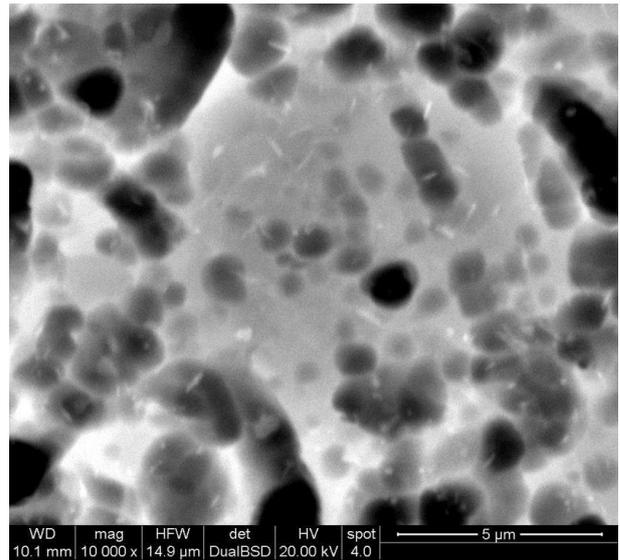
Abbildung 35: EDX-Analyse der Probe Al/SiC-ESK/45/154/nwb

Abbildung 36 zeigt REM-Aufnahmen und ein Mapping der Probe Al/SiC-ESK/32/44,5/wb. Das erste Bild links oben zeigt die SiC-Inklusionen (a) und Si-Ausscheidungen (b). Eine Nahaufnahme der Matrix zeigt kleine nadelförmige Ausscheidungen, bei denen es sich aufgrund der Farbe wahrscheinlich ebenfalls um Si-Ausscheidungen handelt.

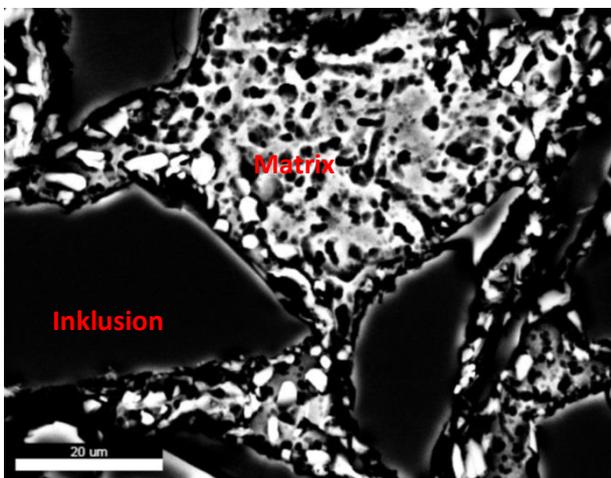
Das Mapping umfasst die Elemente C, Al und Si. Neben den erwarteten großen Mengen in der Inklusion zeigt sich Kohlenstoff in wesentlich geringerer Konzentration auch in der Matrix. Dies ist ein Hinweis darauf, dass Al und SiC während der Wärmebehandlung zu feinem Al_4C_3 reagieren. Aluminium zeigt sich laut Mapping nur in der Matrix während sich Si, neben den Inklusionen auch in großen Konzentrationen in den Ausscheidungen wiederfindet. Die feinen Nadeln, welche in der Aufnahme der Matrix zu sehen sind, lassen sich mittels Mapping nicht auflösen.



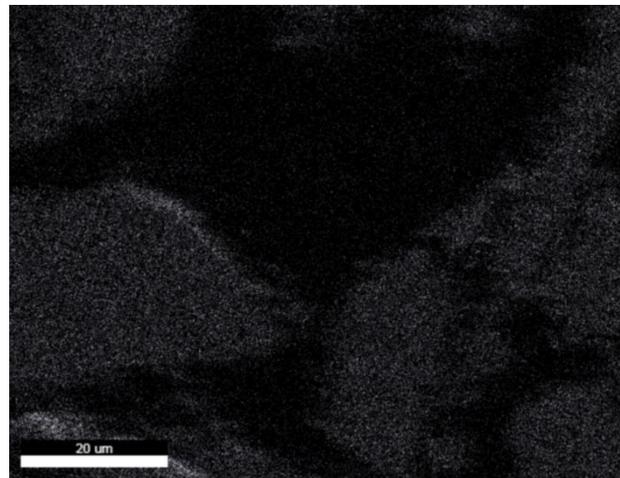
Al/SiC-ESK/32/44,5/wb



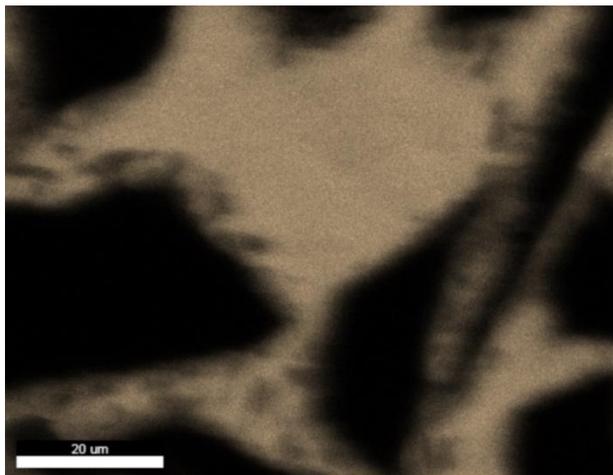
Matrix



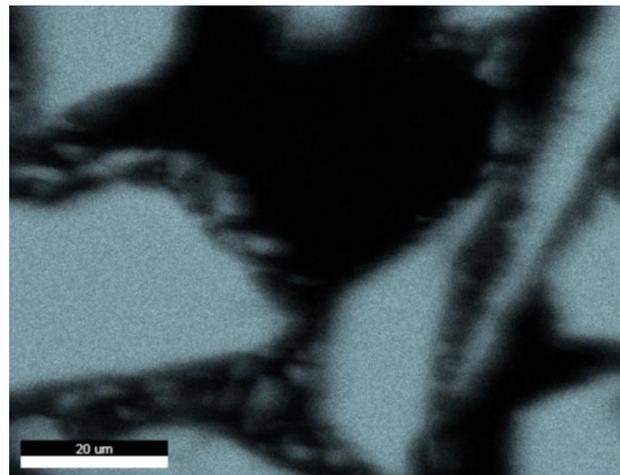
Al/SiC-ESK/32/44,5/wb



a; Mapping C: Matrix 10 at%; Inklusion 38 at%



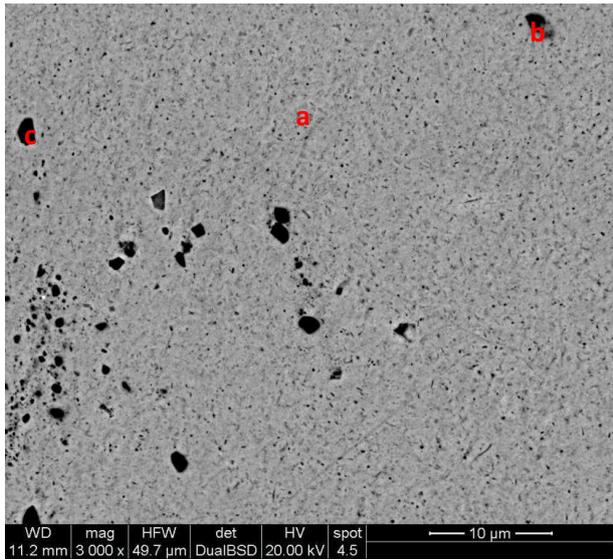
b; Mapping Al: Matrix 70 a%; Inklusion 6 a%



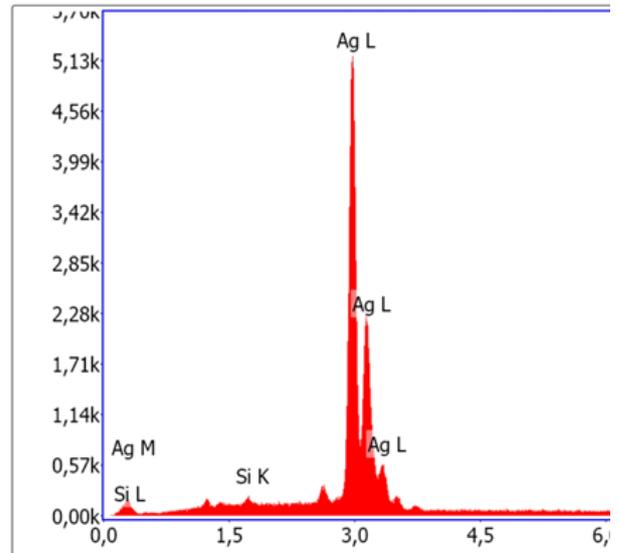
c; Mapping Si: Matrix 20 a%; Inklusion 56 a%

Abbildung 36: REM-Aufnahmen und Mapping der Elemente Al, Si und C der Probe Al/SiC-ESK/32/44,5/wb

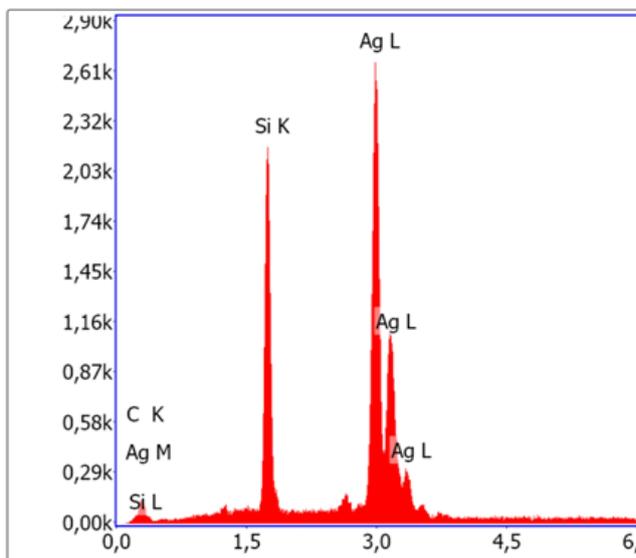
Abbildung 37 zeigt das Gefüge einer wärmebehandelten AgSi1/SiC-Probe. Ebenso wie unter dem Lichtmikroskop sind auch hier feine Ausscheidungen zu sehen, welche sich über die gesamte Probe regelmäßig verteilen. In diesem Fall sind die Ausscheidungen leichter als die Matrix und somit dunkler als die AgSi-Matrix. Die EDX-Analyse zeigt für die Matrix Ag mit einem Si-Anteil von 1,9 a%. Dieser relativ hohe Anteil wird durch die Si-Ausscheidungen in der Matrix verursacht, welche bei der flächigen Messung der Matrix mit erfasst wurden. Die Messung der Ausscheidung in Bild 37b zeigt ein SiC-Partikel mit Ag aus dem Hintergrund und in Bild 37c ist das Spektrum einer größeren Si-Ausscheidung zu sehen.



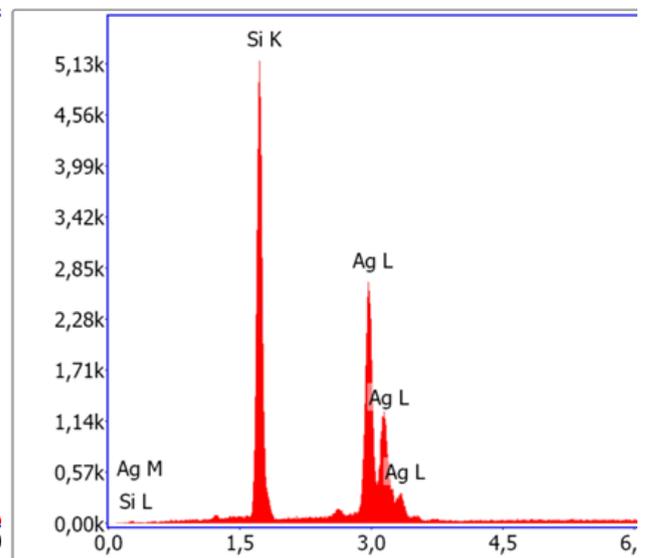
AgSi1/SiC-ESK/41/154/wb



a; Matrix



b; SiC-Partikel



c; Si-Ausscheidung

Abbildung 37: EDX-Analyse der Probe AgSi1/SiC-ESK/41/154/wb

Unter Abbildung 38 ist das Gefüge der Probe AgSi1/SiC-ESK/43/129/nwb zu sehen. Das Gefüge der Probe unterscheidet sich rein optisch in der Verteilung der Si Ausscheidungen von der wärmebehandelten Probe. Die Matrix weist einen Si-Gehalt zwischen 1,3 und 1,6 a% auf. Der größere Si-Anteil kann wahrscheinlich auf die Reaktion der Matrix mit dem SiC während der Infiltration zurückgeführt werden. Es gilt allerdings zu bedenken, dass der relative Fehler der Quantifizierung bei Si in diesem Fall bis zu 40 % beträgt, was gesicherte Aussagen zum Verhalten des Si-Gehaltes in der Matrix sowohl für wärme- als auch nicht wärmebehandelte Proben schwierig macht. Die Zusammensetzung der Si-Ausscheidungen unterscheidet sich nur gering von den Ausscheidungen in der wärmebehandelten Probe.

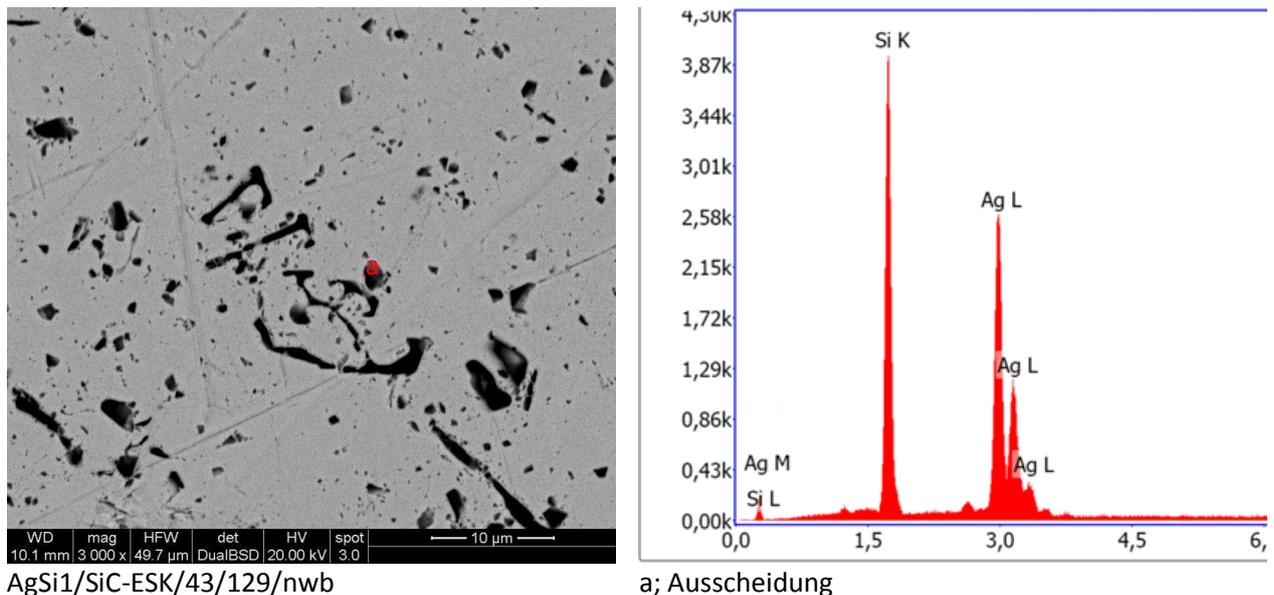


Abbildung 38: EDX-Analyse der Probe AgSi1/SiC-ESK/43/129/nwb

Abbildung 39 zeigt einen Vergleich zwischen einer wärme- und einer nicht wärmebehandelten Zn-SiC/ESK-Probe. Wie schon an den Aufnahmen am Lichtmikroskop (siehe Abbildung 33) zu erkennen ist, gibt es kaum Unterschiede im Gefüge. Die Matrix besteht in beiden Fällen aus reinem Zn, die Partikel in der Matrix sind Feinanteil bzw. Abrieb der SiC-Inklusion mit Zn aus dem Hintergrund der Anregungsbirne.

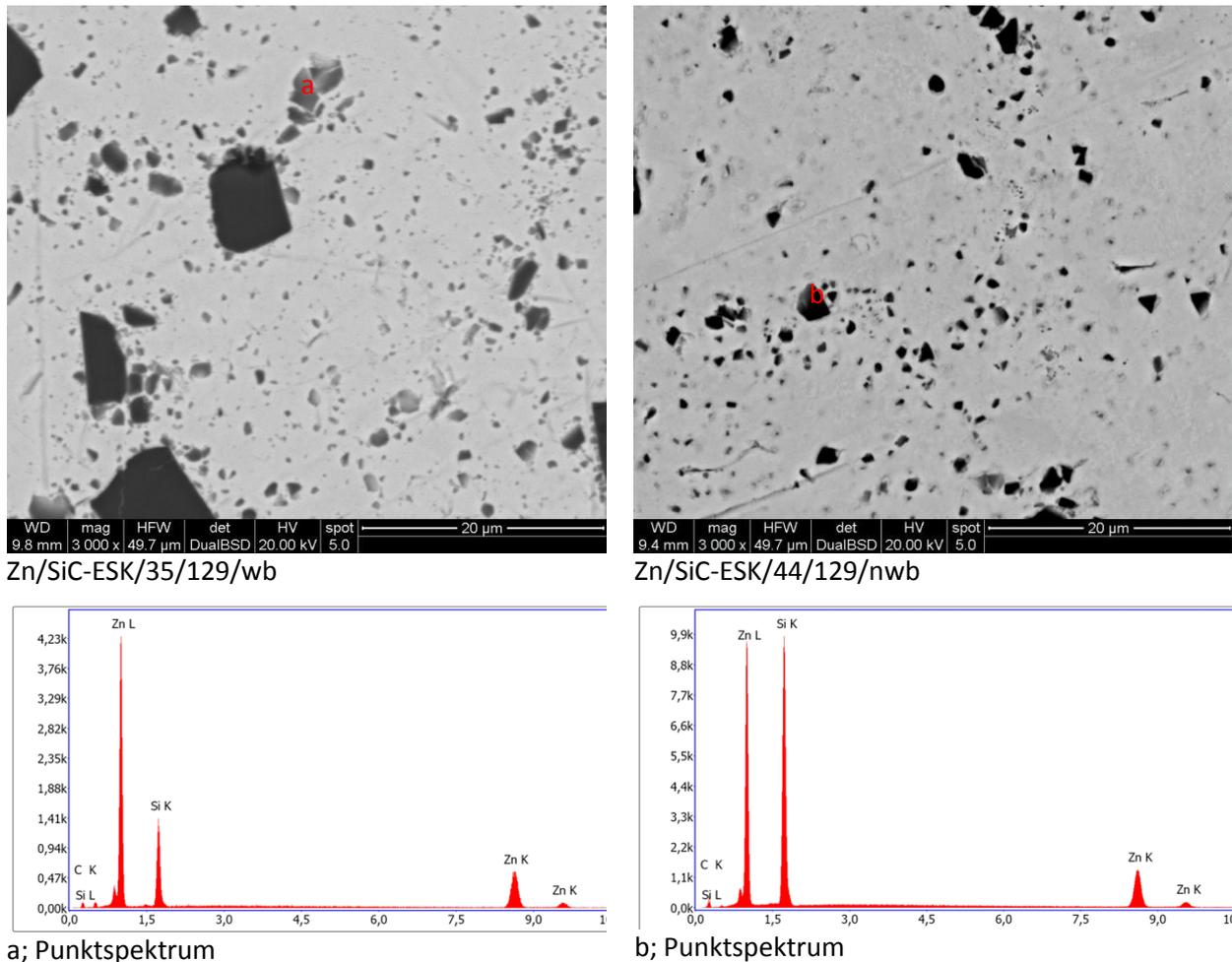
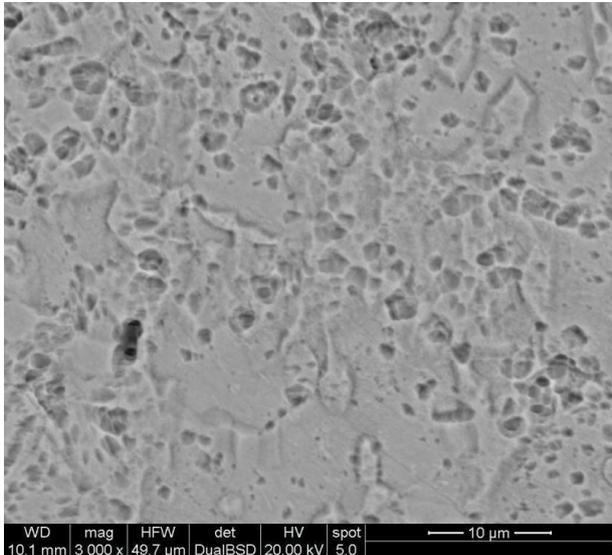


Abbildung 39: EDX-Analyse der Proben Zn/SiC-ESK/35/129/wb und Zn/SiC-ESK/44/129/nwb

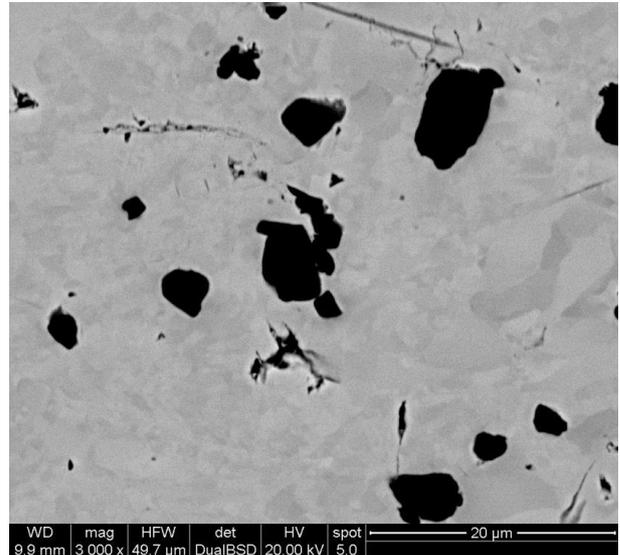
Abbildung 40 zeigt REM-Aufnahmen der Me/Al₂O₃-Proben. Bild 40a zeigt die mit Nital geätzte Matrix einer Zn-Probe. Die EDX-Analyse (Bild 40d) liefert ausschließlich Zn ohne Al- oder O-Anteile. Dies ist aufgrund der fehlenden Reaktivität zwischen Matrix und Inklusion zu erwarten. Des Weiteren ist an dieser Aufnahme zu erkennen, dass die Ätzung der Matrix nicht bevorzugt an den Korngrenzen geschieht sondern sich rein zufällig über die Oberfläche verteilt. Dies kann man aufgrund der fehlenden Auflösung im Lichtmikroskop nicht erkennen.

Bild 40b zeigt eine Aufnahme der Bi/Al₂O₃-Probe. Die schwarzen Partikel in der Matrix sind feine Al₂O₃-Partikel. Die unterschiedlichen Farben in der Matrix sind laut EDX nicht auf eine unterschiedliche Zusammensetzung zurückzuführen. Sowohl die hellgrauen als auch die dunkleren Bereiche bestehen aus reinem Bi ohne Verunreinigungen. Möglicherweise sind hier unterschiedlich angeordnete Kristallite zu sehen. Da die Probe nicht geätzt wurde, kann diese Strukturierung nur durch die Präparation entstanden sein. Möglicherweise weist die OP-AN-Suspension, mit welcher diese Probe poliert wurde, eine gewisse Ätzwirkung für Bi auf. Prinzipiell ist die Ätzung relativ schwach, da sie unter dem Lichtmikroskop nicht zu erkennen ist. Bild 40c zeigt eine Al/Al₂O₃-Probe. Ähnlich wie bei den mit Bismut und Zink infiltrierten

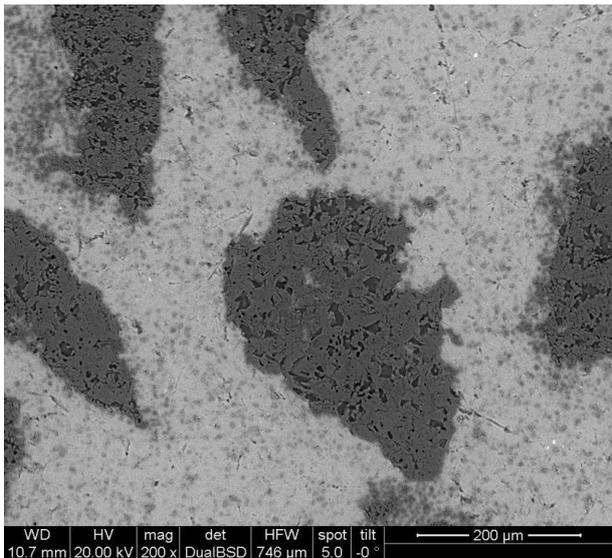
Al_2O_3 -Proben zeigt sich auch in der Aluminiummatrix keine durch EDX messbare Verunreinigung. Aufgrund der schwierigen Präparation sind einige feine Risse in der Metallmatrix zu sehen. Ein gewisser Feinanteil, bzw. Abrieb der Al_2O_3 -Partikel ist in der Matrix ebenfalls zu erkennen.



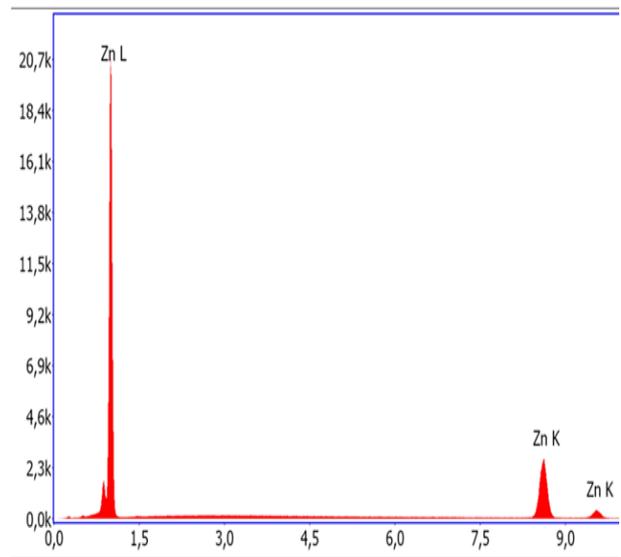
a; Zn/ Al_2O_3 -Almatis/19/400/wb/1 % Ni



b; Bi/ Al_2O_3 -Almatis/16/750/nwb



c; Al/ Al_2O_3 -Almatis/33/400/wb



d; EDX-Spektrum Matrix Bild 40a

Abbildung 40: REM-Aufnahmen und EDX-Spektrum der Me/ Al_2O_3 -Proben

4.7. Kontaktwinkelmessung und Bestimmung der Adhäsionsarbeit

Zur Berechnung der Oberflächenspannung der untersuchten Metalle wurde das Modell nach Dorsey (siehe 3.6.3) herangezogen. Durch den Vergleich der Messungen mit Literaturwerten hat sich gezeigt, dass dieses Modell für den gegebenen Versuchsaufbau die besseren Ergebnisse liefert.

4.7.1. Messungen auf SiC

Während sich Bi und Ag ohne Probleme unter Ar in der Sessile-Drop-Anordnung messen lassen, blieb eine Tropfenbildung bei AgSi1 und Zn sowohl unter Ar- als auch unter H₂-Atmosphäre aus. Zur Veranschaulichung dieses Sachverhalts zeigt Abbildung 41 die Proben von Zn (links) und Ag (rechts) auf SiC unter H₂. bzw. Ar nach der Messung. Ag bildet knapp über dem Schmelzpunkt einen symmetrischen Tropfen, während bei Zn selbst bei Temperaturen 100° über der Schmelztemperatur keine signifikante Änderung in der Gestalt der Probe beobachtet werden kann. Mit der Dispensed-Drop Methode ließen sich sowohl AgSi1 als auch Zn ohne weitere Probleme unter Ar messen.

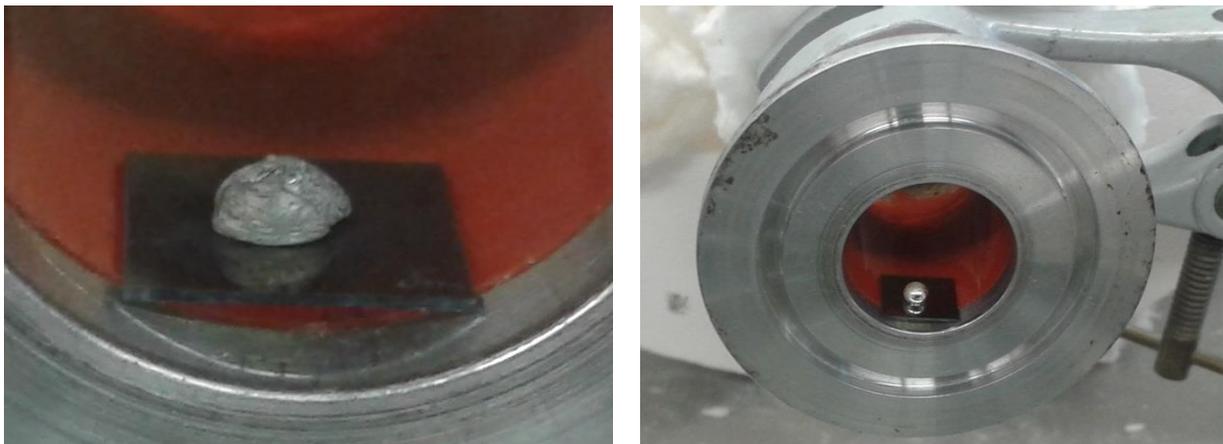


Abbildung 41: fehlende Tropfenbildung von Zn auf SiC-Substrat unter H₂ (links); Ausbildung eines symmetrischen Tropfens von Ag auf SiC unter Ar (rechts)

Die durchgeführten Messungen auf SiC-Substrat sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Wie im oberen Absatz angedeutet konnten Proben, bei welchen sich kein Tropfen gebildet hat, nicht ausgewertet werden. Um Fehler in der Auswertung der Proben, sowohl was Bildauswahl als auch Ausmessen der gewählten Aufnahmen betrifft, abschätzen zu können wurden einige Proben zweimal ausgewertet. Dabei wurde einmal das Video, welches während der Messung aufgenommen wird zur Auswertung herangezogen und einmal ein Foto der Probe, welches nach der Messung mittels Kamera erstellt wurde. Dies war vor allem bei den unter 800 °C schmelzenden Metallen eine gute Ergänzung, da die Videoaufnahmen dieser Proben aufgrund von fehlender Wärmestrahlung oftmals schlechten Kontrast

aufwiesen. Anhand der Ergebnisse der beiden Auswertungen von Bi zeigt sich, dass sich die Kontaktwinkel nur wenig unterscheiden, die Berechnungen der Oberflächenenergie und der Adhäsionsarbeit weisen allerdings stärkere Unterschiede auf.

Betrachtet man die Kontaktwinkel fällt zunächst auf, dass alle untersuchten Metalle auf SiC nicht benetzend sind. Den niedrigsten Kontaktwinkel auf SiC weist mit 107° Zn auf, gefolgt von Ag, Bi und AgSi1. Bei der Oberflächenenergie zeigt sich ein leicht anderes Bild. Hier liegen Ag und Bi voran, Zn und AgSi1 weisen tendenziell geringere Oberflächenenergien auf.

Bei der Adhäsionsarbeit W_a , welche grundsätzlich die größte Aussagekraft bezüglich einer möglichen Infiltration liefern sollte, liegt Zn vor Ag, Bi und AgSi1. Dies steht prinzipiell nicht im Widerspruch zu den Ergebnissen der Infiltration, allerdings ist es schwer erklärbar, weshalb die Zugabe von Si zu Ag die Adhäsionsarbeit auf einem SiC-Substrat herabsetzen sollte. Mögliche Lösungsvorschläge für diese Diskrepanz sind in der Diskussion (5.4.1) aufgeführt.

Tabelle 15: Messung des Kontaktwinkels, sowie Bestimmung von Oberflächenenergie und Adhäsionsarbeit der Matrixmetalle auf 4-H-SiC

Methode	Auswertung	Metall	Atmosphäre	Kontaktwinkel [°]	Oberflächenenergie δ_{lv} [mN/m]	W_a [mJ/m ²]
Sessile Drop	Video	Bi	Ar	125	1334	573
Sessile Drop	Foto	Bi	Ar	127	1019	404
Sessile Drop	Video	Ag	Ar	119	1177	600
Dispensed Drop	Video	Zn	Ar	107	1126	788
Dispensed Drop	Video	AgSi1	Ar	138	1082	279
Sessile Drop	-	Zn	H ₂	-	-	-
Sessile Drop	-	AgSi1	H ₂	-	-	-

4.7.2. Messungen auf Al₂O₃

Die Untersuchung des Benetzungsverhaltens auf Al₂O₃ sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Mit Ausnahme der AgSi1-Legierung weisen alle untersuchten Metalle im Vergleich zur Messung auf SiC-Substrat niedrigere Kontaktwinkel auf. Mit Ausnahme von Ag sind auf Al₂O₃ alle Metallmatrixen nicht benetzend. Die Kontaktwinkel von Bi und Zn sind mit 102° bzw. 106° relativ nahe beieinander und liegen im Mittelfeld zwischen dem minimal benetzenden Ag (85°) und der sehr schlecht benetzenden AgSi1-Legierung.

Die höchste Oberflächenenergie weist Zn auf. In der Tat sind die Werte bei Zn so hoch, dass ihre Plausibilität angezweifelt werden darf. Die weitere Reihenfolge lautet Ag vor Bi und AgSi1. Die Adhäsionsarbeit weist die gleichen Zusammenhänge auf. Aufgrund der hohen Oberflächenenergie hebt sich auch die Adhäsionsarbeit von Zn auf Al₂O₃ stark von den restlichen untersuchten Metallen ab.

Eine weitere Diskussion der Ergebnisse folgt in Abschnitt 5.4.2.

Tabelle 16: Messung des Kontaktwinkels, sowie Bestimmung von Oberflächenenergie und Adhäsionsarbeit der Matrixmetalle auf Al_2O_3

Methode	Auswertung	Metall	Atmosphäre	Kontaktwinkel [°]	Oberflächenenergie δ_{lv} [mN/m]	W_a [mJ/m ²]
Sessile Drop	Video	Bi	Ar	102	857	687
Dispensed Drop	Bild Stereomikroskop	Zn	Ar	109	2216	1512
Dispensed Drop	Video	Zn	Ar	103	1922	1482
Sessile Drop	*	Ag	Ar	85	932	1013
Dispensed Drop	*	AgSi1	Ar	137	710	188
Sessile Drop	-	Zn	Ar	-	-	-

*Daten zu Ag und AgSi1 auf Al_2O_3 sind aus der Diplomarbeit von E. Aschauer entnommen[40]

5. DISKUSSION

5.1. Infiltration und Charakterisierung

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die Infiltration der Keramikpartikel mit steigendem Oberflächen- zu Volumenverhältnis immer schwieriger wird. Al_2O_3 scheint mit keiner der untersuchten Metallmatrixes eine infiltrationsfördernde Verbindung zu bilden. Schon bei Teilchengrößen im Bereich von mehreren hundert μm werden die Kanäle so eng, dass die hohen, der Benetzung entgegenlaufenden, Kapillarkräfte eine Infiltration der Partikel verhindern. Während die chemischen Reaktionen zwischen SiC und Matrix bei AgSi und Al eine Infiltration bis 29 μm ermöglichen, sind diese Reaktionen beim System Me/ Al_2O_3 nicht vorhanden oder nicht stark genug ausgeprägt um eine Infiltration zu ermöglichen. Zu höheren Partikelgrößen als ein mm zu gehen ist aufgrund der Probengeometrie schwierig, da der Durchmesser der Proben nur acht mm groß ist und eine gleichmäßige Verteilung der Partikel nicht mehr gewährleistet ist bzw. die Partikel untereinander verkeilen und der Volumengehalt der Inklusion somit stark sinkt. Des Weiteren ist das Ziel dieser Arbeit die Untersuchung der Grenzfläche zwischen Inklusion und Metallmatrix und der Einfluss eben dieser Grenzfläche auf die thermische Leitfähigkeit wird bei größer werdenden Partikeln immer schwerer zu beobachten. Außerdem führen gröbere Partikel zu größeren Messfehlern, da der Kurvenverlauf der Wärmeleitfähigkeit sich logarithmisch abflacht (siehe Abbildung 22). Dies ist in Anbetracht der zu erwartenden fünf Prozent Fehlerspanne bei der Wärmeleitfähigkeitsmessung problematisch. Idealerweise sollte Partikel in jenem Partikelgrößenbereich der Kurve infiltriert werden, in welchem die Wärmeleitfähigkeit der Komposite steil nach unten geht, die Auswirkungen des Interfacewiderstandes also gut beobachtbar sind. Um kleinere Teilchengrößen gerade bei Al_2O_3 zu infiltrieren bedarf es einer Veränderung der Oberfläche um die Benetzbarkeit bzw. Reaktivität zwischen Inklusionsphase und Matrix zu verbessern. Da allerdings eine möglichst reine Me/ Al_2O_3 -Grenzfläche untersucht werden soll, ist eine Beschichtung der Partikel oder eine ähnliche Präparation kontraproduktiv. Ein anderer Ansatz wäre eine Anpassung der Infiltrationsapparatur um zum Beispiel mit größerem Druck arbeiten zu können. Dies ist allerdings zeit- und kostenintensiv und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Auffällig ist, dass sich das unreinere SiC aus dem Lager (technisches SiC) im Allgemeinen besser infiltrieren lässt, als das SiC/grün von ESK. Trotz mehrmaliger Versuche konnte SiC/ESK mit einer Teilchengröße von 310 μm nicht von Ag infiltriert werden, während eine Infiltration des SiC/tech. mit einer Partikelgröße von 150 μm im ersten Versuch gelang. Einschränkend gilt zu bemerken, dass der erhaltene Komposit ein sehr schlechte Oberflächenqualität aufweist, welche zum Beispiel eine Messung seiner elektrischen Leitfähigkeit erschwert. Ähnliches zeigt sich auch für Zn-SiC. Dafür können einerseits

die Verunreinigungen im SiC, welche möglicherweise die Benetzung oder eine Verbindungsbildung bevorzugen, andererseits Reaktionen an der Oberfläche während der Lagerung, vorzugsweise Oxidschichtbildung verantwortlich sein.

Eine weitere Auffälligkeit betrifft die AgSi1-SiC/ESK-Proben. Trotz zahlreicher Versuche konnte die Partikelgröße 44,5 μm nicht erfolgreich infiltriert werden obwohl die nächstkleinere Partikelgröße erfolgreich infiltriert werden konnte. Eine Erklärung dafür liefern die Beobachtungen, welche unter 4.2 und 4.5.1 gemacht wurden. Scheinbar sind die 29,2 μm Partikel so klein, dass sie während der Infiltration durch die Löcher am oberen Ende der Form herausgedrückt werden können und somit in diesen Proben effektiv ein höheres Matrixvolumen vorliegt. Dies erklärt sowohl die SiC-Partikel in der erstarrten Schmelze im Tiegel, als auch die hohe elektrische Leitfähigkeit der AgSi1-Proben mit kleinem Partikeldurchmesser. Außerdem erklärt es, dass manche dieser Proben eine höhere relative Dichte als theoretisch möglich aufweisen, da mit dem falschen Matrixvolumen gerechnet wird.

Aufgrund dieser Beobachtung ist die Vermutung naheliegend, dass die AgSi1-Legierung SiC-Partikel unter 50 μm nicht infiltriert bzw. eine Infiltration der 29,2 μm Partikel durch das Aufschwimmen der Inklusionsphase nur vorgetäuscht wird. Um diesen Verdacht zu bestätigen wurde versucht mit einer AgSi3-Legierung die 44,5 μm und 29,2 μm SiC/ESK-Pulver zu infiltrieren. Aufgrund des höheren Si-Gehaltes sollte diese Legierung eine bessere Benetzung und Infiltrierbarkeit für SiC aufweisen. Allerdings konnte, bei sonst gleichen Infiltrationsbedingungen (selber Druck, Haltezeit und Temperatur) auch mit dieser Legierung keine Probe hergestellt werden.

Zur Lösung dieses Problems gibt es mehrere Ansätze. Die Löcher noch kleiner zu machen, würde eine maschinelle Fertigung der Graphitdeckel erforderlich machen, da 0,1 mm-Bohrer nicht kommerziell erhältlich sind. Außerdem wird der Druckverlust durch den kleiner werdenden Eintrittsdurchmesser für die Schmelze noch größer und somit eine Infiltration noch schwieriger. Alternativ kann man versuchen, die Inklusionen in die Form zu pressen, um ein Aufschwimmen durch die entstehende Haftreibung zu verhindern. Bei ersten Versuchen zeigte sich allerdings, dass aufgrund der fragilen Probenform kaum Kraft auf die Pulverschüttung ausgeübt werden kann. Des Weiteren ist die homogene Verdichtung der Proben schwierig. Dies äußert sich dadurch, dass die Partikel im unteren Teil der Form zwar aneinander haften die Partikel im oberen Teil der Form allerdings kaum Haftung aufweisen bzw. durch den Stempel aus der Probe herausgetragen werden und während der Infiltration trotzdem aufschwimmen. Trotz dieser Schwierigkeiten könnten ein Vorpressen der Partikel und ein Verzicht auf den oberen Deckel in der Graphitform zu besseren Infiltrationsergebnissen führen.

Zn ließ sich mit SiC/ESK bis 69 μm infiltrieren. Die metallographischen Aufnahmen (siehe 4.6) zeigen, ebenso wie die relative Dichte der Proben, eine höhere Porosität. Diese Porosität ist möglicherweise für die Unregelmäßigkeiten in den Eigenschaften der Zn-Komposite verantwortlich. Interessanterweise zeigen die Zn-Komposite, welche mit technischem SiC hergestellt wurden, einen nahezu perfekten

linearen Zusammenhang bei der Bestimmung von h_c (siehe Abbildung 23). Diese zeigen, wie in Tabelle 11 zu sehen ist, eine im Schnitt um vier Prozent höhere relative Dichte als die mit SiC/ESK hergestellten Zn-Komposite auf. Außerdem ließ sich Zn mit diesem Pulver bis zu einem Partikeldurchmesser von 37 μm infiltrieren.

Die Ergebnisse legen also die Vermutung nahe, dass technisches SiC zumindest für Ag und Zn einfacher zu infiltrieren ist. Diese bessere Infiltrierbarkeit wiegt die niedrigere Wärmeleitfähigkeit der Inklusionen allerdings nicht auf. Wie in Abbildung 22 zu sehen ist zeigen die Zn-SiC/tech.-Komposite eine deutlich niedrigere Leitfähigkeit als die Zn-SiC/ESK-Komposite.

5.2. Thermische Interfaceleitfähigkeit

Betrachtet man die Regressionsgeraden und ihr jeweiliges Bestimmtheitsmaß in Abbildung 23 genauer, lassen sich drei Fälle unterscheiden. Abbildung 23 ist für alle Wärmebehandlungszustände repräsentativ, da sich die Güte der Regression durch die Wärmebehandlung nur minimal verändert. Die Komposite mit hohem Bestimmtheitsmaß von 0,95 aufwärts, welche das erwartete lineare Verhalten zeigen, Komposite wie AgSi1 welche eine hohe Streuung und dementsprechend niedrigeres Bestimmtheitsmaß aufweisen, allerdings durch Mittelung der Messwerte ebenfalls ein hohes Bestimmtheitsmaß erzielen, und die Zn-SiC/ESK-Proben, deren Messwerte starke Abweichung vom erwartenden linearen Verhalten zeigen. In allen Fällen scheint die Güte der Infiltration für die Qualität der Regression ausschlaggebend. Für Probenreihen, welche relative Dichten von über 95 % aufweisen, ist das Bestimmtheitsmaß im Allgemeinen hoch. Eine Ausnahme bilden hier die AgSi-MMCs aufgrund ihrer weiter unten angesprochenen hohen Streuungen bei Inklusionspartikelgrößen von unter 50 μm . Bei den Zn-SiC/ESK-Proben, deren mittlere relative Dichte als einzige unter 95 % liegt, ist der lineare Zusammenhang zwischen inverser effektiver Inklusionsleitfähigkeit und inversem Partikelradius, nur noch qualitativ gegeben. Teilchenform, unterschiedliche Matrix- oder Inklusionsleitfähigkeit der Proben zueinander können zwar die Lage der Messpunkte ebenfalls verschieben und damit das Bestimmtheitsmaß verändern, geht man allerdings davon aus, dass sich diese Parameter für alle Proben ähnlich verhalten, dann ändert sich an der Lage der Punkte zueinander wenig. Es gibt zum Beispiel aufgrund der Aufnahmen der SiC-Pulver keinen Grund anzunehmen, dass sich die Teilchenform von einer Partikelgröße zur anderen stark unterscheidet. Ähnliches gilt für die Inklusionsleitfähigkeit, da alle Pulver vom selben Hersteller stammen. Unterschiede in der Matrixleitfähigkeit können am ehesten bei der AgSi-Legierung durch variierenden Si-Gehalt auftreten, größere Unterschiede sollten sich aber durch die Wärmebehandlung nivellieren.

Für die Me/Al₂O₃-Komposite ist eine qualitative Beurteilung der Regression aufgrund der geringen Anzahl an Partikelgrößen über das Bestimmtheitsmaß nicht möglich. Da das Fehlerpotenzial bei der

Bestimmung von h_c und κ_d^{in} allerdings aufgrund der Lage der Messpunkte sehr hoch ist (siehe nächster Absatz) können auch schon geringfügige Abweichungen zu großen Fehlern führen.

Vergleicht man die Messergebnisse der thermischen Leitfähigkeit zwischen den jeweiligen Me/Keramik-Kompositen in Tabelle 13 und Tabelle 14 fällt zunächst auf, dass die Interfaceleitfähigkeit der Me/SiC-Komposite im Allgemeinen wesentlich höher ist. Im Falle der Proben mit Al-Matrix ist die Interfaceleitfähigkeit beinahe um den Faktor 100 höher. Bei Zn beläuft sich der Unterschied auf eine Zehnerpotenz. Laut der unter 2.2 angesprochenen Theorie sollten Materialien deren Debyetemperaturen näher zusammenliegen, einen niedrigeren Interfacewiderstand aufweisen. Da Al_2O_3 eine niedrigere Debyetemperatur im Vergleich zu SiC aufweist, sollte der Interfacewiderstand bei den Me/ Al_2O_3 -Kompositen eigentlich etwas geringer sein und nicht um Größenordnungen höher. Die Theorie geht allerdings von einer durchgehenden Verbindung zwischen Matrix und Inklusion aus, welche im Fall der Me/ Al_2O_3 -Proben nicht gegeben ist. Dazu trägt die unter 4.1 dargestellte Oberflächenstruktur der Al_2O_3 -Partikel von Almatis bei. Da keines der untersuchten Metalle auf Al_2O_3 benetzend ist, führt die stark strukturierte Oberfläche zu Lücken in der Benetzung am Interface, welche die gemessene Interfaceleitfähigkeit bzw. die Leitfähigkeit des Komposites insgesamt herabsetzen. Des Weiteren gilt es zu berücksichtigen, dass h_c für Al_2O_3 aus nur zwei Partikelgrößen berechnet wurde, welche außerdem in einem Größenbereich liegen in welchem die Interfaceleitfähigkeit nur einen geringen Beitrag zur Kompositleitfähigkeit liefert. Diese minimalen Unterschiede in der Kompositleitfähigkeit der Proben von ein bis drei W/mK bezogen auf Absolutwerte von 100 W/mK und mehr können, unter Berücksichtigung der Kehrwertbildung, welche zu sehr kleinen Werten führt, zu großen Fehlern in der Berechnung von h_c und κ_d^{in} führen. Lässt man zum Beispiel im Falle der Al/ Al_2O_3 -Proben die gemessene Kompositwärmeleitfähigkeit der beiden Partikelgrößen um jeweils ein W/mK näher zusammenrücken dann steigt die Interfaceleitfähigkeit von $1,82 \times 10^5 \text{ W/m}^2\text{K}$ auf $3,55 \times 10^7 \text{ W/m}^2\text{K}$. Das ist eine Änderung der Interfaceleitfähigkeit um den Faktor 200 bei einer relativen Änderung der Kompositwärmeleitfähigkeit κ_c von zwei Prozent. Dieselbe Manipulation der Al-SiC/ESK-Messreihe führt dagegen nur zu einer Abweichung von fünf Prozent vom Originalwert. Auch wenn κ_c mehrmals gemessen wird und dieses Beispiel extrem gewählt ist, zeigt es doch, dass eine exakte Ermittlung der Interfaceleitfähigkeit im Teilchengrößenbereich von über 200 μm äußerst schwierig ist. Außerdem ist für den Fall der Me/ Al_2O_3 -Komposite die Voraussetzung (siehe Abschnitt 2.2.1.4) einer höheren Inklusionswärmeleitfähigkeit im Vergleich zur Matrixleitfähigkeit, das System Bi/ Al_2O_3 ausgenommen, nicht mehr erfüllt.

In Tabelle 17 ist die Interfaceleitfähigkeit h_c jener MMCs, welche mit SiC/ESK und Al_2O_3 /Almatis hergestellt wurden, in der Reihenfolge des Debyetemperaturverhältnisses ihrer Bestandteile aufgeführt.

Tabelle 17: Quotient der Debyetemperaturen von Metall und keramischer Inklusion sowie Interfacleitfähigkeit h_c der wärmebehandelten Komposite

Komposit	Verhältnis	h_c nach Wärmebehandlung [W/m ² K]
	Debyetemperatur θ_{me}/θ_{in} []	
AgSi1-SiC/ESK	0,18	1,31E+07
Zn-SiC/ESK	0,27	7,06E+06
Al-SiC/ESK	0,36	8,73E+06
Zn- α Al ₂ O ₃ /Almatis	0,33	6,12E+05
Al- α Al ₂ O ₃ /Almatis	0,44	1,82E+05

Abbildung 42 zeigt die Interfacleitfähigkeit der in Tabelle 17 aufgeführten Komposite in Abhängigkeit vom Debyetemperaturverhältnis ihrer Matrix und Inklusionsphase. Nur für Al-SiC/ESK und Zn-SiC/ESK ergibt sich der erwartete Zusammenhang von steigender Interfacleitfähigkeit mit steigendem Quotienten der Debyetemperatur. Wie im oberen Absatz erwähnt, sollte die Interfacleitfähigkeit bei den Me/Al₂O₃-Proben über den Me/SiC-Proben liegen. Da die Werte allerdings um Größenordnungen niedriger liegen und wie oben gezeigt minimale Abweichungen zu extremen Fehlern führen können, ist es am wahrscheinlichsten, dass die berechneten Werte für die Interfacleitfähigkeit falsch sind. Es gilt herauszufinden, ob die schlechte Benetzung/Infiltration und somit eine gestörte Grenzfläche zwischen Matrix und Inklusion für den Fehler in der Berechnung verantwortlich ist, oder ob die groben Partikelgrößen eine exakte Bestimmung von h_c verhindern. Am wahrscheinlichsten ist eine Kombination beider Ursachen.

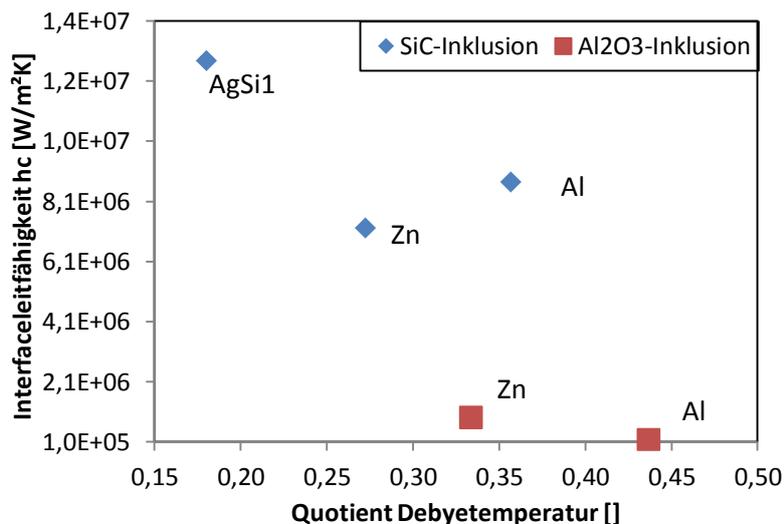


Abbildung 42: Interfacleitfähigkeit h_c in Abhängigkeit vom Quotient der Debyetemperatur von Metallmatrix und Inklusionsphase

Die Wärmebehandlung hat ebenfalls Einfluss auf die Interfaceleitfähigkeit. Wie unter 4.4.1 erwähnt wird steigt die Leitfähigkeit der Al-Matrix durch die Wärmebehandlung minimal an, was zu einer höheren Kompositleitfähigkeit führt. Bei genauerer Betrachtung der Daten zeigt sich allerdings, dass sich die Leitfähigkeit für Komposite mit kleinem Inklusionsdurchmesser nicht bzw. für die kleinste Inklusion von $29,2\ \mu\text{m}$ nach unten verschiebt. Dies deutet daraufhin, dass es während der Wärmebehandlung zu einer Reaktion oder einem Lösevorgang am Interface zwischen SiC und Al kommt, welcher die Interfaceleitfähigkeit leicht herabsetzt. Dies wird durch den sichtbaren Angriff der Matrix auf die SiC-Partikel unter Bildung von Al_4C_3 in Abbildung 31 deutlich. Merkbare Unterschiede oder Gradienten in der Zusammensetzung an der Grenzfläche konnten in den EDX-Analysen zwar nicht beobachtet werden, allerdings sind grobe Si-Ausscheidungen meist neben den SiC-Partikeln lokalisiert. Ebenfalls denkbar ist, dass die stärkere Lösung von Si in den Proben mit kleinen SiC-Partikeln zu einem Rückgang in der Matrixleitfähigkeit und somit der Kompositwärmeleitfähigkeit führt, da das Oberflächen- zu Volumenverhältnis bei diesen Proben wesentlich höher ist und somit mehr Si im Al gelöst werden kann. Dies ist allerdings nur möglich wenn die Löslichkeit von Si in der Al-Matrix an der Wärmebehandlungstemperatur noch nicht erreicht ist. Sollte ein solcher Effekt bei den AgSi/SiC-Kompositen auch auftreten, wird er durch die stark gestiegene Leitfähigkeit der Matrix überdeckt. Ebenfalls unklar ist, weshalb der bei Al-SiC/ESK beobachtete Effekt bei den Al-SiC/tech.-Proben nicht auftritt.

Die Auswirkungen der Wärmebehandlung werden auch in den Schlifffbildern der Proben deutlich. Bei den Al-SiC/ESK-Proben ist wie oben erwähnt eine Reaktion der Matrix mit den Partikeln zu erkennen. Allerdings sind diese Effekte erst ab Partikelgrößen von unter $50\ \mu\text{m}$ gut zu beobachten (siehe Abbildung 31). Änderungen in der Matrix lassen sich allerdings nur sehr bedingt erkennen. Wie in Abbildung 39 zu sehen ist, unterscheidet sich das Gefüge der wärme- und nicht wärmebehandelten Zn-Proben kaum voneinander. Dies spiegelt das Verhalten der Proben bei den Messungen der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit wider. Das Gefüge von AgSi1 unterscheidet hingegen sehr stark zwischen Ausgangs- und wärmebehandeltem Zustand. Die starken Veränderungen im Gefüge der Matrix führen zu einer wesentlich höheren Leitfähigkeit der Matrix nach der Wärmebehandlung.

Die Schliffe der Me/ Al_2O_3 -Proben zeigen keine sichtbaren Veränderungen zwischen wärme- und nicht wärmebehandeltem Zustand. Generell zeigen sich auch zwischen den verschiedenen Metallmatrices optisch nur geringe Unterschiede.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Auswirkung einer Wärmebehandlung auf die Interfaceleitfähigkeit h_c bzw. die Wärmeleitfähigkeit des Komposites zu höheren oder niedrigeren Werten stark von der jeweiligen Kompositzusammensetzung abhängt. Verwendet man eine Legierung um die Eigenschaften der Matrix zu verändern oder die Benetzung zu verbessern, kann eine Wärmebehandlung die Wärmeleitfähigkeit des Komposites stark beeinflussen. Im Falle von AgSi erhöht

sich sowohl h_c als auch κ_c . Bei Reinmetallen welche mit der Inklusionsphase reagieren, wie in dieser Arbeit Al/SiC spielt die Wärmebehandlung vor allem an der Grenzfläche zwischen den Phasen eine Rolle. Während der Effekt der Wärmebehandlung für große Inklusionen relativ gering ist, kann sie für kleine Partikel von 50 μm abwärts entscheidend werden. Findet hingegen kaum oder keine Reaktion zwischen Inklusionsphase und Matrix statt, wie bei den untersuchten Zn/SiC- bzw. Me/ Al_2O_3 -Proben, dann wirkt sich die Wärmebehandlung nur geringfügig bis überhaupt nicht auf die thermischen Eigenschaften des Komposites aus.

Wie schon unter 2.2.2 angesprochen, sind Literaturangaben zum Vergleich mit den gemessenen Komposit- bzw. Interfacewärmeleitfähigkeiten nur für das kommerziell genutzte Al/SiC-System sowie Al/ Al_2O_3 verfügbar.^[6, 25] Der direkte Vergleich zeigt für Al/SiC sowohl bei der Inklusionsleitfähigkeit als auch bei der Interfaceleitfähigkeit und der Kompositwärmeleitfähigkeit insgesamt niedrigere Werte. Während diese Diskrepanz bei der Inklusionsleitfähigkeit (253 im Vergleich zu 244 W/mK) nur gering ist, sind die Unterschiede, vor allem durch die wesentlich höheren κ_c -Werte der Proben mit geringem Inklusionsdurchmesser deutlicher ausgeprägt ($7,5 \times 10^7$ zu $8,73 \times 10^6$ W/m²K). Da andere Literaturstellen ebenfalls höhere Werte für die Interfaceleitfähigkeit h_c von Al-SiC angeben (siehe Tabelle 1), liegen die in dieser Arbeit ermittelten Werte zu niedrig. Der Grund hierfür, liegt vereinfacht ausgedrückt an den relativ niedrigen Werten für Proben mit einem Inklusionsdurchmesser von 50 μm oder weniger. Während bei Molina et al. ein drastischer Abfall in der Kompositwärmeleitfähigkeit erst im einstelligen μm -Partikelradiusbereich auftritt (siehe Tabelle 18), beginnt die in dieser Arbeit ermittelte Kurve schon bei 20 μm stark abzufallen (siehe Abbildung 22).^[6] Für einen direkten Vergleich der Kompositwärmeleitfähigkeiten sei angemerkt, dass sich die korrespondierenden Partikelgrößen zwischen dieser Arbeit und jener von Molina unterscheiden, obwohl die FEPA-Klassifizierung des Herstellers bei beiden Arbeiten ident ist. Dies liegt daran, dass im Artikel von Molina et al. der Partikeldurchmesser über laser scattering bestimmt wurde, während hier die Herstellerangaben zur Partikelgröße verwendet wurden. Die größeren Werte der Messung von Molina et al. sind der Form der Partikel geschuldet. Es sollten also tatsächlich Proben mit gleicher oder ähnlicher Inklusionsgrößen und nicht mit derselben FEPA-Klassifizierung verglichen werden.

Tabelle 18: Wärmeleitfähigkeit von Al-SiC-Kompositen mit unterschiedlichem Inklusionsdurchmesser^[6]

Fepa-Klassifizierung	Partikelgröße nach Fepa [µm]	Partikelgröße Ø [µm]	Kompositwärmeleitfähigkeit [W/mK]
F100	129	167	221
F180	69	86,4	209
F240	44,5	56,8	203
F320	29,2	37,1	204
F400	17,3	23,4	194
F500	12,8	16,9	193
F800	6,5	8,9	154

Aufgrund der weiter oben angesprochenen Ursachen, fällt der Vergleich der Interfaceleitfähigkeit h_c bei Al/Al₂O₃ zwischen Literatur und Messung noch extremer aus ($1,82 \times 10^5$ zu $1,05 \times 10^8$ W/m²K).^[25] Die Abweichung der Messungen um den Faktor 570 lässt sich nicht durch die Verwendung von Saphir in der Literaturstelle oder dessen mit 1024 K etwas höheren Debyetemperatur im Vergleich zum Al₂O₃, welches in dieser Arbeit verwendet wurde, erklären. Der Vergleich bestätigt allerdings die Annahme, dass die für Al/Al₂O₃ erhaltenen Werte von h_c zu niedrig sind.

5.3. Elektrische Leitfähigkeit

Tabelle 19 fasst die gemittelten Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeit aller Komposite zusammen. Es sind sowohl die Ergebnisse nach der Infiltration und der Wärmebehandlung als auch ein Vergleich mit den theoretischen Werten des DEM-Modells dargestellt. Die Wärmebehandlung zeigt bei fast allen Me/SiC-Kompositen eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit. Einzig Zn-SiC/ESK zeigt einen leichten Abfall, der wohl durch die fehlerhafte Messung einer Probe zustande kommt. Die Probe Zn/SiC-ESK/35/69/nwb konnte nur an einer Stelle der Probe gemessen werden und zeigte dabei eine für die Zn-Proben außergewöhnlich hohe Leitfähigkeit, welche den Durchschnitt stark anhebt.

Der Grund für den Anstieg durch die Wärmebehandlung hat, ähnlich den Ergebnissen der thermischen Leitfähigkeit, mit dem Ausscheiden von Si aus der Metallmatrix zu tun. Am stärksten zeigt sich dieser Effekt wie zu erwarten bei der AgSi1-Legierung. Hier steigt die Leitfähigkeit auf den doppelten Wert an. Die elektrische Leitfähigkeit der Me/Al₂O₃-Komposite verändert sich durch die Wärmebehandlung hingegen nicht. Weder Aluminium noch Zink scheinen nennenswerte Reaktionen mit der Inklusion einzugehen, welche die Matrixleitfähigkeit beeinflussen könnten. Vergleicht man die keramischen Inklusionen untereinander so fällt auf, dass die elektrische Leitfähigkeit der Zn/Al₂O₃-Proben etwas

höher liegt. Dies korreliert mit dem etwas niedrigeren Volumenanteil dieser Proben. Bei Aluminium zeigt sich ein anderes Bild. Al/SiC-Proben weisen eine deutlich niedrigere Leitfähigkeit als die Al/Al₂O₃-Proben auf. Während bei Al/SiC Si in der Matrix gelöst ist, welches die Leitfähigkeit herabsetzt, ist die Matrix der Al/Al₂O₃-Proben frei von Reaktionsprodukten. Ein Vergleich der beiden SiC-Pulver untereinander zeigt, dass die elektrische Leitfähigkeit der Komposite unabhängig von der Art der SiC-Inklusion ist.

Die Standardabweichungen mancher Messungen sind relativ groß, bis zu zehn Prozent vom Absolutwert. Dies hat mit der Mittelung der Messungen über alle Teilchengrößen zu tun. Da die Partikel nicht perfekt rund sind, gibt es einen gewissen Einfluss der Teilchengröße auf die Leitfähigkeit, welcher die Standardabweichung erhöht. Alternativ dazu führt eine größere Streuung im Inklusionsvolumenanteil ebenso zu größeren Streuwerten. Daher ist die elektrische Leitfähigkeit der einzelnen Proben im Anhang in Tabelle 21 und Tabelle 22 ohne Mittelwertbildung aufgeführt.

Das DEM-Modell setzt die elektrische Leitfähigkeit der Komposite für alle untersuchten MMCs zu hoch an. Die Diskrepanz ist für die Al/SiC Proben am höchsten und für die Me/Al₂O₃-Proben am niedrigsten. Da bei den Al/SiC-Proben Si in der Matrix gelöst ist, stimmt die zur Berechnung verwendete Matrixleitfähigkeit aus Tabelle 5 nicht mit der tatsächlichen überein. Dieser Unterschied ist beim nicht reaktiven System Me/Al₂O₃ wesentlich schwächer ausgeprägt. Für AgSi1 gestaltet sich die Situation anders, da für diese Legierung elektrische Leitfähigkeitswerte nach der Wärmebehandlung zur Verfügung standen und die Matrixleitfähigkeit damit wesentlich genauer abgeschätzt werden konnte. Die übrige Abweichung lässt sich wohl über die vorhandene Porosität der Proben bzw. die nicht ideal kugelförmige Inklusionsform erklären. Wenn man die Leitfähigkeit der Matrix genau kennt oder diese abschätzen kann, dann ist die Näherung über das DEM-Modell für Komposite mit nicht leitenden und nicht zu komplex geformten Inklusionen sehr gut geeignet.

Konkrete Vergleichswerte aus der Literatur sind für die untersuchten Komposite genau wie bei der thermischen Leitfähigkeit sehr schwer zu finden. Einzig für Al/SiC finden sich aufgrund seiner technischen Anwendung als Heatsink-Material Messwerte.^[6] Die dabei gefundenen Werte von $5,74 \cdot 10^3$ bis $5,9 \cdot 10^3 \text{ mm}^{-1} \Omega^{-1}$ liegen um ca. zehn Prozent über jenen Werten, welche nach der Wärmebehandlung bei den Al/SiC-Proben in dieser Arbeit gemessen wurden.

Tabelle 19: Gemittelte elektrische Leitfähigkeit der MMCs und Vergleich der Ergebnisse mit den mittels DEM-Modell erhaltenen Werten

Komposit	SiC-Anteil [V%]	Messung nach Infiltration		Ausgelagert		DEM- Modell
		σ [1/mm Ω]	St.abw. σ [1/mm Ω]	σ [1/mm Ω]	St.abw. σ [1/mm Ω]	σ [1/mm Ω]
Al/SiC-tech	55,28	4,58E+03	1,85E+02	5,13E+03	3,86E+02	8,82E+03
Al/SiC-ESK	51,94	4,71E+03	3,49E+02	5,13E+03	6,29E+02	9,92E+03
Ag/SiC-tech	49,45	1,48E+04	1,19E+03			1,87E+04
AgSi1/SiC-ESK	55,28	5,30E+03	1,08E+03	1,06E+04	1,49E+03	1,24E+04
Zn/SiC-tech	55,84	3,54E+03	1,53E+02			3,83E+03
Zn/SiC-ESK	53,17	4,22E+03	2,10E+03	3,56E+03	2,09E+02	4,28E+03
Al/AL ₂ O ₃ -Almatis	47,55	9,38E+03	2,08E+02	9,37E+03	2,03E+02	1,15E+04
Zn/AL ₂ O ₃ -Almatis	47,54	4,10E+03	6,32E+01	4,11E+03	3,05E+01	5,11E+03
Bi/AL ₂ O ₃ -Almatis	47,44	2,18E+02				2,55E+02

5.4. Kontaktwinkelmessung

In den Ergebnissen zeigt sich zunächst, dass die Ausbildung eines Tropfens, oder das Ausbleiben eines solchen, unabhängig vom Substrat ist. Auch die Atmosphäre (neutral oder reduzierend) spielte bei den untersuchten Metall/Substrat-Kombinationen keine Rolle. Eine reaktive Benetzung (Änderung des Kontaktwinkels mit der Zeit), oder ein benetzend/nicht benetzend-Übergang konnte bei keiner der getesteten Substrat/Metall-Kombinationen beobachtet werden.

Ein Vergleich mit Messungen aus der Literatur fällt schwer, da es für die meisten gemessenen Metalle auf den untersuchten Substraten nur wenige Literaturangaben gibt. Ein Vergleich der Reinmetalle mit den Daten aus Tabelle 3 legt nahe, dass die Berechnung nach Dorsey die Oberflächenenergie zu hoch ansetzt. Da allerdings bereits minimale Fehler beim Ausmessen der notwendigen Winkel und Strecken zu großen Fehlern führen können^[40], wäre es auch möglich, dass Unterschiede im Versuchsablauf oder –aufbau, sowie minimale Unterschiede an Substrat oder Atmosphäre sowie Aufnahme der Videos für diese Diskrepanzen verantwortlich sind. Da alle Messungen einen zu hohen Wert für die Oberflächenenergie liefern, ist ein systematischer Fehler wahrscheinlicher als ein statistischer. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass die Oberflächenenergie von AgSi1 im Vergleich zu Ag niedriger ist, was dem erwarteten Ergebnis entspricht, allerdings zu höheren Werten verschoben.^[42]

Abbildung 43 fasst die Kontaktwinkel der gemessenen Komposite grafisch zusammen. Es lassen sich keine signifikanten Unterschiede durch die Messanordnung in Sessile- oder Dispensed-Drop-Modus

erkennen. Alle gemessenen Kontaktwinkel liegen über 100° wobei die Kontaktwinkel auf SiC für alle untersuchten Metalle höher liegen als jene auf Al_2O_3 .

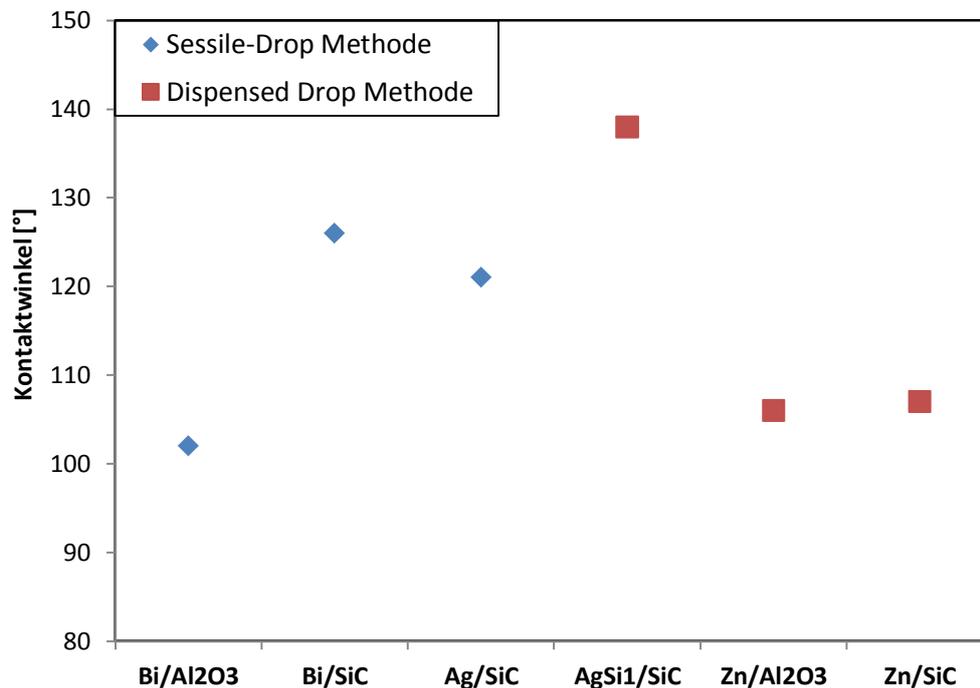


Abbildung 43: Gemessene Kontaktwinkel der untersuchten Komposite im Sessile- und Dispensed-Drop-Modus

5.4.1. Messungen auf SiC-Substrat

Die Angaben zum Kontaktwinkel der untersuchten Metalle auf SiC in der Literatur sind lückenhaft. Für Bi und Zn wurden keine Angaben zum Kontaktwinkel auf SiC gefunden. Für Ag gibt die Literatur Werte zwischen 110° und 140° , je nach Versuchsbedingungen an.^[42] Theoretisch sollte der Kontaktwinkel von Ag auf SiC durch Zugabe von Si in die Metallmatrix die Benetzung verbessern, da das Si in der Matrix mit dem Si aus dem SiC Verbindungen bildet. Dies wird allerdings durch die Messung des Benetzungswinkels (Tabelle 15 bzw. Abbildung 43) nicht bestätigt. Es zeigt sich ein ähnlicher Benetzungswinkel wie er auf Al_2O_3 gemessen wird (siehe Tabelle 16). Da eine Reduktion von SiO_2 unter H_2 bei den gegebenen Versuchsbedingungen nicht möglich ist wäre es denkbar, dass eine SiO_2 -Schicht auf dem SiC eine bessere Benetzung mit Ag und AgSi verhindert. Da in der Matrix des reinen Ag allerdings kein Si gelöst ist, besteht eine stärkere Triebkraft des Metalls Si aus dem Substrat zu lösen und dadurch entsteht ein besserer Kontaktwinkel. Außerdem weist Ag bei höheren Temperaturen eine gewisse Löslichkeit für O_2 auf, welche durch Zugabe von Si in die Matrix ebenfalls beschränkt wird. Zur Messung auf reinem SiC ohne Oxidverunreinigung würde es sich, wie unter Abschnitt 2.5.3.2 angesprochen, anbieten die Messungen bei höherer Temperatur ($\sim 1200^\circ\text{C}$) durchzuführen um die Oberfläche durch die Reaktion des Substrates mit der SiO_2 -Schicht freizulegen. Da die Benetzungsversuche allerdings unter dem

Blickwinkel der Herstellung von Kompositen mittels Gasdruckinfiltration durchgeführt wurden, und in der verwendeten Anlage über die Infiltrationsdauer keine 1200 °C gehalten werden können, wurden die Versuche zur Benetzung bei Temperaturen durchgeführt, welche näher an den Infiltrationstemperaturen liegen.

Die Oberflächenenergie δ_{IV} und die daraus abgeleitete Adhäsionsarbeit für Ag und AgSi1 zeigen deutliche Abweichungen von den Literaturwerten. Die Werte der Oberflächenenergie für Ag und AgSi1 sind zirka 200 mN/m zu hoch. Die Abweichung bei den Adhäsionswerten ist aufgrund der gemessenen hohen Kontaktwinkel noch größer. Ein Vergleich zwischen Literatur und gemessenen Werten findet sich in Tabelle 20.^[42, 43]

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich die großen Unterschiede in den gemessenen Kontaktwinkeln auf die oberflächliche SiO₂-Schicht zurückführen lassen, während die Differenzen in der Oberflächenenergie neben der Oxidschicht ebenfalls auf unterschiedliche Messbedingungen zurückgeführt werden können. Die Abweichungen in der Adhäsionsarbeit ergeben sich als Folge daraus.

Tabelle 20: Vergleich zwischen gemessenen Werten und Referenzwerten

	Messung		Literatur ^[42, 43]	
	Ag	AgSi1	Ag	AgSi5
Metallmatrix				
Substrat	4-H-SiC	4-H-SiC	6-H-SiC	6-H-SiC
Atmosphäre	Ar	Ar	He	He
Temperatur [°C]	1020	1020	1100	1200
Kontaktwinkel [°]	119	138	140-110	36
Oberflächenenergie δ_{IV} [mN/m]	1177	1082	900	880
Adhäsionsarbeit W_a [mJ/m ²]	600	279	384	1578

Wie erwartet, zeigen weder Bi noch Zn auf SiC benetzendes Verhalten, wobei Bi noch wesentlich schlechter benetzt als Zn. Dies spiegelt sich auch in den Infiltrationsversuchen wieder. Es ist unklar, weshalb Zn im Vergleich zu den anderen Metallmatrixen einen vergleichsweise niedrigen Kontaktwinkel erzeugt. Möglicherweise spielen auch hier Löslichkeit und Oxidschichtbildung eine Rolle.

5.4.2. Messungen auf Al₂O₃-Substrat

Der Kontaktwinkel von Zn auf Al₂O₃, gemessen unter Vakuum in der Sessile-Drop-Anordnung, wird in der Literatur bei 600 °C mit 156° angegeben, die Oberflächenenergie mit 791 mN/m.^[44] Für die Diskrepanz zwischen den Literaturangaben und den eigenen Messungen ist wahrscheinlich eine Zn-Oxidschicht, welche ähnlich der AgO-Schicht im System Ag/Al₂O₃ (siehe Abschnitt 2.5.3.1) für eine bessere Benetzung

sorgt und somit den Kontaktwinkel senkt, verantwortlich. Der Sauerstoff zur Bildung dieser Oxidschicht kann aus drei verschiedenen Quellen stammen. Erstens aus der Metallschmelze selbst. Aufgrund der Ergebnisse der Sessile-Drop-Methode ist es naheliegend, dass Zn an Luft selbst eine Oxidschicht ausbildet, welche unter Argon oder durch die Reduktion mit H_2 unter den gegebenen Versuchsbedingungen (zu geringe Temperatur) nicht zerstört werden kann. Durch die Scherkräfte beim Durchpressen des Metalles durch das Loch in der Kapillare bei der Dispensed-Drop-Methode wird zwar die Oxidschicht soweit mechanisch gestört, dass sich ein Tropfen bilden kann, das Oxid verschwindet deswegen jedoch nicht. Es ist möglich, dass die Oxidschicht durch den vorangegangenen Schneid- und Schleifprozess nicht genug abgetragen wird, und deshalb eine andere Behandlung, zum Beispiel mit HNO_3 oder HCl kurz vor dem Versuch zu einer metallischen Oberfläche führen würde. Dies setzt allerdings voraus, dass man die Oberfläche des Metalls bis zur Messung O_2 -frei hält. Die zweite Möglichkeit ist eine nicht ausreichend sauerstofffreie Ofenatmosphäre. Die Literaturangaben wurden unter Zuhilfenahme von Sauerstofffängern (Cu-Netz, Ti-Schwamm) gemessen, um den Sauerstoffgehalt weiter zu senken. Die Effektivität dieser Maßnahmen wird auch dadurch deutlich, dass sich erst durch Zugabe dieser sauerstoffaffinen Materialien eine Messung in der Sessile-Drop-Anordnung verwirklichen ließ.^[44] Die dritte Möglichkeit ist eine gewisse Löslichkeit von O_2 in Zn, welche, ähnlich dem Mechanismus im Ag/Al_2O_3 -System, zu einer Lösung des Substrates in der Metallschmelze führt. Dies würde allerdings das Ergebnis der Messungen von Shinozaki et al.^[44] nicht erklären, da in diesem Fall der Kontaktwinkel ebenfalls abnehmen müsste.

Zum Kontaktwinkel von Bismut auf Al_2O_3 wurden keine Literaturangaben gefunden. Der relativ niedrige Winkel von 102° würde nahelegen, dass aufgrund der hohen Drücke in der Gasdruckinfiltration zumindest bis zu moderaten Teilchengrößen eine Infiltration möglich ist was sich in der Praxis allerdings nicht bestätigt.

Die auf Al_2O_3 durchgeführten Untersuchungen mit Ag und AgSi1 von E. Aschauer^[40], befinden sich in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Trotz des gemessenen Kontaktwinkels von unter $90^\circ C$, gemessen am System Ag/Al_2O_3 , lässt sich Al_2O_3 nur schwer von reinem Silber infiltrieren wie an den Ergebnissen in Tabelle 10 deutlich wird.

5.4.3. Relevanz für die Infiltration

Der Vergleich zwischen den Ergebnissen der Infiltration und Kontaktwinkelmessung zeigt, dass eine bessere Benetzung (spitzerer Kontaktwinkel) der Metallschmelze auf dem Keramiksubstrat nicht zwangsläufig zu einer besseren Infiltration der Keramik mit der Metallschmelze führt. Fasst man die gesammelten Ergebnisse auf SiC und Al_2O_3 -Substrat zusammen, fällt auf, dass die Adhäsionsarbeit von Zn, Bi und Ag auf Al_2O_3 höher liegt als auf SiC. Während dieses Verhalten für Bi in den

Infiltrationsexperimenten zumindest nicht widerlegt wird, zeigt die schlechtere Infiltrierbarkeit von Al_2O_3 durch Zn und Ag im Vergleich zu SiC, dass der unter genormten Bedingungen bestimmte Kontaktwinkel auf einer ebenen polierten Fläche die Wirklichkeit während eines Hochdruckinfiltrationsprozesses nur bedingt widerspiegelt. Der Abschereffekt, welcher bei der Dispensed-Drop-Methode genutzt wird um die Oxidschicht aufzubrechen, tritt zum Beispiel während der Infiltration in noch stärkerem Ausmaß auf. Durch die 0,2 mm großen Löcher im Zylinderdeckel oder durch die feine Pulverschüttung entstehen zahlreiche Möglichkeiten etwaige Oxidschichten, z. B. auf AgSi zu entfernen. Ein weiterer Unterschied besteht im keramischen Substrat, welches im Gegensatz zu den verwendeten SiC und Al_2O_3 -Partikeln in einer exakten Kristallstruktur im polierten Zustand vorliegt. Oberflächenrauigkeit und Verunreinigungen spielen im Infiltrationsprozess ebenfalls eine wichtige Rolle während diese Faktoren bei der Kontaktwinkelmessung durch Polieren des Substrates und mechanischer oder chemischer Entfernung von Schutzschichten auf Substrat und Metalloberfläche beinahe komplett ausgeblendet werden. Es ist fraglich, ob die Messung des Kontaktwinkels unter solch kontrollierten Bedingungen sinnvoll ist, da sich der relevante Kontaktwinkel, welcher sich tatsächlich während der Infiltration ausbildet stark vom idealisierten Messergebnis der Kontaktwinkelmessung unterscheidet.

Dies ist aber nicht gleichbedeutend mit der Aussage, dass die Kontaktwinkelmessung keine Rolle in der Abschätzung der Infiltrierbarkeit einer gegebenen Metall/Keramik-Kombination spielen kann. Prinzipiell weisen alle untersuchten MMCs eine schlechte Benetzbarkeit auf. Diese qualitative Aussage lässt sich durchaus auf die Infiltration übertragen, insofern da die Infiltration der MMCs nur bis zu mittleren Teilchengrößen von $\sim 69 \mu\text{m}$ funktioniert. Einzige Ausnahme bildet hier Al, dessen Kontaktwinkel sich im gegenwärtigen Aufbau der Messapparatur nicht bestimmen lässt. Am Beispiel von Al auf SiC erkennt man, dass ein reaktives System mit einem vermutlich wesentlich spitzeren Kontaktwinkel problemlos zu wesentlich kleineren Teilchengrößen infiltriert werden kann. Wie in verschiedenen Literaturstellen angeben, können durch Messung von Systemen bei unterschiedlicher Temperatur benetzend/nicht benetzend- Übergänge gefunden.^[42, 50] Diese Informationen können dann zur Anpassung der Herstellungsparameter genutzt werden.

Des Weiteren lassen sich durch Kontaktwinkelmessungen Ober- bzw. Untergrenzen für den notwendigen Infiltrationsdruck bestimmen, wie unter 2.5.1 ausgeführt wird.

6. ZUSAMMENFASSUNG

6.1. Herstellung der MMCs

Mithilfe der Gasdruckinfiltration (GPI) konnte SiC mit Al, Ag, AgSi1, AgSi3 und Zn infiltriert werden. Das System Bi/SiC konnte weder mit technischem SiC noch mit SiC-grün von ESK hergestellt werden. Al₂O₃ konnte von Al, Ag, Zn und Bi infiltriert werden. Im Gegensatz zur Infiltration der SiC-Inklusionen führte eine Zugabe von Si zu Ag zu einer schlechteren Infiltrierbarkeit der Al₂O₃-Partikel. SiC ließ sich im Vergleich zu Al₂O₃ zu wesentlich geringeren Partikelgrößen infiltrieren. Während SiC-Partikel bis zu einer Größe von 29,2 µm infiltriert werden konnte, lag die Grenze bei Al₂O₃ bei 180 µm. Dies hat einerseits mit der stärkeren Reaktion zwischen Metallmatrix und den SiC-Inklusionen zu tun, andererseits mit der besseren Oberflächenqualität (geringere Rauigkeit) der SiC-Partikel. Die Infiltrierbarkeit der einzelnen Metalle lässt sich ebenfalls nach der Reaktivität des Metalls mit der jeweiligen Inklusion ordnen. SiC wird von Al aufgrund der Al₄C₃-Bildung am besten infiltriert, gefolgt von AgSi, Zn und Ag. Bei Al₂O₃, welches kaum Reaktivität mit den untersuchten Metallen aufweist, lässt sich die Reihenfolge auf diese Art nicht festlegen.

Der hohe Dampfdruck von Zn führt während der Infiltration zur Abscheidung von Zn im Autoklaven. Um diese Abscheidung möglichst gering zu halten ist es notwendig die Prozessparameter, insbesondere die Temperatur und die Verweildauer über dem Schmelzpunkt, möglichst gering zu halten.

6.2. Kompositwärmeleitfähigkeit und thermische Interfacialeitfähigkeit h_c

Die gemessenen Kompositwärmeleitfähigkeiten reichen von 26 W/mK für Bi/Al₂O₃ bis zu 283 W/mK für das System AgSi1-SiC/ESK. Die Kompositwärmeleitfähigkeit wird dabei von den Wärmeleitfähigkeiten von Metallmatrix und Inklusion sowie von der thermischen Interfacialeitfähigkeit h_c bestimmt. Wie durch das DEM-Modell vorhergesagt erhöht sich durch sinkende Inklusionspartikelgröße der Einfluss von h_c . Dadurch verringert sich die Kompositwärmeleitfähigkeit, und zwar umso stärker je kleiner die Inklusionspartikelgröße wird.

Die Wärmebehandlung wirkt sich am stärksten auf die AgSi1-Matrix aus. Durch die Ausscheidung von Si aus der Matrix erhöht sich die Matrixleitfähigkeit und somit die Kompositwärmeleitfähigkeit um bis zu 35 %. Für Reinelemente ist die Auswirkung der Wärmebehandlung wesentlich weniger stark ausgeprägt. Im Falle von Kompositen, welche zusätzlich nur geringe Reaktivität zwischen Metall und Inklusion aufweisen, z.B. den Me/Al₂O₃-Kompositen, wirkt sich die Wärmebehandlung überhaupt nicht auf die Kompositwärmeleitfähigkeit aus.

Mittels des DEM-Modells konnte die Interfaceleitfähigkeit der verschiedenen Komposite ermittelt werden. Die höchste Interfaceleitfähigkeit nach Wärmebehandlung weist das System AgSi1-SiC/ESK mit $1,28 \times 10^7$ W/m²K auf gefolgt von Al-SiC/tech und Al-SiC/ESK mit 9×10^6 bzw. $8,7 \times 10^6$ W/m²K. Die geringste Interfaceleitfähigkeit weist das System Al-Al₂O₃ mit $1,82 \times 10^5$ W/m²K auf. Generell liegen die Interfaceleitfähigkeiten der Me/Al₂O₃-Komposite unter jenen der Me/SiC-Komposite. Der Vergleich mit Literaturangaben offenbart eine große Diskrepanz zu den gemessenen Werten. Für die zwei verglichenen Systeme, Al-SiC/ESK und Al-Al₂O₃, ergibt sich eine Abweichung von rund einer Zehnerpotenz für Al-SiC/grün bzw. drei Zehnerpotenzen für Al-Al₂O₃ zu den niedrigsten in der Literatur angegebenen Werten. Die Hauptursachen für die zu geringen Interfaceleitfähigkeiten sind einerseits die Porosität der Proben (siehe nächster Absatz) und eine nicht perfekte Anbindung der Kompositmaterialien am Interface. Speziell bei den Al-Al₂O₃ Proben spielen ebenfalls die geringen Unterschiede in der Kompositwärmeleitfähigkeit der einzelnen Proben mit unterschiedlicher Partikelgröße eine Rolle.

Aufgrund des starken Einflusses der Dichte auf die Wärmeleitfähigkeit der hergestellten Proben spielt die Dichte der MMCs eine wesentliche Rolle für die Qualität der linearen Regression, welche zur Berechnung der Interfaceleitfähigkeit herangezogen wird. Daher ist in Regel eine höhere Dichte auch mit einem geringeren Fehler von h_c verbunden.

6.3. Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit der untersuchten Komposite ist im Gegensatz zur thermischen Leitfähigkeit unabhängig von der Inklusionspartikelgröße. Sofern die Inklusionsphase nicht elektrisch leitend ist, wird die elektrische Kompositleitfähigkeit nur von der Matrixleitfähigkeit bzw. dem Inklusionsvolumengehalt bestimmt. Bei Volumengehalten von knapp 50-60 % sinkt die elektrische Leitfähigkeit der Komposite auf 20-30 % der Matrixleitfähigkeit ab. Wenn Verbindungsbildung bzw. Lösung von Elementen wie beim System Al/SiC auftritt sinkt die Leitfähigkeit weiter auf ca. 15 % ab.

Eine Abschätzung der elektrischen Kompositleitfähigkeit kann mithilfe des DEM-Modells erfolgen. Die Abweichungen im Falle von nicht reaktiven Systemen betragen zwischen 15 und 20 %. Diese Abweichungen sind einerseits auf die nicht ideal runde Partikelform und andererseits auf Porositäten in den Proben zurückzuführen, welche vom Modell nicht erfasst werden.

6.4. Kontaktwinkelmessung

Im Zuge dieser Arbeit wurde der Kontaktwinkel von Ag, AgSi1, Zn und Bi auf SiC sowie von Zn und Bi auf Al₂O₃ bestimmt. Alle gemessenen Kontaktwinkel waren größer als 90°, die untersuchten Systeme somit nicht benetzend. Bi benetzt Al₂O₃ etwas besser als SiC was sich in den Infiltrationsversuchen widerspiegelt. Bei Zn gibt es zwischen den Kontaktwinkeln auf beiden Substraten kaum Unterschiede. Den höchsten gemessenen Kontaktwinkel weist AgSi1 auf SiC mit 138° auf. Laut gängiger Theorie sollte die Zugabe von Si den Kontaktwinkel von Ag auf SiC herabsetzen und nicht vergrößern. Die wahrscheinlichste Erklärung ist die Ausbildung einer Oxidschicht sowohl auf dem SiC-Substrat als auch auf der Oberfläche des AgSi, wodurch die Benetzbarkeit negativ beeinflusst wird.

Anhand der Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung lassen sich nur bedingt Rückschlüsse über die Möglichkeit der Herstellung bestimmter Metallmatrixkomposite durch Gasdruckinfiltration ziehen.

ANHANG

Berechnung von κ_{eff} ausgehend von Gleichung (2.5).

$$\begin{aligned}
 (1 - V_d) \times \left(\frac{\kappa_m}{\kappa_c}\right)^{-1/n} \times \kappa_d^{\text{eff}} - (1 - V_d) \times \left(\frac{\kappa_m}{\kappa_c}\right)^{-1/n} \times \kappa_m &= \kappa_d^{\text{eff}} - \kappa_c \\
 \kappa_c - (1 - V_d) \times \left(\frac{\kappa_m}{\kappa_c}\right)^{-1/n} \times \kappa_m &= \kappa_d^{\text{eff}} \times \left[1 - \left((1 - V_d) \times \left(\frac{\kappa_m}{\kappa_c}\right)^{-1/n}\right)\right] \\
 \kappa_{\text{eff}} &= \frac{\kappa_c - (1 - V_d) \times \left(\frac{\kappa_m}{\kappa_c}\right)^{-1/n} \times \kappa_m}{1 - (1 - V_d) \times \left(\frac{\kappa_m}{\kappa_c}\right)^{-1/n}} \quad (2.6)
 \end{aligned}$$

Tabelle 21: Messergebnisse der elektrischen Leitfähigkeit der Metall/Al₂O₃-Komposite

Komposit	Al ₂ O ₃ -Gehalt [V%]	Messung nach Infiltration		Lösungsgeglüht		Ausgelagert	
		σ [1/mmΩ]	St.abw. σ [1/mmΩ]	σ [1/mmΩ]	St.abw. σ [1/mmΩ]	σ [1/mmΩ]	St.abw. σ [1/mmΩ]
Al/Al ₂ O ₃ - Almatis/33/400	47,4	9,26E+03	1,52E+02	9,23E+03	2,05E+02	9,14E+03	8,94E+01
Al/Al ₂ O ₃ - Treibacher/33/750	47,1	9,62E+03	2,03E+02	9,62E+03	2,03E+02	9,49E+03	1,56E+02
Al/Al ₂ O ₃ - Almatis/45/400	48,1	9,26E+03	5,10E+01	9,49E+03	1,16E+02	9,49E+03	1,40E+02
Zn/Al ₂ O ₃ - Almatis /19/400	47,4	4,05E+03	5,07E+01	4,08E+03	2,15E+01	4,09E+03	2,87E+01
Zn/Al ₂ O ₃ - Almatis /19/750	47,7	4,14E+03	2,59E+01	4,16E+03	2,18E+01	4,13E+03	2,44E+01
Bi/Al ₂ O ₃ - Almatis /16/750	47,4	2,18E+02	2,52E+00	-	-	-	-

Tabelle 22: Messergebnisse der elektrischen Leitfähigkeit der Metall/SiC-Komposite

Komposit	SiC-G. [V%]	Messung nach Infiltration		Lösungsgeglüht		Wärmebehandelt	
		σ [1/mm Ω]	St.abw. σ [1/mm Ω]	σ [1/mm Ω]	St.abw. σ [1/mm Ω]	σ [1/mm Ω]	St.abw. σ [1/mm Ω]
Al/SiC-tech/4/37	54,22	4,31E+03	1,37E+02	4,29E+03	6,74E+01	4,58E+03	1,37E+02
Al/SiC-tech/4/53	54,36	4,59E+03	4,48E+01	5,25E+03	5,83E+01	5,39E+03	8,66E+01
Al/SiC-tech/3/150	55,99	4,70E+03	2,21E+01	5,39E+03	4,85E+01	5,40E+03	5,11E+01
Al/SiC-tech/3/350	56,54	4,71E+03	2,25E+01	5,06E+03	2,25E+01	5,17E+03	2,51E+01
Al/SiC-ESK/32/29,2	54,58	4,41E+03	2,54E+01	3,98E+03	4,37E+01	4,13E+03	3,01E+01
Al/SiC-ESK/32/44,5	46,33	4,43E+03	1,38E+02	4,68E+03	5,47E+01	5,12E+03	6,07E+01
Al/SiC-ESK/32/69	48,97	4,51E+03	3,40E+01	4,69E+03	4,32E+01	5,10E+03	4,48E+01
Al/SiC-ESK/32/129	53,53	4,61E+03	6,15E+01	4,89E+03	3,19E+01	5,53E+03	8,98E+01
Al/SiC-ESK/45/154	51,03	5,10E+03	6,44E+01				
Al/SiC-ESK/45/310	57,19	5,20E+03	2,76E+01	5,20E+03	2,69E+01	5,77E+03	3,27E+01
Ag/SiC-tech/10/350	57,77	1,40E+04	2,12E+02				
Ag/SiC-tech/8/1500	41,13	1,57E+04	3,07E+02				
AgSi1/SiC-ESK/25/29,2	56,12	5,39E+03	1,61E+02	4,76E+03	1,06E+02	1,16E+04	8,05E+01
AgSi1/SiC-ESK/26/69	51,06	5,41E+03	4,15E+01	4,34E+03	4,21E+01	1,04E+04	8,26E+01
AgSi1/SiC-ESK/26/129	55,61	5,27E+03	2,95E+01				
AgSi1/SiC-ESK/42/129	55,31	4,75E+03	3,39E+01	4,10E+03	3,14E+01	1,26E+04	1,64E+02
AgSi1/SiC-ESK/41/154	54,21	4,80E+03	1,68E+01	3,04E+03	1,33E+02	8,19E+03	1,25E+02
AgSi1/SiC-ESK/41/310	55,45	4,71E+03	3,71E+01	3,17E+03	1,05E+01	9,56E+03	9,19E+01
AgSi1/SiC-ESK/43/129	55,35	4,65E+03	3,99E+01				
AgSi1/SiC-ESK/43/154	52,52	4,78E+03	2,20E+01				
AgSi1/SiC-ESK/43/310	53,73	4,83E+03	2,75E+01				
AgSi1/SiC-ESK/46/29,2	58,03	8,66E+03	2,65E+02	6,38E+03	8,34E+01	1,17E+04	3,15E+02
AgSi3/SiC-ESK/47/29,2	57,66	5,90E+03	1,53E+02				
AgSi1/SiC-ESK/48/310	56,95	4,57E+03	3,51E+01	3,41E+03	2,27E+01	9,97E+03	1,64E+02
AgSi1/SiC-ESK/48/29,2	56,61	5,23E+03	5,77E+01				
Zn/SiC-tech/12/37	55,06	3,74E+03	8,30E+00				
Zn/SiC-tech/11/53	53,44	3,51E+03	2,39E+01				
Zn/SiC-tech/12/150	57,58	3,37E+03	2,63E+01				
Zn/SiC-tech/11/350	57,29	3,52E+03	4,46E+01				
Zn/SiC-ESK/27/69	51,66	3,64E+03	2,08E+01				
Zn/SiC-ESK/27/129	55,40	3,54E+03	1,71E+01				
Zn/SiC-ESK/35/69	48,26	9,81E+03	1,87E+02	3,80E+03	4,30E+01	3,84E+03	4,52E+01
Zn/SiC-ESK/35/129	53,70	3,52E+03	2,20E+00	3,43E+03	2,86E+01	3,47E+03	4,53E+01
Zn/SiC-ESK/38/154	53,53	3,26E+03	2,88E+01	3,26E+03	1,99E+01	3,29E+03	1,98E+01
Zn/SiC-ESK/38/310	55,65	3,47E+03	2,37E+01	3,41E+03	3,58E+01	3,37E+03	4,29E+01
Zn/SiC-ESK/44/129	54,65	3,53E+03	7,78E+00				
Zn/SiC-ESK/44/69	50,06	3,76E+03	4,99E+01	3,74E+03	4,53E+01	3,75E+03	3,49E+01
Zn/SiC-ESK/49/154	52,92			3,48E+03	1,13E+01	3,48E+03	2,15E+01
Zn/SiC-ESK/49/310	55,84	3,49E+03	1,95E+01	3,63E+03	6,96E+00	3,72E+03	3,52E+01

LITERATURVERZEICHNIS

1. Zweben, C., *Thermal materials solve power electronics challenges*. Power Electronics Technology, 2006: p. 40-47.
2. Qu, X.-h., et al., *Review of metal matrix composites with high thermal conductivity for thermal management applications*. Progress in Natural Science: Materials International, 2011. **21**(3): p. 189-197.
3. Clyne, T.W., *An Introduction to Metal Matrix Composites*. Cambridge Solid State Sciences, ed. T.W. Clyne and P.J. Withers, 1995, Cambridge: Press Syndicate of the University of Cambridge. 590.
4. Kida, M., et al., *Thermal conductivity and interfacial conductance of AlN particle reinforced metal matrix composites*. Journal of Applied Physics, 2011. **109**(6): p. 064907.
5. Chawla, N.C., K.K., ed. *Metal Matrix Composites*. 2006, Springer Science+Business Media, Inc.: New York.
6. Molina, J.M., et al., *Thermal conductivity of Al-SiC composites with monomodal and bimodal particle size distribution*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **480**(1-2): p. 483-488.
7. Molina, J.M., et al., *Thermal conductivity of aluminum matrix composites reinforced with mixtures of diamond and SiC particles*. Scripta Materialia, 2008. **58**(5): p. 393-396.
8. Weber, L., J. Dorn, and A. Mortensen, *On the electrical conductivity of metal matrix composites containing high volume fractions of non-conducting inclusions*. Acta Materialia, 2003. **51**: p. 3199-3211.
9. Weber, L., C. Fischer, and A. Mortensen, *On the influence of the shape of randomly oriented, non-conducting inclusions in a conducting matrix on the effective electrical conductivity*. Acta Materialia, 2003. **51**(2): p. 495-505.
10. Weber, L. and R. Tavangar, *On the influence of active element content on the thermal conductivity and thermal expansion of Cu-X (X=Cr, B) diamond composites*. Scripta Materialia, 2007. **57**(11): p. 988-991.
11. Weber, L., C. von Grünigen, and N. Frigeni. *Entwicklung neuer teilchenverstärkter MMCs mit Kupfer- und Silbermatrix für hohe thermische Leitfähigkeit und geringe thermische Ausdehnung*. in *14. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde*. 2003. Wien: H.P. Degischer.
12. Weber, L., C. von Grünigen, and N. Frigeni. *Über den Einfluss von Teilchengröße und Teilchenform auf die elektrische und thermische Leitfähigkeit von Metall-Matrix-Verbundwerkstoffen*. in *14. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde*. 2003. Wien: H.P. Degischer.
13. Tritt, T.M., ed. *Thermal conductivity: theory, properties, and applications*. Physics of solids and liquids 2004, Kluwer Academic/Plenum Publisher, New York.
14. Pollack, G.L., *Kapitza Resistance*. Reviews of Modern Physics, 1969. **41**: p. pp. 48-81.
15. Majumdar, A. and P. Reddy, *Role of electron-phonon coupling in thermal conductance of metal-nonmetal interfaces*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(23): p. 4768-4770.
16. Segl, J., *Influence of the surface-modification of diamonds on the thermal conductivity in metal-diamond-composites*, in *Institute of Chemical Technologies and Analytics*, 2014, TU Vienna: Vienna.
17. Stevens, R.J., L.V. Zhigilei, and P.M. Norris, *Effects of temperature and disorder on thermal boundary conductance at solid-solid interfaces: Nonequilibrium molecular dynamics simulations*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2007. **50**(19-20): p. 3977-3989.
18. Swartz, E.T. and R.O. Pohl, *Thermal boundary resistance*. Reviews of Modern Physics, 1989. **61**(3): p. 605-668.
19. Edtmaier, C., L. Weber, and R. Tavangar, *Surface Modification of Diamonds in Diamond/Al-Matrix Composite*. Advanced Materials Research, 2009. **59**: p. 125-130.
20. Monachon, C., L. Weber, and C. Dames, *Thermal Boundary Conductance: A Materials Science Perspective*, in *Annual Review of Materials Research*, 2016.
21. Cahill, D.G., A. Bullen, and S.-M. Lee. *Interface thermal conductance and the thermal conductivity of multilayer thin films*. in *High Temp. High Press*. 2000.

22. Tavangar, R., J.M. Molina, and L. Weber, *Assessing predictive schemes for thermal conductivity against diamond-reinforced silver matrix composites at intermediate phase contrast*. Scripta Materialia, 2007. **56**(5): p. 357-360.
23. Ji, G., et al., *Triple ion beam cutting of diamond/Al composites for interface characterization*. Materials Characterization, 2014. **89**(0): p. 132-137.
24. Loutfy, K. and H. Hirotsuru. *Advanced diamond based metal matrix composites for thermal management of RF devices*. in *Proceedings of the IEEE 12th annual wireless and microwave technology conference (WAMICON)*. 2011.
25. Stoner, R.J. and H.J. Maris, *Kapitza conductance and heat flow between solids at temperatures from 50 to 300 K*. Physical Review B, 1993. **48**(22): p. 16373-16387.
26. Segl, J. and C. Edtmaier, *Influence of the diamond surface termination on the thermal conductivity of Al/diamond- and Ag/diamond MMCs*. Materials Science Forum, 2015. **825-826**: p. 142-149.
27. Schubert, T., et al., *Interfacial characterization of Cu/diamond composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications*. Scripta Materialia, 2008. **58**(4): p. 263-266.
28. Molina, J.M., et al., *Liquid metal infiltration into ceramic particle preforms with bimodal size distributions*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2005. **9**(4-5): p. 202-210.
29. Rybach, J., *Physik für Bachelors*, 2008, Leipzig: Carl-Hanser-Verlag.
30. Martienssen, W. and H. Warlimont, *Handbook of Condensed Matter and Material Data*, 2005, Springer.
31. *webElements Periodic table*. Available from: <https://www.webelements.com>.
32. Nitsche, K. and H.-J. Ullrich, *Funktionswerkstoffe der Elektrotechnik und Elektronik*, 1993, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
33. Delannay, F., L. Froyen, and A. Deruyttere, *The wetting of solids by molten metals and its relation to the preparation of metal-matrix composites*. Journal of Materials Science, 1987. **22**(1): p. 1-16.
34. Garcia-Cordovilla, C., E. Louis, and J. Narciso, *Pressure infiltration of packed ceramic particulates by liquid metals*. Acta Materialia, 1999. **47**(18): p. 4461-4479.
35. Monje, I.E., E. Louis, and J.M. Molina, *Optimizing thermal conductivity in gas-pressure infiltrated aluminum/diamond composites by precise processing control*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2013. **48**(0): p. 9-14.
36. Léger, A., et al., *Capillarity in pressure infiltration: improvements in characterization of high-temperature systems*. Journal of Materials Science, 2012. **47**(24): p. 8419-8430.
37. Eustathopoulos, N., et al., *Measurement of contact angle and work of adhesion at high temperature*. Journal of Materials Science. **40**(9): p. 2271-2280.
38. Lu, H.M. and Q. Jiang, *Surface Tension and Its Temperature Coefficient for Liquid Metals*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(32): p. 15463-15468.
39. Aqra, F. and A. Ayyad, *Surface tension of pure liquid bismuth and its temperature dependence: Theoretical calculations*. Materials Letters, 2011. **65**(4): p. 760-762.
40. Aschauer, E., *Benetzungsverhalten von metallischen Schmelzen auf Kohlenstoffsubstraten mittels Sessile Drop- Methode*, in *Institut Chemische Technologien und Analytik*, 2015, TU Wien: Wien.
41. Nicolas Eustathopoulos, M.G.N. and D. Béatrice, *Chapter 6 Wetting properties of metal/oxide systems*, in *Pergamon Materials Series*, 1999, Pergamon. p. 198-260.
42. Liu, G.W., et al., *Survey on wetting of SiC by molten metals*. Ceramics International, 2010. **36**(4): p. 1177-1188.
43. Rado, C., S. Kalogeropoulou, and N. Eustathopoulos, *Bonding and wetting in non-reactive metal/SiC systems: weak or strong interfaces?* Materials Science and Engineering: A, 2000. **276**(1-2): p. 195-202.
44. Shinozaki, N., M. Suenaga, and K. Mukai, *Wettability of Zirconia and Alumina Ceramics by Molten Zinc*. Materials Transactions, JIM, 1999. **40**(1): p. 52-56.
45. Kittel, C., *Einführung in die Festkörperphysik*. 14 ed 2006, München: Oldenbourg Verlag.
46. Tako, Z.S., *Thermische Leitfähigkeit von hochleitfähigen Verbundwerkstoffen*, in *Fakultät für Physik | Institut für Festkörperphysik | E138*, 2015, TU Wien: Wien.
47. Goldberg Yu., L.M.E., Rumyantsev S.L *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*, 2001, New York: Wiley.

48. Smith, D.S., et al., *Thermal Resistance of Grain Boundaries in Alumina Ceramics and Refractories*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(1): p. 105-111.
49. Hula, R.C., *Thermal Management Materials-Neue Verbundwerkstoffe auf Basis kohlefaserverstärkter Silbermatrix*, 2010, Vienna University of Technology: Vienna.
50. Nogi, K. and K. Ogino, *Wettability of SiC by Liquid Pure Metals*. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1988. **29**(9): p. 742-747.