



**TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN**

Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

Benetzungsverhalten von metallischen Schmelzen auf Kohlenstoffsubstraten mittels „Sessile Drop“ Methode

Ausgeführt am Institut für

Chemische Technologien und Analytik

der Technischen Universität Wien

Unter der Anleitung von

Ass. Prof. Dr. Christian Edtmaier

durch

Elias Aschauer, BSc

0925967

Hartäckerstraße 75

1190 Wien

Wien, am 10.11.2015

Danksagung

Bei Herrn Ass. Prof. Dr. Christian Edtmaier bedanke ich mich für die Möglichkeit, diese interessante Diplomarbeit am Institut für Chemische Technologien und Analytik durchführen zu können und für die kompetente, stets freundliche und persönliche Betreuung.

Bei Herrn Johannes Frank und dem gesamten Team der Werkstatt bedanke ich mich für die kompetente und geduldige Beratung und die Umsetzung der Aufträge, was stets zur vollsten Zufriedenheit erfolgte.

Allen Kollegen des Instituts für Chemische Technologien und Analytik danke ich für die Hilfsbereitschaft und das positive Arbeitsklima.

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Benetzungsverhaltens von Silber und Silber/Siliziumlegierungen auf Aluminiumoxid, Glaskohlenstoff und Diamant in unterschiedlichen Atmosphären. Im Fokus stand dabei die Entwicklung eines Hochtemperaturkontaktwinkelmessgerätes, das sowohl im „Sessile Drop“ Modus (Methode des freiliegenden Tropfens), als auch im „Dispensed Drop“ Modus (Methode des dispensierten Tropfens) betrieben werden kann.

Bei der Methode des freiliegenden Tropfens wird dieser auf einem festen Substrat aufgeschmolzen und abfotografiert.

Im Gegensatz dazu ermöglicht die Methode des dispensierten Tropfens die Messung oxidationsempfindlicher Metalle, da die Metallschmelze durch eine Kapillare gedrückt wird und mögliche Oxidschichten abgestreift werden. Daraus ergibt sich der entscheidende Vorteil, dass ein direkter Metall/Substrat Kontakt gewährleistet werden kann.

Aus einem solchen Benetzungsversuch lassen sich nun eine Reihe von Größen ableiten:

1. Der Kontaktwinkel θ
2. Die Grenzflächenenergie σ_{LV} zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase
3. Die Adhäsionsarbeit W_a
4. Die Dichte (bei Kenntnis der Masse des Tropfens)

Das konstruierte Gerät erlaubt die Untersuchung des Benetzungsverhaltens in unterschiedlichen Atmosphären und kann durch den Anschluss einer Vakuumpumpe erweitert werden. Die Temperaturobergrenze stellt die Heizleistung des Ofens dar, die laut Herstellerangaben bei rund 1450 °C liegt. Im Zentrum der Entwicklung stand dabei die Konstruktion eines Ausstoßmechanismus, um einen Metalltropfen nach kurzer Fallzeit auf dem Substrat zu erhalten. Dazu wurde in ein Quarzglasrohr an einem Ende eine wenige Millimeter große Öffnung eingearbeitet, durch die die Schmelze mechanisch gedrückt wird.

Mit Hilfe des konstruierten Gerätes wurde das Benetzungsverhalten von Silber auf Aluminiumoxid im „Sessile Drop“ Modus in Argon- und Wasserstoffatmosphäre gemessen.

Diese Methode erlaubte allerdings nicht die Untersuchung von Silber/Siliziumlegierung, da sich bereits ab einem Anteil von 0,1 % kein Tropfen mehr gebildet hat. Erst die Messungen im „Dispensed Drop“ Modus macht die Untersuchung dieser Systeme möglich.

Neben den Untersuchungen des Benetzungsverhaltens von Silber und Silber/Siliziumlegierungen auf Aluminiumoxid wurden Messungen auf Glaskohlenstoff- und Diamant durchgeführt. Dabei lag ein besonderer Fokus auf der Untersuchung des Einflusses der Endgruppenterminierung des Diamanten mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Abstract

The aim of this Master Thesis was the investigation of the wetting behaviour of silver and silver/silicon alloys on alumina, vitreous carbon and diamond in different atmospheres. Therefore, the overall objective was the construction of a high temperature contact angle measurement device, which can be operated in the sessile and dispensed drop mode.

By using the “sessile drop“ mode, the metal is placed on the substrate, gets molten and imaged.

By using the dispensed drop mode, the metal is molten in a crucible and mechanically forced out of a syringe. After the liquid reaches the substrate surface an image can be taken and the contact angle can be determined. The advantage of this mode is, that oxide layers on the surface will get ripped off and a direct metal/substrate contact can be ensured.

The following parameters can be determined by one measurement:

1. the contact angle θ
2. the surface energy of the liquid, σ_{LV}
3. the work of adhesion, W_a
4. The density of the liquid (when the mass of the drop is well known)

The constructed device allows the investigation of the wetting behaviour in different atmospheres and can be upgraded by adding a vacuum system. The upper temperature limit of the device is set by the power of the furnace which lies, according to the manufacturer, at around 1450 °C. The focus of the development was the construction of the dispensing mechanism, to force the liquid out of the crucible on to the substrate. This was achieved by a small orifice at the end of a quartz tube and a piston.

By using this device, the wetting behaviour of silver on alumina in argon and hydrogen atmosphere in the sessile drop mode was investigated. In this mode, it was not possible to measure silver/silicon alloys, since there were no droplet formation when silicon is contained. Applying the dispensed drop mode, these systems can be investigated.

Beside these wetting experiments, the wetting behaviour of silver on vitreous carbon and diamond was measured. The focus was on the investigation of the influence of the termination of the diamond with hydrogen and oxygen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Betrachtungen	3
2.1	Der Kontaktwinkel	3
2.2	Einflüsse auf den Kontaktwinkel	5
2.2.1	Systemgröße	5
2.2.2	Rauigkeit der Oberfläche	6
2.2.3	Heterogene Materialien	6
2.3	Die Laplace Gleichung	7
2.4	Benetzung von Metall/Oxid Systemen	9
2.4.1	Reaktives und nicht reaktives Benetzen	9
2.4.2	Einfluss des Sauerstoffs	12
2.5	Metall/Kohlenstoff Systeme	14
2.5.1	Nicht reaktive Systeme	14
2.5.2	Reaktive Systeme	15
2.6	Messung des Kontaktwinkels von Metallschmelzen	17
3	Das Gerät zur Messung des Kontaktwinkels von Metallschmelzen	19
3.1	Der „Sessile Drop“ Modus	20
3.2	Der „Dispensed Drop“ Modus	21
4	Durchführung der Kontaktwinkelmessungen	23
4.1	Eingesetzte Substrate und deren Vorbereitung	23
4.2	Eingesetzte Metalle und deren Vorbereitung	24
4.3	Messungen im „Sessile Drop“ Modus	25
4.4	Messungen im „Dispensed Drop“ Modus	25
4.5	Analyse der Tropfen	27
5	Auswertung	28
5.1	Der Kontaktwinkel	28
5.2	Bestimmung der Grenzflächenenergie und der Adhäsionsarbeit	29
6	Ergebnisse	32
6.1	Messungen auf Aluminiumoxid	32
6.1.1	Messungen im „Sessile Drop“ Modus	32

6.1.2	Messungen im Dispensed Drop Modus	34
6.1.3	Aluminium	36
6.2	Messungen auf Glaskohlenstoff	38
6.3	Messungen auf Diamant	38
7	Diskussion	40
7.1	Messungen auf Aluminiumoxid	40
7.1.1	Messungen im „Sessile Drop“ Modus	40
7.1.2	Messungen im „Dispensed Drop“ Modus	40
7.1.3	Aluminium	45
7.2	Messungen auf Glaskohlenstoff	46
7.3	Messungen auf Diamant	47
7.4	Fehlerbetrachtung	47
8	Zusammenfassung	50
	Literaturverzeichnis	55

1 Einleitung

Die Messung des Kontaktwinkels ist unter anderem für jene Prozesse und Werkstoffsysteme interessant, bei denen die Benetzung eine wesentliche Rolle spielt. Das sind unter anderem:

1. Lötverbindungen, besonders jene unter Beteiligung einer keramischen Phase. Eine angemessene Haftung kann nur bei ausreichender Benetzung gewährleistet werden
2. Benetzung der Gussform durch die Schmelze
3. Verbundwerkstoffe

Die in dieser Arbeit untersuchten Stoffsysteme sind vor allem für den Einsatz als Wärmebrücken (sog. Heatsinks) in elektronischen Bauteilen von besonderem Interesse. Dabei zeichnen sich vor allem Silber, Kupfer und Aluminium durch ihre sehr hohen Wärmeleitfähigkeiten aus.

Sollen derartige Elemente zur Kühlung von Computerchips verwendet werden, stehen sie in direktem Kontakt mit dem Wafer und es muss auf eine hinreichende Übereinstimmung der Wärmeausdehnungskoeffizienten geachtet werden. Da Metalle in der Regel allerdings eine hohe Wärmeausdehnung haben, stehen Metall/Keramik, Metall/Diamant und Metall/Kohlenstoffnanoröhrchen Kompositverbindungen im Zentrum der Forschungsbemühungen. Abbildung 1.0.1 zeigt die Wärmeleitfähigkeit und die dazugehörigen Ausdehnungskoeffizienten von für derartige Anwendungen interessanten Materialien.

Eine Sonderstellung haben hier sicherlich Diamant und Kohlenstoffnanoröhrchen, die mit ihren hohen Wärmeleitfähigkeiten die anderen Materialien bei weitem übertreffen, in der Regel aber durch die am besten leitenden Metalle Ag und Cu eher schlecht benetzt werden.

Von besonderem Interesse und Gegenstand aktueller Forschung an der Technischen Universität Wien sind Composite aus Diamant in einer Silber Matrix, hergestellt durch Infiltration. Die Probleme dieser Systeme liegen in der relativ schlechten Benetzbarkeit nicht reaktiver Systeme von Metallen wie Silber und Kupfer auf Kohlenstoff (der Kontaktwinkel liegt hier in der Regel zwischen 135° und 150° , [2]). Für reaktive Systeme, z.B. Carbide bildende Metalle wie Aluminium konnte, abhängig von Temperatur und Zeit, ein Absinken des Kontaktwinkels von Aluminium auf Glaskohlenstoff von rund 160° auf 50° beobachtet werden [3]. Dabei bildet sich an der Metall/Kohlenstoff Grenzfläche eine Carbidschicht

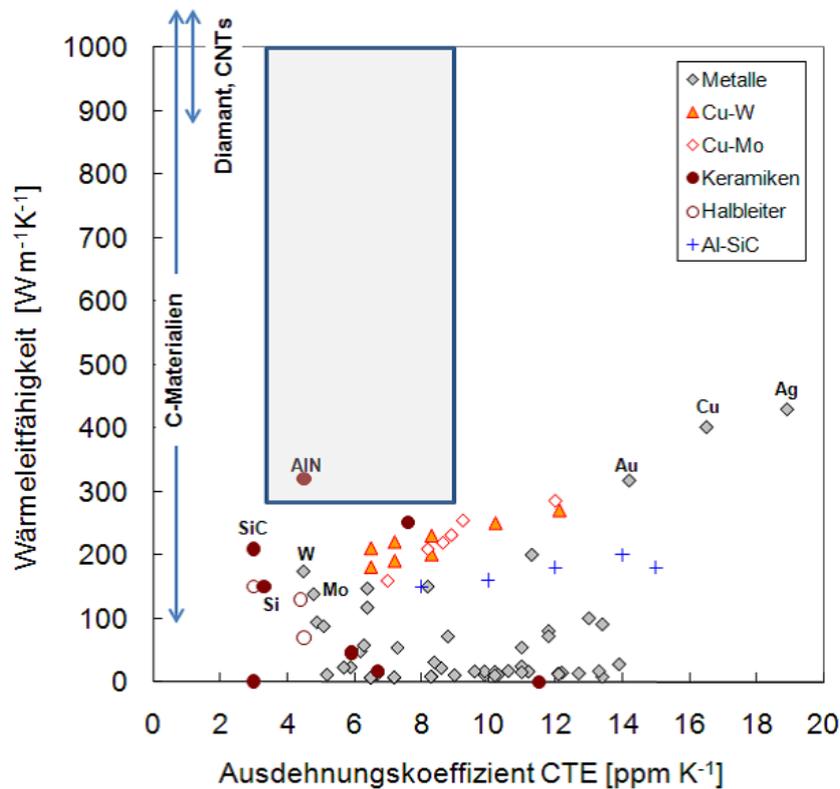


Abbildung (1.0.1): Vergleich der Wärmeausdehnungskoeffizienten unterschiedlicher Materialien [1]

aus, die die Benetzbarkeit maßgeblich verbessert.

Die Messung des Kontaktwinkels kann dabei helfen, das Benetzungsverhalten zu verstehen und es gegebenenfalls durch geeignete Zusätze zu verbessern. Dazu ist es notwendig, Messgeräte einzusetzen, die in der Lage sind einen oxidschichtfreien Metalltropfen zu erzeugen, da der Kontaktwinkel in der Regel sehr sensibel auf Verunreinigung reagiert.

Der Kontaktwinkel vieler Metalle ist zwar untersucht worden, allerdings fehlen dazu häufig exakte Angaben zur Ofenatmosphäre und anderer Messparameter. Zudem finden sich in der Literatur kaum Daten zu speziellen Legierungen.

Da am Institut für Chemische Technologien und Analytik an Metall/Kohlenstoff- bzw. Metall/Keramik Kompositverbindungen geforscht wird, soll im Zuge der vorliegenden Arbeit ein Messgerät zur Bestimmung des Kontaktwinkels von Metallschmelzen geplant und umgesetzt werden, um Kontaktwinkelmessungen unter unterschiedlichen Atmosphären durchführen zu können.

2 Theoretische Betrachtungen

2.1 Der Kontaktwinkel

Ausgehend von einer flachen, nicht verformbaren, glatten und chemisch homogenen Oberfläche, die in Kontakt mit einem inerten Gas und einer nicht reaktiven Flüssigkeit steht, wird der Winkel im Dreiphasengebiet, der sich zwischen der Oberfläche und der flüssigen Phase bildet, Kontaktwinkel θ genannt. Dieser dient zur Beschreibung des Benetzungsverhaltens und wird mit Hilfe der Young-Gleichung [4] (Gleichung 2.1.1) wie folgt beschrieben:

$$\cos \theta_y = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} \quad (2.1.1)$$

Dabei sind σ_{SV} , σ_{SL} und σ_{LV} die Grenzflächenenergien der Phasengrenzen fest/gasförmig, fest/flüssig und flüssig/gasförmig. Abbildung 2.1.1 zeigt schematisch das Profil eines frei liegenden Tropfens und die dazugehörigen Grenzflächenenergien, deren Schnittpunkt die Dreiphasengrenze bildet.

Im Allgemeinen wird bei einem Kontaktwinkel $\theta < 90^\circ$ von einer benetzenden und bei einem Kontaktwinkel $\theta > 90^\circ$ von einer nicht benetzenden Flüssigkeit gesprochen. In Abbildung 2.1.2 sind die unterschiedlichen Benetzungsregime dargestellt.

Gleichung 2.1.1 kann nach [2] über die Berechnung der Änderung der freien Oberflächenenergie F_s im Zuge einer kleinen Verschiebung von δz an der Dreiphasengrenze hergeleitet werden. In Abbildung 2.1.3 wird die flüssig/fest Phasengrenze unter Vernachlässigung der

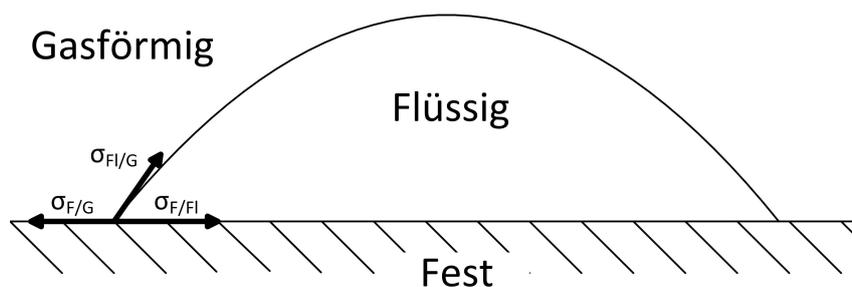


Abbildung (2.1.1): Grenzflächenenergien des frei liegenden Tropfens.

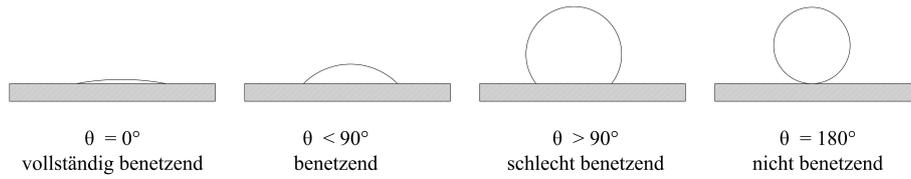


Abbildung (2.1.2): Unterschiedliche Benetzungsregime.

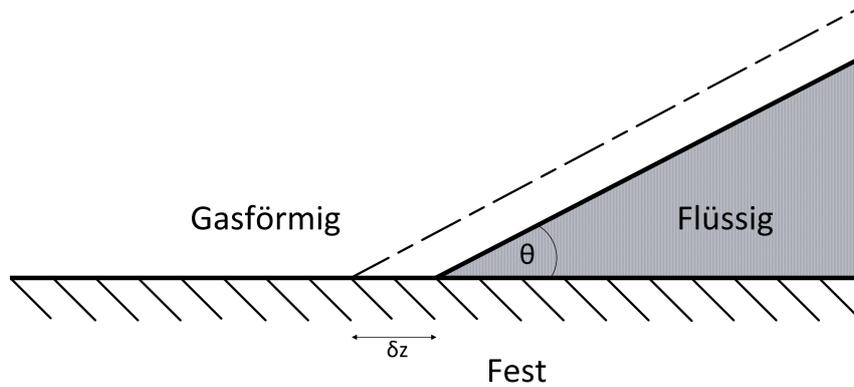


Abbildung (2.1.3): Verschiebung der Dreiphasengrenze im Bereich seiner Gleichgewichtsposition. Um die Krümmung der flüssig/fest Phasengrenze zu vernachlässigen wird nur ein kleiner Bereich nahe der Dreiphasengrenze berücksichtigt.

Krümmung des Tropfens als gerade betrachtet. Die Länge der Dreiphasengrenze bleibt während der Verschiebung um δz konstant.

Aus diesen Annahmen folgt für die Änderung der freien Grenzflächenenergie Gleichung 2.1.2:

$$\delta F_s = F_s(z + \delta z) - F_s(z) = (\sigma_{SL} - \sigma_{SV})\delta z + \cos(\theta)\sigma_{LV}\delta z \quad (2.1.2)$$

Die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{d(\delta F_s)}{d(\delta z)} = 0 \quad (2.1.3)$$

führt zu Gleichung 2.1.1. Diese Herleitung berücksichtigt jedoch nur einen sehr kleinen Bereich um das Dreiphasengebiet und vernachlässigt die Krümmung des realen Tropfens.

Die Grenzflächenadhäsion wird üblicherweise über die thermodynamische Arbeit der Adhäsion W_a gemessen, die in Zusammenhang mit den Oberflächen- und Grenzflächenenergien steht.

$$W_a = \sigma_{LV} + \sigma_{SV} - \sigma_{SL} \quad (2.1.4)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2.1.4 in Gleichung 2.1.1 erhält man die Young- Dupré Gleichung 2.1.5 [4, 5]:

$$W_a = \sigma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (2.1.5)$$

Durch die Verknüpfung von W_a und σ_{LV} kann durch Messen des Kontaktwinkels und der Oberflächenenergie der flüssig/gasförmig Grenzfläche die Adhäsionsarbeit bestimmt werden.

2.2 Einflüsse auf den Kontaktwinkel

2.2.1 Systemgröße

Liegt die Tropfengröße im atomaren Bereich, so ändert sich die Tropfengeometrie, da in diesem Fall die größer werdenden Grenzflächenenergien mitberücksichtigt werden müssen. Die Änderung der Energie wird durch Gleichung 2.2.1 beschrieben:

$$\delta F_s = 2\pi R(\sigma_{SL} - \sigma_{SV})\delta R + 2\pi \cos \theta \delta \sigma_{LV} \delta R + 2\pi \tau \delta R \quad (2.2.1)$$

Dabei ist τ die spezifische freie Energie, R der Radius und δR die Änderung des Radius.

Aus der Gleichgewichtsbedingung $d(\delta F_s)/d(\delta R) = 0$ folgt:

$$\cos \theta_{eq} = \cos \theta - \frac{\tau}{R\sigma_{LV}} \quad (2.2.2)$$

Da der Term $\tau(R\sigma_{LV})^{-1}$ mit zunehmendem Radius kleiner wird, sinkt auch dessen Bedeutung und er kann ab einer Tropfengröße von $R > 100$ nm vernachlässigt werden [2].

In der Arbeit von [6] konnte gezeigt werden, dass keine signifikanten Unterschiede zwischen Tropfen im millimeter- und submikronen Bereich bestehen.

2.2.2 Rauigkeit der Oberfläche

Um den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf die Benetzungsfähigkeit zu beschreiben, wird der Anstieg der freien Oberflächenenergie im Vergleich zu einer ideal ebenen Oberfläche betrachtet (Siehe Gleichung 2.2.3):

$$\delta F_s = (\sigma_{SL} - \sigma_{SV})s_r\delta z + \sigma_{LV} \cos \theta \delta z \quad (2.2.3)$$

Hier ist s_r das Verhältnis der realen zur idealen Oberfläche und es gilt $s_r > 1$. Über die Gleichgewichtsbedingung $d(\delta F_s)/d(\delta R) = 0$ erhält man die Wenzel Gleichung [7] (Gleichung 2.2.4):

$$\cos \theta_W = s_r \cos \theta \quad (2.2.4)$$

Aus der Gleichung folgt, dass der Kontaktwinkel mit zunehmender Oberflächenrauigkeit für $\theta < 90^\circ$ abnimmt und für Winkel $\theta > 90^\circ$ zunimmt.

2.2.3 Heterogene Materialien

Ausgehend von einem auf mikroskopischer Ebene heterogenen Material, kann der Kontaktwinkel mit Hilfe von Gleichung 2.2.5 beschrieben werden:

$$\cos \theta_R = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (2.2.5)$$

Hier sind f_1 und f_2 die Oberflächenanteile der beiden Phasen und θ_1 und θ_2 die dazugehörigen Kontaktwinkel [8].

Dabei muss jedoch die Anisotropie des Kontaktwinkels berücksichtigt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass ein Zinntropfen auf einem heterogenen Substrat, bestehend aus Molybdän ($\theta = 18^\circ$) und einer oxidischen Glaskeramik ($\theta = 90^\circ$) zu einer Ausrichtung des Tropfens parallel zu den Phasen führt (Abbildung 2.2.1). Der Kontaktwinkel senkrecht zu den Streifen beträgt 80° , was gut mit den 79° übereinstimmt, die von Gleichung 2.2.5 vorausgesagt werden [2, 9]. Wird der Kontaktwinkel parallel zu den Linien gemessen, erhält man einen Wert von 120° .

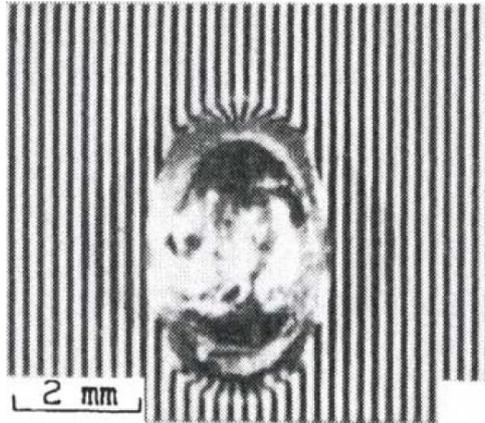


Abbildung (2.2.1): Zinntropfen auf einer strukturierten Oberfläche, bestehen aus nicht benetzendem oxidischem Glas und benetzendem Molybdän [2].

2.3 Die Laplace Gleichung

Ein frei liegender Tropfen erhält seine Form durch das Einstellen eines Gleichgewichtes zwischen Gravitation, die ein Abflachen des Tropfens bewirkt, und dem Streben nach einer möglichst kleinen Oberfläche. Die daraus resultierende Krümmung wird durch die Laplace Gleichung 2.3.1 beschrieben [2, 10]:

$$\Delta P = \sigma_{LV} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.3.1)$$

Die Druckdifferenz ΔP wird aus der Grenzflächenenergie σ_{LV} und dem Kehrwert der Hauptkrümmungsradien R_1 und R_2 erhalten. Nach [11] kann Gleichung 2.3.1 auch in der Form

$$\frac{b}{R_1} + \frac{b \sin \phi}{x} = 2 + \beta \frac{z}{b} \quad (2.3.2)$$

mit

$$\beta = \frac{b^2 \rho g}{\sigma_{LV}} \quad (2.3.3)$$

geschrieben werden. Hier ist b der Radius der Krümmung am Scheitelpunkt des Tropfens, g die Erdbeschleunigung, ρ die Dichte der Schmelze (ersetzt näherungsweise die Differenz zwischen der Dichte der Atmosphäre und der Schmelze) und ϕ der Winkel vom

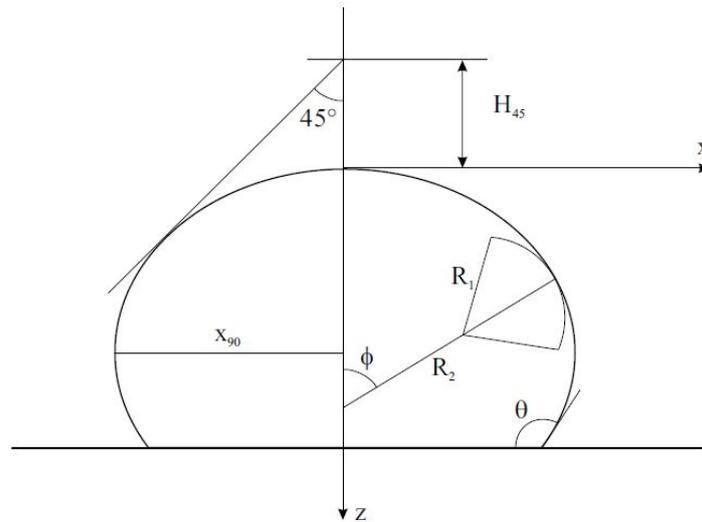


Abbildung (2.3.1): Profil des freiliegenden Tropfens mit den zur Berechnung notwendigen Parametern [2].

Scheitelpunkt zu einem Punkt an der Tropfenoberfläche. Der Radius der Krümmung R_1 und $\sin \phi$ kann als erste und zweite Ableitung von z in Abhängigkeit von x ausgedrückt werden. Setzt man dies in Gleichung 2.3.1 ein, erhält man eine Differenzialgleichung, die keine analytische Lösung besitzt. Daher kann die Gleichung entweder numerisch durch Anpassen der Kurve an experimentelle Werte oder über empirische Zusammenhänge gelöst werden. Für Tropfen größer als die Länge der Kapillare $(2\sigma_{LV}/(\rho g))^{1/2}$ gilt die von Dorsey vorgeschlagene Lösung [12, 13]:

$$\sigma_{LV} = \rho g x_{90}^2 \left(\frac{0,052}{f_1} - 0,1227 + 0,0481 f_1 \right) \quad (2.3.4)$$

Mit dem Faktor f_1

$$f_1 = \frac{H_{45}}{x_{90}} - 0,04142 \quad (2.3.5)$$

Die Längen H_{45} und x_{90} sind in Abbildung 2.3.1 dargestellt. Die Oberflächenenergie σ_{LV} kann durch das Messen dieser Längen bestimmt werden. Der Radius R_1 liegt in Papierebene, R_2 senkrecht dazu. Der Kontaktwinkel θ und der Winkel ϕ sind hier ebenfalls dargestellt.

Für Tropfen kleiner als 1 cm wird durch den geringeren Einfluss der Gravitation von Bonfield eine andere Beziehung vorgeschlagen [14]:

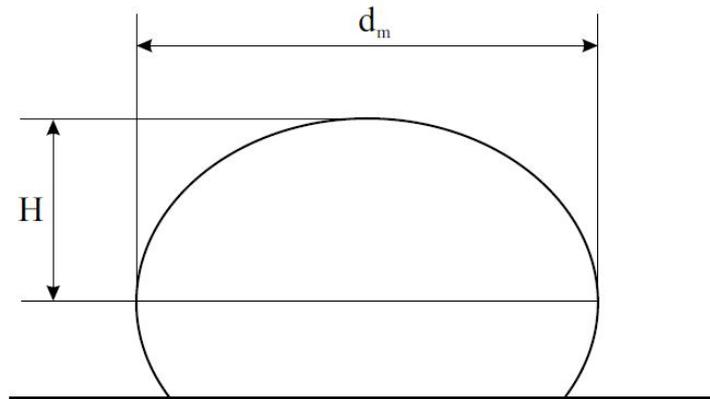


Abbildung (2.3.2): Tropfenprofil zur Berechnung von kleinen Tropfen [2].

$$\sigma_{LV} = Dd_m^2\rho g \quad (2.3.6)$$

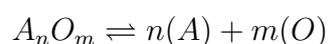
Hier ist d_m der maximale Tropfendurchmesser und D ein geometrischer Faktor, der in Beziehung zu dem Ausdruck $d_m/2H$ steht, in dem H die Distanz vom Punkt des maximalen Durchmessers zum Scheitelpunkt ist (Siehe Abbildung 2.3.2).

2.4 Benetzung von Metall/Oxid Systemen

Die Kenntnis über das Benetzungsverhalten von Metallen auf oxidischen Materialien ist aus verschiedenen Gründen von elementarer Bedeutung. Zum einen sind die meisten verwendeten Keramiken oxidischer Natur (z.B. Al_2O_3 oder MgO), zum anderen liegen solche Systeme in der Regel dann vor, wenn einer der Partner zur Oxidation neigt und das System einer sauerstoffreichen Atmosphäre ausgesetzt ist.

2.4.1 Reaktives und nicht reaktives Benetzen

Bei hohen Temperaturen lösen sich stets gewisse Mengen des Oxids in der Metallmatrix. Beschrieben werden können solche Systeme mit Hilfe folgender Reaktionsgleichung:



Dabei weisen die Klammern auf das Lösen der Reaktionspartner in der Metallmatrix hin. Ist der Molenbruch des Sauerstoffs nun größer als die Löslichkeit in der Metallmatrix,

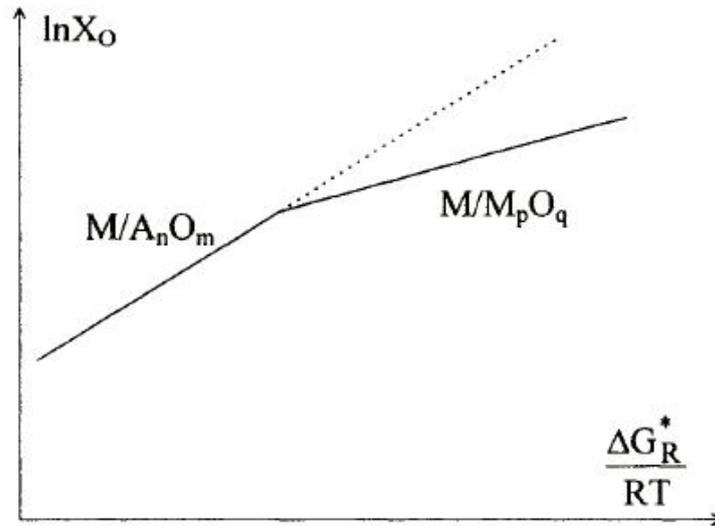


Abbildung (2.4.1): Thermodynamische Betrachtung des Reaktionsverhaltens des oxidischen Substrats mit dem flüssigen Metall M [2].

kommt es zur Ausbildung eines Matrix-Metall Oxids [15, 16]. Abbildung 2.4.1 zeigt die Reaktivität der Matrix des flüssigen Metalls M mit Oxid A_nO_m . Dabei ist X_O der Molenbruch des Sauerstoffs im Gleichgewicht der Reaktion.

Überschreitet $\frac{\Delta G_R^*}{RT}$ einen bestimmten Wert, bildet sich an der Grenzfläche ein Oxid M_nO_m mit dem Metall der Matrix und dem gelösten Sauerstoff.

In Abbildung 2.4.2 sind experimentell gemessene Kontaktwinkel gegen den berechneten Molenbruch des Sauerstoffs im Gleichgewicht aufgetragen. Die Werte wurden mit der Methode des freiliegenden Tropfens im Hochvakuum oder in neutraler oder reduzierender Atmosphäre bestimmt. Da sich der Kontaktwinkel θ bei X_O Werten $< 10^{-6}$ kaum mit dem Molenbruch X_O verändert und der Kontaktwinkel für nahezu alle Systeme (außer für Sb/Al_2O_3) zwischen 110° und 140° liegt, werden solche Systeme nach [2] als nicht reaktive Systeme bezeichnet. Für Systeme mit $X_O > 10^{-5}$ sinkt der Kontaktwinkel θ mit steigender Reaktivität dramatisch bis nahezu null ab. Die Reaktion setzt sich aus zwei Teilschritten zusammen. In einem ersten Schritt löst sich das Oxid im flüssigen Metall, in einem zweiten bildet sich eine neue Phase an der Grenzfläche, die eine bessere Benetzung zur Folge hat.

Dabei wurden die Auswirkungen der Ofenatmosphäre bei der Berechnung von X_O nicht berücksichtigt.

Die Konzentration an gelöstem Sauerstoff an der Dreiphasengrenze bewegt sich demnach

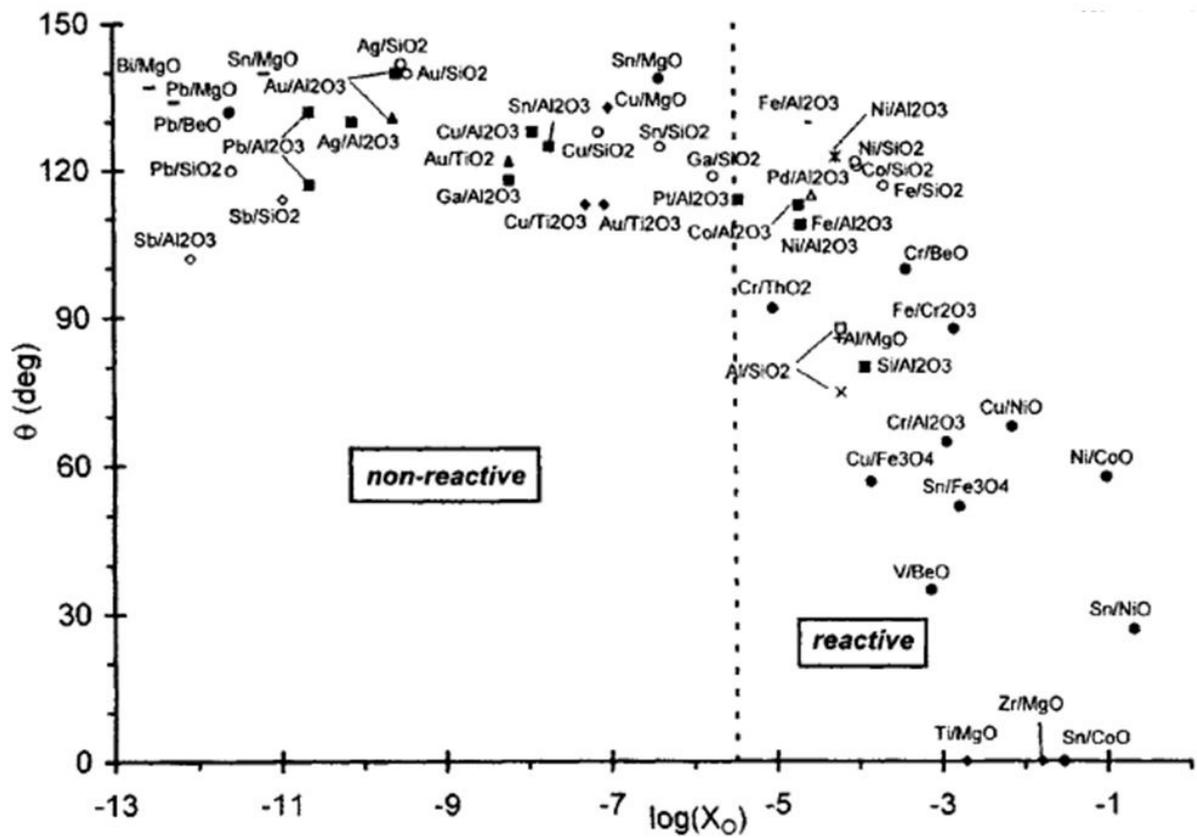
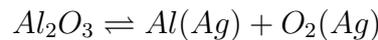


Abbildung (2.4.2): Experimentell bestimmte Kontaktwinkel von Metall-/Oxidsystemen gegen den Logarithmus des Gleichgewichtsmolenbruch und die Einteilung in nicht reaktives und reaktives Benetzungsverhalten [2]

zwischen zwei Grenzen: Als untere Grenze gilt der durch die Löslichkeit des Oxids in die Schmelze gelangende Sauerstoff, dessen Molenbruch im weiteren als X_O^I bezeichnet wird, und zum anderen den Sauerstoff aus der Ofenatmosphäre, dessen Molenbruch nach Gleichgewichtseinstellung als X_O^S (bzw. $p_{O_2}^f$) bezeichnet wird. Dabei weist der hochgestellte Buchstabe I auf die Bedeutung für die Grenzfläche zwischen dem Metall und dem Substrat und der Index S auf die Bedeutung für die flüssige Oberfläche hin. Der Exponent f soll auf die Ofenatmosphäre hinweisen. Die Gesamtsauerstoffkonzentration an der Dreiphasengrenze, die für den Benetzungsprozess entscheidend ist, kann mit diesem Modell nicht berechnet werden.

2.4.2 Einfluss des Sauerstoffs

Der Einfluss des Sauerstoffs soll anhand des Beispiels Ag/Al_2O_3 erklärt werden. Wie oben erwähnt kann die Reaktivität eines Systems mit Hilfe folgender Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Ohne Berücksichtigung der Ofenatmosphäre ergeben sich daraus Konzentrationen von $X_O^I = 1,5 \times 10^{-11}$ und $X_{Al}^I = 1,0 \times 10^{-11}$. Diese Werte sind sehr niedrig, weshalb dieses System auch als nicht reaktiv betrachtet wird [2].

Da das Ausbilden von Oxidschichten für die Benetzung eine entscheidende Rolle spielt, wird nun der Fall betrachtet, wenn $p_{O_2}^f > p_{O_2}^I$ ist. Das hat zur Folge, dass die Sauerstoffkonzentration in der Schmelze ansteigt und der Molenbruch des Aluminiums weiter absinkt. Solange die Sauerstoffkonzentration eine gewisse Schwelle nicht überschreitet, kommt es zu keiner Oxidbildung mit dem Metall der Schmelze und das System bleibt nicht reaktiv (wie z.B. das beschriebene System Ag/Al_2O_3) [2].

Bei reaktiven Systemen bilden sich an der Grenzfläche allerdings sehr wohl Mischoxide, die das Benetzungsverhalten maßgeblich beeinflussen (z.B. $CuAlO_2$).

Gelöster Sauerstoff

Betrachtet wird das System Ag/Al_2O_3 , bei dem der Kontaktwinkel θ bis zu einem bestimmten Partialdruck weitgehend konstant bleibt, jedoch anschließend steil auf 100° fällt und danach etwas flacher auf bis unter 90° (siehe Abbildung 2.4.3) absinkt.

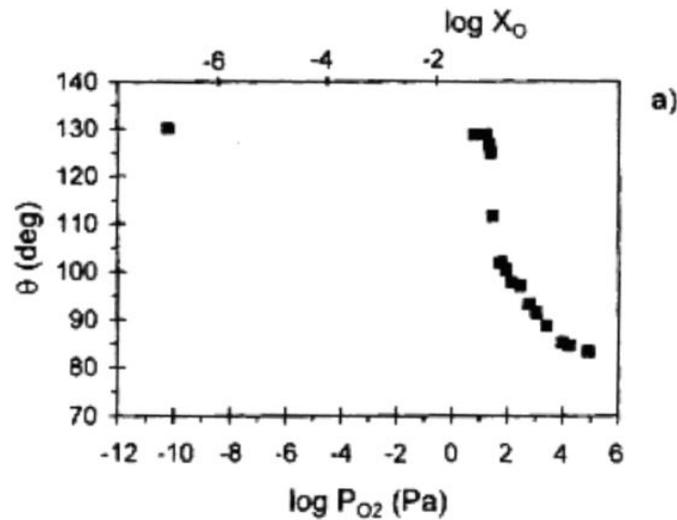


Abbildung (2.4.3): Abhängigkeit des Kontaktwinkels des Systems Ag/Al_2O_3 vom Sauerstoffpartialdruck [2]

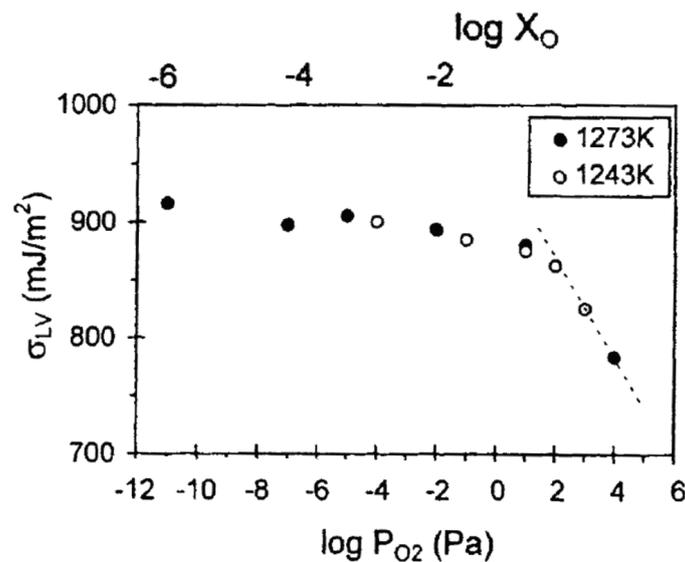


Abbildung (2.4.4): Abhängigkeit von σ_{LV} des Systems Ag/Al_2O_3 vom Sauerstoffpartialdruck, [2]

Dieser Effekt ist auf das Ausbilden einer zweidimensionalen Schicht von Ag_2O zurückzuführen, die sich allerdings erst ab einer gewissen Sättigung der Oberfläche mit Sauerstoff ausbilden kann. Es handelt sich somit nicht um eine Grenzflächenreaktion, bei der der Sauerstoff des oxidischen Substrats eine Rolle spielt, sondern lediglich die Adsorption von atmosphärischem Sauerstoff (die Bildung einer dreidimensionalen Ag_2O Komponente bei diesen Bedingungen wäre nicht möglich). Andere Systeme, bei denen so ein Verhalten beobachtet werden kann, sind z.B. $Cu - O$ und $Fe - O$.

Oxidfilme auf Metalloberflächen

Ist $p_{O_2}^f > p_{O_2}^{(Ox)M}$, bildet sich an der Metalloberfläche eine Oxidschicht, die die Beweglichkeit der Dreiphasengrenze einschränkt. Dazu kommt, dass dicke Oxidschichten die Oberfläche eines frei liegenden Tropfens maßgeblich beeinflussen und sich oft keine ideale Tropfenform ausbilden kann. Selbst wenn diese Oxidschicht nur wenige Nanometer dick ist, verhindert sie doch den direkten Metall-Substrat Kontakt. Ein typisches Beispiel dafür ist das System Al/Al_2O_3 , da Aluminium schon bei Raumtemperatur oberflächlich oxidiert. Wie von [17] gezeigt werden konnte, spielt hier sogar die Ofenwand eine entscheidende Rolle (konstant 160° in einer Metallkammer und, nach einigen hundert Sekunden, 90° in einer Aluminium Kammer). Daraus folgt, dass bei bestimmten Systemen bereits geringste Mengen Sauerstoff einen erheblichen Einfluss auf die Messung haben.

Bei binären Legierungen, zu einem Teil bestehend aus einem leicht oxidierbaren Metall wie Aluminium oder Silizium, wird die Bildung solcher oberflächlicher Oxidschichten durch selektive Oxidation unter Umständen verhindert.

Wird die Schmelze unmittelbar vor der Messung durch eine dünne Bohrung oder eine Kapillare gepresst, kann eine weitgehend oxidschichtfreie Messung gewährleistet werden [2].

2.5 Metall/Kohlenstoff Systeme

In diesem Kapitel wird aufgrund ihrer Bedeutung in dieser Arbeit im speziellen auf die Allotrope Glaskohlenstoff und Diamant eingegangen.

2.5.1 Nicht reaktive Systeme

Als nicht reaktive Systeme werden all jene bezeichnet, in denen das Metall weder nennenswerte Mengen Kohlenstoff löst, noch Carbide oder eine Legierung ausbildet. Kupfer beispielsweise löst lediglich 1ppm Kohlenstoff [2].

In der Regel wird Kohlenstoff in nicht reaktiven Systemen eher schlecht benetzt, dabei liegt der Kontaktwinkel für Metalle wie zum Beispiel Cu , Ag , In , und Sn auf polykristallinem Graphit im Hochvakuum bei Temperaturen zwischen 800°C und 1100°C über 130° .

Zu beachten ist allerdings, dass aufgrund der unterschiedlichen Strukturen von Graphit

und Glaskohlenstoff in diesem Fall doch deutlich abweichende Werte zu erwarten sind. So beträgt der Kontaktwinkel von Kupfer auf pseudomonokristallinem Graphit bei 1000 °C 139° und auf Glaskohlenstoff 122°. Im Vergleich zu Graphit lässt sich Glaskohlenstoff gut polieren und die gemessenen Werte entsprechen im Wesentlichen denen, die von der Young-Gleichung gefordert werden.

Auch auf Diamant werden normalerweise eher große Kontaktwinkel gefunden. Hier spielt allerdings auch die Endgruppenterminierung mit Sauerstoff oder Wasserstoff eine entscheidende Rolle. Die ungesättigten Bindungen an der Oberfläche werden in geeigneter Atmosphäre bei höheren Temperaturen zumindest teilweise von den Molekülen des Reaktionsgases besetzt, was neben dem Kontaktwinkel auch andere chemische und physikalische Eigenschaften wie z.B. die Oberflächenleitfähigkeit beeinflusst. Quantenmechanische Berechnungen haben gezeigt, dass eine Wasserstoffterminierung die Bindung von Kupfer zum Diamantsubstrat, im Vergleich zur freien Diamantoberfläche, schwächt und den Abstand zwischen der Metall- und Diamantoberfläche vergrößert [18].

Wie von [19] gezeigt werden konnte, führt die Terminierung der Oberfläche des Diamanten mit Sauerstoff beim System Diamant/Wasser zu höheren Kontaktwinkeln.

2.5.2 Reaktive Systeme

Kohlenstoff kann im Wesentlichen auf drei unterschiedliche Arten mit Metallen reagieren:

1. Carbiddbildung
2. Lösen von Kohlenstoff in der Metallmatrix
3. Legierungsbildung mit Kohlenstoff

Da in dieser Arbeit neben Silber auch Silizium und Aluminium von Bedeutung sind, werden in diesem Abschnitt lediglich die Carbiddbildner betrachtet, zu deren Gruppe sie gehören.

Carbiddbildner

Zu den wichtigsten Vertretern dieser Gruppe gehören wegen ihrer technologischen Bedeutung mit Sicherheit Aluminium und Silizium, die durch die Bildung einer Carbidschicht bei Kontakt mit dem Substrat eine deutlich verbesserte Benetzbarkeit zeigen [2]. Alumi-

nium bildet an seiner Grenzfläche zum Kohlenstoff (nach vorangegangener Deoxidation) eine Al_4C_3 Zwischenschicht, die gut durch das Metall benetzt werden kann. Auffallend dabei ist, dass sich die unterschiedlichen Kohlenstoffsubstrate hinsichtlich Kinetik und Gleichgewichtskontaktwinkel deutlich unterscheiden. Während auf Glaskohlenstoff bei einer Temperatur von 1100 K ein Kontaktwinkel von ca. 70° erreicht wird (1250 K), stellt sich bei monokristallinem Graphit bereits bei ca. 120° das Gleichgewicht ein (jeweils nach 20 000 s).

Abbildung 2.5.1 zeigt die Aluminiumcarbidschicht an der Dreiphasengrenze.

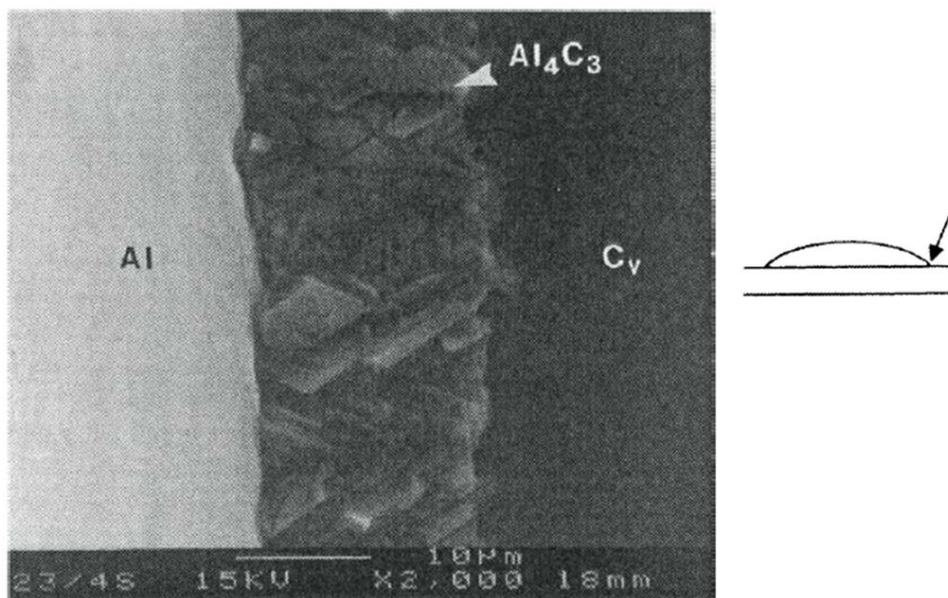


Abbildung (2.5.1): Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Aluminium auf Glaskohlenstoff, die die Aluminiumcarbidschicht an der Dreiphasengrenze zeigt [2]

Silizium löst im Vergleich zum Aluminium relativ große Mengen an Kohlenstoff (ca. 0,1 mol bei Silizium und wenige ppm bei Al). Die gute Benetzbarkeit resultiert aber auch hier aus der Bildung einer Zwischenschicht von SiC . Bedingt durch den hohen Schmelzpunkt des Siliziums stellt sich bereits nach wenigen Minuten ein Gleichgewichtskontaktwinkel von rund $40-50^\circ$ ein. Die gemessenen Kontaktwinkel von Al und Si auf Kohlenstoff sind mit jenen auf den dazugehörigen Carbiden vergleichbar.

2.6 Messung des Kontaktwinkels von Metallschmelzen

In der Literatur finden sich eine Reihe unterschiedlicher Bauweisen, nach denen Geräte zur Messung des Kontaktwinkels von Metallschmelzen ausgeführt werden können [12, 20, 21, 22, 23]. Ziel aller Methoden ist es, einen oxidschichtfreien Metalltropfen auf dem Substrat zu erhalten, um einen direkten Metall/Substrat Kontakt zu gewährleisten. Dies kann durch das Bereitstellen eines Vakuums oder durch das Erzeugen einer inerten oder reduzierenden Atmosphäre erreicht werden. Der Tropfen wird anschließend mit Hilfe einer Kamera in einer Ebene zur Metall/Substrat Grenzfläche abfotografiert. Um einen ausreichend guten Kontrast zu erhalten kommt, bei Bedarf ein entsprechender Heligkeitsfilter oder eine Hintergrundbeleuchtung zum Einsatz. Zur Untersuchung reaktiver Systeme ist die Aufnahme eines Videos sinnvoll.

Mittels geeigneter Software werden die benötigten Bilder ausgelesen, um anschließend den Kontaktwinkel grafisch bestimmen zu können. Dabei kommen vier unterschiedliche Methoden zum Einsatz [24], wobei die zwei gängigsten im folgenden kurz näher beschrieben werden:

- Die „Sessile Drop“ Methode, oder auch „Methode des freiliegenden Tropfens“, bei der das Metall im festen Zustand auf dem Substrat platziert wird und in geeigneter Atmosphäre oder im Vakuum durch Erhöhung der Temperatur aufgeschmolzen wird. Nach dem Überschreiten der Schmelztemperatur bildet sich ein Tropfen, der fotografiert und grafisch ausgewertet wird. Die Vorteile dieser Methode liegen in der einfachen apparativen Umsetzung. Probleme gibt es hingegen bei leicht oxidierenden Metallen, deren Oxidschicht entweder die Metall/Substrat Grenzfläche stört oder sogar die Ausbildung eines Tropfens gänzlich verhindert [12, 20].
- Die „Dispensed Drop“ Methode, oder auch „Methode des dispensierten Tropfens“, bei der das Metall zunächst in einem Tiegel aufgeschmolzen und anschließend mechanisch durch eine Kapillare am Boden des Tiegels gedrückt wird. Die dispensierte Metallschmelze landet nach kurzer Fallzeit direkt auf dem Substrat und der Tropfen kann abfotografiert und grafisch ausgewertet werden. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass Oxidschichten beim Durchtritt durch die Kapillare abgestreift werden und ein direkter Metall/Substrat Kontakt gewährleistet wird. Nachteilig ist der höhere apparative Aufwand, der sich aus der Konstruktion der mechanischen Ausstoßvorrichtung ergibt [21, 23, 22].

Abbildung 2.6.1 zeigt einen Vergleich beider Methoden.

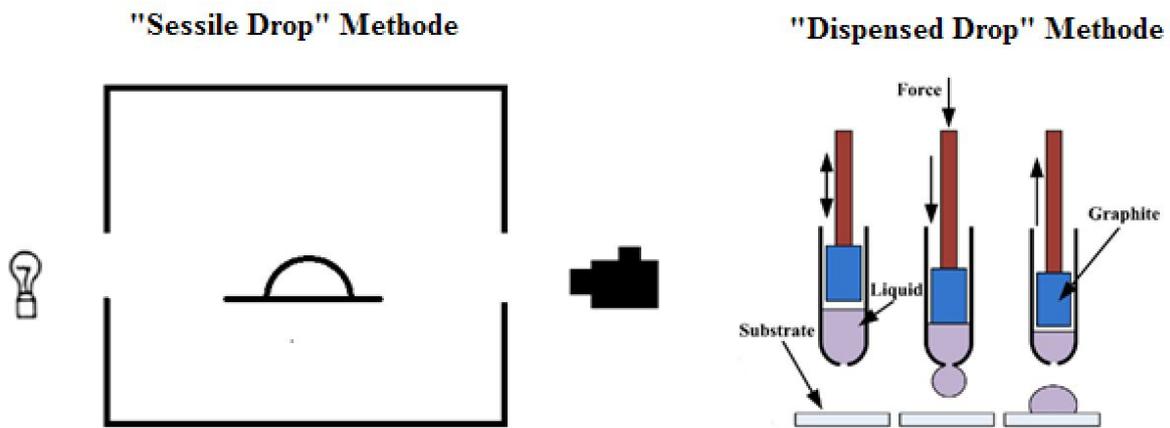


Abbildung (2.6.1): Links: „Sessile Drop Methode“, rechts „Dispensed Drop“ Methode [25]

3 Das Gerät zur Messung des Kontaktwinkels von Metallschmelzen

An das Kontaktwinkelmessgerät werden eine Reihe von Anforderungen gestellt:

- Der Ofen muss eine ausreichende Heizleistung zur Verfügung stellen
- Im Inneren der Heizkammer muss eine kontrollierbare Atmosphäre gewährleistet werden können
- Ausreichend genaue Temperaturkontrolle
- Die Kamera muss Videos in hoher Bildqualität aufzeichnen können

Das Kontaktwinkelmessgerät besteht aus einer von außen beheizten, horizontal liegenden Probenkammer aus Quarzglas, durch dessen Transparenz das Beladen der Apparatur erleichtert wird. Gleichzeitig verfügt es über eine hohe Temperaturbelastbarkeit. Die horizontale Bauweise vereinfacht ebenfalls die Beladung des Messgerätes und ermöglicht die Aufzeichnung der Messungen in einer Ebene zum Substrat.

Das Gerät besteht aus einem Quarzglasrohr, das als Messkammer dient. Es hat eine Länge von 50 cm und einen Aussendurchmesser von ~ 23 mm (Wandstärke ~ 1 mm). An den beiden Enden ist es über zwei Klebeflansche aus Aluminium mit T-Stücken verbunden, die gleichzeitig eine Übersetzung auf die Kleinflanschnennweite ISO KF 40 darstellen. Die Beheizung erfolgt über einen Rohrofen mit einem SiC Heizelement der Firma Kanthal [26]. Die Temperaturregelung erfolgt über ein Thermoelement, das von außen in das Ofengehäuse eingeführt wird. Daraus ergibt sich allerdings eine Temperaturdifferenz zwischen jenem Wert, den die Regeleinheit anzeigt und jenem im Inneren der Messkammer, weshalb ein zusätzliches Thermoelement verwendet wird. Ein Schauglas auf der rechten Seite des Gerätes ermöglicht die Aufzeichnung der Messung in Echtzeit mit einer Auflösung von 795x596 px (Kamera: Mintron MTV-13W1C). Über den Gaseinlass kann das gewünschte Atmosphärgas in die Messkammer eingeleitet werden, die Kontrolle des Gasflusses erfolgt dabei mittels Rotameter. Über den zusätzlichen Anschluss kann eine Vakuumpumpe angeschlossen werden. Bei Temperaturen über 800 °C wird wegen der starken Hitzestrahlung ein Helligkeitsfilter eingesetzt. Die Beladung der Apparatur erfolgt durch das Lösen der Flanschverbindung auf der rechten Seite. Abbildung 3.0.3 zeigt das im Zuge dieser

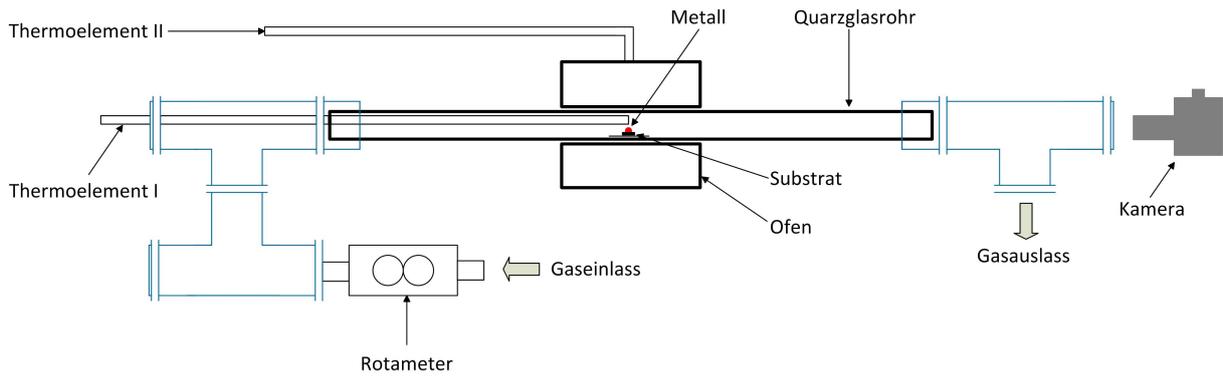


Abbildung (3.0.1): Das Hochtemperaturkontaktwinkelmessgerät im „Sessile Drop“ Modus

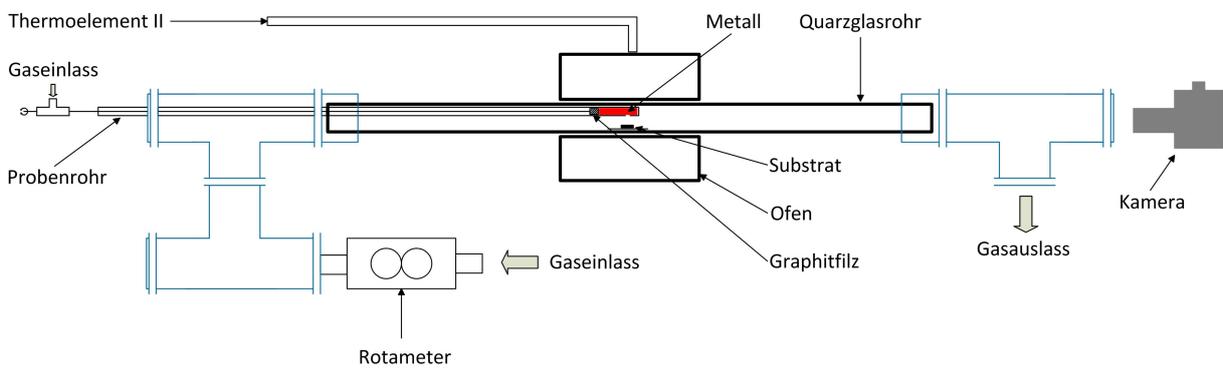


Abbildung (3.0.2): Das Hochtemperaturkontaktwinkelmessgerät im „Dispensed Drop“ Modus

Arbeit konstruierte Hochtemperaturkontaktwinkelmessgerät.

Das vorliegende Gerät kann sowohl im „Sessile Drop“ Modus als auch im „Dispensed Drop“ Modus betrieben werden (siehe Abbildung 3.0.1 und 3.0.2).

3.1 Der „Sessile Drop“ Modus

Bei Messungen im „Sessile Drop“ Modus wird das Substrat und das Metall mittig im Ofen platziert. Die Temperaturkontrolle erfolgt über das Thermoelement im Inneren der Messkammer (Thermoelement I.). In Abbildung 3.0.1 ist die Messanordnung zu Messung im „Sessile Drop“ Modus schematisch dargestellt:

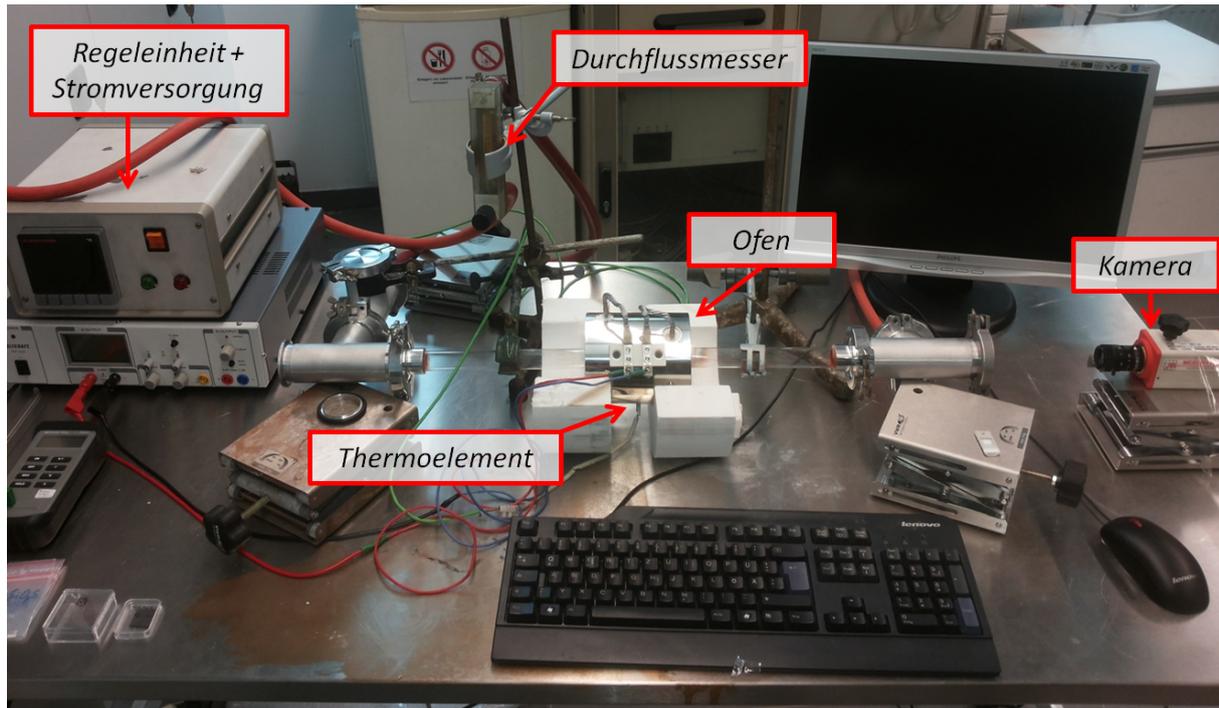


Abbildung (3.0.3): Das Hochtemperaturkontaktwinkelmessgerät

3.2 Der „Dispensed Drop“ Modus

Zur Messung im „Dispensed Drop“ Modus (Siehe Abbildung 3.0.2) wird das Thermoelement I. (vgl. Abb. 3.0.1) gegen ein dünnes Quarzglasrohr (Innendurchmesser 4 mm) getauscht, das ins Innere der Messkammer geführt wird (siehe Abb. 3.0.2). Dieses ist am vorderen Ende verschmolzen und hat an der Spitze eine Öffnung, durch die das flüssige Metall austreten kann. Das Substrat wird direkt unter der Öffnung platziert.

Um das geschmolzene Metall aus dem Probenrohr zu drücken, befindet sich im Inneren des Probenrohres eine Gewindestange, an deren Ende eine dünne Graphitfilmschicht liegt, die das zu messende Metall von der Gewindestange trennt und für eine gleichmäßige Kraftverteilung sorgt. Die Durchführung in das System erfolgt durch einen angebohrten Blindflansch und einer mit Teflonband abgedichteten Einschraubverschraubung. Nachdem das Metall durch die Öffnung tritt, kann der Kontaktwinkel gemessen werden. Der Abstand zwischen Substrat und Austrittsöffnung des Probenrohres beträgt ca. 1 cm.

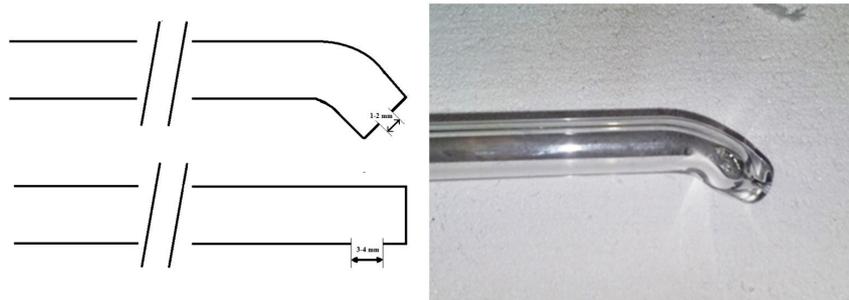


Abbildung (3.2.1): Probenrohr, links oben mit gekrümmter Spitze und dünner Bohrung, links unten mit gerader Spitze und breiter Bohrung



Abbildung (3.2.2): Gewindestange mit T-Stück

Probenrohr und Vorschubmechanismus:

Am vorderen Ende des Probenrohres befindet sich die Öffnung, durch die das flüssige Metall durchtreten kann, um anschließend auf das Substrat zu fallen. Im Zuge dieser Arbeit kamen dabei zwei unterschiedliche Bauweisen zum Einsatz (siehe Abb. 3.2.1), die sich in der Ausführung der Austrittsöffnung unterscheiden. Die dünnere Öffnung ermöglicht dabei die Erzeugung von wesentlich kleineren Tropfen mit einem Durchmesser von rund 3 mm und weniger (im Bild oben), während mit der größeren Öffnung Tropfen von rund 6 mm erzeugt werden können.

Der Aufsatz für die Gewindestange, die für den Vorschub verantwortlich ist, besteht aus einem T-Stück mit drei 6 mm Anschlüssen (siehe Abb. 3.2.2). Während in den linken Anschluss ein Teflengewinde eingearbeitet ist, das durch Anziehen der Mutter eine Abdichtung ermöglicht, dient der untere Anschluss dazu, im Bedarfsfall Gas einzuleiten, um das Metall in der Spitze des Probenrohres vor Oxidation zu schützen. In den rechten Anschluss wird das Probenrohr aus Quarzglas geführt und mit einer Teflonhülse abgedichtet.

Die Steigung des Gewindes beträgt 0,5 mm pro Umdrehung, wodurch eine exakte Dosierung der dispensierten Menge an flüssigem Metall ermöglicht werden soll.

4 Durchführung der Kontaktwinkelmessungen

Im Zuge dieser Arbeit wurde der Kontaktwinkel von Silber und Silber/Silizium- Legierungen sowie von Aluminium auf einer keramischen Al_2O_3 Unterlage und von Silber auf Glaskohlenstoff und Diamant in verschiedenen Atmosphären bestimmt. Die verwendeten Gase (Firma Alphagaz TM) haben eine Reinheit von 99,999 % und einen Sauerstoffanteil von ≤ 2 ppm.

4.1 Eingesetzte Substrate und deren Vorbereitung

Alle Substrate wurden vor der Messung im Ultraschallbad für 20 min in Aceton gereinigt und entfettet [23].

Keramisches Aluminiumoxid:

Das für die Messung herangezogene Aluminiumoxid der Firma Morgan Advanced Ceramics hat eine Reinheit von 99,7 %.

Nach dem Zurechtschneiden auf eine Größe von rund 1 cm^2 wurde das Aluminiumoxid stufenweise nach folgendem Programm geschliffen und poliert:

- 3 min schleifen, $65\mu\text{m}$ Schleifscheibe
- 15 min polieren, $15\mu\text{m}$ Diamantpaste
- 10 min polieren, $6\mu\text{m}$ Diamantpaste
- 10 min polieren, $1\mu\text{m}$ Diamantpaste

Glaskohlenstoff:

Der verwendete Glaskohlenstoff der Firma HTW mit der Bezeichnung Sigradur® ist nach Herstellerangaben unter Vakuum und Inertgas bei Temperaturen bis zu 3000 K stabil [27]. Der Glaskohlenstoff wurde bereits poliert erhalten und direkt zur Messung herangezogen.

Diamant:

Um das Benetzungsverhalten von Silber auf Diamant zu untersuchen, wurden Diamantplättchen der Firma ElementsixTM (4 pt/(100) orientiert, Stickstoffgehalt laut Herstellermedium, [28]) verwendet. Aufgrund der limitierten Größe des zur Verfügung stehenden Diamantsubstrats wurden die Messungen nach der Methode des frei liegenden Tropfens durchgeführt. Zusätzlich wurde der Einfluss der Terminierung des Diamanten mit Wasserstoff und Sauerstoff auf das Benetzungsverhalten untersucht. Dazu wurde dieser für eine Stunde bei 500 °C einer Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt [29]. Um eine Desorption zu verhindern, erfolgten die Messungen ebenfalls unter Wasserstoffatmosphäre. Um auch den Einfluss von Sauerstoff untersuchen zu können, wurde der Kontaktwinkel ohne Schutzgas an Luft bestimmt.

4.2 Eingesetzte Metalle und deren Vorbereitung

Alle eingesetzten Metalle und Legierungen wurden vor der Messung zunächst mechanisch und anschließend im Ultraschallbad in Aceton für 20 min gereinigt und entfettet. Das Aluminium wurde zusätzlich noch für wenige Minuten in ca. 60 °C heißer 10%iger *NaOH* gebeizt.

Silber und Silber/Silizium Legierungen

Silber (Firma Heimerle und Meule): 99,99%

Silber/Silizium Legierungen (hergestellt durch Schmelzen der Reinstoffe im Induktionsofen), Angaben in Massenprozent:

- AgSi0,1
- AgSi0,5
- AgSi1,0
- AgSi3,0

Aluminium (Firma Hammer Metall Werkstoffe):

- Reinheit: 99,999

4.3 Messungen im „Sessile Drop“ Modus

Zur Messung im „Sessile Drop“ Modus wird das Metall auf dem Substrat mittig im Ofen platziert. Die Temperaturkontrolle erfolgte über das Thermoelement, das direkt über dem Messobjekt positioniert wurde. Bei der Verwendung von Argon als Schutzgas wurde die Apparatur vor Beginn der Messung für 15 min mit Ar gespült (Gasstrom 10 L/h). Nach dem Starten des Temperaturprogramms wurde die Durchflussmenge auf 5 L/h gesenkt. Bei der Verwendung von Wasserstoff wurde der Ofen vor dem Einschalten 30 min mit Argon und nochmals 30 min mit H_2 gespült. Die Durchflussmenge während des Aufheizens betrug 5 L/h.

Tabelle 4.1 enthält die im „Sessile Drop“ Modus durchgeführten Messungen.

Tabelle (4.1): Messungen im „Sessile Drop“ Modus

Substrat	Metall/Legierung	Temperatur (°C)	Atmosphäre
Al_2O_3	Ag	961	Luft
Al_2O_3	AgSi0,1	961	Luft
Al_2O_3	AgSi0,5	961	Ar, H_2 , Luft
Al_2O_3	Al	700	Ar, H_2
Glaskohlenstoff	Ag	1050	Luft
Diamant (O-terminiert)	Ag	1050	Luft
Diamant (H-terminiert)	Ag	1050	H_2
Diamant	Ag	1050	Ar

4.4 Messungen im „Dispensed Drop“ Modus

Da nur ein Anschluss für das Thermoelement I. (siehe Abb. 3.0.1, Kapitel 3, Seite 20) und das Probenrohr verfügbar ist, muss zunächst das Probenrohr installiert werden, damit die



Abbildung (4.4.1): Beladenes Probenrohr mit Graphitfilz und Gewindestange

Position des Substrates unter der Bohrung bestimmt werden kann. Anschließend wird das Probenrohr gegen das Thermoelement getauscht, um die exakte Temperatur in der Messkammer bestimmen zu können. Danach wird die Apparatur für 30 min mit Argon (10 L/h) gespült und auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Danach wird das Thermoelement gegen das beladene Probenrohr (Abb. 4.4.1) im Argon Gegenstrom getauscht.

Bei der Verwendung von Wasserstoff als Schutzgas wird die Apparatur zunächst unter Argon aufgeheizt. Nach dem Erreichen der Temperatur wird das Probenrohr in die Apparatur geführt und 30 min mit Argon und nochmals 30 min mit H_2 gespült. Anschließend wird das Metall mit Hilfe der Vorschubvorrichtung aus dem Probenrohr dispensiert (Abb. 4.5.1).

Tabelle 4.1 enthält die im „Sessile Drop“ Modus durchgeführten Messungen.

Tabelle (4.2): Messungen im „Dispensed Drop“ Modus

Substrat	Metall/Legierung	Temperatur (°C)	Atmosphäre
Al_2O_3	Ag	1050	Ar, H_2
Al_2O_3	AgSi0,1	1050	Ar, H_2
Al_2O_3	AgSi0,5	1050	Ar, H_2
Al_2O_3	AgSi1,0	1050	Ar, H_2
Al_2O_3	AgSi3,0	1050	Ar, H_2
Al_2O_3	Al	750	Ar, H_2

4.5 Analyse der Tropfen

Die Aufnahme der Tropfen erfolgte in Echtzeit für eine Dauer von 15 min (längere Messzeiten waren nicht notwendig, da im Zuge dieser Arbeit keine reaktiven Systeme untersucht wurden). Die erstarrten Tropfen wurden bei Bedarf metallografisch analysiert. Dabei wurden sie nach folgendem Programm geschliffen und poliert:

- Schleifpapier (P240, P400, P600, P1200)
- 15 min polieren, $9\mu\text{m}$ Diamantpaste
- 5 min polieren, $1\mu\text{m}$ Diamantpaste

Die angefertigten Schliffe wurden mittels Auflichtmikroskop (Olympus GX 51) und Elektronenmikroskop (Quanta 200) untersucht. Dabei wurde sowohl mit dem Rückstreuendetektor (Backscattered Electron Detector, BSD) als auch mit dem Sekundärelektronendetektor (SE) gearbeitet. Um eine genauere chemische Information zu erhalten, wurden EDX Spektren aufgenommen. Zusätzlich wurden die Tropfen mit einem Stereomikroskop fotografiert.

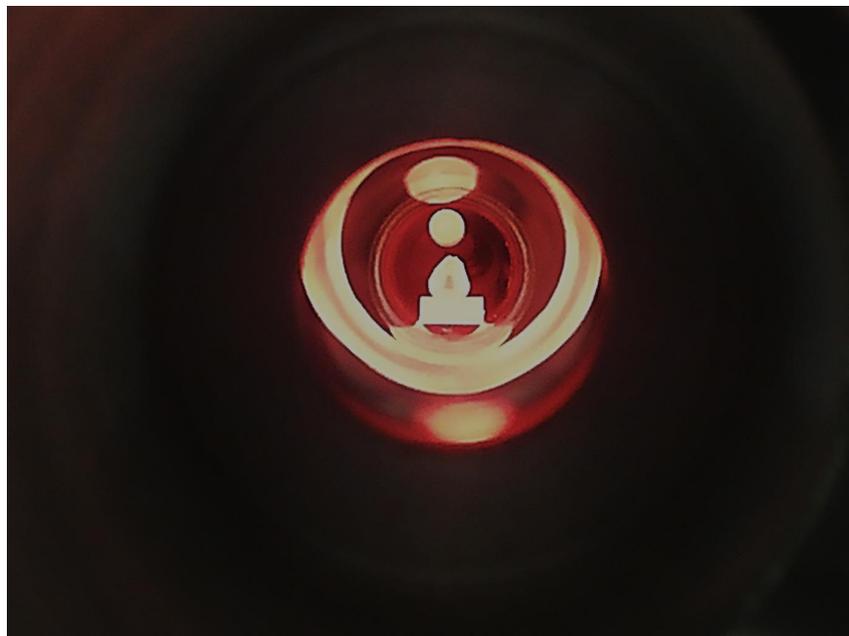


Abbildung (4.5.1): Dispensierter Metalltropfen bei 1050 °C

5 Auswertung

Kontaktwinkelmessungen sind eine verhältnismäßig einfache Möglichkeit, das Benetzungsverhalten unterschiedlicher Systeme zu untersuchen. Im Zuge dieser Arbeit wurden neben dem Kontaktwinkel θ noch die Grenzflächenenergie der flüssigen zur gasförmigen Phase σ_{LV} und die Adhäsionsarbeit W_a bestimmt.

Die Vermessung der Tropfen erfolgte manuell, wobei die Bilder zunächst aus dem Video ausgelesen (verwendetes Computerprogramm: Avidemux 2.6.8 Multi-platform Video Editor) und anschließend mit Hilfe eines geeigneten Photoshopprogramms (GIMP 2.8.14, GNU Image Manipulation Program) vermessen wurden.

Alternativ gibt es eine Reihe von Analysesoftware, die den Vorteil bieten, dass mögliche „menschliche“ Fehler ausgeschlossen werden.

5.1 Der Kontaktwinkel

Der Kontaktwinkel θ kann entweder händisch oder mittels Software bestimmt werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit im Falle eines sphärischen Tropfens, den Kontaktwinkel mit Hilfe von Gleichung 5.1.1 zu bestimmen [12]:

$$\tan\left(\frac{\theta_{calc}}{2}\right) = \frac{H}{R} \quad (5.1.1)$$

Hier ist H die Höhe des Tropfens und R der Radius der Auflagefläche auf dem Substrat.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Kontaktwinkel durch Messung des Winkels zwischen der Substratoberfläche und einer Tangente entlang der Phasengrenze zwischen der flüssigen und festen Phase bestimmt. Dabei wurde sowohl der Winkel auf der linken als auch der rechten Seite gemessen und das Ergebnis als Mittelwert beider Winkel angegeben.

Abbildung 5.1.1 zeigt einen Tropfen mit den eingezeichneten Kontaktwinkeln θ_{links} und θ_{rechts} .

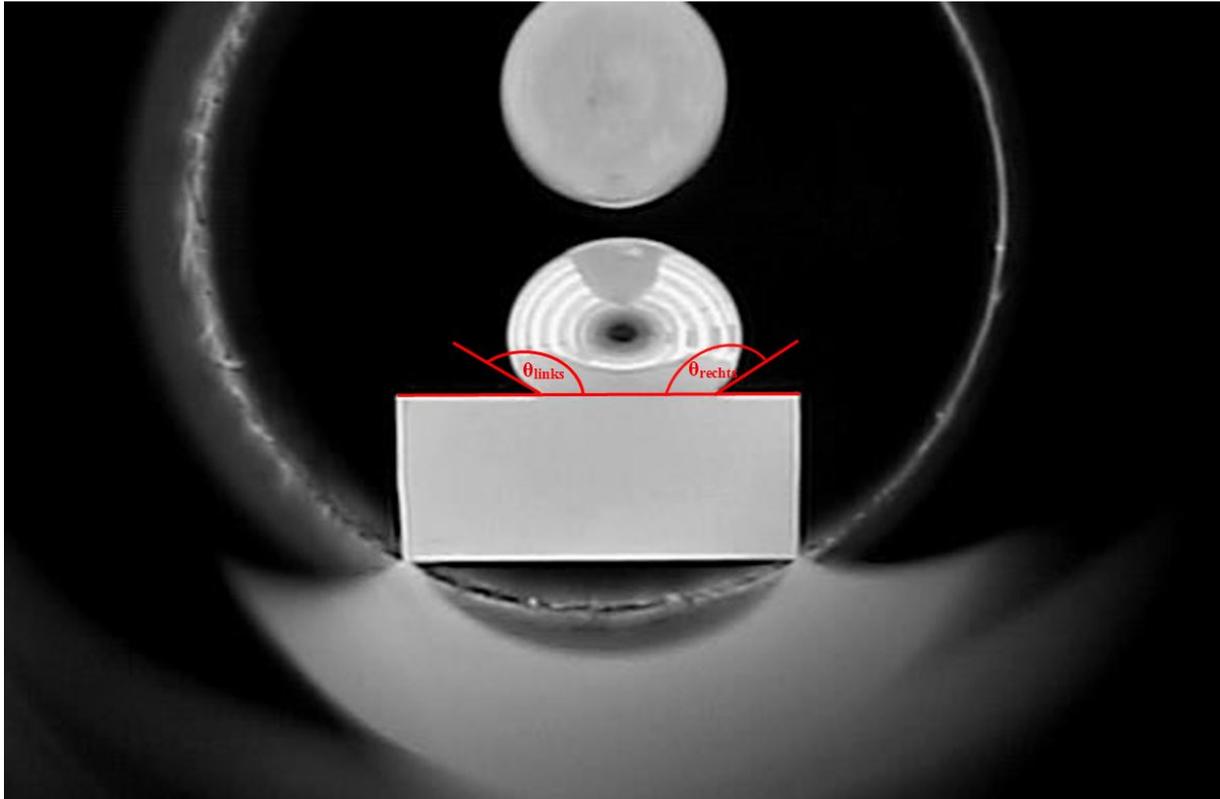


Abbildung (5.1.1): Grafische Darstellung des Kontaktwinkels θ am Beispiel der Probe $\text{AgSi}_{1,0}$ gemessen unter H_2 auf Al_2O_3 bei 1050°C im „Dispensed Drop“ Modus

5.2 Bestimmung der Grenzflächenenergie und der Adhäsionsarbeit

Wie in Kapitel 1 beschrieben, lässt sich die Oberflächenenergie σ_{LV} mit Hilfe der Laplace Gleichung (Gleichung 2.3.1) berechnen.

Für die Bestimmung der Grenzflächenenergie zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase nutzt man allerdings nicht die Laplace Gleichung in ihrer eigentlichen Form, sondern die daraus abgeleiteten Lösungen von Dorsey [13] (siehe Gleichung 2.3.4, Abschnitt 2.3) oder Bonfield (siehe Gleichung 2.3.6, Abschnitt 2.3) [14, 30]. Sie erlauben die Bestimmung von σ_{LV} durch Vermessung bestimmter Parameter der Silhouette des frei liegenden Tropfens (siehe Abbildung 5.2.1). Dabei wird für größere Tropfen die Gleichung von Dorsey und für Tropfen <1 cm jene von Bonfield vorgeschlagen.

Die verwendete Software ermöglicht eine Längenbestimmung, wobei als Einheit Pixel ausgegeben werden. Um einen Zusammenhang zwischen den Pixel im Bild und den tatsächlichen Abmessungen zu erhalten, wurde vor der Messung die Breite des für den Versuch

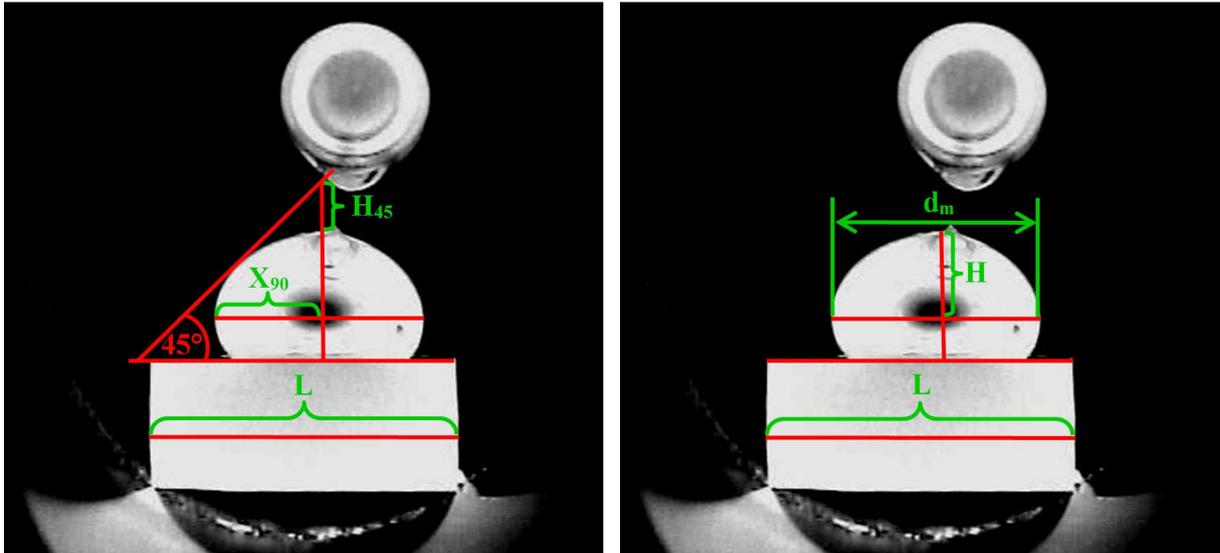


Abbildung (5.2.1): Bestimmung von σ_{LV} nach Bonfield (links) und Dorsey (rechts)

verwendeten Substrats mit Hilfe einer Schublehre vermessen. Daraus lässt sich nun ein Umrechnungsfaktor bestimmen, mit dem die realen Längen berechnet werden können.

In Abbildung 5.2.1 sind die beiden Methoden grafisch dargestellt. Links die Methode nach Bonfield, rechts jene nach Dorsey. Die Länge L dient der Berechnung des Umrechnungsfaktors von der Pixelanzahl auf Meter.

Die im linken Bild dargestellte Länge H_{45} erhält man durch Anlegen einer Tangente im 45° Winkel zur Substratoberfläche, die mit dem höchsten Punkt des Tropfens geschnitten wird. Der Wert X_{90} ist die halbe Länge des maximalen Durchmessers des Tropfens.

Die Länge d_m im rechten Bild ist der maximale Tropfendurchmesser, H erhält man durch Legen einer senkrechten Linie von der Spitze des Tropfens bis zum Schnittpunkt mit d_m .

Bei manchen Proben konnte sich keine ideale Tropfenform ausbilden (5.2.2). Um bei diesen Proben dennoch σ_{LV} bestimmen zu können, wurde die Silhouette des Tropfens durch Anlegen einer Ellipse approximiert. Diese Messungen sind im Ergebnisteil gekennzeichnet.

Adhäsionsarbeit

Die Adhäsionsarbeit W_a kann mit Hilfe der Young- Dupré (Gleichung 2.1.5, Abschnitt 2.1) berechnet werden.

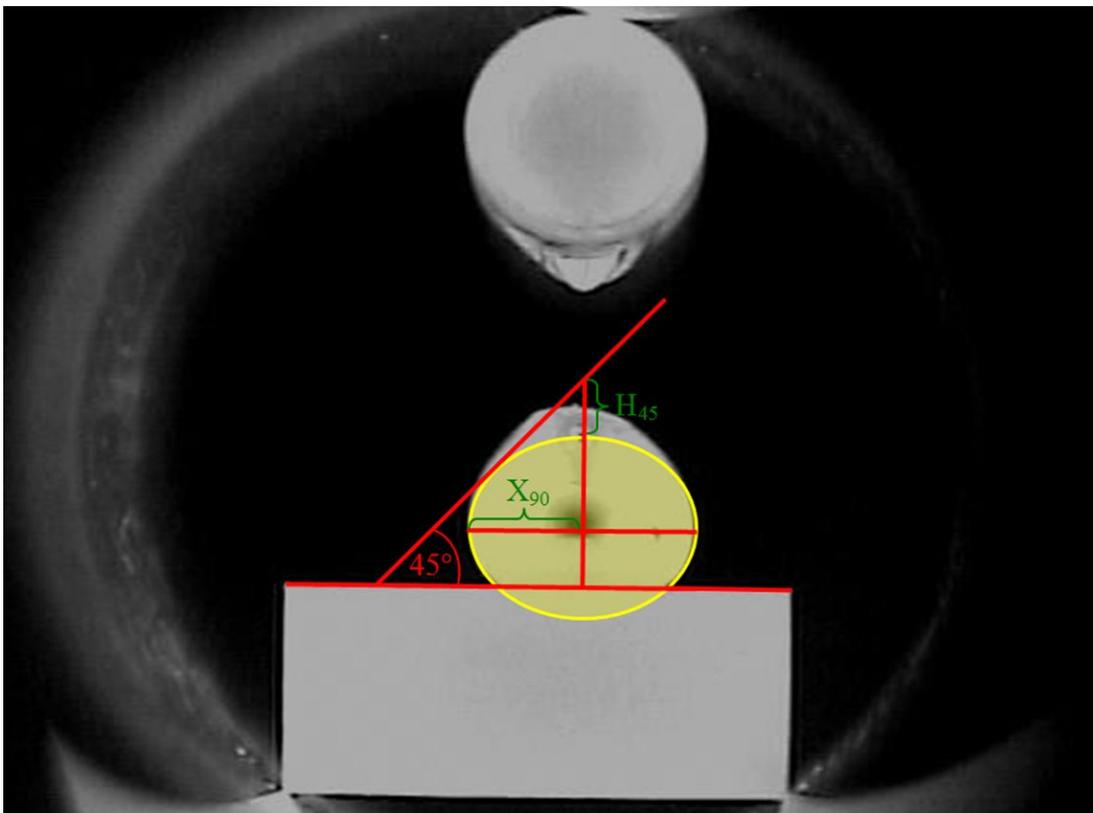


Abbildung (5.2.2): Approximation für „nicht ideale“ Tropfenform

6 Ergebnisse

Die Berechnung der freien Oberflächenenergie der Grenzfläche zwischen der festen und flüssigen Phase erfolgte nach dem Modell von Dorsey [13], da sie aufgrund der mangelnden Auflösung der Fotos, speziell bei sehr kleinen Tropfen, zu geringeren Fehlern führt (7.4 Fehlerbetrachtung).

6.1 Messungen auf Aluminiumoxid

Die Messungen auf Aluminiumoxid dienten der Untersuchung des Einflusses verschiedener Atmosphären und unterschiedlicher Siliziumanteile in Silber auf den Kontaktwinkel.

6.1.1 Messungen im „Sessile Drop“ Modus

Messungen der Silber/Siliziumlegierungen nach der Methode des freiliegenden Tropfens waren bereits ab einem Anteil von 0,1 % Silizium aufgrund ausbleibender Tropfenbildung nicht möglich. Auch Messungen unter Inertgas (Argon) oder reduzierender Atmosphäre (Wasserstoff) brachten keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Abbildung 6.1.1 zeigt die Messungen von AgSi0,5 in Argon (links) und unter Wasserstoff (rechts). Deutlich zu sehen ist hier das Ausbleiben der Bildung eines Tropfens, der zur Auswertung herangezogen werden kann.

Tabelle 6.1 enthält den Kontaktwinkel θ , die Grenzflächenenergie σ_{LV} (berechnet nach Dorsey [13] und Bonfield [14]) und die Adhäsionsarbeit W_a der im Sessile Drop Modus durchgeführten Messungen von Silber und Silbersiliziumlegierungen bis zu einem Siliziumanteil von 0,5 %. Für Messungen, die nicht ausgewertet wurden, werden keine Ergebnisse angegeben.

6.1.2 Messungen im Dispensed Drop Modus

Im „Dispensed Drop“ Modus wurden Silber und Silber/Siliziumlegierung mit einem Anteil von 0,1-3,0 Massenprozent in Argon- und Wasserstoffatmosphäre gemessen (vgl. Kapitel

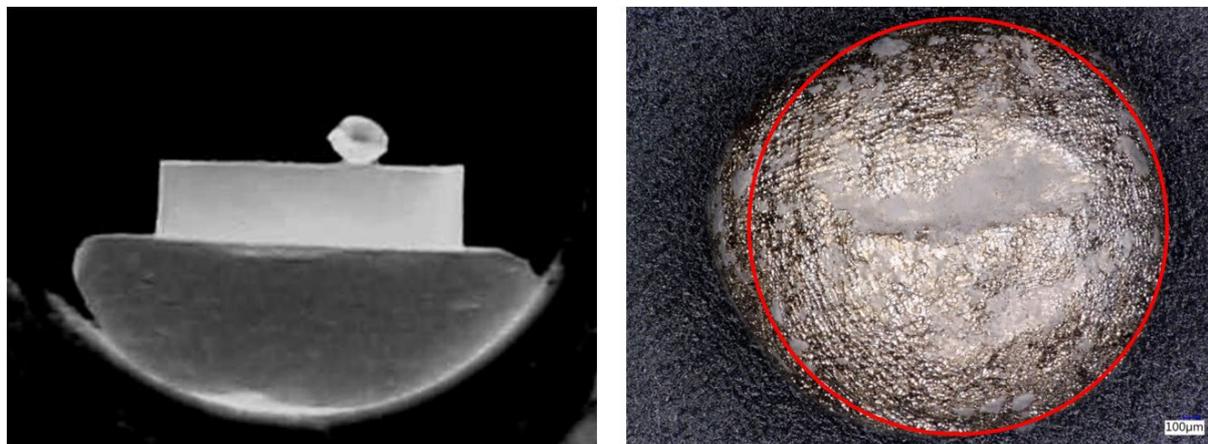


Abbildung (6.1.1): Ausbleibende Tropfenbildung, $AgSi_{0,5}$ in Argon während der Messung, $970\text{ }^{\circ}\text{C}$ (links) und unter Wasserstoff (rechts) auf Al_2O_3

Tabelle (6.1): Messungen im „Sessile Drop“ Modus auf Al_2O_3

Probe	Atm.	T. ($^{\circ}\text{C}$)	θ ($^{\circ}$)	$\theta_{Lit.}$ ($^{\circ}$)	σ_{LV} (mN/m)	$\sigma_{LV,Lit.}$ (mN/m)	W_a (mN/m)
Ag	Luft	961	$87 \pm 0,7$	~ 85 [31]	-	-	-
Ag	Ar	961	$85 \pm 1,1$	90 [32]	932	$\sim 750-800$ [31, 2]	1013 ± 19
$AgSi_{0,1}$	Luft	961	-	-	-	-	-
$AgSi_{0,1}$	H_2	961	-	-	-	-	-
$AgSi_{0,5}$	Luft	961	-	-	-	-	-
$AgSi_{0,5}$	Ar	961	-	-	-	-	-

4.4). Dabei zeigte sich bei höheren Siliziumgehalten (1 und 3 wt% Si) in Argonatmosphäre, dass das Ausbilden eines Tropfens, wahrscheinlich hervorgerufen durch Oxidation an der Oberfläche, behindert wird (siehe Abbildung 6.1.2). In diesem Fall wurde die Form des Tropfens durch Einschreiben einer Ellipse approximiert (siehe Abschnitt 5). Tabelle 6.2 enthält die Ergebnisse der Versuchsreihe unter Argon Atmosphäre bei 1050 °C:

Tabelle (6.2): Messungen im „Dispensed Drop“ Modus unter Argonatmosphäre auf Al_2O_3

Probe	θ (°)	$\theta_{Lit.}$ (°)	σ_{LV} (mN/m)	$\sigma_{LV,Lit.}$ (mN/m)	W_a (mN/m)
<i>Ag</i>	88±1,6	~ 90 [32]	893	895 [32, 2]	918±25
<i>AgSi0,1</i>	120±0,9	-	760	-	377±10
<i>AgSi0,5</i>	124±1,2	-	721	-	323±13
<i>AgSi1,0</i>	137±0,9	-	710	-	187±8
<i>AgSi3,0</i>	139±1,9	-	705	-	176±16

Bei den Messungen unter Wasserstoff bildeten sich stets gleichmäßige Tropfen und eine Approximation der Tropfenform war bei keinem Versuch notwendig. Dabei zeigte sich auch eine deutlich verminderte Viskosität der flüssigen Phase, da kleinste Erschütterungen des Messtisches zu Vibrationen des Tropfens führten (dieses Verhalten konnte unter Argonatmosphäre nicht beobachtet werden). Tabelle 6.3 enthält die Messungen des „dispensed Drop“ Modus unter Wasserstoffatmosphäre.

Tabelle (6.3): Messungen im „Dispensed Drop“ Modus unter Wasserstoffatmosphäre auf Al_2O_3

Probe	θ (°)	$\theta_{Lit.}$ (°)	σ_{LV} (mN/m)	$\sigma_{LV,Lit.}$ (mN/m)	W_a (mN/m)
<i>Ag</i>	123±1,9	100-130	893	895	411±25
<i>AgSi0,1</i>	134±2,0	-	795	-	245±20
<i>AgSi0,5</i>	142±3,2	-	830	-	179±28
<i>AgSi1,0</i>	141±0,1	-	757	-	165±1
<i>AgSi3,0</i>	137±1,9	-	653	-	176±15

Für Silber auf Al_2O_3 in reduzierender Atmosphäre liegen eine Reihe von Literaturdaten vor, die sich zum Teil stark voneinander unterscheiden (z.B. [2]).

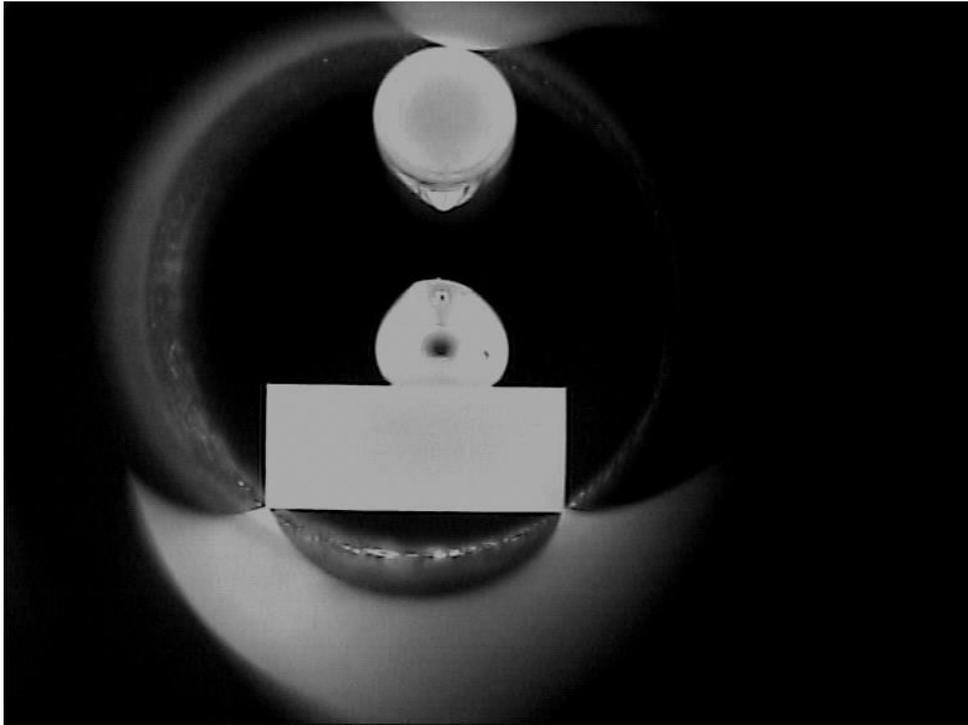


Abbildung (6.1.2): *AgSi1,0, Ar, Ausbleiben der Bildung eines idealen Tropfens an der Spitze der Probe, AgSi0,1 bei 1050 °C auf Al₂O₃*

In Abbildung 6.1.3 sind die Kontaktwinkel unter Wasserstoff- und Argonatmosphäre gegen den Siliziumgehalt dargestellt. Auffallend ist der stark reduzierte Kontaktwinkel des reinen Silbers unter Argon. Die Werte gleichen sich ab einem Siliziumgehalt von 1 wt% an und bleiben dann relativ konstant. Sowohl bei den Messungen unter Wasserstoff als auch unter Sauerstoff führt die Zugabe von Silizium zu einem Anstieg des Kontaktwinkels bis zu einem Wert knapp unter 140°.

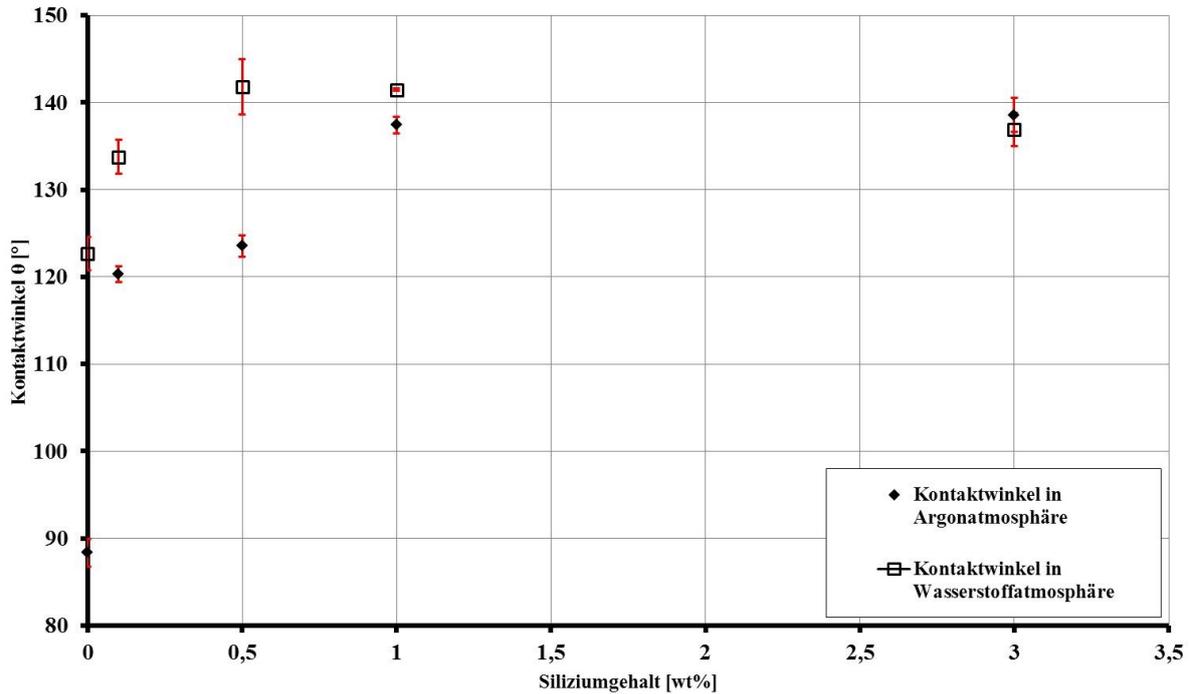


Abbildung (6.1.3): Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung im „Dispensed Drop“ Modus

Abbildung 6.1.4 zeigt den Zusammenhang zwischen σ_{LV} und des Siliziumgehaltes unter Wasserstoff- und Argonatmosphäre. Dabei werden die berechneten Werte nach der Methode nach Dorsey [13] dargestellt, da sie eine deutlich bessere Übereinstimmung mit der Literatur aufweisen. Unter Berücksichtigung der Ungenauigkeiten beim Auswerten, resultierend aus der mangelnden Auflösung der Bilder und aus den „menschlichen“ Fehlern (vergleiche dazu Abschnitt 7.4, Fehlerbetrachtung), kann von einem sehr ähnlichen Verlauf gesprochen werden.

6.1.3 Aluminium

Die Messung von Aluminium nach der Methode des freiliegenden Tropfens war nicht möglich. Dabei behält die Metallprobe nach Überschreiten der Schmelztemperatur auf dem Substrat die ursprüngliche Form bei. Die Verwendung von unterschiedlichen Atmosphären beeinflusste das Ergebnis ebenfalls nicht. In Abbildung 6.1.5 ist die Aluminiumprobe auf Al_2O_3 nach Überschreiten der Schmelztemperatur in Wasserstoffatmosphäre zu sehen.

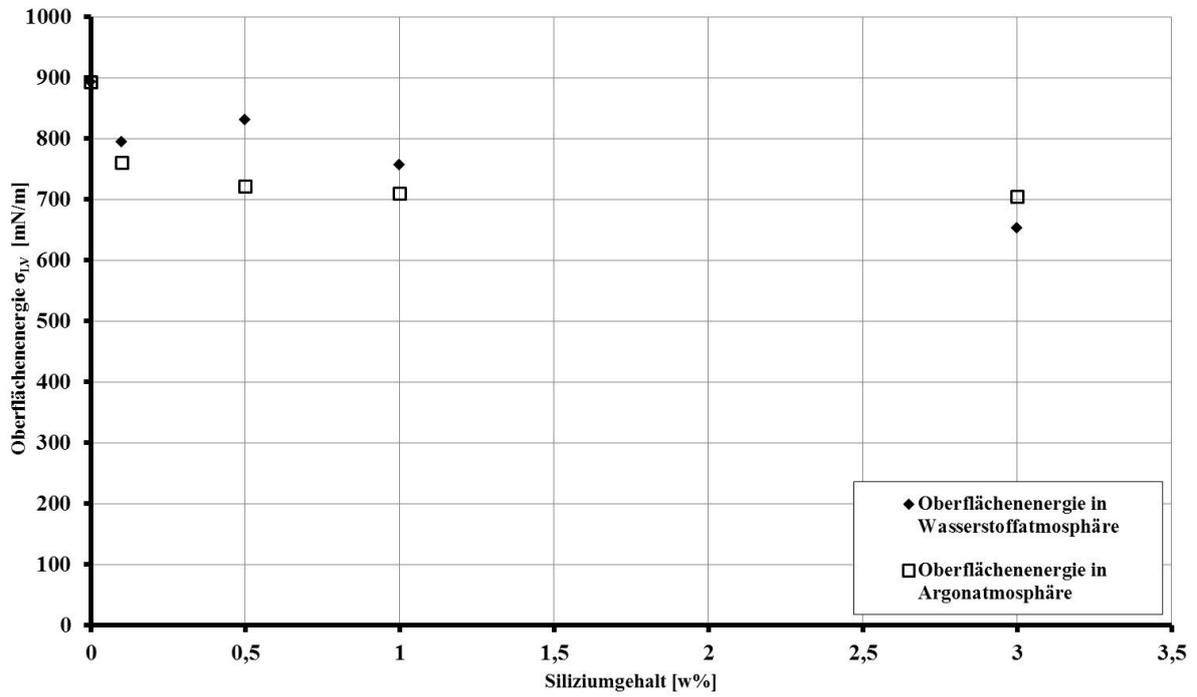


Abbildung (6.1.4): Zusammenhang zwischen σ_{LV} und dem Siliziumanteil

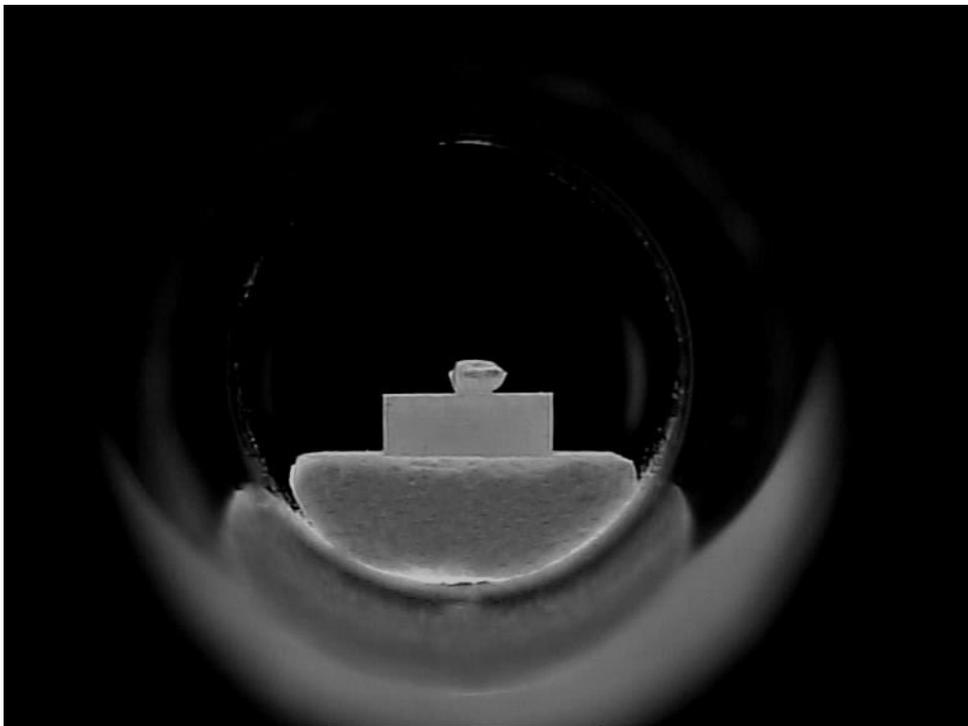


Abbildung (6.1.5): Aluminiumprobe in Wasserstoffatmosphäre auf Al_2O_3

Auch im „Dispensed Drop“ Modus war eine Messung nicht möglich, da die flüssige Schmelze keine Tropfenform ausbildete.

6.2 Messungen auf Glaskohlenstoff

Die Messungen auf Glaskohlenstoff erwiesen sich aufgrund der sehr schlechten Benetzbarkeit des Substrates durch Silber im „Dispensed Drop“ Modus als äußerst schwierig. Nach dem Dispensieren des Tropfens aus dem Probenrohr kam dieser auf der Substratoberfläche nicht zu liegen, sondern glitt innerhalb weniger Sekunden ab. Da Messungen im „Sessile Drop“ Modus nur mit reinem Silber möglich sind (vgl. dazu Abschnitt 6.1.1), liegen nur dafür Messdaten vor (Tabelle 6.4, gemessen in Argon).

Tabelle (6.4): Messungen im „Sessile Modus“ unter Argonatmosphäre auf Glaskohlenstoff

Probe	Atm.	Temp. °C	θ (°)	$\theta_{Lit.}$ (°)	σ_{LV} (mN/m)	W_a (mN/m)
<i>Ag</i>	<i>Ar</i>	1050	133 ±0,4	117±2,8 [33]	817	261±4

In [2] wird für nicht reaktive Metalle wie Kupfer, Gold oder Silber ein Kontaktwinkel von 135-150° angegeben.

Weitere Probleme bereitete das Verhalten des Glaskohlenstoffes bei hohen Temperaturen unter Argonatmosphäre. Während der Messung kam es zu einer starken Deformation des Substrats und zu einer merklichen Zersetzung des Materials, obwohl der Hersteller eine Stabilität unter Inertgas bis zu Temperaturen von 3000 °C verspricht. Dabei betrug die maximale horizontale Längenänderung rund 5 % und die maximale vertikale Längenänderung rund 15 % (siehe Abbildung 6.2.1).

6.3 Messungen auf Diamant

Da die minimale Tropfengröße, die mit der „Dispensed Drop“ Methode erreicht werden kann, nicht unter rund 4 mm liegt, waren, bedingt durch die Größe des Diamantsubstrates (3x3 mm) nur Messungen im „Sessile Drop“ Modus möglich. Tabelle 6.5 enthält die

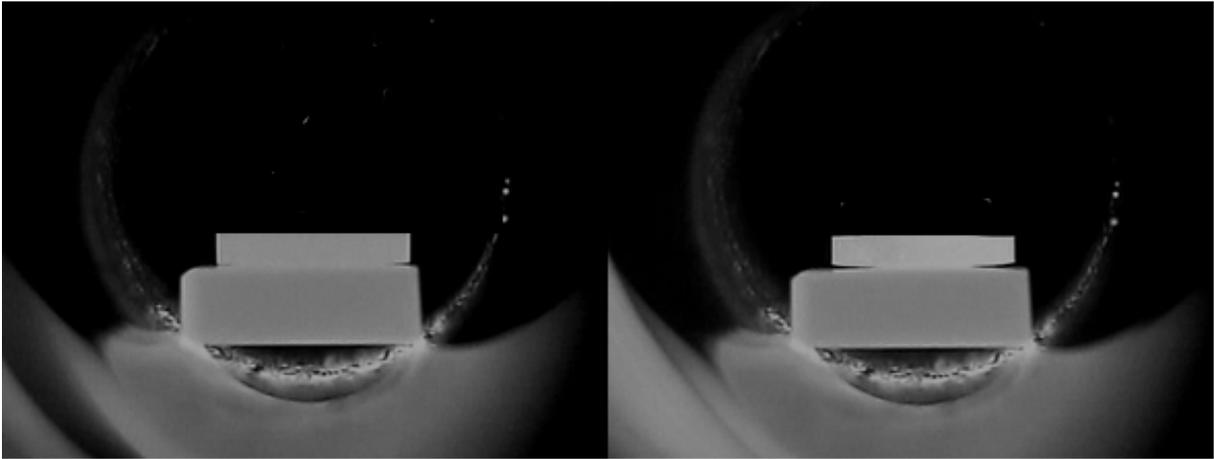


Abbildung (6.2.1): Vergleich des Glaskohlenstoffs vor (links) und nach der Messung (rechts) in Argon bei 1050 °C

Ergebnisse der Messungen von reinem Silber auf Diamant an Luft, unter Argon sowie Wasserstoff.

Tabelle (6.5): Messungen im „Sessile Drop“ Modus unter Luft und Argon- und Wasserstoffatmosphäre auf Diamant

Probe	Atm.	Temp. °C	θ (°)	σ_{LV} (mN/m)	W_a (mN/m)
Ag	H ₂	1050	132 ±2,8	817	308 ±35
Ag	Ar	1050	126 ±0,6	944	386 ±8
Ag	Luft	1050	108 ±0,7	300	209 ±3

7 Diskussion

7.1 Messungen auf Aluminiumoxid

7.1.1 Messungen im „Sessile Drop“ Modus

Wie in Kapitel 6 beschrieben, waren im „Sessile Drop“ Modus nur Messungen von reinem Silber möglich. Die Ergebnisse der Messung des Kontaktwinkels zeigten dabei eine relativ gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten, die sich allerdings je nach Studie deutlich unterscheiden, sowohl in Hinsicht auf σ_{LV} als auch auf den Kontaktwinkel θ (vgl. Abbildung 7.1.1 und 7.1.2).

Die metallografischen Analysen der siliziumhaltigen Proben haben gezeigt, dass die Oberfläche stark oxidiert waren, wodurch die Tropfenbildung verhindert wird. Abbildung 7.1.3 zeigt eine Probe mit einem Siliziumanteil von 0,5 %, gemessen an Luft. Der markierte Bereich (a) zeigt die nicht oxidierte Fläche im Inneren. Zu sehen sind hier das erstarrte Silber und zwischen den Kristalliten die in Silizium und Silber zerfallene eutektische Mischung (b). Die Aufnahme des EDX Spektrums erfolgte von den dunkelgrauen bis schwarzen Bereichen am Rand der Probe (d). Die Peaks im Spektrum verdeutlichen die Anreicherung der randnahen Bereiche mit Sauerstoff, was auf eine partielle Oxidation des Siliziums hindeutet.

Die Betrachtung des Tropfens der Messung von reinem Silber in Argonatmosphäre zeigt im Vergleich dazu eine homogene Oberfläche (Abbildung 7.1.4, Ag auf Al_2O_3 in Argonatmosphäre).

7.1.2 Messungen im „Dispensed Drop“ Modus

Die Messungen im „Dispensed Drop“ Modus zeigten unter Wasserstoff und Argon ein sehr ähnliches Bild. Der Vergleich macht allerdings deutlich, dass der Kontaktwinkel von reinem Silber unter Argon unter jenem der Messung in Wasserstoffatmosphäre liegt. Dieser Zusammenhang kann möglicherweise damit erklärt werden, dass die Bildung der oberflächlichen Ag_2O Schicht (vgl. Abschnitt 2.4.2), die für den deutlich verringerten Kontaktwinkel verantwortlich sein könnte, durch die reduzierende Atmosphäre unterdrückt wird.

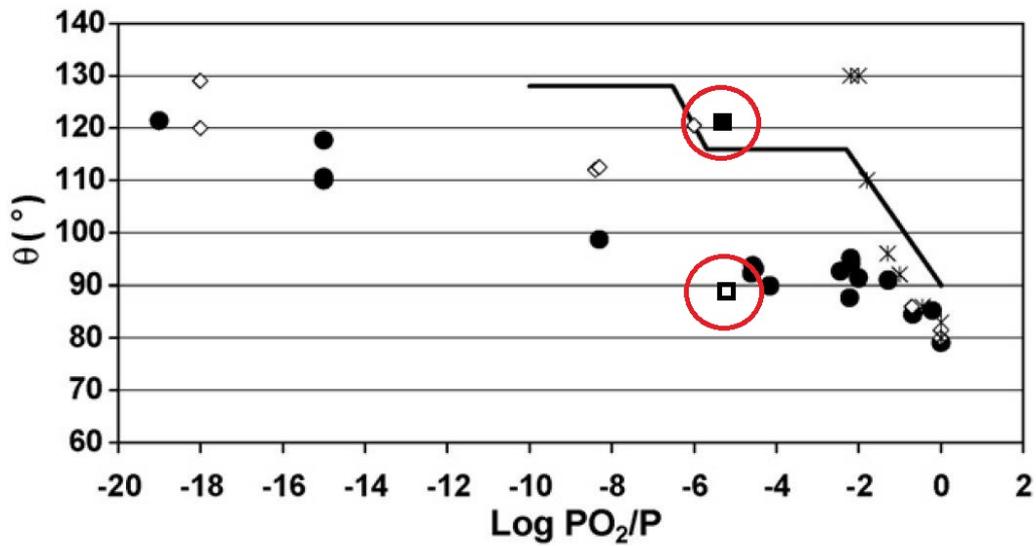


Abbildung (7.1.1): Abhängigkeit von θ vom Sauerstoffpartialdruck [31] (\blacksquare) diese Arbeit, 1050 °C, H_2 ; (\square) diese Arbeit, 1050 °C, Ar; (\bullet) [31], 1373 K; (\circ) [34], 1253 K; (\diamond) [35], 1373 K; (\times) [36], 1381 K

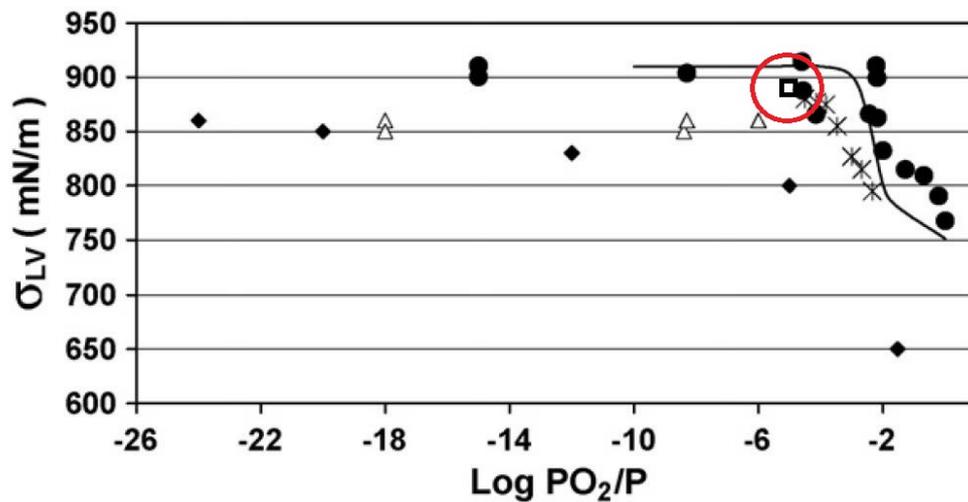


Abbildung (7.1.2): Abhängigkeit der Grenzflächenenergie σ_{LV} vom Sauerstoffpartialdruck [31] (\square) diese Arbeit, 1050 °C, Ar und H_2 ; (\bullet) [31], 1373 K; (\circ) [34], 1253 K; (\triangle) [35], 1373 K; (\times) [37], 1371 K; (\blacklozenge) [38], 1372 K)

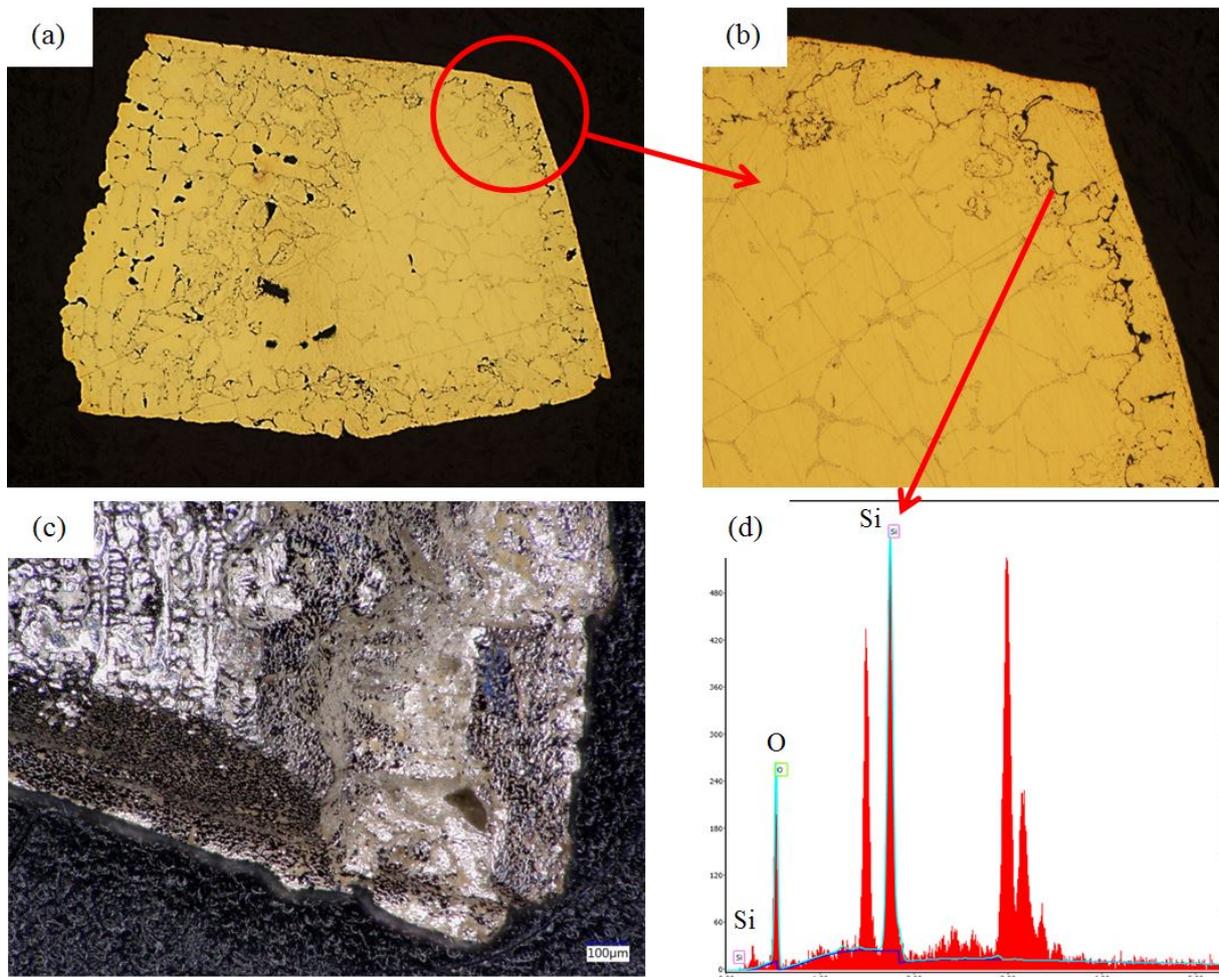


Abbildung (7.1.3): Untersuchung einer $AgSi_{0,5}$ Probe, gemessen im „Sessile Drop“ Modus an Luft; (a) metallografisch präparierte Fläche; (b) Vergrößerung der oxidreichen randnahen Bereiche; (c) Aufnahme der unpräparierten Probenoberfläche mit dem Stereomikroskop; (d) EDX Spektrum der dunklen Bereiche zwischen den Körnern

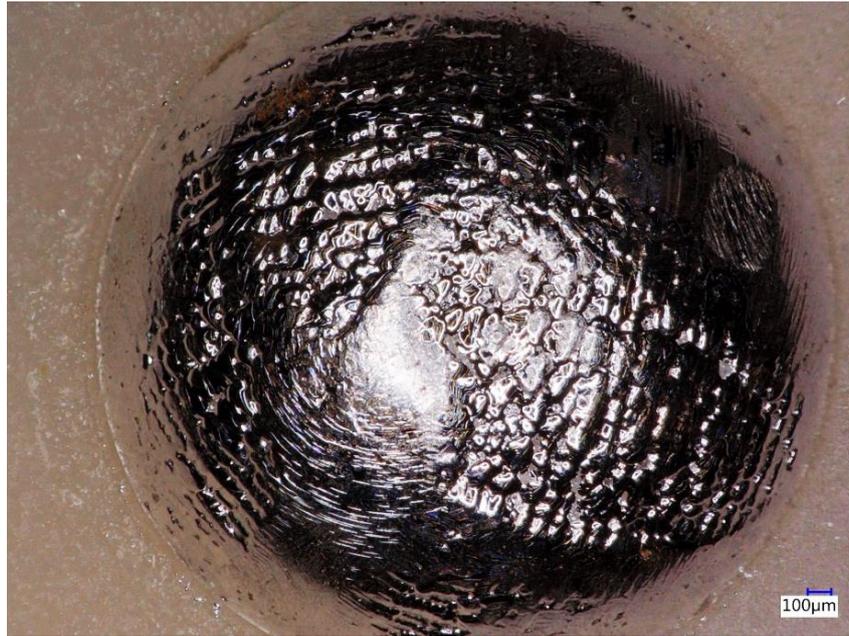


Abbildung (7.1.4): Silbertropfen nach dem Erstarren auf Al_2O_3 in Argonatmosphäre, stereomikroskopische Aufnahme

Die Zugabe geringer Mengen Silizium hat einen steilen Anstieg des Kontaktwinkels zur Folge, was wohl damit zusammenhängt, dass auch das Silizium die Ag_2O Schichtbildung unterdrückt. Der hohe Sauerstoffgehalt in der Probe (flüssiges Silber hat eine sehr gute Sauerstofflöslichkeit) führt vermutlich zur partiellen Oxidation des Siliziums, sowohl im Inneren als auch an der Oberfläche der Probe. Nun liegt möglicherweise nicht mehr eine oberflächliche Ag_2O -Schicht, sondern es könnte eine SiO_2 -Schicht zwischen dem Metalltropfen und der Probe vorliegen, die zu einem Anstieg des Kontaktwinkels führt. Im weiteren Verlauf gleicht sich der Kontaktwinkel beider Versuchsreihen an und bleibt konstant auf einem Wert von knapp unter 140° . Der Einfluss der Atmosphäre zeigt sich bereits direkt nach dem Dispensieren der Proben. Während unter Wasserstoff, selbst bei 3 % Silizium ein schöner Tropfen erzeugt werden konnten, kam es unter Argon ab einem Anteil von 1 % Silizium doch zu beträchtlichen Abweichungen von der idealen Tropfenform. Abbildung 7.1.5 zeigt die Probe $AgSi3,0$ unter Wasserstoff, Abbildung 7.1.6 die Proben $AgSi1,0$ und $AgSi3,0$ unter Argon. Auffallend bei den Proben in Argonatmosphäre ist das zum einen deutliche und zum anderen zunehmende Ausbleiben der Tropfenbildung nach dem Dispensieren.

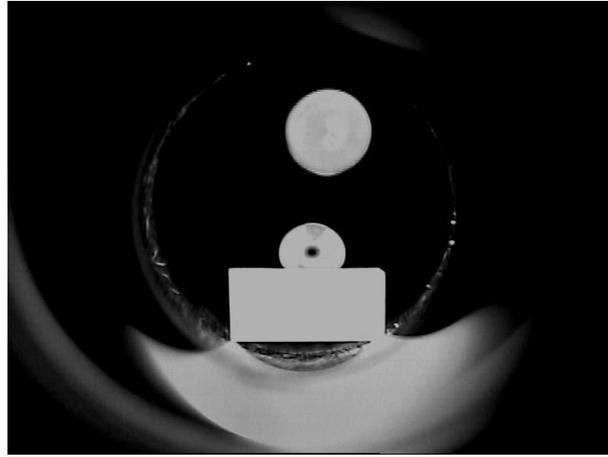


Abbildung (7.1.5): Probe AgSi1,0 auf Al₂O₃; 1050 °C, Wasserstoff

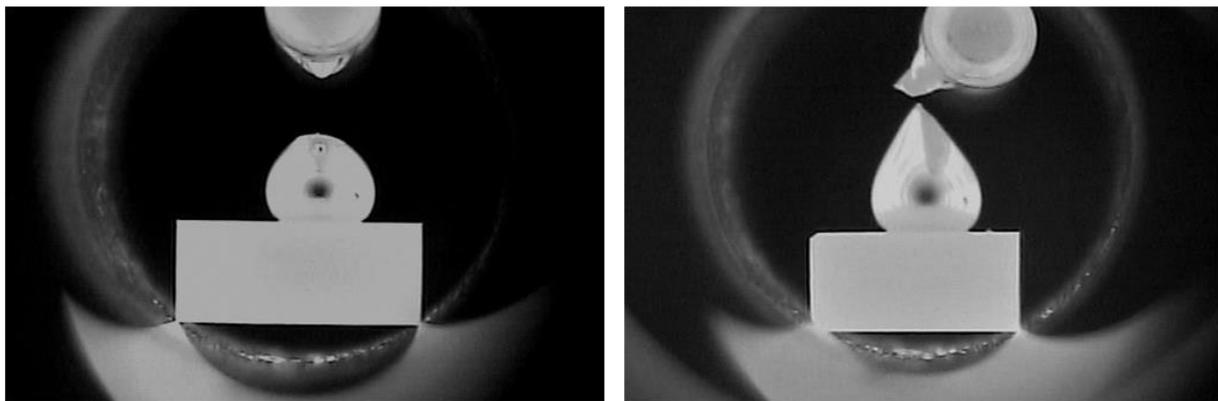


Abbildung (7.1.6): links: AgSi1,0, rechts AgSi3,0; auf Al₂O₃; 1050 °C, Argon

Das Schliffbild der Proben mit einem Siliziumgehalt von 3 % zeigt zwar keinen erhöhten Sauerstoffanteil am Rand, wie sie an Abbildung 7.1.3 zu sehen war, allerdings reichen bereits wenige Nanometer dicke Schichten aus, um den Kontaktwinkel zu beeinflussen [2]. Abbildung 7.1.7 zeigt auf der linken Seite die unter H_2 , und auf der rechten Seite die unter Ar gemessene Probe.

Ein ähnliches Bild spiegelt auch das Ergebnis der Bestimmung von σ_{LV} wider. Zunächst liegt der Wert bei rund 900 mN/m und fällt dann auf ca. 700 mN/m ab. Der Abfall kann ebenfalls durch den Einfluss von Sauerstoff erklärt werden, da Verunreinigungen an der Oberfläche die Grenzflächenspannung deutlich herabsetzen.

Die Werte stimmen zwar relativ gut mit den Daten aus der Literatur überein, unterliegen allerdings einer großen Messungenauigkeit (siehe Kapitel 7.4, Fehlerbetrachtung).

7.1.3 Aluminium

Die Messung von Aluminium war aufgrund der hohen Sauerstoffempfindlichkeit nicht möglich. Selbst in Wasserstoffatmosphäre konnte sich unmittelbar nach dem Dispensieren des Metalls kein Tropfen bilden. Abbildung 7.1.8 zeigt eine stereomikroskopische Aufnahme des erstarrten Tropfens.

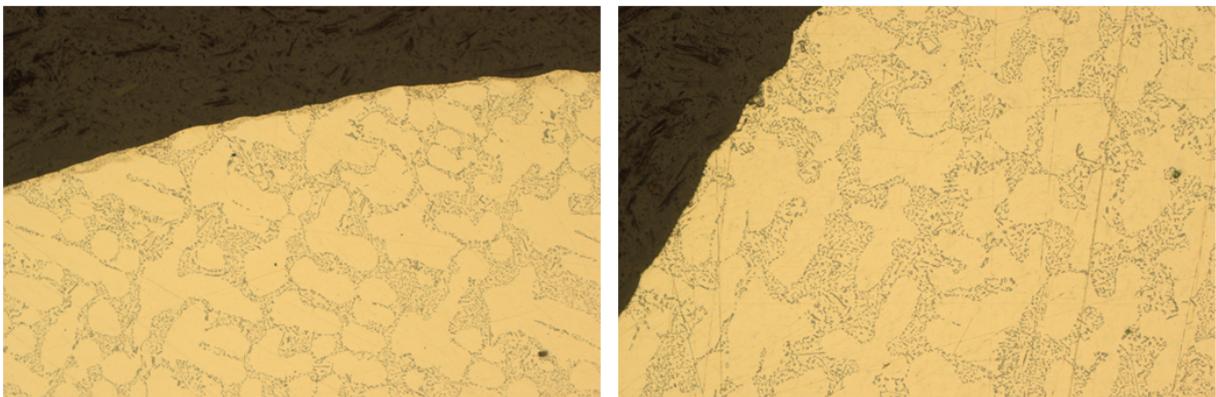


Abbildung (7.1.7): Schliffbild der Probe $AgSi_{3,0}$, links: H_2 , rechts Ar

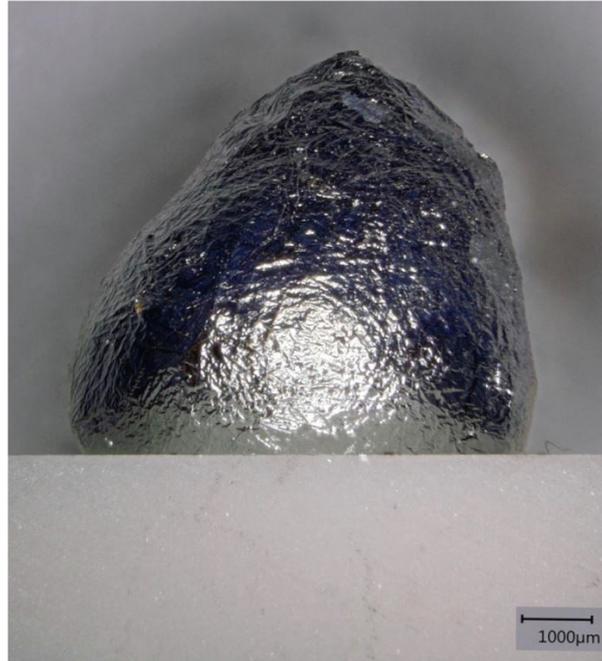


Abbildung (7.1.8): Stereomikroskopische Aufnahme des erstarrten Aluminiums, „Dispensed Drop“ Modus, auf Al_2O_3 ; Wasserstoffatmosphäre

7.2 Messungen auf Glaskohlenstoff

Bei der Messung auf Glaskohlenstoff kam es zu zwei großen Problemen:

1. Verformung des Glaskohlenstoffs während der Messung sowohl unter Wasserstoff als auch unter Argon
2. Reaktionserscheinungen an der Oberfläche

Die Messung des reinen Silbers führte zu einem Ergebnis, das zwar von den Messungen von [33] abweicht ($\sim 13\%$), mit denen von [2] prognostizierten Werten eine relativ gute Übereinstimmung hat. Der nach [13] berechnete Wert von σ_{LV} zeigt ebenfalls eine relativ gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten des reinen Silbers.

Abbildung 7.2.1 zeigt auf der linken Seite das Substrat vor und auf der rechten Seite nach der Messung in Wasserstoffatmosphäre bei $1050\text{ }^\circ\text{C}$. Die weißen Punkte im rechten Foto sind Reflexionen an der Oberfläche. Auffallend sind hier die tiefen Krater und die Verfärbungen des Materials.

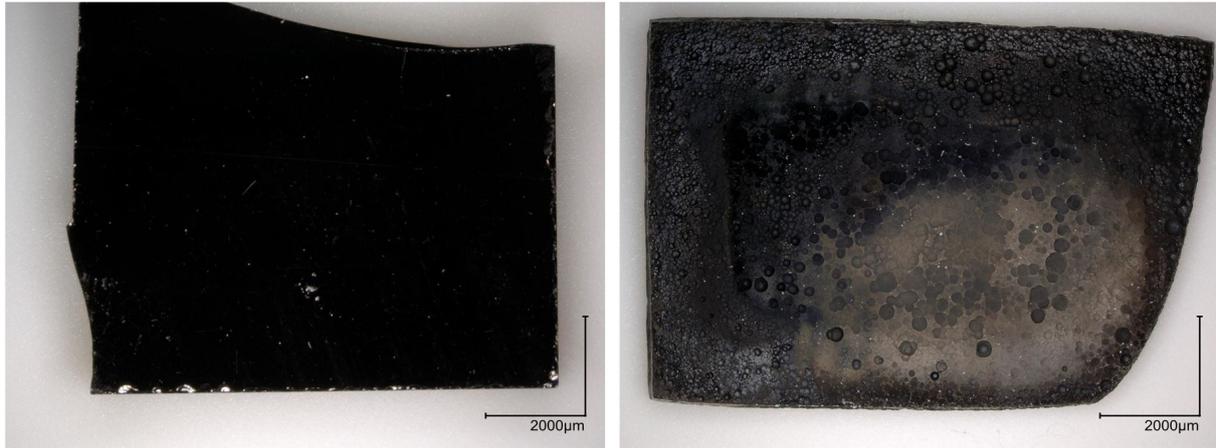


Abbildung (7.2.1): Veränderung des Glaskohlenstoffs, links vor und rechts nach der Messung unter Argon

7.3 Messungen auf Diamant

Die Messungen auf Diamant zeigten bezüglich des Kontaktwinkels, dass dieser stark von der Atmosphäre beeinflusst wird. Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, sollte die Terminierung des Diamanten mit Wasserstoff auf der einen Seite zu einem größeren Kontaktwinkel führen, was im Zuge dieser Arbeit bestätigt werden konnte. Auf der anderen Seite führte die Messung in sauerstoffreicher Atmosphäre zu deutlich geringeren Kontaktwinkeln als in Argon- oder Wasserstoffatmosphäre.

Die große Abweichung von σ_{LV} von den Literaturdaten des reinen Silbers lässt sich möglicherweise mit der Messungenauigkeit erklären (Kapitel 7.4), da aufgrund der geringen Substratgröße nur sehr kleine Mengen Metall zur Messung eingesetzt werden konnten. Abbildung 7.3.1 zeigt einen Silbertropfen auf Diamant nach dem Erstarren, aufgenommen mit dem Stereomikroskop (Messung bei 1050 °C).

7.4 Fehlerbetrachtung

Die Bestimmung des Kontaktwinkels θ erfolgte sowohl auf der linken, als auch auf der rechten Seite des Tropfens. Dabei ergab sich eine Differenz von maximal $\sim 3,2^\circ$ (bzw. 2,2%), lag in der Regel aber bei ca. 1° .

Die Berechnung von σ_{LV} kann, wie in Kapitel 2.1 und 5 erwähnt, auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen. Während das Modell von Dorsey [13], physikalisch und chemisch betrach-

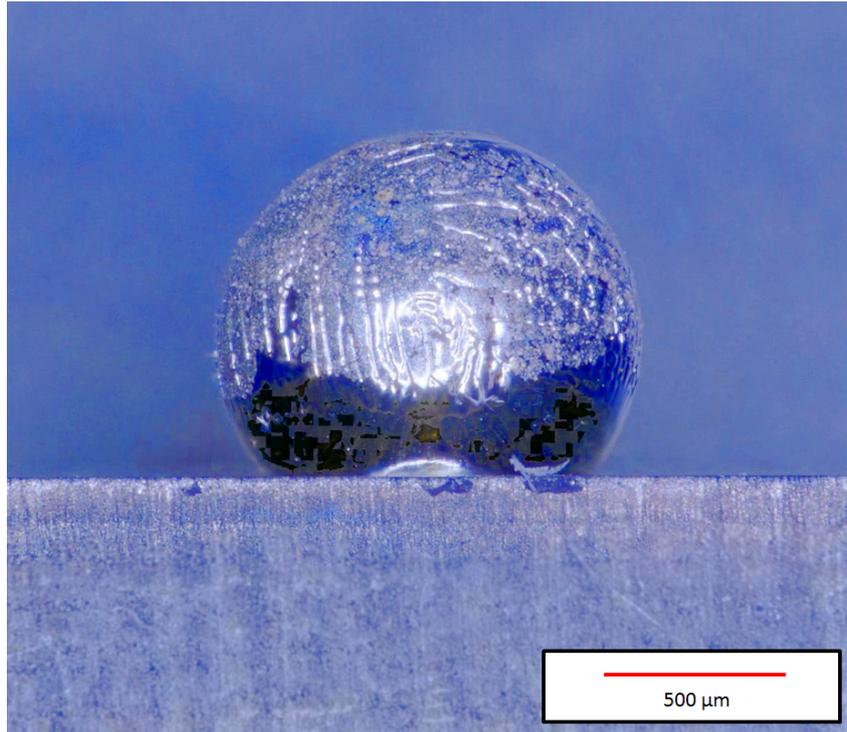


Abbildung (7.3.1): Silber auf Diamant nach dem Erstarren, gemessen unter Wasserstoff

tet, zu plausiblen Ergebnissen führt, zeigte jenes von Bonfield große Abweichungen von den in der Literatur zu findenden Daten. Das liegt unter anderem an der Art, wie die Form des Tropfens durch Kenntnis der Querschnittsfläche abgeschätzt wird. Während nach Dorsey, wie in Abschnitt 5 beschrieben, die Form anhand zweier Parameter abgeschätzt wird, die unabhängig voneinander bestimmt werden, wird nach Bonfield, ausgehend von dem Punkt an dem der Tropfen am breitesten ist, eine Senkrechte zur Tropfenspitze gezogen und vermessen. Die mangelnde Auflösung der Bilder, diese liegt speziell bei sehr kleinen Tropfen bereits im Pixelbereich, führt hierbei zu großen Abweichungen. In Abbildung 7.4.1 markieren die Linien, die durch den Tropfen verlaufen, die untere und obere Grenze, an denen der Tropfen die gleiche Breite hat. Daraus ergibt sich eine Differenz von 470 mN/m.

Auch die grafische Auswertung birgt Fehlerquellen. So führen bereits geringe Fehler während des Vermessens der Tropfen zu großen Abweichungen im Ergebnis. Anhand des unten stehenden Beispiels (AgSi_{1,0} in Wasserstoff nach der „Dispensed Drop“ Methode) soll gezeigt werden, welche Auswirkungen Fehler im Bereich weniger Pixel bei der Berechnung von σ_{LV} haben. Dabei wurde hier jeweils das kleinste und größte Ergebnis angegeben, das man für die Grenzflächenspannung erhalten kann. Dadurch erhält man eine Differenz von rund 2000 mN/m. Nicht eingeflossen in diese Betrachtungen sind hier mögliche Fehler, die bereits während der Längskalibration entstehen. Da beim Vermessen des Substra-

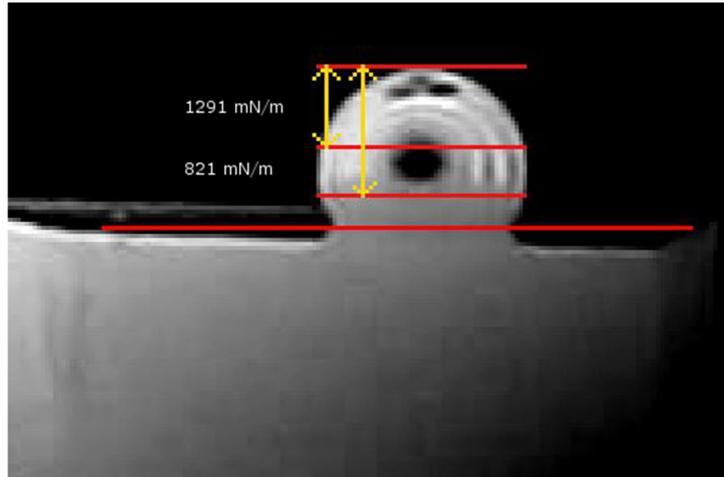


Abbildung (7.4.1): Die Pfeile markieren jenen Bereich, in denen der Tropfen die selbe Breite hat, was zu deutlich unterschiedlichen Ergebnissen bei der Berechnung von σ_{LV} führt.

tes allerdings deutlich längere Messstrecken vorliegen, haben diese wesentlich geringere Auswirkungen. In Tabelle 7.1 werden die Ergebnisse bei einer geringen Änderung der Pixelzahl miteinander verglichen.

Tabelle (7.1): Fehler bei der Berechnung von σ_{LV}

	Pixel	Länge m
x_{90} (min):	56	$3,10 \times 10^{-3}$
x_{90} (max):	57	$3,15 \times 10^{-3}$
H (min):	24	$1,33 \times 10^{-3}$
H (max):	28	$1,55 \times 10^{-3}$
f (min):	0,0069	
f (max):	0,0858	
σ_{LV} (min):	137 mN/m	
σ_{LV} (max):	2134 mN/m	

8 Zusammenfassung

Im Zuge dieser Arbeit wurde ein Hochtemperaturkontaktwinkelmessgerät aufgebaut, das die Messung in unterschiedlichen Atmosphären erlaubt. Durch das Anschließen einer Vakuumpumpe wären ebenfalls Versuche im Vakuum möglich, was Messungen von oxidationsempfindlichen Metallen wie z.B. Aluminium ermöglichen würde.

Während im „Sessile Drop“ Modus Edelmetalle wie Reinsilber gemessen werden können, werden durch den Umbau auf den „Dispensed Drop“ Modus auch Metalle und Legierungen zugänglich, die aufgrund der Oxidschichtbildung selbst im Inertgas nicht messbar wären, wie z.B. die gemessenen Silber/Siliziumlegierungen.

Es konnte gezeigt werden, dass der Kontaktwinkel von Silber und Silberlegierungen stark abhängig von der Atmosphäre ist und der Zusatz von Silizium, vermutlich aufgrund von Oberflächenoxidation zu einem Anstieg des Kontaktwinkels und einem Absinken der Grenzflächenenergie zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase führt. Dabei hat sich auch gezeigt, dass sich die Kontaktwinkel in Argon und Wasserstoff auf Aluminiumoxid mit steigendem Siliziumgehalt bei einem Wert von knapp unter 140° angleichen und auch σ_{LV} einen konstanten Wert von rund 700 mN/m erreicht.

Die Messungen von Aluminium in Wasserstoff war aufgrund ausbleibender Tropfenbildung auch im „Dispensed Drop“ Modus nicht möglich.

Messungen auf Glaskohlenstoff hingegen gestalteten sich aufgrund der Instabilität des Materials selbst unter Wasserstoff als schwierig, zudem führte die sehr schlechte Benetzung des Materials durch Silber und dessen Legierung zu einem sofortigen Abperlen des flüssigen Metalls. Daher konnte nur reines Silber im „Sessile Drop“ Modus gemessen werden.

Die Messungen auf Diamant haben deutlich gemacht, dass auch hier die Atmosphäre eine wesentliche Rolle auf die Benetzungsfähigkeit hat. Dafür ist in diesem Fall aber nicht die Reaktivität des Metalls verantwortlich, sondern die Endgruppenterminierung des künstlichen Diamanten. Es konnte gezeigt werden, dass der Kontaktwinkel in Wasserstoff deutlich über jenem an Luft liegt.

Durch den Einbau eines weiteren Thermoelements, das die Temperaturmessung im „Dispensed Drop“ Modus ermöglicht, wäre eine einfachere Handhabung und eine genauere Temperaturkontrolle möglich. Durch die Verwendung eines besseren Objektivs könnte die

Qualität der Fotos erhöht werden, was zu geringeren Fehlern während der Auswertung führen würde.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Edtmaier in: Kolaska H. and Gemeinschaftsausschuß Pulvermetallurgie. *Hochleistungsprodukte der Pulvermetallurgie; Vorträge des Hagener Symposiums am 24. und 25. November 2005 in Hagen.* 2005.
- [2] N. Eustathopoulos, B. Drevet, and M. G. Nicholas. *Wettability at high temperatures.* Pergamon, 1999.
- [3] K. Landry, S. Kalogeropoulou, and N. Eustathopoulos. Wettability of carbon by aluminum and aluminum alloys. *Materials Science & Engineering A.*, 254(1):99–111, 1998.
- [4] T. Young. *An Essay on the Cohesion of Fluids.* Phil. Trans. R. Soc. Lond., 1805.
- [5] A. Dupré. *Théorie Mécanique de la Chaleur.* Gauthier-Villars, 1869.
- [6] A. Soper, B. Gilles, and N. Eustathopoulos. Work of adhesion and orientation relationships at the solid Cu/Al₂O₃ interface. *Materials Science Forum, Transtec Publications*, 207-209:433, 1996.
- [7] R. N. Wenzel. Resistance of solid surface to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*, 28(8):988–994, 1936.
- [8] A. B. D. Cassie. Contact angles. *Discuss. Faraday Soc.*, 3:11–16, 1948.
- [9] Y. V. Naidich, R.P. Voitovich, and V. Zabuga. Wetting and spreading in heterogeneous solid surface-metal melt systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 174(1):104 – 111, 1995.
- [10] P. S. (Marquis) Laplace. *Traité de Mécanique Céleste*, volume 4. Chez Courier, Paris, 1 edition.
- [11] F. Bashforth and J.C. Adams. *An attempt to test theory of capillary action.* Cambridge University Press, 1883.
- [12] B. Schwarz. Construction of a high temperature sessile drop device for wettability studies in the carbon/copper system. Wien, Techn. Univ., Diss. 2008.
- [13] N. E. Dorsey. A new equation for the determination of surface tension from the form

- of a sessile drop or bubble. *J. Washington Aca. Sci.*, 18(19):505, 1928.
- [14] W. Bonfield. Surface tension of mercury on glass, molybdenum and tungsten substrates. *Journal of Materials Science*, 7(2):148–152, 1972.
- [15] Y. V. Naidich. The wettability of solids by liquid metals. *Progress in Surface and Membrane Science*, 14:353, 1981.
- [16] N. Eustathopoulos and B. Drevet. Interfacial bonding, wettability and reactivity in metal/oxide systems. *Journal de Physique III France*, 4:1865, 1994.
- [17] K. Landry, S. Kalogeropoulou, and N Eustathopoulos. Wettability of carbon by aluminum and aluminum alloys. *Material Science and Engineering A*, 254:99, 1998.
- [18] X.-G. Wang and J. R. Smith. Copper/diamond adhesion and hydrogen termination. *Phys. Rev. Lett.*, 87(18), 2001.
- [19] K. C. Collins, S. Chen, and G. Chen. Effects of surface chemistry on thermal conductance at aluminum–diamond interfaces. *Applied Physics Letters*, 97(8), 2010.
- [20] V. Laurent, D. Chatain, and N. Eustathopoulos. Wettability of SiC by aluminium and Al-Si alloys. *Journal of Materials Science*, 22(1):244, 1987.
- [21] H. Ho and S. Wu. The wettability of molten aluminum on sintered aluminum nitride substrate. *Materials Science And Engineering A*, 15(1-2):120–124, 1998.
- [22] A. Klintner, G. Mendoza-Suarez, and R. Drew. Wetting of pure aluminum and selected alloys on polycrystalline alumina and sapphire. *Materials Science And Engineering A*, 495 (1-2):147–152, 2008.
- [23] D.J. Wang and S.T. Wu. The influence of oxidation on the wettability of aluminum on sapphire. *Acta Metallurgica et Materialia*, 42:12, 1994.
- [24] N. Eustathopoulos, N. Sobczak, A. Passerone, and K. Nogi. Measurement of contact angle and work of adhesion at high temperature. *Journal of Materials Science*, 40(9-10):2271–2280, 2005.
- [25] L. Zhang, P. Shen, Y. Qi, and Q. Jiang. Wettability in reactive Sn-base alloy/Ni-base metallic glass systems. *Applied Surface Science*, 276:424–432, 2013.
- [26] Kanthal. <http://www.kanthal.com/global/downloads/furnaceZugriff> am 4.11.2015.
- [27] Sigradur. [http : //www.htw – germany.com/technology.php5?lang = de&nav0 =](http://www.htw-germany.com/technology.php5?lang=de&nav0=)

- 2, m. Zugriff am 19.09.2015.
- [28] Element Six. [http : //www.e6.com/wps/wcm/connect/e6_content_ae/home/search](http://www.e6.com/wps/wcm/connect/e6_content_ae/home/search). Zugriff am 15.10.2015.
- [29] V. Seshan, D. Ullien, A. Castellanos-Gomez, S. Sachdeva, D. H. K. Murthy, T. J. Savenije, H. A. Ahmad, T. S. Nunnery, S. D. Janssens, K. Haenen, M. Nesládek, H. S. J. van der Zant, E. J. R. Sudhölter, and L. C. P. M. de Smet. Hydrogen termination of cvd diamond films by high-temperature annealing at atmospheric pressure. *The Journal of Chemical Physics*, 138(23), 2013.
- [30] U.M. Ahmad and L.E. Murr. Surface free energy of nickel and stainless steel at temperatures above the melting point. *Journal of Materials Science*, 11(2):224–230, 1976.
- [31] M.L. Muolo, F. Valenza, A. Passerone, and D. Passerone. Oxygen influence on ceramics wettability by liquid metals: Ag/ α -Al₂O₃—experiments and modelling. *Materials Science and Engineering A*, 495(1–2):153 – 158, 2008. Fifth International Conference on High Temperature Capillarity HTC-2007, Alicante, Spain.
- [32] M. Ushio and Y. Sumiyoshi. The wetting of an alumina substrate by liquid silver. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 60(6):2041–2045, 1987.
- [33] R. C. Hula, C. Edtmaier, M. Holzweber, H. Hutter, and C. Eisenmenger-Sittner. The wetting behaviour of silver on carbon, pure and carburized nickel, cobalt and molybdenum substrates. *Applied Surface Science*, 256(14):4697 – 4701, 2010.
- [34] D. Chatain, F. Chabert, V. Ghetta, and J. Fouletier. New experimental setup for wettability characterization under monitored oxygen activity: II, wettability of sapphire by silver-oxygen melts. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(1):197–201, 1994.
- [35] D. Chatain, M. Muolo, and R. Sangiorgi. Designing ceramic interfaces. *Proc. Second European Colloquium*, pages 359–367, 1993.
- [36] B. Gallois. *Contribution to the physical-chemistry of metal–gas and metal–alumina interfaces*. PhD thesis, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA, USA, 1980.
- [37] C. Bernard and C. H. P. Lupis. The surface tension of liquid silver alloys: Part II. Ag-O alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2(11):2991–2998, 1971.
- [38] R. Sangiorgi, M.L. Muolo, and A. Passerone. Surface tension and adsorption in liquid

silver-oxygen alloys. *Acta Metallurgica*, 30(8):1597 – 1604, 1982.